СПЕКТРИ ВІДБИВАННЯ ТА ЛЮМІНЕСЦЕНТНО–КІНЕТИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ДЕЯКИХ ПЕРОВСКІТОПОДІБНИХ КРИСТАЛІВ

С. В. Мягкота
Львівський державний університет імені Івана Франка,
вул.Кирила і Мефодія, 8, Львів, 290005, Україна

(Отримано 22 грудня 1997 р.; в остаточному вигляді — 5 березня 1998 р.)

Досліджено структуру спектрів відбивання кристалів $CsPbCl_3$, $RbPbCl_3$, KPb_2Cl_5 в області фундаментального поглинання (діяпазон енергій 2÷12 еВ, T=300 К); структуру екситонних спектрів відбивання кристалів для $CsPbCl_3$, $RbPbCl_3$, $RbPb_2Cl_5$, KPb_2Cl_5 та їхні люмінесцентно–кінетичні параметри в інтервалі температур T=4.2÷300 К. Інтерпретація спектрів фундаментального відбивання вказаних кристалів подана на основі їхньої якісної подібности з такими ж, характерними для кристала $CsPbCl_3$. Структура екситонного піка відбивання в кристалах $RbPb_2Cl_5$, KPb_2Cl_5 підтверджує наявність чотирьох нееквівалентних положень йонів Pb^{2+} в елементарній комірці. Випромінювальна релаксація в кристалах $RbPbCl_3$, $RbPb_2Cl_5$, KPb_2Cl_5 здійснюється шляхом висвічування автолокалізованих екситонів й екситонів, автолокалізованих поблизу дефекту.

Ключові слова: Спектри фундаментального відбивання, екситонні спектри відбивання, спектри люмінесценції, спектри збудження люмінесценції, люмінесцентно–кінетичні параметри.

PACS number(s): 78.55.Hx, 78.40.Ha, 71.35.Cc

I. ВСТУП

Свинцевовмісні кристали галоїдних перовскітів $CsPbCl_3$, $RbPbCl_3$, $RbPb_2Cl_5$, KPb_2Cl_5 характеризуються відносно великими густинами (4.0÷6.7 г/см^3), що сприяє ефективному поглинанню високоенерґетичного, зокрема рентґенівського, випромінювання. Це приводить до ґенерації великого числа високоенерґетичних збуджень “електрон+дірка”, які своєю чергою можуть розпадатись випромінювально або безвипромінювально. Для цілеспрямованого практичного використання цих сполук у ролі сцинтиляційних матеріялів необхідні систематичні дослідження їхньої електронно–енерґетичної структури і механізму релаксації власних електронних збуджень, що виникають унаслідок поглинання високоенерґетичного випромінювання. Первинні відомості про електронну структуру можуть бути отримані з даних про спектр відбивання (СВ), виміряний у широкій спектральній області. Тому для вивчення електронної структури та механізму релаксації власних електронних збуджень, що виникають у вказаних кристалах, досліджені їхній СВ в енерґетичному діяпазоні E=2÷12 еВ при температурі T=300 К, екситонні спектри відбивання (ЕСВ) і люмінесцентно–кінетичні параметри в температурному інтервалі T=4.2÷77 К.

У науковому плані цікаво вивчити, як буде змінюватися величина екситон–фононної взаємодії у випадку заповнення кожної елементарної комірки кристала йонами Pb^{2+} порівняно з характерною для випромінюючих центрів Pb^{2+} в кристалах KCl–Pb, RbCl–Pb. Тим більше, що спектроскопія домішкових центрів Pb^{2+} в кристалах KCl–Pb, RbCl–Pb вивчена достатньо повно, тоді як досліджень перовскітоподібних кристалів з конституційним йоном Pb^{2+} проведено мало.

II. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА

Кристали $CsPbCl_3$, $RbPbCl_3$, $RbPb_2Cl_5$, KPb_2Cl_5 вирощені методом Стокбаргера із сировини, багатократно (∼30) очищеної методом зонної плавки. Вимірювання проводили на спектрофотометричних установках, змонтованих на базі приладів ВМР–2, ДМР–4, МДР–2, ЗМР–3. Спектрально–кінетичні параметри власного випромінювання (спектри люмінесценції (СЛ) і час життя збуджених станів τ) вимірювали при імпульсному рентґенівському збудженні (U_a=35 кВ, Δt=1.5 нс) або при збудженні оптичними імпульсами, отриманими при електричному розряді в атмосфері Xe (Δt=10 нс). Реєстрацію СЛ здійснювали в режимі підрахунку поодиноких фотонів на автоматизованій установці для спектрально–кінетичних вимірювань на базі монохроматора МДР–2. Часові константи збуджених станів визначали з урахуванням тривалости збуджуючого імпульсу. Установка давала змогу визначати часи $\tau \geq 0.5$ нс.

III. РЕЗУЛЬТАТИ ЕКСПЕРИМЕНТУ І ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

A. Фундаментальні спектри відбивання

СВ кристалів $CsPbCl_3$ [1], $RbPbCl_3$, KPb_2Cl_5, $PbCl_2$ [2] зображені на рис. 1. Виходячи зі структурної подібности СВ перших трьох сполук, можна припустити, що ці СВ формуються спільним кристалоструктурним елементом. Дійсно, попередньо було встановлено, що оптичні властивості кристала $CsPbCl_3$ визначаються переходами в октаедричному квазікомплексі $[PbCl_6]^{4-}$, а вплив електронних станів катіона Cs^+ — незначний [3]. Елементарна кристалічна комірка формується правильними або спотвореними кубічними структурами. У центрі куба розташований йон Pb^{2+}, аніони Cl^- — у центрах його граней, а катіони Cs^+ — у вершинах куба. Просторова кристалічна структура утворюється октаедричними комплексами $[PbCl_6]^{4-}$, які з'єднуються вершинами [4].

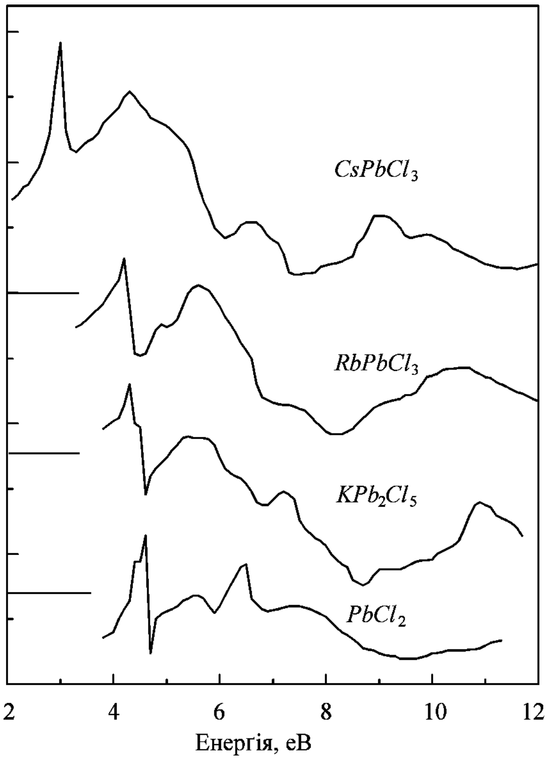

Рис. 1. Спектри відбивання кристалів $CsPbCl_3$ [1], $RbPbCl_3$, KPb_2Cl_5 (при T=300 К) і $PbCl_2$ (при T=45 К) [2] в області фундаментального поглинання.

Кристалографічні дослідження показали, що октаедр $[PbCl_6]^{4-}$ є основним структурним елементом і у випадку кристалів APb_2Cl_5 (A = K, Rb) [5, 6]. У кристалічному ряді сполук $CsPbCl_3 \to RbPbCl_3 \to RbPb_2Cl_5 \to KPb_2Cl_5$ заміна йона A^+ ($Cs^+ \to Rb^+ \to K^+$) приводить до того, що правильна перовскітова структура, характерна для кубічної фази кристала $CsPbCl_3$, спотворюється за рахунок поворотів октаедрів $[PbCl_6]^{4-}$. Це спричиняє спотворення кубічної фази перовскітової структури і пониження симетрії елементарної комірки від кубічної (O_h) до орторомбічної (D_{2h}), наслідком чого є з'єднання октаедрів $[PbCl_6]^{4-}$ у кристалах APb_2Cl_5 (A = K, Rb) таким чином, що координаційне число для чотирьох можливих позицій Pb^{2+}, які входять в елементарну комірку, дорівнює 7 або 8 [7]. Для оцінки спотворення кубічної структури використовували параметр γ — коефіцієнт заповнення елементарної комірки, рівний відношенню об'єму йонів, що входять в елементарну комірку кристала, до об'єму елементарної комірки. Величина γ досліджуваного ряду кристалів складає: 0.58 ($CsPbCl_3$) $\to$ 0.68 ($RbPb_2Cl_5$, KPb_2Cl_5) $\to$ 0.75 ($PbCl_2$).

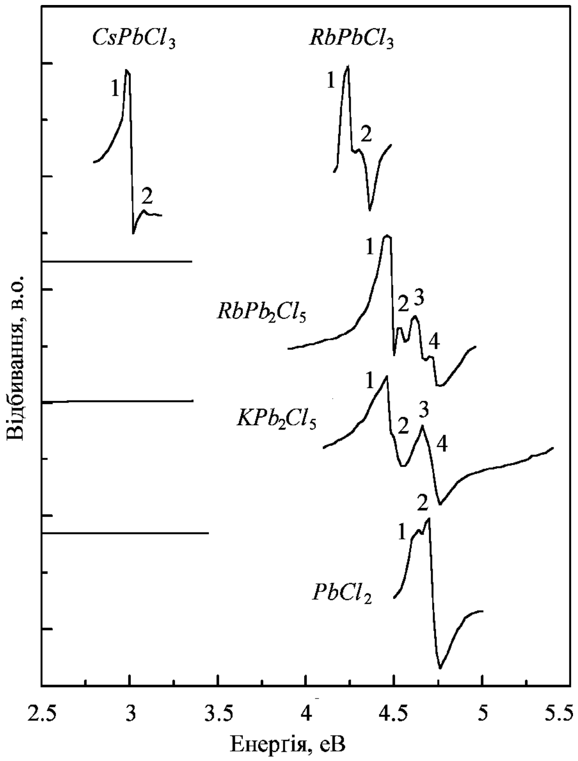

Рис. 2. Екситонні спектри відбивання кристалів $CsPbCl_3$, $RbPbCl_3$, $RbPb_2Cl_5$, KPb_2Cl_5, $PbCl_2$, виміряні при T=4.2 К. Піки E_1^R, E_2^R, E_3^R, E_4^R позначені на рисунку відповідно цифрами 1, 2, 3, 4.

Для ідентифікації СВ кристалів $RbPbCl_3$, KPb_2Cl_5, виміряних уперше, використовували розрахунки енерґетичної структури ізоструктурного кристала $CsPbCl_3$ [1, 3, 4, 8, 9], які показали, що електронні стани вершини валентної зони (ВЗ) і дна зони провідності (ЗП) формуються змішаними електронними станами ($6s^2$ Pb^{2+} + $3p$ Cl^-) і станами $6p$ Pb^{2+}, відповідно. Заповнені електронні стани катіона Cs^+ розміщені суттєво нижче від вершини ВЗ, а незаповнені — вище від дна зони провідності [3, 4, 9]. Таке розміщення електронних станів йонів Cs^+, Pb^{2+}, Cl^- у кристалі $CsPbCl_3$ підтверджують дані ультрафіолетової фотоелектронної спектроскопії [8]. Екстремуми енерґетичних зон знаходяться на краю зони Бриллюена (ЗБ) в R і X точках, причому ширина енерґетичної щілини в R точці ЗБ менша, ніж у точці X [9].

З урахуванням сказаного припускаємо, що найбільш довгохвильові максимуми в СВ кристала $RbPbCl_3$ (4.18 і 5.75 eB), KPb_2Cl_5 (4.37 і 5.55 eB) можна інтерпретувати як переходи в R та X точках ЗБ. Припускаючи, що ширина ВЗ кристалів $RbPbCl_3$, KPb_2Cl_5 така сама, як і в $CsPbCl_3$ ($\Delta E \cong 6$ eB [9]), можна сподіватись, що структура СВ досліджуваних кристалів в області енергій $E \leq 8$ eB зумовлена переходами з ВЗ на дно ЗП, утворене $6p$–електронними рівнями Pb^{2+} в різних точках ЗБ. Більш високоенерґетична структура в СВ цих сполук, імовірно, є результатом електронних переходів з рівнів ВЗ в ЗП на $6s$–електронні рівні катіона Cs^+, як це є в кристалі $CsPbCl_3$ [9].

Кристал	E_3^R, eB		E_4^R, eB		E_g, eB		F, меВ	
	4.2 K	77 K	4.2 K	77 K	4.2 K	77 K	4.2 K	77 K
$CsPbCl_3^*$	2.981	3.014	3.034	3.068	3.052	3.080	71	66
$RbPbCl_3$		4.230		4.310		4.340		107
$RbPb_2Cl_5$	4.619	4.611	4.716	4.698	4.796	4.790	342	337
KPb_2Cl_5	4.637	4.628	4.817	4.808	4.865	4.860	404	400

Таблиця 1. Спектральне положення піків E_3^R, E_4^R в екситонних спектрах відбивання, ширина забороненої зони E_g та енергія зв'язку екситона F кристалів при температурі T= 4.2 і 77 K.
* — Для кристала $CsPbCl_3$ $E_3^R = E_1^R$, $E_4^R = E_2^R$.

На основі структурної подібности СВ кристалів $CsPbCl_3$, $RbPbCl_3$, KPb_2Cl_5 зі СВ кристала $PbCl_2$ в енерґетичному діяпазоні ($2 \leq E \leq 8$ eB) можна припустити, що структура вершини ВЗ і дна ЗП формується однаковим чином, не зважаючи на різне число лігандів–аніонів Cl^-, які оточують конституційний катіон Pb^{2+}. При цьому чітко простежуємо тенденцію довгохвильового зсуву положення екситонного переходу ${}^1S_0 \rightarrow {}^3P_1$ у катіоні Pb^{2+} при заміні катіона A: K^+, Rb^+, Cs^+ у кристалах APb_mCl_n.

B. Екситонні спектри відбивання

Екситонні спектри відбивання в області краю фундаментального поглинання кристалів $CsPbCl_3$, $RbPbCl_3$, $RbPb_2Cl_5$, KPb_2Cl_5, $PbCl_2$ (T=4.2 K) зображені на рис. 2. Структура всіх ЕСВ представлена серією інтенсивних піків, порівнюючи які, можна зауважити, що спектральне положення дублета для кристала $PbCl_2$ збігається із спектральним положенням піків E_3^R і E_4^R кристалів $RbPb_2Cl_5$ та KPb_2Cl_5 (див. рис. 2). Друга пара піків E_1^R і E_2^R зміщена в довгохвильову область. Величина розщеплення піків E_1^R і E_2^R, E_3^R і E_4^R: $\Delta E^R \leq 100$ меВ, як і у випадку кристала $PbCl_2$ ($\Delta E^R \cong 40$ меВ) [10].

У [7] вказано, що в елементарній комірці кристала $RbPb_2Cl_5$ існує декілька нееквівалентних положень катіона Pb^{2+}, координаційне оточення яких дорівнює 7 або 8 йонам Cl^-. Тобто, з одного боку, координаційне оточення йонів Pb^{2+} є подібним до октаедричного, а з другого — близьке до 9, як це має місце в $PbCl_2$ [4]. Найімовірніше, що екситонні піки E_1^R, E_2^R і E_3^R, E_4^R є результатом кристалічного розщеплення вироджених екситонних станів ${}^3P_1$ йонів Pb^{2+} з нееквівалентним координаційним оточенням. Доцільно вказати, що в роботі [7] розширення екситонного піка поглинання кристала $RbPb_2Cl_5$ в порівнянні з таким ж в кристалі $PbCl_2$ також пов'язується з наявністю чотирьох нееквівалентних положень йона Pb^{2+} в елементарній комірці.

Слід зауважити, що подібну структуру ЕСВ ми спостерігали і для кристалів APb_2Br_5 (A = K, Rb). Згадана величина розщеплення піків $\Delta E^R = E_2^R - E_1^R = E_4^R - E_3^R \leq 100$ меВ, що підтверджує саме катіонний, а не аніонний характер екситонів [11,12].

Вище було показано, що заміна йона A^+ у кристалах APb_mCl_n (A = Cs, Rb, K; m=1, 2; n = 3, 5) не викликає суттєвої зміни енерґетичної структури кристала. Однак заміна йона Cs^+ йоном Rb^+ приводить до того, що чітко виражена ван'є–моттівська природа екситону в кристалі $CsPbCl_3$ (див. рис. 2) змінюється і стає структурою дублетного типу. Зміна природи екситона супроводжується стрибкоподібним збільшенням коефіцієнта заповнення γ від 0.58 ($CsPbCl_3$) до 0.65 ($RbPbCl_3$). Крім того, заміна йона Cs^+ йоном Rb^+ чи K^+ змінює характер залежности спектрального положення піка $E_1^R = f(T)$ і ширини забороненої зони $E_g = f(T)$. У випадку кристала $CsPbCl_3$ ці залежності мають "аномальний" характер, а для кристалів $RbPbCl_3$, $RbPb_2Cl_5$, KPb_2Cl_5 — "нормальний".

У припущенні ж реалізації в кристалах $RbPbCl_3$, $RbPb_2Cl_5$, KPb_2Cl_5 екситонів Ваньє–Мотта, вважаючи піки E_3^R, E_4^R в ЕСВ (див. рис. 2) першими двома членами квазіводневої серії E_n^R, що визначає ширину забороненої зони, і використовуючи залежність $E_n^R = E_g - F/n^2$, знайдено ширину забороненої зони E_g та енерґію зв'язку екситону F (таблиця 1).

Оцінка радіуса екситонного стану r_1 за формулою:

$$r_1 = r_B \frac{\varepsilon}{\mu/m_e},$$

де r_B — борівський радіус атома водню, ε — високочастотна діелектрична проникливість, μ — зведена маса екситона, m_e — маса вільного електрона, з використанням формули для енерґії зв'язку екситону

$$F = 13.6\frac{\mu/m_e}{\varepsilon^2}$$

дає величину $r_1 \leq 10\,$Å. Отже, основний стан екситона не виходить за межі елементарної комірки, але екситонні стани n=2 вже охоплюють декілька елементарних комірок.

C. Люмінесцентно–кінетичні властивості

Збудження кристалів $RbPbCl_3$, $RbPb_2Cl_5$, KPb_2Cl_5 в області фундаментального та екситонного поглинання приводить до інтенсивної люмінесценції (рис. 3, 4). Структура смуг власного випромінювання може бути пояснена з використанням моделі автолокалізованого екситона (АЛЕ) і екситона, автолокалізованого поблизу дефекту структурної чи домішкової природи (АЛДЕ). Висновки відносно природи екситонів зроблені на основі відповідного спектрального положення спектрів збудження смуг люмінесценції АЛЕ і АЛДЕ відносно екситонного піка відбивання E_1^R.

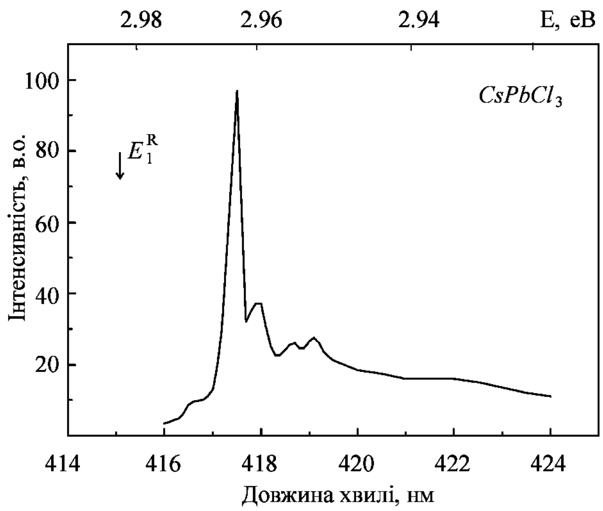

Рис. 3. Спектр люмінесценції кристалів $CsPbCl_3$ при T=4.2 та $\lambda_{зб}$=313 нм.

Спектр збудження люмінесценції (СЗЛ) АЛЕ розташований в області екситонного поглинання з характерним провалом у районі піків E_1^R ($RbPbCl_3$), E_1^R, E_3^R ($RbPb_2Cl_5$, KPb_2Cl_5). Спектр збудження люмінесценції АЛДЕ складається з двох частин: спектра збудження в області прозорості кристала і спектра збудження в області фундаментального поглинання (див. Рис. 4). Структура спектрів випромінювання АЛЕ якісно подібна до структури, характерної для кристалів $PbCl_2$ [13, 14].

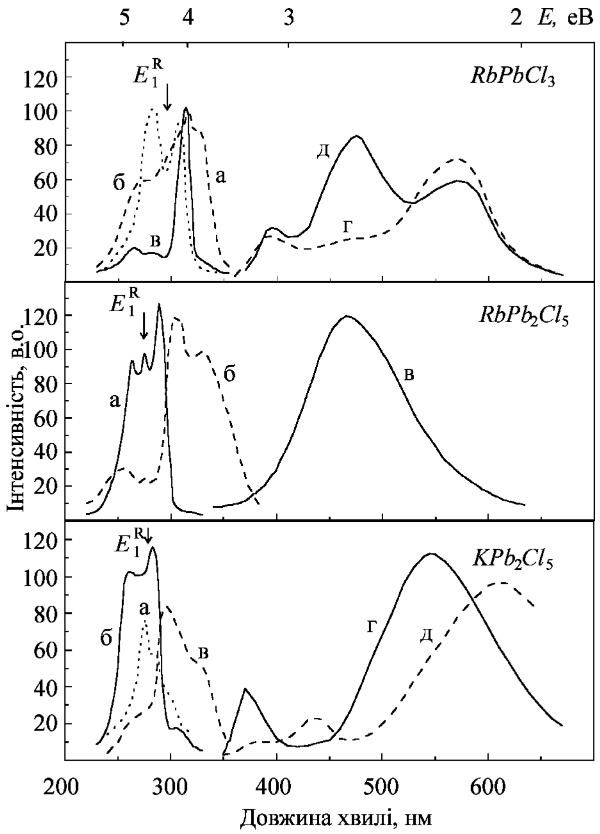

Рис. 4. Спектри збудження кристалів $RbPbCl_3$, $RbPb_2Cl_5$, KPb_2Cl_5 при T=77 К. $RbPbCl_3$: $\lambda_{вип}$=575 нм (а), $\lambda_{вип}$=390 нм (б), $\lambda_{вип}$=470 нм (в); $RbPb_2Cl_5$: $\lambda_{вип}$=410 нм (а), $\lambda_{вип}$=580 нм (б); KPb_2Cl_5: $\lambda_{вип}$=370 нм (а), $\lambda_{вип}$=480 нм (б), $\lambda_{вип}$=590 нм (в). Спектри люмінесценції кристалів $RbPbCl_3$, $RbPb_2Cl_5$, KPb_2Cl_5 при T=4.2 та 77 К. $RbPbCl_3$: T=4.2 К, $\lambda_{зб}$=292 нм (г), T=77 К, $\lambda_{зб}$=292 нм (д); $RbPb_2Cl_5$: T=77 К, $\lambda_{зб}$=265 нм (в); KPb_2Cl_5: T=77 К, $\lambda_{зб}$=280 нм (г), $\lambda_{зб}$=300 нм (д).

Люмінесценція кристала $CsPbCl_3$, збуджена в області фундаментального і екситонного поглинання, зумовлена випромінювальним розпадом вільних і локалізованих екситонів [4, 15]. Деякі параметри люмінесценції вивчених кристалів подані в таблиці 2.

При дослідженні кінетики люмінесценції АЛЕ кристалів $RbPbCl_3$, $RbPb_2Cl_5$, KPb_2Cl_5 були зареєстровані швидка τ_f і повільна τ_s компоненти. Температурні залежності $\tau_f = f(T)$ і $\tau_s = f(T)$ вказують на існування дворівневого випромінювального центра [7, 16].

Подібна ситуація в кінетиці післясвічення зафіксована при дослідженні СЛ кристалів KCl–Pb для найбільш короткохвильової смуги з $E_{\max}$=3.60 eB [17], де швидка і повільна компоненти післясвічення пов'язуються з наявністю двох розташованих близько рівнів $^3P_1$ і $^3P_0$, між якими встановлюється температурна рівновага. Наявність метастабільного рівня приводить при низьких температурах до затягування післясвічення в смузі люмінесценції з $E_{\max}$=3.60 еВ. Припускаємо, що розщеплення смуг випромінювання центра типу ($Pb^{2+} + V_c$) викликане ефектом Яна–Теллера.

Кристал	E_1^R, еВ	$E_{\rm BE}$, еВ	τ_f, нс	$E_{\max}^{\rm АЛЕ}$, еВ	$S^{\rm АЛЕ}$, еВ	τ_f, мкс	$E_{\max}^{\rm АЛДЕ}$, еВ	$S^{\rm АЛДЕ}$, еВ
$CsPbCl_3$	2.981	2.970	<0.5					
$RbPbCl_3$	4.27			3.15	1.12	1	2.17	2.10
				2.60	1.67	5		
$RbPb_2Cl_5$	4.45			3.64*	0.81	10*		
				2.74	1.71	6	2.42	2.03
KPb_2Cl_5	4.46			3.34	1.12			
				2.38	2.08	4	2.19	2.27

Таблиця 2. Спектральне положення: першого екситонного піка відбивання — E_1^R, смуги випромінювання вільного екситона — $E_{\rm BE}$, смуги випромінювання АЛЕ — $E_{\max}^{\rm АЛЕ}$, смуги випромінювання АЛДЕ — $E_{\max}^{\rm АЛДЕ}$; величина стоксового зсуву смуги випромінювання АЛЕ — $S^{\rm АЛЕ}$ і АЛДЕ — $S^{\rm АЛДЕ}$ при температурі 4.2 K, швидка компонента часу післясвічення ВЕ і АЛЕ — τ_f при температурі T=77 K.
* — $E_{\max}^{\rm АЛЕ}$ і τ_f для кристала $RbPb_2Cl_5$ (при T=4.2 K) запозичені з [7].

IV. ВИСНОВКИ

Аналізуючи люмінесцентні властивості кристалів $CsPbCl_3$, $RbPbCl_3$, $RbPb_2Cl_5$, KPb_2Cl_5, можна зробити такі висновки:

1. Заміна лужного катіона Cs^+ в кристалах типу $APbCl_3$ катіоном Rb^+ змінює їхні люмінесцентні властивості: замість свічення ВЕ, характерного для кристала $CsPbCl_3$, у кристалах $RbPbCl_3$, $RbPb_2Cl_5$, KPb_2Cl_5 виникає свічення АЛЕ і АЛДЕ.

2. У ряду кристалів $CsPbCl_3$ → ($RbPbCl_3$ → $RbPb_2Cl_5$ → KPb_2Cl_5) → $PbCl_2$ величина екситон–фононної взаємодії зростає: збільшується стоксівський зсув смуг випромінювання власних електронних збуджень від 11 меВ в $CsPbCl_3$ до ≅1.0 еВ в $RbPbCl_3$, $RbPb_2Cl_5$, KPb_2Cl_5 і 1.13 еВ в $PbCl_2$. При цьому коефіцієнт заповнення елементарної комірки зростає: γ=0.58 ($CsPbCl_3$) → γ=0.68 ($RbPbCl_3$, $RbPb_2Cl_5$, KPb_2Cl_5) → γ=0.75 ($PbCl_2$).

3. Подібність характеристик випромінювання кристалів $RbPbCl_3$, $RbPb_2Cl_5$, KPb_2Cl_5 з люмінесцентними характеристиками кристалів $PbCl_2$, KCl–Pb дає підставу припустити можливість реалізації ян–теллерівського механізму автолокалізації внутрішньокатіонного екситона, локалізованого на йоні Pb^{2+} з утворенням декількох випромінювальних мінімумів на поверхні адіябатичного потенціялу.

V. ПОДЯКИ

Автор висловлює подяку докт. фіз.–мат. наук А. С. Волошиновському і доц. М. С. Підзирайлові за сприяння в проведенні експериментів і плідну дискусію.

[1] И. П. Пашук, А. С. Волошиновский, В. Н. Вишневский, Н. С. Пидзырайло, Б. А. Беликович, Н. А. Рудь, Укр. физ. журн. **26**, 827 (1981).
[2] M. Fujita, H. Nakagawa, K. Fukuj *et al.*, J. Phys. Soc. Jpn **60**, 4393 (1991).
[3] K. Heidrich, H. Kunzel, J. Treusch, Solid State Commun. **25**, 887 (1978).
[4] Л. Н. Амитин, А. Т. Анистратов, А. И. Кузнецов, Физ. тверд. тела **21**, 3535 (1979).
[5] P. W. Jansen, Rec. Trav. Chim. Pays–Bas. **87**, 1021 (1968).
[6] H. P. Beck, G. Cligue, H.Nau, Z. Anorg. Allg. Chem. **536**, 35 (1986).
[7] M. Nikl, K. Nitsch, K. Polak, Phys. Status Solidi B **166**, 511 (1991).
[8] H. Ito, H. Onuki, R. Onaka, J. Phys. Soc. Jpn **45**, 2043 (1978).
[9] K. Heidrich, W. Schafer, M. Schreiber, J. Sochtig, Phys. Rev. B **24**, 5642 (1981).
[10] Г. Лийдья, В. Плеханов, А. Малышева, Изв. Акад. Наук ЭССР, сер. физ. и мат. **19**, 328 (1970).
[11] С. В. Мягкота, *Спектроскопия и экситон–фононное взаимодействие в перовскитоподобных кристаллах $A_mB_nX_p$ и твердых растворах на их основе. Автореф. диссерт. канд. физ.–мат. наук.* (Львов, 1988).
[12] V. B. Mikhailik, S. V. Myagkota, M. S. Pidzyrailo,

A. S. Voloshinovskii, Cryst. Res. Technol. **31**, 757 (1996).
[13] Т. М. Авармаа, Неорг. матер. **20**, 2028 (1984).
[14] M. Nikl, D. J. S. Birch, K. Polak, Phys. Status Solidi B **165**, 611 (1991).
[15] И. П. Пашук, Н. С. Пидзырайло, М. Г. Мацко, Физ. тверд. тела **23**, 2162 (1981).
[16] M. Nikl, K. Nitsch, I. Velicka, J. Hebler, K. Polak and T. Fabian, Phys. Status Solidi B **168**, K37 (1991).
[17] М. Ф. Тринклер, Опт. спектроскоп. **16**, 854 (1964).

REFLECTION SPECTRA AND LUMINESCENCE–KINETIC PROPERTIES OF SOME PEROVSKITE–LIKE CRYSTALS

S. V. Myagkota
The Ivan Franko State University of Lviv,
8 Kyrylo i Mefodii Str., Lviv, UA–290005, Ukraine

The reflection spectra of the $RbPbCl_3$, $RbPb_2Cl_5$, and KPb_2Cl_5 crystals in the fundamental absorption region (E=2–12 eV) at T=300 K and thermal evolution of the luminescence spectra in the temperature range of 4.4–300 K were investigated. The structure of exciton reflection in the $RbPb_2Cl_5$ and KPb_2Cl_5 crystals corresponds to four nonequivalent positions of the Pb^{2+}–ions in a unit cell. Radiative relaxation of intrinsic excitations in the crystal under study are considered to occur through the emission of self–trapped excitons.