Письма в ЖЭТФ, том 114, вып. 8, с. 515 – 519 © 2021 г. 25 октября

Влияние размера нанокристаллов на антистоксовую фотолюминесценцию в перовскитах галогенида свинца

К. С. Секербаев[a], *Г. К. Мусабек*[a,b,c], *Н. С. Покрышкин*[b,d], *В. Г. Якунин*[d], *Е. Т. Таурбаев*[a], *Е. Шабдан*[a,e], *Ж. Н. Утегулов*[f], *В. С. Чирвоный*[g], *В. Ю. Тимошенко*[d,h1)]

[a]*Казахский национальный университет им. аль-Фараби, Институт экспериментальной и теоретической физики, 050040 Алматы, Казахстан*

[b]*Национальный исследовательский ядерный университет "МИФИ", 115409 Москва, Россия*

[c]*Институт информационных и вычислительных технологий, 050000 Алматы, Казахстан*

[d]*МГУ им. М. В. Ломоносова, физический факультет, 119991 Москва, Россия*

[e]*Назарбаев Университет, Школа инженерных и цифровых наук, 010000 Нур-Султан, Казахстан*

[f]*Назарбаев Университет, Факультет физики, Школа естественных и гуманитарных наук, 010000 Нур-Султан, Казахстан*

[g]*Universidad de Valencia, UMDO, Instituto de Ciencia de los Materiales, 46071 Valencia, Spain*

[h]*Физический институт им. П. Н. Лебедева РАН, 119991 Москва, Россия*

Поступила в редакцию 2 сентября 2021 г.
После переработки 10 сентября 2021 г.
Принята к публикации 10 сентября 2021 г.

В работе сообщается о зависящей от размера нанокристаллов перовскита бромида свинца метиламмония (MALB) антистоксовой фотолюминесценции при резонансном лазерном возбуждении. Эффективность такой люминесценции была более высокой для образцов со средними размерами 6 нм. Эффект объясняется электрон-фононным взаимодействием, которое приводит к одновременному поглощению фотонов и фононов с последующей излучательной рекомбинацией через экситонные состояния в нанокристаллах MALB. Полученные результаты могут быть полезны для потенциальных применений нанокристаллов MALB для оптического охлаждения.

DOI: 10.31857/S1234567821200027

Антистоксова фотолюминесценция (ASPL) заключается в испускании фотонов с энергией, превышающей энергию возбуждающего фотона [1–3]. ASPL наблюдается в большом разнообразии систем, начиная от атомов [4] и заканчивая полупроводниковыми нанокристаллами (NCs) [5]. Процесс ASPL в твердотельном материале приводит к уменьшению энергии решетки, что приводит к охлаждению оптически возбужденного материала. В целом, оптические процессы с повышением энергии фотона перспективны для различных применений, таких как апконверсионные лазеры [6], и для твердотельного оптического охлаждения [7].

Среди наиболее интересных оптоэлектронных материалов, в которых наблюдается процесс ASPL, активно исследуются NCs органометаллического перовскита галогенида свинца (LHP) [8–10]. Вследствие прямозонности этого полупроводника и большого оптического поглощения NCs LHP демонстрируют эффективную фотолюминесценцию (PL) с высоким квантовым выходом, что важно для оптического охлаждения [7, 8]. Кроме того, такие NCs и пленки из них перспективны для оптоэлектронных применений, таких как солнечные элементы, светодиоды (LED), фотоприемники и лазеры [11–13]. Теоретически было показано, что оптическое охлаждение может быть усилено за счет связи с резонансами Ми в относительно больших NCs LHP [14]. Кроме того, квантово-размерный эффект в наноструктурах LHP дает возможность перестройки полосы поглощения и спектра PL, что можно использовать для повышения эффективности ASPL, а, следовательно, и оптического охлаждения [3]. Отметим, что как коллоидные растворы, так и пленки LHP NCs с желаемыми размерами в диапазоне от единиц до нескольких сотен нанометров могут быть достаточно легко получены с использованием относительно недорогой процедуры жидкостного химического синтеза [15].

1)e-mail: timoshen@physics.msu.ru

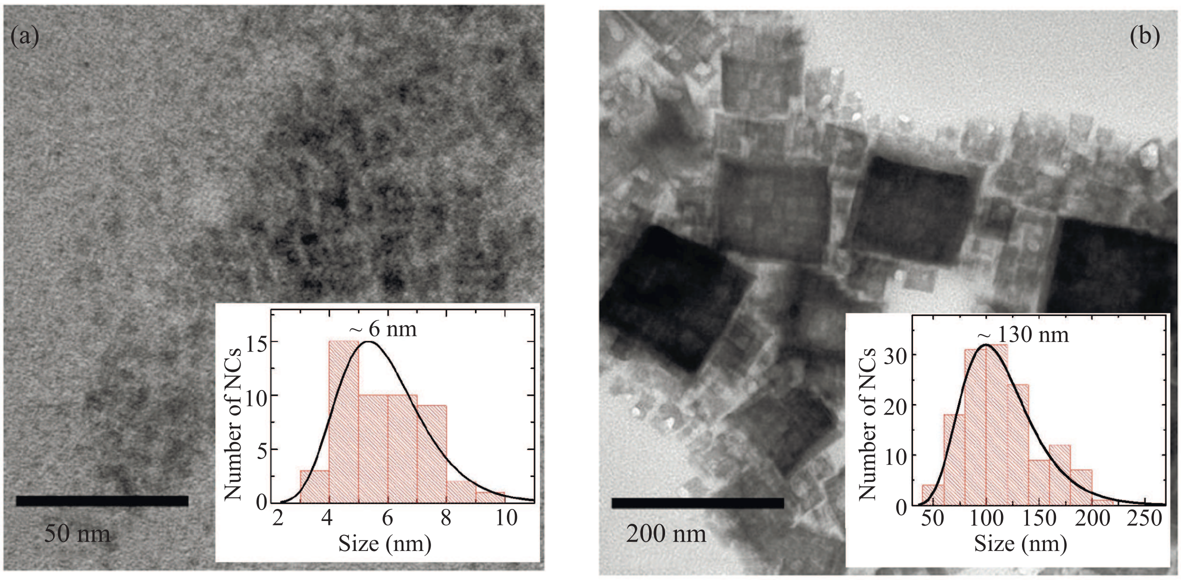

Рис. 1. (Цветной онлайн) TEM изображения нанокристаллов MALB со средними размерами 6 (a) и 130 нм (b). Вставки показывают соответствующие гистограммы распределения нанокристаллов по размерам (столбики), аппроксимированные логнормальными функциями (линии)

В нашей работе исследуется эффективность ASPL в нанокристаллах органометаллического перовскита, а именно, бромида свинца метиламмония (MALB), со средними размерами от 6 до 130 нм при возбуждении светом энергией фотонов в полосе люминесценции данных нанокристаллов. Фотолюминесценция образцов также исследуется с использованием возбуждения с энергией фотонов существенно выше максимума спектра PL. Полученные результаты показывают, что возбуждению ASPL способствует поглощение фононов с последующей излучательной рекомбинацией экситонов, усиленной в малых NCs.

Образцы нанокристаллов MALB с химической формулой $CH_3NH_3PbBr_3$ были синтезированы с использованием метода переосаждения с помощью лиганда [16, 17]. Вкратце, компоненты MALB, растворенные в диметилформамиде, были добавлены в раствор "антирастворителя" на основе толуола (5 мл) с органическими лигандами, а именно: октиламином (10–20 мкл), олеиновой кислотой (1 мл) и бензиловым спиртом (1 мл) [18]. Размер нанокристаллов MALB контролировался концентрацией октиламина: чем больше лиганда добавлялось, тем меньше был размер [19]. Перед оптическим измерением суспензию MALB NC наносили каплями на стеклянную подложку и сушили на воздухе. Толщина пленки составляла около 1 мкм, и она регулировалась количеством наносимой суспензии.

NCs MALB, нанесенные на покрытые углеродом золотые сетки, были изучены с помощью просвечивающего электронного микроскопа (TEM) JEOL JEM-1400 Plus. Согласно данным TEM (см. рис. 1), синтезированные NCs MALB имели преимущественно кубическую форму со средними размерами 6 и 130 нм для образцов, приготовленных с количеством октиламина 20 и 10 мкл соответственно. Вставки на рис. 1 показывают соответствующие распределения размеров нанокристаллов, полученные из их изображений TEM, которые были обработаны с помощью программы ImageJ (NIH, USA).

На рисунке 2 показаны спектры оптического поглощения подготовленных пленок. Спектр 130 нм нанокристаллов демонстрирует пик около 520 нм (2.38 эВ), что может быть связано с экситонным переходом, подобно случаю поликристаллических пленок MALB [20]. Хорошо выраженный экситонный пик указывает на то, что экситоны играют значительную роль во взаимодействии света и вещества в исследуемых нанокристаллах MALB. Действительно, энергия связи экситонов в поликристаллических пленках LHP оценивается в 10–20 мэВ в зависимости от состава галогенида [20]. Экситонные пики в спектрах поглощения и отражения ранее наблюдались как для бромида свинца метиламмония [20], так и для иодида [21].

Известно, что нелокальный отклик экситона может влиять на спектральные свойства вблизи резо-

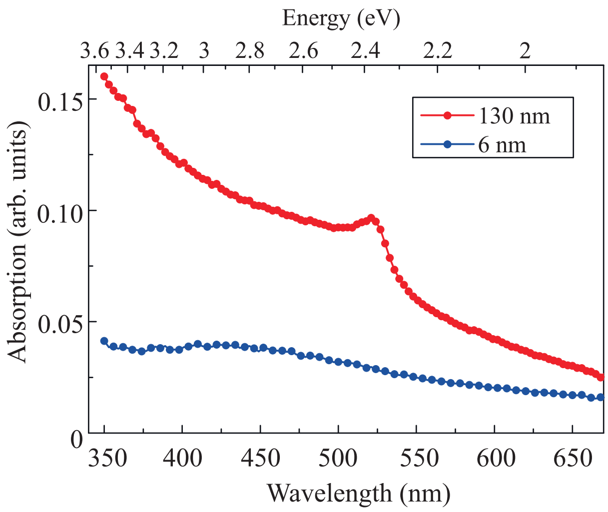

Рис. 2. (Цветной онлайн) Спектры поглощения тонких пленок MALB со средними размерами нанокристаллов 6 нм (синие точки) и 130 нм (красные точки)

нансов Ми в галогенидных перовскитных нанокристаллах с размерами более 50–100 нм [22]. Пик экстинкции для 130 нм MALB NCs (см. рис. 2) не демонстрирует заметного "синего" сдвига, который может быть связан с эффектом нелокальности [22], или Фано-подобными провалами, в результате связывания экситонов с резонансом Ми в перовскитных NCs [23, 24]. Отсутствие этих особенностей в спектре экстинкции наших образцов можно объяснить широким распределением нанокристаллов и их агрегатов по размерам в исследованных высушенных слоях на стеклянных подложках.

Спектр поглощения образцов со средними размерами нанокристаллов 6 нм демонстрирует широкую полосу в области от 400 до 500 нм (см. рис. 2). Такая полоса, соответствующая энергиям фотонов от 2.5 до 3.2 эВ, объясняется эффектом квантового конфайнмента в MALB NCs, демонстрирующих распределение по размерам [15]. Уширение пика поглощения также может быть вызвано присутствием как кубических, так и плоских нанокристаллов [15]. Более того, поскольку энергия связи экситонов в полупроводниковой наноструктуре зависит от размера, формы и диэлектрического окружения NCs [25], это может привести к изменению спектров поглощения в исследуемых образцах MALB.

Спектры ASPL и PL были измерены с помощью конфокального микроскопа комбинационного рассеяния света Confotec MR350 (SOL Instruments) с детектором Andor iStar 340T CCD при лазерном возбуждении с длиной волны 532 нм и интенсивностью 1 кВт/см^2. Для нерезонансного возбуждения использовался светодиод с длиной волны 405 нм с интенсивностью 0.1 кВт/см^2. На входе монохроматора был установлен нотч-фильтр на основе брэгговской решетки с центром в 532 нм для подавления линии возбуждения. Тот же фильтр использовался для измерений PL при нерезонансном возбуждении. Все измерения проводились при комнатной температуре на воздухе.

На рисунке 3а показаны спектры PL приготовленных образцов при возбуждении светом с длиной

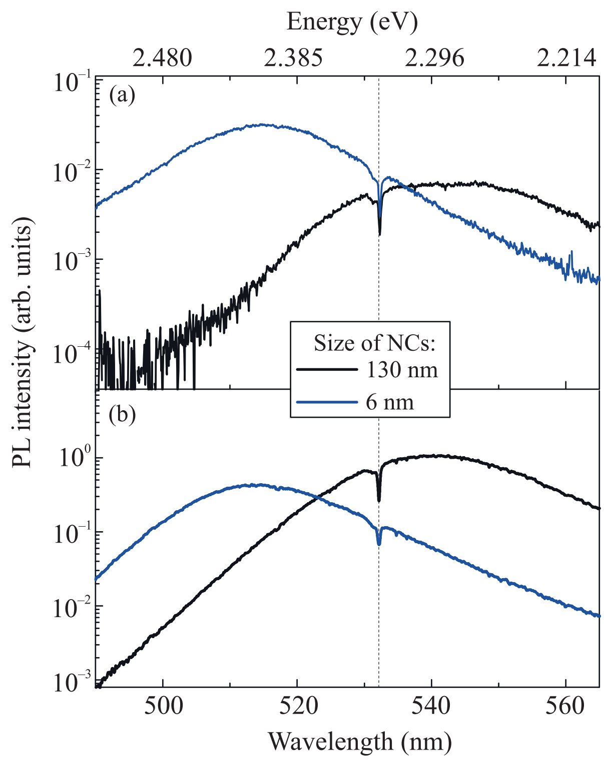

Рис. 3. (Цветной онлайн) Спектры фотолюминесценции для образцов со средними размерами нанокристаллов MALB 6 нм (синяя линия) и 130 нм (черная линия) при возбуждении с длинами волн 405 нм (a) и 532 нм (b). Спектральное положение возбуждающего излучения с длиной волны 532 нм отмечено вертикальной пунктирной линией и провалом в спектрах, связанным с нотч-фильтром

волны 405 нм. Полоса PL образца со средними размерами нанокристаллов 6 нм смещена на ~ 0.1 эВ в область высоких энергий по сравнению с таковой для образцов с большими нанокристаллами, что связано с квантово-размерным эффектом в меньших нанокристаллах [15, 26]. Наблюдаемое уширение спектров PL в последних, по-видимому, объясняется распределением нанокристаллов по размерам (см. рис. 1a). Эффект усиленного электрон-фононного взаимодействия в малых полупроводниковых нанокристаллах [27] также может влиять на уширение полосы PL.

Однако относительно широкий спектр PL (полная ширина при половинном максимуме около 0.15 эВ) нанокристаллов MALB размером 130 нм также может быть вызван нелокальностью экситонного отклика [22] и гибридными Фано резонансами, зависящими от размера нанокристаллов [22].

Спектры ASPL образцов NCs MALB при лазерном возбуждении 532 нм показаны на рис. 3b. Излучение ASPL становится сильнее для образца с меньшими NCs. Чтобы оценить эффективность процесса ASPL, мы сравнили числа испускаемых фотонов выше и ниже энергии возбуждающего фотона с энергией 2.33 эВ, соответствующей возбуждению лазера с длиной волны 532 нм. Отношение спектрально интегрированных интенсивностей антистоксового свечения к интенсивности в стоксовой части спектра, т.е. $I_A^{\rm int}/I_S^{\rm int}$ увеличивается с 0.25 до 7.7 при уменьшении размеров нанокристаллов со 130 до 6 нм.

Образцы с меньшими NCs демонстрируют более эффективную ASPL из-за более высокой вероятности процесса возбуждения с помощью фононов. Известно, что нарушение правил отбора в оптических переходах с участием фононов в малых полупроводниковых нанокристаллах может привести к повышению эффективности электрон-фононного взаимодействия [27, 28]. Следует отметить, что полученное отношение $I_A^{\rm int}/I_S^{\rm int}$, для образца со средним размером нанокристалла 130 нм также указывает на довольно высокую эффективность ASPL, и это может быть связано со вкладом NCs с размерами, которые соответствуют резонансам Ми [14, 23].

Для возбуждения ASPL в малых NCs MALB, где энергии фотонов недостаточно для создания экситонного состояния, очевидно, что недостающая энергия должна обеспечиваться фононами. Вклад фононов может быть связан с одновременным поглощением одного или нескольких фононов одновременно с поглощением фотонов. По данным спектроскопии комбинационного рассеяния света для перовскита MALB известны следующие фононы: CH3 и NH_3^+ моды качения на 917 см$^{-1}$ (114 мэВ), C-N$^+$ валентная мода 971 см$^{-1}$ (120 мэВ), NH_3^+ симметричная деформационная мода 1478 см$^{-1}$ (183 мэВ), C-N вырожденная деформационная мода 1592 см$^{-1}$ (198 мэВ) и CH_3 симметричные валентные колебания на 2965 см$^{-1}$ (368 мэВ) [29]. Все эти моды могут способствовать образованию экситонов при возбуждении с энергией фотонов 2.33 эВ, о чем свидетельствуют высокоэнергетичные (более 2.4–2.5 эВ) "хвосты" спектров ASPL (см. рис. 3b). В то время как для возбуждения ASPL в больших NCs MALB как в полупроводниках с прямой запрещенной зоной требуется одновременное поглощение двух фононов, такие процессы с поглощением как двух, так и одного фонона должны быть более вероятными в меньших NCs, в которых возможно нарушение закона сохранения квазиимпульса [28].

Таким образом, в нанокристаллах органометаллического перовскита наблюдалась зависящая от их размера антистоксовая фотолюминесценция. Ее интенсивность возрастала с уменьшением среднего размера нанокристаллов из-за более сильного электрон-фононного взаимодействия, которое способствовало одновременному поглощению возбуждающего фотона и фононов. Необходимы дальнейшие исследования, например, с использованием оптических методов с временным разрешением [10], чтобы уточнить вклад различных фононов в процесс ASPL в нанокристаллах перовскита.

Работа была частично поддержана Министерством образования и науки Республики Казахстан (AP08052623). Один из авторов (Г. К. Мусабек) благодарна Казахскому национальному университету им. аль-Фараби за стипендию в рамках Программы постдокторантуры.

1. Yu. P. Rakovich, J. F. Donegan, M. I. Vasilevskiy, and A. L. Rogach, Phys. Stat. Sol. A **206**, 2497 (2009).
2. A. Volpia, G. Cittadino, A. Di Lieto, and M. Tonelli, J. Lum. **203**, 670 (2018).
3. S. T. Ha, C. Shen, J. Zhang, and Q. Xiong, Nat. Photonics **10**, 115 (2016).
4. W. D. Phillips, Rev. Mod. Phys. **70**, 721 (1998).
5. X. Y. Wang, W. W. Yu, J. Y. Zhang, J. Aldana, X. Peng, and M. Xiao, Phys. Rev. B **68**, 125318 (2003).
6. R. M. Macfarlane, F. Tong, A. J. Silversmith, and W. Length, Appl. Phys. Lett. **52**, 1300 (1988).
7. X. Luo, M. D. Eisaman, and T. R. Gosnell, Opt. Lett. **23**, 639 (1998).
8. A. J. Prochazkova, F. Mayr, K. Gugujonovic, B. Hailegnaw, J. Krajcovic, Y. Salinas, O. Brüggemann, N. S. Sariciftci, and M. C. Scharber, Nanoscale **2**, 16556 (2020).
9. W. Zhang, Y. Ye, C. Liu, J. Wang, J. Ruan, X. Zhao, and J. Han, Adv. Opt. Mater. **9**, 2001885 (2021).
10. A. Granados del Águila, T. T. H. Do, J. Xing, W. J. Jee, J. B. Khurgin, and Q. Xiong, Nano Res. **13**, 1962 (2020).
11. Z. K. Tan, R. S. Moghaddam, M. L. Lai, P. Docampo, R. Higler, F. Deschler, M. Price, A. Sadhanala, L. M. Pazos, D. Credgington, F. Hanusch, T. Bein, H. J. Snaith, and R. H. Friend, Nat. Nanotechnol. **9**, 687 (2014).
12. J. Ye, M. M. Byranvand, C. O. Martínez, R. L. Z. Hoye, M. Saliba, and L. Polavarapu, Angew. Chem. Int. Ed. **133**, 2 (2021).

13. M. V. Kovalenko, L. Protesescu, and M. I. Bodnarchuk, Science **358**, 745 (2017).
14. P. Tonkaev, G. Zograf, and S. Makarov, Nanoscale **11**, 17800 (2019).
15. J. Shamsi, A. S. Urban, M. Imran, L. D. Trizio, and L. Manna, Chem. Rev. **119**, 3296 (2019).
16. D. McKenna, B. A. Shivkumar, B. Charles, and R. C. Evans, Nanoscale **12**, 11694 (2020).
17. A. J. Prochazkova, M. C. Scharber, C. Yumusak, J. Jančík, J. Masilko, O. Brüggemann, M. Weiter, N. S. Sariciftci, J. Krajcovic, Y. Salinas, and A. Kovalenko, Sci. Rep. **10**, 15720 (2020).
18. S. A. Veldhuis, Y. K. E. Tay, A. Bruno, S. S. H. Dintakurti, S. Bhaumik, S. K. Muduli, M. Li, N. Mathews, T. C. Sum, and S. G. Mhaisalkar, Nano Lett. **17**, 7424 (2017).
19. J. Huang, Y.-H. Wu, Z.-G. Zhu, W. Y. Shih, and W.-H. Shih, Chem. Phys. Lett. **702**, 21 (2018).
20. K. S. Sekerbayev, Y. T. Taurbayev, T. Yu. Bazylenko, T. I. Taurbayev, and V. Yu. Timoshenko, Tech. Phys. Lett. **43**, 5 (2017).
21. K. S. Sekerbayev, Y. T. Taurbayev, I. N. Saraeva, S. I. Kudryashov, A. A. Ionin, and V. Yu. Timoshenko, JETP Lett. **110**, 9 (2019).
22. A. S. Berestennikov, Y. Li, I. V. Iorsh, A. A. Zakhidov, A. L. Rogach, and S. V. Makarov, Nanoscale **11**, 6747 (2019).
23. E. Y. Tiguntseva, G. P. Zograf, F. E. Komissarenko, D. A. Zuev, A. A. Zakhidov, S. V. Makarov, and Yu. S. Kivshar, Nano Lett. **18**, 1185 (2018).
24. E. Y. Tiguntseva, D. G. Baranov, A. P. Pushkarev, B. Munkhbat, F. Komissarenko, M. Franckevičius, A. A. Zakhidov, T. Shegai, Yu. S. Kivshar, and S. V. Makarov, Nano Lett. **18**, 5522 (2018).
25. L. V. Keldysh, Phys. Stat. Sol. (a) **164**, 3 (1997).
26. P. Tyagi, S. M. Arveson, and W. A. Tisdale, J. Phys. Chem. Lett. **6**, 1911 (2015).
27. T. Takagahara, J. Lum. **70**, 129 (1996).
28. D. Kovalev, H. Heckler, G. Polisski, and F. Koch, Phys. Stat. Sol. B **215**, 871 (1999).
29. K. Nakada, Y. Matsumoto, Y. Shimoi, K. Yamada, and Y. Furukawa, Molecules **24**, 626 (2019).