

文章编号: 1000-7032(2024)10-1587-11

甲脒铅溴钙钛矿纳米晶的瞬态吸收与温度依赖光致发光

王亚娟^{1*}, 赵军伟¹, 季丰民¹, 王芳¹, 刘威^{2*}

(1. 宁波工程学院 材料与化学工程学院, 浙江 宁波 315211;

2. 浙江农林大学 光机电工程学院, 浙江 杭州 311300)

摘要: 甲脒铅溴钙钛矿纳米晶(FAPbBr₃ NCs)因其在光电应用中的卓越性能而受到广泛关注。使用胺作为配体对钙钛矿纳米晶进行有效表面钝化被证明是提高器件性能的有效方法。本文使用配体辅助再沉淀技术制备了两种不同胺配体(长链油胺和短链己胺)的FAPbBr₃ NCs,通过瞬态吸收光谱和时间分辨光致发光研究它们的激发态载流子动力学。结果显示,油胺配体的NCs具有更长的载流子寿命与较慢的载流子弛豫动力学,表明长链油胺能有效钝化表面缺陷,促进辐射复合。通过稳态光致发光光谱实验研究了FAPbBr₃ NCs的温度依赖性,结果表明随着温度升高,激子-声子耦合增强,线宽和发射峰的光子能量增加,确定了长链油胺配体FAPbBr₃ NCs中的激子结合能约为62.9 meV及纵向光学声子能量约为30.5 meV。研究结果证实了胺配体在调控FAPbBr₃ NCs光学性能方面的作用,为高性能光电器件的设计提供了重要的指导意义。

关键词: 钙钛矿纳米晶; 瞬态吸收; 飞秒激光激发; 载流子动力学

中图分类号: O482.31

文献标识码: A

DOI: 10.37188/CJL.20240154

Transient Absorption and Temperature Dependent Photoluminescence of Formamidinium Lead Bromide Perovskite Nanocrystals

WANG Yajuan^{1*}, ZHAO Junwei¹, JI Fengmin¹, WANG Fang¹, LIU Wei^{2*}

(1. School of Materials and Chemical Engineering, Ningbo University of Technology, Ningbo 315211, China;

2. College of Optical, Mechanical and Electrical Engineering, Zhejiang A&F University, Hangzhou 311300, China)

* Corresponding Authors, E-mail: wangyj01@nbut.edu.cn; liuwei@zafu.edu.cn

Abstract: Formamidinium lead bromide perovskite nanocrystals (FAPbBr₃ NCs) have attracted widespread attention due to their excellent performance in optoelectronic applications. Notably, the utilization of amines as ligands for effective surface passivation of perovskite nanocrystals has been proven to be an effective method for enhancing device performance. In this work, FAPbBr₃ NCs with two different amine ligands (long-chain oleylamine and short-chain hexylamine) were prepared using ligand-assisted reprecipitation technology. Their excited-state carrier dynamics were studied by transient absorption (TA) spectroscopy and time-resolved photoluminescence (TRPL), revealing that NCs with oleylamine ligands exhibit longer carrier lifetime and slower carrier relaxation dynamics, indicating that long-chain oleylamine can effectively passivate surface defects and promote radiative recombination. The temperature dependence of FAPbBr₃ NCs was investigated using steady-state photoluminescence spectroscopy. The results showed that as the temperature increases, exciton-phonon coupling is enhanced, leading to an increase in linewidth and photon energy of the emission peak. The exciton binding energy in long-chain oleylamine-ligated FAPbBr₃ NCs was determined to be approximately 62.9 meV, and the longitudinal optical phonon energy was approximately 30.5 meV. The research results confirm the role of amine ligands in regulating the optical properties of FAPbBr₃ NCs, providing important guidance for the design of high-performance optoelectronic devices.

Key words: perovskite nanocrystals; transient absorption; femtosecond laser excitation; carrier dynamics

收稿日期: 2024-06-14; 修订日期: 2024-06-30

基金项目: 中国林科院-浙江省省院合作青年人才项目(2023SY14)

Supported by Chinese Academy of Forestry-Zhejiang Provincial Academy Cooperation Young Talent Project(2023SY14)

1 引 言

有机-无机卤化物钙钛矿因其在光电器件领域迅速取得的优异性能以及低成本、长距离电荷传输、可调谐光学带隙、高吸收系数和光致发光等显著特性而引起了前所未有的研究兴趣^[1-4]。近年来,钙钛矿纳米晶(NCs)因其独特的性质而受到广泛关注,例如激子结合能大、发射带宽窄、荧光量子产率(PLQY)高、稳定性好等^[5-7]。采用胶体法合成的溴化铅基钙钛矿量子点(QD)在胶体溶液中的 PLQY 已接近 100%^[8]。Schmidt 等首先展示了使用具有中等长度烷基链的溴化铵通过简单方法合成 6 nm 大小的有机-无机卤化物钙钛矿 NCs^[9]。从那时起,人们通过不同的方法制备钙钛矿纳米颗粒,广泛用于光电领域。对于通过胶体法合成的 NCs,胺分子的链长会影响钙钛矿晶体的晶粒尺寸和最终的薄膜形貌,长链胺易于分布在薄膜表面^[10]。因此,这些胺通常比短链胺具有更好的表面缺陷钝化作用。Feng 等报道了烷基链长于 6 个碳原子的线性胺配体具有更强大的同时钝化晶界和膜表面缺陷的能力,特别是使用具有最长烷基链的辛胺添加剂改性的钙钛矿太阳能电池表现出最好的钝化效果,测量中获得了最长的载流子寿命^[11]。作为典型且常用的分子,不同结构的胺对 FA 基钙钛矿晶体调控和成膜的影响机制已成为研究人员关注的焦点^[12],但与之相关的载流子动力学却很少有研究。

钙钛矿材料出色的器件性能取决于不同的光物理过程,例如热载流子(HC)的形成、激子的解离、极化态的形成以及通过缺陷态的弛豫^[13]。在本工作中,我们分别选用 18 个碳的长链油胺与同为直链胺的 6 个碳的短链己胺作为配体,在室温及相同条件下通过配体辅助沉淀(LARP)技术制备了胶体 FAPbBr₃ NCs。使用瞬态吸收(TA)光谱研究了两种样品的激发态载流子动力学,证实了电子与空穴间的辐射复合过程是 FAPbBr₃ NCs 中激发态载流子的主要复合机制,此外,我们在短链己胺配体的 FAPbBr₃ NCs 中观察到更快的载流子弛豫动力学,表明更多的激子能量在非辐射复合过程中丢失。通过时间分辨光致发光(TRPL)分析,表明基于短链己胺配体的 FAPbBr₃ NCs 的辐射寿命比基于长链油胺配体的 NCs 短。最后,通过与温度相关的 PL 分析,获得了长链油胺配体的 FAPbBr₃ NCs 中主导带隙行为的大激子结合能

(~62.9 meV)和~30.5 meV的纵向光学声子能量。本文研究结果强调了胺配体在改变 FAPbBr₃ NCs 光学性能中的作用,这将有利于设计基于 FAPbBr₃ NCs 的光电器件。

2 实 验

2.1 实验材料

溴化铅(PbBr₂, 99.999%, 基于痕量金属)、油胺(OleAm, 99%)、己胺(HexAm, 99%)、油酸(OA, 90%)、N,N-二甲基甲酰胺(DMF, 99.8%)、甲苯(无水, 99.7%)和苯甲醇(BnOH, 99.5%)均购置于 Sigma-Aldrich 公司。溴化甲脒(FABr)购置于 Dyesol 公司。所有化学品都是在未经进一步纯化的情况下使用。

2.2 样品制备

采用配体辅助再沉淀法合成 FAPbBr₃ NCs, 该方法受之前工作的启发,这项工作用于在室温下制造高光学增益和稳定性的 MAPbBr₃ NCs^[14]。首先,在玻璃瓶中,将 0.64 mmol 的 FABr 和 0.32 mmol 的 PbBr₂ 混合在 2 mL 的 DMF 溶剂中,形成前驱体溶液。随后,将 31.8 μ L 油胺/12.8 μ L 己胺、1 mL 油酸和 5 mL 无水甲苯混合作为非极性溶剂,在 1500 r/min 的剧烈搅拌下,将 150 μ L 前驱体溶液快速注入该溶液中并继续搅拌 5 min。注入后立即形成亮绿色-黄色悬浮液,表明前驱体快速重结晶为 FAPbBr₃ 纳米颗粒。油酸和油胺/己胺分别作为钝化配体,用于提供胶体稳定性和控制晶体的生长。后续将长链油胺和短链己胺制备的 FAPbBr₃ NCs 分别标记为“C18”和“C6”。下一步,将获得的胶体 FAPbBr₃ 溶液转移至离心管中,以 10000 r/min 离心 10 min 以进行进一步纯化。离心后,弃去上清液相,将沉淀的 NCs 溶解在 3 mL 甲苯中。然后,再次以 4000 r/min 离心 5 min。弃去上清液,将沉淀的 NCs 重新溶解在 1 mL 甲苯中进行后续研究。在 1 cm $\times$ 1 cm 的正方形石英基板上滴涂 FAPbBr₃ 纳米晶体薄膜,使薄膜在室温和环境条件下干燥。

2.3 样品表征

使用配备 Cu K α ($\lambda=0.15418$ nm) X 射线源的 Bruker-AXS D8 Advance X 射线衍射仪收集 XRD 图案。在 10°~50°之间以 2 θ 模式进行测量,步长为 0.02°,每步积分时间为 1 s。Jeol JEM-2010 透射电子显微镜(TEM)在 200 kV 加速电压下运行,用于获得样品的微观形貌和尺寸。紫外-可见吸

收光谱(UV-Vis)使用配备积分球(ISR-3100)的紫外-可见-近红外分光光度计(Shimadzu UV-3600)测量。钙钛矿薄膜的表面形貌和薄膜厚度通过原子力显微镜 AFM(Asylum Research MFP-3D)记录。

光致发光光谱(PL)和时间分辨光致发光光谱(TRPL):光致发光测量是通过将激光脉冲引导至 NCs 溶液或薄膜来进行的。激光脉冲由 1 kHz 再生放大器(Coherent Libra, 800 nm, 50 fs)生成。放大器使用锁模钛蓝宝石振荡器(Coherent Vitesse, 80 MHz)。用于双光子泵浦研究的 800 nm 激发脉冲由相干 Libra 再生放大器输出产生,而单光子泵浦的 400 nm 脉冲通过添加倍频 BBO 晶体获得。通过光谱仪(Acton, Spectra Pro 2500i)和 CCD(Princeton Instruments, Pixis 400B)以反向散射角收集光致发光。使用 Optronics Optoscope 条纹相机系统收集 TRPL,该系统的最终时间分辨率为 10 ps。将样品保存在由液氮冷却的低温恒温器中,进行与温度相关的测量。

瞬态吸收光谱(TA):使用 Helios 光谱仪(Ultrafast Systems, LLC)收集飞秒到纳秒时间范围内的瞬态吸收光谱。由锁模钛蓝宝石振荡器(Co-

herent Vitesse, 100 fs, 80 MHz)输出的 800 nm 激光脉冲通过 BBO 倍频得到 400 nm 脉冲作为种子源。白光连续探测光束(范围为 400 ~ 1 500 nm)是通过将 800 nm 激光脉冲的一小部分聚焦到 2 mm 蓝宝石晶体中产生的。在样品之前放置一个 750 nm 短通滤光片以滤除 800 nm 残留物,使用 CMOS 传感器收集样品的参考探测光和信号探测光。

3 结果与讨论

3.1 样品结构和光学表征

如图 1(a)、(d)所示, FAPbBr₃ NCs 的 TEM 图像表明,由于长链油胺与短链己胺作为配体均可抑制钙钛矿晶体的生长,所获得的胶体 FAPbBr₃ NCs 都具有圆形量子点的形貌,尺寸较为均一,具有良好的单分散性。图 1(b)、(e)分别给出样品 C18 和 C6 的尺寸分布直方图,并通过高斯函数拟合,得到样品 C18 中钙钛矿纳米晶平均尺寸约为 12.6 nm,尺寸偏差为 ± 2.2 nm;样品 C6 中钙钛矿纳米晶平均尺寸约为 8.5 nm,尺寸偏差为 ± 2.1 nm。可以看出胺配体会影响纳米晶的尺寸及均匀性,相比于短链配体己胺,长链配体油胺在室温下合

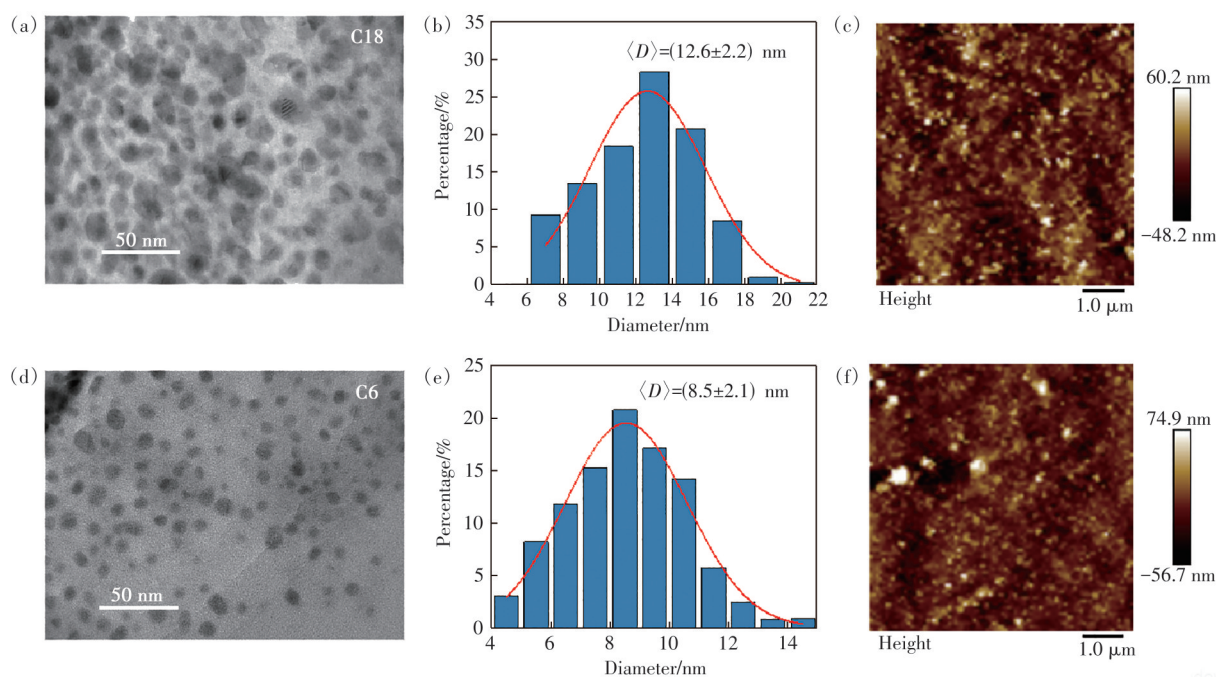


图 1 FAPbBr₃ NCs 的形貌。长链油胺(C18)作为配体(a)和短链己胺(C6)作为配体(d)合成 FAPbBr₃ NCs 的 TEM 图像; (b)、(e)采用高斯拟合的 FAPbBr₃ NCs 尺寸分布直方图,得到样品 C18 的平均尺寸为 12.6 nm,样品 C6 的平均尺寸为 8.5 nm;样品 C18(c)和样品 C6 FAPbBr₃ NCs 薄膜(f)的 AFM 图像

Fig. 1 Morphology of FAPbBr₃ NCs. (a), (d) TEM image of FAPbBr₃ NCs synthesized with oleylamine (C18) and hexylamine (C6), respectively. (b), (e) Histogram for the size distribution of FAPbBr₃ NCs with Gaussian fitting, yielding the mean size of sample C18 and C6 equal to 12.6 nm and 8.5 nm, respectively. (c), (f) AFM image of the sample C18 and C6 FAPbBr₃ NCs film respectively

成的纳米晶颗粒尺寸更大。图 1(c)、(f)分别为样品 C18 和 C6 的原子力显微图像,由 AFM 测量结果可知,样品 C18 和 C6 的粗糙度 R_q 分别为 14.8 nm 和 16.1 nm,长链配体合成的纳米晶成膜后表面粗糙度更好。两者膜平均厚度几乎相同,约为 300 nm。通过 X 射线衍射图分析了 FAPbBr₃ NCs 薄膜的晶体结构(图 2(a))。结果表明,FAPbBr₃ NCs 衍射峰的 2θ 值在 14.6°、20.9°、29.6°、33.3°、36.8°、42.6° 和 45.1°,分别对应于文献中报道的具有空间群 $Pm-3m$ 的立方相 FAPbBr₃ 的(001)、(011)、(002)、(012)、(112)、(022) 和 (003)^[15]。XRD 数据表明,所获得的纳米晶体具有高度结晶性。此外,样品 C18 和 C6 的 XRD 光谱中衍射峰位置没有变化,表明不同胺配体对 FAPbBr₃ NCs 的基本晶体结构没有影响。

样品 C18 和样品 C6 的紫外-可见吸收光谱和相应的 PL 光谱分别如图 2(b)、(c)所示,在室温条

件下,FAPbBr₃ NCs 分散于甲苯溶液中的归一化吸收光谱以红线表示,而 PL 光谱则以蓝线呈现。从紫外-可见吸收光谱中可以看出,FAPbBr₃ NCs 具有宽广的吸收带,这一特性有利于全面吸收不同波段的太阳光。样品 C18 的吸收带边缘在 539 nm 处,对应于 2.30 eV 的带隙,473 nm CW 激光激发的 PL 光谱的发射峰以 530 nm (2.34 eV) 为中心,半峰全宽(FWHM)为 22.1 nm (97 meV),这些数值与 Li 等先前的研究结果相符^[16]。样品 C6 的吸收带边缘在 528 nm 处,对应于 2.35 eV 的带隙,PL 光谱以 2.38 eV 为中心,半峰全宽(FWHM)为 24.1 nm (113 meV)。对比 FAPbBr₃ NCs 的吸收光谱和 PL 光谱,可以观察到 PL 光谱的峰值位置与吸收光谱的吸收边之间存在很小的 Stokes 位移,大约为 30~40 meV,这一现象表明了甲脒铅溴钙钛矿作为直接带隙半导体的性质,其辐射跃迁直接在导带边缘发生。

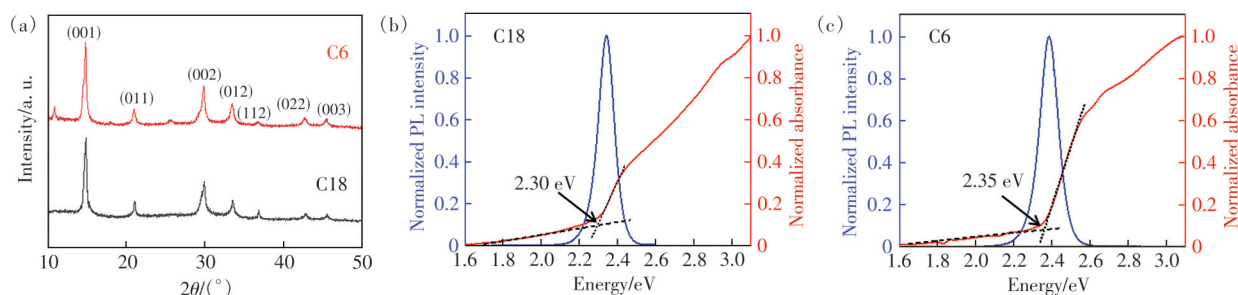


图 2 (a) 样品 C18 和样品 C6 的 XRD 图谱;(b) 样品 C18 的紫外可见吸收光谱(红色曲线)和 PL 光谱(蓝色曲线);(c) 样品 C6 的紫外可见吸收光谱(红色曲线)和 PL 光谱(蓝色曲线)

Fig. 2 (a) XRD patterns of sample C18 and C6. (b) UV-Vis absorption (red curve) and PL spectrum (blue curve) of sample C18. (c) UV-Vis absorption (red curve) and PL spectrum (blue curve) of sample C6

3.2 飞秒瞬态吸收光谱分析

为了研究 FAPbBr₃ 钙钛矿的载流子动力学,我们使用波长为 400 nm 的泵浦脉冲进行飞秒瞬态吸收光谱实验。分别对分散在甲苯溶液中的 FAPbBr₃ NCs 样品 C18 和 C6 进行激发,记录检测光束在 430~700 nm 波长范围内的吸光度变化。图 3(a)、(b)分别展示了样品 C18 在不同的泵浦强度下的二维(等高线)瞬态吸收光谱,延迟时间范围为 0~3 000 ps。从中我们可以识别 TA 信号: $\Delta OD < 0$ 表示基态漂白(GSB)过程, $\Delta OD > 0$ 表示激发态吸收或光致吸收(PA)特性。对于样品 C18,脉冲激发后 TA 光谱中出现了 PA₁、PB 和 PA₂ 三个分辨良好的特征峰,这些特征峰随着时间的推移逐渐恢复到最初的稳态。位于 ~530 nm 处的窄带发射信号 PB(负信号)为 GSB 信号,是由带边电子

和空穴共同贡献的态填充效应引起的,与 FAPbBr₃ NCs 的带隙能量相符,进一步确认了漂白信号的正确归因。在 GSB 峰高能侧(<507 nm)的宽带吸收信号 PA₁(正信号)归因于新状态填充的激发态载流子向更高能级的跃迁,而 GSB 峰低能侧的窄带吸收信号 PA₂(正信号)则归因于带隙重整化。正、负信号出现的位置和特征与之前报道的 CsPbBr₃、MAPbBr₃、FAPbBr₃ NCs 的瞬态吸收光谱相似^[17-19]。

图 3(c)、(d)描述了样品 C18 在不同延迟时间时的激发态 TA 光谱,箭头表示延迟时间的演变。在 0~2 ps 的时间范围内,PA₁ 和 PB 两个特征峰强度随着时间的推移同步上升,PA₂ 特征峰的正信号在 0.2~0.7 ps 的延迟时间内快速形成,之后很快就被 GSB 信号淹没,因为未占用的状态被松弛

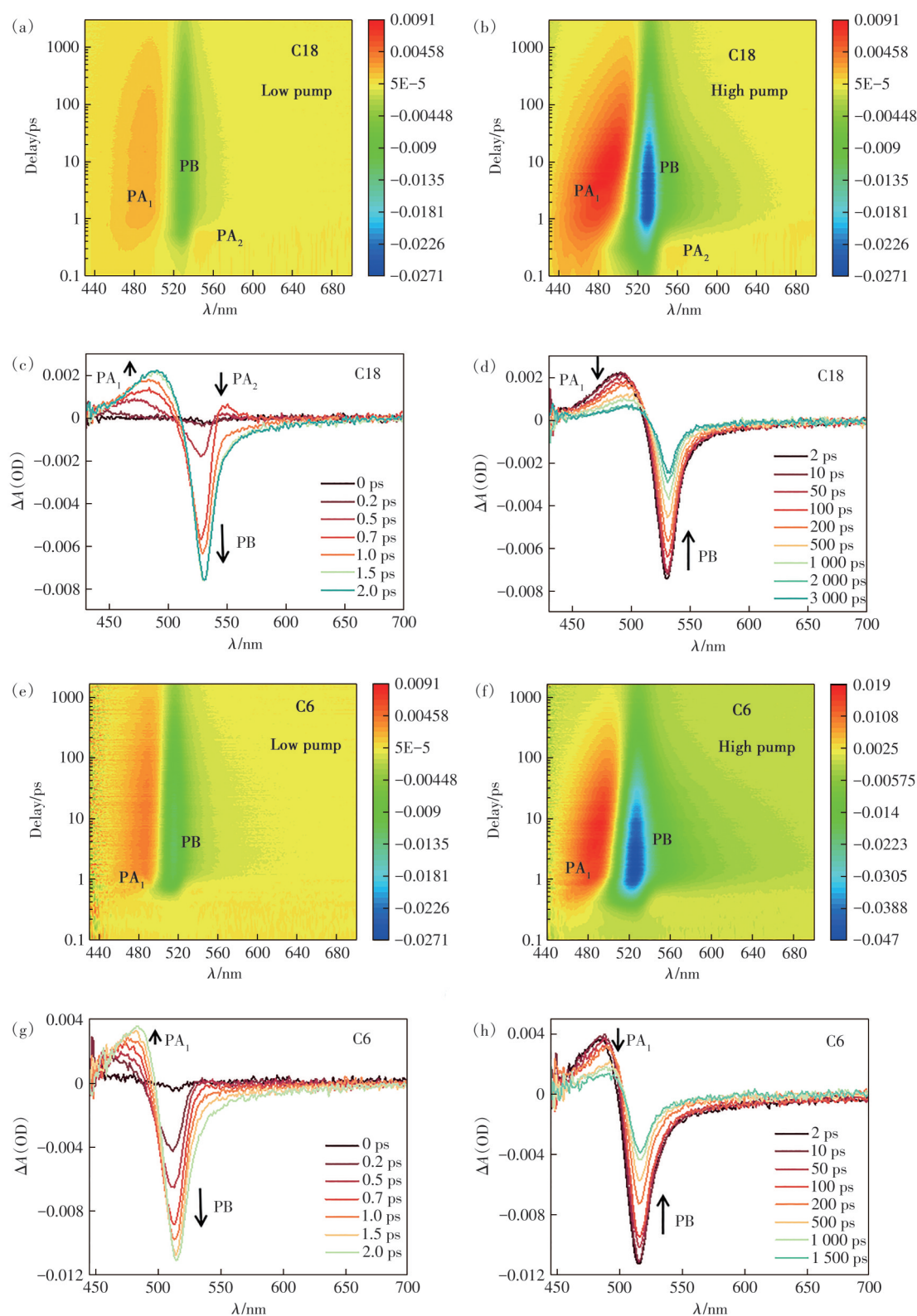


图 3 样品 C18 在低泵浦功率(a)和高泵浦功率(b)下的二维(等高线)瞬态吸收光谱;(c)、(d)样品 C18 随延迟时间变化的瞬态吸收光谱;样品 C6 在低泵浦功率(e)和高泵浦功率(f)下的瞬态吸收光谱;(g)、(h)样品 C18 随延迟时间变化的瞬态吸收光谱

Fig. 3 Pseudo colour TA plot for sample C18 in solution at low pump fluence(a) and high pump fluence(b). (c), (d) TA spectra of sample C18 at different delay time. Pseudo colour TA plot for sample C6 in solution at low pump fluence(e) and high pump fluence(f). (g), (h) TA spectra of sample C6 at different delay time

的热载流子重新填充。由泵浦激子形成的极化子可能有助于短寿命的 PA_2 信号的产生。在 2 ~ 3 000 ps 的延迟时间内,由于当电子回到基态时,吸光度会基本上回到最初的稳态,我们观察到 PA_1 和 PB 两个特征峰的信号强度随着延迟时间的延长而同步下降。样品 C6 在不同的泵浦强度下的瞬态吸收光谱如图 3(e)、(f) 所示,TA 信号可以识别两个明显的特征峰 PA_1 和 PB。图 3(g)、(h) 展示了两个特征峰随时间的变化趋势类似于样品 C18。值得注意的是,在样品 C6 中我们未观察到正的短寿命 PA_2 信号,且样品 C6 中两个特征峰 PA_1 和 PB 的位置相比样品 C18 均呈现出蓝移,这与稳态吸收光谱和 PL 光谱的特征相符。样品 C6 中钙钛矿纳米晶平均尺寸约为 8.5 nm,接近 $FAPbBr_3$ NCs 的波尔半径,这种差异与量子限域效应相关。

我们通过全局拟合对所采集的 TA 光谱数据进行分析,以进一步描述 $FAPbBr_3$ NCs 的激发态载流子的动力学过程。图 4(a) 显示了在 $4.3 \mu J/cm^2$ 的

泵浦光激发下,样品 C18 在 0 ~ 3 000 ps 时间范围内 PA_1 (486 nm)、 PA_2 (545 nm) 和基态漂白 PB (530 nm) 处的瞬态吸收动力学曲线。插图展示了 0 ~ 10 ps 延迟时间内 PA_1 、 PA_2 和 PB 三个特征峰峰值处的动力学曲线。图 4(b) 显示了在 $8.6 \mu J/cm^2$ 的泵浦光激发下,样品 C6 在 0 ~ 1 600 ps 时间范围内 PA_1 (486 nm) 和 PB (530 nm) 处的瞬态吸收动力学曲线。插图展示了 0 ~ 10 ps 时间范围内 PA_1 和 PB 峰值处的动力学曲线。分别对两个样品的 TA 光谱数据使用三指数衰减模型进行全局拟合分析,拟合结果统计在表 1 中。对样品 C18 的瞬态吸收光谱进行全局拟合获得的三个时间衰减参数 τ_1 、 τ_2 和 τ_3 分别为 702 fs、170.1 ps 和 1.271 ns,样品 C6 的三个参数分别为 460 fs、84.8 ps 和 607.3 ps。快速衰减常数 τ_1 归属为热载流子的弛豫过程。张平丽等对带隙 2.37 eV 的 $CsPbBr_3$ QDs 测量发现,热载流子的弛豫时间为 765 fs,与我们测量 $FAPbBr_3$ NCs 获得的时间尺度基本相符^[17]。而根据之前的有关研究结果可知,载流子间的多体相互作用、俄

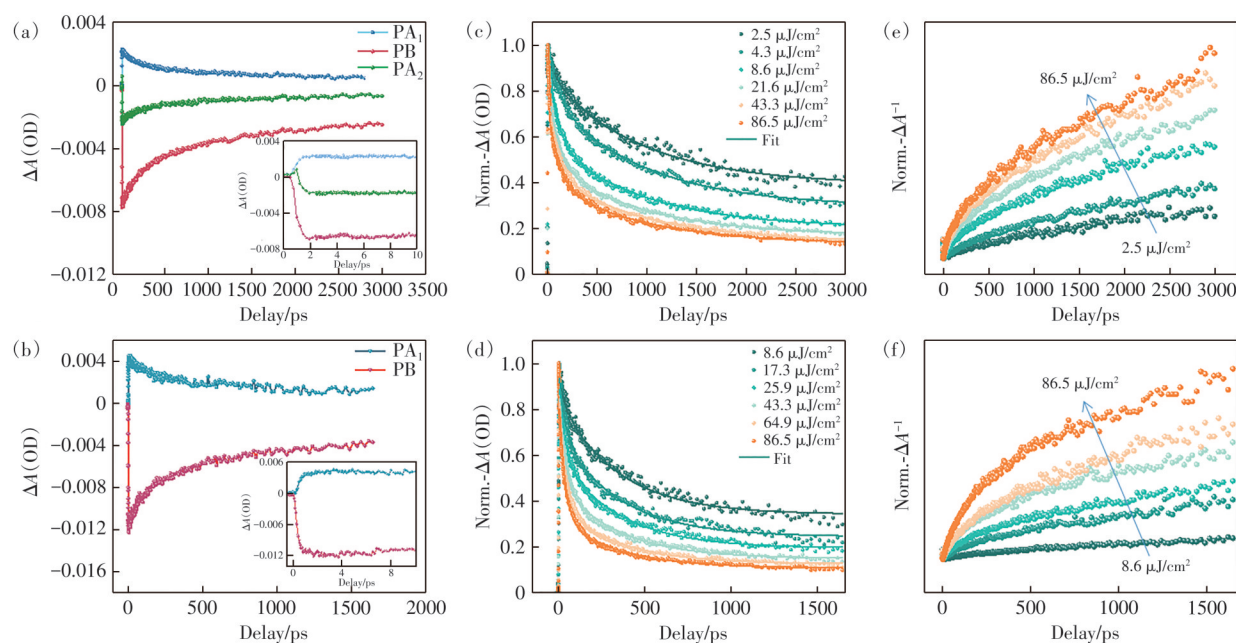


图 4 (a) 样品 C18 的 TA 光谱中特征峰 PA_1 、PB 和 PA_2 峰值处的动力学曲线,插图为 0~10 ps 内动力学曲线的变化细节; (b) 样品 C6 的 TA 光谱中特征峰 PA_1 和 PB 峰值处的动力学曲线,插图为 0~10 ps 内动力学曲线的变化细节; 样品 C18 (c) 和样品 C6 (d) 在不同激发能量密度下 PB 信号峰值处的归一化动力学曲线,散点为实验数据,实线为全局拟合曲线; (e) ~ (f) 样品 C18 和 C6 在相应能量下归一化信号 ΔA^{-1} 随延迟时间 t 的变化

Fig. 4 (a) The kinetic curves at the characteristic peaks PA_1 , PB and PA_2 in the TA spectrum of sample C18, inset shows the details of the changes in the kinetic curves within 0~10 ps. (b) The kinetic curves at the characteristic peaks PA_1 and PB in the TA spectrum of sample C6, inset shows the details of the changes in the kinetic curves within 0~10 ps. Normalized kinetic curves at the peak of PB signal for samples C18 (c) and samples C6 (d) under different pump fluence. (e) ~ (f) The reciprocal of the absorption intensity ΔA^{-1} of samples C18 and C6 as a function of delay time at corresponding pump fluence, respectively

歇复合过程发生在百皮秒的时间量级^[20-21]。时间常数 τ_2 归属为由光学-声学声子散射和俄歇复合构成的叠加过程。热载流子弛豫过程中产生的热光学声子会破坏光学声子与声学声子间的平衡关系, 需要通过光学-声学声子散射过程重新建立二者间的平衡。俄歇复合为多体相互作用过程, 在电子与空穴发生复合时, 能量并不以光子形式释放, 而是通过碰撞将能量转移给另一个电子(空穴)导致其发生跃迁, 跃迁后的电子(空穴)最终通过发射声子将能量释放^[22]。样品 C6 的时间衰变参数均小于样品 C18, 特别是长时间衰变参数, 表明更多的激子能量在非辐射复合过程中丢失, 这阻碍了其 PL 效率, 对于依赖光发射的应用是不利的。Marjit 等将 FAPbBr₃ 纳米片中较短的衰变分量(几十 ps)归因于陷阱相关过程, 而较长的衰变分量(>1 ns)则归因于电子空穴复合过程^[19]。Mondal 等将 τ_2 指定为双激子俄歇复合的寿命, τ_3 指定为单激子寿命^[23]。

表 1 瞬态吸收动力学全局拟合结果

Tab. 1 Global fitting results of transient absorption dynamics

Sample	τ_1/ps	τ_2/ps	τ_3/ps
C18	0.702 ± 0.087	170.1 ± 8.7	$1\,271.7 \pm 81.8$
C6	0.460 ± 0.044	84.8 ± 13.2	607.3 ± 71.2

样品 C18 和 C6 在不同激发强度下的 PB 信号峰值处的归一化动力学曲线如图 4(c)、(d) 所示, 实线为双指数/三指数拟合曲线。根据拟合结果可以看出, 随着激发强度增大, PB 信号衰减得更加迅速, PB 信号衰减与激发强度展现出一定的相关性, 证实了 FAPbBr₃ NCs 激发态载流子的复合机制主要表现为电子与空穴间的复合过程。样品 C6 的衰减速度明显比样品 C18 更快, 与拟合的时间常数规律一致。图 4(e)、(f) 分别描述了样品 C18 和 C6 中瞬态吸收强度倒数 ΔA^{-1} 随延迟时间的变化, 可以看到在不同能量密度激发条件下, ΔA^{-1} 均与时间具有良好的线性相关性, 再次验证了电子与空穴间的复合过程是其主要的复合机制^[24], 这表明载流子有良好的辐射复合。

3.3 时间分辨光致发光光谱分析

我们使用时间分辨光致发光光谱探测 FAPbBr₃ NCs 的载流子动力学过程。用 400 nm 飞秒激光激发分散在甲苯溶液中的 FAPbBr₃ NCs, 图 5 显示了两个样品的时间分辨 PL 衰减曲线, 衰减曲线

可以通过公式(1)的双指数衰减函数拟合:

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

其中 A_1 和 A_2 为权重, τ_1 和 τ_2 为时间常数。根据公式(2), 使用拟合数据中的值计算平均复合寿命(τ_{avg}):

$$\tau_{\text{avg}} = (A_1 \tau_1^2 + A_2 \tau_2^2) / (A_1 \tau_1 + A_2 \tau_2), \quad (2)$$

拟合结果总结在表 2 中。对于基于长链油胺作为配体合成的 FAPbBr₃ NCs, 1.17 ns(35%) 的较快衰减分量 τ_1 伴随着 16.64 ns(65%) 的较长衰减分量 τ_2 ; 短链己胺合成的样品 C6, 其衰减寿命 τ_1 为 0.85 ns(52%), τ_2 为 9.61 ns(48%), 平均寿命 τ_{avg} 分别为 16.08 ns 和 8.84 ns。较快的衰变分量可归因于钙钛矿 NCs 表面陷阱处载流子的陷阱辅助复合, 而较长的衰变分量是由于电子-空穴复合过程而产生的。结果进一步证实长链油胺作为配体合成的 FAPbBr₃ NCs 的载流子寿命长, 缺陷较少; 而短链己胺作为配体合成的 FAPbBr₃ NCs 的载流子寿命短, 缺陷态较多。

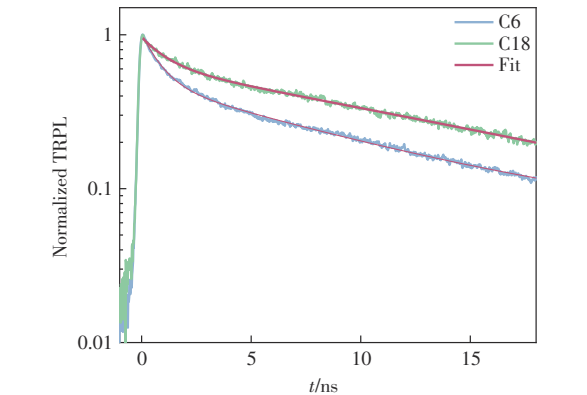


图 5 样品 C18 和样品 C6 的时间分辨光致发光光谱以及拟合曲线

Fig. 5 Time-resolved photoluminescence (TRPL) decay curves and fitting curves of samples C18 and C6

表 2 样品 C18 和样品 C6 的 TRPL 指数函数拟合结果

Tab. 2 Time-resolved photoluminescence lifetime of samples C18 and C6

Sample	$\tau_1/\text{ns}(A_1/\%)$	$\tau_2/\text{ns}(A_2/\%)$	$\tau_{\text{avg}}/\text{ns}$
C18	1.17(35)	16.64(65)	16.08 ± 0.23
C6	0.85(52)	9.61(48)	8.84 ± 0.21

3.4 变温 PL 光谱分析

激子结合能是表征半导体荧光纳米材料特性的一个重要参数, 对激子的激发和复合有着决定性的影响。我们进一步测试了样品 C18 的变温 PL 光谱来研究 FAPbBr₃ NCs 的激子性质与发光特性。将 FAPbBr₃ NCs 溶液滴在石英玻璃基板上,

由 800 nm 飞秒激光在不同温度下激发。图 6(a) 展示了归一化的变温光致发光光谱,可以看出荧光带隙与温度的依赖关系。当温度从 77 K 升高到 300 K 时,我们观察到 PL 峰值位置发生蓝移。PL 峰值能量相对于温度的关系如图 6(b) 所示。

由于 FAPbBr_3 NCs 在变温过程中存在晶相转换,在低温下表现出非线性温度依赖性,在高温下则表现出线性温度依赖性。随着温度从 77 K 升高到 120 K, FAPbBr_3 NCs 的 PL 峰值位置缓慢增大,出现 8.7 meV 的蓝移。然后从 120 K 到 165 K 荧

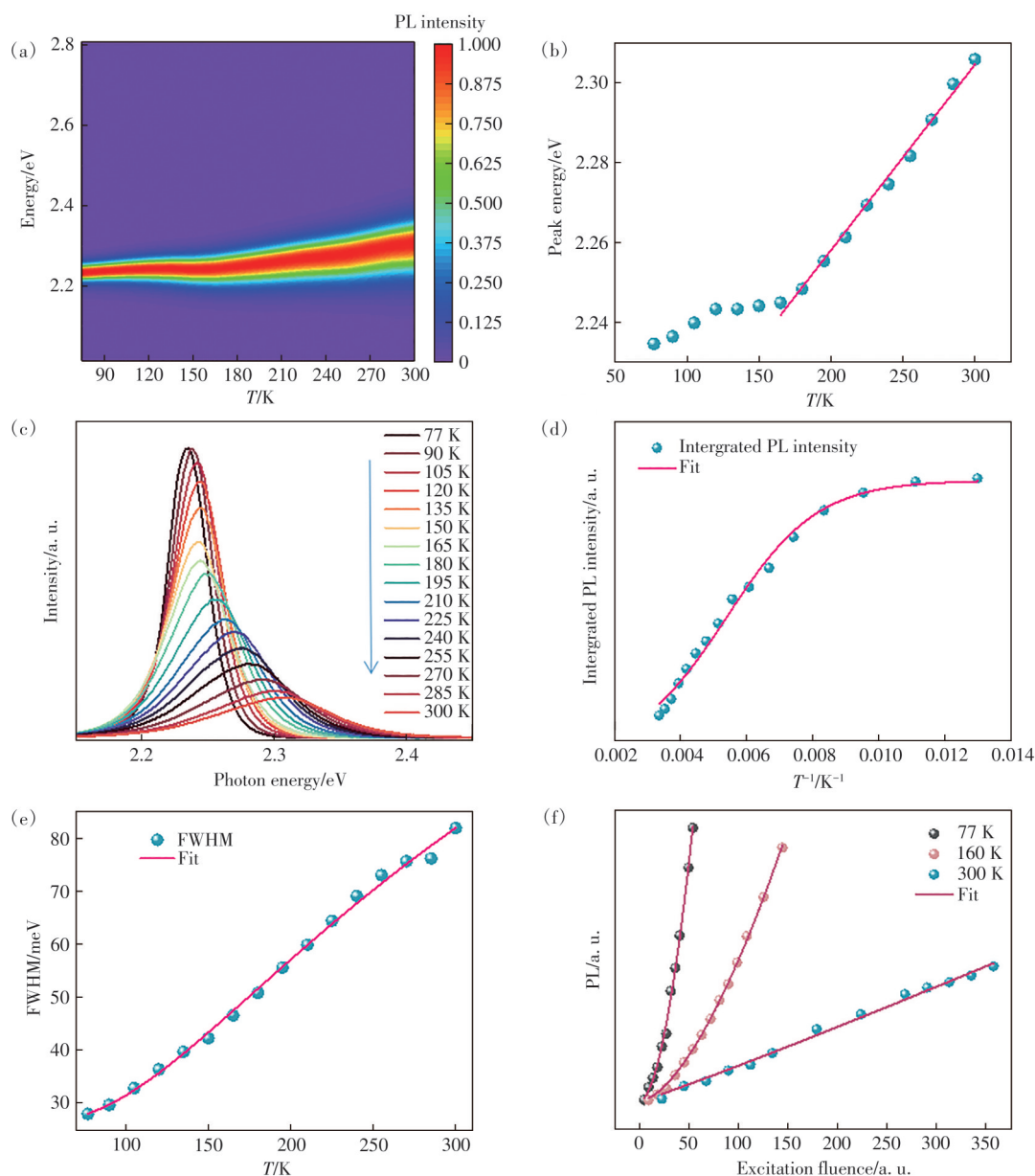


图 6 FAPbBr_3 NCs 的变温 PL 特性。(a) 由 400 nm 飞秒激光激发的温度相关归一化稳态光谱;(b) 发射峰值能量的温度依赖性;(c) FAPbBr_3 NCs 在 77 ~ 300 K 范围内随温度变化的 PL 光谱;(d) 积分 PL 强度作为温度的函数,红线表示非线性拟合;(e) 稳态 PL 光谱的 FWHM 作为温度的函数,其中红线由公式(4)拟合;(f) 特征温度下 PL 光谱强度与激发强度的关系

Fig. 6 Temperature-dependent PL properties of FAPbBr_3 NCs. (a) Temperature dependent normalized steady-state spectra under 400 nm femtosecond laser excitation. (b) Temperature dependence of emission peak energy. (c) PL spectra of FAPbBr_3 NCs with temperature variation in the range of 77 K to 300 K. (d) Integrate PL intensity as a function of temperature, the red line is the non-linear fitting curve. (e) The FWHM of the steady-state PL spectrum as a function of temperature, the red line is fitted by Eq.(4). (f) The relationship between PL spectral intensity and excitation intensity at characteristic temperature

光带隙几乎无变化,在 165 K 左右,辐射峰突然表现出蓝移,这是由从斜方晶到正方晶的结构相变导致的。接着当温度从 165 K 升高到 300 K,荧光带隙展现出近乎线性的增长,PL 峰值位置出现 61.0 meV 的蓝移,这种蓝移是由晶格的热膨胀作用和能带重整化引起的。发射峰值能量与温度之间的线性关系表明胶体 FAPbBr₃ NCs 有望用作高灵敏度温度传感器。

图 6(c)展示了 FAPbBr₃ NCs 的变温 PL 光谱。随着温度的升高,PL 峰强度单调减小,并且 PL 峰的线宽显著变宽。纳米晶体的激子结合能(E_B)是根据温度相关的 PL 光谱估算的。FAPbBr₃ NCs 的积分 PL 强度的温度依赖性如图 6(d)所示,实验数据使用 Arrhenius 方程拟合,由下式给出:

$$I(T) = \frac{I_0}{1 + Ae^{-E_B/k_B T}}, \quad (3)$$

其中 $I(T)$ 和 I_0 分别是变化温度和低温下的积分 PL 强度, A 是常数, E_B 是激子结合能。通过公式 (3) 拟合可以确定 FAPbBr₃ NCs 的结合能 $E_B \sim 62.9$ meV, 非常接近之前报道的胶体 FAPbBr₃ NCs 的激子结合能 (~ 68.4 meV)^[25]。

随温度变化的 PL 谱线宽度如图 6(e)所示,从中可以深入探究 FAPbBr₃ NCs 的电子-声子耦合现象。我们观察到,当温度从 77 K 上升至 300 K 时,样品的 PL 半高全宽从 28.0 meV 显著增加至 81.8 meV,显示出与温度变化近乎线性的扩展趋势。PL 半高全宽的增加通常可归因于两个主要因素:一是随着温度升高,分子碰撞导致的不均匀展宽;二是光子与声子相互作用所产生的均匀展宽效应。较高温度下 PL 峰的展宽可以解释为钙钛矿晶体晶胞的膨胀增加了晶体应变,进而增强了激子-声子相互作用,导致谱线展宽^[26]。在非谐振激励下,增强的载流子漂移运动可能导致载流子的不均匀重新分布,随后 PL 峰的线宽略有增宽^[27]。FWHM 的实验数据使用玻色子模型进行拟合,如下所示^[28]:

$$\Gamma(T) = \Gamma_0 + \Gamma_{LO}/(\exp(\hbar\omega_{LO}/k_B T) - 1), \quad (4)$$

其中 Γ_0 是非均匀展宽贡献, Γ_{LO} 是对 FWHM 的纵向激子光学声子贡献, $\hbar\omega_{LO}$ 是纵向光学(LO)声子能量。根据拟合数据,获得的参数如下: $\Gamma_0 = 26.3$ meV, $\Gamma_{LO} = 66.5$ meV, $\hbar\omega_{LO} = 30.5$ meV, 接近 Parveen 等测得的 CH₃NH₃PbBr₃ 量子点的 $\hbar\omega_{LO}$ 值 33.8 meV^[29]。

在 77 K、160 K 和 300 K 下测量了 PL 强度与泵浦能量密度的关系,如图 6(f)所示。其表现出明显的幂律依赖性 ($I \propto p^k$), 其中 I 为 PL 强度, p 是激发功率密度,指数 k 取决于潜在的辐射复合过程。对于单分子复合,预计接近 1; 对于电子空穴对的双分子复合,指数 k 约为 2^[30]。通过拟合得到在 77 K 时 $k=1.82$ 的幂律依赖性,表明了双光子吸收过程和激子复合。在 160 K 时 $k=1.61$ 和 300 K 时 $k=1.16$,证实了自发发射的激子特性 ($1 < k < 2$ 解释了自由激子和束缚激子的重组)^[31]。因此, FAPbBr₃ NCs 薄膜中的激发过程可以通过自由电荷的非成对重组来解释。

4 结 论

本研究深入探讨了不同胺配体对甲脒铅溴钙钛矿纳米晶光学性能的影响。结果显示,长链油胺配体合成的 FAPbBr₃ NCs 具有较大的晶粒尺寸、较低的表面粗糙度和较长的载流子寿命,而短链己胺配体的 NCs 则表现出较快的载流子弛豫和较短的载流子寿命。这表明长链油胺能有效抑制 FAPbBr₃ NCs 表面缺陷并促进辐射复合。此外,变温 PL 光谱分析显示 FAPbBr₃ NCs 的荧光带隙随温度变化,具有潜在的温度传感应用前景。本研究通过系统地探索胺配体链长对 FAPbBr₃ NCs 光物理性质的调制作用,不仅验证了长链配体在改善载流子动力学方面的优势,还为开发基于钙钛矿纳米晶的下一代光电子器件提供了重要的结构-性能关联指导。

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.20240154>.

参 考 文 献:

- [1] CORREA-BAENA J P, ABATE A, SALIBA M, *et al.* The rapid evolution of highly efficient perovskite solar cells [J]. *Energy Environ. Sci.*, 2017, 10(3): 710-727.
- [2] 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.

- [3] 郑金平, 杨开宇, 李福山. 强化载流子传输实现高亮度高效率钙钛矿量子点发光二极管 [J]. 发光学报, 2023, 44(6): 933-941.
- ZHENG J P, YANG K Y, LI F S. Strengthening carrier transmission to achieve high brightness and high efficiency of perovskite quantum dot light emitting diodes [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2023, 44(6): 933-941. (in Chinese)
- [4] 魏衍福, 李国辉, 潘登, 等. 通向钙钛矿电泵浦激光的研究进展 [J]. 发光学报, 2022, 43(10): 1478-1494.
- WEI Y F, LI G H, PAN D, *et al.* Research progress towards perovskite electrical driven lasers [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2022, 43(10): 1478-1494. (in Chinese)
- [5] FERREIRA R, SHAIKH M, JAKKA S K, *et al.* Bandlike transport in FAPbBr₃ quantum dot phototransistor with high hole mobility and ultrahigh photodetectivity [J]. *Nano Lett.*, 2022, 22(22): 9020-9026.
- [6] HASSAN YY, SONG Y, PENSACK R D, *et al.* Structure-tuned lead halide perovskite nanocrystals [J]. *Adv. Mater.*, 2016, 28(3): 566-573.
- [7] 何晓雄, 周浩, 何青泉, 等. 表面包覆稳定铅卤化物钙钛矿纳米晶研究进展 [J]. 发光学报, 2021, 42(11): 1701-1721.
- HE X X, ZHOU H, HE Q Q, *et al.* Research progress of lead halide perovskite nanocrystals stabilized by surface coating [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2021, 42(11): 1701-1721. (in Chinese)
- [8] 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.
- [9] SCHMIDT L C, PERTEGÁS A, GONZÁLEZ-CARRERO S, *et al.* Nontemplate synthesis of CH₃NH₃PbBr₃ perovskite nanoparticles [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2014, 136(3): 850-853.
- [10] FENG W H, WU W Q, DING L M. Amines modulation and passivation yields record perovskite optoelectronic devices [J]. *J. Energy Chem.*, 2021, 53: 419-421.
- [11] FENG W H, ZHANG C X, ZHONG J X, *et al.* Correlating alkyl chain length with defect passivation efficacy in perovskite solar cells [J]. *Chem. Commun.*, 2020, 56(37): 5006-5009.
- [12] FU C P, GU Z K, TANG Y, *et al.* From structural design to functional construction: amine molecules in high-performance formamidinium-based perovskite solar cells [J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2022, 61(19): e202117067.
- [13] FU J H, RAMESH S, LIM J W M, *et al.* Carriers, quasi-particles, and collective excitations in halide perovskites [J]. *Chem. Rev.*, 2023, 123(13): 8154-8231.
- [14] VELDHUIS S A, TAY Y K E, BRUNO A, *et al.* Benzyl alcohol-treated CH₃NH₃PbBr₃ nanocrystals exhibiting high luminescence, stability, and ultralow amplified spontaneous emission thresholds [J]. *Nano Lett.*, 2017, 17(12): 7424-7432.
- [15] PROTESCU L, YAKUNIN S, BODNARCHUK M I, *et al.* Monodisperse formamidinium lead bromide nanocrystals with bright and stable green photoluminescence [J]. *Am. Chem. Soc.*, 2016, 138(43): 14202-14205.
- [16] LI Q Y, ZHENG Y F, GUO X, *et al.* Interface engineering enhances the photovoltaic performance of wide bandgap FAPbBr₃ perovskite for application in low-light environments [J]. *Adv. Funct. Mater.*, 2023, 33(40): 2303729.
- [17] ZHANG P L, ZHU G B, SHI Y, *et al.* Ultrafast interfacial charge transfer of cesium lead halide perovskite films CsPbX₃ (X = Cl, Br, I) with different halogen mixing [J]. *J. Phys. Chem. C*, 2018, 122(48): 27148-27155.
- [18] ANEESH J, SWARNKAR A, RAVI V K, *et al.* Ultrafast exciton dynamics in colloidal CsPbBr₃ perovskite nanocrystals: Biexciton effect and Auger recombination [J]. *J. Phys. Chem. C*, 2017, 121(8): 4734-4739.
- [19] MARJIT K, DAS A, GHOSH D, *et al.* Effect of A-site cations on carrier relaxation dynamics of APbBr₃ (A = Cs/MA/FA) perovskite nanoplatelets [J]. *J. Phys. Chem. C*, 2024, 128(20): 8357-8364.
- [20] GUO Z, WAN Y, YANG M J, *et al.* Long-range hot-carrier transport in hybrid perovskites visualized by ultrafast microscopy [J]. *Science*, 2017, 356(6333): 59-62.
- [21] WEN X M, YU P, TOH Y R, *et al.* Intrinsic and extrinsic fluorescence in carbon nanodots: ultrafast time-resolved fluorescence and carrier dynamics [J]. *Adv. Opt. Mater.*, 2013, 1(2): 173-178.
- [22] 刘晓春. 卤化铅钙钛矿激发态载流子的超快动力学研究 [D]. 长春: 吉林大学, 2019.
- LIU X C. *Investigation on the Ultrafast Dynamics of Excited-state Carriers in Lead Halide Perovskites* [D]. Changchun: Jilin University, 2019. (in Chinese)

- [23] MONDAL A, ANEESH J, RAVI V K, *et al.* Ultrafast exciton many-body interactions and hot-phonon bottleneck in colloidal cesium lead halide perovskite nanocrystals [J]. *Phys. Rev. B*, 2018, 98(11): 115418.
- [24] MANSER J S, KAMAT P V. Band filling with free charge carriers in organometal halide perovskites [J]. *Nat. Photonics*, 2014, 8(9): 737-743.
- [25] LIU Z Z, HU Z P, ZHANG Z Y, *et al.* Two-photon pumped amplified spontaneous emission and lasing from formamidinium lead bromine nanocrystals [J]. *ACS Photonics*, 2019, 6(12): 3150-3158.
- [26] ZHUANG S W, XU D Q, XU J X, *et al.* Temperature-dependent photoluminescence on organic inorganic metal halide perovskite $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ prepared on ZnO/FTO substrates using a two-step method [J]. *Chin. Phys. B*, 2017, 26(1): 017802.
- [27] LU T P, MA Z G, DU C H, *et al.* Temperature-dependent photoluminescence in light-emitting diodes [J]. *Sci. Rep.*, 2014, 4: 6131.
- [28] RUDIN S, REINECKE T L, SEGALL B. Temperature-dependent exciton linewidths in semiconductors [J]. *Phys. Rev. B*, 1990, 42(17): 11218-11231.
- [29] PARVEEN S, PAUL K K, DAS R, *et al.* Large exciton binding energy, high photoluminescence quantum yield and improved photostability of organo-metal halide hybrid perovskite quantum dots grown on a mesoporous titanium dioxide template [J]. *J. Colloid Interface Sci.*, 2019, 539: 619-633.
- [30] FANG H H, PROTESESCU L, BALAZS D M, *et al.* Exciton recombination in formamidinium lead triiodide: nanocrystals *versus* thin films [J]. *Small*, 2017, 13(32): 1700673.
- [31] SHI Z F, LI Y, ZHANG Y T, *et al.* High-efficiency and air-stable perovskite quantum dots light-emitting diodes with an all-inorganic heterostructure [J]. *Nano Lett.*, 2017, 17(1): 313-321.



王亚娟(1985-),女,河南洛阳人,博士,讲师,2012年于浙江大学获得博士学位,主要从事有机-无机杂化钙钛矿纳米晶合成与光物理性质的研究。
E-mail: wangyj01@nbut.edu.cn



刘威(1993-),男,湖北孝感人,博士,副教授,硕士生导师,2021年于东南大学获得博士学位,主要从事光电材料与器件方面的研究。
E-mail: liuwei@zafu.edu.cn