

# Электрон-фононное взаимодействие в нанокристаллах перовскитов во фторфосфатном стекле

© М.Н. Батаев<sup>1</sup>, М.С. Кузнецова<sup>1</sup>, Д.В. Панькин<sup>1</sup>, М.Б. Смирнов<sup>1</sup>, С.Ю. Вербин<sup>1</sup>, И.В. Игнатъев<sup>1</sup>, И.А. Елисеев<sup>2</sup>, В.Ю. Давыдов<sup>2</sup>, А.Н. Смирнов<sup>2</sup>, Е.В. Колобкова<sup>3,4</sup>

<sup>1</sup> Санкт-Петербургский государственный университет,  
198504 Санкт-Петербург, Россия

<sup>2</sup> Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российская академия наук,  
194021 Санкт-Петербург, Россия

<sup>3</sup> Национальный исследовательский университет информационных технологий, механики и оптики,  
199034 Санкт-Петербург, Россия

<sup>4</sup> Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет),  
190013 Санкт-Петербург, Россия

E-mail: batae1996@gmail.com

Поступила в Редакцию 5 мая 2023 г.

В окончательной редакции 29 июня 2023 г.

Принята к публикации 6 июля 2023 г.

В спектрах фотолюминесценции нанокристаллов перовскитов CsPbBr<sub>3</sub>, выращенных во фторфосфатной стеклянной матрице, обнаружены фононные повторения экситонной линии. Проведено моделирование зависимости интенсивности фононных реплик с учетом отличия кривизны возбужденного и основного адиабатических потенциалов. Измерены спектры комбинационного рассеяния света для нанокристаллов CsPbBr<sub>3</sub>. В рамках теории функционала плотности выполнен расчет спектра фононных состояний этих кристаллов в орторомбической фазе. Проведено сравнение частот фононов, наблюдаемых в спектрах фотолюминесценции и спектрах комбинационного рассеяния света, с расчета.

**Ключевые слова:** перовскиты, нанокристаллы, комбинационное рассеяние, фононные повторения, CsPbBr<sub>3</sub>, фторфосфатное стекло.

DOI: 10.21883/FTP.2023.05.56196.14k

## 1. Введение

В настоящее время перовскитные нанокристаллы (НК) активно исследуются благодаря широким перспективам их практического применения [1–4]. Изменение размера нанокристаллов и их химического состава позволяет легко варьировать энергию оптических переходов во всем видимом спектральном диапазоне. Новым классом оптических материалов являются недавно синтезированные перовскитные НК, инкапсулированные в стеклянные матрицы [5–8]. Нанокристаллы перовскита CsPbX<sub>3</sub> (X = Cl, Br, I), синтезированные во фторфосфатной (ФФ) стеклянной матрице [8], имеют целый ряд преимуществ перед коллоидными аналогами, в частности обладают высокой стабильностью их физических и, в частности, оптических характеристик.

Демонстрация высокого квантового выхода фотолюминесценции (ФЛ) перовскитных НК стимулировала многочисленные исследования энергетической структуры и кристаллических фаз перовскитов (см., например, недавние работы [4,9–11] и ссылки в них). Установлено, что в запрещенной зоне состояний практически нет примесных уровней [9,12], что и обеспечивает высокий выход люминесценции. Вместе с тем в перовскитных НК имеются метастабильные состояния экситонов с большим временем жизни в десятки микросекунд [13]. Наличие метастабильных состояний приводит к интересному

эффекту антистоксовой люминесценции [14–17]. Помимо этого, эти состояния демонстрируют долгоживущую спиновую динамику, перспективную для реализации квантовых технологий [13,18–21].

Важную роль играют исследования фононных состояний и экситон-фононного взаимодействия в перовскитных НК [22–25]. Экспериментальные исследования спектра фононов при различных температурах нанокристаллов, совместно с теоретическим моделированием, позволяют получать важную информацию о структурных фазовых переходах.

Одним из методов исследования фононов является спектроскопия комбинационного рассеяния (КР-спектроскопия), из данных которой можно определить кристаллическую структуру и характер межатомных взаимодействий в изучаемых объектах. Для составления более ясного представления о фононных состояниях данные КР-спектроскопии должны быть дополнены анализом спектров инфракрасного поглощения (ИК-спектров). Это особенно важно для кристаллов с центросимметричной структурой, к которым относятся изучаемые в данной работе соединения. Именно полярные оптические фононы, которые не активны в КР-спектрах, играют определяющую роль в механизме экситон-фононного взаимодействия [26]. Проведение расчетов на основе теории функционала плотности (ТФП) позволяет уточнять информацию, получаемую из спектроскопических ис-

следований, что помогает интерпретировать фононные спектры.

В данной работе теоретически и экспериментально исследован фононный спектр орторомбической модификации кристалла CsPbBr<sub>3</sub>. Сравнение рассчитанных и экспериментальных КР-спектров позволило подтвердить структурную модель изучаемых нанокристаллов и соотнести наблюдаемые спектральные пики с определенными фононными состояниями. Рассчитанный ИК-спектр позволил предложить интерпретацию связанных с фонами особенностей, наблюдаемых в спектрах ФЛ.

## 2. Технология изготовления образцов и их характеристика

Исследуемый образец представляет собой фторфосфатное (ФФ) стекло состава 60Ba(PO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>–15NaPO<sub>3</sub>–12AlF<sub>3</sub>–1Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–4Cs<sub>2</sub>O–8PbF<sub>2</sub> (мол%), легированное 3.4 мол% ВаBr<sub>2</sub>, которое было изготовлено методом закалки расплава. Выбор стеклянной матрицы из фторфосфатов (ФФ) для формирования НК CsPbBr<sub>3</sub> был мотивирован возможностью введения высоких концентраций галогенидов. Синтез стекла проводился в закрытом стеклоглеродном тигле при  $T = 1000–1050$  °С. Около 50 г смешанного порошка расплавлялось в тигле в течение 20 мин. В результате было получено почти бесцветное стекло. Для получения НК стекло выдерживалось в течение 240 мин при температуре стеклования  $T = 400$  °С.

Факт формирования НК, а также идентификация их размеров производились по рентгенограммам, полученным с помощью рентгеновского дифрактометра Rigaku. Наблюдалось несколько слабых дифракционных пиков, свидетельствующих об образовании кристаллических фаз CsPbBr<sub>3</sub>. Размер НК определяли по формуле Шерера:  $d = K\lambda(\beta \cos \theta)$ , где  $d$  — средний размер упорядоченных (кристаллических) доменов, который может быть меньше или равен размеру НК;  $K$  — безразмерный коэффициент формы. Фактор формы имеет типичное значение  $\sim 0.9$ , но изменяется в зависимости от фактической формы кристаллита.  $\beta$  — уширение линии на половине максимальной интенсивности в радианах, за вычетом инструментального уширения линии,  $\theta$  — брэгговский угол в радианах.  $\lambda = 0.154$  нм — длина волны рентгеновского излучения. В нашем случае параметры были следующими:  $2\theta = 30.4^\circ$ ,  $\theta = 15.2^\circ$ ,  $\beta = 0.63^\circ$ . Исходя из анализа рентгенограмм диаметр НК в исследуемом образце оказался равен 14.5 нм.

## 3. Техника эксперимента и методика расчета

Исследование нерезонансной ФЛ и спектра фононных повторений в резонансной ФЛ производилось с использованием стандартной методики стационарной спектроскопии. Исследуемый образец помещался на холодный

палец в криостате замкнутого цикла, позволяющем охлаждать исследуемые образцы до температуры  $T = 11$  К. Измерения проводились в геометрии на отражение. При исследовании нерезонансной ФЛ в качестве источника света использовался лазер с длиной волны излучения  $\lambda_{\text{exc}} = 405$  нм. Лазерное излучение направлялось на образец под небольшим углом к оптической оси, чтобы отраженный луч не попадал в апертуру объектива в канале сбора ФЛ. Для регистрации спектра ФЛ использовался спектрометр iHR-550 (фокусное расстояние 550 мм, дифракционная решетка 1200 штр/мм). Спектрометр оснащен CCD-камерой Symphony II, охлаждаемой жидким азотом, что обеспечивало низкий уровень шумов. При измерении резонансной ФЛ оптическое возбуждение образца производилось лазером с длиной волны излучения  $\lambda_{\text{exc}} = 532$  нм, которая соответствует низкоэнергетическому краю полосы ФЛ ансамбля НК CsPbBr<sub>3</sub>.

Измерение спектров возбуждения ФЛ производилось на той же самой установке. В качестве перестраиваемого источника излучения использовалась лампа накаливания с предмонохроматором МДР-4. Поскольку интенсивность света лампы зависит от длины волны и аппаратной функции монохроматора, спектры возбуждения ФЛ нормировались на интенсивность выделенного предмонохроматором участка спектра лампы. Использование CCD-камеры позволяло записывать спектры возбуждения во всей полосе ФЛ исследуемого образца одновременно.

Измерение спектров комбинационного рассеяния света (КРС) при температуре  $T = 7$  К проводилось с помощью спектрометра T64000, снабженного конфокальным микроскопом. В качестве источника возбуждения использовался лазер с длиной волны  $\lambda_{\text{exc}} = 633$  нм. Измерения производились в геометрии обратного рассеяния. КРС исследованных образцов с нанокристаллами CsPbBr<sub>3</sub>, выращенных во ФФ стекле, характеризуется низким уровнем сигнала. Поэтому дополнительно были измерены спектры КРС ФФ стеклянной матрицы без нанокристаллов, а также спектр воздуха, которые были вычтены из сигнала КРС стекла с НК.

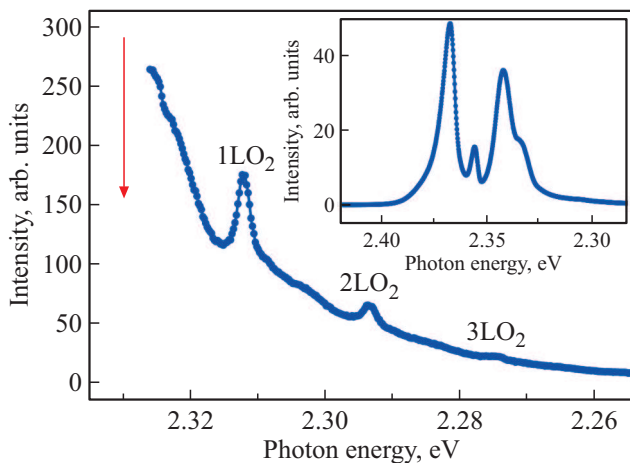
Расчеты электронной структуры и фононных спектров проводились в рамках GGA приближения теории функционала плотности с PBE функционалом и нормосохраняющим псевдопотенциалом в программе Castep (Material Studio) [27,28]. Значение энергии отсечки при построении базиса в плоских волнах составляло 1200 эВ. Для решения электронной задачи был задан критерий самосогласованности поля, равный  $5 \cdot 10^{-7}$  эВ/атом. Размерность k-сетки была выбрана равной  $3 \times 2 \times 3$  (шаг  $0.04 \text{ \AA}^{-1}$ ). Оптимизация геометрии была проведена до достижения остаточных сил и напряжений, не превышающих  $0.01 \text{ эВ/\AA}$  и  $0.02 \text{ ГПа}$  соответственно. Для оптимизированной структуры фононные частоты вычислялись методом линейного отклика (DFPT) [29].

#### 4. Фотолуминесценция при резонансном возбуждении

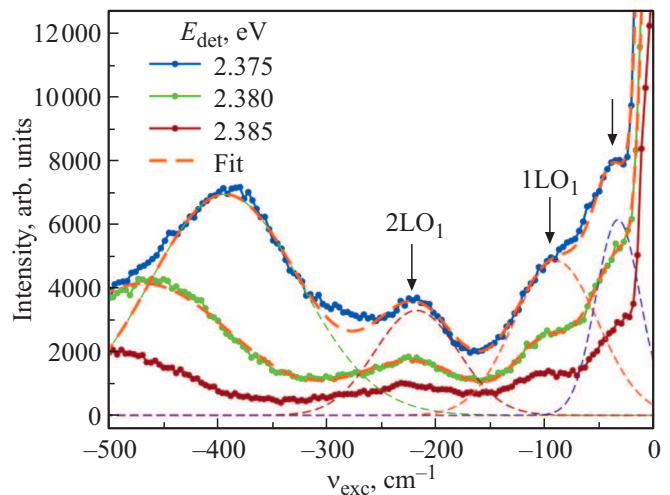
На рис. 1 представлен спектр резонансной ФЛ образца с НК CsPbBr<sub>3</sub>, измеренный при резонансном возбуждении в низкоэнергетический край полосы ФЛ излучением лазера с энергией фотонов  $E_{\text{exc}} = 2.33$  эВ ( $\lambda_{\text{exc}} = 532$  нм). Красной стрелкой указана энергия излучения лазера. На вставке к рис. 1 приведен спектр ФЛ того же образца при коротковолновом возбуждении с энергией фотонов  $E_{\text{exc}} = 3.06$  эВ ( $\lambda_{\text{exc}} = 405$  нм). На рис. 1 на фоне хвоста ФЛ хорошо видны три фоновых повторения, отстоящих друг от друга на энергию 18 мэВ, что соответствует частоте колебаний  $\nu = 150$  см<sup>-1</sup>.

На рис. 2 представлены спектры возбуждения ФЛ, измеренные при различных энергиях детектирования ФЛ,  $E_{\text{det}} = 2.375, 2.380, 2.385$  эВ, соответствующих высокоэнергетическому краю полосы ФЛ (см. вставку на рис. 1). Как видно на рисунке, в исследуемой области спектра наблюдается несколько широких пиков.

Крайний левый пик сдвигается в левую часть спектра при увеличении энергии детектируемых фотонов  $E_{\text{det}}$ . Данная особенность спектра, предположительно, связана с резонансным возбуждением во второе размерно-квантованное состояние экситонов в исследуемых НК. При увеличении  $E_{\text{det}}$  уменьшается размер НК в подансамбле, от которого регистрируется ФЛ. Соответственно, увеличивается энергия первого и последующих размерно-квантованных экситонных уровней, а также энергетический зазор между ними, что и объясняет сдвиг наблюдаемого пика в спектре возбуждения ФЛ.



**Рис. 1.** Спектр резонансной ФЛ при возбуждении НК CsPbBr<sub>3</sub> лазерным излучением с энергией фотонов  $E_{\text{exc}} = 2.33$  эВ ( $\lambda_{\text{exc}} = 532$  нм). Красной стрелкой указана энергия фотонов оптического возбуждения. На фоне хвоста ФЛ виден ряд LO фоновых повторений, соответствующих частотам, кратным 150 см<sup>-1</sup> (18 мэВ). На вставке к рисунку приведен спектр ФЛ, измеренный при возбуждении лазерным излучением с энергией фотонов  $E_{\text{exc}} = 3.06$  эВ ( $\lambda_{\text{exc}} = 405$  нм). Измерения производились при температуре  $T = 11$  К.

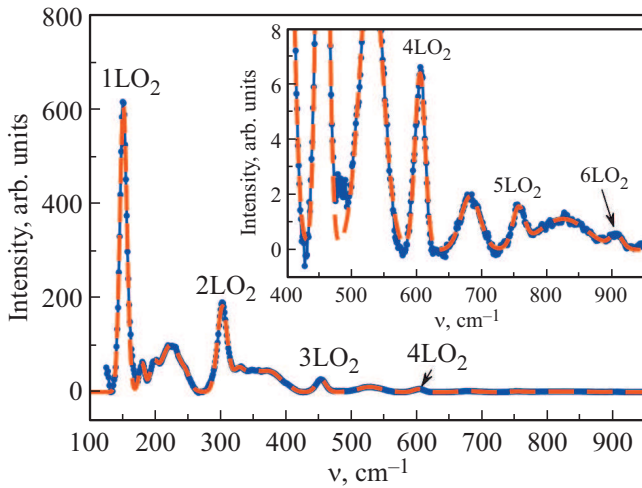


**Рис. 2.** Спектры возбуждения ФЛ, измеренные при разных энергиях детектирования ФЛ, приведенных в легенде. По горизонтальной оси отложена разность энергии детектирования ФЛ и фотонов возбуждающего света в обратных сантиметрах. Интенсивный сигнал, наблюдаемый в области  $< 25$  см<sup>-1</sup>, связан с рассеянным излучением от источника света. Штриховыми кривыми показаны разложение спектра на контуры Гаусса и подгонка спектров суммой этих контуров.  $T = 11$  К. (Цветной вариант рисунка представлен в электронной версии статьи).

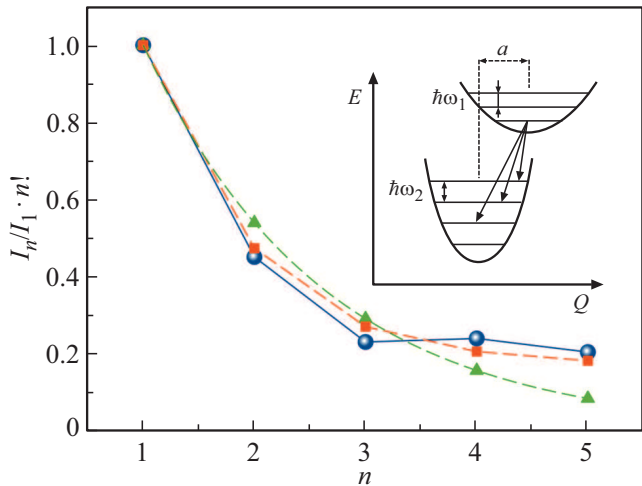
Другие особенности спектра возбуждения ФЛ, наблюдаемые на рис. 2 (отмечены стрелками) при значениях частот  $\nu_{\text{exc}} \approx -217, -107, -39$  см<sup>-1</sup>, практически не меняют своего положения относительно  $E_{\text{det}}$ . Поэтому мы предполагаем, что эти особенности обусловлены экситон-фононными переходами в спектрах возбуждения ФЛ, т.е. одновременным рождением экситона и фононов с указанными частотами. При этом частота 107 см<sup>-1</sup> соответствует рождению одного LO-фонона, а частота 217 см<sup>-1</sup> — двух LO-фононов. Следует обратить внимание на то, что частота LO-фонона в возбужденном состоянии электронной системы ( $\nu_1 \approx 108$  см<sup>-1</sup>) существенно меньше, чем частота LO-фонона в основном состоянии ( $\nu_2 = 150$  см<sup>-1</sup>). Это указывает на значительное отличие кривизны адиабатических потенциалов в основном и возбужденном электронных состояниях.

#### 5. Спектр фононных состояний

Для детального изучения спектра фононов в нижнем состоянии электронной подсистемы мы провели исследование резонансной ФЛ с большим временем накопления сигнала, обеспечившим динамический диапазон в 3 десятичных порядка. На рис. 3 представлен измеренный спектр, из которого вычтена плавная составляющая сигнала ФЛ. Благодаря накоплению сигнала удалось зафиксировать 6 наиболее высокочастотных фононных повторений, соответствующих частоте  $\nu_2 = 150$  см<sup>-1</sup>. Теоретический расчет, описанный далее, позволяет приписать это фононное состояние продольному оптиче-



**Рис. 3.** Спектр фоновых повторений НК CsPbBr<sub>3</sub> при резонансном возбуждении ФЛ,  $E_{\text{exc}} = 2.33$  эВ ( $\lambda_{\text{exc}} = 532$  нм). Плавная составляющая ФЛ вычтена. Пунктирная линия — подгонка суммой контуров Гаусса. На вставке показана увеличенная в 100 раз часть спектра 400–950 см<sup>-1</sup>.  $T = 11$  К.



**Рис. 4.** Значения  $I_n/I_1 \cdot n!$  как функция номера фоновой реплики. Синими точками представлены экспериментально полученные значения, зелеными треугольниками — аппроксимация в модели Хуанга-Рис ( $S = 0.54$ ), красными квадратами — расчет в рамках модели [35]. На вставке приведена схема адиабатических потенциалов и наблюдаемых оптических переходов. Параметр  $a$  описывает сдвиг минимумов адиабатических потенциалов.

скому (LO) колебанию, соответствующее антифазным смещениям катионов и анионов.

На рис. 4 синими точками приведена зависимость интенсивности экситон-фононных переходов, нормированная на интенсивность первого пика и умноженная на  $n!$ , где  $n$  — номер фоновой реплики. Это позволяет показать интенсивности всех пиков в пределах одного десятичного порядка. На вставке к рис. 4 схематично представлена модель Франка-Кондона [30–32], в рамках

которой проводится анализ поведения фоновых реплик. В этой модели используется адиабатическое приближение для разделения электронных и колебательных степеней свободы и параболическое приближение для адиабатических потенциалов. Минимумы потенциалов сдвинуты друг относительно друга на некоторую величину  $a$ . Кривизна потенциалов также различна, что описывает различие частот колебаний, измеренных в спектрах резонансной ФЛ и возбуждения ФЛ. Наблюдаемые в эксперименте экситон-фононные переходы показаны на схеме стрелками.

Для теоретического моделирования интенсивности фоновых реплик решается одномерное уравнение Шредингера для гармонического осциллятора [33]:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} \psi_n(x) + \frac{m\omega^2 x^2}{2} \psi_n(x) = E_n \psi_n(x). \quad (1)$$

Здесь оно представлено в стандартных обозначениях. Приведем данное уравнение к безразмерному виду путем замены переменной:

$$Q = \sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}} x. \quad (2)$$

Тогда уравнение Шредингера принимает вид

$$\frac{\partial^2}{\partial Q^2} \psi_n(Q) + \left( \frac{2E_n}{\hbar\omega} - Q^2 \right) \psi_n(Q) = 0. \quad (3)$$

В результате решения уравнения Шредингера получаются волновые функции колебательных состояний:

$$\psi_n(Q) = \left( \frac{1}{\pi} \right)^{1/4} \frac{1}{\sqrt{2^n n!}} \exp\left( -\frac{Q^2}{2} \right) H_n(Q), \quad (4)$$

где  $H_n(Q)$  — полиномы Эрмита.

Параметр кривизны адиабатических потенциалов определяется выражением

$$\beta_{1,2} = \frac{m\omega_{1,2}^2}{2}, \quad (5)$$

где  $\omega_{1,2} = 2\pi\nu_{1,2}$ . Введем отношение кривизны адиабатических потенциалов,  $\beta = \beta_1/\beta_2 = \omega_1^2/\omega_2^2$ . Будем считать, что волновая функция (4) описывает колебательные состояния в нижайшем электронном состоянии. Выражение для волновой функции верхнего состояния получается заменой переменной,  $Q_1 = \sqrt[4]{\beta}(Q - a)$ , учитывая сдвиг верхнего адиабатического потенциала и изменение его кривизны. С учетом изменения нормировки, колебательная волновая функция в верхнем состоянии имеет вид:

$$\psi'_n(Q) = \sqrt[4]{\frac{\sqrt{\beta}}{\pi}} \frac{1}{\sqrt{2^n n!}} \exp\left( -\frac{Q_1^2}{2} \right) H_n(Q_1). \quad (6)$$

В спектрах ФЛ наблюдаются оптические переходы между нижайшим колебательным состоянием в верхнем электронном состоянии и различными колебательными

состояниями в основном электронном состоянии. Интенсивности этих переходов в модели Франка–Кондона определяются квадратом интеграла перекрытия колебательных волновых функций:

$$I_n = \left| \int_{-\infty}^{\infty} \psi'_0(Q) \psi_n(Q) dQ \right|^2. \quad (7)$$

Рассмотрим сначала простейший случай, модель Хуанга-Рис [34], в которой предполагается, что кривизна нижнего и верхнего адиабатических потенциалов одинакова ( $\beta = 1$ ) и, соответственно,  $\omega_1 = \omega_2$ . В этой модели интегралы перекрытия легко вычисляются аналитически, и выражение для интенсивности переходов приобретает простой вид:

$$I_n = e^{-S} \frac{S^n}{n!}, \quad (8)$$

где  $S = a^2/2$ . На рис. 4 показана подгонка эксперимента зависимостью  $I_n/I_1 \cdot n! = S^{n-1}$ , вытекающей из приведенного выше выражения. Оптимальное значение параметра модели, определенное методом наименьших квадратов,  $S = 0.54$  ( $a = 1.04$ ). Видно, что эта модель лишь очень приближенно описывает поведение интенсивности фоновых реплик. Этого следовало ожидать, поскольку, как следует из эксперимента по резонансной ФЛ и спектров возбуждения ФЛ,  $\omega_1 \neq \omega_2$ .

Для более строгого описания интенсивностей фоновых реплик нами был проведен расчет интегралов перекрытия, входящих в выражение (7), с учетом разной кривизны адиабатических потенциалов ( $\beta = \beta_1/\beta_2 \neq 1$ ). Для выражения (7) в этом случае также могут быть получены аналитические формулы. Они приведены в работе [35] для первых нескольких колебательных состояний. На рис. 4 приведена зависимость, полученная в рамках этой модели для оптимальных значений ее параметров:  $a = 0.7$  и  $\sqrt{\beta} = \omega_1/\omega_2 = 0.8$ . Видно, что эта модель точнее описывает эксперимент. Полученное значение отношения частот, однако, несколько расходится со значением отношения, полученного из спектров возбуждения ФЛ и резонансной ФЛ ( $\sqrt{\beta} = \omega_1/\omega_2 = 0.7$ ). Расхождение, вероятно, связано с погрешностью определения частоты  $\omega_1$  и соотношения интенсивностей фоновых повторений соответственно, а также с приближенностью модели [35].

## 6. Теоретическое моделирование фоновых спектров

Первым этапом теоретического исследования фоновых состояний был поиск структуры, соответствующей минимуму энергии электронной подсистемы. Такая структура была найдена в результате полной (как относительно параметров ячейки, так и относительно

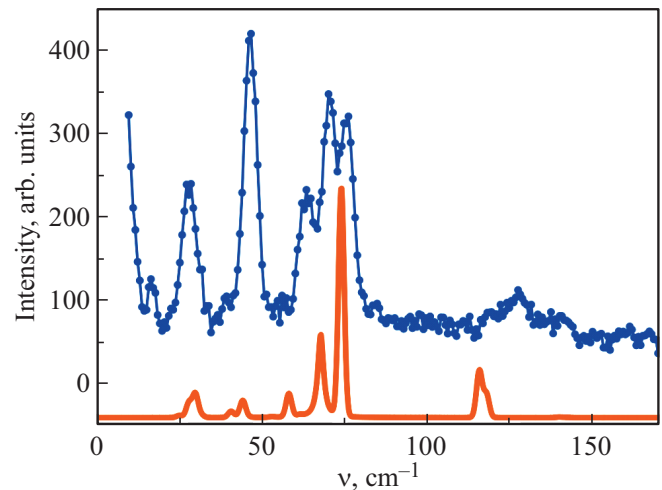


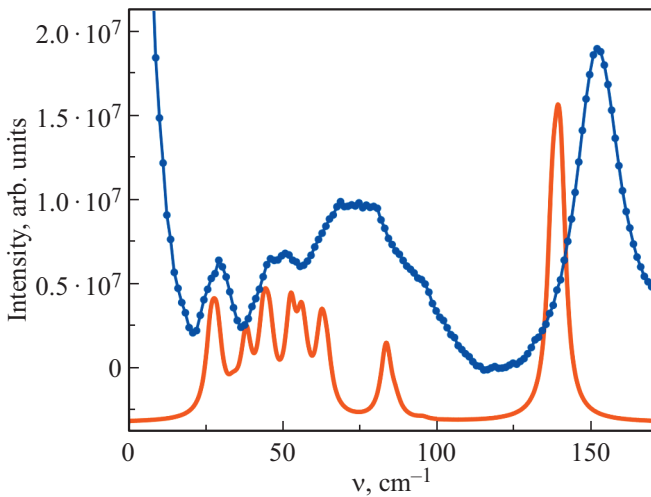
Рис. 5. Спектр КРС НК CsPbBr<sub>3</sub> (синяя линия), измеренный при температуре 7 К, и расчетный спектр фононов для орторомбической фазы (красная линия).

позиций атомов) оптимизации геометрии орторомбической модификации CsPbBr<sub>3</sub> с пространственной группой  $Pnma$  и четырьмя формульными единицами в ячейке. Теоретические оценки параметров ячейки (8.402, 11.756 и 8.179 Å) оказались близкими к найденным экспериментально (8.186, 11.659 и 8.098 Å) [36].

Затем был проведен расчет центрозонных фоновых состояний. Все моды были разбиты по неприводимым представлениям группы симметрии. Для всех мод, инвариантных к инверсии (так называемых  $g$ -мод), были определены их интенсивности в КР-спектрах. Согласно теории групп, для орторомбической модификации предсказывается 24 активных КРС моды для  $\Gamma$ -точки:  $7A_g + 5B_{1g} + 7B_{2g} + 5B_{3g}$ . Рассчитанный деполаризованный КР-спектр орторомбической фазы CsPbBr<sub>3</sub> приведен на рис. 5. Ширина линий на полувысоте принята равной  $2 \text{ cm}^{-1}$ .

Можно видеть, что в рассчитанном спектре доминируют две интенсивные линии на частотах 67 и 74  $\text{cm}^{-1}$ . Соответствующие фононы симметрии  $A_g$  и  $B_{2g}$  представляют собой деформационные колебания октаэдров PbBr<sub>6</sub>. В экспериментальном КР-спектре, который тоже приведен на рис. 5, этим линиям можно сопоставить двойной пик с максимумами на 70 и 76  $\text{cm}^{-1}$ .

Высокочастотная линия вблизи 115  $\text{cm}^{-1}$  связана с модами симметрии  $A_g$  и  $B_{3g}$ , соответствующими асимметричным валентным колебаниям  $\nu_{as}$ , локализованным в мостиках Pb–Br–Pb. В экспериментальном КР-спектре этим линиям можно сопоставить пик с широким максимумом около 125  $\text{cm}^{-1}$ . Для трех менее интенсивных линий с частотами 30, 44 и 58  $\text{cm}^{-1}$ , связанных с рассеянием на фононах симметрии  $A_g$ , также можно найти соответствующие пики в экспериментальном КР-спектре.



**Рис. 6.** Спектр фоннных повторений между 1LO и 2LO пиками. Красной кривой показан расчетный спектр ИК поглощения, просуммированный по разным направлениям волнового вектора  $\mathbf{k}$ .

Следует отметить, что есть расхождения между предсказываемыми интенсивностями линий в рассчитанном КР-спектре и полученном экспериментально. Возможными причинами этих различий могут быть квантово-размерный эффект и влияние стеклянной матрицы.

Моды антиинвариантные к инверсии (так называемые  $u$ -моды) неактивны в КР-спектре, но активны в ИК-спектрах. Согласно теории групп, для  $\Gamma$ -точки в ИК-спектрах предсказывается 28 активных мод:  $10B_{1u} + 10B_{2u} + 8B_{3u}$ . Для всех поперечных оптических (ТО) мод нами были рассчитаны силы осцилляторов и определен спектр соответствующих продольных оптических (ЛО) мод. Для всех ТО- и ЛО-мод были рассчитаны интенсивности в спектрах ИК-поглощения.

В ряде работ [37,38] было показано, что электрон-фононные и экситон-фононные взаимодействия в кристалле  $\text{CsPbBr}_3$  в основном определяются рассеянием носителей на ЛО-фононах (так называемый фрелиховский механизм). Поэтому мы, определив следующей задачей интерпретацию спектров ФЛ, обратили особое внимание на спектр ЛО-мод. Для  $B_{1u}$ ,  $B_{2u}$  и  $B_{3u}$  представлений, поляризованных по разным кристаллографическим направлениям, были сосчитаны частоты и формы ЛО-мод, определены их ИК-интенсивности. Этот ИК-спектр мы использовали для моделирования фоннных реплик в спектрах ФЛ.

Согласно нашему расчету, по каждому направлению среди множества ЛО-мод заметная ИК-интенсивность есть только у одной наиболее высокочастотной моды. Следовательно, мы можем заключить, что основные фоннные реплики 1LO–6LO, показанные на рис. 3, формируются, скорее всего, именно этими модами. Полученная в расчете частота этих колебаний составляет  $\nu \approx 140 \text{ см}^{-1}$ , что хорошо согласуется с эксперимен-

тальным значением  $\nu = 150 \text{ см}^{-1}$ . Однако в экспериментально измеренном спектре ФЛ между основными фоннными репликами наблюдаются широкие дополнительные особенности. Можно предположить, что их присутствие связано с проявлением других, менее активных ЛО-фононов. На рис. 6 показан участок спектра ФЛ между первой и второй фоннными репликами. За начало отчета взято положение первого фоннного повторения. В случае монокристалла спектр фоннных повторений зависит от поляризации возбуждающего света и ориентации кристалла относительно излучения. Соответственно, при интерпретации такого спектра мы должны использовать ЛО-фононы с определенной поляризацией. Поскольку объектом нашего исследования является ансамбль неупорядоченных нанокристаллов, выращенных в стекле, то спектр фоннных повторений не зависит ни от поляризации, ни от ориентации образца. Для интерпретации такого спектра следует провести усреднение спектра ЛО-фононов по направлению поляризации. Такой спектр, рассчитанный для орторомбической фазы  $\text{CsPbBr}_3$ , показан красной кривой на рис. 6. Ширина фоннных линий на полувысоте принята равной  $2 \text{ см}^{-1}$ .

Можно видеть, что в целом картина спектра, построенного по результатам расчета, отражает частотное распределение особенностей, наблюдаемых в экспериментальном спектре ФЛ.

## 7. Заключение

Обнаружены и экспериментально исследованы фоннные повторения в спектре резонансной фотолюминесценции нанокристаллов  $\text{CsPbBr}_3$ . Проведено теоретическое моделирование поведения интегральной интенсивности фоннных реплик в зависимости от номера, что позволяет оценить соотношение кривизны возбужденного и основного адиабатических потенциалов для колебательных состояний в НК  $\text{CsPbBr}_3$ . Результаты моделирования дополнительно подтверждаются экспериментальными измерениями частот фононов в возбужденном и основном электронных состояниях системы. Согласно результатам моделирования спектра полярных фононов, в независимости от ориентации кристалла в спектрах ФЛ наиболее активно проявляется только одна частота, что подтверждается экспериментально. Сопоставление результатов экспериментального исследования спектров комбинационного рассеяния света и расчета позволяет утверждать, что нанокристаллы  $\text{CsPbBr}_3$ , выращенные во фторфосфатной стеклянной матрице, имеют орторомбическую кристаллическую решетку. Расхождения с теорией, возможно, связаны с эффектом размерного квантования и влиянием стеклянной матрицы.

## Финансирование работы

Авторы благодарят Санкт-Петербургский государственный университет за финансовую поддержку в рам-

ках грантов № 94030557 и № 94271404 и государственного задания ФТИ им. А.Ф. Иоффе (0040-2019-0006).

### Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

### Список литературы

- [1] 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).
- [2] P. Ramasamy, D.-H. Lim, B. Kim, S.-H. Lee, M.-S. Lee, J.-S. Lee. *Chem. Commun.*, **52**, 2067 (2016).
- [3] X. Li, Y. Wu, S. Zhang, B. Cai, Y. Gu, J. Song, H. Zeng. *Advanced Functional Mater.*, **26** (15), 2435 (2016).
- [4] M.A. Becker, R. Vaxenburg, G. Nedelcu, P.C. Sercel, A. Shabaev, M.J. Mehl, J.G. Michopoulos, S.G. Lambrakos, N. Bernstein, J.L. Lyons, T. Stoferle, R.F. Mahrt, M.V. Kovalenko, D.J. Norris, G. Raino, A.L. Efros. *Nature*, **553**, 189 (2018).
- [5] P. Li, C. Hu, L. Zhou, J. Jiang, Y. Cheng, M. He, X. Liang, W. Xiang. *Mater. Lett.*, **209** (C), 483 (2017).
- [6] S. Liu, Y. Luo, M. He, X. Liang, W. Xiang. *J. Eur. Ceramic Soc.*, **38** (4), 1998 (2018).
- [7] Y. Ye, W. Zhang, Z. Zhao, J. Wang, C. Liu, Z. Deng, X. Zhao, J. Han. *Adv. Opt. Mater.*, **7** (9), 1801663 (2019).
- [8] E. Kolobkova, M. Kuznetsova, N. Nikonorov. *J. Non-Cryst. Sol.*, **563**, 120811 (2021).
- [9] A.O. Murzin, N.I. Selivanov, V.O. Kozlov, I.I. Ryzhov, T. Miyasaka, A.V. Emeline, Y.V. Kapitonov. *Adv. Opt. Mater.*, **9** (18), 2001327 (2021).
- [10] T. Yamada, T. Handa, Y. Yamada, Y. Kanemitsu. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **54** (38), 383001 (2021).
- [11] S. Liu, A.R. DeFilippo, M. Balasubramanian, Z. Liu, S.G. Wang, Y.-S. Chen, S. Chariton, V. Prakapenka, X. Luo, L. Zhao, J.S. Martin, Y. Lin, Y. Yan, S.K. Ghose, T.A. Tyson. *Adv. Sci.*, **8** (18), 2003046 (2021).
- [12] R. Brakkee, R.M. Williams. *Appl. Sci.*, **10** (9), 3061 (2020).
- [13] V.V. Belykh, M.L. Skorikov, E.V. Kulebyakina, E.V. Kolobkova, M.S. Kuznetsova, M.M. Glazov, D.R. Yakovlev. *Nano Lett.*, **22** (11), 4583 (2022).
- [14] X. Ma, F. Pan, H. Li, P. Shen, C. Ma, L. Zhang, H. Niu, Y. Zhu, S. Xu, H. Ye. *J. Phys. Chem. Lett.*, **10** (20), 5989 (2019).
- [15] A. Granados del'Aguila, T.T.H. Do, J. Xing, J.J. Wen, J.B. Khurgin, Q. Xiong. *Nano Res.*, **13**, 1962 (2020).
- [16] W. Zhang, Y. Ye, C. Liu, J. Wang, J. Ruan, X. Zhao, J. Han. *Adv. Opt. Mater.*, **9** (6), 2001885 (2021).
- [17] M.N. Kuznetsova, Maria S. and Bataev, M.A. Chukeev, N.D. Rostovtsev, S.Y. Verbin, I.V. Ignatiev, V.Y. Davydov, A.N. Smirnov, I.A. Eliseev, E.V. Kolobkova. *Opt. Spectrosc.*, **130** (11), 1472 (2022).
- [18] S. Strohmair, A. Dey, Y. Tong, L. Polavarapu, B.J. Bohn, J.Feldmann. *Nano Lett.*, **20** (7), 4724 (2020).
- [19] M.J. Crane, L.M. Jacoby, T.A. Cohen, Y. Huang, C.K. Luscombe, D.R. Gamelin. *Nano Lett.*, **20** (12), 8626 (2020).
- [20] P.S. Grigoryev, V.V. Belykh, D.R. Yakovlev, E. Lhuillier, M. Bayer. *Nano Lett.*, **21** (19), 8481 (2021).
- [21] E. Kirstein, N.E. Kopteva, D.R. Yakovlev, E.A. Zhukov, E.V. Kolobkova, M.S. Kuznetsova, V.V. Belykh, I.A. Yugova, M.M. Glazov, M. Bayer, A. Grelich. *Nature Commun.*, **14** (699) (2023).
- [22] R. Saran, A. Heuer-Jungemann, A.G. Kanaras, R.J. Curry. *Adv. Opt. Mater.*, **5** (17), 1700231 (2017).
- [23] Y. Guo, O. Yaffe, T.D. Hull, J.S. Owen, D.R. Reichman, L.E. Brus. *Nature Commun.*, **10** (1), 1175 (2019).
- [24] Y. Yamada, Y. Kanemitsu. *NPG Asia Mater.*, **14** (1), 48 (2022).
- [25] K. Cho, H. Tahara, T. Yamada, H. Suzuura, T. Tadano, R. Sato, M. Saruyama, H. Hirori, T. Teranishi, Y. Kanemitsu. *Nano Lett.*, **22** (18), 7674 (2022).
- [26] C.M. Iaru, A. Brodu, N.J.J. van Hoof, S.E.T. ter Huurne, J. Buhot, F. Montanarella, S. Buhbut, P.C.M. Christianen, D. Vanmaekelbergh, C. de Mello Donega, J.G. Rivas, P.M. Koenraad, A.Yu. Silov. *Nature Commun.*, **12** (1), 5844 (2021).
- [27] S.J. Clark, M.D. Segall, C.J. Pickard, P.J. Hasnip, M.I.J. Probert, K. Refson, M.C. Payne. *Zeitschrift für Kristallogr. — Crystalline Mater.*, **220** (5–6), 567 (2005).
- [28] K. Refson, P.R. Tulip, S.J. Clark. *Phys. Rev. B*, **73**, 155114 (2006).
- [29] X. Gonze, C. Lee. *Phys. Rev. B*, **55**, 10355 (1997).
- [30] J. Franck, E.G. Dymond. *Trans. Faraday Soc.*, **21**, 536 (1926).
- [31] E. Condon. *Phys. Rev.*, **28**, 1182 (1926).
- [32] P. Atkins. *Molecular quantum mechanics* (Oxford Univ. Press, Oxford, 2005).
- [33] L.D. Landau, L.M. Lifshitz. *Quantum Mechanics Non-Relativistic Theory*. 3rd edn (Pergamon Press Ltd, 1965) v. 3, 67.
- [34] K. Huang, A. Rhys, N.F. Mott. *Proc. Royal Society of London. Ser. A. Math. Phys. Sci.*, **204** (1078), 406 (1950).
- [35] V.S. Krivobok, S.N. Nikolaev, V.S. Bagaev, S.I. Chentsov, E.E. Onishchenko, A.A. Pruchkina. *JETP Lett.*, **114** (2), 98 (2021).
- [36] M. Szafranski, A. Katrusiak, K. Stähl. *J. Mater. Chem. A*, **9**, 10769 (2021).
- [37] C.M. Iaru, J.J. Geuchies, P.M. Koenraad, D. Vanmaekelbergh, A.Y. Silov. *ACS Nano*, **11** (11), 11024 (2017).
- [38] X. Zhou, Z. Zhang. *AIP Advances*, **10** (12), 125015 (2020).

Редактор Г.А. Оганесян

## Electron-phonon interaction in perovskite nanocrystals in fluorophosphate glass matrix

*M.N. Bataev<sup>1</sup>, M.S. Kuznetsova<sup>1</sup>, D.V. Pankin<sup>1</sup>,  
M.B. Smirnov<sup>1</sup>, S.Yu. Verbin<sup>1</sup>, I.V. Ignatiev<sup>1</sup>,  
I.A. Eliseev<sup>2</sup>, V.Yu. Davydov<sup>2</sup>, A.N. Smirnov<sup>2</sup>,  
E.V. Kolobkova<sup>3,4</sup>*

<sup>1</sup> St. Petersburg State University,  
198504 St. Petersburg, Russia

<sup>2</sup> Ioffe Institute,  
194021 St. Petersburg, Russia

<sup>3</sup> National Research University ITMO,  
199034 St. Petersburg, Russia

<sup>4</sup> St. Petersburg State Institute of Technology  
(Technical University),  
190013 St. Petersburg, Russia

**Abstract** The photoluminescence (PL) spectra of CsPbBr<sub>3</sub> perovskite nanocrystals grown in a fluorophosphate glass matrix exhibit phonon replicas of the exciton line. The dependence of intensity of the phonon sidebands are simulated taking into account the difference in the curvature of the excited and ground adiabatic potentials. The Raman spectra of CsPbBr<sub>3</sub> nanocrystals are measured. Calculations based on the density functional theory is performed to obtain the spectrum of phonon states of these crystals in the orthorhombic phase. The phonon frequencies observed in the PL and Raman spectra are compared with the calculation results.