ЖУРНАЛ ФІЗИЧНИХ ДОСЛІДЖЕНЬ
т. 6, № 2 (2002) с. 213–217

JOURNAL OF PHYSICAL STUDIES
v. 6, No. 2 (2002) p. 213–217

СПЕКТРАЛЬНО-ЛЮМІНЕСЦЕНТНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ Pb-ВМІСНИХ АҐРЕҐАТІВ, ДИСПЕРҐОВАНИХ У МАТРИЦІ CsBr

С. В. Мягкота[1], А. В. Глосковський[2], І. В.Стефанський[2], І. В. Гарапин[2], В. М. Габа[3]

[1] *Львівська академія ветеринарної медицини ім. С. З. Гжицького, вул. Пекарська, 50, Львів, 79010, Україна*

[2] *Львівський національний університет імені Івана Франка, вул. Кирила і Мефодія, 8, Львів, 79005, Україна*

[3] *Національний університет "Львівська Політехніка", вул. С. Бандери, 12, Львів, 79013, Україна*

(Отримано 23 червня 2001 р.; в остаточному вигляді — 18 лютого 2002 р.)

Досліджено спектрально-люмінесцентні характеристики Pb-вмісних аґреґатних фаз, що утворилися в результаті високотемпературного відпалу кристалів CsBr:PbX_2 ($X =$F, Cl, Br, I) ($C_{PbX_2} = 1$ мол.%), при фото- та рентґенівському збудженні. Зареєстровано утворення нанокристалів Cs_4PbBr_6 або $Cs_4PbBr_{6-x}F_x$, $Cs_4PbBr_{6-x}I_x$ і $CsPbBr_3$, дисперґованих у матриці CsBr. При імпульсному рентґенівському збудженні випромінювальна релаксація високоенерґетичних електрон-діркових пар кристала CsBr — (1 мол.% $PbCl_2$ або $PbBr_2$) відбувається шляхом випромінювального розпаду автолокалізованих екситонів матриці CsBr, нанокристалів Cs_4PbBr_6 та локалізованих екситонів нанокристалів $CsPbBr_3$.

Ключові слова: нанокристал, люмінесцентно-кінетичні властивості, часи загасання люмінесценції.

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

I. ВСТУП

Нанокристали типу CsPbX_3 ($X =$ Cl, Br), утворені в результаті довготривалого (10÷100 год) високотемпературного (110÷250 °C) відпалу кристалів CsX:Pb ($X =$ Cl, Br) ($C_{Pb} = 0.01÷5$ мол.%), є зручним об'єктом для вивчення прояву квантоворозмірного ефекту в низькорозмірних системах [1–6].

У працях [3–6] показано, що структура спектрів люмінесценції нанокристалів $CsPbBr_3$, утворених у матриці CsBr, є дещо відмінною від структури спектрів, характерної для нанокристалів $CsPbCl_3$ в матриці CsCl. Структура спектра люмінесценції монокристала $CsPbBr_3$ також дещо відрізняється від структури спектра люмінесценції монокристала $CsPbCl_3$. Відмінність полягає в тому, що з низькоенерґетичного боку від вузької смуги випромінювання вільного екситона в монокристалі $CsPbBr_3$ розміщена інтенсивніша смуга випромінювання локалізованого екситона. Енерґетична відстань між цими двома смугами випромінювання складає ≈0.1÷0.2 еВ. Подібна залежність реалізується і в нанокристалах типу $CsPbBr_3$. У моно- та нанокристалах $CsPbCl_3$ енерґетична віддаль між смугами люмінесценції вільного й локалізованого екситона ≈0.01 еВ [7–9].

Вузькосмугова екситонна люмінесценція нанокристалів $CsPbBr_3$, дисперґованих у матриці CsBr, може зміщуватись у коротко- або довгохвильовий бік або не змінювати свого положення щодо смуги випромінювання вільного екситона монокристала $CsPbBr_3$ залежно від концентрації активатора та режиму високотемпературного відпалу [6]. Причина чутливости спектрально-люмінесцентних характеристик нанокристалів зв'язана з утворенням нанокристалів $CsPbBr_3$ різного розміру та наявністю гідростатичного тиску, якого зазнають нанокристали $CsPbBr_3$ з боку матриці CsBr.

Враховуючи, що зменшення радіуса аніона домішки PbX_2 ($X =$ F, Cl, Br, I) [10, 11] суттєво впливає на процес формування свинцевовмісних аґреґатів, у цій роботі було досліджено спектрально-люмінесцентні характеристики Pb-вмісних аґреґатних фаз, що утворилися в результаті високотемпературного відпалу кристалів CsBr:PbX_2 ($X =$ F, Cl, Br, I) ($C_{PbX_2} = 1$ мол.%) при їх фото- та рентґенівському збудженні.

II. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА

Кристали CsBr:PbX_2 ($X =$F, Cl, Br, I) (C_{PbX_2} = 1 мол.%) вирощено методом Стокбарґера. Вихідну сировину CsBr (марка "ОСЧ") і PbX_2 ($X =$ F, Cl, Br, I) (марки "Ч") очищали методом зонної плавки. Свіжовирощені кристали піддавали високотемпературному (≈200°C) відпалу протягом 100 год з метою утворення свинцевовмісних нанокристалів, дисперґованих у матриці CsBr. Для ідентифікації отриманих результатів досліджували також кристали CsBr, $CsPbBr_3$ і Cs_4PbBr_6.

Стаціонарні спектри люмінесценції (СЛ), спектри збудження люмінесценції (СЗЛ), отримані при збудженні дейтерієвою та ксеноновою лампами, реєстрували на автоматизованій установці для спектрально-люмінесцентних вимірювань на базі монохроматорів МДР–2 і ДМР–4. Часи випромінювальної релаксації

τ та спектри люмінесценції з часовим розділюванням вимірювали при імпульсному рентґенівському збудженні (U_a=35 кВ, тривалість збуджуючого імпульсу $\Delta t = 1.5$ нс, частота повторення збуджуючого імпульсу $f = 100$ кГц). Часові константи кінетики загасання люмінесценції визначали з урахуванням тривалости збуджуючого імпульсу, що дозволяло визначати часи гасіння з $\tau \geq 0.5$ нс. Спектри люмінесценції при імпульсному рентґенівському збудженні вимірювали: а) із часовим вікном реєстрації $\Delta t = 100$ нс (надалі — швидка компонента спектра рентґенолюмінесценції); б) з часовим вікном $\Delta t = 10$ мкс і часовою затримкою $\delta t = 150$ нс щодо початку збуджувального імпульсу (надалі — повільна компонента спектра рентґенолюмінесценції).

III. РЕЗУЛЬТАТИ ЕКСПЕРИМЕНТУ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

Спектри фотолюмінесценції кристалів CsBr:PbX_2 ($X =$ F, Cl, Br, I) ($C_{\mathrm{Pb}X_2} = 1$ мол.%), збуджені в ділянці прозорости матриці CsBr ($E \leq 6.2$ еВ), зображено на рис. 1(а–г). Для ідентифікації смуг випромінювання свинцевовмісних нанокристалів на рис. 1(д, е) наведено також СЛ і СЗЛ кристалів $CsPbBr_3$ та Cs_4PbBr_6. Можна зауважити, що спектри люмінесценції кристалів CsBr:PbX_2 ($X =$ F, Cl, Br, I) ($C_{\mathrm{Pb}X_2} = 1$ мол.%) (рис. 1а–г) у спектральній ділянці $\lambda = 505 \div 540$ нм являють собою вузькі смуги або вузькі пічки на фоні широких смуг, які за своїм спектральним положенням і півшириною ΔH близькі до параметрів смуги випромінювання вільного екситона монокристала $CsPbBr_3$ [7, 9, 12] (рис. 1д). Це дає певну підставу вважати, що в процесі тривалого високотемпературного відпалу в кристалах CsBr:PbX_2 ($X =$ F, Cl, Br, I) ($C_{\mathrm{Pb}X_2} = 1$ мол.%) утворюються нанокристали типу $CsPbBr_3$. Наявність аніонів F^-, Cl^-, Br^- і I^- впливає на утворення нанокристалів $CsPbBr_3$ з різною ефективністю, як це видно з чіткости прояву смуги екситонної люмінесценції нанокристала $CsPbBr_3$ у випадку активатора PbX_2 з різним аніоном.

СЗЛ нанокристалів $CsPbBr_3$ порівняно з СЗЛ монокристала $CsPbBr_3$ у спектральній ділянці 310÷330 нм характеризуються провалом. Це пояснюється тим, що в цьому спектральному діяпазоні ефективніше збуджуються нанокристали Cs_4PbBr_6 (див. рис. 1е). СЗЛ монокристала й нанокристала Cs_4PbBr_6 збігаються і мають характерну вузьку дублетну смугу в ділянці 300–320 нм.

Смуга випромінювання з $\lambda_{\max} = 375$ нм (для кристалів CsBr:PbX_2 ($X =$ Cl, Br) ($C_{\mathrm{Pb}X_2} = 1$ мол.%)) збігається зі спектральним положенням і півшириною смуги випромінювання автолокалізованого екситона (АЛЕ) кристала Cs_4PbBr_6 [4, 13]. Отже, тривалий високотемпературний відпал кристалів CsBr:PbX_2 ($X =$ Cl, Br) ($C_{\mathrm{Pb}X_2} = 1$ мол.%) приводить до утворення нанокристалів Cs_4PbBr_6.

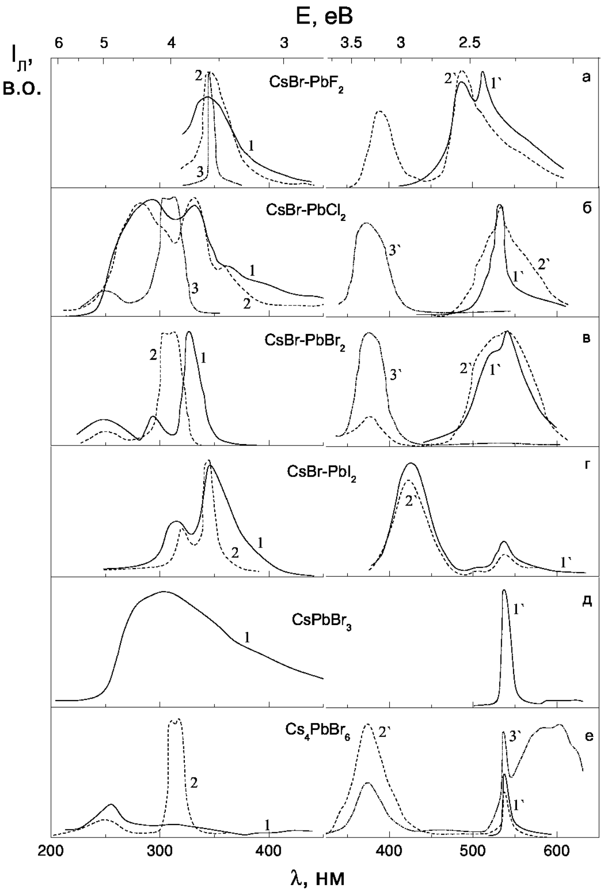

Рис. 1. Спектри збудження люмінесценції кристалів CsBr−1 мол.% PbX_2 ($X =$F, Cl, Br, I), $CsPbBr_3$, Cs_4PbBr_6 при $T = 77$ K. CsBr — 1 мол.% PbF_2 (а): $\lambda_{\text{випр}} = 530$ нм (1); $\lambda_{\text{випр}} = 505$ нм (2); $\lambda_{\text{випр}} = 395$ нм (3); CsBr — 1 мол.% $PbCl_2$ (б): $\lambda_{\text{випр}} = 535$ нм (1); $\lambda_{\text{випр}} = 520$ нм (2); $\lambda_{\text{випр}} = 375$ нм (3); CsBr — 1 мол.% $PbBr_2$ (в): $\lambda_{\text{випр}} = 555$ нм (1); $\lambda_{\text{випр}} = 375$ нм (2); CsBr — 1 мол.% PbI_2 (г): $\lambda_{\text{випр}} = 535$ нм (1); $\lambda_{\text{випр}} = 425$ нм (2); $CsPbBr_3$ (д) $\lambda_{\text{випр}} = 535$ нм; Cs_4PbBr_6 (е): $\lambda_{\text{випр}} = 535$ нм (1); $\lambda_{\text{випр}} = 375$ нм (2). Спектри люмінесценції кристалів CsBr — 1 мол.% PbX_2 ($X =$F, Cl, Br, I), $CsPbBr_3$, Cs_4PbBr_6 при $T = 77$ K. CsBr — 1 мол.% PbF_2 (а): $\lambda_{\text{зб}} = 340$ нм ($1'$); $\lambda_{\text{зб}} = 330$ нм ($2'$); CsBr — 1 мол.% $PbCl_2$ (б): $\lambda_{\text{зб}} = 350$ нм ($1'$); $\lambda_{\text{зб}} = 338$ нм ($2'$); $\lambda_{\text{зб}} = 308$ нм ($3'$); CsBr — 1 мол.% $PbBr_2$ (в): $\lambda_{\text{зб}} = 338$ нм ($1'$); $\lambda_{\text{зб}} = 326$ нм ($2'$); $\lambda_{\text{зб}} = 310$ нм ($3'$); CsBr — 1 мол.% PbI_2 (г): $\lambda_{\text{зб}} = 338$ нм ($1'$); $\lambda_{\text{зб}} = 320$ нм ($2'$); $CsPbBr_3$ (д): $\lambda_{\text{зб}} = 300$ нм ($1'$); Cs_4PbBr_6 (е): $\lambda_{\text{зб}} = 420$ нм ($1'$); $\lambda_{\text{зб}} = 310$ нм ($2'$); $\lambda_{\text{зб}} = 263$ нм ($3'$).

При активуванні матриці CsBr 1 мол.% PbF_2 або PbI_2 в нанокристалах типу Cs_4PbBr_6 суттєво змінюється спектральне положення їхньої смуги люмінесценції, зсуваючись у довгохвильову ділянку. Ці обставини вказують на можливість утворення нанокристалів складнішого типу: $Cs_4PbBr_{6-x}F_x$, $Cs_4PbBr_{6-x}I_x$, Cs_4PbF_6, Cs_4PbI_6. Зокрема, утворення сполуки Cs_4PbI_6 і її люмінесцентні параметри досліджені в [4, 14]. Найхарактерніша дублетна смуга в СЗЛ цих нанокристалів також зсувається в довгохвильову ділянку щодо аналогічної структури моно- та нанокристалів Cs_4PbBr_6 (див. рис. 1а, б, г).

Таким чином, у кристалах CsBr з 1 мол.% PbX_2 ($X =$ F, Cl, Br, I), відпалених при однаковому температурному режимі, можливе утворення нанокристалів типу $CsPbBr_3$ і Cs_4PbBr_6, $Cs_4PbBr_{6-x}F_x$, $Cs_4PbBr_{6-x}I_x$ або Cs_4PbF_6, Cs_4PbI_6 відбувається з різною ефективністю. Вузькосмугова люмінесценція нанокристалів типу $CsPbBr_3$ при цьому зміщується в короткохвильовий бік на величину $\Delta E \approx 140$ меВ, 100 меВ, 75 меВ і 0 меВ (кристал CsBr — 1 мол.% PbF_2, CsBr — 1 мол.% $PbCl_2$ і CsBr — 1 мол.% $PbBr_2$, CsBr — 1 мол.% PbI_2 відповідно) стосовно спектрального положення смуги випромінювання вільного екситона монокристала $CsPbBr_3$. Для кристала CsBr — 1 мол.% $PbBr_2$ або PbI_2 півширина смуги випромінювання нанокристалів типу $CsPbBr_3$ суттєво зростає в порівнянні з величиною $\Delta H = 0.025$ еВ, характерною для смуги випромінювання вільного екситона монокристала $CsPbBr_3$ [7, 9].

Процес утворення Pb-вмісних аґреґатів у кристалі $CsBr^-Pb$ підтверджується також при дослідженні температурної залежности електропровідности. При температурі ≥180°C спостерігається злам у лінійній залежності $\sigma = \sigma(T)$ (на відміну від неактивованих кристалів CsBr), що пов'язується з процесом аґреґатування йонів Pb^{2+}[15]. Аґреґатоутворення підтверджується також при дослідженні діелектричних утрат у кристалі $CsBr^-Pb$ [16].

Спектральне положення смуги люмінесценції нанокристалів типу $CsPbBr_3$, як і будь-якого іншого нанокристала, є результатом конкурентної дії принаймні двох явищ: квантоворозмірного ефекту та гідростатичного тиску [17]. При реалізації квантоворозмірного ефекту смуга власної люмінесценції нанокристала зсувається в короткохвильовий бік щодо смуги випромінювання монокристала $CsPbBr_3$ на величину ΔE, що зв'язана з радіусом нанокристала R_{QD} співвідношенням [18]:

$$\Delta E = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2\mu R_{\mathrm{QD}}^2}, \tag{1}$$

де μ — зведена маса екситона. Для $CsPbBr_3$ $\mu = 0.52\ m_0$ [7] (m_0 — маса вільного електрона).

Явище гідростатичного тиску виникає внаслідок того, що нанокристали $CsPbBr_3$ з постійною ґратки $a_{\mathrm{CsPbBr_3}}$=5.87 Å утворюються в матриці CsBr з меншою постійною ґратки a_{CsBr}=4.29 Å [19, 20]. У такому разі постійна елементарної ґратки нанокристалів зменшується, а екситонний пік відбивання і спектр власної люмінесценції нанокристалів $CsPbBr_3$ зсуваються в довгохвильовий бік, що не є характерним для інших кристалів. Наявність такого аномального зсуву особливо добре проявляється при дослідженні температурної залежности спектрального положення екситонного піку відбивання й резонансної екситонної люмінесценції монокристала $CsPbBr_3$. Так, при пониженні температури, коли постійні ґратки зменшуються, екситонний пік відбивання і смуга екситонної люмінесценції монокристала $CsPbBr_3$ зсуваються в бік менших енерґій [7].

Таким чином, для нанокристалів $CsPbBr_3$, дисперґованих у матриці CsBr, явище гідростатичного тиску деякою мірою нівелює прояв квантоворозмірного ефекту, тобто зменшує величину короткохвильового зсуву ΔE смуги люмінесценції вільного екситона нанокристалів типу $CsPbBr_3$ щодо смуги, характерної для монокристала $CsPbBr_3$. У праці [6] показано, що спектр випромінювання великих нанокристалів може бути навіть дещо зсунутий у довгохвильовий бік стосовно спектра власної люмінесценції монокристала $CsPbBr_3$.

У нашому випадку радіус нанокристалів $CsPbBr_3$, визначений за формулою (1), дає такі величини: $R_{\mathrm{QD}} = 2.3$ нм (для кристалів CsBr — 1 мол.% PbX_2 ($X =$ F, Cl) та $R_{\mathrm{QD}} = 3.2$ нм (для кристалів CsBr — 1 мол.% PbX_2 ($X =$ Br, I))).

На підставі різних значень R_{QD} можна припустити, що процес утворення нанокристалів типу $CsPbBr_3$ відбувається повільніше для кристалів CsBr — 1 мол.% PbX_2 ($X =$ F, Cl), ніж для CsBr — 1 мол.% PbX_2 ($X =$ Br, I). Це не узгоджується з висновками, зробленими в [10, 11], а саме: зменшення йонного радіуса галоїду домішки PbX_2 поліпшує аґреґатоутворення (йонний радіус у ряді I^-, Br^-, Cl^-, F^- зменшується: $r = 2.20$; 1.96; 1.81; 1.33 A для йонів I^-, Br^-, Cl^-, F^- відповідно [20]). Тобто найсприятливіші умови мали б реалізуватися в кристалі CsBr — 1 мол.% PbF_2, однак спостерігається протилежне. Логічніше допустити, що для кристалів CsBr — 1 мол.% PbX_2 ($X =$ F, Cl) при наявності аніонів F^- або Cl^- меншого радіуса, ніж Br^-, утворюються пустоти в матриці CsBr, що зменшує вплив гідростатичного тиску матриці на нанокристали $CsPbBr_3$. Тобто пустоти, які утворюються при входженні аніонів F^- або Cl^- у матрицю CsBr, можуть відігравати роль своєрідних амортизаторів гідростатичного тиску матриці на нанокристали.

При імпульсному рентґенівському збудженні кристалів CsBr:PbX_2 ($X =$ F, Cl, Br, I) люмінесценція нанокристалів $CsPbBr_3$ відсутня (рис. 2а–г). Це вказує на неефективність рекомбінації електрон-діркових пар з нанокристалами $CsPbBr_3$ та відсутність переносу енерґії від синґлетних і триплетних екситонів матриці CsBr з $\lambda_{\max} = 270$ і 348 нм до нанокристалів. Натомість наявна незначна за інтенсивністю широкосмугова люмінесценція у спектральній ділянці 500÷570 нм із часом загасання ≈10 мкс, яка може бути ідентифікована як люмінесценція локалізованих екситонів нанокристалів типу $CsPbBr_3$. На це вказують також результати спектрально-люмінесцентних і люмінесцентно-кінетичних досліджень кристалів CsPb–Br різного походження [21].

Довгохвильове плече в ділянці 375 нм смуги випромінювання матриці CsBr з $\lambda_{\max} = 348$ нм (рис. 2а–е) із часом загасання 8.6 нс (швидка компонента рентґенолюмінесценції нанокристалів типу Cs_4PbBr_6 (у кристалах CsBr — 1 мол.% $PbCl_2$ або $PbBr_2$)) може бути трактована як люмінесценція нанокристалів типу

Cs_4PbBr_6. Причиною появи швидкої компоненти рентґенолюмінесценції нанокристалів типу Cs_4PbBr_6 є певне накладання смуги люмінесценції, синґлетних екситонів з $\lambda_{max} = 270$; нм матриці CsBr [22] на смугу спектра збудження нанокристала Cs_4PbBr_6 у спектральній ділянці 260 нм, що приводить до перепоглинання матричного свічення нанокристалами Cs_4PbBr_6. Відсутність такого накладання в кристалах CsBr — 1 мол.% PbF_2 або PbI_2, а відтак і вказаного перепоглинання випромінювання синґлетних екситонів, може бути причиною відсутности швидкої компоненти рентґенолюмінесценції нанокристалів Cs_4PbBr_6 у цих кристалах.

У спектрі швидкої компоненти рентґенолюмінесценції кристала Cs_4PbBr_6 наявна також смуга люмінесценції вільного екситона кристала $CsPbBr_3$, що є наслідком рекристалізації кристала Cs_4PbBr_6 із частковим розпадом на складові CsBr і $CsPbBr_3$ [4] (див. рис. 2е, є). Можливо, тому й повільна компонента рентґенолюмінесценції кристалів типу Cs_4PbBr_6 за спектральним положенням ідентична зі смугою люмінесценції АЛЕ матриці CsBr (рис. 2е).

IV. ВИСНОВКИ

1. Активування матриці CsBr — 1 мол.% PbX_2 ($X =$ F, Cl, Br, I) і високотемпературний (T = 200°C) відпал протягом 100 год. свіжовирощених кристалів CsBr:PbX_2 ($X =$ F, Cl, Br, I) приводить до аґреґатизації Pb^{2+}-центрів з утворенням нанокристалів $CsPbBr_3$ та Cs_4PbBr_6; $Cs_4PbBr_{6-x}F_x$, $Cs_4PbBr_{6-x}I_x$ або Cs_4PbF_6, Cs_4PbI_6,і $CsPbBr_3$, уведених у матрицю CsBr.

2. Зміна активатора PbX_2 ($X =$ F, Cl) $\rightarrow$ $PbBr_2$ або PbI_2 приводить до суттєвого зменшення короткохвильового зсуву ΔE смуг випромінювання нанокристалів $CsPbBr_3$ щодо смуги випромінювання монокристала $CsPbBr_3$. Таке явище пояснюється збільшенням величини гідростатичного тиску, якого зазнають нанокристали $CsPbBr_3$ з боку матриці CsBr.

3. При імпульсному рентґенівському збудженні випромінювальна релаксація високоенерґетичних електрон-діркових пар кристала CsBr — 1 мол.% $PbCl_2$ або $PbBr_2$ відбувається шляхом випромінювального розпаду синґлетних і триплетних автолокалізованих екситонів матриці CsBr та нанокристалів Cs_4PbBr_6. Люмінесценція вільних екситонів нанокристалів $CsPbBr_3$ не збуджується електрон-дірковими парами, відсутній перенос енерґії від аніонних екситонів матриці до нанокристалів цього типу.

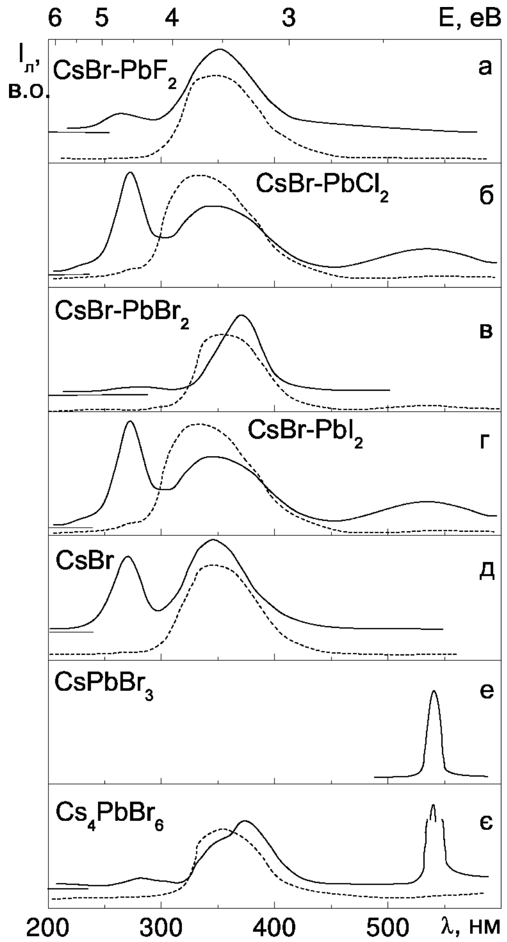

Рис. 2. Швидка (суцільна лінія) та повільна (штрихова лінія) компоненти в спектрах рентґенолюмінесценції кристалів CsBr — 1 мол.% PbX_2 ($X =$ F, Cl, Br, I), CsBr, $CsPbBr_3$, Cs_4PbBr_6 при $T = 77$ K. Умови реєстрації вказано в методиці експерименту.

V. ПОДЯКИ

Автори висловлюють подяку проф. Волошоновському А. С. за сприяння в проведенні експериментів і плідну дискусію.

[1] M. Nikl, K. Nitsch, K. Polak *et al.*, Phys. Rev. B **51**, 5192 (1995).

[2] 2. R. Aceves, M. Barbosa Flores, P. Fabeni, *et al., Proc. Int. Conf. on Inorganic Scintillators and Their Applications*, edited by P. Dorenbos and C. W. E. Van Eijk, (Delft University Press, Delft, The Netherlands, 1996), p. 445.

[3] A. Voloshinovskii, S. Myagkota, M. Mikhailik, *International Conf. on Inorganic Scintilators and their Application, SCINT 97,* (Shanghai Institute of Ceramics, China 1997), p. 40.

[4] С. Мягкота, Опт. спектроскоп. **87**, 311 (1999).

[5] M. Nikl, K. Nitsch, K. Polak *et al.*, J. Lumin. **72–74**, 377 (1997).

[6] M. Nikl, K. Nitsch, E. Mihokova *et al.*, Physica E **4**, 323 (1999).
[7] И. Пашук, М. Пидзырайло, М. Мацко, Физ. тверд. тела **23**, 2162 (1981).
[8] M. Nikl, E. Mihokova, K. Nitsch *et al.*, Chem. Phys. Lett. **220**, 14 (1994).
[9] K. Nitsch, V. Hamplova, M. Nikl *et. al.*, Chem. Phys. Lett. **268**, 518 (1996).
[10] С. Мягкота, А. Глосковский., В. Габа *и др.*, Журн. прикл. спектроскоп. **6**, 480 (2000).
[11] A. Voloshinovskii, S. Myagkota, A. Gloskovsky *et al.*, Functional materials **7**, 774 (2000).
[12] А. Волошиновський, В. Михайлик, С. Мягкота *и др.*, Укр. физ. журн. **38**, 1012 (1993).
[13] V. Babin, P. Fabeni, E. Mihokova *et al.*, Phys. Status Solidi B **219**, 205 (2000).
[14] А. Волошиновський, С. Мягкота, А. Глосковський, Журн. фіз. досл. **4**, 335 (2000).
[15] S. Radhakrishna, K. Pande, Phys. Rev. B **7**, 424 (1973).
[16] H. Asada, J. Phys. Soc. Jpn. **59**, 2528 (1990).
[17] Н. Кулиш, В. Кунец, М. Лисица. Физ тверд. тела **39**, 1865 (1997)
[18] Ал. Эфрос, А. Эфрос, Физ. техн. полупр. **16**, 1209 (1982).
[19] К. Александров, А. Анистратов, Б. Безносиков, Н. Федосеева, *Фазовые переходы в кристаллах галоидных соединений* ABX_3 (Наука, Новосибирск, 1981).
[20] И. Нараи-Сабо, *Неорганическая кристаллохимия* (Будапешт, 1969).
[21] R. Aceves, V. Babin, M. Barbosa Flores *et al.*, Phys. Status Solidi B **233**, 745 (2001).
[22] А. Волошиновский, Физ. тверд. тела **34**, 681 (1992).

SPECTRAL-LUMINESCENCE PROPERTIES OF Pb-BASED AGGREGATES DISPERSED IN THE CsBr MATRIX

S. V. Myagkota[1], A. V. Gloskovsky[2], I. V. Stefanskii[2], I. V. Garapyn[2], V. M. Gaba[3]
[1] *Lviv S. Gzhytskii Academy of Veterinary Medicine,*
50 Pekarska Str., Lviv, UA–79010, Ukraine
[2] *Ivan Franko National University of Lviv, Physics Faculty,*
8 Kyrylo i Mefodii Str., Lviv, UA–79005, Ukraine
[3] *National University "Lvivska Polytechnika",*
12 Bandery Str., Lviv, UA–79012, Ukraine

Spectral-luminescence properties of Pb-based aggregates, created under high temperature annealing of CsBr:PbX_2 ($X =$F, Cl, Br, I) ($C_{\mathrm{Pb}X_2}$ = 1 mol.%) crystals under photo- and X-ray excitation were studied. The formation of Cs_4PbBr_6 or $Cs_4PbBr_{6-x}F_x$, $Cs_4PbBr_{6-x}I_x$ and $CsPbBr_3$ nanocrystals dispersed in the CsBr matrix was registered. Being pulse X-ray excited, radiative relaxation of high-energy electron-hole pairs of CsBr — 1 mol.% $PbCl_2$ or $PbBr_2$ crystal is realized through radiative decay of self-trapped excitons of the CsBr matrix, Cs_4PbBr_6 nanocrystals and localized excitons of $CsPbBr_3$ nanocrystals.