

## ЛЮМІНЕСЦЕНЦІЯ МІКРОКРИСТАЛІВ $\text{CsPbBr}_3$ , УКРАПЛЕНИХ У МАТРИЦЮ KBr

М. П. Дендебера<sup>1</sup> , Я. М. Чорнодольський<sup>1</sup> , О. Т. Антоняк<sup>1</sup> ,  
Т. С. Малий<sup>1</sup> , В. Б. Михайлик<sup>2</sup> ,

В. В. Вістовський<sup>1</sup> , А. С. Волошиновський<sup>1</sup> 

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

<sup>2</sup> Diamond Light Source, Harwell Campus,  
Didcot, OX11 0DE, UK,

e-mail: mykola.dendebera@gmail.com

(Отримано 26 березня 2021 р.; в остаточному вигляді – 21 травня 2021 р.; прийнято до друку – 31 травня 2021 р.;  
опубліковано онлайн – 06 серпня 2021 р.)

У праці вивчено люмінесцентно-кінетичні властивості мікрокристалів  $\text{CsPbBr}_3$ , украплених у матрицю KBr. Показано, що вкраплені мікрокристали  $\text{CsPbBr}_3$  утворюються в процесі росту кристалів KBr, активованих  $\text{CsPbBr}_3$  (1 мол. %). Спектрально-кінетичні параметри люмінесценції вкраплених мікрокристалів досліджували за умови збудження квантами випромінювання лазерного діода з  $\lambda = 405$  нм у температурному діапазоні 12–300 К. За температури рідкого азоту люмінесценція вкраплених мікрокристалів  $\text{CsPbBr}_3$  виявляє вузькі прикрайові смуги при 532 та 536 нм із часами загасання люмінесценції в наносекундному часовому діапазоні, які можна приписати прямим екситонним та непрямим переходам із рашбівських мінімумів. Зсув смуги випромінювання від 530 нм у монокристалах  $\text{CsPbBr}_3$  до 533 нм у вкраплених мікрокристалах приписується впливу матриці на енергетичні рівні мікрокристалів  $\text{CsPbBr}_3$ . Обговорено природу довготривалої люмінесценції в околі 550 нм.

**Ключові слова:** ефект Рашби, вільні екситони, прикрайова люмінесценція, украплені мікрокристали  $\text{CsPbBr}_3$ .

DOI: <https://doi.org/10.30970/jps.25.3703>

### I. ВСТУП

На сьогодні монокристали, наночастинки сімейства перовськітів, привертають всеагальну увагу науковців як нові топові матеріали для створення оптоелектронних приладів, фотоперетворювачів, детекторів йонізувального випромінювання тощо на основі особливостей їхніх оптичних та електричних властивостей. Перші дослідження люмінесцентних параметрів свинцевомісних перовськітів датуються 70-ми роками минулого століття [1, 2], де було продемонстровано наявність екситонної люмінесценції та аномально-го температурного зсуву краю поглинання. Подальший крок у розумінні особливостей люмінесцентного процесу був зроблений дослідженнями нанокристалів перовськітів, украплених у діелектричні матриці. З'явилася серія праць, де проаналізовано люмінесцентні властивості наночастинок, украплених у  $\text{CsCl}$ ,  $\text{CsBr}$ ,  $\text{KCl}$  та в інших матрицях [3–5]. Зовсім недавно вкраплені нанокристали вдалося отримати в склах [6]. Тут зазначимо скорочення часових параметрів люмінесценції нанокристалів порівняно з об'ємними зразками. На новий рівень дослідження наночастинок перовськітів вийшли, отримавши їх у вигляді колоїдних розчинів [7, 8]. Застосування методів спектроскопії з часовим розділенням [9, 10], магнітооптичних досліджень [11], використання гідростатичних тисків [12, 13] дало низку результатів, що породили різноманітні моделі люмінесцентних процесів у нанокристалах. Для пояснення природи спостережуваної екситонної люмінесценції враховано вплив

обмінної взаємодії, що спричинило появу моделі зі синглетними та триплетними екситонами. Особливості спін–орбітальної взаємодії привели до врахування ефекту Рашби, що супроводжується виникненням додаткових випромінювальних станів, які зумовлюють непряму люмінесценцію екситонів [10, 13, 14]. За певних температур — понад 70 К — у монокристатах  $\text{CsPbBr}_3$  перевага надається рекомбінаційному механізму люмінесценції на відміну екситонному. Отже, продовжується з'ясування механізму люмінесцентного процесу як у кристалах, так і в наночастинках перовськітів, їх очікувано, що вони будуть різними.

Певні можливості у висвітленні особливостей люмінесцентних процесів отримаємо, досліджуючи параметри мікро- чи наночастинок, украплених у діелектричні матриці. Зокрема, для таких наночастинок можна уникнути впливу органічних прекурсорів на їхню поверхню. Розміри наночастинок можна контролювати температурою відпалу, концентрацією домішок. Для вкраплених мікро- та наночастинок ускладнюється використання таких методик, як ТЕМ чи XRD для визначення розмірів наночастинок, але це може бути подолано за аналізом положення максимумів екситонної люмінесценції наночастинок.

Дослідження температурної залежності інтенсивності люмінесценції та часів загасання дозволяють порівняти енергетичні структури випромінювальних станів об'ємних кристалів і вкраплених наночастинок, а також визначення впливу поверхневих та об'ємних дефектів на екситонну й широкосмугову люмінесценцію в перовськітах. Щоб з'ясувати зга-



дані особливості, ми провели комплекс спектрально-кінетичних досліджень люмінесценційних параметрів частинок  $\text{CsPbBr}_3$ , укралпленіх у матрицю КВг.

## II. ЕКСПЕРИМЕНТ

Мікрокристали  $\text{CsPbBr}_3$ , укралплені в КВг, отримували у процесі вирощування кристалів КВг із концентрацією  $\text{CsPbBr}_3$  1 мол.% методом Стокбаргера. Вимірювання проводили на пластинках, отриманих під час сколювання кристалів КВг - $\text{CsPbBr}_3$ .

Спектри люмінесценції вимірювали з використанням подвійного монохроматора МДР-6 (ЛОМО) зі спектральною шириною щілини 0.3 нм. Інтенсивність люмінесценції та кінетику загасання люмінесценції вимірювали фотопомножувачем НАМАМАТСУ H9305-04 методом статистичної корельованої лічби однічних фотонів з інструментальним часовим відгуком установки близько 0.4 нс. Зразки для вимірювань поміщали у кріостат замкнутого циклу Cryocooler DE-202A (Advanced Research Systems, Macungie, USA), який дозволив проводити дослідження в діапазоні 12–300 K.

## III. РЕЗУЛЬТАТИ ТА ОБГОВОРЕННЯ

Динаміку зміни спектрів люмінесценції  $\text{CsPbBr}_3$ , укралпленіх у матрицю КВг, залежно від температури показано на рис. 1, а, б. За  $T = 12$  K (рис. 1, а) переважає широка смуга випромінювання при 550 nm (смуга С). Із підвищенням температури з'являються відносно вузькі смуги прикрайового випромінювання, які можна впевнено спектрально розділити на дві смуги, починаючи з температури 50 K (533 nm, смуга А та 539 nm, смуга В за  $T = 50$  K; 532 та 536 nm,  $T = 77$  K). Динаміку змін контуру смуг люмінесценції в діапазоні 12–50 K відслідкуваємо, використовуючи процедуру розкладу смуги випромінювання на гаусіани (рис. 2). Розкладали смуги, очікуючи наявності вузьких смуг прикрайової екситонної люмінесценції з максимумами за 532 і 540 nm, притаманних для монокристала  $\text{CsPbBr}_3$  (рис. 1, с). Відповідно до цієї процедури за температури 20 K можна виділити широкі смуги випромінювання (рис. 2, а, криві 3 і 4) з максимумами за 550 та 545 nm і відносно вузькі смуги за 533 (А) та 539 nm (В), криві 1 і 2. Півширіна смуги А залишається майже сталою до 70 K, а потім зростає з підвищенням температури (рис. 3, б). Ділянка зі слабкою залежністю півширини смуг від температури характерна для взаємодії електронів із нульовими фононами ґратки. На рис. 3 показана також температурна залежність положення максимумів люмінесценції смуг А і В.

Залежності інтенсивності люмінесценції смуг від температури зображені на рис. 4. Відповідно до цих залежностей та формули Мотта [15] енергія активації безвипромінювальних переходів за 550 nm (смуга С) становить 7.6 meV; інтенсивність прикрайової люмі-

несценції посилюється з енергією активації 8.2 meV та спадає з  $E_a = 180$  meV.

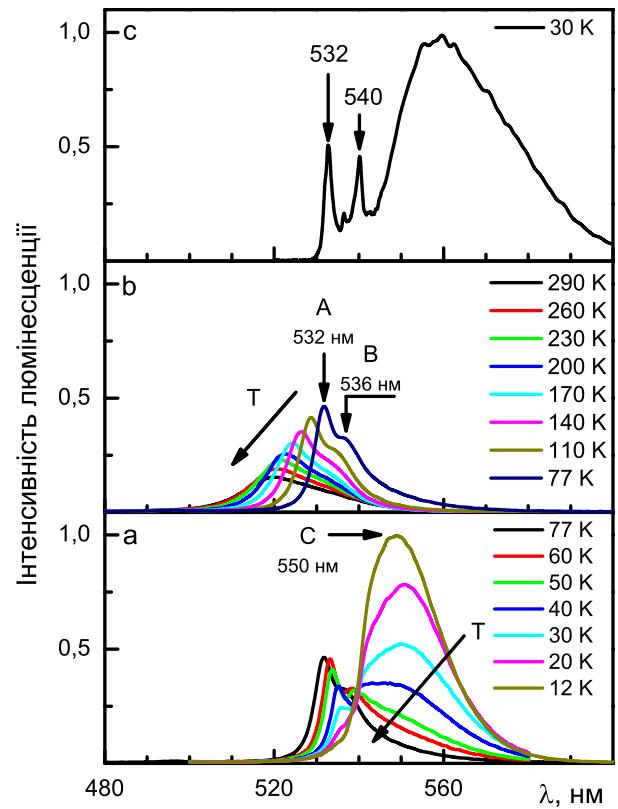


Рис. 1. Спектри люмінесценції монокристала  $\text{CsPbBr}_3$  за температури 30 K (c) та кристала КВг- $\text{CsPbBr}_3$  у діапазоні температур 77–290 K (b) та 12–77 K (a). Стрілками вказано напрямок підвищення температури

Fig. 1. The luminescence spectra of the  $\text{CsPbBr}_3$  single crystal at the temperature of 30 K (c) and the KBr- $\text{CsPbBr}_3$  crystal over the temperature range 77–290 K (b) and 12–77 K (a). The arrows indicate the direction of the temperature rise

На кривій кінетики загасання інтенсивності люмінесценції для вузької смуги за 533 nm (смуга А) умовно можна виділити константи з коротким часами загасання люмінесценції в околі одиниць наносекунд ( $\tau_1 = 1.7$  ns) та відносно довші — в околі десятків наносекунд ( $\tau_2 = 60$  ns) за температури 12 K (рис. 5, крива 1). Із підвищенням температури всі часові константи виявляють тенденцію до збільшення. Одна з можливих інтерпретацій швидкої та повільної компонент пов’язана зі структурою екситонних рівнів. Унаслідок обмінної взаємодії енергетичний рівень екситона розщеплений на синглетний та триплетний рівні. У межах такої моделі швидку компоненту ( $\tau_1 = 1.7$  ns) можна ідентифікувати з випромінювальними переходами зі синглетних станів, а повільну ( $\tau_2 = 60$  ns) — із переходами з триплетних станів екситона.

Константа загасання системи широких смуг С за 550 nm значно перевершує часовий діапазон вимірювань використаного методу. Тому часова константа для цієї смуги може бути близько мікро- чи навіть мілісекунд, як це є в монокристалі [10].

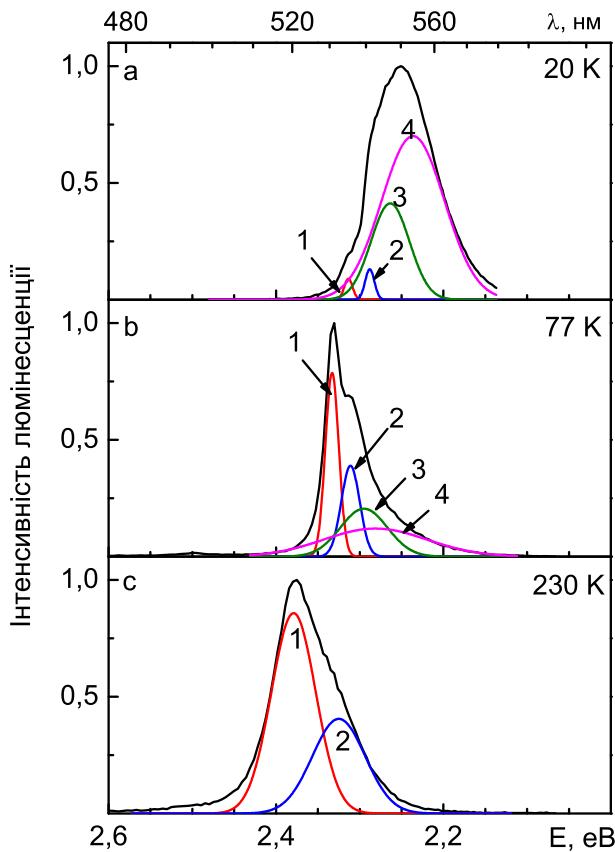


Рис. 2. Розклади спектрів люмінесценції  $\text{KBr}-\text{CsPbBr}_3$  на гаусіані за температури 20 (а), 77 (б) та 230 К (с)

Fig. 2. Gaussian decomposition of the luminescence spectra of  $\text{KBr}-\text{CsPbBr}_3$  at 20 (a), 77 (b) and 230 K (c)

Приближні розміри вкраплених частинок, природу смуг їхньої люмінесценції в матриці КВг можна оцінити, порівнюючи параметри люмінесценції  $\text{KBr}-\text{CsPbBr}_3$  з такими самими для моно- та нанокристалів  $\text{CsPbBr}_3$ . Особливість випромінювання монокристалів — наявність подвійної смуги прикрайової люмінесценції зі швидким часом загасання в ділянці 532 і 540 нм (рис. 1,с). Поміж багатьох підходів до інтерпретації цих смуг люмінесценції монокристала  $\text{CsPbBr}_3$  є використання ефекту Рашибі [10, 13, 14]. У межах цієї моделі смугу 532 нм (20 К) можна інтерпретувати як випромінювання, зумовлене прямыми переходами в точці Г зони Бріллюена для орторомбічної фази [16–18], а смугу 540 нм (20 К) — як непрямі переходи з рашибівських долин. Саме так, як прямі та переходи з рашибівських долин, можна проінтерпетувати смуги люмінесценції 535 нм (смуга А) і 543 нм (смуга В) (20 К) в системі  $\text{KBr}-\text{CsPbBr}_3$ . Ще одним доказом такої інтерпретації може бути температурна залежність положення максимумів смуг А та В (рис. 3,а), яка збігається з такою самою для монокристала. Смуга А з підвищеннем температури виявляє основну тенденцію до зміщення в бік високих енергій, і таку поведінку можна пояснити як результат температурного розширення матриці [19]. Поведінка смуги В з підвищеннем температури понад  $\sim 120$  К є відмінною — її положення зміщується в ділянку нижчих енергій.

Це пояснюємо переважальним у цьому діапазоні температур внеском електрон-фононної взаємодії, і це є підтвердженням різної природи смуг А і В. У випадку смуги В до величини рашибівського розщеплення додається внесок від несиметричних коливань ґратки, які зумовлюють зростання електричного поля, що спричиняє виникнення ефекту Рашибі [20].

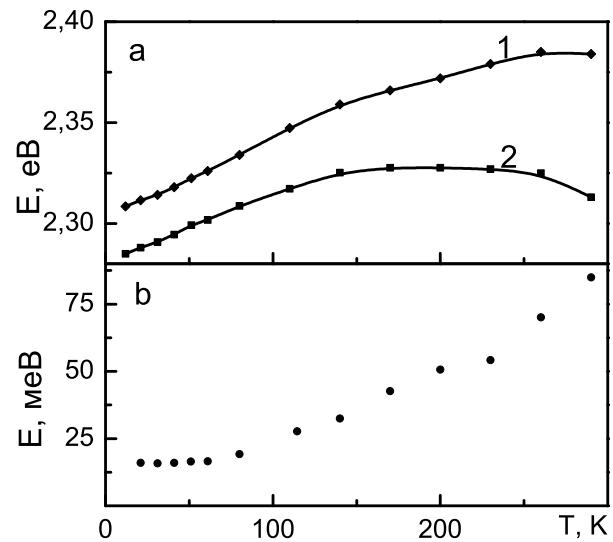


Рис. 3. Температурні залежності енергетичного положення максимумів смуг А (крива 1) та В (крива 2), (а), півширини смуги А (б) системи  $\text{KBr}-\text{CsPbBr}_3$

Fig. 3. Temperature dependences of the peak positions for A (curve 1) and B (curve 2) luminescence bands (a), of FWHM from band A(b) in  $\text{KBr}-\text{CsPbBr}_3$

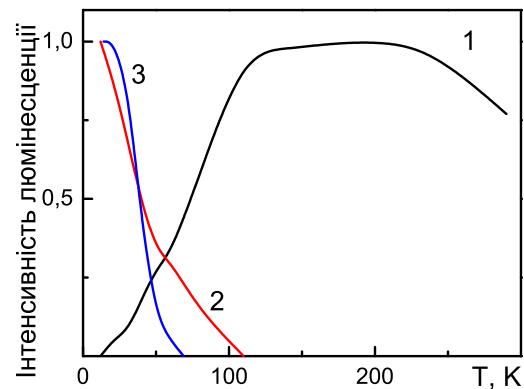


Рис. 4. Залежності інтенсивності люмінесценції від температури: 1 — вузькі смуги прикрайової люмінесценції А і В ( $\text{KBr}-\text{CsPbBr}_3$ ); 2 — смуга С ( $\text{KBr}-\text{CsPbBr}_3$ ); 3 — ексітонна смуга за 534 нм монокристала  $\text{CsPbBr}_3$

Fig. 4. Dependence of luminescence intensity on temperature: 1 — narrow near edge band luminescence A and B ( $\text{KBr}-\text{CsPbBr}_3$ ); 2 — band C ( $\text{KBr}-\text{CsPbBr}_3$ ); 3 — exciton band at 534 nm  $\text{CsPbBr}_3$  single crystal

Згадана дублетна структура не властива ексітонній люмінесценції наночастинок, для яких характерна одна смуга, півширина якої визначається розкидом розмірів в ансамблі наночастинок. Зазначимо, що за температури 12 К півширина смуги люмінесценції при 532 нм (смуга А) в системі  $\text{KBr}-\text{CsPbBr}_3$  (1 мол.%)

становить 15 мeВ, тоді як для монокристалів вона дорівнює 3 мeВ, а для ансамблю колоїдних наночастинок із середнім розміром 10 нм становить ~ 40 мeВ [21]. Якщо дублетна структура смуг люмінесценції та залежність їхнього спектрального положення від температури для мікрокристалів є подібними до люмінесценції монокристалів, то енергія активації для гасіння екситонної люмінесценції в системі KBr–CsPbBr<sub>3</sub> (1 мол. %) становить 180 мeВ, що швидше характерно для наночастинок, ніж для монокристалів. Знайдена енергія активації безвипромінювальних переходів, що відповідає здебільшого енергії зв'язку екситона, притаманна екситонам у наночастинках розміром 15 нм [22] на противагу до 30 мeВ у монокристалах [10]. Отже, дублетна структура смуг екситонної люмінесценції, їхні температурні та енергетичні параметри з одного боку та великі енергії активації гасіння люмінесценції з іншого швидше вказують, що в процесі синтезу в матриці KBr утворилися частинки CsPbBr<sub>3</sub>, які поєднують властивості мікро- та нанорозмірних частинок.

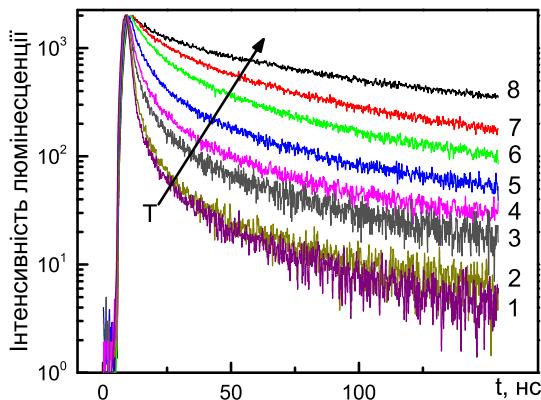


Рис. 5. Криві кінетики загасання люмінесценції KBr–CsPbBr<sub>3</sub> для прикрайової смуги А за температур 14, 40, 50, 65, 105, 165, 225 та 290 К. Стрілкою позначено напрямок підвищення температури

Fig. 5. Luminescence decay curves of near edge band A at 14, 40, 50, 65, 105, 165, 225 and 290 K of KBr–CsPbBr<sub>3</sub>. The arrow indicates the direction of the temperature rise

Подібні спектральні закономірності люмінесценції (наявність широких та вузьких смуг люмінесценції з активаційним бар'єром 180 мeВ, динаміка зміни інтенсивності люмінесценції від температури, як на рис. 1,а,б) спостерігали для частинок CsPbBr<sub>3</sub>, отриманих розчиненням прекурсорів в органічному розчиннику з подальшим синтезом у толуолі [22, 23]. Методами електронної сканувальної та силової мікроскопії встановлено, що згадані частинки мають форму пластин із товщиною 16 нм та латеральним розміром ~ 700 нм. Спостережувана подібність може свідчити, що CsPbBr<sub>3</sub> вбудовується в матрицю KBr у вигляді пластинок (або нанодротів) із латеральними розмірами, характерними для мікрокристалів, та товщиною близько 10–20 нм, що забезпечує прояв люмінесцентних властивостей, характерних як для об'ємного зразка, так і для нанорозмірних зразків.

Широка смуга С з максимумом за ~ 550 нм у системі KBr–CsPbBr<sub>3</sub>(1%) (рис. 1,а), яку пов'язують із випромінювальними процесами за участю дефектів ґратки, спектрально вужчя, ніж аналогічна смуга в монокристалах CsPbBr<sub>3</sub> (рис. 1,с), і має дещо інший спектральний склад, а саме: у досліджуваних зразках відсутні смуги з довгохвильового боку, притаманні для монокристала. Це може бути наслідком відсутності певних дефектів, характерних для об'ємних зразків. Зазначимо, що для колоїдних наночастинок малих розмірів дефектна смуга люмінесценції 550 нм відсутня взагалі [9]. Цікавою обставиною є температурна поведінка цієї смуги в системі KBr–CsPbBr<sub>3</sub>. Її інтенсивність із підвищенням температури зменшується з енергією гасіння 7.6 мeВ (рис. 4, крива 2), яка швидше відображає енергію пасток, що беруть участь у люмінесценції. Із близькою енергією активації розгорається прикрайова вузькосмугова люмінесценція (рис. 4, крива 1). Широкосмугову люмінесценцію можна пов'язати з рекомбінаційною люмінесценцією за участі низькоенергетичних пасток з енергією, меншою за енергію зв'язку екситона. Електрони, що вийшли з пасток за температури вищої, ніж енергія пастки, можуть рекомбінувати з дірками, даючи випромінювання екситона чи міжзонну рекомбінаційну люмінесценцію.

Можлива інша інтерпретація смуги випромінювання в околі 550 нм. Деякі автори ідентифікують це випромінювання як люмінесценцію автолокалізованих екситонів [24, 25]. У межах моделі конфігураційних координат збіг енергії гасіння смуги 550 нм з енергією розгорання вузьких екситонних смуг А і В можна трактувати як перехід автолокалізованих екситонів у вільні екситони через подолання енергетичного бар'єра (~ 8 мeВ) між ними. За зона-зонного збудження ця умова, що розліт між генетичними електронами та дірками більший від розміру сфери Онсагера [26], насамперед може відбуватись автолокалізація дірок із подальшим утворенням автолокалізованих екситонів. Це узгоджується з тим, що за низьких (12 K) температур переважає широкосмугова люмінесценція. Це дає підставу не відкидати можливість утворення автолокалізованих екситонів у цих системах. Однак сама модель автолокалізованого екситона, її просторова структура в літературі не обговорюється. У цьому матеріалі може реалізуватись екситон із діркою, локалізованою як на галоїді, так і на катіоні, оскільки вершина валентної зони формується станами  $5p\text{Br}^-$  та  $6s\text{Pb}^{2+}$ . Тому наявність автолокалізованих екситонів у цих матеріалах усе ще дискутується.

Очікуваний зсув прикрайової люмінесценції в мікрокристалах у синю ділянку внаслідок квантоворозмірного ефекту не спостерігається. Навпаки, прикрайова люмінесценція зсунута за температури рідкого гелю в ділянку менших енергій на величину 8 мeВ. Таку поведінку можна пояснити виливом тиску з боку ґратки матриці. Експериментальні результати та теоретичні розрахунки показують, що зі зростанням гідростатичного тиску ширина забороненої зони в Г-точці зони Бріллюена для орторомбічної фази змен-

шується [27]. Саме з цих позицій можна пояснити зсув екситонної люмінесценції в системі KBr–CsPbBr<sub>3</sub> у червону ділянку, що маскує зсув унаслідок квантоворозмірного ефекту.

## ВИСНОВКИ

У кристалах KBr з домішкою CsPbBr<sub>3</sub> (1 мол.%) у процесі синтезу утворюються вкраплені частинки CsPbBr<sub>3</sub>, які за збігом особливостей люмінесцентних параметрів із такими самими для мікро- та нанокристалів можуть мати вигляд пластинок із латеральними мікророзмірами та товщиною в наноме-

тровому масштабі. Люмінесцентні параметри частинок CsPbBr<sub>3</sub>, украплених у KBr, поєднують деякі властивості, характерні для об'ємних та нанорозмірних зразків. Украпленим частинкам CsPbBr<sub>3</sub> властива дублетна структура прикрайового випромінювання, яка притаманна об'ємним зразкам і приписується прямозонним переходам у точці Г та непрямим переходам із рашбівських долин. Прикрайова люмінесценція гаситься з активаційним бар'єром 180 меВ, що властиво люмінесценції наночастинок. Зсув прикрайової люмінесценції в ділянку менших енергій порівняно з монокристалами пояснюється впливом гідростатичного тиску з боку матриці KBr на вкраплені частинки CsPbBr<sub>3</sub>.

- 
- [1] B. A. Belikovich, I. P. Pashuk, N. S. Pidzirailo, Opt. Spectroskop. **42**, 113 (1977).
  - [2] I. P. Pashuk, N. S. Pidzirailo, M. G. Matsko, Fiz. Tverd. Tela. **23**, 2162 (1981).
  - [3] R. Aceves *et al.*, J. Lumin. **93**, 27 (2001); [https://doi.org/10.1016/S0022-2313\(01\)00175-2](https://doi.org/10.1016/S0022-2313(01)00175-2).
  - [4] M. Nikl *et al.*, Physica E **4**, 323 (1999); [https://doi.org/10.1016/S1386-9477\(99\)00016-8](https://doi.org/10.1016/S1386-9477(99)00016-8).
  - [5] A. Voloshinovskii *et al.*, J. Lumin. **111**, 47 (2005); <http://doi.org/10.1016/j.jlumin.2004.06.003>.
  - [6] P. Li *et al.*, J. Mater. Chem. C **8**, 473 (2020); <https://doi.org/10.1039/c9tc06075h>.
  - [7] L. Protesescu *et al.*, Nano Lett. **15**, 3692 (2015); <https://doi.org/10.1021/nl5048779>.
  - [8] X. Li *et al.*, Adv. Funct. Mater. **26**, 2435 (2016); <https://doi.org/10.1002/adfm.201600109>.
  - [9] D. Rossi *et al.*, Nano Lett. **20**, 7321 (2020); <https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.0c02714>.
  - [10] M. Dendebera *et al.*, J. Lumin. **225**, 117346 (2020); <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2020.117346>.
  - [11] L. Chen *et al.*, Nano Lett. **18**, 2074 (2018); <https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.8b00184>.
  - [12] G. Xiao *et al.*, J. Am. Chem. Soc. **139**, 10087 (2017); <https://doi.org/10.1021/jacs.7b05260>.
  - [13] T. Wang *et al.*, Energy Environ. Sci. **10**, 509 (2017); <https://doi.org/10.1039/c6ee03474h>.
  - [14] B. Wu *et al.*, Nat. Commun. **10**, 484 (2019); <https://doi.org/10.1038/s41467-019-10832-7>.
  - [15] A.S. Pushak *et al.*, Funct. Mater. **22**, 434 (2015); <https://doi.org/10.15407/fm22.04.434>.
  - [16] M. Hussain, M. Rashid, F. Saeed, A. S. Bhatti, J. Mater. Sci. **56**, 528 (2021); <https://doi.org/10.1007/s10853-020-05298-8>.
  - [17] G. Mannino *et al.*, J. Phys. Chem. Lett. **11**, 2490 (2020); <https://doi.org/10.1021/acs.jpclett.0c00295>.
  - [18] C. Wolf, T. W. Lee, Mater. Today Energy. **7**, 199 (2018); <https://doi.org/10.1016/j.mtener.2017.09.010>.
  - [19] X. Y. Zhang, G. T. Pang, G. C. Xing, R. Chen, Mater. Today Phys. **15**, 100259 (2020); <https://doi.org/10.1016/j.mtphys.2020.100259>.
  - [20] J. A. Steele *et al.*, ACS Energy Lett. **4**, 2205 (2019); <https://doi.org/10.1021/acsenergylett.9b01427>.
  - [21] A. Shinde, R. Gahlaut, S. Mahamuni, J. Phys. Chem. C **121**, 14872 (2017); <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.7b02982>.
  - [22] J. Li *et al.*, J. Phys. Chem. Lett. **8**, 1161 (2017); <https://doi.org/10.1021/acs.jpclett.7b00017>.
  - [23] X. Lao *et al.*, Nanoscale **10**, 9949 (2018); <https://doi.org/10.1039/c8nr01109e>.
  - [24] T. M. Demkiv *et al.*, J. Lumin. **198**, 103 (2018); <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2018.02.021>.
  - [25] X. Ma *et al.*, J. Phys. Chem. Lett. **10**, 5989 (2019); <https://doi.org/10.1021/acs.jpclett.9b02289>.
  - [26] A. V. Gektin, A.N. Belsky, A.N. Vasil'ev, IEEE Trans. Nucl. Sci. **61**, 262 (2014); <https://doi.org/10.1109/TNS.2013.2277883>.
  - [27] S. Yesudhas *et al.*, Chem. Mater. **32**, 785 (2020); <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.9b04157>.

## LUMINESCENCE OF CsPbBr<sub>3</sub> MICROCRYSTALS EMBEDDED IN THE KBr MATRIX

M. Dendebera<sup>1</sup>, Y. Chornodolskyy<sup>1</sup>, O. Antonyak<sup>1</sup>, T. Malyi<sup>1</sup>, V. Mykhaylyk<sup>2</sup>, V. Vistovskyy<sup>1</sup>, A. Voloshinovskii<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Ivan Franko National University of Lviv,  
8, Kyrylo & Mefodiy St., Lviv, Ukraine

<sup>2</sup>Diamond Light Source, Harwell Campus, Didcot, OX11 0DE, UK

The paper studies the luminescence-kinetic properties of CsPbBr<sub>3</sub> microcrystals embedded in the KBr matrix. It is shown that embedded CsPbBr<sub>3</sub> microcrystals are formed during the growth of KBr crystals doped with CsPbBr<sub>3</sub> (1 mol.%). The measurements of spectral-kinetic parameters of the luminescence from embedded microcrystals under the excitation of laser diode ( $\lambda = 405$  nm) were carried out over the temperature range of 12–300 K. The luminescence of embedded CsPbBr<sub>3</sub> microcrystals reveals narrow bands at 532 (band A) and 536 nm (band B) with luminescence decay times in the nanosecond time range at the liquid nitrogen temperature.

Broadband luminescence peaking at 550 nm can be attributed to recombination luminescence involving low-energy traps with energy less than the exciton binding energy. Electrons released from the traps at temperatures higher than the trap depth energy can recombine with holes to produce exciton emission or interband recombination luminescence. Another possible interpretation of this band is the luminescence of self-trapped excitons, which is discussed in the configuration coordinate model.

The luminescence parameters of  $\text{CsPbBr}_3$  particles embedded in KBr combine the properties characteristic of bulk and nanosized samples. The embedded  $\text{CsPbBr}_3$  particles are characterized by a doublet structure of the near band edge emission, which is a feature of bulk samples. The peaks are attributed to direct transitions at the  $\Gamma$  point and indirect ones from the Rashba valleys. The evidence in support of this interpretation may be the temperature dependence of the maxima position of these bands, which follows the trend observed for a single crystal. With an increase in temperature, band A shows a major tendency to shift towards high energies and this behavior can be explained as resulting from the thermal expansion of the matrix. The behavior of band B with an increase in temperature above  $\sim 120$  K is different. Its position shifts to the region of lower energies. This can be explained by the predominant contribution of the electron-phonon interaction in this temperature range and is an indication of the different nature of these near edge bands. In the case of band B, a contribution from the asymmetric oscillations of the lattice causes an increase in the value of the Rashba splitting.

Near band edge luminescence is quenched with an activation energy barrier of 180 meV, which is characteristic of the luminescence of  $\text{CsPbBr}_3$  nanoparticles. The shift of the near band edge luminescence to the region of lower energies in comparison with single crystals is explained by the effect of the hydrostatic pressure from the KBr matrix upon the embedded  $\text{CsPbBr}_3$  particles.

**Key words:** Rashba effect, free excitons, near edge luminescence,  $\text{CsPbBr}_3$  embedded microcrystals.