

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования
«Московский физико-технический институт
(национальный исследовательский университет)»
Физтех-школа физики и исследований им. Ландау
Кафедра физики твердого тела

Направление подготовки / специальность: 03.04.01 Прикладные математика и физика
Направленность (профиль) подготовки: Общая и прикладная физика

ИССЛЕДОВАНИЕ ЭКСИТОННЫХ ПОЛЯРИТОНОВ В ПЕРОВСКИТАХ CSPbBr_{0.1}Br_{0.9}

(магистерская диссертация)

Студент:

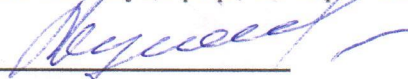
Терешко Сергей Николаевич



(подпись студента)

Научный руководитель:

Кулаковский Владимир Дмитриевич,
д-р физ.-мат. наук, проф., чл.-кор. РАН



(подпись научного руководителя)

Консультант (при наличии):



(подпись консультанта)

Москва 2021

Содержание

Введение	4
1 Литературный обзор	8
1.1 Структура перовскита	8
1.2 Варьируемость состава перовскита	9
1.3 Энергетические уровни вблизи потолка валентной зоны и вблизи дна зоны проводимости	12
1.4 Отражение света от поверхности полупроводника вблизи экситонного резонанса	13
2 Образец и схема эксперимента	16
2.1 Образец	16
2.2 Схема эксперимента	18
3 Результаты	22
3.1 Общий вид сигналов люминесценции и отражения	22
3.1.1 Фотолюминесценция $CsPbBr_3 : Er_{0.1}$ в экситонной области спектра	22
3.1.2 Общий вид спектров отражения в экситонной области	23
3.1.3 Влияние симметрии на исследуемые экситонные спектры	24
3.2 Поляризационные характеристики спектров отражения в экситонной области	25
3.2.1 Спектры отражения от грани ab в нулевом магнитном поле	25
3.2.2 Спектры отражения от грани ac в нулевом магнитном поле	26
3.2.3 Спектры экситон-поляритонного отражения в магнитном поле	29
3.3 Независящие от поляризации интегральные характеристики	31
3.4 Времяразрешённые исследования ФЛ	32
3.5 Поляризационные свойства линии излучения	35
Выводы	37

Введение

Перовскит — минерал $CaTiO_3$, титанат кальция, был открыт в 1839 году Густавом Розе в Уральских горах, и назван им в честь графа Перовского. В настоящий момент перовскитами называют класс веществ с составом ABX_3 , где А и В — катионы, X — анион и схожей с титанатом кальция структурой. Исследования перовскитов ведутся на протяжении многих десятилетий, однако в последнее время перовскиты вызывают особый интерес. Связано это прежде всего с растущим интересом к возобновляемой энергетике, в частности к солнечной энергетике, поскольку перовскиты показали себя перспективным материалом для активной (преобразующей фотоны в носители заряда) части солнечных батарей. Благодаря отличному поглощению фотонов в видимой области и сравнительно хорошим транспортным свойствам в солнечных батареях на основе таких материалов удалось достичь коэффициента преобразования энергии в 23%[1]. Журнал Science признал[2] перовскиты одним из наиболее перспективных направлений исследований в 2013 году, и с тех пор количество научных групп, работающих над этой темой, и опубликованных по этой теме статей растет с каждым годом.

То, насколько хорошо будут работать солнечные батареи, лазеры и диоды на перовскитах напрямую зависит от того, сколько мы понимаем про эти сложные материалы. Для этого необходимо большое количество исследований, и, прежде всего, фундаментальных исследований свойств перовскитов. Экситонные поляритоны являются частицами, объединяющими в себе свойства носителей зарядов и фотонов в материале, поэтому их грамотное исследование сильно продвинуть нас в понимании структуры и свойств перовскитов.

Целью данной работы является исследование экситонных поляритонов в перовските $CsPbEr_{0,1}Br_3$ при помощи имеющихся у нас оптических методов: спектроскопия фотолюминесценции и отражения в низких температурах в магнитных полях до 5 Т, с точностью ~ 130 мкэВ, и времяразрешённая спектроскопия в тех же условиях с разрешением до нескольких пс.

Чтобы достичь эту цель мы поставили перед собой следующие задачи:

1) Собрать установку для оптического изучения образцов в оптическом и магнитном оптическом криостатах, с возможностью исследования отдельных компонент поляризации

2) Провести исследования и установить следующие зависимости: зависимость расщепления циркулярных компонент поляризации от приложенного в геометрии Фарадея внешнего магнитного поля и зависимость интенсивности пика фотолюминесценции от времени

Научная и практическая значимость работы заключается в получении новой информации о допированных лантаноидами метал-галидных перовскитов.

Научную новизну работы составляют следующие результаты, выносимые на защиту:

1. Найдена линия фотолюминесценции в перовските $CsPbEr_{0,1}Br_3$. Основной пик Р расположен на длине волны 534,6 нм (энергия 2,319 эВ) и имеет небольшую ширину (до 1 мэВ в лучших образцах, что лучше, чем в нелегированном $CsPbBr_3$ [3])
2. Получен сигнал отражения вблизи экситонного резонанса. В сигнале видны характерные особенности, связанные с 1s и 2s экситонными переходами. Из формы сигнала удалось определить положение этих резонансов, а также продольно-поперечное расщепление
3. Из поляризационных измерений для отражения было определено расщепление энергий спиновых компонент 1s состояния
4. Проведены времяразрешённые измерения фотолюминесценции в образце $CsPbEr_{0,1}Br_3$. При увеличении задержки относительно времени прихода импульса время распада τ_d увеличивается от ≈ 100 пс спустя небольшое время после прихода импульса, до значения $\tau_d = 7 \pm 2$ нс через ≈ 2 нс после прихода импульса
5. В магнитном поле циркулярные компоненты поляризации сигнала отражения от грани ab испытывают расщепление величиной $\delta E_{Zeeman} \approx 800$ мкэВ, отсюда можно получить оценку на g-фактор экситонов $g_X = 2,8$

Некоторые результаты, представленные в работе были доложены на 63-й Всероссийской научной конференции МФТИ (2020, Долгопрудный) и на третьей школе молодых ученых «Новые материалы и технологии для систем безопасности» (2021, Черноголовка).

Личный вклад. Автор собрал установку при помощи коллег, проделал вместе с коллегами и самостоятельно измерения и обработал полученные данные.

Используемые обозначения

Используемые обозначения

ФЛ — фотолюминесценция

FWHM — Full width, half maximum, ширина на половине высоты

ФА — формамидиновый радикал, $HC(NH_2)_2^+$

МА — радикал метиламмония, $CH_3NH_3^+$

1 Литературный обзор

1.1 Структура перовскита

Как уже говорилось во введении, перовскиты — класс материалов с составом ABX_3 и определенной структурой. Встречаются 4 варианта композиции компонент A , B и X : $A^+B^{2+}X_3^-$ (1 : 2 перовскит), $A^{2+}B^{4+}X_3^{2-}$ (2 : 4 перовскит), $A^+B^{5+}X_3^{2-}$ (1 : 5 перовскит), $A^{3+}B^{3+}X_3^{2-}$ (3 : 3 перовскит). На месте катиона A обычно находится атом щёлочноземельных или редкоземельных металлов, в некоторых случаях на месте катиона A находится щелочной металл, например Cs или даже целая органическая молекула (радикал), например метиламмоний ($CH_3NH_3^+$ или МА) или формамидин ($HC(NH_2)_2^+$ или FA). Катион B — обычно металл переходной группы, например Ti , Nb , Y , Zr , но также встречаются металлы не из переходной группы, например Pb или неметаллы, например Ge или Si . Обычно размер катиона A значительно больше, чем катиона B . Анион X — это обычно кислород или элемент галогеновой группы (F , Cl , Br или I).

В перовскитах анионы X выстраиваются в октаэдр BX_6 , в центре которого находятся катионы B . Эти октаэдры в свою очередь выстраиваются в решетку, где соседние октаэдры имеют общий анион X . Такие решетки имеют кубическую или сниженную относительно нее симметрию (тетрагональную, орторомбическую или ромбоэдрическую). В центре между октаэдрами находятся катионы A , таким образом, можно сказать, что катион A находится в центре кубооктаэдрической полости, образованной атомами аниона (рисунок 2).

От соотношения радиусов атомов содержащихся в перовските компонентов зависит несколько вещей. Так, например, в перовските октаэдры могут быть наклонены и повернуты относительно осей. Их наклон и поворот зависят именно от радиусов атомов. От соотношения радиусов зависит также стабильность перовскита. Существует несколько соотношений, позволяющих предсказать, будет ли вещество с определенной формулой (ABX_3) иметь структуру перовскита. Во-первых, это фактор толерантности (устойчивости) Голдшмидта [4] t , где $t = \frac{r_a + r_x}{\sqrt{2}(r_b + r_x)}$. Этот фактор имеет полуэмпирический характер, но вполне понятный геометрический смысл: атом A должен помещаться в кубооктаэдрическую полость, образованную

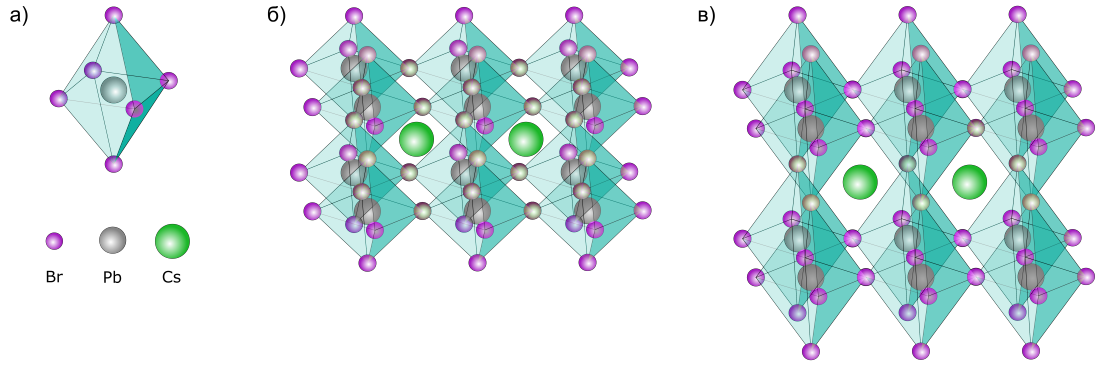


Рис. 1: а) Октаэдр, составленный из атомов Br и Pb . б) Пример решетки, составленной из октаэдров, с кубической симметрией. в) Пример решетки с тетрагональной симметрией

октаэдрами из атомов B и X . Для того, чтобы вещество имело структуру перовскита t должен лежать в диапазоне примерно от 0,7 до 1,0. Если параметр $t > 1$, то обычно образуются структуры с гексагональной симметрией, если $t < 0,7$, то образуются более сложные структуры [5].

Второе условие, влияющее на стабильность перовскитов дает нам так называемый октаэдрический фактор $\mu = r_b/r_x$. От него зависит стабильность октаэдра BX_6 , для стабильности перовскита μ должен лежать в пределах $0,44 \leq \mu \leq 0,9$ [6]. Эти два фактора и определяют стабильность структуры перовскита.

1.2 Варьируемость состава перовскита

Одним из интересных и важных в практических применениях свойств перовскитов является возможность для каждой из его компонент образовывать соединения вида $A_xA'_{1-x}BX_3$, $AB_xB'_{1-x}X_3$ или $ABX_xX'_{3-x}$, то есть быть заменяемыми в одном материале на схожий компонент с сохранением перовскитной структуры. Другими словами, перовскиты обладают способностью иметь т.н. твердые растворы для каждой из своих компонент. Такое варьирование компонент может довольно сильно влиять на электронные и оптические свойства материалов. Так, например, в перовскитах вида $CH_3NH_3Pb(I_{1-x}Br_x)_3$ ширина запрещенной зоны меняется от 1,5 до 2,2 эВ при варьировании x от 0 до 1, соответственно [7].

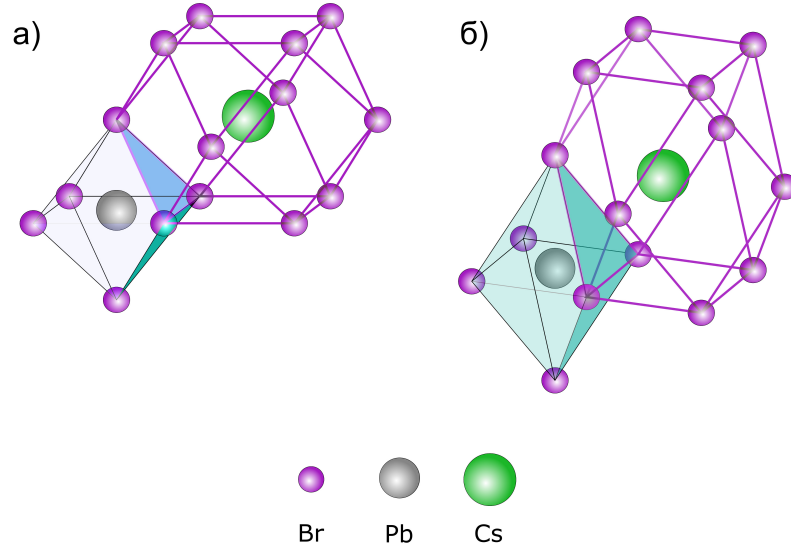


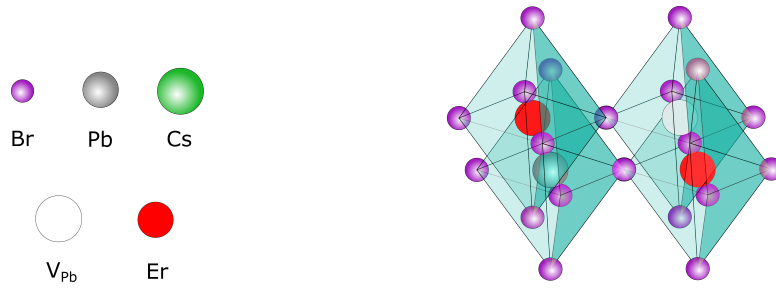
Рис. 2: а) Октаэдр, составленный из атомов Br и Pb и кубооктаэдрическая полость из атомов Br , в центре которой находится атом Cs б) Другой октаэдр, составленный из атомов Br и Pb и искаженная кубооктаэдрическая полость

Как и в случае классических полупроводников, таких как Si или $GaAs$, существует возможность допировать перовскиты различными элементами с целью улучшения тех или иных свойств. Например, допирование марганцем позволяет стабилизировать некоторые перовскиты в необходимых фазах [8], а допирование висмутом позволяет увеличить проводимость $MAPbBr_3$ на 4 порядка [9]. Одним из отличий перовскитов от, например $GaAs$ или $CdSe$, является возможность эффективно допировать их лантанидами. Допирование классических полупроводников лантанидами является довольно сложной проблемой, в основном из-за того, что координационное число в таких материалах обычно равно 4, а лантаниды предпочитают окружение с координационным числом ≥ 6 .

В свою очередь допирование лантанидами интересно прежде всего тем, что $4f - 4f$ переходы в атомах этой группы могут образовывать мелкие примесные уровни во многих полупроводниках. Такие переходы обычно имеют меньшую спектральную ширину, чем межзонный или экситонный переход, что делает их довольно привлекательными для использования, например, в лазерах. Однако в классических полупроводниках возникает довольно много проблем с тем, чтобы правильно встроить эти атомы в ре-

шетку. Существует возможность добавлять лантаниды в несколько менее привычные полупроводники, например $Y_3Al_5O_{12}$ или $NaYF_4$. У них координационное число равно 8-9, и атомы лантаноидов успешно встраиваются в кристаллическую решетку, однако существуют иные проблемы для использования таких полупроводников допированных лантанидами. Прежде всего, это относительно слабое поглощение фотонов в видимой области и плохой транспорт носителей заряда. Все это ограничивает использование их в фотовольтаике или лазерной технике, однако у таких материалов есть свои сферы применения. Наконец, в метал-галидных перовскитах выполняются все условия: координационное число для атома на месте B -катиона равно шести, поглощение в оптической области сопоставимо и даже больше, чем в $GaAs$, транспорт носителей вполне удовлетворителен.

Однако, при допировании метал-галидных полупроводников лантаноидами неизбежно возникает вопрос, как именно атомы встраиваются в кристаллическую решетку. Дело в том, что поскольку перовскит состоит из трех компонентов, то лантаноид может находиться на месте каждого из них, а может образовывать и более сложные структуры. Более того, катионы A^+ и B^{2+} — одно- и двухвалентные соответственно, а атомы лантаноидов Ln^{3+} — трёхвалентные, что дает дополнительные проблемы при определении структуры допирования. В работе [10] авторы исследуют данную проблему и приходят к следующему выводу: атомы лантаноидов (в работе исследуется включение иттербия в решетку перовскита) встраиваются на место атомов B , при этом, т.к. допанты трехвалентны, а катионы двухвалентны, то два лантаноида заменяют 2 атома свинца, а на месте третьего оказывается вакансия V_{Pb} , как на рисунке 3. Важно также, что относительное расположение допантов и вакансий не является произвольным, энергетически выгодным оказывается положение изображенное на рисунке. По причине того, что атомы свинца заменяются не один к одному, и мы не знаем точное количество прореагировавших веществ, то запись $CsPbEr_{0.1}Br_3$ следует понимать как "материал $CsPbBr_3$ допированный Er на место свинца, и атомная доля эрбия составляет около 10%". Помимо этого обозначения будет использоваться более точное, но содержащее меньше информации о структуре обозначение $CsPbBr_3 : Er_{0.1}$.



Два иона Er^{3+} заменяют три иона Pb^{2+} , при этом остается вакансия на месте атома свинца

Рис. 3: Принципиальное расположение двух атомов лантаноида и вакансий в $\text{CsPbEr}_{0,1}\text{Br}_3$

1.3 Энергетические уровни вблизи потолка валентной зоны и вблизи дна зоны проводимости

Многие оптические свойства в полупроводниках, такие как межзонное поглощение, ФЛ и отражение вблизи края запрещенной зоны обуславливаются структурой электронных уровней вблизи потолка валентной зоны и вблизи дна зоны проводимости. Исследованию этого вопроса в чистом CsPbBr_3 посвящён ряд статей. Согласно этим исследованиям CsPbBr_3 является прямым полупроводником с прямым переходом в Γ -точке [11] с шириной щели 2.25 эВ [12]. В метал-галидных полупроводниках валентная зона образуется, в основном, атомами галогенов, а зона проводимости уровнями бр-электронов свинца, в то время как атомы катиона A обычно влияют на электронные состояния и ширину щели косвенно, через наклон и вращение октаэдров BX_6 [13] и через образование слоистых перовскитов [14]. Таким образом получается, что у электронов в валентной зоне спин равен $1/2$, а в зоне проводимости — $3/2$.

В низжайшем состоянии по энергии и волновые функции дырки в валентной зоне, и электрона в зоне проводимости имеют спин $\pm \frac{1}{2}$, что в сумме даёт 4 варианта для возможного экситона. Экситон, у которого $(J = 0, m_J = 0)$, как известно не взаимодействует со светом, а оставшиеся экситоны $[(1,1), (1,0) \text{ и } (1,-1)]$ взаимодействуют. Волновые функции таких экситонов образованы как композиция волновых функций дырок, которые происходят от s-состояний брома, и, следовательно, являются изотропными, и волновых функций электронов в зоне проводимости. Волновые функции электронов в зоне проводимости происходят от бр-электронов свинца,

а значит имеют неизотропные волновые функции. Из-за этого и из-за сниженной относительно кубической симметрии кристалла возникает расщепление по энергии для различных линейных поляризаций.

1.4 Отражение света от поверхности полупроводника вблизи экситонного резонанса

Попробуем вывести формулу, описывающую отражение света с длиной волны вблизи экситонного резонанса. Пусть в кристалле распространяется плоская волна $\mathbf{E}(\mathbf{r}, t) = \mathbf{E}_0 \cdot \exp(i(\mathbf{k}\mathbf{r} - \omega t))$. В простом случае, т.е. в отсутствие пространственной и временной дисперсии волна поляризации $\mathbf{P}(\mathbf{r}, t)$ в произвольной точке кристалла $\mathbf{r}$ в произвольный момент времени t зависит только от величины поля $\mathbf{E}(\mathbf{r}, t)$: $\mathbf{P}(\mathbf{r}, t) = \alpha \mathbf{E}(\mathbf{r}, t)$, где α — коэффициент связи между поляризацией и полем, в данном случае не зависящий от $\mathbf{r}$ и t . Пусть пространственная дисперсия всё ещё отсутствует, но частота ω внешнего поля будет достаточно большой (но она должна удовлетворять условию $[\frac{\omega}{c} \ll a]$, для того, чтобы не учитывать влияние векторов обратной решётки). В таком случае поляризация в кристалле не будет «успевать» за изменениями поля. Тогда поляризация в момент времени t будет зависеть от значения поля в предыдущие моменты времени:

$$\mathbf{P}(t) = \int_{-\infty}^t \alpha'(t - t') \mathbf{E}(t') dt' = \int_{-\infty}^{\infty} \alpha(t - t') \mathbf{E}(t') dt' \quad (1)$$

где $\alpha(\tau) = \alpha'(\tau) \cdot \Theta(t - \tau)$ уже начинает зависеть от времени. После преобразования Фурье мы получаем простую формулу для связи величин зависящих уже от ω

$$\mathbf{P}(\omega) = \alpha(\omega) \mathbf{E}(\omega) \quad (2)$$

Для $\alpha(\omega)$ в нашем простом случае можно воспользоваться результатом, который присутствует во многих классических учебниках:

$$\alpha(\omega) = \frac{\chi}{\omega_0^2 - \omega^2} \quad (3)$$

где χ — постоянная, ω_0 — частота экситона. Перейдём теперь к рассмотрению более сложного случая: наличия пространственной дисперсии

и затухания. Следуя Хопфилду и Томасу [15] запишем:

$$\mathbf{P}_k(\omega) = \boldsymbol{\alpha}(\mathbf{k}, \omega) \mathbf{E}_k(\omega) \quad (4)$$

$\boldsymbol{\alpha}(\mathbf{k}, \omega)$ — поляризационный тензор второго ранга, зависящий от $\mathbf{k}$ и от ω . Вследствие того, что он должен удовлетворять соотношениям Крамерса-Кронига, его можно записать в следующем виде:

$$\boldsymbol{\alpha}(\mathbf{k}, \omega) = \sum_j \frac{\alpha_j(\mathbf{k}) \omega_j^2(\mathbf{k})}{\omega_j^2(\mathbf{k}) - \omega^2 - i\omega\Gamma_j(\mathbf{k})} \quad (5)$$

Совместное решение уравнений 4 и 5 в общем виде является довольно затруднительной задачей. Для упрощения этой задачи Хопфилдом и Томасом было сделано несколько предположений, которые вполне применимы и в нашем случае. Во-первых, поскольку рассматривается случай отражения вблизи изолированного по энергии резонанса, то зависимостью всех остальных компонентов от частоты можно пренебречь и заменить их не зависящей от частоты и волнового вектора константой ϵ . Во-вторых, можно пренебречь зависимостью Γ от $\mathbf{k}$. В третьих, следует выбрать в качестве направления волнового вектора одно из кристаллографических направлений. И, наконец, в-четвёртых, разложить оставшиеся зависящие от $\mathbf{k}$ величины $\alpha_j(\mathbf{k})$ и $\omega_j(\mathbf{k})$ до второго порядка по $\mathbf{k}$, с учётом того, что в силу соображений симметрии члены разложения в первом порядке по $\mathbf{k}$ должны обращаться в ноль. Применив все эти условия к формуле 5, получим из уравнения 4:

$$P_k(\omega) = \left[\frac{\epsilon_0 - 1}{4\pi} + \frac{(\alpha_0 + \alpha_2 k^2) \omega_0^2}{\omega_0^2 + Bk^2 - \omega^2 - i\omega\Gamma} \right] E_k(\omega) \quad (6)$$

Из уравнений Максвелла можно получить второе уравнение, связывающее $P_k(\omega)$ и $E_k(\omega)$:

$$k^2 \mathbf{E}_k - \mathbf{k}(\mathbf{E}_k \cdot \mathbf{k}) = \frac{\omega^2}{c^2} \mathbf{D}_k = \frac{\omega^2}{c^2} (\mathbf{E}_k - 4\pi \mathbf{P}_k) \quad (7)$$

Уравнение 6 имеет несколько решений. Нас интересуют поперечные, то есть те, у которых $\mathbf{E}_k \perp \mathbf{k}$. Сопоставив 6 и 7, мы получаем:

$$\frac{c^2 k^2}{\omega^2} = n^2 = \epsilon_0 + \frac{(4\pi\alpha_0 + \alpha_2 k^2)\omega_0^2}{\omega_0^2 + Bk^2 - \omega^2 - i\omega\Gamma} \quad (8)$$

Если в этом уравнении пренебречь затуханием Γ и положить коэффициенты α_2 и B равными нулю, то мы получим «почти» уравнение 3. В этом случае уравнение линейно по n^2 , и мы получаем два решения, которые распространяются в две разные стороны. Это случай классического распространения света, без учёта пространственной дисперсии. При ненулевой постоянной α_2 уравнение остаётся линейным по n^2 , но спектр его меняется. А вот при $B \neq 0$, $\alpha_2 = 0$ уравнение получается квадратичным по k^2 , а значит квадратичным и по n^2 , значит у него есть два решения, соответствующие двум волнам с разными k , распространяющиеся в одну сторону.

Коэффициент отражения определяется формулой:

$$R = \left| \frac{1 - n^*}{1 + n^*} \right|^2 \quad (9)$$

где в простейшем случае $n^* = \frac{\epsilon_0 + n_1 n_2}{n_1 + n_2}$, n_1 и n_2 — решения уравнения 8, бегущие вправо. Такая зависимость $R(\omega)$ имеет особенности в районе резонансной частоты, пример моделирующей кривой можно найти в статье [15].

2 Образец и схема эксперимента

2.1 Образец

Исследованные образцы представляют собой вытянутые в одном направлении кристаллы оранжевого цвета, размерами $\lesssim 3$ мм в большем направлении и $\lesssim 1.5$ мм в других. После длительного соприкосновения друг с другом некоторые образцы слипались.

В наших кристаллах около 10% свинца было заменено эрбием. В классических полупроводниках допирование производится в размере до десятых и сотых долей процента от количества атомов исходного материала (1 атом примеси на 1000 или 10000 атомов полупроводника соответственно), в случае большего допирования положительные эффекты, возникающие вследствие допирования нивелируются изменением свойств исходного полупроводника. В перовскитах же, помимо образования твердых растворов вида, например, $ABX_xX'_{3-x}$ из схожих по свойствам атомов, возможно внедрение довольно большого (до 10-15%) количества гетерогенных и гетеровалентных атомов.

Из литературы известно[12], что кристаллы чистого $CsPbBr_3$ при низких температурах имеют орторомбическую симметрию, и переход к тетрагональной и кубической симметриям происходит при температуре выше комнатной. Рентгеноструктурный анализ образцов, проведенный при 120 К подтвердил, что они принадлежат к кристаллографической группе $Pnma$, и, следовательно, имеют орторомбическую симметрию, с параметрами решетки $a = 8.296$ Å, $b = 8.103$ Å, $c = 11.721$ Å. Это соответствует так называемому кратному увеличению решетки (относительно кубической) $2 \times 2 \times 2\sqrt{2}$. Поскольку ионы эрбия имеют меньший радиус, чем ионы свинца $r_{Er^{3+}} = 88$ пм $r_{Pb^{2+}} = 120$ пм, то решетка испытывает небольшое сжатие [16].

В силу близости параметров a и b в некоторых образцах может наблюдаться двойникование, когда вдоль одной оси идут сначала атомы на расстоянии a друг от друга, а затем в том же направлении атомы начинают располагаться на меньшем расстоянии b (в перпендикулярных направлениях они в это же время расположены на расстоянии b и a соответственно). Вследствие этого образцы могут интегрально демонстрировать более высо-

кую (тетрагональную) симметрию, которая локально нарушается. Пример двойникования изображен на рисунке 4. Вдоль горизонтальной оси атомы идут сначала на меньшем расстоянии (в нашем случае b), перпендикулярно им атомы располагаются на расстоянии a . После перехода, вдоль горизонтальной оси атомы начинают располагаться на расстоянии b , а вдоль вертикальной на расстоянии a .

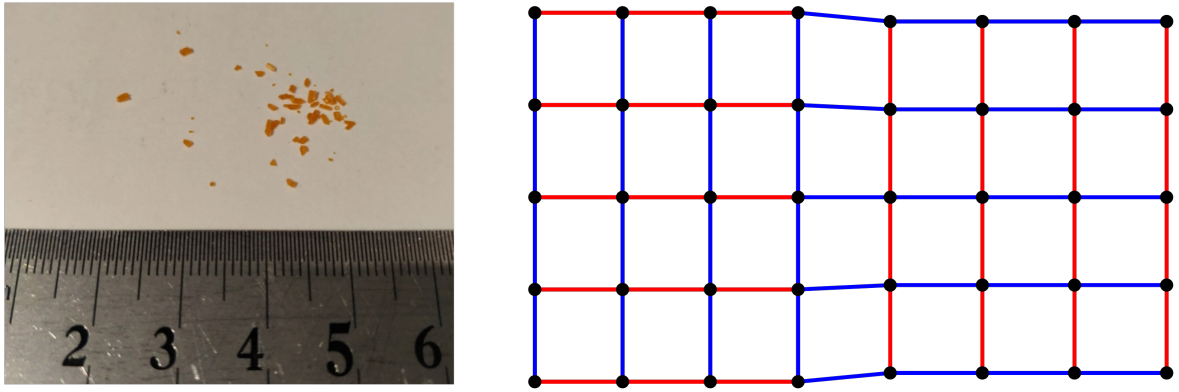


Рис. 4: Слева: фотография образцов, для масштаба на снимке линейка с ценой деления 0,5 мм Справа: пример двойникования. Двумя цветами обозначены 2 немного отличающиеся постоянные решетки, черными точками обозначены произвольные атомы

Под микроскопом удалось увидеть огранку таких образцов: в сечении, перпендикулярном длинной оси они представляли собой восьмиугольник, с углами 135 градусов и сторонами разной длины, при этом обычно существовала пара противоположащих сторон с существенно большей длиной (эти стороны соответствовали большим граням, удобным для исследования отражения). Пример сечения изображён на рисунке 5. Рентгеноструктурный анализ показал, что у таких образцов ось c направлена вдоль длинной оси. На двух концах относительно длинной оси были грани, неперпендикулярные ей. Поэтому для исследования отражения и ФЛ с грани ab мы дополнительно скалывали образцы, так, чтобы увидеть нужную грань.

Несмотря на то, что мы фокусируем параллельный пучок относительно большого радиуса (до 1,5 см) при помощи объективов с не столь большим фокусным расстоянием ($\lesssim 12$ см), и строго говоря, это уже не будет нормальное падение (максимальный падающий угол до $\sim 7^\circ$ в случае оптического магнитного криостата и до $\sim 20^\circ$ в случае простого оптического

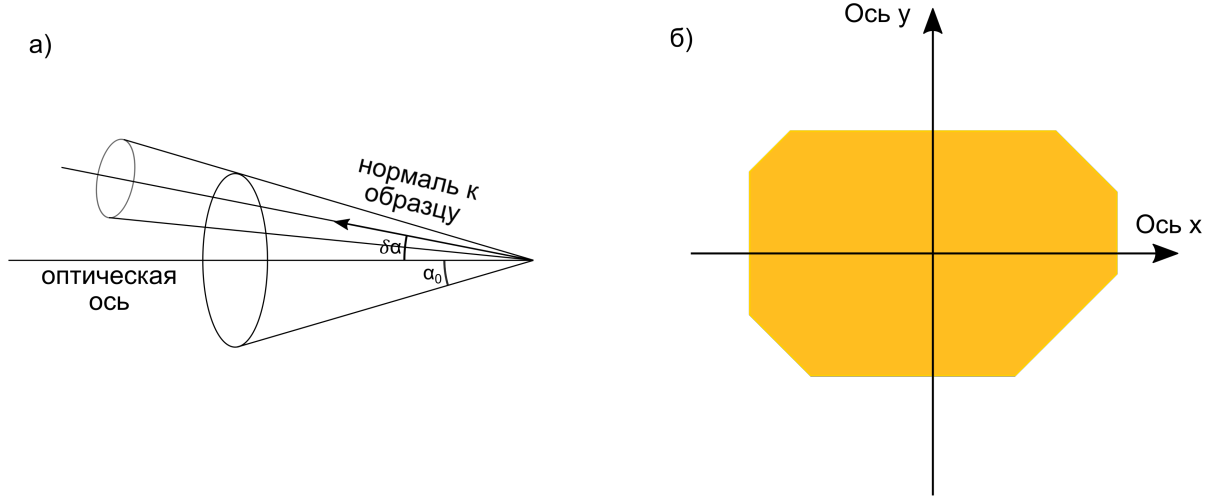


Рис. 5: а) Апертура оптической системы: конус падающих на образец лучей и конус лучей, которые, отразившись, попадут в линзу. б) Срез образца перпендикулярно оси z

го криостата), мы все еще можем рассматривать это как нормальное падение. Дело в том, что, как указано в статье [15] мы можем рассматривать падение под такими углами как малоугловое, с небольшими численными поправками, т.е. без возникновения серьезных новых эффектов.

Для того, чтобы отраженный луч сначала попал на образец, а потом, отразившись от него попал обратно на линзу, необходимо закрепление образца нормально относительно луча с хорошей точностью. Из рисунка 5, мы можем оценить, что при $\alpha_0 \lesssim 7 - 8^\circ$ мы должны закрепить образец с точностью $\delta\alpha \lesssim 1 - 2^\circ$.

2.2 Схема эксперимента

Общая схема эксперимента представлена на рисунке 6.

Для изучения экситонных поляритонов в нашем материале образцы помещались в простой оптический или магнитный оптический криостат. Там они находились при температуре ~ 2 К в окружении сверхтекучего постоянно откачиваемого гелия. Измерения проводились в геометрии отражения в магнитных полях до 5.5 Т, поле прикладывалось в геометрии Фарадея.

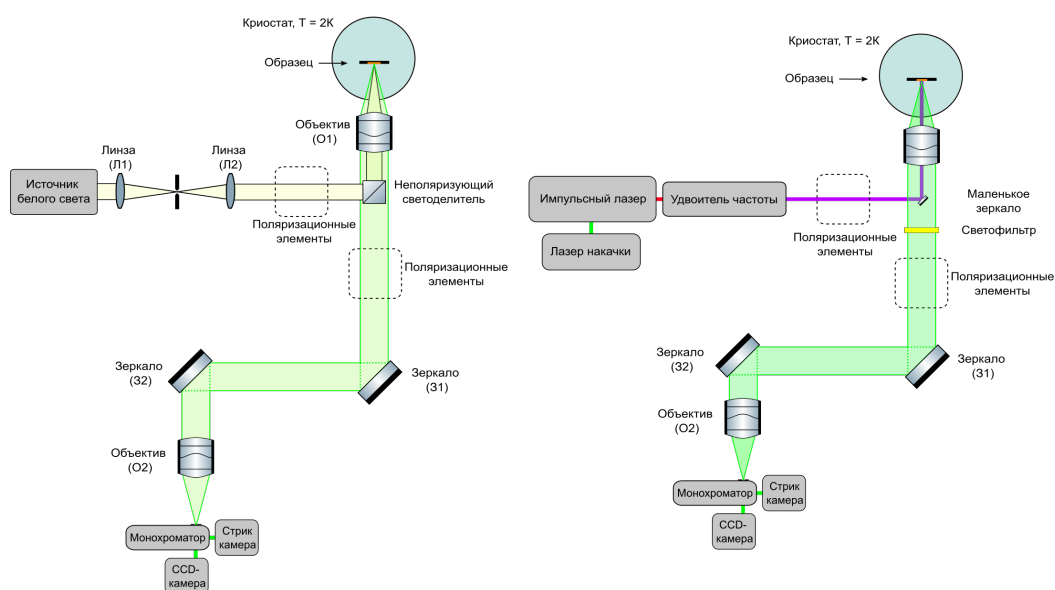


Рис. 6: Общая схема установки

Для исследования люминесценции использовался пикосекундный перестраиваемый титан-сапфировый лазер Tsunami фирмы Spectra Physics, который накачивался зеленым лазером MilleniaPrime той же фирмы. Импульсный лазер выдавал импульсы на длине волны ~ 850 нм, которые впоследствии попадали в удвоитель частоты. Квант энергии на длине волны 425 нм имеет энергию $E_{ph} = \frac{hc}{\lambda} = 2.9$ эВ, что больше, чем $E_g(CsPbEr_{0.1}Br_3) \approx 2.3$ эВ. На главную оптическую ось луч лазера направляется при помощи небольшого (размером $\approx 4-5$ мм) зеркала. Далее луч фокусируется объективом (O1) на образце в пятно размером несколько десятков микрон. Сигнал собирается тем же объективом, после чего фиолетовый свет отсекается при помощи светофильтра, и двумя зеркалами передается на другой объектив (O2), который фокусирует сигнал на щель монохроматора.

Для исследования отражения использовался обычный белый светодиод со спектром представленным на рисунке 7. Свет от светодиода фокусировался на промежуточную щель, после которой стояла линзы (Л2) так, что щель находилась в фокусе этой линзы. Сформированный параллельный пучок при помощи объектива (O1), стоящего перед образцом, превращался в пятно белого света контролируемого размера. На оптическую ось параллельный пучок заводился при помощи светоделительного куба, по-

ставленного слегка не под прямым углом так, чтобы отраженный от него самого свет уходил в сторону от оси. Полезный сигнал собирался при помощи объектива (O1), двумя зеркалами передавался на другой объектив (O2), который фокусировал его на щель монохроматора.

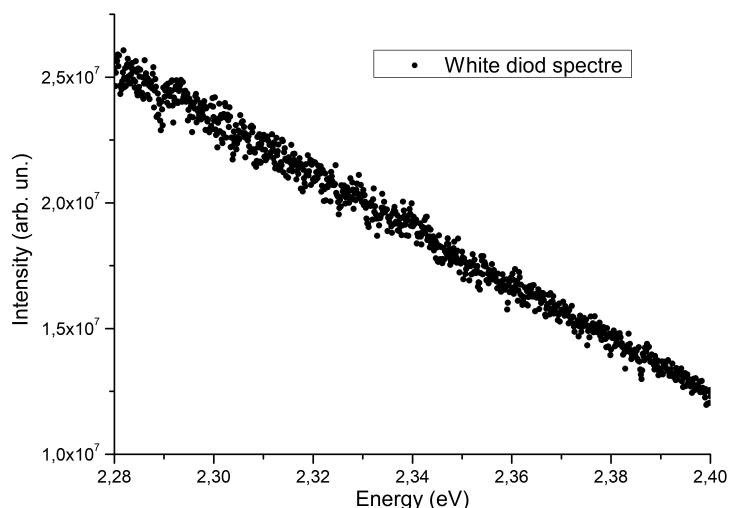


Рис. 7: Спектр источника белого света

В измерениях спектров отражения небольшое зеркальце снималось, а при проведении измерений люминесценции снимался куб. Для измерений поляризованного света в параллельный пучок после светоделительного куба и после маленького зеркальца, но до двух зеркал ставились поляризационные элементы. Для исследований поляризации использовались линейный поляризатор, и пластинки $\lambda/2$ и $\lambda/4$, работающие на длинах волн 500-900 нм. Линейный поляризатор, как ясно из названия, выделял линейную поляризацию, пластинка $\lambda/4$, поставленная перед линейным поляризатором, превращала циркулярную поляризацию в линейную, а пластинка $\lambda/2$ использовалась после линейного поляризатора, для поворота линейной поляризации. Это было сделано, поскольку зеркала и решетка монохроматора отражают различные поляризации с разной интенсивностью. Дополнительно в возбуждающем пучке белого света могла быть поставлена призма Глана — одна или с пластиной $\lambda/4$, — чтобы получить падающий пучок нужной линейной или циркулярной поляризации. Аналогично, в пучок лазера накачки ставилась призма Глана или пластина $\lambda/2$. Также поляризационные элементы ставились в пучки на возбуждение

для измерений в кросс-поляризации. Аналогичные принципы получения поляризованных спектров использовались и при измерении ФЛ.

Для измерений спектра использовался монохроматор Acton с решеткой 1200 штрихов на мм, сопряженный с CCD-камерой. Такая схема позволяла получить разрешение по энергии около 130 мкэВ при монохроматоре, настроенном на длину волны 525 нм. Для времяразрешённых измерений использовалась стрик-камера совместно с другой CCD-камерой. Стрик-камера сопрягалась с импульсным лазером при помощи «быстрого» фотодиода. Временное разрешение в наших экспериментах достигало нескольких пс, что вполне достаточно для исследований ФЛ в данном материале. Из полученных спектров ФЛ просто вычитался фон, а для того чтобы получить непосредственно величину отражения из сигнала отражения, полученный спектр после вычитания фона делился на спектр источника белого света в нужной поляризации.

3 Результаты

3.1 Общий вид сигналов люминесценции и отражения

3.1.1 Фотолюминесценция $CsPbBr_3 : Er_{0.1}$ в экситонной области спектра

Нелегированный эрбием макроскопический образец $CsPbBr_3$ демонстрировал при 10К люминесценцию на длине волны 534,9 нм (2,318 эВ)[3]. Легирование лантанидами слабо меняет состояния вблизи дна зоны проводимости и потолка валентной зоны [10], поэтому можно было ожидать, что ширина запрещённой зоны при легировании Er изменится мало. Действительно, край поглощения света в тонких образцах $CsPbBr_3 : Er_{0.1}$ находился в районе 535 нм. При накачке фиолетовым лазером (длина волны 425 нм) образец излучал видимый глазом зелёный свет. Полученный спектр ФЛ при умеренной накачке приведён на рисунке 8.

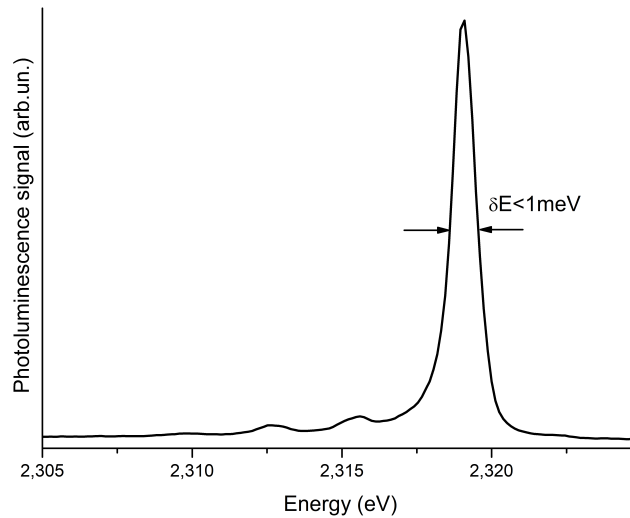


Рис. 8: Фотолюминесценция $CsPbBr_3 : Er_{0.1}$ в экситонной области спектра

В спектре доминирует довольно узкий пик излучения P с полной шириной на полувысоте (FWHM) порядка 1,5 - 1,7 мэВ «в среднем», и до 1,0 мэВ в лучших образцах на длине волны 534,6 нм. Спектральное положение пика ФЛ вплоть до довольно больших плотностей возбуждения не зависит от мощности накачивающего лазера, однако слегка (в пределах $1 \text{ \AA}$ (0,4 мэВ)) зависит от положения пятна возбуждения на образце. Аналогичный

пик в $CsPbBr_3$ авторы работы [17], связывают с излучением связанных экситонов, также существует возможность того, что эта линия связана с $4f - 4f$ переходом в атомах эрбия. В полученных нами спектрах мы не нашли линий с энергиями $\geq 2,319$ мэВ. В красной области спектра имеется ряд слабых дополнительных пиков, часть из них можно увидеть на рисунке 8, однако их исследований не проводилось. Для выяснения природы этой линии мы обратились к исследованию экситонных состояний, ярко проявляющихся в спектрах отражения.

3.1.2 Общий вид спектров отражения в экситонной области

Вдали от резонансов в оптической области спектра коэффициент отражения R по нормали слабо зависит от частоты падающего света. Однако вблизи резонансов зависимость $R(\omega)$ имеет особенности, из анализа которых можно определить энергию экситонного резонанса E_X и его ширину Γ , а также высокочастотную диэлектрическую проницаемость ϵ_∞ . Пример полученного нами спектра отражения от $CsPbEr_{0.1}Br_3$ изображен на 9.

Наблюдаемая в спектре отражения S -образная зависимость с максимумом при энергии кванта света $\sim 2,325$ эВ и минимумом при $\sim 2,330$ эВ характерна для отражения от полупроводников в экситонной области [18]. Энергия поперечного экситона E_t^x примерно совпадает с положением максимума такой кривой, а энергия продольного экситона E_l^x находится близко от точки перегиба, лежащей между минимумом и максимумом. Таким образом, мы получаем оценку продольно-поперечного расщепления $\hbar\omega_{LT} \approx 5 - 6$ мэВ, что хорошо соотносится с известными результатами для $CsPbBr_3$ [3].

На рисунке 9 также видно, что на S -образную кривую экситонного отражения накладывается относительно узкий пик с максимумом на энергии кванта 2.32 эВ. Его положение точно совпадает с пиком люминесценции P , записанном при межзонном фотовозбуждении. Появление люминесцентного пика в спектре отражения связано с наличием у нашего источника белого света ненулевой спектральной плотности в области энергий $\geq 2,32$ эВ, приводящей к фотовозбуждению экситонов и свободных электронов и дырок.

На рисунке 9 имеется также область со слабо выраженной s -образной

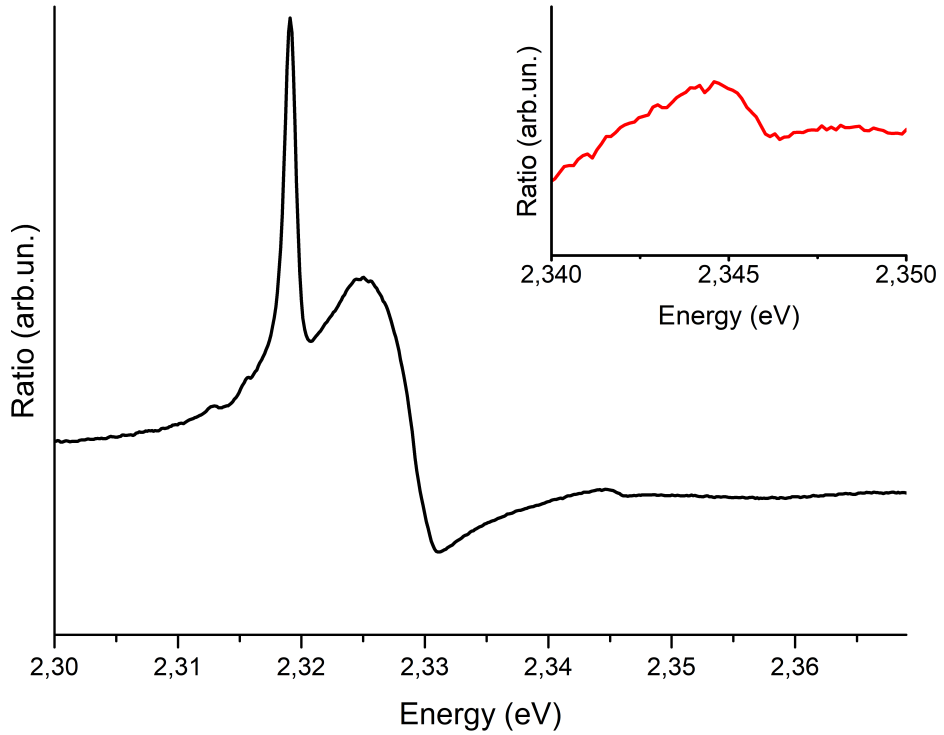


Рис. 9: На основном графике: отражение от грани *ab* образца. Пик в области 2,32 эВ соответствует линии люминесценции. На вставке: *s*-образная кривая в районе 2,345 эВ, по нашим представлениям соответствует второму экситонному уровню энергии

зависимостью $R(\omega)$ около 2,345 эВ, она изображена с увеличением на вставке на 9. Вслед за авторами работы [17] мы считаем, что она соответствует 2*s*-переходу для экситона. Максимум основной *s*-образной кривой расположен на энергии 2,325 эВ, максимум дополнительной кривой — на 2,345 эВ. Из этого, воспользовавшись простой водородоподобной моделью можно оценить энергию связи экситона в $CsPbEr_{0.1}Br_3$: $E_b = -(E_{1s} - E_{2s}) * 4/3 \approx 27$ мэВ, что несколько меньше, чем та же величина, полученные прежде в работах [19][20]. Возможно, такое расхождение объясняется наличием в наших образцах довольно большого количества эрбия.

3.1.3 Влияние симметрии на исследуемые экситонные спектры

В кубическом кристалле, в силу его высокой симметрии, ни одно из направлений вдоль главных осей не может быть выделенным, поэтому в таких кристаллах исходя из симметрии поляризованные спектры отражения

от разных граней совпадают. При низких температурах кристаллы чистого $CsPbBr_3$ имеют не кубическую, а более низкую орторомбическую симметрию. Рентгеноструктурный анализ наших образцов $CsPbEr_{0.1}Br_3$ также показал, что они имеют орторомбическую симметрию с близкими параметрами решетки a и b . Таким образом, из симметрии решетки нашего кристалла следует ожидать, что электрон-дырочное обменное взаимодействие в экситоне приведет к дополнительному расщеплению экситонных состояний и различию спектров отражения, записанных в разных линейных поляризациях.

3.2 Поляризационные характеристики спектров отражения в экситонной области

3.2.1 Спектры отражения от грани ab в нулевом магнитном поле

Спектры отражения, записанные от граней ab и ac в разных линейных и циркулярных поляризациях, приведены на рис. 10–15. На рисунке 10 видно, что спектры отражения от плоскости ab , записанные в линейных поляризациях π_x и π_y (вектор поляризации направлен вдоль ребер a и b , соответственно), практически совпадают: расщепление не превышает 100–150 мкэВ, что лежит в пределах погрешности измерений в эксперименте. Этот результат согласуется с очень малой разницей параметров решетки a и b . (8,1 и 8,3 Å, соответственно, отличие в 2,5%).

Спектры отражения на рисунке 10 были записаны при облучении образца неполяризованным светом. Для проверки отсутствия деполяризационных эффектов в спектрах отражения в экситонной области были записаны поляризованные спектры отражения с использованием поляризованного падающего белого света. На рисунке 11. представлены спектры отражения, записанные в линейных π_x и π_y поляризациях при освещении образца π_x поляризованным светом.

Форма спектра отражения в той же поляризации, что и падающего света, практически совпадает с измеренной при неполяризованном падающем свете. В свою очередь, в спектре, записанном в кросс-поляризации, также приведенном на рисунке 11, сигнал отражения в экситонной области практически отсутствует, за исключением узкого слабого пика вблизи

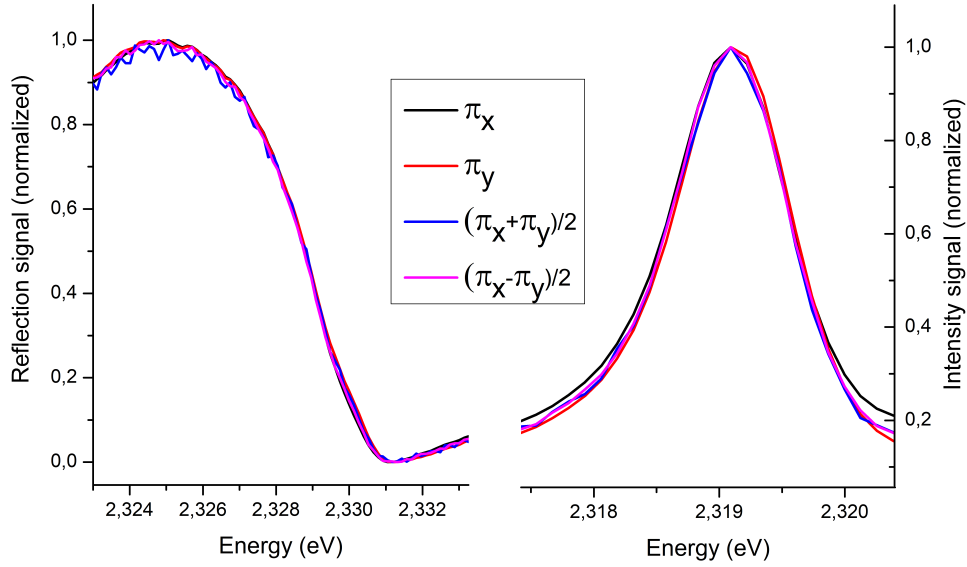


Рис. 10: Слева: отражение от грани ab образца, снятое в двух парах перпендикулярных линейных поляризаций, одна пара совпадает с осями и еще одна расположена под 45 градусов к ним. Справа: сигнал люминесценции, полученный из сигналов отражения от грани ab образца, в тех же поляризациях. Видно отсутствие значительного расщепления

области минимума отражения в основной поляризации. В тоже время на рисунке 11а видно, что интенсивный люминесцентный пик на энергии 2,319 эВ и его низкоэнергетические сателлиты в спектре, записанном в кросс поляризации сохраняются.

Результаты измерения спектров отражения при использовании циркулярно поляризованного падающего света приведены на рисунке 11b. На рисунке видно, что и в этом случае сигнал отражения в ортогональной поляризации сильно подавлен, при этом люминесцентный пик сохраняется. Таким образом, мы приходим к выводу, что деполяризационные эффекты в спектрах отражения крайне малы, в то время как время спиновой релаксации фотовозбуждаемых экситонов и электронно-дырочных пар малы по сравнению с временем жизни экситонных состояний.

3.2.2 Спектры отражения от грани ac в нулевом магнитном поле

Поляризованные спектры отражения от грани ac образца приведены на рисунке 12.

На этом рисунке видно, что линейные компоненты в спектре отра-

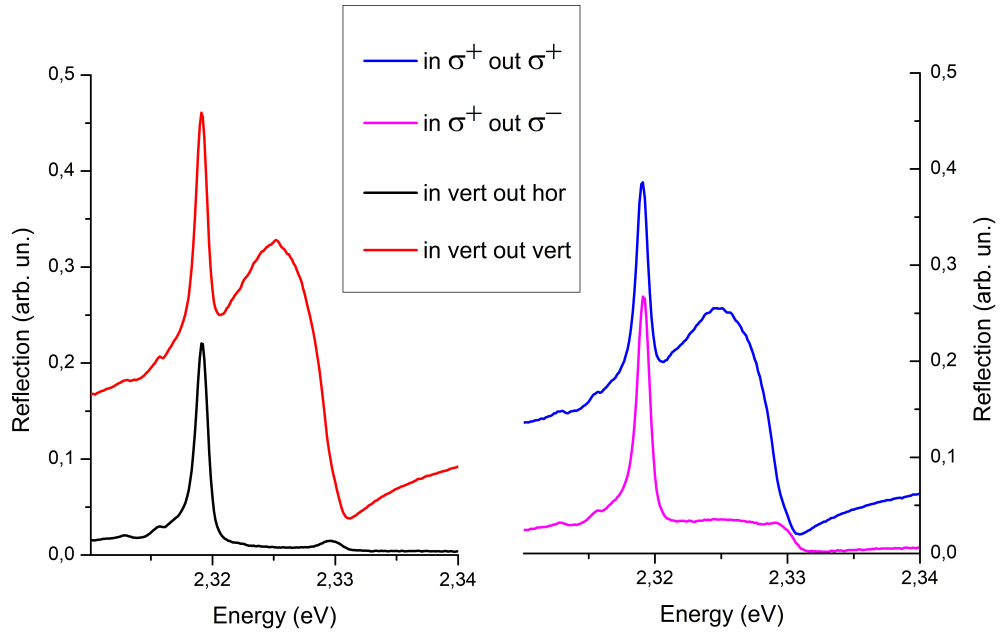


Рис. 11: Измерения в кросс-поляризациях. Слева: падающий свет поляризован вертикально, снимаются вертикальная и горизонтальная линейные компоненты поляризации. Справа: падающий свет поляризован циркулярно, снимаются две различных циркулярных компоненты поляризации

жения от этой плоскости, в отличие от отражения от плоскости ab , расщеплены довольно сильно, в среднем расщепление составляет 850 мкэВ (что довольно много, с учётом того, что в классических полупроводниках, таких как $GaAs$, $InAs$ или InP , расщепление составляет порядка нескольких десятков мкэВ [21] [22] [23]). Такое расщепления обусловлено обменным спин-орбитальным расщеплением экситонного состояния со спином $S=1$ на состояния с $s_z = \pm 1$ и 0 вследствие пониженной симметрии кристалла.

Далее, на рисунке 12 видно, что ортогонально поляризованные компоненты имеют разную форму. S -образная линия, соответствующая вертикальной оси π_z имеет форму, сходную со спектрами записанными с поляризацией π_x и π_y , при отражении от грани ab . В то же время, s -образная кривая, записанная от грани ac в π_x поляризации, имеет перегиб и «ступеньку» в области резкого спуска, которых нет в других поляризациях. Из теоретического рассмотрения спектральных зависимостей экситон-поляритонного отражения в статье Хопфилда и Томаса [15] следует, что для описания этой формы нужно учесть наличие мертвого слоя вблизи поверхности. Эти исследования, которые позволят получить более надежную оценку величины обменного расщепления экситонного уровня, предполагается выполнить в

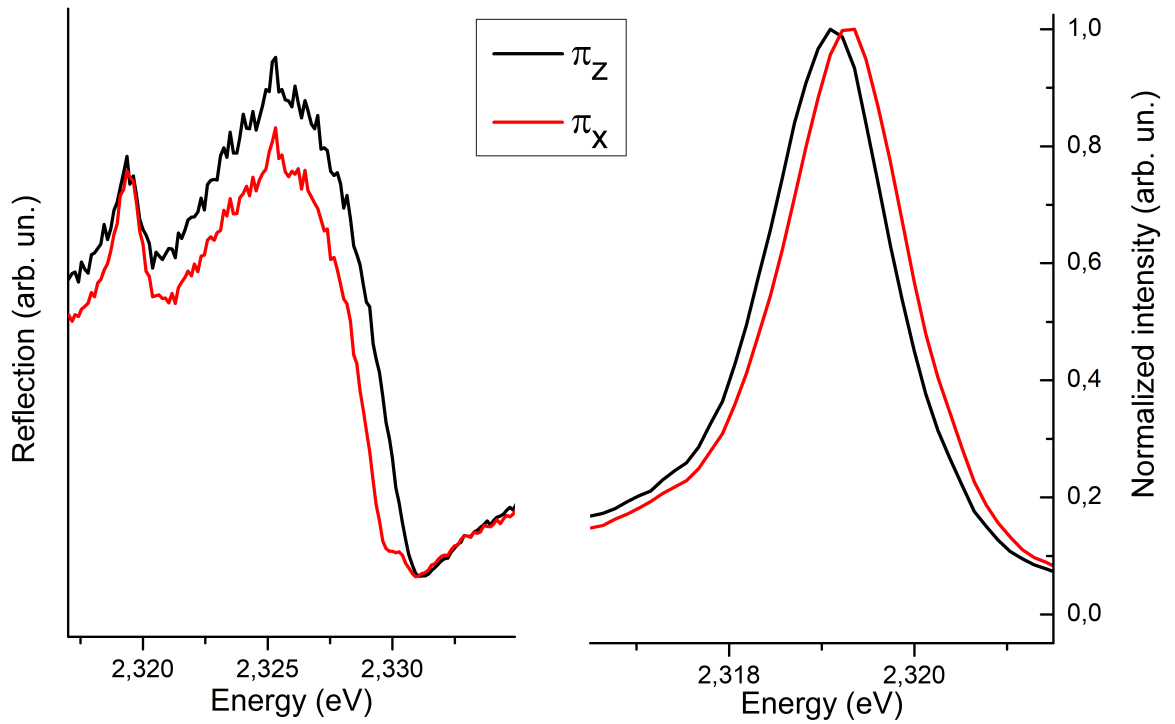


Рис. 12: Слева: отражение от грани *ac* образца, снятое в двух перпендикулярных линейных поляризациях, совпадающих с осями кристалла. Расщепление по энергии между ними ~ 850 мкэВ. Справа: люминесценция из точки на грани *ac* образца, наблюдается сдвиг размером ~ 150 мкэВ в противоположную сторону

ближайшее время.

Для грани *ac* мы провели также исследования зависимости линейной поляризации сигнала отражения от линейной поляризации падающего излучения. Два спектра — при вертикальной поляризации падающего излучения, и при вертикальной и горизонтальной поляризации детектирующей пластинки — изображены на рисунке 13. Видно, что изменений по сравнению с таким же экспериментом, проведённым на грани *ab*, не наблюдается: поляризация отражённого сигнала всё так же соответствует поляризации исходного.

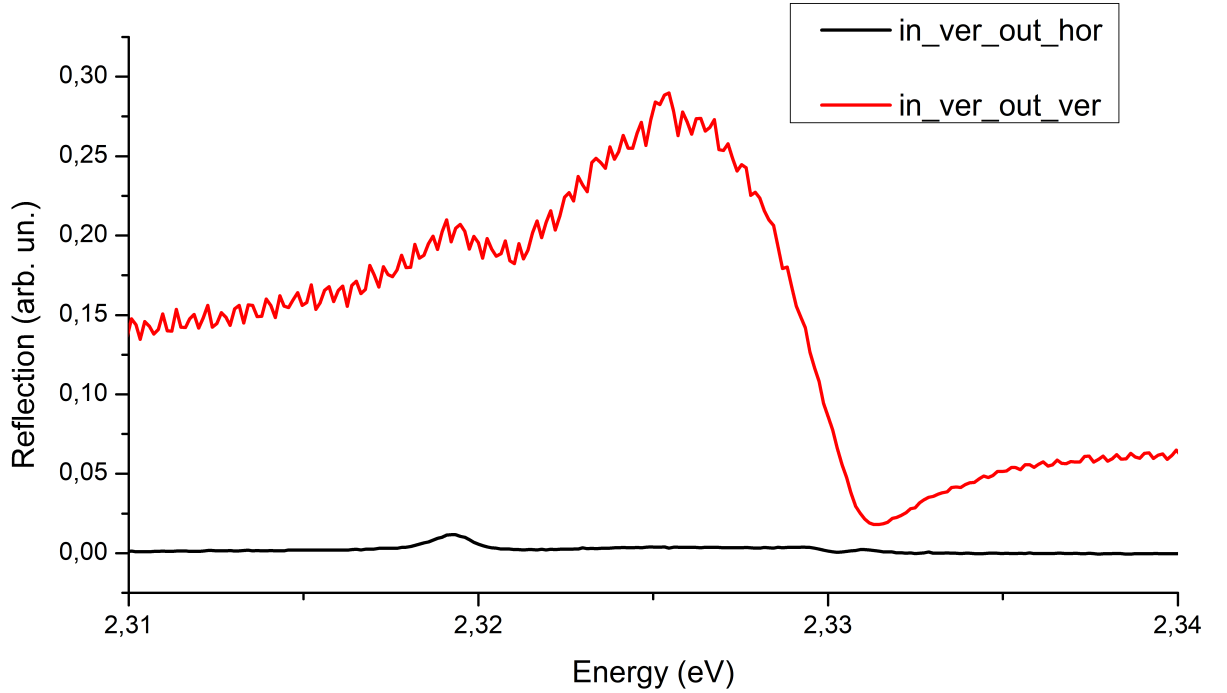


Рис. 13: Измерения отражения от грани ac в кросс-поляризациях, падающий свет поляризован вертикально, снимаются вертикальная и горизонтальная линейные компоненты поляризации

3.2.3 Спектры экситон-поляритонного отражения в магнитном поле

При включении магнитного поля вдоль оси c происходит расщепление экситонных состояний со спином $s_z = \pm \frac{1}{2}$, пропорциональное произведению g -фактора экситона на величину магнитного поля: $E_{Zeeman}^{\pm} = \pm \frac{1}{2} g \mu_B B$. Из уравнения 9 следует, что при сохранении величины затухания экситонных состояний сдвиг экситонного резонанса приведет к такому же сдвигу S -образных кривых отражения в экситонной области спектра. Поэтому для определения g -фактора можно использовать значение расщепления, полученное из спектров отражения. Как и ожидалось, в отсутствие расщепления экситонного состояния в поляризациях π_x и π_y в нулевом магнитном поле расщепление S -образных кривых отражения линейно возрастало в исследованной области магнитных полей $B \leq 5$ Тл. На рисунке 14 показаны циркулярно поляризованные σ^+ и σ^- компоненты спектра отражения, записанные в магнитном поле 5 Тл. На рисунке видно,

что σ^+ и σ^- компоненты расщеплены на величину 800 мкэВ. Расщепление между ними $\delta E_{Zeeman} = g\mu_B B$, отсюда, что соответствует величине $g = \frac{\delta E_{Zeeman}}{\mu_B B} \approx 2,8$. Это значение несколько больше, чем значение g-фактора для чистого $CsPbBr_3$, полученное в работе [3] $g = 2,35$.

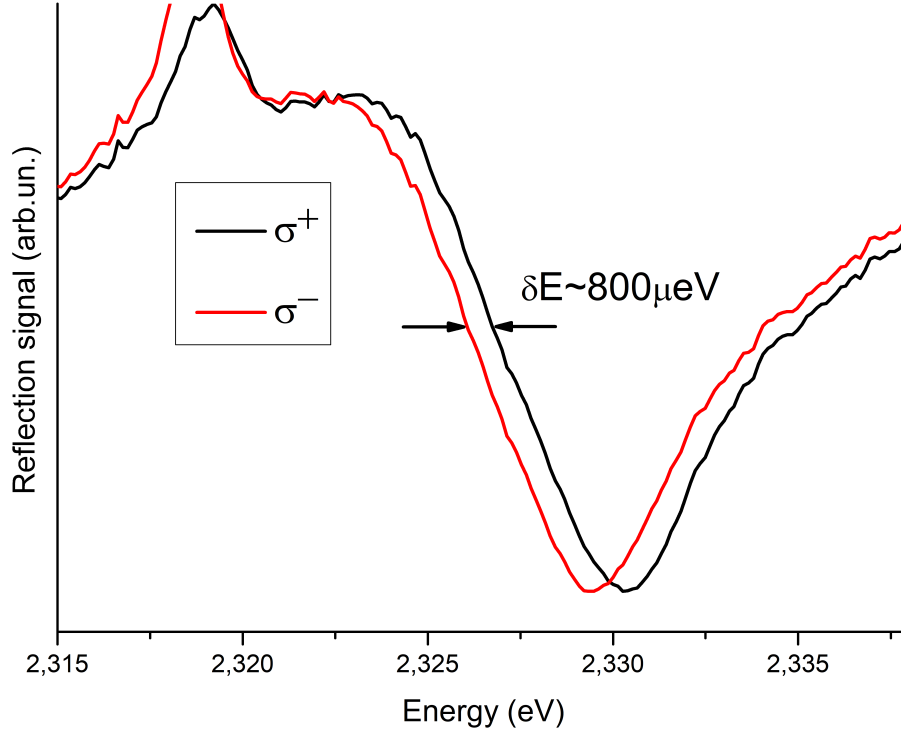


Рис. 14: Две циркулярные компоненты поляризации для отражения от грани ab образца, зеемановское расщепление по энергии составляет $\sim 800\mu\text{эВ}$

Циркулярные поляризованные компоненты спектра отражения от плоскости ac в отсутствие магнитного поля и в поле 5 Т, перпендикулярном плоскости ac показаны на рисунке 15. На рисунке видно, что, как и ожидалось, в нулевом поле компоненты совпадают в пределах погрешности измерений, а в поле 5 Тл величина расщепления достигает 1 мэВ. Зависимость величины зеемановского расщепления от магнитного поля представлена на том же рисунке справа. На рисунке видно, что в области $B \leq 5$ Тл она близка к линейной. Из коэффициента наклона можно оценить g-фактор для экситонов в плоскости ac . Оказалось, что он равен 2,7, то есть почти не отличается от g-фактора экситонов в плоскости ab .

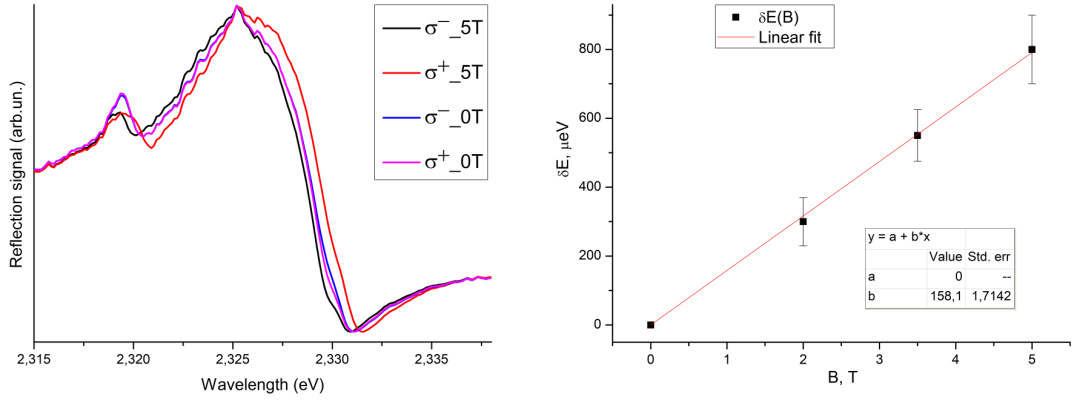


Рис. 15: Слева: две циркулярные поляризации спектра отражения от грани ac в нулевом поле и в поле 5 Т. Расщепление компонент в нулевом поле не превышает разрешения спектральных приборов, в поле 5 Т среднее по кривой расщепление составляет 800 ± 100 мкэВ. Справа: зависимость зеемановского расщепления δE от магнитного поля

3.3 Независящие от поляризации интегральные характеристики

Из большого числа вещей слабо зависящих, или вовсе не зависящих от поляризации мы провели измерения зависимости интенсивности, формы, положения и ширины пика люминесценции неполяризованного излучения от мощности накачки, также мы исследовали зависимость интенсивности излучения от времени. Результаты измерений зависимости интенсивности основного пика ФЛ от мощности для представлены на рисунке 16.

Рисунок 16 демонстрирует зависимость интенсивности главного пика от мощности накачки. График построен в двойном логарифмическом масштабе, поскольку мы предполагаем полиномиальную зависимость интенсивности от мощности, в этом случае коэффициент наклона прямой определяет показатель степени. В нашем случае коэффициент наклона $b \approx 1$, соответственно зависимость — линейна. Это позволяет отметить некоторые варианты того, какова природа линии ФЛ, так, например у биэкситона подобная зависимость должна быть квадратичной.

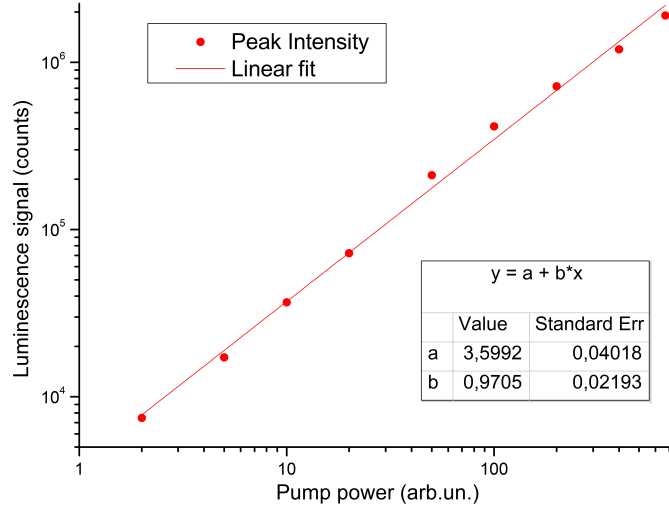


Рис. 16: Зависимость интенсивности пика люминесценции от мощности накачки, построенный в двойном логарифмическом масштабе

3.4 Времяразрешённые исследования ФЛ

На рисунке 17 приведен набор спектров излучения $CsPbEr_{0,1}Br_3$, записанных при межзонном фотовозбуждении пикосекундными лазерными импульсами с $\hbar\omega_p = 2,9$ эВ и временным разрешением 25 пс с задержками относительно импульса возбуждения $t = 45, 500, 1500$ и 2800 пс. Энергия в импульсе возбуждения $P_p \sim 10$ пДж/имп, диаметр пятна возбуждения $D \sim 30$ мкм. Импульс возбуждает высоко в зонах электроны и дырки, которые релаксируют на дно зон с испусканием фононов с пикосекундными временами релаксации. На рисунке 17 видно, что на малых временах задержки после импульса возбуждения t наблюдается широкая линия излучения Р с максимумом на 2,3193 эВ. При задержке $t = 45$ пс относительно прихода импульса на стрик-камеру ширина линии Р на полувысоте ΔE равна 2,2 мэВ, при этом линия имеет широкие хвосты в красную и фиолетовую области.

В течение первых 500 пс интенсивность излучения, I уменьшается на порядок. Уменьшение интенсивности линии Р сопровождается ее сужением (ΔE уменьшается до 1.3 мэВ), сдвигом её максимума в сторону меньших энергий на 0,3 мэВ, а также существенным, более, чем в 2 раза, уменьшением доли излучения на ее фиолетовом и красном хвостах. При этом на красном хвосте формируются две слабые линии излучения на расстоя-

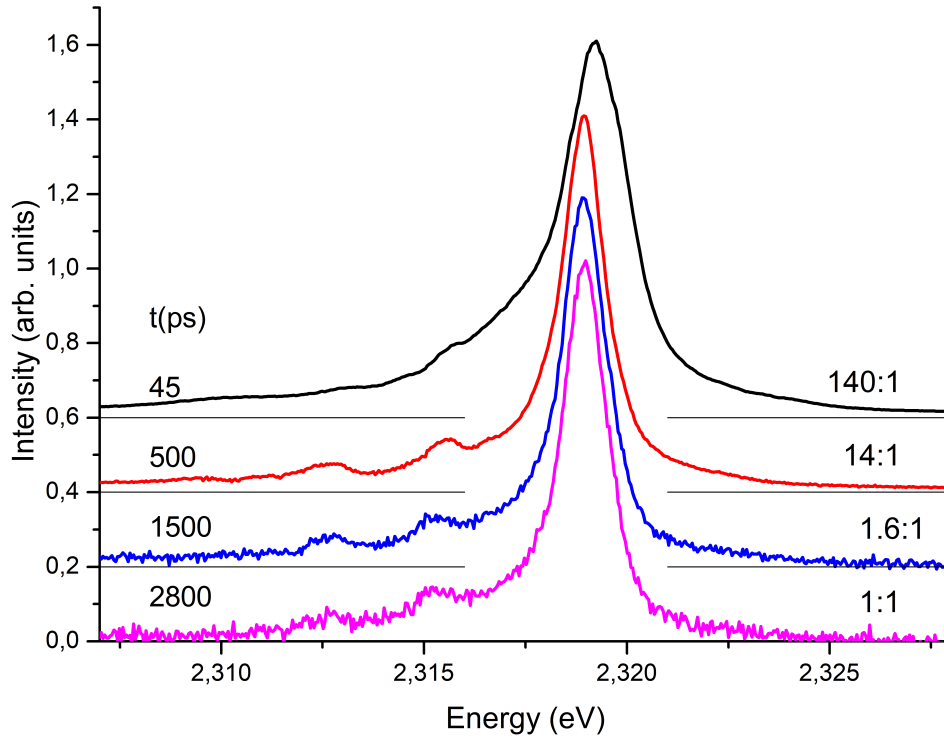


Рис. 17: Спектры ФЛ образца для различных времён задержки относительно прихода импульса

нии 3,5 и 6,3 мэВ от линии Р с полушириной ~ 2 мэВ. При дальнейшем увеличении t интенсивность излучения плавно уменьшается с сохранением не только спектрального положения и полуширины линии Р, но и относительных интенсивностей сателлитных линий на красном хвосте. Далее, на рисунке 17 также видно, что скорость затухания быстро уменьшается со временем: если в течение первых 500 пс интенсивность излучения уменьшилась более, чем на порядок, то за следующие 1000 пс уменьшение I не превышает 9 раз и далее скорость затухания уменьшается еще быстрее: в течение 1300 пс между $t = 1500$ и 2800 пс интенсивность линии излучения уменьшается всего в 1.6 раза.

Более детальная зависимость интегральной интенсивности линии излучения Р от времени показана на рисунке 18, на котором приведены зависимости, снятые на коротком интервале ($t \lesssim 120$ пс) с временным разрешением ~ 5 пс и большом интервале времен до 3 нс с временным разрешением ~ 25 пс. Время нарастания $I(t)$ при записи в интервале $t < 120$ пс близко к использованному временному разрешению, что свидетельствует о том, что

времена энергетической релаксации фотовозбуждённых носителей лежат в пределах 5 пс. Далее, на рисунке 18 видно, что в интервале времен $20 \text{ пс} < t < 120 \text{ пс}$ $I(t)$ уменьшается в 2,65 раза, т.е. время затухания в этом диапазоне времен задержки $\tau_d \sim 100 \text{ пс}$. В зависимости $I(t)$, записанной в интервале $t \leq 3 \text{ нс}$ время нарастания сигнала полностью определяется использованным длинным временным разрешением 25 пс. Далее, из приведенной на рисунке 18 зависимости $\ln I(t)$ отчетливо видно, что скорость затухания $I(t)$ монотонно уменьшается со временем во всем интервале времен до $t \sim 3 \text{ нс}$.

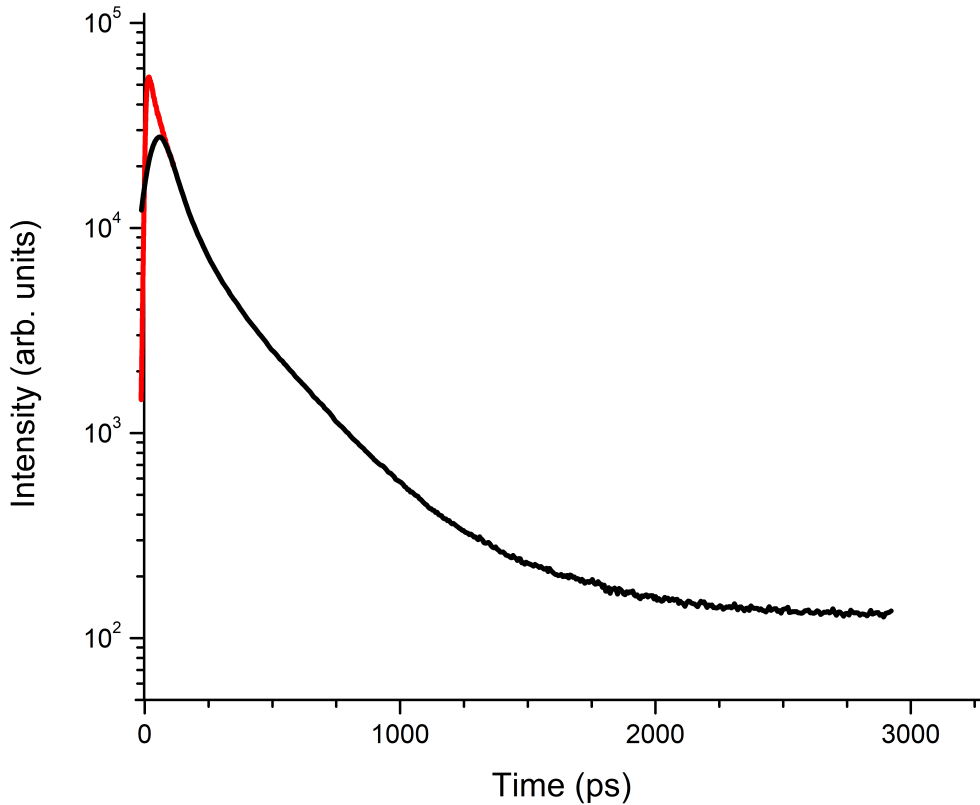


Рис. 18: Зависимость общей интенсивности в главном пике от времени в логарифмическом масштабе по у. Красным нарисована та же величина, но снятая при малых временах

В области $t \sim 500 \text{ пс}$, когда прекращается сдвиг максимума линии излучения в сторону меньших энергий и стабилизируется ее полуширина, величина τ_d достигает 280 пс. При дальнейшем увеличении t время τ_d продолжает расти и только при $t > 2.2 \text{ нс}$ производная $d\ln(I(t))/dt$ приближается к нулю. Оценки величины времени затухания излучения в этой

области дают значение $\tau_d = 7 \pm 2$ нс. Заметим, что как столь большие величины времен рекомбинации, так и их изменение почти на порядок при почти неизменной форме линии излучения не находят объяснения в рамках ее интерпретации излучением связанных экситонов и свидетельствуют в пользу поляритонной природы наблюдаемой линии излучения, время жизни которых обусловлено временем их релаксации в области бутылочного горла, которое сильно сокращается при больших плотностях экситонов и свободных носителей.

3.5 Поляризационные свойства линии излучения

В спектрах фотолюминесценции, записанных с плоскости ab , так же как и в спектрах экситонного отражения от этой плоскости, не наблюдается расщепления ни в линейных, ни в циркулярных поляризациях; остается неизменной и ее полуширина. В магнитном поле происходит расщепление циркулярно-поляризованных компонент (рисунок 19, однако величина расщепления не совпадает с величиной расщепления циркулярно поляризованных компонент в спектре отражения. В полях $B = 3$ и 5 Тл оно составляет 200 мкэВ и 400 ± 50 мкэВ, соответственно. На рисунке 19а также видно, что с ростом магнитного поля наблюдается уменьшение фиолетовой компоненты, которое естественно связать со спиновой релаксацией.

Если предположить, что в нашей системе время установления спинового равновесия меньше времени жизни, отношение интенсивностей двух компонент можно описывать эффективной температурой T_{eff} : $I_{\sigma+}/I_{\sigma-} = e^{-\delta E_{Zeeman}/(kT_{eff})}$. В нашем случае при 5 Тл $\delta E_{Zeeman} = 400$ мкэВ, $e^{-\delta E_{Zeeman}/(kT_{eff})} \approx 0,6$, что соответствует эффективной температуре около 10 К, что существенно температуры образца $T = 2$ К. Следовательно, в исследуемой системе не происходит термализации до $T = 2K$.

В спектрах люминесценции, записанных в нулевом магнитном поле с плоскости ac (см рисунок 12), так же как и в спектрах экситонного отражения от этой плоскости, наблюдается расщепление линейно поляризованных компонент. Наличие расщепления линейно поляризованных компонент у линии в нулевом магнитном поле однозначно свидетельствует о том, что эта линия не может быть обусловлена излучением экситонов, связанных на нейтральных примесных центрах, поскольку в этом случае как начальное

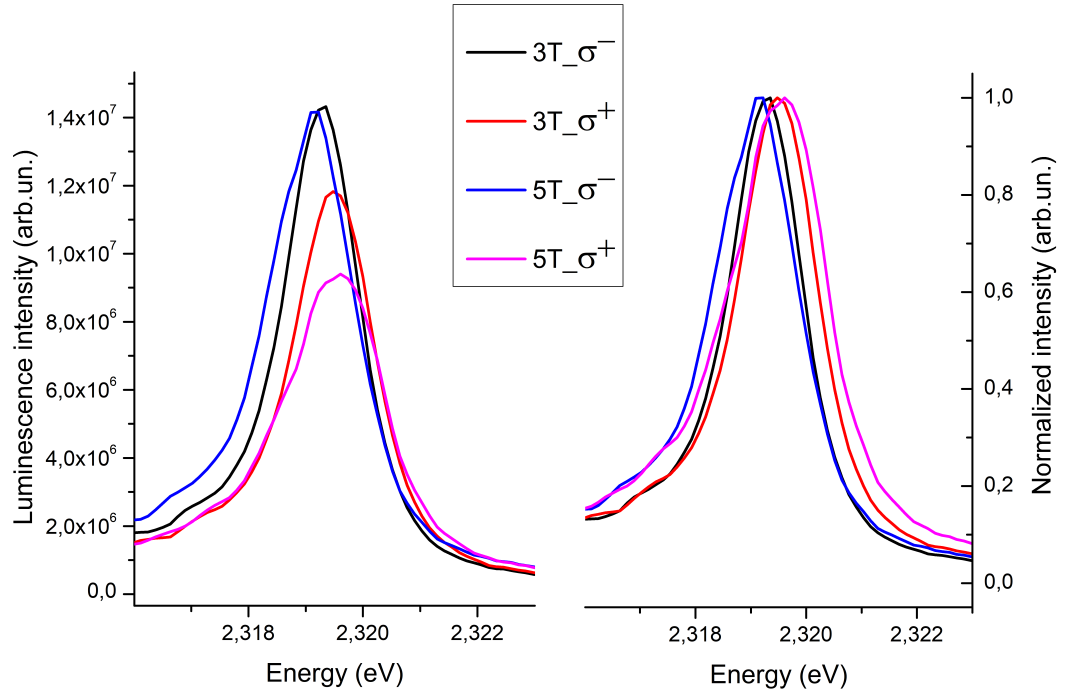


Рис. 19: Слева: две циркулярные компоненты поляризации спектров ФЛ для точки на грани ab , в полях 3 и 5 Т. Справа: то же, но нормализованное для сравнения положений и ширины

состояние, включающее спиновой синглет электронов (дырок) и одиночную дырку(электрон), так и конечное состояние с одиночным электроном (дыркой) являются синглетными. В случае экситонов, связанных на заряженном центре, размер которых намного больше экситонного радиуса величина обменного электрон-дырочного взаимодействия также ожидается крайне малой по сравнению с ее величиной в экситоне. В тоже время наблюдаемое расщепление находит естественное объяснение в случае поляритонного происхождения линии излучения. Спектральное положение линии при этом определяется скоростью энергетической релаксации поляритонов области бутылочного горла.

Выводы

По результатам проделанной работы можно сделать следующие выводы:

- Измерены спектры отражения $CsPbBr_3 : Er_{0.1}$ в экситонной области. Они демонстрируют характерные для экситонных переходов s -образные зависимости в областях $1s$ и $2s$ экситонных переходов. На основе анализа поляризованных спектров отражения определены энергии светлых $1s$ ($\approx 2,325$ эВ) и $2s$ ($\approx 2,345$ эВ) экситонов, величины расщепления спиновых компонент $1s$ экситонного состояния вследствие обменного спин-орбитального взаимодействия и пониженной симметрии кристалла $\Delta E = 0.8$ мэВ, а также расщепления продольного и поперечного экситонов вследствие экситон-фотонного взаимодействия $\hbar\omega_{LT} \approx 5$ мэВ
- На основе анализа спектров отражения в магнитном поле определен g -фактор экситонов $g_X = 2,8$
- В спектре излучения перовскита $CsPbBr_3 : Er_{0.1}$ при межзонном фотовозбуждении при $T = 2$ К доминирует пик Р, расположенный ниже энергии поперечного экситона на ≈ 6 мэВ ($\hbar\omega_P = 2,319$ эВ) с полушириной $1-1,5$ мэВ. Интенсивность пика линейно зависит от мощности лазера накачки вплоть до больших плотностей возбуждения
- В поляризованных спектрах ФЛ обнаружено расщепление линии Р, что исключает возможность его объяснения излучением связанных экситонов и свидетельствует в пользу его поляритонной природы
- Проведены времяразрешённые измерения фотолюминесценции $CsPbBr_3 : Er_{0.1}$ в экситонной области спектра. Найдено, что при больших временах задержки t время затухания τ_d пика Р составляет несколько нс. С уменьшением t по мере увеличения плотности экситонной системы и ее приближения к экситон-плазменному переходу скорость рекомбинации резко возрастает и время τ_d сокращается до 100 пс

Список литературы

- [1] Hanul Min и др. “Efficient, stable solar cells by using inherent bandgap of α -phase formamidinium lead iodide”. в: *Science* 366.6466 (2019), с. 749—753.
- [2] R Coontz. “Science’s top 10 breakthroughs of 2013”. в: *Science* (2013), с. 1—4.
- [3] Vasilii V Belykh и др. “Coherent spin dynamics of electrons and holes in CsPbBr₃ perovskite crystals”. в: *Nature communications* 10.1 (2019), с. 1—6.
- [4] Victor Moritz Goldschmidt. “Die gesetze der krystallochemie”. в: *Naturwissenschaften* 14.21 (1926), с. 477—485.
- [5] Constantinos C Stoumpos и Mercouri G Kanatzidis. “The renaissance of halide perovskites and their evolution as emerging semiconductors”. в: *Accounts of chemical research* 48.10 (2015), с. 2791—2802.
- [6] Gregor Kieslich, Shijing Sun и Anthony K Cheetham. “Solid-state principles applied to organic–inorganic perovskites: new tricks for an old dog”. в: *Chemical Science* 5.12 (2014), с. 4712—4715.
- [7] Jun Hong Noh и др. “Chemical management for colorful, efficient, and stable inorganic–organic hybrid nanostructured solar cells”. в: *Nano letters* 13.4 (2013), с. 1764—1769.
- [8] Wasim J Mir, Abhishek Swarnkar и Angshuman Nag. “Postsynthesis Mn-doping in CsPbI₃ nanocrystals to stabilize the black perovskite phase”. в: *Nanoscale* 11.10 (2019), с. 4278—4286.
- [9] Ahmed L Abdelhady и др. “Heterovalent dopant incorporation for bandgap and type engineering of perovskite crystals”. в: *The journal of physical chemistry letters* 7.2 (2016), с. 295—301.
- [10] Xiyu Li и др. “Mechanism for the extremely efficient sensitization of Yb³⁺ luminescence in CsPbCl₃ nanocrystals”. в: *The journal of physical chemistry letters* 10.3 (2019), с. 487—492.

- [11] Tatiana G Liashenko и др. “Electronic structure of CsPbBr₃-xCl_x perovskites: Synthesis, experimental characterization, and DFT simulations”. в: *Physical Chemistry Chemical Physics* 21.35 (2019), с. 18930—18938.
- [12] Mingzhi Zhang и др. “Growth and characterization of all-inorganic lead halide perovskite semiconductor CsPbBr₃ single crystals”. в: *CrystEngComm* 19.45 (2017), с. 6797—6803.
- [13] Jeremy L Knutson, James D Martin и David B Mitzi. “Tuning the band gap in hybrid tin iodide perovskite semiconductors using structural templating”. в: *Inorganic chemistry* 44.13 (2005), с. 4699—4705.
- [14] IB Koutselas, Laurent Ducasse и George C Papavassiliou. “Electronic properties of three- and low-dimensional semiconducting materials with Pb halide and Sn halide units”. в: *Journal of Physics: Condensed Matter* 8.9 (1996), с. 1217.
- [15] JJ Hopfield и DG Thomas. “Theoretical and experimental effects of spatial dispersion on the optical properties of crystals”. в: *Physical Review* 132.2 (1963), с. 563.
- [16] Guopeng Li и др. “Shape and phase evolution from CsPbBr₃ perovskite nanocubes to tetragonal CsPb₂Br₅ nanosheets with an indirect bandgap”. в: *Chemical Communications* 52.75 (2016), с. 11296—11299.
- [17] Michał Baranowski и др. “Giant fine structure splitting of the bright exciton in a bulk MAPbBr₃ single crystal”. в: *Nano letters* 19.10 (2019), с. 7054—7061.
- [18] MS Brodin. “М. т. Strashnikova”. в: *Fiz. tverd. tela* 4 (1962), с. 2454.
- [19] Loredana Protesescu и др. “Nanocrystals of cesium lead halide perovskites (CsPbX₃, X= Cl, Br, and I): novel optoelectronic materials showing bright emission with wide color gamut”. в: *Nano letters* 15.6 (2015), с. 3692—3696.
- [20] Youwen Yuan и др. “Exciton recombination mechanisms in solution grown single crystalline CsPbBr₃ perovskite”. в: *Journal of Luminescence* 226 (2020), с. 117471.
- [21] Huaxiang Fu, Lin-Wang Wang и Alex Zunger. “Excitonic exchange splitting in bulk semiconductors”. в: *Physical Review B* 59.8 (1999), с. 5568.

- [22] W Ekardt, K Lösch и D Bimberg. “Determination of the analytical and the nonanalytical part of the exchange interaction of InP and GaAs from polariton spectra in intermediate magnetic fields”. В: *Physical Review B* 20.8 (1979), с. 3303.
- [23] VA Kiselev, BS Razbirin и IN Uraltsev. “Additional waves and Fabry-Perot interference of photoexcitons (polaritons) in thin II–VI crystals”. В: *physica status solidi (b)* 72.1 (1975), с. 161–172.