

## СПЕКТРИ ВІДБИВАННЯ ТА ЛЮМІНЕСЦЕНТНО-КІНЕТИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ДЕЯКИХ ПЕРОВСКІТОПОДІБНИХ КРИСТАЛІВ

С. В. Мяткота

Львівський державний університет імені Івана Франка,  
бул. Кирила і Мефодія, 8, Львів, 290005, Україна  
(Отримано 22 грудня 1997 р.; в остаточному вигляді — 5 березня 1998 р.)

Досліджено структуру спектрів відбивання кристалів  $\text{CsPbCl}_3$ ,  $\text{RbPbCl}_3$ ,  $\text{KPb}_2\text{Cl}_5$  в області фундаментального поглинання (діапазон енергій  $2 \div 12 \text{ eV}$ ,  $T=300 \text{ K}$ ); структуру екситонних спектрів відбивання кристалів для  $\text{CsPbCl}_3$ ,  $\text{RbPbCl}_3$ ,  $\text{RbPb}_2\text{Cl}_5$ ,  $\text{KPb}_2\text{Cl}_5$  та їхні люмінесцентно-кінетичні параметри в інтервалі температур  $T=4.2 \div 300 \text{ K}$ . Інтерпретація спектрів фундаментального відбивання вказаних кристалів подана на основі їхньої якісної подібності з такими ж, характерними для кристала  $\text{CsPbCl}_3$ . Структура екситонного піка відбивання в кристалах  $\text{RbPb}_2\text{Cl}_5$ ,  $\text{KPb}_2\text{Cl}_5$  підтверджує наявність чотирьох нееквівалентних положень іонів  $\text{Pb}^{2+}$  в елементарній комірці. Випромінювальна релаксація в кристалах  $\text{RbPbCl}_3$ ,  $\text{RbPb}_2\text{Cl}_5$ ,  $\text{KPb}_2\text{Cl}_5$  здійснюється шляхом висвічування автолокацізованих екситонів й екситонів, автолокацізованих 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.Na, 71.35.Cc

### I. ВСТУП

Свинцевомісні кристали галоїдних перовскітів  $\text{CsPbCl}_3$ ,  $\text{RbPbCl}_3$ ,  $\text{RbPb}_2\text{Cl}_5$ ,  $\text{KPb}_2\text{Cl}_5$  характеризуються відносно великими густинами ( $4.0 \div 6.7 \text{ g/cm}^3$ ), що сприяє ефективному поглинанню високоенергетичного, зокрема рентгенівського, випромінювання. Це приводить до генерації великого числа високоенергетичних збуджень “електрон+дріка”, які своєю чергою можуть розпадатись випромінювально або безвипромінювально. Для цілеспрямованого практичного використання цих сполук у ролі сцинтиляційних матеріалів необхідні систематичні дослідження їхньої електронно-енергетичної структури і механізму релаксації власних електронних збуджень, що виникають унаслідок поглинання високоенергетичного випромінювання. Первинні відомості про електронну структуру можуть бути отримані з даних про спектр відбивання (СВ), вимірюваний у широкій спектральній області. Тому для вивчення електронної структури та механізму релаксації власних електронних збуджень, що виникають у вказаних кристалах, досліджено їхній СВ в енергетичному діапазоні  $E=2 \div 12 \text{ eV}$  при температурі  $T=300 \text{ K}$ , екситонні спектри відбивання (ЕСВ) і люмінесцентно-кінетичні параметри в температурному інтервалі  $T=4.2 \div 77 \text{ K}$ .

У науковому плані цікаво вивчити, як буде змінюватися величина екситон-фононної взаємодії у випадку заповненнякоїні елементарної комірки кристала іонами  $\text{Pb}^{2+}$  порівняно з характерною для випромінюючих центрів  $\text{Pb}^{2+}$  в кристалах  $\text{KCl-Pb}$ ,  $\text{RbCl-Pb}$ . Тим більше, що спектроскопія домішкових центрів  $\text{Pb}^{2+}$  в кристалах  $\text{KCl-Pb}$ ,  $\text{RbCl-Pb}$  вивчена достатньо повно, тоді як досліджені перовскітоподіб-

них кристалів з конституційним іоном  $\text{Pb}^{2+}$  проведено мало.

### II. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА

Кристали  $\text{CsPbCl}_3$ ,  $\text{RbPbCl}_3$ ,  $\text{RbPb}_2\text{Cl}_5$ ,  $\text{KPb}_2\text{Cl}_5$  вирощені методом Стокбаргера із сировини, багатократно ( $\sim 30$ ) 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  $\tau$ ) вимірювали при імпульсному рентгенівському збудженні ( $U_a=35 \text{ kV}$ ,  $\Delta t=1.5 \text{ ns}$ ) або при збудженні оптичними імпульсами, отриманими при електричному розряді в атмосфері  $\text{Xe}$  ( $\Delta t=10 \text{ ns}$ ). 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 тривалості збуджуючого імпульсу. Установка давала змогу визначати часи  $\tau \geq 0.5 \text{ ns}$ .

### III. РЕЗУЛЬТАТИ ЕКСПЕРИМЕНТУ І ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

#### A. Фундаментальні спектри відбивання

СВ кристалів  $\text{CsPbCl}_3$  [1],  $\text{RbPbCl}_3$ ,  $\text{KPb}_2\text{Cl}_5$ ,  $\text{PbCl}_2$  [2] зображені на рис. 1. Виходячи зі структурної подібності СВ перших трьох сполук, можна

припустити, що ці СВ формуються спільним кристалоструктурним елементом. Дійсно, попередньо було встановлено, що оптичні властивості кристала  $\text{CsPbCl}_3$  визначаються переходами в октаедричному квазікомплексі  $[\text{PbCl}_6]^{4-}$ , а вплив електронних станів катіона  $\text{Cs}^+$  — незначний [3]. Елементарна кристалічна комірка формується правильними або спонтанними кубічними структурами. У центрі куба розташований іон  $\text{Pb}^{2+}$ , аніони  $\text{Cl}^-$  — у центрах його граней, а катіони  $\text{Cs}^+$  — у вершинах куба. Просторова кристалічна структура утворюється октаедричними комплексами  $[\text{PbCl}_6]^{4-}$ , які з'єднуються вершинами [4].

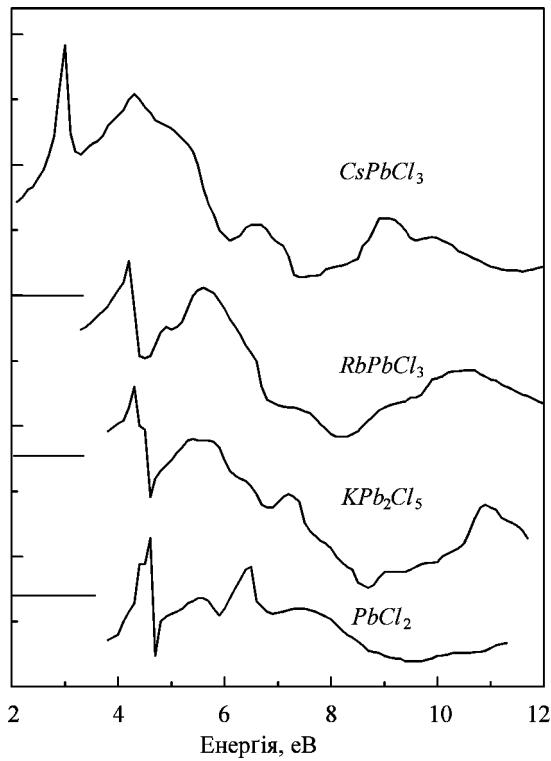


Рис. 1. Спектри відбивання кристалів  $\text{CsPbCl}_3$  [1],  $\text{RbPbCl}_3$ ,  $\text{KPb}_2\text{Cl}_5$  (при  $T=300$  К) і  $\text{PbCl}_2$  (при  $T=45$  К) [2] в області фундаментального поглинання.

Кристалографічні дослідження показали, що октаедр  $[\text{PbCl}_6]^{4-}$  є основним структурним елементом і у випадку кристалів  $\text{APb}_2\text{Cl}_5$  ( $A = \text{K}, \text{Rb}$ ) [5, 6]. У кристалічному ряді сполук  $\text{CsPbCl}_3 \rightarrow \text{RbPbCl}_3 \rightarrow \text{RbPb}_2\text{Cl}_5 \rightarrow \text{KPb}_2\text{Cl}_5$  заміна іона  $A^+$  ( $\text{Cs}^+ \rightarrow \text{Rb}^+ \rightarrow \text{K}^+$ ) приводить до того, що правильна перовскітова структура, характерна для кубічної фази кристала  $\text{CsPbCl}_3$ , спотворюється за рахунок поворотів октаедрів  $[\text{PbCl}_6]^{4-}$ . 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  $[\text{PbCl}_6]^{4-}$  у кристалах  $\text{APb}_2\text{Cl}_5$  ( $A = \text{K}, \text{Rb}$ ) таким чином, що координатне число для чотирьох

можливих позицій  $\text{Pb}^{2+}$ , які входять в елементарну комірку, дорівнює 7 або 8 [7]. Для оцінки спотворення кубічної структури використовували параметр  $\gamma$  — коефіцієнт заповнення елементарної комірки, рівний відношенню об'єму іонів, що входять в елементарну комірку кристала, до об'єму елементарної комірки. Величина  $\gamma$  досліджуваного ряду кристалів складає: 0.58 ( $\text{CsPbCl}_3$ )  $\rightarrow$  0.68 ( $\text{RbPb}_2\text{Cl}_5$ ,  $\text{KPb}_2\text{Cl}_5$ )  $\rightarrow$  0.75 ( $\text{PbCl}_2$ ).

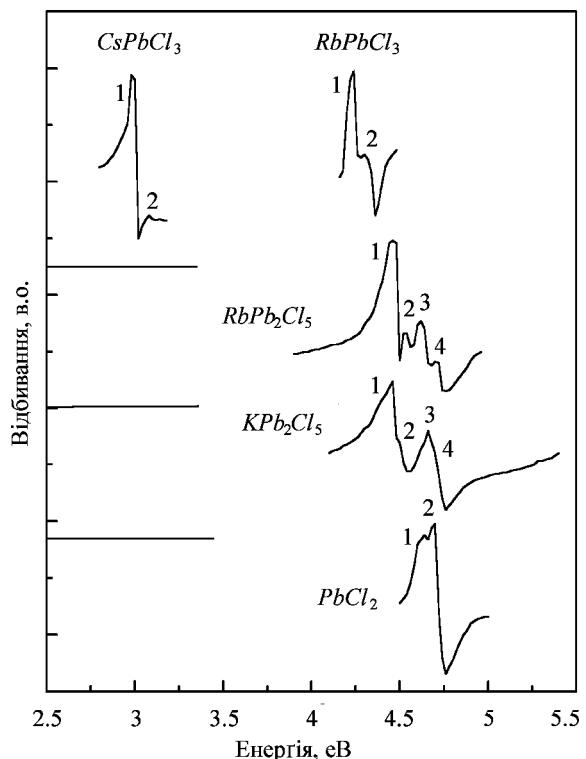


Рис. 2. Екситонні спектри відбивання кристалів  $\text{CsPbCl}_3$ ,  $\text{RbPbCl}_3$ ,  $\text{RbPb}_2\text{Cl}_5$ ,  $\text{KPb}_2\text{Cl}_5$ ,  $\text{PbCl}_2$ , виміряні при  $T=4.2$  К. Піки  $E_1^R$ ,  $E_2^R$ ,  $E_3^R$ ,  $E_4^R$  позначені на рисунку відповідно цифрами 1, 2, 3, 4.

Для ідентифікації СВ кристалів  $\text{RbPbCl}_3$ ,  $\text{KPb}_2\text{Cl}_5$ , вимірюваних уперше, використовували розрахунки енергетичної структури ізоструктурного кристала  $\text{CsPbCl}_3$  [1, 3, 4, 8, 9], які показали, що електронні стани вершини валентної зони (ВЗ) і дна зони провідності (ЗП) формуються змішаними електронними станами ( $6s^2 \text{ Pb}^{2+} + 3p \text{ Cl}^-$ ) і станами бр  $\text{Pb}^{2+}$ , відповідно. Заповнені електронні стани катіона  $\text{Cs}^+$  розміщені суттєво нижче від вершини ВЗ, а незаповнені — вище від дна зони провідності [3, 4, 9]. Таке розміщення електронних станів іонів  $\text{Cs}^+$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Cl}^-$  у кристалі  $\text{CsPbCl}_3$  підтверджують дані ультрафіолетової фотоелектронної спектроскопії [8]. Екстремуми енергетичних зон знаходяться на краю зони Бриллюена (ЗБ) в  $R$  і  $X$  точках, причому ширина енергетичної щілини в  $R$  точці ЗБ менша, ніж у точці  $X$  [9].

З урахуванням сказаного припускаємо, що найбільш довгохвильові максимуми в СВ кристала  $\text{RbPbCl}_3$  (4.18 і 5.75 eV),  $\text{KPb}_2\text{Cl}_5$  (4.37 і 5.55 eV) можна інтерпретувати як переходи в  $R$  та  $X$  точках ЗБ. Припускаючи, що ширина ВЗ кристалів  $\text{RbPbCl}_3$ ,  $\text{KPb}_2\text{Cl}_5$  така сама, як і в  $\text{CsPbCl}_3$  ( $\Delta E \cong 6$  eV [9]), можна сподіватись, що структура СВ досліджуваних

кристалів в області енергій  $E \leq 8$  eV зумовлена переходами з ВЗ на дно ЗП, утворене бр-електронними рівнями  $\text{Pb}^{2+}$  в різних точках ЗБ. Більш високоенергетична структура в СВ цих сполук, імовірно, є результатом електронних переходів з рівням ВЗ в ЗП на  $6s$ -електронні рівні катіона  $\text{Cs}^+$ , як це є в кристалі  $\text{CsPbCl}_3$  [9].

Кристал	$E_3^R$ , eB		$E_4^R$ , eB		$E_g$ , eB		$F$ , мeВ	
	4.2 K	77 K	4.2 K	77 K	4.2 K	77 K	4.2 K	77 K
$\text{CsPbCl}_3^*$	2.981	3.014	3.034	3.068	3.052	3.080	71	66
$\text{RbPbCl}_3$		4.230		4.310		4.340		107
$\text{RbPb}_2\text{Cl}_5$	4.619	4.611	4.716	4.698	4.796	4.790	342	337
$\text{KPb}_2\text{Cl}_5$	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  $\text{CsPbCl}_3$   $E_3^R = E_1^R$ ,  $E_4^R = E_2^R$ .

На основі структурної подібності СВ кристалів  $\text{CsPbCl}_3$ ,  $\text{RbPbCl}_3$ ,  $\text{KPb}_2\text{Cl}_5$  зі СВ кристала  $\text{PbCl}_2$  в енергетичному діапазоні ( $2 \leq E \leq 8$  eV) можна припустити, що структура вершини ВЗ і дна ЗП формується однаковим чином, не зважаючи на різне число лігандів-аніонів  $\text{Cl}^-$ , які оточують конституційний катіон  $\text{Pb}^{2+}$ . При цьому чітко простежуємо тенденцію довгохвильового зсуву положення екситонного переходу  ${}^1S_0 \rightarrow {}^3P_1$  у катіоні  $\text{Pb}^{2+}$  при заміні катіона  $A$ :  $\text{K}^+$ ,  $\text{Rb}^+$ ,  $\text{Cs}^+$  у кристалах  $\text{APb}_m\text{Cl}_n$ .

## B. Екситонні спектри відбивання

Екситонні спектри відбивання в області краю фундаментального поглинання кристалів  $\text{CsPbCl}_3$ ,  $\text{RbPbCl}_3$ ,  $\text{RbPb}_2\text{Cl}_5$ ,  $\text{KPb}_2\text{Cl}_5$ ,  $\text{PbCl}_2$  ( $T=4.2$  K) зображені на рис. 2. Структура всіх ECB представлена серією інтенсивних піків, порівнюючи які, можна зauważити, що спектральне положення дублета для кристала  $\text{PbCl}_2$  збігається із спектральним положенням піків  $E_3^R$  і  $E_4^R$  кристалів  $\text{RbPb}_2\text{Cl}_5$  та  $\text{KPb}_2\text{Cl}_5$  (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  $E_4^R$ :  $\Delta E^R \leq 100$  мeВ, як і у випадку кристала  $\text{PbCl}_2$  ( $\Delta E^R \cong 40$  мeВ) [10].

У [7] вказано, що в елементарній комірці кристала  $\text{RbPb}_2\text{Cl}_5$  існує декілька нееквівалентних положень катіона  $\text{Pb}^{2+}$ , координатній оточення яких дорівнює 7 або 8 іонам  $\text{Cl}^-$ . Тобто, з одного боку, координатній оточення іонів  $\text{Pb}^{2+}$  є подібним до октаедричного, а з другого — близьке до 9, як це має місце в  $\text{PbCl}_2$  [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  ${}^3P_1$  іонів  $\text{Pb}^{2+}$  з нееквівалентним координатним оточенням. Доцільно вказати, що в роботі [7] розширення екситонного піка

поглинання кристала  $\text{RbPb}_2\text{Cl}_5$  в порівнянні з таким ж в кристалі  $\text{PbCl}_2$  також пов'язується з наявністю чотирьох нееквівалентних положень іона  $\text{Pb}^{2+}$  в елементарній комірці.

Слід зауважити, що подібну структуру ECB ми спостерігали і для кристалів  $\text{APb}_2\text{Br}_5$  ( $A = \text{K}, \text{Rb}$ ). Згадана величина розщеплення піків  $\Delta E^R = E_2^R - E_1^R = E_4^R - E_3^R \leq 100$  мeВ, що підтверджує саме катіонний, а не аніонний характер екситонів [11, 12].

Вище було показано, що заміна іона  $A^+$  у кристалах  $\text{APb}_m\text{Cl}_n$  ( $A = \text{Cs}, \text{Rb}, \text{K}; m=1, 2; n = 3, 5$ ) не викликає суттєвої зміни енергетичної структури кристала. Однак заміна іона  $\text{Cs}^+$  іоном  $\text{Rb}^+$  приводить до того, що чітко виражена ван'-моттівська природа екситону в кристалі  $\text{CsPbCl}_3$  (див. рис. 2) змінюється і стає структурою дублетного типу. Зміна природи екситона супроводжується стрибкоподібним збільшенням коефіцієнта заповнення  $\gamma$  від 0.58 ( $\text{CsPbCl}_3$ ) до 0.65 ( $\text{RbPbCl}_3$ ). Крім того, заміна іона  $\text{Cs}^+$  іоном  $\text{Rb}^+$  чи  $\text{K}^+$  змінює характер залежності спектрального положення піка  $E_1^R = f(T)$  і ширини забороненої зони  $E_g = f(T)$ . У випадку кристала  $\text{CsPbCl}_3$  ці залежності мають “аномальний” характер, а для кристалів  $\text{RbPbCl}_3$ ,  $\text{RbPb}_2\text{Cl}_5$ ,  $\text{KPb}_2\text{Cl}_5$  — “ нормальні”.

У припущені ж реалізації в кристалах  $\text{RbPbCl}_3$ ,  $\text{RbPb}_2\text{Cl}_5$ ,  $\text{KPb}_2\text{Cl}_5$  екситонів Ванье-Мотта, вважаючи піки  $E_3^R$ ,  $E_4^R$  в ECB (див. рис. 2) першими двома членами квазиводневої 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 енергію 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,  $\varepsilon$  — високочастотна діелектрична проникливість,  $\mu$  — зведенна маса екситона,  $m_e$  — маса вільного електрона, з використанням формули для енергії 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.

### С. 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  $E_1^R$ .

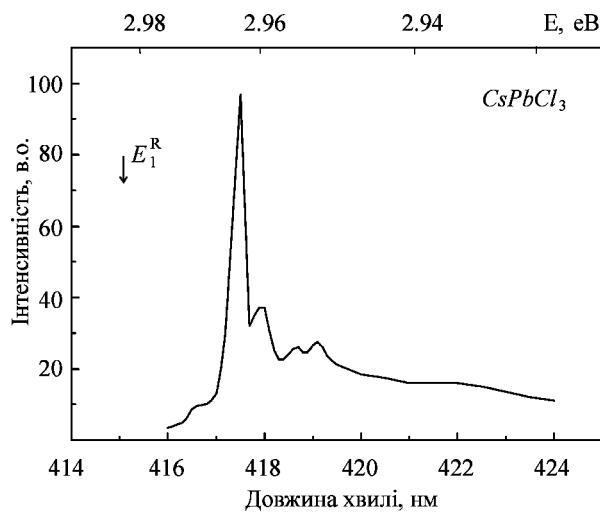


Рис. 3. Спектр люмінесценції кристалів  $CsPbCl_3$  при  $T=4.2$  та  $\lambda_{36}=313$  нм.

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 прозорости кристала і спектра збудження в області фундаментального поглинання (див. Рис. 4). Структура спектрів ви-

промінювання АЛЕ якісно подібна до структури, характерної для кристалів  $PbCl_2$  [13, 14].

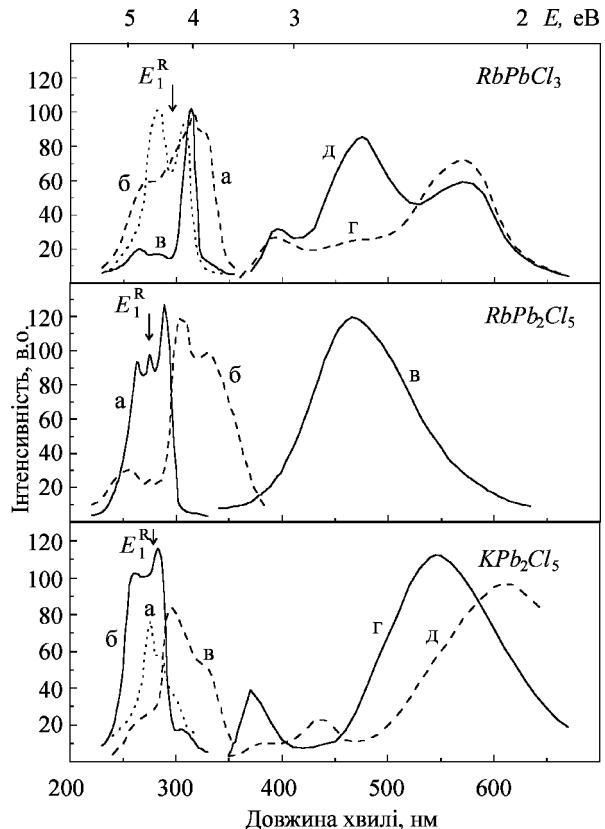


Рис. 4. Спектри збудження кристалів  $RbPbCl_3$ ,  $RbPb_2Cl_5$ ,  $KPb_2Cl_5$  при  $T=77$  К.  $RbPbCl_3$ :  $\lambda_{\text{вип}}=575$  нм (а),  $\lambda_{\text{вип}}=390$  нм (б),  $\lambda_{\text{вип}}=470$  нм (в);  $RbPb_2Cl_5$ :  $\lambda_{\text{вип}}=410$  нм (а),  $\lambda_{\text{вип}}=580$  нм (б);  $KPb_2Cl_5$ :  $\lambda_{\text{вип}}=370$  нм (а),  $\lambda_{\text{вип}}=480$  нм (б),  $\lambda_{\text{вип}}=590$  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,  $\lambda_{36}=292$  нм (г),  $T=77$  К,  $\lambda_{36}=292$  нм (д);  $RbPb_2Cl_5$ :  $T=77$  К,  $\lambda_{36}=265$  нм (в);  $KPb_2Cl_5$ :  $T=77$  К,  $\lambda_{36}=280$  нм (г),  $\lambda_{36}=300$  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  $\tau_f$  і повільна  $\tau_s$  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  $E_{\max}=3.60$  еВ [17], де швидка і повільна компоненти післясвічення пов'язуються з наявністю двох розташованих близько рівнів  ${}^3P_1$  і  ${}^3P_0$ , між якими встаново-

влюється температурна рівновага. Наявність метастабільного рівня приводить при низьких температурах до затягування післясвічення в смузі люмінес-

ценції з  $E_{\max} = 3.60$  еВ. Припускаємо, що розщеплення смуг випромінювання центра типу ( $\text{Pb}^{2+} + V_c$ ) викликане ефектом Яна–Теллера.

Кристал	$E_1^R$ , еВ	$E_{\text{BE}}$ , еВ	$\tau_f$ , нс	$E_{\max}^{\text{ALE}}$ , еВ	$S^{\text{ALE}}$ , еВ	$\tau_f$ , мкс	$E_{\max}^{\text{ALDE}}$ , еВ	$S^{\text{ALDE}}$ , еВ
$\text{CsPbCl}_3$	2.981	2.970	<0.5					
$\text{RbPbCl}_3$	4.27			3.15 2.60	1.12 1.67	1 5	2.17	2.10
$\text{RbPb}_2\text{Cl}_5$	4.45			3.64* 2.74	0.81 1.71	10* 6	2.42	2.03
$\text{KPb}_2\text{Cl}_5$	4.46			3.34 2.38	1.12 2.08	4	2.19	2.27

Таблиця 2. Спектральне положення: першого екситонного піка відбивання —  $E_1^R$ , смуги випромінювання вільного екситона —  $E_{\text{BE}}$ , смуги випромінювання АЛЕ —  $E_{\max}^{\text{ALE}}$ , смуги випромінювання АЛДЕ —  $E_{\max}^{\text{ALDE}}$ ; величина стоксово-зсуву смуги випромінювання АЛЕ —  $S^{\text{ALE}}$  і АЛДЕ —  $S^{\text{ALDE}}$  при температурі 4.2 К, швидка компонента часу післясвічення ВЕ і АЛЕ —  $\tau_f$  при температурі  $T=77$  К.

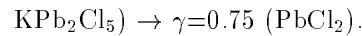
\* —  $E_{\max}^{\text{ALE}}$  і  $\tau_f$  для кристала  $\text{RbPb}_2\text{Cl}_5$  (при  $T=4.2$  К) запозичені з [7].

#### IV. ВИСНОВКИ

Аналізуючи люмінесцентні властивості кристалів  $\text{CsPbCl}_3$ ,  $\text{RbPbCl}_3$ ,  $\text{RbPb}_2\text{Cl}_5$ ,  $\text{KPb}_2\text{Cl}_5$ , можна зробити такі висновки:

1. Заміна лужного катіона  $\text{Cs}^+$  в кристалах типу  $\text{APbCl}_3$  катіоном  $\text{Rb}^+$  змінює їхні люмінесцентні властивості: замість свічення ВЕ, характерного для кристала  $\text{CsPbCl}_3$ , у кристалах  $\text{RbPbCl}_3$ ,  $\text{RbPb}_2\text{Cl}_5$ ,  $\text{KPb}_2\text{Cl}_5$  виникає свічення АЛЕ і АЛДЕ.

2. У ряду кристалів  $\text{CsPbCl}_3 \rightarrow (\text{RbPbCl}_3 \rightarrow \text{RbPb}_2\text{Cl}_5 \rightarrow \text{KPb}_2\text{Cl}_5) \rightarrow \text{PbCl}_2$  величина екситон-фононної взаємодії зростає: збільшується стоксівський зсув смуг випромінювання власних електронних збуджень від 11 меВ в  $\text{CsPbCl}_3$  до  $\cong 1.0$  еВ в  $\text{RbPbCl}_3$ ,  $\text{RbPb}_2\text{Cl}_5$ ,  $\text{KPb}_2\text{Cl}_5$  і 1.13 еВ в  $\text{PbCl}_2$ . При цьому коефіцієнт заповнення елементарної комірки зростає:  $\gamma=0.58$  ( $\text{CsPbCl}_3$ )  $\rightarrow \gamma=0.68$  ( $\text{RbPbCl}_3$ ,  $\text{RbPb}_2\text{Cl}_5$ ,  $\text{KPb}_2\text{Cl}_5$ ).



3. Подібність характеристик випромінювання кристалів  $\text{RbPbCl}_3$ ,  $\text{RbPb}_2\text{Cl}_5$ ,  $\text{KPb}_2\text{Cl}_5$  з люмінесцентними характеристиками кристалів  $\text{PbCl}_2$ ,  $\text{KCl}-\text{Pb}$  дає підставу припустити можливість реалізації янгеллерівського механізму автолокалізації внутрішньокатіонного екситона, локалізованого на іоні  $\text{Pb}^{2+}$  з утворенням декількох випромінювальних мінімумів на поверхні адібатичного потенціялу.

#### V. ПОДЯКИ

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

- 
- [1] И. П. Пащук, 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. Fukui *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. Лийдя, В. Плеханов, А. Малышева, Изв. Акад. Наук ЭССР, сер. физ. и мат. **19**, 328 (1970).  
[11] С. В. Мяткота, *Спектроскопия и экситон-фононное взаимодействие в перовскитоподобных кристаллах  $A_m B_n X_p$  и твердых растворах на их основе. Авто-реф. диссерт. канд. физ.-мат. наук.* (Львов, 1988).  
[12] V. B. Mikhailik, S. V. Myagkota, M. S. Pidzirailo,

- 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. Машко, 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<sub>3</sub>, RbPb<sub>2</sub>Cl<sub>5</sub>, and KPb<sub>2</sub>Cl<sub>5</sub> crystals in the fundamental absorption region ( $E=2\text{--}12$  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<sub>2</sub>Cl<sub>5</sub> and KPb<sub>2</sub>Cl<sub>5</sub> crystals corresponds to four nonequivalent positions of the Pb<sup>2+</sup>-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.