ЖУРНАЛ ФІЗИЧНИХ ДОСЛІДЖЕНЬ
т. 3, № 2 (1999) с. 213–223

JOURNAL OF PHYSICAL STUDIES
v. 3, No. 2 (1999) p. 213–223

СПЕКТРИ ВІДБИВАННЯ ТА ЛЮМІНЕСЦЕНТНО–КІНЕТИЧНІ ПАРАМЕТРИ ПЕРОВСКІТОПОДІБНИХ КРИСТАЛІВ $A_m\mathbf{Pb}_n\mathbf{Br}_p$ (A=Cs, Rb, K; m=1, 4; n=1, 2; p=3, 5, 6)

С. В. Мягкота
Львівський державний університет імені Івана Франка,
вул. Кирила і Мефодія, 8, Львів, 290005, Україна
Львівська академія ветеринарної медицини ім. С. З. Гжицького,
вул. Пекарська, 50, Львів, 290005, Україна

(Отримано 22 січня 1999 р.; в остаточному вигляді — 19 травня 1999 р.)

Досліджено спектри відбивання кристалів $CsPbBr_3$, $RbPbBr_3$, $RbPb_2Br_5$, KPb_2Br_5 в області фундаментального поглинання (діяпазон енергій 2.0÷5.5 еВ, T=300 К), структуру екситонних спектрів відбивання для кристалів $CsPbBr_3$, $RbPbBr_3$ $RbPb_2Br_5$, KPb_2Br_5 та їхні люмінесцентно–кінетичні параметри в інтервалі температур $T = 4.2 \div 300$ К. Структура спектрів відбивання вказаних кристалів у довгохвильовій області фундаментального поглинання визначається переходами в октаедричному комплексі $[PbBr_6]^{4-}$. Структура екситонного піка відбивання в кристалах $CsPbBr_3$, $RbPbBr_3$ становить собою ваньє–моттівську квазіводневу серію, тоді як для кристалів $RbPb_2Br_5$, KPb_2Br_5 характерна дублетна структура екситонного піка відбивання. Характер власної люмінесценції цих кристалів визначається природою екситонних станів. Для кристалів $CsPbBr_3$, $RbPbBr_3$ характерні люмінесценція вільних і локалізованих екситонів, розсіяння їх на фононах різних типів, а для кристалів $RbPb_2Br_5$, KPb_2Br_5 — люмінесценція автолокалізованих екситонів й екситонів, автолокалізованих поблизу дефекту. Природа випромінювальної релаксації власних електронних збуджень у цих кристалах, а також структура їхніх екситонних піків відбивання корелює з величиною коефіцієнта заповнення елементарної комірки. Спектрально–люмінесцентні дослідження підтвердили інконґруентний характер плавлення кристалічної сполуки Rb_4PbBr_6 та рекристалізаційний розпад кристала $RbPbBr_3$ на фази Rb_4PbBr_6 і $RbPb_2Br_5$.

Ключові слова: кристали перовскітоподібних галоїдів, фундаментальне відбивання, екситони, люмінесценція екситонів, люмінесцентно–кінетичні параметри, кристалічні фази.

PACS numbers: 78.55.Hx, 78.40.Ha, 71.35.Cc

I. ВСТУП

Свинцевовмісні перовскітоподібні кристали $CsPbBr_3$, $RbPbBr_3$, $RbPb_2Br_5$, KPb_2Br_5, Rb_4PbBr_6 характеризуються відносно великими густинами (4.0÷5.8см^3), що сприяє ефективному поглинанню високоенерґетичних квантів і відповідно ґенерації великого числа електрон–діркових пар, які релаксують у рівноважний стан трьома шляхами: 1) безвипромінювальне розсіяння на фононах (перехід у тепло); 2) випромінювальна анігіляція власних електронних збуджень (екситон); 3) розпад електронного збудження з утворенням дефектів. Наведені шляхи релаксації власних електронних збуджень доволі добре вивчені в йонних лужно–галоїдних кристалах (ЛГК) [1]. Кристали свинцевовмісних перовскітоподібних галоїдів належать до класу йонних напівпровідників, у яких релаксація екситонів здійснюється, в основному, шляхом висвічування вільних і локалізованих екситонів, що є нехарактерним для йонних кристалів типу ЛГК. З іншого боку, випромінювальна релаксація в йонних напівпровідниках шляхом висвічування автолокалізованих екситонів (АЛЕ) є нетиповим шляхом випромінювальної релаксації напівпровідникових кристалів.

Отже, дослідження процесу випромінювальної релаксації в кристалах $CsPbBr_3$, $RbPbBr_3$, $RbPb_2Br_5$, KPb_2Br_5, Rb_4PbBr_6 цікаве як з академічного, так і з практичного боку. Конкретний шлях релаксації власних електронних збуджень у кристалі можна прогнозувати, ґрунтуючись не лише на основі його хемічної формули і кристалографічних параметрів, але й на основі даних про електронну структуру кристала та механізм передачі високоенерґетичного збудження до центрів випромінювання. Механізм випромінювальної релаксації власних електронних збуджень у названих кристалах вивчали на основі дослідження спектрів відбивання та люмінесцентно–кінетичних параметрів власної люмінесценції.

Крім цього, цікаво простежити за тим, як буде змінюватися природа екситон–фононної взаємодії в названому ряді кристалів, для якого основою кристалічної структури є октаедр $[PbBr_6]^{4-}$, у порівнянні з екситон–фононною взаємодією, характерною для окремих випромінюючих центрів Pb^{2+} у кристалах KBr–Pb, RbBr–Pb. Тим більше, що спектроскопія домішкових центрів Pb^{2+} у кристалах KBr–Pb, RbBr–Pb вивчена достатньо повно, тоді як дослідження перовскітоподібних кристалів типу $A_m\mathrm{Pb}_nX_p$ (A=Cs, Rb, K; X=Cl, Br; m=1, 4; n=1, 2; p=3, 5, 6), де йон Pb^{2+} є лише одним із йонів катіонної підсистеми кристала, явно малочисельні.

II. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА

Кристали $CsPbBr_3$, $RbPbBr_3$, $RbPb_2Br_5$, KPb_2Br_5, Rb_4PbBr_6 вирощені методом Стокбарґера із сировини, багаторазово (∼30) очищеної методом зонної плавки. Хемічний склад кристалічних сполук перевіряли з допомогою рентґенографічного аналізу. Спектри відбивання (СВ) виміряні в енерґетичному діяпазоні 2.0÷5.5 еВ при температурі T=300 К, екситонні спектри відбивання (ЕСВ), спектри люмінесценції (СЛ), спектри збудження люмінесценції (СЗЛ) — при температурі T=4.2÷300 К. Вимірювання проводились на спектрофотометричних установках, змонтованих на базі приладів ДМР–4, МДР–2, ЗМР–3. Люмінесцентно–кінетичні параметри власного випромінювання, спектри люмінесценції та час життя збуджених станів τ вимірювали при імпульсному рентґенівському збудженні (U_a=35 кВ, Δt=1.5 нс) або при збудженні оптичними імпульсами, отриманими під час електричного розряду в атмосфері Xe (Δt=10 нс). Реєстрацію СЛ здійснювали в режимі ліку 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 дозволяла визначати часи $\tau \geq$0.5 нс.

III. РЕЗУЛЬТАТИ ЕКСПЕРИМЕНТУ І ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

A. Фундаментальні спектри відбивання

СВ кристалів $CsPbBr_3$, $RbPbBr_3$, $RbPb_2Br_5$, KPb_2Br_5, $PbBr_2$ в області довгохвильового фундаментального поглинання (2÷5.5 еВ) зображені на рис. 1 Характерною ознакою всіх наведених спектрів є наявність у довгохвильовій області інтенсивної неелементарної смуги A, з короткохвильового боку від піка A на пологій стуктурі спектра можна виділити характерні максимуми X_1 і X_2. Виходячи з певної структурної подібности СВ представлених кристалічних сполук, можна припустити, що дані СВ формуються переходами в спільному кристалоструктурному елементі. Дійсно, попередньо було встановлено, що структура СВ в довгохвильовій області фундаментального поглинання ізоструктурного кристала $CsPbBr_3$ визначається переходами в октаедричному квазікомплексі $[PbBr_6]^{4-}$, а вплив електронних станів катіона Cs^+ — незначний [3–5]. Розрахунки енерґетичної структури кристала $CsPbBr_3$ показали, що вершина валентної зони (ВЗ) і дно зони провідности (ЗП) формуються змішаними електронними ($6s^2Pb^{2+}$ + $4pBr^-$) і $6pPb^{2+}$–станами відповідно. Заповнені електронні стани катіона Cs^+ розміщені суттєво нижче від вершини ВЗ, а незаповнені — вище від дна ЗП. Таке розміщення електронних станів йонів Cs^+, Pb^{2+}, Br^- у кристалі $CsPbBr_3$ підтверджується даними ультрафіолетової фотоелектронної спектроскопії [6]. Екстремуми енергетичних зон знаходяться на краю зони Бріллюена (ЗБ) в R– і X–точках, причому ширина енерґетичної щілини в R–точці ЗБ менша, ніж у точці X [3–5]. Враховуючи викладене, можна припустити, що найбільш довгохвильова смуга A в СВ кристалів $RbPbBr_3$, $RbPb_2Br_5$, KPb_2Br_5 відповідає утворенню внутрішньокатіонного екситона і може ідентифікуватися як перехід між станами ($6s^2 \rightarrow 6s6p$) в йоні Pb^{2+}, який відбувається в R–точці ЗБ. Припускаючи, що ширина ВЗ кристалів $RbPbBr_3$, $RbPb_2Br_5$, KPb_2Br_5 така сама, як і в $CsPbBr_3$ (Δ E $\cong$ 6 еВ [3–6]), можна сподіватись, що структура досліджуваних кристалів в області енергій E $\leq$ 8еВ зумовлена переходами з ВЗ на дно ЗП, утворене 6p–електронними рівнями Pb^{2+} у різних точках ЗБ. Аналогічну природу переходів, що формують довгохвильову смугу A, має і кристал $PbBr_2$, не зважаючи на різне число ліґандів–аніонів Br^-, які оточують базовий катіон Pb^{2+}. При цьому простежується тенденція короткохвильового зсуву енерґетичного положення внутрішньокатіонного екситонного переходу ($^1S_0 \rightarrow {}^3P_1$) Pb^{2+} в ряді кристалів: $CsPbBr_3 \rightarrow RbPbBr_3 \rightarrow KPb_2Br_5 \rightarrow RbPb_2Br_5 \rightarrow PbBr_2$.

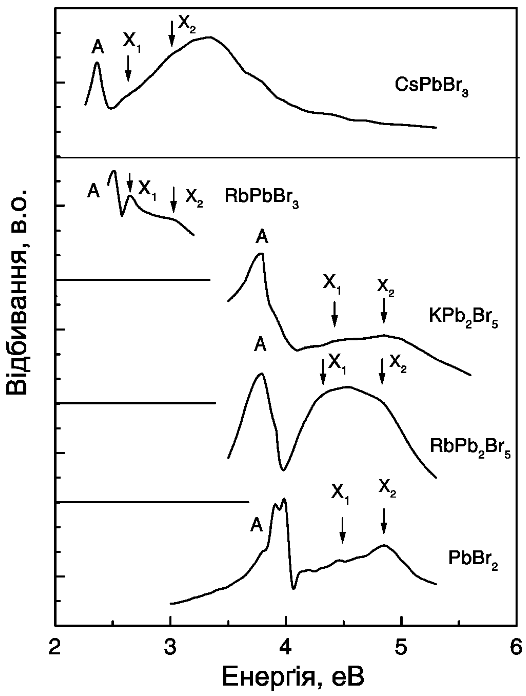

Рис. 1. Спектри відбивання кристалів $CsPbBr_3$, $RbPbBr_3$, KPb_2Br_5, $RbPb_2Br_5$ (при T= 300 К) і $PbBr_2$ при T= 77 К [2]. Пояснення до позначень A, X_1, X_2 див. у тексті.

B. Екситонні спектри відбивання

Низькотемпературні екситонні спектри відбивання в області краю фундаментального поглинання кристалів $CsPbBr_3$, $RbPbBr_3$, $RbPb_2Br_5$, KPb_2Br_5,

(T=4.2 і 77 К), $PbBr_2$ (T=27 К) [7] наведені на рис. 2 Стуктура всіх ЕСВ зображена серією інтенсивних піків. Для інтерпретації ЕСВ кристалів $A_mPb_nBr_p$ використаємо дані про їхні кристалографічні параметри та результати досліджень електронної структури ізоструктурного кристала $CsPbBr_3$, яка доволі добре вивчена [3–6]. Елементарна комірка кристалів $CsPbBr_3$, $RbPbBr_3$ формується правильними або спотвореними кубічними структурами. У центрі куба розташований йон Pb^{2+}, аніони Br^- — у центрах його граней, а катіони Cs^+, Rb^+ — у вершинах куба . Просторова кристалічна структура утворюється октаедричними комплексами $[PbBr_6]^{4-}$, які з'єднуються між собою вершинами [8]. Ураховуючи подібність структур ЕСВ кристалів $CsPbBr_3$ і $RbPbBr_3$, найбільш довгохвильовий пік в ЕСВ кристала $RbPbBr_3$ можна ідентифікувати як внутрішньокатіонний перехід — ($^1S_0 \rightarrow {}^3P_1$) в йоні Pb^{2+}.

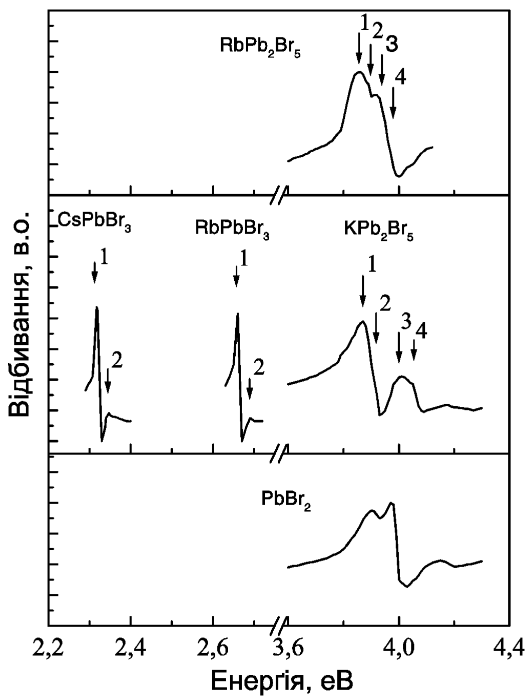

Рис. 2. Екситонні спектри відбивання кристалів $CsPbBr_3$, $RbPbBr_3$, KPb_2Br_5 (T=4.2К), $RbPb_2Br_5$. (T=77 К) і $PbBr_2$ (T=27 К $\mathbf{E} \parallel \mathbf{b}$) [7]. Піки E_1^R, E_2^R, E_3^R, E_4^R позначені на рис. відповідно цифрами 1, 2, 3, 4.

Згідно з кристалографічними дослідженнями, октаедр $[PbBr_6]^{4-}$ є основним структурним елементом і для кристалічної структури кристалів $RbPb_2Br_5$, KPb_2Br_5 [9], але ці октаедри з'єднуються таким чином, що правильна перовскітова структура, характерна для кубічної фази кристалів $CsPbBr_3$ (O_h), спотворюється за рахунок видовження, сплющення та поворотів октаедрів $[PbBr_6]^{4-}$. Таке спотворення кубічної фази перовскітової структури приводить до пониження симетрії елементарної комірки від кубічної (O_h) до гексагональної (D_{3d}) (Rb_4PbBr_6) [10], або орторомбічної (D_{2h}) ($CsPbBr_3$, $RbPb_2Br_5$, KPb_2Br_5), або моноклінної (C_s) ($RbPbBr_3$) [9]. Для оцінки спотворення кубічної структури використано параметр γ — коефіцієнт заповнення елементарної комірки, який являє собою відношення об'єму йонів, що входять в елементарну комірку кристала, до об'єму елементарної комірки. Величина γ досліджуваного ряду кристалів складає: 0.60 (Rb_4PbBr_6) $\rightarrow$ 0.61 ($RbPbBr_3$, $CsPbBr_3$) $\rightarrow$ 0.73 ($RbPb_2Br_5$, KPb_2Br_5)$\rightarrow$ 0.78 ($PbBr_2$). При такому спотворенні координаційне число лігандів — аніонів Br^-, які оточують базовий йон Pb^{2+}, змінюється від 6 ($Rb_4PbBr_6(D_{3d})$, $CsPbBr_3(D_{2h})$, $RbPbBr_3(C_s)$ [8, 10, 11] до 7 і 8 в ($RbPb_2Br_5$, KPb_2Br_5 (D_{2h})), як це показано для ізоструктурних $RbPb_2Cl_5$ [12], і досягає 9 в $PbBr_2$ [13]. Порівнюючи структуру ЕСВ кристалів APb_2Br_3 (A=Rb, K) і $PbBr_2$, можна зауважити, що спектральне положення екситонного дублета кристала $PbBr_2$ збігається зі спектральним положенням короткохвильової асиметричної компоненти ЕСВ кристалів KPb_2Br_5 (див. рис. 2) і є близьким до таких для ЕСВ кристала $RbPb_2Br_5$. Величина півширини асиметричних довго– і короткохвильових компонент в ЕСВ вказаних кристалів $\Delta E < 50$ meB, що є близьким до величини розщеплення екситонного піка в кристалі $PbBr_2$ ($\Delta E^R \cong 30$ meB) [2, 7, 14].

Однозначно неможливо вказати причину асиметричности компонент дублетної структури ЕСВ, зареєстрованої в кристалах APb_2Br_5 (A=K, Rb), але найімовірніше, що вона є результатом кристалічного розщеплення вироджених екситонних станів $^3P_1$ йонів Pb^{2+} з нееквівалентним координаційним оточенням. Зауважимо, що асиметричні компоненти дублета в ЕСВ найчіткіше реєструвалися в ЕСВ ізоструктурних кристалів $RbPb_2Cl_5$ [15, 16]. Для кристала Rb_4PbBr_6 нижче наводиться лише енергетичне положення екситонного піка E_1^R — оцінене із спектрального положення максимуму довгохвильової смуги в спектрі збудження люмінесценції АЛЕ. Спектральне положення піка E_1^R в ЕСВ кристала R_4PbBr_6 збігається із спектральним положенням A–смуги поглинання в кристалі RbBr–Pb [17]. Це підтверджує те, що екситонний пік E_1^R зумовлений внутрішньокатіонним переходом $^1S_0 \rightarrow {}^3P_1$ в йоні Pb^{2+}. Повнішу структуру ЕСВ кристала Rb_4PbBr_6 неможливо зареєструвати тому, що ця сполука плавиться інконґруентно, і внаслідок цього при охолодженні поряд із сполукою Rb_4PbBr_6 співіснує кристалічна фаза $RbPb_2Br_5$.

Варто вказати також, що структуру ЕСВ кристала $RbPbBr_3$ можна зареєструвати лише для свіжосколотих зразків, отриманих зразу після евакуації свіжовирощеного кристала $RbPbBr_3$ з ростової ампули. Це пов'язано з тим, що при температурі $T < 540$ К кристал $RbPbBr_3$ рекристалізується за схемою: $7RbPbBr_3 \rightarrow 3RbPb_2Br_5 + Rb_4PbBr_6$ [9]. Поверхня кристала $RbPbBr_3$ стає при цьому матово–білою, тому зареєструвати СВ неможливо.

Цей процес прискорюється при зберіганні кристала $RbPbBr_3$ в розевакуйованому вигляді. Як видно з ЕСВ (див. рис. 2), заміна йона A^+ в кристалах $APbBr_3$ ($Rb^+ \rightarrow Cs^+$) (γ=0.61) приводить лише до довгохвильового зсуву спектрального положення E_1^R — на 0.45 еВ (T=4.2 К) без зміни природи екситона. Це узгоджується з попередніми нашими висновками [18, 19], де було показано, що для перовскітоподібних свинцевовмісних кристалів типу $CsPbX_3$ (X=Cl, Br, J) з D_{2h}–просторовою групою симетрії критерієм переходу від ваньє–моттівської квазіводневої серії в ЕСВ до структури дублетного типу, властивої для екситонів Френкеля, є величина $\gamma > 0.65$. Це емпіричне правило виконується і для кристалів APb_2Br_5 (A=K, Rb). Дійсно, чітко виражена ваньє–моттівська природа екситона в кристалах $CsPbBr_3$, $RbPbBr_3$ (див. рис. 2) змінюється і стає структурою дублетного типу (для кристалів APb_2Br_5 (A=K, Rb) величина γ=0.73). У допущенні жреалізації в кристалах $CsPbBr_3$, $RbPbBr_3$, $RbPb_2Br_5$, KPb_2Br_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, використовуючи залежність $E_n^R = E_g - F/n^2$, знайдемо ширину забороненої зони E_g та енергію зв'язку екситона F (табл. 1)

Оцінка радіуса основного 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 енергії зв'язку екситона $F = 13.6\frac{\mu/m_e}{\varepsilon^2}$, дає величину $r_1 \leq 10$ A. Тобто основний стан екситона не виходить за межі елементарної комірки, але екситонні стани $n = 2$ охоплюють уже декілька елементарних комірок. Для кристала ж $CsPbBr_3$ вже основний екситонний стан r_1 охоплює декілька сусідніх елементарних комірок.

Таким чином, у ряді кристалів: $PbBr_2 \rightarrow KPb_2Br_5 \rightarrow RbPb_2Br_5 \rightarrow RbPbBr_3 \rightarrow CsPbBr_3$ спостерігаємо перехід від дублетної структури ЕСВ до ваньє–моттівської серії при заповненні міжоктаедричних пустот, утворених конституційними кристалоструктурними октаедрами $[PbBr_6]^{4-}$ — катіонами різного радіуса (K^+, Rb^+, Cs^+).

С. Люмінесцентно–кінетичні властивості

1. Кристали $CsPbBr_3$, $RbPbBr_3$

Збудження кристалів $CsPbBr_3$, $RbPbBr_3$ в області фундаментального та екситонного поглинання приводить до інтенсивної краєвої люмінесценції (рис. 3, 4). Люмінесценцію кристалів $CsPbBr_3$ приписують випромінюванню вільних і локалізованих екситонів, їхнім фононним повторенням [19–21]. Спектр фотолюмінесценції кристала $RbPbBr_3$ є незвичайним за своєю структурою, оскільки, крім вузькосмугової люмінесценції з λ_{max}=467 нм, з короткохвильового боку від неї реєструється широка смуга люмінесценції з λ_{max}=419 нм, а з довгохвильового боку — широка смуга люмінесценції з λ_{max}=580 нм. Ураховуючи малий стоксів зсув (S) смуги з λ_{max}=467 нм відносно енергетичного положення екситонного піка E_1^R кристала $RbPbBr_3$ ($S \leq 20$ meB) і їхню малу півширину ΔH=15 меВ, можна пов'язати цю смугу люмінесценції в кристалі $RbPbBr_3$ з випромінювальним розпадом вільних або локалізованих екситонів. Широкі смуги люмінесценції з λ_{max}=419 і 580 нм спектрально ідентичні низькотемпературним смугам люмінесценції кристала $RbPb_2Br_5$ [14, 22–25] і тому можуть бути приписані свіченню кристалічної фази $RbPb_2Br_5$, яка існує поряд із кристалічною фазою $RbPbBr_3$ внаслідок реакції рекристалізації кристала $RbPbBr_3$, про яку згадано вище.

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
$CsPbBr_3$	2.320	2.349	2.346	2.370	2.355	2.337	35	28
$RbPbBr_3$	2.670	2.700	2.695	2.720	2.703	2.723	33	27
Rb_4PbBr_3		4.27						
$RbPb_2Br_5$		3.857		3.974		4.055		81
KPb_2Br_5	4.006	3.993	4.072	4.059	4.094	4.081	88	85

* — Для кристалів $CsPbBr_3$ і $RbPbBr_3$: $E_3^R = E_1^R$, $E_4^R = E_2^R$.

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 $CsPbBr_3$, $RbPbBr_3$, $RbPb_2Br_5$, KPb_2Br_5 при температурах T=4.2 і 77 К.

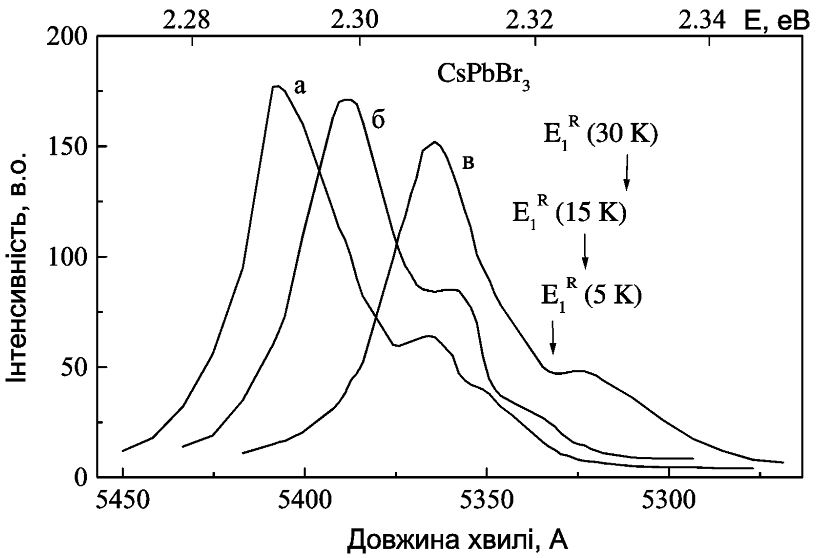

Рис. 3. Спектри люмінесценції кристала $CsPbBr_3$ при різних температурах: T=5 K (а), T=15 K (б), T=30 K (в) та $\lambda_{зб}$=313 нм. Стрілкою показано спектральне положення екситонного піка відбивання E_1^R при цих температурах.

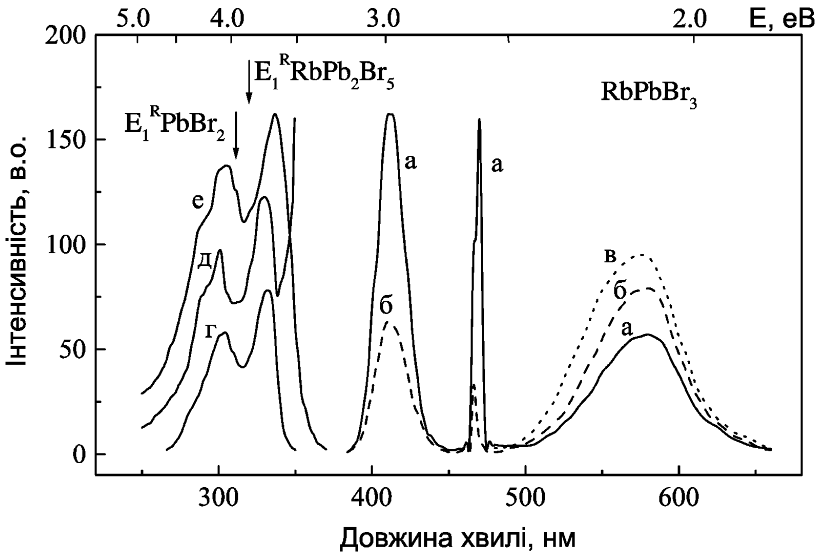

Рис. 4. Спектри люмінесценції кристала $RbPbBr_3$ при різних температурах та $\lambda_{зб}$=313 нм: T=5 K (а), T= 35 K (б), T=77 K (в). Спектри збудження люмінесценції при різних температурах: λ_{max}=416 нм, T=4.2 K (г); λ_{max}= 467 нм, T=4.2 K (д); λ_{max}=580 нм, T=77 K (е).

Рентґеноструктурні дослідження, проведені в [9], показували відсутність кристалічної фази $RbPbBr_3$ за T=300 K, навіть при загартовуванні зразків $RbPbBr_3$ під час пониження температури від 670 до 300 K. Тим не менше, у зразках $RbPbBr_3$, охолоджених до T=4.2 K, у СЛ ми зареєстрували згадану вище вузькосмугову люмінесценцію. При підвищенні температури зразка до 50 K світіння кристалічної фази $RbPbBr_3$ гасне. Для вузькосмугової люмінесценції (λ_{max}=467 нм) фази $RbPbBr_3$ спостерігаємо аномальний температурний зсув. Підвищення температури кристала від T=5 до T=35 K приводить до короткохвильового зсуву цієї смуги люмінесценції на 12 меВ. Цим вузькосмугова люмінесценція фази $RbPbBr_3$ якісно подібна до аномального температурного зсуву власної люмінесценції кристала $CsPbBr_3$. Витримка кристала $RbPbBr_3$ в атмосфері сухого повітря навіть протягом двох днів приводить до того, що вузькосмугова люмінесценція з λ_{max}=467 нм (T=4.2 K) зменшується за інтенсивністю в 5 разів. Півширина ΔH цієї смуги збільшується при цьому до ΔH=50 меВ. Більш довготривале зберігання кристала $RbPbBr_3$

при кімнатній температурі в атмосфері сухого повітря (протягом 10 днів) приводить до того, що в спектрах фото– і рентґенолюмінесценції, виміряних при T=77 К з різним часовим розділенням, реєструються: короткохвильове плече в області 450 нм і широка смуга із λ_{max}=525 нм (рис. 5а часове вікно реєстрації СЛ Δt=200 нс) або широкі смуги люмінесценції з λ_{max}=450 і 600 нм (рис. 5б, часове вікно реєстрації СЛ Δt=20 мкс).

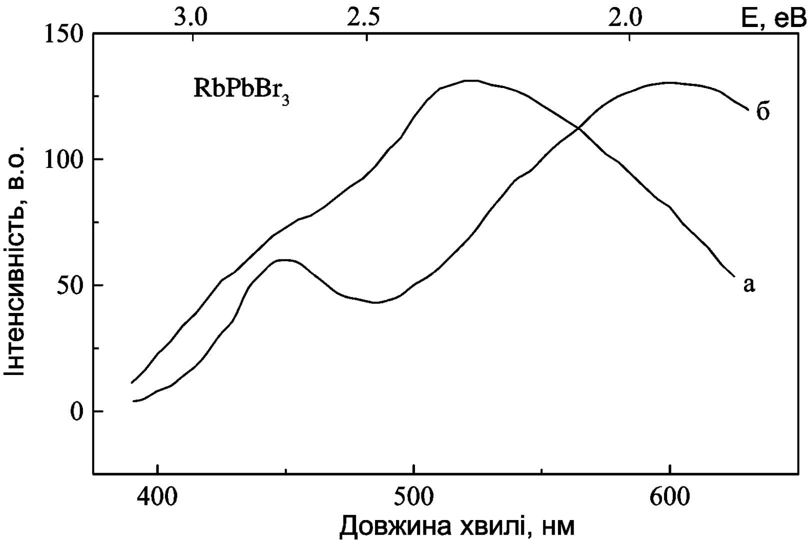

Рис. 5. Спектри люмінесценції кристала $RbPbBr_3$ при T=77 К, зареєстровані при різному часовому розділенні: часове вікно реєстрації Δt=200 нс (а) і Δt=20 мкс (б).

Спектри збудження смуг люмінесценції кристала $RbPbBr_3$ при T=4.2÷200 К розміщені в цій же спектральній області, що і спектри збудження смуги люмінесценції автолокалізованого екситона (АЛЕ) кристала $PbBr_2$ [14, 22], з характерним провалом у спектрі збудження в області екситонного піка відбивання E_1^R кристалів $PbBr_2$ і $RbPb_2Br_5$. Це підтверджує припущення про те, що всі названі смуги люмінесценції генетично пов'язані з йоном Pb^{2+}. Широкі смуги люмінесценції з λ_{max}=525 і 600 нм інтенсивно проявляються і в СЛ кристалів APb_2Br_5 (A=K, Rb) [15, 23,24].

2. Кристали $RbPb_2Br_5$ і KPb_2Br_5

Дослідження власної люмінесценції кристалів $RbPb_2Br_5$ і KPb_2Br_5 (рис. 6, 7) показало, що вона може бути пояснена з використанням моделі АЛЕ і екситона, автолокалізованого поблизу дефекту структурної чи домішкової природи (АЛДЕ). Висновки відносно природи смуг випромінювання кристалів APb_2Br_5 (A=K, Rb) зроблені на основі відповідного спектрального положення спектрів збудження люмінесценції АЛЕ і АЛДЕ щодо екситонного піка відбивання E_1^R кристалів APb_2Br_5 (A=K, Rb): 1. Спектр збудження люмінесценції (СЗЛ) АЛЕ знаходиться в області екситонного поглинання з характерним провалом у районі піка відбивання E_1^R. 2. СЗЛ АЛДЕ складається з двох частин: спектра збудження в області прозорости кристала і спектра збудження в області фундаментального поглинання (див. рис. 6, 7). Зауважимо, що структура спектрів випромінювання АЛЕ якісно подібна до характерної для ізоструктурних кристалів APb_2Cl_5 (A=K, Rb) [12, 15, 16, 23–26]. При дослідженні кінетики люмінесценції АЛЕ кристалів $RbPb_2Br_5$ і KPb_2Br_5 були зареєстровані швидка τ_f і повільна τ_s компоненти, що вказує на існування дворівневого випромінювального центра. Деякі параметри люмінесценції вивчених кристалів наведені в таблиці 2.

Кристал	E_1^R, еВ	Т К	E_{max}^E еВ	τ_f^{BE} нс	$E_{max}^{\text{АЛЕ}}$ еВ	$S_{\text{АЛЕ}}$ еВ	$\tau_f^{\text{АЛЕ}}$ нс	$E_{max}^{\text{АЛДЕ}}$, еВ	$S^{\text{АЛДЕ}}$, еВ
$CsPbBr_3$	2.320	4.2	2.309	<0.5					
$RbPbBr_3$	2.670	4.2	2.650						
	2.700	77	2.80	<0.5					
$RbPb_2Br_5$	3.86	77			2.48	1.38	30	2.19	1.67
KPb_2Br_5	3.86	77			2.48	1.38	30	2.19	1.67

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

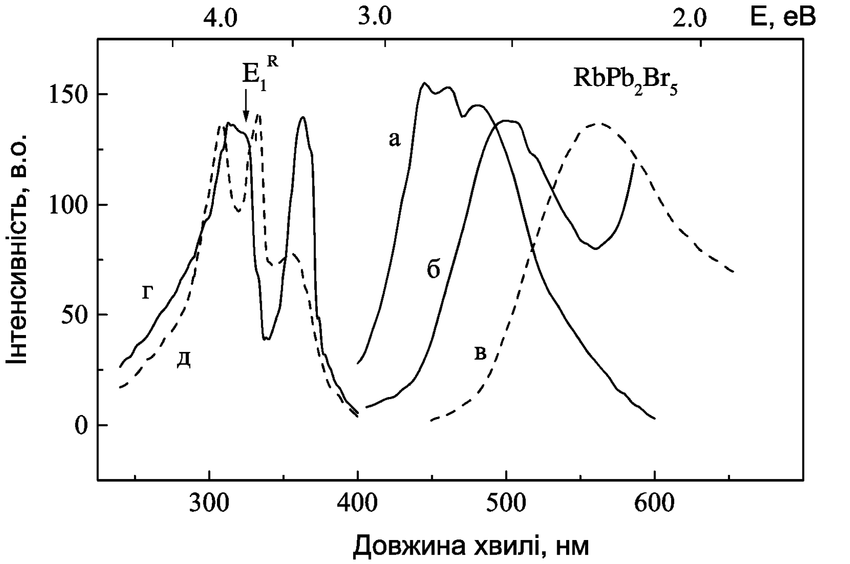

Рис. 6. Спектри люмінесценції кристала $RbPb_2Br_5$: T= 4.2 К, $\lambda_{\text{зб}}$=313 нм (а); T=77 К, $\lambda_{\text{зб}}$=305 нм (б); T=77 К, $\lambda_{\text{зб}}$=365 нм (в). Спектри збудження люмінесценції кристала при T=77 К: $\lambda_{\text{вип}}$= 500 нм (г); $\lambda_{\text{вип}}$=527 нм (д).

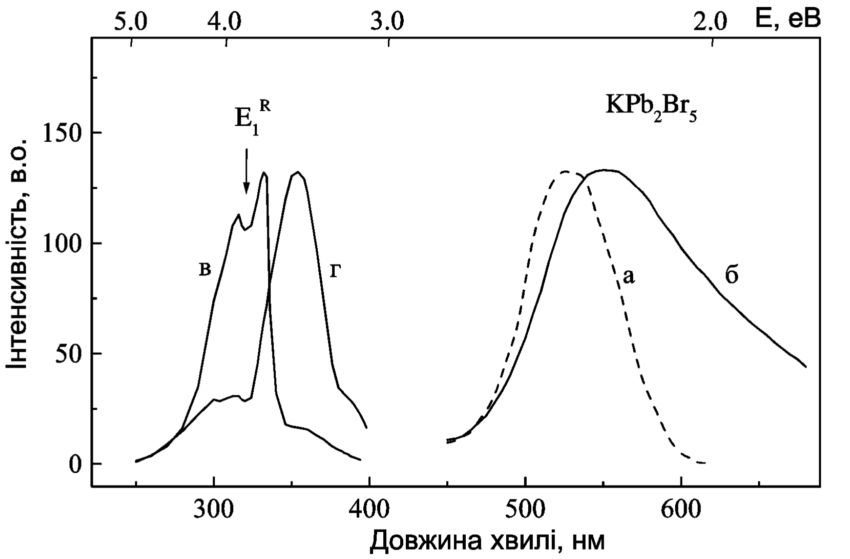

Рис. 7. Спектри люмінесценції кристала KPb_2Br_5: T= 4.2 К, $\lambda_{\text{зб}}$=313 нм (а); T=77 К, $\lambda_{\text{зб}}$= 313 нм (б). Спектри збудження люмінесценції кристала при T=77 К: $\lambda_{\text{вип}}$= 500 нм (в); $\lambda_{\text{вип}}$= 680 нм (г).

Для опису випромінювальних переходів АЛЕ допустимо, що вони відбуваються в межах йона Pb^{2+} між його збудженим і основним станами. Використаємо при цьому класифікацію збуджених і основних станів, прийняту для окремих випромінювальних центрів Pb^{2+}, як це зроблено для опису люмінесценції АЛЕ в ізоструктурних кристалах $RbPb_2Cl_5$ [12]. У такому випадку збуджені стани випромінювального центра постають як близькорозміщені $^3T^*_{1u}$ — та дещо нижче розміщений метастабільний $^3A_{1u}$ — рівні. Основний стан — як $^1A_{1g}$ — рівень йона Pb^{2+}. Випромінювальні переходи $^3T^*_{1u}{\to}^1A_{1g}$ описують швидку компоненту люмінесценції, а переходи $^3A_{1u}{\to}^1A_{1g}$ — повільну. Енерґетична віддаль між $^3T^*_{1u}$ і $^3A_{1u}$ — збудженими рівнями може бути оцінена за температурною залежністю часу загасання люмінесценції. Із температурної залежности часу загасання τ смуги випромінювання з λ_{max}=500 нм у кристалі $RbPb_2Br_5$, при допущенні температурно–активованих переходів між $^3A_{1u}$ і $^3T_{1u}$-рівнями, за формулою:

$$\frac{1}{\tau}=\frac{1}{\tau_0}+w\exp[-E_a/kT], \tag{1}$$

де τ_0=2.4 мкс — час життя випромінювального переходу з λ_{max}=500 нм при T=6 K [22], w — частотний фактор, k — стала Больцмана, T — температура, було оцінено, що енерґетична різниця між $^3A_{1u}$– і $^3T_{1u}$–рівнями E_a <10.0 meB. Значення величини E_a в 4 рази менше за аналогічну величину E_a для кристала RbBr–Pb [17]. Це говорить про те, що у випадку заповнення кожної елементарної комірки кристала йонами Pb^{2+} енерґетична різниця між рівнями $^3A_{1u}$ і $^3T_{1u}$ значно зменшується, коефіцієнт заповнення γ елементарної комірки при цьому різко зростає: 0.56 (RbBr)→ 0.73 ($RbPb_2Br_5$), але є меншим від величини γ кристала $PbBr_2$ (0.78) [13]. Тобто за значенням величини γ кристал $RbPb_2Br_5$ є проміжною ланкою між кристалами RbBr–Pb і $PbBr_2$. Цікаво, що температура гасіння $T_{\text{гас}}$ в кристалах $RbPb_2Br_5$ становить $T_{\text{гас}}$=220 K, що також є проміжною величиною між температурами гасіння кристалів $PbBr_2$ ($T_{\text{гас}}$=160 K) і RbBr–Pb ($T_{\text{гас}}$=300 K) [17]. Таким чином, величина γ є своєрідним критерієм ще й імовірности безвипромінювальних переходів із $^3T_{1u}$–рівня в основний стан $^1A_{1g}$.

Варто зазначити, що в роботі [26] величини E_a і $T_{\text{гас}}$ обговорено для ізоструктурного ряду кристалів (KCl–Pb)→ (KPb_2Cl_5, Pb_2Cl_5)→ $PbCl_2$ з погляду зростання долі ковалентности зв'язку (Pb–Cl).

З підвищенням температури інтенсивність свічення кристала $RbPb_2Br_5$ зменшується, при цьому реєструється повільніший спад інтенсивности свічення смуги з λ_{max}=565 нм, ніж смуги з λ_{max}=500 нм. Поряд із зменшенням інтенсивности свічення смуга з E_{max}=565 нм зсувається в довгохвильову область. При температурі T >150 K в СЛ домінує широка смуга з λ_{max}=600 нм, яка, можливо, пов'язана з випромінюванням екситона, автолокалізованого на йоні Pb^{2+}, у найближчому оточенні якого знаходиться, найімовірніше, йон O^{2-}. Це підтверджується тим, що спектральне положення максимуму цієї смуги і її інтенсивність залежить від тривалости контакту кристала $RbPb_2Br_5$ з атмосферою повітря. Мікросекундні часи післясвічення цієї смуги люмінесценції, порівняно зі значенням величини часу післясвічення (τ_f=30 нс) смуги з λ_{max}=500 нм, яка пов'язується з випромінювальним переходом $^3T^*_{1u}\to{}^1A_{1g}$, підтверджує відмінність природи цієї смуги відносно природи смуги випромінювання АЛЕ.

СЛ кристала KPb_2Br_5 має структуру, подібну до СЛ кристала $RbPb_2Br_5$. Спостерігається лише невеликий довгохвильовий зсув СЛ кристала KPb_2Br_5 щодо СЛ кристала $RbPb_2Br_5$. У випадку реалізації дворівневої моделі випромінювального центра випромінювальні переходи можна віднести до наступних максимумів у СЛ. Смуга люмінесценції з λ_{max}=550 нм (T=77 K) може бути зв'язана з випромінювальним переходом $^3T^*_{1u}\to{}^1A_{1g}$ — швидка компонента, а перехід $^3A_{1u}\to{}^1A_{1g}$ — повільна компонента люмінесценції АЛЕ. Значення енергії активації E_a, яке було визначено на основі температурної залежности тривалости затухання τ_f смуги люмінесценції з λ_{max}=550 нм (випромінювальний перехід $^3T_{1u}\to{}^1A_{1g}$) за формулою (1) у діяпазоні 77÷150 K, знаходилось у межах 10–15 meB. Як і у випадку пари кристалів $RbPb_2Br_5$ і RbBr–Pb, значення величини E_a для кристала KPb_2Br_5 було приблизно в 3 раз менше, ніж значення аналогічної величини E_a в кристалах KBr–Pb [27]. Заміна йона Rb^+ на йон K^+ у кристалі $RbPb_2Br_5$ дещо зменшує температуру гасіння $T_{\text{гас}}$ СЛ ($T_{\text{гас}}$=200 K для кристала KPb_2Br_5 замість $T_{\text{гас}}$=220 K для кристала $RbPb_2Br_5$). Значення $T_{\text{гас}}$ кристала KPb_2Br_5 є проміжною величиною між $T_{\text{гас}}$ кристала $PbBr_2$ ($T_{\text{гас}}$=160 K) і $T_{\text{гас}}$ кристала KBr–Pb ($T_{\text{гас}}$=280 K).

Можливо, що таким чином впливає на величину $T_{\text{гас}}$ ефект збільшення долі ковалентности ребра (Pb–Br) випромінювального центра в ряді кристалів: KBr–Pb → KPb_2Br_5 → $PbBr_2$. Якщо правильне таке припущення, то воно однозначно підтверджується також збільшенням величини коефіцієнта заповнення елементарної комірки γ: 0.58 (KBr)→ 0.73 (KPb_2Br_5)→ 0.78 ($PbBr_2$). У СЛ кристала KPb_2Br_5 з підвищенням температури T > 77 K (аналогічно як і для кристала $RbPb_2Br_5$), поряд із зменшенням інтенсивности випромінювання, спостерігається зсув його максимуму в довгохвильову область. При температурі T > 150 K в СЛ домінує за інтенсивністю широка смуга з λ_{max}=620 нм, що може бути інтерпретована як свічення екситона, автолокалізованого на йоні Pb^{2+}, у першому координаційному оточенні якого знаходиться дефект структурної чи домішкової природи (АЛДЕ). Про це свідчить наявність інтенсивної смуги в СЗЛ, в області прозорости кристала

KPb_2Br_5 (див. рис. 7). Час життя τ смуги свічення АЛДЕ (λ_{max}=620 нм) дорівнює приблизно 10 мкс при T=77 К. Враховуючи той факт, що інтенсивність люмінесценції смуги АЛДЕ є пропорційною до часу перебування кристала KPb_2Br_5 в атмосфері сухого повітря, дефектом може бути йон Pb^{2+}, у першому координаційному оточенні якого знаходиться, крім аніонів Br^-, йон O^{2-}.

Порівнюючи спектральні положення A–смуги поглинання, A–смуги випромінювання кристалів RbBr–Pb, KBr–Pb, з одного боку, і спектральні положення найбільш довгохвильового піка відбивання E_1^R, смуги випромінювання АЛЕ кристалів APb_2Br_5 (A=Rb, K), з другого, можна зауважити, що наповнення елементарної комірки кристала йонами Pb^{2+} приводить до довгохвильового зсуву A–смуги поглинання (піка відбивання E_1^R) і смуг випромінювальних АЛЕ відносно смуги випромінювання окремих випромінюючих центрів Pb^{2+} в RbBr–Pb і KBr–Pb.

3. Кристали Rb_4PbBr_6

Цікавою є ситуація, коли в елементарній комірці кристала є інше співвідношення між кількістю йонів Rb^+ і Pb^{2+}, ніж у кристалі $RbPb_2Br_5$, де співвідношення між кількістю йонів Rb^+ і Pb^{2+} в елементарній комірці є 1:2. Так, існує кристалічна сполука Rb_4PbBr_6, де таке співвідношення дорвінює 4:1. Згідно з діяграмою стану [9, 28], цей кристал плавиться інконґруентно, внаслідок чого при $T<650$ К фази Rb_4PbBr_6 і $RbPbBr_3$ співіснують. Таке співіснування фаз підтверджується спектрально–люмінесцентними дослідженнями. У СЛ (T=77 К) кристалів Rb_4PbBr_6 реєструвалися інтенсивні смуги люмінесценції із λ_{max}=380, 440 і 580 нм (рис. 8, криві а, б, в), спектральне положення та інтенсивності яких чутливі до енерґії квантів збуджуючого світла (див. рис. 8, криві г, д, е). Смуга з λ_{max}=380 нм збуджується у вузькому діяпазоні (з двома різкими максимумами λ_1=315 і λ_2=302 нм), подібно до того, як це відбувається у кристалічних сполуках типу Cs_4PbX_6 (X=Cl, Br, I) [29]. Спектральне положення характерного провалу з λ=312 нм у спектрі збудження кристала Rb_4PbBr_6 збігається з максимумом домішкової A–смуги поглинання кристала RbBr–Pb [17]. Найімовірніше, що цей провал у спектрі збудження пов'язаний із поглинанням збуджуючого світла приповерхневими дефектами кристала Rb_4PbBr_6. Крім цього, спектральне положення максимуму домішкової смуги люмінесценції кристала RbBr–Pb і смуги власної люмінесценції з λ_{max}=380 нм кристала Rb_4PbBr_6 є ідентичним. Цей факт додатково підтверджує, що випромінювання з λ_{max}=380 нм генетично пов'язане із випромінювальним переходом ($^3P_1 \to {}^1S_0$) йона Pb^{2+}, який інтерпретуємо як власну люмінесценцію кристала Rb_4PbBr_6. Смуга з λ_{max}=380 нм характеризується часом загасання τ=9.0 нс при імпульсному збудженні фото– і рентґенівськими квантами. Такий час загасання є характерним також для домішкового центра Pb^{2+} у кристалі RbBr–Pb [17]. Подібність спектрально–кінетичних параметрів смуги випромінювання з λ_{max}=380 нм у кристалах Rb_4PbBr_6 і домішкових Pb^{2+}–центрів у кристалі RbBr–Pb вказує на однакову структуру випромінювального центра, відповідального за власну люмінесценцію кристала. Тому можна припустити, що смуга люмінесценції із λ_{max}=380 нм кристала Rb_4PbBr_6 становить собою випромінювальний розпад катіонного екситона, електронна компонента якого локалізована на Pb^{2+}–йоні.

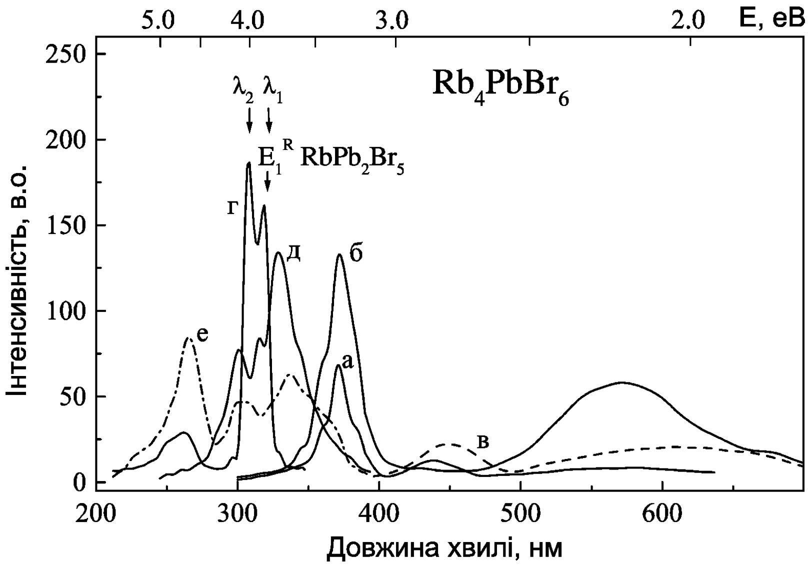

Рис. 8. Спектри люмінесценції кристала Rb_4PbBr_6 при T=77 К та різних довжинах збуджуючих хвиль: $\lambda_{зб}$=321 нм (а); $\lambda_{зб}$= 250 нм (б); $\lambda_{зб}$= 330 нм (в). Спектри збудження смуг люмінесценції: λ_{max}=380 нм (г); λ_{max}=440 нм (д); λ_{max}= 580 нм (е).

Спектральне положення смуг з λ_{max}=440 і 580 нм є ідентичним до таких у спектрах власної люмінесценції кристала $RbPbBr_3$, який контактував з відкритою атмосферою понад 10 днів. Тому смугу з λ_{max}=440 нм можна пов'язати з люмінесценцією залишкової фази $RbPbBr_3$. Смуга з λ_{max}=580 нм, її довго– та короткохвильове крило ефективно збуджується в області екситонного та фундаментального поглинань фази кристала $RbPb_2Br_5$, яка утворилась унаслідок розпаду кристалічної фази: $7RbPbBr_3 \to 3RbPb_2Br_5 + Rb_4PbBr_6$. Спектральне положення смуги з λ_{max}=580 нм зсувається в короткохвильову або довгохвильову область спектра при збудженні кристала Rb_4PbBr_6 оптичними квантами з енергією, відповідно більшою або меншою, ніж найбільш довгохвильовий екситонний пік відбивання E_1^R кристала $RbPb_2Br_5$. Дослідження люмінесцентно–кінетичних параметрів смуги з λ_{max}=580 нм та їхнього довгохвильового крила виявили ідентичність їх із такими, характерними для смуги свічення АЛДЕ кристала $RbPb_2Br_5$. Це вказує на те, що в результаті часткового розпаду кристала Rb_4PbBr_6 на фази Rb_4PbBr_6 і $RbPb_2Br_5$, вірогідно, утворюється велика кількість дефектів, які становлять собою комплекс (Pb^{2+}, у найближчому оточенні якого, крім йонів Br^-, знаходиться йон O^{2-}). Таке припущення про природу смуги з λ_{max}=580 нм підтверджується тим, що інтенсивність цієї смуги люмінесценції, величина їх довгохвильового зсуву зростають при тривалому контакті кристала Rb_4PbBr_6 навіть з атмосферою сухого повітря. Крім цього, час загасання цієї смуги люмінесценції знаходиться в мікросекундному діяпазоні, що також є характерною ознакою свічення АЛДЕ для такого типу кристалів.

Таким чином, спектрально–кінетичні дослідження СЛ кристалів $A_mPb_nBr_p$ дозволяють розглядати смуги люмінесценції як випромінювальний розпад АЛЕ і АЛДЕ. Якісна подібність люмінесцентно–кінетичних характеристик АЛЕ в кристалах $RbPb_2Br_5$, KPb_2Br_5, Rb_4PbBr_6 і A–смуг домішкової люмінесценції кристалів RbBr–Pb, KBr–Pb дають можливість інтерпретувати випромінювальний розпад АЛЕ як внутрікатіонний перехід ($^3P_1 \to {}^1S_0$) у йоні Pb^{2+}.

IV. ВИСНОВКИ

1. Заміна йона A^+ в кристалах $A_m\mathrm{Pb}_n\mathrm{Br}_p$($A$=Cs, Rb, K; m = 1, 4; n = 1, 2; p=3, 5, 6) не приводить до суттєвої зміни структури спектрів відбивання кристалів у спектральному діяпазоні 2.0 еВ$\leq E \leq$ 5.5 еВ.
2. В ізоструктурних кристалах $CsPbBr_3$, $RbPbBr_3$ із симетрією елементарної комірки D_{2h} реалізується випадок слабкої екситон–фононної взаємодії, у результаті чого спостерігається випромінювальний розпад вільних екситонів. Для цих кристалів коефіцієнт заповнення елементарної комірки γ=0.60 $\div$ 0.61.
3. Ізоструктурні кристали $RbPb_2Br_5$, KPb_2Br_5 характеризуються сильною екситон–фононною взаємодією, унаслідок чого в СЛ виникає свічення АЛЕ і АЛДЕ. Для цих кристалів коефіцієнт заповнення елементарної комірки γ=0.73.
4. Подібність люмінесцентно–кінетичних параметрів кристалів $RbPb_2Br_5$, KPb_2Br_5, Rb_4PbBr_6 і відповідно $PbBr_2$, KBr–Pb, RbBr–Pb дає підставу інтерпретувати власну люмінесценцію кристалів $A_m\mathrm{Pb}_n\mathrm{Br}_p$ як випромінювання АЛЕ, електронна компонента якого локалізована на йоні Pb^{2+}.
5. Структура АЛДЕ в кристалах $RbPb_2Br_5$ і KPb_2Br_5 становить екситон, автолокалізований на йоні Pb^{2+}, у першому координаційному оточенні якого знаходиться, крім йонів Br^-, йон O^{2-}.
6. Люмінесцентні дослідження підтверджують розпад кристала $RbPbBr_3$ на фази Rb_4PbBr_6 і $RbPb_2Br_5$.

ПОДЯКА

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

[1] Ч. Б. Лущик, А. Ч. Лущик, *Распад электронных возбуждений с образованием дефектов в твердых телах* (Москва, 1988).
[2] A. J. Eijkelenkamp, H. K. Vos, Phys. Status Solidi B **76**, 769 (1976).
[3] K. Heidrich, H. Kunzel, J. Treusch, Solid State Commun. **11**, 887 (1978).
[4] И. П. Пашук, А. С. Волошиновский, В. Н. Вишневский, Н. С. Пидзырайло, Укр. физ. журн. **26**, 827 (1981).
[5] K. Heidrich, W. Schafer, M. Schreiber, J. Sochtig, Phys. Rev. B **24**, 5642 (1981).
[6] H. Jto, H. Onuki, R. Onaka, J. Phys. Soc. Jpn. Lett. **6**, 2043, (1978).
[7] M. Fujita, H. Nakagawa, K. Fukuj *et al.*, J. Phys. Soc. Jpn. **60**, 4393 (1991).
[8] К. С. Александров, А. Т. Анистратов, Б. В. Безносиков, Н. В. Федосеева, *Фазовые переходы в кристаллах галоидных соединений* (Новосибирск, 1981).
[9] M. Cola, V. Massarotti, R. Rikardi, C. Sinstri, Z. Naturforsch. **8**, 1328 (1971).
[10] H. P. Beck, W. Milius, Z. Anorg. Allg. Chem. **7**, 102 (1988).
[11] G. Bergerhoff, O. Schmitz–Dumont, Z. Anorg. Allg. Chem. **284**, 10 (1956).
[12] M. Nikl, K. Nitsch, K. Polak, Phys. Status Solidi B **166**, 511 (1991).
[13] И. Нараи–Сабо, *Неорганическая кристаллохимия* (Будапешт, 1969).
[14] В. Г. Плеханов, А. В. Шерман, Тр. ИФ АН ЭССР, **45**,

67 (1976).

[15] V. B. Mikhailik, S. V. Myagkota, M. S. Pidzyrailo, A. S. Voloshinovskii, Cryst. Res. Technol. **31**, 757 (1996).

[16] С. В. М'ягкота, Журн. фіз. досл. **2**, 421 (1998).

[17] K. Schmitt, V. S. Sivasankar, P. W. Jacobs, J. Lumin. **27**, 313 (1982).

[18] S.V. Myagkota, V. B. Mikhailik, M.S. Pidzyrailo, A.S. Voloshinovskii, in *Physik Problems in Material Science of Semiconductors, September 11–16, 1995, Chernivtsi, Ukraine, Abstract Booklet* (Chernivtsi, 1995), p. 148.

[19] M.S. Pidzyrailo, S.V. Myagkota, A.S. Voloshinovskii, M.V. Kutsyk, Proc. SPIE **2967**, 48 (1997).

[20] И. П. Пашук, Н. С. Пидзырайло, М. Г. Мацко, Физ. тверд. тела **23** 2162 (1981).

[21] А. С. Волошиновський, В. Б. Михайлик, С. В. Мягкота та ін., Укр. фіз. журн. **38**, 46 (1993).

[22] K. Nitsch, V. Hamplova, M. Nikl, K. Polak, M. Rodova, Chem. Phys. Lett. **268**, 518 (1996).

[23] Н. С Пидзырайло, А. С. Волошиновский, С. В. Мягкота и др., в: *Тез. докл. XXXI Совещ. по люминесц. (неорг. крист.), сентябрь, Таллин, 1987* (Таллин, 1987), р. 133.

[24] 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* (Львів, 1988).

[25] С. В. Мягкота, М. С. Софиянчук, в: *Региональн. конфер. молод. ученых "Физика конденсированного состояния"* (Львів, 1988).

[26] M. Nikl, K. Nitsch, I. Velicka, J. Hebler, K. Polak, T. Fabian, Phys. Status Solidi B **168**, K37 (1991).

[27] J–G. Kang, D. I. Simkin, J. Lumin. **39**, 283 (1988)

[28] Т. И. Дунаева, И. И. Ильясов, И. Н. Лепешков, Журн. неорг. хим. **33**, 236 (1988)

[29] S. V. Myagkota, A. S. Voloshinovskii, V. B. Mikhailik, I. V. Stefanskii, in *Workshop "Sensor Springtime in Odessa", 29–30 May, 1998, Odessa, Ukraine* (Odessa, 1998), p. 87.

REFLECTION SPECTRA AND LUMINESCENCE–KINETIC PARAMETERS OF PEROVSKITE–LIKE A_mPb$_n$Br$_p$ CRYSTALS (A =Cs, Rb, K; m =1, 4; n =1, 2; p =3, 5, 6)

S. V. Myagkota

Physics Department, the Ivan Franko State University of Lviv,
8 Kyrylo i Mefodii Str., Lviv, UA–290005, Ukraine
Lviv Academy of Veterinary Medecine,
50 Pekarska Str., Lviv, UA–290010, Ukraine

The reflection spectra of the $CsPbBr_3$, $RbPbBr_3$, $RbPb_2Br_5$, KPb_2Br_5, Rb_4PbBr_6 crystals in the fundamental absorbtion region (at the energies 2.0÷5.5eV, T= 300 K) and the exciton reflection spectra of the $CsPbBr_3$, $RbPbBr_3$, $RbPb_2Br_5$, KPb_2Br_5, Rb_4PbBr_6 crystals and their luminescence kinetic parameters are studied for the temperature range $T = 4.2 \div 300$ K. The structure of the fundamental reflection spectra of the mentioned above crystals in the longwave region is determined by the transition within the octahedral quasi–complex of $[PbBr_6]^{4-}$. The structure of the exciton reflection peak in the $CsPbBr_3$ and $RbPbBr_3$ represents a Vanje–Mott quasi–hydrogen series while a doublet structure is characteristic of the $RbPb_2Br_5$ and KPb_2Br_5 crystals. This structure is closely related to the nature of their intrinsic luminescence. For the $CsPbBr_3$ and $RbPbBr_3$ crystals, luminescence of free and localised excitons and their scattering at different phonons are characteristic, while $RbPb_2Br_5$ and KPb_2Br_5 crystals show luminescence of self–trapped near defects excitons. The nature of emission relaxation of intrinsic electron excitations and the structure of exciton reflection peaks is linked with the coefficient of charge of the unit cell. Luminescence studies confirmed the incongruent character of the Rb_4PbBr_6 crystalline compound melting as well as a rescrystallization decay of the $RbPbBr_3$ crystal into Rb_4PbBr_6 and $RbPb_2Br_5$ phases.