无机钙钛矿纳米晶 CsPbBr₃ 高温光致发光研究

单衍苏 徐钦峰

(鲁东大学 物理与光电工程学院 山东 烟台 264039)

摘要: 无机钙钛矿纳米晶材料具有优良的物理特性,是光伏和光电领域有广泛用途的纳米材料; 但高温时光 致发光(PL)强度的降低,严重影响无机钙钛矿纳米晶的实际应用。本文制备了 CsPbBr₃@ SiO₂ 核壳纳米晶, 并在 300~550 K 的温度下研究了无机钙钛矿纳米晶 CsPbBr₃ 的 PL 行为。研究发现,随着测试温度的升高 CsPbBr₃ 纳米晶产生了不同程度的 PL 强度的降低和 PL 光谱蓝移,并且当测试温度高于 400 K 时荧光寿命明 显减小。连续 PL 光谱测量表明 在低于 500 K 的温度下 CsPbBr₃ 纳米晶 PL 强度的损失很大程度上是可逆 的,但在较高的温度下 PL 强度的损失是不可逆的。

关键词:钙钛矿纳米晶;核壳纳米材料;光致发光光谱;荧光寿命

中图分类号: 0472⁺.3 文献标志码: A 文章编号: 1673-8020(2021) 03-0213-07

近年来 全无机卤化铯钙钛矿型纳米晶材料 引起了人们的研究兴趣 原因在于它们具有超高 的发光转换效率、可调谐的光学带隙、超窄的荧光 光谱宽度以及良好的电子迁移率等优点^[1-3]。这 些优点使其有望在光伏电池、发光二极管(LED)、 激光器和光电探测器中得到应用^[4-5]。尽管和有 机-无机钙钛矿纳米材料相比,无机钙钛矿纳米 材料的稳定性有了很大的提高[6-7],但其对外部 环境(湿气、溶剂、温度和表面配体)仍极为敏感, 材料的结构和光电性能容易随外部环境的改变而 发生变化 从而降低器件效率^[8-10]。为了深入了 解高温对无机钙钛矿材料性能产生的影响,本文 在 300~550 K 温度下研究了 CsPbBr, 纳米晶的光 致发光(PL) 行为。由于 $CsPbBr_3$ 纳米晶高温时 直接暴露在空气中易被氧化,且纳米晶之间会发 生相互作用,为了获得更加准确的实验数据,本文 使用一锅法制备了以 SiO₂ 为外壳、CsPbBr, 纳米 晶为核心的 $CsPbBr_3@SiO_2$ 核壳结构的钙钛矿纳 米材料,以隔绝实验中不良因素对 CsPbBr, 纳米 晶的影响。此外 ,本文还通过连续冷热交替实验 研究了 CsPbBr, 纳米晶在高温环境下的持续工作 能力。

1 实验方法

1.1 样品制备

 材料准备。所需材料包括:溴化铯(CsBr, 99.9%,阿拉丁)、溴化铅(PbBr₂,99.999%,阿拉 丁)、油酸(OA,90%,阿拉丁)、油氨(OLA,80%~ 90%,阿拉丁)、二甲基甲酰胺(DMF,西格玛)、四 甲氧基硅烷(TMOS,99%,阿拉丁)、正己烷 (99.5%,西格玛)。所有样品直接使用,无需进 一步提纯。甲苯(Toluene 99.95%,西格玛)使用 前加入无水硫酸钠干燥1h。

 2) 合成前体溶液。取 0.146 g PbBr₂、0.085 g CsBr、0.6 mL OLA 和 1.8 mL OA 加入含有 10 mL DMF 的三颈瓶中。90 ℃加热2h 溶液变为黄色。 冷却至室温 加入氨水(400 μL 2.8%) 300 r・min⁻¹ 搅拌3 min 形成前体溶液。

3) 合成 CsPbBr₃ 纳米晶。取前体溶液 0.2 mL
快速加入到 10 mL 干燥过的甲苯 ,1500 r • min⁻¹搅
拌 5 min 后 将得到的反应粗溶液 5000 r • min⁻¹离

收稿日期: 2021-01-24;修回日期: 2021-03-03

基金项目:山东省自然科学基金面上项目(ZR2019MF057)

第一作者简介: 单衍苏(1993--) 男,山东济宁人,硕士研究生,研究方向为新型材料和器件的设计与制备。E-mail: 1414024130@ (C) 1994-2021 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net qq.com

通信作者简介:徐钦峰(1981—) ,男 山东枣庄人 教授,硕士研究生导师,博士,研究方向为单分子光谱技术研究量子点荧光特性。 E-mail: xuqf5678@163.com

心 10 min 将上清液丢弃 加入 2 mL 甲苯将沉淀溶 解 4000 r • min⁻¹离心 4 min , 弃沉淀 , 保存含有纯 净 CsPbBr, 纳米晶的上清溶液备用。

4) 合成 CsPbBr₃@ SiO₂ 核壳纳米晶。将 0.2 mL 前驱体溶液快速加入到含 5 μL TMOS 的 10 mL 无水硫酸钠干燥后甲苯中,以1500 r·min⁻¹强力 搅拌,10 s 后降至150 r • min⁻¹,搅拌120 min,最 终溶液 9000 r • min⁻¹离心 5 min。弃上清,沉淀分 散到1mL甲苯中保存,得到含有CsPbBr3@SiO2, 壳纳米晶的溶液。

1.2 温度相关的光致发光光谱和荧光寿命测量

取 10~15 μL 离心纯化后的 CsPbBr₃@ SiO₂ 核壳纳米晶溶液,滴涂到特制的覆有导电 ITO 的 SiO, 基片(厚度大约 0.13 mm) 上, 室温干燥得到 钙钛矿纳米晶固体薄膜 ,用于钙钛矿纳米晶的光 学表征。温度的产生利用了电流热效应,对阻值 一定的导电玻璃接通恒定电流作为稳定的热量来 源 通过对电流的控制实现温度变化(升温时间 1~4 s) 用贴合式温度传感器精确测量温度。采 用可调谐直流电流源(0~76 V 0~20 A) 作为电流 输出源。采用输出为 10 MHZ、输出波长为 405 nm 的皮秒二极管激光器作为激励源。钙钛矿纳米晶 产生的荧光信号采集后经 CCD 光谱仪进行 PL 光 谱测量分析。荧光信号也可经 50/50 非偏振选择 的分束镜产生两束光路 分别经两个 APD 单光子 探测器进行时间相关的光子计数来采集分析荧光 寿命,整个荧光寿命探测系统的时间分辨率约 250 ps.

实验结果与讨论 2

2.1 样品表征

本文通过一锅法制备了 CsPbBr₃@ SiO₂ 核壳 纳米材料和 CsPbBr, 纳米晶^[11]。图 1 为 CsPbBr, 纳米晶和 CsPbBr₃@ SiO₂ 纳米晶的 PL 光谱 激发 光为 405 nm 黑色为 CsPbBr, 的 PL 光谱 红色为 CsPbBr,@SiO₂ 纳米晶的 PL 光谱。对比 PL 光谱 发现,CsPbBr,纳米晶和CsPbBr,/SiO₂纳米晶的 PL 光谱相同 发射峰都在~525 nm 半高宽都为 Electronic Publishing House meters and reserved. http://www.cnki.net 21 nm。这说明通过该方法包覆的透明二氧化硅 壳层材料,并不影响内部钙钛矿量子点 CsPbBr₃





图 2(a) 为透射电子显微镜(TEM) 图像 图中 颜色较深的为 CsPbBr, 钙钛矿纳米晶,颜色较淡 的为 SiO2 外壳,并且可以看到 CsPbBr, 纳米晶很 好地被 SiO2 包覆。通过高分辨透射电子显微镜 (HRTEM) 图像能明显观察到:表面的二氧化硅壳 层属于非晶体结构; CsPbBr, 纳米晶为晶体结构, 晶格间距为 0.58 nm, 对应 110 面(见图 2(b))。



(a) TEM 图像



图 2 CsPbBr₃ 纳米晶的形貌表征 Fig.2 Morphological characterization of CsPbBr₃ nanocrystals 实验中,为了了解温度对 CsPbBr₃ 钙钛矿纳 米晶 PL 的影响,本文对 CsPbBr₃ 纳米晶稳态 PL 的温度依赖性进行了测量分析,实验结果见图 3。 因为 SiO₂ 包裹后的 CsPbBr₃ 纳米晶与同方法制 备的 CsPbBr₃ 纳米晶相比没有光学损伤,且 SiO₂ 包裹后可以阻止 CsPbBr₃ 纳米晶之间的相互作 用,进而本文在进行温度相关的实验测量时使用 样品为 SiO₂ 包裹后的 CsPbBr₃ 纳米晶。



full width curve of CsPbBr₃ nanocrystals at different temperatures

图 3(a) 为在不同温度(300~550 K) 下测量 的 CsPbBr₃ 纳米晶的 PL 光谱,从图中可以明显看 出: 随着温度的升高 CsPbBr₃ 纳米晶 PL 强度逐渐 减小,当温度在 550 K 时 PL 强度几乎为零; 另外, 随着实验温度的升高 PL 峰值还伴随着一定程度 的蓝移(见图 3(a),黄色虚线辅助线),这意味着 样品的带隙能量随着温度升高而增加。带隙随温 度的变化可以用 Varshni 拟合^[12]:

$$E_{g}(T) = E_{g0} - \alpha \frac{T^{2}}{T + \beta},$$
 (1)

式中: E_{a0} 是温度 0 K 时的带隙; β 为拟合常数 原 则上与德拜温度相近(~300 K)^[13];α是温度系 数 拟合为-1.7×10⁻⁴。CsPbBr₃ 纳米晶带隙随温 度的变化与传统的 PbS 纳米晶类似 这种带隙变 化与高温促使的电子与声子耦合有关^[14] 类似的 现象也可以在其他类型的钙钛矿材料中观察 到^[15-16]。图 3(b) 是在指数坐标下绘制的在不同 温度下 CsPbBr, 纳米晶的 PL 强度变化曲线, 可以 看到: 实验温度高于 450 K 时 ,PL 的强度开始急 剧下降; 当实验温度达到 525 K 时样品 PL 的强度 相比 300 K 时降低了近 3 个数量级。图 3(c) 展 示了不同温度下 CsPbBr, 纳米晶的 PL 半峰全宽 (FWHM)的数值变化,随着温度的提升,FWHM 的数值由最初 300 K 时的 21 nm 增加到 525 K 时 的 38 nm。与传统的 CdSe/ZnS 纳米晶相比, CsPbBr, 纳米晶在相同温度范围(300~500 K)内 具有更加剧烈的 FWHM 变化^[17]。

本文通过连续 PL 测量,观察了不同温度下 CsPbBr₃ 纳米晶的 PL 变化行为(见图 4) 阁中颜 色变化与 PL 强度有关,蓝色为背景颜色,由黄色 到绿色表示 PL 强度由强到弱。实验时前 30 s 为 室温测量,30 至 90 s 施加恒定温度,90 至 330 s 观察停止加热后 CsPbBr₃ 纳米晶的 PL 变化行为, 所有测量的积分时间间隔为 1 s。

图 4(a) 为室温参照实验,整个记录过程没有 施加额外的热量,图中 CsPbBr₃ 纳米晶的 PL 随着 记录时间的增加 PL 强度会有所减弱,这是长时 间激光激发造成的光降解^[18]。图 4(b) 测试温度 为 400 K,可以看到: CsPbBr₃ 纳米晶的 PL 强度明 显下降,当不再加热时 CsPbBr₃ 纳米晶的 PL 强度 会紧随着恢复到正常水平(相较于室温测量)。 mc Publishing House, All rights reserved, http://www.enki.net 图 4(c) 的测试温度为 550 K,可以明显地观察到: 高温测量后即使温度回到室温,CsPbBr₃ 纳米晶



的 PL 强度也无法恢复到正常水平。



通过对时间分辨的 PL 衰减曲线的分析,本 文进一步探究了高温下 CsPbBr3 纳米晶的 PL 变 化的原因,PL 衰减曲线见图 5。





nanocrystals at different measurement stages at 400 K and

time-related PL strength trajectories between 300 K and 550 K 图 5(a) 统计了图 4(b) 在 400 K 实验温度时不同 测量阶段 CsPbBr₃ 纳米晶的时间相关的 PL 衰减 曲线。PL 衰减曲线可由双指数模型拟合计算^[19]

$$I(t) = A_1 \exp(\frac{-t}{\tau_1}) + A_2 \exp(\frac{-t}{\tau_2}) , \quad (2)$$

平均寿命为

$$\tau_{\text{ave}} = \frac{A_1 \tau_1^2 + A_2 \tau_2^2}{A_1 \tau_1 + A_2 \tau_2}$$
(3)

由公式(2)、(3) 计算得出加热前的 PL 平均 寿命为 8.6 ns 温度升为 400 K 时 PL 平均寿命衰 减为 4.1 ns。经过 30 s 高温加热后恢复到室温时 PL 衰减曲线与最初衰减曲线相比有轻微差别,平 均寿命为 7.5 ns。由于钙钛矿纳米晶在合成时使 用了大量的表面配体,这些配体与 CsPbBr, 纳米 晶表面结合并不牢固,高温会促使表面配体与 CsPbBr, 纳米晶之间的成键断裂,产生一些表面 缺陷影响激子正常辐射复合;进而加热前后 PL 寿命的差异归可因于与高温时 CsPbBr, 纳米晶表 面配体的解离^[20-21]。图 5(b) 为荧光寿命探测系 统记录的不同温度下 CsPbBr, 纳米晶的稳态寿 命,可以看出:在300至350K时PL寿命随温度 升高有所增加,由9 ns 增长为 10.2 ns; 当温度上 升到 400 K 以上时 PL 衰减速度明显变快, 当测试 温度增加到 550 K 时 PL 寿命仅仅只有 0.98 ns。 PL 寿命的减小意味着 CsPbBr, 纳米晶内大量的激 子是无辐射的方式进行复合^[22]。根据上述和图 4 所示的实验结果吗当 CsP5Bht样 部加热到 550/Kwww.cnki.net 时 会出现不可逆的 PL 损失。先前的报道中 CsPbBr, 在高于 600 ℃ 才会发生分解^[23],所以样

品分解不可能是不可逆的 PL 损失的原因,而表 面配体与纳米晶表面只有少量的成键结合,不能 够造成大量的 PL 损失。在进一步分析中发现, CsPbBr₃ 纳米晶在 400 K 时会由正交晶相转换为 四方晶相,430 K 时会进一步转换为立方晶 相^[24],进而推测高温下 CsPbBr₃ 纳米晶 PL 的猝 灭可能与其晶相的转换有关。高温下 CsPbBr₃ 纳 米晶发生了晶格相变,会产生大量的空位缺陷,激 子在复合过程中被这些空位缺陷捕获导致激子的 辐射复合无法正常进行,进而产生了 PL 猝灭现 象。当实验温度为 400 K 时,随着温度回到室温 CsPbBr₃ 纳米晶恢复到了最初始的晶相,相变产 生的空位缺陷消失,降低的 PL 强度得到了恢复; 当测试温度为 550 K 时,CsPbBr₃ 纳米晶的 PL 强 度无 法 恢 复, 可 能 是 因 为 测 试 温 度 过 高 使 CsPbBr₃ 纳米晶的晶相在室温时无法完全恢复到 初始晶相,CsPbBr₃ 纳米晶内部仍然有大量的空 位缺陷存在。

为了分析 CsPbBr₃ 纳米晶在高温下的持续工 作性 能,本 文 采 用 连 续 冷 热 交 替 的 方 法 对 CsPbBr₃ 纳米晶的 PL 进行测量(见图 6)。测量 时 温度恒定持续 30 s,每 60 s 为一个周期。可以 发现:在 350 ~450 K 时,CsPbBr₃ 纳米晶在经历了 6 个周期的实验测量后,PL 依然可以恢复,没有 呈现出明显的 PL 强度损失。当测量温度为 500 ~550 K 时,可以明显看到 PL 强度的损失;特别是 550 K 时,在第 5 个周期之后的 PL 强度几近 消失。



Fig.6 Experimental results of cold/hot alternation of CsPbBr3 nanocrystals at different temperatures

3 结语

本文在 300 ~500K 的温度下研究了无机钙钛 (C)1994-2021 China Academic Journal Ele 矿纳米晶 CsPbBr₃ 的 PL 行为,研究发现:随着测 试温度的升高 CsPbBr₃ 纳米晶产生了不同程度的 PL 强度的降低和 PL 光谱蓝移,而且 PL 的半峰 全宽受温度影响变化较大。PL 衰减曲线统计和 连续 PL 光谱测量实验暗示了 CsPbBr₃ 纳米晶的 PL 猝灭与高温时 CsPbBr₃ 纳米晶的晶相变化及 me Publishing House. All rights reserved. http://www.enki.net 表面配体丢失产生的缺陷有关。此外,本文还采 用连续冷热交替实验的方法测试了 CsPbBr₃ 纳米

晶高温下的持续工作能力 ,发现 CsPbBr, 纳米晶 对 450 K 以下的温度表现出良好的耐受性。这些 结果表明,虽然 CsPbBr,纳米晶的优良的物理特 性来源于其晶体缺陷的高容忍性,但高温时产生 的晶体缺陷仍然是其性能下降的重要原因。本文 的研究为 CsPbBr, 纳米晶在光电领域的应用提供 了可靠参考。

参考文献:

- [1] KOVALENKO M V , PROTESESCU L , BODNARCHUK M I.Properties and potential optoelectronic applications of lead halide perovskite nanocrystals [J]. Science, 2017 358(6364):745-750.
- [2] RAJAGOPAL A YAO K JEN A K Y.Toward perovskite solar cell commercialization: a perspective and research roadmap based on interfacial engineering [J]. Advanced Materials 2018 30(32): 1800455.
- [3] MANSER J S , CHRISTIANS J A , KAMAT P V. Intriguing optoelectronic properties of metal halide perovskites [J]. Chemical Reviews, 2016, 116 (21): 12956 -13008.
- [4] YANG T ZHENG Y P ,DU Z T ,et al. Superior photodetectors based on all-inorganic perovskite CsPbI, nanorods with ultrafast response and high stability [J]. ACS Nano 2018 ,12(2): 1611-1617.
- [5] CHEN Q S , WU J , OU X Y , et al. All-inorganic perovskite nanocrystal scintillators [J]. Nature , 2018 , 561 (7721):88-93.
- [6] KULBAK M ,GUPTA S ,KEDEM N ,et al. Cesium enhances long-term stability of lead bromide perovskitebased solar cells [J]. Physical Chemistry Letters 2016, 7(1):167-172.
- [7] SUTTON R J , EPERON G E , MIRANDA L , et al. Bandgap-tunable cesium lead halide perovskites with high thermal stability for efficient solar cells [J]. Advance Energy Mater 2016 6(8): 1502458.
- [8] MISRA R K AHARON S LI B et al. Temperature and component-dependent degradation of perovskite photovoltaic materials under concentrated sunlight [J]. Physical Chemistry Letters 2015 6(3): 326-330.
- [9] LI X ,DAR M I ,YI C Y ,et al. Improved performance and (stability4-of0)perovsking /solarlecalls Jbyrrenstalectronic Publickipg15(1066) Al217gh225eserved. http://www.cnki.net crosslinking with alkylphosphonic acid ω-ammonium chlorides [J]. Nature Chemistry 2015 ,7(9): 703-711.

- [10] WANG Y G ,LU X J ,YANG W G ,et al. Pressure-induced phase transformation , reversible amorphization , and anomalous visible light response in organolead bromide perovskite [J]. Journal of the American Chemical Society 2015 ,137(34): 11144-11149.
- [11] ZHONG Q X ,CAO M H ,HU H C ,et al. One-pot synthesis of highly stable CsPbBr₃@SiO₂ core-shell nanoparticles [J].ACS Nano 2018, 12(8): 8579-8587.
- [12] JING P T ZHENG J J JKEZAWA M et al. Temperaturedependent photoluminescence of CdSe-core CdS/CdZnS/ ZnS-multishell quantum dots [J]. The Journal of Chemistry C 2009(31): 13545-13550.
- [13] VARSHNI Y P. Temperature dependence of the energy gap in semiconductors [J]. Physica ,1967 (34): 149 -154.
- [14] WEI K , XU Z G , CHEN R Z , et al. Temperature-dependent excitonic photoluminescence excited by twophotonabsorption in perovskite CsPbBr3 quantum dots [J].Optics Letters 2016,16(41): 3821-3824.
- [15] ZHANG F ZHONG H Z CHEN C et al. Brightly luminescent and color-tunable colloidal CH₃NH₃PbX₃(X = Br, I, Cl) quantum dots: potential alternatives for display technology [J]. ACS Nano 2015 9(4): 4533.
- [16] LÜ Q ,WEI H H ,SUN W Z ,et al. The role of excitons on light amplification in lead halide perovskites [J]. Advanced Materials 2016 28(46): 10165.
- [17] VALERINI D , CRETI A , LOMASCOLO M , et al. Temperature dependence of the photoluminescence properties of colloidal CdSe / ZnS core/shell quantum dots embedded in a polystyrene matrix [J]. Physical Review B 2005 ,71(23): 235409.
- [18] BOOTE B W ANDARAARACHCHI H P ROSALES B A et al. Unveiling the photo and thermal-stability of cesium lead halide perovskite nanocrystals [J]. ChemPhysChem 2019 20(20): 2647-2656.
- [19] 石艺 刘明良 徐钦峰.全无机混合卤化物钙钛矿量 子点 $CsPbBr_xI_{1-x}$ 相分离研究 [J].鲁东大学学报(自 然科学版) 2020 36(3):211-219.
- [20] LIAO M L, HAN B B, LI M. In situ raman spectroscopic studies of thermal stability of allinorganic cesium lead halide (CsPbX₃,X = Cl,Br,J) per-ovskite nanocrystal [J]. Physical Chemistry
- [21] 胡峰瑞.王晓勇单个半导体纳米晶多激子相关性质 的研究[D].南京:南京大学 2015.

- [22] ZHAO Y M ,RIEMERSMA C ,PIETRA F ,et al. Hightemperature luminescence quenching of colloidal quantum dots [J].ACS Nano 2012 β(10): 9058–9067.
- [23] KULBAK M ,GUPTA S ,KEDEM N ,et al. Cesium enhances long-term stability of lead bromide perovskitebased solar cells [J]. The Journal of Physical Chemistry

Letter 2016 ,7(1): 167–172.

[24] AHMAD M ,REHMAN G ,ALI L et al.Structural electronic and optical properties of CsPbX₃(X = Cl ,Br ,J) for energy storage and hybrid solar cell applications [J]. Journal of Alloys and Compounds ,2017 ,705 (25): 828-839.

High Temperature Photoluminescence of Inorganic Perovskite Nanocrystals CsPbBr₃

SHAN Yansu , XU Qinfeng

(School of Physics and Optoelectronic Engineering ,Ludong University ,Yantai 264039 ,China)

Abstract: Inorganic perovskite nanocrystals materials have excellent physical properties and are widely used in photovoltaic and optoelectronic fields. However ,the decrease of PL intensity at high temperature seriously affects the practical application of inorganic perovskite nanocrystals. In this paper ,CsPbBr₃@ SiO₂ core-shell nanocrystals were prepared and the PL behavior of inorganic perovskite nanocrystals had different PL intensity decrease and PL spectrum blue shift with the increase of test temperature ,and the fluorescence lifetime decreased significantly when the test temperature was higher than 400 K.Continuous PL spectrometric measurements show that the PL strength loss of CsPbBr₃ nanocrystals at temperatures below 500 K is largely reversible ,but the PL strength loss is not reversible at higher temperatures.

Keywords: perovskite nanocrystals; core-shell nanocrystals; photoluminescence spectrum; fluorescence lifetime

(责任编辑 李秀芳)