

## ЛЮМІНЕСЦЕНТНО–КІНЕТИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ РЬ–ВМІСНИХ МІКРОКРИСТАЛІВ, ДИСПЕРГОВАНИХ У МАТРИЦЯХ АІ (А = Cs, Rb, K)

А. С. Волошиновський<sup>1</sup>, С. В. Мягкота<sup>2</sup>, А. В. Глосковський<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Львівський національний університет імені Івана Франка,  
вул. Кирила і Мефодія, 8, Львів, 79005, Україна

<sup>2</sup>Львівська академія ветеринарної медицини ім. С. З. Гжицького,  
вул. Пекарська, 50, Львів, 79010, Україна

(Отримано 24 лютого 2000 р.; в остаточному вигляді — 18 травня 2000 р.)

Показано можливість утворення мікрокристалів типу Cs<sub>4</sub>PbI<sub>6</sub> і CsPbI<sub>3</sub>, Rb<sub>9</sub>PbI<sub>11</sub> і RbPbI<sub>3</sub>, K<sub>2</sub>PbI<sub>4</sub> і KPbI<sub>3</sub>, диспергованих відповідно в матрицях CsI, RbI, KI. Наведено люмінесцентно–кінетичні параметри власної люмінесценції монокристалів і мікрокристалів указанного типу, виміряні при T=77 К. Інтенсивна люмінесценція цих мікрокристалів частково пояснюється перекриванням спектрів збудження люмінесценції названих мікрокристалів зі спектрами люмінесценції аніонних екситонів відповідної матриці лужного йодиду.

**Ключові слова:** кристали перовскітоподібних галогідів, екситони, люмінесценція і збудження екситонів, люмінесцентно–кінетичні параметри, мікрокристали.

PACS number(s): 78.55.Nx, 78.40.Na, 71.35.Cc

### ВСТУП

Установлення закономірностей зміни електронних станів окремих випромінювальних центрів при переході до монокристалів, де ці центри входять до складу кожної елементарної ґратки, є однією з фундаментальних задач фізики твердого тіла. Дослідження люмінесцентно–кінетичних властивостей мікрокристалів, які складаються з 10<sup>3</sup>–10<sup>4</sup> елементарних ґраток, є важливе тому, що такі мікрокристали є проміжною ланкою між окремими випромінювальними центрами і відповідними монокристалами. У працях [1–2] було показано, що тривалий (t = 20 ÷ 100 год) високотемпературний відпал (T=450 ÷ 550 К) свинцевовмісних матриць CsX (X=Cl, Br, I) приводить до утворення мікрокристалів типу Cs<sub>4</sub>PbX<sub>6</sub> і CsPbX<sub>3</sub> (X=Cl, Br, I), диспергованих у відповідній діелектричній матриці CsX (X=Cl, Br, I). Цікавим є дослідження процесу агрегації в кристалах АІ–РЬ (А=Rb, К), оскільки тип мікрокристалів у цих матрицях докладно не з'ясований.

Вивчення люмінесцентно–кінетичних властивостей указаних мікрокристалів є цікавим продовженням дослідження спектроскопії окремих випромінювальних центрів у кристалах RbI–Pb, KI–Pb, оскільки основним структурним елементом мікрокристалів і випромінюючих центрів у названих матрицях є октаедричні комплекси [PbI<sub>6</sub>]<sup>4-</sup> [3, 4].

Крім цього, механізм агрегації окремих свинцевих центрів з утворенням мікрокристалів до кінця не з'ясований. Розуміння процесів, які відбуваються на шляху утворення спочатку нано-, а потім мікрокристала внаслідок агрегатизації окремих свинцевих центрів, є важливим, тому що дозволяє прогнозувати їх утворення в різного типу діелектричних матрицях.

Інтерес до вивчення механізмів агрегатизації зумовлений і тим, що матриці АІ (А=Cs, Rb, К), активовані ртутеподібними домішками, є ефективними перетворювачами високоенергетичного випро-

мінювання у видиме.

Для вивчення природи процесу агрегації йонів свинцю в кристалах АІ–РЬ (А=Cs, Rb, К) (C<sub>Pb</sub> ≤ 0.1 мол.%) досліджували матриці АІ (А=Cs, Rb, К) з (C<sub>Pb</sub> ≤ 0.1 мол.%), які пройшли відповідний високотемпературний відпал. Для ідентифікації РЬ–вмісних агрегатних центрів вивчали також свинцевовмісні кристали Cs<sub>4</sub>PbI<sub>6</sub>, Rb<sub>9</sub>PbI<sub>11</sub>, K<sub>2</sub>PbI<sub>4</sub>, APbI<sub>3</sub> (А=Cs, Rb, К), а також АІ (А=Cs, Rb, К).

### І. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА

Кристали АІ–РЬ (А=Cs, Rb, К) (C<sub>Pb</sub>=0.1 мол%), Cs<sub>4</sub>PbI<sub>6</sub>, Rb<sub>9</sub>PbI<sub>11</sub>, K<sub>2</sub>PbI<sub>4</sub>, APbI<sub>3</sub> (А=Cs, Rb, К) вирошені методом Стокбарґера.

Вихідну сировину, АІ (марки “ОСЧ”) і РЬІ<sub>2</sub> (марки “С”), очищували методом зонної плавки. Кристали АІ–РЬ (C<sub>Pb</sub>=0.1 мол%) піддавали тривалому (t≈100 год) високотемпературному відпалу при T=450 ÷ 550 К з метою утворення свинцевовмісних мікрокристалів, диспергованих у матриці АІ (А=Cs, Rb, К).

Спектри люмінесценції (СЛ), спектри збудження люмінесценції (СЗЛ) реєстрували в режимі ліку поодиноких фотонів на автоматизованій установці для спектрально–кінетичних вимірювань на базі монохроматора МДР–2. Часи загасання випромінюальної релаксації τ вимірювали при імпульсному рентгенівському збудженні (U<sub>a</sub>=35 кВ, тривалість збуджуючого імпульсу Δt=1.5 нс, частота повторення імпульсів f = 100 кГц) у температурному інтервалі 77 ÷ 300 К. Часові константи збуджених станів визначали з урахуванням тривалості збуджуючого імпульсу, що дозволяло визначати часи гасіння τ ≥ 0.5 нс. СЛ при стаціонарному фотозбудженні отримані при збудженні дейтерієвою лампою. Необхідний спектральний діапазон виділяли за допомогою монохроматора ДМР–4.

**II. РЕЗУЛЬТАТИ ЕКСПЕРИМЕНТУ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ**

**А. Кристали CsI-Pb ( $C_{Pb} = 0.1$  мол.%)**

Спектри рентгенолюмінесценції (СРЛ) кристалів CsI-Pb ( $C_{Pb}=0.1$  мол.%), виміряні на різних етапах кінетики люмінесценції, зображені на рис. 1 (криві 1, 2). Для СРЛ, виміряного з часовим вікном  $\Delta t=10$  нс, з короткохвильового боку спектр кристала CsI-Pb представлений смугами з  $\lambda_{max} = 295$  та  $340$  нм (крива 1). Спектральне положення цих смуг рентгенолюмінесценції та їх часи загасання  $\tau$  збігаються зі спектрально-кінетичними характеристиками  $\sigma$ - і  $\pi$ -компонент люмінесценції АЛЕ матриці CsI (криві 1', 1'') (для  $\sigma$ -компоненти  $\lambda_{max}=295$  нм,  $\tau < 0.5$  нс, для  $\pi$ -компоненти  $\lambda_{max}=340$  нм,  $\tau \approx 1$  мкс) [5]. Ці смуги добре розділяються в структурі СРЛ кристала CsI-Pb ( $C_{Pb}=0.1$  мол.%), виміряних на різних етапах кінетики люмінесценції (криві 1, 2).

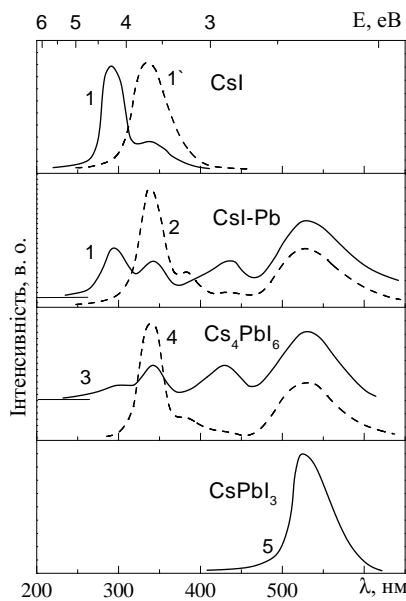


Рис. 1. Швидка (суцільна лінія) і повільна (штрихова лінія) компоненти в спектрах рентгенолюмінесценції кристалів CsI, CsI-Pb, Cs<sub>4</sub>PbI<sub>6</sub> і CsPbI<sub>3</sub>. Швидка компонента зареєстрована на етапі наростання імпульсу люмінесценції (часове вікно реєстрації  $\Delta t=10$  нс), повільна компонента — на етапі спаду імпульсу люмінесценції (часове вікно реєстрації  $\Delta t=10$  мкс, часова затримка 100 нс).

Більш довгохвильова смуга з  $\lambda_{max}=430$  нм і часом загасання  $\tau=1.5$  нс ідентична за своїми спектрально-кінетичними характеристиками зі смугою власної люмінесценції кристала Cs<sub>4</sub>PbI<sub>6</sub> (крива 3) [1,2]. Це дає підставу стверджувати, що в кристалі CsI-Pb у результаті температурного відпаду утворюється мікрокристал Cs<sub>4</sub>PbI<sub>6</sub>.

Спектрально-кінетичні параметри смуги рентгенолюмінесценції з  $\lambda_{max}=525$  нм і часом загасання  $\tau_f \approx 80$  нс ідентичні з такими ж параметрами смуги власної люмінесценції кристала CsPbI<sub>3</sub> (крива 5), яка приписується випромінюванню АЛЕ катіонного типу [6,7]. Тому ми схильні вважати смугу з  $\lambda_{max}=525$  нм люмінесценцією мікрокристалів CsPbI<sub>3</sub>, утворених, як і мікрокристали Cs<sub>4</sub>PbI<sub>6</sub>, у матриці CsI у результаті температурного відпаду.

Певна подібність СРЛ кристалів Cs<sub>4</sub>PbI<sub>6</sub> і CsI-Pb (криві 1, 2, 3, 4) підтверджує інконгруентний характер плавлення сполуки Cs<sub>4</sub>PbI<sub>6</sub>, що приводить до часткового розпаду Cs<sub>4</sub>PbI<sub>6</sub> (при кристалізації і подальшому охолодженні) на кристалічні фази CsPbI<sub>3</sub> і CsI [8].

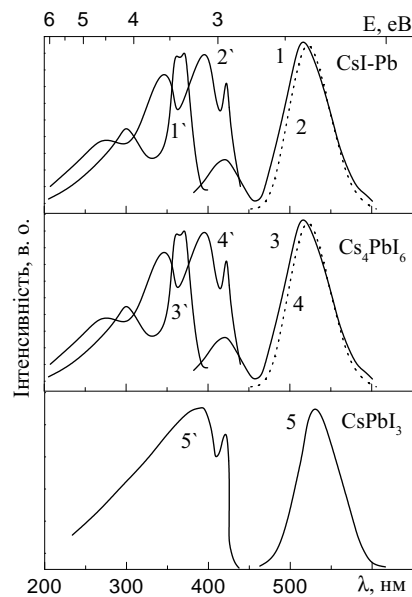


Рис. 2. Спектри фотолюмінесценції (1, 2, 3, 4, 5) і спектри збудження відповідної фотолюмінесценції (1', 2', 3', 4', 5') кристалів CsI-Pb, Cs<sub>4</sub>PbI<sub>6</sub> і CsPbI<sub>3</sub> при  $T=77$  К: 1, 3 —  $\lambda_{збудж}=320$  нм; 2, 4, 5 —  $\lambda_{збудж}=400$  нм; 1', 3' —  $\lambda_{max}=430$  нм; 2', 4', 5' —  $\lambda_{max}=525$  нм.

Спектри фотолюмінесценції і спектри збудження фотолюмінесценції мікрокристалів типу Cs<sub>4</sub>PbI<sub>6</sub> і CsPbI<sub>3</sub>, диспергованих у матриці CsI, наведені на рис. 2. Спектрально-люмінесцентні характеристики мікрокристалів Cs<sub>4</sub>PbI<sub>6</sub>, диспергованих у матриці CsI, є ідентичними з такими ж параметрами кристала Cs<sub>4</sub>PbI<sub>6</sub> (криві 1, 2 і 3, 4; криві 1', 2' і 3', 4'). Спектр збудження фотолюмінесценції мікрокристала типу CsPbI<sub>3</sub> (крива 2'), диспергованого в матриці CsI, є дещо zdeформованим порівняно зі спектром збудження монокристала CsPbI<sub>3</sub> (крива 5'), унаслідок інтенсивного поглинання збуджуючого світла в спектральній області  $\lambda = 350 \div 380$  нм мікрокристалами типу Cs<sub>4</sub>PbI<sub>6</sub> (крива 1'), диспергованими в матриці CsI.

Підвищення температури ( $T > 77$  К) приводить до ефективного гасіння фото- і рентгенолюмінесценції мікрокристалів типу  $\text{Cs}_4\text{PbI}_6$  і  $\text{CsPbI}_3$ . При цьому спостерігається неперервний довгохвильовий зсув максимумів люмінесценції мікрокристалів  $\text{Cs}_4\text{PbI}_6$  і  $\text{CsPbI}_3$ . Аналогічну температурну залежність інтенсивності і спектрального положення максимумів люмінесценції реєстрували для монокристалів  $\text{Cs}_4\text{PbI}_6$  і  $\text{CsPbI}_3$  [6, 7].

**В. Кристали RbI-Pb ( $C_{\text{Pb}} = 0.1$  мол.%)**

СРЛ кристала RbI-Pb ( $C_{\text{Pb}} = 0.1$  мол.%), виміряні на різних етапах кінетики люмінесценції, зображені на рис. 3. Для СРЛ, виміряного з часовим вікном  $\Delta t = 10$  нс, з короткохвильового боку спектр зображений смугами з  $\lambda_{\text{max}} = 332$  і  $395$  нм. Спектральне положення цих смуг рентгенолюмінесценції та їх часи загасання  $\tau$  збігаються із спектрально-кінетичними параметрами  $\sigma$ - і  $\pi$ -компонент люмінесценції АЛЕ матриці RbI (для  $\sigma$ -компоненти  $\lambda_{\text{max}} = 332$  нм,  $\tau \approx 5$  нс; для  $\pi$ -компоненти  $\lambda_{\text{max}} = 395$  нм,  $\tau \approx 15$  мкс) (криві 1', 1'') [9, 10].

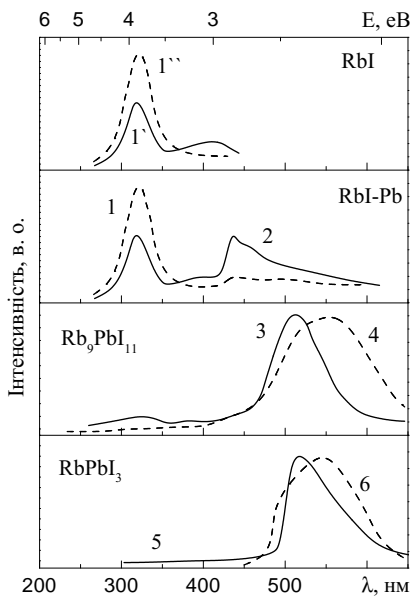


Рис. 3. Швидка (суцільна лінія) і повільна (штрихова лінія) компоненти у спектрах рентгенолюмінесценції кристалів RbI, RbI-Pb,  $\text{Rb}_9\text{PbI}_{11}$  і  $\text{RbPbI}_3$ . Швидка компонента зареєстрована на етапі наростання імпульсу люмінесценції (часове вікно реєстрації  $\Delta t = 10$  нс), повільна компонента — на етапі спаду імпульсу люмінесценції (часове вікно реєстрації  $\Delta t = 10$  мкс, часова затримка 100 нс).

Неелементарна смуга з  $\lambda_{\text{max}} = 430 \div 440$  нм (криві 1, 2) і часом загасання  $\tau \approx 80$  нс добре збігається з люмінесцентно-кінетичними параметрами смуги рентгенолюмінесценції центрів  $\text{Pb}^{2+} - V_c^-$  в матриці RbI

[4]. Довгохвильове плече в спектральній області  $\lambda = 440 \div 450$  нм збігається зі спектральним положенням смуги рентгенолюмінесценції з  $\lambda_{\text{max}} = 440$  нм кристала  $\text{Rb}_9\text{PbI}_{11}$  (крива 3) [1, 11]. Це дає підставу стверджувати, що в кристалі RbI-Pb у результаті температурного відпалу окремі центри  $\text{Pb}^{2+} - V_c^-$  агрегуються у вигляді мікрокристалів  $\text{Rb}_9\text{PbI}_{11}$ . В СРЛ кристала RbI-Pb (криві 1, 2) в спектральній області  $\lambda = 480 \div 600$  нм не реєструються чітко виражені окремі смуги люмінесценції. Однак у спектрах фотолюмінесценції чітко реєструються неелементарні смуги в спектральній області  $\lambda = 430 \div 470$  і  $\lambda = 520 \div 570$  нм (рис. 4, криві 1, 2). Спектр збудження короткохвильового крила неелементарної смуги з  $\lambda_{\text{max}} = 440$  нм (крива 1') збігається з таким же, характерним для одиночних центрів  $\text{Pb}^{2+} - V_c^-$  в матриці RbI [4, 12]. Спектрально-люмінесцентні характеристики довгохвильового крила цієї ж смуги люмінесценції (криві 1 і 1'') є ідентичними з такими ж, характерними для смуги власної люмінесценції з  $\lambda_{\text{max}} = 440$  нм кристала  $\text{Rb}_9\text{PbI}_{11}$  (криві 3 і 3''). Довгохвильовий зсув спектра збудження довгохвильового крила смуги люмінесценції з  $\lambda_{\text{max}} = 440$  нм стосовно смуги, характерної для люмінесценції окремих центрів  $\text{Pb}^{2+} - V_c^-$  в матриці RbI, та довгохвильовий зсув смуги люмінесценції з  $\lambda_{\text{max}} = 440$  нм стосовно смуги випромінювання окремих центрів  $\text{Pb}^{2+} - V_c^-$  в матриці RbI підтверджують факт агрегації окремих центрів з утворенням мікрокристалів типу  $\text{Rb}_9\text{PbI}_{11}$ , диспергованих у матриці RbI.

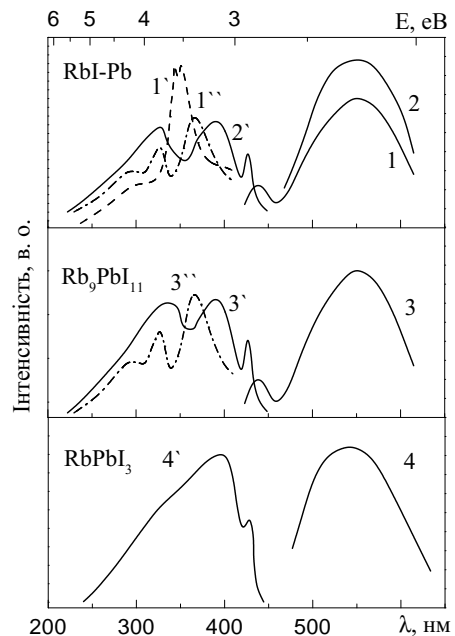


Рис. 4. Спектри фотолюмінесценції (1, 2, 3, 4) і збудження відповідної фотолюмінесценції (1', 1'', 2', 3', 3'', 4') кристалів RbI-Pb,  $\text{Rb}_9\text{PbI}_{11}$  і  $\text{RbPbI}_3$  при  $T = 77$  К: 1, 3 —  $\lambda_{\text{збудж}} = 370$  нм; 2, 4 —  $\lambda_{\text{збудж}} = 400$  нм; 1' —  $\lambda_{\text{max}} = 430$  нм; 1'', 3'' —  $\lambda_{\text{max}} = 450$  нм, 2', 3', 4' —  $\lambda_{\text{max}} = 550$  нм.

Неелементарна смуга люмінесценції в спектральній області  $\lambda = 520 \div 570$  нм (крива 2') добре збігається зі спектрально-люмінесцентними характеристиками неелементарної смуги власної люмінесценції АЛЕ кристала  $\text{RbPbI}_3$  (криві 4, 4'). Однакові часи швидкої  $\tau_f$  і повільної  $\tau_s$  компонент загасання неелементарної смуги люмінесценції кристала  $\text{RbI-Pb}$  в спектральній області  $\lambda = 520 \div 570$  нм і монокристала  $\text{RbPbI}_3$  ( $\tau_f=63$  нс,  $\tau_s=800$  нс) дають право приписати люмінесценцію в спектральній області  $\lambda = 520 \div 570$  нм кристала  $\text{RbI-Pb}$  свіченню мікрокристалів типу  $\text{RbPbI}_3$ , які утворилися, як і мікрокристали  $\text{Rb}_9\text{PbI}_{11}$ , у кристалі  $\text{RbI-Pb}$  внаслідок температурного відпаду. Спектр збудження фотолюмінесценції мікрокристала  $\text{RbPbI}_3$ , утвореного в матриці  $\text{RbI}$  (крива 3'), є дещо zdeформованим порівняно зі спектром збудження цієї ж смуги люмінесценції монокристала  $\text{RbPbI}_3$  (крива 4'), унаслідок інтенсивного поглинання збуджуючого світла в спектральній області  $\lambda = 340 \div 380$  нм мікрокристалами типу  $\text{Rb}_9\text{PbI}_{11}$  та окремими центрами типу  $\text{Pb}^{2+} - V_c^-$ , диспергованих у матриці  $\text{RbI}$ .

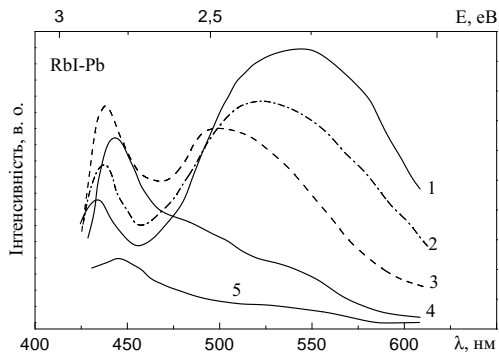


Рис. 5. Спектри фотолюмінесценції кристала  $\text{RbI-Pb}$  при різних температурах: 1 — 77 К; 2 — 90 К; 3 — 110 К; 4 — 150 К; 5 — 200 К.

Наявність в СРЛ (zareєстрованих на різних етапах кінетики люмінесценції) кристала  $\text{Rb}_9\text{PbI}_{11}$  смуг, характерних для власної люмінесценції кристалів  $\text{RbI}$  і  $\text{RbPbI}_3$  (див. рис. 3), підтверджує інконґруентний характер плавлення сполуки  $\text{Rb}_9\text{PbI}_{11}$ , що приводить до часткового розпаду  $\text{Rb}_9\text{PbI}_{11}$  (при кристалізації й подальшому охолодженні) на кристалічні фази  $\text{RbPbI}_3$  і  $\text{RbI}$  [8].

У СРЛ кристалів  $\text{Rb}_9\text{PbI}_{11}$  і  $\text{RbPbI}_3$  (виміряних на різних етапах кінетики люмінесценції) реєструються спектрально розділені смуги з  $\lambda_{max}=510$  і 580 нм (див. рис. 3, криві 3, 4, 5, 6). Збудження цих двох смуг люмінесценції в однаковому спектральному діапазоні (див. рис. 4, крива 4') вказує на їх зв'язок із випромінювальною релаксацією АЛЕ, електронна компонента якого локалізована на йоні  $\text{Pb}^{2+}$ . Ураховуючи енергетичну віддачу між цими смугами люмінесценції ( $\Delta E \approx 300$  меВ), можна припустити, що смуга з  $\lambda_{max}=580$  нм або/та її довгохвильовий супутник по-

в'язані з випромінюванням екситона, автолокалізованого поблизу дефекту (АЛДЕ). Усе це вказує на складну поверхню адіабатичного потенціалу релаксованого збудженого  $^3P_1$  стану йона  $\text{Pb}^{2+}$ , який визначає екситонну природу кристала  $\text{RbPbI}_3$ .

Підвищення температури кристала  $\text{RbI-Pb}$  ( $C_{\text{Pb}}=0.1$  мол.%) від  $T=77$  до 110 К приводить до розгоряння смуги люмінесценції мікрокристала  $\text{Rb}_9\text{PbI}_{11}$  з  $\lambda_{max}=440$  нм та її довгохвильового зсуву ( $\lambda_{max}=450$  нм) у спектрі фотолюмінесценції, аналогічно, як і в СРЛ, а також до ефективного гасіння люмінесценції, пов'язаної з окремими центрами  $\text{Pb}^{2+} - V_c^-$  та мікрокристалами  $\text{RbPbI}_3$ , диспергованими в кристалі  $\text{RbI-Pb}$  (рис. 5). Подальше підвищення температури  $T>120$  К ефективно гасить також люмінесценцію мікрокристала  $\text{Rb}_9\text{PbI}_{11}$  з  $\lambda_{max}=450$  нм.

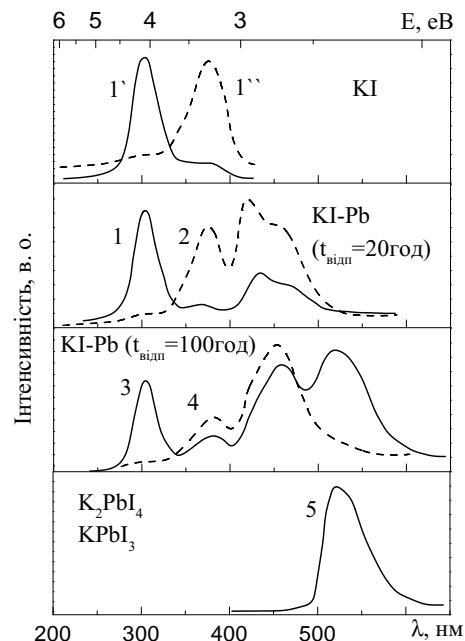


Рис. 6. Швидка (суцільна лінія) і повільна (штрихова лінія) компоненти у спектрах рентґенолюмінесценції кристалів  $\text{KI}$ ,  $\text{KI-Pb}$  (відпалених при різних режимах),  $\text{K}_2\text{PbI}_4$  і  $\text{KPbI}_3$ . Швидка компонента zareєстрована на етапі наростання імпульсу люмінесценції (часове вікно реєстрації  $\Delta t=10$  нс), повільна компонента — на етапі спаду імпульсу люмінесценції (часове вікно реєстрації  $\Delta t=10$  мкс, часова затримка 100 нс).

### С. Кристали $\text{KI-Pb}$ ( $C_{\text{Pb}} = 0.1$ мол.%)

СРЛ двох типів зразків кристалів  $\text{KI-Pb}$  ( $C_{\text{Pb}}=0.1$  мол.%), які пройшли різні режими температурного відпаду і виміряні на різних етапах кінетики люмінесценції, зображені на рис. 6. Для

СРЛ обох типів зразків, виміряних із часовим вікном  $\Delta t=10$  нс, з короткохвильового боку спектр зображений смугами з  $\lambda_{max}=305$  та  $375$  нм. Спектральне положення цих смуг рентгенолюмінесценції та їх часи загасання  $\tau$  є близькими до спектрально-кінетичних характеристик  $\sigma$ - і  $\pi$ -компонент люмінесценції АЛЕ матриці КІ (криві 1', 1'') (для  $\sigma$ -компоненти:  $\lambda_{max}=317.5$  нм,  $\tau < 2.1$  нс; для  $\pi$ -компоненти  $\lambda_{max}=415$  нм,  $\tau \approx 0.5$  мкс) [9, 10].

У СРЛ кристала КІ-РЬ ( $C_{Pb}=0.1$  мол.%), який піддавався температурному відпалу при  $T=450 \div 550$  К протягом часу  $t = 20$  год, у більш довгохвильовій області реєструється смуга з  $\lambda_{max}=420$  нм і довгохвильове плече в спектральній області  $\lambda=455$  нм (криві 1, 2). У СРЛ КІ-РЬ ( $C_{Pb}=0.1$  мол.%), який піддавався температурному відпалу при  $T = 450 \div 550$  К протягом тривалішого часу ( $t \approx 100$  год), у більш довгохвильовій області реєструються смуги з  $\lambda_{max}=455$  і  $520$  нм (криві 3, 4). Спектральне положення смуги з  $\lambda_{max}=420$  нм і часом загасання  $\tau \approx 20$  нс збігається зі спектрально-кінетичними параметрами окремих центрів  $Pb^{2+} - V_c^-$  в матриці КІ [3, 4].

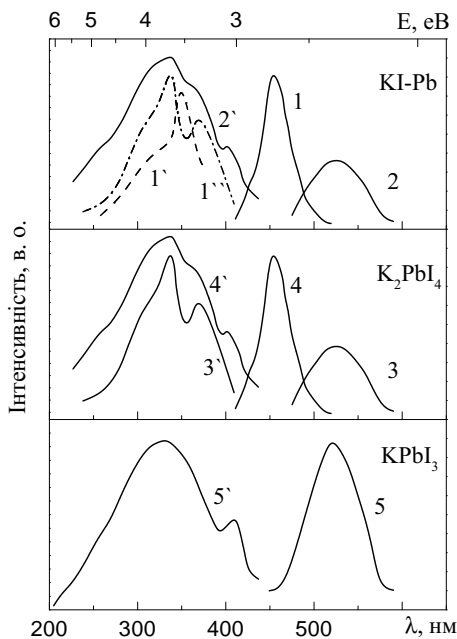


Рис. 7. Спектри фотолюмінесценції (1, 2, 3, 4, 5) і спектри збудження відповідної фотолюмінесценції (1', 1'', 2', 3', 4', 5') кристалів КІ-РЬ (відпаленого протягом  $t=100$  год),  $K_2PbI_4$  і  $KPbI_3$  при  $T=77$  К. 1, 3 —  $\lambda_{збудж}=380$  нм; 2, 4, 5 —  $\lambda_{збудж}=400$  нм; 1' —  $\lambda_{max}=420$  нм; 1'', 3' —  $\lambda_{max}=455$  нм; 2', 4', 5' —  $\lambda_{max}=525$  нм.

Смуга з  $\lambda_{max}=455$  нм збігається зі спектральним положенням смуги фотолюмінесценції кристала  $K_2PbI_4$  (рис. 7, крива 1). У СРЛ ця смуга не реєструється через розпад кристалічної сполуки  $K_2PbI_4$

при охолодженні на кристалічні фази КІ і  $KPbI_3$ . Цей розпад є наслідком інконґруентного характеру плавлення кристалічної сполуки  $K_2PbI_4$  [8].

Неелементарна смуга рентгенолюмінесценції з  $\lambda_{max}=520$  нм і часами загасання швидкої  $\tau_f=8.5$  нс і повільної  $\tau_s=200$  нс (крива 3) кристалів КІ-РЬ, які піддавалися температурному відпалу при  $T=450 \div 550$  К протягом  $t \approx 100$  год, ідентична зі спектрально-кінетичними характеристиками смуги рентгенолюмінесценції кристалів  $KPbI_3$  і  $K_2PbI_4$ .

Спектри фотолюмінесценції і спектри збудження смуг фотолюмінесценції кристалів КІ-РЬ (температурно відпаленому протягом  $t \approx 100$  год),  $K_2PbI_4$ ,  $KPbI_3$  наведені на рис. 7. Смуга з  $\lambda_{max}=455$  нм чітко реєструється у спектрі фотолюмінесценції кристалів КІ-РЬ (які піддавалися тривалому температурному відпалу) і  $K_2PbI_4$  (криві 1, 3) та характеризується однаковим спектром збудження (криві 1'', 3'). Ураховуючи довгохвильовий зсув смуги люмінесценції з  $\lambda_{max}=455$  нм щодо смуги свічення окремих центрів  $Pb^{2+} - V_c^-$  у кристалі КІ-РЬ (крива 1), а також відповідний довгохвильовий зсув спектра збудження цієї смуги фотолюмінесценції з  $\lambda_{max}=455$  нм у кристалі  $K_2PbI_4$  щодо спектра збудження смуги фотолюмінесценції окремих центрів  $Pb^{2+} - V_c^-$  у кристалі КІ-РЬ (криві 1', 1''), можна стверджувати, що в кристалі КІ-РЬ у результаті температурного відпалу окремі центри  $Pb^{2+} - V_c^-$  агрегуються. Ідентичні спектрально-люмінесцентні характеристики смуги з  $\lambda_{max}=455$  нм в кристалі КІ-РЬ із характеристиками в кристалах  $K_2PbI_4$  вказують на те, що смуга люмінесценції з  $\lambda_{max}=455$  нм у кристалі КІ-РЬ належить свіщенню мікрочастинки типу  $K_2PbI_4$ , диспергованого в матриці КІ.

Смуга люмінесценції з  $\lambda_{max}=520$  нм реєструється у спектрі фотолюмінесценції кристалів КІ-РЬ,  $K_2PbI_4$ ,  $KPbI_3$  (криві 2, 4, 5) і приписується випромінюванню мікрочастинки типу  $KPbI_3$ , диспергованих у матриці КІ. Спектр збудження цієї смуги є ідентичним у кристалах КІ-РЬ і  $K_2PbI_4$  (криві 2', 4'), але є дещо здеформований порівняно зі спектром, характерним для смуги люмінесценції монокристала  $KPbI_3$  (крива 5'). Це пов'язано із поглинанням збуджуючого світла в спектральній області  $\lambda = 340 \div 360$  нм мікрочастинками типу  $K_2PbI_4$  та окремими центрами  $Pb^{2+} - V_c^-$ .

Підвищення температури кристала КІ-РЬ (відпаленого протягом  $t=100$  год) від  $T=77$  К до  $120$  К приводить до температурного гасіння в СРЛ смуг люмінесценції АЛЕ матриці КІ та мікрочастинки  $KPbI_3$ , диспергованих у матриці КІ (рис. 8). Підвищення температури кристала КІ-РЬ (відпаленого протягом  $t = 20$  год) від  $T=77$  К до  $120$  К приводить до температурного гасіння в СРЛ смуг люмінесценції АЛЕ матриці КІ та окремих центрів  $Pb^{2+} - V_c^-$ . При подальшому підвищенні температури до  $T=200$  К інтенсивність смуги рентгенолюмінесценції з  $\lambda_{max}=455$  нм в обох зразках поступово гасне і зсувається в довгохвильову область, як і в кристалах  $CsI-Pb$  та  $RbI-Pb$ .

Аналізуючи СРЛ кристалів  $CsI-Pb$ ,  $RbI-Pb$ , КІ-РЬ (відпаленого протягом  $t = 100$  год), виміряних на різ-

них етапах кінетики рентгенолюмінесценції, можна зауважити, що СРЛ мікрокристалів  $APbI_3$  ( $A=Cs, Rb, K$ ) характеризуються швидкою та повільними компонентами загасання власної люмінесценції.

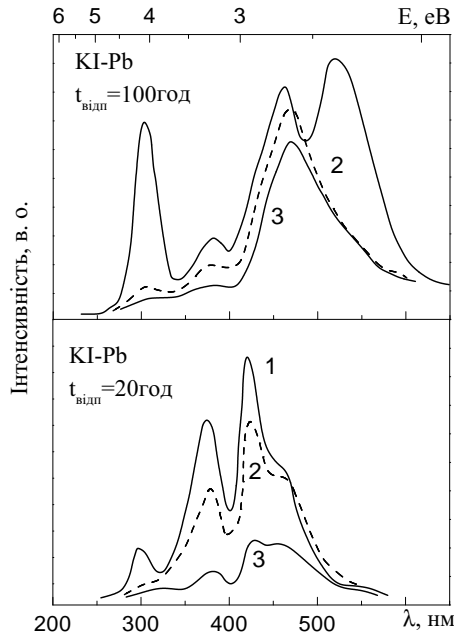


Рис. 8. Спектри фотолюмінесценції кристалів KI-Pb (відшарпаних при різних режимах) при різних температурах: 1 — 77 K; 2 — 100 K; 3 — 120 K.

Наявність швидкої  $\tau_f \approx 10 \div 80$  нс та повільної  $\tau_s \approx 500 \div 800$  нс компонент загасання у власному випромінюванні мікрокристалів  $APbI_3$  ( $A=Cs, Rb, K$ ) вказує на розщеплення релаксованого  $^3P_1$ -збудженого рівня йона  $Pb^{2+}$  на метастабільний і випромінювальний підрівні.

Із кривої температурної залежності часу загасання власної люмінесценції обчислена енергетична віддаль  $D$  між випромінювальним і метастабільним підрівнями релаксованого збудженого стану  $^3P_1$ . Згідно з нашими розрахунками  $D \approx 40 \div 45$  меВ, що є такого ж порядку, як і величина  $D$  для окремих випромінювальних центрів  $Pb^{2+} - V_c^-$  в кристалі KI-Pb [3, 4]. Цей збіг вказує на однакову енергетичну структуру йонів  $Pb^{2+}$  в матриці KI і кластера  $[PbI_6]^{4-}$ , у кристалах  $APbI_3$  ( $A=Cs, Rb, K$ ).

Таким чином, високоенергетичні електрон-діркові пари, які виникають у кристалах  $AI-Pb$  ( $A=Cs, Rb, K$ ) при рентгєнівському збудженні, релаксують шля-

хом власного випромінювання матриці  $AI$  ( $A=Rb, K$ ) і випромінювання окремих центрів типу  $Pb^{2+} - V_c^-$  у матриці  $AI$  ( $A=Rb, K$ ), а також шляхом випромінювання мікрокристалів типу  $Cs_4PbI_6$  і  $CsPbI_3$ ,  $Rb_9PbI_{11}$  і  $RbPbI_3$ ,  $K_2PbI_4$  і  $KPbI_3$ , диспергованих відповідно в матриці  $CsI, RbI, KI$ .

Значне перекриття спектрів збудження люмінесценції вказаних мікрокристалів і спектрів власної люмінесценції відповідної матриці  $AI$  ( $A=Cs, Rb, K$ ) може частково пояснити наявність інтенсивної люмінесценції цих мікрокристалів, диспергованих у матриці відповідного лужного йодиду.

Механізм утворення вказаних мікрокристалів у матриці  $CsI$  і  $RbI, KI$  є дещо відмінним. Утворення мікрокристалів  $CsPbI_3$ , диспергованих у матриці  $CsI$ , супроводжується перебудовою локального оточення одиночних центрів  $Pb^{2+} - V_c^-$ , що знаходяться в свинцевовмісній матриці  $CsI$ . Така перебудова є реальною тоді, коли реалізується можливість температурно-активованого руху катіонних й аніонних вакансій, яка приводить до утворення  $CsPbI_3$ -подібної елементарної комірки.

Утворення мікрокристалів  $Rb_9PbI_{11}$ ,  $K_2PbI_4$ ,  $APbI_3$  ( $A=Rb, K$ ) не супроводжується перебудовою локального оточення одиночних центрів  $Pb^{2+} - V_c^-$ , а є лише результатом температурно-активованого руху катіонних й аніонних вакансій та схильністю центрів  $Pb^{2+} - V_c^-$  до агрегації.

### III. ВИСНОВКИ

1. Температурний відпал при  $T=450 \div 550$  K протягом  $20 \div 100$  год свинцевовмісних матриць  $AI$  ( $A=Cs, Rb, K$ ) приводить до агрегації центрів  $Pb^{2+} - V_c^-$  з утворенням мікрокристалів типу  $Cs_4PbI_6$ ,  $Rb_9PbI_{11}$ ,  $K_2PbI_4$  і  $APbI_3$  ( $A=Cs, Rb, K$ ), диспергованих у відповідній йодній матриці.

2. Перекривання спектрів збудження люмінесценції вказаних мікрокристалів і спектра люмінесценції аніонних екситонів матриці частково пояснює наявність інтенсивної люмінесценції цих мікрокристалів.

3. Випромінювальний центр у вказаних мікрокристалах являє собою кластер  $[PbI_6]^{4-}$  з випромінювальним  $^3P_1$  і метастабільним  $^3P_0$  рівнями, які зумовлюють відповідно наявність швидкої й повільної компонент у кінетиці загасання власної люмінесценції мікрокристалів.

4. Люмінесценція цих свинцевовмісних мікрокристалів є більш температурно стійкою ( $T_{гас} \approx 200$  K), ніж люмінесценція окремих центрів  $Pb^{2+} - V_c^-$ , диспергованих у названих матрицях.

[1] S. V. Myagkota, A. S. Voloshinovskii, V. B. Mikhailik, in: *International Conference on Inorganic Scintillators and Their Application, SCINT 97, September 22-25, 1997*,

*Abstract Booklet* (Shanghai Institute of Ceramics, China, 1997), p. 40.

[2] С. В. Мягкота, *Опт. спектроскоп.* **84**, 314 (1999).

- [3] J. G. Kang, F. Cusso, T. F. Belliveau, D. I. Simkin, *J. Phys. C* **18**, 4753 (1985).
- [4] P. W. Jacobs, *J. Phys. Chem. Solids* **52**, 35 (1991)
- [5] А. С. Волошиновский, В. Б. Михайлик, Н. С. Пидзырайло, *Журн. прикл. спектроскоп.* **56**, 810 (1992).
- [6] М. С. Пидзырайло, А. С. Волошиновский, С. В. Мягкота, *Опт. спектроскоп.* **64**, 1187 (1988)
- [7] А. С. Волошиновський, В. Б. Михайлик, С. В. Мягкота, *Укр. физ. журн.* **38**, 46 (1993).
- [8] И. Н. Беляев, Е. А. Шургинов, Н. С. Кудряшов, *Журн. неорг. хим.* **17**, 2812 (1972).
- [9] R. T. Williams, K. S. Song, *J. Phys. Chem. Solids* **51**, 679 (1990)
- [10] A. S. Voloshinovskii, I. V. Melchakov, S. V. Myagkota, N. S. Pidzyrailo, A. P. Rodnyj, in: *The international Symposium Luminescent Detectors and Transformers of ionizing radiation "Lumdetr-91", October 9-12, Abstract Booklet* (Riga, 1991), B-4.
- [11] S. V. Myagkota, A. S. Voloshinovskii, V. B. Mikhailik, in: *Material Science of Semiconductors", PPMSS-97, Chernivtsi, Ukraine, 8th-12th of September, Abstract Booklet* (Chernivtsi, 1997), p. 252.
- [12] S. Hashimoto, Y. Ohiwa, *J. Phys. Soc. Jpn.* **48**, 1655 (1980).

**LUMINESCENCE-KINETIC PROPERTIES OF Pb-ASED MICROCRYSTALS  
EMBEDDED IN AI (A = Cs, Rb, K) MATRICES**

A. S. Voloshinovskii<sup>1</sup>, S. V. Myagkota<sup>2</sup>, A. V. Gloskovsky<sup>1</sup>  
<sup>1</sup>*Physics Department, Ivan Franko National University of Lviv,  
 8 Kyrylo i Mefodii Str., Lviv, UA-79005, Ukraine*  
<sup>2</sup>*S. Z. Gzhytskyi Veterinary Medicine Academy of Lviv,  
 50 Pekarska Str., Lviv, UA-79010, Ukraine*

The possibility of creating microcrystals like Cs<sub>4</sub>PbI<sub>6</sub> and CsPbI<sub>3</sub>, Rb<sub>9</sub>PbI<sub>11</sub> and RbPbI<sub>3</sub>, K<sub>2</sub>PbI<sub>4</sub> and KPbI<sub>3</sub> embedded respectively in the matrices CsI, RbI, KI was shown. The luminescence-kinetic parameters of intrinsic luminescence of microcrystals and single crystals of the mentioned type measured at T=77 K were shown. Intensive luminescence of the mentioned microcrystals partially explain the overlapping of the luminescence excitation spectra microcrystals with luminescence spectra of anion excitons of respective alkali halide matrix.