

Влияние структурных фазовых переходов на экситонный спектр поглощения тонких пленок CsPbCl₃

О.Н. Юнакова¹, В.К. Милославский¹, Е.Н. Коваленко², В.В. Коваленко¹

¹Харьковский национальный университет, пл. Свободы, 4, г. Харьков, 61022, Украина

²Харьковский национальный университет радиозлектроники, пр. Ленина, 14, г. Харьков, 61166, Украина

E-mail: Vladimir.K.Miloslavsky@univer.kharkov.ua

yunakova@inbox.ru

kovalenko.elena@bk.ru

Статья поступила в редакцию 28 января 2014 г., после переработки 5 марта 2014 г., опубликована онлайн 23 июня 2014 г.

Исследован спектр поглощения тонкой пленки CsPbCl₃ в области спектра 2–6 эВ и интервале температур 90–500 К. В температурных зависимостях параметров длинноволновой экситонной полосы (спектрального положения $E_m(T)$, полуширины $\Gamma(T)$ и силы осциллятора $f(T)$) фазовые переходы 1-го рода при 310 и 320 К сопровождаются скачкообразным изменением указанных параметров. В области низких температур фазовые переходы в $E_m(T)$, $\Gamma(T)$ и $f(T)$ не обнаружены. Установлен трехмерный характер экситонных возбуждений в CsPbCl₃.

Досліджено спектр поглинання тонкої плівки CsPbCl₃ в області спектра 2–6 еВ та інтервалі температур 90–500 К. У температурних залежностях параметрів довгохвильової екситонної смуги (спектрального положення $E_m(T)$, напівширини $\Gamma(T)$ й сили осцилятора $f(T)$) фазові переходи 1-го роду при 310 і 320 К супроводжуються стрибкоподібною зміною вказаних параметрів. В області низьких температур фазові переходи в $E_m(T)$, $\Gamma(T)$ та $f(T)$ не виявлено. Встановлено тривимірний характер екситонних збуджень в CsPbCl₃.

PACS: **78.20.-e** Оптические свойства массивных материалов и тонких пленок;

78.40.-q Спектры поглощения и отражения: видимые и ультрафиолетовые.

Ключевые слова: тонкие пленки, спектры поглощения, экситоны, структурные фазовые переходы.

Соединение CsPbCl₃ кристаллизуется в структуру типа перовскита, при температуре свыше 320 К имеет кубическую решетку с параметром $a = 5,605 \text{ \AA}$, $z = 1$ (пространственная группа $Pm\bar{3}m (O_h^1)$) [1,2]. Структурные элементы кристаллической решетки — октаэдры (PbCl₆)⁴⁻. С понижением температуры CsPbCl₃ испытывает ряд фазовых структурных переходов с изменением симметрии решетки: при $T_{c1} = 320 \text{ К}$ — от кубической к тетрагональной ($P4/m\bar{b}m (D_{4h}^5)$), при $T_{c2} = 315 \text{ К}$ — к орторомбической ($Cmcm (D_{2h}^{17})$), при $T_{c3} = 310 \text{ К}$ — к моноклинной ($P2_1/m (C_{2h}^2)$) [3,4]. Наличие фазовых переходов при указанных температурах подтверждается исследованиями температурных зависимостей различных физических величин (коэффициента линейного расширения, теплоемкости, диэлектрической постоянной и т.д.), спектров ЯКР, ЯМР, ЭПР [4–7].

Установлено, что при T_{c1} и T_{c3} имеют место фазовые переходы 1-го рода, при T_{c2} — второго. Из анализа спектров ЭПР, измеренных при разных температурах, кроме перечисленных выше фазовых переходов, в CsPbCl₃ обнаружены фазовые переходы при 194 и 176 К [7]. Исследования спектров люминесценции в интервале температур 4–300 К также выявили низкотемпературный фазовый переход при 176 К: ниже этой температуры появляется новая полоса люминесценции и в температурной зависимости крутизны края поглощения Урбаха наблюдается особенность [8].

Спектр поглощения тонких пленок CsPbCl₃ исследовали в [9,10]. Для идентификации наблюдаемых в спектре полос поглощения в [9,11] методом ЛКАО рассчитали зонную схему CsPbCl₃, согласно которой верхняя валентная зона формируется $6s$ -состояниями свинца Pb^{2+} и $3p$ -состояниями Cl^- , а нижняя зона проводимости — $6p$ -состояниями Pb^{2+} .

Экситонные спектры чувствительны к фазовым переходам, поэтому представляет интерес исследование экситонного спектра CsPbCl₃ в широком интервале температур, включающем температуры фазовых переходов. В настоящей работе исследуется экситонный спектр поглощения тонких пленок CsPbCl₃ в интервале температур 90–500 К в области длинноволновой экситонной полосы с целью выявления низкотемпературных фазовых переходов и изучения влияния структурных фазовых переходов на экситонный спектр.

Эксперимент

Тонкие пленки CsPbCl₃ изготавливали путем испарения в вакууме расплава смеси чистых порошков CsCl и PbCl₂ заданного молярного состава на нагретые до 373 К кварцевые подложки с последующим отжигом образцов при той же температуре в течение двух часов. При таких условиях приготовления получаются монофазные пленки CsPbCl₃, без примеси исходных компонент, с хорошо выраженным экситонным спектром. При более высоких температурах подложки в спектре пленки появляются более высокочастотные полосы, не присущие CsPbCl₃, соответствующие, по-видимому, соединению Cs₄PbCl₆.

Фазовый состав пленок контролировался по спектрам поглощения, измеренным при $T = 90$ К. Такой контроль возможен из-за существенного различия спектрального положения длинноволновых экситонных полос в CsPbCl₃ (3,04 эВ), PbCl₂ (4,6 эВ) и CsCl (5,8 эВ).

Спектры поглощения измерялись в спектральном интервале 2–6 эВ при 90 и 290 К на спектрофотометре СФ-46, в более узком спектральном интервале 2,4–3,7 эВ, в области длинноволновой экситонной полосы, — в широком интервале температур 90–500 К, включающем температуры фазовых переходов. Измерения спектра в интервале температур 90–300 К проводили в вакуумном криостате, снабженном угольным абсорбционным насосом. При высокотемпературных исследованиях образец помещали в печь с вольфрамовой обмоткой. Для измерений использовали пленки толщиной 100–130 нм. Спектральная ширина щели в области наиболее узких длинноволновых экситонных полос составляла 0,02 эВ, т.е. существенно меньше полуширины экситонных полос ($\Gamma \sim 0,06$ эВ при $T = 90$ К).

Параметры длинноволновых экситонных полос определяли аппроксимацией по методу [12] одноосцилляторным симметричным смешанным контуром, имеющим промежуточный вид между лоренцевым и гауссовым контурами и представляющим собой их линейную комбинацию. Смешанный контур мало отличается от контура Фохта. Параметры экситонных полос (положение E_m , полуширина Γ и значение мнимой части диэлектрической проницаемости в максимуме экситонной полосы $\varepsilon_{2m} \equiv \varepsilon(E_m)$) подбирались та-

кими, чтобы расчетный контур наилучшим образом согласовывался с измеренными спектрами на длинноволновом склоне полос.

Температурная зависимость параметров длинноволновой экситонной полосы в CsPbCl₃

В спектре поглощения тонкой пленки CsPbCl₃ (рис. 1) наблюдается длинноволновая экситонная полоса A₁ при 3,04 эВ (90 К) и более коротковолновые полосы C и D, спектральное положение которых приведено в табл. 1. По структуре спектра и положению полос поглощения спектр исследуемой пленки соответствует спектрам CsPbCl₃, приведенным в [9,10]. Следует также отметить подобие по структуре спектров CsPbCl₃ и трийодидов MPbI₃ ($M = \text{Cs, Rb, K}$) [13–15] (см. табл. 1) и спектра примесных центров Pb²⁺ в CsI [16]. Для соединений MPbI₃ установлена локализация экситонных возбуждений в структурных элементах кристаллических решеток (PbI₆)⁴⁻, и их спектры трактуются исходя из электронных переходов в октаэдрах (PbI₆)⁴⁻, подобно спектрам примесных ионов Pb²⁺ в щелочно-галогенидных кристаллах [16]. По-видимому, такой подход применим и к CsPbCl₃, и спектр тонких пленок можно интерпретировать как электронные переходы в октаэдрах (PbCl₆)⁴⁻. К такому выводу пришли авторы [17], анализируя спектры поглощения аморфных пленок CsPbCl₃ и кристаллических, которые получают из аморфных путем отжига при температуре свыше 400 К.

В отличие от соединений MPbI₃, в которых длинноволновая экситонная полоса занимает промежуточное положение между длинноволновыми экситонными полосами исходных компонент (MI и PbI₂), что характерно

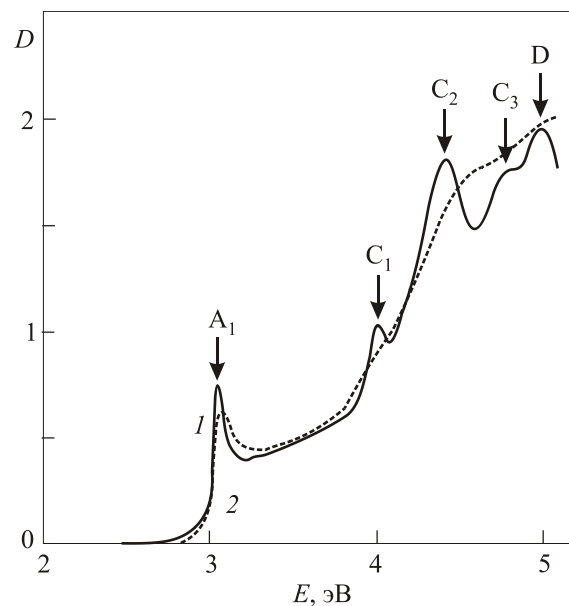


Рис. 1. Спектр поглощения тонкой пленки CsPbCl₃ ($t = 130$ нм) при 90 (1) и 290 (2) К.

Таблица 1. Спектральное положение полос поглощения в CsPbCl₃ и MPbI₃ (M = K, Rb, Cs)

Соединение	E_{A_1} , эВ	E_{C_1} , эВ	E_{C_2} , эВ	E_{C_3} , эВ	E_D , эВ
CsPbCl ₃	3,04	3,97	4,4	4,76	5,0
KPbI ₃ [15]	3,027	3,58	3,97	3,36	4,56
RbPbI ₃ [14]	2,975	3,73	4,105	4,4	4,63
CsPbI ₃ [13]	3,013	3,69	4,22	4,4	4,461

для большинства тройных соединений, в CsPbCl₃ экситонная полоса A₁ (3,04 эВ, 90 К) сильно сдвинута в длинноволновую область спектра по отношению к длинноволновой полосе в PbCl₂ (4,67 эВ, 90 К). Известно, что экситоны в CsPbCl₃ и PbCl₂ имеют катионный характер. По-видимому, более длинноволновое положение края поглощения в CsPbCl₃ по отношению к PbCl₂ обусловлено различием в строении кристаллических решеток соединений. Как отмечалось выше, CsPbCl₃ кристаллизуется в перовскитоподобную решетку со структурным элементом (PbCl₆)⁴⁻, в которой каждый ион Pb²⁺ окружен шестью ионами Cl⁻ [1,2]. PbCl₂ имеет орторомбическую решетку, в которой каждый ион Pb²⁺ окружает 9 ионов Cl⁻. В аморфных пленках CsPbCl₃, как и в PbCl₂, также каждый ион Pb²⁺ окружен 9 ионами Cl⁻ [17], что приводит к сильному (~1 эВ) коротковолновому сдвигу края поглощения в них по сравнению с кристаллическими пленками.

С ростом температуры длинноволновая экситонная полоса A₁ линейно сдвигается в коротковолновую область спектра (рис. 2, 3(a)) с $dE_m/dT = 8,76 \cdot 10^{-5}$ эВ/К в интервале температур 90–300 К. Вблизи температуры фазового перехода в орторомбическую структуру $T_{c3} = 310$ К в зависимости $E_m(T)$ наблюдается скачкообразный сдвиг в коротковолновую область спектра на 0,01 эВ (рис. 3(a), вставка), затем до 315 К $E_m(T)$ растет и вблизи 320 К скачкообразно уменьшается и далее до 493 К $E_m(T)$ линейно увеличивается с $dE_m/dT =$

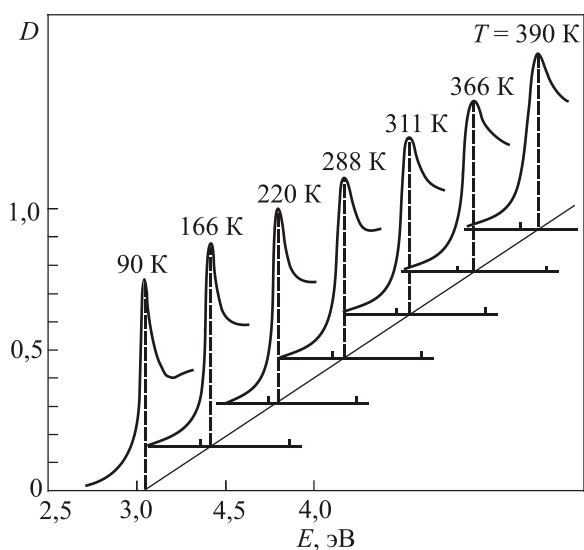


Рис. 2. Спектр экситонной полосы A₁ при разных температурах.

$= 3,67 \cdot 10^{-4}$ эВ/К. Как видно на рис. 3(a), структурные фазовые переходы в зависимости $E_m(T)$ проявляются скачками при $T_{c3} = 310$ К и $T_{c1} = 320$ К, что указывает на фазовые переходы 1-го рода. Коротковолновый сдвиг $E_m(T)$ при $T_{c3} = 310$ К свидетельствует об увеличении объема элементарной ячейки в орторомбической фазе, что согласуется с исследованиями структуры [1,2]. Фазовый переход 2-го рода при $T_{c2} = 315$ К слабо проявляется в зависимости $E_m(T)$. Вдали от температур фазовых переходов ход $E_m(T)$ линейен и определяется экситон-фононным взаимодействием (ЭФВ) и, возможно, напряжениями в пленке. Значения dE_m/dT в интервалах 90–300 и 330–493 К типичны для ионных кристаллов, к которым относится и наше соединение. Для большинства кристаллов тройных и бинарных соединений характерен длинноволновый сдвиг экситонных полос с ростом температуры за счет ЭФВ. Однако в немногих кристаллах, как и в CsPbCl₃, наблюдался коротковолновый сдвиг $E_m(T)$ с ростом T , например в TlCl и TlBr [18], CuCl и CuBr [19]. Следует отметить, что TlCl и TlBr относятся к тому же структурному типу, что и CsPbCl₃, и их спектры подобны по структуре [9]. Как длинноволновый, так и коротковолновый сдвиг экситонных полос с ростом T объясняется в рамках расширенной модели экситон-фононной системы, если наряду с линейным учесть и квадратичное взаимодействие по фононным операторам в гамильтониане экситон-фононной системы [20]. На величину и знак температурного сдвига экситонных полос наряду с ЭФВ, согласно [21], существенное влияние оказывает также тепловое расширение кристалла. По порядку величины сдвиг за счет ЭФВ и обусловленный тепловым расширением кристалла могут быть сопоставимы. В наших пленках на спектральное положение экситонных полос дополнительно влияют напряжения, возникающие в пленке из-за существенного различия коэффициентов линейного расширения пленки ($1,8 \cdot 10^{-3}$ град⁻¹ для CsPbCl₃ [4]) и подложки ($\sim 10^{-6}$ град⁻¹), а также температур приготовления пленки и измерения спектров.

Как видно на рис. 3(a),(б), в области низких температур в температурном ходе спектрального положения $E_m(T)$ и полуширины $\Gamma(T)$ нет никаких особенностей, т.е. фазовые переходы, о которых сообщалось в [7,8], при 194 и 176 К не наблюдаются. Высокотемпературные фазовые переходы при 310 и 320 К в зависимости $\Gamma(T)$, как и в $E_m(T)$, проявляются в виде скачков. Вдали от температур фазовых переходов ход $\Gamma(T)$ нелиней-

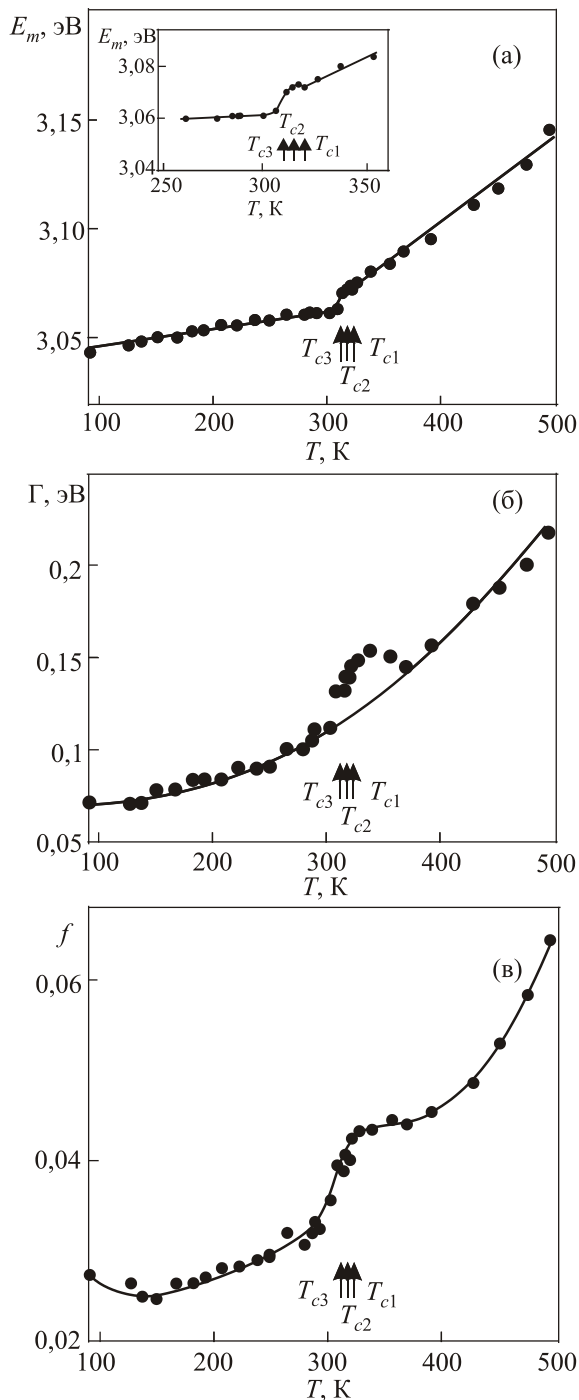


Рис. 3. Температурные зависимости спектрального положения $E_m(T)$ (а), полуширины $\Gamma(T)$ (б) и силы осциллятора $f(T)$ (в) длинноволновой экситонной полосы A_1 в CsPbCl₃. На рис. 3(б): точки — эксперимент, сплошная кривая — расчет по формулам (2), (3).

ный и определяется ЭФВ. В ионных кристаллах преобладает взаимодействие экситонов с продольными оптическими (LO) фононами, и наибольшие температурные изменения параметров экситонных полос происходят при $\hbar\omega_{LO} \leq kT$. Температурная зависимость $\Gamma(T)$ для экситонов различной размерности d ($d = 1, 2, 3$), согласно теории [22], определяется как

$$\Gamma(T) \approx \left[\frac{\pi D^2}{\gamma(d/2)(2\pi B)^{d/2}} \right]^{2/(4-d)}, \quad (1)$$

где $\gamma(d/2)$ — гамма-функция, зависящая от d ; B — ширина экситонной зоны; $D^2 = 0,5C^2\hbar\omega_{LO}\text{cth}(\hbar\omega_{LO}/2kT)$, $C^2/2$ — энергия релаксации решетки при возбуждении экситона, $\hbar\omega_{LO} = 27,77$ мэВ — энергия LO фонона в CsPbCl₃ [23]. При обработке экспериментальной зависимости $\Gamma(T)$ учитывалась форма контура экситонной полосы и вклад в Γ остаточного уширения $\Gamma(0)$ за счет дефектов решетки. При низких температурах преобладает гауссова составляющая в контуре полосы A_1 , а при $T > 125$ К форма экситонной полосы полностью гауссова. В случае гауссова контура общая полуширина определяется соотношением

$$\Gamma = [\Gamma^2(0) + \Gamma^2(T)]^{1/2}, \quad (2)$$

где $\Gamma(T)$ подчиняется соотношению (1) с неизвестным множителем A , не зависящим от T . Обработка экспериментальной зависимости $\Gamma(T)$ в интервалах температур 90–300 и 360–493 К с помощью формулы (1) для разных d показала, что наилучшее согласие расчета по формуле (1) с экспериментом достигается при $d = 3$. Для $d = 3$

$$\Gamma(T) = A \text{cth}^2(\hbar\omega_{LO}/2kT) \quad (3)$$

и зависимость $\Gamma(T)$ в координатах Γ^2 от $\text{cth}^4(\hbar\omega_{LO}/2kT)$ линейная. Обработка этой зависимости методом наименьших квадратов дает $\Gamma(0) = (0,0597 \pm 0,001)$ эВ и $A = (0,017 \pm 0,0002)$ эВ. Рассчитанная по формулам (2), (3) температурная зависимость полуширины с найденными значениями $\Gamma(0)$ и A (сплошная кривая на рис. 3(б)) хорошо согласуется с экспериментальной зависимостью. Таким образом, как следует из анализа температурного хода $\Gamma(T)$ вдали от температур фазовых переходов, экситоны в CsPbCl₃ носят трехмерный характер.

Фазовый переход при $T_{c3} = 310$ К сопровождается существенным ростом полуширины экситонной полосы A_1 (рис. 3(б)), в области фазовых переходов $\Gamma(T)$ растет вплоть до $T_{c1} = 320$ К, затем уменьшается и только начиная с 366 К и выше описывается формулами (2), (3), т.е. фазовый переход из тетрагональной в кубическую фазу происходит в интервале 320–366 К, что обусловлено, по-видимому, термоинерционностью пленки. Известно, что структурные фазовые переходы в CsPbCl₃ обусловлены поворотами октаэдров PbCl₆ вокруг оси [001] [1–7], что в процессе перехода приводит к различной ориентации зерен кристаллитов в пленке и увеличению рассеяния экситонов на границах зерен и, соответственно, к росту $\Gamma(T)$ в области температур фазовых переходов.

Фазовые переходы проявляются также в температурной зависимости силы осциллятора $f(T)$ экситонной полосы A_1 (рис. 3(в)), рассчитанной на единицу объема Pb²⁺ согласно [12]. ЭФВ в ионных кристаллах приводит

к распаду экситонной полосы на симметричную бесфоновую (БФ) полосу и коротковолновый фоновый спутник [24]. С ростом температуры сила осциллятора БФ полосы уменьшается за счет фактора Дебая–Валлера [24], что подтверждается многочисленными экспериментальными исследованиями. В нашем случае сила осциллятора БФ полосы A_1 незначительно уменьшается только при низких температурах ($T < 150$ К) и дальше с ростом температуры увеличивается плавно вдали от температур фазовых переходов и скачком в области фазовых переходов. Увеличение $f(T)$ с ростом T может быть обусловлено примесью $5d$ -состояний Рb в верхней валентной зоне, приводящей к частичному запрету на оптические переходы. С ростом температуры запрет снимается и, соответственно, растет сила осциллятора экситонной полосы. Выше отмечалось сходство зонной структуры и электронного спектра поглощения CsPbCl_3 с TlCl . В TlCl в верхние валентные зоны к $6p$ -состояниям Тl добавляется около 10% $5d$ -состояний Тl [25]. По-видимому, в CsPbCl_3 верх валентной зоны также формируется $6p$ -состояниями Рb с примесью $5d$ -состояний Рb.

Заключение

Исследован спектр поглощения CsPbCl_3 в области экситонной полосы A_1 в широком интервале температур. В интервале температур 90–300 К фазовые переходы не обнаружены. Структурные фазовые переходы при 310 и 320 К в температурном ходе спектрального положения $E_m(T)$, полуширины $\Gamma(T)$ и силы осциллятора $f(T)$ экситонной полосы A_1 проявляются в виде скачков и, соответственно, относятся к фазовым переходам 1-го рода.

Из анализа зависимости $\Gamma(T)$ вдали от температур фазовых переходов установлен трехмерный характер экситонных возбуждений в CsPbCl_3 . Обнаружен рост силы осциллятора $f(T)$ экситонной полосы A_1 с увеличением температуры, что указывает на примесь $5d$ -состояний Рb в верхней валентной зоне CsPbCl_3 .

1. С.К. Møller, *Nature* **182**, 1436 (1958).
2. К.С. Александров, Б.В. Безносиков, в сб.: *Фазовые переходы в кристаллах*, Красноярск (1975), с. 68.
3. С.К. Møller, *Nature* **180**, 981 (1957).
4. Y. Fujii, S. Hoshino, Y. Yamada, and G. Shirane, *Phys. Rev. B* **9**, 4549 (1974).
5. S. Hirotsu, *J. Phys. Soc. Jpn.* **31**, 552 (1971).
6. A.R. Lim and S.Y. Jeong, *Physica B* **304**, 79 (2001).
7. M.I. Cohen, K.F. Young, T. Chang, and W.S. Brower. *J. Appl. Phys.* **42**, 5267 (1971).
8. T. Hayashi, T. Kobayashi, M. Iwanaga, and M. Watanabe, *J. Luminescence* **94–95**, 255 (2001).
9. K. Heidrich, H. Künzel, and J. Treusch, *Solid State Commun.* **25**, 887 (1978)

10. H. Ito, H. Onuki, and R. Onaka, *J. Phys. Soc. Jpn.* **45**, 2043 (1978).
11. K. Heidrich, W. Schäfer, M. Schreiber, J. Söchtig, G. Trendel, and J. Treusch, *Phys. Rev. B* **24**, 5642 (1981).
12. О.Н. Юнакова, В.К. Милославский, Е.Н. Коваленко, *Оптика и спектроскопия* **104**, 631 (2008).
13. О.Н. Юнакова, В.К. Милославский, Е.Н. Коваленко, *Оптика и спектроскопия* **112**, 90 (2012).
14. О.Н. Юнакова, В.К. Милославский, Е.Н. Коваленко, Е.В. Ксенофонтова, *ФНТ* **38**, 1191 (2012) [*Low Temp. Phys.* **38** 943 (2012)].
15. О.Н. Юнакова, В.К. Милославский, Е.Н. Коваленко, *Оптика и спектроскопия* **116**, 81 (2014).
16. S. Radhakrishna and K.P. Pande, *Phys. Rev. B* **7**, 424 (1973).
17. S. Kondo, T. Sakai, H. Tanaka, and T. Saito, *Phys. Rev. B* **58**, 11401 (1998).
18. R.Z. Bachrach and F.C. Brown, *Phys. Rev. B* **1**, 818 (1970).
19. В.К. Милославский, О.Н. Юнакова, *Оптика и спектроскопия* **57**, 85 (1984).
20. Н.В. Ткач, В.М. Ницович, Я.М. Вороняк, *УФЖ* **24**, 67 (1979).
21. И.С. Осадько, *УФН* **128**, 31 (1979).
22. M. Schreiber and Y. Toyasawa, *J. Phys. Soc. Jpn.* **51**, 1528 (1982).
23. S. Hirotsu, *Phys. Lett. A* **41**, 55 (1972).
24. M. Matsuura and H. Büttner, *Phys. Rev. B* **21**, 679 (1980).
25. В.Г. Литовченко, *Основы физики полупроводниковых слоистых систем*, Наукова думка, Киев (1980).

The effect of structural phase transition of exciton absorption spectrum of thin CsPbCl_3 films

O.N. Yunakova, V.K. Miloslavsky, E.N. Kovalenko, and V.V. Kovalenko

The absorption spectrum of thin CsPbCl_3 films is studied in the spectral range of 2 to 6 eV and temperature interval of 90 to 500 K. The temperature dependences of long-wave exciton band parameters (spectral position $E_m(T)$, half-width $\Gamma(T)$ and the oscillator strength $f(T)$) demonstrated that the phase transitions of the 1st kind at 310 and 320 K are accompanied by stepwise changes in these parameters. At low temperatures the phase transitions in $E_m(T)$, $\Gamma(T)$ and $f(T)$ are not detected. It is found that the exciton excitations in CsPbCl_3 are of a three-dimensional nature.

PACS: **78.20.-e** Optical properties of bulk materials and thin films;

78.40.-q Absorption and reflection spectra: visible and ultraviolet.

Keywords: thin films, absorption spectrum, excitons, structural phase transitions.