

Градиентная фазовая структура неорганических галоидных перовскитов CsPbBr₃

© Э.И. Батталова, С.С. Харинцев

Казанский федеральный университет,
420008 Казань, Россия

e-mail: elibattalova@kpfu.ru

Поступила в редакцию 20.05.2023 г.

В окончательной редакции 07.07.2023 г.

Принята к публикации 30.10.2023 г.

Продemonстрирован способ создания многофазной структуры неорганических галоидных перовскитов CsPbBr₃. Данный способ основан на локальном оптическом нагреве, который позволяет создавать сильные градиенты температуры. С помощью спектроскопии комбинационного рассеяния света определено, что такие градиенты индуцируют распределение фазовых переходов внутри кристалла перовскита и приводят к его многофазной структуре.

Ключевые слова: перовскиты, фазовые переходы, метаповерхность, тепловой градиент, комбинационное рассеяние.

DOI: 10.61011/OS.2023.11.57010.5211-23

Развитие полупроводниковой наноэлектроники неразрывно связано с разработкой новых материалов. В последние годы неорганические галоидные перовскиты CsPbX₃ (X=Cl, Br, I) привлекают широкий интерес для фотонных и оптоэлектронных приложений [1–3]. Кристаллическая решетка CsPbX₃ представляет собой трехмерную сеть октаэдров [PbX]₆^{4–} с общими узлами, в пространстве между которыми находятся ионы Cs⁺. Симметрия кристаллической решетки перовскитов может значительно изменяться при фазовых переходах, когда из-за наклонов и искажений октаэдров возникают внутренние напряжения и образуются структурные дефекты. Как правило, кристаллические фазы неорганических галоидных перовскитов различаются по ширине запрещенной зоны. Это приводит к миграции носителей заряда из областей с большей шириной запрещенной зоны в области с меньшей шириной запрещенной зоны, что наиболее выражено вблизи участков фазовых переходов [4,5]. Накопление свободных носителей заряда в области фазы с меньшей шириной запрещенной зоны увеличивает вероятность излучательной электрон-дырочной рекомбинации, что повышает эффективность оптических процессов (фотолюминесценции, комбинационного рассеяния и др.) [6]. Данное явление можно использовать для активной настройки оптоэлектронных свойств полупроводников, в частности, для создания динамически управляемых многофазных гетероструктур.

В настоящей работе обсуждается концепция создания гетероструктуры, состоящей из нескольких кристаллических фаз неорганического галоидного перовскита CsPbBr₃. В зависимости от взаимной ориентации октаэдров структура CsPbBr₃ может быть стабильна в трех фазах: орторомбической (Pnma), тетрагональной (P4/mbm) и кубической (Pm3m) [7]. Для создания многофазной

структуры используется термоплазменная метаповерхность. Термоплазменная метаповерхность представляет собой двумерный массив наноразмерных TiN/Si-структур (рис. 1, a). Каждая наноструктура имеет вид кремниевого столбика, на верхнюю поверхность которого помещен тонкий слой нитрида титана (TiN). При освещении сфокусированным лазерным светом (633 nm, 16 mW, NA=0.7) в наноструктуре TiN возникает плазмонный резонанс, приводящий к ее сильному нагреву вплоть до 1000 K. Максимальная температура нагрева наноструктуры определяется интенсивностью падающего излучения. При этом кремниевая структура выступает в роли канала для отвода тепла [8,9]. На рис. 1, a показано изображение микрокристалла CsPbBr₃ на метаповерхности, полученное с помощью атомно-силовой микроскопии (АСМ). Микрокристалл перовскита CsPbBr₃ в форме площадки с линейными размерами 10 × 14 × 1 μm³ помещался на термоплазмонную метаповерхность с помощью микроманипулятора. Поскольку CsPbBr₃ обладает низкой теплопроводностью (0.42 Wm^{–1}K^{–1}), а фазовые переходы происходят при относительно высоких температурах (88°C для перехода Pnma-P4/mbm и 130°C для перехода P4/mbm-Pm3m), внутри кристалла на метаповерхности могут возникать сильные температурные градиенты (рис. 1, b) [8,10]. Такие градиенты температуры должны приводить к распределению фаз внутри кристалла перовскита, зависящему от расстояния до нагреваемой плазмонной наноструктуры. Для определения температуры нагрева кристалла использован метод термометрии комбинационного рассеяния света. Он основан на зависимости сдвига линии комбинационного рассеяния от температуры. Аналитический вид данной зависимости представлен в работе [11]. С помощью термометрии КР по сдвигу

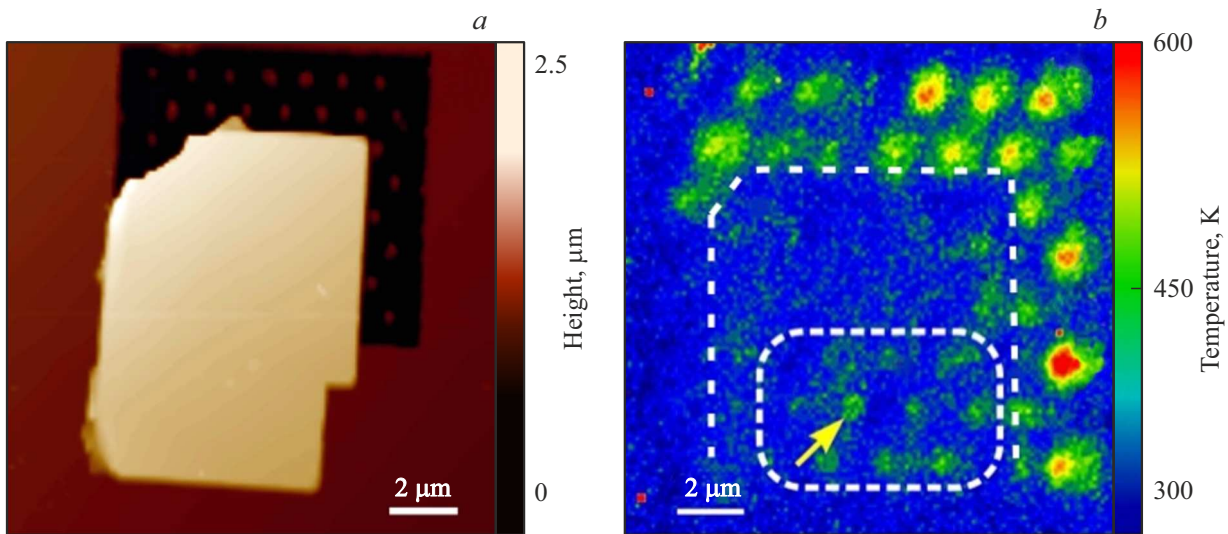


Рис. 1. *a* — АСМ-изображение кристалла CsPbBr₃ на метаповерхности, *b* — карта температуры, полученная при интенсивности накачки 3.5 MW/cm². Цветом показана температура каждой отдельной наноструктуры.

линии кристаллического кремния (521 см⁻¹) построена карта температуры (рис. 1, *b*). Согласно полученной карте, под действием падающего света наноструктуры термоплазмонной метаповерхности могут разогреваться до температур порядка 500 К, что достаточно для активации всех структурных фазовых переходов в CsPbBr₃. Для определения фазовых переходов исследована температурная зависимость интенсивности поперечной оптической однофононной моды 127 см⁻¹. Данная мода соответствует валентным колебаниям связи Pb-Br, и ее интенсивность дает информацию о взаимной ориентации октаэдров [PbBr]₆⁴⁻ [12]. На рис. 2, *a* показана зависимость интенсивности ТО-моды (127 см⁻¹) от температуры при нагреве с помощью температурного столика. Она испытывает два экстремума, соответствующих фазовым переходам $\gamma \rightarrow \beta$ (361 К) и $\beta \rightarrow \alpha$ (403 К). В области тетрагональной фазы наблюдается уменьшение интенсивности линии КР с ростом температуры. Такое поведение интенсивности линии может быть вызвано увеличением ширины запрещенной зоны и уменьшением свободных носителей заряда в валентной зоне [5,6]. Между тем, в температурных зависимостях интенсивностей линий КР в α -фазе и γ -фазе наблюдается противоположная тенденция. Это может быть объяснено тепловым объемным расширением решетки, сопровождающимся искажениями октаэдров [PbBr]₆⁴⁻ [5]. На рис. 2, *b* показано изменение интенсивности линии 127 см⁻¹ при изменении температуры плазмонной наноструктуры. Вертикальными штриховыми линиями отмечено положение локальных максимумов. Первый максимум находится вблизи температуры перехода из γ -фазы в β -фазу. Он указывает на начало фазовых переходов между орторомбической фазой и тетрагональной. Дальнейшее повышение температуры плазмонной наноструктуры сдвигает область β -фазы глубже в объем

кристалла. При изменении температуры на 130 К другой небольшой максимум интенсивности комбинационного рассеяния света указывает на образование α -фазы в непосредственной близости от верхней поверхности плазмонной наноструктуры.

Для анализа зависимости, представленной на рис. 2, *b*, ниже предложена физическая модель. Механизм образования многофазной структуры CsPbBr₃ схематично представлен на рис. 3, *a*. На нем показано, что градиент температуры индуцирует фазовые переходы в направлении, перпендикулярном поверхности наноструктуры. Сигнал интенсивности КР от такой многофазной структуры представляет собой совокупный сигнал от всех фаз в пределах фокального пятна. Для описания данного сигнала введена кумулятивная интенсивность КР (\bar{I}_R). Она отражает процесс образования многофазной структуры перовскита при изменении температуры $T_m(0)$ плазмонной наноструктуры. Если градиент температуры внутри кристалла перовскита образуется вдоль оси z по степенному закону вида $T_m(z) = T_m(0)|z|^{-\mu}$ (рис. 3, *a*), то зависимость интенсивности сигнала КР от температуры будет представлять собой свертку двух функций:

$$\langle I(z) \rangle = \int_{T_0}^{T_m(z)} K_z [T_m(z) - T] I_R(T) dT, \quad (1)$$

где $K_z(T)$ — ядро интеграла, определяемое распределением фаз внутри кристалла перовскита, T_0 — температура окружающей среды. Распределение фаз внутри кристалла зависит от типа и концентрации дефектов, поскольку структурные дефекты существенно влияют на кинетику фазовых переходов [13]. В общем случае кумулятивная интенсивность сигнала КР получится путем усредне-

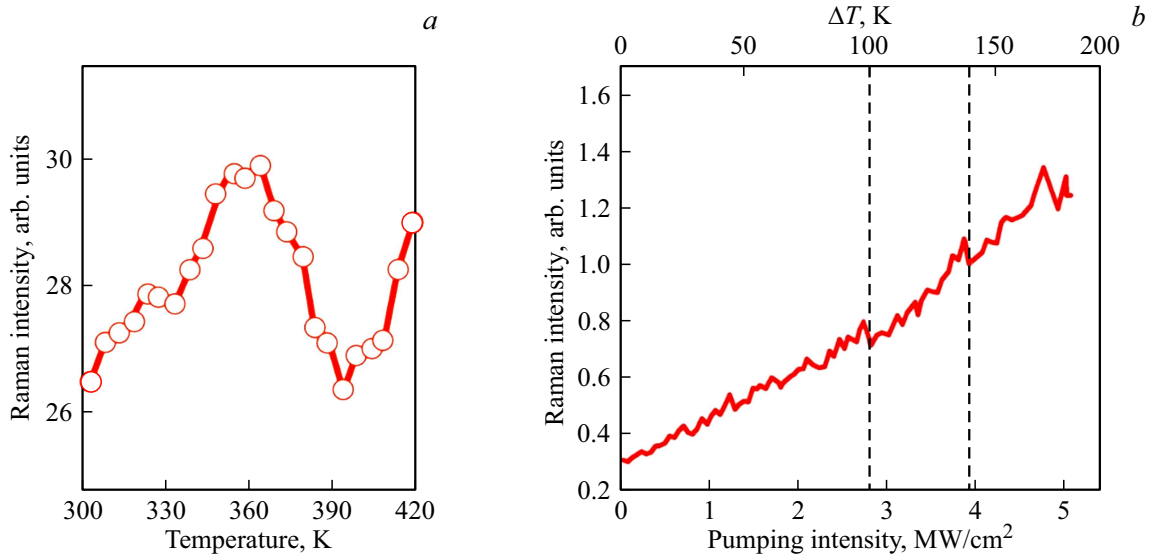


Рис. 2. Температурная зависимость интенсивности комбинационного рассеяния света микрокристалла CsPbBr₃ для ТО-моды 127 cm⁻¹ при нагреве с помощью температурного столика (a) или метаповерхности (b).

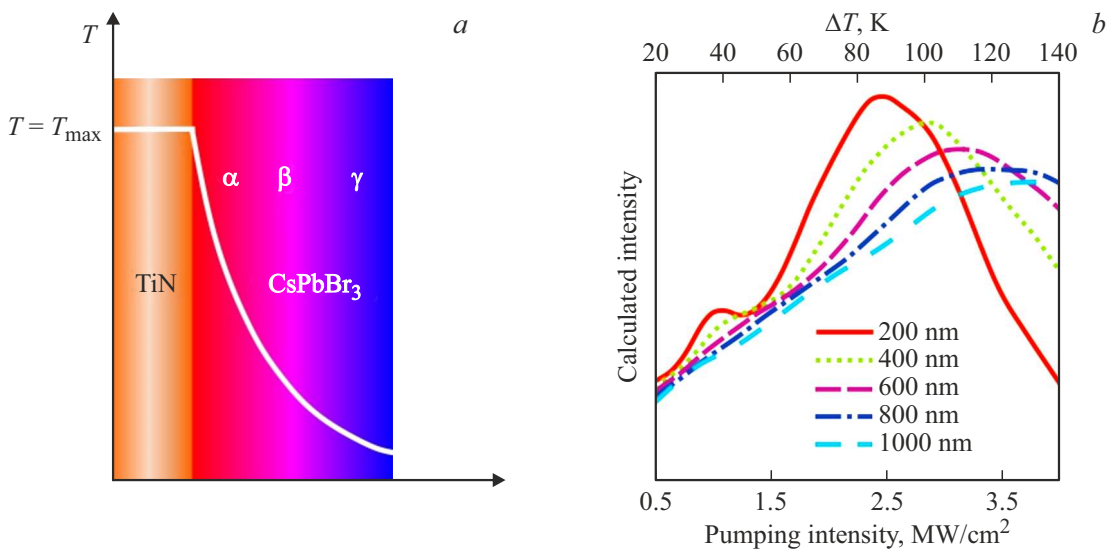


Рис. 3. Схематичная иллюстрация образования многофазной структуры CsPbBr₃ при воздействии сильного градиента температуры (a); результат моделирования кумулятивной интенсивности сигнала КР кристаллов различной толщины (b).

ния (1) по толщине кристалла Δz :

$$\tilde{I}_R = \int_0^{\Delta z} \langle I(z) \rangle dz. \quad (2)$$

На рис. 3, b показаны результаты моделирования зависимости I_R от I_0 для различных толщин кристалла перовскита. Для очень тонких кристаллов (< 200 nm) температурная зависимость интенсивности сигнала комбинационного рассеяния света повторяет поведение кривой, показанной на рис. 2, a). Для кристаллов большей толщины в наблюдаемый сигнал комбинационного рассеяния света могут вносить вклад сразу несколько

кристаллических фаз. В этом случае возникает локальный максимум на фоне монотонно увеличивающегося сигнала КР, что указывает на формирование и рост двухфазной структуры (γ и β) в направлении оси z .

Таким образом, в настоящей работе продемонстрирован способ создания многофазной структуры полупроводников на примере неорганических галогидных перовскитов CsPbBr₃. В работе предложен метод, позволяющий настраивать фазовый состав полупроводников с помощью локального оптического нагрева. Построена физическая модель, объясняющая механизм образования многофазной структуры CsPbBr₃. Подобные многофазные полупроводниковые системы открывают возмож-

ности для создания нового класса оптоэлектронных устройств с улучшенной эффективностью.

Финансирование работы

Э.И. Батталова выражает благодарность программе стратегического академического лидерства Казанского федерального университета „ПРИОРИТЕТ-2030“ за проведение моделирования. С.С. Харинцев выражает благодарность Российскому научному фонду (№ 19-12-00066) за исследование фазовых переходов в CsPbBr_3 с помощью спектроскопии комбинационного рассеяния света.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] S.D. Stranks, G.E. Eperon, G. Grancini, C. Menelaou, M.J.P. Alcocer, T. Leijtens, L.M. Herz, A. Petrozza, H.J. Snaith. *Science*, **342** (6156), 341 (2013). DOI: 10.1126/science.1243982
- [2] M. Ahmadi, T. Wu, B. Hu. *Adv. Mater.*, **29** (41), 1605254 (2017). DOI: 10.1002/adma.201605242
- [3] J. Chen, H. Xiang, J. Wang, R. Wang, Y. Li, Q. Shan, X. Xu, Y. Dong, C. Wei, H. Zeng. *ACS Nano*, **15** (11), 17150 (2021). DOI: 10.1021/acsnano.1c06849
- [4] G. Mannino, I. Deretzis, E. Smecca, A. La Magna, A. Alberti, D. Ceratti, D. Cahen. *J. Phys. Chem. Lett.*, **11** (7), 2490 (2020). DOI: 10.1021/acs.jpcclett.0c00295
- [5] H.M. Ghaithan, Z.A. Alahmed, S.M.H. Qaid, M. Hezam, A.S. Aldwayyan. *ACS Omega*, **5** (13), 7468 (2020). DOI: 10.1021/acsomega.0c00197
- [6] A. Dobrovolsky, A. Merdasa, E.L. Unger, A. Yartsev, I.G. Scheblykin. *Nat. Commun.*, **8**, 34 (2017). DOI: 10.1038/s41467-017-00058-w
- [7] A. Alaei, A. Circelli, Y. Yuan, Y. Yang, S. S. Lee. *Mater. Adv.*, **2** (1), 47 (2021). DOI: 10.1039/d0ma00643b
- [8] S.S. Kharintsev, A.V. Kharitonov, E.A. Chernykh, A.M. Alekseev, N.A. Filippov, S.G. Kazarian. *Nanoscale*, **14** (33), 12117 (2022). DOI: 10.1039/D2NR03015B
- [9] G. Baffou, R. Quidant, F.J.G. de Abajo. *ACS Nano*, **4** (2), 709 (2010). DOI: 10.1021/nn901144d
- [10] W. Lee, H. Li, A.B. Wong, D. Zhang, M. Lai, Yi Yu, Q. Kong, E. Lin, J.J. Urban, J.C. Grossman, P. Yang. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **114** (33), 8693 (2017). DOI: 10.1073/pnas.1711744114
- [11] T.R. Hart, R.L. Aggarwal, B. Lax. *Phys. Rev. B*, **1** (2), 638 (1970). DOI: 10.1103/PhysRevB.1.638
- [12] Z. Zhao, M. Zhong, W. Zhou, Y. Peng, Y. Yin, D. Tang, B. Zou. *J. Phys. Chem. C*, **123** (41), 25349 (2019). DOI: 10.1021/acs.jpcc.9b06643
- [13] A.G. Ambrok, E.V. Kalashnikov, S.A. Kukushkin. *J. Appl. Phys.*, **91** (8), 4961 (2002). DOI: 10.1063/1.1445491