

05

Случайная лазерная генерация в монокристаллах MAPbI_3

© М.П. Мамаева, Н.И. Селиванов, А.В. Емелин, Ю.В. Капитонов

Санкт-Петербургский государственный университет,
198504 Санкт-Петербург, Россия
e-mail: hedonistant@gmail.com

Поступила в редакцию 11.01.2022 г.

В окончательной редакции 23.01.2022 г.

Принята к публикации 15.02.2022 г.

Галогенидные перовскиты являются перспективной средой для создания микролазеров. Важную информацию о природе лазерного излучения в этих материалах позволяет получить случайная лазерная генерация в монокристаллах. В данной работе демонстрируется случайная лазерная генерация в монокристалле MAPbI_3 ($\text{MA}^+ = \text{CH}_3\text{NH}_3^+$) при температуре $T = 30$ К и импульсном оптическом возбуждении с частотой следования 80 МГц. Наблюдаемое лазерное излучение имеет многомодовый состав с добротностью отдельных мод $Q \sim 1200$ и пороговым поведением. В работе также предложен метод разделения сигналов фоновой неполяризованной фотолюминесценции и лазерной генерации.

Ключевые слова: галогенидные перовскиты, случайная лазерная генерация, MAPbI_3 .

DOI: 10.21883/OS.2022.05.52425.8-22

Введение

Первоначально всплеск внимания к галогенидным перовскитам около десяти лет назад был связан с возможностью применения этого нового класса ионных полупроводников в качестве поглотителей в солнечных батареях [1–3]. Достаточно быстро стало понятно, что галогенидные перовскиты также являются превосходными источниками света и могут быть использованы в качестве активной среды для лазеров. Еще одной особенностью этих материалов является простой жидкофазный синтез, позволяющий создавать на их основе разнообразные лазерные структуры.

С помощью спин-коатинга галогенидные перовскиты могут быть нанесены в виде поликристаллических пленок с толщиной порядка сотен нанометров. Поликристаллические пленки галогенидных перовскитов демонстрируют усиленное спонтанное излучение [4]. Простая технология нанесения таких пленок позволяет встраивать их в различные типы лазерных резонаторов: лазеры с распределенной обратной связью [5,6], покрытые микросферы [7], микродиски [8], вертикально-излучающие лазеры [9] и т.д. Несмотря на успешную демонстрацию усиления и лазерной генерации в таких структурах, исследование процессов, лежащих в основе этих явлений, представляет сложность в связи с дефектностью поликристаллического материала и неоднородным уширением оптических резонансов.

Наиболее фундаментальные результаты могли бы быть получены в монокристаллических образцах. В этом случае возможна минимизация плотности дефектов и существенное сужение оптических резонансов за счет уменьшения площади границ кристаллов и однородности монокристаллов высокого качества [10]. Возникающей при этом проблемой является встраивание таких

монокристаллов в оптические резонаторы. Неожиданным решением, позволяющим получить лазерную генерацию в монокристаллах, является случайная лазерная генерация. Возникающие в монокристаллах при росте или изменении температуры трещины могут приводить к формированию случайных оптических резонаторов между гранями микрокристаллических фрагментов с сохранением их монокристаллического качества. Такая случайная лазерная генерация наблюдалась в зеленой области спектра в монокристаллах MAPbBr_3 ($\text{MA}^+ = \text{CH}_3\text{NH}_3^+$) при температуре 4 К [11].

В настоящей работе мы демонстрируем случайную лазерную генерацию в монокристалле галогенидного перовскита MAPbI_3 при температуре $T = 30$ К. Данный материал является самым подробно исследованным галогенидным перовскитом с шириной запрещенной зоны, лежащей в ближнем ИК диапазоне. Ранее подробное исследование спектральных свойств фотолюминесценции монокристаллов MAPbI_3 позволило установить спектральные области различных резонансов экситонов и их комплексов [12]. Сопоставление этих областей с полученными в настоящей работе позволяет сделать вывод о лазерной генерации преимущественно в области состояний экситонов, связанных на дефектах. Также нами было проведено подробное исследование поляризационных свойств случайного лазерного излучения.

Результаты

Монокристаллы галогенидного перовскита MAPbI_3 были синтезированы с помощью кристаллизации при встречной диффузии в геле [13,14]. Данный метод основан на отличии растворимости перовскита MAPbI_3 и галогенидов свинца PbI_2 в иодоводороде HI. В качестве

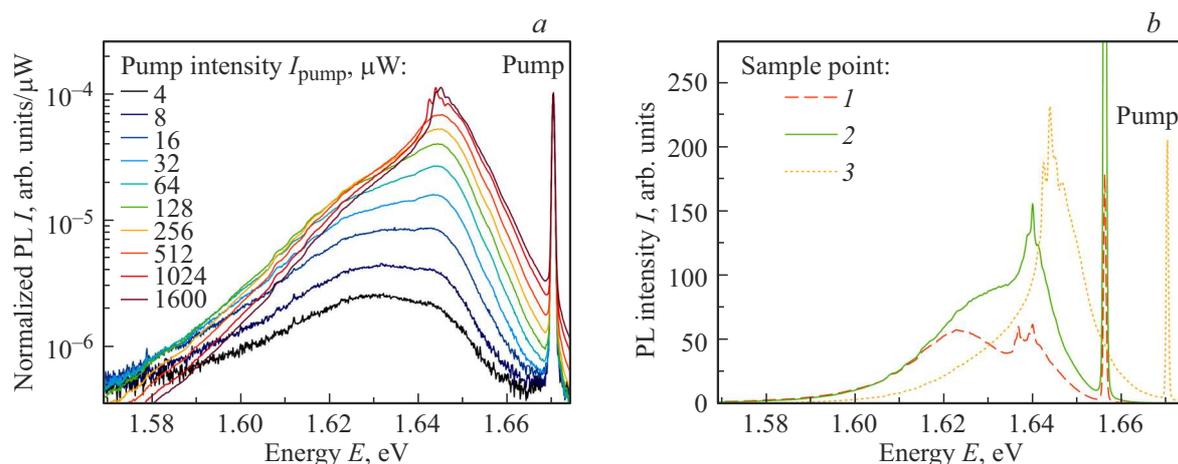


Рис. 1. (а) Спектры ФЛ, нормированные на интенсивность накачки I_{pump} . (б) Спектры ФЛ выше порога генерации в различных точках образца.

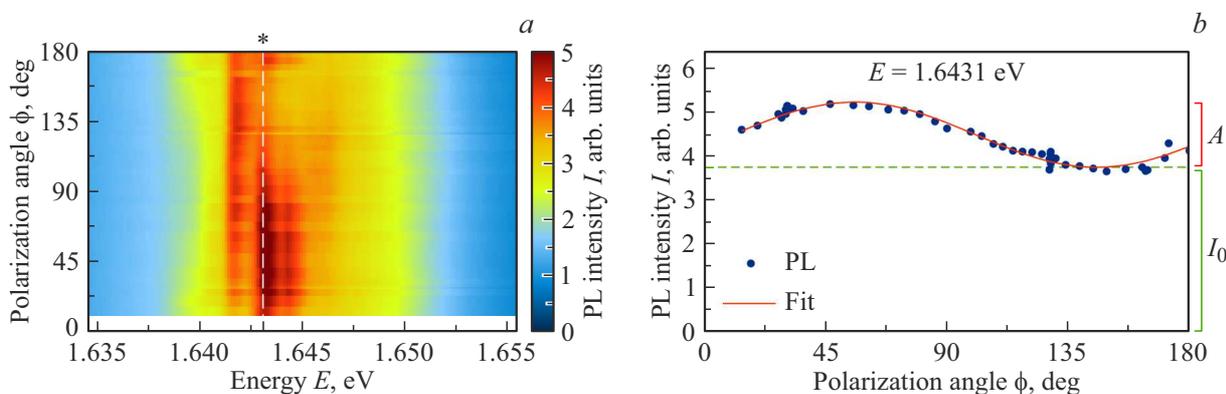


Рис. 2. (а) Зависимость спектров ФЛ от угла плоскости поляризации ϕ . (б) Зависимость сигнала ФЛ от угла плоскости поляризации для $E = 1.6431$ eV (отмечено *). Точки — экспериментальные данные, красная кривая — аппроксимация поляризованным сигналом с подставкой.

среды для роста в отсутствие органических растворителей использовался силикагель. Медленное взаимопроникновение растворов MAI и PbI_2 приводило к медленному росту кристаллов достаточно большого размера и высокого оптического качества. Оптические свойства синтезированных монокристаллов подробно изучены в работе [12].

Монокристалл перовскита размером около 3 mm был помещен в гелиевый криостат замкнутого цикла Montana Instruments и охлажден до температуры $T = 30$ K. Для возбуждения образца использовался титан-сапфировый лазер Spectra-Physics Tsunami с частотой следования импульсов 80 MHz и длительностью импульса 3 ps. Для возбуждения образца и сбора сигнала фотолюминесценции (ФЛ) была использована конфокальная схема с микрообъективом Mitutoyo 10 \times . Диаметр сфокусированного на образце пятна лазера составлял порядка 15 μm . Для регистрации сигналов использовался спектрометр на основе монохроматора МДР-4 и охлаждаемой ПЗС-матрицы Andor iDus. Перед

входной щелью спектрометра была установлена фазовая ахроматическая пластинка $\lambda/2$ и тонкопленочный поляризатор для измерения поляризационных свойств сигнала ФЛ.

На рис. 1, а показаны спектры ФЛ при различных интенсивностях лазерной накачки I_{pump} с энергией 1.67 eV, нормированных на интенсивность накачки. Сигнал ФЛ растет сверхлинейно с ростом накачки. В некоторых точках образца наблюдается пороговая зависимость — выше определенной интенсивности накачки в спектре ФЛ возникают узкие линии, испытывающие очень быстрый рост с интенсивностью накачки. На рис. 1, а такое поведение наблюдается при $I_{\text{pump}} \sim 1$ mW. Сверхлинейное поведение ФЛ мы связываем с усиленным спонтанным излучением, а возникновение узких линий — со случайной лазерной генерацией по аналогии с результатами для монокристаллов MAPbBr_3 [11]. На рис. 1, б показаны спектры ФЛ выше порога лазерной генерации для нескольких точек образца, в которых за счет трещин и граней кристалла формировались

случайные резонаторы. Во всех случаях линии лазерной генерации при $T = 30$ К наблюдались в районе 1.63–1.65 eV, что совпадает со спектральной областью излучательной рекомбинации на дефектах [12]. Лазерная генерация наблюдалась только при импульсном возбуждении. Непрерывное возбуждение на той же длине волны с той же и большей интенсивностью не приводило к появлению лазерной генерации, что свидетельствует о ее импульсном характере с характерной длительностью импульсов, много меньшей периода повторения лазерных импульсов (12 ns).

Одна из особенностей лазерного излучения — его высокая степень поляризации. На рис. 2, *a* показана зависимость спектров ФЛ выше порога генерации от угла анализатора ϕ . Из спектров видно, что сигнал состоит из двух компонент — поляризованной лазерной генерации и неполяризованной ФЛ, которая может быть связана как с излучением от образца вне случайного резонатора, так и с усиленным спонтанным излучением. Для разделения этих вкладов поляризационные зависимости ФЛ $I(\phi)$ для каждой из энергий были аппроксимированы следующим выражением:

$$I(\phi) = I_0 + A \cos(\phi + \phi_0)^2, \quad (1)$$

представляющим собой сумму вклада неполяризованной ФЛ I_0 и поляризованного лазерного излучения интенсивностью A с углом плоскости поляризации ϕ_0 , заданное в виде закона Малюса. На рис. 2, *b* показан пример такой аппроксимации для $E = 1.6431$ eV и извлеченные вклады ФЛ и лазерной генерации.

На рис. 3 показаны спектральные зависимости извлеченных в результате аппроксимации параметров. Предложенная модель позволяет надежно отделить неполяризованную ФЛ (рис. 3, *a*) от лазерной генерации (рис. 3, *b*). В данной точке образца наблюдается многомодовая лазерная генерация. Для отдельных лазерных мод добротность Q может быть найдена по следующей формуле:

$$Q = \frac{\lambda}{\Delta\lambda}, \quad (2)$$

где λ — центральная длина волны излучения, $\Delta\lambda$ — полная ширина на полувысоте. Полученные значения $Q \sim 1200$ для самых узких линий соизмеримы с наблюдавшейся ранее случайной лазерной генерацией в монокристаллах MAPbBr_3 [11].

Случайная природа резонатора приводит не только к случайному модовому составу излучения, но и к случайной поляризации отдельных мод (рис. 3, *c*).

Заключение

В настоящей работе была продемонстрирована случайная лазерная генерация в монокристалле галогенидного перовскита MAPbI_3 . Генерация наблюдалась при низкой температуре ($T = 30$ К) в импульсном режиме при импульсной лазерной накачке с частотой следования

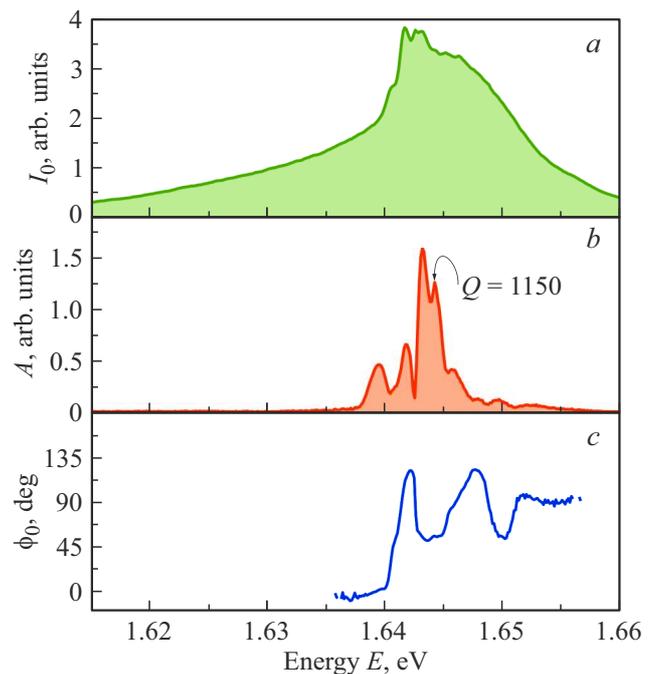


Рис. 3. Результат аппроксимации поляризационной зависимости законом Малюса: интенсивность неполяризованной ФЛ I_0 (*a*), интенсивность лазерной генерации A и угол поворота поляризации лазерной генерации ϕ (*c*). На рисунке (*b*) стрелкой отмечена лазерная мода, для которой указана добротность.

импульсов 80 МГц. Поляризационные измерения спектров ФЛ позволяли выделить лазерные моды на фоне неполяризованной ФЛ, определить их добротность и угол поворота плоскости поляризации. Случайная природа резонатора привела к случайному спектральному распределению мод в области люминесценции экситонов, связанных на дефектах, и к случайной поляризации отдельных мод. Несмотря на случайность исследуемых резонаторов, низкотемпературные измерения в монокристаллах позволяют исследовать более тонкие особенности лазерной генерации и изучить их природу.

Финансирование работы

Работа выполнена при поддержке гранта РФФ 19-72-10034 на оборудовании Ресурсного центра „Нанофотоника“ СПбГУ и Лаборатории Фотоактивных нанокompозитных материалов (Pure ID 91696387).

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Список литературы

- [1] A. Kojima, K. Teshima, Y. Shirai, T. Miyasaka. *J. American Chemical Society*, **131** (17), 6050–6051 (2009). DOI: 10.1021/ja809598r

- [2] M. Lee, J. Teuscher, T. Miyasaka, T. Murakami, H. Snaith. *Science*, **338** (6107), 643-7 (2012). DOI: 10.1126/science.1228604
- [3] H.-S. Kim, C.-R. Lee, J.-H. Im, K.-B. Lee, T. Moehl, A. Marchioro, S.-J. Moon, R. Humphry-Baker, J.-H. Yum, J. Moser, M. Graetzel, N.-G. Park. *Scientific Reports*, **2**, 591 (2012). DOI: 10.1038/srep00591
- [4] G. Xing, N. Mathews, S. S. Lim, N. Yantara, X. Liu, D. Sabba, M. Grätzel, S. Mhaisalkar, T. Chien. *Nature Materials*, **13**, 476–480 (2014). DOI: 10.1038/nmat3911
- [5] N. Pourdavoud, A. Mayer, M. Buchmüller, K. Brinkmann, T. Häger, T. Hu, R. Heiderhoff, I. Shutsko, P. Görrn, Y. Chen, H.-C. Scheer, T. Riedl. *Advanced Materials Technologies*, **3** (4), 1700253 (2018). DOI: 10.1002/admt.201700253
- [6] H. Cha, S. Bae, H. Jung, M.J. Ko, H. Jeon. *Advanced Optical Materials*, **5** (3), 1700545(2017). DOI: 10.1002/adom.201700545
- [7] B.R. Sutherland, S. Hoogland, M.M. Adachi, C.T.O. Wong, E.H. Sargent. *ACS Nano*, **8** (10), 10947–10952 (2014). DOI: 10.1021/nn504856g
- [8] I. Shishkin¹, A. Polushkin, E. Tiguntseva, A. Murzin, B. Stroganov, Yu. Kapitonov, S.A. Kulinich, A. Kuchmizhak, S. Makarov¹. *Applied Physics Express*, **12** (12), 122001 (2019). DOI: 10.7567/1882-0786/ab4b1b
- [9] E.P. Booker, M.B. Price, P.J. Budden, H. Abolins, Y. del V.-I. Redondo, L. Eyre, I. Nasrallah, R.T. Phillips, R.H. Friend, F. Deschler, N.C. Greenham. *Advanced Optical Materials*, **6** (21), 1800616(2018). DOI: 10.1002/adom.201800616
- [10] J.-H. Cha, J.H. Han, W. Yin, C. Park, Y. Park, T.K. Ahn, J.H. Cho, D.-Y. Jung. *Phys. Chem. Letters*, 2017 **8** (3), 565–570 (2017). DOI: 10.1021/acs.jpcclett.6b02763.
- [11] A.O. Murzin, B.V. Stroganov, C. Günnemann, S.B. Hammouda, A.V. Shurukhina, M.S. Lozhkin, A.V. Emeline, Yu.V. Kapitonov. *Adv. Optical Mater.*, **8**, 2000690 (2020). DOI: 10.1002/adom.202000690
- [12] A. Murzin, N. Selivanov, V. Kozlov, I. Ryzhov, T. Miyasaka, A. Emeline, Yu. Kapitonov. *Advanced Optical Materials*, **9**, 2001327(2020). DOI: 10.1002/adom.202001327
- [13] N.I. Selivanov, A.O. Murzin, V.I. Yudin, Yu.V. Kapitonov, A.V. Emeline. *arxiv.org* [Электронный ресурс]. URL: <https://arxiv.org/abs/2104.03175>
- [14] N. Selivanov, A. Samsonova, R. Kevorkyants, I. Krauklis, B. Stroganov, R.M. Triantafyllou, D. Bahnemann, C. Stoumpos, A. Emeline, Yu. Kapitonov. *Advanced Functional Materials*, **31** (37), 2102338 (2021). DOI: 10.1002/adfm.202102338