ЕКСИТОН–ФОНОННА ВЗАЄМОДІЯ В КРИСТАЛАХ $CsPbCl_{3(1-x)}I_{3x}$ (x=0…1)

М. В. Куцик[1], С. В. Мягкота[2], М. С. Підзирайло[1]
[1] *Львівський державний університет імені Івана Франка,*
вул. Кирила і Мефодія, 8, Львів, 290005, Україна
[2] *Львівська Академія ветеринарної медицини ім. С. З. Ґжицького,*
вул. Пекарська, 50, Львів, 290010, Україна

(Отримано 2 березня 1998 р.; в остаточному вигляді — 2 липня 1998 р.)

Виміряно спектри відбивання поблизу краю поглинання та спектри фотолюмінесценції твердих розчинів $CsPbCl_{3(1-x)}I_{3x}$ (x=0...1) у температурному діяпазоні 4.2–80 К. При 4.2 К в кристалах з $x = 0; 0.33$ і 0.5 виявлено екситонні серії смуг відбивання (2.981; 2.987 і 2.989 еВ для $n = 1$ відповідно). Для решти кристалів ($x = 0.66; 1$) має місце дублетна структура смуг, яка виникає внаслідок кристалічного розщеплення ($\Delta E \simeq 35$ меВ). Обчислено енергії зв'язку і радіуси екситонів, ширини заборонених зон і діелектричні сталі кристалів. Радіус екситона зменшується в міру зростання концентрації йонів йоду (10.8 Å для $CsPbCl_3$ і 8.0 Å для $CsPbI_3$). При збільшенні величини екситон–фононної взаємодії в досліджуваних твердих розчинах релаксація електронного збудження приводить до випромінювання не тільки вільних, але й локалізованих та автолокалізованих екситонів. Виявлено майже ідеальну періодичність розміщення йонів Cl^- та I^- в кристалах $CsPbCl_2I$ і $CsPbClI_2$.

Ключові слова: екситон–фононна взаємодія, змішані кристали, спектри відбивання, спектри люмінесценції, екситон.

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

ВСТУП

Інтерес до вивчення оптичних властивостей твердих розчинів (ТР) йонних кристалів зумовлений можливістю зміни ширини їхньої забороненої зони в широкій спектральній області. Такі дослідження мають також фундаментальний характер, оскільки дозволяють виявити поведінку екситонів великого радіуса в невпорядкованих системах. Потенціяльний рельєф, зумовлений флюктуаціями складу ТР, суттєво міняє характер руху екситонів: від підсилення розсіяння — до їх локалізації. Вплив невпорядкованости на екситонні стани чітко проявляється в концентраційному розширенні ліній екситонного поглинання й люмінесценції [1–3].

У галоїдних перовскітах $CsPbCl_3$ і $CsPbI_3$ реалізуються різні типи екситон–фононної взаємодії (ЕФВ). У результаті цього в спектрах люмінесценції цих кристалів має місце випромінювальний розпад або вільних екситонів (ВЕ) та розсіювання їх на фононах різних типів ($CsPbCl_3$, слаба ЕФВ), або вільних, автолокалізованих (АЛЕ) та локалізованих екситонів ($CsPbI_3$, проміжний тип ЕФВ) [4, 5]. Цікавими є оптико–спектральні дослідження ТР $CsPbCl_{3(1-x)}I_{3x}$ (x=0…1), неперервний ряд яких існує згідно з кристалохемічними дослідженнями авторів [6].

I. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА

Для вивчення механізму ЕФВ проводили дослідження низькотемпературних спектрів відбивання (СВ) та спектрів люмінесценції при T=4.2,…,80 К. Вимірювання виконували за допомогою спектрофотометричної установки, змонтованої на базі спектрографа PGS–2. Кристали вирощували у кварцових ампулах із розплаву методом Стокбарґера з сировини марки "Осч". Спектри люмінесценції вимірювали з бокового торця зразка.

II. РЕЗУЛЬТАТИ ЕКСПЕРИМЕНТУ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

А. Спектри відбивання

Для довгохвильового краю спектра фундаментального поглинання в кристалах $CsPbCl_3$ спостерігаємо квазіводневу екситонну серію, яку трактуємо як прямі переходи в R–точці зони Бриллюена [4, 7–9]. Екситон виникає в результаті внутрішньокатіонного переходу у йоні Pb^{2+} між електронними станами $6s^2 \rightarrow 6s6p$. Квазіводневі серії спостерігаємо у СВ твердих розчинів $CsPbCl_2I$ та $CsPbCl_{1.5}I_{1.5}$, а для сполук $CsPbClI_2$ та $CsPbI_3$ структура екситонних СВ має дублетний характер (рис. 1). Природа цього дублета пов'язана з тим, що D_{2h}–симетрії кристалічне поле $CsPbI_3$ розщеплює збуджений рівень $^3P_1$ йона Pb^{2+} на три компоненти. Унаслідок чого для неполяризованого світла у СВ спостерігаємо дублетну структуру, а для поляризацій $\mathbf{E} \parallel \mathbf{a}$ і $\mathbf{E} \parallel \mathbf{c}$ у СВ спостерігаємо одну або дві компоненти, відповідно [5].

Ми схильні вважати, що не тільки симетрія кристалічного поля визначає природу екситонних переходів у кристалах $CsPbX_3$ (X = Cl, Br, I). Важливою є також величина міжмолекулярної взаємодії в межах елементарної комірки, яка збільшується в гомологічному ряді $CsPbCl_3 \rightarrow CsPbBr_3 \rightarrow CsPbI_3$. Дійсно, коефіцієнт упакування γ для вказаного ряду кристалів зростає ($0.58 \rightarrow 0.65 \rightarrow 0.72$ відповідно). При цьому посилюється взаємодія йона Pb^{2+} з лігандним оточенням шести йонів X^-. Це приводить до збільшення ЕФВ у цьому гомологічному ряді. Тому й зростає ймовірність автолокалізації екситонів у кристалах $APbI_3$ (A = K, Rb, Cs) [5].

Оскільки параметри елементарної комірки низькотемпературної ромбічної фази кристала $CsPbCl_3$ становлять a=11.2 Å; b=11.2 Å; c=11.4 Å [12], а для кристала $CsPbI_3$ — a=4.8 Å; b=17.8 Å; c=10.5 Å [13], то з таблиць бачимо, що лише збуджені стани екситона виходять за межі елементарної комірки досліджуваних кристалів. Для кристала $CsPbClI_2$ вже чітко видно кристалічне розщеплення, зумовлене наявністю йона йоду в елементарній комірці.

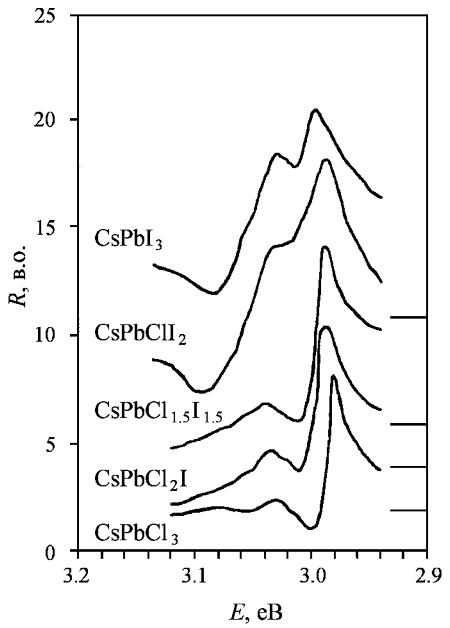

Рис. 1. Екситонні спектри відбивання кристалів $CsPbCl_{3(1-x)}I_{3x}$ ($x = 0\ldots1$) при 5 K.

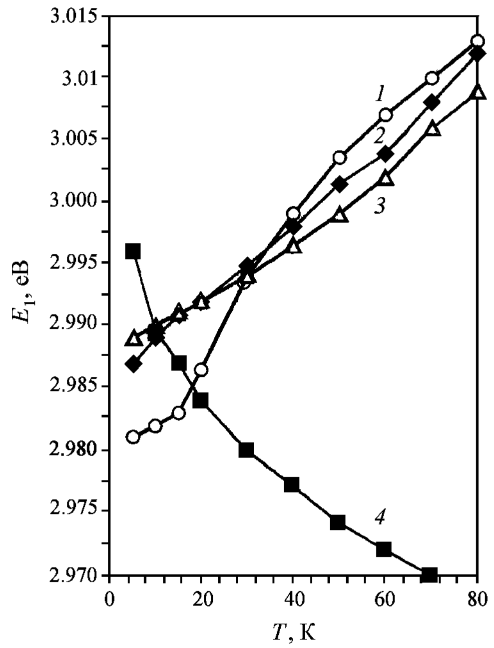

Рис. 2. Температурна залежність спектрального положення екситонного піка відбивання E_1^R в кристалах $CsPbCl_3$ (крива 1), $CsPbCl_2I$ (крива 2), $CsPbCl_{1.5}I_{1.5}$ (крива 3) та $CsPbI_3$ (крива 4).

Аналіз структури СВ кристалів $CsPbCl_{3(1-x)}I_{3x}$ (x=0…1) показує, що вона вкладається у квазіводневі серії (особливо це помітно при поляризаційних вимірюваннях). Тому для вказаних вище сполук було знайдено ширину забороненої зони E_g, енергії зв'язку екситонів F, діелектричну сталу в області екситонного поглинання ε і радіус екситона r_n, виходячи з відомих співвідношень [10, 11]:

$$E_n = E_g - \frac{F}{n^2};$$

$$F = \left(\frac{\mu}{m}\right)\frac{R}{\varepsilon^2};$$

$$r_n = a_0\left(\frac{m}{\mu}\right)\varepsilon n^2,$$

де μ — приведена маса екситона, R — стала Ридберґа, борівський радіус атома водню a_0=0.53 Å, m — маса вільного електрона. Результати вимірювань подані в таблицях 1 і 2.

При підвищенні температури від 4.2 K до 80 K екситонні СВ досліджуваних кристалів зміщуються в бік більших енергій, а для кристала $CsPbI_3$ — у бік менших енергій (рис. 2). Причиною такого спектрального зміщення піків відбивання є, очевидно, збільшення параметрів елементарної комірки [14]. Але із збільшенням концентрації йоду в кристалах цей вплив зменшується, про що свідчить зменшення нахилу кривих 1–3 на рис. 2. Тобто з підвищенням температури проявляється конкуруючий фактор, пов'язаний із ростом ЕФВ, який стає домінуючим у кристалі $CsPbI_3$, зумовлюючи в ньому протилежний низькоенерґетичний зсув максимумів СВ. З цього випливає, що характер температурного зміщення спектрального положення екситонного піка E_1^R в цьому типі кристалічних сполук є результатом конкурентних впливів на відповідні електронні переходи як зміни сталої ґратки, так і величини ЕФВ [4, 5, 14].

Кристал	E_1^R, еВ	E_2^R, еВ	E_g, еВ	F, меВ	ε	r_1, Å
$CsPbCl_3$	2.981	3.030	3.046	65	10.2	10.8
$CsPbCl_2I$	2.987	3.033	3.048	61	10.6	11.2
$CsPbCl_{1.5}I_{1.5}$	2.989	3.040	3.057	68	10	10.6

Таблиця 1. Спектральне положення екситонних піків у СВ кристала $CsPbCl_3$ і твердих розчинів $CsPbCl_2I$ і $CsPbCl_{1.5}I_{1.5}$ E_n^R, їхня ширина забороненої зони E_g, енергія зв'язку екситона F, діелектрична проникливість в області екситонного піка поглинання ε та радіус екситона r_n $(n=1)$ при 4.2 K.

Кристал	E_1^R, еВ	$E_1'^R$, еВ	$E_2'^R$, еВ	E_g, еВ	F, меВ	ε	r_1, Å
$CsPbClI_2$	2.990	3.025	3.116	3.146	121	7.5	7.9
$CsPbI_3$	2.996	3.030	3.119	3.149	119	7.6	8.0

Таблиця 2. Спектральне положення екситонних піків у СВ кристала $CsPbI_3$ і твердого розчину $CsPbClI_2$ E_n^R, їхня ширина забороненої зони E_g, енергія зв'язку екситона F, діелектрична проникливість в області екситонного піка поглинання ε та радіус екситона r_n $(n=1)$ при 4.2 K.

Окремий інтерес викликає характер залежностей E_1^R і E_2^R від величини молярного складу речовини (рис. 3). Неперервне зміщення спектрального положення цих величин зі зміною хемічного складу розчинів указує на те, що такі тверді розчини повинні бути кристалічними сполуками з періодичним розміщенням аніонів. На цей ефект частково вказують автори [6].

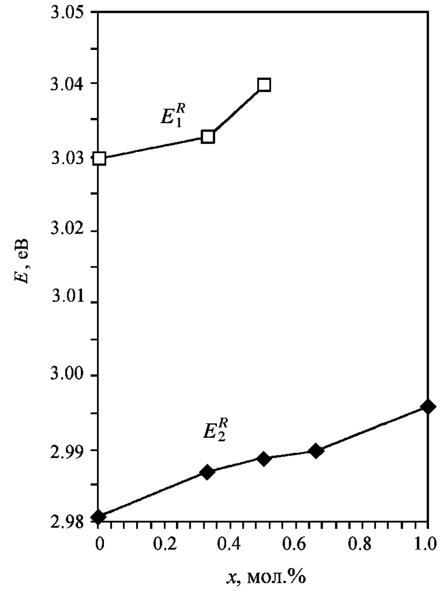

Рис. 3. Спектральне положення екситонних піків відбивання E_1^R і E_2^R для кристалів $CsPbCl_{3(1-x)}I_{3x}$ $(x=0\ldots1)$ при 5 K.

B. Спектри люмінесценції

У спектрах люмінесценції кристалів $CsPbCl_3$, збуджених випромінюванням (3.673 еВ) нітрогенного лазера (рис. 4), при 5 K виявлено вузькі смуги при 2.970, 2.962, 2.957 і 2.949 еВ. Досліджувані кристали були частково напруженими, тому смугу 2.982 еВ [4] ми не виявили. Решта смуг є розмитими і виглядають як сходинки на фоні неперервного спектра. При підвищенні температури до 20 K міняється перерозподіл інтенсивности між смугами і з'являються нові смуги в області 2.977 і 2.938 еВ. Раніше було встановлено [4, 8], що високоенергетична смуга люмінесценції 2.982 еВ зі стоксівським зміщенням 3 меВ (23 см$^{-1}$) відповідає свіченню вільного катіонного екситона і пов'язана з переходом $^3P_1 \rightarrow {}^1S_0$ в йоні Pb^{2+} (вершина валентної зони формується s–станами йону Pb^{2+} [7,9]). Інші смуги пов'язані з розсіянням екситонів на LO– і TO–фононах і структурних дефектах кристала. Такий висновок також підтверджують результати вимірювань авторів [15].

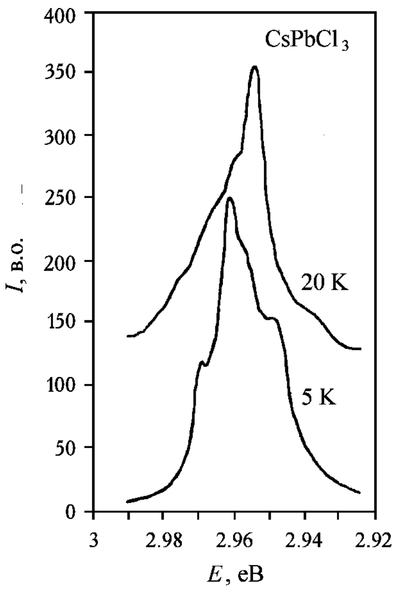

Рис. 4. Спектри екситонної люмінесценції кристала $CsPbCl_3$.

Дещо інша картина притаманна спектрам люмінесценції кристалів $CsPbI_3$ при аналогічному (3.673 еВ) збудженні (рис. 5). При температурі 5 К в спектрах люмінесценції спостерігаємо плече, яке збігається зі спектральним положенням екситонного піка відбивання при 3.030 еВ, три вузькі (3.004, 2.934 і 2.900 еВ) та одну широку (2.35 еВ, $\Delta H = 0.176$ меВ) смуги. Енерґетична віддаль між вузькими смугами складає 26, 70 і 34 меВ, відповідно. Інтенсивність у максимумі широкої смуги в 50 разів більша, ніж інтенсивність вузьких високоенерґетичних смуг. При підвищенні температури інтенсивність усіх спектрів люмінесценції зменшується. Перші чотири високоенерґетичні вузькі смуги відповідають свіченню вільного й розсіяних на LO– і TO–фононах та структурних дефектах кристала екситонів (див. також [5]). Широка смуга люмінесценції 2.35 еВ, що збуджується в області екситонної смуги поглинання, зміщена на 0.65 еВ в стоксовий бік [16]. Вона загасає за експоненційним законом з часом післясвічення $\tau_0 = 7.0$ мкс при 4.2 К [5]. Різке падіння її інтенсивности в інтервалі $T = 4.2, \ldots, 80$ К свідчить про майже безбар'єрну автолокалізацію екситона [17]. Тому її приписуємо свіченню автолокалізованих екситонів у кристалі $CsPbI_3$.

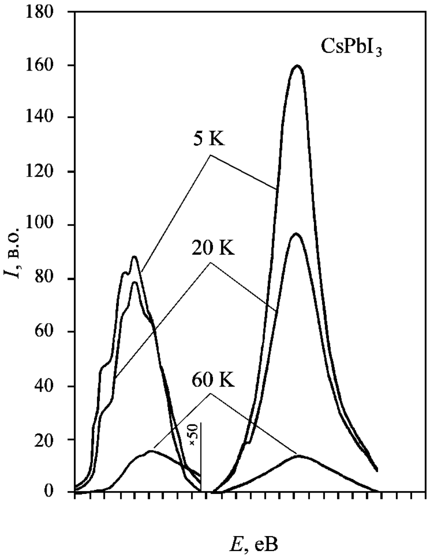

Рис. 5. Спектри екситонної люмінесценції кристала $CsPbI_3$.

Таким чином, у кристалах $CsPbI_3$ співіснують свічення вільних і автолоколізованих екситонів, що вказує на наявність в них проміжного характеру ЕФВ (за попередніми даними [5], стала екситон–фононної взаємодії $g = 1$).

Досить цікавими виявились спектри люмінесценції змішаних кристалів $CsPbCl_{3(1-x)}I_{3x}$ для $x = 0.33; 0.5$ та 0.66 при збудженні лінією того ж нітрогенного лазера. Свічення кристала $CsPbCl_2I$ при температурі 5 К зосереджено, в основному, в області 2.96 еВ (рис. 6), як і в кристалах $CsPbCl_3$ (рис. 4). Проте в області 2.51 еВ проявляється чітко виражена смуга з півшириною ≈ 0.1 еВ. При підвищенні температури до 20 К спектр люмінесценції міняється слабо, а при 80 К смуга 2.51 еВ гасне, зате виникає широка смуга в області 2.10 еВ, хоча інтеґральна інтенсивність смуги екситонної люмінесценції 2.96 еВ падає незначно.

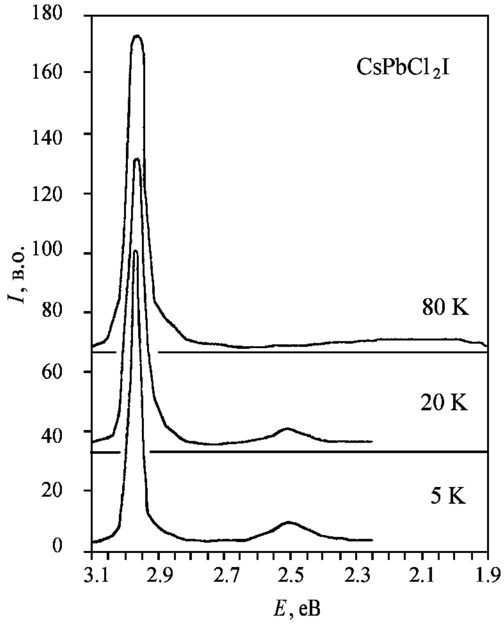

Рис. 6. Спектри екситонної люмінесценції кристала $CsPbCl_2I$.

Чітко виражену смугу екситонної люмінесценції простежуємо у змішаному кристалі $CsPbCl_{1.5}I_{1.5}$ (рис. 7). Проте вже при 5 К з'являються смуги випромінювання в області 2.81; 2.51 і 2.29 еВ. При підвищенні температури зменшується інтеґральна інтенсивність екситонної смуги 2.96 еВ, проте зростає інтенсивність смуг 2.81 і 2.29 еВ. При нагріванні кристала до 80 К падає інтенсивність смуги 2.81 еВ.

Порівняння спектрів люмінесценції при 80 К кристалів $CsPbCl_2I$ (рис. 6) і $CsPbCl_{1.5}I_{1.5}$ (рис. 7) вказує на зростання свічення в стоксовій області і різке зменшення екситонної люмінесценції в кристалі $CsPbCl_{1.5}I_{1.5}$.

Зіставляючи спектри фотолюмінесценції кристалів $CsPbCl_{1.5}I_{1.5}$ (рис. 7) із аналогічними спектрами кристалів $CsPbClI_2$ (рис. 8), легко помітити такі закономірності: при 5 К інтенсивність смуги свічення 2.81 еВ останнього кристала зменшується, а інтенсивності смуг в області 2.51 і 2.29 еВ майже не міняються; з підвищенням температури посилюється інтенсивність низькоенерґетичної широкої смуги 2.29 еВ (рис. 8), а її максимум зміщується в бік менших енерґій (2.25 еВ при 40 К; 2.15 еВ при 80 К).

Отже, при збільшенні кількости йонів I^- в кристалах $CsPbCl_{3(1-x)}I_{3x}$ (x=0...1) зростає інтенсивність стоксівських смуг, особливо це помітно при температурах 20,...,40 К (рис. 6–8). Але звертає на себе увагу факт наявности різких екситонних смуг 2.96 еВ у всіх кристалах і значне падіння інтенсивности вказаної смуги при 80 K для кристала $CsPbCl_{1.5}J_{1.5}$. На наш погляд, це пов'язано з наявністю в них значної кількости дефектів у результаті флюктуації складу твердого розчину [1–3]. Останнє підтверджується виникненням смуги світіння 2.81 еВ, яку ми приписуємо світінню локалізованих екситонів і їх розсіянню на фононах.

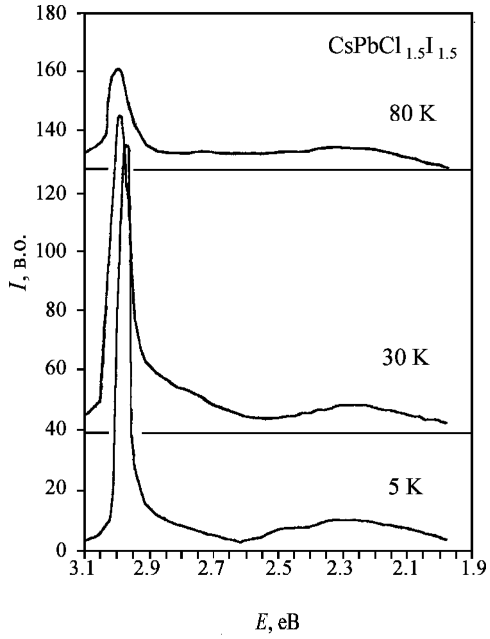

Рис. 7. Спектри екситонної люмінесценції кристала $CsPbCl_{1.5}I_{1.5}$.

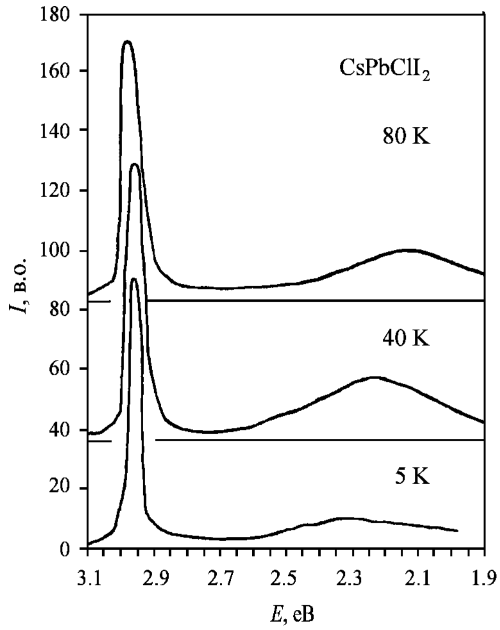

Рис. 8. Спектри екситонної люмінесценції кристала $CsPbClI_2$.

У кристалах $CsPbClI_2$ ця смуга відсутня, що вказує на більшу впорядкованість їхньої кристалічної ґратки. Крім того, у кристалах $CsPbCl_2I$ та $CsPbClI_2$ розширення екситонних смуг люмінесценції є незначним. Велика інтенсивність свічення екситонної смуги люмінесценції (2.96 еВ) при 80 K в цих кристалах указує на майже ідеальну структуру кристалічної ґратки, тобто на досконалу періодичність розміщення йонів Cl^- і I^- у ґратці кристала. Зауважимо, що подібна ситуація має місце в кристалах $TlCl_{1-x}Br_x$ і $TlBr_{1-y}I_y$ [17].

При збільшенні величини x від 0.33 до 1 інтенсивність свічення ВЕ в кристалах $CsPbCl_{3(1-x)}I_{3x}$ падає, а інтенсивність свічення АЛЕ зростає. При цьому зі збільшенням величини x збільшується величина стоксівського зсуву між екситонними піками відбивання E_1^R і основними вузькими смугами люмінесценції. Цікавим є той факт, що положення цих вузьких екситонних смуг у всіх кристалах (для різних величин x) залишається постійним у температурному інтервалі $4.2 \leq T \leq 15$ K, а при $T > 15$ K зсувається у високоенерґетичну область. Наявність аномального зсуву спектрального положення вузьких піків люмінесценції кристалів $CsPbCl_{3(1-x)}I_{3x}$ (з $x \leq 0.66$) є результатом конкуренції температурного заселення верхнього підрівня розщепленого $^3P_1$–рівня йона Pb^{2+} та збільшення величини ЕФВ з температурою. Довгохвильові смуги люмінесценції характеризуються низькоенерґетичним зсувом із підвищенням температури, як і в деяких інших йонних кристалах типу AX та BX_2 [19].

III. ВИСНОВКИ

Екситонне свічення у кристалах ТР $CsPbCl_{3(1-x)}I_{3x}$ ($x = 0\ldots1$) зумовлене внутрішньокатіонним переходом $6s^2 \to 6s6p$ в йоні Pb^{2+}. Зі збільшенням молярної концентрації йоду в кристалах зростає величина ЕФВ, зменшується радіус основного стану екситона і зростає ймовірність процесів автолокалізації екситона. Для $x \geq 0.66$ проявляється спін–орбітальне розщеплення екситонних смуг відбивання ($n = 1$).

За спектрами фотолюмінесценції встановлено факт майже ідеального впорядкування йонів Cl^- і I^- в кристалічних ґратках кристалів $CsPbCl_2I$ та $CsPbClI_2$. У той же час свічення локалізованих екситонів у кристалі $CsPbCl_{1.5}I_{1.5}$ свідчить про велику кількість структурних дефектів у зв'язку з флюктуаціями складу твердого розчину.

ПОДЯКА

Ця робота була частково підтримана ґрантом Міжнародної Соросівської програми підтримки освіти в галузі точних наук (ISSEP) Міжнародного фонду "Відродження", ґрант № APU 062083.

[1] Во Хоанг Тхай, В. К. Милославский, Физ. тверд. тела **25**, 3234 (1983).
[2] А. Ю. Наумов, С. А. Пермогоров, А. Н. Резницкий и др., Физ. тверд. тела **29**, 377 (1987).
[3] Л. Г. Суслина, Д. Л. Федоров, А. Г. Арешкин, В. Г. Мелехин, Физ. тверд. тела **25**, 3215 (1983).
[4] И. П. Пашук, Н. С. Пидзырайло, М. Г. Мацко, Физ. тверд. тела **23**, 2162 (1981).
[5] Н. С. Пидзырайло, А. С. Волошиновский, С. В. Мягкота, Опт. спектроск. **64**, 1187 (1988).
[6] И. И. Ильясов, Н. И. Чаурский, Д. Г. Бергасов, А. Г. Бергман, Журн. неорг. хим. **12**, 2210 (1967).
[7] K. Heidrich, H. Kunzel, J. Treusch, Solid State Commun. **25**, 887 (1978).
[8] Б. А. Беликович, И. П. Пашук, Н. С. Пидзырайло, Опт. спектроскоп. **42**, 133 (1977).
[9] H. Ito, H. Onuki, R. Onaka, J. Phys. Soc. Jpn. **45**, 2043 (1978).
[10] Р. Нокс, *Теория экситонов* (Мир, Москва, 1966).
[11] M. S. Pidzyrailo, S. V. Miagkota, A. S. Voloshinovskii, M. V. Kutsyk, Proceeding of SPIE **2967**, 48 (1997).
[12] J. Fernandez, M. J. Tello, M. A. Arriandiga, Mat. Res. Bull. **13**, 477 (1978) .
[13] H. I. Haupt, K. Heidrich, H. Kunzel, K. Mauersberger, Z. Phys. Chem. **110**, 63 (1978).
[14] М. С. Бродин, И. В. Блонский, *Экситонные процессы в слоистых кристаллах* (Наукова думка, Київ, 1986).
[15] I. Baltog, S. Lefrant, C. Dimofte, L. Mihut, in *Proceedings of 7th Europhysical Conference on Defects in Insulating Materials* (Lyon, 1994), p. 317.
[16] А. С. Волошиновский, С. В. Мягкота, Н. С. Пидзырайло, З. А. Хапко, Укр. фіз. журн. **32**, 685 (1987).
[17] Ч. Б. Лущик, Ф. Ф. Гаврилов, Г. С. Завт и др., *Электронные возбуждения и дефекты в кристаллах гидрида лития* (Наука, Москва, 1985).
[18] Л. Г. Григорьева, Д. К. Миллерс, А. В. Намоев, И. С. Лисицкий, Т. Л. Лихолетова, Изв. Акад. Наук Латв. ССР, сер. физ. и техн. наук **3**, 46 (1988).
[19] A. M. Salau, Solid State Commun. **33**, 423 (1980).

EXCITON–PHONON INTERACTION IN $\mathbf{CsPbCl_{3(1-x)}I_{3x}}$ (x=0...1) CRYSTALS

M. V. Kutsyk[1], S. V. Myagkota[2], M. S. Pidzyrailo[1]
[1] *The Ivan Franko State University of Lviv, Physical Faculty, 8 Kyrylo i Mefodii Str., Lviv, UA–290005, Ukraine*
[2] *Lviv S. Z. Gzhytskyi Veterinary Medicine Academy, 50 Pekarska Str., Lviv, UA–290010, Ukraine*

The reflection spectra near the absorption edge and the photoluminescence spectra of $CsPbCl_{3(1-x)}I_{3x}$ solid solutions (x=0...1) in the temperature range of 4.2–80 K have been measured. There are exciton series of reflection bands for the crystals with x =0; 0.33 and 0.5 at 4.2 K (2.981; 2.987 and 2.989 eV for $n = 1$ respectively). For the rest of the crystals (x =0.66; 1) the doublet structure takes place as a result of spin – orbit splitting ($\Delta E \simeq$35 meV). The exciton binding energies and the exciton radii as well as also the band gap energies and the dielectric constants of the crystals have been determined. The exciton radius tends to diminish when the iodine ion concentration increases (10.8 Å for $CsPbCl_3$ and 8.0 Å for $CsPbI_3$). As the exciton–phonon interaction becomes stronger, the electron excitation relaxation of the investigated solid solutions leads to the emission of free exciton as well as of the bound and self–trapped one. A nearly ideal regularity of localization of the Cl^- and I^- ions for $CsPbCl_2I$ and $CsPbClI_2$ crystals was found.