

# CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbBr<sub>3</sub> 纳米线中束缚激子 *g* 因子的各向异性\*

宋飞龙<sup>1)2)</sup> 王玉暖<sup>1)3)</sup> 张峰<sup>4)</sup> 武诗谣<sup>1)2)</sup> 谢昕<sup>1)2)</sup> 杨静南<sup>1)2)</sup>  
孙思白<sup>1)2)</sup> 党剑臣<sup>1)2)</sup> 肖姗<sup>1)2)</sup> 杨龙龙<sup>1)2)</sup> 钟海政<sup>4)</sup> 许秀来<sup>1)2)5)†</sup>

1) (中国科学院物理研究所, 北京凝聚态物理国家研究中心, 北京 100190)

2) (中国科学院大学物理学院, 中国科学院拓扑量子计算卓越创新中心, 北京 100049)

3) (北京交通大学理学院, 北京 100044)

4) (北京理工大学材料学院, 北京 100081)

5) (松山湖材料实验室, 东莞 523808)

(2020年5月1日收到; 2020年5月21日收到修改稿)

有机-无机杂化钙钛矿材料与其他半导体材料相比具有高的缺陷容忍率, 在太阳能电池、发光二极管、低阈值激光器等领域有重要的应用前景. 通常情况下, 钙钛矿材料是通过溶液法合成的, 这种方法虽然可以得到性能优异的钙钛矿器件, 但同时也会在合成过程中产生大量缺陷. 尽管目前在理论和实验上对钙钛矿材料的缺陷做了很多研究, 但对单个缺陷附近的束缚激子发光问题的研究较少. 本文通过共聚焦显微系统研究了低温 (4.2 K) 下单根钙钛矿纳米线的荧光光谱, 观测到来自于缺陷周围束缚激子的窄线宽和高强度的荧光峰, 同时观测到了磁场下的塞曼分裂和抗磁现象, 并通过施加矢量磁场发现了束缚激子的 *g* 因子存在各向异性. 单个束缚态激子的磁光性质的研究为深入理解束缚激子在量子光源以及自旋电子学中的应用提供了依据.

**关键词:** 钙钛矿纳米线, 磁光光谱, *g* 因子各向异性, 抗磁效应

**PACS:** 71.35.Ji, 78.20.Ls, 78.67.Uh

**DOI:** 10.7498/aps.69.20200646

## 1 引言

有机-无机杂化钙钛矿材料具有非常优异的光电性质, 如超高的光吸收系数、较大的载流子扩散长度、可调节的带隙宽度、高缺陷容忍率等<sup>[1,2]</sup>, 在太阳能电池<sup>[3]</sup>、低阈值激光器<sup>[4,5]</sup>、单光子源<sup>[6,7]</sup>、光电二极管<sup>[8]</sup>等领域具有广阔的应用前景. 有机-无机杂化钙钛矿材料是一类通过库仑相互作用形成的离子晶体, 其组成离子键的离子具有电荷量少、

半径大的特点, 故而相应的离子键键能低, 晶体内部容易产生各类点缺陷<sup>[9,10]</sup>. 计算结果表明有机-无机杂化钙钛矿材料中大部分缺陷类型属于浅能级缺陷, 还有相当一部分缺陷不在带隙内, 而深能级缺陷的形成能高, 在材料中的含量非常少, 这使得有机-无机杂化钙钛矿材料拥有非常高的缺陷容忍度. 同时缺陷中心也可以在空间上束缚自由激子形成束缚激子<sup>[11]</sup>, 从而对材料的光电性质产生影响. 目前报道的有机-无机杂化钙钛矿材料中束缚激子的发光都是大量缺陷产生的多个束缚激子的集体

\* 国家自然科学基金 (批准号: 11934019, 61675228, 11721404, 51761145104, 11874419)、中国科学院先导项目 (批准号: XDB28000000)、中国科学院仪器研制项目 (批准号: YJKYYQ20180036)、中国科学院创新交叉团队项目和广东省重点研发计划 (批准号: 2018B030329001) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: [xlxu@iphy.ac.cn](mailto:xlxu@iphy.ac.cn)

发光行为,因而无法分析单个束缚激子的光电性质.

自旋轨道耦合在有机-无机杂化钙钛矿材料的电子能带结构中具有重要的作用<sup>[12]</sup>,这种强的自旋轨道耦合作用为操控自旋自由度提供了可能.目前在有机-无机杂化钙钛矿材料中人们在理论和实验中实现了许多与自旋相关的物理过程,如逆自旋霍尔效应<sup>[13]</sup>、Rashba 自旋劈裂<sup>[14-18]</sup>、光学自旋注入<sup>[19]</sup>、自旋选择的光学斯塔克效应<sup>[20]</sup>等.本文通过低温(4.2 K)微区共聚焦系统研究了 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ 纳米线的荧光(PL)光谱,发现在 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ 纳米线的荧光光谱中存在着非常尖锐的发光峰.这些发光峰的能量位置不固定且低于自由激子的能量,线宽最窄可达 $226 \mu\text{eV}$ <sup>[21]</sup>,并且发光强度高,这为该材料体系中的束缚激子作为单光子光源的载体提供了可能.同时通过矢量磁场下的光致发光的手段研究了这些束缚激子的塞曼分裂现象和抗磁效应,发现有些束缚激子的 $g$ 因子存在空间的三维各向异性,这可能与波函数在空间受到限制的各向异性有关,本文的结果直观地描述了该材料中束缚激子在磁场下的特性并为其未来在自旋领域的调控提供了基础.

## 2 实验结果

$\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ 纳米线通过“反向”配体辅助再沉积的方法合成<sup>[22]</sup>,这种方法比较容易控制其形状和尺寸,可以得到结晶质量高的纳米线.本文研究的 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ 纳米线长度在 $1 \mu\text{m}$ 左右,宽度为几百纳米,如图1左下角的纳米线样品 SEM 图所示,合成后的纳米线样品放在甲苯溶液中保存.为了研究单根纳米线的荧光性质,通过旋涂的方式将纳米线溶液旋涂在做好标记的硅/二氧化硅衬底上,并在显微镜下记录样品的位置,然后将样品放置在低温矢量磁场显微测量系统的样品台上,使用的低温矢量磁场显微测量系统如图1所示,系统内部通过氦气热交换使样品温度维持在4.2 K.实验中将 He-Cd 激光器产生的波长为442 nm的激光通过光纤耦合到激发光路,随后激光经过显微物镜聚焦在样品上,激光光斑在 $1 \mu\text{m}$ 左右,样品产生的荧光被相同的物镜收集,经收集光路进入光谱仪.利用样品台下的纳米位移台和 CMOS 相机,可以准确地将激光聚焦在所研究的纳米线上.此外

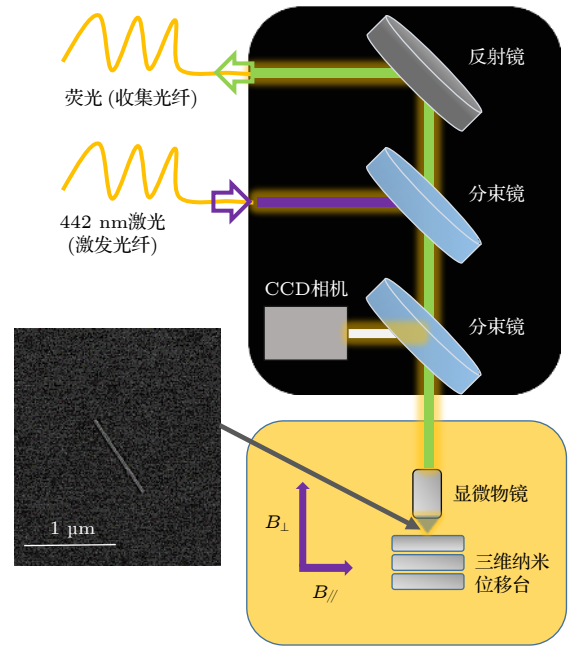


图1 低温矢量磁场共聚焦测量系统示意图.442 nm的激发光通过光纤耦合到测量系统,激发样品后,样品发出的荧光通过收集光路耦合至光纤,最后被光谱仪和探测器记录信号.图1左下角是 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ 纳米线样品的SEM图,图中的比例尺为 $1 \mu\text{m}$

Fig. 1. Schematic diagram of the confocal microscope measurement system with a vector magnetic field at low temperature(4 K). The excitation laser with the wavelength of 442 nm is coupled to the measurement system through an optical fiber, the PL of the sample is coupled out to the system through another optical fiber when the sample is excited by the laser, the PL signals are collected by a spectrometer and CCD detector. A SEM image of  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$  nanowire is shown in the left bottom of Fig. 1, the scale bar is  $1 \mu\text{m}$ .

该系统可以给样品施加一个最高为9 T的竖直磁场 $B_{\perp}$ 和一个最高为4 T的水平磁场 $B_{\parallel}$ .

低温环境(4.2 K)可以有效抑制荧光光谱的热展宽效应,一定程度上区分材料中的不同发光机制.此外低温环境中隔绝了空气,能促进 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ 的发光稳定性<sup>[10, 23, 24]</sup>.图2是几种典型的纳米线的荧光光谱随功率的响应,由于 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ 纳米线发光强,而使用的激光功率只有几微瓦,这种强度的激光不会影响材料本身的稳定性.初步实验结果显示, $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ 纳米线中有一部分具有稳定的荧光光谱.图2(a)和图2(b)中荧光光谱中的高能方向用灰色虚线标记的峰位来自于 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ 纳米线的自由激子(FX),其峰值能量在2.25 eV附近,峰值能量相对固定,这与以前的实验结果一致<sup>[25, 26]</sup>.荧光光谱中比自由激子能

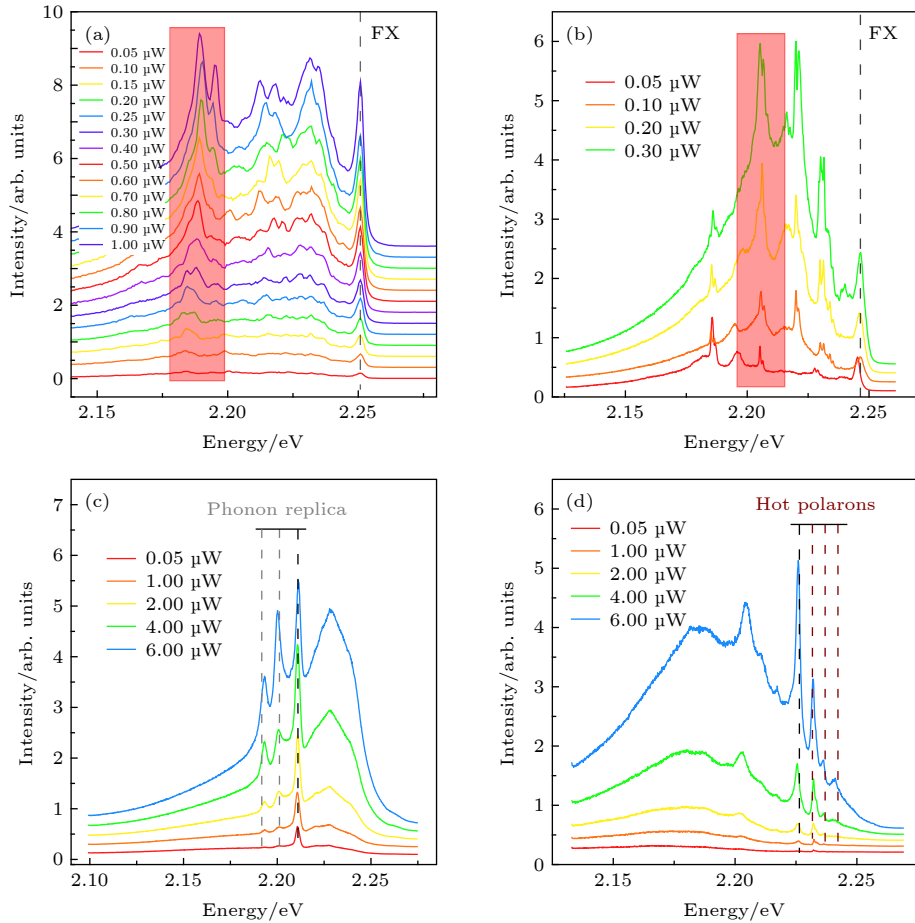


图 2 低温 (4.2 K) 下不同纳米线的典型荧光光谱随激发功率的变化 (a) 能量在 2.25 eV 附近的发光峰来自纳米线的自由激子发光, 其低能方向出现的不规则且线宽较宽的是束缚激子峰, 这些束缚激子峰随着激光功率的增加峰值能量不稳定; (b) 自由激子峰及线宽较窄的束缚激子峰, 随着激发功率的变化, 这些束缚激子峰的位置相对稳定; (c) 束缚激子峰及其在低能方向的声子伴线, 声子能量为 9.5 meV; (d) 束缚激子峰及其高能方向的热极化子峰, 声子能量为 5.4 meV

Fig. 2. Power dependent PL spectra of different nanowires at 4.2 K: (a) PL spectra from free excitons and defect states with broader linewidth; (b) PL spectra from free excitons and defect states with narrow linewidth; (c) PL spectra from trapped exciton and its phonon replica at lower energy side with a phonon energy of 9.5 meV; (d) PL spectra from trapped excitons and hot polarons at higher energy side with a phonon energy of 5.4 meV.

量低的发光峰来自于缺陷束缚的电子空穴对形成的束缚激子<sup>[27-29]</sup>的复合发光. 图 2 (a) 所示的荧光光谱中束缚激子的发光峰线宽较宽, 如图 2(a) 红色阴影部分的荧光峰, 其线宽在 4 meV 左右, 峰值能量不稳定, 可能是由于束缚激子附近的缺陷较多, 从而影响了束缚激子周围的电场环境, 导致光谱的不稳定性<sup>[30]</sup>. 而图 2 (b) 中的束缚激子的发光峰线宽相对较窄且稳定, 如图 2 (b) 红色阴影部分的荧光峰, 其线宽在 1 meV 以下, 适合研究束缚激子与声子的相互作用和磁光光谱性质, 由于  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$  的晶体内部容易形成各类点缺陷<sup>[9]</sup>, 因此这种窄线宽的束缚激子发光很可能来自于材料中的点缺陷, 它可以形成二能级系统的辐射复合, 有望在未来实现基于钙钛矿点缺陷的单

光子源<sup>[6, 7]</sup>.

通过溶液法合成的钙钛矿材料会产生大量缺陷态, 受缺陷大小、位置、种类等的影响, 这些缺陷态附近产生的束缚激子的发光性质也不同, 因此很难判断产生束缚激子的具体缺陷类型, 但这并不影响对束缚激子的光学性质的研究, 本文选择那些具有窄线宽并且光谱稳定的束缚激子作为研究对象, 观测到了其与声子之间的相互作用. 图 2 (c) 和图 2(d) 的发光峰来源于束缚激子与声子的相互作用, 在  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$  材料中, 其晶格是由铅溴组成的八面体亚晶格形成骨架, 有机分子甲铵填充晶格的顶点形成的立方晶格, 其声子模式包含了铅溴的振动模式、有机分子的振动模式和铅溴与有机分子相互作用的振动模式. 在低温 (4.2 K) 下, 光谱的

非均匀展宽被极大地抑制,自由激子、束缚激子、声子伴线等的发光可以在荧光光谱上分辨出来. 在一些文献中,通过低温下的拉曼光谱分辨出不同的低波数的声子模式,并发现这些低波数的声子模式来自于铅溴八面体的振动<sup>[26, 31]</sup>. 当考虑激子与声子相互作用时,束缚激子又称为零声子线(ZPL),图2(c)中零声子线在低能方向(如黑色虚线所示),低能方向的发光峰是束缚激子的声子伴线(图中灰色虚线所示),声子能量为9.5 meV. 图2(d)展示了束缚激子在复合过程中吸收声子,从而在高能方向出现了热极化子的发光(黑色虚线为束缚激子的发光,酒红色虚线是热极化子的发光),其声子能量为5.4 meV. 图2所示的4个纳米线样品表明钙钛矿中的束缚激子具有丰富的物理性质,研究这种窄线宽的束缚激子可以帮助我们深入研究钙钛矿材料中的载流子、缺陷以及晶格之间的相互作用方式,进而改善钙钛矿相关器件的光电

性质.

磁光光谱是研究低温下束缚激子的重要手段,通过磁光光谱可以得到激子的  $g$  因子及抗磁系数<sup>[11, 32, 33]</sup>.  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$  纳米线中那些线宽窄且光谱稳定的束缚激子非常适合用磁光光谱的手段研究其  $g$  因子、抗磁等性质. 本文研究了  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$  纳米线中束缚激子在磁场下的光谱性质,结果如图3所示. 从图3(a)中能看到纳米线在垂直磁场下有两个窄线宽的发光峰,其中峰值能量在2.246 eV的发光峰来源于自由激子,而峰值能量在2.227 eV附近的为束缚激子的发光峰. 可以看到在磁场下束缚激子发生了塞曼分裂,但自由激子在磁场下却未发生明显的光谱移动及塞曼分裂,该现象产生的主要原因是自由激子的  $g$  因子较小且线宽较宽,导致在9 T的磁场下光谱仪无法分辨出自由激子的劈裂大小<sup>[11, 32, 33]</sup>. 而图3(b)中自由激子和束缚激子在磁场下均无能量变化及塞曼分裂.

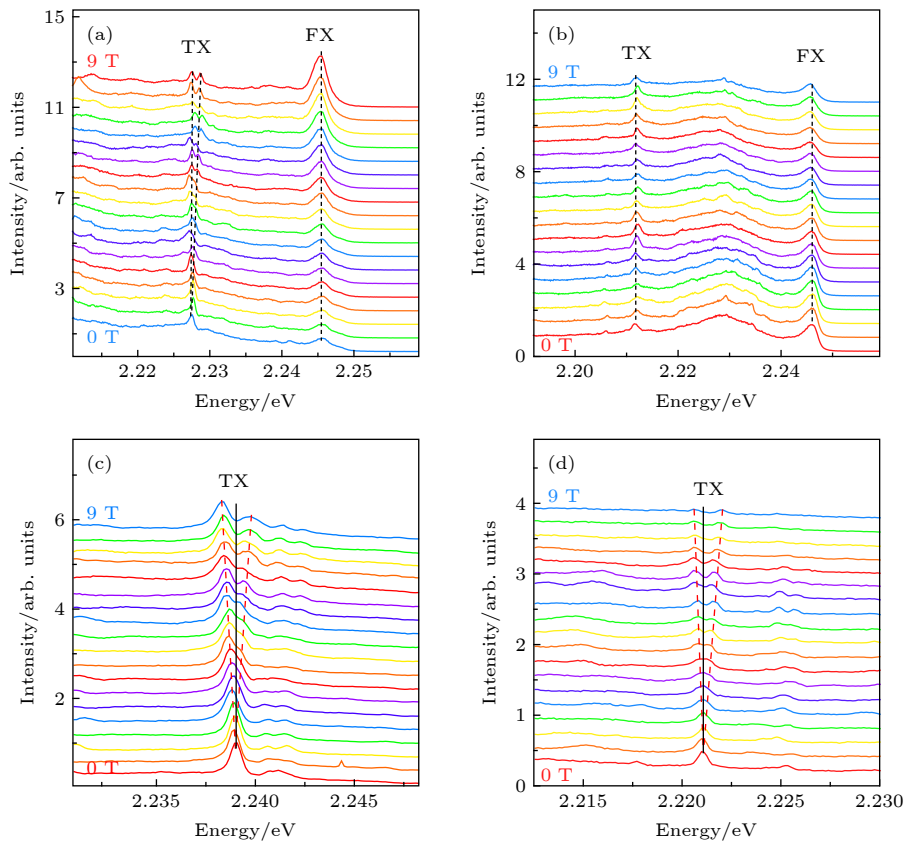


图3 低温下不同纳米线在磁场下的荧光光谱 (a) 自由激子(FX)在磁场下无塞曼分裂,束缚激子(TX)在磁场下有塞曼分裂; (b) 自由激子和束缚激子在磁场下均无塞曼分裂; (c) 束缚激子在磁场下有塞曼分裂,无抗磁现象; (d) 束缚激子在磁场下有塞曼分裂,有抗磁现象

Fig. 3. PL spectra as a function of magnetic field at low temperature: (a) The peak of free excitons is not effected by the magnetic field while Zeeman splitting is observed for trapped excitons; (b) no splitting observed for both free excitons and trapped excitons; (c) the trapped excitons with a Zeeman effect but not diamagnetic effect; (d) the trapped excitons with both Zeeman effect and diamagnetic effect.

图 3 (a) 和图 3(b) 中束缚激子在磁场下的不同行为是束缚激子附近的缺陷不同导致的. 除了在磁场下能否发生塞曼分裂的区别外, 束缚激子在磁场下的抗磁也有不同的表现. 如图 3 (c) 所示, 该样品中束缚激子在磁场下发生塞曼分裂, 但并没有明显的抗磁行为, 而图 3 (d) 中的纳米线在磁场下发生塞曼分裂, 同时伴随有抗磁现象产生. 不同纳米线中的束缚激子在磁场下塞曼分裂、抗磁的不同可能是由形成束缚激子的缺陷种类不同导致的. 理论计算表明, 在  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$  材料中会形成多种类型的浅能级缺陷<sup>[10]</sup>, 本文观测到的束缚激子在磁场下的不同表现行为很可能来自于不同类型的束缚激子, 然而进一步确定束缚激子来源于何种类型的缺陷需要相关的理论计算支持.

束缚激子在磁场下的塞曼分裂来自于组成它的电子和空穴的自旋能级在磁场下发生分裂. 抗磁效应来源于其电子和空穴的轨道运动<sup>[32, 33]</sup>. 在外磁场下束缚激子的能量由下面的公式决定:

$$E(B)_{\pm} = E_0 \pm \frac{1}{2}g\mu_B B + \sigma B^2, \quad (1)$$

其中  $E_0$  是零磁场下束缚激子的能量,  $g$  是朗德  $g$  因子,  $\mu_B$  是玻尔磁子,  $\sigma$  是抗磁系数. 图 4 (a) 是纳米线中两个不同的束缚激子在竖直磁场下的荧光光谱, 能量分别为 2.2397 和 2.2425 eV, 在磁场下都

发生了塞曼分裂. 用 Gaussian 函数拟合束缚激子的荧光峰, 取出峰值能量, 并通过拟合得到两个束缚激子的  $g$  因子 (如图 4(b) 和图 4(c) 所示), 分别为 2.714 和 2.787, 大小基本相同, 且与文献中报道的自由激子的  $g$  因子大小一致<sup>[32, 34]</sup>. 图 4 (d) 和图 4(e) 是束缚激子的抗磁行为. 图 4 (d) 中的束缚激子虽然能够分辨出一点抗磁行为, 但是无法用二次曲线拟合, 这可能是由该束缚激子的抗磁系数比较小, 拟合误差比较大导致的. 图 4 (e) 的束缚激子可以用二次曲线很好地拟合, 得到的抗磁系数为 2.7<sup>[32, 34]</sup>. 通常研究钙钛矿材料的磁光性质, 需要加几百特斯拉的脉冲磁场, 而本文研究的束缚激子由于线宽窄, 9 T 磁场下就可以测出其抗磁系数. 该抗磁系数间接提供了束缚激子的尺寸, 使得我们有机会在相对小的磁场下研究其物理性质.

为了进一步深入研究纳米线在磁场下的性质, 通过水平转动样品, 也就是改变纳米线与磁场在水平方向的夹角, 得到了纳米线中束缚激子在 4 T 的磁场下随磁场角度的变化, 从而也得到了纳米线中束缚激子在不同磁场角度下的  $g$  因子, 结果如图 5 所示. 图 5 (a) 是 4 T 的水平磁场下转动样品位置的光谱测量结果, 每次转动的角度为  $7.5^\circ$ , 从实验结果中可以明显地看到束缚激子的塞曼分裂随磁场角度的变化有明显的不同, 因此我们推断该束缚

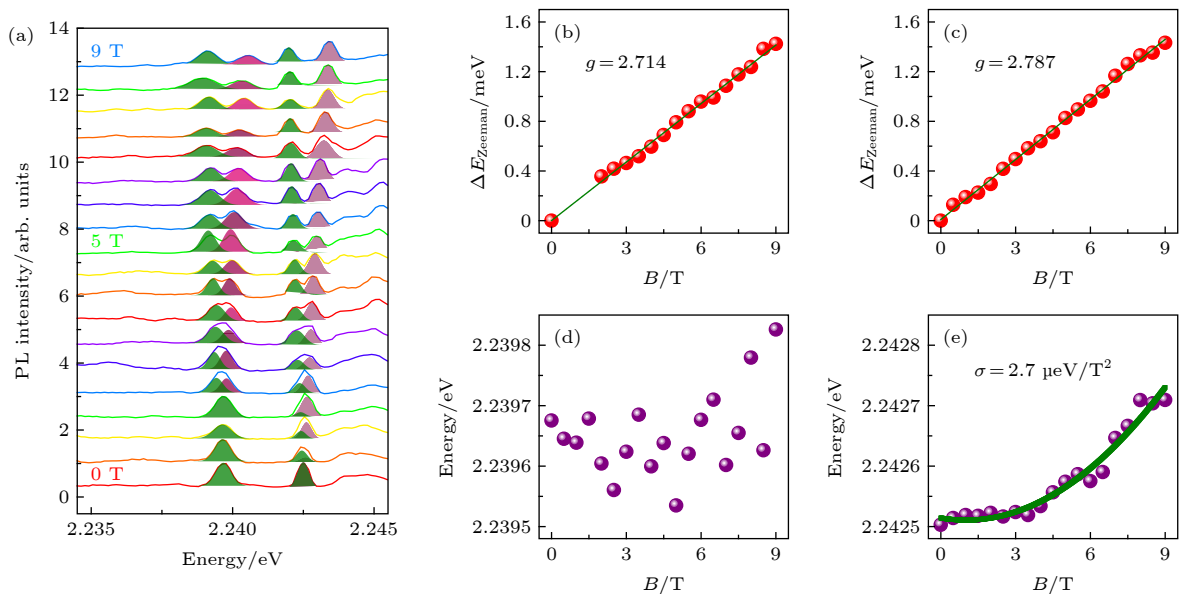


图 4 (a) 纳米线的荧光光谱随磁场的变化, 零磁场下的两个峰来自于不同的束缚激子; (b) (c) 不同束缚激子在磁场下的塞曼分裂; (d) (e) 不同束缚激子在磁场下的抗磁行为

Fig. 4. (a) PL spectra of trapped excitons as a function of magnetic field; (b) (c)  $g$  factors of different trapped excitons; (d) (e) the diamagnetic shifts of different trapped excitons.

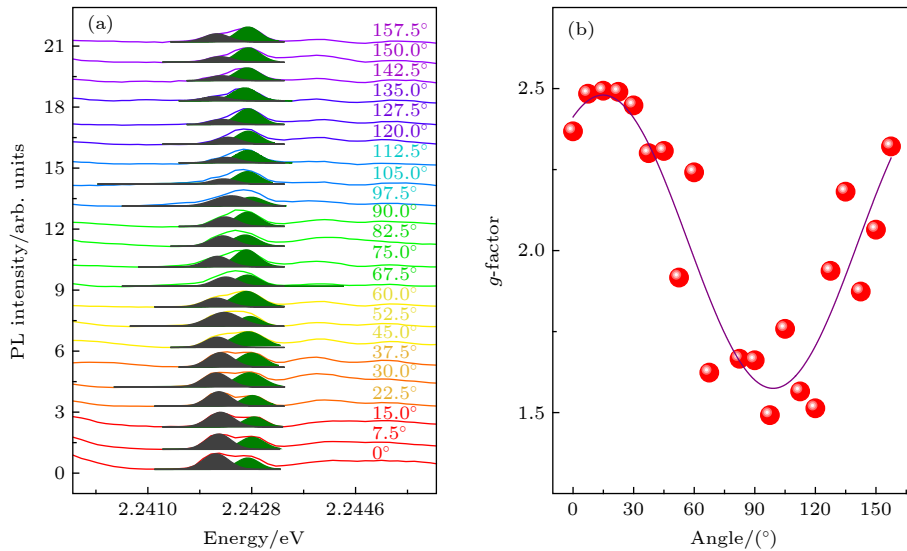


图 5 (a) 磁场与纳米线生长方向夹角变化对束缚激子的光谱的影响; (b) 束缚激子  $g$  因子随角度的变化

Fig. 5. The angle dependent PL spectra of trapped exciton (a) and the angle dependent  $g$  factors (b) between the magnetic field and the growth direction.

激子的  $g$  因子具有各向异性. 为了证实这一猜测, 通过双峰拟合, 取出束缚激子塞曼分裂下的能量, 算出的  $g$  因子随角度的变化如图 5 (b) 所示. 可以看出水平磁场转动角度时所得到的  $g$  因子最大值和最小值分别为 2.5 和 1.5. 对于体材料而言, 激子的  $g$  因子大小由原子的轨道角动量和波函数在空间的扩展决定 [35, 36],  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$  的体材料在低温下是正交晶系, 激子的  $g$  因子来源于电子和空穴的  $g$  因子的和, 电子和空穴的  $g$  因子在垂直生长方向和平行生长方向有较大差别, 当磁场与纳米线生长方向一致时有  $g_{\parallel}^{\text{exc}}=1.5$ , 当磁场与纳米线垂直时得到  $g_{\perp}^{\text{exc}}=2.5$  [29, 32, 35]. 需要指出的是, 在水平磁场下  $g_{\perp}^{\text{exc}}=2.5$ , 而在竖直磁场下得到的结果为 2.7, 这种差异可能是由于形成束缚激子附近的缺陷的形状影响了波函数在空间的扩展, 即缺陷对束缚激子波函数包络的限制作用导致  $g_{\perp}^{\text{exc}}$  因子在垂直于生长方向产生各向异性 [36, 37].

### 3 结 论

本文研究了  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$  纳米线中束缚激子的荧光光谱和磁光光谱性质, 观测到缺陷附近束缚激子发射的线宽非常窄的荧光峰. 结果显示, 在低温下  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$  纳米线中的束缚激子具有非常优异的发光性质, 且可以与声子有不同的耦合方式, 产生声子伴线和热极化子, 这对于深入理解钙

钛矿的光电性质、提高钙钛矿器件的性能具有重要意义. 随后研究了不同束缚激子在磁场下的塞曼效应和抗磁现象, 发现不同激子具有不同的塞曼效应和抗磁现象, 该结果为钙钛矿纳米线中不同束缚激子在磁场下的行为提供了依据, 对人们理解钙钛矿的缺陷类型具有重要意义. 同时提取出了不同磁场角度下束缚激子的  $g$  因子, 结果表明在磁场下束缚激子的  $g$  因子表现出各向异性, 这与  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$  的晶格结构和束缚激子波函数受到限制有关, 这为未来利用矢量磁场调节束缚激子  $g$  因子进而实现自旋的操控提供了可能. 本文的工作证明, 这些窄线宽的束缚激子具有非常好的发光性质, 在单光子源及自旋电子器件等领域具有潜在的应用前景 [15, 38, 39].

### 参考文献

- [1] Huang J S, Shao Y C, Dong Q F 2015 *J. Phys. Chem. Lett.* **6** 3218
- [2] Lin Q, Armin A, Nagiri R C R, Burn P L, Meredith P 2015 *Nat. Photonics* **9** 106
- [3] Kojima A, Kenjiro T, Shirai Y, Miyasaka T 2009 *J. Am. Chem. Soc.* **131** 6050
- [4] Xing G, Mathews N, Lim S S, Yantara N, Liu X, Sabba D, Grätzel M, Mhaisalkar S, Sum T Z 2014 *Nat. Mater.* **13** 476
- [5] Liu Z, Li C, Shang Q Y, Zhao L Y, Zhong Y G, Gao Y, Du W N, Mi Y, Chen J, Zhang J, Liu X F, Fu Y S, Zhang Q 2018 *Chin. Phys. B* **27** 114209
- [6] Fu M, Tamarat P, Trebbia J, Bodnarchuk M I, Kovalenko M V, Even J, Lounis B 2018 *Nat. Commun.* **9** 3318
- [7] Pflingsten O, Klein J, Protesescu L, Bodnarchuk M I,

- Kovalenko M V, Bacher G 2018 *Nano Lett.* **18** 4440
- [8] Cao Y, Wang N N, Tian H, Guo J S, Wei Y Q, Chen H, Miao Y F, Zou W, Pan K, He Y R, Cao H, Ke Y, Xu M M, Wang Y, Yang M, Du K, Fu Z W, Kong D C, Dai D X, Jin Y Z, Li G Q, Li H, Peng Q M, Wang J P, Huang W 2018 *Nature* **562** 249
- [9] Yin W, Shi T, Yan Y 2014 *Adv. Mater.* **26** 4653
- [10] Chen C, Hu X, Lu W, Chang S, Shi L, Li L, Zhong H Z, Han J 2018 *J. Phys. D: Appl. Phys.* **51** 045105
- [11] Zhang C, Sun D L, Yu Z G, Sheng C X, McGill S, Semenov D, Vardeny Z V 2018 *Phys. Rev. B* **97** 134412
- [12] Wei Y Q, Xu L, Peng Q M, Wang J P 2019 *Acta Phys. Sin.* **68** 158506 (in Chinese) [魏应强, 徐磊, 彭其明, 王建浦 2019 物理学报 **68** 158506]
- [13] Li J, Haney P M 2016 *Phys. Rev. B* **93** 155432
- [14] Kim M, Im J, Freeman A J, Ihm J, Jin H 2014 *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **111** 6900
- [15] Kepenekian M, Robles R, Katan C, Saponi D, Pedesseau L, Even J 2015 *ACS Nano* **9** 11557
- [16] Niesner D, Wilhelm M, Levchuk I, Osvet A, Shrestha S, Batentschuk M, Brabec C J, Fauster T 2016 *Phys. Rev. Lett.* **117** 126401
- [17] Hutter E M, Gelvezrueda M C, Osherov A, Bulovic V, Grozema F C, Stranks S D, Savenije T J 2017 *Nat. Mater.* **16** 115
- [18] Zhai Y, Baniya S, Zhang C, Li J, Haney P M, Sheng C, Ehrenfreund E, Vardeny Z V 2017 *Sci. Adv.* **3** e1700704
- [19] Giovanni D, Ma H, Chua J, Grätzel M, Ramesh R, Mhaisalkar S, Mathews N, Sum T C 2015 *Nano Lett.* **15** 1553
- [20] Giovanni D, Chong W K, Dewi H A, Thirumal K, Neogi I, Ramesh R, Mhaisalkar S G, Mathews N, Sum T C 2015 *Sci. Adv.* **2** e1600477
- [21] Song F L, Qian C J, Wang Y N, Zhang F, Peng K, Wu S Y, Xie X, Yang J N, Sun S B, Yu Y, Dang J C, Xiao S, Yang L L, Jin K J, Zhong H Z, Xu X L 2020 *Laser Photonics Rev.* **14** 1900267
- [22] Zhang F, Chen C, Kershaw S V, Xiao C T, Han J B, Zou B S, Wu X, Chang S, Dong Y P, Rogach A L, Zhong H Z 2017 *ChemNanoMat.* **3** 303
- [23] Zhang Y, Zhou H P 2019 *Acta Phys. Sin.* **68** 158804 (in Chinese) [张钰, 周欢萍 2019 物理学报 **68** 158804]
- [24] Zhang Y Y, Chen S Y, Xu P, Xiang H J, Gong X G, Walsh A, Wei S H 2018 *Chin. Phys. Lett.* **35** 036104
- [25] Tilchin J, Dirin D N, Maikov G I, Sashchiuk A, Kovalenko M V, Lifshitz E 2016 *ACS Nano* **10** 6363
- [26] Lozhkina O A, Yudin V I, Murashkina A A, Shilovs V V, Davydov V G, Kevorkyants R, Emeline A V, Kapitonov Y V, Bahnemann D W 2018 *J. Phys. Chem. Lett.* **9** 302
- [27] Sun S B, Yu Y, Dang J C, Peng K, Xie X, Song F L, Qian C J, Wu S Y, Ali H, Tang J, Yang J N, Xiao S, Tian S L, Wang M, Shan X Y, Rafiq M A, Wang C, Xu X L 2019 *Appl. Phys. Lett.* **114** 113104
- [28] Branny A, Wang G, Kumar S, Robert C, Lassagne B, Marie X, Gerardot B D, Urbaszek B 2016 *Appl. Phys. Lett.* **108** 142101
- [29] Chakraborty C, Goodfellow K M, Vamivakas A N 2016 *Opt. Mater. Express* **6** 2081
- [30] Empedocles S A, Bawendi M G 1999 *J. Phys. Chem. B* **103** 1826
- [31] Leguy A M A, Goñi A R, Frost J M, Skelton J, Brivio F, Rodríguez-Martínez X, Weber O L, Pallipurath A, Alonso M I, Campoy-Quiles M, Weller M T, Nelson J, Walsh A, Barnes P R F 2016 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **18** 27051
- [32] Tanaka K, Takahashi T, Ban T, Kondo T, Uchida K, Miura N 2003 *Solid State Commun.* **127** 619
- [33] Tang J, Xu X L 2018 *Chin. Phys. B* **27** 027804
- [34] Fu M, Tamarat P, Huang H, Even J, Rogach A L, Lounis B 2017 *Nano Lett.* **17** 2895
- [35] Yu Z G 2016 *Sci. Rep.* **6** 28576
- [36] Van Bree J, Silov A Y, Maasackers V M, Pryor C E, Flatte M E, Koenraad P M 2016 *Phys. Rev. B* **93** 035311
- [37] Van Bree J, Silov A Y, Koenraad P M, Flatté M E, Pryor C E 2012 *Phys. Rev. B* **85** 165323
- [38] Wu S Y, Peng K, Battiato S, Zannier V, Bertoni A, Goldoni G, Xie X, Yang J N, Xiao S, Qian C J, Song F L, Sun S B, Dang J C, Yu Y, Beltram F, Sorba L, Li A, Li B B, Rossella F, Xu X L 2019 *Nano Res.* **12** 2842
- [39] Park Y S, Guo S J, Makarov N S, Klimov V I 2015 *Acs Nano* **9** 10386

# The g-factor anisotropy of trapped excitons in $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ perovskite\*

Song Fei-Long<sup>1)2)</sup> Wang Yu-Nuan<sup>1)3)</sup> Zhang Feng<sup>4)</sup> Wu Shi-Yao<sup>1)2)</sup>  
 Xie Xin<sup>1)2)</sup> Yang Jing-Nan<sup>1)2)</sup> Sun Si-Bai<sup>1)2)</sup> Dang Jian-Chen<sup>1)2)</sup>  
 Xiao Shan<sup>1)2)</sup> Yang Long-Long<sup>1)2)</sup> Zhong Hai-Zheng<sup>4)</sup> Xu Xiu-Lai<sup>1)2)5)†</sup>

1) (*Beijing National Laboratory for Condensed Matter Physics, Institute of Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China*)

2) (*CAS Center for Excellence in Topological Quantum Computation and School of Physical Sciences, University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China*)

3) (*School of Science, Beijing Jiaotong University, Beijing 100044, China*)

4) (*School of Materials Science & Engineering, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China*)

5) (*Songshan Lake Materials Laboratory, Dongguan 523808, China*)

( Received 1 May 2020; revised manuscript received 21 May 2020 )

## Abstract

Hybrid organic-inorganic perovskites show large potential applications in solar cells, light emitting diodes and low threshold lasers because of the high tolerance of defects compared with other semiconductor materials. Normally they have been synthesized by dilution method, generating a device with high performance, but they also introduce lots of defects. So far, investigations have been done intensively on ensemble defects both in theory and experiment, but single-defect related trapped excitons are yet to be explored. In this work, we prepared high-quality  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$  perovskite nanowires with the length of about 1  $\mu\text{m}$  and the width of several hundred nanometers by “reverse” ligand assisted reprecipitation method, and performed the magneto-photoluminescence measurement of different trapped excitons in single perovskite nanowires at a low temperature with a standard confocal microscopic system. The photoluminescence (PL) peak with narrow linewidth has been observed from trapped excitons with high luminescence intensity and the trapped excitons can be coupled with phonons in different ways. Both Zeeman splittings and diamagnetic effects have been observed in single trapped excitons under the magnetic field, and we found that the different trapped excitons have different Zeeman splittings and diamagnetic effects which is caused by the different defects near the trapped excitons. At the same time, we have extracted the g-factor of the trapped excitons under different magnetic field angles. The extracted exciton g-factors show anisotropic, which can be ascribed to the limitation of the lattice structure of the perovskite and the trapped exciton wave-function anisotropy under a vector magnetic field. Our results demonstrate that trapped excitons with narrow linewidth have very good luminescence properties and studying the magneto-optical properties from single trapped excitons can provide a deep understanding of trapped excitons in perovskites for applications in quantum light sources and spintronics. Furthermore, our results can also provide a possibility to control the electron spin in single-trapped-excitons-based hybrid organic-inorganic perovskites by manipulating the g-factor through an applied vector magnetic field, which promotes the application of the perovskite-based spintronics.

**Keywords:** perovskite nanowire, magneto-optical spectroscopy, g-factor anisotropy, diamagnetic effect

**PACS:** 71.35.Ji, 78.20.Ls, 78.67.Uh

**DOI:** 10.7498/aps.69.20200646

\* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 11934019, 61675228, 11721404, 51761145104, 11874419), the Strategic Priority Research Program of the Chinese Academy of Sciences, China (Grants No. XDB28000000), the Instrument Developing Project of the Chinese Academy of Sciences, China (Grants No. YJKYYQ20180036), the Interdisciplinary Innovation Team of the Chinese Academy of Sciences, China, and the Key R&D Program of Guangdong Province, China (Grant No. 2018B030329001).

† Corresponding author. E-mail: [xlxu@iphy.ac.cn](mailto:xlxu@iphy.ac.cn)