Особенности фотоиндуцированного нагрева перовскитных нанокристаллов с эффективной антистоксовой фотолюминесценцией при резонансном лазерном возбуждении

© Н.С. Покрышкин^{1,2}, И.О. Собина², А.А. Кныш¹, А.С. Еремина¹, А.В. Сюй³, В.Г. Якунин², В.Ю. Тимошенко²

¹ Национальный исследовательский ядерный университет "МИФИ",

115409 Москва, Россия

² Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова (физический факультет),

119991 Москва, Россия

³ Московский физико-технический институт,

141700 Долгопрудный, Россия

E-mail: nspokryshkin@mephi.ru

Поступила в Редакцию 18 июля 2023 г. В окончательной редакции 4 августа 2023 г. Принята к публикации 4 сентября 2023 г.

> Исследовались оптические свойства фотолюминесцентного материала на основе перовскитных нанокристаллов CsPbBr₃. Изучен лазерный нагрев полученных образцов при трех различных режимах лазерного возбуждения: полоса фотолюминесценции оказывается в стоксовой области, в антистоксовой области и совпадает с линией возбуждения. Было выявлено, что при лазерном возбуждении определенной длиной волны данный материал способен демонстрировать преимущественно антистоксовую (апконверсионную) фотолюминесценцию. Предложен метод оценки квантового выхода фотолюминесценции по данным о поглощении, фотонагреве и положении полосы фотолюминесценции образца на двух различных длинах волн. Экспериментально определен внешний квантовый выход фотолюминесценции нанокристаллов CsPbBr₃, который составил 91±4%. Результаты настоящей работы могут быть полезны для развития технологии оптического охлаждения и использованы при разработке лазерных устройств на основе перовскитных материалов.

> Ключевые слова: перовскитные нанокристаллы, апконверсионная фотолюминесценция, квантовый выход, лазерный нагрев.

DOI: 10.61011/FTP.2023.07.56796.5429

1. Введение

В настоящее время галогенидные нанокристаллы со структурой перовскита (перовскитные нанокристаллы, ПНК) представляют собой новый класс наноматериалов, который может быть широко использован в различных лазерных и оптоэлектронных устройствах ввиду их эффективной фото- и электролюминесценции [1,2]. Экситонная фотолюминесценция (ФЛ) ПНК при комнатной температуре обычно имеет вид достаточно узкой полосы, перестраиваемой по всему видимому диапазону при изменении химического состава ПНК, что делает данный материал перспективным для применения в светоизлучающих устройствах [3-5]. В результате фотовозбуждения в ПНК может наблюдаться значительная доля антистоксовой (апконверсионной) фотолюминесценции (АФЛ) [6,7]. Так как энергия квантов АФЛ превышает энергию возбуждающих фотонов, происходит дополнительный захват энергии от ПНК и возможна реализация оптического охлаждения ПНК под действием лазерного излучения (ЛИ) [8].

Положение полосы ФЛ зависит от размеров ПНК вследствие квантового размерного эффекта [9]. При этом, как было недавно установлено, может изменяться соотношение между значениями интенсивностей ФЛ и АФЛ при резонансном возбуждении в области полосы свечения [10,11]. Одной из причин роста доли АФЛ в спектре ФЛ ПНК с размерами ~ 10 нм и менее может являться усиление электрон-фононного взаимодействия и ослабление правил отбора по квазиимпульсу при апконверсионном процессе поглощения фотона с одновременным поглощением фонона [11]. При этом улучшаются возможности для использования таких ПНК при реализации лазерного оптического охлаждения.

Цель данной работы заключается в изучении особенностей лазерного нагрева ПНК состава CsPbBr₃ в условиях высокоэффективного возбуждения ФЛ как в стоксовой, так и в антистоксовой областях спектра. По влиянию процессов ФЛ на равновесную температуру ПНК при воздействии ЛИ предложен метод определения квантового выхода ФЛ.

2. Изготовление образцов

Нарушения стехиометрии [12] и различные дефекты [13,14] в ПНК приводят к резкому увеличению вероятности безызлучательных процессов рекомбинации и, как следствие, к деградации фотолюминесцентных свойств ПНК. Поэтому эффективность ФЛ ПНК в



Рис. 1. *а*, *b* — ПЭМ-фотографии ПНК CsPbBr₃ перед помещением в твердотельную матрицу УФ смолы; *с* — распределение ПНК по размерам.

большой степени зависит от качества синтезируемых нанокристаллов. В нашей работе ПНК CsPbBr3 синтезировались известным методом переосаждения с помощью лигандов при комнатной температуре [15]. Полученная в атмосфере аргона смесь 0.4 ммоль (85.1 мг) бромида цезия (CsBr), 0.48 ммоль (176.2 мг) бромида свинца (PbBr₂), 600 мкл октиламина и 10 мл диметилформамида перемешивалась в течение 10 ч при 400 об/мин. Затем полученная смесь по 0.5 мл добавлялась в 10 мл раствора толуола и олеиновой кислоты, взятых в соотношении (5:1). На данном этапе синтеза у раствора появлялся характерный зелено-желтый цвет, который должен сохраняться на всех последующих стадиях синтеза ПНК. Следующим шагом смесь центрифугировали в течение 5 мин при 9000 об/мин. Супернатант (верхняя часть раствора) отбирался и смешивался с метилацетатом в соотношении 1:1 с последующим центрифугированием в течение 10 мин при 9000 об/мин, полученный осадок диспергировался в толуоле (разбавлялся до концентрации ПНК 10 мг/мл). На следующей стадии синтеза использовался бромид дидодецилдиметиламмония (DDAB), применяемый в качестве поверхностного лиганда [16]. Известно, что DDAB способен существенно улучшать

стабильность и люминесцентные свойства ПНК [17]. Раствор DDAB в толуоле (23.1 мг/мл) смешивался с полученными ПНК в соотношении 1:10 и перемешивался в течение 4 ч при 400 об/мин. Результирующий коллоидный раствор дважды промывался метилацетатом (раствор ПНК разбавлялся метилацетатом в 3 раза и снова концентрировался центрифугированием в течение 10 мин при 9000 об/мин). Конечный осадок ПНК диспергировался в толуоле с концентрацией 10 мг/мл. После такой обработки коллоидный раствор ПНК в толуоле оставался стабильным длительное время (до полугода) за счет эффективной пассивации поверхности ПНК.

Перед нанесением на подложки суспензии ПНК CsPbBr₃ обрабатывались 15 мин в ультразвуковой ванне и центрифугировались. На первом этапе центрифугирования (10 мин при 1000 об/мин) отбиралась верхняя часть раствора, т.е. удалялись наиболее крупные ПНК и их возможные агломераты. На втором этапе центрифугирования (5 мин при 12000 об/мин) отбиралась концентрированная нижняя часть раствора. Таким образом, происходила концентрация образца и удаление наиболее мелких дефектных ПНК. После этого ПНК смешивались с УФ смолой. После отверждения при УФ засветке ПНК CsPbBr₃ оказывались взвешенными в объеме смолы, надежно разделены между собой и изолированы от внешней атмосферы. Для облегчения выхода излучения АФЛ (которое может повторно поглощаться в объеме) образцы формировались в виде тонких пленок. В нашем случае толщина пленок составляла 15 мкм.

3. Эксперимент

Фотографии просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) синтезированных и отобранных двухэтапным центрифугированием ПНК получены с помощью просвечивающего электронного микроскопа JEOL JEM-2100 (Япония) и представлены на рис. 1 a, b. На рис. 1, b представлена фотография одиночного нанокристалла, подтверждающая высокую степень кристалличности синтезированных образцов. На рис. 1, cпоказано распределение ПНК по размерам, согласно которому средний размер ПНК составляет 18 нм.

На рис. 2 представлены спектры ФЛ взвешенных в смоле ПНК при возбуждении ФЛ в трех различных режимах: а) фотонами 2.54 эВ (488 нм, аргоновый лазер), когда практически вся полоса ФЛ находится в стоксовой области; б) фотонами 2.38 эВ (520 нм, лазерный диод), когда возбуждение осуществляется практически в резонанс с полосой ФЛ и доля АФЛ близка к 50%; в) фотонами 2.33 эВ (532 нм, лазерный диод), когда подавляющая часть ФЛ оказывается в антистоксовой области, т. е. наблюдается преимущественно апконверсионная ФЛ. Спектры были получены с помощью рамановского спектрометра ДФС-52 с двойным монохроматором без использования узкополосных фильтров. Интегральная доля АФЛ в случае возбуждения на 532 нм достигает 85 ± 4%. Можно заключить, что в сформированном образце при возбуждении определенными длинами волн возможно значительное доминирование АФЛ над стоксовой частью ФЛ, и в целом процесс ФЛ протекает в таком случае с захватом дополнительной энергии от ПНК.

Далее было исследовано поведение лазерного нагрева исследуемого композитного образца при возбуждении ФЛ в вышеуказанных трех режимах. В первом случае энергия падающих фотонов (ПФ) превышает энергию фотолюминесцентных фотонов (ФФ), и разница энергий между ПФ и ФФ (~ 140 мэВ на каждый единичный акт поглощения-переизлучения) переходит в тепло. Во втором случае энергия практически совпадает со средним значением энергии ФФ, т.е. процесс ФЛ в целом не вносит тепловой энергии, а нагрев образца под действием ЛИ обусловлен лишь случаями безызлучательного поглощения. Наконец, в третьем режиме энергия ПФ оказывается меньше энергии ФФ, процесс ФЛ требует дополнительных затрат энергии (~50 мэВ на единичный акт поглощения-переизлучения). Таким образом, в третьем режиме нагрев образца за счет безызлучательного поглощения будет компенсироваться оптическим охлаждением при апконверсионной ФЛ.



Рис. 2. Спектры ФЛ ПНК CsPbBr₃ при лазерном возбуждении с энергиями $hv_1 = 2.54$ эВ (кривая *I*), $hv_2 = 2.38$ эВ (кривая *2*), $hv_3 = 2.33$ эВ (кривая *3*). Пунктиром изображены аппроксимированные части спектров вблизи линий возбуждения.

Степень компенсации определяется квантовым выходом $\Phi \Pi$ (η_q).

Лазерный нагрев пленки ПНК в УФ смоле при воздействии излучения различной интенсивности (менялась мощность ЛИ, площадь пятна оставалась постоянной) регистрировался с помощью тепловизора. Полученные данные представлены на рис. 3.

В случае воздействия фотонами 2.54 эВ лазерный нагрев проявляется больше всего, меньше при энергии фотонов 2.38 эВ и почти отсутствует ($\leq 0.3 \pm 0.1$ K) при энергии фотонов 2.33 эВ.

Очевидно, что эффективность нагрева (угол наклона зависимостей на рис. 3) зависит от поглощаемой доли падающего на образец излучения. Поэтому далее был измерен спектр поглощения исследуемого образца. Измерения проводились с использованием интегрирующей сферы. Образец на диффузно-рассеивающем (белом) держателе помещался в центр сферы, где на него через один из портов направлялось излучение с монохроматора. В качестве опорного спектра (нулевое поглощение) был прописан спектр пустого предметного стекла. Затем регистрировался спектр от исследуемой пленки на предметном стекле. По разнице этих двух измерений и были получены данные об оптическом поглощении (рис. 4).

На спектре хорошо виден экситонный пик поглощения ПНК CsPbBr₃. УФ смола является высокопрозрачной в видимой части спектра, и ее поглощение пренебрежимо



Рис. 3. Фотонагрев пленки ПНК CsPbBr₃ в УФ смоле в зависимости от интенсивности лазерного возбуждения. Фотонагрев отсчитывался от температуры окружающей среды.



Рис. 4. Спектр поглощения пленки ПНК CsPbBr₃ в УФ смоле.

мало (ее поглощение начинается с 3 эВ и резко растет далее в УФ область).

Поглощение в образце фотонов с энергией 2.33 эВ оказывается ниже по сравнению с поглощением фотонов 2.38 эВ более чем в 10 раз. Наблюдаемая на рис. З эффективность нагрева (отношение регистрируемого нагрева к интенсивности ЛИ) для данных энергий фотонов также

Физика и техника полупроводников, 2023, том 57, вып. 7

отличается в $\sim 10\,\text{pas}~(0.3$ и 3.0 K соответственно при 12 Bt/cm²). Таким образом, очень слабый нагрев образца при воздействии фотонами 2.33 эВ (532 нм) может объясняться просто малым поглощением излучения в образце.

Однако поглощение фотонов с энергиями 2.38 и 2.54 эВ отличается не более чем в 1.3 раза. Падение эффективности нагрева более чем в 2 раза при переходе от 2.38 к 2.54 эВ не может объясняться лишь разницей в поглощении. Следовательно, существенную роль на поведение нагрева оказывают фотолюминесцентные свойства материала. При высоком значении квантового выхода ФЛ η_q , стремящемся к единице, эффективность лазерного нагрева при резонансном возбуждении (2.38 эВ) стремится к нулю, так как обратно переизлучаются фотоны с такой же средней энергией, в то время как эффективность лазерного нагрева под действием фотонов 2.54 эВ не падает до нуля, а стремится к некоторому значению, обусловленному разницей энергий ПФ и ФФ. Исходя из соотношения эффективностей лазерного нагрева на 488 и 520 нм (2.38 и 2.54 эВ соответственно), а также учитывая разницу в поглощении на этих длинах волн, можно определить η_q исследуемого образца.

Анализ данных и обсуждение результатов

Внешний квантовый выход ФЛ по определению — это отношение числа фотолюминесцентных фотонов к числу поглощенных. Выражая η_q через падающую на образец мощность лазерного излучения P_L и мощность ФЛ P_{PL} , можно получить следующее выражение:

$$\eta_q = \frac{P_{PL}\lambda_{PL}}{AP_L\lambda_L},\tag{1}$$

где A — доля поглощаемого в образце ЛИ, λ_L — длина волны падающего ЛИ, λ_{PL} — средняя длина волны ФЛ. Отсюда

$$P_{PL} = \eta_q A P_L \cdot \frac{\lambda_L}{\lambda_{PL}}.$$
 (2)

Мощность, идущая на нагрев образца P_H , равна разности поглощаемой мощности и испускаемой за счет $\Phi \Pi$:

$$P_H = AP_L - P_{PL}.$$
 (3)

Подставляя (2) в (3), получаем следующее выражение:

$$P_H = A P_L \left(1 - \frac{\lambda_L}{\lambda_{PL}} \cdot \eta_q \right). \tag{4}$$

Отметим, что из выражения (4) вытекает условие для оптического охлаждения, т. е. когда P_H становится меньше нуля:

$$\left(1 - \frac{\lambda_L}{\lambda_{PL}} \cdot \eta_q\right) < 0$$
 или $\eta_q > \frac{\lambda_{PL}}{\lambda_L}.$ (5)

При неизменной площади воздействия ЛИ (как в нашем эксперименте) равновесная температура, регистрируемая в зоне воздействия, напрямую связана с мощностью нагрева образца. Пренебрегая нелинейностью нагрева:

$$\Delta T = k \cdot P_H,\tag{6}$$

где k — некоторый коэффициент пропорциональности, определяемый геометрическими параметрами лазерного луча, теплоотводом от образца. Выражая отсюда P_H и подставляя в (4), получаем

$$\frac{\Delta T}{P_L} = Ak \left(1 - \frac{\lambda_L}{\lambda_{PL}} \cdot \eta_q \right). \tag{7}$$

Выражение в левой части (7) — эффективность лазерного нагрева, или тангенс угла наклона зависимостей, представленных на рис. 3, т.е. это известные, экспериментально доступные значения.

Для отношения эффективностей нагрева на 488 и 520 нм, согласно (7), окончательно получаем

$$\left(\frac{\Delta T}{P_L}\right)_{488} \left/ \left(\frac{\Delta T}{P_L}\right)_{520} = \frac{A_{488}}{A_{520}} \left(1 - \frac{488 \,\mathrm{HM}}{\lambda_{PL}^{488}} \cdot \eta_q\right) \right/ \left(1 - \frac{520 \,\mathrm{HM}}{\lambda_{PL}^{520}} \cdot \eta_q\right), \quad (8)$$

где индекс 488 или 520 указывает, при каком возбуждении берется величина.

Выражение (8) позволяет оценить η_q исследуемого образца ПНК, исходя из анализа его нагрева под действием ЛИ двух разных длин волн (при совпадении геометрических параметров ЛИ на этих длинах волн). Отметим, что в данном случае используется допущение, что η_q примерно одинаков для двух анализируемых длин волн. В противном случае, если предположить, что значение η_q существенно падает при возбуждении на 520 нм, то сложно объяснить наблюдаемое уменьшение фотоиндуцированного нагрева по сравнению со случаем возбуждения на 488 нм. Данное предположение также согласуется с высокой эффективностью апконверсионного однофононного процесса в ПНК [7,11].

По полученным данным об эффективности нагрева, поглощении и положении полосы ФЛ при возбуждении на 488 и 520 нм в нашей работе было получено значение $\eta_q = 91 \pm 4\%$. Если для расчета по выражению (8) брать не 488 и 520 нм, а другую пару длин волн (488 и 532 или 520 и 532 нм), то, во-первых, в нашем случае погрешность окажется слишком большой из-за неточного определения нагрева на длине волны 532 нм (0.3 ± 0.1 K, относительная погрешность велика). Во-вторых, при возбуждении на 532 нм, когда вклад АФЛ доминирует, величина η_q может измениться ввиду большой разности в энергиях ПФ и ФФ (~ 0.1 эВ). Процессы с такой разницей энергий являются менее вероятными и могут быть интерпретированы в рамках модели многофононного поглощения [18]. Пороговое значение η_q , необходимое для реализации оптического охлаждения при возбуждении исследованного нами образца на 532 нм (при этом $\lambda_{\Phi\Pi} \approx 523.5$ нм), согласно (5), составляет 98.4%. Таким образом, η_q полученного в данной работе композита недостаточно высок для возможности наблюдения оптического охлаждения при воздействии ЛИ с длиной волны 532 нм.

5. Заключение

В настоящей работе был реализован метод получения слоев нанокристаллов CsPbBr3 с высоким квантовым выходом ФЛ и высокой долей АФЛ, исследован лазерноиндуцированный нагрев при нерезонансном и резонансном лазерном возбуждении. Показано, что η_q может успешно определяться экспериментальным путем по влиянию процессов ФЛ на равновесную температуру ПНК при воздействии ЛИ. Предложенный в работе метод расчета η_q ПНК предполагает лишь получение данных о соотношении эффективностей нагрева образца и его поглощения на двух длинах волн, а также данных о положении полосы ФЛ. Полученные в работе результаты, методики и материалы могут быть полезны для развития технологий оптического охлаждения и разработки лазерных устройств на основе перовскитных материалов.

Благодарность

Авторы выражают благодарность доценту Московского государственного университета А.А. Елисееву за помощь в измерении поглощения света в рассмотренных в работе перовскитсодержащих пленках.

Измерения ПЭМ выполнены на оборудовании центра коллективного пользования МФТИ.

Авторы выражают благодарность за финансовую поддержку РНФ (грант № 21-19-00675).

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- I.L. Braly, D.W. DeQuilettes, L.M. Pazos-Outón, S. Burke, M.E. Ziffer, D.S. Ginger, H.W. Hillhouse. Nature Photonics, 12 (6), 355 (2018).
- [2] A.F. Gualdrón-Reyes, S. Masi, I. Mora-Seró. Trends Chem., 3 (6), 499 (2021).
- [3] L. Protesescu, S. Yakunin, M.I. Bodnarchuk, F. Krieg, R. Caputo, C.H. Hendon, R.X. Yang, A. Walsh, M.V. Kovalenko. Nano lett., 15 (6), 3692 (2015).
- [4] Q. Ou, X. Bao, Y. Zhang, H. Shao, G. Xing, X. Li, L. Shao, Q. Bao. Nano Mater. Sci., 1 (4), 268 (2019).

- [5] B.R. Sutherland, E.H. Sargent. Nature Photonics, **10** (5), 295 (2016).
- [6] A.D. Wright, C. Verdi, R.L. Milot, G.E. Eperon, M.A. Pérez-Osorio, H.J. Snaith, F. Giustino, M.B. Johnston, L.M. Herz. Nature Commun., 7 (1), 11755 (2016).
- [7] S. Ye, M. Yu, M. Zhao, J. Song, J. Qu. J. Alloys Compd., 730, 62 (2018).
- [8] S.T. Ha, C. Shen, J. Zhang, Q. Xiong. Nature Photonics, 10 (2), 115 (2016).
- [9] S.H. Kim, K.D. Park, H.S. Lee. Energies, 14 (2), 275 (2021).
- [10] K.S. Sekerbayev, G.K. Mussabek, N.S. Pokryshkin, V.G. Yakunin, Y.T. Taurbayev, Y. Shabdan, Z.N. Utegulov, V.S. Chirvony, V.Y. Timoshenko. JETP Lett., **114**, 447 (2021).
- [11] K.S. Sekerbayev, Y.T. Taurbayev, G.K. Mussabek, S. Baktygerey, N.S. Pokryshkin, V.G. Yakunin, Z.N. Utegulov, V.Y. Timoshenko. Nanomater., 12 (18), 3184 (2022).
- [12] A.Y. Grishko, M.A. Komkova, E.I. Marchenko, A.V. Chumakova, A.B. Tarasov, E.A. Goodilin, A.A. Eliseev. Nano Research, 1–8 (2023).
- [13] J.S. Yao, J.C. Zhang, L. Wang, K.H. Wang, X.C. Ru, J.N. Yang, J.J. Wang, X. Chen, Y.H. Song, Y.C. Yin, Y.F. Lan, Q. Zhang, H.B. Yao. J. Phys. Chem. Lett., **11** (21), 9371 (2020).
- [14] F. Li, Y. Liu, H. Wang, Q. Zhan, Q. Liu, Z. Xia. Chem. Mat., 30 (23), 8546 (2018).
- [15] S. Sun, D. Yuan, Y. Xu, A. Wang, Z. Deng. ACS Nano, 10 (3), 3648 (2016).
- [16] E. Moyen, H. Jun, H. Kim, J. Jang. ACS Appl. Mater. Interfaces, 10 (49), 42647 (2018).
- [17] M.I. Bodnarchuk, S.C. Boehme, S. Brinck, C. Bernasconi, Y. Shynkarenko, F. Krieg, R. Widmer, B. Aeschlimann, D. Günther, M.V. Kovalenko, I. Infante. ACS Energy Lett., 4 (1), 63 (2018).
- [18] Granados del Águila, T.T.H. Do, J. Xing, W.J. Jee, J.B. Khurgin, Q. Xiong. Nano Research, 13, 1962 (2020).

Редактор А.Н. Смирнов

Peculiarities of photoinduced heating of perovskite nanocrystals with effective anti-Stokes photoluminescence under near-resonant laser excitation

N.S. Pokryshkin^{1,2}, I.O. Sobina², A.A. Knysh¹, A.S. Eremina¹, A.V. Syuy³, V.G. Yakunin², V.Yu. Timoshenko²

¹ National Research Nuclear University MEPhI (Moscow Engineering Physics Institute), 115409 Moscow, Russia

- ² Moscow State University (Faculty of Physics),
- 119991 Moscow, Russia
- ³ Moscow Institute of Physics and Technology,
- 141700 Dolgoprudny, Russia

Abstract The optical properties of a photoluminescent material based on CsPbBr3 perovskite nanocrystals were studied in this work. The laser heating of the obtained samples was studied under three different regimes of laser excitation: the photoluminescence band appears in the Stokes region, in the anti-Stokes region, and coincides with the excitation line. It was found that under laser excitation of a certain wavelength, this material is able to demonstrate predominantly anti-Stokes (upconversion) photoluminescence. A method is proposed for estimating the PL quantum yield from data on absorption, photoheating, and the position of the photoluminescence band of a sample at two different wavelengths. The external photoluminescence quantum vield of CsPbBr₃ nanocrystals was experimentally determined to be $91 \pm 4\%$. The results of this work can be useful for the development of optical cooling technology and can be used in the development of laser devices based on perovskite materials.