

ОПТИКА И ЛАЗЕРНАЯ ФИЗИКА

УДК 538.958:535.8

НИЗКОЧАСТОТНОЕ КОМБИНАЦИОННОЕ РАССЕЯНИЕ
СВЕТА В ПЕРОВСКИТНОМ ПОЛУПРОВОДНИКЕ CsPbBr₃,
ЛЕГИРОВАННОМ ХЛОРОМН. Н. Мельник¹, В. В. Трегулов², И. Р. Саяров³, А. Р. Тамеев³

Исследованы экспериментальные образцы перовскитного полупроводникового соединения CsPbBr₃, легированного ионами хлора с различной концентрацией. Применялся метод спектроскопии низкочастотного комбинационного рассеяния света в диапазоне частот 15–400 см⁻¹. Показано, что спектроскопия низкочастотного комбинационного рассеяния света чувствительна к локальным структурным перестройкам при синтезе и легировании хлором соединения CsPbBr₃.

Ключевые слова: металлогалогенидные перовскиты, технология синтеза, низкочастотное комбинационное рассеяние света, дефекты в перовскитных соединениях.

Введение. За последние десятилетия металлогалогенидные перовскиты (МГП) оказались в центре внимания в области оптоэлектроники, зарекомендовав себя как перспективные материалы для солнечных элементов и других устройств преобразования энергии [1]. Однако хорошо известна эксплуатационная нестабильность гибридных органо-неорганических перовскитов на основе галогенида свинца с общей формулой ABX₃ (где A = MA⁺ (CH₃NH₃⁺), FA⁺ (CH(NH₂)₂⁺); B = Pb²⁺; X = Cl⁻, Br⁻, I⁻). Это остается существенным препятствием на пути их коммерциализации. Несмотря на выдающиеся физические свойства МГП, такие как, высокий коэффициент поглощения света, большую длину диффузии носителей заряда и низкую концентрацию дефектов, органические компоненты в их структуре могут разрушаться под воздействием влаги,

¹ ФИАН, 119991 Россия, Москва, Ленинский пр-т, 53; e-mail: melnik@sci.lebedev.ru.

² Рязанский государственный университет им. С. А. Есенина, 390000 Россия, Рязань, ул. Свободы, 46.

³ Институт физической химии и электрохимии им. А. Н. Фрумкина РАН, 119071 Россия, Москва, Ленинский пр-т, 31, корп. 4.

тепла и длительного освещения [2]. Эта уязвимость побудила исследователей изучать полностью неорганические перовскиты, среди которых бромид цезия-свинца (CsPbBr_3) выделяется как особенно многообещающий кандидат [3]. Соединение CsPbBr_3 обладает превосходной термической и химической стабильностью, значительной радиационной стойкостью. Легирование этого соединения хлором позволяет изменять ширину запрещённой зоны. С увеличением концентрации хлора ширина запрещенной зоны возрастает. Эти свойства CsPbBr_3 делают его привлекательным материалом для широкого спектра применений, от стабильных солнечных элементов до детекторов высокоэнергетического излучения [1]. Стоит отметить, что деградация МГП происходит не только под воздействием внешних факторов [4], но и из-за внутренних структурных перестроек [5]. Причиной этого являются структурные флуктуации решетки, инициируемые мягкими фононными модами [5]. В связи с этим актуальной является задача исследования взаимосвязей динамики фононных мод и механизмами фазовых переходов в МГП. Мощным инструментом для решения этой задачи является спектроскопия комбинационного рассеяния света (КРС).

Данная работа посвящена исследованию перовскитного полупроводника CsPbBr_3 , легированного ионами хлора. В качестве метода анализа, позволяющего отследить изменения в кристаллической решетке и фононном спектре, был выбран метод спектроскопии КРС.

Технология изготовления экспериментальных образцов и методика их исследования. Для синтеза монокристаллов перовскита использовались следующие реагенты: бромид цезия (CsBr , $\geq 99.8\%$), хлорид цезия (CsCl , $\geq 99.999\%$), бромид свинца (II) (PbBr_2 , $\geq 99.5\%$) и хлорид свинца (II) (PbCl_2 , $\geq 99.5\%$). В качестве растворителей применялись диметилсульфоксид (ДМСО, безводный, $\geq 99.98\%$), N,N-диметилформамид (ДМФА, безводный, $\geq 99.98\%$) и этанол ($\geq 96\%$). Для получения различных составов $\text{CsPb}(\text{Br}_{1-x}\text{Cl}_x)_3$ соли цезия и свинца смешивались в соответствии со стехиометрическим уравнением $(1-x)\text{CsBr} + x\text{CsCl} + K \cdot [(1-x)\text{PbBr}_2 + x\text{PbCl}_2] \rightarrow \text{CsPb}(\text{Br}_{1-x}\text{Cl}_x)_3$, где $K = 1.5$ – избыточный фактор для галогенидов свинца, используемый для подавления образования фазы $\text{Cs}_4\text{Pb}(\text{Br}_{1-x}\text{Cl}_x)_6$. Для синтеза монокристаллов использовался усовершенствованный метод кристаллизации парами антирастворителя (AVC) (см. детали в [6]).

Для удобства описания экспериментальных данных в работе будут использоваться следующие сокращения: №1 – CsPbBr_3 , №2 – $\text{CsPb}(\text{Br}_{0.99}\text{Cl}_{0.01})_3$, №3 – $\text{CsPb}(\text{Br}_{0.95}\text{Cl}_{0.05})_3$, №4 – $\text{CsPb}(\text{Br}_{0.8}\text{Cl}_{0.2})_3$.

Спектры КРС измерялись спектрометром inVia (Renishaw, Великобритания). Возбуждение КРС осуществлялось твердотельным лазером на длине волны 785 нм мощностью до 30 мВт. Спектры КРС измерялись в геометрии “на отражение”. Использовался так называемый низкочастотный режим КРС, при котором измерение спектров проводилось от значения частоты 15 см^{-1} , что исключительно важно для исследования соединения CsPbBr_3 [7, 8].

Результаты эксперимента и их обсуждение. Спектры КРС всех экспериментальных образцов измерялись в диапазоне частот $15\text{--}400\text{ см}^{-1}$ (рис. 1). Более детальное изображение спектральных линий КРС исследуемых образцов в диапазонах $0\text{--}100\text{ см}^{-1}$, $100\text{--}250\text{ см}^{-1}$, $200\text{--}400\text{ см}^{-1}$ представлено на рис. 2.

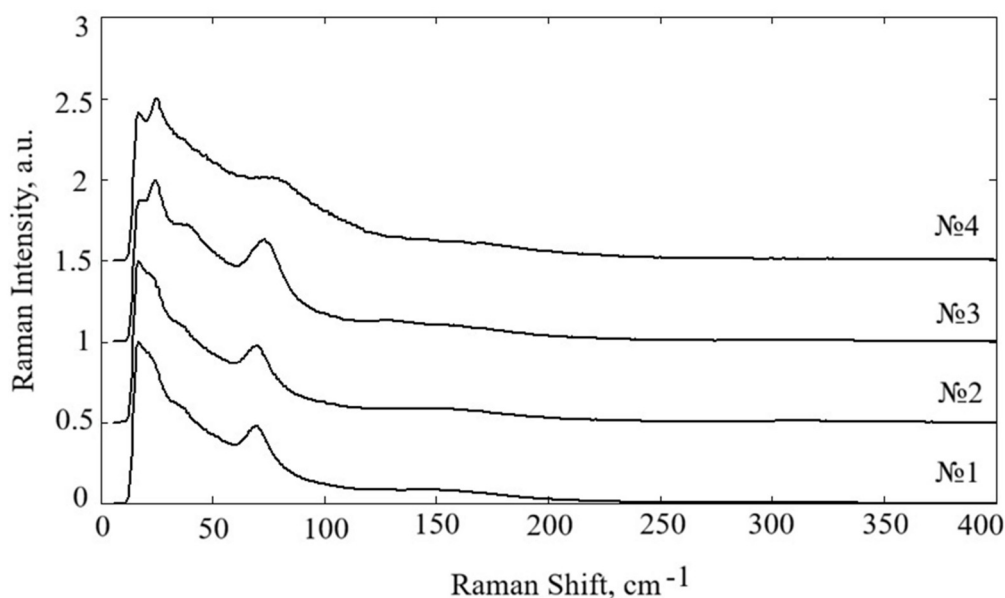


Рис. 1: Спектры КРС образцов №1 – №4 в диапазоне $15\text{--}400\text{ см}^{-1}$.

Спектральную область КРС в диапазоне частот $15\text{--}100\text{ см}^{-1}$ (рис. 1, рис. 2(а)) в литературе часто называют “центральным рамановским откликом” перовскитных соединений [7]. Данная область, в частности, характерна для полупроводников CsPbBr_3 и CsPbCl_3 [7], она содержит спектральные линии 17.5 см^{-1} , 26.4 см^{-1} , 38.2 см^{-1} , 69.5 см^{-1} (рис. 2(а)). Происхождение этой спектральной области КРС в литературе приписывается различным факторам: локальному полярному колебанию катиона Cs^+ в междоузлиях кристаллических решеток CsPbBr_3 и CsPbCl_3 , вращением катиона Cs^+ , а также вращением и наклоном октаэдров $[\text{PbX}_6]^{4-}$ кристаллической решетки CsPbBr [7, 8]. В общих чертах, столь широкая спектральная полоса указывает на проявление силь-

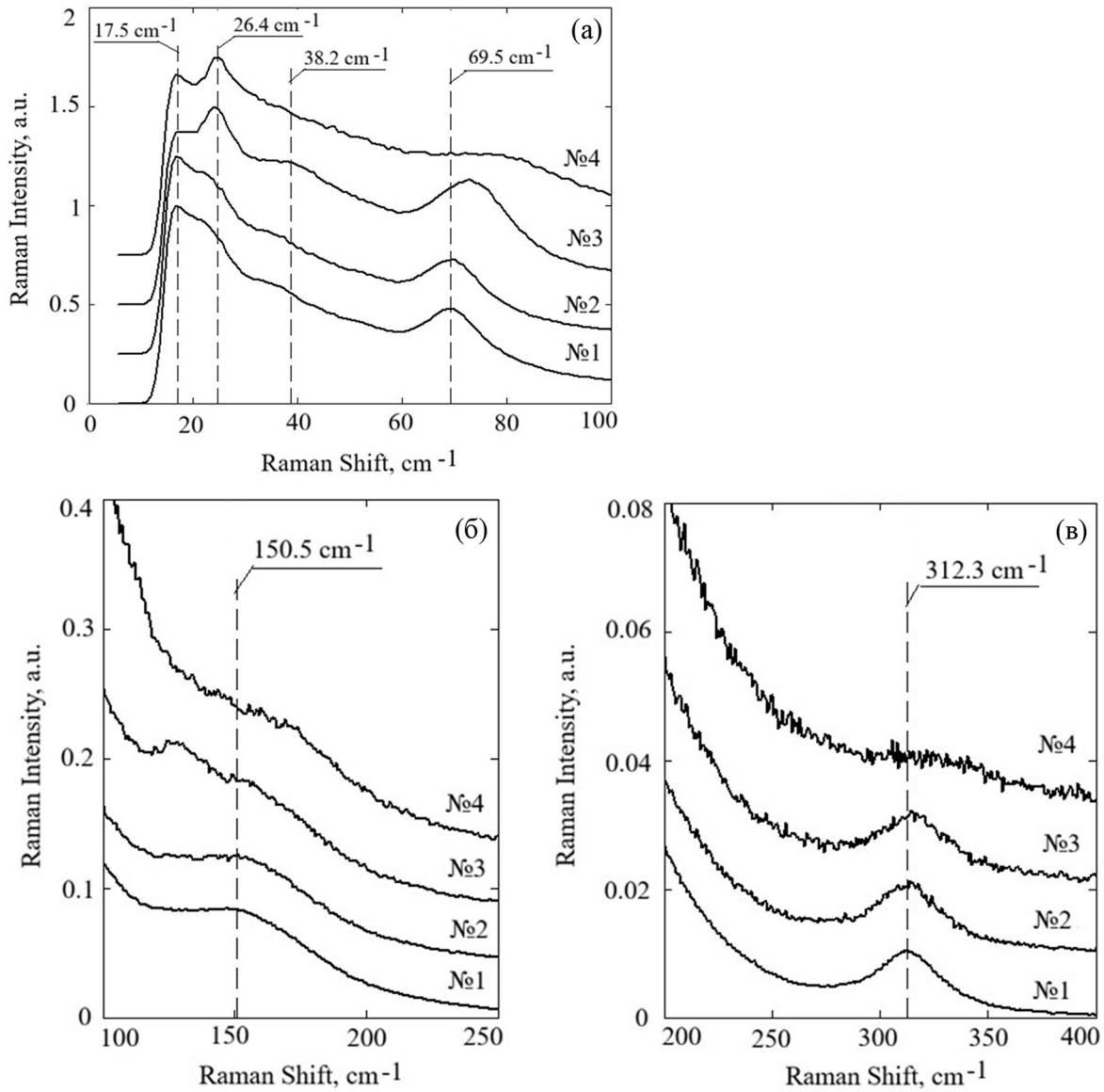


Рис. 2: Спектры КРС образцов №1 – №4: (а) в диапазоне 15–100 cm^{-1} ; (б) в диапазоне 100–250 cm^{-1} ; (в) в диапазоне 200–400 cm^{-1} .

но выраженного ангармонизма кристаллической решетки перовскитных соединений [7]. В литературе отмечается, что наличие так называемого “центрального рамановского отклика” является результатом взаимодействия значительного расширения рамановских активных низкоэнергетических фононных мод в область низких частот, которые усиливаются благодаря росту заселенности состояний, описываемой статистикой Бозе–Эйнштейна [7, 8].

Спектральная линия 69.5 см^{-1} (рис. 2(а)), входящая в область “центрального рамановского отклика” перовскитных соединений МГП, обусловлена изгибом связей Pb-Br-Pb в октаэдрах соединения CsPbBr_3 [7–9]. В [8] отмечается, что положение и интенсивность данной спектральной линии могут быть обусловлены действием лигандов, применяемых в ходе синтеза CsPbBr_3 . Однако в данной статье исследуются монокристаллы, поэтому в данном случае более корректно считать, что положение и интенсивность рассматриваемой спектральной линии зависят от стехиометрических параметров монокристалла $\text{CsPb}(\text{Br}_{1-x}\text{Cl}_x)_3$, описывающих его синтез и легирование. Стоит отметить, что в литературе отсутствуют надежные данные о влиянии легирования хлором монокристаллов CsPbBr_3 , изготовленных методом кристаллизации парами антирастворителя (AVC), на вид низкочастотных спектров КРС, и в частности, на поведение линии 69.5 см^{-1} .

В нашем случае для образцов № 1 и № 2 данная спектральная линия 69.5 см^{-1} не меняет существенно своего положения и интенсивности (рис. 2(а)), что может быть обусловлено преобладанием вклада изгиба связей Pb-Br-Pb в октаэдрах соединения CsPbBr_3 [7–9]. С дальнейшим повышением концентрации Cl в монокристалле CsPbBr_3 для образцов № 3 и № 4 данная линия заметно сдвигается в сторону высоких частот, а также резко снижается её интенсивность для образца № 4 (рис. 2(а)). Это можно объяснить усилением влияния примеси Cl, которое усиливает проявление ангармонизма кристаллической решетки соединения CsPbBr_3 .

Возрастание интенсивности линии КРС 26.4 см^{-1} , наиболее заметное для образцов № 3 и № 4 (рис. 2(а)), может быть объяснено увеличением концентрации примеси Cl.

Также на спектрах КРС присутствуют достаточно слабые линии в полосе частот $120\text{--}150\text{ см}^{-1}$ и на частоте 312.3 см^{-1} , рис. 2(б) и рис. 2(в), соответственно, не входящие в область “центрального рамановского отклика” перовскитных соединений.

Спектральная полоса $120\text{--}150\text{ см}^{-1}$ на рис. 2(б) объясняется искажением октаэдров из-за движения атомов брома навстречу друг другу [5, 9], то есть комбинацией изгибных и растягивающих колебаний октаэдрического каркаса $[\text{PbX}_6]^{4-}$ [3]. В образце № 1, который не был легирован хлором, наблюдается только особенность на частоте 150 см^{-1} , связанная с LO-TO расщеплением (рис. 2(б)), где TO-мода соответствует поперечному оптическому фону, LO-мода – продольному оптическому фону. При введении хлора возрастает вклад линии на частоте 120 см^{-1} , тогда как вклад линии 150 см^{-1} уменьшается (образцы № 2 – № 4, рис. 2(б)). На спектре КРС формируется широкий аморфноподобный контур, в структуре образцов возрастает степень локального разу-

порядочения (рис. 2(б)). Это можно объяснить меньшей молярной массой ионов Cl^- по сравнению с ионами Br^- . Таким образом, увеличение концентрации примеси Cl в образцах № 2 – № 4 приводит к монотонному увеличению частоты оптических фононов.

Длинноволновая линия КРС вблизи частоты 312.3 см^{-1} на рис. 2(в) соответствует рассеянию на двухфононных колебаниях и является обертоном основной моды (линия 150 см^{-1} на рис. 2(б)).

Заключение. Полученные результаты демонстрируют высокую чувствительность низкочастотной КРС спектроскопии к локальным структурным перестройкам при легировании хлором металлогалогенидного перовскитного соединения CsPbBr_3 . Показано, что легирование хлором является эффективным инструментом для контролируемого изменения вибрационных свойств соединения CsPbBr_3 . Проведённое исследование вносит определённый вклад для дальнейшего понимания микроскопических механизмов стабильности и динамики решетки в галогенных перовскитах, что критически важно для оптимизации их применения в современных энергетических и фотонных устройствах. Дальнейшим направлением развития исследований в данном направлении является выяснение взаимозависимостей между характером низкочастотных спектров КРС и значениями концентрации и подвижности носителей заряда, а также оптических свойств.

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки России (соглашение о предоставлении гранта №075-15-2025-583).

ЛИТЕРАТУРА

- [1] J. Y. Kim, J.-W. Lee, H. S. Jung, et al., Chem. Rev. **120**(15), 7867 (2020). <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.0c00107>.
- [2] J. Yan, H. Li, M. H. Aldamasy, et al., Adv. Mater. **35**, 2206834 (2023). DOI: 10.1021/acs.chemmater.2c03505.
- [3] I. O. Simonenko, I. R. Sayarov, A. R. Tameev, et al., JETP Lett. **123**(6), 393 (2026). <https://doi.org/10.1134/S0021364025610188>.
- [4] Z. Zhu, Q. Sun, Z. Zhang, et al., J. Mater. Chem. C **6**, 10121 (2018). <https://doi.org/10.1039/C8TC03164A>.
- [5] Alexander E. J. Hoffman, Rafikul Ali Saha, Sander Borgmans, et al., APL Materials **11**, 041124 (2023). DOI:10.1063/5.0144344.
- [6] I. O. Simonenko, R. G. Nazmitdinov, T. N. Vershinina, J. Cryst. Growth **678**, 128476 (2026). <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2025.128476>.

- [7] Vincent J.-Y. Lim, Marcello Righetto, Siyu Yan, et al., ACS Energy Lett. **9**, 4127 (2024). <https://doi.org/10.1021/acsenergylett.4c01473>.
- [8] Thomas B. Haward, Vincent J.-Y. Lim, Ihor Cherniukh, et al., ACS Nano **19**, 40159 (2025). <https://doi.org/10.1021/acsnano.5c16045>.
- [9] Supriya Ghosh, Debkumar Rana, Bapi Pradhan, et al., Journal of Raman Spectroscopy **52**(12), 2338 (2021). <https://doi.org/10.1002/jrs.6141>.

Поступила в редакцию 13 июля 2026 г.

После доработки 7 сентября 2026 г.

Принята к публикации 8 сентября 2026 г.