



Saint Petersburg  
State University  
[www.spbu.ru](http://www.spbu.ru)

# Оптика экситонов в объемных галогенидных перовскитах

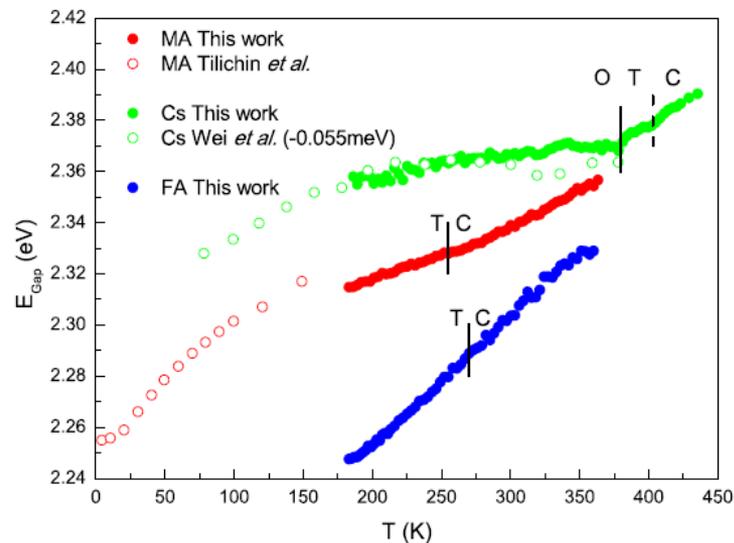
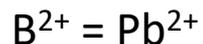
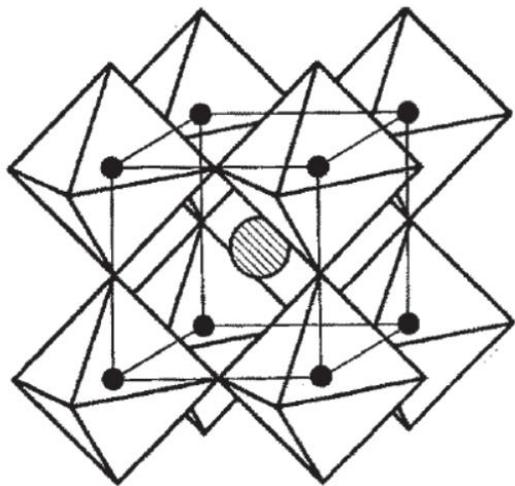
(по материалам докторской диссертации)

Капитонов Юрий  
*доцент, к.ф.-м.н.,*  
*Санкт-Петербургский государственный университет,*  
*физический факультет, кафедра фотоники*

17.03.2025

1. Введение
2. Экситонные свойства галогенидных перовскитов
3. Перовскитные дифракционные оптические элементы
4. Лазерная генерация в галогенидных перовскитах
5. Четырехволновое смешение и фотонное эхо в перовскитах

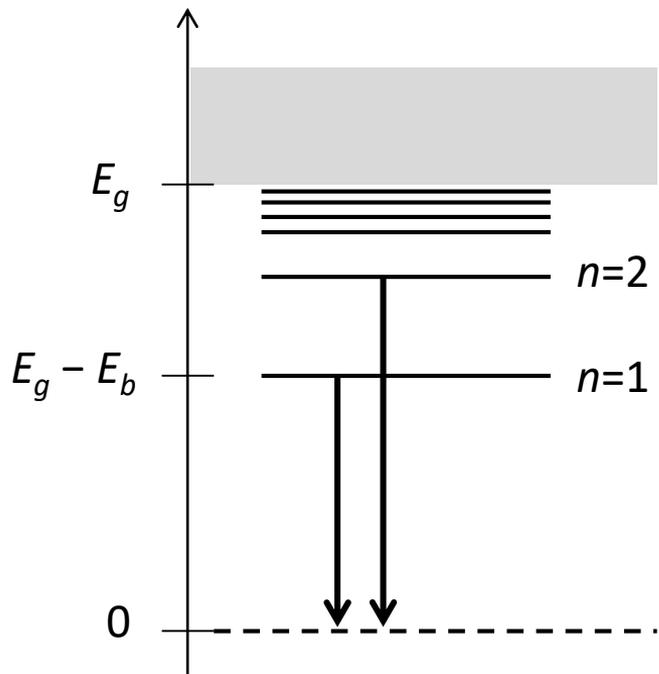
# 3 Галогенидные перовскиты



Запрещенная зона свинцово-галогенидных при 0 К:

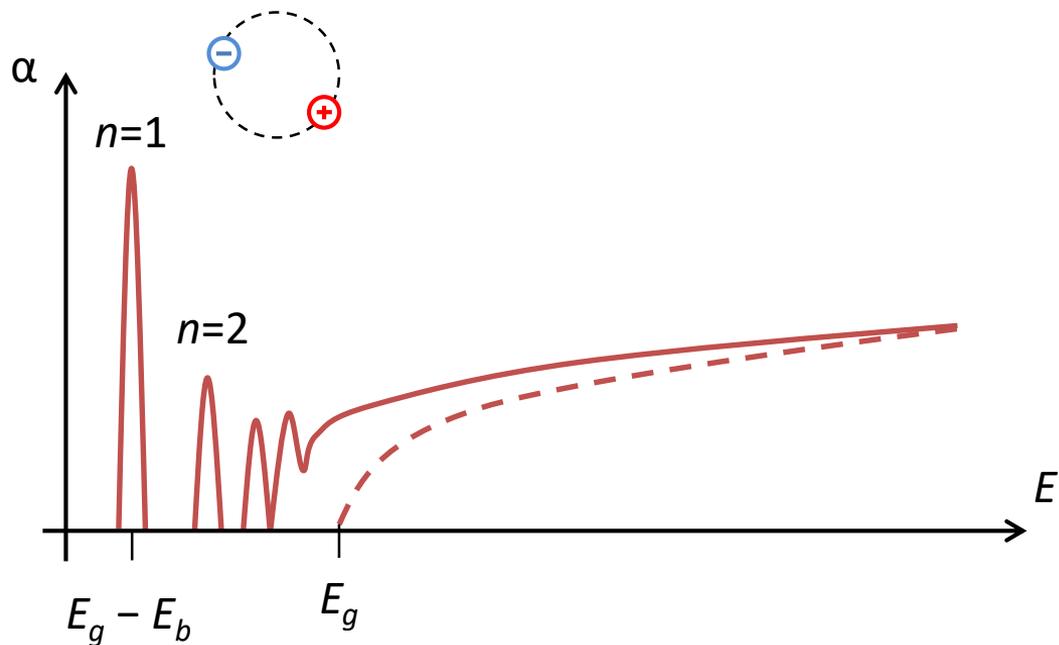
	I <sup>-</sup>	Br <sup>-</sup>	Cl <sup>-</sup>
Cs <sup>+</sup>	—	2.32 eV	3.00 eV
MA <sup>+</sup>	1.64 eV	2.26 eV	3.20 eV

# 4 Экситоны



$E_n = E_g - E_b/n^2$  - экситонная серия

$E_b = \mu e^4 / 2 \epsilon^2 \hbar^2$  - энергия связи



Формула Эллиота:

$$\alpha(E) \sim \theta(E - E_g) \alpha_{cv}(E) + \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\alpha_0}{n^3} \delta\left(E - E_g + \frac{E_b}{n^2}\right)$$

# 5 Экситоны в перовскитах

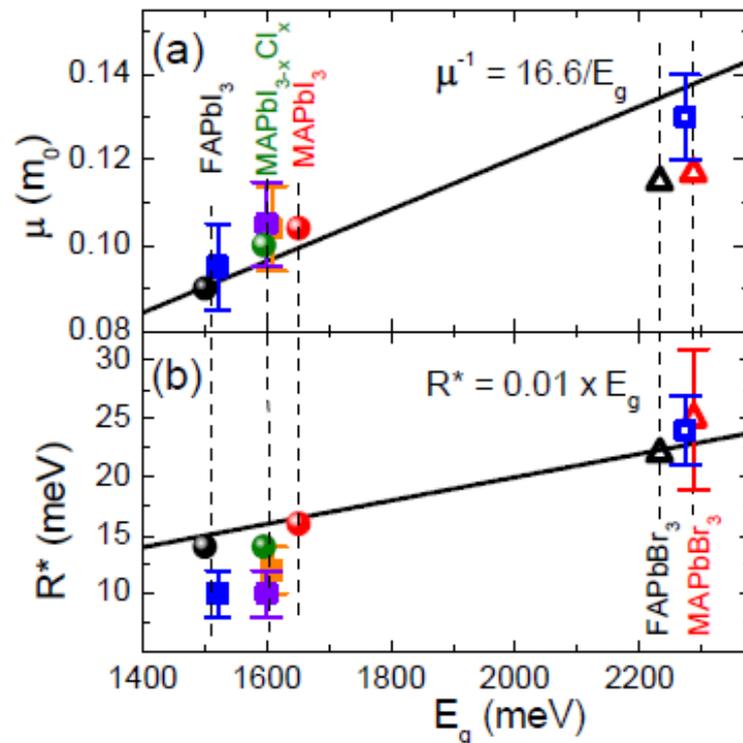
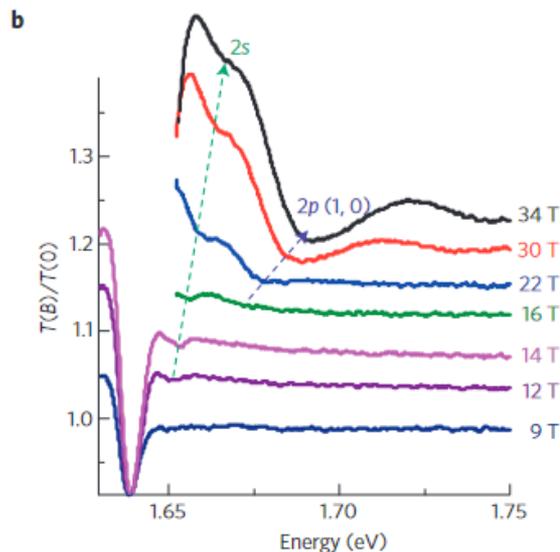
$\text{MAPbI}_3$

Поглощение в больших магнитных полях:

$T = 2 \text{ K}: E_b = 16 \text{ meV}$

$T = 300 \text{ K}: E_b = 5 \text{ meV}$

$\mu = 0.1 m_0$

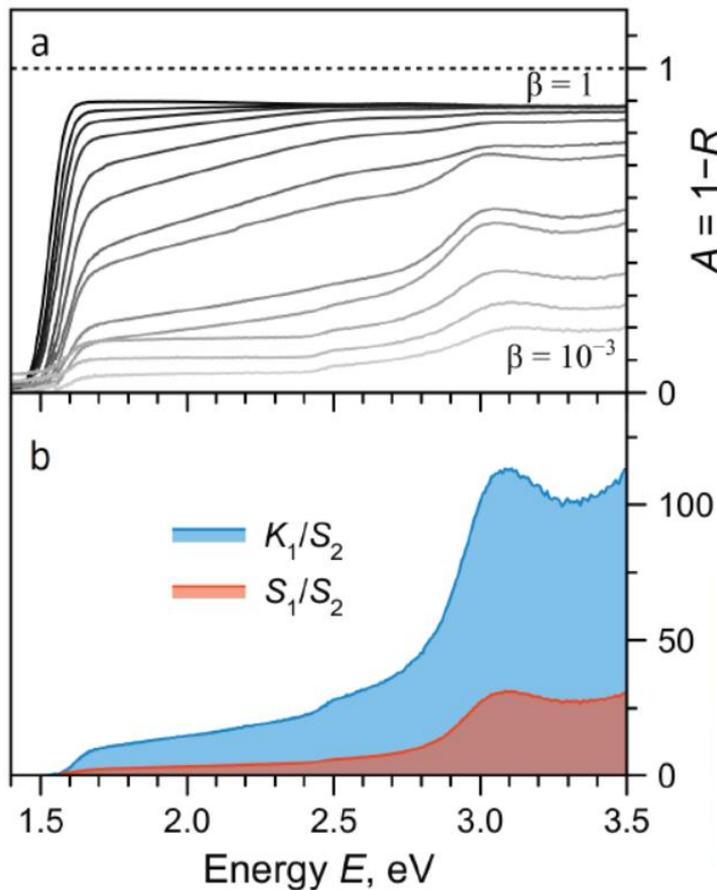


DOI: 10.1039/C5EE03435C.

- Экситонные свойства галогенидных перовскитов
- Перовскитные дифракционные оптические элементы
- Лазерная генерация в галогенидных перовскитах
- Четырехволновое смешение и фотонное эхо в перовскитах

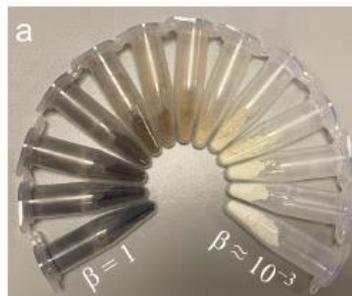
# Экситонные свойства галогенидных перовскитов

# 8 Спектроскопия диффузного отражения



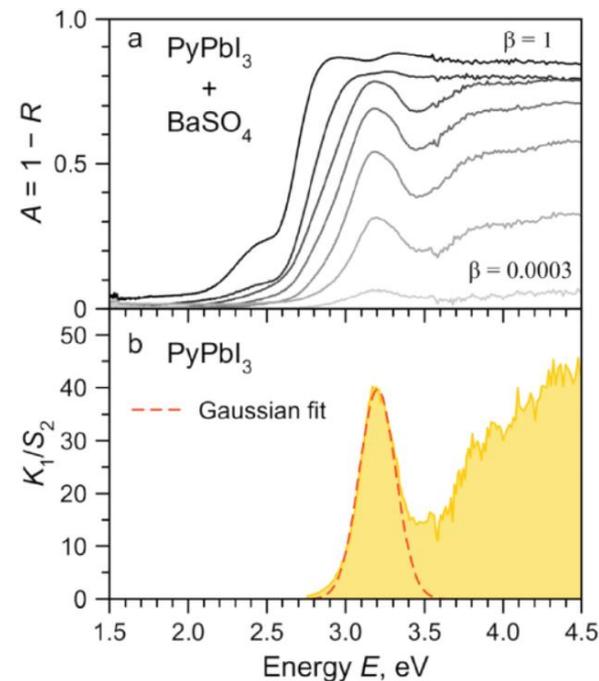
$$\beta = \frac{V_1}{V_1 + V_2}$$

$$F(\beta) = \frac{K_1}{S_2} \cdot \frac{\beta}{1 - \left(1 - \frac{S_1}{S_2}\right) \beta}$$

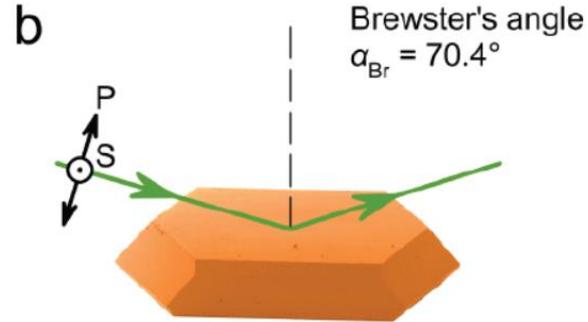
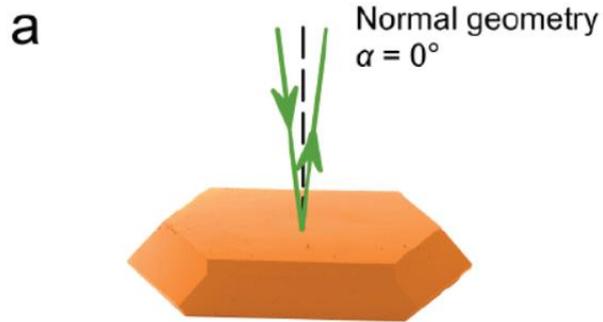


$\text{MAPbI}_3$   
 +  
 $\text{BaSO}_4$

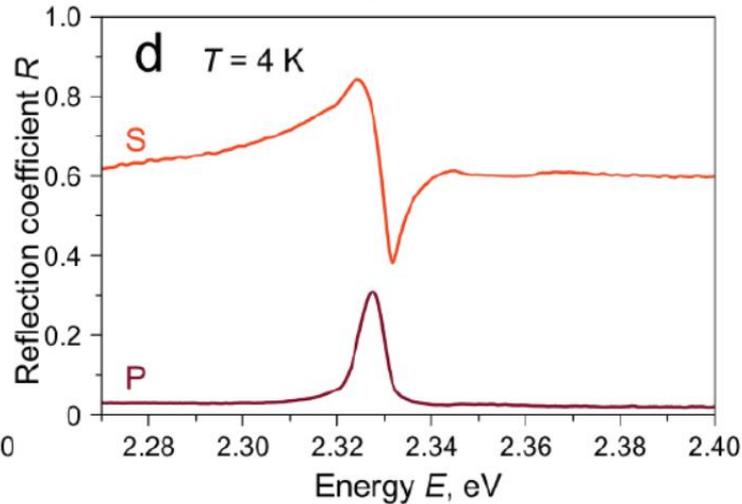
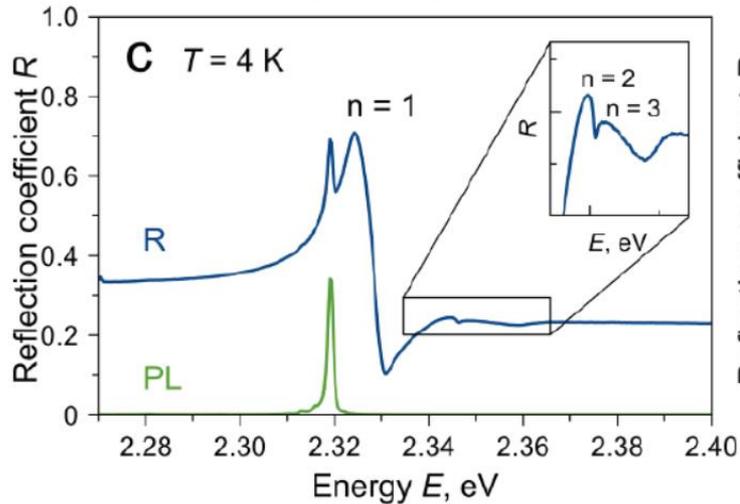
В 1D перовските:



# 9 Отражение от монокристалла CsPbBr<sub>3</sub>

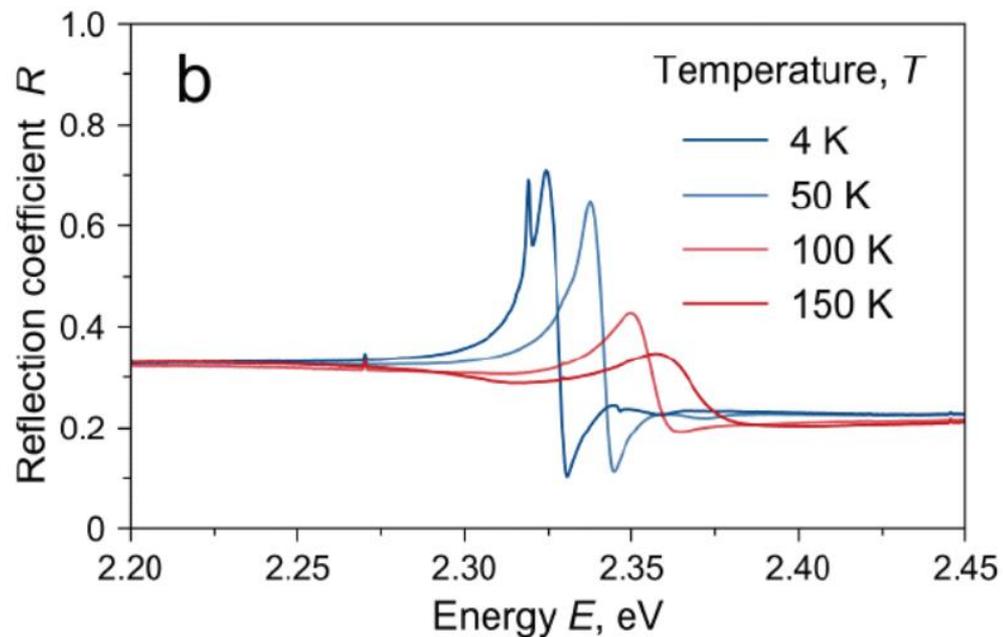
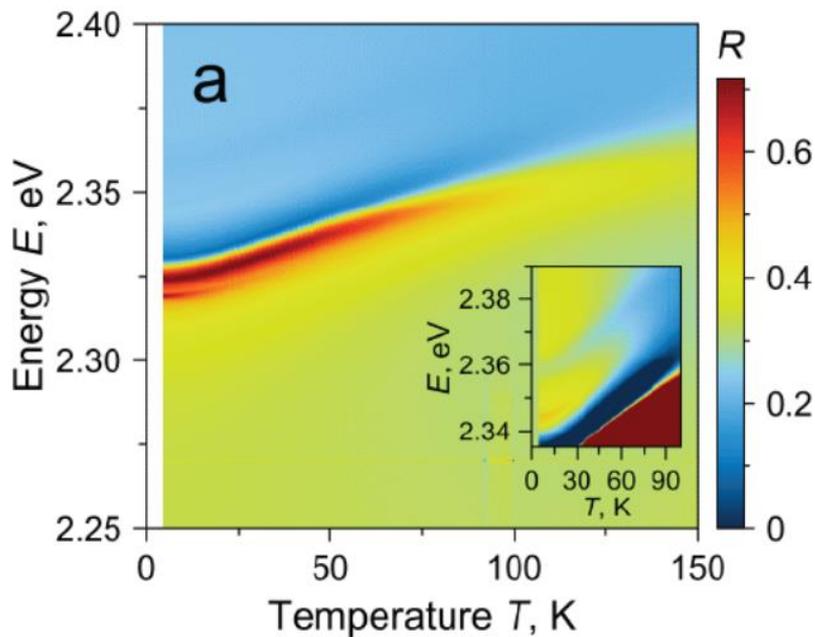


$T = 4 \text{ K}$

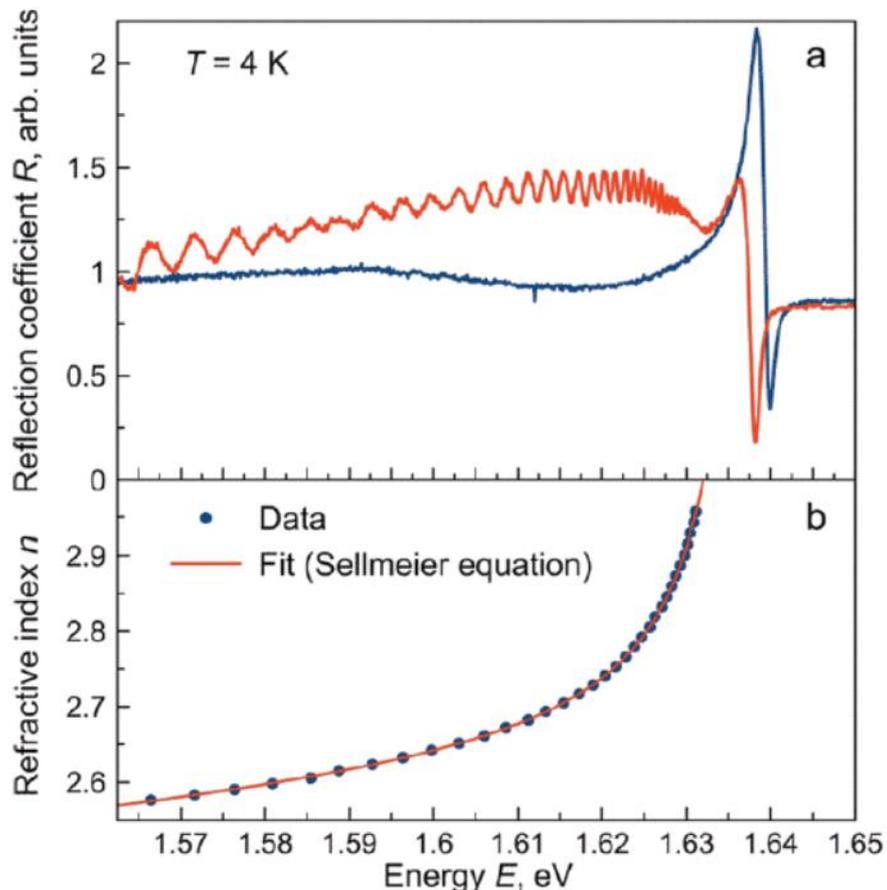


- Свободный экситон
- Возбужденные состояния
- Связанный экситон

# 10 Отражение от монокристалла $\text{CsPbBr}_3$



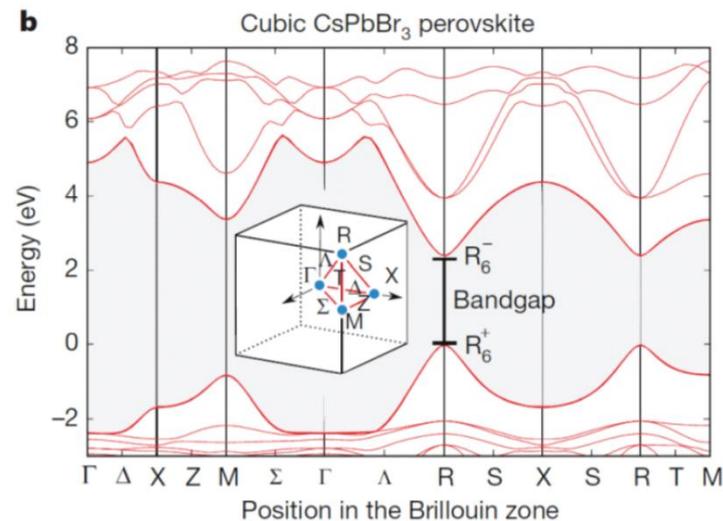
# 11 Дисперсия показателя преломления $\text{MAPbI}_3$



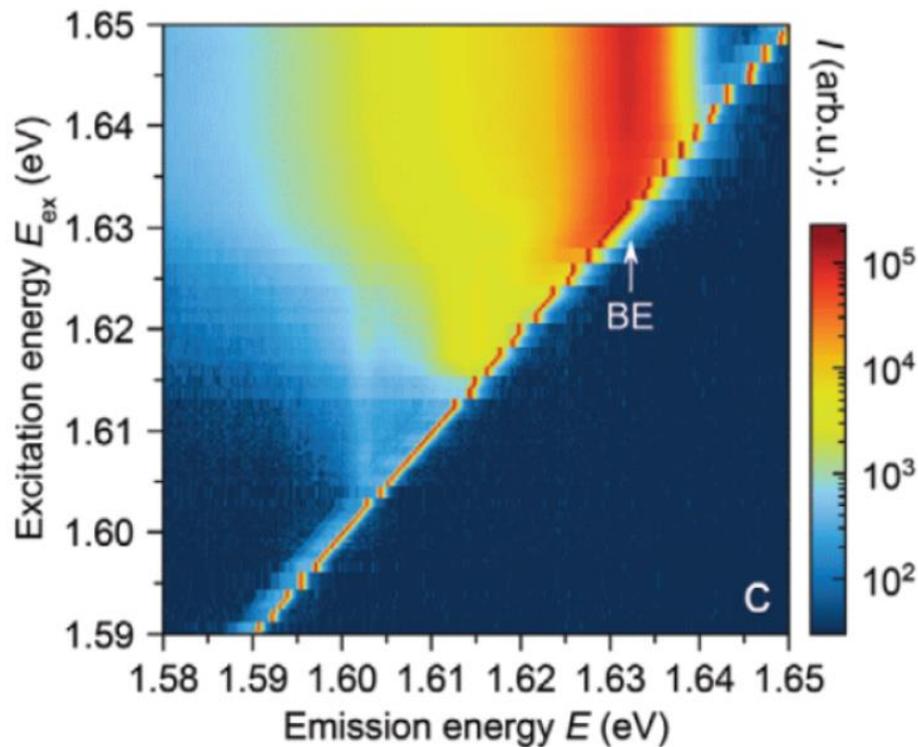
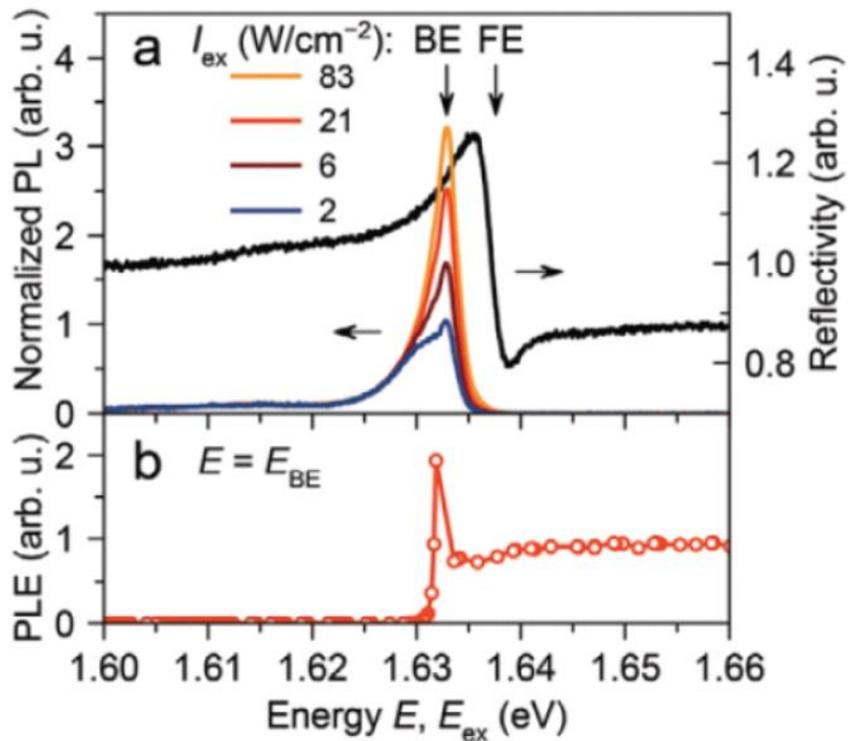
$$n(E) = \sqrt{1 + \frac{E_{d1}E_1}{E_1^2 - E^2} + \frac{E_{d2}E_2}{E_2^2 - E^2}},$$

$$E_1 = 1.639 \text{ эВ}, E_{d1} = 0.029 \text{ эВ}$$

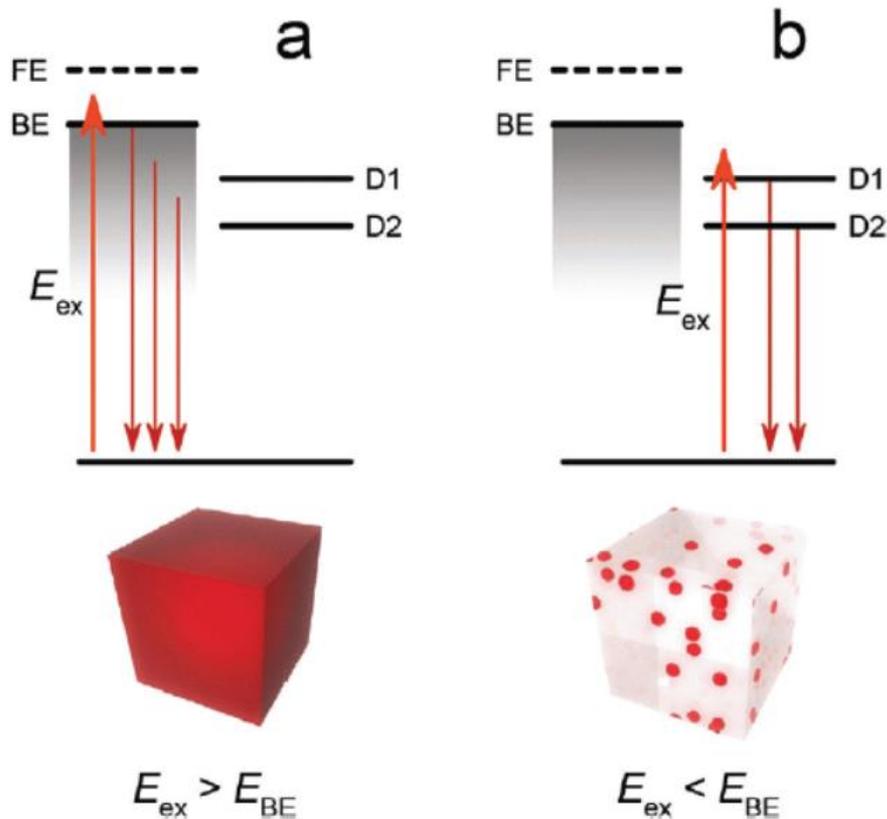
$$E_2 = 2.417 \text{ эВ}, E_{d2} = 7.606 \text{ эВ}.$$



# 12 Фотолюминесценция монокристаллов $\text{MAPbI}_3$



# 13 Фотолюминесценция монокристаллов $\text{MAPbI}_3$



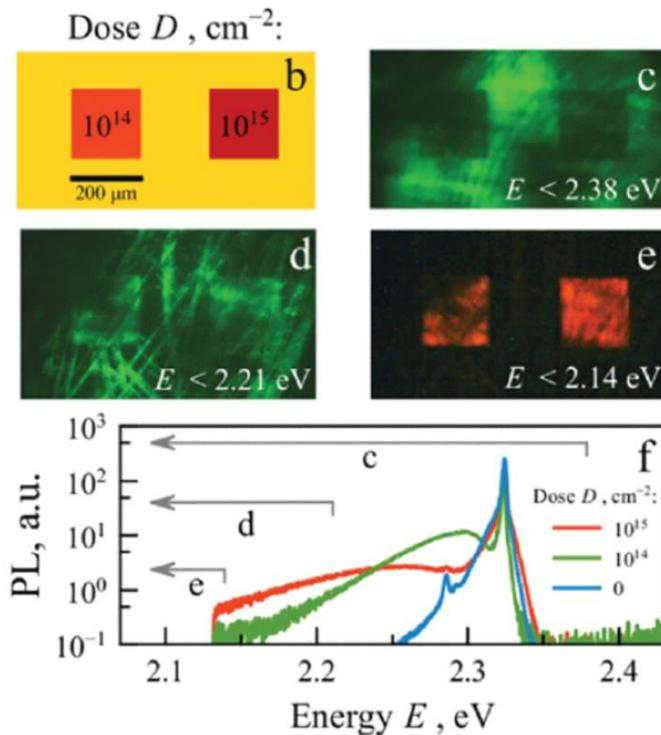
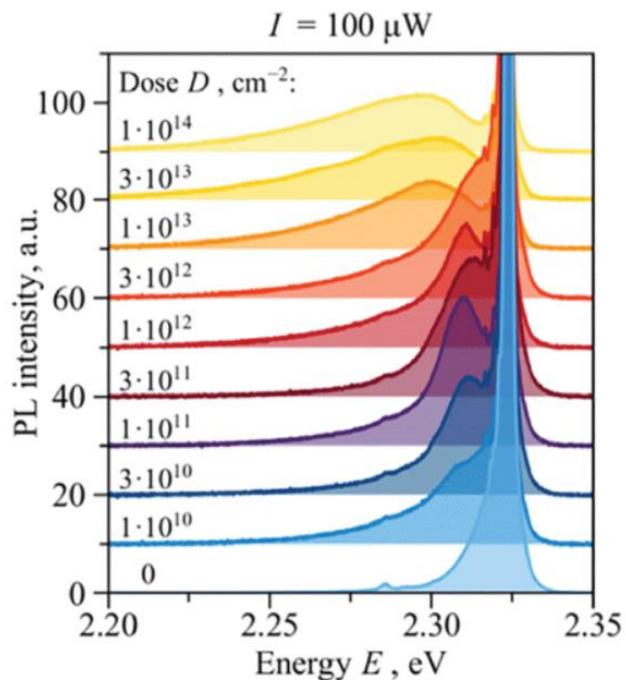
- Свободный экситон (FE)
- Связанный экситон (BE)
- Дефектные состояния

# 14 Толерантность к дефектам

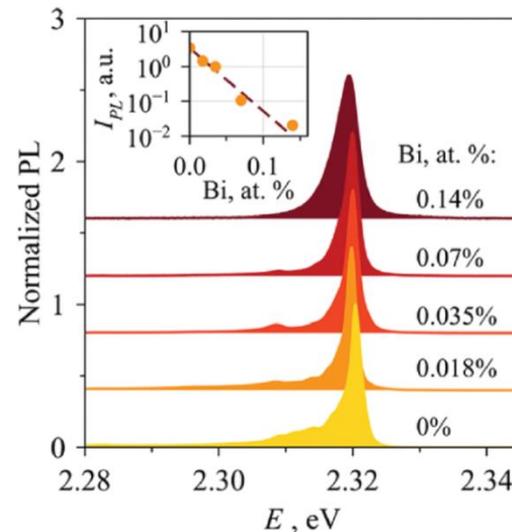
Облучение ионами

CsPbBr<sub>3</sub>

Ga<sup>+</sup> 30 кэВ



Допирование CsPbBr<sub>3</sub> Bi<sup>3+</sup>



1. Свободный экситон, связанный экситон (BE), дефектные состояния.
2. Влияние ионного облучения (толерантность к дефектам).

Состав	$E_{FE}$ , эВ	$E_{BE}$ , эВ	$\Delta E_{FE-BE}$ , мэВ
MAPbI <sub>3</sub>	1.637	1.632	≈ 5
MAPbBr <sub>3</sub>	2.250	2.246	≈ 4
CsPbBr <sub>3</sub>	2.324	2.319	≈ 5
MAPbCl <sub>3</sub>	3.20	3.19	≈ 10

# Дифракционные оптические элементы на основе галогенидных перовскитов

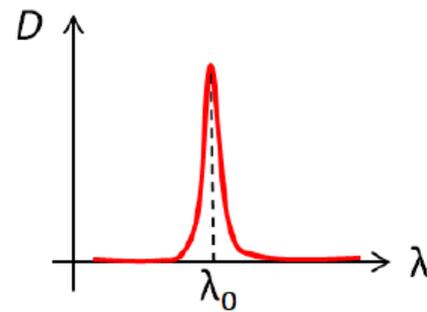
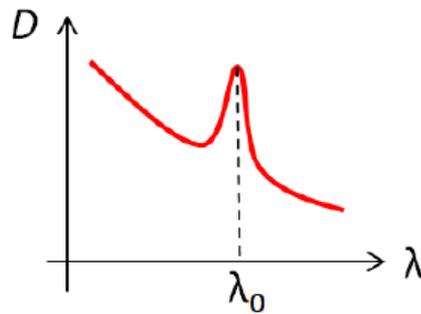
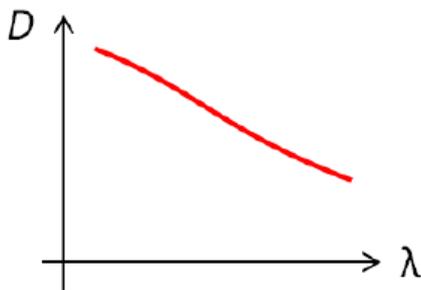
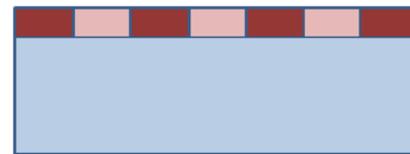
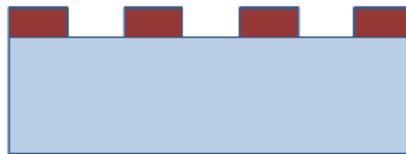
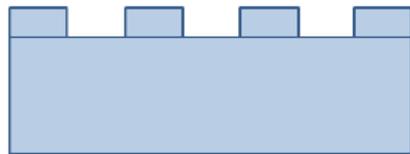
Нерезонансный ДОЭ

Квазирезонансный ДОЭ

Резонансный (экситонный) ДОЭ

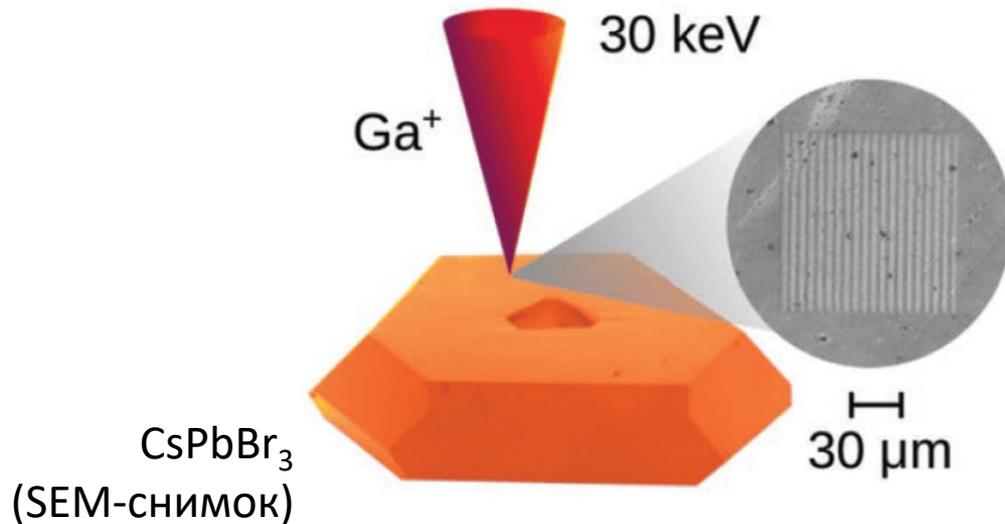
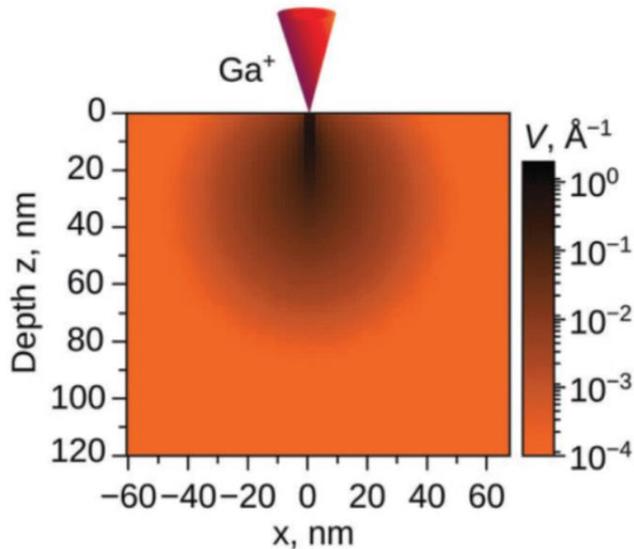
$$\lambda = \lambda_0$$

$$\lambda \neq \lambda_0$$



# 18 Резонансные ДОЭ на основе $\text{CsPbBr}_3$

Облучение ионами  $\text{Ga}^+$  30 кэВ (FIB, focused ion beam)

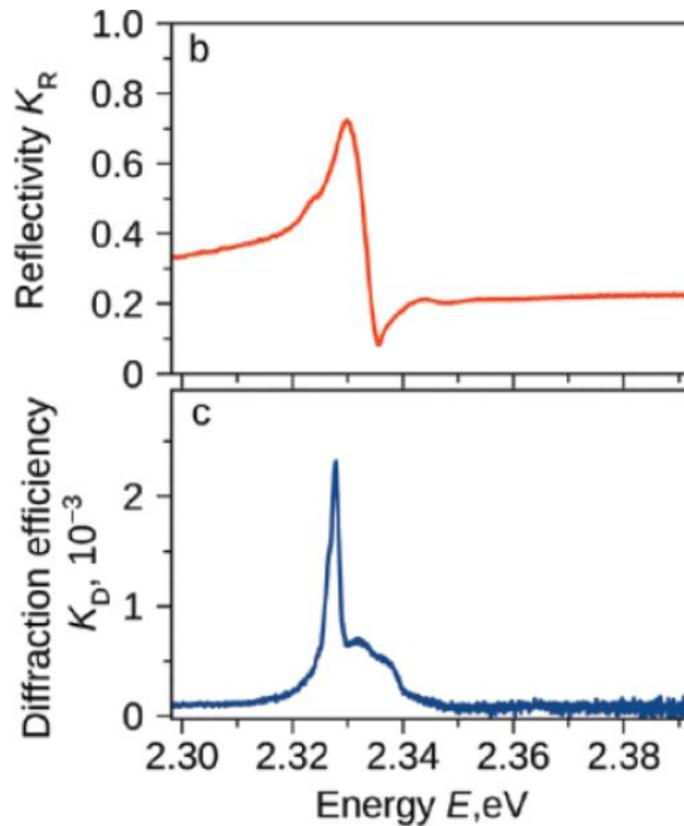
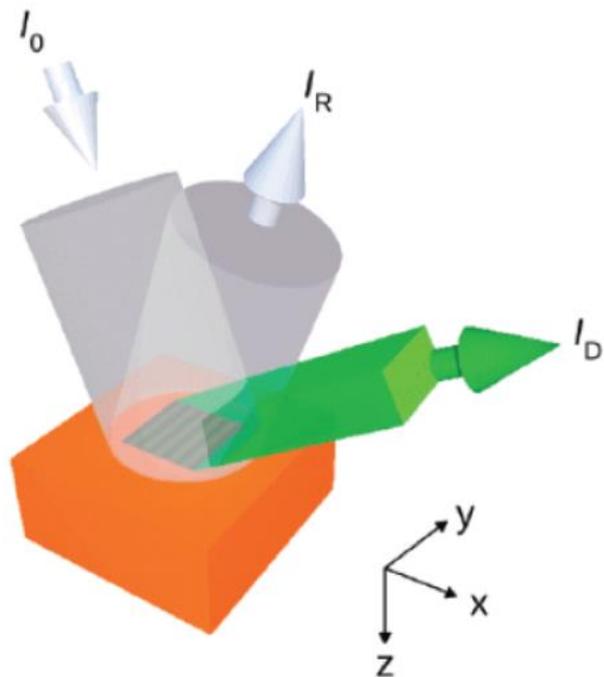


Решетка  $100 \times 100$  мкм

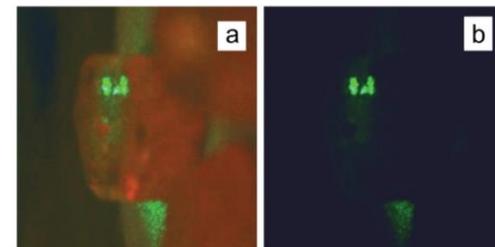
Период 5 мкм

Доза облучения  $10^{-14} \text{ см}^{-2}$

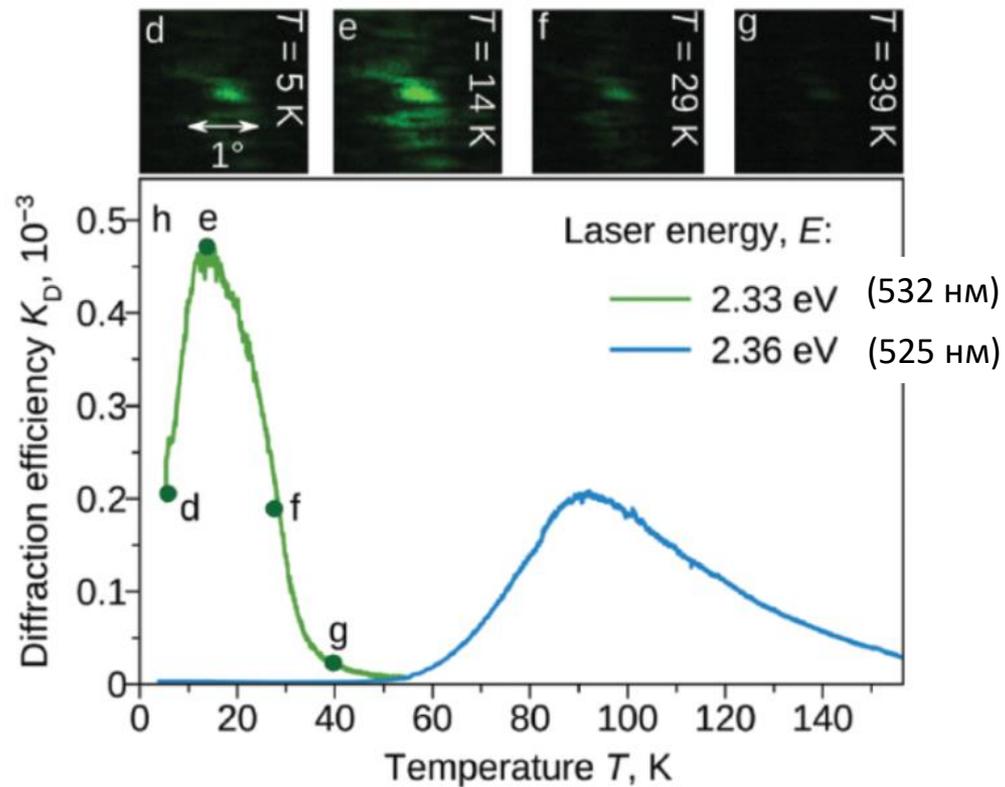
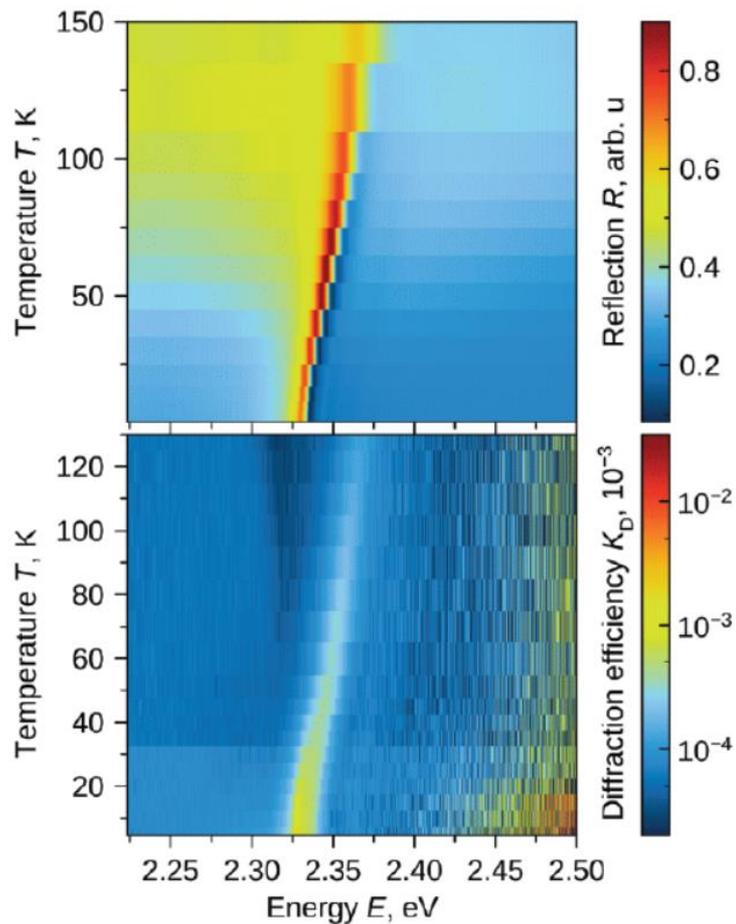
# 19 Резонансные ДОЭ на основе $\text{CsPbBr}_3$



$T = 4 \text{ K}$



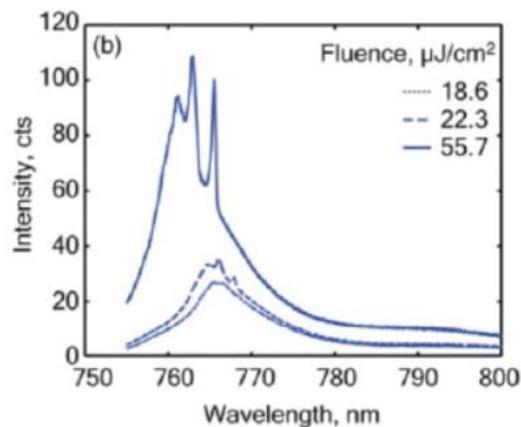
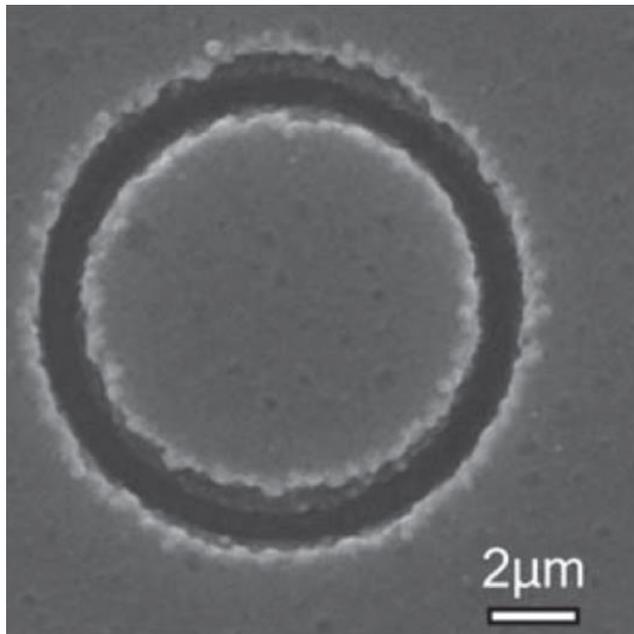
# 20 Резонансные ДОЭ на основе $\text{CsPbBr}_3$



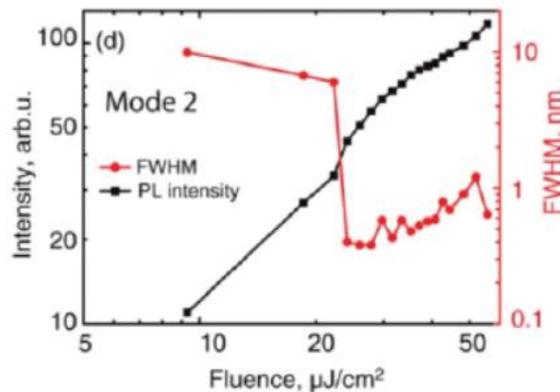
1. Построена теория резонансной дифракции.
2. Решетка создана облучением  $\text{Ga}^+$  30 кэВ ионами  $\text{CsPbBr}_3$ .
3. Дифракция на частоте свободного экситона.
4. До  $\sim 120$  К.

# Лазерная генерация в галогенидных перовскитах

# 23 Дискковый резонатор



Пленка  $\text{MAPbI}_3$   
Возбуждение лазером с частотой 80 МГц  
 $T = 6 \text{ K}$



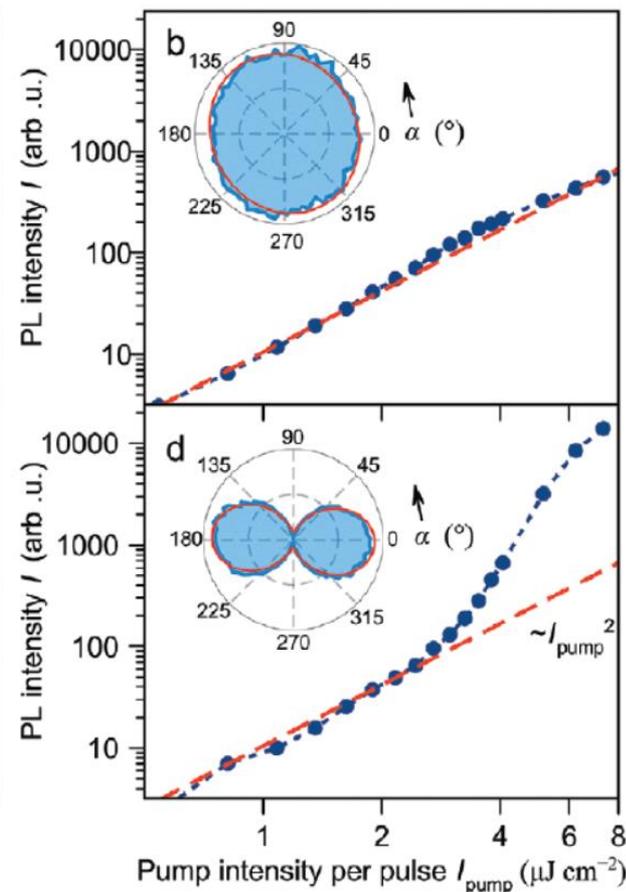
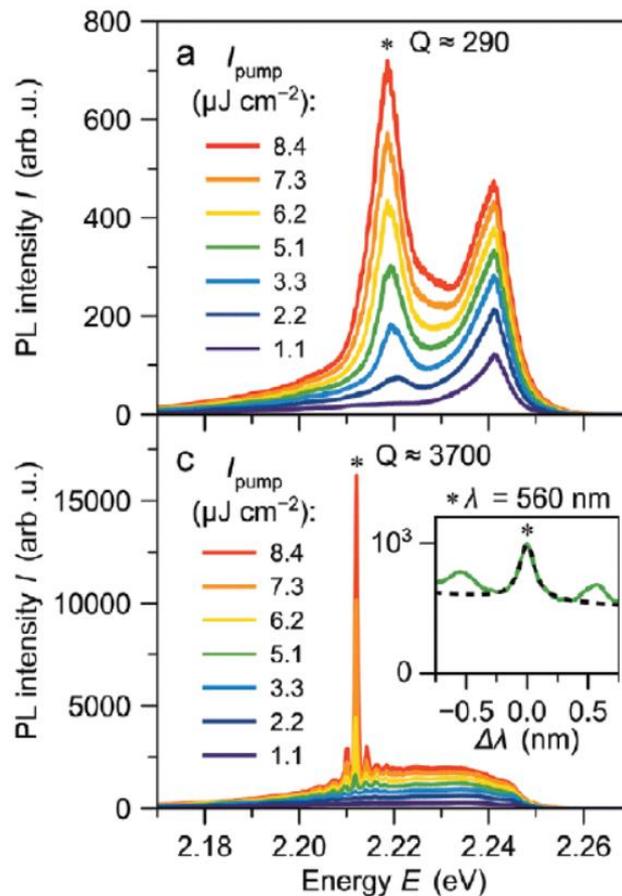
Спектроскопия?

# 24 Случайная лазерная генерация в $\text{MAPbBr}_3$

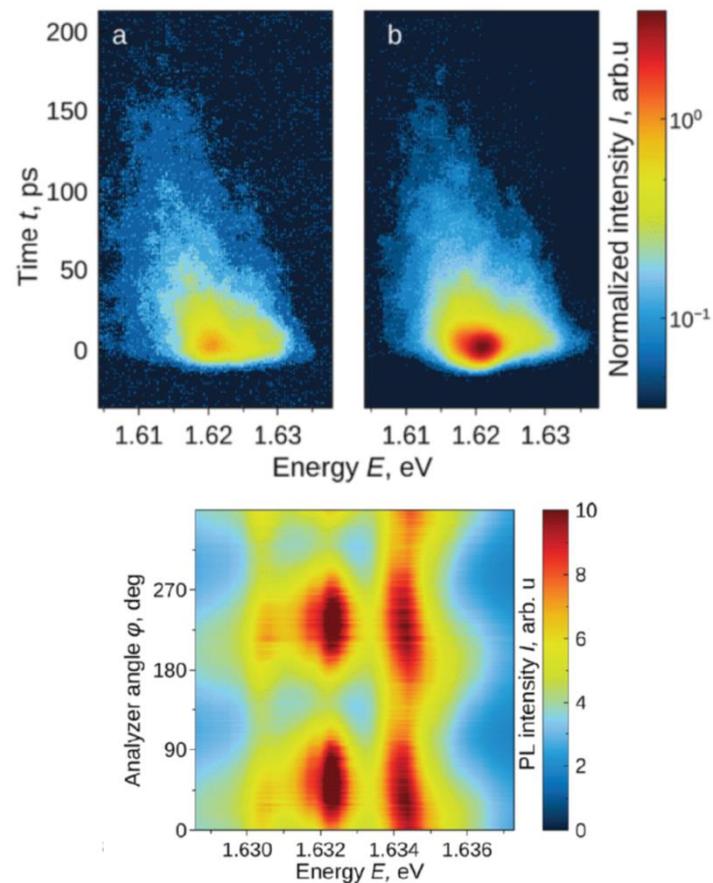
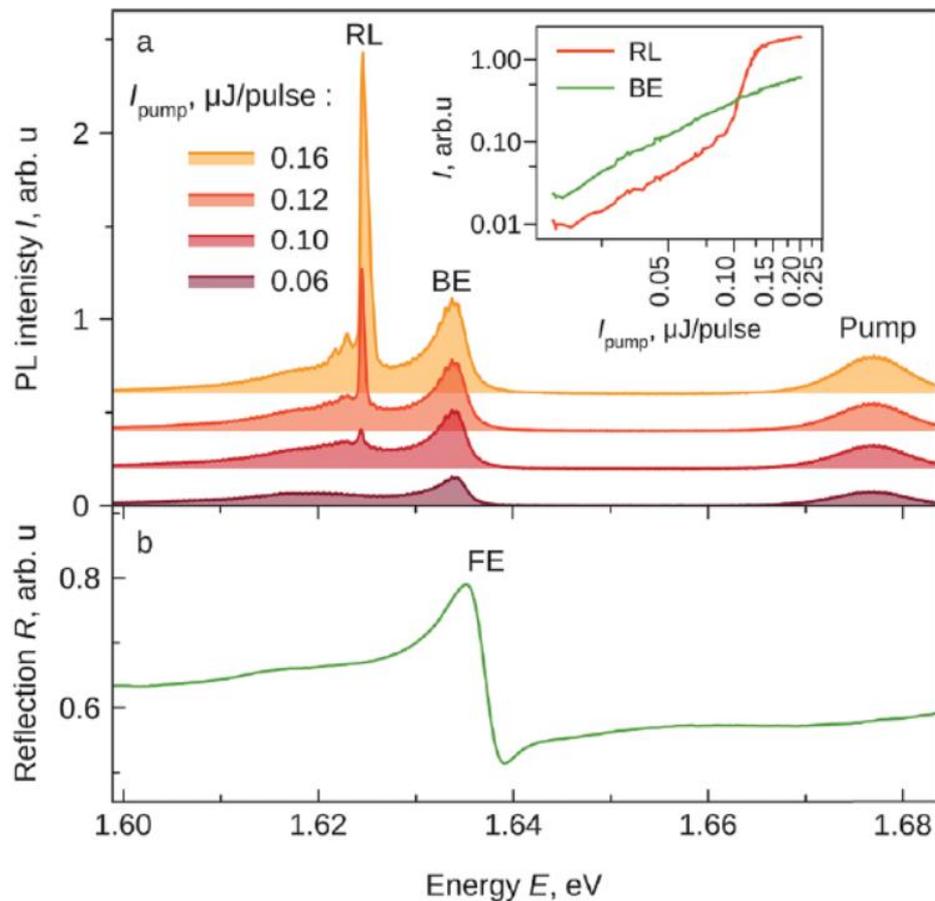
Монокристалл  $\text{MAPbBr}_3$   
 $T = 4 \text{ K}$

Усиленное спонтанное  
излучение (ASE, amplified  
spontaneous emission)

Лазерная генерация в  
случайном резонаторе



# 25 Случайная лазерная генерация в $\text{MAPbI}_3$



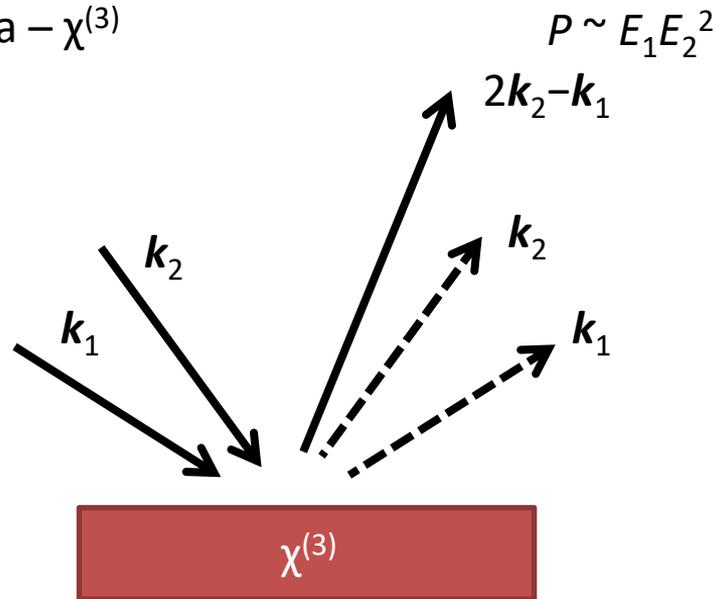
1. Генерация в монокристаллах.
2. Случайный резонатор.  $Q \sim 2000..3000$ .
3. Импульсная оптическая накачка 80 МГц – импульсное излучение  $< 10$  пс.
4. Излучение из дефектных состояний.
5. Поляризовано.
6. Насыщение, конкуренция мод.

# Четырехволновое смешение и фотонное эхо в галогенидных перовскитах

## 28 Четырехволновое смешение

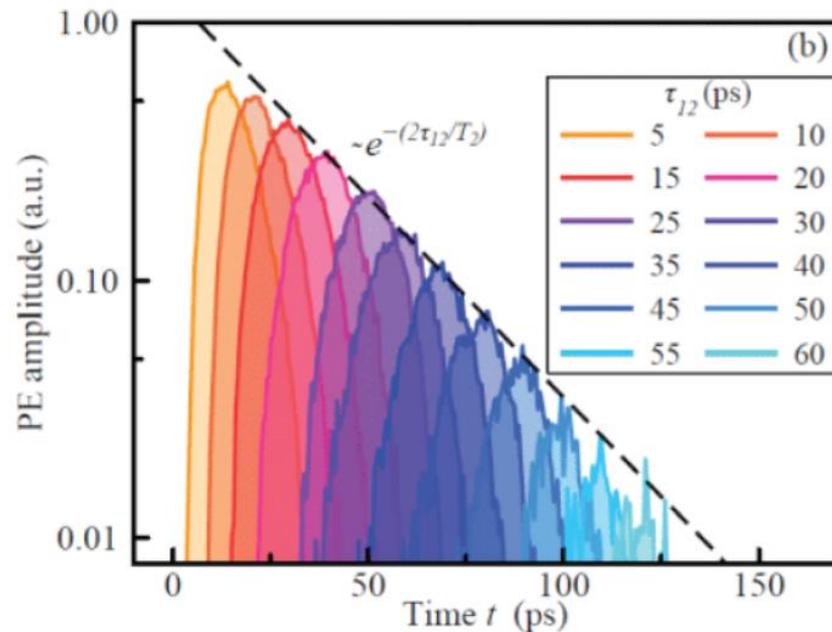
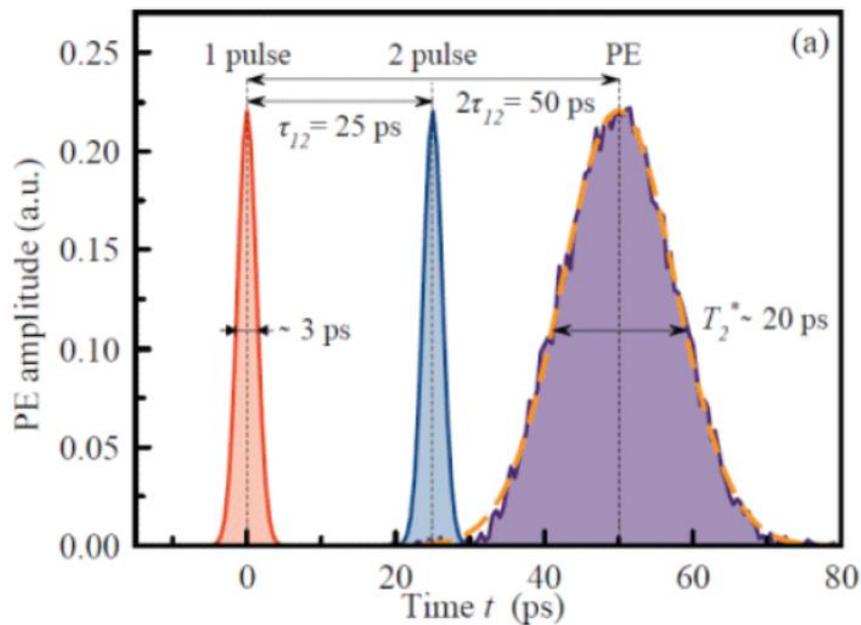
Свободный экситон  $\rightarrow$  Большая сила осциллятора

Нелинейность третьего порядка  $-\chi^{(3)}$



Четырехволновое смешение ЧВС (FWM, four wave mixing)

- Метод исследования нелинейных оптических свойств
- Операция «И»



Пример: 3 нм  $\text{In}_{0.03}\text{Ga}_{0.97}\text{As}/\text{GaAs}$  квантовая яма при 1.5 К

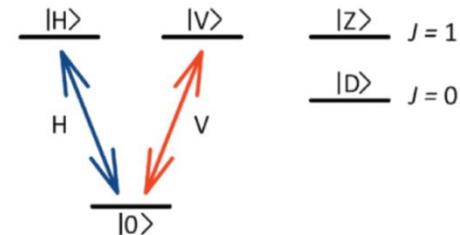
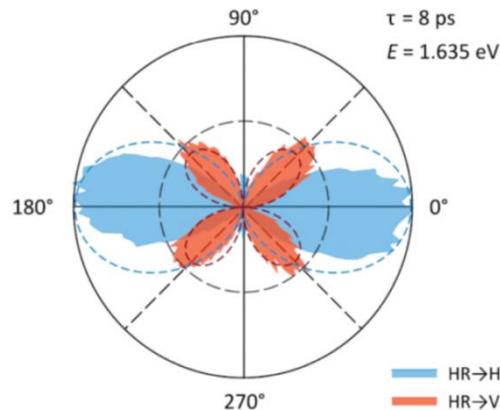
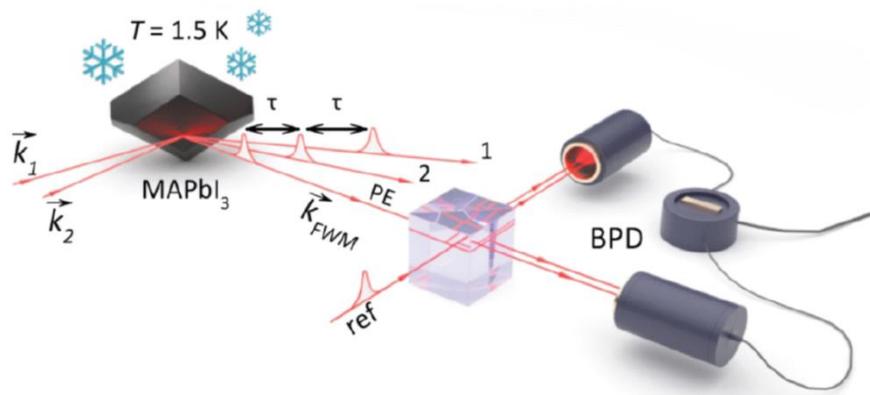
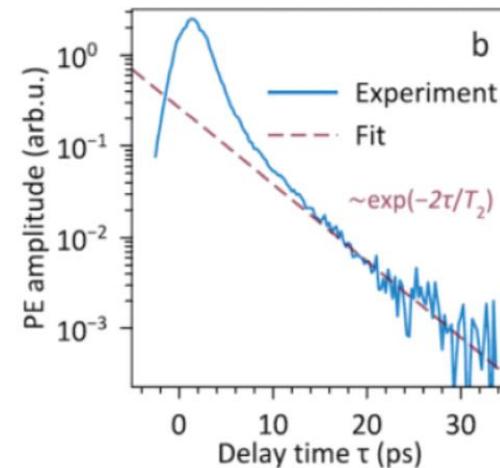
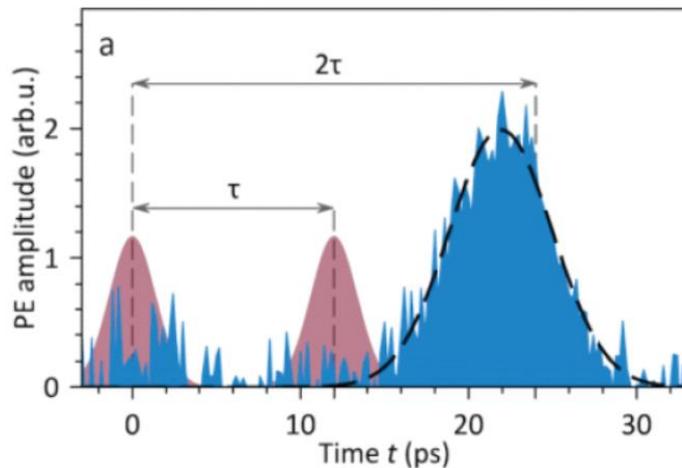
- Время обратимой фазовой релаксации  $T_2^*$
- Время необратимой фазовой релаксации  $T_2$

$$P(t) = \sin \Theta_1 \sin^2 \frac{\Theta_2}{2} e^{-\frac{t}{T_2}} e^{-\frac{4 \ln 2 (t-2\tau_{12})^2}{(T_2^*)^2}}$$

# 30 Фотонное эхо в $\text{MAPbI}_3$

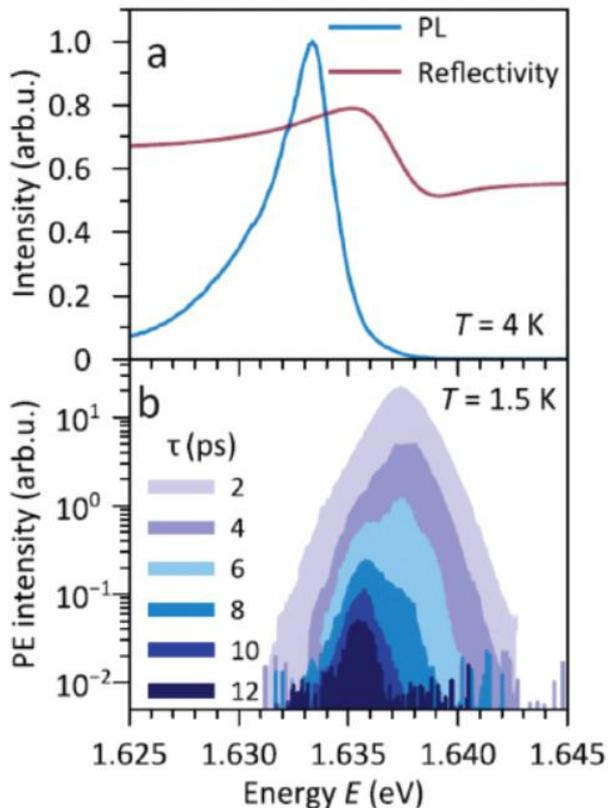
Монокристаллы  $\text{MAPbI}_3$   
Температура  $T = 1.5 \text{ K}$

$T_2^* = 7 \text{ ps}$   
 $T_2 = 8 \text{ ps}$

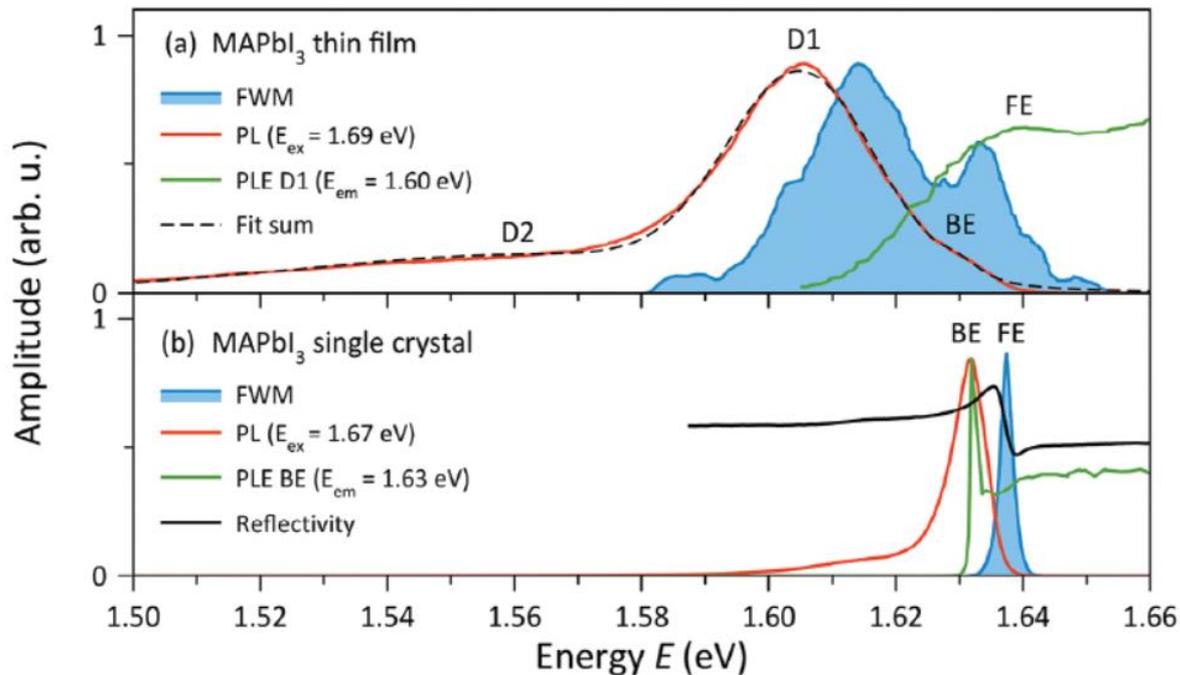


HR  $\rightarrow$  H  
HR  $\rightarrow$  V

# 31 Фотонное эхо в $\text{MAPbI}_3$



Эхо от свободного экситона



В пленках  $\text{MAPbI}_3$  четырехволновое смешение тоже от свободного экситона

1. Разработаны теория фотонного эха, методы спектроскопии и поляриметрии ФЭ, описаны эффекты сдвига ФЭ при конечных импульсах.
2. Есть фотонное эхо и ЧВС.
3. Эффект на резонансе свободных экситонов.
4. Свободные экситоны надежно наблюдаются даже в пленках  $\text{MAPbI}_3$ .
5. В монокристаллах  $\text{MAPbI}_3$   $T_2 \sim 8$  пс.

## Спасибо за внимание!

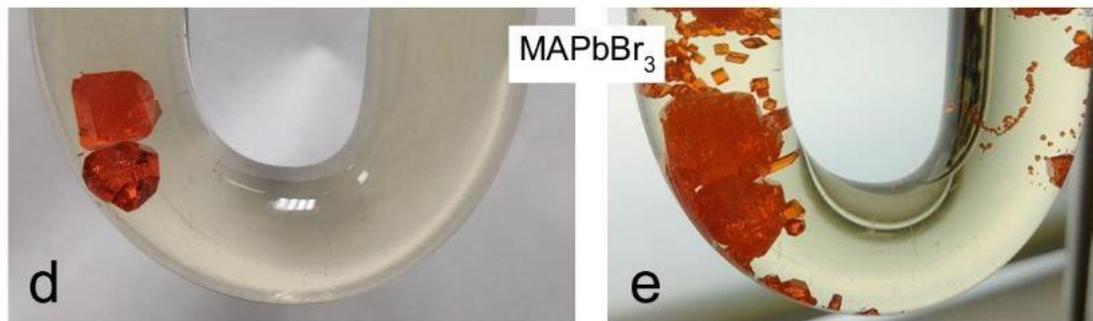
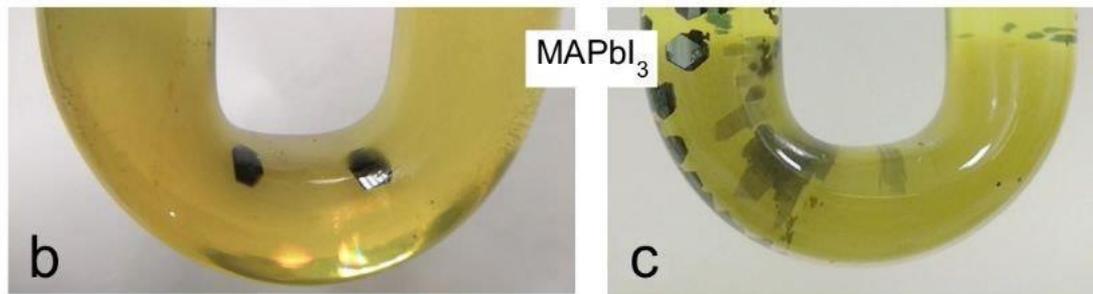
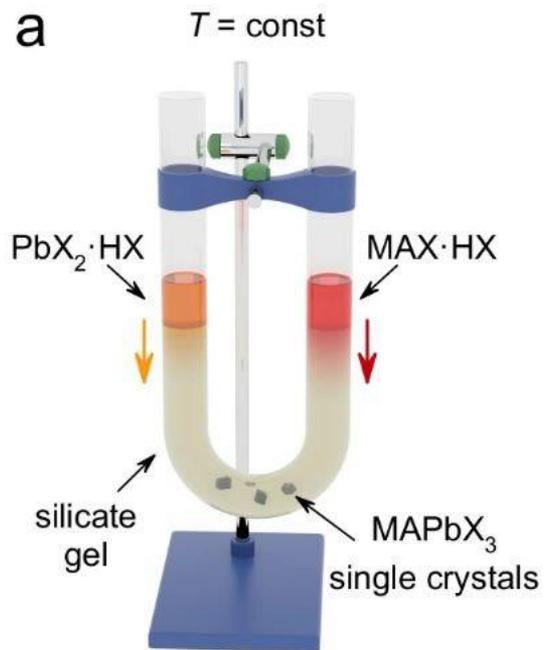
### Защищаемые положения:

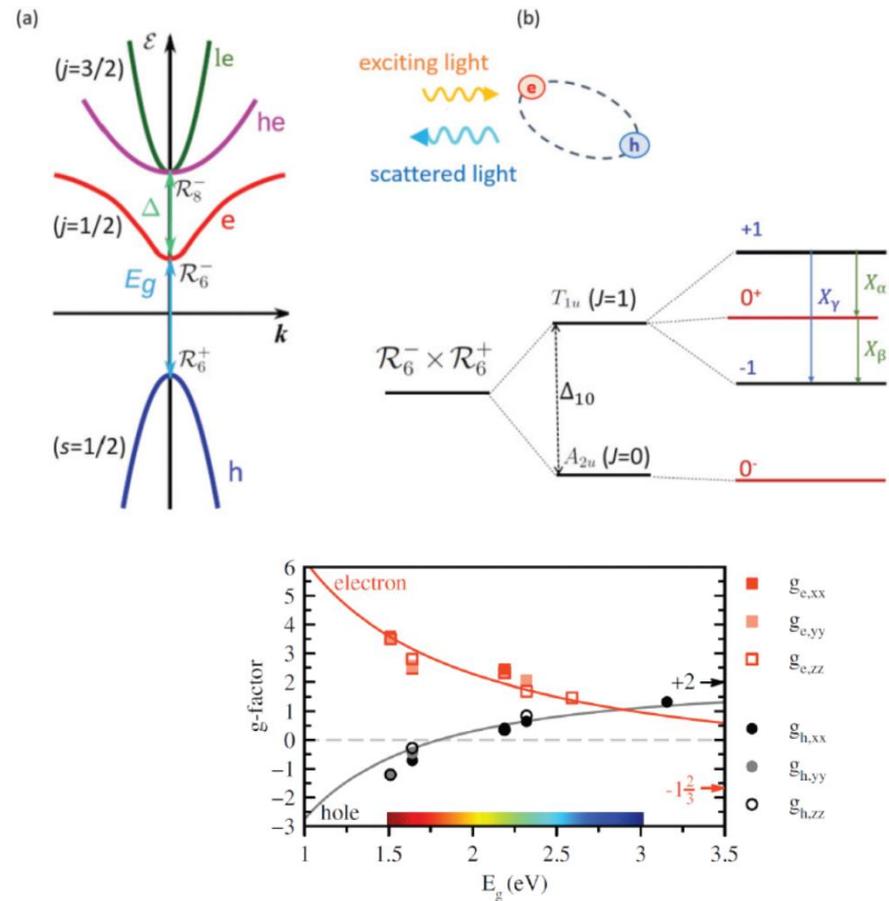
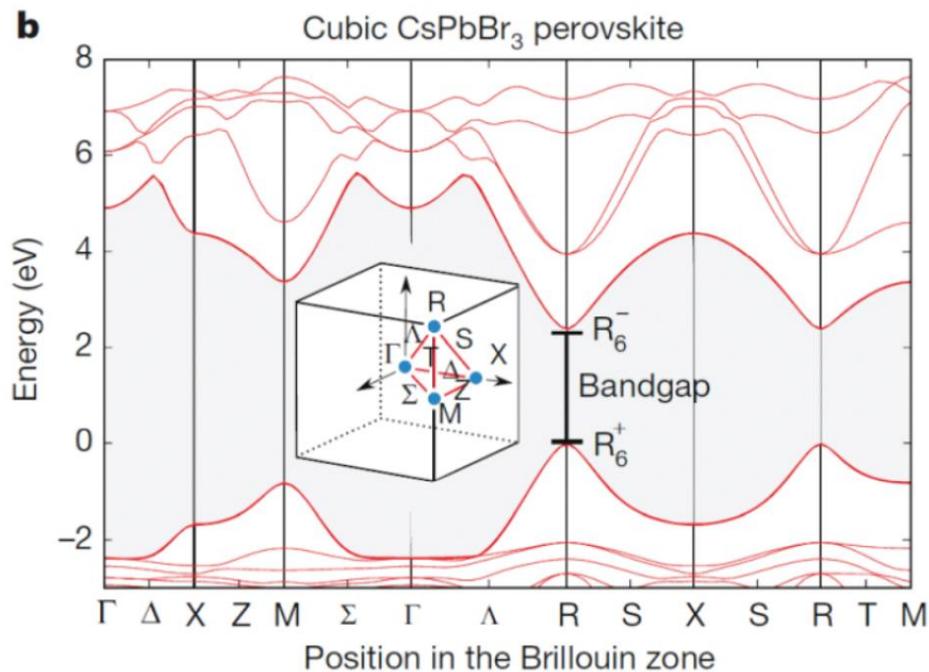
1. Оптические свойства монокристаллов галогенидных перовскитов при низких температурах вблизи края фундаментального поглощения определяются состояниями свободного экситона, его возбужденными состояниями, а также состояниями связанного экситона и экситонов, локализованных на дефектах.
2. Спектроскопия диффузного отражения с разбавлением прозрачным материалом позволяет исследовать экситонное и межзонное поглощение в галогенидных перовскитах.
3. Галогенидный перовскит  $\text{CsPbBr}_3$  демонстрирует устойчивость к дефектам, возникающим при облучении пучком ионов  $\text{Ga}^+$  с дозой до  $10^{15} \text{ см}^{-2}$ .
4. Локальное уширение экситонного резонанса при облучении сфокусированным пучком ионов позволяет создавать резонансные дифракционные решетки в галогенидном перовските  $\text{CsPbBr}_3$ .
5. Усиленное спонтанное излучение и случайная лазерная генерация в монокристаллах галогенидных перовскитов обусловлены экситонами, локализованными на дефектах.
6. Поляриметрия двухимпульсного фотонного эха позволяет определить энергетическую диаграмму оптических переходов экситонов и их комплексов в прямозонных полупроводниках.
7. Двухимпульсное фотонное эхо в монокристаллах и поликристаллических пленках галогенидного перовскита  $\text{MAPbI}_3$  обусловлено резонансом свободного экситона.

1. Diffuse Reflectance Spectroscopy with Dilution: A Powerful Method for Halide Perovskites Study / A.O. Murzin, A.Yu. Samsonova, C.C. Stoumpos et al. // *Molecules*. d 2023. d Vol. 28, no. 1. d P. 350.
2. Invalidity of Band-Gap Engineering Concept for Bi<sup>3+</sup> Heterovalent Dopeing in CsPbBr<sub>3</sub> Halide Perovskite / O.A Lozhkina, A.A. Murashkina, V.V. Shilovskikh et al. // *J. Phys. Chem. Lett.* d 2018. d Vol. 9. d Pp. 5408–5411.
3. Photoluminescence Manipulation by Ion Beam Irradiation in CsPbBr<sub>3</sub> Halide Perovskite Single Crystals / V.I. Yudin, M.S. Lozhkin, A.V. Shurukhina et al. // *J. Phys. Chem. C*. d 2019. d Vol. 123. d Pp. 21130–21134.
4. Excitonic Enhancement and Excited Excitonic States in CsPbBr<sub>3</sub> Halide Perovskite Single Crystals / Anna Yu. Samsonova, Vsevolod I. Yudin, Anna V. Shurukhina, Yury V. Kapitonov // *Materials*. d 2023. d Vol. 16, no. 1.
5. Low Inhomogeneous Broadening of Excitonic Resonance in MAPbBr<sub>3</sub> Single Crystals / Olga A. Lozhkina, Vyacheslav I. Yudin, Anna A. Murashkina et al. // *The Journal of Physical Chemistry Letters*. d 2018. d Vol. 9, no. 2. d Pp. 302–305.
6. Counterdiffusion-in-gel growth of high optical and crystal quality MAPbX<sub>3</sub> (MA = CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub><sup>+</sup>, X = I<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup>) lead-halide perovskite single crystals / Nikita I. Selivanov, Aleksei O. Murzin, Vsevolod I. Yudin et al. // *CrystEngComm*. d 2022. d Vol. 24. d Pp. 2976–2981.
7. Photoluminescence Excitation Spectroscopy of Defect-Related States in MAPbI<sub>3</sub> Perovskite Single Crystals / Aleksei O. Murzin, Nikita I. Selivanov, Vadim O. Kozlov et al. // *Advanced Optical Materials*. d 2021. d Vol. 9, no. 18. d P. 2001327. 230
8. Free Exciton and Defect-Related States in CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbCl<sub>3</sub> Perovskite Single Crystal / Mariia P. Mamaeva, Maria Androulidaki, Violeta Spanou et al. // *The Journal of Physical Chemistry C*. d 2023. d Vol. 127, no. 46. d Pp. 22784–22789.
9. Low-Temperature Refractive Index Dispersion in MAPbI<sub>3</sub> Halide Perovskite Single Crystal / Anna Yu. Samsonova, Polina P. Teslina, Ekaterina I. Deribina et al. // *The Journal of Physical Chemistry C*. d 2024. d Vol. 128, no. 23. d P. 9730–9734.
10. Enhanced temperature-tunable narrow-band photoluminescence from resonant perovskite nanograting / E.Y. Tiguntseva, Z. Sadrieva, B.V. Stroganov et al. // *Applied Surface Science*. d 2019. d Vol. 473. d Pp. 419–424.

11. Modeling and optimization of the excitonic diffraction grating / P. Yu. Shapochkin, Yu. V. Petrov, S. A. Eliseev et al. // J. Opt. Soc. Am. A. d 2019. d Sep. Vol. 36, no. 9. d Pp. 1505–1511.
12. Khonina S. N., Kapitonov Yu. V. Simulation of the spatial distribution of scattered light under illumination of a resonant diffraction grating with structured light // Computer Optics. d 2023. d Vol. 6, no. 6. d Pp. 927–937.
13. Halide Perovskite Excitonic Diffraction Grating / Mariia P. Mamaeva, Maksim S. Lozhkin, Anna V. Shurukhina et al. // Advanced Optical Materials. 2023. d Vol. 11, no. 5. d P. 2202152.
14. Single-step direct laser writing of halide perovskite microlasers / Ivan Shishkin, Artem Polushkin, Ekaterina Tiguntseva et al. // Applied Physics Express. 2019. d oct. d Vol. 12, no. 12. d P. 122001.
15. Amplified Spontaneous Emission and Random Lasing in MAPbBr<sub>3</sub> Halide Perovskite Single Crystals / Aleksei O. Murzin, Boris V. Stroganov, 231 Carsten Gunnemann et al. // Advanced Optical Materials. d 2020. d Vol. 8, no. 17. d P. 2000690.
16. Ultrafast Random Lasing in MAPbI<sub>3</sub> Halide Perovskite Single Crystals / Mariia P. Mamaeva, Anna Yu. Samsonova, Aleksei O. Murzin et al. // The Journal of Physical Chemistry C. d 2022. d Vol. 126, no. 46. d P. 19816–19821.
17. Random lasing in MAPbI<sub>3</sub> single crystal / Mamaeva M. P., Selivanov N. I., Emeline A. V., Kapitonov Yu. V. // Optics and Spectroscopy. d 2022. d Vol.130, no. 5. d P. 565.
18. Photon echo from free excitons in a CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub> halide perovskite single crystal / R. S. Nazarov, I. A. Solovev, A. O. Murzin et al. // Physical Review B. d 2022. d . d Vol. 105, no. 24.
19. Robust Free Excitons in CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub> Halide Perovskite Revealed by Four-Wave Mixing / Ivan A. Solovev, Roman S. Nazarov, Aleksei O. Murzin et al. // Advanced Optical Materials. d 2024. d . d Vol. 12, no. 15..
20. Polarimetry of photon echo on charged and neutral excitons in semiconductor quantum wells / S. V. Poltavtsev, Yu. V. Kapitonov, I. A. Yugova et al. // Scientific Reports. d 2019. d . d Vol. 9, no. 1.
21. Coherent dynamics of localized excitons and trions in ZnO/(Zn, Mg)O quantum wells studied by photon echoes / I. A. Solovev, S. V. Poltavtsev, Yu. V. Kapitonov et al. // Physical Review B. d 2018. d . d Vol. 97, no. 24.
22. Photon echo transients from an inhomogeneous ensemble of semiconductor quantum dots / S. V. Poltavtsev, M. Salewski, Yu. V. Kapitonov et al. // Physical Review B. d 2016. d . d Vol. 93, no. 12.

# 36 Методы роста образцов





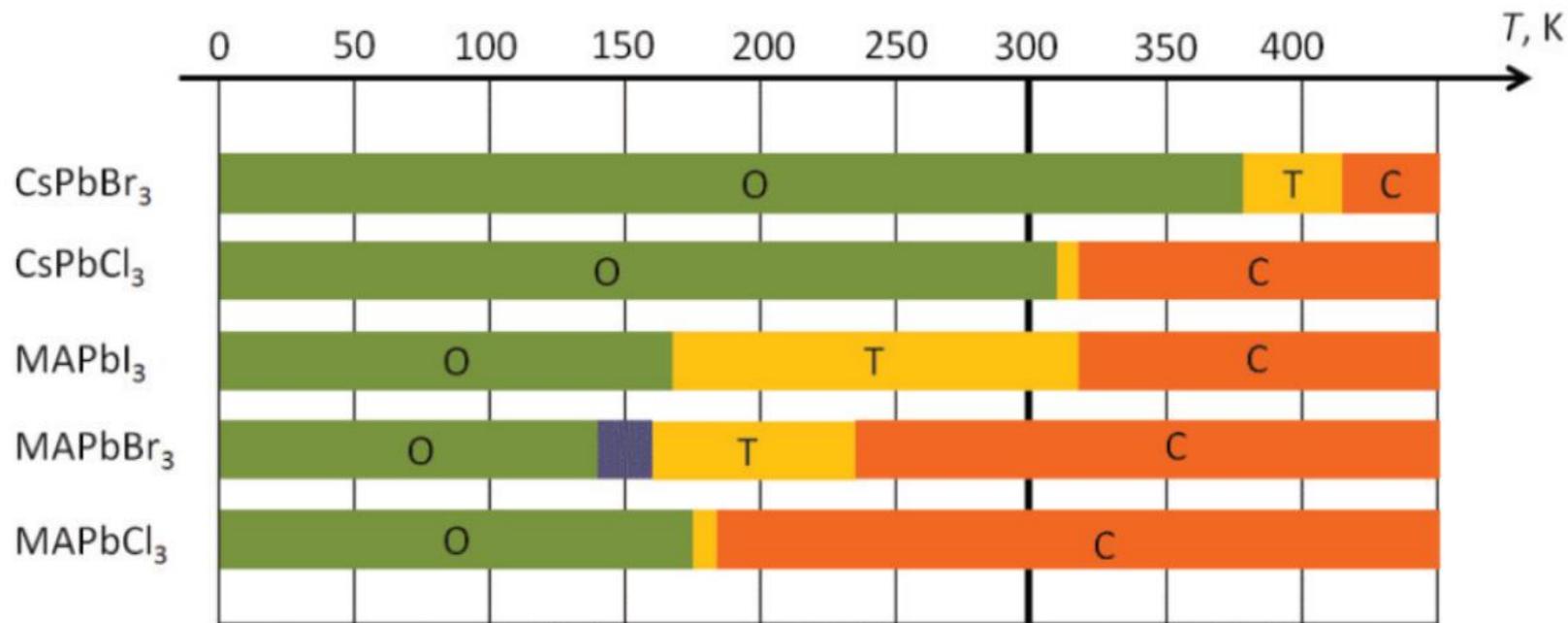


Рисунок 1.6: Основные фазовые переходы в галогенидных перовскитах. С — кубическая фаза, Т — тетрагональная, О — орторомбическая. Фиолетовым показана область несоизмеримой решетки.

$$P_{HR \rightarrow H} \sim \cos 2\varphi,$$

$$P_{HR \rightarrow V} \sim \sin 2\varphi.$$

$$P_{HR \rightarrow H} \sim \cos^2 \varphi,$$

$$P_{HR \rightarrow V} \sim \sin \varphi \cos \varphi.$$

