

## СПЕКТРАЛЬНО-ЛЮМІНЕСЦЕНТНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ РЬ-ВМІСНИХ АГРЕГАТИВ, ДИСПЕРГОВАНИХ У МАТРИЦІ CsBr

С. В. Мягкота<sup>1</sup>, А. В. Глосковський<sup>2</sup>, І. В. Стефанський<sup>2</sup>, І. В. Гарапин<sup>2</sup>, В. М. Габа<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Львівська академія ветеринарної медицини ім. С. З. Гжицького,  
вул. Пекарська, 50, Львів, 79010, Україна

<sup>2</sup> Львівський національний університет імені Івана Франка,  
вул. Кирила і Мефодія, 8, Львів, 79005, Україна

<sup>3</sup> Національний університет "Львівська Політехніка",  
вул. С. Бандери, 12, Львів, 79013, Україна

(Отримано 23 червня 2001 р.; в остаточному вигляді — 18 лютого 2002 р.)

Досліджено спектрально-люмінесцентні характеристики РЬ-вмісних агрегативних фаз, що утворилися в результаті високотемпературного відпалу кристалів CsBr:PbX<sub>2</sub> (X = F, Cl, Br, I) (C<sub>PbX<sub>2</sub></sub> = 1 мол.%), при фото- та рентгенівському збудженні. Зареєстровано утворення нанокристалів Cs<sub>4</sub>PbBr<sub>6</sub> або Cs<sub>4</sub>PbBr<sub>6-x</sub>F<sub>x</sub>, Cs<sub>4</sub>PbBr<sub>6-x</sub>I<sub>x</sub> і CsPbBr<sub>3</sub>, диспергованих у матриці CsBr. При імпульсному рентгенівському збудженні випромінювальна релаксація високоенергетичних електрон-діркових пар кристала CsBr — (1 мол.% PbCl<sub>2</sub> або PbBr<sub>2</sub>) відбувається шляхом випромінювального розпаду автолокалізованих екситонів матриці CsBr, нанокристалів Cs<sub>4</sub>PbBr<sub>6</sub> та локалізованих екситонів нанокристалів CsPbBr<sub>3</sub>.

**Ключові слова:** нанокристал, люмінесцентно-кінетичні властивості, часи загасання люмінесценції.

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

### I. ВСТУП

Нанокристали типу CsPbX<sub>3</sub> (X = Cl, Br), утворені в результаті довготривалого (10 ÷ 100 год) високотемпературного (110 ÷ 250 °C) відпалу кристалів CsX:Pb (X = Cl, Br) (C<sub>Pb</sub> = 0.01 ÷ 5 мол.%), є зручним об'єктом для вивчення прояву квантоворозмірного ефекту в низькорозмірних системах [1–6].

У працях [3–6] показано, що структура спектрів люмінесценції нанокристалів CsPbBr<sub>3</sub>, утворених у матриці CsBr, є дещо відмінною від структури спектрів, характерної для нанокристалів CsPbCl<sub>3</sub> в матриці CsCl. Структура спектра люмінесценції монокристала CsPbBr<sub>3</sub> також дещо відрізняється від структури спектра люмінесценції монокристала CsPbCl<sub>3</sub>. Відмінність полягає в тому, що з низькоенергетичного боку від вузької смуги випромінювання вільного екситона в монокристалі CsPbBr<sub>3</sub> розміщена інтенсивніша смуга випромінювання локалізованого екситона. Енергетична відстань між цими двома смугами випромінювання складає ≈ 0.1 ÷ 0.2 eV. Подібна залежність реалізується і в нанокристалах типу CsPbBr<sub>3</sub>. У моно- та нанокристалах CsPbCl<sub>3</sub> енергетична відстань між смугами люмінесценції вільного й локалізованого екситона ≈ 0.01 eV [7–9].

Вузкосмугова екситонна люмінесценція нанокристалів CsPbBr<sub>3</sub>, диспергованих у матриці CsBr, може зміщуватись у коротко- або довгохвильовий бік або не змінювати свого положення щодо смуги випромінювання вільного екситона монокристала CsPbBr<sub>3</sub> залежно від концентрації активатора та режиму високотемпературного відпалу [6]. Причина чутливості спектрально-люмінесцентних характеристик

нанокристалів зв'язана з утворенням нанокристалів CsPbBr<sub>3</sub> різного розміру та наявністю гідростатичного тиску, якого зазнають нанокристали CsPbBr<sub>3</sub> з боку матриці CsBr.

Враховуючи, що зменшення радіуса аніона домішки PbX<sub>2</sub> (X = F, Cl, Br, I) [10, 11] суттєво впливає на процес формування свинцевовмісних агрегатив, у цій роботі було досліджено спектрально-люмінесцентні характеристики РЬ-вмісних агрегативних фаз, що утворилися в результаті високотемпературного відпалу кристалів CsBr:PbX<sub>2</sub> (X = F, Cl, Br, I) (C<sub>PbX<sub>2</sub></sub> = 1 мол.%) при їх фото- та рентгенівському збудженні.

### II. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА

Кристали CsBr:PbX<sub>2</sub> (X = F, Cl, Br, I) (C<sub>PbX<sub>2</sub></sub> = 1 мол.%) вирошено методом Стокбаргера. Вихідну сировину CsBr (марка "ОСЧ") і PbX<sub>2</sub> (X = F, Cl, Br, I) (марки "Ч") очищали методом зонної плавки. Свіжовирощені кристали піддавали високотемпературному (≈ 200 °C) відпалу протягом 100 год з метою утворення свинцевовмісних нанокристалів, диспергованих у матриці CsBr. Для ідентифікації отриманих результатів досліджували також кристали CsBr, CsPbBr<sub>3</sub> і Cs<sub>4</sub>PbBr<sub>6</sub>.

Стационарні спектри люмінесценції (СЛ), спектри збудження люмінесценції (СЗЛ), отримані при збудженні дейтерієвою та ксеноновою лампами, реєстрували на автоматизованій установці для спектрально-люмінесцентних вимірювань на базі монохроматорів МДР-2 і ДМР-4. Часи випромінювальної релаксації

$\tau$  та спектри люмінесценції з часовим розділюванням вимірювали при імпульсному рентгенівському збудженні ( $U_a = 35$  кВ, тривалість збуджуючого імпульсу  $\Delta t = 1.5$  нс, частота повторення збуджуючого імпульсу  $f = 100$  кГц). Часові константи кінетики загасання люмінесценції визначали з урахуванням тривалості збуджуючого імпульсу, що дозволяло визначити часи гасіння з  $\tau \geq 0.5$  нс. Спектри люмінесценції при імпульсному рентгенівському збудженні вимірювали: а) із часовим вікном реєстрації  $\Delta t = 100$  нс (надалі — швидка компонента спектра рентгенолюмінесценції); б) з часовим вікном  $\Delta t = 10$  мкс і часою затримкою  $\delta t = 150$  нс щодо початку збуджувального імпульсу (надалі — повільна компонента спектра рентгенолюмінесценції).

### III. РЕЗУЛЬТАТИ ЕКСПЕРИМЕНТУ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

Спектри фотолюмінесценції кристалів  $\text{CsBr:PbX}_2$  ( $X = \text{F, Cl, Br, I}$ ) ( $\text{C}_{\text{PbX}_2} = 1$  мол.%), збуджені в ділянці прозорості матриці  $\text{CsBr}$  ( $E \leq 6.2$  еВ), зображено на рис. 1(а-г). Для ідентифікації смуг випромінювання свинцевовмісних нанокристалів на рис. 1(д, е) наведено також СЛ і СЗЛ кристалів  $\text{CsPbBr}_3$  та  $\text{Cs}_4\text{PbBr}_6$ . Можна зауважити, що спектри люмінесценції кристалів  $\text{CsBr:PbX}_2$  ( $X = \text{F, Cl, Br, I}$ ) ( $\text{C}_{\text{PbX}_2} = 1$  мол.%) (рис. 1а-г) у спектральній ділянці  $\lambda = 505 \div 540$  нм являють собою вузькі смуги або вузькі пічки на фоні широких смуг, які за своїм спектральним положенням і півшириною  $\Delta H$  близькі до параметрів смуги випромінювання вільного екситона монокристала  $\text{CsPbBr}_3$  [7, 9, 12] (рис. 1д). Це дає певну підставу вважати, що в процесі тривалого високотемпературного відпаду в кристалах  $\text{CsBr:PbX}_2$  ( $X = \text{F, Cl, Br, I}$ ) ( $\text{C}_{\text{PbX}_2} = 1$  мол.%) утворюються нанокристали типу  $\text{CsPbBr}_3$ . Наявність аніонів  $\text{F}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$  і  $\text{I}^-$  впливає на утворення нанокристалів  $\text{CsPbBr}_3$  з різною ефективністю, як це видно з чіткості прояву смуги екситонної люмінесценції нанокристала  $\text{CsPbBr}_3$  у випадку активатора  $\text{PbX}_2$  з різним аніоном.

СЗЛ нанокристалів  $\text{CsPbBr}_3$  порівняно з СЗЛ монокристала  $\text{CsPbBr}_3$  у спектральній ділянці 310–330 нм характеризуються провалом. Це пояснюється тим, що в цьому спектральному діапазоні ефективніше збуджуються нанокристали  $\text{Cs}_4\text{PbBr}_6$  (див. рис. 1е). СЗЛ монокристала й нанокристала  $\text{Cs}_4\text{PbBr}_6$  збігаються і мають характерну вузьку дублетну смугу в ділянці 300–320 нм.

Смуга випромінювання з  $\lambda_{\text{max}} = 375$  нм (для кристалів  $\text{CsBr:PbX}_2$  ( $X = \text{Cl, Br}$ ) ( $\text{C}_{\text{PbX}_2} = 1$  мол.%) збігається зі спектральним положенням і півшириною смуги випромінювання автолокалізованого екситона (АЛЕ) кристала  $\text{Cs}_4\text{PbBr}_6$  [4, 13]. Отже, тривалий високотемпературний відпал кристалів  $\text{CsBr:PbX}_2$  ( $X = \text{Cl, Br}$ ) ( $\text{C}_{\text{PbX}_2} = 1$  мол.%) приводить до утворення нанокристалів  $\text{Cs}_4\text{PbBr}_6$ .

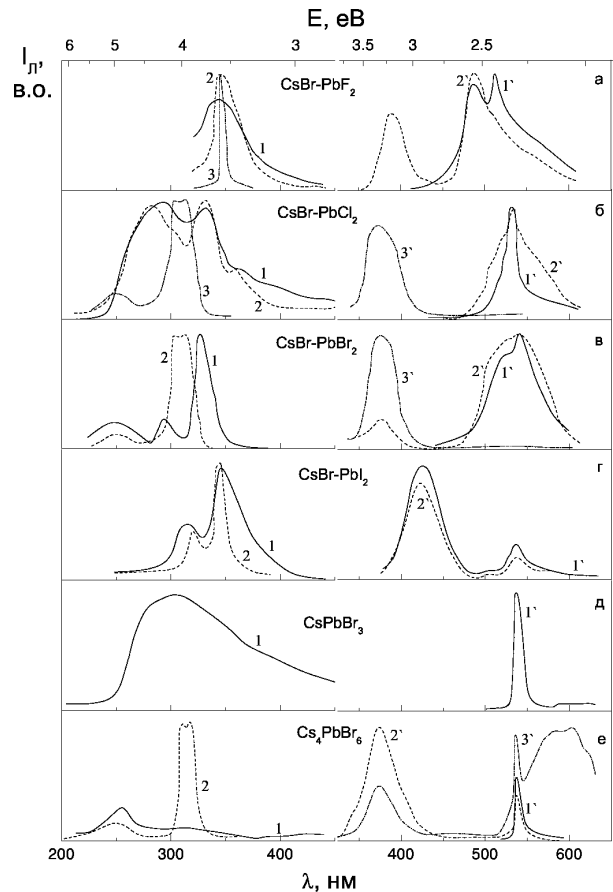


Рис. 1. Спектри збудження люмінесценції кристалів  $\text{CsBr}-1$  мол. %  $\text{PbX}_2$  ( $X = \text{F, Cl, Br, I}$ ),  $\text{CsPbBr}_3$ ,  $\text{Cs}_4\text{PbBr}_6$  при  $T = 77$  К.  $\text{CsBr}-1$  мол. %  $\text{PbF}_2$  (а):  $\lambda_{\text{випр}} = 530$  нм (1);  $\lambda_{\text{випр}} = 505$  нм (2);  $\lambda_{\text{випр}} = 395$  нм (3);  $\text{CsBr}-1$  мол. %  $\text{PbCl}_2$  (б):  $\lambda_{\text{випр}} = 535$  нм (1);  $\lambda_{\text{випр}} = 520$  нм (2);  $\lambda_{\text{випр}} = 375$  нм (3);  $\text{CsBr}-1$  мол. %  $\text{PbBr}_2$  (в):  $\lambda_{\text{випр}} = 555$  нм (1);  $\lambda_{\text{випр}} = 375$  нм (2);  $\text{CsBr}-1$  мол. %  $\text{PbI}_2$  (г):  $\lambda_{\text{випр}} = 535$  нм (1);  $\lambda_{\text{випр}} = 425$  нм (2);  $\text{CsPbBr}_3$  (д)  $\lambda_{\text{випр}} = 535$  нм;  $\text{Cs}_4\text{PbBr}_6$  (е):  $\lambda_{\text{випр}} = 535$  нм (1);  $\lambda_{\text{випр}} = 375$  нм (2). Спектри люмінесценції кристалів  $\text{CsBr}-1$  мол. %  $\text{PbX}_2$  ( $X = \text{F, Cl, Br, I}$ ),  $\text{CsPbBr}_3$ ,  $\text{Cs}_4\text{PbBr}_6$  при  $T = 77$  К.  $\text{CsBr}-1$  мол. %  $\text{PbF}_2$  (а):  $\lambda_{36} = 340$  нм (1');  $\lambda_{36} = 330$  нм (2');  $\text{CsBr}-1$  мол. %  $\text{PbCl}_2$  (б):  $\lambda_{36} = 350$  нм (1');  $\lambda_{36} = 338$  нм (2');  $\lambda_{36} = 308$  нм (3');  $\text{CsBr}-1$  мол. %  $\text{PbBr}_2$  (в):  $\lambda_{36} = 338$  нм (1');  $\lambda_{36} = 326$  нм (2');  $\lambda_{36} = 310$  нм (3');  $\text{CsBr}-1$  мол. %  $\text{PbI}_2$  (г):  $\lambda_{36} = 338$  нм (1');  $\lambda_{36} = 320$  нм (2');  $\text{CsPbBr}_3$  (д):  $\lambda_{36} = 300$  нм (1');  $\text{Cs}_4\text{PbBr}_6$  (е):  $\lambda_{36} = 420$  нм (1');  $\lambda_{36} = 310$  нм (2');  $\lambda_{36} = 263$  нм (3').

При активуванні матриці  $\text{CsBr}$  1 мол. %  $\text{PbF}_2$  або  $\text{PbI}_2$  в нанокристалах типу  $\text{Cs}_4\text{PbBr}_6$  суттєво змінюються спектральне положення їхньої смуги люмінесценції, зсуваючись у довгохвильову ділянку. Ці обставини вказують на можливість утворення нанокристалів складнішого типу:  $\text{Cs}_4\text{PbBr}_{6-x}\text{F}_x$ ,  $\text{Cs}_4\text{PbBr}_{6-x}\text{I}_x$ ,  $\text{Cs}_4\text{PbF}_6$ ,  $\text{Cs}_4\text{PbI}_6$ . Зокрема, утворення сполуки  $\text{Cs}_4\text{PbI}_6$  і її люмінесцентні параметри досліджені в [4, 14]. Найхарактерніша дублетна смуга в СЗЛ цих нанокристалів також зсувається в довгохвильову ділянку щодо аналогічної структури моно-

нанокристалів  $\text{Cs}_4\text{PbBr}_6$  (див. рис. 1а, б, г).

Таким чином, у кристалах  $\text{CsBr}$  з 1 мол.%  $\text{PbX}_2$  ( $X = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ), відпалених при однаковому температурному режимі, можливе утворення нанокристалів типу  $\text{CsPbBr}_3$  і  $\text{Cs}_4\text{PbBr}_6$ ,  $\text{Cs}_4\text{PbBr}_{6-x}\text{F}_x$ ,  $\text{Cs}_4\text{PbBr}_{6-x}\text{I}_x$  або  $\text{Cs}_4\text{PbF}_6$ ,  $\text{Cs}_4\text{PbI}_6$  відбувається з різною ефективністю. Вузькосмугова люмінесценція нанокристалів типу  $\text{CsPbBr}_3$  при цьому зміщується в короткохвильовий бік на величину  $\Delta E \approx 140$  меВ, 100 меВ, 75 меВ і 0 меВ (кристал  $\text{CsBr}$  — 1 мол.%  $\text{PbF}_2$ ,  $\text{CsBr}$  — 1 мол.%  $\text{PbCl}_2$  і  $\text{CsBr}$  — 1 мол.%  $\text{PbBr}_2$ ,  $\text{CsBr}$  — 1 мол.%  $\text{PbI}_2$  відповідно) стосовно спектрального положення смуги випромінювання вільного екситона монокрystalа  $\text{CsPbBr}_3$ . Для кристала  $\text{CsBr}$  — 1 мол.%  $\text{PbBr}_2$  або  $\text{PbI}_2$  півширина смуги випромінювання нанокристалів типу  $\text{CsPbBr}_3$  суттєво зростає в порівнянні з величиною  $\Delta H = 0.025$  еВ, характерною для смуги випромінювання вільного екситона монокрystalа  $\text{CsPbBr}_3$  [7, 9].

Процес утворення Рь-вмісних агрегатів у кристалі  $\text{CsBr}^- \text{Pb}$  підтверджується також при дослідженні температурної залежності електропровідності. При температурі  $\geq 180^\circ\text{C}$  спостерігається злам у лінійній залежності  $\sigma = \sigma(T)$  (на відміну від неактивованих кристалів  $\text{CsBr}$ ), що пов'язується з процесом агрегування йонів  $\text{Pb}^{2+}$  [15]. Агрегатоутворення підтверджується також при дослідженні діелектричних втрат у кристалі  $\text{CsBr}^- \text{Pb}$  [16].

Спектральне положення смуги люмінесценції нанокристалів типу  $\text{CsPbBr}_3$ , як і будь-якого іншого нанокристала, є результатом конкурентної дії принаймні двох явищ: квантоворозмірного ефекту та гідростатичного тиску [17]. При реалізації квантоворозмірного ефекту смуга власної люмінесценції нанокристала зсувається в короткохвильовий бік щодо смуги випромінювання монокрystalа  $\text{CsPbBr}_3$  на величину  $\Delta E$ , що зв'язана з радіусом нанокристала  $R_{\text{QD}}$  співвідношенням [18]:

$$\Delta E = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2\mu R_{\text{QD}}^2}, \quad (1)$$

де  $\mu$  — зведена маса екситона. Для  $\text{CsPbBr}_3$   $\mu = 0.52 m_0$  [7] ( $m_0$  — маса вільного електрона).

Якщо гідростатичного тиску виникає внаслідок того, що нанокристали  $\text{CsPbBr}_3$  з постійною ґратки  $a_{\text{CsPbBr}_3} = 5.87$  Å утворюються в матриці  $\text{CsBr}$  з меншою постійною ґратки  $a_{\text{CsBr}} = 4.29$  Å [19, 20]. У такому разі постійна елементарної ґратки нанокристалів зменшується, а екситонний пік відбивання і спектр власної люмінесценції нанокристалів  $\text{CsPbBr}_3$  зсуваються в довгохвильовий бік, що не є характерним для інших кристалів. Наявність такого аномального зсуву особливо добре проявляється при дослідженні температурної залежності спектрального положення екситонного піку відбивання й резонансної екситонної люмінесценції монокрystalа  $\text{CsPbBr}_3$ . Так, при пониженні температури, коли постійні ґратки зменшуються, екситонний пік відбивання і смуга екситон-

ної люмінесценції монокрystalа  $\text{CsPbBr}_3$  зсуваються в бік менших енергій [7].

Таким чином, для нанокристалів  $\text{CsPbBr}_3$ , диспергованих у матриці  $\text{CsBr}$ , явище гідростатичного тиску деякою мірою нівелює прояв квантоворозмірного ефекту, тобто зменшує величину короткохвильового зсуву  $\Delta E$  смуги люмінесценції вільного екситона нанокристалів типу  $\text{CsPbBr}_3$  щодо смуги, характерної для монокрystalа  $\text{CsPbBr}_3$ . У праці [6] показано, що спектр випромінювання великих нанокристалів може бути навіть дещо зсунутий у довгохвильовий бік стосовно спектра власної люмінесценції монокрystalа  $\text{CsPbBr}_3$ .

У нашому випадку радіус нанокристалів  $\text{CsPbBr}_3$ , визначений за формулою (1), дає такі величини:  $R_{\text{QD}} = 2.3$  нм (для кристалів  $\text{CsBr}$  — 1 мол.%  $\text{PbX}_2$  ( $X = \text{F}, \text{Cl}$ ) та  $R_{\text{QD}} = 3.2$  нм (для кристалів  $\text{CsBr}$  — 1 мол.%  $\text{PbX}_2$  ( $X = \text{Br}, \text{I}$ )).

На підставі різних значень  $R_{\text{QD}}$  можна припустити, що процес утворення нанокристалів типу  $\text{CsPbBr}_3$  відбувається повільніше для кристалів  $\text{CsBr}$  — 1 мол.%  $\text{PbX}_2$  ( $X = \text{F}, \text{Cl}$ ), ніж для  $\text{CsBr}$  — 1 мол.%  $\text{PbX}_2$  ( $X = \text{Br}, \text{I}$ ). Це не узгоджується з висновками, зробленими в [10, 11], а саме: зменшення йонного радіуса галоїду домішки  $\text{PbX}_2$  поліпшує агрегатоутворення (йонний радіус у ряді  $\text{I}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{F}^-$  зменшується:  $r = 2.20; 1.96; 1.81; 1.33$  Å для йонів  $\text{I}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{F}^-$  відповідно [20]). Тобто найсприятливіші умови мали б реалізуватися в кристалі  $\text{CsBr}$  — 1 мол.%  $\text{PbF}_2$ , однак спостерігається протилежне. Логічніше допустити, що для кристалів  $\text{CsBr}$  — 1 мол.%  $\text{PbX}_2$  ( $X = \text{F}, \text{Cl}$ ) при наявності аніонів  $\text{F}^-$  або  $\text{Cl}^-$  меншого радіуса, ніж  $\text{Br}^-$ , утворюються порожнечі в матриці  $\text{CsBr}$ , що зменшує вплив гідростатичного тиску матриці на нанокристали  $\text{CsPbBr}_3$ . Тобто порожнечі, які утворюються при входженні аніонів  $\text{F}^-$  або  $\text{Cl}^-$  у матрицю  $\text{CsBr}$ , можуть відігравати роль своєрідних амортизаторів гідростатичного тиску матриці на нанокристали.

При імпульсному рентгенівському збудженні кристалів  $\text{CsBr}:\text{PbX}_2$  ( $X = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ) люмінесценція нанокристалів  $\text{CsPbBr}_3$  відсутня (рис. 2а–г). Це вказує на неефективність рекомбінації електрон-діркових пар з нанокристалами  $\text{CsPbBr}_3$  та відсутність переносу енергії від синглетних і триплетних екситонів матриці  $\text{CsBr}$  з  $\lambda_{\text{max}} = 270$  і 348 нм до нанокристалів. Натомість наявна незначна за інтенсивністю широкосмугова люмінесценція у спектральній ділянці 500÷570 нм із часом загасання  $\approx 10$  мкс, яка може бути ідентифікована як люмінесценція локалізованих екситонів нанокристалів типу  $\text{CsPbBr}_3$ . На це вказують також результати спектрально-люмінесцентних і люмінесцентно-кінетичних досліджень кристалів  $\text{CsPb}-\text{Br}$  різного походження [21].

Довгохвильове плече в ділянці 375 нм смуги випромінювання матриці  $\text{CsBr}$  з  $\lambda_{\text{max}} = 348$  нм (рис. 2а–е) із часом загасання 8.6 нс (швидка компонента рентгенолюмінесценції нанокристалів типу  $\text{Cs}_4\text{PbBr}_6$  (у кристалах  $\text{CsBr}$  — 1 мол.%  $\text{PbCl}_2$  або  $\text{PbBr}_2$ )) може бути трактована як люмінесценція нанокристалів типу

$\text{Cs}_4\text{PbBr}_6$ . Причиною появи швидкої компоненти рентгенолюмінесценції нанокристалів типу  $\text{Cs}_4\text{PbBr}_6$  є певне накладання смуги люмінесценції, синглетних екситонів з  $\lambda_{\text{max}} = 270$ ; нм матриці  $\text{CsBr}$  [22] на смугу спектра збудження нанокристала  $\text{Cs}_4\text{PbBr}_6$  у спектральній ділянці 260 нм, що приводить до перепоглинання матричного свічення нанокристалом  $\text{Cs}_4\text{PbBr}_6$ . Відсутність такого накладання в кристалах  $\text{CsBr} - 1$  мол.%  $\text{PbF}_2$  або  $\text{PbI}_2$ , а відтак і вказаного перепоглинання випромінювання синглетних екситонів, може бути причиною відсутності швидкої компоненти рентгенолюмінесценції нанокристалів  $\text{Cs}_4\text{PbBr}_6$  у цих кристалах.

У спектрі швидкої компоненти рентгенолюмінесценції кристала  $\text{Cs}_4\text{PbBr}_6$  наявна також смуга люмінесценції вільного екситона кристала  $\text{CsPbBr}_3$ , що є наслідком рекристалізації кристала  $\text{Cs}_4\text{PbBr}_6$  із частковим розпадом на складові  $\text{CsBr}$  і  $\text{CsPbBr}_3$  [4] (див. рис. 2е, є). Можливо, тому й повільна компонента рентгенолюмінесценції кристалів типу  $\text{Cs}_4\text{PbBr}_6$  за спектральним положенням ідентична зі смугою люмінесценції АЛЕ матриці  $\text{CsBr}$  (рис. 2е).

#### IV. ВИСНОВКИ

1. Активування матриці  $\text{CsBr} - 1$  мол.%  $\text{PbX}_2$  ( $X = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ) і високотемпературний ( $T = 200^\circ\text{C}$ ) відпал протягом 100 год. свіжовирощених кристалів  $\text{CsBr}:\text{PbX}_2$  ( $X = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ) приводить до агрегації  $\text{Pb}^{2+}$ -центрів з утворенням нанокристалів  $\text{CsPbBr}_3$  та  $\text{Cs}_4\text{PbBr}_6$ ;  $\text{Cs}_4\text{PbBr}_{6-x}\text{F}_x$ ,  $\text{Cs}_4\text{PbBr}_{6-x}\text{I}_x$  або  $\text{Cs}_4\text{PbF}_6$ ,  $\text{Cs}_4\text{PbI}_6$ , і  $\text{CsPbBr}_3$ , уведених у матрицю  $\text{CsBr}$ .

2. Зміна активатора  $\text{PbX}_2$  ( $X = \text{F}, \text{Cl}$ )  $\rightarrow$   $\text{PbBr}_2$  або  $\text{PbI}_2$  приводить до суттєвого зменшення короткохвильового зсуву  $\Delta E$  смуг випромінювання нанокристалів  $\text{CsPbBr}_3$  щодо смуги випромінювання монокристала  $\text{CsPbBr}_3$ . Таке явище пояснюється збільшенням величини гідростатичного тиску, якого зазнають нанокристали  $\text{CsPbBr}_3$  з боку матриці  $\text{CsBr}$ .

3. При імпульсному рентгеновському збудженні випромінювальна релаксація високоенергетичних електрон-діркових пар кристала  $\text{CsBr} - 1$  мол.%  $\text{PbCl}_2$  або  $\text{PbBr}_2$  відбувається шляхом випромінювального розпаду синглетних і триплетних автолокалізованих екситонів матриці  $\text{CsBr}$  та нанокристалів  $\text{Cs}_4\text{PbBr}_6$ . Люмінесценція вільних екситонів нанокристалів  $\text{CsPbBr}_3$  не збуджується електрон-

дірковими парами, відсутній перенос енергії від аніонних екситонів матриці до нанокристалів цього типу.

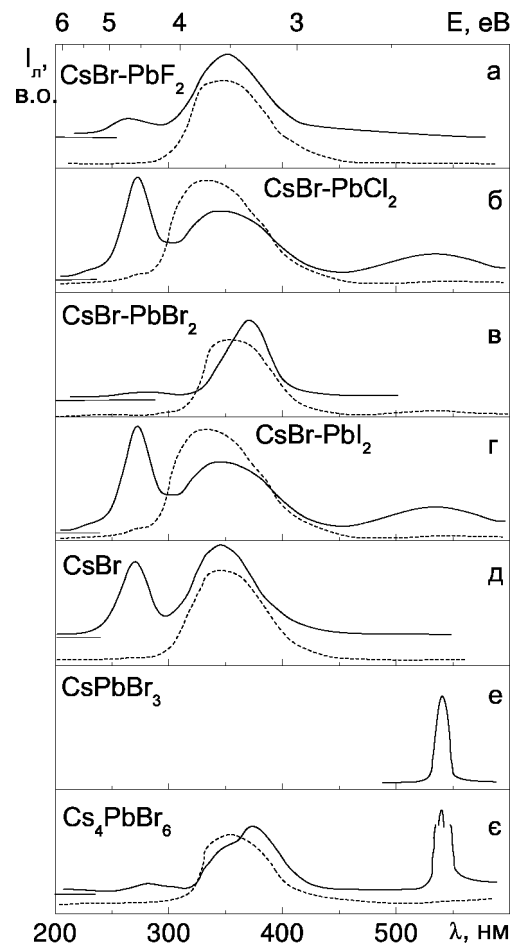


Рис. 2. Швидка (суцільна лінія) та повільна (штрихова лінія) компоненти в спектрах рентгенолюмінесценції кристалів  $\text{CsBr} - 1$  мол.%  $\text{PbX}_2$  ( $X = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ),  $\text{CsBr}$ ,  $\text{CsPbBr}_3$ ,  $\text{Cs}_4\text{PbBr}_6$  при  $T = 77$  К. Умови реєстрації вказано в методиці експерименту.

#### V. ПОДЯКИ

Автори висловлюють подяку проф. Волошиновському А. С. за сприяння в проведенні експериментів і плідну дискусію.

[1] M. Nikl, K. Nitsch, K. Polak *et al.*, Phys. Rev. B **51**, 5192 (1995).  
 [2] Z. R. Aceves, M. Barbosa Flores, P. Fabeni, *et al.*, Proc. Int. Conf. on Inorganic Scintillators and Their Applications, edited by P. Dorenbos and C. W. E. Van Eijk, (Delft University Press, Delft, The Netherlands, 1996), p. 445.

[3] A. Voloshinovskii, S. Myagkota, M. Mikhailik, *International Conf. on Inorganic Scintillators and their Application, SCINT 97*, (Shanghai Institute of Ceramics, China 1997), p. 40.  
 [4] С. Мягкота, Опт. спектроскоп. **87**, 311 (1999).  
 [5] M. Nikl, K. Nitsch, K. Polak *et al.*, J. Lumin. **72-74**, 377 (1997).

- [6] M. Nikl, K. Nitsch, E. Mihokova *et al.*, *Physica E* **4**, 323 (1999).
- [7] И. Пашук, М. Пидзырайло, М. Мацко, *Физ. тверд. тела* **23**, 2162 (1981).
- [8] M. Nikl, E. Mihokova, K. Nitsch *et al.*, *Chem. Phys. Lett.* **220**, 14 (1994).
- [9] K. Nitsch, V. Hamplova, M. Nikl *et al.*, *Chem. Phys. Lett.* **268**, 518 (1996).
- [10] С. Мягкота, А. Глосковский, В. Габа *и др.*, *Журн. прикл. спектроскоп.* **6**, 480 (2000).
- [11] A. Voloshinovskii, S. Myagkota, A. Gloskovsky *et al.*, *Functional materials* **7**, 774 (2000).
- [12] А. Волошиновський, В. Михайлик, С. Мягкота *и др.*, *Укр. физ. журн.* **38**, 1012 (1993).
- [13] V. Babin, P. Fabeni, E. Mihokova *et al.*, *Phys. Status Solidi B* **219**, 205 (2000).
- [14] А. Волошиновський, С. Мягкота, А. Глосковский, *Журн. фіз. досл.* **4**, 335 (2000).
- [15] S. Radhakrishna, K. Pande, *Phys. Rev. B* **7**, 424 (1973).
- [16] H. Asada, *J. Phys. Soc. Jpn.* **59**, 2528 (1990).
- [17] Н. Кулиш, В. Кунец, М. Лисица, *Физ. тверд. тела* **39**, 1865 (1997).
- [18] Ал. Эфрос, А. Эфрос, *Физ. техн. полупр.* **16**, 1209 (1982).
- [19] К. Александров, А. Анистратов, Б. Безносиков, Н. Федосеева, *Фазовые переходы в кристаллах галогидных соединений АВХ<sub>3</sub>* (Наука, Новосибирск, 1981).
- [20] И. Наран-Сабо, *Неорганическая кристаллохимия* (Будапешт, 1969).
- [21] R. Aceves, V. Babin, M. Barbosa Flores *et al.*, *Phys. Status Solidi B* **233**, 745 (2001).
- [22] А. Волошиновський, *Физ. тверд. тела* **34**, 681 (1992).

### SPECTRAL-LUMINESCENCE PROPERTIES OF Pb-BASED AGGREGATES DISPERSED IN THE CsBr MATRIX

S. V. Myagkota<sup>1</sup>, A. V. Gloskovsky<sup>2</sup>, I. V. Stefanskii<sup>2</sup>, I. V. Garapyn<sup>2</sup>, V. M. Gaba<sup>3</sup>

<sup>1</sup>*Lviv S. Gzhyskii Academy of Veterinary Medicine,  
50 Pekarska Str., Lviv, UA-79010, Ukraine*

<sup>2</sup>*Ivan Franko National University of Lviv, Physics Faculty,  
8 Kyrylo i Mefodii Str., Lviv, UA-79005, Ukraine*

<sup>3</sup>*National University "Lvivska Polytechnika",  
12 Bandery Str., Lviv, UA-79012, Ukraine*

Spectral-luminescence properties of Pb-based aggregates, created under high temperature annealing of CsBr:PbX<sub>2</sub> (X = F, Cl, Br, I) (C<sub>PbX<sub>2</sub></sub> = 1 mol.%) crystals under photo- and X-ray excitation were studied. The formation of Cs<sub>4</sub>PbBr<sub>6</sub> or Cs<sub>4</sub>PbBr<sub>6-x</sub>F<sub>x</sub>, Cs<sub>4</sub>PbBr<sub>6-x</sub>I<sub>x</sub> and CsPbBr<sub>3</sub> nanocrystals dispersed in the CsBr matrix was registered. Being pulse X-ray excited, radiative relaxation of high-energy electron-hole pairs of CsBr — 1 mol.% PbCl<sub>2</sub> or PbBr<sub>2</sub> crystal is realized through radiative decay of self-trapped excitons of the CsBr matrix, Cs<sub>4</sub>PbBr<sub>6</sub> nanocrystals and localized excitons of CsPbBr<sub>3</sub> nanocrystals.