

文章编号: 1000-7032(2022)12-1938-10

CsFAMA 混合阳离子钙钛矿的带尾态发光和热无序度分析

张贵银¹, 武晓蕊¹, 王 焱², 赵晋津², 党 伟^{3,4*}

(1. 华北电力大学数理系, 河北保定 071003; 2. 石家庄铁道大学材料科学与工程学院, 河北石家庄 050043;

3. 河北大学物理科学与技术学院, 河北保定 071002; 4. 河北省光学感知技术创新中心, 河北保定 071002)

摘要: 利用稳态和瞬态光致发光光谱技术对 $\text{Cs}_{0.05}\text{FA}_{0.81}\text{MA}_{0.14}\text{PbI}_{2.55}\text{Br}_{0.45}$ (以下简称 CsFAMA 混合阳离子钙钛矿) 薄膜的发光过程进行研究。在 245 K 附近观测到相变引起的 CsFAMA 混合阳离子钙钛矿发光光谱红移现象。根据 Saha-Langmuir 方程计算结果, 确认温度高于 65 K 时电子空穴复合主导 CsFAMA 混合阳离子钙钛矿发光过程。利用带间发光与带尾态发光组合模型拟合 CsFAMA 混合阳离子钙钛矿的发光光谱, 得到 65~295 K 温度范围内的带尾态扩展程度 E_0 (0.023~0.045 eV) 与载流子等效温度。根据 CsFAMA 混合阳离子钙钛矿的发光动力学曲线分析, 确定电子空穴复合速率常数 R_{ch} 随热力学温度升高 (65~295 K) 而不断降低。本文实验结果表明, 热力学温度升高引起的晶格振动加剧, 有利于实现自由载流子与晶格间的热交换, 但增加了体系的热无序度, 抑制了电子空穴的辐射复合, 加快了载流子的非辐射复合速率。

关键词: 发光; 带尾态; 热无序; 相变

中图分类号: O482.31

文献标识码: A

DOI: 10.37188/CJL.20220268

Luminescence with Band-tail States and Thermal Disorder Analysis of CsFAMA Mixed Cationic Perovskite

ZHANG Gui-yin¹, WU Xiao-rui¹, WANG Ye², ZHAO Jin-jin², DANG Wei^{3,4*}

(1. Department of Mathematics and Physics, North China Electric Power University, Baoding 071003, China;

2. School of Materials Science and Engineering, Shijiazhuang Tiedao University, Shijiazhuang 050043, China;

3. College of Physical Science and Technology, Hebei University, Baoding 071002, China;

4. Hebei Provincial Center for Optical Sensing Innovation, Baoding 071002, China)

* Corresponding Author, E-mail: dangwei@hbu.edu.cn

Abstract: In this paper, the luminescence process of $\text{Cs}_{0.05}\text{FA}_{0.81}\text{MA}_{0.14}\text{PbI}_{2.55}\text{Br}_{0.45}$ (hereinafter referred to as CsFAMA mixed cationic perovskite) thin film was studied by steady-state and transient photoluminescence (PL) spectroscopy. The phase transition induced PL spectra red shift was observed at about 245 K. According to the results of Saha-Langmuir equation, it is confirmed that electron hole recombination dominates the luminescence process of CsFAMA mixed cation perovskite when the temperature is higher than 65 K. The PL spectra of CsFAMA mixed cation perovskite were fitted by the combined model of interband luminescence and band tail luminescence. The band tail extension E_0 (0.023–0.045 eV) and the carrier equivalent temperature were obtained in the temperature range of 65–295 K. The experimental results show that the electron hole recombination rate constant R_{ch} decreases with the increase of thermodynamic temperature (65–295 K) on the basis of analysis of the luminescence kinetics curve of CsFAMA mixed cationic perovskite. The increase of thermodynamic temperature causes the enhancement of lattice vibration, which is conducive to the

收稿日期: 2022-07-11; 修订日期: 2022-07-26

基金项目: 河北省自然科学基金(F2017201136)资助项目

Supported by Hebei Natural Science Foundation Project(F2017201136)

heat exchange between free carriers and lattice. Meanwhile it increases the thermal disorder, leading to suppress of electron and hole radiative recombination and accelerate of carrier nonradiative recombination.

Key words: luminescence; band-tail state; thermal disorder; phase transition

1 引 言

有机金属卤化物钙钛矿材料(以下简称钙钛矿)结构式为 ABX_3 , 其中 A 可以为 $CH_3NH_3(MA)$ 、 $HC(NH_2)_2(FA)$ 、 Cs , B 可以为 Pb 、 Sn , X 可以为 Cl 、 Br 、 I 。低温溶液法制备的钙钛矿薄膜具有较大的光吸收系数、高电荷迁移率、可调带隙、较低电子空穴结合能、较长的载流子寿命和较长的扩散长度等优点^[1-3]。钙钛矿材料已经成功应用于光伏太阳能电池、发光二极管、光电探测器和激光器等领域^[4-9]。相对于 $MAPbX_3$ 、 $FAPbX_3$ (X 为 Cl 、 Br 、 I)，混合阳离子、混合卤素阴离子钙钛矿可以实现更加优异的光电性能。例如, FA/Cs 混合离子钙钛矿可以拓展带隙调节范围和实现更高的载流子迁移率^[10-11]。在 $FA_{0.83}MA_{0.17}Pb(I_{0.83}Br_{0.17})_3$ 基础上引入 Cs 离子可以进一步减少缺陷态密度、提升载流子寿命^[12]。文献同时报道了 $(Cs, FA, MA)Pb(I, Br)_3$ 混合离子钙钛矿晶体结构的相变行为受到抑制^[13]。基于 Cs 、 FA 、 MA 三元阳离子钙钛矿太阳能电池的光电转换效率已经突破 21%^[14], 且可以实现至少 10 000 h 的水-氧稳定性, 1 000 h 的光稳定性和出色的热稳定性^[15]。与此同时, 混合离子钙钛矿的光物理性质也成为关注的焦点。例如, 扫描隧道谱分析表明, $FA_{0.79}MA_{0.16}Cs_{0.05}Pb(I_{0.83}Br_{0.17})_3$ 混合离子钙钛矿的束缚能级深度小于 $MAPbI_3$ ^[16]。在混合离子钙钛矿薄膜中, 原子尺寸差异、电负性差异引入更多的结构无序和更加明显的带尾态^[17]。同时, Cs 、 K 等碱金属阳离子^[18]或者混合卤素阴离子^[19]还会延缓热载流子冷却过程, 增加等效载流子温度。相比于 $MAPbX_3$ 、 $FAPbX_3$, 混合离子钙钛矿具有更加无序的结构和更长的热载流子冷却时间。理解混合阳离子混合卤素离子钙钛矿材料的发光过程对于开发相关光电器件有重要意义, 而目前还缺乏结构无序、带尾态对混合离子钙钛矿发光过程影响的系统研究。

应用光致发光光谱可以快速、灵敏地表征钙钛矿薄膜的激发态特征。对稳态发光光谱的高能边拟合, 可以得到其等效载流子温度^[20], 对发光光

谱的低能边分析可以获得材料的带尾态信息。本文利用变温光致发光光谱和时间分辨发光光谱分析了 CsFAMA 混合阳离子钙钛矿的发光特征。首先根据 Saha-Langmuir 方程, 确认不同热力学温度条件下的发光机制——激子发光或电子空穴复合发光。通过带间发光与带尾态发光组合模型拟合 CsFAMA 混合阳离子钙钛矿的光致发光光谱, 得到带尾态在禁带中的扩展程度 E_0 、等效载流子温度信息。然后, 分析了 CsFAMA 混合阳离子钙钛矿荧光寿命、电子空穴复合速率常数随温度的变化行为。本文研究结果有助于从热无序和带尾态的角度理解混合阳离子混合卤素离子钙钛矿材料的发光特征。

2 实 验

2.1 CsFAMA 混合阳离子钙钛矿薄膜制备

2.1.1 石英片清洗

石英片依次在去离子水、丙酮和异丙酮混合溶液中超声清洗 20 min。使用气枪将石英片上残留的异丙酮吹干。使用氧气等离子体处理石英片表面 15 min, 去除有机污染物, 同时增加表面亲水性。

2.1.2 $Cs_{0.05}FA_{0.81}MA_{0.14}PbI_{2.55}Br_{0.45}$ 溶液制备

A: 1.21 mmol FAI, 1.27 mmol PbI_2 , 0.2 mL DMSO+0.8 mL DMF; B: 1.42 mmol MABr, 1.5 mmol $PbBr_2$, 0.2 mL DMSO+0.8 mL DMF; C: 0.3 mmol CsI, 0.4 mL DMSO。其中 FAI、 PbI_2 、CsI、MABr、 $PbBr_2$ 来自西安宝莱特光电科技有限公司, 纯度均为 99.99%; DMSO 来自默克有限公司, 纯度为 99.99%; DMF 来自北京百灵威科技有限公司, 纯度为 99.98%。

取 0.44 mL 的 A、0.066 mL 的 B 和 0.044 mL 的 C 放到磁力搅拌器上室温旋转 12 h, 得到 CsFAMA 混合阳离子钙钛矿前驱体溶液。再取 0.022 mL 之前所得到的前驱体溶液, 利用二步旋涂法(在 2 000 r/min 转速下 10 s, 在 6 000 r/min 转速下 30 s)制备钙钛矿薄膜。在旋涂结束前 10 s 使用 0.121 mL 苯甲醚缓慢冲洗薄膜表面。将旋涂的

钙钛矿薄膜转移到热板上,在 110 °C 温度下退火 20 min,并冷却到室温。

2.2 实验表征方法

采用紫外-近红外光谱仪(U4100,日立公司)测定了 CsFAMA 混合阳离子钙钛矿薄膜的透射光谱。薄膜的俯视 SEM 图谱由场发射扫描电子显微镜(Nova Nano SEM450)测得。薄膜的衍射峰采用 XRD 衍射仪(D8-Advance,布鲁克公司)进行测量。使用闭循环液氮制冷低温恒温器改变薄膜温度。光致发光(Photoluminescence-PL)实验光源采用 532 nm 连续激光。CsFAMA 混合阳离子钙钛矿发射的荧光通过光谱仪(SP2500)和 CCD 探测器进行采集。时间分辨荧光光谱测量的光源为 532 nm 脉冲激光(超连续激光器 NKT-super-12),数据采集由单光子雪崩探测模块(SPAD-PDM)和单光子计数器(Picoharp300)实现。

3 结果与讨论

3.1 CsFAMA 混合阳离子钙钛矿薄膜的表面结构和光学表征

从 CsFAMA 混合钙钛矿薄膜的俯视 SEM 图

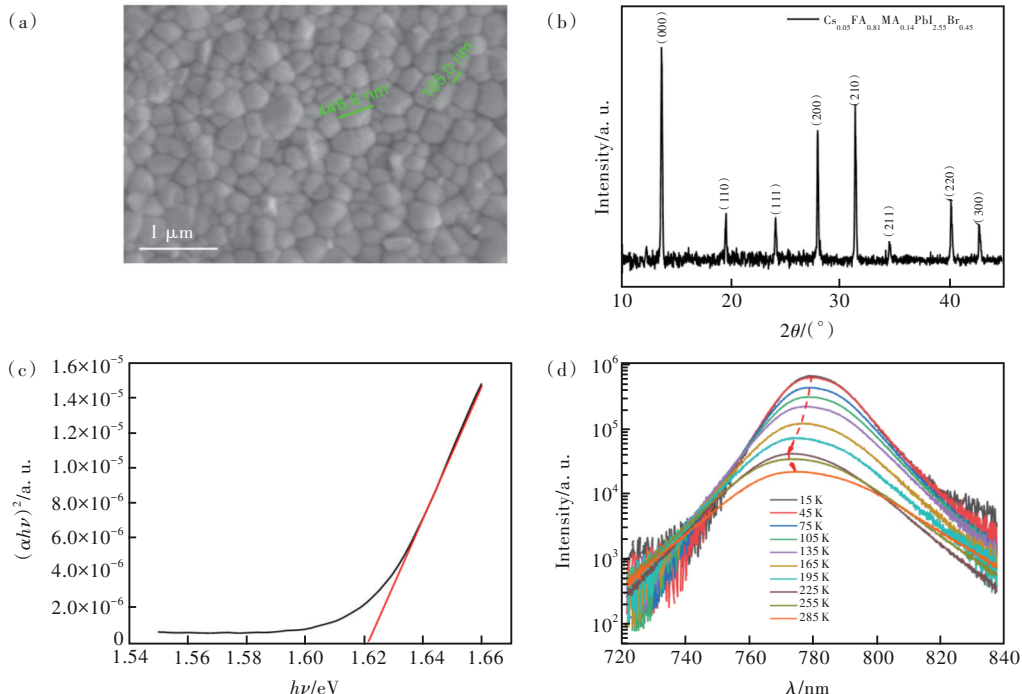


图 1 (a)CsFAMA 混合阳离子钙钛矿薄膜的 SEM 图像;(b)CsFAMA 混合阳离子钙钛矿薄膜 XRD 谱;(c) $(\alpha h\nu)^2$ 与光子能量 $h\nu$ 的关系, α 为吸收系数;(d)典型温度条件下的光致发光光谱。

Fig.1 (a) SEM picture of CsFAMA mixed cation perovskite films. (b) XRD pattern of CsFAMA mixed cation perovskite films. (c) The dependence of $(\alpha h\nu)^2$ on photon energy $h\nu$, where α is absorption coefficient. (d) Photoluminescence spectra at some typical temperatures.

谱(图 1(a))可以看出,薄膜晶粒均匀,表面排列紧凑,无明显裂缝,颗粒的粒径介于几十纳米到上百纳米之间。利用表面轮廓仪(Dektak-XT Bruker)测量 CsFAMA 混合阳离子钙钛矿薄膜厚度约为 (624 ± 30) nm。CsFAMA 混合阳离子钙钛矿为立方相, $Pm3m$ 点群。图 1(b)为 CsFAMA 混合阳离子钙钛矿薄膜的 XRD 谱,其主要特征峰为 13.97° 、 19.91° 、 24.46° 、 28.31° 、 31.77° 、 34.96° 、 40.51° 和 43.16° ,分别对应(100)、(110)、(111)、(200)、(210)、(211)、(220)和(300)晶面^[21]。CsFAMA 混合阳离子钙钛矿为直接带隙半导体材料^[22]。本文利用 Tauc plot 法($(\alpha h\nu)^2=B(h\nu-E_g)$,其中 α 为吸收系数, B 为常数)外插 $(\alpha h\nu)^2=0$,得到 CsFAMA 混合阳离子钙钛矿的带隙约为 1.621 eV(图 1(c))。图 1(d)为不同热力学温度条件下 CsFAMA 混合阳离子钙钛矿薄膜光致发光光谱。随着温度升高,薄膜 PL 出现明显展宽现象和峰位移动。在 15~225 K 范围内,CsFAMA 混合阳离子钙钛矿薄膜的 PL 峰位发生蓝移。当热力学温度大于 245 K 之后,PL 峰位则出现红移。该温度接近 MAPbBr₃ 由四方相向立方相的转变温度^[23]。

(FAPbI₃)_{0.85}(MAPbBr₃)_{0.15} 的元素配比与本文研究的混合阳离子钙钛矿接近。通过变温 X 射线分析, Lidzey 等发现证实 (FAPbI₃)_{0.85}(MAPbBr₃)_{0.15} 薄膜升温至 260 K 附近后发生伪四方相向伪立方相的晶体结构变化, 同时薄膜禁带宽度 E_g 略有减小^[24]。基于本文的实验测量结果和相关文献报道, 可以推测 CsFAMA 混合阳离子钙钛矿 PL 峰位红移的现象源于薄膜相变行为。同时, 文献报道 MAPbI₃、MAPbBr₃、FAPbI₃ 在相变过程中发光峰位红移, 随温度升高峰位则呈现蓝移^[25-26]。而本文 CsFAMA 混合阳离子钙钛矿在相变后 PL 峰位只存在红移, 并未出现峰位蓝移现象, 这可能与本文测量温度范围有限有关。本文暂以低温相和高温相分别代指 CsFAMA 混合阳离子钙钛矿在低于和高于 245 K 条件下的晶体结构。

3.2 CsFAMA 混合阳离子钙钛矿的发光机制: 电子空穴复合、激子发光

CsFAMA 混合阳离子钙钛矿的主要发光机制包括电子空穴复合发光和激子发光。CsFAMA 混合阳离子钙钛矿激发态中自由载流子占比可以使用 Saha-Langmuir 方程^[27-29]描述:

$$\frac{x^2}{1-x} = \frac{1}{N} \left(\frac{2\pi m k_B T}{h^2} \right)^{3/2} e^{-\frac{E_B}{k_B T}}, \quad (1)$$

其中, x 表示自由载流子浓度相对于总激发密度的比例, N 表示平衡条件下的激发态密度, $m \approx 0.15m_e$ ^[27], E_B 表示激子结合能, h 表示普朗克常量, k_B 表示玻尔兹曼常数, T 表示晶格温度。自由载流子占比 x 与激子结合能 E_B 、热力学温度 T 以及平衡条件下激发态密度 N 有关。文献报道 CsFAMA 混合阳离子钙钛矿的激子结合能较小, 在 19~24 meV 之间^[13]。本文将根据 Saha-Langmuir 方程, 计算不同热力学温度、连续光激发条件下自由载流子的占比 x 。

首先计算连续光激发条件下激发态密度 N 。利用紫外-可见分光光度计测量薄膜在 532 nm 处的吸光度 A_{abs} 为 2.354 ($A_{\text{abs}} = \lg \frac{I_0}{I_t}$, I_0 为样品的入射光强, I_t 为样品的出射光强)。结合朗伯比尔定律 $I_t = I_0 e^{-\alpha d}$, 可得 $\alpha = \frac{A_{\text{abs}} \ln 10}{d}$ 。532 nm 激光在 CsFAMA 混合阳离子钙钛矿中的穿透深度 $\frac{1}{\alpha}$ 约为 115.1 nm。激光穿透深度小于薄膜厚度 d (624 nm), 因此, 激光在 CsFAMA 混合阳离子钙钛矿中

的激发体积应为 $V = \frac{s}{\alpha} = 1.66 \times 10^{-15} \text{ m}^3$, 其中 s 为激光光斑面积 ($s \approx 1.44 \times 10^{-8} \text{ m}^2$)。在稳态下 $\frac{dN}{dt} = \frac{L}{V} - \frac{N}{\tau} = 0$, 激发态密度 N 可以表示为:

$$N = \frac{L\tau}{V}, \quad (2)$$

其中 L 表示每秒光激发产生的激发态数量 (包括电子空穴对和激子)。 $L = \frac{W}{h\nu} (1-R)(1-\frac{1}{e})$, 其中 W 为激发光功率, R 为薄膜表面反射率 ($R = 18.34\%$), $h\nu$ 表示光子能量。 τ 表示 CsFAMA 混合阳离子钙钛矿的荧光寿命 (此处取荧光动力学曲线从最大值衰减到最大值的 $\frac{1}{e}$ 处所需时间)。

本文荧光寿命采用时间域时间分辨荧光光谱技术 (Time resolved photoluminescence, TRPL) 测量。激光单脉冲激发密度约为 $1.32 \times 10^{16} / \text{cm}^3$, 远小于 $10^{18} / \text{cm}^3$ 。因此, 本文所得到 CsFAMA 混合阳离子钙钛矿的荧光寿命不受俄歇过程的影响^[30]。CsFAMA 混合阳离子钙钛矿在不同热力学温度条件下的荧光寿命如表 1 所示, 对应的荧光动力学曲线见图 3(a)。根据公式 (2), 在 0.04 mW、532 nm 激光连续激发条件下, CsFAMA 混合阳离子钙钛矿体相内总的激发密度 N 的数值见表 1。

表 1 不同热力学温度下的荧光寿命 τ 、激子结合能 E_B ^[13]、平衡条件下激发态密度 N 的数值

Tab. 1 Values of fluorescence lifetime τ , exciton binding energy E_B ^[13] and excitation density N under equilibrium state at different thermodynamic temperatures

T/K	τ/ns	E_B/meV	N/m^3
15	1.872	21	6.26E+19
45	2.461	21	8.22E+19
75	4.952	21	1.65E+20
105	5.18	21	1.73E+20
135	6.14	21	2.05E+20
165	8.716	24	2.91E+20
195	7.756	24	2.59E+20
225	8.54	24	2.85E+20
255	7.696	24	2.57E+20
295	3.144	24	1.05E+20

将表 1 中的热力学温度 T 、激子结合能 E_B 、激发态密度 N 代入公式 (1), 可计算总激发态密度中自由载流子的比例 x , 结果如图 2(a) 所示。从图中可以看出, 当热力学温度低于 35 K 时, 自由载流子占总激发态密度的比例小于 0.5。在 15~85 K 范围内自由载流子占比迅速上升, 其中 45 K 时

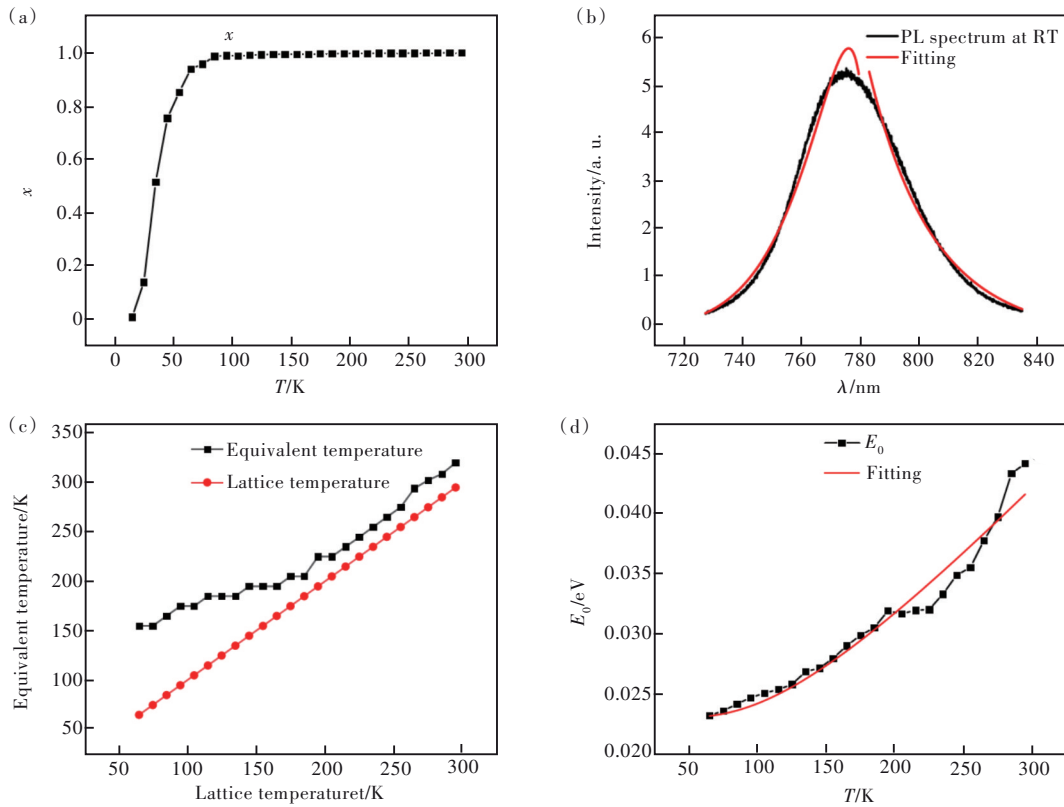


图2 (a)连续光激发条件下自由载流子在总激发态密度中的占比 x 值;(b)室温下CsFAMA混合阳离子钙钛矿薄膜发光光谱及拟合曲线;(c)连续光激发、不同热力学温度条件下载流子的等效温度(黑色方块)与晶格温度(红色圆点);(d)不同温度条件下CsFAMA混合阳离子钙钛矿带尾态在禁带中的扩展程度 E_0 。

Fig.2 (a)Percentage x of free carriers in total excitation state density under continuous laser excitation. (b)Photoluminescence spectrum of CsFAMA perovskite films at room temperature and its fitting. (c)Carrier equivalent temperatures (black square) and lattice temperatures (red circle) at different temperatures. (d)The extension degree of band tail states in the forbidden band E_0 at different temperatures.

自由载流子的占比接近80%,65 K时自由载流子占比接近100%。本文认为热力学温度高于65 K条件下,CsFAMA混合阳离子钙钛矿薄膜的发光主要来自电子和空穴复合发光。

3.3 CsFAMA混合阳离子钙钛矿的带尾态发光分析

根据Saha-Langmuir方程分析,热力学温度高于65 K条件下CsFAMA混合阳离子钙钛矿薄膜的发光机制为电子空穴复合发光。与单阳离子或单卤素离子钙钛矿相比,CsFAMA混合阳离子钙钛矿存在更加明显的结构无序度、带尾态以及更长的载流子热化时间^[18-19]。为了详细了解结构无序和带尾态对CsFAMA混合阳离子钙钛矿发光过程的影响,本文利用带间发光与带尾态发光组合模型拟合实验发光光谱。根据该模型,CsFAMA混合阳离子钙钛矿发光光谱包括带间发光和带尾态发光两部分。带间跃迁发光强度表示为:

$$S_{\text{bulk}}(\hbar\omega) = \begin{cases} A\sqrt{\hbar\omega - E_g} \exp\left(-\frac{\hbar\omega - E_g}{k_B T}\right), & \hbar\omega \geq E_g, \\ 0, & \text{其他} \end{cases} \quad (3)$$

其中, S_{bulk} 为发光强度, $\hbar\omega$ 为光子能量, E_g 为禁带宽度, T 为自由载流子等效温度, k_B 为玻尔兹曼常数, A 为比例系数。

带尾态密度可以表示为:

$$D(E) = \frac{N_0}{E_0} \exp\left(-\frac{E_g - E}{E_0}\right), \quad (4)$$

其中, N_0 是禁带中局域能态的总数目, E_0 代表这些局域能态在禁带中的扩展程度, E 代表迁移率边的能量。

带尾态的荧光强度为:

$$S_{\text{local}}(\hbar\omega) = \begin{cases} \frac{N_c}{E_0} \exp\left(-\frac{\hbar\omega - E'_g}{E_0}\right), & \hbar\omega \leq E'_g, \\ 0, & \text{其他} \end{cases} \quad (5)$$

其中, S_{local} 为荧光强度, N_e 是正比于局域能态密度的参量, 而 E'_g 是迁移率边, 且近似条件下 $E'_g = E_g$ 。总的光谱荧光强度是以上两项相加, 即

$$S(\hbar\omega) = S_{\text{bulk}}(\hbar\omega) + S_{\text{local}}(\hbar\omega). \quad (6)$$

带间发光与带尾态发光组合模型可以很好地拟合 CsFAMA 混合阳离子钙钛矿薄膜的发光光谱(图 2(b))。本文通过发光光谱拟合获得了 CsFAMA 混合阳离子钙钛矿薄膜的等效载流子温度 T 以及带尾态的扩展程度 E_0 。为了排除激子发光的干扰, 本文选定 65~295 K 范围的光谱进行拟合。65 K 条件下薄膜带尾态扩展程度 E_0 约 0.023 eV, 在 295 K 条件下, E_0 接近 0.045 eV(图 2(d))。带尾态扩展程度 E_0 随着热力学温度升高而不断增加。这表明高温条件下的晶格振动引发了更大的结构无序度, 并导致带尾态的扩展程度 E_0 增加。半导体带尾态扩展程度 E_0 对温度的依赖关系可用下列公式描述^[31]:

$$E_0(T) = E_0(0) + \frac{2E_0(0)}{\exp(\theta_E/T) - 1}, \quad (7)$$

其中第一项 $E_0(0)$ 为 CsFAMA 混合阳离子钙钛矿薄膜的静态无序度; 而公式(7)中的第二项为动态分量, 描述了声子对 E_0 数值的贡献, 即声子密度的增加引起 CsFAMA 混合阳离子钙钛矿薄膜动态无序, 导致材料的带尾态展宽。 T 为样品对应的晶格温度, θ_E 是爱因斯坦声子温度(声子态密度半填充时对应的温度)。利用公式(7)对带尾态的扩展程度 E_0 进行拟合, 如图 2(d) 所示。拟合曲线和实验曲线大体吻合, 得到 $E_0(0)$ 为 0.023 eV, θ_E 为 (367.08 ± 5.17) K。另外当热力学温度超过 200 K 时, 公式(7)拟合曲线和光谱拟合提取 E_0 的吻合程度变差。热力学温度高于 245 K 后公式(7)给出的 E_0 增幅小于实际增加幅度。变温 PL 光谱分析(图 1(d))已经证明 CsFAMA 混合阳离子钙钛矿在 245 K 附近存在低温相与高温相的转变。这种相变行为同样会影响带尾态的扩展程度 E_0 随温度的变化规律, 使得热力学温度高于 200 K 后公式(7)的拟合结果偏离光谱拟合所提取的 E_0 。

连续光激发条件下 CsFAMA 混合阳离子钙钛矿载流子等效温度以及晶格温度都会趋于稳定状态。变温实验中读取的薄膜温度与晶格温度近似相等(图 2(c) 红色圆点)。根据 CsFAMA 混合阳离子钙钛矿带间发光拟合, 本文可以得到不同热力学温度条件下载流子的等效温度, 如图 2(c) (黑色方块) 所示。载流子与晶格的能量交换主要通

过声子作用^[32-33]。晶格温度低于 200 K 时, 薄膜体相内低声子密度限制了载流子与晶格的热交换速率, 引起两者之间较大的差值, 约 30~90 K。晶格温度高于 200 K 时, 薄膜体相内声子密度较高, 可以实现载流子与晶格之间的充分热交换, 因此载流子等效温度与晶格温度差值减小至 20~30 K。

3.4 CsFAMA 混合阳离子钙钛矿载流子复合动力学分析

在对 CsFAMA 混合阳离子钙钛矿中带尾态定量描述的基础上, 本文进一步根据变温 TRPL 分析结构无序对载流子复合发光过程的影响。

图 3(a) 展示了典型热力学温度条件下 CsFAMA 混合阳离子钙钛矿薄膜发光动力学曲线。整体上看 35, 85, 135, 165 K 的荧光衰减随温度升高逐渐减缓, 165, 245, 295 K 的荧光衰减随温度升高逐渐加快。按照荧光强度衰减到 $\frac{1}{e}$ 的时间作为荧光寿命, 得到不同热力学温度条件下样品的荧光寿命, 如图 3(b) 所示。由图 3(a)、(b) 可以看出, 热力学温度升高至 225 K 过程中, 样品荧光寿命不断增加。在 15~35 K 温度区间, 激子发光比例降低(图 2(a))并未引起荧光寿命增加。在 35~65 K 温度区间, 荧光寿命增加应与激发密度中激子比例降低无关。35~225 K 温度区间内薄膜荧光寿命增加应主要受到自由载流子复合速率的影响。在不考虑俄歇复合过程的条件下, 自由载流子复合速率可以表示为

$$\frac{dn}{dt} = -k_1 n - R_{\text{ch}} n^2, \quad (8)$$

其中 n 为自由载流子浓度; k_1 为载流子的单分子复合速率常数, 与载流子的非辐射复合过程有关; R_{ch} 表示电子空穴复合速率常数。CsFAMA 混合阳离子钙钛矿的荧光寿命正比于 $\frac{1}{k_1 + R_{\text{ch}} n}$ 。随着热力学温度升高, 钙钛矿材料的单分子复合速率常数 k_1 单调增加^[34]。本文推测电子空穴复合速率常数 R_{ch} 减小是薄膜荧光寿命增加的主要原因。在时间分辨荧光光谱测量实验中, 发光动力学曲线的峰值 PL_0 可以近似表示为^[35]

$$PL_0 \approx R_{\text{ch}} n_e n_h = R_{\text{ch}} n_0^2, \quad (9)$$

其中 n_0 为光激发瞬间的载流子密度, 近似取光激发密度 $1.32 \times 10^{16} / \text{cm}^3$ 。 n_e 和 n_h 分别代表光激发瞬间的电子和空穴密度。根据发光动力学曲线的峰值变化, 获得电子空穴复合速率常数 R_{ch} 随温度变

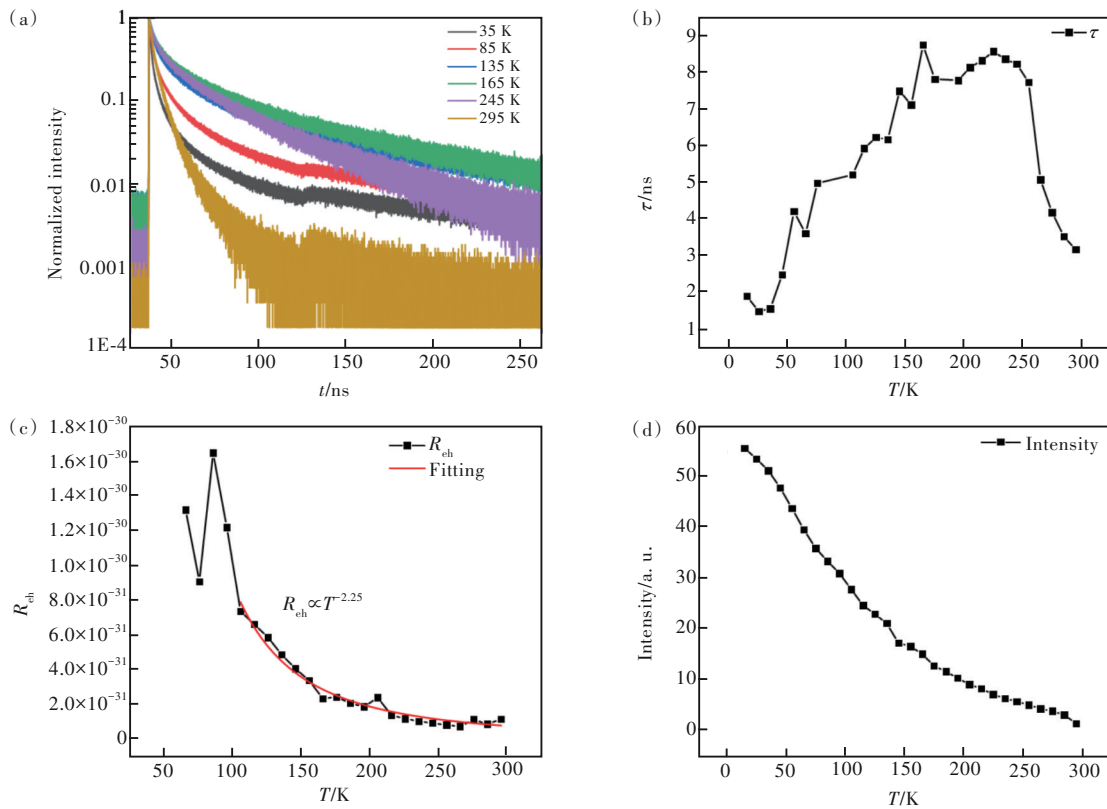


图3 (a)典型热力学温度下CsFAMA钙钛矿薄膜的发光动力学曲线;(b)不同热力学温度下的荧光寿命;(c)不同热力学温度下电子空穴复合常数 R_{eh} 的相对变化;(d)光致发光强度对温度的依赖关系。

Fig.3 (a)Photoluminescence dynamic curves of CsFAMA perovskite films at some typical thermodynamic temperatures. (b)Fluorescence lifetime at different thermodynamic temperatures. (c)Change trend of electron and hole recombination rate constant R_{eh} at different thermodynamic temperatures. (d)The dependence of photoluminescence intensity on temperature.

化行为,如图3(c)所示。在65~165 K热力学温度范围内,电子空穴复合速率常数 R_{eh} 逐渐减小。这表明电子空穴复合速率常数 R_{eh} 的减小引发了65~165 K热力学温度范围内荧光寿命的增加。

本文进一步拟合了电子空穴复合速率常数 R_{eh} 对温度的依赖关系(图3(c),温度小于100 K时的数据波动较大,为避免拟合误差,数据拟合从105 K开始)。CsFAMA混合阳离子钙钛矿的电子空穴复合速率常数 R_{eh} 满足 $R_{eh} \propto T^{-2.25}$ 。对于直接带隙半导体,载流子迁移率满足 $T^{-3/2}$ 条件下,电子空穴复合系数 R_{eh} 满足 $R_{eh} \propto T^{-3/2}$ ^[36-37]。Howard等报道Cs_{0.1}(MA_{0.17}FA_{0.83})_{0.9}Pb(I_{0.84}Br_{0.16})₃的电子空穴复合速率常数满足 $R_{eh} \propto T^{-3/2}$ ^[38]。但Howard的拟合曲线只利用了4个温度条件的数据点,可能存在较大误差。本文认为温度升高引起载流子迁移率下降($T^{-3/2}$)仍然是CsFAMA混合阳离子钙钛矿电子空穴复合速率常数 R_{eh} 减小的主要原因。同时本文所得幂因子为-2.25,略小于-3/2。这表明仍存在其他物理机制使得高温条件下 R_{eh} 减小。

这些物理机制包括载流子声子耦合形成极化子^[39]、Rashba效应^[40]、热无序引起的载流子局域化^[41]。CsFAMA混合阳离子钙钛矿存在更加明显的结构无序。随着热力学温度升高引起的热无序必然对电子空穴复合过程产生影响。本文谨慎推测热无序引起的载流子局域化是电子空穴复合速率常数 R_{eh} 减小的另一主要原因。

由图3(b)还可以看出,热力学温度高于245 K后,CsFAMA混合阳离子钙钛矿的荧光寿命快速下降。在245~295 K范围内,电子空穴复合速率常数趋于稳定。因此,薄膜荧光寿命(正比于 $\frac{1}{k_1 + R_{eh}n}$)的减小应主要来自单分子复合速率常数 k_1 的增加。根据前文分析,热力学温度高于245 K后带尾态在禁带中的扩展程度 E_0 也存在明显的增加(图2(d))。我们认为载流子单分子复合速率 k_1 的增加与材料的热无序度直接相关,即带尾态扩展程度 E_0 加速了缺陷态辅助的载流子非辐射复合过程。

4 结 论

本文利用 PL 光谱技术、TRPL 光谱技术对 $\text{Cs}_{0.05}\text{FA}_{0.81}\text{MA}_{0.14}\text{PbI}_{2.55}\text{Br}_{0.45}$ 钙钛矿薄膜的发光过程进行了分析。首先通过 Saha-Langmuir 方程计算不同热力学温度条件下激发态中自由载流子的占比,证实温度高于 65 K 时 CsFAMA 混合阳离子钙钛矿的发光机制为电子空穴复合发光。本文进一步利用带间复合与带尾态组合模型对 CsFAMA 混合阳离子钙钛矿的发光光谱进行拟合,获得了等效载流子温度与带尾态扩展程度 E_0 。光谱分析结果表明,随着热力学温度升高(65~295 K),CsFAMA 混合阳离子钙钛矿的带尾态扩展程度 E_0 由 0.023 eV 升高至 0.045 eV。CsFAMA 混合阳离子钙钛矿的发光动力学分析表明,电子空穴

复合速率常数 R_{ch} 随温度升高而减小,同时晶格振动引发的热无序度增加也加速了载流子的非辐射复合。本文认为载流子迁移率降低、热无序诱导的载流子局域化是引起电子空穴复合速率常数 R_{ch} 减小的主要原因。同时,本文还发现 CsFAMA 混合阳离子钙钛矿在 245 K 附近发生低温相到高温相之间的转变。在高温相内薄膜的热无序度更加明显,扩大了带尾态的扩展程度,同时也加速了载流子的非辐射复合过程。本文的研究结果有助于更加全面理解混合阳离子混合卤素离子钙钛矿的发光过程。

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.20220268>.

参 考 文 献:

- [1] ZUO C T, BOLINK H J, HAN H W, *et al.* Advances in perovskite solar cells [J]. *Adv. Sci.*, 2016, 3(7): 1500324-1-16.
- [2] PROTESESCU L, YAKUNIN S, BODNARCHUK M I, *et al.* Nanocrystals of cesium lead halide perovskites (CsPbX_3 , $X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{and I}$): novel optoelectronic materials showing bright emission with wide color gamut [J]. *Nano Lett.*, 2015, 15(6): 3692-3696.
- [3] ZHANG Q, LI G Y, LIU X F, *et al.* A room temperature low-threshold ultraviolet plasmonic nanolaser [J]. *Nat. Commun.*, 2014, 5: 4953-1-9.
- [4] DE GIORGI M L, PERULLI A, YANTARA N, *et al.* Amplified spontaneous emission properties of solution processed CsPbBr_3 perovskite thin films [J]. *J. Phys. Chem. C*, 2017, 121(27): 14772-14778.
- [5] SANEHIRA E M, MARSHALL A R, CHRISTIANS J A, *et al.* Enhanced mobility CsPbI_3 quantum dot arrays for record-efficiency, high-voltage photovoltaic cells [J]. *Sci. Adv.*, 2017, 3(10): eaao4204-1-8.
- [6] ZHANG X Y, LIN H, HUANG H, *et al.* Enhancing the brightness of cesium lead halide perovskite nanocrystal based green light-emitting devices through the interface engineering with perfluorinated ionomer [J]. *Nano Lett.*, 2016, 16(2): 1415-1420.
- [7] YANTARA N, BHAUMIK S, YAN F, *et al.* Inorganic halide perovskites for efficient light-emitting diodes [J]. *J. Phys. Chem. Lett.*, 2015, 6(21): 4360-4364.
- [8] EATON S W, LAI M L, GIBSON N A, *et al.* Lasing in robust cesium lead halide perovskite nanowires [J]. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, 2016, 113(8): 1993-1998.
- [9] LI Z Z, LIU X L, XU J, *et al.* Moisture-induced crystallinity improvement for efficient $\text{CsPbI}_{3-x}\text{Br}_x$ perovskite solar cells with excess cesium bromide [J]. *J. Phys. Chem. Lett.*, 2019, 10(16): 4587-4595.
- [10] MCMEEKIN D P, SADOUGHI G, REHMAN W, *et al.* A mixed-cation lead mixed-halide perovskite absorber for tandem solar cells [J]. *Science*, 2016, 351(6269): 151-155.
- [11] REHMAN W, MCMEEKIN D P, PATEL J B, *et al.* Photovoltaic mixed-cation lead mixed-halide perovskites: links between crystallinity, photo-stability and electronic properties [J]. *Energy Environ. Sci.*, 2017, 10(1): 361-369.
- [12] HU Y H, HUTTER E M, RIEDER P, *et al.* Understanding the role of cesium and rubidium additives in perovskite solar cells: trap states, charge transport, and recombination [J]. *Adv. Energy Mater.*, 2018, 8(16): 1703057-1-11.
- [13] RUF F, AYGÜLER M F, GIESBRECHT N, *et al.* Temperature-dependent studies of exciton binding energy and phase-transition suppression in $(\text{Cs}, \text{FA}, \text{MA})\text{Pb}(\text{I}, \text{Br})_3$ perovskites [J]. *APL Mater.*, 2019, 73(3): 031113-1-9.

- [14] SALIBA M, MATSUIT, SEO J Y, *et al.* Cesium-containing triple cation perovskite solar cells: improved stability, reproducibility and high efficiency [J]. *Energy Environ. Sci.*, 2016, 9(6): 1989-1997.
- [15] CHEN L, TAN Y Y, CHEN Z X, *et al.* Toward long-term stability: single-crystal alloys of cesium-containing mixed cation and mixed halide perovskite [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2019, 141(4): 1665-1671.
- [16] AZULAY D, LEVINE I, GUPTA S, *et al.* On the influence of multiple cations on the in-gap states and phototransport properties of iodide-based halide perovskites [J]. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2018, 20(37): 24444-24452.
- [17] GHOSH D, SMITH A R, WALKER A B, *et al.* Mixed A-cation perovskites for solar cells: atomic-scale insights into structural distortion, hydrogen bonding, and electronic properties [J]. *Chem. Mater.*, 2018, 30(15): 5194-5204.
- [18] ELSHANAWANY M M, RICCIARDULLI A G, JERONIMO-RENDON J J, *et al.* Ultrafast carrier dynamics in wide band gap mixed-cation perovskites: influence of the Cs cation [J]. *J. Phys. Chem. C*, 2022, 126(20): 8787-8793.
- [19] MADJET M E A, AKIMOV A V, EL-MELLOUHI F, *et al.* Enhancing the carrier thermalization time in organometallic perovskites by halide mixing [J]. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2016, 18(7): 5219-5231.
- [20] SCHICK K, DAUB E, FINKBEINER S, *et al.* Verification of a generalized Planck law for luminescence radiation from silicon solar cells [J]. *Appl. Phys. A*, 1992, 54(2): 109-114.
- [21] WANG S X, DONG X Q, XIONG Y X, *et al.* CsFAMAPbIBr photoelectric memristor based on ion-migration induced memristive behavior [J]. *Adv. Electron. Mater.*, 2021, 7(5): 2100014.
- [22] ZHENG X P, HOU Y, BAO C X, *et al.* Managing grains and interfaces via ligand anchoring enables 22.3%-efficiency inverted perovskite solar cells [J]. *Nat. Energy*, 2020, 5(2): 131-140.
- [23] CHEN C, HU X M, LU W G, *et al.* Elucidating the phase transitions and temperature-dependent photoluminescence of MAPbBr₃ single crystal [J]. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 2018, 51(4): 045105-1-8.
- [24] GREENLAND C, SHNIER A, RAJENDRAN S K, *et al.* Correlating phase behavior with photophysical properties in mixed-cation mixed-halide perovskite thin films [J]. *Adv. Energy Mater.*, 2020, 10(4): 1901350-1-11.
- [25] PARK S, SEO Y S, AHN C W, *et al.* Temperature-dependent optical properties of hybrid organic-inorganic perovskite single crystals (CH₃NH₃PbI₃ and CH₃NH₃PbBr₃) [J]. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 2019, 52(33): 335302-1-10.
- [26] ZHENG H G, DAI J. Temperature-dependent photoluminescence properties of [HC(NH₂)₂]PbI₃ perovskite nanorods [J]. *Mater. Lett.*, 2017, 188: 232-234.
- [27] YE T, PETROVIĆ M, PENG S J, *et al.* Enhanced charge carrier transport and device performance through dual-cesium doping in mixed-cation perovskite solar cells with near unity free carrier ratios [J]. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2017, 9(3): 2358-2368.
- [28] D'INNOCENZO V, GRANCINI G, ALCOCER M J P, *et al.* Excitons *versus* free charges in organo-lead tri-halide perovskites [J]. *Nat. Commun.*, 2014, 5: 3586-1-6.
- [29] YE T, JIANG X, WAN D Y, *et al.* Ultrafast photogenerated hole extraction/transport behavior in a CH₃NH₃PbI₃/carbon nanocomposite and its application in a metal-electrode-free solar cell [J]. *ChemPhysChem*, 2016, 17(24): 4102-4109.
- [30] ONISHI Y, REN Z, SEGAWA K, *et al.* Ultrafast carrier relaxation through Auger recombination in the topological insulator Bi_{1.5}Sb_{0.5}Te_{1.7}Se_{1.3} [J]. *Phys. Rev. B*, 2015, 91(8): 085306-1-12.
- [31] LEDINSKY M, SCHÖNFELDOVÁ T, HOLOVSKÝ J, *et al.* Temperature dependence of the Urbach energy in lead iodide perovskites [J]. *J. Phys. Chem. Lett.*, 2019, 10(6): 1368-1373.
- [32] ESMAIELPOUR H, WHITESIDE V R, HIRST L C, *et al.* Effect of occupation of the excited states and phonon broadening on the determination of the hot carrier temperature from continuous wave photoluminescence in InGaAsP quantum well absorbers [J]. *Prog. Photovoltaics*, 2017, 25(9): 782-790.
- [33] LIAO B L, QIU B, ZHOU J W, *et al.* Significant reduction of lattice thermal conductivity by the electron-phonon interaction in silicon with high carrier concentrations: a first-principles study [J]. *Phys. Rev. Lett.*, 2015, 114(11): 115901-1-6.
- [34] MILOT R L, EPERON G E, SNAITH H J, *et al.* Temperature-dependent charge-carrier dynamics in CH₃NH₃PbI₃ perovskite thin films [J]. *Adv. Funct. Mater.*, 2015, 25(39): 6218-6227.
- [35] TRIMPL M J, WRIGHT A D, SCHUTT K, *et al.* Charge-carrier trapping and radiative recombination in metal halide perovskite semiconductors [J]. *Adv. Funct. Mater.*, 2020, 30(42): 2004312-1-12.
- [36] NIPPERT F, KARPOV S Y, CALLSEN G, *et al.* Temperature-dependent recombination coefficients in InGaN light-emitting

- diodes: hole localization, Auger processes, and the green gap [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2016, 109(16): 161103-1-5.
- [37] OLSON B V, KADLEC E A, KIM J K, *et al.* Intensity- and temperature-dependent carrier recombination in InAs/InAs_{1-x}Sb_x type-II superlattices [J]. *Phys. Rev. Appl.*, 2015, 3(4): 044010.
- [38] ALLEGRO I, LI Y, RICHARDS B S, *et al.* Bimolecular and Auger recombination in phase-stable perovskite thin films from cryogenic to room temperature and their effect on the amplified spontaneous emission threshold [J]. *J. Phys. Chem. Lett.*, 2021, 12(9): 2293-2298.
- [39] ZHU X Y, PODZOROV V. Charge carriers in hybrid organic-inorganic lead halide perovskites might be protected as large polarons [J]. *J. Phys. Chem. Lett.*, 2015, 6(23): 4758-4761.
- [40] ZHENG F, TAN L Z, LIU S, *et al.* Rashba spin-orbit coupling enhanced carrier lifetime in CH₃NH₃PbI₃ [J]. *Nano Lett.*, 2015, 15(12): 7794-7800.
- [41] WANG Y T, LONG R. Anomalous temperature-dependent charge recombination in CH₃NH₃PbI₃ perovskite: key roles of charge localization and thermal effect [J]. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2019, 11(35): 32069-32075.



张贵银(1965-),女,河北安平人,博士,教授,2005年于河北大学获得博士学位,主要从事光与物质的相互作用方面的研究。

E-mail: gyzhang65@aliyun.com



党伟(1981-),男,河北唐山人,博士,副教授,2014年于中国科学院物理研究所获得博士学位,主要从事半导体材料载流子复合动力学过程的研究。

E-mail: dangwei@hbu.edu.cn