



MAPbBr₃与MAPbBr₃/(OA)PbBr₂核壳材料的尺寸效应和发光特性

陈梦珍, 孙静, 王中阳

引用本文:

陈梦珍, 孙静, 王中阳. MAPbBr₃与MAPbBr₃/(OA)PbBr₂核壳材料的尺寸效应和发光特性[J]. 发光学报, 2021, 42(1): 61-72.

CHEN Meng-zhen, SUN Jing, WANG Zhong-yang. Size Effect and Luminescence Properties of MAPbBr₃ and MAPbBr₃/(OA)PbBr₂ Core-shell Materials[J]. Chinese Journal of Luminescence, 2021, 42(1): 61-72.

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.37188/CJL.20200286>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

不同壳层厚度的LaF3:Eu³⁺/LaF3核壳结构纳米颗粒制备及发光性质

Synthesis and Luminescence Properties of LaF₃:Eu³⁺/LaF₃ Core/Shell Nanoparticles with Different Shell Thickness

发光学报. 2014, 35(3): 276-281 <https://doi.org/10.3788/fgxb20143503.0276>

透明β-NaYF4:Yb,Tm/PMMA纳米复合材料的制备及其光学性能

Synthesis and Optical Properties of Transparent β-NaYF₄:Yb, Tm/PMMA Nanocomposites

发光学报. 2014, 35(3): 293-299 <https://doi.org/10.3788/fgxb20143503.0293>

核壳结构纳米颗粒Gd2O3:Tb³⁺/SiO_x的制备及发光性能研究

Preparation and Luminescent Properties of Core-shell Nanoparticles Gd₂O₃:Tb³⁺/SiO_x

发光学报. 2013, 34(5): 554-558 <https://doi.org/10.3788/fgxb20133405.0554>

YVO4:Eu³⁺@SiO₂核壳结构纳米复合材料的合成与表征

Synthesis and Characterization of Core-shell Structured YVO₄:Eu³⁺@SiO₂ Nanocomposites

发光学报. 2015(8): 882-887 <https://doi.org/10.3788/fgxb20153608.0882>

ZnSe:Cu/CdS核壳量子点的合成及光学性能研究

Synthesis and Photoluminescent Properties of ZnSe:Cu/CdS Core/Shell Quantum Dots

发光学报. 2013, 34(6): 686-691 <https://doi.org/10.3788/fgxb20133406.0686>

文章编号: 1000-7032(2021)01-0061-12

MAPbBr₃与 MAPbBr₃/(OA)₂PbBr₄核壳材料的尺寸效应和发光特性

陈梦珍¹, 孙 静^{2*}, 王中阳^{1,2*}

(1. 上海科技大学 物质科学与技术学院, 上海 201210; 2. 中国科学院 上海高等研究院, 上海 201210)

摘要: 利用配体辅助共沉淀法和超高速离心分别制得了3种不同尺寸的甲胺溴化铅 MAPbBr₃ 与核壳结构 MAPbBr₃/(OA)₂PbBr₄ (辛胺溴化铅) 纳米颗粒, 并对其形貌结构和发光性能进行了表征。紫外-可见吸收光谱和室温荧光(PL)光谱测试表明, 因量子局限效应, MAPbBr₃ 与核壳结构 MAPbBr₃/(OA)₂PbBr₄ 纳米颗粒都表现出明显的尺寸依赖带隙蓝移。低温 PL 光谱表明, 壳层对 MAPbBr₃ 纳米颗粒的相变有抑制作用, 声子能量随尺寸增大而增大, 但与 MAPbBr₃ 相比, 核壳结构的声子能量整体较小。时间分辨 PL 光谱研究表明, MAPbBr₃ 纳米颗粒 PL 衰减呈双指数衰减, 随着尺寸增大, 短寿命从 1.18 ns 增大到 1.55 ns, 长寿命从 4.49 ns 增大到 9.63 ns。而核壳结构中, 由于壳层对核表面缺陷强的钝化, PL 几乎呈单指数衰减, 且随尺寸增大, 寿命从 7.34 ns 增大到 17.36 ns, 明显高于 MAPbBr₃ 纳米颗粒长寿命。本文对提高 MAPbBr₃ 发光稳定性和实现高性能器件具有重要指导意义。

关键词: 钙钛矿; 尺寸效应; 核壳结构; 发光性能

中图分类号: O482.31

文献标识码: A

DOI: 10.37188/CJL.20200286

Size Effect and Luminescence Properties of MAPbBr₃ and MAPbBr₃/(OA)₂PbBr₄ Core-shell Materials

CHEN Meng-zhen¹, SUN Jing^{2*}, WANG Zhong-yang^{1,2*}

(1. School of Physical Science and Technology, Shanghai Tech University, Shanghai 201210, China;

2. Shanghai Advanced Research Institute, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201210, China)

* Corresponding Authors, E-mail: sunj@sari.ac.cn; wangzy@sari.ec.cn

Abstract: The methylamine lead bromide MAPbBr₃ and MAPbBr₃/(OA)₂PbBr₄ (octylamine lead bromide) of core-shell structure nanoparticles (NPs) were synthesized by ligand-assisted co-precipitation method, and three different sizes NPs were obtained by ultra-high-speed centrifugation, respectively. Then, their morphology and photoluminescence (PL) properties were characterized. The UV-Vis absorption and room temperature PL spectra show that MAPbBr₃ and core-shell MAPbBr₃/(OA)₂PbBr₄ NPs both exhibit a significant size-dependent band gap blue shift due to the quantum confinement effect. The low-temperature PL spectra indicate that the shell layer could suppress the phase transition of internal MAPbBr₃, and the phonon energy increases with the increasing size. However, compared with MAPbBr₃, the phonon energy of the core-shell MAPbBr₃ NPs is smaller. The time-resolved PL measurements reveal that the PL decay of MAPbBr₃ NPs is dual exponential, and the short lifetime and long lifetime increase from 1.18 ns to 1.55 ns and from 4.49 ns to 9.63 ns with the size increasing, respectively. However, the PL decay of core-shell MAPbBr₃/

收稿日期: 2020-09-29; 修订日期: 2020-10-29

基金项目: 国家自然科学基金(11674337)资助项目

Supported by National Natural Science Foundation of China(11674337)

(OA)₂PbBr₄ NPs is single exponential because the surfaces defects of core were strong passivated by the shell layer, and the long lifetime increases from 7.34 ns to 17.36 ns with the size increasing. The research of the PL properties of MAPbBr₃ NPs has important guiding significance to improve the stability and realize high-performance devices.

Key words: perovskites; size effect; core-shell structure; luminescent properties

1 引 言

铅卤钙钛矿纳米材料的高荧光量子产率 (PLQY)^[1]、窄荧光 (PL) 发射峰、宽光吸收范围和波长可调性^[2] 以及低成本的溶液制备法^[3] 使其在未来光伏领域具有非常大的应用潜力。近年来,关于铅卤钙钛矿纳米材料的研究和报道喷涌而出。然而,关于铅卤钙钛矿纳米材料的研究都集中在实验室中,商业化的器件仍然没有上市,而其毒性以及不稳定性是影响应用的主要因素。其中,铅卤钙钛矿材料的不稳定性主要与其离子特性有关,使其在极性溶液^[4]、高温^[5]、潮湿环境^[6]、光照^[7] 及有氧环境^[8] 下出现分解与 PL 猝灭现象,进而影响材料的制备、存储、使用和设备制造。因此,提高铅卤钙钛矿材料的稳定性是实现其更广泛应用的前提。

为此,人们探索了各种方法来提高钙钛矿材料的稳定性,包括利用表面配体交换^[9-10]、离子混合^[11-12] 等方法来实现高性能钙钛矿器件。例如,相比于稳定性较差的胺基配体^[13],Krieg 等^[14] 采用一种两性长链分子 3-(N,N-二甲基十八烷基)丙磺酸盐作为辅助配体,进一步优化钙钛矿纳米颗粒 (NPs) 的稳定性,所获得钙钛矿 NPs PLQY 达到 90%。Cho 等^[15] 在甲脒溴化铅 (FAPbBr₃) 钙钛矿中掺杂 Cs⁺,在提高了稳定性的同时实现了颗粒平均尺寸和缺陷密度的减小,增大了 FA_{1-x}-Cs_xPbBr₃ 薄膜 PLQY,并且利用 FA_{1-x}-Cs_xPbBr₃ 薄膜制成的光学器件性能有很大的提升。

而在传统的半导体 NPs 中,除了表面化学等方法,核壳结构在提高材料稳定性方面也表现出很大的优势。在一些应用中,核壳结构材料比单纯核材料单独使用表现出更加优越的性能,具有广泛适用性、可调节性及高稳定性^[16-18]。最近几年,有关核壳结构钙钛矿纳米材料也逐渐发展起来^[19-20]。例如,Hou 等^[21] 创新性地设计出一种利用高分子胶团包覆 CsPbBr₃ NPs 表面的核壳结

构,极大地提高了钙钛矿在极性溶液中的稳定性。Zhong 等^[22] 利用过饱和再结晶获得了一种 CsPbBr₃/SiO₂ 核壳结构,不仅 PLQY 达到 90%,而且相比于单纯的 CsPbBr₃ NPs,具有更高的稳定性。Saikat 等^[23] 提出一种壳层为具有二维结构的辛胺溴化铅 ((OA)₂PbBr₄)、核为甲脒溴化铅 (MAPbBr₃) 的核壳结构钙钛矿纳米材料,通过改变不同有机阳离子比例,实现了较宽范围荧光波长调控,PLQY 可达到 92% 且具有非常好的稳定性。然而,对不同尺寸和结构间 MAPbBr₃ NPs PL 谱和 PL 衰减动力学仍然缺少深入的研究。

本文采用配体辅助共沉淀法制备了 MAPbBr₃ NPs (以下称为 MAPbBr₃ 核 NPs) 及以 (OA)₂PbBr₄ 为壳层的 MAPbBr₃/(OA)₂PbBr₄ 核壳结构 NPs (以下称为核壳结构 NPs),并利用超高速长时间离心分别得到了同一体系的不同尺寸的 MAPbBr₃ 核与核壳结构 NPs。对不同尺寸 MAPbBr₃ 核与核壳结构 NPs 进行紫外-可见吸收光谱和 PL 光谱测试。主要分析了低温 PL 光谱和时间分辨 PL 光谱,对比了其发光性能差异,研究了表面缺陷态在不同尺寸 MAPbBr₃ NPs 中对 PL 的影响以及壳层结构对不同尺寸 NPs 表面钝化的作用。

2 实 验

2.1 样品制备

试剂:油胺 (Oleylamine, OAm, C18:80% ~90%)、油酸 (Oleic acid, Oa, AR (沪试))、甲苯 (Toluene, 99.5%)、溴化铅 (PbBr₂, 99.99%)、N,N-二甲基甲酰胺 (DMF, 99.5%) 购买于国药集团。甲基溴化胺 MABr (CH₃NH₃Br, 99.5%)、辛基溴化铵 OABr (C₈H₁₇NH₃Br, 99.5%) 购买于西安宝莱特光电科技公司。

本文采用配体辅助共沉淀法,以 OAm、Oa 为辅助配体,将 0.2 mmol PbBr₂、0.16 mmol MABr、0.5 mL Oa、0.05 mL OAm 溶液混合于 5 mL DMF 中形成前驱体溶液,之后将 0.25 mL 前驱体快速

注入到 5 mL 剧烈搅拌的温度为 60 °C 的甲苯溶液中得到了 MAPbBr₃ 胶体 NPs。因为长链有机阳离子钙钛矿 NPs 更趋向于形成二维片状钙钛矿的特性,根据文献[23],我们通过控制有机阳离子比例(MABr: OABr = 8:2),制备得到 MAPbBr₃/(OA)₂PbBr₄ 核壳结构 NPs,其中壳层结构为(OA)₂PbBr₄。分别对制备得到的不同结构 MAPbBr₃ 胶体溶液进行超高速长时间离心(45 000 r/min, 6 h, 微量超高速离心机, Thermo Scientific Sorvall MXT 150),溶液出现分层,分离出 3 种尺寸 NPs。根据样品分层,从上到下 MAPbBr₃ 核 NPs 依次命名为 Core-1、Core-2、Core-3, MAPbBr₃ 核壳结构 NPs 依次命名为 Core-shell-1、Core-shell-2、Core-shell-3。

2.2 样品表征

高分辨率透射电镜(HRTEM, JEM-ARM200F NEOARM)用于表征样品形貌和尺寸分布。X 射线衍射(XRD)图谱测试所用仪器为射线粉末衍射仪(Bruker AXS D8 ADVANCE)。X 射线光电

子能谱(XPS)测试用于表征样品元素种类(PHI 5000C ESCA System)。利用 Cary 5000 紫外-可见-近红外双光束分光光度计测试了溶液状态下样品的紫外-可见吸收光谱。PL 光谱测试采用本实验室自组装荧光测试系统,激发光源是美国相干公司(Coherent)的 Ti: Sapphire 激光器,重复频率 80 MHz 飞秒振荡器,其波长覆盖范围可从紫外波段直至中红外波段。激发光波长为 375 nm,测试所用激发光功率范围: ~10 W/cm² 至 ~600 W/cm²。低温 PL 光谱测试中,样品滴涂于镀有 SiO₂ 的硅片上放入低温腔中,利用液氮降温,温度范围为 13 ~ 290 K。时间相关的单光子计数(HydraHarp 400, PicoQuant)和单光子探测器(PMA185, PicoQuant)测试样品 PL 衰减过程。

3 结果与讨论

3.1 样品形貌与结构分析

利用 HRTEM 得到了样品的形貌和尺寸分布,如图 1 所示。根据图 1(a)中放大的 MAPbBr₃

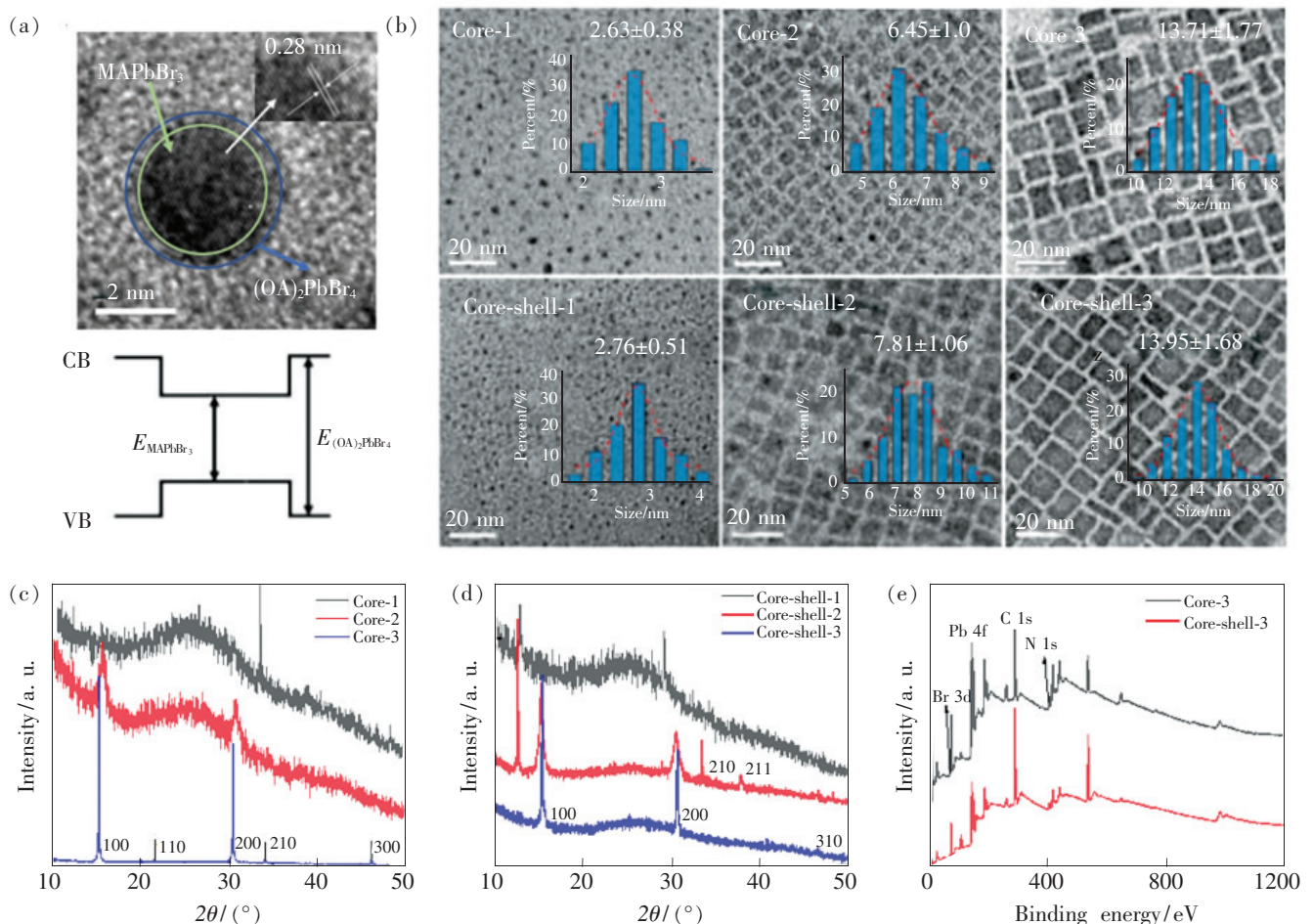


图 1 (a)具有 MAPbBr₃ 核壳结构的 NPs 及其带隙结构简图;(b) MAPbBr₃ 核与核壳结构 NPs 形貌与尺寸分布;(c) ~ (d)X 射线衍射图谱;(e)X 射线光电子能谱全谱。

Fig. 1 (a)HRTEM of MAPbBr₃ NPs with core-shell structure and band gap structure diagram. (b)Morphology and size distribution of MAPbBr₃ core and core-shell structure NPs. (c) - (d)XRD spectra. (e)XPS spectra.

核壳结构 NPs, 可以看到清晰的结构形貌, 其晶格条纹间距为 ~ 0.28 nm, 这与钙钛矿立方结构 (200) 晶面对应^[24]。由核壳结构带隙示意图可知, 由于壳层 $(\text{OA})_2\text{PbBr}_4$ 二维纳米层带隙非常宽, 因而在 MAPbBr_3 核壳结构中 PL 发射源于具有较窄带隙的 MAPbBr_3 核 NPs。图 1 (b) 是 MAPbBr_3 核与核壳结构 NPs 形貌与尺寸分布图。对于小尺寸 Core-1 和 Core-shell-1, 形状为球状结构, 之前也有文献报道过类似形貌结构^[23]; 而较大尺寸 Core-2、Core-3、Core-shell-2 和 Core-shell-3 与之前报道的立方体结构相符^[10]。这些 NPs 都具有非常窄的尺寸分布范围, 经尺寸统计, MAPbBr_3 核 NPs 尺寸分别为: ~ 2.63 nm、 ~ 6.45 nm 和 ~ 13.71 nm, 核壳结构尺寸分别为: ~ 2.76 nm、 ~ 7.81 nm 和 ~ 13.95 nm。

为了证实核壳结构中 $(\text{OA})_2\text{PbBr}_4$ 的存在, 分别测试了两种结构 MAPbBr_3 NPs 的 XRD 图谱, 结果如图 1 (c) ~ (d) 所示, 不同尺寸 NPs 其衍射峰位与文献报道中相吻合^[23-24]。在 MAPbBr_3 核壳结构 NPs 中, 观察到在 (100) 晶面左侧低衍射角度区域出现一个新衍射峰, 这与文献 [23] 中 $(\text{OA})_2\text{PbBr}_4$ 纳米片的 XRD 衍射峰位相符。随后对 MAPbBr_3 核与核壳结构 NPs 进行 XPS 表征, 图 1 (e) 给出了 Core-3 和 Core-shell-3 NPs X 射线光电子能谱, 主要包含 C、N、Pb 和 Br 元素, 各元素谱线位置与目前的报道一致^[25]。

3.2 紫外-可见吸收光谱分析

从图 2 紫外-可见吸收光谱测试看出, 随着纳米颗粒尺寸的减小, MAPbBr_3 核与核壳结构 NPs 吸收边有明显蓝移。作为直接带隙半导体材料, 光学带隙可以根据 Kubelka-Munk 公式计算:

$$F(R) = \frac{(1-R)^2}{2R}, \quad A = -\lg R, \quad (1)$$

其中, R 为透过率, A 为吸光度。对吸收谱作切线, 可以得到不同尺寸 MAPbBr_3 核与核壳结构 NPs 的带隙。在 MAPbBr_3 核 NPs 中, 随着尺寸的增大, 带隙分别为 2.383, 2.362, 2.34 eV; 而在 MAPbBr_3 核壳结构 NPs 中, 随着尺寸的增大, 带隙分别为 2.375, 2.369, 2.331 eV。根据文献中关于 MAPbBr_3 钙钛矿体材料带隙的研究 (~ 2.3 eV^[26]) 可知, 相比较于体材料带隙, 由于量子局限效应, 小尺寸的 MAPbBr_3 NPs 均表现出明显的带隙移动。

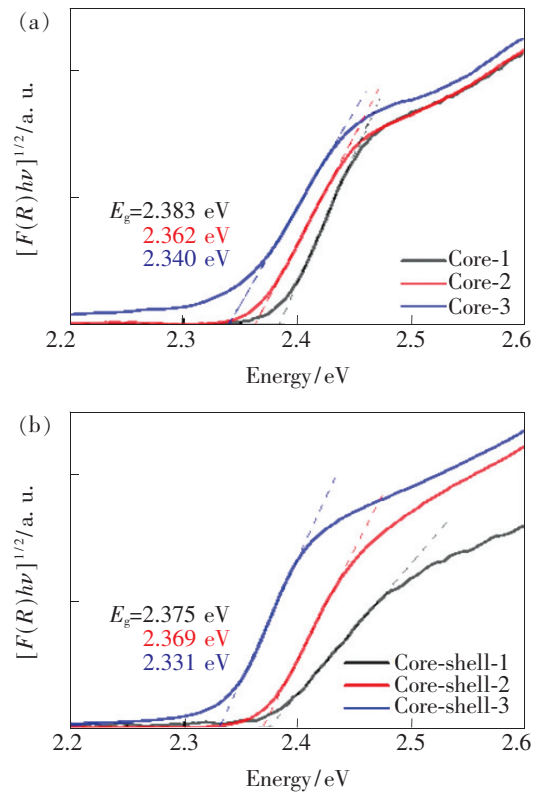


图 2 不同尺寸 MAPbBr_3 核 (a) 与核壳结构 (b) NPs 带隙测定

Fig. 2 Band gap determination of MAPbBr_3 core (a) and core-shell structure (b) NPs of different sizes

3.3 室温荧光光谱分析

图 3 (a)、(b) 是 MAPbBr_3 核与核壳结构 NPs 室温 PL 光谱图。可以看出, 随着尺寸从 ~ 13.71 nm 降低到 ~ 2.63 nm, 对于 MAPbBr_3 核 NPs, PL 峰从 2.345 eV 移动到 2.444 eV; 而 MAPbBr_3 核壳结构 NPs 中, 随着尺寸的减小, PL 峰从 2.33 eV 移动到 2.418 eV, 实验所得值基本上与之前的报道一致^[2,27]。这种尺寸相关吸收光谱和 PL 光谱蓝移现象广泛出现在传统的半导体 NPs 中, 一般归因于量子局限效应^[28], 尤其是当 NPs 尺寸远小于其体材料激子玻尔半径、处于强量子受限范围时, 表现出明显的尺寸相关带隙增大。

另外, 测试了 MAPbBr_3 核与核壳结构 NPs 相对 PLQY, 选择罗丹明 6G 荧光材料作为参比样品。根据相对 PLQY 计算公式:

$$Y_M = Y_{6G} \times \frac{I_M}{I_{6G}} \times \frac{A_{6G}}{A_M}, \quad (2)$$

其中 Y_M 是 MAPbBr_3 样品相对 PLQY, Y_{6G} 是参比样品罗丹明 6G 在无水乙醇溶剂中的相对 PLQY (0.94), I_M 、 I_{6G} 分别为样品和参比物在相同测试条件下 PL 谱积分强度, A_{6G} 、 A_M 分别是紫外-可见吸收光谱在激发波长 (375 nm) 处的吸光度 (< 0.05)。

计算可得,在 MAPbBr₃ 核 NPs 中,随尺寸增大,相对 PLQY 分别为 0.78, 0.51, 0.42; 在 MAPbBr₃ 核壳结构 NPs 中,相对 PLQY 分别为 0.81, 0.56, 0.46。对比可知,壳层对表面的钝化提高了 MAPbBr₃ NPs 相对 PLQY。

为了探究 PL 发光来源,我们测试了不同激发强度下的荧光光谱,分析了激发强度(I_{EX})与 PL 谱积分强度(I_{PL})之间的指数关系,从而确定不同尺寸和结构 MAPbBr₃ NPs 中荧光发射来源。根据公式^[29]:

$$I_{PL} \propto I_{EX}^K, \quad (3)$$

当 $K < 1$ 时,PL 来源于自由-束缚载流子复合过程和施主-受主复合过程;而当 $1 < K < 2$ 时,荧光来源于激子复合过程。根据图 3(c)、(d)拟合结果 $K \sim 1$,认为实验中不同尺寸和结构 MAPbBr₃ NPs 载流子类型为激子态,PL 发射源于激子复合过程,这也与其具有非常大的激子束缚能相符。室温下,核壳结构对激子的辐射复合类型没有明显的影响。

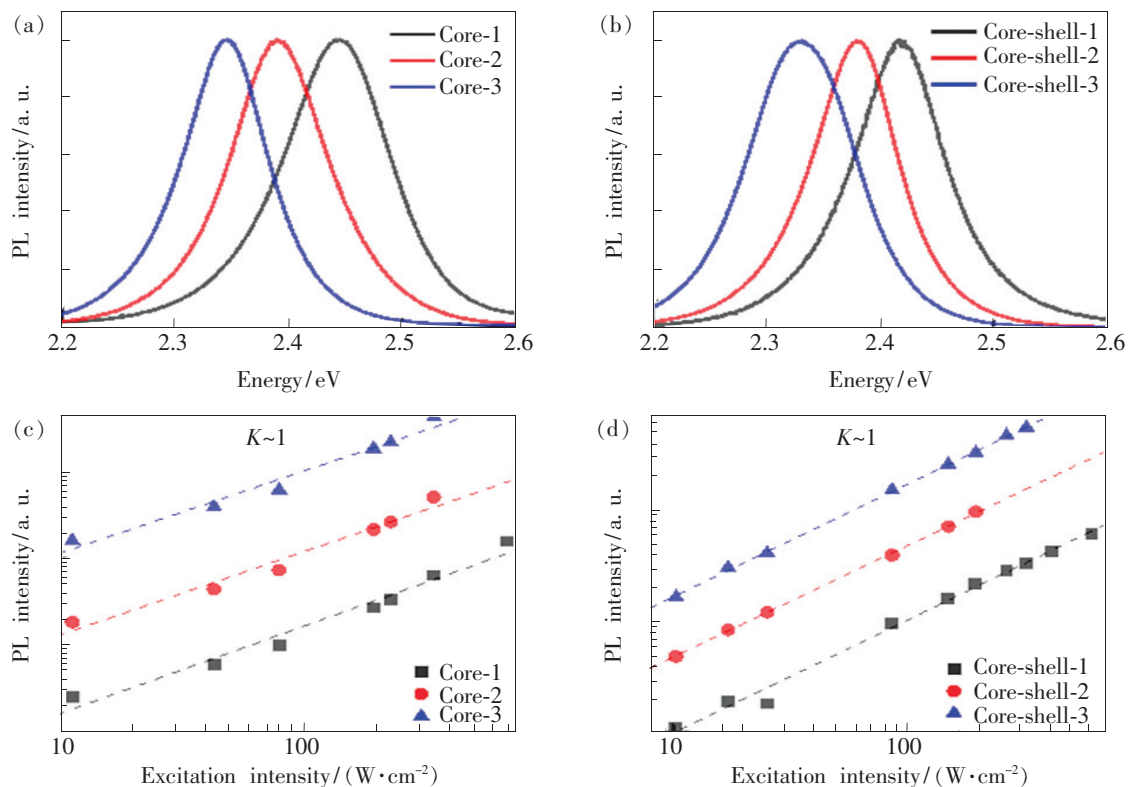


图 3 室温下不同尺寸 MAPbBr₃ 核(a)与核壳结构 NPs(b)PL 光谱;不同尺寸 MAPbBr₃ 核(c)与核壳结构 NPs(d)PL 谱积分强度与激光激发强度关系,激发波长 375 nm, 80 MHz 脉冲光,峰值激发光功率测试范围: ~ 10 W/cm² 至 ~ 600 W/cm²。横纵坐标已取对数。

Fig. 3 (a) – (b) PL spectra of MAPbBr₃ core and core-shell structure NPs of different sizes at room temperature. (c) – (d) PL integration intensities *versus* excitation intensities of MAPbBr₃ core and core-shell structure NPs of different sizes, where the excitation wavelength is 375 nm, 80 MHz, and pulsed light peak excitation intensity range: from ~ 10 W/cm² to ~ 600 W/cm². (c) and (d) are plotted on logarithmic scales.

3.4 低温荧光光谱分析

图 4 为强度归一化后温度相关 PL 光谱,温度范围为 13 ~ 290 K,激发光波长为 375 nm。根据低温 PL 光谱可以明显看到,MAPbBr₃ 核与核壳结构 NPs PL 光谱随着温度从 13 K 上升到 290 K 整体呈蓝移趋势。对于传统半导体材料,随着温度上升,增强的电子-声子相互作用和晶格膨胀导致材料带隙减小,因此会出现明显 PL 红移现象。但是,MAPbBr₃ 材料却表现出完全相反的随温度上升荧光蓝移现象。关于这种反常的随温度上升

PL 蓝移报道也出现在其他一些含铅半导体中^[30-31]。然而,关于铅卤钙钛矿材料中随温度上升 PL 蓝移现象的解释还有很多争论,有学者认为这种反常的蓝移源于晶格的热膨胀^[32-33]。

由图 4(a) ~ (b)和图 4(d) ~ (e)可以看出,较小尺寸样品 Core-1、Core-2 和 Core-shell-1、Core-shell-2 低温下表现出单峰 PL 发射,而对于大尺寸的 Core-3 和 Core-shell-3(图 4(c) ~ (f)),在低温下观察到多个 PL 发射峰。Core-3 在 13 K 时有两个 PL 发射峰,随着温度的上升,低能量边 PL 峰

蓝移且强度减弱,当温度高于 180 K 后消失。而 Core-shell-3,在 13 K 时,不仅低能量边出现一个 PL 肩峰,在高能量边也出现一个 PL 峰,当温度高于 100 K 后,高能量边 PL 峰消失。随着温度的升高,低能量边肩峰蓝移且强度减弱,但是直至温度升至室温仍然存在。这种低温下多峰 PL 发射一

般解释为相变所引起的应变效应,其导致低温下不完全相变而出现相共存^[34]或在低温正交晶系中激子缺陷态发射^[35-36]。而 MAPbBr₃ 核壳结构 NPs 在低温更加复杂的 PL 发射来源有很多,例如壳层的不完全包覆、核壳界面新的缺陷态等,仍然需要进一步的研究。

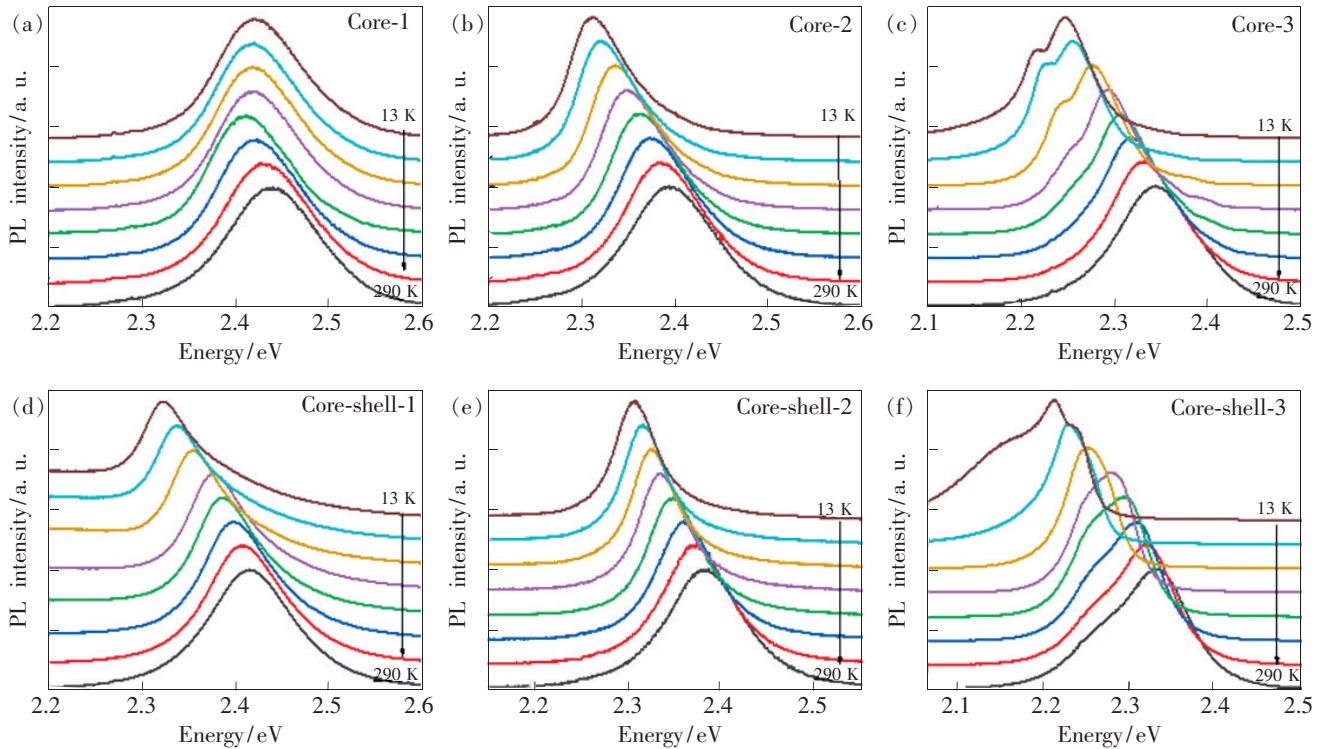


图 4 不同尺寸 MAPbBr₃ 核((a)~(c))与核壳结构((d)~(f)) NPs 低温 PL 光谱。温度间隔 40 K。

Fig. 4 Temperature-dependent PL spectra of MAPbBr₃ core((a)~(c)) and core-shell structure((d)~(f)) NPs of different sizes. The temperature interval is 40 K.

图 5(a)所示为不同尺寸 MAPbBr₃ 核与核壳结构 NPs 温度相关 PL 峰位变化(经高斯拟合)。对于 MAPbX₃ (X = Cl, Br, I) 晶体,一般当温度低于 144.5 K 时为正交结构,当温度在 144.5 ~ 236.9 K 时为四方结构,而当温度高于 236.9 K 时为立方结构^[37]。而随着温度的降低,尤其是在 ~ 140 K 时,由于有机阳离子的自由取向降低^[38],晶体从四方晶系转变至正交晶系时会伴随非常大的能量移动。在小尺寸 Core-1 中,PL 峰位分别在 150 K 与 240 K 左右时出现明显的突变,符合有机铅卤钙钛矿材料所报道的温度相关相变过程。PL 峰能量随着温度的降低红移。而当温度降至 150 K 左右时,PL 峰能量出现明显的蓝移,之后又随温度降低表现出很弱的红移。这种在相变温度附近反常的能量突变也出现在其他报道中。例如, Kong 等^[39]认为在 MAPbI₃ 薄膜中这种在相变温度不连续的能量突变不仅与相变过程中多相共

存^[40]有关,还与低温下正交晶系中施主-受主对复合过程有关。相较于球状的 Core-1, Core-2 中不明显的相变表明其立方结构具有更好的晶体结构稳定性^[41]。Core-3 中随温度降低而表现出的能量突变不仅存在相变过程,还包含低温下的束缚激子及缺陷发射。相比较于 MAPbBr₃ 核 NPs, MAPbBr₃ 核壳结构 NPs 随着温度的变化没有明显的相变过程,源于强的壳层表面钝化减少了表面缺陷态,提高了核的结晶度,并且限制了低温下表面离子的重组^[42]。

由图 5(b)~(d)可以看到,不同尺寸和结构 MAPbBr₃ NPs PL 光谱半高峰宽(Full width at half-maximum of the PL spectra, FWHM)随着温度的上升而增大。这种随着温度的升高而增大的半高宽源于不断增大的激子-声子耦合强度。为了进一步对比分析不同尺寸和结构 MAPbBr₃ NPs PL 发射差异,我们分析了其低温下温度相关 FWHM 变

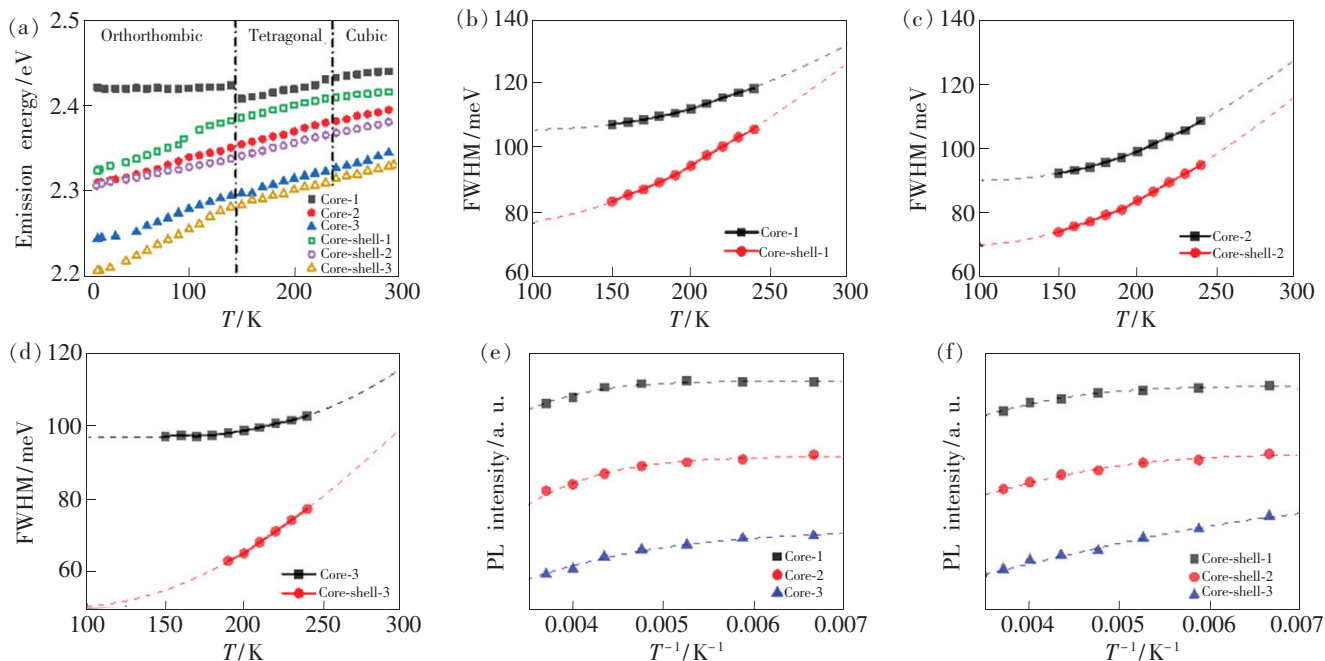


图 5 不同尺寸 MAPbBr₃ 核与核壳结构 NPs 温度相关 PL 峰变化(a)、半高宽 FWHM 变化((b) ~ (d))及 PL 积分强度变化((e) ~ (f))。图中虚线为拟合曲线。

Fig. 5 Temperature-dependent PL peak energy (a), FWHM ((b) – (d)) and integrated PL intensity ((e) – (f)) of MAPbBr₃ core and core-shell structure NPs of different sizes. The dashed lines are fittings.

化以研究激子-声子耦合作用对 PL 发射的影响。如图 5(b) ~ (d)所示,为了避免不同相结构间晶格振动差异以及低温下缺陷发射所引起的 PL 峰不均匀半高宽,选取的温度区间为 150 ~ 240 K。由于 Core-shell-3 低温下强的束缚激子缺陷态发射产生双峰,因此,我们对其进行了必要的双 PL 峰拟合,以减小缺陷发射对半高宽展宽的影响。根据半高宽展宽(Γ)与温度(T)之间的关系^[43]:

$$\Gamma(T) = \Gamma_0 + \Gamma_{ac} + \Gamma_{LO} = \Gamma_0 + \gamma_{ac}T + \gamma_{LO}N_{LO}(T), \quad (4)$$

Γ_0 是与温度无关的非均匀展宽项,其大小主要与材料的组分、形状或者大小相关; Γ_{ac} 是源于声学声子散射、与温度相关的均匀展宽项; Γ_{LO} 是关于光学声子散射的与温度相关的均匀展宽项; γ_{ac} 与 γ_{LO} 为不同类型声子与激子耦合强度系数;而 $N_{LO}(T)$ 是描述光学声子占据数量的 Bose-Einstein 公式,表达式为:

$$N_{LO}(T) = 1/[\exp(E_{LO}/k_B T) - 1], \quad (5)$$

其中, E_{LO} 为声子能量。在拟合温度范围内声学声子的贡献可以忽略^[44-45],此处主要分析了光学声子散射 $\Gamma(T) = \Gamma_0 + \Gamma_{LO}$,图 5(b) ~ (d)中虚线为不同尺寸和结构 MAPbBr₃ NPs 中 FWHM 拟合结果。根据拟合结果可知,在 MAPbBr₃ 核 NPs 中,随着尺寸从 ~2.63 nm 增大到 ~13.71 nm, E_{LO} 值

分别为 68, 71, 119 meV, γ_{LO} 值分别为 354, 554, 1 867 meV。有关 MAPbBr₃ 材料声子能量的研究有很多,不同的测试分析方法、不同测试温度范围及样品大小使得所报道的数值范围存在很大的差异($E_{LO} = 16.2$ meV^[37], 24.1 meV^[46], 52.7 ~ 24.9 meV^[44])。而根据其他半导体 NPs 中有关激子-声子耦合强度的研究可知,随着尺寸增大而增大的 γ_{LO} 源于量子受限效应的减弱^[47]。在 MAPbBr₃ 核壳结构 NPs 中,随着尺寸的增大, E_{LO} 值分别为 46, 56, 58 meV, γ_{LO} 值分别为 249, 370, 380 meV。对比可知,不同尺寸 MAPbBr₃ 核壳结构 NPs 的 FWHM, γ_{LO} 和 E_{LO} 均小于其相近尺寸 MAPbBr₃ 核 NPs,其差异可能源于壳层对核的有效束缚作用或者壳层对核尺寸的影响。这种差异同样在 CdSe/CdS 核壳结构纳米颗粒状中观察到^[48]。

此外,根据 PL 谱积分强度随温度的变化,计算了不同尺寸和结构 MAPbBr₃ NPs 激子束缚能(E_b)。为了避免低温下缺陷和相变等因素对 PL 谱积分强度的影响,选取拟合温度区间为 150 ~ 290 K。由阿伦尼乌斯方程,PL 谱积分强度(I_{PL})与温度(T)之间的关系为^[49]:

$$I_{PL}(T) = I_0 / \left[1 + A \exp\left(\frac{-E_b}{k_B T}\right) \right], \quad (6)$$

其中, I_0 为 0 K 时 PL 积分强度, A 为系数因子, k_B

为玻尔兹曼常数,拟合结果见图 5(e) ~ (f)。根据拟合可知,MAPbBr₃ 核 NPs 中,随着尺寸的增大, E_b 值分别为 151, 128, 70 meV;在 MAPbBr₃ 核壳结构 NPs 中,随着尺寸的增大, E_b 值分别为 126, 102, 54 meV,所得 E_b 值与文献报道相近^[50]。

3.5 荧光衰减动力学分析

目前关于 MAPbBr₃ NPs PL 衰减动力学的研究有很多。例如,Zheng 等^[51]通过量子动力学理

论计算证明了分子的重定向对钙钛矿发射能量和寿命都有很大的影响。Hamzeh 等^[52]通过 3 种 MAPbBr₃ 钙钛矿纳米形貌(纳米颗粒,纳米线,纳米片)在不同泵浦效应下的瞬态动力学,分析了不同激发强度下不同形貌 MAPbBr₃ 纳米材料载流子行为。而本文通过壳层结构钝化表面缺陷,对比分析了不同尺寸 MAPbBr₃ 核与核壳结构 NPs PL 衰减动力学过程。

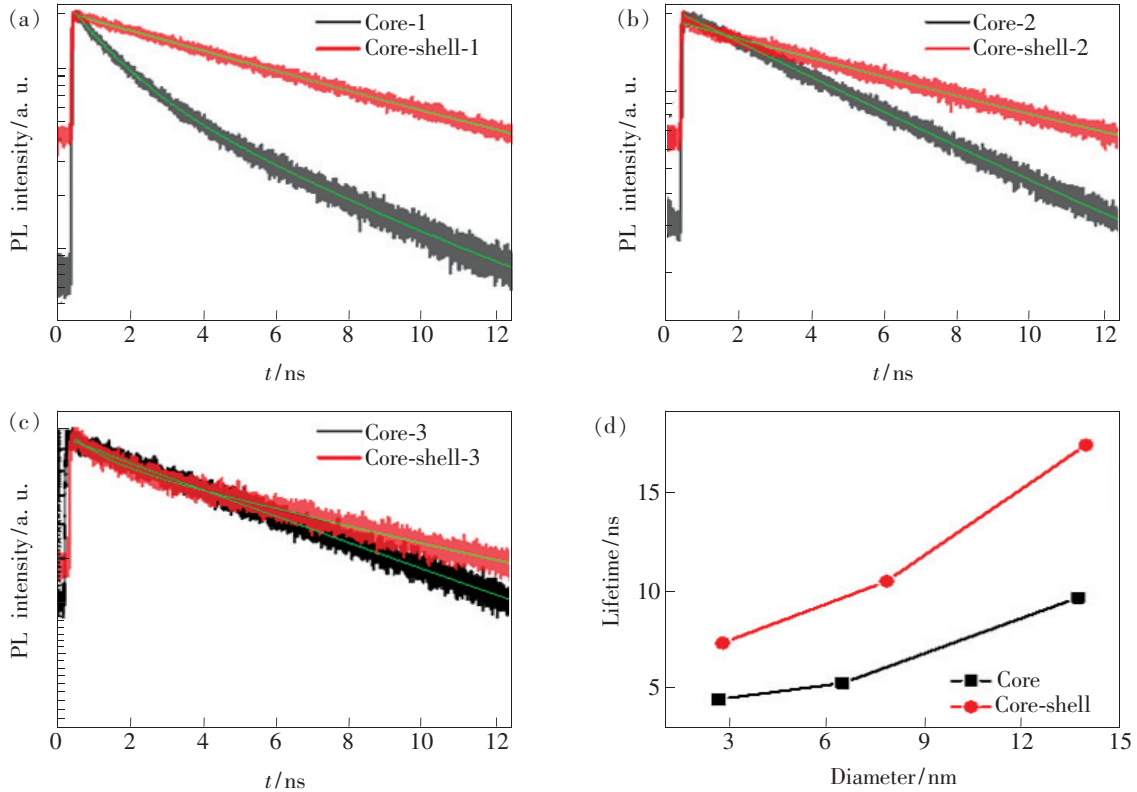


图 6 (a) ~ (c)不同尺寸 MAPbBr₃ 核与核壳结构 NPs 时间分辨 PL 光谱,激发波长为 375 nm,80 MHz 脉冲光峰值激发强度 $\sim 200 \text{ W/cm}^2$; (d)长寿命 τ_2 和 τ'_2 随尺寸变化关系。

Fig. 6 (a) - (c)Time-resolved PL spectra of MAPbBr₃ core and core-shell structure NPs of different sizes. The excitation wavelength is 375 nm, and the pulse peak excitation intensity is $\sim 200 \text{ W/cm}^2$. (d)Relationship between long lifetime τ_2 , τ'_2 and size.

表 1 双指数拟合后得到的衰减常数与比重

Tab. 1 Decay constants and amplitudes obtained from the fitting based on Eq. 5

Core	$\tau_1/\text{ns}(a_1)$	$\tau_2/\text{ns}(a_2)$	Core-shell	$\tau'_1/\text{ns}(a'_1)$	$\tau'_2/\text{ns}(a'_2)$
Core-1	1.18(55%)	4.49(45%)	Core-shell-1	—	7.34
Core-2	1.43(25%)	5.31(75%)	Core-shell-2	—	10.47
Core-3	1.55(5%)	9.63(95%)	Core-shell-3	0.97(19%)	17.36(81%)

如图 6(a) ~ (c)所示,测试了不同尺寸 MAPbBr₃ 核与核壳结构 NPs 时间相关 PL 光谱,其中激发光波长为 375 nm,80 MHz,脉冲光峰值激发功率约为 200 W/cm^2 。可以看到相近尺寸 NPs 中,相比较于 MAPbBr₃ 核 NPs 快速的双指数衰减曲线,经过表面钝化的 MAPbBr₃ 核壳结构

NPs 的 PL 衰减速度变慢,近乎单指数衰减曲线。对 MAPbBr₃ NPs 时间相关衰减曲线进行双指数衰减公式拟合:

$$I(t) = A_1 \exp\left(-\frac{t}{\tau_1}\right) + A_2 \exp\left(-\frac{t}{\tau_2}\right), \quad (7)$$

其中, I 为发光强度, τ 为寿命, A 为权重。图 6 中

绿色实线为基于公式(7)的拟合曲线,可以得到其寿命分布,其中短寿命 τ_1 主要源于与表面缺陷相关的非辐射复合过程,长寿命 τ_2 主要源于激子辐射复合过程,结果见表 1。其中, $a_i = A_i / (A_1 + A_2)$ ($i = 1, 2$)。MAPbBr₃ 核 NPs 中,随着尺寸从 ~2.63 nm 增大到 ~13.71 nm,短寿命 τ_1 从 1.18 ns 增大到 1.55 ns,而长寿命 τ_2 随着尺寸的增大从 4.49 ns 增大到 9.63 ns(图 6(d))。在 MAPbBr₃ 核壳结构中,Core-shell-1、Core-shell-2 都表现出单指数衰减过程,根据单指数衰减拟合结果可知,存在较长寿命 τ'_2 ,随着 NPs 尺寸的增大,长寿命 τ'_2 从 7.34 ns 增大到 10.47 ns,远大于 Core-1 和 Core-2 中的长寿命 τ_2 (图 6(d))。在 Core-shell-3 中,PL 衰减曲线为双指数衰减,短寿命 $\tau'_1 = 0.97$ ns,而 $\tau'_2 = 17.36$ ns。

对于 MAPbBr₃ 核 NPs,随尺寸变化的短寿命 τ_1 源于纳米颗粒表面效应。随着尺寸的减小,比表面积增大,表面缺陷态密度增大,使得激子被表面缺陷捕获的概率增大,从而表现出随尺寸减小,非辐射复合比重 A_1 增大和 τ_1 减小。在 MAPbBr₃ 核壳结构 NPs 中,Core-shell-1、Core-shell-2 所表现出的单指数 PL 衰减过程表明壳层对核表面缺陷态具有非常好的钝化效果。在大尺寸的 Core-3 与 Core-shell-3 中,相比于 τ_1 ,较小的 τ'_1 可能源于壳层表面钝化后激子-声子耦合所引起的非辐射复合过程^[53],或者壳层所引入的更快的核壳界面非辐射复合通道^[54]。这一点与图 4 中变温 PL 光谱中观察到的多峰发射相一致,都表明在 Core-shell-3 中存在较为复杂的激子衰减通道。另一方面,Core-shell-3 中非辐射复合所占比重 a'_1 远小于 Core-3 中非辐射复合所占比重 A_1 ,进一步表明壳层材料对核表面缺陷强的钝化效果。此外,与内

部激子辐射复合相关的长寿命 τ_2 和 τ'_2 都表现出随尺寸增大而增大,可能由激子振子强度^[55]、表面散射效应^[56]、激子束缚能等因素引起。另外,相较于 τ_2 ,核壳结构中更大的 τ'_2 解释为壳层对核表面缺陷的钝化作用,其减小了激子缺陷捕获概率,增大了激子扩散长度。

4 结 论

本文研究了 MAPbBr₃ 核与 MAPbBr₃/(OA)₂PbBr₄ 核壳结构 NPs 的尺寸效应和发光特性,分别对其形貌和结构进行了表征,对光学性能进行了测试分析。实验结果表明,在紫外-可见吸收光谱中,随着尺寸增大,MAPbBr₃ 核 NPs 带隙分布为 2.383, 2.362, 2.34 eV, MAPbBr₃ 核壳结构 NPs 带隙分布为 2.375, 2.369, 2.331 eV。室温下不同尺寸和结构的 MAPbBr₃ NPs PL 发射源于激子复合。在低温环境下核壳结构能够提高 MAPbBr₃ 结构稳定性,抑制相变过程。在 MAPbBr₃ 核 NPs 中,随尺寸增大, E_{L0} 值分别为 68, 71, 119 meV, γ_{L0} 值分别为 354, 554, 1 867 meV;经核壳钝化后 MAPbBr₃ 核壳结构 NPs 声子能量和激子-声子耦合强度明显减小,随着尺寸增大, E_{L0} 值分别为 46, 56, 58 meV, γ_{L0} 值分别为 249, 370, 380 meV。在不同尺寸 MAPbBr₃ 核与核壳结构 NPs PL 衰减过程中,MAPbBr₃ 核 NPs 呈快速的双指数衰减,随着尺寸增大,短寿命从 1.18 ns 增大到 1.55 ns,长寿命从 4.49 ns 增大到 9.63 ns。而核壳结构中,由于壳层对核表面缺陷强的钝化,PL 几乎呈单指数衰减,且随着尺寸增大,寿命从 7.34 ns 增大到 17.36 ns,表明了核壳结构中表面缺陷的明显减少及壳层材料对核表面缺陷强的钝化作用。

参 考 文 献:

- [1] GONZALEZ-CARRERO S, FRANCÉS-SORIANO L, GONZÁLEZ-BÉJAR M, *et al.*. The luminescence of CH₃NH₃PbBr₃ perovskite nanoparticles crests the summit and their photostability under wet conditions is enhanced [J]. *Small*, 2016, 12 (38):5245-5250.
- [2] PROTESESCU L, YAKUNIN S, BODNARCHUK M I, *et al.*. Nanocrystals of cesium lead halide perovskites (CsPbX₃, X = Cl, Br, and I): novel optoelectronic materials showing bright emission with wide color gamut [J]. *Nano Lett.*, 2015, 15 (6):3692-3696.
- [3] AKKERMAN Q A, MOTTI S G, KANDADA A R S, *et al.*. Solution synthesis approach to colloidal cesium lead halide perovskite nanoplatelets with monolayer-level thickness control [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2016, 138(3):1010-1016.
- [4] LOU S Q, XUAN T T, WANG J. (Invited) Stability: a desiderated problem for the lead halide perovskites [J]. *Opt.*

- Mater. X*, 2019,1:100023-1-17.
- [5] NIU G D,LI W Z,LI J W,*et al.*. Enhancement of thermal stability for perovskite solar cells through cesium doping [J]. *RSC Adv.*, 2017,7(28):17473-17479.
- [6] LIU M,ZHAO J T,LUO Z L,*et al.*. Unveiling solvent-related effect on phase transformations in CsBr-PbBr₂ system: coordination and ratio of precursors [J]. *Chem. Mater.*, 2018,30(17):5846-5852.
- [7] KO Y H,PRABHAKARAN P,JALALAH M,*et al.*. Correlating nano black spots and optical stability in mixed halide perovskite quantum dots [J]. *J. Mater. Chem. C*, 2018,6(29):7803-7813.
- [8] KULBAK M,GUPTA S,KEDEM N,*et al.*. Cesium enhances long-term stability of lead bromide perovskite-based solar cells [J]. *J. Phys. Chem. Lett.*, 2016,7(1):167-172.
- [9] BU T L,LI J,HUANG W C,*et al.*. Surface modification *via* self-assembling large cations for improved performance and modulated hysteresis of perovskite solar cells [J]. *J. Mater. Chem. A*, 2019,7(12):6793-6800.
- [10] SASAKI H,KAMATA N,HONDA Z,*et al.*. Improved thermal stability of CsPbBr₃ quantum dots by ligand exchange and their application to light-emitting diodes [J]. *Appl. Phys. Express*, 2019,12(3):035004-1-4.
- [11] HILLS-KIMBALL K,NAGAOKA Y,CAO C,*et al.*. Synthesis of formamidinium lead halide perovskite nanocrystals through solid-liquid-solid cation exchange [J]. *J. Mater. Chem. C*, 2017,5(23):5680-5684.
- [12] YU D J,YIN C Y,CAO F,*et al.*. Enhancing optoelectronic properties of low-dimensional halide perovskite *via* ultrasonic-assisted template refinement [J]. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2017,9(45):39602-39609.
- [13] PAN A Z,HE B,FAN X Y,*et al.*. Insight into the ligand-mediated synthesis of colloidal CsPbBr₃ perovskite nanocrystals: the role of organic acid,base,and cesium precursors [J]. *ACS Nano*, 2016,10(8):7943-7954.
- [14] KRIEG F,OCHSENBEIN S T,YAKUNIN S,*et al.*. Colloidal CsPbX₃ (X = Cl,Br,I) nanocrystals 2.0: zwitterionic capping ligands for improved durability and stability [J]. *ACS Energy Lett.*, 2018,3(3):641-646.
- [15] CHO H,KIM J S,WOLF C,*et al.*. High-efficiency polycrystalline perovskite light-emitting diodes based on mixed cations [J]. *ACS Nano*, 2018,12(3):2883-2892.
- [16] CHAUDHURI R G,PARIA S. Core/shell nanoparticles: classes, properties, synthesis mechanisms, characterization, and applications [J]. *Chem. Rev.*, 2012,112(4):2373-2433.
- [17] YORDANOV G G,YOSHIMURA H,DUSHKIN C D. Phosphine-free synthesis of metal chalcogenide quantum dots by means of *in situ*-generated hydrogen chalcogenides [J]. *Colloid Poly. Sci.*, 2008,286(6-7):813-817.
- [18] LIU Y F,YU J S. Selective synthesis of CdTe and high luminescence CdTe/CdS quantum dots: the effect of ligands [J]. *J. Colloid Interface Sci.*, 2009,333(2):690-698.
- [19] SEO G,SEO J,RYU S,*et al.*. Enhancing the performance of sensitized solar cells with PbS/CH₃NH₃PbI₃ core/shell quantum dots [J]. *J. Phys. Chem. Lett.*, 2014,5(11):2015-2020.
- [20] OWEN J,BRUS L. Chemical synthesis and luminescence applications of colloidal semiconductor quantum dots [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2017,139(32):10939-10943.
- [21] HOU S C,GUO Y Z,TANG Y G,*et al.*. Synthesis and stabilization of colloidal perovskite nanocrystals by multidentate polymer micelles [J]. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2017,9(22):18417-18422.
- [22] 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.
- [23] BHAUMIK S,VELDHUIS S A,NG Y F,*et al.*. Highly stable,luminescent core-shell type methylammonium-octylammonium lead bromide layered perovskite nanoparticles [J]. *Chem. Commun.*, 2016,52(44):7118-7121.
- [24] SHI D,ADINOLFI V,COMIN R,*et al.*. Low trap-state density and long carrier diffusion in organolead trihalide perovskite single crystals [J]. *Science*, 2015,347(6221):519-522.
- [25] TANG Y,YAN N,WANG Z W,*et al.*. Precursor solution volume-dependent ligand-assisted synthesis of CH₃NH₃PbBr₃ perovskite nanocrystals [J]. *J. Alloys Compd.*, 2019,773:227-233.
- [26] DO T T H,DEL ÁGUILA A G,CUI C,*et al.*. Optical study on intrinsic exciton states in high-quality CH₃NH₃PbBr₃ single crystals [J]. *Phys. Rev. B*, 2017,96(7):075308-1-9.
- [27] SOUFIANI A M,HUANG F Z,REECE P,*et al.*. Polaronic exciton binding energy in iodide and bromide organic-inorganic lead halide perovskites [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2015,107(23):231902-1-5.

- [28] BRUS L. Electronic wave functions in semiconductor clusters: experiment and theory [J]. *J. Phys. Chem.*, 1986, 90(12):2555-2560.
- [29] SCHMIDT T, LISCHKA K, ZULEHNER W. Excitation-power dependence of the near-band-edge photoluminescence of semiconductors [J]. *Phys. Rev. B*, 1992, 45(16):8989-8994.
- [30] GIBBS Z M, KIM H, WANG H, *et al.*. Temperature dependent band gap in PbX (X = S, Se, Te) [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2013, 103(26):262109-1-5.
- [31] DEY P, PAUL J, BYLSMA J, *et al.*. Origin of the temperature dependence of the band gap of PbS and PbSe quantum dots [J]. *Solid State Commun.*, 2013, 165:49-54.
- [32] LEE S M, MOON C J, LIM H, *et al.*. Temperature-dependent photoluminescence of cesium lead halide perovskite quantum dots: splitting of the photoluminescence peaks of CsPbBr₃ and CsPb(Br/I)₃ quantum dots at low temperature [J]. *J. Phys. Chem. C*, 2017, 121(46):26054-26062.
- [33] MELONI S, PALERMO G, ASHARI-ASTANI N, *et al.*. Valence and conduction band tuning in halide perovskites for solar cell applications [J]. *J. Mater. Chem. A*, 2016, 4(41):15997-16002.
- [34] WEHRENFENNIG C, LIU M Z, SNAITH H J, *et al.*. Charge carrier recombination channels in the low-temperature phase of organic-inorganic lead halide perovskite thin films [J]. *APL Mater.*, 2014, 2(8):081513-1-10.
- [35] KARAKUS M, JENSEN S A, D'ANGELO F, *et al.*. Phonon-electron scattering limits free charge mobility in methylammonium lead iodide perovskites [J]. *J. Phys. Chem. Lett.*, 2015, 6(24):4991-4996.
- [36] WU X X, TRINH M T, NIESNER D, *et al.*. Trap states in lead iodide perovskites [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2015, 137(5):2089-2096.
- [37] WOLF C, KIM J S, LEE T W. Structural and thermal disorder of solution-processed CH₃NH₃PbBr₃ hybrid perovskite thin films [J]. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2017, 9(12):10344-10348.
- [38] ONODA-YAMAMURO N, MATSUO T, SUGA H. Calorimetric and IR spectroscopic studies of phase transitions in methylammonium trihalogenoplumbates (II) [J]. *J. Phys. Chem. Solids*, 1990, 51(12):1383-1395.
- [39] KONG W G, YE Z Y, QI Z, *et al.*. Characterization of an abnormal photoluminescence behavior upon crystal-phase transition of perovskite CH₃NH₃PbI₃ [J]. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2015, 17(25):16405-16411.
- [40] LI D H, WANG G M, CHENG H C, *et al.*. Size-dependent phase transition in methylammonium lead iodide perovskite microplate crystals [J]. *Nat. Commun.*, 2016, 7:11330-1-8.
- [41] 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.
- [42] FU Y P, WU T, WANG J, *et al.*. Stabilization of the metastable lead iodide perovskite phase *via* surface functionalization [J]. *Nano Lett.*, 2017, 17(4):4405-4414.
- [43] RUDIN S, REINECKE T L. Temperature-dependent exciton linewidths in semiconductor quantum wells [J]. *Phys. Rev. B*, 1990, 41(5):3017-3027.
- [44] WOO H C, CHOI J W, SHIN J, *et al.*. Temperature-dependent photoluminescence of CH₃NH₃PbBr₃ perovskite quantum dots and bulk counterparts [J]. *J. Phys. Chem. Lett.*, 2018, 9(14):4066-4074.
- [45] WRIGHT A D, VERDI C, MILOT R L, *et al.*. Electron-phonon coupling in hybrid lead halide perovskites [J]. *Nat. Commun.*, 2016, 7:11755-1-9.
- [46] QI S, GHOSH S, KUMAR P, *et al.*. Variations in the composition of the phases lead to the differences in the optoelectronic properties of MAPbBr₃ thin films and crystals [J]. *J. Phys. Chem. C*, 2018, 122(38):21817-21823.
- [47] SCHMITT-RINK S, MILLER D A B, CHEMLA D S. Theory of the linear and nonlinear optical properties of semiconductor microcrystallites [J]. *Phys. Rev. B*, 1987, 35(15):8113-8125.
- [48] LIN C, GONG K, KELLEY D F, *et al.*. Electron-phonon coupling in CdSe/CdS core/shell quantum dots [J]. *ACS Nano*, 2015, 9(8):8131-8141.
- [49] WU K W, BERA A, MA C, *et al.*. Temperature-dependent excitonic photoluminescence of hybrid organometal halide perovskite films [J]. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2014, 16(41):22476-22481.
- [50] BARANOWSKI M, PLOCHOCKA P. Excitons in metal-halide perovskites [J]. *Adv. Energy Mater.*, 2020, 10(26):1903659-1-15.

- [51] ZHANG Z S, LONG R, TOKINA M V, *et al.*. Interplay between localized and free charge carriers can explain hot fluorescence in the $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ perovskite: time-domain *ab initio* analysis [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2017, 139(48): 17327-17333.
- [52] TELFAH H, JAMHAWI A, TEUNIS M B, *et al.*. Ultrafast exciton dynamics in shape-controlled methylammonium lead bromide perovskite nanostructures: effect of quantum confinement on charge carrier recombination [J]. *J. Phys. Chem. C*, 2017, 121(51): 28556-28565.
- [53] XIE L Q, ZHANG T Y, CHEN L, *et al.*. Organic-inorganic interactions of single crystalline organolead halide perovskites studied by Raman spectroscopy [J]. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2016, 18(27): 18112-18118.
- [54] JING P T, ZHENG J J, IKEZAWA M, *et al.*. Temperature-dependent photoluminescence of CdSe-core CdS/CdZnS/ZnS-multishell quantum dots [J]. *J. Phys. Chem. C*, 2009, 113(31): 13545-13550.
- [55] KAYANUMA Y. Quantum-size effects of interacting electrons and holes in semiconductor microcrystals with spherical shape [J]. *Phys. Rev. B*, 1988, 38(14): 9797-9805.
- [56] GIL B, KAVOKIN A V. Giant exciton-light coupling in ZnO quantum dots [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2002, 81(4): 748-750.



陈梦珍(1993 -),女,陕西咸阳人,硕士研究生,2016年于长春理工大学获得学士学位,主要从事钙钛矿纳米材料的研究。

E-mail: chenmzh1@shanghaitech.edu.cn



王中阳(1969 -),男,浙江杭州人,博士,研究员,1997年于中国科学院上海光学精密机械研究所获得博士学位,主要从事激光传输物理、纳米量子结构和超快动力学以及量子信息与计算等领域的研究。

E-mail: wangzy@sari.ac.cn



孙静(1985 -),女,河南周口人,硕士,助理研究员,2012年于郑州轻工业学院获得硕士学位,主要从事纳米材料及纳米光子学的研究。

E-mail: sunj@sari.ac.cn