

Термометрия разупорядоченных твердых тел на основе электронного комбинационного рассеяния света

Э. И. Батталова, С. С. Харинцев¹⁾

Казанский федеральный университет, 420008 Казань, Россия

Поступила в редакцию 30 сентября 2024 г.

После переработки 11 октября 2024 г.

Принята к публикации 12 октября 2024 г.

Динамический беспорядок в металл-галлоидных перовскитах обусловлен тепловыми структурными флуктуациями связанных октаэдров, приводящими к появлению широкого центрального пика в низкочастотной области спектра электронного комбинационного рассеяния света. В работе экспериментально демонстрируется температурная зависимость ширины центрального пика для металл-галлоидного перовскита CsPbBr₃. Результаты данного исследования могут быть использованы для разработки бесконтактного температурного сенсора.

DOI: 10.31857/S0370274X24110154, EDN: APTIZA

Введение. В твердых телах структурный беспорядок возникает при наличии дефектов кристаллической решетки, нарушающих ее трансляционную симметрию. Высокая концентрация дефектов способна значительно понизить тепло- и электропроводность полупроводника, превращая его в аморфное тело [1, 2]. Однако в ряде случаев внедрение дефектов в структуру материалов приводит к улучшению их оптических и электронных свойств [3, 4]. Это свидетельствует о важности развития методов управления дефектами в твердых телах.

К числу наиболее перспективных классов металлов и полупроводников можно отнести двойные системы кристалл–жидкость [5, 6], в которых наблюдается дальний порядок и локальный беспорядок. Такие системы обладают электронными свойствами, характерными для твердых тел, и тепловыми свойствами, характерными для жидкостей [6]. Наиболее распространенными представителями двойных систем являются металл-галлоидные перовскиты APbX₃ (где A – одновалентный катион, Pb – двухвалентный катион свинца, X – одновалентный анион галогена), кристаллическая решетка которых представляет собой трехмерную сеть связанных октаэдров [PbX₆]^{4–}, встроенных в катионную решетку. Как было показано ранее, в таких системах наблюдается динамический беспорядок, при котором взаимная ориентация октаэдров флуктуирует между различными конфигурациями за времена порядка 100–1000 фс [6, 7]. Тепловые колебания октаэдров приводят к локальным флуктуациям поляризации, мо-

дулирующим оптический отклик перовскитов. Кроме того, явление динамического беспорядка приводит к появлению континуума дефектных уровней в запрещенной зоне (мост Урбаха [8]). При этом положения дефектных уровней испытывают сильные флуктуации в диапазоне от нескольких милливольт до электронвольт [9, 10]. Это явление делает изучение тепловых и оптических свойств перовскитов нетривиальной задачей [7, 9, 11]. С другой стороны, двойные системы кристалл–жидкость формируют перспективную платформу в материаловедении для создания новых фотонных и оптоэлектронных устройств [12]. Одним из таких устройств является бесконтактный температурный сенсор, основанный на электронном комбинационном рассеянии света (КР).

Спектроскопия КР является важным методом определения температуры твердых тел, в котором используется зависимость интенсивности, сдвига и/или ширины спектральных линий от температуры [13, 14]. Однако в системах с динамическим беспорядком использование стандартных подходов термометрии КР оказывается невозможным. Это происходит из-за значительного уширения линий КР, приводящего к росту неопределенности температуры. Кроме того, появление широкого центрального пика в спектре низкочастотного КР оказывает влияние на сечение антистоксовой и стоксовой компонент. Поэтому использование стандартных спектроскопических методов для определения температуры разупорядоченных материалов может приводить к значительным погрешностям, сопоставимым с измеряемой температурой.

¹⁾e-mail: Sergey.Kharintsev@kpfu.ru

В настоящей работе предлагается экспериментальный метод определения температуры, основанный на электронном КР. Линейная зависимость ширины центрального пика от температуры позволяет создать аналитический инструмент для определения температуры разупорядоченных твердых тел.

Обсуждение результатов. Спектроскопия КР может быть использована не только для химического, но и для структурного анализа твердых тел [8, 12]. В последнем случае рассеяние падающего фотона может изменить импульс электрона, что делает оптические переходы непрямыми (рис. 1). С физиче-

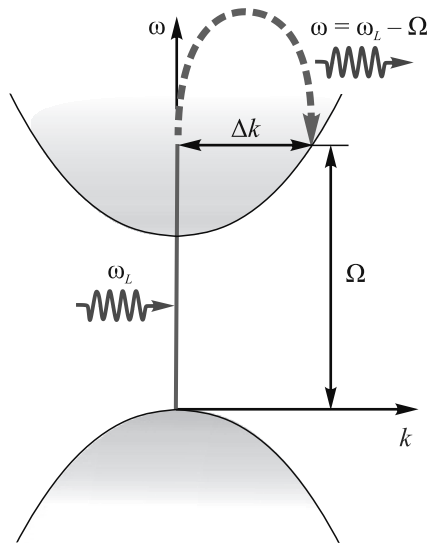


Рис. 1. (Цветной онлайн) Механизм электронного КР

ской точки зрения, это становится возможным благодаря генерации оптического ближнего поля при рассеянии падающего фотона на оптических неоднородностях, в роли которых могут выступать дефекты кристаллической решетки либо границы кристаллических доменов [8, 12, 15]. Поскольку размеры кристаллических доменов, возникающих в результате структурных флуктуаций в перовскитах, чувствительны к температуре [7], электронное КР может быть использовано в качестве температурного сенсора. Анализ температурной динамики кристаллической решетки CsPbBr₃ проводился с помощью низкочастотной спектроскопии КР. Регистрация спектров КР осуществлялась на длине волны возбуждения 632.8 нм (He-Ne лазер) при интенсивности накачки 0.4 МВт/см² и времени экспозиции 10 с. Для исследования низкочастотной обла-

сти использовался брэгг-фильтр, блокирующий диапазон от -10 см^{-1} до 10 см^{-1} . Спектральное разрешение составляло 1 см^{-1} . На рисунке 2а показан низкочастотный спектр КР микрокристалла неорганического галоидного перовскита CsPbBr₃, зарегистрированный при температуре 30 °С. Изображение микрокристалла CsPbBr₃, полученное с помощью конфокального оптического микроскопа, приведено на вставке к рис. 2а. В данном спектре наблюдаются характеристические моды CsPbBr₃, имеющие частоты 310 см^{-1} , 127 см^{-1} , 75 см^{-1} , 38 см^{-1} и 25 см^{-1} . Согласно DFT-расчетам, моды 127 см^{-1} , 75 см^{-1} , 38 см^{-1} и 25 см^{-1} соответствуют деформационным колебаниям октаэдрических каркасов, тогда как мода 310 см^{-1} соответствует валентным колебаниям связи Pb–Br [7, 16]. Дополнительно в спектре на рис. 2а наблюдается широкий центральный пик, имеющий максимум в окрестности 0 см^{-1} . Для анализа данного спектра проведено его разложение на компоненты с помощью регуляризованного метода наименьших квадратов. При разложении интенсивность КР задавалась в следующем виде [7, 17]:

$$I(\omega) = \frac{c_0 \Gamma_0}{\omega^2 + \Gamma_0^2} + \sum_i \frac{c_i \Gamma_i}{(\omega - \omega_i)^2 + \Gamma_i^2}, \quad (1)$$

где первый член соответствует широкому центральному пику, а второй член описывает линии КР CsPbBr₃. Результат разложения показывает, что широкий центральный пик вносит доминирующий вклад в сигнал КР CsPbBr₃. Согласно теории КР, отношение интенсивностей антистоксовой и стоксовой компонент спектра ρ связано с энергетическим распределением фононов уравнением вида [13, 18]:

$$\rho = \frac{I_{as}}{I_s} = \frac{(\omega_L + \omega)^4}{(\omega_L - \omega)^4} \frac{n(\omega, T)}{n(\omega, T) + 1}, \quad (2)$$

где I_{as} (I_s) соответствует интенсивности антистоксовой (стоксовой) компонент спектра, ω_L – частота лазерного излучения, ω – фононная частота, $n(\omega, T)$ – функция распределения Бозе–Эйнштейна. Для анализа зависимости $\rho(T)$ спектры КР регистрировались в диапазоне температур от 30 °С до 160 °С с шагом в 2 °С. Согласно полученным данным, величина ρ не может быть использована для корректного определения температуры. Отношение антистоксовой и стоксовой компонент спектра остается постоянным до температуры $T = 130 \text{ °С}$, при которой наблюдается его небольшое увеличение (рис. 2б). Наличие небольшого скачка при $T = 130 \text{ °С}$ объясняется фазовым переходом, поскольку в исследуемом температурном диапазоне CsPbBr₃ испытывает два по-

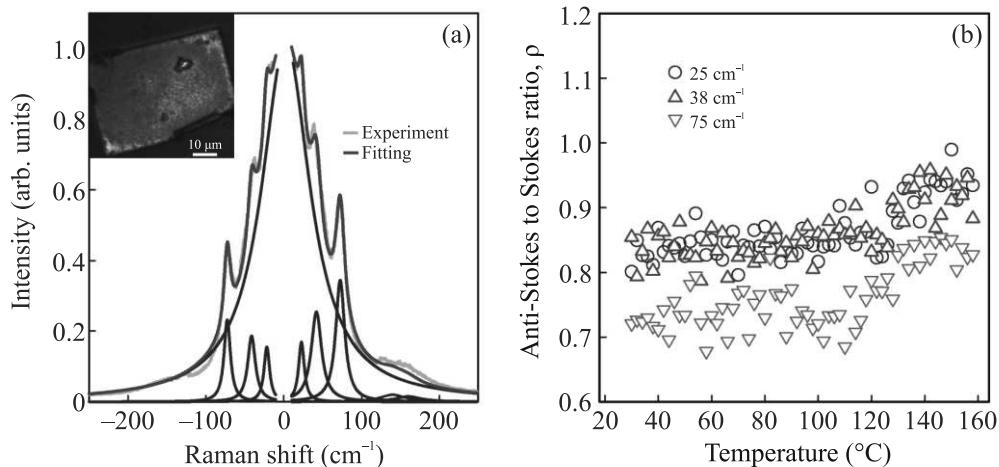


Рис. 2. (Цветной онлайн) (a) – Спектр КР CsPbBr₃ при температуре 30 °С, а также его численное разложение на составляющие согласно формуле (1). На вставке к рисунку показано изображение исследуемого микрокристалла, полученное с помощью конфокального оптического микроскопа; (b) – температурная зависимость отношения анти-стоксовой и стоксовой компонент спектра для мод 25 см⁻¹, 38 см⁻¹ и 75 см⁻¹

следовательных фазовых превращения: из орторомбической фазы в тетрагональную при температуре 88 °С и из тетрагональной фазы в кубическую при температуре 130 °С [16]. Разложение каждого из 65 зарегистрированных спектров в соответствии с соотношением (1) показало, что присутствие центрального пика искажает соотношение сечений антистоксовой и стоксовой компонент спектра.

Природа широкого центрального пика в низкочастотном спектре КР перовскитов является предметом многочисленных дискуссий [6, 7, 17, 19–21]. Экспериментальные и теоретические исследования показывают, что центральный пик наблюдается в спектре КР перовскитов независимо от природы А-катиона и стехиометрии образца [20]. Для описания центрального пика предложена модель локальных полярных флуктуаций [7], приводящих к структурным корреляциям с длиной корреляции l_c , много меньшей длины световой волны λ ($l_c \ll \lambda$). Модель полярных флуктуаций, известная также как модель релаксации Дебая, основана на формализме короткодействующего диполь-дипольного взаимодействия, модулирующего локальное кристаллическое поле [17, 22, 23]. Данный формализм объясняет происхождение широкого крыла Рэля в сильно-ассоциированных жидкостях [24] и часто применяется к перовскитам, поскольку в отношении некоторых своих свойств они ведут себя как жидкости [6]. Однако детальное изучение спектров инфракрасного (ИК) поглощения и КР перовскитов показывает, что центральный пик наблюдается только в спектрах рассеяния, но не поглощения [20]. В отличие от линий ИК поглощения,

линии КР образуют широкие полосы, распространяющиеся на сотни обратных сантиметров [19–21]. С одной стороны, ширину низкочастотной полосы КР можно объяснить усилением ее интенсивности благодаря фактору Бозе–Эйнштейна [20]. С другой стороны, перовскиты, представляющие собой трехмерную сеть связанных октаэдров, являются двойными системами кристалл-жидкость [19]. Тепловые структурные флуктуации в перовскитах приводят к дальнему порядку и локальному беспорядку. В двойных системах длина корреляции возрастает ($l_c \leq \lambda$) благодаря дальнедействующему диполь-дипольному взаимодействию [19, 25]. Это приводит к образованию пространственных флуктуаций (или пространственной дисперсии электронной поляризуемости), на которых происходит неупругое рассеяние света. Именно по этой причине центральный пик можно интерпретировать как электронное КР [8, 12, 19]. Одним из важных следствий такого представления является прямая зависимость ширины центрального пика низкочастотного электронного КР от температуры.

На рисунке 3 показана зависимость ширины центрального пика Γ_0 от температуры при нагреве (a) и охлаждении (b) микрокристалла CsPbBr₃ в диапазоне 30–160 °С. Вертикальными пунктирными линиями на графиках (рис. 3a, b) обозначены температуры фазовых переходов и области существования трех кристаллических фаз (орторомбическая $Pnma$ (γ -фаза) при 30 °С $\leq T \leq$ 88 °С, тетрагональная $P4/mbm$ (β -фаза) при 88 °С $\leq T \leq$ 130 °С, кубическая $Pm\bar{3}m$ (α -фаза) при 130 °С $\leq T \leq$ 160 °С) [7].

В общем случае, в разупорядоченных материалах Γ_0 может быть связана с температурой соотношением [23, 24]:

$$\Gamma_0(T) \sim \frac{k_B T}{4\pi\eta(l_c)^3}, \quad (3)$$

где k_B – постоянная Больцмана, η – параметр, описывающий амплитуду структурных флуктуаций, который может быть оценен по температурной зависимости коэффициента теплового расширения ($\sim 10^{-6}(\text{°C}^{-1})$ для CsPbBr_3) [26, 27]. Как показано на рис. 3а, при нагреве в области γ -фазы зависи-

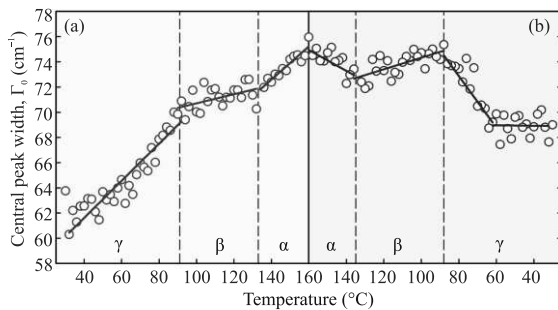


Рис. 3. (Цветной онлайн) Зависимость ширины центрального пика от температуры при нагреве (а) и охлаждении (б) в диапазоне 30–160 °С

мость $\Gamma_0(T)$ ведет себя линейно, испытывая скачок при $T = 88 \text{ °C}$, соответствующей фазовому переходу $\gamma \rightarrow \beta$. Аналогичный скачок наблюдается при фазовом переходе $\beta \rightarrow \alpha$, однако в пределах каждой кристаллической фазы зависимость $\Gamma_0(T)$ может быть аппроксимирована линейной функцией $\Gamma_0(T)$, согласно соотношению (3). Смена угла наклона в точке фазового перехода может быть объяснена активной перестройкой кристаллической решетки CsPbBr_3 , сопровождающейся скачкообразным изменением корреляционной длины l_c [28]. Данный результат подтверждает, что ширина центрального пика в перовскитах может быть использована в качестве индикатора температуры. Однако при охлаждении $\Gamma_0(T)$ демонстрирует ряд особенностей, как показано на рис. 3б. Так, в β -фазе наблюдается аномальный рост ширины центрального пика при уменьшении температуры. Это вносит неоднозначность в процедуру определения температуры и подчеркивает доминирующую роль структурного беспорядка в перовскитах. Ранее было показано, что понижение симметрии кристаллической решетки перовскитов при переходе из α -фазы в β -фазу сопровождается двойникованием, при котором в кристалле образуется множество доменов одной преобладающей ориентации [29, 30]. Изучение температурной динамики двойникования показывает, что

нагрев и охлаждение по-разному влияют на размер и ориентацию кристаллических доменов, а значит и на длину корреляции связанных октаэдров [29]. Поэтому рост ширины центрального пика в β -фазе может быть объяснен возникновением спонтанных напряжений, уменьшающих длину корреляции. При дальнейшем охлаждении в области γ -фазы ширина центрального пика вновь уменьшается согласно формуле (3). Смена поведения зависимости $\Gamma_0(T)$ при температуре $\sim 60 \text{ °C}$ может быть связана с фазовым переходом между двумя орторомбическими модификациями ($CmCm \rightarrow Pnma$) [31]. Важно отметить, что температурная зависимость ширины центрального пика может послужить дополнительным методом определения фазовых переходов в перовскитах, поскольку вопрос о присутствии $CmCm$ фазы в CsPbBr_3 до сих пор остается открытым.

Исследование температурной зависимости ширины центрального пика показывает, что определение температуры усложняется при наличии фазовых переходов. Тем не менее в пределах одной кристаллической фазы зависимость $\Gamma_0(T)$ является линейной, и при нагреве и охлаждении ведет себя обратимо (α -фаза на рис. 3а, б), что позволяет однозначно определять температуру. Детальное изучение зависимости $\Gamma_0(T)$ в пределах каждой из кристаллических фаз приводит к необходимости определения функции $l_c(T)$. Данное исследование представляет отдельный интерес, поскольку может объяснить аномальный рост фотолуминесценции перовскитов в области фазовых переходов [3, 29].

Закключение. Разупорядоченные материалы, представляющие собой двойные системы кристалл–жидкость, могут быть использованы для будущих фотонных и оптоэлектронных приложений [12]. Взаимодействие света со структурными корреляциями в двойных системах генерирует оптическое ближнее поле, которое приводит к электронному КР. В данной работе с помощью низкочастотной спектроскопии КР исследована динамика кристаллической решетки неорганических галогенидных перовскитов CsPbBr_3 . Показано, что ширина центрального пика, возникающего в результате электронного КР, пропорциональна температуре материала. Результаты, полученные в данном исследовании, могут быть использованы для создания температурных датчиков нового поколения, позволяющих удаленно измерять температуру разупорядоченных и наноструктурированных твердых тел.

Финансирование работы. Работа выполнена за счет средств программы стратегического акаде-

мического лидерства Казанского федерального университета “ПРИОРИТЕТ-2030”.

Конфликт интересов. Авторы данной работы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

1. K. Prasai, P. Biswas, and D. A. Drabold, *Semicond. Sci. Technol.* **31**, 073002 (2016).
2. H. Kim, G. Park, S. Park, and W. Kim, *ACS Nano*. **15**, 2182 (2021).
3. A. Dobrovolsky, A. Merdasa, E. L. Unger, A. Yartsev, and I. G. Scheblykin, *Nat. Commun.* **8**, 34 (2017).
4. A. A. Kamashev, N. N. Garif'yanov, A. A. Validov, V. Kataev, A. S. Osin, Y. V. Fominov, and I. A. Garifullin, *Beilstein. J. Nanotechnol.* **15**, 457 (2024).
5. T. Takabatake, K. Suekuni, T. Nakayama, and E. Kaneshita, *Rev. Mod. Phys.* **86**, 669 (2014).
6. K. Miyata, T. L. Atallah, and X.-Y. Zhu, *Sci. Adv.* **3**, e1701469 (2017).
7. O. Yaffe, Y. Guo, L. Z. Tan, D. A. Egger, T. Hull, C. C. Stoumpos, F. Zheng, T. F. Heinz, L. Kronik, M. G. Kanatzidis, J. S. Owen, A. M. Rappe, M. A. Pimenta, and L. E. Brus, *Phys. Rev. Lett.* **118**, 136001 (2017).
8. S. S. Kharintsev, E. I. Battalova, A. I. Noskov, J. Merham, E. O. Potma, and D. A. Fishman, *ACS Nano*. **18**, 9557 (2024).
9. A. V. Cohen, D. A. Egger, A. M. Rappe, and L. Kronik, *J. Phys. Chem. Lett.* **10**, 4490 (2019).
10. B. Wang, W. Chu, Y. Wu, D. Casanova, W. A. Saidi, and O. V. Prezhdo, *J. Phys. Chem. Lett.* **13**, 5946 (2022).
11. D. Strandell, Y. Wu, C. Mora-Perez, O. Prezhdo, and P. Kambhampati, *J. Phys. Chem. Lett.* **14**, 11281 (2023).
12. S. S. Kharintsev, E. I. Battalova, V. Mkhitarian, and V. M. Shalaev, *Opt. Mater. Express* **14**, 2017 (2024).
13. Q. Meng, J. Zhang, Y. Zhang, W. Chu, W. Mao, Y. Zhang, J. Yang, Y. Luo, Z. Dong, and J. G. Hou, *Sci. Adv.* **10**, ead11015 (2024).
14. S. S. Kharintsev, A. V. Kharitonov, E. A. Chernykh, A. M. Alekseev, N. A. Filippov, and S. G. Kazarian, *Nanoscale* **14**, 12117 (2022).
15. L. Novotny and B. Hecht, *Principles of Nano-Optics*, Cambridge University Press, Cambridge (2012).
16. A. E. J. Hoffman, R. A. Saha, S. Borgmans, P. Puech, T. Braeckvelt, M. B. J. Roeffaers, J. A. Steele, J. Hofkens, and V. van Speybroeck, *APL Mater.* **11**, 041124 (2023).
17. B. E. Vugmeister, Y. Yacoby, J. Toulouse, and H. Rabitz, *Phys. Rev. B* **59**, 8602 (1999).
18. D. R. Ward, D. A. Corley, J. M. Tour, and D. Natelson, *Nat. Nanotechnol.* **6**, 33 (2011).
19. S. S. Kharintsev, E. I. Battalova, I. A. Matchenya, A. A. Marunchenko, and A. P. Pushkarev, *Adv. Sci.* **11**, 2405709 (2024).
20. V. J.-Y. Lim, M. Righetto, S. Yan, J. B. Patel, T. Siday, B. Putland, K. M. McCall, M. T. Sirtl, Y. Kominko, J. Peng, Q. Lin, T. Bein, M. Kovalenko, H. J. Snaith, M. B. Johnston, and L. M. Herz, *ACS Energy Lett.* **9**, 4127 (2024).
21. M. Menahem, N. Benshalom, M. Asher, S. Aharon, R. Korobko, O. Hellman, and O. Yaffe, *Phys. Rev. Mater.* **7**, 044602 (2023).
22. C. Gehrman and D. A. Egger, *Nat. Commun.* **10**, 3141 (2019).
23. C. Kittel, *Introduction to Solid State Physics*, 8th ed., John Wiley & Sons, Inc, N.Y. (2005).
24. V. Z. Gochiyaev, V. K. Malinovsky, V. N. Novikov, and A. P. Sokolov, *Philos. Mag. B* **63**, 777 (1991).
25. A. K. Boddeti, Y. Wang, X. G. Juarez, A. Boltasseva, T. W. Odom, V. Shalaev, H. Alaeian, and Z. Jacob, *Phys. Rev. Lett.* **132**, 173803 (2024).
26. K. Nitsch and M. Rodova, *Phys. Status Solidi* **234**, 701 (2002).
27. J. Sadanandam and S. V. Suryanarayana, *J. Mater. Sci. Lett.* **5**, 1324 (1986).
28. Š. Svirskas, S. Balčiūnas, M. Šimėnas, G. Usevičius, M. Kinka, M. Velička, D. Kubicki, M. E. Castillo, A. Karabanov, V. V. Shvartsman, M. De Rosário Soares, V. Šablinskas, A. N. Salak, D. C. Lupascu, and J. Banys, *J. Mater. Chem. A* **8**, 14015 (2020).
29. S. S. Kharintsev, E. I. Battalova, T. A. Mukhametzhanov, A. P. Pushkarev, I. G. Scheblykin, S. V. Makarov, E. O. Potma, and D. A. Fishman, *ACS Nano* **17**, 9235 (2023).
30. M. Bari, A. A. Bokov, G. W. Leach, and Z.-G. Ye, *Chem. Mater.* **35**, 6659 (2023).
31. D. Malyshev, V. Sereda, I. Ivanov, M. Mazurin, A. Sednev-Lugovets, D. Tsvetkov, and A. Zuev, *Mater. Lett.* **278**, 128458 (2020).