

Оптические свойства бесвинцовых нанокристаллов $\text{Cs}_2\text{AgInCl}_6 : \text{Bi/SiO}_2$ с кристаллической структурой типа двойного перовскита

© М.Д. Мирущенко¹, Ю.А. Тимкина¹, В.Р. Наутран¹, И.В. Маргарян¹, Е.А. Григорьев², С.А. Черевков¹, Е.В. Ушакова¹

¹ Университет ИТМО,
197101 Санкт-Петербург, Россия

² Санкт-Петербургский государственный университет,
199034 Санкт-Петербург, Россия

e-mail: m@miruschenko.ru

Поступила в редакцию 30.05.2022 г.

В окончательной редакции 03.06.2022 г.

Принята к публикации 03.06.2022 г.

Проведено исследование оптических характеристик бесвинцовых нанокристаллов с кристаллической структурой типа двойного перовскита с химическим составом $\text{Cs}_2\text{AgInCl}_6$, легированных висмутом и покрытых оболочкой из диоксида кремния, а также показана возможность их дальнейшего применения. Проведен анализ оптических свойств исследуемых нанокристаллов методами абсорбционной и люминесцентной спектроскопии, в том числе с временным разрешением. Получены изображения со сканирующего электронного микроскопа. Установлено влияние объема добавки прекурсора диоксида кремния на оптические свойства и морфологию бесвинцовых нанокристаллов. Показано, что наблюдаемая широкая полоса фотолюминесценции связана с возникновением самозахваченных экситонов в таких нанокристаллах. Для демонстрации возможности практического применения этих нанокристаллов было разработано и сконструировано светоизлучающее устройство на их основе. Светоизлучающее устройство обладает широким спектром излучения, близким к теплому белому свету.

Ключевые слова: светодиоды, бесвинцовые перовскиты, двойные перовскиты, нанокристаллы, фотолюминесценция.

DOI: 10.21883/OS.2022.08.52913.3748-22

Введение

На сегодняшний день одними из привлекательных активных материалов являются структуры с кристаллической решеткой типа перовскита. Изначально перовскиты стали рассматриваться для применения в фотонике в составе транзисторов и светодиодов [1]. Позже перовскиты были применены в сенсibilизированных красителями солнечных элементах в качестве замены молекулярному красителю, а также было установлено, что они могут с большим успехом использоваться для переноса заряда [2].

Чаще встречаются так называемые нанокристаллы (НК) с кристаллической структурой типа перовскита (ПНК). Это связано с ограничениями, возникающими в объемных перовскитах и пленках: в первых в процессе роста возникает большое количество дефектов, что приводит к практически полному отсутствию излучательных каналов релаксации, а во вторых на границах зерен значительно возрастает вероятность безызлучательных переходов, что также приводит к ухудшению излучательных свойств [3]. Считается, что можно точно настроить размер и форму ПНК, что позволяет получать кубические НК, нанопластинки, наноленты, нанопро-

волоки. Большим плюсом ПНК является возможность изменения состава, структуры и размеров не только во время синтеза, но и посредством постсинтезной обработки, например посредством ионного обмена или наращивания оболочки.

Несмотря на большое количество положительных свойств, большинство ПНК имеют в своем составе свинец, а также обладают не очень высокой стабильностью во влажной воздушной атмосфере, что приводит к ограничению возможных сфер их применения. Поэтому создание новых бесвинцовых составов НК и их стабилизация для хранения и использования в условиях окружающей среды становятся все более актуальными задачами. Заменой для свинецсодержащих ПНК могут стать бесвинцовые НК с кристаллической структурой типа двойного перовскита (бсПНК), в которых свинец заменяется на два более безопасных катиона. Одним из таких составов является $\text{Cs}_2\text{AgInCl}_6$, квантовый выход в котором при определенном допировании может достигать 50% [4]. Для стабилизации в условиях окружающей среды может использоваться метод выращивания оболочки из оксида кремния на поверхности бсПНК [5]. Улучшение оптических свойства бсПНК и их сохранение в условиях длительной эксплуатации возможно за счет

оптимизации синтезов, подбора составов и пассивации поверхности, что делает их в настоящее время одними из самых актуальных для исследования материалов.

В настоящей работе исследованы оптические свойства бсПНК $\text{Cs}_2\text{AgInCl}_6$, легированных висмутом и покрытых оболочкой из диоксида кремния. Установлено влияние на эти свойства и на морфологию бсПНК объема добавки тетраэтилортосиликата, используемого для выращивания оболочки из диоксида кремния. Показана принципиальная возможность практического использования исследуемых НК в матрице из полистирола в качестве светоизлучающего слоя в down-conversion-светодиоде.

Экспериментальная часть

Синтез НК $\text{Cs}_2\text{AgInCl}_6 \cdot \text{Bi/SiO}_2$

При синтезе бсПНК состава $\text{Cs}_2\text{AgInCl}_6$, легированных 1% Bi и покрытых оболочкой из диоксида кремния (сокращенное название $\text{Cs}_2\text{AgInCl}_6 \cdot \text{Bi/SiO}_2$), использованы такие прекурсоры как Cs_2CO_3 (99.9%, Sigma Aldrich, Дармштадт, Германия), 1-октадецен ($\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CH}_2)_{15}\text{CH}_3$, 1-octadecene, ODE, 90%, Sigma Aldrich, Дармштадт, Германия), олеиновая кислота ($\text{C}_{17}\text{H}_{33}\text{COOH}$, oleic acid, OA, 85–92%, Fisher Scientific, Лафборо, Великобритания), AgNO_3 (99.9%, Sigma Aldrich, Дармштадт, Германия), InCl_3 (99.99%, Sigma-Aldrich, Дармштадт, Германия), BiCl_3 (99.99%, Sigma Aldrich, Дармштадт, Германия), олеиламин ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{CH}_2\text{NH}_2$, oleylamine, OLA, 80–90%, Sigma Aldrich, Дармштадт, Германия), HCl (аналитическая чистота, „ВЕКТОН“, Санкт-Петербург, Россия), тетраэтилортосиликат ($(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_4\text{Si}$, tetraethyl orthosilicate, TEOS, 99.99%, Sigma Aldrich, Дармштадт, Германия). Перед синтезом прекурсоры не подвергались дополнительной очистке. Также в процессе работы использован гексан (C_6H_{14} , 99.5%, ЭКОС 1, Москва, Россия).

Чаще всего для синтеза ПНК и бсПНК используется классический метод горячего впрыска [6]. БсПНК $\text{Cs}_2\text{AgInCl}_6 \cdot \text{Bi/SiO}_2$, исследованные в настоящей работе, получены по упрощенной методике, в которой не происходило предварительного синтеза олеата цезия. Для их получения в колбу загружаются, перемешиваются и нагреваются до 95°C в течение 1 h в вакууме следующие прекурсоры: 162.8 mg Cs_2CO_3 , 61 mg AgNO_3 , 80 mg InCl_3 , 1.1 mg BiCl_3 , 14 mL ODE, 2 mL OA и 1 mL OLA. Далее происходит охлаждение до комнатной температуры, добавление 0.5 mL HCl и дальнейшее нагревание до 195°C . Затем следует медленное охлаждение до комнатной температуры, и при 60°C происходит добавление TEOS в объеме от 0 до $500\ \mu\text{L}$. Далее в работе использовано обозначение SX, где X — объем добавки TEOS в μL . Добавление TEOS позволяет выращивать оболочку из диоксида кремния на поверхности бсПНК [5], которая предотвращает анионный обмен различных галогенов между отдельными бсПНК. Выращивание оболочки из

диоксида кремния позволяет получить структуры типа ядро–оболочка.

Для отделения синтезированных бсПНК от непрореагировавших прекурсоров проводилось центрифугирование в течение 20 min при 6000 rot/min. После этого бсПНК несколько раз промывали ацетоном и перерастворяли в гексане.

Внедрение НК $\text{Cs}_2\text{AgInCl}_6 \cdot \text{Bi/SiO}_2$ в матрицу из полистирола

При внедрении бсПНК $\text{Cs}_2\text{AgInCl}_6 \cdot \text{Bi/SiO}_2$ в матрицу из полистирола использованы толуол (C_7H_8 , 99.5%, ЭКОС-1, Москва, Россия) и полистирол ($[\text{CH}_2\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)]_n$, Sigma-Aldrich, Дармштадт, Германия). Внедрение бсПНК начинается с растворения 60 mg полистирола в 1 mL толуола при температуре 60°C , после чего в полученный раствор добавляется $850\ \mu\text{L}$ надосадочной жидкости бсПНК. Далее происходит послойное нанесение по $100\ \mu\text{L}$ полученного раствора на кварцевую подложку. Каждый следующий слой наносился после высыхания предыдущего. Высыхание также проводится при температуре 60°C для более быстрого испарения толуола.

Методы исследования

Исследование оптических свойств образцов проводилось на спектрофотометре UV-3600 (Shimadzu, Япония), спектрофлуориметрах Cary Eclipse (Varian, США) и FP 8200 (Jasco, Япония) и лазерном сканирующем микроскопе (JCM) MicroTime 100 (PicoQuant, Германия), оборудованном для исследования растворов 3-кратным объективом ($NA = 0.1$) и импульсным диодным лазером с длиной волны 405 nm. Кривые затухания ФЛ аппроксимировались суммой экспонент:

$$I(t) = \sum_i A_i \exp\left(-\frac{t}{\tau_i}\right), \quad (1)$$

где A_i — амплитуды, а τ_i — времена затухания компонент. Средние времена затухания рассчитывались по формуле

$$\tau_{av} = \frac{\sum_i A_i \tau_i^2}{\sum_i A_i \tau_i}. \quad (2)$$

Для получения информации о ширине запрещенной зоны (33) был использован метод линеаризации спектра у края поглощения по формулам Тауца [7]. Морфология полученных образцов оценивалась по изображениям, полученным на сканирующем электронном микроскопе AURIGA (Zeiss, Германия), рабочее расстояние — 4.1 mm, ускоряющее напряжение — 10 kV, разрешение — 1.74 nm. Размер отдельных бсПНК определялся с помощью программного пакета Gwyddion с использованием алгоритма водораздела [8]. В настоящей работе использованы следующие величины: размер — корень

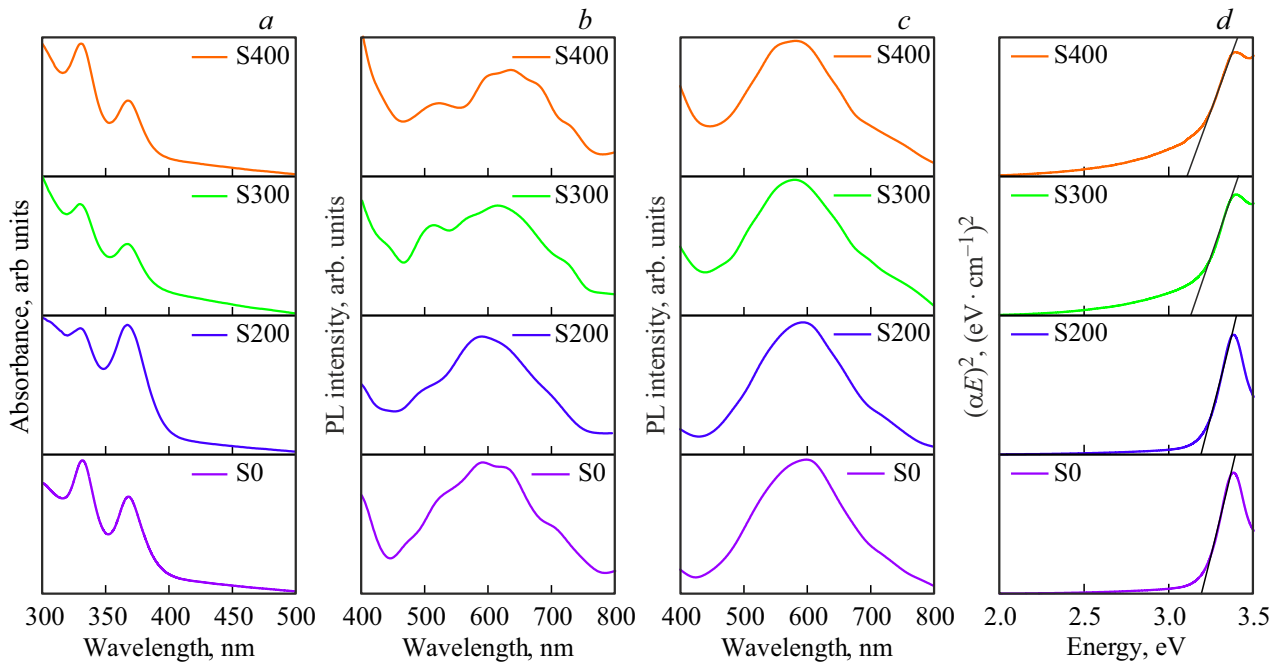


Рис. 1. Спектры поглощения (a) и ФЛ образцов при возбуждении на длинах волн, соответствующих второму (около 330 nm) (b) и первому (около 370 nm) (c) длинноволновым пикам в спектрах поглощения. Графики Тауца (d).

Таблица 1. Оптические характеристики исследуемых образцов

Образец	Объем TEOS, mL	Положение пиков поглощения, nm	Положение пиков ФЛ / их полуширина (возбуждение), nm	Время затухания ФЛ, ns	Ширина 33, eV
S400	0.4	328, 366	617 / 161 (330) 576 / 142 (367)	3.6	3.1
S300	0.3	328, 365	610 / 146 (330) 581 / 147 (367)	3.7	3.13
S200	0.2	324, 367	592 / 165 (330) 589 / 157 (367)	5.4	3.19
S0	0	331, 367	596 / 159 (330) 589 / 159 (367)	6.1	3.19

из площади наблюдаемой поверхности НК, мода — максимум в распределениях по размерам, среднее — среднеарифметическое размеров из всех бсПНК, максимальное — размер самых крупных бсПНК.

Оценка однородности полученного светоизлучающего устройства проводилась по изображениям, полученным на конфокальном ЛСМ LSM-710 (Zeiss, Германия).

Результаты и обсуждение

Для получения информации о влиянии объема добавки TEOS (за счет которого происходит выращивание оболочки из диоксида кремния) на свойства образцов были исследованы их оптические характеристики и морфология.

Оптические характеристики исследуемых бсПНК оценивались по их спектрам поглощения и ФЛ, а также по временам затухания ФЛ. Для проведения оптических измерений образцы диспергировались в гексане.

Спектры поглощения и ФЛ представлены на рис. 1, a, b, c.

Все образцы имеют по два пика в спектре поглощения около 330 и 370 nm, а на длинах волн выше 400 nm поглощение быстро уменьшается. В литературе особенности поглощения, аналогичные полученным, объясняются экситонным поглощением [9] или прямым $s-p$ -переходом в Bi [10]. При этом большой стоков сдвиг мог бы свидетельствовать о непрямом переходе, однако при содержании Bi менее 25% переход должен быть прямым [11,12]. При этом полосы ФЛ оказались

еще шире, чем для образцов, полученных классическим методом горячего впрыска [5]. Такое широкополосное и близкое к белому излучение обычно исходит от самозахваченных экситонов (self-trapped excitons, STE) [13]. В отличие от ФЛ от свободных экситонов или носителей заряда (свободные состояния) люминесценция от STE обычно широкая и имеет значительный стоксов сдвиг относительно длинноволнового максимума в спектре поглощения. Искажение STE-состояния по отношению к основному состоянию, определяемое по расстоянию между ними, уширяет спектр излучения. Также и стабилизация STE-состояний по отношению к свободному состоянию (глубина самозахвата) вносит свой вклад в стоксов сдвиг [14]. При этом переходы из состояний свободных носителей зарядов в состояния свободных экситонов происходят за время около 600 fs, а из состояний свободных экситонов в STE-состояния — за 400 fs [13]. Сами STE-состояния, обеспечивающие такую широкую полосу ФЛ, могут образовываться из-за ян-теллеровского искажения в элементарных ячейках. В случае $\text{Cs}_2\text{AgInCl}_6$ такое искажение возникает на октаэдре AgCl_6 [15].

Исходя из того, что полученные в настоящей работе бсПНК были синтезированы упрощенным методом, можно сделать вывод о том, что в ходе такого синтеза происходило дополнительное искажение элементарных ячеек, приводящее к еще большей стабилизации STE-состояний по сравнению с бсПНК, полученными методом горячего впрыска.

Для определения ширины ЗЗ были построены графики зависимости $\alpha E^{1/n}$ от энергии поглощаемых фотонов (E) (рис. 1, *d*). Кривые затухания ФЛ были аппроксимированы биэкспоненциальной функцией (1). Средние времена затухания ФЛ были рассчитаны по формуле (2). Обобщенные данные по всем образцам приведены в табл. 1.

На рис. 2 приведены зависимости, построенные по данным табл. 1.

Из данных табл. 1 и рис. 2 можно выделить убывающие зависимости, близкие к линейным, для времен затухания ФЛ и ширины ЗЗ от объема добавки TEOS. Положения максимумов и ширины на полувысоте максимума (full width at half maximum, FWHM) полос ФЛ практически не зависят от добавок TEOS.

Необходимо отметить, что данный синтез приводит к воспроизводимым оптическим характеристикам бсПНК. Стабильность свойств была исследована для образца без TEOS (S0). Оказалось, что положение пиков поглощения и ФЛ остаются неизменными в течение более 6 месяцев при хранении образца в холодильнике ($t = 5^\circ\text{C}$).

На СЭМ-изображениях ожидалось увидеть структуры, состоящие из близких к кубическим частиц размерами около 12–13 nm, аналогичные полученным в работе [5]. На рис. 3 приведено исходное СЭМ-изображение образца S400, на котором видны как НК с ожидаемыми размерами, так и структуры с большими размерами и различной формы.

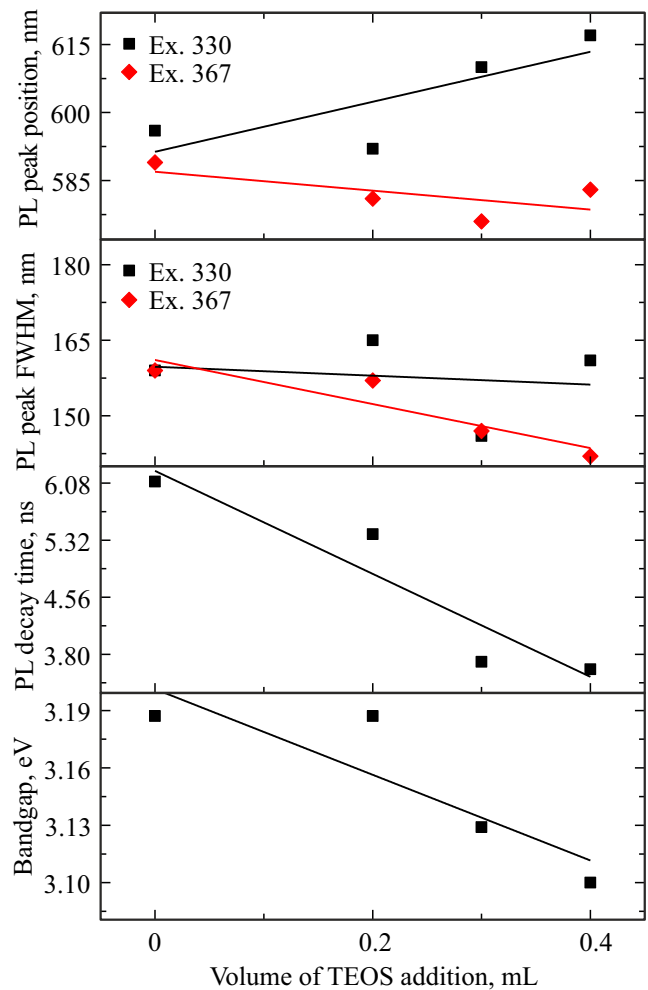


Рис. 2. Зависимости основных параметров ФЛ и ЗЗ от объема добавки TEOS при возбуждении на 330 и 367 nm.

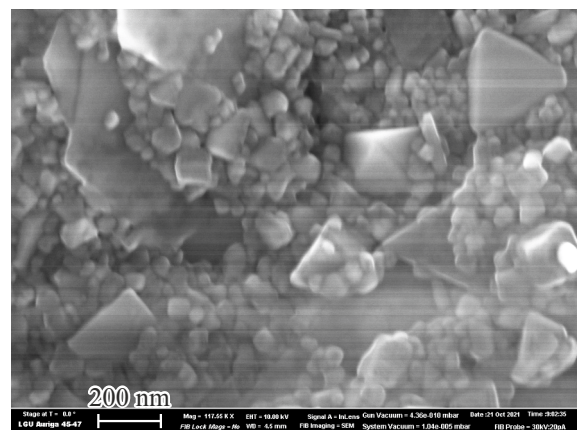


Рис. 3. Пример СЭМ-изображения до обработки.

В процессе обработки изображений были убраны горизонтальные полосы и присутствующий на изображениях шум, после чего проводилось разделение частиц с помощью алгоритма водораздела и маскирование.

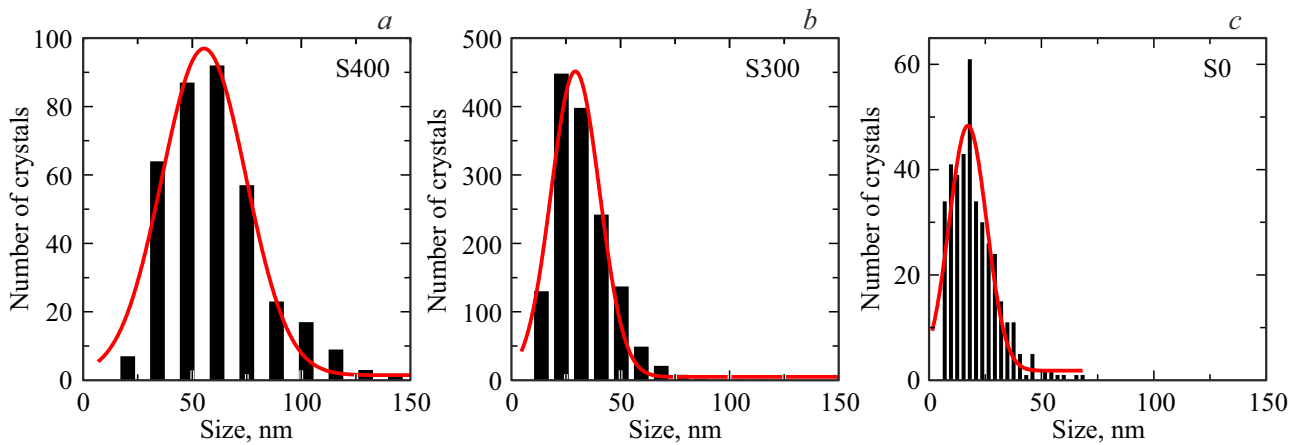


Рис. 4. Распределения размеров НК для образцов S400 (a), S300 (b) и S0 (c).

Таблица 2. Статистические данные из СЭМ-изображений образцов

Образец	Объем TEOS, ml	Мода, nm	Среднее, nm	Максимальное, nm
S400	0.4	61	71	333
S300	0.3	23	38	350
S0	0	18	23	68

Для характеристики образцов из их СЭМ-изображений с использованием ПО Gwyddion [8] были получены распределения по размерам ПНК на основе созданных масок (рис. 4).

В табл. 2 приведены статистические данные, полученные из распределений для этих образцов.

По данным табл. 2 были построены зависимости статистических параметров от объема добавки TEOS (рис. 5) с указанием доверительного интервала, полученного по данным гистограмм (рис. 4). Для исследуемых образцов наблюдается линейная зависимость между объемом добавки TEOS и морфологией. Образец S0 имеет не такой большой разброс по размерам, как остальные два образца.

Из рис. 5 можно сделать вывод о линейной зависимости размера бсПНК от объема добавки TEOS.

Довольно сложно создать светоизлучающее устройство, излучение которого охватывает весь видимый диапазон, на основе одного светоизлучающего материала. БсПНК хорошо подходят для таких устройств, так как имеют широкую полосу люминесценции, как показано на рис. 1. Для создания светоизлучающего устройства (down-conversion-светодиода) на основе исследуемых бсПНК был использован коммерческий ультрафиолетовый (УФ) светодиод с длиной волны излучения 367 nm, соответствующей первому длинноволновому максимуму в спектре поглощения исследуемых бсПНК, и рабочим напряжением от 3.2 до 3.7 V. Спектр излучения

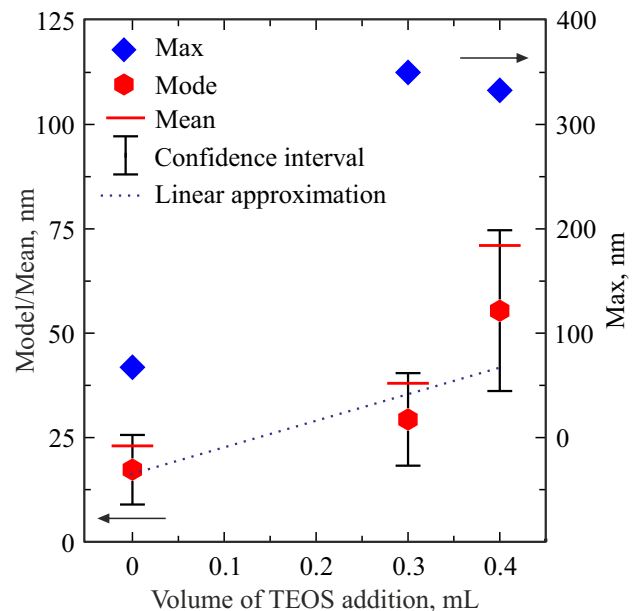


Рис. 5. Зависимости от объема добавки TEOS статистических параметров образцов S400, S300 и S0.

этого коммерческого светодиода показан на рис. 6, а, а на рис. 6, b показана схема полученного в работе down-conversion-светодиода.

Вокруг рассеивателя коммерческого светодиода устанавливается непрозрачный ограничитель, сверху на который устанавливается кварцевая пластина 10×10 mm, используемая в качестве подложки для дальнейшего нанесения светоизлучающего слоя с бсПНК. Светоизлучающий слой состоит из полистирола, в который внедрены бсПНК S400. В таком светоизлучающем устройстве за счет поглощения УФ излучения коммерческого светодиода слоем бсПНК в матрице из полистирола возбуждается ФЛ самих бсПНК. На рис. 7, a представлено изображение светоизлучающего слоя, состоящего из бсПНК в матрице из полистирола, полученное с

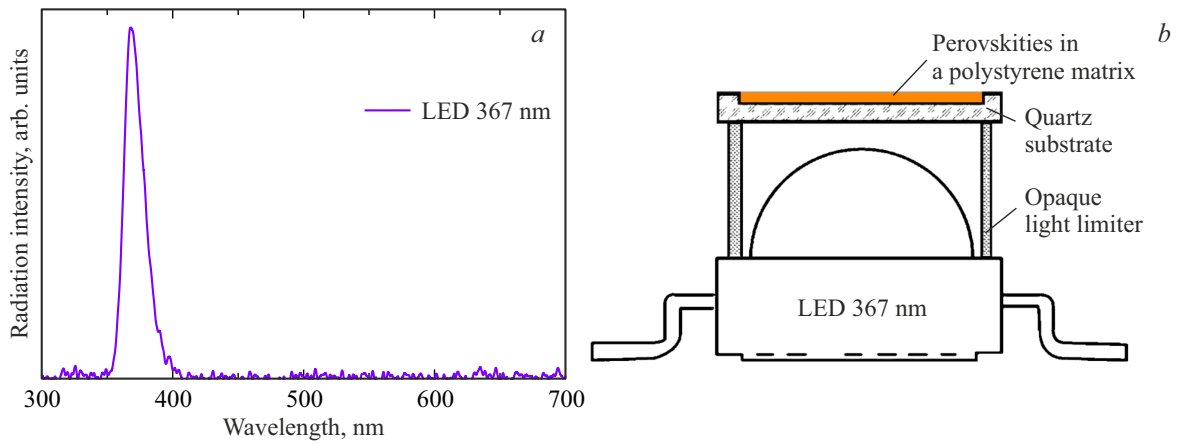


Рис. 6. Спектр излучения использованного светодиода (LED) (a). Схема светоизлучающего устройства (down-conversion-светодиод) на основе коммерческого светодиода (b).

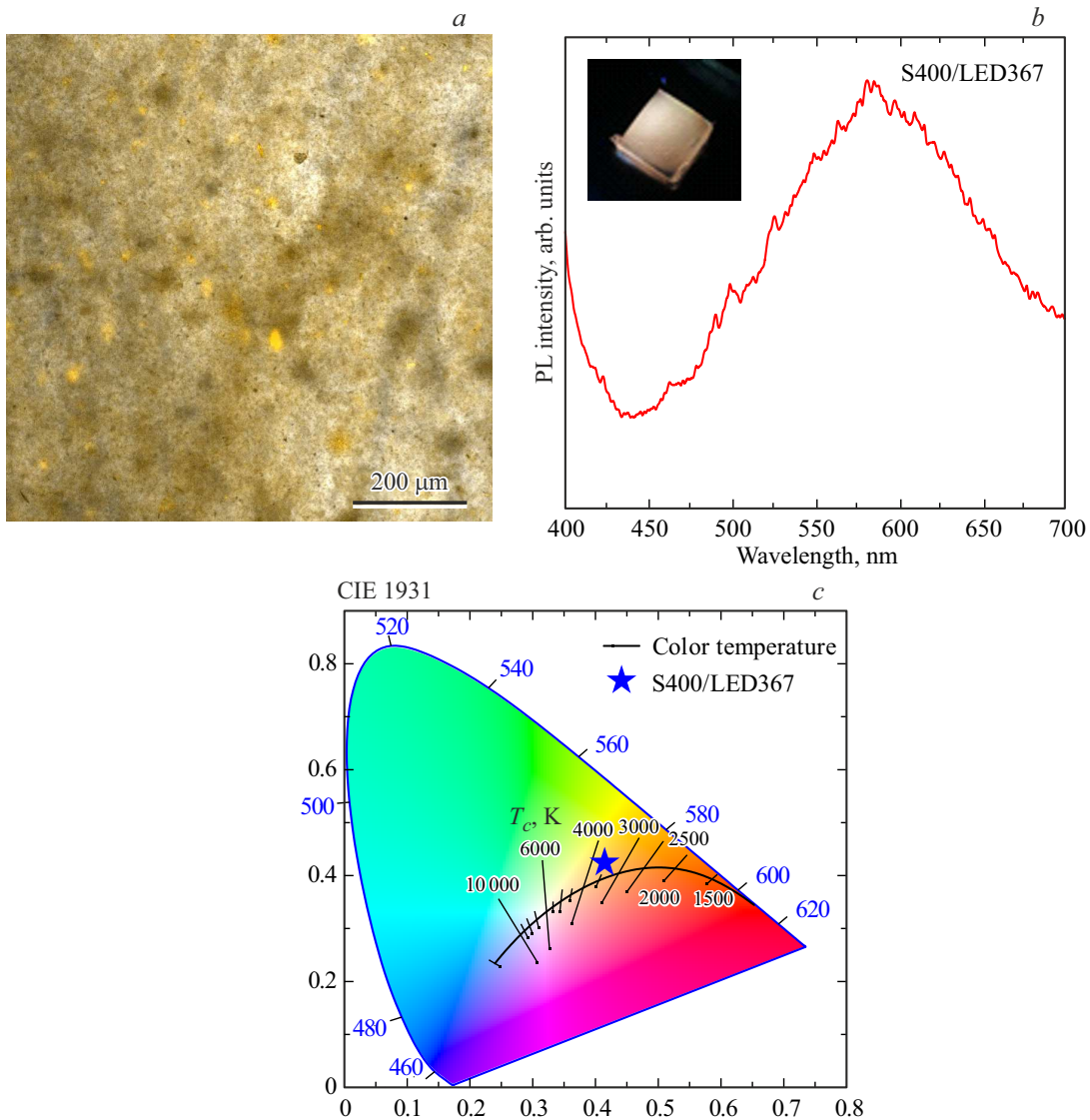


Рис. 7. ЛСМ-изображение, скомбинированное из сигналов в люминесцентном канале и канале пропускания, бсПНК в матрице из полистирола (a). Спектр излучения созданного светоизлучающего устройства (b). Внешний вид полученного устройства в процессе его работы (b, вставка). Хроматическая диаграмма CIE 1931 с указанием положения созданного down-conversion-светодиода (c).

помощью ЛСМ. В этом случае ФЛ бсПНК и прошедший через светоизлучающий слой УФ свет от коммерческого светодиода дают вклад в общее излучение down-conversion-светодиода, спектр которого показан на рис. 7, *b*. Далее на основе спектра по методике из [16] были построены точки на хроматической диаграмме CIE 1931 (7, *c*).

По рис. 7, *a* можно понять, что в целом распределение бсПНК в объеме матрицы из полистирола достаточно равномерное. Из вставки на рис. 7, *b* видно, что излучение полученного down-conversion-светодиода близко к теплему белому, что подтверждается хроматической диаграммой, из которой можно оценить температуру свечения как 3500 К.

Заключение

В настоящей работе были синтезированы бсПНК, имеющие химический состав $Cs_2AgInCl_6$, легированные висмутом и покрытые оболочкой из диоксида кремния, упрощенным (относительно классического) методом горячего впрыска. Было установлено, что смешение прекурсоров и их дальнейший нагрев в одной колбе приводят к формированию НК, свойства которых не зависят от размера и его дисперсии. Наблюдаемая широкая полоса ФЛ связана с формированием НК с внутренними деформациями и напряжениями, что приводит к возникновению самозахваченных экситонов в НК. Установлено, что объем добавок практически не влияет на свойства и морфологию образцов. Синтезированные в настоящей работе бсПНК в матрице из полистирола были использованы в качестве активного светоизлучающего слоя в down-conversion-светодиоде на основе коммерческого УФ чипа. Полученное светоизлучающее устройство обладает широким спектром излучения, близким к теплему белому свету с цветовой температурой около 3500 К.

Финансирование работы

Исследование профинансировано грантом НИРМА Физико-технического мегафакультета Университета ИТМО. СЭМ-измерения проводились на оборудовании Междисциплинарного ресурсного центра по направлению „Нанотехнологии“ Научного парка СПбГУ.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] D.B. Mitzi, S. Wang, C.A. Feild, C.A. Chess, A.M. Guloy. *Science*, **267** (5203), 1473 (1995). DOI: 10.1126/SCIENCE.267.5203.1473
- [2] A. Kojima, K. Teshima, Y. Shirai, T. Miyasaka. *J. Am. Chem. Soc.*, **131** (17), 6050 (2009). DOI: 10.1021/JA809598R
- [3] D.W. de Quilettes, S.M. Vorpahl, S.D. Stranks, H. Nagaoka, G.E. Eperon, M.E. Ziffer, H.J. Snaith, D.S. Ginger. *Science*, **348** (6235), 683 (2015). DOI: 10.1126/SCIENCE.AAA5333
- [4] W. Zheng, R. Sun, Y. Liu, X. Wang, N. Liu, Y. Ji, L. Wang, H. Liu, Y. Zhang. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **13** (5), 6404 (2021). DOI: 10.1021/ACSAMI.0C20230
- [5] S.A. Cherevko, R.R. Azizov, A.V. Sokolova, V.R. Nautran, M.M. Miruschenko, I.A. Arefina, M.A. Baranov, D.A. Kurdyukov, E.Y. Stovpiaga, V.G. Golubev, A.V. Baranov, E.V. Ushakova. *Nanomaterials*, **11** (1), 119 (2021). DOI: 10.3390/NANO11010119
- [6] Y. Liu, Y. Jing, J. Zhao, Q. Liu, Z. Xia. *Chem. Mater.*, **31** (9), 3333 (2019). DOI: 10.1021/ACS.CHEMMATER.9b00410
- [7] Tauc J. *Mater. Res. Bull.*, **3** (1), 37 (1968). DOI: 10.1016/0025-5408(68)90023-8
- [8] P. Klapetek, D. Nečas, C. Anderson. *Gwyddion user guide* [Электронный ресурс]. URL: <http://gwyddion.net/download/user-guide/gwyddion-user-guide-en.pdf>
- [9] R.S. Lamba, P. Basera, S. Bhattacharya, S. Sapra. *J. Phys. Chem. Lett.*, **10** (17), 5173 (2019). DOI: 10.1021/ACS.JPCLETT.9b02168
- [10] Y. Bekenstein, J.C. Dahl, J. Huang, W.T. Osowiecki, J.K. Swabeck, E.M. Chan, P. Yang, A.P. Alivisatos. *Nano Lett.*, **18** (6), 3502 (2018). DOI: 10.1021/ACS.NANO.8B00560
- [11] B. Yang, X. Mao, F. Hong, W. Meng, Y. Tang, X. Xia, S. Yang, W. Deng, K. Han. *J. Am. Chem. Soc.*, **140** (49), 17001 (2018). DOI: 10.1021/JACS.8B07424
- [12] D. Manna, T.K. Das, A. Yella. *Chem. Mater.*, **31** (24), 10063 (2019). DOI: 10.1021/ACS.CHEMMATER.9B02973
- [13] M.D. Smith, H.I. Karunadasa. *Acc. Chem. Res.*, **51** (3), 619 (2018). DOI: 10.1021/ACS.ACCOUNTS.7B00433
- [14] T. Hu, M.D. Smith, E.R. Dohner, M.-J. Sher, X. Wu, M.T. Trinh, A. Fisher, J. Corbett, X.-Y. Zhu, H.I. Karunadasa, A.M. Lindenberg. *J. Phys. Chem. Lett.*, **7** (12), 2258 (2016). DOI: 10.1021/ACS.JPCLETT.6B00793
- [15] J. Luo, X. Wang, S. Li, J. Liu, Y. Guo, G. Niu, L. Yao, Y. Fu, L. Gao, Q. Dong, C. Zhao, M. Leng, F. Ma, W. Liang, L. Wang, S. Jin, J. Han, L. Zhang, J. Etheridge, J. Wang, Y. Yan, E.H. Sargent, J. Tang. *Nature*, **563** (7732), 541 (2018). DOI: 10.1038/S41586-018-0691-0
- [16] J. Cohen, G. Wyszecki, W.S. Stiles. *Am. J. Psychol.*, **81** (1), 128 (1968). DOI: 10.2307/1420820