

# ЭКСИТОН-ФОНОННЫЕ ПЕРЕХОДЫ В ОСНОВНОМ И ВОЗБУЖДЕННОМ СОСТОЯНИЯХ НАНОКРИСТАЛЛОВ ПЕРОВСКИТОВ $\text{CsPbVg}_3$ И $\text{CsPbI}_3$ , ВЫРАЩЕННЫХ ВО ФТОРФОСФАТНОМ СТЕКЛЕ

М. Н. Багаев<sup>1</sup>, М. С. Кузнецова<sup>1</sup>, Д. В. Панькин<sup>1</sup>, М. Б. Смирнов<sup>1</sup>, С. Ю. Вербин<sup>1</sup>,  
И. В. Игнатьев<sup>1</sup>, И. А. Елисеев<sup>2</sup>, В. Ю. Давыдов<sup>2</sup>, А. Н. Смирнов<sup>2</sup>,  
Е. В. Колобова<sup>3,4</sup>

<sup>1</sup>Лаборатория оптики спина, Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия

<sup>2</sup>Физико-технический институт им. А. Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург, Россия

<sup>3</sup>Университет ИТМО, Санкт-Петербург, Россия

<sup>4</sup>Санкт-Петербургский государственный технологический институт (Технический университет), Санкт-Петербург, Россия

Тел.: +7-931-001-0043, эл. почта: [batae1996@gmail.com](mailto:batae1996@gmail.com)

Проведено исследование экспериментально измеренных спектров резонансной фотолюминесценции (ФЛ) нанокристаллов перовскитов  $\text{CsPbVg}_3$  и  $\text{CsPbI}_3$ , а также спектров комбинационного рассеяния (КРС). Выполнен численный расчет спектра полярных и неполярных фононов методом теории функционала плотности. Сделано сравнение теоретического спектра со спектрами фононов, полученных экспериментально.

В последнее время резко возрос интерес к изучению перовскитных полупроводниковых материалов, за счет их уникальных оптических свойств и возможностью применения для создания различных источников излучения. Наиболее изученными на сегодняшний день являются коллоидные перовскитные полупроводники. Основным недостатком таких материалов является их неустойчивость к окружающей среде и высоким температурам. Решением данной проблемы может являться формирование нанокристаллов (НК) перовскита в стеклянной матрице [1].

Структуры с перовскитными НК имеют яркую фотолюминесценцию (ФЛ) и обладают высоким квантовым выходом, не уступающим коллоидным НК. Одним из определяющих факторов, влияющих на оптические свойства НК, является их кристаллическая структура, которую можно определять различными способами, в частности по спектру фононных состояний.

В данной работе были экспериментально изучены спектры комбинационного рассеяния (КРС), которые позволили получить информацию о спектре фононных состояний. Кроме того, при резонансном возбуждении в полосу ФЛ наблюдаются линии, связанные со взаимодействием экситонов с полярными фононами [2]. Сопоставление результатов таких измерений с расчетом спектра фононных состояний, позволяет судить о кристаллической фазе материала.

Нами были исследованы НК перовскита  $\text{CsPbX}_3$  ( $X = \text{Br}, \text{I}$ ), выращенные во фторфосфатной стеклянной матрице. Технология роста НК описана в работе [1]. Характерный размер НК составляет 15–20 нм. При возбуждении НК непрерывным титан-сапфировым лазером были измерены спектры резонансной ФЛ НК  $\text{CsPbI}_3$  при температуре 12 К (см. Рис. 1 *a*). На Рис. 1 *b*) на контуре ФЛ стрелками отмечены длины волн лазера, использованные при измерении спектров резонансной ФЛ. Как видно из рисунка, наиболее интенсивные линии в области 10–50  $\text{cm}^{-1}$  и 120  $\text{cm}^{-1}$  не меняют своего положения относительно линии лазера. Наблюдаемые переходы связаны с одновременным рождением экситона и фонона в кристаллической решетке с частотой, соответствующей положению линии. При возбуждении ближе к краю поглощения линии в области 50–100  $\text{cm}^{-1}$  гаснут по интенсивности и исчезают.

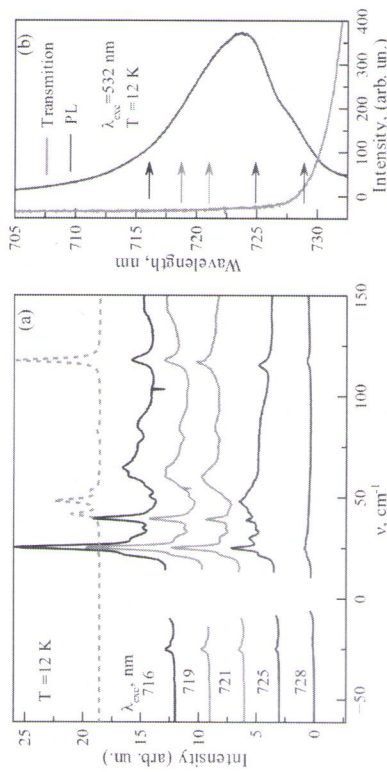


Рис. 1 а) Спектры резонансной ФЛ НК CsPbI<sub>3</sub> при различных длинах волн возбуждающего света (сплошные кривые). Шкала энергий отложена в единицах волновых векторов фононов; за ноль принято положение линии лазера. T = 12 K. Пунктирной кривой показан расчетный спектр полярных фононов для симметрии B<sub>2u</sub> с учетом LO-TO расщепления б) Спектр нерезонансной ФЛ НК CsPbI<sub>3</sub>, измеренный при возбуждении лазером с длиной волны излучения 532 нм. T = 12 K.

Был проведен численный расчет спектра фононных состояний для орторомбической фазы перовскита CsPbI<sub>3</sub> в рамках теории функционала плотности. Были получены частоты полярных фононов, участвующих в экситон-фононных переходах и их инфракрасная активность. Рассчитанный спектр полярных фононов для симметрии B<sub>2u</sub> с учетом LO-TO расщепления приведен пунктирной линией на Рис 1 (а). Как видно из рисунка, рассчитанный фононный спектр хорошо согласуется с экспериментально наблюдаемыми особенностями спектров резонансной ФЛ. Аналогичное исследование было произведено для НК CsPbBr<sub>3</sub>. Кроме того был измерен спектр КРС и произведен расчет спектра неполярных фононов.

Произведенное экспериментальное и теоретическое исследование спектра фононных состояний подтверждает, что при низкой температуре кристаллическая решетка НК переходит низкосимметричную орторомбическую фазу. Следует отметить при этом, что производимый расчет не содержит подгоночных параметров и производится для объемного материала. Расхождения между теорией и экспериментом, вероятно, могут быть связаны с влиянием стекляной матрицы на НК.

Авторы благодарят Санкт-Петербургский Государственный Университет за финансовую поддержку в рамках грантов № 94030557 и № 94271404 и Гос. задания ФТИ им. А. Ф. Иоффе (0040-2019-0006).

#### Литература

- [1] E.V. Kolobkova, M.S. Kuznetsova, N.V. Nikonov. // J. Non-Cryst. Solids, **563**, 120811 (2021).
- [2] C. M. Iaru, A. Brodu, N. J. van Hoof, S. E. T. ter Huurne, J. Buihot, F. Montanarella, S. Bubbut, P. C. M. Christiaan, D. Vanmaekelbergh, C. de Mello Donega, et al. Nature Communications, **12**(1), 5844 (2021)