

# Люминесценция микрокристаллов CsPbCl<sub>3</sub> в кристаллах CsCl : Pb и PbCl<sub>2</sub> : Cs при синхротронном возбуждении

© А. Волошиновский, С. Мягкота, А. Глосковский, С. Зазубович\*

Львовский национальный университет им. И. Франко,  
79005 Львов, Украина

\* Институт физики, Тартуский университет,  
51014 Тарту, Эстония

E-mail: glos@bigfoot.com

(Поступила в Редакцию 10 января 2001 г.  
В окончательной редакции 5 марта 2001 г.)

Проведены исследования люминесцентно-кинетических свойств микрокристаллов CsPbCl<sub>3</sub>, диспергированных в матрице CsCl или PbCl<sub>2</sub>, при возбуждении синхротронным излучением в энергетической области  $E_{\text{exc}} = 4\text{--}20$  eV. В кинетике затухания люминесценции микрокристаллов CsPbCl<sub>3</sub> зарегистрированы разные временные компоненты, обусловленные прямым возбуждением микрокристаллов или перепоглощением свечения от других излучательных центров. Предполагается, что уменьшение временной константы затухания люминесценции микрокристаллов CsPbCl<sub>3</sub>, диспергированных в вышеприведенных матрицах, по сравнению с константой, характерной для монокристалла CsPbCl<sub>3</sub>, объясняется проявлением квантово-размерного эффекта.

Работа частично профинансирована INTAS (грант № 99-01350) и Научным Фондом Эстонии (грант № 3875).

Монокристаллы CsPbCl<sub>3</sub> характеризуются интенсивной люминесценцией свободных экситонов с основным временем спада порядка 0.5 ns [1,2], что является важным моментом для их возможного применения в качестве быстрых преобразователей высокоэнергетического излучения. Еще более короткие временные характеристики излучения присущи нанокристаллам вследствие квантово-размерного эффекта. В работах [3–5] было показано, что в кристаллах CsCl : Pb и PbCl<sub>2</sub> : Cs, прошедших определенную температурную обработку, образуются нанокристаллы CsPbCl<sub>3</sub>, диспергированные соответственно в матрице CsCl и PbCl<sub>2</sub>.

Изучение люминесцентно-кинетических характеристик микрокристаллов CsPbCl<sub>3</sub>, диспергированных в диэлектрической матрице, при синхронном возбуждении необходимо для выяснения механизма трансформации возбуждающей радиации в собственные электронные возбуждения матрицы CsCl или PbCl<sub>2</sub>, и микрокристаллов CsPbCl<sub>3</sub>. С практической точки зрения такие исследования дают возможность определить перспективность использования указанных материалов для регистрации и визуализации высокоэнергетического излучения.

В данной работе приведены результаты исследований спектрально-люминесцентных и люминесцентно-кинетических параметров микрокристаллов CsPbCl<sub>3</sub>, диспергированных в матрице CsCl или PbCl<sub>2</sub>, при возбуждении синхротронным излучением в энергетическом диапазоне 4–20 eV.

## 1. Экспериментальная часть

Кристаллы CsCl : Pb ( $C_{\text{Pb}} = 0.5$  mol.%), PbCl<sub>2</sub> : Cs ( $C_{\text{Cs}} = 0.05$  и 0.5 mol.%) были выращены методом Стокбаргера (соответственно указана концен-

трация примесей в расплаве). Для образования микрокристаллов CsPbCl<sub>3</sub>, диспергированных в матрицах CsCl или PbCl<sub>2</sub>, кристалл CsCl : Pb или PbCl<sub>2</sub> : Cs подвергался продолжительному (20–100 h) высокотемпературному (180–220°C) отжигу. Такая высокотемпературная обработка приводит к температурной активации движения анионных и катионных вакансий, в результате чего в матрице CsCl или PbCl<sub>2</sub> образуются кластеры типа молекулы CsPbCl<sub>3</sub>, которые агрегатируются в виде микрокристаллов определенных размеров, диспергированных в указанных материалах.

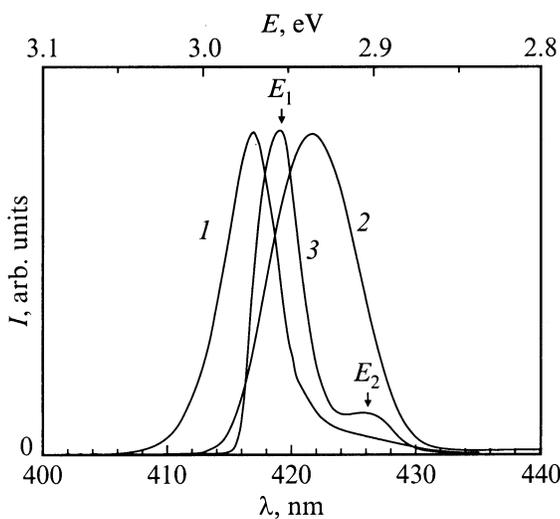
Измерение люминесцентно-кинетических характеристик кристаллов осуществлялось с использованием методов спектроскопии с переменным разрешением и проводилось на станции SUPERLUMI в лаборатории HASYLAB (Гамбург, Германия). Излучение от синхротронного источника направлялось на кристалл через двухметровый вакуумный монохроматор нормального падения (спектральная ширина входной щели  $\sim 0.2$  nm). Регистрация люминесценции кристалла, который крепился на держателе гелиевого криостата, осуществлялась с помощью фотоумножителя через вторичный монохроматор B&M [6]. Измерения кинетики спада люминесценции осуществлялись методом коррелированного счета единичных фотонов. Математическая обработка кривых затухания люминесценции с учетом временных параметров возбуждающего синхротронного импульса позволяет оценивать минимальные временные константы длительностью 0.15 ns. Спектры люминесценции измерялись с переменным окном регистрации  $\Delta t = 5$  ns (в дальнейшем быстрая компонента спектра люминесценции) и с переменным окном  $\Delta t = 50$  ns и временной задерж-

кой  $\delta t = 150$  ns относительно начала возбуждающего импульса (в дальнейшем медленная компонента спектра люминесценции).

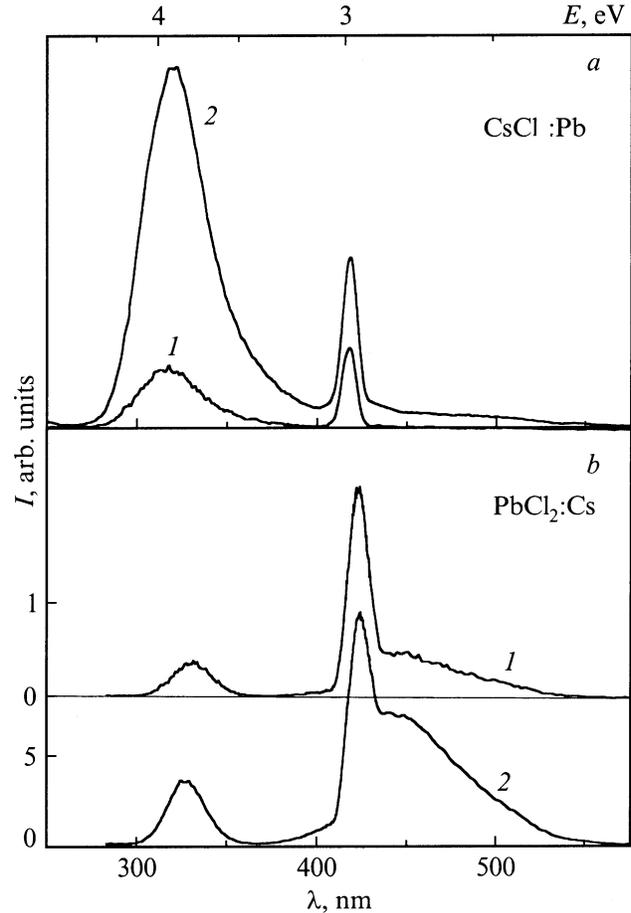
## 2. Результаты эксперимента и их обсуждение

2.1. Спектры люминесценции микрокристаллов CsPbCl<sub>3</sub>. Спектры люминесценции (СЛ) кристаллов CsCl:Pb и PbCl<sub>2</sub>:Cs, возбужденные в области прозрачности кристаллов CsCl:Pb квантами с энергией  $E_{exc} = 5.12$  eV ( $\lambda_{exc} = 242$  nm) и PbCl<sub>2</sub>:Cs квантами с  $E_{exc} = 3.87$  eV ( $\lambda_{exc} = 320$  nm) ( $T = 10$  K), представлены на рис. 1 (кривые 1, 2). Узкие полосы с полушириной  $\Delta H = 0.03$  и 0.05 eV и максимумом излучения  $E_{em} = 2.98$  eV ( $\lambda_{em} = 416$  nm) в CsCl:Pb и  $E_{em} = 2.93$  eV ( $\lambda_{em} = 423$  nm) в PbCl<sub>2</sub>:Cs близки по своему спектральному положению и полуширине к полосе излучения свободного экситона монокристалла CsPbCl<sub>3</sub> ( $E_{em} = 2.954$  eV,  $\lambda_{em} = 419.6$  nm;  $\Delta H = 0.025$  eV) (кривая 3), спектральное положение которого не зависит от длины волны возбуждающего света.

Увеличение полуширины полосы люминесценции микрокристаллов CsPbCl<sub>3</sub>, диспергированных в матрице CsCl или PbCl<sub>2</sub> по сравнению с полушириной полосы люминесценции монокристалла CsPbCl<sub>3</sub>, объясняется образованием микрокристаллов CsPbCl<sub>3</sub> разных размеров в процессе температурной обработки. Коротковолновый сдвиг максимума полосы излучения свободных экситонов микрокристаллов CsPbCl<sub>3</sub> в матрице CsCl относительно максимума излучения свободного экситона монокристалла CsPbCl<sub>3</sub> на величину  $\Delta E = 26$  meV интерпретируется как проявление квантово-размерного



**Рис. 1.** Спектры люминесценции микрокристаллов CsPbCl<sub>3</sub>, диспергированных в матрицах CsCl (1) и PbCl<sub>2</sub> (2), а также монокристалла CsPbCl<sub>3</sub> (3) при  $E_{exc} = 5.12$  (1, 3) и 3.87 eV (2).  $T = 10$  K.



**Рис. 2.** Спектры быстрой (1) и медленной (2) компонент люминесценции микрокристаллов, диспергированных в матрице CsCl при  $E_{exc} = 7.29$  eV (170 nm) (a) и в матрице PbCl<sub>2</sub> при  $E_{exc} = 10.77$  eV (115 nm) (b).  $T = 10$  K.

эффекта [3]. Использование соотношения между величиной коротковолнового сдвига и радиусом микрокристалла  $R_{QD}$  [7]

$$\Delta E = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2\mu R_{QD}^2},$$

где приведенная масса экситона  $\mu \approx 0.65m_0$  [8,9] ( $m_0$  — масса свободного электрона), позволило определить средний радиус микрокристаллов типа CsPbCl<sub>3</sub>, диспергированных в матрице CsCl ( $R_{QD} \approx 5$  nm).

Для объяснения длинноволнового сдвига спектра излучения микрокристаллов CsPbCl<sub>3</sub>, диспергированных в матрице PbCl<sub>2</sub>, проанализируем более детально структуру спектра излучения монокристалла CsPbCl<sub>3</sub> (кривая 3 на рис. 1). Коротковолновый максимум с  $E_1 = 2.954$  eV (419.6 nm) приписывается излучению свободного экситона, а длинноволновый максимум с  $E_2 = 2.91$  eV (426 nm) — излучению связанного экситона [2,9]. В случае образования микрокристаллов CsPbCl<sub>3</sub>, диспергированных в матрице PbCl<sub>2</sub>, структура кластера типа молекулы CsPbCl<sub>3</sub>, возможно, искажается настолько, что

возникает ситуация, когда излучение свободного экситона затруднено, а реализуется лишь излучение связанного экситона. В этом случае полоса люминесценции микрокристалла  $\text{CsPbCl}_3$  с  $E_{\text{em}} = 2.93 \text{ eV}$  (423 nm) отвечает излучению связанного экситона и, следовательно, является смещенной в коротковолновую сторону относительно полосы излучения связанного экситона монокристалла  $\text{CsPbCl}_3$  с  $E_{\text{em}} = 2.91 \text{ eV}$  (426 nm) на  $\Delta E = 21 \text{ meV}$ .

СЛ кристаллов  $\text{CsCl:Pb}$  и  $\text{PbCl}_2:\text{Cs}$ , возбужденных в области экситонного или собственного поглощения соответствующей матрицы, содержат кроме вышеупомянутой полосы свечения микрокристаллов  $\text{CsPbCl}_3$  широкую полосу свечения с  $E_{\text{em}} = 3.93 \text{ eV}$  (315 nm) (рис. 2, *a*) или широкие полосы свечения с  $E_{\text{em}} = 3.75 \text{ eV}$  (330 nm) и  $2.69\text{--}2.58 \text{ eV}$  (460–480 nm) в зависимости от энергии возбуждающих квантов (рис. 2, *b*). Согласно результатам исследования [10], полоса люминесценции с  $E_{\text{em}} = 3.93 \text{ eV}$  кристалла  $\text{CsCl:Pb}$  интерпретируется как излучательные переходы из ян-теллеровских минимумов релаксированного возбужденного состояния одиночного излучательного центра  $\text{Pb}^{2+}-v_c^-$  в основное состояние примеси.

Результаты исследований, приведенные в [11,12], указывают на то, что полоса люминесценции с  $E_{\text{em}} = 3.75 \text{ eV}$  и коротковолновое плечо полосы с  $E_{\text{em}} = 2.69\text{--}2.58 \text{ eV}$  в кристалле  $\text{PbCl}_2:\text{Cs}$  (рис. 2, *b*) интерпретируются как излучение двух типов автолокализованного экситона (АЛЭ), а длинноволновое плечо полосы с  $E_{\text{em}} = 2.69\text{--}2.58 \text{ eV}$  представляет собой свечение дефекта. На основании результатов исследований [13] полосы с  $E_{\text{em}} = 3.75$  и  $2.69\text{--}2.58 \text{ eV}$  интерпретируются как излучение двух типов АЛЭ.

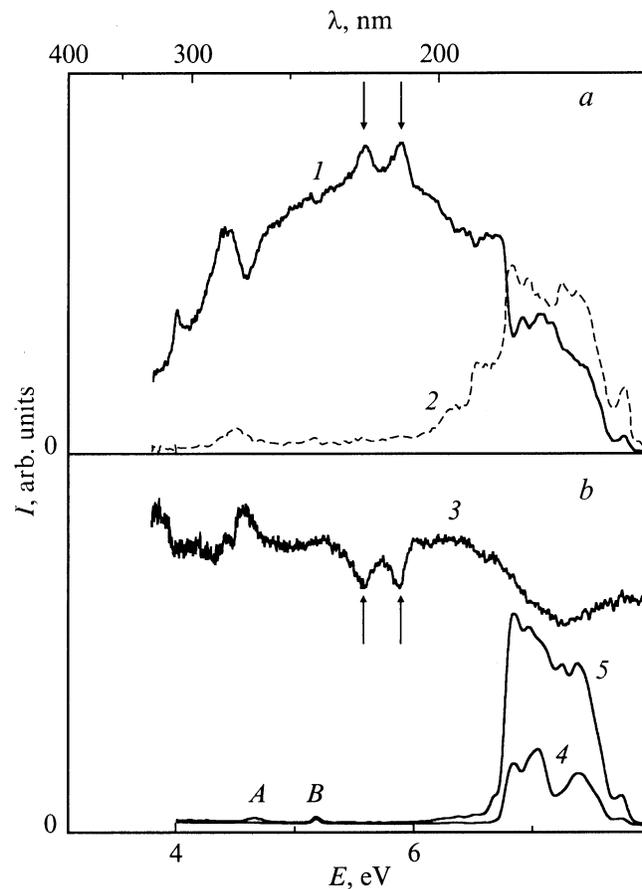
Как видно из рис. 2, *a, b* в отличие от монокристалла  $\text{CsPbCl}_3$ , для которого характерна только быстрая компонента люминесценции с  $E_{\text{em}} = 2.954 \text{ eV}$ , в исследуемых кристаллах узкополосная люминесценция характеризуется как быстрой, так и медленной компонентами.

Появление медленной компоненты в СЛ микрокристаллов может быть объяснено на основе анализа спектров возбуждения люминесценции монокристалла, а также спектров возбуждения быстрой и медленной компонент люминесценции микрокристаллов  $\text{CsPbCl}_3$ .

## 2.2. Спектры возбуждения микрокристаллов $\text{CsPbCl}_3$

### 2.2.1. Кристалл $\text{CsCl:Pb}$ .

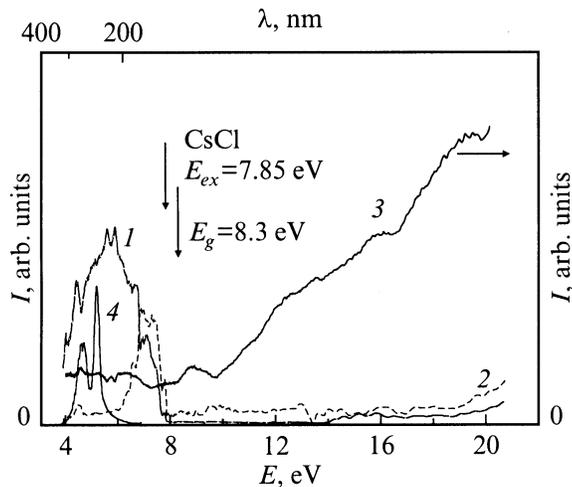
В спектрах возбуждения люминесценции микрокристаллов можно выделить характерные участки, связанные с областью прозрачности матрицы ( $E_{\text{exc}} = 4\text{--}7.8 \text{ eV}$ ) и областью зона-зонных переходов ( $E_{\text{exc}} > 8.3 \text{ eV}$ ). В области прозрачности матрицы, обращает на себя внимание спектральное совпадение некоторых максимумов спектра возбуждения (указанных стрелками на рис. 3, кривая 1) быстрой компоненты полосы люминесценции микрокристаллов  $\text{CsPbCl}_3$  с соответствующими минимумами спектра возбуждения полосы люминесценции свободного экситона монокристалла  $\text{CsPbCl}_3$  (кривая 3 на рис. 3). Наличие мини-



**Рис. 3.** Спектры возбуждения быстрой (1) и медленной (2) компонент полосы люминесценции кристалла  $\text{CsCl:Pb}$  ( $C_{\text{Pb}} = 0.5 \text{ mol.}\%$ ) с  $E_{\text{em}} = 2.98 \text{ eV}$  (*a*) и полосы люминесценции свободных экситонов монокристалла  $\text{CsPbCl}_3$  с  $E_{\text{em}} = 2.954 \text{ eV}$  (3), быстрой (4) и медленной (5) компонент полосы люминесценции отдельных излучательных центров  $\text{Pb}^{2+}-v_c^-$  в матрице  $\text{CsCl}$  с  $E_{\text{em}} = 3.93 \text{ eV}$  (*b*). Показаны А- и В-полосы поглощения отдельных излучательных центров.  $T = 10 \text{ K}$ .

мумов в спектре возбуждения люминесценции обычно связывается с потерями на отражение и безызлучательный распад экситонов на приповерхностных дефектах. Обратная форма зависимости спектра возбуждения люминесценции может быть реализована, если размеры микрокристаллов настолько малы, что возбуждающий свет проходит через них, не испытывая существенного поглощения. В этом случае спектр возбуждения полосы собственного излучения микрокристаллов  $\text{CsPbCl}_3$  повторяет ход спектра поглощения, а не искажается поглощением поверхностных дефектов, как это имеет место в монокристалле  $\text{CsPbCl}_3$ .

Резкое уменьшение эффективности возбуждения быстрой компоненты полосы люминесценции микрокристаллов  $\text{CsPbCl}_3$  для квантов с энергией  $E_{\text{exc}} > 6.8 \text{ eV}$  (кривая 1 на рис. 3) может быть объяснено более эффективным возбуждением в этом энергетическом диа-



**Рис. 4.** Спектры возбуждения быстрой (1), медленной (2) компонент полосы люминесценции кристалла CsCl:Pb с  $E_{em} = 2.98$  eV и полосы люминесценции монокристалла CsPbCl<sub>3</sub> с  $E_{em} = 2.954$  eV (3), а также спектр остожно-валентной люминесценции матрицы CsCl (4).  $T = 10$  K. Стрелками указано спектральное положение длинноволновой полосы экситонного поглощения и начала зона-зонных переходов матрицы CsCl при этой же температуре.

пазоне свечения одиночных центров  $Pb^{2+}-v_c^-$  в кристалле CsCl:Pb (кривые 4 и 5).

Сходство спектров возбуждения медленной компоненты люминесценции микрокристалла CsPbCl<sub>3</sub> (кривая 2 на рис. 3) и спектра возбуждения люминесценции одиночных центров  $Pb^{2+}-v_c^-$  указывает на причастность свинцовых центров к появлению медленной компоненты люминесценции в микрокристалле.

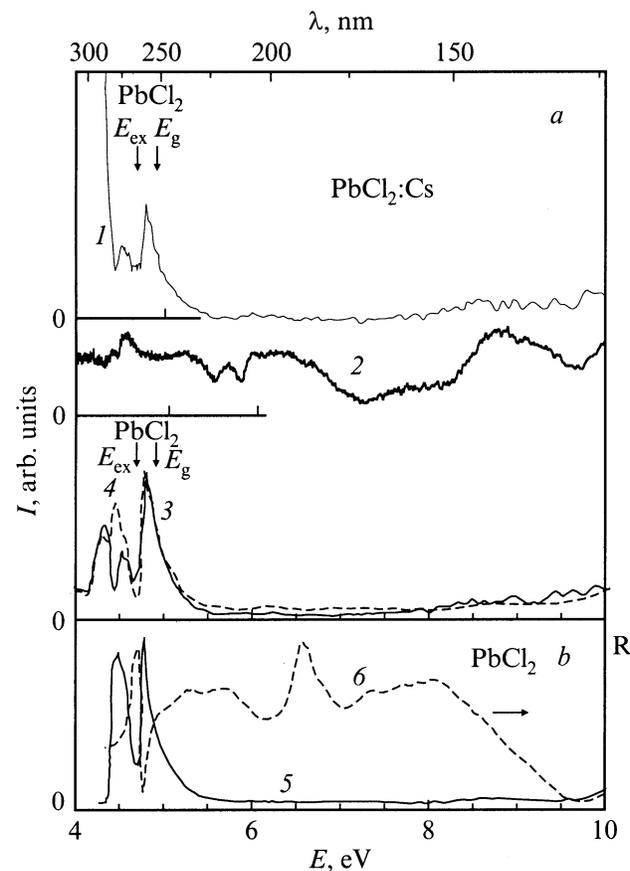
В энергетическом диапазоне  $8 \leq E_{exc} \leq 14$  eV люминесценция быстрой компоненты микрокристалла CsPbCl<sub>3</sub> не возбуждается (кривая 1 на рис. 4). Это обусловлено тем, что прямое оптическое возбуждение микрокристаллов CsPbCl<sub>3</sub> или непосредственная рекомбинация высокоэнергетических электронов и дырок с микрокристаллами CsPbCl<sub>3</sub> практически отсутствуют.

Возбуждение кристалла CsCl:Pb квантами с энергией больше 14 eV приводит к возбуждению остожно-валентной люминесценции (ОВЛ) матрицы CsCl, которая эффективно перепоглощается микрокристаллами CsPbCl<sub>3</sub> вследствие спектрального совпадения спектра возбуждения люминесценции микрокристалла CsPbCl<sub>3</sub> и ОВЛ матрицы CsCl (кривые 1 и 4 на рис. 4). Этот канал возбуждения микрокристаллов CsPbCl<sub>3</sub> объясняет наличие быстрой рентгенолюминесценции микрокристаллов CsPbCl<sub>3</sub>, диспергированных в матрице CsCl [4].

**2.2.2. Кристалл PbCl<sub>2</sub>:Cs.** Спектры возбуждения быстрой и медленной компонент полосы люминесценции с  $E_{em} = 2.93$  eV микрокристаллов CsPbCl<sub>3</sub>, собственной люминесценции монокристалла CsPbCl<sub>3</sub> ( $E_{em} = 2.954$  eV), люминесценции АЛЭ кристалла

PbCl<sub>2</sub>:Cs с  $E_{em} = 3.75$  eV в спектральной области  $E_{exc} = 4-10$  eV приведены на рис. 5, a. Спектр возбуждения полосы люминесценции АЛЭ матрицы PbCl<sub>2</sub> с  $E_{em} = 3.75$  eV и спектр отражения матрицы PbCl<sub>2</sub> показаны на рис. 5, b.

Структура спектра возбуждения быстрой и медленной компонент полосы люминесценции микрокристаллов CsPbCl<sub>3</sub> с  $E_{em} = 2.93$  eV (кривые 1 и 3 на рис. 5) в энергетическом интервале  $4.4 < E_{exc} < 4.9$  eV повторяет структуру спектра возбуждения свечения АЛЭ с  $E_{em} = 3.75$  eV матрицы PbCl<sub>2</sub> (кривые 4 и 5). Сходство спектров возбуждения люминесценции микрокристалла CsPbCl<sub>3</sub> и собственной люминесценции АЛЭ матрицы PbCl<sub>2</sub> с  $E_{em} = 3.75$  eV в этом спектральном диапазоне указывает на существование определенного механизма передачи энергии электронным возбуждениям матрицы PbCl<sub>2</sub> микрокристаллам CsPbCl<sub>3</sub>. Тот факт, что спектр возбуждения быстрой компоненты люминесценции микрокристаллов CsPbCl<sub>3</sub> с  $E_{em} = 2.93$  eV повторя-



**Рис. 5.** a — спектры возбуждения быстрой (1) и медленной (3) компонент люминесценции кристалла PbCl<sub>2</sub>:Cs ( $C_{Cs} = 0.05$  mol.%) с  $E_{em} = 2.93$  eV, полосы люминесценции свободных экситонов монокристалла CsPbCl<sub>3</sub> с  $E_{em} = 2.954$  eV (2), полосы люминесценции кристалла PbCl<sub>2</sub>:Cs ( $C_{Cs} = 0.05$  mol.%) с  $E_{em} = 3.75$  eV (4); b — спектры возбуждения полосы люминесценции матрицы PbCl<sub>2</sub> с  $E_{em} = 3.75$  eV (5) и спектр отражения матрицы PbCl<sub>2</sub> (6).  $T = 10$  K.

ет спектр возбуждения люминесценции АЛЭ матрицы  $\text{PbCl}_2$  с  $E_{\text{cm}} = 3.75 \text{ eV}$ , возможно, является результатом присутствия быстрой компоненты в люминесценции АЛЭ матрицы. Действительно, согласно результатам исследований, приведенных в [14], кинетика затухания АЛЭ матрицы  $\text{PbCl}_2$  с  $E_{\text{cm}} = 3.75 \text{ eV}$  характеризуется быстрой ( $\tau_f = 0.61 \text{ ns}$ ) и медленной ( $\tau_s = 11.8 \mu\text{s}$ ) компонентами.

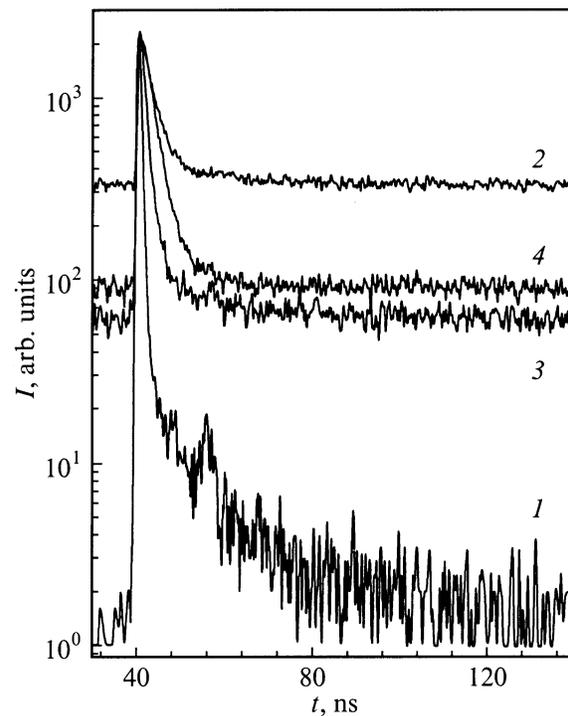
Малая эффективность возбуждения медленной и быстрой компонент люминесценции микрокристаллов  $\text{CsPbCl}_3$  квантами с энергией  $5.5 \leq E_{\text{exc}} \leq 10 \text{ eV}$  объясняется малой эффективностью возбуждения собственной люминесценции АЛЭ матрицы  $\text{PbCl}_2$  в этом энергетическом диапазоне.

Особенности механизма возбуждения свечения микрокристаллов  $\text{CsPbCl}_3$  в исследуемом энергетическом диапазоне были выяснены при изучении кинетики затухания люминесценции микрокристаллов.

### 2.3. Кинетика затухания люминесценции микрокристаллов $\text{CsPbCl}_3$

2.3.1. Кинетика затухания люминесценции микрокристаллов  $\text{CsPbCl}_3$ , диспергированных в матрице  $\text{CsCl}$ . Кривая кинетики затухания люминесценции микрокристаллов  $\text{CsPbCl}_3$ , возбужденной в области прозрачности матрицы  $\text{CsCl}$  ( $E_{\text{exc}} = 3.5\text{--}6.0 \text{ eV}$ ), представлена на рис. 6 (кривая 1). Двухэкспоненциальная аппроксимация кривых затухания микро- и монокристаллов  $\text{CsPbCl}_3$ , возбужденных в этой же спектральной области, описывается экспонентами с временами затухания соответственно  $\tau_{f1} \approx 0.15 \text{ ns}$ ,  $\tau_{f2} = 12.1 \text{ ns}$  и  $\tau_{f1} = 0.48 \text{ ns}$ ,  $\tau_{f2} = 7.0 \text{ ns}$ . Уменьшение времени затухания  $\tau_{f1}$  люминесценции микрокристаллов  $\text{CsPbCl}_3$  по сравнению с характерным для монокристалла  $\text{CsPbCl}_3$  может быть обусловлено проявлением квантово-размерного эффекта.

Кривая кинетики затухания люминесценции микрокристаллов  $\text{CsPbCl}_3$  при возбуждении в энергетическом диапазоне  $6.0\text{--}7.8 \text{ eV}$  воспроизводит кривую кинетики затухания полосы излучения одиночных центров  $\text{Pb}^{2+} - \nu_c^-$  с  $E_{\text{cm}} = 3.93 \text{ eV}$  (кривые 2 и 4 на рис. 6). Кривые затухания люминесценции микрокристаллов описываются временами затухания  $\tau_{f1} = 2.6 \text{ ns}$ ,  $\tau_{f2} = 25 \text{ ns}$ ; для одиночных центров  $\text{Pb}^{2+} - \nu_c^-$   $\tau_{f1} = 2.4 \text{ ns}$ ,  $\tau_{f2} = 27 \text{ ns}$ . В обоих случаях присутствует медленная компонента  $\tau_s$ , длительность которой значительно превышает временные возможности методики, используемой для регистрации медленной компоненты люминесценции. Наличие быстрой и медленной компонент в СЛ кристалла  $\text{CsCl}:\text{Pb}$  для полосы с  $E_{\text{cm}} = 3.93 \text{ eV}$  подтверждает существование излучательного и метастабильного подуровней релаксированного состояния иона  $\text{Pb}^{2+}$ . Учитывая совпадение кривых кинетики затухания микрокристаллов и отдельных центров, можно ожидать, что длительность медленной компоненты в кинетике затухания люминесценции микрокристаллов находится в миллисекундном временном диапазоне, как это имеет



**Рис. 6.** Кривые кинетики затухания люминесценции микрокристаллов  $\text{CsPbCl}_3$ , диспергированных в матрице  $\text{CsCl}$ , возбужденной при  $E_{\text{exc}} = 3.5\text{--}6.0$  (1),  $7.7$  (2) и  $> 14 \text{ eV}$  (3) 4 — кривая кинетики затухания люминесценции отдельных центров  $\text{Pb}^{2+} - \nu_c^-$  в матрице  $\text{CsCl}$  с  $E_{\text{cm}} = 3.93 \text{ eV}$ , возбужденной в спектральной области  $E_{\text{exc}} = 6.0\text{--}7.8 \text{ eV}$ .  $T = 10 \text{ K}$ .

место для отдельных центров  $\text{Pb}^{2+} - \nu_c^-$ . Совпадение временных параметров люминесценции микрокристаллов и одиночных центров указывает на отсутствие мультипольных механизмов передачи энергии от одиночных центров  $\text{Pb}^{2+} - \nu_c^-$  микрокристаллам  $\text{CsPbCl}_3$ , т.е. люминесценция микрокристаллов при возбуждении в полосах поглощения центров  $\text{Pb}^{2+} - \nu_c^-$  обусловлена перепоглощением излучения одиночных центров.

При возбуждении кристалла  $\text{CsCl}:\text{Pb}$  квантами с энергией  $E_{\text{exc}} > 14 \text{ eV}$  кривая затухания кинетики люминесценции микрокристаллов  $\text{CsPbCl}_3$  содержит основную временную константу затухания с  $\tau_f \approx 1.4 \text{ ns}$  (кривая 3 на рис. 6). Данный факт является следствием того, что при  $E_{\text{exc}} > 14 \text{ eV}$  возбуждается ОВЛ матрицы  $\text{CsCl}$  с временем затухания  $\tau \approx 1.4 \text{ ns}$ , которая эффективно перепоглощается микрокристаллами  $\text{CsPbCl}_3$ .

Таким образом, кинетика затухания люминесценции микрокристаллов  $\text{CsPbCl}_3$  с временем  $\tau_f = 0.15 \text{ ns}$  наблюдается только при прямом оптическом возбуждении в области прозрачности матрицы  $\text{CsCl}$ . Наличие компоненты затухания с временем  $\tau_f = 1.4 \text{ ns}$  является результатом перепоглощения ОВЛ матрицы, возбуждающейся при  $E_{\text{exc}} > 14 \text{ eV}$ . Перекрывание спектра возбуждения указанных микрокристаллов со спектрами излучения одиночных центров  $\text{Pb}^{2+} - \nu_c^-$  кристалла  $\text{CsCl}:\text{Pb}$  приво-

дит к возникновению медленной компоненты в кинетике затухания люминесценции микрокристаллов CsPbCl<sub>3</sub> с временными константами  $\tau_{f1} = 2.6$  ns,  $\tau_{f2} = 25$  ns и  $\tau_s \approx 1$  ms. Квантово-размерный эффект, возможно, приводит к незначительному уменьшению времени затухания люминесценции микрокристаллов CsPbCl<sub>3</sub>, диспергированных в матрице CsCl ( $\tau_f = 0.15$  и  $0.48$  ns для микро- и для монокристаллов CsPbCl<sub>3</sub> соответственно).

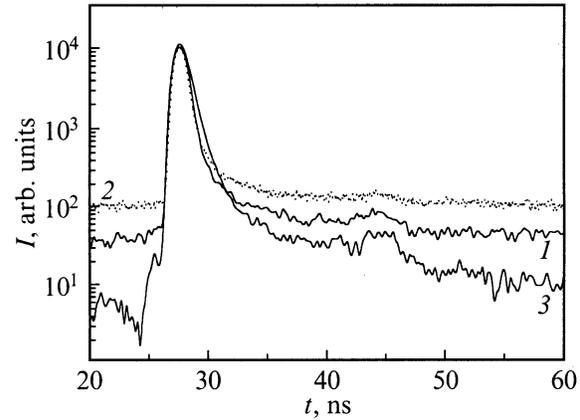
2.3.2. Кинетика затухания люминесценции микрокристаллов CsPbCl<sub>3</sub>, диспергированных в матрице PbCl<sub>2</sub>. Кривые затухания люминесценции микрокристаллов CsPbCl<sub>3</sub> при возбуждении в области прозрачности и собственного поглощения матрицы PbCl<sub>2</sub> приведены на рис. 7. В обоих случаях на кривых спада люминесценции можно выделить быструю временную компоненту с  $\tau_{f1} = 0.30$  ns, а также более длительные компоненты с временными константами  $\tau_{f2} \approx 2$  ns и  $\tau_{f3} \approx 23$  ns. Наличие быстрой компоненты с  $\tau_{f1} = 0.30$  ns в кинетике затухания микрокристаллов CsPbCl<sub>3</sub> при возбуждении в области прозрачности матрицы обусловлено непосредственным возбуждением микрокристаллов как на поверхности, так и в объеме матрицы, а при возбуждении в области собственного поглощения матрицы оно, возможно, обусловлено присутствием незначительного количества микрокристаллов на поверхности матрицы PbCl<sub>2</sub>. Кривая кинетики затухания люминесценции монокристалла CsPbCl<sub>3</sub>, возбужденного в области  $E_{exc} = 3.8$  eV, представлена кривой 3. Как и в случае микрокристаллов CsPbCl<sub>3</sub>, диспергированных в матрице CsCl, незначительное сокращение времени затухания люминесценции микрокристаллов CsPbCl<sub>3</sub>, диспергированных в матрице PbCl<sub>2</sub>, может быть обусловлено проявлением квантово-размерного эффекта ( $\tau_{f1} = 0.30$  и  $0.48$  ns для микро- и монокристаллов CsPbCl<sub>3</sub> соответственно).

Присутствует также медленная компонента  $\tau_s$ , длительность которой значительно превышает временные возможности используемой методики временных измерений. Существование медленной  $\tau_s$  компоненты в кинетике затухания люминесценции микрокристалла CsPbCl<sub>3</sub>, по-видимому, обусловлено перепоглощением свечения АЛЭ матрицы PbCl<sub>2</sub> в кристалле PbCl<sub>2</sub>:Cs микрокристаллами CsPbCl<sub>3</sub>. Действительно, согласно результатам исследований [14], в кинетике затухания АЛЭ матрицы PbCl<sub>2</sub> доминирует медленная компонента  $\tau_s = 11.8$   $\mu$ s.

Таким образом, быстрая компонента в кинетике затухания люминесценции микрокристаллов CsPbCl<sub>3</sub> с временем  $\tau_{f1} = 0.30$  ns регистрируется в широком энергетическом диапазоне, включая как область прозрачности, так и область собственного поглощения матрицы PbCl<sub>2</sub>.

На основании проведенных исследований можно сделать следующие выводы.

1) Длительный (20–100 h) высокотемпературный (180–220°C) отжиг кристаллов CsCl:Pb ( $C_{Pb} = 0.5$  mol.%), PbCl<sub>2</sub>:Cs ( $C_{Cs} = 0.05$  и  $0.5$  mol.%) приводит к образованию микрокристаллов CsPbCl<sub>3</sub>,



**Рис. 7.** Кривые кинетики затухания люминесценции микрокристаллов CsPbCl<sub>3</sub>, диспергированных в матрице PbCl<sub>2</sub>, возбужденной в области прозрачности ( $E_{exc} = 3.8$  eV) (1) и в области собственного поглощения матрицы PbCl<sub>2</sub> ( $E_{exc} = 14.0$  eV) (2), а также люминесценции монокристалла CsPbCl<sub>3</sub>, возбужденной квантами с энергией  $E_{exc} = 3.8$  eV (3).  $T = 10$  K.

диспергированных соответственно в матрицах CsCl и PbCl<sub>2</sub>.

2) В области прозрачности матрицы CsCl возбуждение люминесценции микрокристаллов CsPbCl<sub>3</sub> реализуется путем прямого возбуждения или в результате перепоглощения излучения одиночных центров  $Pb^{2+}-v_c^-$ . В первом случае временная константа затухания люминесценции составляет  $\tau_f \approx 0.15$  ns, во втором — кривая кинетики затухания воспроизводит кривую, характерную для одиночных центров  $Pb^{2+}-v_c^-$ .

3) В области прозрачности и собственного поглощения матрицы PbCl<sub>2</sub> быстрая компонента с постоянной времени затухания  $\tau_f = 0.30$  ns обусловлена прямым возбуждением микрокристаллов CsPbCl<sub>3</sub>, а медленная компонента с  $\tau_s \approx 10$   $\mu$ s является результатом перепоглощения излучения АЛЭ матрицы PbCl<sub>2</sub>.

4) Незначительное сокращение временных констант затухания люминесценции микрокристаллов CsPbCl<sub>3</sub>, диспергированных в матрицах CsCl и PbCl<sub>2</sub>, по сравнению с константой, характерной для монокристалла CsPbCl<sub>3</sub>, возможно, обусловлено проявлением квантово-размерного эффекта.

В заключение авторы выражают искреннюю благодарность Г. Циммереру за помощь в проведении измерений с использованием синхротронного излучения и обсуждение результатов.

## Список литературы

- [1] А.С. Волошиновский, В.Б. Михайлик, С.В. Мягkota, М.С. Пидзираило, И.П. Пашук. УФЖ **38**, 7, 46 (1993).
- [2] M. Nikl, E. Mihokova, K. Nitsch, K. Polak, M. Rodova, M. Dusek, G.P. Pazzi, P. Fabeni, M. Gurioli. Chem. Phys. Lett. **220**, 1/2, 14 (1994).

- [3] M. Nikl, K. Nitsch, K. Polak, G.P. Pazzi, P. Fabeni, D.S. Citrin, M. Gurioli. *Phys. Rev.* **B51**, 8, 5192 (1995).
- [4] С.В. Мягкота. *Опт. и спектр.* **87**, 2, 311 (1999).
- [5] С.В. Мягкота, А.С. Волошиновский, А.В. Глосковский. *Опт. и спектр.* **88**, 4, 598 (2000).
- [6] G. Zimmerer. *Nucl. Instr. & Meth. Phys. Res.* **A308**, 1/2, 178 (1991).
- [7] Ал.Л. Эфрос, А.Л. Эфрос. *ФТП* **16**, 7, 1209 (1982).
- [8] Л.Н. Амитин, А.Т. Анистратов, А.И. Кузнецов. *ФТТ* **21**, 12, 3535 (1979).
- [9] И.П. Пашук, Н.С. Пидзырайло, М.Г. Мацко. *ФТТ* **23**, 7, 2162 (1981).
- [10] R. Aceves, V. Babin, M Barboza Flores, P. Fabeni, E. Mihokova, V. Nagirhyi, M. Nikl, K. Nitsch, G.P. Pazzi, R. Perez Salas, S. Zazubovich. *J. Phys. Cond. Matter* **10**, 24, 5449 (1998).
- [11] Р. Кинк, Г. Лийдья, В. Плеханов. *Тр. ИФ АН ЭССР* **40**, 132 (1972).
- [12] R. Kink, T. Avarmaa, V. Kisand, A. Lohmust, I. Kink, I. Martinson. *J. Phys. Cond. Matter* **10**, 3, 693 (1998).
- [13] M. Kitaura, H. Nakagawa. *J. Lumin.* **72**, 883 (1997).
- [14] K. Polak, D.J.S. Birch, M. Nikl. *Phys. Stat. Sol. (b)* **145**, 741 (1988).