

Люмінесценція наночастинок CsPbBr₃, вкраплених у KBr

М. П. Дендебера¹, Т. С. Малий¹, А. С. Пушак²,
Я. М. Чорнодольський¹, О. Т. Антоняк¹,
В. В. Вістовський¹, А. С. Волошиновський¹

¹ Львівський національний університет імені Івана Франка
вул. Кирила і Мефодія, 8, 79005 Львів, Україна
e-mail: mykola.dendebera@gmail.com

² Українська академія друкарства
вул. Під Голоском, 19, 79020 Львів, Україна

Синтезовано вкраплені наночастинки CsPbBr₃ різних розмірів у кристалах KBr та проведено їх люмінесцентно-кінетичні дослідження за кімнатної температури. Різні розміри наночастинок CsPbBr₃ контролювались зміною концентрації CsBr та PbBr₂ при вирощуванні кристалів. Квантово-розмірний ефект, який приводив до зміщення максимуму екситонної люмінесценції CsPbBr₃ в сторону менших довжин хвиль, використано для оцінки середнього розміру ансамблю наночастинок, що змінювався від 7 нм для 0,05 мол.% до 20 нм для 1 мол.%. Зменшення часової константи загасання люмінесценції при зменшенні розмірів наночастинок може бути пояснена впливом процесів перенесення енергії між наночастинками, а також зростанням обмінної взаємодії при зменшенні їх розмірів.

Ключові слова: наночастинки CsPbBr₃, перовськіт CsPbBr₃, квантово-розмірний ефект, екситон, люмінесценція.

1. Вступ

Синтез колоїдних розчинів наночастинок перовськітів ABX₃ (A=Cs, MA, FA; B=Pb; X=Cl, Br, I) дозволив продемонструвати унікальність їх властивостей та цілу низку потенціальних застосувань. Один із підходів до отримання наночастинок у колоїдних розчинах – так званий метод гарячого синтезу [1,2]. У цьому методі синтез відбувається в результаті взаємодії прекурсорів за температур 120–180 °C. Інша частина робіт щодо синтезу наночастинок ґрунтується на їх отриманні за кімнатної температури на основі взаємодії прекурсорів попередньо розчинених в органічних розчинниках [3,4]. Насамперед використання наночастинок отриманих у колоїдному

розчині вимагає їх стабілізації та захисту від впливу навколишнього середовища. Одним з способів такого захисту є поміщення наночастинок у полімерну матрицю [5].

Інший підхід до отримання наночастинок – це безпосередній синтез наночастинок у матриці (кристалах, стеклах, полімерах) [5,6]. Прикладом таких підходів є чи не один з перших випадків отримання наночастинок перовскітів у кристалі $CsCl$ активованого $PbCl_2$ (0.01 мол.%) [7] у процесі росту кристала і подальшого відпалу з утворенням наночастинок $CsPbCl_3$. Цей же підхід використаний для синтезу наночастинок $CsPbBr_3$ у кристалі $CsBr$ [8,9]. Успішними також були спроби отримання перовскітів у матриці $RbCl$ [10]. Зразки $RbCl$ з вкрапленими $CsPbCl_3$ є зручніші порівняно з $CsCl-CsPbCl_3$, оскільки дають змогу виготовити зразки для дослідження сколювання, а не розбитими з подальшим поліруванням як це є для $CsCl$.

У цій роботі ми представляємо результати дослідження залежності розмірів вкраплених частинок $CsPbBr_3$ у матриці KBr залежно від концентрації домішок $CsBr$ та $PbBr_2$. Наночастинки $CsPbBr_3$, отримані таким способом, дозволять уникнути взаємодії між електронними збудженнями та поверхневими дефектами, зокрема залишками органічних сполук, що властиві для колоїдних методів синтезу наночастинок.

2. Методика експерименту

Для отримання кристалічних зразків сухий порошок калію броміду (KBr) змішували з солями п्लумбуму (Pb) броміду ($PbBr_2$) та цезію броміду ($CsBr$) у необхідних співвідношеннях. Розрахунок кількості солей проводили із забезпеченням еквімолярного співвідношення між $CsBr$ та $PbBr_2$, та відповідно до молярного співвідношення до KBr . Отримані зразки мали вміст домішок ($CsBr$ та $PbBr_2$) 0,05, 0,075, 0,2 0,5 1 та 2 мол.% у матриці KBr . Вирощування кристалу відбувалося методом Стокбаргера.

Спектри люмінесценції вимірювалися з використанням монохроматора МДР-12 (ЛОМО) зі спектральною шириною щілини 0.5 нм. Інтенсивність люмінесценції та кінетику загасання люмінесценції вимірювали фотопомножувачем НАМАМАТСУ Н9305-04 методом статистичного корельованого ліку одиничних фотонів з інструментальним часовим відгуком установки біля 0.4 нс.

Розміри включень оцінювалися за величиною енергетичного зміщення ΔE внаслідок квантово-розмірного ефекту, використавши залежність положення максимуму люмінесценції від розмірів вкраплень a [11,12]:

$$\Delta E = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2\mu^2 a^2}$$

,

де μ – ефективна маса екситона, \hbar – зведена стала Планка.

Оцінка розмірів вкраплень проводилася без врахування тиску зі сторони матриці на енергетичні рівні електронів у вкрапленнях $CsPbBr_3$. Очікується, що гідростатичний тиск матриці частково компенсує спектральний зсув від квантово-розмірного ефекту, зсуваючи спектр у довгохвильову сторону.

3. Результати та обговорення

Спектри випромінювання вкраплень CsPbBr_3 в KBr представлені на рис. 1. Максимуми смуг випромінювання розташовані в діапазоні 480–525 нм залежно від концентрації CsPbBr_3 (0,05–2 мол.%). Зі зростанням концентрації смуги зміщуються в довгохвильову сторону. Інтенсивність випромінювання частинок значно перевищує інтенсивність люмінесценції монокристалу, що дає підставу вважати, що вкраплення мають нанометрові розміри. У такому випадку можна вважати, що півширина смуг випромінювання наночастинок відображає розподіл наночастинок за розмірами.

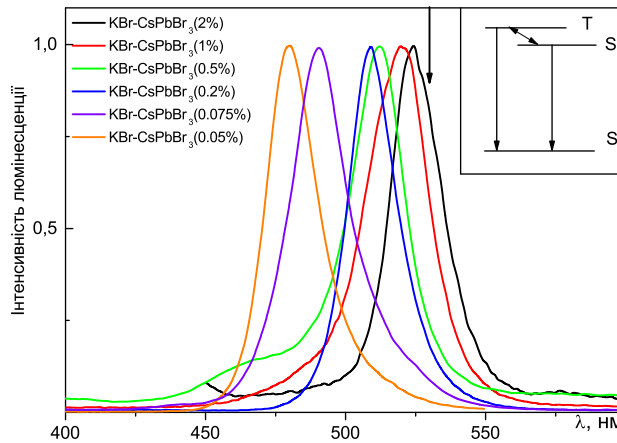


Рис. 1: Спектри люмінесценції зразків KBr-CsPbBr_3 з різною концентрацією домішки (CsPbBr_3) за кімнатної температури. Стрілка вказує положення максимуму люмінесценції монокристалу CsPbBr_3 . На вставці представлена трьохрівнева модель екситона, де S – синглетний стан, T – триплетний стан.

Для колоїдних наночастинок зі середніми розмірами 12 нм спектр люмінесценції має максимум при 516 нм та півширину 0.08 eV, тоді як для наночастинок з середнім розміром близько 6 нм максимум люмінесценції знаходиться в околі 493 нм і має півширину 0.12 eV [13].

Для інтерпретації природи смуги випромінювання наночастинок треба звернутися до моделі екситона (рис. 1. вставка), що враховують обмінну взаємодію та існування триплетних та синглетних екситонів [14–17]. У рамках цієї моделі за низької температури відбувається випромінювання зі синглетних станів із константою загасання близько 0.2 нс [16]. При зростанні температури внаслідок температурно активованих переходів зі синглетних у триплетні стани визначальною стає люмінесценція триплетних екситонів з часами загасання в наносекундному діапазоні. Величина обмінної взаємодії впливає на значення констант загасання триплетного екситона через величину бар'єра для температурно активованих переходів. Оскільки обмінна взаємодія визначається взаємним перекриттям електронних орбіталей, то зі зменшенням розмірів наночастинок зростає перекриття хвильових функцій, що приводить до зростання величини обмінної взаємодії, та відповідно зменшення

часових констант випромінювання. Збільшення обмінної взаємодії, потенціального бар'єру між синглетним та триплетними станами скорочуватиме часові константи екситонної люмінесценції.

В іншій моделі екситона враховується існування прямих та непрямих екситонів. Прямі екситони виникають у точці R зони Брілюєна з енергією випромінювання майже резонансною до смуги поглинання екситонів зі стоковим зсувом 9 меВ [16]. Непрямі екситони відповідають переходам із енергетичних мінімумів, що зміщені в k -просторі відносно точки R [18] в результаті прояву ефекту Рашби. Для ансамблю наночастинок, а надто за кімнатної температури, смуги прямих та непрямих екситонів перекриваються і аналіз їх температурних залежностей можливий при використанні даних спектрального положення високоенергетичного та низькоенергетичного країв спектру випромінювання [19]. На півширину смуг люмінесценції впливає не тільки дисперсія розмірів частинок в ансамблі але й перекриття смуг випромінювання прямих та непрямих екситонів.

Зменшення часових констант кінетики загасання люмінесценції в межах смуги випромінювання (рис. 2) може бути пояснене безвипромінювальним перенесенням енергії екситонів від наночастинок менших розмірів до сусідніх наночастинок більших розмірів.

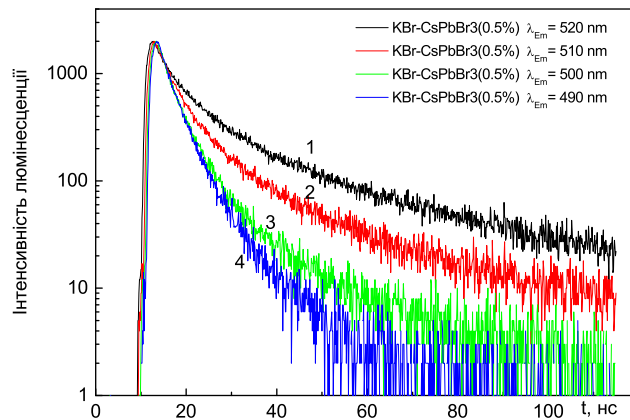


Рис. 2: Криві кінетики загасання люмінесценції для зразка $KBr-CsPbBr_3(0.5 \text{ мол}\%)$, отримані для випромінювання з довжиною хвилі (λ_{Em}) 520 (1), 510 (2), 500 (3) та 490 нм (4).

Відмінність кінетики загасання для різних смуг випромінювання (рис. 3), що відповідають наночастинок з певним середнім розміром швидше зумовлено зростанням обмінної взаємодії зі суттєвим зменшенням розмірів наночастинок.

На рис. 4 представлена залежність розміру наночастинок від концентрації $CsPbBr_3$ у матриці. Знайдені нами співвідношення між розмірами (положенням максимуму смуги випромінювання) та концентрацією домішок узгоджуються зі співвідношенням, знайденим для $CsPbBr_3$, осаджених на поверхні мікрочастинок KBr [20]. Для концентрацій 2 та 1 мол.% положення піку відповідає розмірам 15-20 нм, для концентрацій 0.075 та 0.05 мол.% — 5-7 нм, що є близьким до розрахованих на-

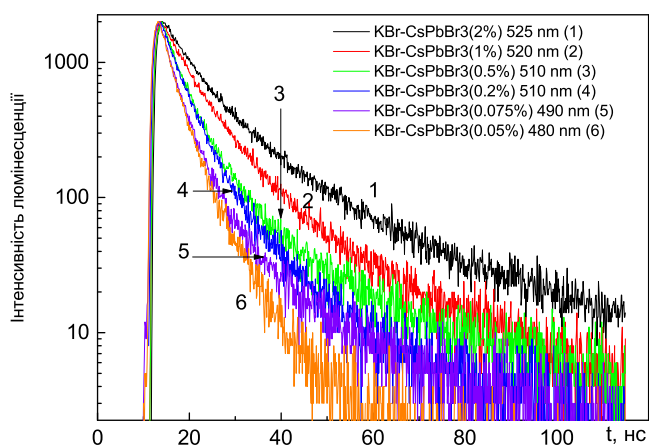


Рис. 3: Криві загасання люмінесценції наночастинок у зразках KBr за різної концентрації CsPbBr₃, для максимумів смуг випромінювання ($\lambda(1)=525$ нм, $\lambda(2)=520$ нм, $\lambda(3)=510$ нм, $\lambda(4)=510$ нм, $\lambda(5)=490$ нм, $\lambda(6)=480$ нм).

ми результатів (рис. 4). Для концентрацій більше 1 мол. % збільшується імовірність утворення мікрокристалічних вкраплень, що можуть не проявляти значного впливу на люмінесцентні властивості за кімнатної температури.

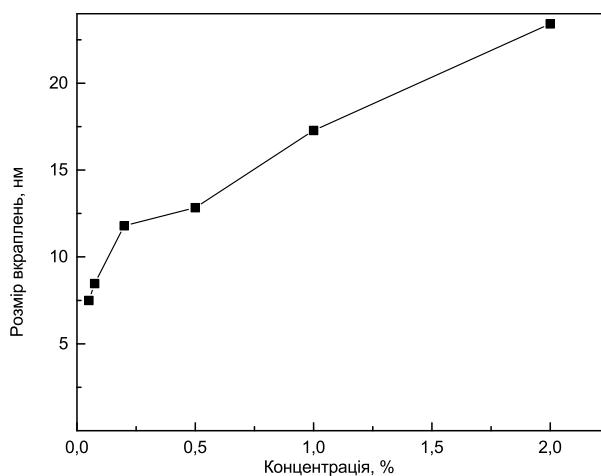


Рис. 4: Залежність розмірів вкраплень, визначених за зміщенням смуги люмінесценції, від концентрації домішки CsPbBr₃ в матриці KBr.

Можна запропонувати механізм утворення наночастинок CsPbBr₃ у матриці KBr. У розплаві відбувається рівноважний розподіл домішкових іонів Cs та Pb, структури CsPbBr₃ водночас не утворюються, оскільки температура плавлення CsPbBr₃ (567 °C) є меншою ніж температура плавлення KBr (734 °C).

Під час охолодження, в процесі кристалізації, утворюються умови для стабілізації фази CsPbBr_3 в матриці. Цей процес утворення фази CsPbBr_3 можна додатково стимулювати довготривалим відпалом кристала $\text{KBr}:\text{CsPbBr}_3$ за температури 200°C . За цієї температури ще відбуваються процеси дифузії іонів Cs^+ та Pb^{2+} , що стимулює утворення структури CsPbBr_3 . Температура та тривалість відпалу – це додаткові чинники для впливу на розміри вкраплень CsPbBr_3 в KBr .

Висновки

У процесі росту кристалів KBr з домішками CsBr та PbBr_2 у результаті дифузії катіонів Cs^+ та Pb^{2+} утворюються нано- та мікрочастинки CsPbBr_3 . За концентрації менше 1 мол. % переважною фазою є наночастинки CsPbBr_3 для більших концентрацій значно зростає імовірність утворення мікрочастин CsPbBr_3 . За концентрацій 0,05 – 1 мол. % CsPbBr_3 розміри наночастинок лежать в діапазоні 7–20 нм, оцінка розмірів наночастинок проводилася за положенням максимуму спектру люмінесценції CsPbBr_3 .

Спектр люмінесценції наночастинок CsPbBr_3 із певним середнім розміром формується ансамблем наночастинок. Форма спектра відтворює певною мірою розподіл наночастинок за розмірами. Зміна кінетики загасання екситонної люмінесценції від розміру наночастинок зумовлена впливом процесів перенесення енергії між наночастинами та зростання обмінної взаємодії при зменшенні їх розмірів.

-
1. Protesescu L. Nanocrystals of Cesium Lead Halide Perovskites (CsPbX_3 , $X = \text{Cl}$, Br , and I): Novel Optoelectronic Materials Showing Bright Emission with Wide Color Gamut / Protesescu L., Yakunin S., Bodnarchuk M. I., Krieg F., Caputo R., Hendon C. H., Yang R. X., Walsh A., Kovalenko M. V. // *Nano Lett.* – 2015. – Vol. 15. – P. 3692–3696. Doi:0.1021/nl5048779.
 2. Kovalenko M. V. Properties and potential optoelectronic applications of lead halide perovskite nanocrystals / Kovalenko M. V., Protesescu L., Bodnarchuk M. I. // *Science* – 2017. – Vol. 358 P. 2435–2445 Doi:10.1126/science.aam7093.
 3. Li X., CsPbX_3 Quantum Dots for Lighting and Displays: Room-Temperature Synthesis, Photoluminescence Superiorities, Underlying Origins and White Light-Emitting Diodes / Li X., Wu Y., Zhang S., Cai B., Gu Y., Song J., Zeng H. // *Adv. Funct. Mater.* – 2016. – Vol. 26 P. 2435–2445 Doi:10.1002/adfm.201600109.
 4. Levchuk I., Brightly Luminescent and Color-Tunable Formamidinium Lead Halide Perovskite FAPbX_3 ($X = \text{Cl}$, Br , I) Colloidal Nanocrystals / Levchuk I., Osvet A., Tang X., Brandl M., Perea J. D., Hoegl F., Matt G. J., Hock R., Batentschuk M., Brabec C. J. // *Nano Lett.* – 2017. – Vol. 17 P. 2765–2770, Doi:10.1021/acs.nanolett.6b04781.
 5. Demkiv T. M. Luminescence properties of CsPbBr_3 nanocrystals dispersed in a polymer matrix / Demkiv T. M., Myagkota S. V., Malyi T. S., Pushak A. S., Vistovsky V. V., Yakibchuk P. M., Shapoval O. V., Mitina N. E., Zai-chenko A. S., Voloshinovskii A. S. // *J. Lumin.* – 2018. – Vol. 198 P. 103–107, Doi:10.1016/j.jlumin.2018.02.021.

6. Li P. Luminescence enhancement of CsPbBr₃ quantum dot glasses induced by two unexpected methods: Mechanical and hydration crystallization / Li P., Xie W., Mao W., Tian Y., Huang F., Xu S., Zhang J. // *J. Mater. Chem. C*.– 2020.– Vol. 8 P. 473–480. Doi:10.1039/c9tc06075h.
7. Nikl M. Optical properties of the Pb²⁺ -based aggregated phase in a CsCl host crystal: Quantum-confinement effects / Nikl M., Nitsch K., Polak K., Pazzi G. P., Fabeni P., Citrin D. S., Gurioli M. // *Phys. Rev. B*.– 1995.– Vol. 51 P. 5192–5199. Doi:10.1103/PhysRevB.51.5192.
8. Aceves R. Spectroscopy of CsPbBr₃ quantum dots in CsBr:Pb crystals / Aceves R., Babin V., Flores M. B., Fabeni P., Maarros A., Nikl M., Nitsch K., Pazzi G. P., Salas R. P., Sildos I., Zazubovich N., Zazubovich S. // *J. Lumin.*– 2001.– Vol. 93 P. 27–41. Doi:10.1016/S0022-2313(01)00175-2.
9. Nikl M. Luminescence of CsPbBr₃-like quantum dots in CsBr single crystals / Nikl M., Nitsch K., Mihokova E., Polak K., Fabeni P., Pazzi G. P., Gurioli M., Santucci S., Phani R., Scacco A., Somma F. // *Phys. E Low-Dimensional Syst. Nanostructures*.– 1999.– Vol. 4 P. 323–331. Doi:10.1016/S1386-9477(99)00016-8.
10. Myagkota S. Luminescent kinetic characteristics of lead-containing aggregates dispersed in Rb_{1-x}Cs_xCl (x = 0.05-0.2) matrices / Myagkota S., Gloskovskii A., Gladyshevskii R., Voloshinovskii A., Rodnyi P. // *J. Phys. Condens. Matter*.– 2004.– Vol. 16 P. 483–490. Doi:10.1088/0953-8984/16/3/024.
11. Дендебера М. П. Вплив умов синтезу на люмінесцентно-кінетичні властивості колоїдних наночастинок CsPbBr₃ / Дендебера М. П., Чорнодольський Я. М., Жишківич А. В., Салапак В. М., Мітіна Н. Є., Гамерник Р. В., Вістовський В. В., Волошиновський А. С. // *Вісник Львівського Університету. Серія Фізична*. – 2019.– В. 56 Ст. 122–132. Doi:10.30970/vph.56.2019.122
12. Akkerman Q. A. Solution Synthesis Approach to Colloidal Cesium Lead Halide Perovskite Nanoplatelets with Monolayer-Level Thickness Control / Akkerman Q. A., Motti S. G., Srimath Kandada A. R., Mosconi E., D'Innocenzo V., Bertoni G., Marras S., Kamino B. A., Miranda L., De Angelis F., Petrozza A., Prato M., Manna L. // *J. Am. Chem. Soc.*– 2016.– Vol. 138 P. 1010–1016. Doi:10.1021/jacs.5b12124.
13. Yuan X. Temperature-dependent photoluminescence of inorganic perovskite nanocrystal films / Yuan X., Jing P., Li J., Wei M., Hua J., Zhao J., Tian L., Li J. // *RSC Adv.*– 2016.– Vol. 6 P. 78311–78316. Doi:10.1039/c6ra17008k.
14. Becker M. A. Bright triplet excitons in caesium lead halide perovskites / Becker M. A., Vaxenburg R., Nedelcu G., Sercel P. C., Shabaev A., Mehl M. J., Michopoulos J. G., Lambrakos S. G., Bernstein N., Lyons J. L., Stoferle T., Mahrt R. F., Kovalenko M. V., Norris D. J., Raino G., Efros A. L. // *Nature*.– 2018.– Vol. 553 P. 189–193. Doi:10.1038/nature25147.
15. Chen L. Composition-Dependent Energy Splitting between Bright and Dark Excitons in Lead Halide Perovskite Nanocrystals / Chen L., Li B., Zhang C., Huang X., Wang X., Xiao M. // *Nano Lett.*– 2018.– Vol. 18 P. 2074–2080. Doi:10.1021/acs.nanolett.8b00184
16. Dendebera M. Time resolved luminescence spectroscopy of CsPbBr₃ single crystal / Dendebera M., Chornodolsky Y., Gamernyk R., Antonyak O., Pashuk I., Myagkota S., Gnilitskyi I., Pankratov V., Vistovsky V., Mykhaylyk V.,

- Grinberg M., Voloshinovskii A. // *J. Lumin.*– 2020.– Vol. 225 P. 117346. Doi:10.1016/j.jlumin.2020.117346.
17. Wu B. Indirect tail states formation by thermal-induced polar fluctuations in halide perovskites / Wu B., Yuan H., Xu Q., Steele J. A., Giovanni D., Puech P., Fu J., Ng Y. F., Jamaludin N. F., Solanki A., Mhaisalkar S., Mathews N., Roeffaers M. B. J., Gratzel M., Hofkens J., Sum T. C. // *Nat. Commun.*– 2019.– Vol. 10 Doi:10.1038/s41467-019-08326-7.
18. Chen X. N-type Rashba spin splitting in a bilayer inorganic halide perovskite with external electric field / Chen X., Liu L., Shen D. // *J. Phys. Condens. Matter.*– 2018.– Vol. 30 Doi:10.1088/1361-648X/aac523.
19. Dendebera M. Temperature behavior of the near band edge luminescence in $CsPbBr_3$ single crystals, microcrystals and nanoparticles / Dendebera M., Malyi T., Zhyshkovych A., Chornodolskyi Ya., Pushak A., Gamernyk R., Antonyak O., Demkiv T., Vistovskyi V., Voloshinovskii A. // 11th International Conference on Luminescent Detectors and Transformers of Ionizing Radiation, – 12-17.09.2021, Bydgoszcz, Poland, TuP1-18
20. Dirin D. N. Microcarrier-Assisted Inorganic Shelling of Lead Halide Perovskite Nanocrystals / Dirin D. N., Benin B. M., Yakunin S., Krumeich F., Raino G., Frison R., Kovalenko M. V. // *CS Nano.*– 2019.– Vol. 13 P. 11642–11652 . Doi:10.1021/acsnano.9b05481.

References

1. L. Protesescu, S. Yakunin, M.I. Bodnarchuk, F. Krieg, R. Caputo, C.H. Hendon, R.X. Yang, A. Walsh, and M. V. Kovalenko, *Nano Lett.* **15**, 3692 (2015). Doi:10.1021/nl5048779.
2. M. V. Kovalenko, L. Protesescu, and M.I. Bodnarchuk, *Science*. **358**, 745 (2017). Doi:10.1126/science.aam7093.
3. X. Li, Y. Wu, S. Zhang, B. Cai, Y. Gu, J. Song, and H. Zeng, *Adv. Funct. Mater.* **26**, 2435 (2016). Doi:10.1002/adfm.201600109.
4. I. Levchuk, A. Osvet, X. Tang, M. Brandl, J.D. Perea, F. Hoegl, G.J. Matt, R. Hock, M. Batentschuk, and C.J. Brabec, *Nano Lett.* **17**, 2765 (2017). Doi:10.1021/acs.nanolett.6b04781.
5. T.M. Demkiv, S. V. Myagkota, T. Malyi, A.S. Pushak, V. V. Vistovskyi, P.M. Yaki-bchuk, O. V. Shapoval, N.E. Mitina, A.S. Zaichenko, and A.S. Voloshinovskii, *J. Lumin.* **198**, 103 (2018). Doi:10.1016/j.jlumin.2018.02.021.
6. P. Li, W. Xie, W. Mao, Y. Tian, F. Huang, S. Xu, and J. Zhang, *J. Mater. Chem. C* **8**, 473 (2020). Doi:10.1039/c9tc06075h.
7. M. Nikl, K. Nitsch, K. Polak, G.P. Pazzi, P. Fabeni, D.S. Citrin, and M. Gurioli, *Phys. Rev. B* **51**, 5192 (1995). Doi:10.1103/PhysRevB.51.5192.
8. R. Aceves, V. Babin, M.B. Flores, P. Fabeni, A. Maaroos, M. Nikl, K. Nitsch, G.P. Pazzi, R.P. Salas, I. Sildos, N. Zazubovich, and S. Zazubovich, *J. Lumin.* **93**, 27 (2001). Doi:10.1016/S0022-2313(01)00175-2.
9. M. Nikl, K. Nitsch, E. Mihokova, K. Polak, P. Fabeni, G.P. Pazzi, M. Gurioli, S. Santucci, R. Phani, A. Scacco, and F. Somma, *Phys. E Low-Dimensional Syst. Nanostructures* **4**, 323 (1999). Doi:10.1016/S1386-9477(99)00016-8.

10. S. Myagkota, A. Gloskovskii, R. Gladyshevskii, A. Voloshinovskii, and P. Rodnyi, *J. Phys. Condens. Matter* **16**, 483 (2004). Doi:10.1088/0953-8984/16/3/024.
11. M. P. Dendebera, Ya. M. Chornodolsky, A. V. Zhyshkovych, V. M. Salapak, N. E. Mitina, R. V. Gamernyk, V. V. Vistovsky, A. C. Voloshinovskii, *Visnyk of the Lviv University. Series Physics* **56** 122 (2019). Doi:10.30970/vph.56.2019.122.
12. Q.A. Akkerman, S.G. Motti, A.R. Srimath Kandada, E. Mosconi, V. D'Innocenzo, G. Bertoni, S. Marras, B.A. Kamino, L. Miranda, F. De Angelis, A. Petrozza, M. Prato, and L. Manna, *J. Am. Chem. Soc.* **138**, 1010 (2016). Doi:10.1021/jacs.5b12124.
13. X. Yuan, P. Jing, J. Li, M. Wei, J. Hua, J. Zhao, L. Tian, and J. Li, *RSC Adv.* **6**, 78311 (2016). Doi:10.1039/c6ra17008k.
14. M.A. Becker, R. Vaxenburg, G. Nedelcu, P.C. Sercel, A. Shabaev, M.J. Mehl, J.G. Michopoulos, S.G. Lambrakos, N. Bernstein, J.L. Lyons, T. Stoferle, R.F. Mahrt, M. V. Kovalenko, D.J. Norris, G. Raino, and A.L. Efros, *Nature* **553**, 189 (2018). Doi:10.1038/nature25147.
15. L. Chen, B. Li, C. Zhang, X. Huang, X. Wang, and M. Xiao, *Nano Lett.* **18**, 2074 (2018). Doi:10.1021/acs.nanolett.8b00184
16. M. Dendebera, Y. Chornodolsky, R. Gamernyk, O. Antonyak, I. Pashuk, S. Myagkota, I. Gnilitskyi, V. Pankratov, V. Vistovsky, V. Mykhaylyk, M. Grinberg, and A. Voloshinovskii, *J. Lumin.* **225**, 117346 (2020). Doi:10.1016/j.jlumin.2020.117346.
17. B. Wu, H. Yuan, Q. Xu, J.A. Steele, D. Giovanni, P. Puech, J. Fu, Y.F. Ng, N.F. Jamaludin, A. Solanki, S. Mhaisalkar, N. Mathews, M.B.J. Roeffaers, M. Gratzel, J. Hofkens, and T.C. Sum, *Nat. Commun.* **10**, (2019). Doi:10.1038/s41467-019-08326-7.
18. X. Chen, L. Liu, and D. Shen, *J. Phys. Condens. Matter* **30**, (2018). Doi:10.1088/1361-648X/aac523.
19. M. Dendebera, T. Malyi, A. Zhyshkovych, Ya. Chornodolsky, A. Pushak, R. Gamernyk, O. Antonyak, T. Demkiv, V. Vistovsky, A. Voloshinovskii, "11th International Conference on Luminescent Detectors and Transformers of Ionizing Radiation" in Bydgoszcz, Poland, 2021, p. TuP1-18
20. D.N. Dirin, B.M. Benin, S. Yakunin, F. Krumeich, G. Raino, R. Frison, and M. V. Kovalenko, *ACS Nano* **13**, 11642 (2019). Doi:10.1021/acsnano.9b05481.

Статтю отримано: 08.12.2021
Прийнято до друку: 21.12.2021

Luminescence of CsPbBr_3 nanoparticles embedded in KBr

M. P. Dendebera¹, T. C. Malyi¹, A. C. Pushak²,
Ya. M. Chornodolskyi¹, O. T. Antonyak¹,
V. V. Vistovskyi¹, A. S. Voloshinovskii¹

¹ *Ivan Franko National University of Lviv
Kyrylo and Mefodiy St., 8, 79005 Lviv, Ukraine
e-mail: mykola.dendebera@gmail.com*

² *Ukrainian Academy of Printing
Pid Goloskom Street, 19, 79020 Lviv, Ukraine*

CsPbBr_3 nanoparticles embedded in KBr single crystal are obtained by adding lead (II) bromide (PbBr_2) and cesium bromide (CsBr) salts in the required ratio to KBr . The crystals were grown by the Bridgman method. During the growth of KBr crystals with CsBr and PbBr_2 impurities, CsPbBr_3 nanocrystals and microcrystals are formed as a result of diffusion of Cs^+ and Pb^{2+} cations. The KBr - CsPbBr_3 samples had the impurity content of (CsBr and PbBr_2) 0.05, 0.075, 0.2 0.5 1 and 2 mol.% in the KBr matrix. At concentrations less than 1 mol.%, the preferred phase is CsPbBr_3 nanoparticles. For higher concentrations, the probability of CsPbBr_3 microcrystals formation increases significantly. The ensemble of CsPbBr_3 nanoparticles is formed with a certain average size and consequently the spectra shape partially reproduces some size distribution of these nanoparticles. The shift of exciton emission band to the lower wavelength region with decreasing nanoparticle concentration in KBr matrix due to quantum confinement was observed. The halfwidth of exciton luminescence band was used to estimate the average nanoparticle size, which was 7 nm for 0.05 mol.% and 20 nm for 1 mol.% of CsPbBr_3 .

The nature of the exciton emission of nanoparticles can be explained by using the exciton model, which takes into account the exchange interaction and the existence of triplet and singlet excitons. According to this model the observed decrease of the decay time constant with decreasing nanoparticle size is due to the increase of exchange interaction parameter – the potential barrier between singlet and triplet states. Another exciton model takes into account the existence of direct and indirect excitons. In the ensemble of nanoparticles, especially at room temperature, the bands corresponding to direct and indirect exciton emission are overlapping. In addition the size distribution of nanoparticles also effects the half-width of luminescence band.

The decrease of luminescence decay time constant with decreasing of nanoparticle size can be explained by the influence of the energy transfer processes between nanoparticles, as well as the increase of the exchange interaction with nanoparticle size decreasing. The difference in the decay kinetics for different emission bands corresponding to nanoparticles with a certain average size is rather due to the increase of exchange interaction with significant decreasing of nanoparticle sizes.

Key words: CsPbBr_3 nanoparticles, CsPbBr_3 perovskite, quantum size effect, exciton, luminescence.