June, 2021

文章编号: 1000-7032(2021)06-0849-06

全无机钙钛矿 CsPbBr, 微米棒的变温荧光特性

王 虎1,2,3, 鹿 建1,3*, 王中阳1,2,3*

(1. 中国科学院上海高等研究院 宏观量子效应与现象研究中心, 上海 201210;

2. 上海科技大学 物质科学与技术学院,上海 201210; 3. 中国科学院大学,北京 100049)

摘要:通过化学气相沉积法(CVD)在云母基底上制备得到 CsPbBr₃ 微米棒,并使用扫描电子显微镜(SEM)、X 射线衍射(XRD)对样品形貌和晶体结构进行表征。采用变温(10~290 K)荧光光谱研究了 CsPbBr₃ 激子发光的温度依赖特性。实验发现,在室温下 CsPbBr₃ 微米棒有两个发光峰,分别为位于 2.357 eV、半宽为 52 meV 的自由激子发光及能量位于 2.298 eV、半宽为 73 meV 的束缚激子发光。从 10 K 开始,随着温度升高,自由激子的峰位能量单调蓝移,束缚激子的峰位能量在 120 K 之前单调蓝移,其后趋于平缓。且激子峰半高宽随温度升高而逐渐增大。这种变温荧光特性主要是由于激子和纵向光学声子(LO)的相互作用引起的。本文有助于进一步理解 CsPbBr₃ 光物理特性,对未来高性能光电子器件研究具有指导意义。

关键词: 钙钛矿; 激子; 声子; 变温荧光

中图分类号: 0482.31 文献标识码: A DOI: 10.37188/CJL.20210062

Temperature-dependent Photoluminescence Properties of All-inorganic Perovskite CsPbBr₃ Microrods

WANG Hu^{1,2,3}, LU Jian^{1,3*}, WANG Zhong-yang^{1,2,3*}

- (1. Research Center of Quantum Macro-Phenomenon and Application, Shanghai Advanced Research Institute, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201210, China;
 - 2. School of Physical Science and Technology, Shanghai Tech University, Shanghai 201210, China;
 - 3. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)
 - * Corresponding Authors, E-mail: luj@ sari. ac. cn; wangzy@ sari. ac. cn

Abstract: All-inorganic perovskite CsPbBr₃ microrods were prepared on mica substrates by chemical vapor deposition(CVD) method. The morphology and crystal structure of the samples were characterized by scanning electron microscopy(SEM) and X-ray diffraction(XRD). The CsPbBr₃ exciton luminescence was studied by temperature-dependent photoluminescence(PL) spectra from 10 K up to room temperature. The results reveal that there are two emission peaks at 10 K, which were attributed to exciton emission. The peak energy at 2. 328 eV with a full width at half maximum (FWHM) of 20 meV was identified to free exciton recombination, and the peak energy at 2. 313 eV with a FWHM of 29 meV was assigned to bound exciton emission. The peak energy of the free exciton monotonically blueshifts with the temperature increases, and so does the bound exciton until 120 K. Above 120 K, however, the peak energy of bound exciton tends to be flat when the temperature increases. Furthermore, the FWHM of the free exciton or bound exciton increases gradually. We have demonstrated these temperature-dependent photoluminescence properties are mainly due to the interaction between exciton and longitudinal optical phonons(LO). Our results could provide deeply

收稿日期: 2021-02-13: 修订日期: 2021-03-01

understanding of intrinsic excitonic properties of CsPbBr₃ perovskites, which may be helpful to the development of high-performance optoelectronic devices.

Key words: perovskite; exciton; phonon; temperature dependence photoluminescence

引 言 1

半导体中存在激子、声子等多种多样的元激发, 这些元激发之间的相互作用会影响载流子的弛豫和 输运特性,从而进一步影响半导体光电器件的光学 和电学性能。近年来,金属卤化物钙钛矿材料,尤其 是无机铅卤钙钛矿 $CsPbX_3(X = Cl, Br, I)$,得益于其 带隙可调、极高的量子产率、较长的载流子扩散距离 以及较大的增益系数等特点[1-2],被广泛应用于太阳 能电池[34]、发光二极管[56]、微纳激光器[78]等研究 领域。对这些材料体系的光电学性能和器件设计研 究成为当前光电器件领域的热点。因此,深入研究 钙钛矿材料激子-声子相互作用对于理解其内在发 光机制和光电子器件研究具有重要意义。

目前,钙钛矿体系的载流子和晶格相互作用已有 相关研究。例如,Ramade等[9]报道了在CsPbBr,纳米 晶中的激子和光学声子的耦合主导了荧光光谱展宽, 而 Lao 等[10]在 CsPbBr, 纳米片中观测到低温(5~10 K)下由于激子-声子耦合作用减小引起的荧光线宽减 小的异常现象。这些研究主要关注于自由激子和光 学声子的相互作用,对于束缚激子和声子的相互作用 报道较少。本文利用化学气相沉积(CVD)法制备了 形貌规则、具有三角形截面的 CsPbBr, 微米棒,通过变 温荧光光谱收集了样品 10~295 K 的荧光信号。实验 上在整个温度区间观测到了自由激子和其低能侧束 缚激子的复合发光,且束缚激子的线宽大于自由激子 线宽。随着温度升高,在120 K之前,自由激子和束缚 激子峰位呈现单调线性蓝移;而在120 K之后,束缚激 子的能量趋于平缓。通过分析,可得出带隙和线宽随 温度的变化关系主要是因为自由激子和束缚激子倾 向于与不同能量的纵向光学声子(LO)耦合作用以及 不同的耦合强度导致的。这不仅为钙钛矿体系准粒 子相互作用提供了更深层次的理解,也对钙钛矿发光 材料的设计和制备提供了参考。

实 验 2

2.1 样品制备

本文中 CsPbBr, 钙钛矿微纳米材料的制备由

CVD 法实现。如图 1 所示,实验中自主搭建的真 空 CVD 系统主要由气压阀控制的供气区、中间管 式炉样品加热和沉积区以及抽真空和尾气处理系 统三部分组成。所用的管式炉为天津市中环实验 电炉公司生产的 Furnace-1 200 ℃ 开启式真空气 氛管式炉。实验药品为 Sigma (上海)公司生产 的纯度 99.999% 的 CsBr、PbBr, 粉末。样品制备 步骤如下:取云母片用去离子水、无水乙醇超声清 洗3 min,并置于干燥箱内干燥;然后将石英舟超 声清洗 5 min,放入干燥箱内干燥;称取量比为 2: 1的 PbBr, 和 CsBr 粉末 0.15 g 放入石英舟中,并 将石英舟放入石英管中心处;在距离管中心位置 6~10 cm 处的下风口放置云母片作为生长基底; 下一步用法兰和硅胶封闭石英管,使用真空泵抽 真空 20 min, 通入高纯度 Ar 并调节流量在 2 L/h 左右作为载气,设置升温程序,使管内温度保持在 575 ℃反应 25 min。反应完成后停止 Ar 输入,待 炉温自然冷却后取出云母片,衬底表面黄色沉积 物即为制备的 CsPbBr, 样品。



图 1 真空 CVD 系统示意图

Fig. 1 Schematic diagram of vacuum CVD system

2.2 样品表征

SEM 形貌表征采用 JSM-7800F 型场发射扫 描电子显微镜,工作电压 5 kV。XRD 设备为 Bruker AXS D8 型 X 射线衍射仪,扫描角度为 10°~50°。自主搭建的变温光致发光光谱系统 原理如图 2 所示。400 nm 的飞秒脉冲光(80 MHz 飞秒脉冲激光器, Coherent 公司) 经分束片 反射经过光学显微镜(NA=0.5,×50)后被聚 焦为直径约1 μm 的光斑打在样品上,样品荧光 信号透过分束片经过共焦孔进入光谱仪 (iHR550, HORIBA 公司)。同时搭配 Montana 公司低温系统,可以探测 4~300 K 温度范围内 的荧光信号。

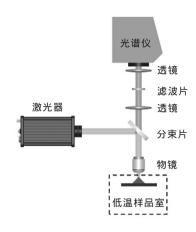


图 2 变温光致发光光谱测试系统

Fig. 2 Temperature dependence photoluminescence spectrum system

3 结果与讨论

3.1 样品形貌与结构

图 3(a)为通过 CVD 生长的 CsPbBr₃ 微米棒 SEM 形貌图,可以观察到单根微米棒粗细均匀,表面光滑,端面平整且为三角形状,长度约为 12 μm,端面宽约 2 μm,高约 1.5 μm,具有良好的结晶质量。图 3(b)是样品的 XRD 衍射图。根据参考对比 PDF 标准卡片(PDF-54-0752),位于 21.55°和 44.03°的强衍射峰分别对应正交相的(110)、(220)晶面^[11],其他等间隔分布的强衍射峰则来源于云母基底。

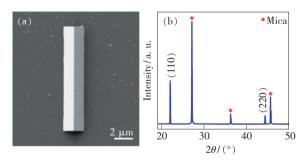


图 3 CsPbBr₃ 微米棒的 SEM 图(a)与 XRD 衍射图(b) Fig. 3 SEM image(a) and XRD image(b) of the CsPbBr₃ microrods

3.2 低温荧光光谱分析

采用微区荧光光谱测试系统对单根微米棒进行荧光信号的收集。实验中,使用 400 nm 飞秒激光作为泵浦源。图 4 为单根微米棒在激光激发之下的荧光图片,中心位置为激光聚焦点,在微米棒的两端观测到了光波导现象,说明样品结晶质量较高,形成了天然的高质量光学谐振腔。同时,从

室温下收集的荧光光谱可以看到两个明显的荧光峰,通过洛伦兹函数对光谱进行拟合,可以得出高能侧的中心峰位位于 2.357 eV 处,半高宽(FWHM)为 52 meV;低能侧的中心峰位位于 2.298 eV 处,半高宽为 73 meV。根据文献报道,一般认为高能侧是由于自由激子发光形成,低能侧的峰是因为 Br 缺陷引起的束缚激子发光^[12-15]。

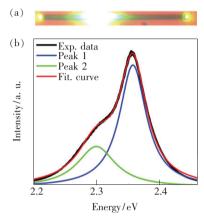


图 4 室温下 CsPbBr₃ 微米棒的荧光光波导图(a)与荧光 光谱(b)

Fig. 4 Fluorescence image(a) and PL emission spectra(b) of the CsPbBr₃ microrods at room temperature

3.3 变温荧光光谱分析

为了进一步研究激子和声子之间的相互作用,我们使用自主搭建的变温荧光测试系统对样品进行测试。图 5 为 10~290 K 温度依赖的荧光光谱,可以看到在整个温度区间自由激子(Free exciton,FE)和束缚激子(Bound exciton,BE)的荧光峰位随着温度升高而变化。在 120 K 之前,自由激子峰和束缚激子峰呈现单调线性蓝移的

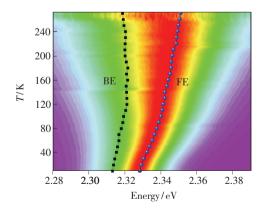


图 5 CsPbBr₃ 单根微米棒温度依赖的荧光光谱,温度范围为 10~290 K。

Fig. 5 Temperature dependence PL spectra in the range of $10-290~\mathrm{K}$ in a CsPbBr $_3$ microrod

趋势;120 K之后,自由激子继续亚线性蓝移,束缚激子变化趋于平缓。同时,激子峰半高宽(FWHM)也逐渐递增,发光强度逐渐减弱。下面将详细讨论这些现象。

图 6 为温度依赖的自由激子的强度变化关系。 对于半导体发光材料,热猝灭过程可以用 Arrhenius 公式很好地进行拟合^[16-17],如下式所示:

$$I(T) = \frac{I_0}{1 + A \exp(-E_B/k_B T)},$$
 (1)

I(T)和 I_0 分别为 T K 和 0 K 时荧光峰的强度, A 为拟合的参数, E_B 为激子束缚能, k_B 为玻尔兹曼常数。由拟合结果可得激子束缚能 E_B ~ 26 meV,与文献报道的一致^[16]。同时这与室温热激发能(~ 26 meV)相当, 说明激子可以在室温下稳定地存在, 该材料的荧光主要来自于激子的复合发光。

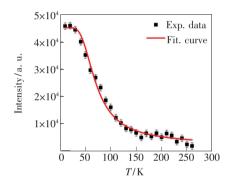


图 6 自由激子强度随温度的变化关系

Fig. 6 Temperature dependence of free exciton emission intensity

进一步地,我们将激子峰位能量随温度变化的关系提取出来,如图 7 所示。在常压情况下,假定晶格热膨胀和温度之间为线性关系,则 CsPb-Br, 钙钛矿的带隙与温度的关系符合下式[18-19]:

$$E_{\rm g}(T) = E_0 + A_{\rm TE}T - A_{\rm EP} \frac{1}{\exp(E_{\rm LO}/k_{\rm B}T) - 1} + 1$$

其中, E_0 是温度为 0 K 时带隙的宽度,第二项为晶格热膨胀和声学声子对带隙的贡献,第三项为电声子(光学声子)耦合对带隙的影响, A_{TE} 和 A_{EP} 分别为热膨胀和电声子耦合所占的权重, E_{LO} 表示光学声子的平均能量。根据公式对实验结果进行拟合,从图中可以看出理论与实验非常符合,拟合的参数总结在表 1 中。由实验结果分析发现,在120 K 以下,激子的带隙随温度呈线性增长趋势;

而 120 K 之后, 出现亚线性变化趋势。根据研究 报道,CsPbBr, 钙钛矿的带隙主要由Pb的6s轨道 和 Br 的 4p 轨道杂化而形成, Pb—Br—Pb 之间的 键长和键角的变化将会影响 Pb 和 Br 轨道电子云 的重叠,从而影响带隙的变化[20]。对于低温区 域,带隙的线性变化主要由温度升高导致晶格热 膨胀引起的 Pb—Br 键长增加,轨道电子云重叠度 降低,使得带隙增加。而随着温度升高,电声子耦 合作用增强,影响了 Pb—Br 键长和键角,使得导 带和价带能级展宽,从而延缓带隙的增加。根据 表 1,与 CsPbBr3 量子点相比[18], App相对较小,这 可能与拟合温度区间有关。从拟合结果也发现, 与束缚激子相互作用的平均光学声子的能量 (44.2 meV) 远大于与自由激子相互作用的声子 能量(23.4 meV),说明束缚激子与高能量的光 学声子耦合效应更强。

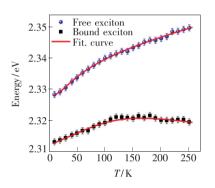


图 7 激子峰位随温度的变化关系

Fig. 7 Temperature dependence of exciton peak energy

表 1 公式(2)中拟合所得的参数

Tab. 1 Fitting parameters in equation (2)

	E_0	$A_{ m TE}/$	$A_{ m EP}/$	$E_{\scriptscriptstyle m LO}/$
	eV	$(\mu\mathrm{eV}\boldsymbol{\cdot}K^{\scriptscriptstyle{-1}})$	meV	meV
自由激子	2.332	17.7	10.7	23.4
束缚激子	2.329	0.30	17.2	44.2

激子和声子的耦合作用还体现在荧光的线型上,通过拟合荧光的线宽随温度的变化,可以定性得到激子声子相互作用对线宽的贡献。图 8 为提取出的激子线宽和温度的关系图。温度依赖的荧光线宽可以用下式来描述^[9,16]:

$$\Gamma(T) = \Gamma_0 + \gamma_{ac}(T) + \frac{\gamma_{L0}}{\exp(E_{L0}/k_BT) - 1},$$
 (3)
其中,右边第一项 Γ_0 为 $T = 0$ K 时的光谱线宽,
主要由于晶格的无序性、破缺等有关的散射过程

形成;第二项和第三项分别表示声学声子和光学声子对线宽的贡献; γ_{ac} 和 γ_{LO} 为激子和声学声子或光学声子的耦合强度; E_{LO} 为光学声子的能量。利用公式(3)拟合得到的参数见表 2。可以看出, γ_{ac} 的值非常小,对荧光峰的展宽效应基本可以忽略。 γ_{LO} 远远大于 γ_{ac} ,表明光学声子主导着与激子的耦合过程,是激子峰展宽的主要散射机

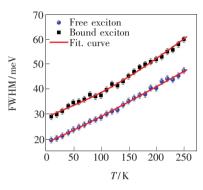


图 8 激子线宽随温度的变化关系

Fig. 8 Temperature dependence of exciton linewidth

表 2 公式(3)中拟合所得的参数

Tab. 2 Fitting parameters in equation (3)

	$\Gamma_{ m 0}$ / meV	$\gamma_{ac}/$ $(\mu eV \cdot K^{-1})$	$\gamma_{LO}/$ meV	$E_{ m LO}/$ meV
自由激子	18	102	6.6	24.6
束缚激子	28	96.7	42.7	41.4

制。同时,束缚激子中的耦合系数 γ_{LO} 更大,也验证了束缚激子倾向于与高能量的光学声子相互作用,耦合强度更大。而自由激子与声子的耦合强度相对较小,且倾向于与低能声子相互作用。这些结论对类似材料体系的能态特征具有指导意义。

4 结 论

本文采用 CVD 法在云母衬底上制备了 CsPb-Br, 微米棒,使用 SEM、XRD 对样品的形貌和性质 进行了表征,并用自主搭建的变温荧光光谱装置 对样品进行了测试。实验发现, CsPbBr, 微米棒 的荧光光谱主要由自由激子峰主导,其低能侧存 在较弱的束缚激子峰。在温度 10~120 K 之间, 自由激子和束缚激子线性蓝移:120 K 之后,呈现 亚线性移动,且束缚激子趋于平缓。此外,自由激 子和束缚激子的线宽也随温度升高逐渐递增。通 过公式拟合了激子峰的发光强度、峰位能量和半 高全宽随温度的变化关系,可以得出 CsPbBr。中 激子光谱的变温行为主要是激子与纵向光学声子 (LO)的耦合强度的差异导致的,自由激子倾向于 与低能声子相互作用,而束缚激子与高能光学声 子的耦合作用更强。本文对钙钛矿体系内部激子 发光特性的研究对未来光电子器件的设计与制作 具有指导意义。

参考文献:

- [1] 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.
- [2] ZHANG Q, LI G Y, LIU X F, et al. . A room temperature low-threshold ultraviolet plasmonic nanolaser [J]. Nat. Commun. , 2014, 5;4953-1-10.
- [3] LI Z Z, LIU X L, XU J, et al.. Moisture-induced crystallinity improvement for efficient CsPbI_{3-x}Br_x perovskite solar cells with excess cesium bromide [J]. J. Phys. Chem. Lett., 2019,10(16):4587-4595.
- [4] SANEHIRA E M, MARSHALL A R, CHRISTIANS J A, et al. . Enhanced mobility CsPbI₃ quantum dot arrays for record-efficiency, high-voltage photovoltaic cells [J]. Sci. Adv., 2017,3(10); eaao4204-1-8.
- [5] 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.
- [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] DE GIORGI M L, PERULLI A, YANTARA N, et al.. Amplified spontaneous emission properties of solution processed CsPbBr₃ perovskite thin films [J]. J. Phys. Chem. C, 2017,121(27):14772-14778.

- [8] EATON S W, LAI M, 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] RAMADE J, ANDRIAMBARIARIJAONA L M, STEINMETZ V, et al. . Exciton-phonon coupling in a CsPbBr₃ single nanocrystal [J]. Appl. Phys. Lett. , 2018,112(7):072104-1-4.
- [10] LAO X Z, YANG Z, SU Z C, et al. . Anomalous temperature-dependent exciton-phonon coupling in cesium lead bromide perovskite nanosheets [J]. J. Phys. Chem. C, 2019, 123(8):5128-5135.
- [11] WANG Y G, YASAR M, LUO Z Y, et al. . Temperature difference triggering controlled growth of all-inorganic perovskite nanowire arrays in air [J]. Small, 2018, 14(41); 1803010-1-8.
- [12] SEBASTIAN M, PETERS J A, STOUMPOS C C, et al. . Excitonic emissions and above-band-gap luminescence in the single-crystal perovskite semiconductors CsPbBr₃ and CsPbCl₃[J]. Phys. Rev. B, 2015,92(23):235210-1-9.
- [13] STOUMPOS C C, MALLIAKAS C D, PETERS J A, et al. . Crystal growth of the perovskite semiconductor CsPbBr₃: a new material for high-energy radiation detection [J]. Cryst. Growth Des., 2013,13(7):2722-2727.
- [14] GABELLONI F, BICCARI F, FALSINI N, et al. . Long-living nonlinear behavior in CsPbBr₃ carrier recombination dynamics [J]. Nanophotonics, 2019,8(9):1447-1455.
- [15] PETERS J A, LIU Z F, YU R H, et al. . Carrier recombination mechanism in CsPbBr₃ revealed by time-resolved photoluminescence spectroscopy [J]. Phys. Rev. B, 2019,100(23);235305.
- [16] ZHANG C R, DUAN J J, QIN F F, et al. . CsPbBr₃ interconnected microwire structure: temperature-related photoluminescence properties and its lasing action [J]. J. Mater. Chem. C, 2019, 7(34):10454-10459.
- [17] AI B, LIU C, DENG Z, et al.. Low temperature photoluminescence properties of CsPbBr₃ quantum dots embedded in glasses [J]. Phys. Chem. Chem. Phys., 2017, 19(26):17349-17355.
- [18] WEI K, XU Z J, CHEN R Z, et al. . Temperature-dependent excitonic photoluminescence excited by two-photon absorption in perovskite CsPbBr₃ quantum dots [J]. Opt. Lett., 2016,41(16):3821-3824.
- [19] LIU Z, SHANG Q Y, LI C, et al.. Temperature-dependent photoluminescence and lasing properties of CsPbBr₃ nanowires [J]. Appl. Phys. Lett., 2019,114(10):101902-1-5.
- [20] MANNINO G, DERETZIS I, SMECCA E, et al.. Temperature-dependent optical band gap in CsPbBr₃, MAPbBr₃, and FAPbBr₃ single crystals [J]. J. Phys. Chem. Lett., 2020,11(7):2490-2496.



王虎(1994 -),男,贵州盘州人,硕士研究生,2017年于中央民族大学获得学士学位,主要从事半导体微腔内光与物质相互作用的研究。

E-mail: wanghu@ sari. ac. 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



鹿建(1983 -),男,江苏徐州人,博士,副研究员,2012 年于复旦大学获得博士学位,主要从事半导体光-物质强耦合的物理及应用的研究。 E-mail: luj@ sari. ac. cn