

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

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 (діапазон енергій $2.0\div 5.5$ eV, $T=300$ K), структуру екситонних спектрів відбивання для кристалів CsPbBr_3 , RbPbBr_3 , RbPb_2Br_5 , KPb_2Br_5 та їхні люмінесцентно-кінетичні параметри в інтервалі температур $T = 4.2\div 300$ K. Структура спектрів відбивання вказаних кристалів у довгохвильовій області фундаментального поглинання визначається переходами в октаедричному комплексі $[\text{PbBr}_6]^{4-}$. Структура екситонного піка відбивання в кристалах CsPbBr_3 , RbPbBr_3 становить собою ваньє-мотівську 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 фонах 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 інконгруентний 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.Nx, 78.40.Na, 71.35.Cc

І. ВСТУП

Свинцевомісні перовскітоподібні кристали CsPbBr_3 , RbPbBr_3 , RbPb_2Br_5 , KPb_2Br_5 , Rb_4PbBr_6 характеризуються відносно великими густинами ($4.0\div 5.8\text{см}^3$), що сприяє ефективному поглинанню високоенергетичних квантів і відповідно генерації великого числа електрон-діркових пар, які релаксують у рівноважний стан трьома шляхами: 1) безвипромінювальне розсіяння на фонах (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 свинцевомісних 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 ре-

лаксації 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 високоенергетичного 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-фононої взаємодії в названому ряді кристалів, для якого основою кристалічної структури є октаедр $[\text{PbBr}_6]^{4-}$, у порівнянні з екситон-фононою 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 $A_m\text{Pb}_n\text{X}_p$ ($A=\text{Cs, Rb, K}$; $X=\text{Cl, Br}$; $m=1, 4$; $n=1, 2$; $p=3, 5, 6$), 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 вирошені методом Стокбаргера із сировини, багаторазово (~ 30) очищеної методом зонної плавки. Хемічний склад кристалічних сполук перевіряли з допомогою рентгенографічного аналізу. Спектри відбивання (СВ) виміряні в енергетичному діапазоні 2.0÷5.5 еВ при температурі $T=300$ К, екситонні спектри відбивання (ЕСВ), спектри люмінесценції (СЛ), спектри збудження люмінесценції (СЗЛ) — при температурі $T=4.2\div 300$ 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 рентгенівському збудженні ($U_a=35$ кВ, $\Delta t=1.5$ нс) або при збудженні оптичними імпульсами, отриманими під час електричного розряду в атмосфері Хе ($\Delta t=10$ 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 тривалості збуджуючого імпульсу. Установка дозволяла визначати часи $\tau \geq 0.5$ нс.

III. РЕЗУЛЬТАТИ ЕКСПЕРИМЕНТУ І ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

А. 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 А, з короткохвильового боку від піка А на пологій структурі спектра можна виділити характерні максимуми X_1 і X_2 . Виходячи з певної структурної подібності 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 $[\text{PbBr}_6]^{4-}$, а вплив електронних станів катіона Cs^+ — незначний [3–5]. Розрахунки енергетичної структури кристала CsPbBr_3 показали, що вершина валентної зони (ВЗ) і дно зони провідності (ЗП) формуються змішаними електронними ($6s^2\text{Pb}^{2+} + 4p\text{Br}^-$) і $6p\text{Pb}^{2+}$ -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 фотоелектрон-

ної спектроскопії [6]. Екстремуми енергетичних зон знаходяться на краю зони Бріллюена (ЗБ) в R - і X -точках, причому ширина енергетичної щілини в R -точці ЗБ менша, ніж у точці X [3–5]. Ураховуючи викладене, можна припустити, що найбільш довгохвильова смуга А 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 ($\Delta E \cong 6$ еВ [3–6]), можна сподіватись, що структура досліджуваних кристалів в області енергій $E \leq 8$ еВ зумовлена переходами з ВЗ на дно ЗП, утворене $6p$ -електронними рівнями Pb^{2+} у різних точках ЗБ. Аналогічну природу переходів, що формують довгохвильову смугу А, має і кристал PbBr_2 , не зважаючи на різне число лігандів-аніонів Br^- , які оточують базовий катіон Pb^{2+} . При цьому простежується тенденція короткохвильового зсуву енергетичного положення внутрішньокатіонного екситонного переходу ($^1S_0 \rightarrow ^3P_1$) Pb^{2+} в ряді кристалів: $\text{CsPbBr}_3 \rightarrow \text{RbPbBr}_3 \rightarrow \text{KPb}_2\text{Br}_5 \rightarrow \text{RbPb}_2\text{Br}_5 \rightarrow \text{PbBr}_2$.

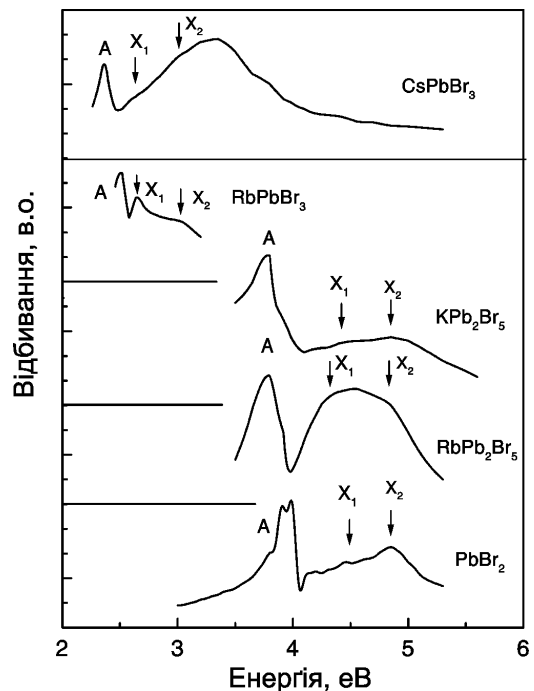


Рис. 1. Спектри відбивання кристалів CsPbBr_3 , RbPbBr_3 , KPb_2Br_5 , RbPb_2Br_5 (при $T=300$ К) і PbBr_2 при $T=77$ К [2]. Пояснення до позначень А, X_1 , X_2 див. у тексті.

В. 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. Структура всіх ЕСВ зображена серією інтенсивних піків. Для інтерпретації ЕСВ кристалів $A_m\text{Pb}_n\text{Br}_p$ 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 $[\text{PbBr}_6]^{4-}$, 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+} .

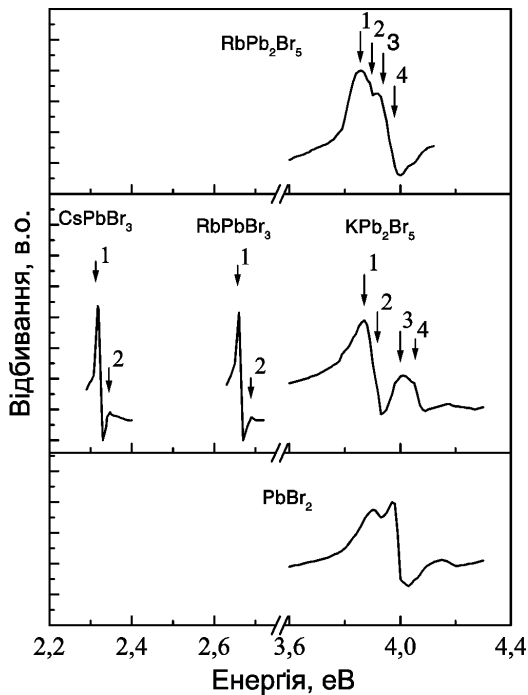


Рис. 2. Екситонні спектри відбивання кристалів CsPbBr_3 , RbPbBr_3 , KPb_2Br_5 ($T=4.2$ К), RbPb_2Br_5 ($T=77$ К) і PbBr_2 ($T=27$ К $\mathbf{E} \parallel \mathbf{b}$) [7]. Піки E_1^R , E_2^R , E_3^R , E_4^R позначені на рис. відповідно цифрами 1, 2, 3, 4.

Згідно з кристалографічними дослідженнями, октаедр $[\text{PbBr}_6]^{4-}$ 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, сплюснення та поворотів октаедрів $[\text{PbBr}_6]^{4-}$. 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 $A\text{Pb}_2\text{Br}_3$ ($A=\text{Rb}$, 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 $\Delta E < 50$ meV, що є близьким до величини розщеплення екситонного піка в кристалі PbBr_2 ($\Delta E^R \cong 30$ meV) [2, 7, 14].

Однозначно неможливо вказати причину асиметричності компонент дублетної структури ЕСВ, зареєстрованої в кристалах $A\text{Pb}_2\text{Br}_5$ ($A=\text{K}$, 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 інконгруентно, 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 ростою ампули. Це пов'язано з тим, що при температурі $T < 540$ К кристал RbPbBr_3 рекристалізується за схемою: $7\text{RbPbBr}_3 \rightarrow 3\text{RbPb}_2\text{Br}_5 + \text{Rb}_4\text{PbBr}_6$ [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 ($\text{Rb}^+ \rightarrow \text{Cs}^+$) ($\gamma=0.61$) 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 перовскіто-подібних свинцевовмісних кристалів типу CsPbX_3 ($X=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) з D_{2h} -просторовою групою симетрії критерієм переходу від ваньє-моллівської квазіводневої серії в ЕСВ до структури дублетного типу, властиві для екситонів Френкеля, є величина $\gamma > 0.65$. Це емпіричне правило виконується і для кристалів APb_2Br_5 ($A=\text{K}, \text{Rb}$). Дійсно, чітко виражена ваньє-моллівська природа екситона в кристалах CsPbBr_3 , RbPbBr_3 (див. рис. 2) змінюється і стає структурою дублетного типу (для кристалів APb_2Br_5 ($A=\text{K}, \text{Rb}$) величина $\gamma=0.73$). У допущенні ж реалізації 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 $r_1 = r_B \frac{\epsilon}{\mu/m_e}$ (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 $F = 13.6 \frac{\mu/m_e}{\epsilon^2}$, дає величину $r_1 \leq 10$ А. 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: $\text{PbBr}_2 \rightarrow \text{KPb}_2\text{Br}_5$

$\rightarrow \text{RbPb}_2\text{Br}_5 \rightarrow \text{RbPbBr}_3 \rightarrow \text{CsPbBr}_3$ спостерігаємо перехід від дублетної структури ЕСВ до ваньє-моллівської серії при заповненні міжоктаедричних пустот, утворених конституційними кристалоструктурними октаедрами $[\text{PbBr}_6]^{4-}$ — 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 красної люмінесценції (рис. 3, 4). Люмінесценцію кристалів CsPbBr_3 приписують випромінюванню вільних і локалізованих екситонів, їхнім фоновим повторенням [19–21]. Спектр фотолюмінесценції кристала RbPbBr_3 є незвичайним за своєю структурою, оскільки, крім вузькосмугової люмінесценції з $\lambda_{max}=467$ нм, з короткохвильового боку від неї реєструється широка смуга люмінесценції з $\lambda_{max}=419$ нм, а з довгохвильового боку — широка смуга люмінесценції з $\lambda_{max}=580$ нм. Ураховуючи малий стоксів зсув (S) смуги з $\lambda_{max}=467$ нм відносно енергетичного положення екситонного піка E_1^R кристала RbPbBr_3 ($S \leq 20$ меВ) і їхню малу півширину $\Delta H=15$ меВ, можна пов'язати цю смугу люмінесценції в кристалі RbPbBr_3 з випромінювальним розпадом вільних або локалізованих екситонів. Широкі смуги люмінесценції з $\lambda_{max}=419$ 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 , еВ		E_4^R , еВ		E_g , еВ		F , меВ	
	4.2 К	77 К	4.2 К	77 К	4.2 К	77 К	4.2 К	77 К
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.

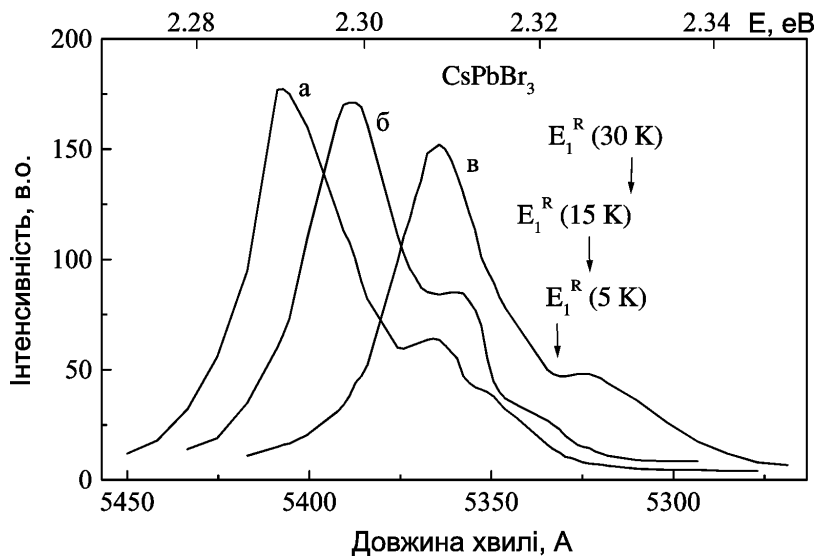


Рис. 3. Спектри люмінесценції кристала CsPbBr_3 при різних температурах: $T=5$ К (а), $T=15$ К (б), $T=30$ К (в) та $\lambda_{36}=313$ нм. Стрілкою показано спектральне положення екситонного піка відбивання E_1^R при цих температурах.

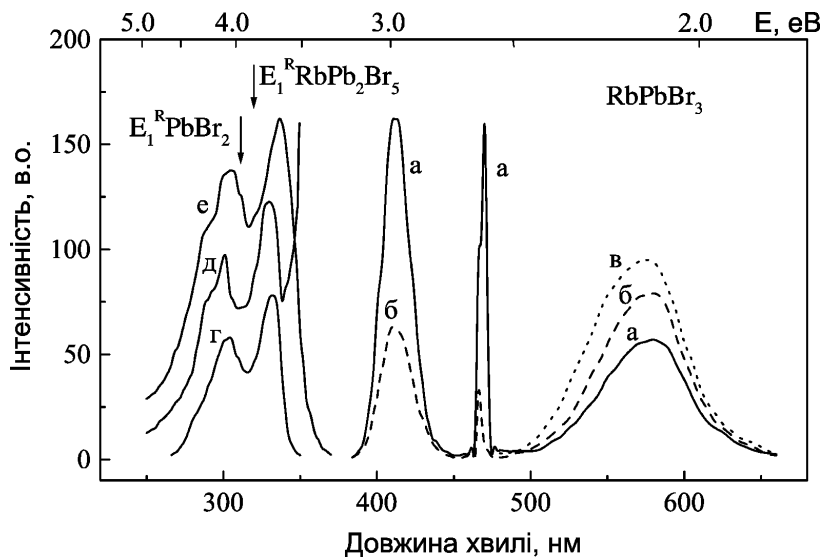


Рис. 4. Спектри люмінесценції кристала RbPbBr_3 при різних температурах та $\lambda_{36}=313$ нм: $T=5$ К (а), $T=35$ К (б), $T=77$ К (в). Спектри збудження люмінесценції при різних температурах: $\lambda_{max}=416$ нм, $T=4.2$ К (г); $\lambda_{max}=467$ нм, $T=4.2$ К (д); $\lambda_{max}=580$ нм, $T=77$ К (е).

Рентгеноструктурні дослідження, проведені в [9], показували відсутність кристалічної фази RbPbBr_3 за $T=300$ К, навіть при загартовуванні зразків RbPbBr_3 під час пониження температури від 670 до 300 К. Тим не менше, у зразках RbPbBr_3 , охолоджених до $T=4.2$ К, у СЛ ми зареєстрували згадану вище вузькосмугову люмінесценцію. При підвищенні температури зразка до 50 К свічення кристалічної фази RbPbBr_3 гасне. Для вузькосмугової люмінесценції ($\lambda_{max}=467$ нм) фази RbPbBr_3 спостерігаємо аномальний температурний зсув. Підвищення температури

кристала від $T=5$ до $T=35$ К 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 $\lambda_{max}=467$ нм ($T=4.2$ К) зменшується за інтенсивністю в 5 разів. Півширина ΔH цієї смуги збільшується при цьому до $\Delta H=50$ 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 рентгенолюмінесценції, виміряних при $T=77$ К з різним часовим розділенням, реєструються: короткохвильове плече в області 450 нм і широка

смуга із $\lambda_{max}=525$ нм (рис. 5а часове вікно реєстрації СЛ $\Delta t=200$ нс) або широкі смуги люмінесценції з $\lambda_{max}=450$ і 600 нм (рис. 5б, часове вікно реєстрації СЛ $\Delta t=20$ мкс).

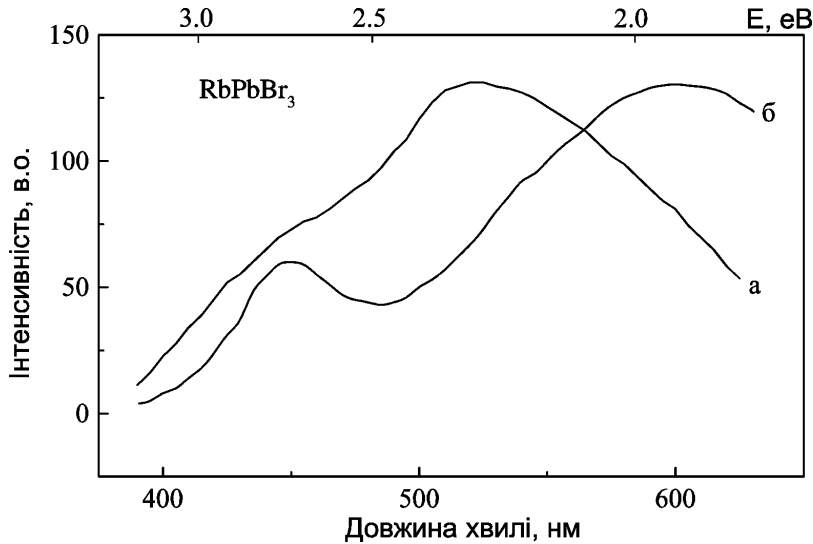


Рис. 5. Спектри люмінесценції кристала RbPbBr_3 при $T=77$ К, зареєстровані при різному часовому розділенні: часове вікно реєстрації $\Delta t=200$ нс (а) і $\Delta t=20$ мкс (б).

Спектри збудження смуг люмінесценції кристала RbPbBr_3 при $T=4.2\div 200$ 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 $\lambda_{max}=525$ і 600 нм інтенсивно проявляються і в СЛ кристалів APb_2Br_5 ($A=\text{K}, \text{Rb}$) [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 ($A=\text{K}, \text{Rb}$) зроблені на основі відповідного спектрального положення спектрів збудження люмінесценції АЛЕ і АЛДЕ щодо екситонного піка відбивання E_1^R кристалів APb_2Br_5 ($A=\text{K}, \text{Rb}$): 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 прозорості 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 ($A=\text{K}, \text{Rb}$) [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	T К	E_{max}^E еВ	τ_f^{BE} нс	E_{max}^{ALE} еВ	S_{ALE} еВ	τ_f^{ALE} нс	E_{max}^{ALDE} , еВ	S_{ALDE} , 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 ₂ Br ₅	3.86	77			2.48	1.38	30	2.19	1.67
KPb ₂ Br 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}^{ALE} , максимум смуги випромінювання АЛДЕ — E_{max}^{ALDE} ; величина стоксового зсуву смуги випромінювання АЛЕ — S_{ALE} і АЛДЕ — S_{ALDE} при температурі $T=4.2$ і 77 К, швидка компонента часу післязв'язування ВЕ і АЛЕ — τ_f при температурі $T=77$ К.

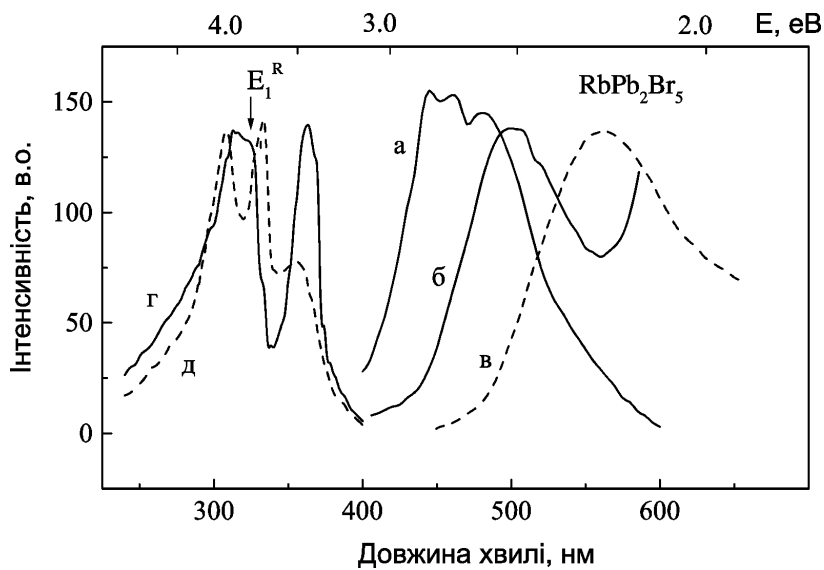


Рис. 6. Спектри люмінесценції кристала RbPb₂Br₅: $T=4.2$ К, $\lambda_{36}=313$ нм (а); $T=77$ К, $\lambda_{36}=305$ нм (б); $T=77$ К, $\lambda_{36}=365$ нм (в). Спектри збудження люмінесценції кристала при $T=77$ К: $\lambda_{вип}=500$ нм (г); $\lambda_{вип}=527$ нм (д).

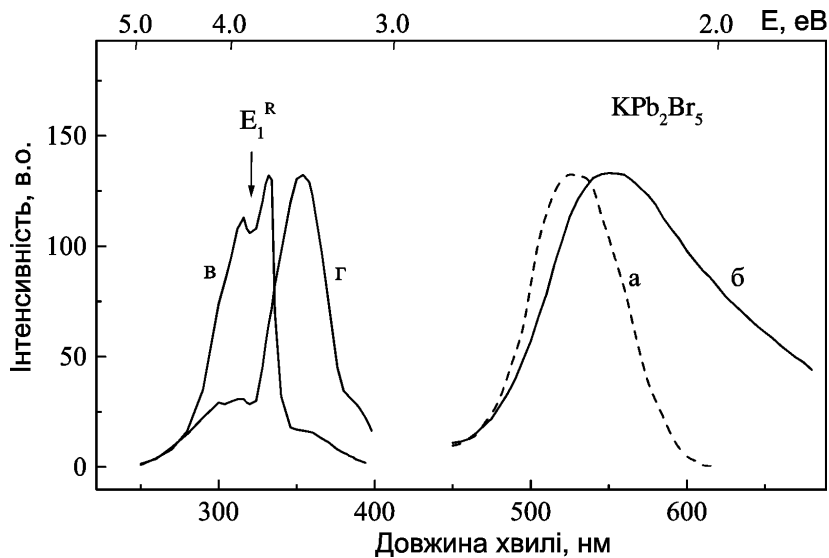


Рис. 7. Спектри люмінесценції кристала KPb₂Br₅: $T=4.2$ К, $\lambda_{36}=313$ нм (а); $T=77$ К, $\lambda_{36}=313$ нм (б). Спектри збудження люмінесценції кристала при $T=77$ К: $\lambda_{вип}=500$ нм (в); $\lambda_{вип}=680$ нм (г).

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 ${}^3T_{1u}^* \rightarrow {}^1A_{1g}$ описують швидку компоненту люмінесценції, а переходи ${}^3A_{1u} \rightarrow {}^1A_{1g}$ — повільну. Енергетична віддаль між ${}^3T_{1u}^*$ і ${}^3A_{1u}$ — збудженими рівнями може бути оцінена за температурною залежністю часу загасання люмінесценції. Із температурної залежності часу загасання τ смуги випромінювання з $\lambda_{max}=500$ нм у кристалі RbPb_2Br_5 , при допущенні температурно-активованих переходів між ${}^3A_{1u}$ і ${}^3T_{1u}$ рівнями, за формулою:

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

де $\tau_0=2.4$ мкс — час життя випромінювального переходу з $\lambda_{max}=500$ нм при $T=6$ К [22], w — частотний фактор, k — стала Больцмана, T — температура, було оцінено, що енергетична різниця між ${}^3A_{1u}$ і ${}^3T_{1u}$ рівнями $E_a < 10.0$ меВ. 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+} енергетична різниця між рівнями ${}^3A_{1u}$ і ${}^3T_{1u}$ значно зменшується, коефіцієнт заповнення γ елементарної комірки при цьому різко зростає: 0.56 (RbBr) \rightarrow 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 $T_{гас}$ в кристалах RbPb_2Br_5 становить $T_{гас}=220$ К, що також є проміжною величиною між температурами гасіння кристалів PbBr_2 ($T_{гас}=160$ К) і RbBr-Pb ($T_{гас}=300$ К) [17]. Таким чином, величина γ є своєрідним критерієм ще й імовірності безвипромінювальних переходів із ${}^3T_{1u}$ рівня в основний стан ${}^1A_{1g}$.

Варто зазначити, що в роботі [26] величини E_a і $T_{гас}$ обговорено для ізоструктурного ряду кристалів $(\text{KCl-Pb}) \rightarrow (\text{KPb}_2\text{Cl}_5, \text{Pb}_2\text{Cl}_5) \rightarrow \text{PbCl}_2$ з погляду зростання долі ковалентності зв'язку (Pb-Cl) .

З підвищенням температури інтенсивність свічення кристала RbPb_2Br_5 зменшується, при цьому реєструється повільніший спад інтенсивності свічення смуги з $\lambda_{max}=565$ нм, ніж смуги з $\lambda_{max}=500$ нм. Поряд із зменшенням інтенсивності свічення смуга з $E_{max}=565$ нм зсувається в довгохвильову область. При температурі $T > 150$ К в

СЛ домінує широка смуга з $\lambda_{max}=600$ нм, яка, можливо, пов'язана з випромінюванням екситона, автлокалізованого 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 тривалості контакту кристала RbPb_2Br_5 з атмосферою повітря. Мікросекундні часи післясвічення цієї смуги люмінесценції, порівняно зі значенням величини часу післясвічення ($\tau_f=30$ нс) смуги з $\lambda_{max}=500$ нм, яка пов'язується з випромінювальним переходом ${}^3T_{1u}^* \rightarrow {}^1A_{1g}$, 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 $\lambda_{max}=550$ нм ($T=77$ К) може бути зв'язана з випромінювальним переходом ${}^3T_{1u}^* \rightarrow {}^1A_{1g}$ — швидка компонента, а перехід ${}^3A_{1u} \rightarrow {}^1A_{1g}$ — повільна компонента люмінесценції АЛЕ. Значення енергії активації E_a , яке було визначено на основі температурної залежності тривалості затухання τ_f смуги люмінесценції з $\lambda_{max}=550$ нм (випромінювальний перехід ${}^3T_{1u} \rightarrow {}^1A_{1g}$) за формулою (1) у діапазоні $77 \div 150$ К, знаходилось у межах $10\text{--}15$ меВ. 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 $T_{гас}$ СЛ ($T_{гас}=200$ К для кристала KPb_2Br_5 замість $T_{гас}=220$ К для кристала RbPb_2Br_5). Значення $T_{гас}$ кристала KPb_2Br_5 є проміжною величиною між $T_{гас}$ кристала PbBr_2 ($T_{гас}=160$ К) і $T_{гас}$ кристала KBr-Pb ($T_{гас}=280$ К).

Можливо, що таким чином впливає на величину $T_{гас}$ ефект збільшення долі ковалентності ребра (Pb-Br) випромінювального центра в ряді кристалів: $\text{KBr-Pb} \rightarrow \text{KPb}_2\text{Br}_5 \rightarrow \text{PbBr}_2$. Якщо правильне таке припущення, то воно однозначно підтверджується також збільшенням величини коефіцієнта заповнення елементарної комірки γ : 0.58 (KBr) \rightarrow 0.73 (KPb_2Br_5) \rightarrow 0.78 (PbBr_2). У СЛ кристала KPb_2Br_5 з підвищенням температури $T > 77$ К (аналогічно як і для кристала RbPb_2Br_5), поряд із зменшенням інтенсивності випромінювання, спостерігається зсув його максимуму в довгохвильову область. При температурі $T > 150$ К в СЛ домінує за інтенсивністю широка смуга з $\lambda_{max}=620$ нм, що може бути інтерпретована як свічення екситона, автлокалізованого 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 прозорості кристала

$\text{KРb}_2\text{Br}_5$ (див. рис. 7). Час життя τ смуги свічення АЛДЕ ($\lambda_{max}=620$ нм) дорівнює приблизно 10 мкс при $T=77$ К. Враховуючи той факт, що інтенсивність люмінесценції смуги АЛДЕ є пропорційною до часу перебування кристала $\text{KРb}_2\text{Br}_5$ 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 А-смуги поглинання, А-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 ($A=\text{Rb}, \text{K}$), з другого, можна зауважити, що наповнення елементарної комірки кристала йонами Pb^{2+} приводить до довгохвильового зсуву А-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 дорівнює 4:1. Згідно з діаграмою стану [9, 28], цей кристал плавиться інконгруентно, внаслідок чого при $T < 650$ К фази Rb_4PbBr_6 і RbPb_2Br_5 співіснують. Таке співіснування фаз підтверджується спектрально-люмінесцентними дослідженнями. У СЛ ($T=77$ К) кристалів Rb_4PbBr_6 реєструвалися інтенсивні смуги люмінесценції із $\lambda_{max}=380, 440$ і 580 нм (рис. 8,

криві а, б, в), спектральне положення та інтенсивності яких чутливі до енергії квантів збуджуючого світла (див. рис. 8, криві г, д, е). Смуга з $\lambda_{max}=380$ нм збуджується у вузькому діапазоні (з двома різними максимумами $\lambda_1=315$ і $\lambda_2=302$ нм), подібно до того, як це відбувається у кристалічних сполуках типу Cs_4PbX_6 ($X=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) [29]. Спектральне положення характерного провалу з $\lambda=312$ нм у спектрі збудження кристала Rb_4PbBr_6 збігається з максимумом домішкової А-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 $\lambda_{max}=380$ нм кристала Rb_4PbBr_6 є ідентичним. Цей факт додатково підтверджує, що випромінювання з $\lambda_{max}=380$ нм генетично пов'язане із випромінювальним переходом ($^3P_1 \rightarrow ^1S_0$) йона Pb^{2+} , який інтерпретуємо як власну люмінесценцію кристала Rb_4PbBr_6 . Смуга з $\lambda_{max}=380$ нм характеризується часом загасання $\tau=9.0$ нс при імпульсному збудженні фото- і рентгенівськими квантами. Такий час загасання є характерним також для домішкового центра Pb^{2+} у кристалі RbBr-Pb [17]. Подібність спектрально-кінетичних параметрів смуги випромінювання з $\lambda_{max}=380$ 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 $\lambda_{max}=380$ нм кристала Rb_4PbBr_6 становить собою випромінювальний розпад катіонного екситона, електронна компонента якого локалізована на Pb^{2+} -йоні.

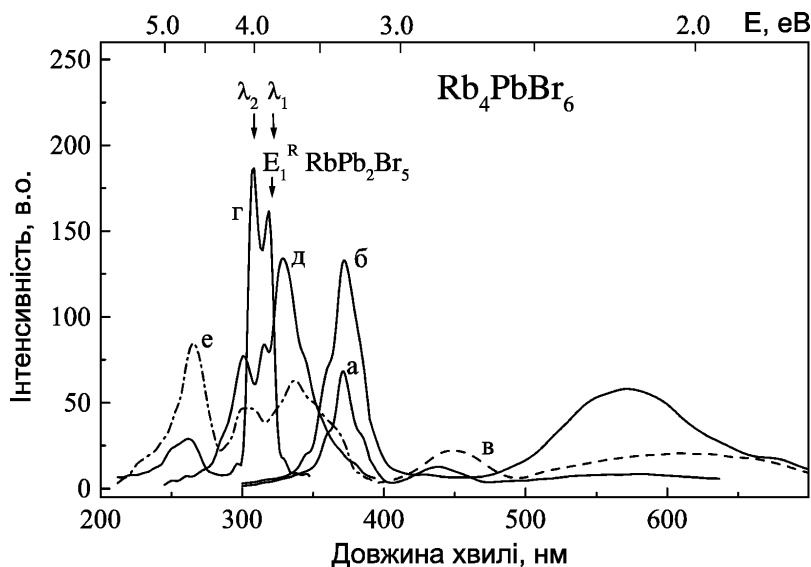


Рис. 8. Спектри люмінесценції кристала Rb_4PbBr_6 при $T=77$ К та різних довжинах збуджуючих хвиль: $\lambda_{36}=321$ нм (а); $\lambda_{36}=250$ нм (б); $\lambda_{36}=330$ нм (в). Спектри збудження смуг люмінесценції: $\lambda_{max}=380$ нм (г); $\lambda_{max}=440$ нм (д); $\lambda_{max}=580$ нм (е).

Спектральне положення смуг з $\lambda_{max}=440$ і 580 нм є ідентичним до таких у спектрах власної люмінесценції кристала $RbPbVg_3$, який контактував з відкритою атмосферою понад 10 днів. Тому смугу з $\lambda_{max}=440$ нм можна пов'язати з люмінесценцією залишкової фази $RbPbVg_3$. Смуга з $\lambda_{max}=580$ нм, її довго- та короткохвильове крило ефективно збуджується в області екситонного та фундаментального поглинання фази кристала $RbPb_2Vg_5$, яка утворилась унаслідок розпаду кристалічної фази: $7RbPbVg_3 \rightarrow 3RbPb_2Vg_5 + Rb_4PbVg_6$. Спектральне положення смуги з $\lambda_{max}=580$ нм зсувається в короткохвильову або довгохвильову область спектра при збудженні кристала Rb_4PbVg_6 оптичними квантами з енергією, відповідно більшою або меншою, ніж найбільш довгохвильовий екситонний пік відбивання E_1^R кристала $RbPb_2Vg_5$. Дослідження люмінесцентно-кінетичних параметрів смуги з $\lambda_{max}=580$ нм та їхнього довгохвильового крила виявили ідентичність їх із такими, характерними для смуги свічення АЛДЕ кристала $RbPb_2Vg_5$. Це вказує на те, що в результаті часткового розпаду кристала Rb_4PbVg_6 на фази Rb_4PbVg_6 і $RbPb_2Vg_5$, вірогідно, утворюється велика кількість дефектів, які становлять собою комплекс $(Pb^{2+}$, у найближчому оточенні якого, крім іонів Vg^- , знаходиться йон O^{2-}). Таке припущення про природу смуги з $\lambda_{max}=580$ нм підтверджується тим, що інтенсивність цієї смуги люмінесценції, величина їх довгохвильового зсуву зростають при тривалому контакті кристала Rb_4PbVg_6 навіть з атмосферою сухого повітря. Крім цього, час загасання цієї смуги люмінесценції знаходиться в мікросекундному діапазоні, що також є характерною ознакою свічення АЛДЕ для такого типу кристалів.

Таким чином, спектрально-кінетичні дослідження СЛ кристалів $A_mPb_nVg_p$ дозволяють розглядати смуги люмінесценції як випромінювальний розпад АЛЕ і АЛДЕ. Якісна подібність люмінесцентно-кінетичних характеристик АЛЕ в кристалах $RbPb_2Vg_5$, KPb_2Vg_5 , Rb_4PbVg_6 і А-смуг домішкової люмінесценції кристалів $RbVg-Pb$, $KVg-Pb$ дають можливість інтерпретувати випромінювальний роз-

пад АЛЕ як внутрікатіонний перехід ($^3P_1 \rightarrow ^1S_0$) у йоні Pb^{2+} .

IV. ВИСНОВКИ

1. Заміна йона A^+ в кристалах $A_mPb_nVg_p$ ($A=Cs, Rb, K; m=1, 4; n=1, 2; p=3, 5, 6$) не приводить до суттєвої зміни структури спектрів відбивання кристалів у спектральному діапазоні $2.0 \text{ eV} \leq E \leq 5.5 \text{ eV}$.
2. В ізоструктурних кристалах $CsPbVg_3$, $RbPbVg_3$ із симетрією елементарної комірки D_{2h} реалізується випадок слабкої екситон-фононої взаємодії, у результаті чого спостерігається випромінювальний розпад вільних екситонів. Для цих кристалів коефіцієнт заповнення елементарної комірки $\gamma=0.60 \div 0.61$.
3. Ізоструктурні кристали $RbPb_2Vg_5$, KPb_2Vg_5 характеризуються сильною екситон-фононою взаємодією, унаслідок чого в СЛ виникає свічення АЛЕ і АЛДЕ. Для цих кристалів коефіцієнт заповнення елементарної комірки $\gamma=0.73$.
4. Подібність люмінесцентно-кінетичних параметрів кристалів $RbPb_2Vg_5$, KPb_2Vg_5 , Rb_4PbVg_6 і відповідно $PbVg_2$, $KVg-Pb$, $RbVg-Pb$ дає підставу інтерпретувати власну люмінесценцію кристалів $A_mPb_nVg_p$ як випромінювання АЛЕ, електронна компонента якого локалізована на йоні Pb^{2+} .
5. Структура АЛДЕ в кристалах $RbPb_2Vg_5$ і KPb_2Vg_5 становить екситон, автолокалізований на йоні Pb^{2+} , у першому координаційному оточенні якого знаходиться, крім іонів Vg^- , йон O^{2-} .
6. Люмінесцентні дослідження підтверджують розпад кристала $RbPbVg_3$ на фази Rb_4PbVg_6 і $RbPb_2Vg_5$.

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. Лушик, А. Ч. Лушик, *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. Підзирайло, *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. Безносинов, Н. В. Федосеева, *Фазовые переходы в кристаллах галлоидных соединений* (Новосибирск, 1981).

[9] M. Cola, V. Massarotti, R. Rikardi, C. Sinistri, *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. Нарай-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. Волошиновський, С. В. Мягкота и др., в: *Тез. докл. XXXI Совещ. по люминесц. (неорг. крист.), сентябрь, Таллин, 1987* (Таллин, 1987), p. 133.
- [24] С. В. Мягкота, *Спектроскопия и экситон-фононное взаимодействие в перовскитоподобных кристаллах $A_m B_n X_p$ и твердых растворах на их основе. Автореф. диссерт. канд. физ.-мат. наук* (Львів, 1988).
- [25] С. В. Мягкота, М. С. Софьянчук, в: *Региональн. конференц. 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 $A_m P b_n B r_p$ 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 Medicine,
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 absorption region (at the energies $2.0 \div 5.5 eV$, $T = 300 K$) 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 recrystallization decay of the $RbPbBr_3$ crystal into Rb_4PbBr_6 and $RbPb_2Br_5$ phases.