

文章编号: 1000-7032(2022)08-1188-10

## 氯化钠/铯铅溴钙钛矿复合薄膜的原位制备及性能

戴克城, 翟 玥\*, 吴 娜, 梅 航, 张 宏, 郝强强, 王 乐\*

(中国计量大学 光学与电子科技学院, 浙江 杭州 310018)

**摘要:** 全无机铯铅卤钙钛矿因其优异的光电性能受到广泛关注。然而, 薄膜较差的稳定性和制备中大量昂贵且有毒有机溶剂的使用, 严重阻碍了其商业化应用进程。在本工作中, 水溶液被用作配制含氯化钠(NaCl)的钙钛矿前驱液的溶剂。通过一步溶液法获得原位生长的 NaCl/CsPbBr<sub>3</sub> 钙钛矿复合薄膜, 并在该过程中引入二甲亚砜(DMSO)溶液来优化其晶体结构及光学性能。研究表明, NaCl 和 DMSO 的协同作用可以调控复合薄膜中晶粒的形貌、提高相纯度并增强荧光发射。当 DMSO 和前驱液溶液体积比为 1:2 时, 复合薄膜呈现出最佳的绿光发射, 荧光量子效率达 48.2%。此外, 得益于 NaCl 的有效复合及优化的晶体结构, 所制备的复合薄膜具有增强的稳定性。该设计思路有利于制备柔性、大面积和高稳定性显示用荧光转换薄膜。

**关键词:** 钙钛矿薄膜; 原位合成; 氯化钠; 发光性能; 稳定性

中图分类号: O482.31

文献标识码: A

DOI: 10.37188/CJL.20220129

### *In-situ* Synthesis and Performance of Sodium Chloride/ Cesium Lead Bromide Perovskite Composite Film

DAI Ke-cheng, ZHAI Yue\*, WU Na, MEI Hang, ZHANG Hong, ZHU Qiang-qiang, WANG Le\*

(College of Optical and Electronic Technology, China Jiliang University, Hangzhou 310018, China)

\* Corresponding Authors, E-mail: zhaiy@cjl.u.edu.cn; calla@cjl.u.edu.cn

**Abstract:** All-inorganic cesium lead halide perovskite film has received extensive attention due to their excellent photoelectric properties. However, the poor stability of the perovskite film and the use of numerous expensive as well as toxic organic solvents during the preparation process severely hinder its commercial application process. In this work, aqueous solution is used as the solvent to prepare a perovskite precursor solution containing with sodium chloride (NaCl). The *in-situ* NaCl/CsPbBr<sub>3</sub> cesium lead bromide perovskite composite film is obtained by a one-step solution method, and dimethyl sulfoxide (DMSO) solution is introduced to optimize the crystal structure and optical properties of the composite film. It is found that the synergistic effect of NaCl and DMSO can change the morphology of the crystal grains, improve the phase purity and enhance the fluorescence emission of the composite film. The composite film exhibits the optimal green light emission with the 48.2% photoluminescence quantum yield when the volume ratio of DMSO and the precursor solution reaches to 1:2. In addition, benefiting from the effective combination of NaCl and the optimized crystal structure, the prepared composite film has the enhanced stability. The design is beneficial to the preparation of flexible, large-area and high-stability display fluorescence conversion films.

收稿日期: 2022-04-10; 修订日期: 2022-04-25

基金项目: 国家自然科学基金(62075203, 51832005, 12104431, 51702339); 浙江省省杰出青年基金(LR19F050001); 浙江省重点研发计划(2021C05005); 浙江省普通高校基本科研业务费(2022YW02)资助项目

Supported by National Natural Science Foundation of China(62075203, 51832005, 12104431, 51702339); Preeminence Youth Science Fund Project of Zhejiang Province (LR19F050001); Key Research and Development Program of Zhejiang Province (2021C05005); The Fundamental Research Funds for The Provincial Universities of Zhejiang Province(2022YW02)

**Key words:** perovskite film; *in-situ* synthesis; sodium chloride; luminescence properties; stability

## 1 引 言

全无机铯铅卤钙钛矿由于高色纯度、高荧光量子效率、可见光区域内荧光发射波长可调和较高的光吸收系数等优异的光电性能,被认为是显示和照明领域最具应用前景的材料之一<sup>[1-4]</sup>。近年来,将其作为荧光转换薄膜以实现全彩化显示的应用已被提出并得到了广泛研究<sup>[5-9]</sup>。通常,钙钛矿薄膜的制备主要以溶液旋涂法和化学气相沉积法为主<sup>[10-12]</sup>。然而,这些方法普遍存在着有机溶剂大量使用、原材料浪费、制备时间长及成本高等问题。此外,获得的钙钛矿薄膜也会不可避免地在其表面及晶界处形成大量缺陷,进而使得薄膜具有较差的荧光发射及稳定性<sup>[13-14]</sup>。因此,为了满足实际应用需求,通过简便低成本的方法获得具有高荧光性能及稳定性的钙钛矿荧光转换薄膜是十分必要的。

在过去的几年中,已有研究表明通过使用具有特殊官能团的有机分子或疏水性有机聚合物对钙钛矿进行表面处理,可以钝化缺陷并在表面形成保护层,进而大幅提高其光物理性能。吴等利用 4,4'-二溴三苯胺(DBTPA)对 MAPbI<sub>3</sub> 薄膜进行后处理,由于钙钛矿晶格中未成键的 Pb 和 DBTPA 分子中的 Br 相互作用以及钙钛矿中 CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub><sup>+</sup> 和 DBTPA 中的  $\pi$  体系间的相互作用,最终促使钙钛矿的热稳定性得到提高<sup>[15]</sup>。不同于有机分子后处理策略,采用一步合成法具有更加简便、高效的优势。魏等通过一步溶液旋涂法构建了 CsPbBr<sub>3</sub>-MABr 准核-壳结构钙钛矿薄膜,归功于 MABr 壳层对 CsPbBr<sub>3</sub> 晶体中缺陷态的钝化及对过量电子注入的阻挡,该薄膜表现出优异的光电性能<sup>[16]</sup>。此外,钟等使用溶剂蒸发法原位制备了 MAPbBr<sub>3</sub>/聚偏二氟乙烯(PVDF)复合薄膜,该复合薄膜不仅展现出增强的光致发光性能,同时也具有提高的湿度和紫外光照稳定性<sup>[17]</sup>。基于 CsPbBr<sub>3</sub> 钙钛矿量子点的过饱和重结晶和乙烯-醋酸乙烯共聚物(EVA)在甲苯中的溶解,李等通过一步法制备了柔性 CsPbBr<sub>3</sub>/EVA 复合薄膜<sup>[18]</sup>。得益于 EVA 基质对钙钛矿量子点的有效保护,薄膜在空气和水溶液中具有长期稳定的发光性能。由此可见,采用一步合成法对钙钛矿进

行原位盐/聚合物复合是改善钙钛矿薄膜荧光性能及稳定性的有效策略。

本文采用价格低廉的无机盐(氯化钠)作为修饰剂,使用水溶液代替有机溶剂来配制钙钛矿前驱体溶液,并在二甲基亚砜溶液的协同作用下通过一步合成法原位制备了 NaCl/CsPbBr<sub>3</sub> 钙钛矿复合薄膜。系统研究了原料配比、二甲基亚砜用量及合成温度对薄膜结构和性能的影响。使用时间分辨荧光光谱对薄膜荧光性能的改善进行了分析。此外,还对所制备的薄膜进行了热稳定性及环境稳定性测试。

## 2 实 验

### 2.1 材料

溴化铯(CsBr, 99.5%)、溴化铅(PbBr<sub>2</sub>, 99.0%)、氯化钠(NaCl, 99.5%)、二甲基亚砜(DMSO, 99%, GC)和无水乙醇( $\geq 99.5\%$ , 无水级, 水分 $\leq 0.005\%$ )均购于上海阿拉丁生化科技股份有限公司。上述试剂均为购买后直接使用,无额外的提纯过程。去离子水(DI water, 18.25 M $\Omega \cdot \text{cm}^{-1}$ )是通过纯水提纯系统获得的。玻璃基板购买于连云港楚天石英制品有限公司。玻璃基板在使用前先依次经过无水乙醇、去离子水超声清洗 10 min,取出后再使用无水乙醇、去离子水各清洗一遍,之后置于真空干燥箱中干燥待用。

### 2.2 NaCl/CsPbBr<sub>3</sub> 钙钛矿复合薄膜的原位制备

钙钛矿前驱液的制备:将 CsBr(85.1 mg)、PbBr<sub>2</sub>(146.8 mg)和 30 mL 去离子水放入 50 mL 烧杯中,在 85 °C 加热平台上恒温搅拌 2 h 至反应物完全溶解,此时前驱液呈澄清状(该条件下制备的前驱液描述为 Perovskite solution,简称为 PS)。对于复合薄膜样品的前驱液(简称为 PS+NaCl),则是在上述反应液中进一步加入 NaCl(3 000 mg)来制备,此时 NaCl 的用量达到了其在溶液中的最大溶解度。具体的配制参数如表 1 所示。

表 1 配制不同前驱液所需试剂

Tab. 1 Reagents needed for the preparation of different precursor solution

|         | CsBr/mg | PbBr <sub>2</sub> /mg | NaCl/mg | H <sub>2</sub> O/mL |
|---------|---------|-----------------------|---------|---------------------|
| PS      | 85.1    | 146.8                 | 0       | 30                  |
| PS+NaCl | 85.1    | 146.8                 | 3 000   | 30                  |

NaCl/CsPbBr<sub>3</sub> 钙钛矿复合薄膜的原位制备: 如图 1 所示, 将上述在 85 °C 下溶解好的前驱液快速滴加在玻璃基板上, 然后置于 90 °C 的真空干燥箱中进行热处理, 最终得到 NaCl/CsPbBr<sub>3</sub> 钙钛矿复合薄膜。在该过程中, DMSO 溶液也用于钙钛矿复合薄膜的制备。如图 1(b) 所示, 首先在玻璃基板上滴加 DMSO 溶液, 然后进行前驱液的滴加, 最终形成去离子水/DMSO 的混合溶剂。最后将

基板置于真空干燥箱中进行热处理(加热温度分别为 50, 60, 70, 80, 90, 100 °C), 随着溶剂挥发速率的不同而形成具有不同结晶性的钙钛矿复合薄膜。表 2 总结了制备不同类型铯铅溴钙钛矿薄膜时所用的原料配比, 其中只使用 PS 前驱液制备的薄膜定义为 S1; 使用 PS+NaCl 前驱液制备的复合薄膜定义为 S2; 使用 PS+NaCl 前驱液及 DMSO 溶液制备的复合薄膜定义为 S3。

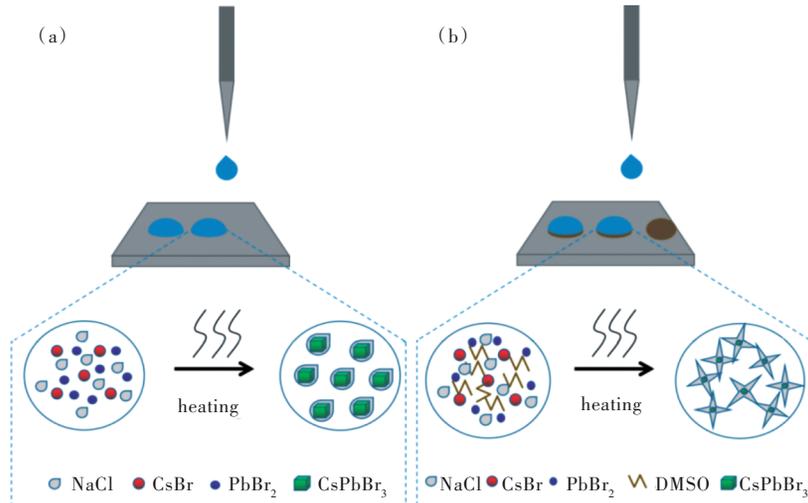


图 1 (a)原位合成法制备 NaCl/CsPbBr<sub>3</sub> 钙钛矿复合薄膜; (b)DMSO 协同作用制备过程示意图。

Fig.1 (a) Schematic diagram of *in-situ* synthesis NaCl/CsPbBr<sub>3</sub> perovskite composite film. (b) DMSO synergistic preparation process

表 2 不同种类钙钛矿复合薄膜所需原料配比

Tab. 2 Reagent ratio for different kinds of perovskite composite films

|    | PS/mL | PS+NaCl/mL | DMSO/mL |
|----|-------|------------|---------|
| S1 | 60    | 0          | 0       |
| S2 | 0     | 60         | 0       |
| S3 | 0     | 30         | 30      |

### 2.3 样品表征与测试

光学显微镜照片是通过奥林巴斯(Olympus)荧光显微镜采集获得的。SEM 以及元素 mapping 通过日本 HITACHI 公司的 SU9010 FE-SEM 冷场发射扫描电子显微镜测试获得。TEM 及 HR-TEM 图像通过日本 JEOL 公司的 JEM-2100F 测试获得。采用 X 射线衍射仪(XRD, 德国 D2 PHASER)对样品的晶体结构进行表征。使用日立 F-4600 荧光分光光度计对样品的荧光发射光谱进行测试。绝对荧光量子效率由滨松 C11347 绝对量子效率光谱仪获得, 激发波长为 365 nm。使用单光子计数荧光寿命光谱仪(英国 HORIBA 公司 Temprow 型)

获得样品的时间相关发射光谱。

## 3 结果与讨论

### 3.1 原料比对 NaCl/CsPbBr<sub>3</sub> 钙钛矿复合薄膜形貌、晶体结构和荧光性能的影响

采用原位合成法制备铯铅溴钙钛矿薄膜的过程中, 原料的不同配比会对其形貌和晶体结构产生影响。首先使用荧光显微镜对 90 °C 真空条件下制备薄膜样品的形貌进行研究, 如图 2 所示。图 2(a) 为使用 PS 前驱液制备的钙钛矿薄膜的荧光显微镜照片, 从中可以看到所形成的钙钛矿晶体具有明显团聚的现象且呈现不规则分布。当在前驱液中加入 NaCl 后, 获得的样品分布较均匀, 同时形成的钙钛矿晶体具有较小的粒径(图 2(b))。进一步引入 DMSO 后(DMSO 与 PS+NaCl 前驱液体积比为 1:1), 样品的形貌发生明显改变, 展现出单一分散的“花状”形貌, 如图 2(c) 所示。晶粒形貌的改变可能是由于 DMSO 的引入使得前驱液中溶质的溶解性和溶剂的挥发速率发生变化, 进而影响了晶体的成核及生长。蓝光激发下 S3 薄膜

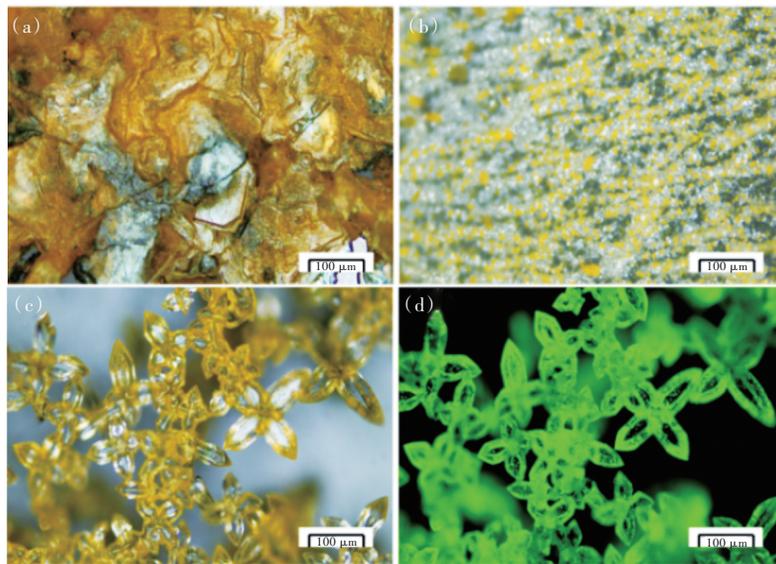


图2 利用不同前驱液制备的S1(a)、S2(b)和S3(c)钙钛矿薄膜的荧光显微镜照片;(d)蓝光激发下S3薄膜的荧光显微镜照片。

Fig.2 Fluorescence microscope images of S1(a), S2(b) and S3(c) perovskite films prepared with different precursor solutions. (d)Fluorescence microscope image of S3 perovskite film with excitation of blue light.

明亮的绿光发射照片证明了NaCl/CsPbBr<sub>3</sub>钙钛矿复合结构的形成(图2(d))。

图3(a)~(c)的SEM图像呈现出不同原料配比条件下制备的S1、S2和S3薄膜的表面形貌,其形貌特征与光学显微镜照片结果一致。

然而,随着NaCl的复合以及DMSO溶液的引入,薄膜表面均匀性逐渐降低,这一现象也可以从插图展现的薄膜的宏观照片中观察到。为了更好地证明NaCl/CsPbBr<sub>3</sub>钙钛矿复合结构的形成,选取了S3薄膜中分散的“花状”晶粒进行元素

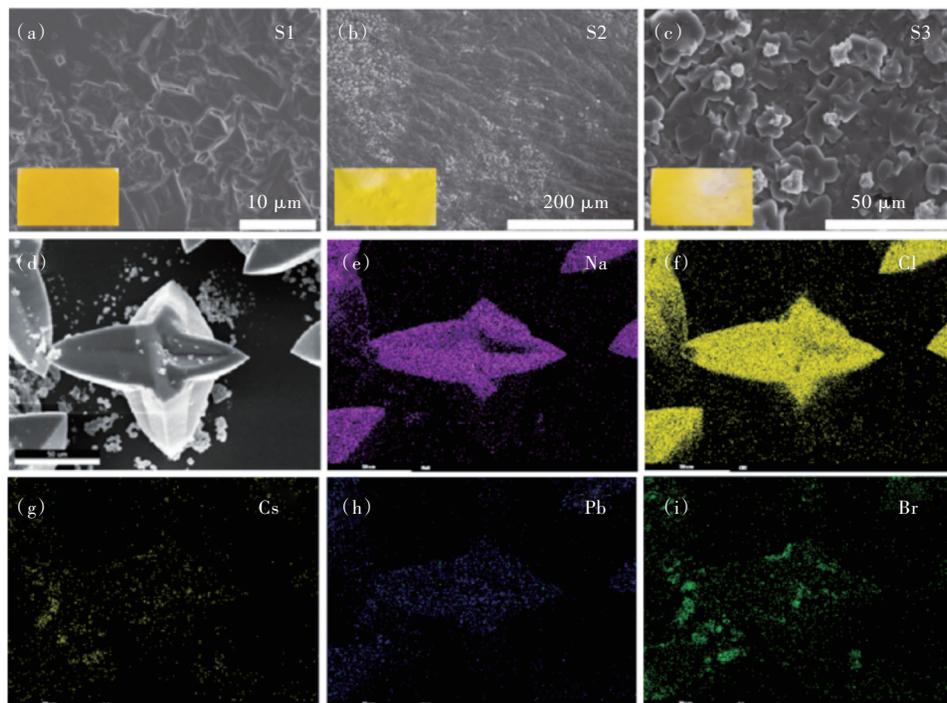


图3 利用不同前驱液制备的S1(a)、S2(b)和S3(c)钙钛矿薄膜的SEM图像,其中左下角的插图为薄膜的宏观照片;(d)~(i)S3薄膜中单个晶粒的元素mapping图像。

Fig.3 SEM images of S1(a), S2(b) and S3(c) perovskite films prepared with different precursor solutions, and the illustration on the lower left is the macro-photo of films. (d)~(i)Element mapping images of single grain in S3 perovskite film.

mapping 表征分析,如图 3(d)~(i)所示。从图中可以清楚地观察到 Na、Cl、Cs、Pb 和 Br 元素的存在。相较于 Cs、Pb 和 Br 元素的分布,Na 和 Cl 元素的含量明显较多,且均匀分布于整个“花状”结构中,表明 NaCl/CsPbBr<sub>3</sub> 钙钛矿复合结构已成功制备。

为了进一步证实 NaCl/CsPbBr<sub>3</sub> 钙钛矿复合结构的形成,对 S3 薄膜进行了 TEM 图像表征,如图

4(a)所示。从图中可以清楚地观察到钙钛矿晶体均匀地复合在 NaCl 晶体中,其晶粒尺寸大约为 22.2 nm。图 4(b)是相关的 HR-TEM 图像,图中存在位于不同区域的清晰的晶格条纹。其中 0.294 nm 的晶格间距与 CsPbBr<sub>3</sub> 钙钛矿晶体的(200)晶面一致,而 0.285 nm 的晶格间距与 NaCl 晶体的(200)相关<sup>[19]</sup>,这一结果也与图 4(c)测得的 XRD 结果相符合。

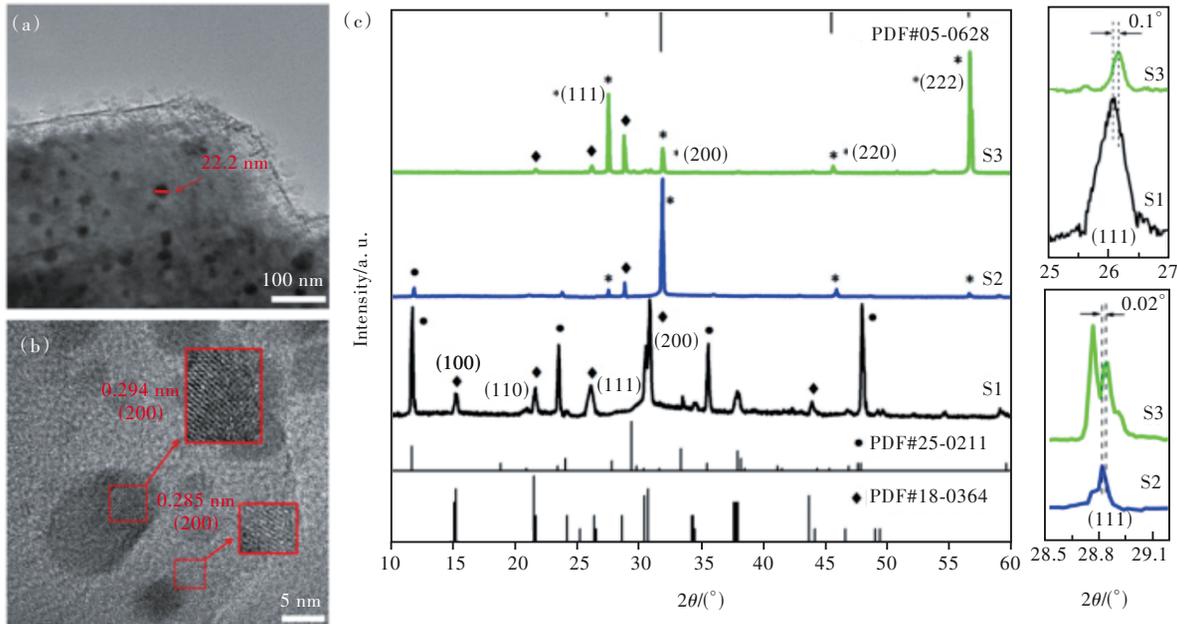


图 4 (a)~(b)S3 钙钛矿薄膜的 TEM 及 HR-TEM 图像;(c)S1、S2 和 S3 钙钛矿薄膜的 XRD 图谱。

Fig.4 (a)~(b)TEM and HR-TEM images of S3 perovskite films. (c)XRD patterns of S1, S2 and S3 perovskite films.

图 4(c)显示了 S1、S2 和 S3 薄膜的 XRD 衍射图谱。当只使用 PS 前驱液时,所制备的 S1 薄膜在 15.3°、21.6°、26.1°和 30.8°处呈现明显的衍射峰,分别对应于 CsPbBr<sub>3</sub> 钙钛矿(PDF#18-0364)的(100)、(110)、(111)和(200)晶面。此外,在 11.8°、23.6°、35.6°和 48.0°处也存在着明显的 CsPb<sub>2</sub>Br<sub>5</sub> 钙钛矿衍射峰(PDF#25-0211),表明使用该前驱液制备的 S1 薄膜具有由 CsPbBr<sub>3</sub> 和 CsPb<sub>2</sub>Br<sub>5</sub> 钙钛矿构成的混相晶体结构。通常,PbBr<sub>2</sub> 在水溶液中具有较低的溶解度,随着水溶液的不断挥发,其析出速度要明显大于 CsBr,进而在钙钛矿晶体形成过程中产生较高的铅离子浓度,最终形成混合晶相<sup>[20]</sup>。在前驱液中加入 NaCl 后,除了 CsPbBr<sub>3</sub> 和 CsPb<sub>2</sub>Br<sub>5</sub> 钙钛矿特征峰外,在 S2 薄膜中还可以观察到位于 27.4°、31.8°、45.6°和 56.6°处的新的衍射峰,这些新的衍射峰与立方相的 NaCl 晶体结构相关(PDF#05-0628)。随后,DMSO 的进一步引入提高了 PbBr<sub>2</sub> 在体系中的溶解度,使得 S3 薄膜中

钙钛矿的相纯度得以提高,在图谱中只能观察到 CsPbBr<sub>3</sub> 钙钛矿和 NaCl 晶体的特征衍射峰。值得注意的是,NaCl 晶体的最强衍射峰由 S2 薄膜的(200)晶面转变为 S3 薄膜的(222)晶面,表明 DMSO 的使用对体系中 NaCl 晶体的生长方向产生一定的影响,这与图 2 中晶粒形貌发生改变相符合。此外,我们也发现 S3 薄膜中 CsPbBr<sub>3</sub> 钙钛矿(111)晶面的衍射峰位置较 S1 薄膜相比向大角度方向有 0.1°的偏移,表明在 CsPbBr<sub>3</sub> 钙钛矿晶体中可能有少量的 Cl<sup>-</sup> 离子引入,进而使得相关衍射峰位置发生改变。对 S2 和 S3 薄膜来说,DMSO 的引入使 28.6°位置的钙钛矿衍射峰有少许的大角度方向偏移。

随后,在室温下分别对 S1、S2 和 S3 薄膜的光学性能进行研究。在 365 nm 光激发下,所制备薄膜的荧光发射光谱如图 5(a)所示。从图中可以看到,S1 薄膜在大约 537 nm 处具有一个较弱的荧光发射峰。根据文献报道,CsPb<sub>2</sub>Br<sub>5</sub> 钙钛矿的带

隙值为 3.87 eV<sup>[21]</sup>,因而该发射峰只与 CsPbBr<sub>3</sub> 钙钛矿相关。引入 NaCl 后, S2 薄膜的荧光发射峰位置蓝移到 524 nm 处,同时发射峰强度明显增强。DMSO 的使用进一步增强了 S3 薄膜中钙钛矿晶体的荧光发射,其发射峰位于约 522 nm 处,证实 DMSO 对钙钛矿晶体相纯度的改善。光谱的蓝移和发射的增强一方面是由于薄膜中团聚的钙钛矿晶体的减少引起的<sup>[22]</sup>,另一方面也可能与钙钛矿晶体中氯离子的少量引入相关。薄膜的荧光发射特性也可以使用绝对荧光量子效率结果来表征,如图 5(b)所示。在 365 nm 光激发下, S1、S2 和 S3 薄膜的荧光量子效率值分别为 0.8%、6.7% 和 22.7%。

图 5(c)为所制备 S1、S2 和 S3 薄膜的时间相

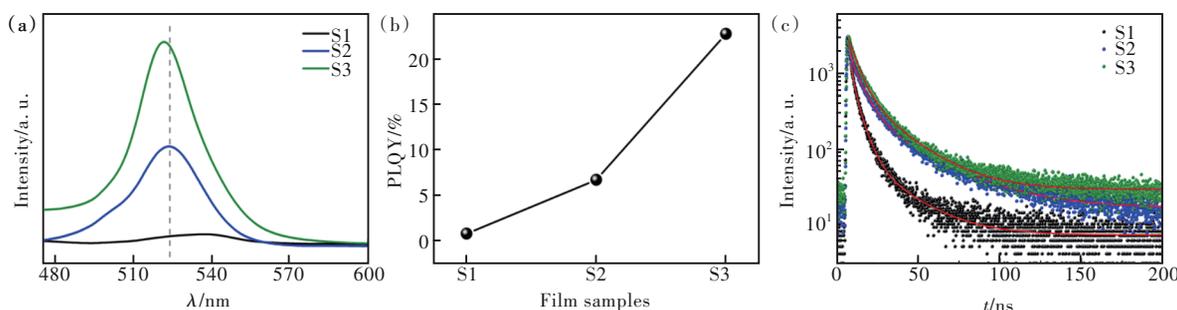


图 5 S1、S2 和 S3 钙钛矿薄膜的发射光谱(a)、荧光量子效率(b)和时间分辨荧光光谱(c)。

Fig.5 Emission spectra(a), photoluminescence quantum yield(PLQY)(b) and time-resolved fluorescent spectra(c) of S1, S2 and S3 perovskite films.

表 3 S1、S2 和 S3 钙钛矿薄膜的荧光寿命值

Tab.3 Fluorescence lifetime values of S1, S2 and S3 perovskite films

|    | $\tau_1$ /ns | $A_1$ /% | $\tau_2$ /ns | $A_2$ /% | $\tau_{avg}$ /ns |
|----|--------------|----------|--------------|----------|------------------|
| S1 | 0.9          | 73.71    | 1.0          | 26.29    | 0.9              |
| S2 | 5.8          | 48.91    | 23.0         | 51.09    | 19.7             |
| S3 | 4.2          | 53.42    | 28.3         | 46.58    | 24.8             |

### 3.2 DMSO 用量对 NaCl/CsPbBr<sub>3</sub> 钙钛矿复合薄膜晶体结构和荧光性能的影响

上述研究表明 DMSO 的使用能够改善复合薄膜中钙钛矿晶体的相纯度,为了获得高性能的 NaCl/CsPbBr<sub>3</sub> 钙钛矿复合薄膜,我们进一步研究了 DMSO 用量对薄膜结构和性能的影响。在 90 °C 热处理条件下,使用不同比例的 DMSO 与 PS+NaCl 前驱液(体积比分别为 1:4、1:3、1:2 和 1:1)制备薄膜的 XRD 图谱如图 6(a)所示。除立方相的 NaCl 晶体衍射峰外,与 CsPbBr<sub>3</sub> 钙钛矿相关的衍射峰也可以在图谱中找到,表明 DMSO 的用量不会影响最终 NaCl/CsPbBr<sub>3</sub> 钙钛

矿复合薄膜的形成。此外,NaCl 晶体的晶面衍射峰强度随着 DMSO 用量的增加发生了明显的改变。当 DMSO 与 PS+NaCl 前驱液体积比低于 1:3 时,(200) 晶面相关的衍射峰强度达到最强,这与未使用 DMSO 时制备的 S2 薄膜的最强衍射峰晶面一致。当 DMSO 与 PS+NaCl 前驱液体积比高于 1:2 时,NaCl 晶体的最强衍射峰转变为相应的(222)晶面。这一结构变化说明 DMSO 的用量会影响 NaCl/CsPbBr<sub>3</sub> 钙钛矿复合薄膜中 NaCl 晶体的生长过程。

随后,使用荧光发射光谱、绝对荧光量子效率和时间相关荧光寿命测试对四种复合薄膜的荧光性能进行分析。图 6(b)是 365 nm 光激发下薄膜的荧光发射光谱。可以观察到,复合薄膜在绿光区域具有单一的荧光发射特性,且发射峰位置随着 DMSO 用量的增加逐渐从 526 nm 蓝移到 522 nm。同时,其荧光发射峰强度随着 DMSO 浓度的增大呈现出先增加后减少的趋势,在 DMSO 与 PS+NaCl 前驱液体积比为 1:2 时,复合薄膜的荧光发射峰强度达到最强,此

关荧光光谱。获得的荧光衰减曲线都可以通过双指数函数进行拟合,定义为<sup>[23]</sup>:

$$I_t = A_1 \exp(-t/\tau_1) + A_2 \exp(-t/\tau_2), \quad (1)$$

其中, $\tau_1$ 和 $\tau_2$ 分别代表钙钛矿晶体中自由激子的猝灭(较快)和辐射复合(较慢)相关的衰减过程, $A_1$ 和 $A_2$ 分别为 $\tau_1$ 和 $\tau_2$ 所占的比例。根据拟合结果获得的相关寿命常量以及根据公式( $\bar{\tau} = (A_1 \tau_1^2 + A_2 \tau_2^2)/(A_1 \tau_1 + A_2 \tau_2)$ )得到的平均寿命如表 3 所示。在 375 nm 光激发下, S1、S2 和 S3 薄膜的平均寿命分别为 0.9、19.7、24.8 ns。NaCl/CsPbBr<sub>3</sub> 钙钛矿复合薄膜荧光量子效率的提高和平均寿命的延长表明钙钛矿中的部分缺陷位点(如溴空位或表面铅的悬键)受到了 NaCl 晶体的有效钝化,进而减少了非辐射复合途径<sup>[24-26]</sup>。

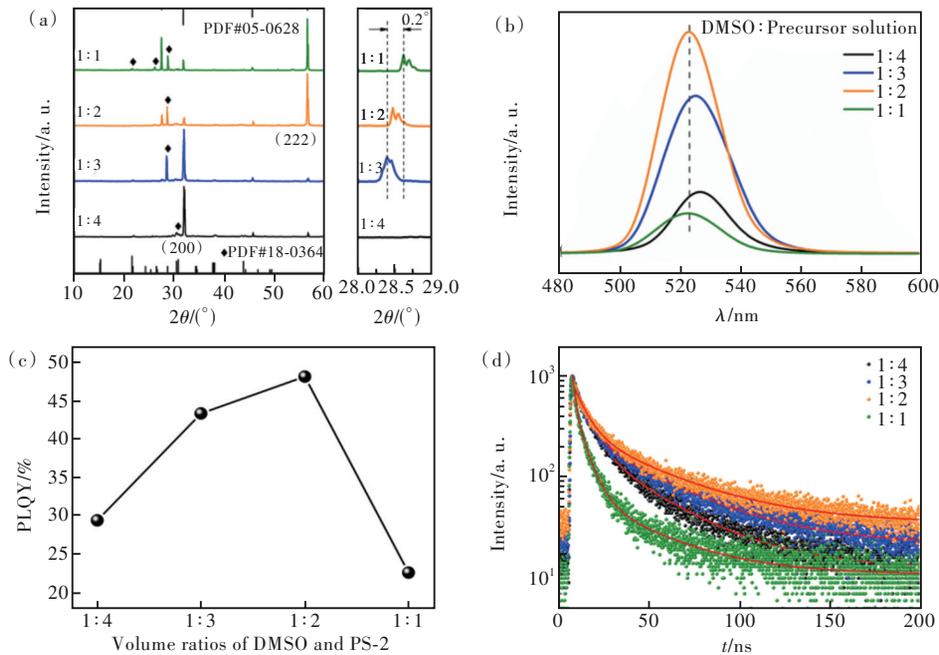


图6 不同DMSO与PS+NaCl前驱液用量条件下(体积比分别为1:4,1:3,1:2和1:1)制备的NaCl/CsPbBr<sub>3</sub>钙钛矿复合薄膜的XRD图谱(a)、发射光谱(b)、荧光量子效率(c)和时间分辨荧光光谱(d)。

Fig.6 XRD patterns(a), emission spectra(b), photoluminescence quantum yield(c) and time-resolved fluorescent spectra(d) of NaCl/CsPbBr<sub>3</sub> perovskite composite films prepared with different volume ratios of DMSO and PS+NaCl precursor solution(volume ratios is 1:4, 1:3, 1:2 and 1:1 respectively).

时发射峰位置为522 nm。光谱的轻微蓝移与钙钛矿晶粒中Cl<sup>-</sup>离子的掺杂量相关。从XRD图谱(图6(a))中可以发现,随着DMSO用量的增加,位于28.4°处CsPbBr<sub>3</sub>钙钛矿相关衍射峰的位置逐渐向大角度方向偏移,表明钙钛矿晶体中Cl<sup>-</sup>离子的引入。图6(c)为在365 nm光激发下测得的复合薄膜的荧光量子效率结果。当DMSO与PS+NaCl前驱液体积比为1:4,1:3,1:2和1:1时,NaCl/CsPbBr<sub>3</sub>钙钛矿复合薄膜的荧光量子效率分别为29.5%、43.4%、48.2%和22.7%。

图6(d)为在375 nm光激发下获得的荧光衰减光谱。所有的衰减曲线都可以使用双指数函数很好地拟合,相关的寿命常量如表4所示。随着DMSO用量的增加,薄膜的平均寿命呈现出先增大后减小的趋势,平均寿命值分别为31.2,38.2,40.6,24.8 ns。其中,与载流子辐射复合相关的较慢的衰减过程( $\tau_2$ )所占的比例逐渐从1:4的58.41%增加到1:2的71.81%,而与载流子猝灭相关的较快的衰减过程( $\tau_1$ )所占比例逐渐从1:4的41.59%降低到1:2的28.19%。这一结果表明DMSO的适量使用可以减少NaCl/CsPbBr<sub>3</sub>钙钛矿复合薄膜中的非辐射复合位点,从而提高其荧光量子效率并延长荧光发射寿命。

表4 不同DMSO与PS+NaCl前驱液用量条件下制备的NaCl/CsPbBr<sub>3</sub>钙钛矿复合薄膜的荧光寿命值

Tab.4 Fluorescence lifetime values of NaCl/CsPbBr<sub>3</sub> perovskite composite films prepared with different volume ratios of DMSO and PS+NaCl precursor solution

|     | $\tau_1$ /ns | $A_1$ /% | $\tau_2$ /ns | $A_2$ /% | $\tau_{avg}$ /ns |
|-----|--------------|----------|--------------|----------|------------------|
| 1:4 | 7.5          | 41.59    | 34.8         | 58.41    | 31.2             |
| 1:3 | 6.4          | 28.31    | 40.16        | 71.69    | 38.2             |
| 1:2 | 7.1          | 28.19    | 42.8         | 71.81    | 40.6             |
| 1:1 | 4.2          | 53.42    | 28.3         | 46.58    | 24.8             |

### 3.3 温度对NaCl/CsPbBr<sub>3</sub>钙钛矿复合薄膜形貌的影响

为了探究温度对NaCl/CsPbBr<sub>3</sub>钙钛矿复合薄膜的影响,在DMSO与PS+NaCl两种溶液的体积比为1:2条件下,分别对其进行50,60,70,80,90,100 °C的热处理,所制备复合薄膜的光学显微镜照片如图7所示。从图中可以观察到,所有的晶粒都呈现出良好的分散性,而其形貌随着温度的改变具有明显的变化。当热处理温度为50 °C和60 °C时,复合薄膜中分布着形貌不规则的立方和三角体晶粒(图7(a)~(b));当温度提高到70 °C时,复合薄膜中晶粒的形貌开始由三角体向“花状”转变(图7(c));当温度超过80 °C时,晶粒的形貌完全转变为“花状”,且随着温度升

高,晶粒的体积逐渐增大,如图7(d)~(f)所示。不同热处理温度下,复合薄膜中晶粒形貌的改变与溶液的过饱和度和晶面生长速度相关。当温度较低时,溶剂的挥发速度较为缓慢,溶液的过饱和度较低,导致晶体的成核及生长速率较慢,晶粒尺寸普遍较小;

而随着温度升高,溶剂的挥发速度加快,此时溶液的过饱和度相对增加,晶体的生长速率增大,晶粒的尺寸逐渐增大<sup>[27]</sup>。溶液过饱和度的改变也会导致溶质供应的不均匀,进而影响晶体中不同晶面间的生长速率,使得晶体的形貌发生改变<sup>[28]</sup>。

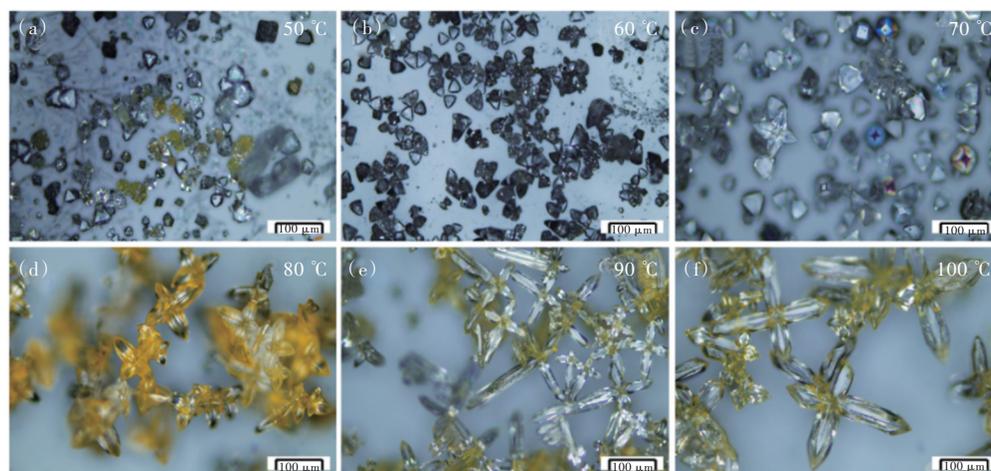


图7 不同合成温度下制备的NaCl/CsPbBr<sub>3</sub>钙钛矿复合薄膜的荧光显微镜照片

Fig.7 Fluorescence microscope images of NaCl/CsPbBr<sub>3</sub> perovskite composite films prepared at different temperatures

### 3.4 NaCl/CsPbBr<sub>3</sub>钙钛矿复合薄膜稳定性探究

为了评估NaCl/CsPbBr<sub>3</sub>钙钛矿复合薄膜的稳定性,我们对S1、S2和S3薄膜进行热稳定性及环境稳定性的比较研究。图8(a)为薄膜样品在100 °C下持续加热21 h后的荧光发射强度变化。从图中可以看出,S1薄膜在持续加热条件下具有较快的荧光衰减速率,21 h后,其荧光发射峰强度较原始相比降低到了38%。与之相比,S2和S3薄膜表现出较高的稳定性。S2薄膜在持续加热21 h

后,荧光发射峰强度降低到了65%,而S3薄膜的发射峰强度仍保留了原始的73%。这一结果表明DMSO和NaCl的协同作用更有利于提高NaCl/CsPbBr<sub>3</sub>钙钛矿复合薄膜的热稳定性。同时,S3薄膜也呈现出更优异的环境稳定性,如图8(b)所示。在温度为25 °C,湿度为38%RH的室内环境条件下放置60 h之后,S3薄膜仍能保持原始荧光强度的79%,而S1和S2薄膜呈现出相对较快的荧光衰减性能。

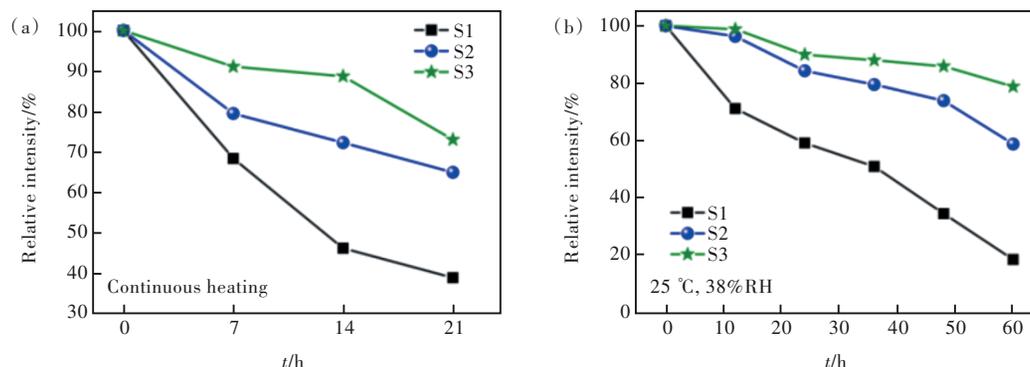


图8 S1、S2和S3钙钛矿薄膜在100 °C下持续加热21 h(a)以及25 °C、38%RH室内条件下放置60 h(b)的荧光发射强度变化。

Fig.8 Relative emission intensity of S1, S2 and S3 perovskite films after continuous heating for 21 h at 100 °C(a) and placing for 60 h at the indoor conditions(25 °C, 38%RH)(b).

## 4 结 论

本文通过一步法成功制备了原位生长的NaCl/

CsPbBr<sub>3</sub>钙钛矿复合薄膜。在制备过程中,选取水溶液作为溶剂来获得含有NaCl修饰剂的钙钛矿前驱体溶液。随后进一步引入DMSO溶液来改善

NaCl/CsPbBr<sub>3</sub>钙钛矿复合薄膜的结构和性能。通过改变原料配比、DMSO用量及热处理温度,制备的NaCl/CsPbBr<sub>3</sub>钙钛矿复合薄膜在形貌、晶体结构和荧光性能方面发生了明显的改变。研究结果表明NaCl和DMSO的协同作用能够有效钝化复合薄膜中的缺陷,进而提高其荧光发射性能。在DMSO和前驱液体积比达到1:2、热处理温度为90℃时,薄膜具有最佳的绿光荧光发射,此时薄膜的荧光量子效率为48.2%。此外,持续热处理以及环境稳定性实验结果表明NaCl/钙钛矿复合薄膜的稳

定性与未复合NaCl钙钛矿薄膜的相比具有极大的提升。在此基础上,后期也将针对当前制备薄膜的均匀性问题,通过对原材料筛选、组分配比、制备工艺等条件进行优化以期获得具有高均匀性、高荧光性能薄膜,进而为柔性、大面积和高稳定性的显示用荧光转换薄膜提供产业化可能。

本文专家审稿意见及作者回复内容的下载地址:  
<http://cjl.lightpublishing.cn/thesisDetails#10.37188/CJL.20220129>.

### 参 考 文 献:

- [ 1 ] WANG X C, BAO Z, CHANG Y C, *et al.* Perovskite quantum dots for application in high color gamut backlighting display of light-emitting diodes [J]. *ACS Energy Lett.*, 2020, 5(11): 3374-3396.
- [ 2 ] LU M, ZHANG Y, WANG S X, *et al.* Metal halide perovskite light-emitting devices: promising technology for next-generation displays [J]. *Adv. Funct. Mater.*, 2019, 29(30): 1902008-1-35.
- [ 3 ] 关小雅, 王洪哲, 申怀彬, 等. 面向显示应用的量子点发光器件研究进展 [J]. *液晶与显示*, 2021, 36(1): 176-186.  
GUAN X Y, WANG H Z, SHEN H B, *et al.* Research progress of quantum dot light-emitting devices for display application [J]. *Chin. J. Liq. Cryst. Disp.*, 2021, 36(1): 176-186. (in Chinese)
- [ 4 ] 赵越, 高旭鹏, 路坡, 等. 量子点白光LEDs及其在智慧照明中的应用 [J]. *液晶与显示*, 2021, 36(1): 187-202.  
ZHAO Y, GAO X P, LU P, *et al.* Quantum dot-based white LEDs and their applications of smart lighting [J]. *Chin. J. Liq. Cryst. Disp.*, 2021, 36(1): 187-202. (in Chinese)
- [ 5 ] 尹勇明, 孟鸿. 量子点、钙钛矿色转换全彩显示应用研究进展 [J]. *发光学报*, 2021, 42(4): 419-447.  
YIN Y M, MENG H. Progress of quantum dots and perovskite as color conversion materials for full-color display [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2021, 42(4): 419-447. (in Chinese)
- [ 6 ] ZHOU X J, TIAN P F, SHER C W, *et al.* Growth, transfer printing and colour conversion techniques towards full-colour micro-LED display [J]. *Prog. Quant. Electron.*, 2020, 71: 100263-1-31.
- [ 7 ] ZOU C, CHANG C, SUN D, *et al.* Photolithographic patterning of perovskite thin films for multicolor display applications [J]. *Nano Lett.*, 2020, 20(5): 3710-3717.
- [ 8 ] XUAN T T, SHI S C, WANG L, *et al.* Inkjet-printed quantum dot color conversion films for high-resolution and full-color micro light-emitting diode displays [J]. *J. Phys. Chem. Lett.*, 2020, 11(13): 5184-5191.
- [ 9 ] 陈诗瑶, 陈培崎, 翁雅恋, 等. 荧光波长可调的InP/ZnS量子点的制备及其色彩转换研究 [J]. *光电子技术*, 2021, 41(1): 27-33.  
CHEN S Y, CHEN P Q, WENG Y L, *et al.* Study on fabrication and color conversion of InP/ZnS quantum dots with adjustable fluorescence wavelength [J]. *Optoelectron. Technol.*, 2021, 41(1): 27-33. (in Chinese)
- [ 10 ] 张春梅, 王东栋, 张翱, 等. 真空闪蒸法制备钙钛矿薄膜的光学性质研究 [J]. *光谱学与光谱分析*, 2020, 40(1): 294-297.  
ZHANG C M, WANG D D, ZHANG A, *et al.* Optical properties of perovskite films fabricated by vacuum flash method [J]. *Spectrosc. Spect. Anal.*, 2020, 40(1): 294-297. (in Chinese)
- [ 11 ] CHEN Z, HE P, WU D, *et al.* Processing and preparation method for high-quality opto-electronic perovskite film [J]. *Front. Mater.*, 2021, 8: 723169-1-13.
- [ 12 ] TONG G Q, LI H, LI G P, *et al.* Mixed cation perovskite solar cells by stack-sequence chemical vapor deposition with self-passivation and gradient absorption layer [J]. *Nano Energy*, 2018, 48: 536-542.
- [ 13 ] YANG X L, ZHANG X W, DENG J X, *et al.* Efficient green light-emitting diodes based on quasi-two-dimensional composition and phase engineered perovskite with surface passivation [J]. *Nat. Commun.*, 2018, 9(1): 570-1-8.
- [ 14 ] FANG Z B, CHEN W J, SHI Y L, *et al.* Dual passivation of perovskite defects for light-emitting diodes with external quantum efficiency exceeding 20% [J]. *Adv. Funct. Mater.*, 2020, 30(12): 1909754-1-9.

- [ 15 ] NING S G, ZHANG S W, SUN J N, *et al.* Ambient pressure X-ray photoelectron spectroscopy investigation of thermally stable halide perovskite solar cells via post-treatment [J]. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2020, 12(39): 43705-43713.
- [ 16 ] LIN K B, XING J, QUAN L N, *et al.* Perovskite light-emitting diodes with external quantum efficiency exceeding 20 percent [J]. *Nature*, 2018, 562(7726): 245-248.
- [ 17 ] ZHOU Q C, BAI Z L, LU W G, *et al.* *In situ* fabrication of halide perovskite nanocrystal-embedded polymer composite films with enhanced photoluminescence for display backlights [J]. *Adv. Mater.*, 2016, 28(41): 9163-9168.
- [ 18 ] LI Y, LV Y, GUO Z Q, *et al.* One-step preparation of long-term stable and flexible CsPbBr<sub>3</sub> perovskite quantum dots/ethylene vinyl acetate copolymer composite films for white light-emitting diodes [J]. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2018, 10(18): 15888-15894.
- [ 19 ] 周建军, 郑安琪, 徐涛, 等. NaCl晶体的电子激发分解研究 [J]. *真空科学与技术学报*, 2021, 41(9): 865-870.  
ZHOU J J, ZHENG A Q, XU T, *et al.* Direct observation of electron-stimulated desorption process in NaCl single crystal [J]. *Chin. J. Vac. Sci. Technol.*, 2021, 41(9): 865-870. (in English)
- [ 20 ] ZHOU B, DING D, WANG Y, *et al.* A scalable H<sub>2</sub>O-DMF-DMSO solvent synthesis of highly luminescent inorganic perovskite-related cesium lead bromides [J]. *Adv. Opt. Mater.*, 2021, 9(3): 2001435-1-9.
- [ 21 ] ZHANG Z J, ZHU Y M, WANG W L, *et al.* Growth, characterization and optoelectronic applications of pure-phase large-area CsPb<sub>2</sub>Br<sub>5</sub> flake single crystals [J]. *J. Mater. Chem. C*, 2018, 6(3): 446-451.
- [ 22 ] ZHOU Y H, FANG T, LIU G Y, *et al.* Perovskite anion exchange: a microdynamics model and a polar adsorption strategy for precise control of luminescence color [J]. *Adv. Funct. Mater.*, 2021, 31(51): 2106871.
- [ 23 ] 石艺, 刘明良, 徐钦峰. 全无机混合卤化物钙钛矿量子点 CsPbBr<sub>x</sub>I<sub>3-x</sub>相分离研究 [J]. *鲁东大学学报(自然科学版)*, 2020, 36(3): 211-219.  
SHI Y, LIU M L, XU Q F. Phase separation research of all inorganic mixed halide CsPbBr<sub>x</sub>I<sub>3-x</sub> perovskite quantum dot [J]. *J. Ludong Univ. (Nat. Sci. Ed.)*, 2020, 36(3): 211-219. (in Chinese)
- [ 24 ] SHI W B, ZHAO Y B, XIE C, *et al.* Na-doping CsPbBr<sub>3</sub> quantum dots prepared *via* ion exchange for bright and stable blue-to-red photoluminescence [J]. *J. Lumin.*, 2021, 233: 117886.
- [ 25 ] LI S, SHI Z F, ZHANG F, *et al.* Sodium doping-enhanced emission efficiency and stability of CsPbBr<sub>3</sub> nanocrystals for white light-emitting devices [J]. *Chem. Mater.*, 2019, 31(11): 3917-3928.
- [ 26 ] LOU S Q, XUAN T T, YU C Y, *et al.* Nanocomposites of CsPbBr<sub>3</sub> perovskite nanocrystals in an ammonium bromide framework with enhanced stability [J]. *J. Mater. Chem. C*, 2017, 5(30): 7431-7435.
- [ 27 ] 张圣祖, 董会杰, 彭雄义, 等. 平面蒸发法制备氯化钠颗粒 [J]. *盐业与化工*, 2014, 43(8): 23-26.  
ZHANG S Z, DONG H J, PENG X Y, *et al.* Preparation of sodium chloride crystallization with pan evaporation [J]. *J. Salt Chem. Ind.*, 2014, 43(8): 23-26. (in Chinese)
- [ 28 ] 张荣, 陈静. 结晶控制技术对晶体形貌的影响 [J]. *广州化工*, 2011, 39(3): 30-31.  
ZHANG R, CHEN J. The influence of crystallization control to the crystal morphology [J]. *Guangzhou Chem. Ind.*, 2011, 39(3): 30-31. (in Chinese)



戴克城(1996-),男,江苏镇江人,硕士研究生,2019年于南通大学杏林学院获得学士学位,主要从事 Micro-LED 量子点新型显示技术与器件的研究。  
E-mail: 2236830487@qq.com



王乐(1981-),女,河南驻马店人,博士,教授,博士生导师,2012年于浙江大学获得博士学位,主要从事发光材料与器件、新型照明与显示技术、光谱分析与测试仪器的研究。  
E-mail: calla@cjlu.edu.cn



翟玥(1993-),女,内蒙古呼和浩特人,博士,讲师,硕士生导师,2020年于吉林大学获得博士学位,主要从事纳米荧光材料及器件的研究。  
E-mail: zhaiy@cjlu.edu.cn