



中国科学院大学
University of Chinese Academy of Sciences

博士学位论文

钙钛矿微晶及纳米晶载流子动力学研究

作者姓名: 杨斌

指导教师: 何国钟 院士 韩克利 研究员

中国科学院大连化学物理研究所

学位类别: 理学博士

学科专业: 物理化学

培养单位: 中国科学院大学大连化学物理研究所

2019年6月

**Charge-carrier dynamics of perovskite micro- and
nano-crystals**

**A dissertation submitted to
University of Chinese Academy of Sciences
in partial fulfillment of the requirement
for the degree of
Doctor of Philosophy
in Physical Chemistry**

By

Yang Bin

Supervisor: Professor He Guozhong and Han Keli

**State Key Laboratory of Molecular Reaction Dynamics
Dalian Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences**

June 2019

中国科学院大学
研究生学位论文原创性声明

本人郑重声明：所提交的学位论文是本人在导师的指导下独立进行研究工作所取得的成果。尽我所知，除文中已经注明引用的内容外，本论文不包含任何其他个人或集体已经发表或撰写过的研究成果。对论文所涉及的研究工作做出贡献的其他个人和集体，均已在文中以明确方式标明或致谢。

作者签名：

日 期：

中国科学院大学
学位论文授权使用声明

本人完全了解并同意遵守中国科学院有关保存和使用学位论文的规定，即中国科学院有权保留送交学位论文的副本，允许该论文被查阅，可以按照学术研究公开原则和保护知识产权的原则公布该论文的全部或部分内容，可以采用影印、缩印或其他复制手段保存、汇编本学位论文。

涉密及延迟公开的学位论文在解密或延迟期后适用本声明。

作者签名：

日 期：

导师签名：

日 期：

摘要

近几年来，钙钛矿材料被广泛应用于太阳能电池、光电探测器、激光、发光二极管等研究领域，并取得一系列重要突破。本论文从动力学角度理解钙钛矿微晶及纳米晶中的载流子行为，阐明限制其光、电性能的关键动力学因素，并尝试开发新材料、构建新型器件来优化其光、电性能。

本文第一部分工作研究了一种有机-无机杂化钙钛矿 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ 微晶载流子动力学。研究发现该材料具有较低的双光子受激辐射阈值 (2.2 mJ cm^{-2})。高空间分辨 (1 微米) 光电流成像研究发现：在弱电场下，载流子输运为扩散机制 (diffusion)；而在较强电场下，载流子输运为迁移机制 (drift)。研究还发现即使在钙钛矿单晶中，缺陷态分布也是不均匀的，并影响器件性能。该结果表明通过更好的控制单晶中的缺陷分布可以进一步提升器件整体性能。

本文第二部分工作制备了一种具有超高灵敏度的全无机钙钛矿微晶光电探测器。采用溶液法快速合成了具有较低缺陷态密度的 CsPbBr_3 微晶，研究其时间分辨荧光光谱发现其载流子存在快速扩散行为，并且载流子迁移率超过 $100 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{S}^{-1}$ ，通过构建 CsPbBr_3 微晶光电探测器可以实现高效的电荷收集。该微晶光电探测器具有超高的响应度 (10^4 A/W)。此外该光电探测器具有较快响应时间 (1 ms)。

虽然含铅钙钛矿有众多优势，但是铅是有毒元素，可对人体和环境造成危害，此外含铅钙钛矿在空气中的稳定性较差。本文第三部分工作制备了高性能非铅钙钛矿微晶光电探测器。首先合成了一种含锑 ($\text{MA}_3\text{Sb}_2\text{I}_9$) 元素的钙钛矿单晶，研究其载流子动力学发现该单晶具有较长的载流子扩散长度。利用该材料构建的微米尺度光电探测器能达到高效的电荷收集，可实现在弱光下的高灵敏响应 (40 A/W)。此外，研究还发现该光电探测器具有 $<1 \text{ ms}$ 的快速响应时间，表明 Sb 基钙钛矿在取代含铅钙钛矿方面具有较大优势。

本文第四部分工作研究了非铅钙钛矿纳米晶发光动力学。首先研究了 $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{Br}_9$ 纳米晶发光动力学机理，阐明陷阱态捕获是限制该材料发光效率的重要因素。进一步研究具有立方相的双钙钛矿纳米晶载流子动力学发现缺陷态分为两种捕获机制：一种与表面缺陷相关，可以通过表面活性剂钝化；另一种为材料

自身特性（自陷态），主要是由于材料间接带隙的本质，产生强烈的电荷-声子耦合，导致晶格形变产生自陷态。以此机制为指导，设计并合成出一组具有直接带隙的双钙钛矿纳米晶 $\text{Cs}_2\text{AgIn}_x\text{Bi}_{1-x}\text{Cl}_6$ ($x=0.75, 0.9$)。直接带隙双钙钛矿纳米晶具有较少的缺陷态，和较高的发光效率（36.6%）。该研究为寻找高性能非铅钙钛矿材料指明了方向。

关键词：钙钛矿，光电探测器，非铅钙钛矿，载流子动力学，超快光谱

Abstract

Recently, perovskites are widely studied for solar cells, photodetectors, lasing and light emitting diodes and a series of breakthroughs were made. In this paper, we study the charge carrier dynamics of perovskite micro- and nano-crystals and try to understand the key parameters for achieving high performance. In addition, we develop new perovskites and new perovskite-based devices to improve the performance.

Firstly, we studied the charge carrier dynamics of organic-inorganic hybrid perovskite $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ microcrystals (MCs). Two-photon-pumped amplified spontaneous emission with low threshold of 2.2 mJ cm^{-2} was obtained. We fabricate photodetectors based on single $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ MCs and map the photocurrent with spatial resolution of $1 \mu\text{m}$. We find that the charge carrier transport in the MCs is dominated by carrier diffusion at low voltage bias while which is dominated by carrier drift at high bias. Furthermore, photocurrent shows strong spatial variations, which mainly originates from the inhomogeneous distribution of trap-states across perovskite MCs. This suggests that there is still large margin for improvement of perovskite single crystal devices by better controlling of the traps.

Secondly, we developed an ultra-sensitive and fast all-inorganic perovskite MCs based photodetector. We demonstrate a simple solution growth method to prepare CsPbBr_3 MCs with low trap-state density. Time dependent photoluminescence study indicates that CsPbBr_3 MCs exhibit fast carrier diffusion with carrier mobility over $100 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{S}^{-1}$. Furthermore, CsPbBr_3 MC-based photodetectors with high charge carriers' collection efficiency are fabricated. Such photodetectors show ultrahigh responsivity (R) up to $6 \times 10^4 \text{ AW}^{-1}$. Moreover, the photodetectors exhibit fast response time of $\approx 1 \text{ ms}$.

Although lead-perovskites have many superiorities, lead is toxic to both human and the environment. In addition, lead-perovskite exhibit poor stability in air. Thirdly,

we developed a high-performance photodetector based on ($\text{MA}_3\text{Sb}_2\text{I}_9$) microsingle crystals (MSCs). The $\text{MA}_3\text{Sb}_2\text{I}_9$ single crystals exhibit a long carrier diffusion length. The $\text{MA}_3\text{Sb}_2\text{I}_9$ MSCs base photodetector exhibit efficient charge carrier transport and the responsivity can be reached to 40 A/W at low light intensity. Furthermore, the $\text{MA}_3\text{Sb}_2\text{I}_9$ MSC photodetectors exhibit fast response speed of <1 ms. These numbers are comparable to the lead-perovskite single-crystal-based photodetectors.

At last, we studied the charge carrier dynamics in lead-free perovskite nanocrystals (NCs). The charge carrier dynamics of $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{Br}_3$ NCs were studied firstly, the results indicate that the low photoluminescence mainly originate from the fast carrier trapping processes. We next study the charge carrier dynamics in lead-free double perovskite NCs. Femtosecond transient absorption studies indicate the presence of two prominent fast trapping processes in the charge carrier relaxation. The two fast trapping processes are dominated by intrinsic self-trapping due to giant carrier-phonon scattering and surface defects trapping, respectively. Lead-free direct bandgap double perovskite NCs, i.e. $\text{Cs}_2\text{AgIn}_x\text{Bi}_{1-x}\text{Cl}_6$ ($x = 0.75, 0.9$) are designed. A PLQE of 36.6% for direct bandgap NCs is comparable to those observed for lead-perovskite NCs in the violet region. The successful design of lead-free direct bandgap perovskite NCs with superior optical properties opens the door for high performance lead-free perovskite optoelectronic devices.

Key Words: Perovskite, Photodetector, Lead-free perovskite, Charge carrier dynamics, Ultrafast spectroscopy.

目 录

摘 要.....	I
ABSTRACT.....	III
目 录.....	V
图表目录.....	IX
缩略词表.....	XIII
第 1 章 引言.....	1
1.1 前言.....	1
1.2 钙钛矿材料概述.....	2
1.2.1 钙钛矿优异的光-电特性.....	3
1.2.2 钙钛矿的研究瓶颈.....	6
1.3 钙钛矿单晶及应用.....	6
1.3.1 钙钛矿单晶光电探测器.....	9
1.3.2 钙钛矿单晶激光.....	11
1.4 钙钛矿胶体纳米晶.....	14
1.5 非铅钙钛矿.....	16
第 2 章 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ 微晶荧光动力学及光电流成像研究.....	19
2.1 研究背景.....	19
2.2 实验及结果讨论.....	20
2.2.1 样品合成.....	20
2.2.2 表征及测量设备.....	21
2.2.3 样品表征.....	21
2.2.4 双光子受激辐射现象.....	22
2.2.5 单光子及双光子荧光动力学.....	24
2.2.6 MAPbBr_3 微晶光电探测器的制备及表征.....	26

2.2.7	MAPbBr ₃ 微晶光电探测器光电流成像	29
2.3	小结	33
第 3 章 CsPbBr₃ 微晶光电探测器及其载流子动力学研究		35
3.1	研究背景	35
3.2	实验及结果讨论	36
3.2.1	样品合成	36
3.2.2	表征及测量设备	36
3.2.3	材料表征	37
3.2.4	CsPbBr ₃ 微晶荧光动力学	39
3.2.5	CsPbBr ₃ 微晶光电探测器	43
3.3	小结	47
第 4 章 非铅钙钛矿微晶光电探测器及载流子动力学研究		49
4.1	研究背景	49
4.2	实验及结果讨论	50
4.2.1	样品合成	50
4.2.2	表征及测量设备	51
4.2.3	材料表征	52
4.2.4	MA ₃ Sb ₂ I ₉ 单晶光电探测器	54
4.3	小结	60
第 5 章 非铅钙钛矿纳米晶发光动力学研究		61
5.1	研究背景	61
5.2	飞秒瞬态吸收测量系统	62
5.3	Cs ₃ Bi ₂ X ₉ 钙钛矿纳米晶及发光动力学	63
5.3.1	样品合成及表征	63
5.3.2	Cs ₃ Bi ₂ Br ₉ 纳米晶发光动力学研究	66
5.3.3	Cs ₃ Bi ₂ X ₉ (X=Cl, Br, I) 纳米晶	68
5.3.4	Cs ₃ Bi ₂ Br ₉ 纳米晶稳定性研究	69
5.4	Cs ₂ AgBiBr ₆ 双钙钛矿纳米晶及热载流子动力学	70
5.4.1	Cs ₂ AgBiBr ₆ 纳米晶合成及表征	71
5.4.2	Cs ₂ AgBiBr ₆ 纳米晶瞬态吸收光谱研究	74

5.4.3 $\text{Cs}_2\text{AgBiX}_6$ (X=Cl, Br, I) 纳米晶合成及表征.....	76
5.5 $\text{Cs}_2\text{AgSb}_{1-y}\text{Bi}_y\text{X}_6$ (X=Br, Cl; $0 \leq y \leq 1$) 双钙钛矿纳米晶发光动力学	77
5.5.1 样品合成.....	77
5.5.2 载流子动力学研究.....	82
5.5.3 热电子冷却动力学.....	86
5.6 直接带隙双钙钛矿纳米晶发光动力学.....	87
5.6.1 样品合成及表征.....	88
5.6.2 荧光动力学.....	90
5.6.3 能带结构计算.....	92
5.6.4 飞秒瞬态吸收光谱.....	92
5.7 总结与讨论.....	94
总结与展望.....	95
参考文献.....	97
致 谢.....	113
作者简历及攻读学位期间发表的学术论文与研究成果	115

图表目录

图 1.1	美国国家可再生能源实验室认证的太阳能电池最高效率	1
图 1.2	ABX ₃ 型钙钛矿晶体结构	2
图 1.3	钙钛矿载流子扩散长度发展图	4
图 1.4	CsPbX ₃ (X=Cl, Br, I)胶体纳米晶	6
图 1.5	MAPbX ₃ 单晶图片	7
图 1.6	空间电荷限制电流法表征钙钛矿缺陷态密度和载流子迁移率	8
图 1.7	MAPbI ₃ 单晶载流子复合寿命测量	8
图 1.8	钙钛矿单晶光电探测器性能	11
图 1.9	MAPbI ₃ 纳米线激光器	12
图 1.10	MAPbBr ₃ 微米盘激光器	13
图 1.11	单分散的CsPbBr ₃ 纳米晶及其结构	15
图 1.12	CsPbX ₃ (X=Cl, Br, I)胶体纳米晶发光	15
图 1.13	MASnI _{3-x} Br _x 钙钛矿晶体结构及表征	16
图 1.14	MASnI ₃ 和FASnI ₃ 单晶照片	17
图 1.15	CsSnX ₃ (X=Cl, Cl _{0.5} Br _{0.5} , Br, Br _{0.5} I _{0.5} , I)纳米晶表征	18
图 2.1	MAPbBr ₃ 单晶照片	19
图 2.2	MAPbBr ₃ 微晶生长及表征	22
图 2.3	MAPbBr ₃ 微晶双光子荧光特性	23
图 2.4	MAPbBr ₃ 微晶单光子及双光子荧光	24
图 2.5	MAPbBr ₃ 微晶双光子荧光激发谱	25
图 2.6	MAPbBr ₃ 微晶时间分辨光谱	26
图 2.7	ITO导电玻璃示意图及MAPbBr ₃ 微晶SEM图片	27
图 2.8	MAPbBr ₃ 微晶光电探测器表征	28
图 2.9	光电流和响应度随激发光强度变化关系	29
图 2.10	MAPbBr ₃ 微晶光电探测器示意图及高分辨光电流成像装置示意图	30
图 2.11	MAPbBr ₃ 微晶光电探测器SEM图片及不同外加电压下光电流成像图	

.....	30
图 2.12 不同电场下光电流沿 X 方向衰减图及载流子传输机制示意图	31
图 2.13 MAPbBr ₃ 微晶在 2V 偏压下光电流	32
图 2.14 MAPbBr ₃ 微晶光电探测器表征及光电流成像	33
图 3.1 CsPbBr ₃ 单晶图片	35
图 3.2 CsPbBr ₃ 微晶生长及表征	37
图 3.3 EDS 图谱显示 Cs, Pb, Br 三种元素比例	38
图 3.4 CsPbBr ₃ 微晶表征	39
图 3.5 CsPbBr ₃ 微晶单光子和双光子荧光动力学	40
图 3.6 CsPbBr ₃ 微晶单光子及双光激发下载流子动力学行为	41
图 3.7 根据一维扩散方程模拟电子和空穴的分布	42
图 3.8 根据一维扩散方程拟合的荧光动力学结果	43
图 3.9 CsPbBr ₃ 微晶薄膜横截面	43
图 3.10 CsPbBr ₃ 微晶光电探测器及表征	44
图 3.11 瞬态光电流	45
图 3.12 双光子光电探测器表征	46
图 3.13 双光子光电流衰减动力学	47
图 4.1 (TMHD)BiBr ₅ 大块单晶照片	49
图 4.2 MA ₃ Sb ₂ I ₉ 单晶生长过程	50
图 4.3 MA ₃ Sb ₂ I ₉ 微晶尺寸随前驱体浓度的变化	51
图 4.4 MA ₃ Sb ₂ I ₉ 和 MA ₃ Sb ₂ Br ₉ 单晶及结构	52
图 4.5 MA ₃ Sb ₂ I ₉ 和 MA ₃ Sb ₂ Br ₉ 光谱表征	53
图 4.6 暗电压-电流特性曲线	54
图 4.7 MA ₃ Sb ₂ I ₉ 单晶光电探测器及表征	55
图 4.8 MA ₃ Sb ₂ I ₉ 微晶光电探测器	56
图 4.9 MA ₃ Sb ₂ I ₉ 微晶光电探测器在一个太阳光下响应电流和暗电流对比	57
图 4.10 MA ₃ Sb ₂ I ₉ 微晶光电探测器表征	57
图 4.11 MA ₃ Sb ₂ I ₉ 微晶光电探测器瞬态光电流及对不同波长的单色光响应能力	58

图 4.12	$\text{MA}_3\text{Sb}_2\text{I}_9$ 微晶光电探测器在空气中的稳定性	59
图 4.13	$\text{MA}_3\text{Sb}_2\text{Br}_9$ 微晶表征	60
图 5.1	CsSnX_3 纳米晶稳态及瞬态荧光	61
图 5.2	飞秒瞬态吸收光谱测量系统	63
图 5.3	$\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{Br}_9$ 晶体结构	63
图 5.4	$\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{Br}_9$ 纳米晶 TEM 图片	64
图 5.5	$\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{Br}_9$ 纳米晶 XRD 衍射图谱	65
图 5.6	$\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{Br}_9$ 纳米晶稳态吸收光谱及荧光光谱	65
图 5.7	$\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{Br}_9$ 纳米晶时间分辨荧光光谱及飞秒瞬态吸收光谱	67
图 5.8	$\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{Br}_9$ 纳米晶激发态载流子动力学模型	68
图 5.9	$\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{X}_9$ ($\text{X}=\text{Cl}, \text{Cl}_{0.5}\text{Br}_{0.5}, \text{Br}, \text{Br}_{0.5}\text{I}_{0.5}, \text{I}$) 胶体纳米晶表征	69
图 5.10	$\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{Br}_9$ 纳米晶稳定性测试	70
图 5.11	$\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ 双钙钛矿晶体结构	71
图 5.12	$\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ 纳米晶 TEM 图片	72
图 5.13	$\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ 纳米晶 XRD 衍射图	72
图 5.14	$\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ 不同油酸含量下光谱表征	73
图 5.15	$\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ 纳米晶飞秒瞬态吸收光谱	74
图 5.16	有无油酸包裹的 $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ 纳米晶瞬态吸收信号对比	75
图 5.17	$\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ 纳米晶载流子动力学模型	76
图 5.18	$\text{Cs}_2\text{AgBiX}_6$ ($\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}_{0.5}\text{Cl}_{0.5}, \text{Br}, \text{Br}_{0.5}\text{I}_{0.5}, \text{I}$) 纳米晶在日光灯下照片	76
图 5.19	$\text{Cs}_2\text{AgBiX}_6$ ($\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}_{0.5}\text{Cl}_{0.5}, \text{Br}, \text{Br}_{0.5}\text{I}_{0.5}, \text{I}$) 纳米晶表征	77
图 5.20	$\text{Cs}_2\text{AgSbBr}_6$ 及 $\text{Cs}_2\text{AgSbCl}_6$ 纳米晶表征	78
图 5.21	$\text{Cs}_2\text{AgSbBr}_6$ 及 $\text{Cs}_2\text{AgSbCl}_6$ 纳米晶稳态吸收光谱	80
图 5.22	$\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ 纳米晶稳态吸收光谱	80
图 5.23	$\text{Cs}_2\text{AgSb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{Br}_6$ ($x=0, 0.25, 0.5, 0.75, 1$) 纳米晶表征	81
图 5.24	$\text{Cs}_2\text{AgSb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{Cl}_6$ ($x=0, 0.25, 0.5, 0.75, 1$) 纳米晶表征	82
图 5.25	$\text{Cs}_2\text{AgSb}_{0.25}\text{Bi}_{0.75}\text{Br}_6$ 纳米晶飞秒瞬态吸收光谱	83
图 5.26	不同油酸含量的 $\text{Cs}_2\text{AgSb}_{0.25}\text{Bi}_{0.75}\text{Br}_6$ 纳米晶基态漂白信号对比	84
图 5.27	变温荧光光谱	85

图 5.28	$\text{Cs}_2\text{AgSb}_{0.25}\text{Bi}_{0.75}\text{Br}_6$ 纳米晶拉曼光谱	85
图 5.29	双钙钛矿载流子激发态动力学示意图	86
图 5.30	$\text{Cs}_2\text{AgSb}_{0.25}\text{Bi}_{0.75}\text{Br}_6$ 纳米晶基态漂白和瞬态吸收时间分辨信号	86
图 5.31	间接带隙和直接带隙电子跃迁示意图	87
图 5.32	$\text{Cs}_2\text{AgBiCl}_6$ 纳米晶吸收光谱	88
图 5.33	$\text{Cs}_2\text{AgIn}_x\text{Bi}_{1-x}\text{Cl}_6$ ($x=0, 0.25, 0.5, 0.75, 0.9$) 纳米晶表征	89
图 5.34	$\text{Cs}_2\text{AgIn}_x\text{Bi}_{1-x}\text{Cl}_6$ ($x=0, 0.25, 0.5, 0.75, 0.9$) 纳米晶稳态吸收光谱	90
图 5.35	$\text{Cs}_2\text{AgIn}_x\text{Bi}_{1-x}\text{Cl}_6$ ($x=0, 0.9$) 纳米晶荧光	91
图 5.36	$\text{Cs}_2\text{AgIn}_{0.75}\text{Bi}_{0.25}\text{Cl}_6$ 纳米晶紫光和橙光荧光动力学	91
图 5.37	$\text{Cs}_2\text{AgIn}_x\text{Bi}_{1-x}\text{Cl}_6$ ($x=0, 0.25, 0.75, 1$) 能带结构	92
图 5.38	$\text{Cs}_2\text{AgIn}_x\text{Bi}_{1-x}\text{Cl}_6$ ($x=0, 0.75$) 瞬态吸收光谱	93
图 5.39	$\text{Cs}_2\text{AgIn}_x\text{Bi}_{1-x}\text{Cl}_6$ ($x=0, 0.75$) 基态漂白动力学对比	93
表 3.1	全无机钙钛矿光电探测器性能总结	45
表 4.1	钙钛矿单晶光电探测器性能	59
表 4.2	$\text{MA}_3\text{Sb}_2\text{I}_9$ 和 $\text{MA}_3\text{Sb}_2\text{Br}_9$ 微晶光电探测器性能比较	60
表 5.1	$\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{Br}_9$ 纳米晶有无油酸包裹, 时间分辨光谱拟合结果对比	67
表 5.2	$\text{Cs}_2\text{AgSbBr}_6$ 和 $\text{Cs}_2\text{AgSbCl}_6$ 晶体结构数据	79
表 5.3	$\text{Cs}_2\text{AgSbBr}_6$ 原子坐标和占位数据	79
表 5.4	$\text{Cs}_2\text{AgSbCl}_6$ 原子坐标和占位数据	79

缩略词表

CCD	Charge-coupled device	电荷耦合器件
D*	Detectivity	探测率
DMF	Dimethyl formamide	二甲基甲酰胺
DMSO	Dimethylsulfoxide	二甲基亚砜
EDS	Energy-dispersive spectroscopy	能量色散 X 射线谱
EQE	External quantum efficiency	外量子效率
GBL	γ -butyrolactone	γ -丁内酯
GSB	Ground-state bleaching	基态漂白
HBr	Hydrobromic acid	氢溴酸
HI	Hydroiodic acid	氢碘酸
ITO	Indium tin oxid	氧化铟锡
LDR	Linear dynamic range	线性动态范围
LED	Light-emitting diode	发光二极管
MSC	Micro-single crystal	微晶
NC	Nanocrystal	纳米晶
OA	Oleic acid	油酸
PIA	Photo-induced absorption	光诱导吸收
PLE	Photoluminescence excitation spectrum	激发谱
R	Responsivity	响应度
SCLC	Space charge limits current	空间电荷限制电流
SEM	Scanning electron microscope	扫描电子显微镜
TA	Transient absorption	瞬态吸收
TCSPC	Time-correlated single photon counting	时间相关单光子计数
TEM	Transmission electron microscopy	透射电子显微镜
TOF	Time of flight	飞行时间技术
TPC	Transient photocurrent	瞬态光电流

TPV	Transient photoelectronic voltage	瞬态光电压
TRPL	Time-resolved photoluminescence	时间分辨荧光
XRD	X-ray diffraction	X 射线衍射

第 1 章 引言

1.1 前言

随着化石能源的枯竭、环境污染的加剧，发展可再生的清洁能源成为社会可持续发展的重要需求。太阳能是一种新兴的可再生能源，清洁无污染且获取方便。其中太阳能电池通过光电效应把光能直接转化成电能是高效利用太阳能的方法之一。自上世纪五十年代以来，太阳能电池技术发展迅猛，各种各样的太阳能电池相继问世，单晶硅太阳能电池、多晶硅太阳能电池、染料敏化太阳能电池、有机光伏太阳能电池、钙钛矿太阳能电池等。从光电转化效率角度看(Best Research-cell Efficiencies from NREL)(图 1.1)，钙钛矿太阳能电池作为其中一种新兴的太阳能电池，自 2009 年首次报道以来，经过短短几年时间的发展，其光电转化效率就从首次报道的 3.8%提高到目前的 23.3%，发展速度超过以往任何一种太阳能电池^[1]。而且钙钛矿太阳能电池可用低温溶液法生长，制备过程简单，潜在的大规模制备成本低，展现出极大的市场应用潜力，一跃成为光电领域最有发展潜力的研究热点^[2-9]。

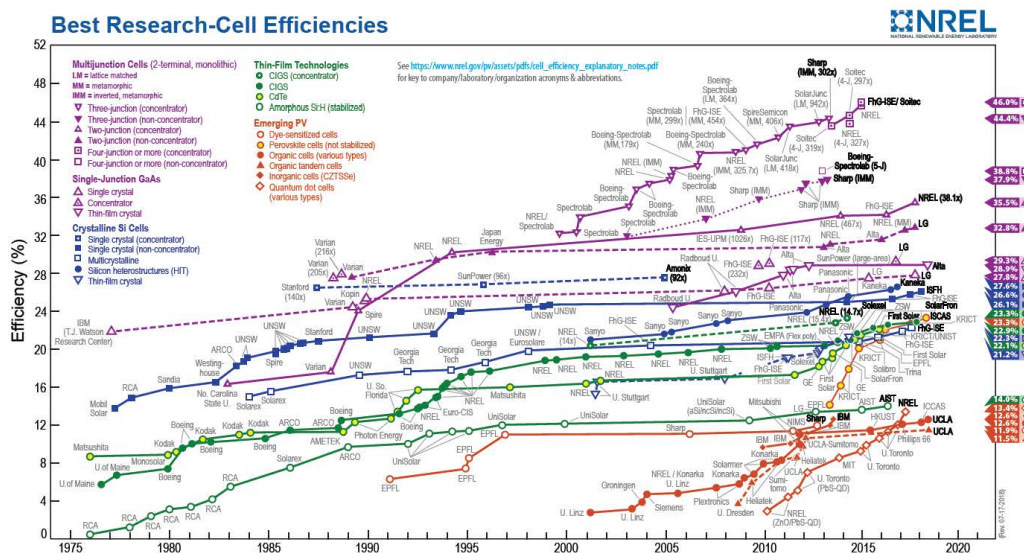


图 1.1 美国国家可再生能源实验室 (NREL, National Renewable Energy Laboratory) 认证的太阳能电池最高效率 (2018 年 10 月)^[1]。

Figure 1.1 Best Research-Cell Efficiencies certified by NREL (October, 2018).^[1]

钙钛矿材料不仅在太阳能电池领域展现出优异的性能，在高亮度激光^[10,11]、可见光探测器^[12]、高能射线探测器^[13,14]、量子点发光^[15]、压电传感^[16]等方面也有十分广泛的应用。现阶段已经有越来越多的研究者注意到钙钛矿的优良光电特性并开始将其应用到更广泛的领域。比如光电探测器可以将光信号转化为电信号，灵敏度高、响应速度快的光电探测器在许多方面都具有重要应用。高能射线探测器可以探测 X 射线、 γ 射线等高能射线并产生电信号，多应用于安全监测、医学成像、工业材料检测等方面^[13,14]。高亮度钙钛矿纳米晶可用于发光二极管^[15]。

本文引言部分将从钙钛矿材料概述、钙钛矿单晶及应用、钙钛矿纳米晶、非铅钙钛矿四个部分介绍本文的研究基础。

1.2 钙钛矿材料概述

1839 年，德国矿物学家古斯塔夫·罗斯（Gustav Rose）在俄罗斯的乌拉尔山脉上首次发现了钙钛矿（perovskite）岩石样本，并决定以俄罗斯的地质学家 Lev Perovski 来命名这种矿石。该矿石是一种金属有机化合物晶体，其主要成分是钛酸钙（ CaTiO_3 ）。现在钙钛矿代表了结构与 CaTiO_3 类似的一类物质。

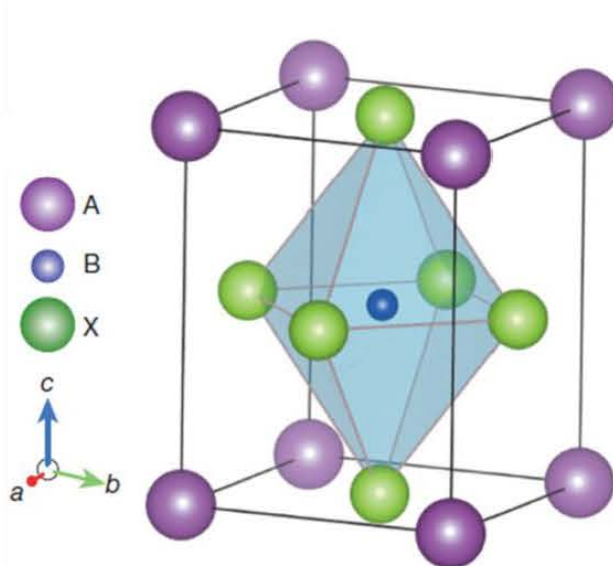


图 1.2 ABX_3 型钙钛矿晶体结构^[6]

Figure 1.2 Drawing of crystal structure of hybrid halide perovskite.^[6]

本论文所讨论的钙钛矿材料是一种金属-卤化物钙钛矿，结构如图 1.2 所示。典型分子结构式为 ABX_3 ，属于立方晶系或四方晶系，其中 A 一般为有机阳离子 $CH_3NH_3^+$ (MA^+)， $CH(NH_2)_2^+$ (FA^+) 或无机阳离子 Cs^+ ，B 为金属阳离子 Pb^{2+} ，X 为卤素负离子 (Cl^- ， Br^- 或 I^-)。在杂化钙钛矿晶体中，一个 Pb^{2+} 周围配位 6 个卤素负离子构成 $[PbX_6]^{4-}$ 八面体， $[PbX_6]^{4-}$ 八面体又与周围 $[PbX_6]^{4-}$ 八面体公用所有顶点构成晶体三维框架， MA^+ ， FA^+ 或 Cs^+ 则填充在 $[PbX_6]^{4-}$ 八面体形成的空隙中。

日本科学家 Miyasaka 首次将有机-无机杂化钙钛矿 $MAPbBr_3$ 以及 $MAPbI_3$ 作为敏化剂代替染料敏化太阳能电池结构中的染料分子用于太阳能电池研究，并于 2009 年正式报道了转化效率为 3.8% 的钙钛矿敏化太阳能电池^[2]。但由于 $MAPbI_3$ 在液态氧化还原电解质中容易分解，其电池效率和稳定性成为巨大挑战。2012 年，研究人员通过用固态电解质代替液态电解质，制备了效率为 9.7% 的全固态钙钛矿太阳能电池^[3]。同年，英国牛津大学的 Henry J. Snaith 等人采用介孔 Al_2O_3 代替 TiO_2 ，并在钙钛矿的另一面引入有机的空穴传输材料，制备的电池效率为 10.9%^[4]。从此，这种有机-无机杂化钙钛矿材料由于其低成本和潜在的高效率，在薄膜太阳能电池领域引起广泛的研究热潮^[5-9,17]。在此之后的短短几年内，基于 $MAPbI_3$ 类材料的钙钛矿太阳能电池效率便很快提高到了 23.3%，已接近商业化的单晶硅太阳能电池效率。钙钛矿太阳能电池效率发展得如此迅速，主要得益于其优异的光-电特性。

1.2.1 钙钛矿优异的光-电特性

1. 吸光能力强

$MAPbI_3$ 钙钛矿通常被认为是一种直接带隙半导体材料，其带隙值在 1.5 eV 左右，和太阳能电池光敏层材料的理想带隙 1.4 eV 十分接近^[18]。而且 $MAPbI_3$ 具有超过 10^5 cm^{-1} 的吸光系数，吸收光谱可以覆盖整个可见光范围^[19]。此外，钙钛矿材料的光吸收带边可通过改变卤素以及有机阳离子在 400-838 nm 范围内来调节^[20]。强的吸光系数以及宽的吸收光谱，使钙钛矿材料在光电领域具有很大的应用潜力。

2. 优异的载流子传输

钙钛矿材料的优异光电特性主要来源于其独特的载流子传输特性。钙钛矿

材料具有载流子迁移率高、寿命长、扩散长度长等特性。扩散长度越长，说明载流子在材料中的寿命越长，更容易被传输至界面从而被有效利用。根据扩散长度公式 $L_D = \sqrt{\frac{k_B T \mu \tau}{q}}$ ，其中 k_B 为玻尔兹曼常数， T 为温度， q 为元电荷， μ 为载流子迁移率， τ 为载流子寿命^[21]，载流子迁移率 (μ) 和寿命 (τ) 直接决定载流子扩散长度。在钙钛矿材料中，载流子迁移率和寿命依赖于材料的形貌、结晶度和测试方法等。

载流子迁移率的表征方法有：晶体管特性，瞬态光电流 (TPC)，飞行时间技术 (TOF)，荧光猝灭，太赫兹光诱导瞬态吸收，霍尔效应，空间电荷限制电流 (SCLC) 等方法^[21]。钙钛矿材料及其器件中测得的载流子迁移率可在 $10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ - $100 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ 范围^[22-26]。通常瞬态光电流或飞行时间法得到的载流子迁移率要低于霍尔效应或 SCLC 法。霍尔效应或 SCLC 表征的是材料的本征迁移率，而 TPC 或 TOF 法测得的迁移率受到材料缺陷的影响，得到的是器件在真实工作条件下的载流子传输行为^[21]。目前，高质量的 MAPbI_3 钙钛矿本征载流子迁移率通常在 $10 \sim 100 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ 范围。对于载流子寿命而言，其同样依赖于材料结晶度和测试方法。常用的测试方法有瞬态光电压法，阻抗谱分析法，和基于载流子复合寿命的瞬态荧光 (TRPL) 和瞬态吸收 (TA) 等方法。

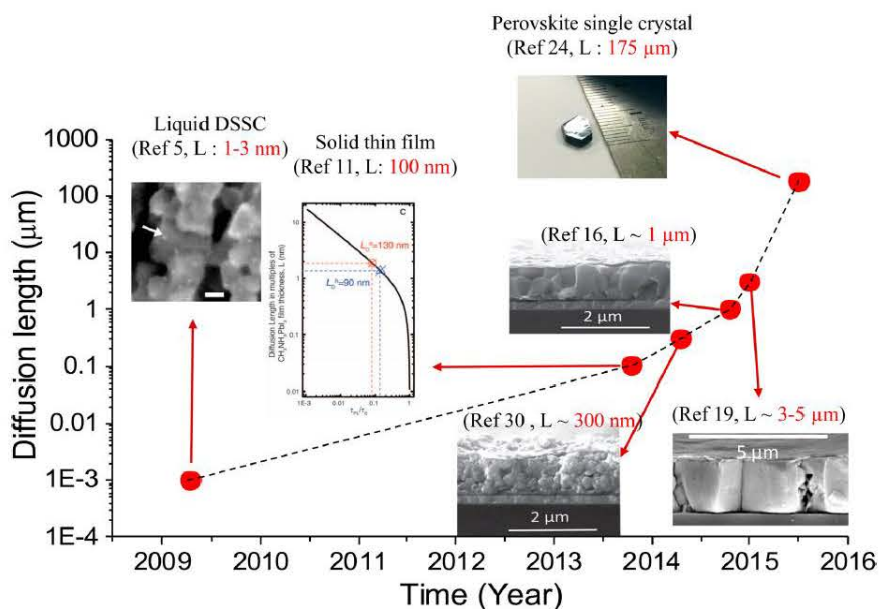


图 1.3 钙钛矿载流子扩散长度发展图^[21]

Figure 1.3 Evolution on the carrier diffusion length understanding of perovskite.^[21]

研究人员探究了多晶钙钛矿薄膜的载流子扩散长度（图 1.3）。在最开始，钙钛矿作为光敏化层用于染料敏化太阳能电池结构时，其载流子扩散长度只有 1-3 nm^[27]。2013 年，G. Xing 等人通过飞秒瞬态吸收光谱研究了 MAPbI₃ 多晶薄膜与电子/空穴传输层界面的电荷传输，进而可以得到载流子的扩散长度，其测量得到的载流子扩散长度超过 100 nm^[8]。S. D. Stranks 等人发现在 MAPbI₃ 中混合一定量的 Cl⁻ 离子可以提高载流子的扩散长度进而提升器件的光电转换效率。他们通过测试瞬态吸收光谱与荧光特性发现 MAPbI_{3-x}Cl_x 多晶薄膜的载流子扩散长度超过 1 μm^[7]。随后通过优化生长方法及改善成膜质量，钙钛矿多晶薄膜中的载流子扩散长度可达 3-5 μm^[28]。虽然钙钛矿多晶薄膜具有优异的载流子传输特性，但其内部仍然存在很多缺陷，而且晶粒与晶粒的边界间存在大量的表面缺陷，形成捕获中心，影响载流子的传输。随后的研究发现，钙钛矿单晶缺陷态密度低，载流子迁移率高，且不存在晶粒边界的影响，使载流子扩散长度大大延长^[29]。2015 年，Q. Dong 等人报道 MAPbI₃ 大块单晶的载流子传输特性。MAPbI₃ 单晶具有厘米尺寸，缺陷态密度在 10¹⁰ cm⁻³ 量级，其载流子扩散长度在 1 个太阳光（100 mW/cm²）照射下可以超过 175 μm，在弱光照射下（0.1 个太阳光）的载流子扩散长度可以超过 3 mm^[30]。

3. 优异的发光性能

除了光电转换方面，卤化物钙钛矿最吸引人之处就在于它们的光学性能。钙钛矿材料尤其是全无机钙钛矿纳米晶具有发光效率高，发光线宽窄，光谱易调节等优点，在显示、照明、激光等发光器件中有重要的研究价值^[15,31-36]。自 2015 年全无机钙钛矿胶体纳米晶 CsPbX₃（X: Cl, Br, I）报道后，更是引起广泛的关注，其发光效率接近 100%，而且其发光可以通过调节卤素调控覆盖整个可见光范围（图 1.4）^[15,31]。紧接着基于全无机钙钛矿纳米晶的发光二极管（LED）被报道，掀起了钙钛矿在发光领域的研究热潮^[34-36]。

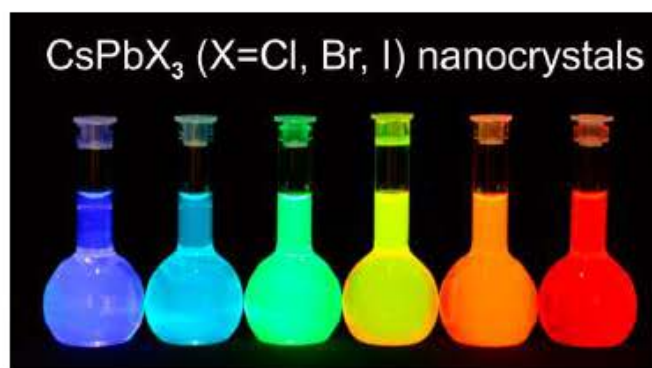


图 1.4 CsPbX₃ (X=Cl, Br, I)胶体纳米晶^[15]

Figure 1.4 CsPbX₃ (X=Cl, Br, I) colloidal nanocrystal.^[15]

1.2.2 钙钛矿的研究瓶颈

尽管钙钛矿材料具有优异的光-电特性，但其仍具有几个限制其大规模应用的缺点：

1) 化学稳定性差。除了光电转换效率与制作成本，光电子器件的使用寿命也是衡量其商业化生产的重要参数。然而，钙钛矿的稳定性问题是钙钛矿太阳能电池器件面临的最严峻问题之一。钙钛矿对水和空气极为敏感，导致钙钛矿层在空气中容易降解，同时温度的升高也会导致钙钛矿的分解。因此二者的协同作用会促使钙钛矿器件效率的急剧衰减^[37]。例如，当温度高于 80°C，湿度高于 80%时，黑色 MAPbI₃ 材料将迅速分解为黄色 PbI₂，电池效率随之迅速衰减；因此，开发稳定而高效的钙钛矿材料是实现商业化的关键。

2) 具有生物毒性。铅是一种可以在生物体内富集的毒性元素，在没有良好的封装技术和回收方法之前，含铅钙钛矿材料不可能大规模应用^[38]。因此开发非铅且高性能的钙钛矿材料成为一大研究热点。

1.3 钙钛矿单晶及应用

通常情况下大尺寸块状单晶的稳定性要比薄膜多晶材料好得多，基于钙钛矿单晶材料制备的太阳能电池有望展现出更好的稳定性。除此之外，钙钛矿单晶材料通常展现出更优的光电性能：更宽的吸收光谱、更高载流子迁移率、更低的缺陷密度等，是研究钙钛矿材料性质、结构和光电转换机理的理想材料^[29,30]。

1978 年, Weber 等人最早报道了 MAPbI₃ 晶体材料, 并测试了其晶体结构参

数及晶相转变温度^[39]。2014年 Pisoni 等人注意到 MAPbI₃ 单晶材料和多晶导热性能存在明显差异^[40]。紧接着, Tao 等人第一次成功制备出厘米尺寸钙钛矿单晶并发现 MAPbI₃ 单晶的光电性能及热稳定性要明显好于多晶和薄膜材料^[41]。随后两年多的时间里多个课题组陆续采用不同方法成功制备出高质量大尺寸 MAPbI₃ 单晶^[29,30,42,43]。其中 2015 年, 刘生忠课题组通过溶液升温结晶法成功制备出尺寸为 71 mm × 54 mm × 39 mm 的 MAPbI₃ 单晶 (图 1.5), 是目前已知最大的钙钛矿单晶^[43]。

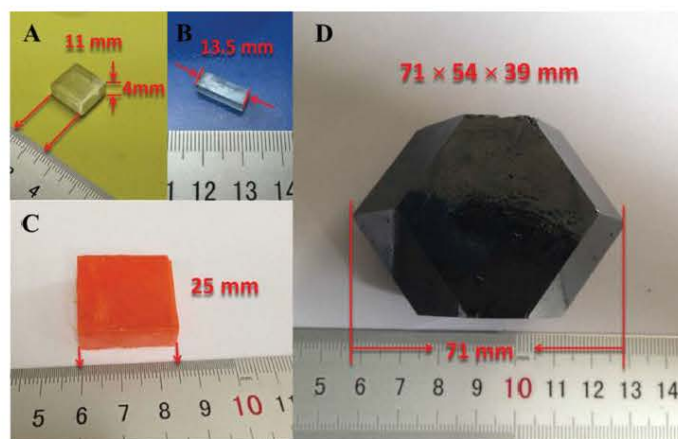


图 1.5 MAPbX₃ 单晶图片; (A, B) X=Cl; (C) X=Br; (D) X=I.^[43]

Figure 1.5 Photographs taken from the as-grown MAPbX₃ crystals, A,B) X = Cl; C) X = Br; D) X = I.^[43]

相对于多晶材料, 单晶一般具有更宽的光谱吸收范围。MAPbI₃ 单晶材料的吸收截止波长一般在 830~850 nm 之间, 而薄膜材料吸收截止波长通常只有不到 800 nm, 单晶材料的光谱吸收范围比薄膜材料拓宽了至少 30 nm, 可有效的提升太阳能电池器件的短路电流。

目前为止结晶质量较好的 MAPbI₃ 单晶缺陷密度可以控制在 $10^9 \sim 10^{10} \text{ cm}^{-3}$ (图 1.6), 比多晶材料缺陷密度低 5 个数量级^[29,30,42,43]。晶体内缺陷点可以作为载流子复合中心引起电子空穴对复合, 降低载流子浓度, 使载流子利用率下降, 载流子复合时释放的热量容易提高晶格温度, 对器件性能产生影响。尽量寻找缺陷密度小的钙钛矿材料作光吸收层是提高器件性能的重要基础。

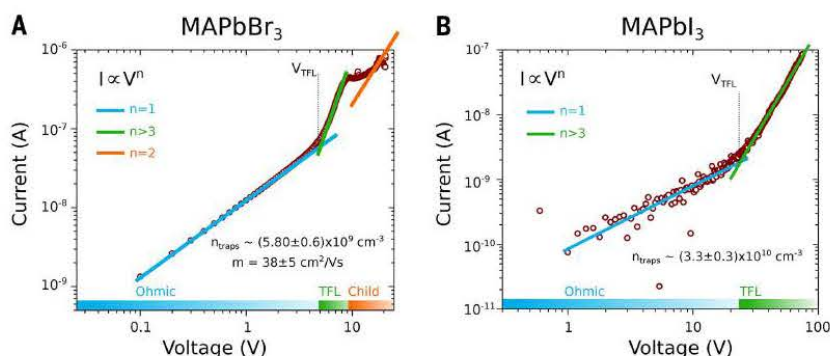


图 1.6 空间电荷限制电流法表征钙钛矿缺陷态密度和载流子迁移率^[29]; (a) MAPbBr₃ 单晶; (b) MAPbI₃ 单晶。

Figure 1.6 Current-voltage traces and trap density of (A) MAPbBr₃ and (B) MAPbI₃.^[29]

与多晶薄膜材料相比, 钙钛矿单晶材料载流子迁移率更高。Q. Dong 等人通过 SCLC 法和霍尔效应法测得 MAPbI₃ 单晶空穴迁移率分别为 $(164 \pm 25) \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ 、 $(105 \pm 35) \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$, 通过 SCLC 法和飞行时间法测得电子迁移率分别为 $(24.8 \pm 4.1) \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ 、 $(24.0 \pm 6.8) \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$, 是同等条件下多晶薄膜材料的数倍^[30]。1 个太阳光照 (100 mWcm^{-2}) 下通过瞬态光电压 (TPV) 和阻抗谱测得 MAPbI₃ 单晶的载流子寿命可达到 $82 \mu\text{s}$ 和 $95 \mu\text{s}$ (图 1.7), 载流子扩散长度为 $175 \mu\text{m}$, 远远超过多晶薄膜材料, 因此基于 MAPbI₃ 单晶材料制备的光电器件有望取得更好的光电性能^[30]。

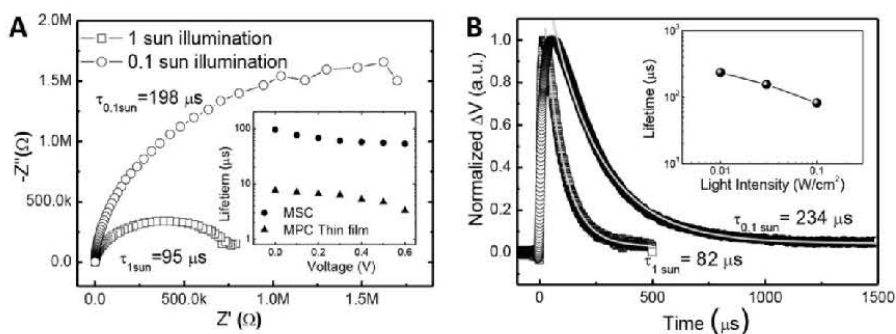


图 1.7 MAPbI₃ 单晶载流子复合寿命测量^[30]; (A) MAPbI₃ 单晶在 1 个太阳光和 0.1 个太阳光强度下阻抗谱; (B) MAPbI₃ 单晶在 1 个太阳光和 0.1 个太阳光强度下瞬态光电压谱。

Figure 1.7 Carrier recombination lifetime characterization of MAPbI₃ single crystals. (A) The impedance spectroscopies and (B) the transient photovoltaic curves of the MAPbI₃ single crystals devices under 1sun (square line) and 0.1 sun (circle line) illumination, respectively.^[30]

在太阳能电池领域, 一般情况下基于块状单晶材料制备的太阳能电池由于缺少条件优化和界面调控, 较难实现高转换效率。2016年黄劲松课题组发现MAPbI₃单晶材料具有很强的压电效应, 沿[001]晶面方向压电系数可以达到2.7 pmV⁻¹, 在此基础上设计制备的横向结构电池Au/MAPbI₃/Au在170 K时光电转换效率可达到5.36%^[44]。同年Osman M. Bakr课题组生长出较为致密的MAPbBr₃单晶薄膜, 并制作了无空穴传输层的单晶电池, 光电转换效率可以达到6.5%^[45]。

1.3.1 钙钛矿单晶光电探测器

光电探测器可以将光信号转化为电信号, 根据工作原理的不同可以划分为光伏型、晶体管型、光电倍增型和光电导型等不同类型。对光电探测器来说, 响应度(R)、探测率(D*)、线性动态范围(LDR)、外量子效率(EQE)和响应速度等是衡量其性能好坏的重要指标^[46]。器件的结构及光敏材料的差异可导致探测器在上述的性能方面表现迥异。这些性能各异的光电探测器可广泛用于信号传输、生物成像、环境监测、以及军事等不同领域。目前基于钙钛矿单晶的光电探测器主要是光电导型^[46,47]。

光电导型光电探测器的工作原理是基于半导体材料的光电导效应, 其制作步骤较为简单, 即在半导体材料两端加上电极构成金属-半导体-金属异质结, 通常具有共面结构。在基于钙钛矿的光电导型光电探测器中, 钙钛矿材料吸收入射光子产生非平衡载流子, 同时, 由于载流子浓度的升高使得材料的电导率增大。在电极两端加上适当的偏置电压, 使得载流子定向移动, 便可以在回路中检测到电流。只有在载流子的迁移距离大于电极间距的情况下, 载流子才能有效的传输, 此时光电流响应较为明显。但同时, 光电流的大小正比于光电探测器接受光照的有效面积, 即正比于电极间距。因此平衡好电荷传输效率与器件有效光照面积是实现高性能光电导型光电探测器的关键。

光电探测器主要参数:

响应度(R), 单位为 A/W, 定义为光电探测的输出光电流除以入射光强度。

$$R = \frac{I_{PD}}{P_{in}} \quad (1.1)$$

探测率 (D*)

$$D^* = \frac{R\sqrt{A}}{\sqrt{qI_{dark}}} \quad (1.2)$$

其中 I_{dark} 为暗电流， A 是光电探测器的有效感光面积， q 是元电荷。

外量子效率 (EQE)

$$EQE = \frac{R \cdot hc}{q\lambda} \quad (1.3)$$

其中 h 为普朗克常数， c 是光速。

线性动态范围 (LDR) 是指光电流随着入射光功率密度线性变化的区间，数值上用式

$$LDR = 20 \log \frac{P_{high}}{P_{low}} \quad (1.4)$$

公式中 P_{high} 与 P_{low} 分别代表光电流达到饱和时的入射光功率密度与偏离线性区域的最低光电流对应的入射光功率密度。

响应速度：上升时间 t_{raise} ：器件光电流从 10% 上升到 90% 所用时间；下降时间 t_{fall} ：器件光电流从 90% 下降到 10% 所用的时间。

基于厘米级块体单晶钙钛矿的光电导型探测器在稳定性上及性能上相对多晶薄膜有明显突破。2015 年，严清峰小组表征了块体大小为 1 cm 左右的高质量 $MAPbI_3$ 单晶的光电导探测性能，该探测器可以在空气中存放超过 1 个月，光响应电流没有明显衰减^[48]。刘生忠小组利用升温结晶法制备了块体大小为 2 英寸的超大单晶，并利用金刚石线将块体单晶切割成了厚度为百微米量级的晶片，基于此制得的探测器阵列具有 4.5 A/W 的响应度及 10 ms 量级的响应速度^[49]。此外，他们还直接通过模板限制法制得了厚度从百微米到毫米不同尺寸的单晶片，相应的器件具有类似的光电响应特性（图 1.8）^[50]。本论文第二章节制备了有机-无机杂化钙钛矿 $MAPbBr_3$ 微晶光电探测器，并研究了其光电流成像及载流子输运机制。本论文第三章节开发了高性能的全无机钙钛矿微晶 ($CsPbBr_3$) 光电探测器。

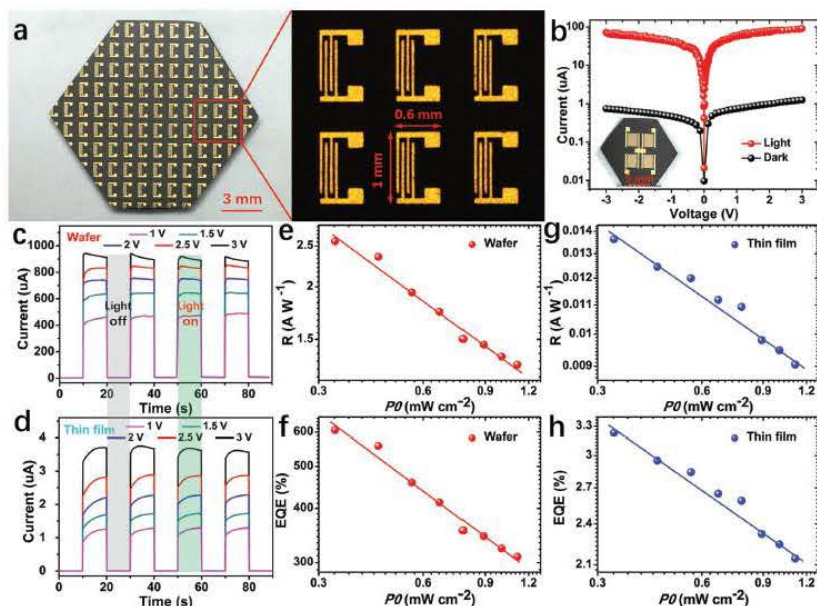


图 1.8 钙钛矿单晶光电探测器^[50]；(a) MAPbI₃单晶光电探测器图片；(b) 单晶光电探测器在光照和暗态的电压-电流曲线；(c, d) 单晶光电探测器的光电流响应和多晶薄膜对比；(e, f) 单晶光电探测器响应度和多晶对比；(g, h) 单晶光电探测器外量子效率和多晶对比。

Figure 1.8 a) Photograph of ≈ 100 photodetectors fabricated on an MAPbI₃ single crystal wafer. b) Light- and dark-current-voltage (I-V) curves of the photodetectors made of the single crystal wafer. c,d) Photocurrent response measured using an AM 1.5G solar simulator (light intensity: 100 mW cm^{-2}). e,g) Photoresponsivity of a detector. f,h) EQE dependence on light irradiance.^[50]

1.3.2 钙钛矿单晶激光

低维钙钛矿单晶材料（比如一维纳米线、二维微米盘）具有规则的几何形状以及光滑的表面，自身可以形成良好的光学谐振腔，进而光波可以在单晶内部传播来实现共振效应，因此纳米激光器选择的频率依赖于其形状及尺寸。根据以上介绍可知，钙钛矿单晶和多晶薄膜相比具有更低的缺陷态密度，因此，基于钙钛矿单晶的激光器具有较低的阈值和较高的品质因子^[10,11]。基于钙钛矿低维单晶的激光器主要包括一维纳米线和二维微米盘两种类型^[11,51-53]。

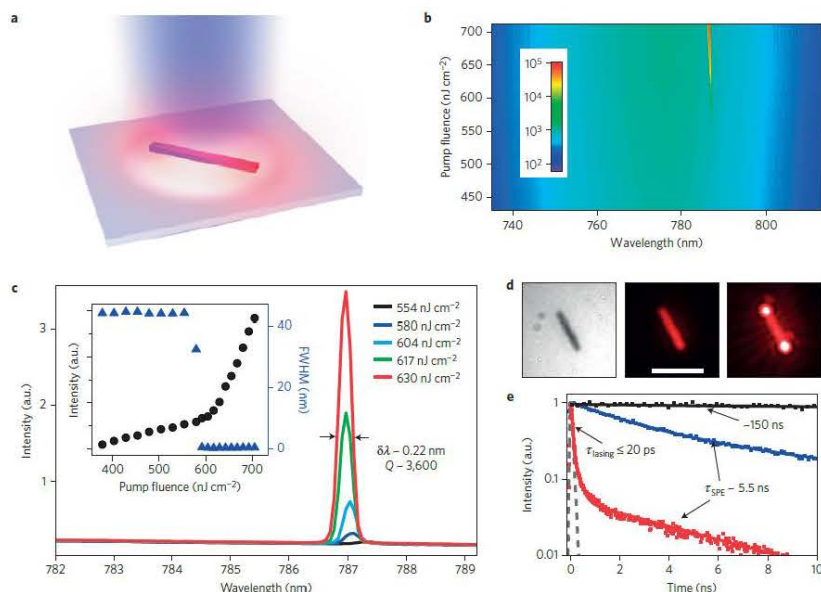


图 1.9 MAPbI₃ 纳米线激光器^[11]；(a) 光照下纳米线示意图；(b) 不同光照强度下荧光光谱伪彩图；(c) 纳米线在激光阈值能量附近发光光谱；(d) 纳米线在光学显微镜下的照片（左），激发光低于激光阈值下的发光照片（中）及高于激光阈值下的发光照片（右）；(e) 激发光低于激光阈值及高于激光阈值的时间分辨荧光光谱。

Figure 1.9 Lasing from MAPbI₃ nanowires. (a) Schematic of a nanowire. (b) 2D pseudo-color plot of nanowire emission spectra under different pump fluences. (c) nanowire emission spectra around the lasing threshold. Inset: Integrated emission intensity and FWHM as a function of P showing the lasing threshold at $\sim 600 \text{ nJ cm}^{-2}$. (d) Optical image (left) of single nanowires. The middle and right images show the nanowires emission below and above P_{Th} (scale bar, $10 \mu\text{m}$). (e) TRPL decay kinetics after photoexcitation with fluence below and above the threshold.

如图 1.9 所示为 MAPbI₃ 纳米线激光器^[11]，在径向上为纳米尺度，其长度在几微米至几十微米量级，其本身可作为增益材料，在激发光能量较低的情况下，纳米线的发光为自发辐射，此时荧光光谱较宽，随着泵浦能量的增加，当达到激光阈值时，发光行为由自发辐射变为受激辐射，发光光谱变窄，MAPbI₃ 纳米线具有低的激光阈值 (600 nJ cm^{-2})。同时由于纳米线自身可以利用两个端面形成法布里—珀罗腔，光波能够在纳米线中来回反射，不断增益，形成同一频率、同一相位的稳定驻波。这时发射的是具有线宽较窄 (0.22 nm)，亮度较高的激

光^[11]，此时对应的发光寿命相对于自发辐射而言大大缩短（图 1.9 e）。

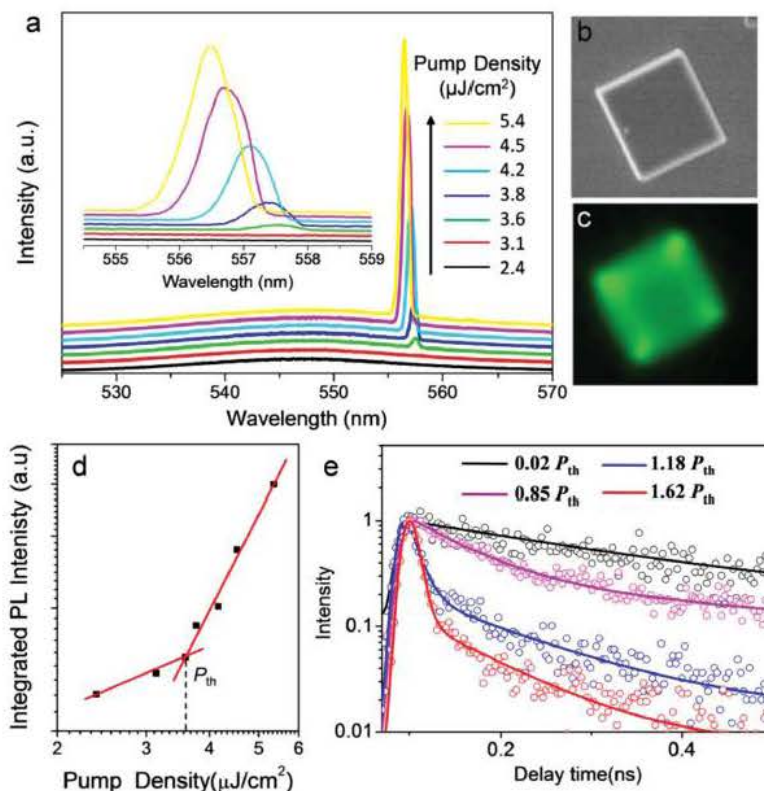


图 1.10 MAPbBr₃ 微米盘激光器；(a) 不同激发光强度下发光光谱；(b) SEM 图片；(c) 荧光图片；(d) 荧光强度随激发光强度变化关系；(e) 激发光能量在低于和高于激光阈值下时间分辨荧光光谱^[51]。

Figure 1.10 a) pump fluence dependent -PL spectra of a square microdisk. b) c) μ -PL image of the square microdisk above lasing threshold. d) Integrated PL intensity as a function of excitation density. e) Typical PL decay profiles MAPbBr₃ monitored around 557 nm.

二维钙钛矿微米盘尺寸在数微米至几十微米，厚度在亚微米量级。其发射的光子可以在钙钛矿微米盘边界处形成连续的全内反射，进而可以不断增益，形成稳定的传播模式，这种传播模式也被称为回音壁模式。2015 年，Q. Liao 等人采用反溶剂扩散结晶法生长了具有尺寸在 1-10 微米量级的 MAPbBr₃ 微米盘。如图 1.10 所示，在激发光较弱的情况下（400 nm 激发），微米盘在 550 nm 附近具有较宽的荧光峰，当增大激发光强度到激光阈值(3.6 ± 0.5) $\mu\text{J}/\text{cm}^2$ ，发光线宽迅速变窄，表现出激光的特性（半高全宽为 1.1 nm）^[51]。在激发光寿命低

于激光阈值时，自发辐射寿命较长，而随着激发光能量高于激光阈值，出现受激辐射后，发光寿命迅速缩短^[11]。本论文的第二章节研究了有机-无机杂化钙钛矿 MAPbBr₃ 微晶的双光子受激辐射及其载流子动力学。

1.4 钙钛矿胶体纳米晶

胶体纳米晶具有发光量子产率高、发光线宽窄、光谱易调谐等优点而受到广泛关注。纳米晶体尺寸一般在纳米~十纳米量级，当其尺寸小于波尔半径时，会表现出独特的量子限域效应，此时纳米晶的带隙（发光）可以通过控制其尺寸来实现。近年来研究人员也注意到了钙钛矿在发光领域潜在的应用价值。全无机钙钛矿纳米晶 CsPbX₃ (X: Cl, Br, I) (图 1.11)，具有效率接近 100% 的发光效率，其发光光谱可以通过调节卤素或尺寸来调控，从而可以实现覆盖整个可见光范围。此外，钙钛矿纳米晶的发光具有非常好的纯度，其荧光半高全宽较窄 (12~40 nm)，基于钙钛矿纳米晶的 LED 具备较广的色域 (~140%)^[15,31]。其优异的发光性质使其在发光显示领域展现出巨大的潜在应用价值。

CsPbX₃ (X=Cl, Br, I) 纳米晶的吸收及发光光谱主要与卤素 X 有关，在纳米晶尺寸相同的情况下，依 I, Br, Cl 顺序，卤素离子的电负性逐渐增加，Pb—X 键的共价性逐渐减低，因此相应的吸收及荧光光谱将逐渐发生蓝移。可以通过直接合成或离子交换法制备 CsPbCl₃, CsPbBr₃, CsPbI₃, CsPb(I/Br)₃ 或 CsPb(Br/Cl)₃ 等纳米晶，其吸收和荧光光谱如图 1.12 所示。此外，根据量子尺寸效应理论，纳米晶体的尺寸越小，其能隙越大，因此 CsPbX₃ 纳米晶随着尺寸变小吸收和荧光光谱发生蓝移^[15,31]。

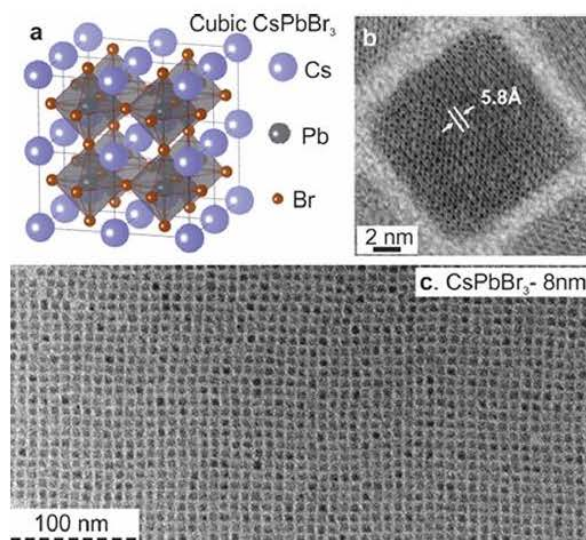


图 1.11 单分散的 CsPbBr₃ 纳米晶及其结构；(a) 立方相钙钛矿 CsPbBr₃ 示意图；(b, c) CsPbBr₃ 纳米晶 TEM 图片^[15]。

Figure 1.11 Monodisperse CsPbBr₃ NCs and their structural. (a) Schematic of the cubic perovskite lattice; (b,c) typical transmission electron microscopy (TEM) images of CsPbBr₃ NCs.^[15]

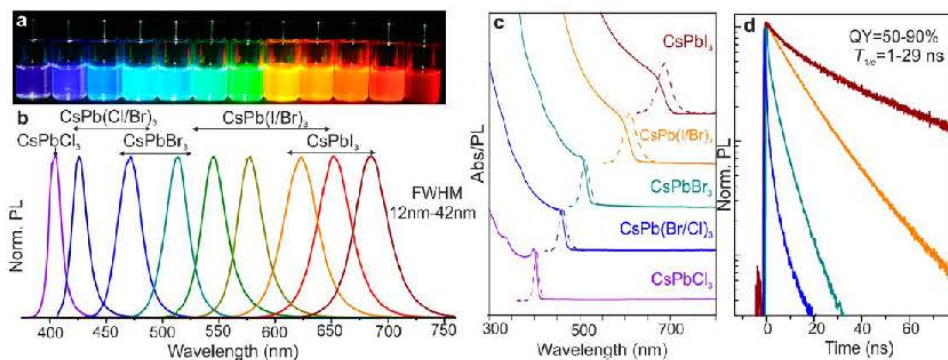


图 1.12 CsPbX₃ (X = Cl, Br, I) 胶体纳米晶可以通过调节卤素和尺寸使其发光覆盖整个可见光范围^[15]；(a) 胶体纳米晶分散在甲苯中在紫外光下的荧光图片；(b) 荧光光谱；(c) 吸收和荧光光谱；(d) 时间分辨荧光光谱。

Figure 1.12 Colloidal perovskite CsPbX₃ NCs (X = Cl, Br, I) exhibit size- and composition-tunable bandgap energies covering the entire visible spectral region: (a) colloidal solutions in toluene under UV lamp ($\lambda = 365$ nm); (b) representative PL spectra; (c) typical optical absorption and PL spectra; (d) time-resolved PL decays.^[15]

2015 年，曾海波团队首次使用 CsPbBr_3 纳米晶制备了绿光 LED，虽然其 EQE 只有 0.12%^[34]，但该工作揭开了钙钛矿纳米晶用于发光显示的新篇章。2017 年，曾海波团队研究发现载流子的传输受与纳米晶表面键合的活性剂影响较大，采用用己烷/乙酸乙酯的混合溶剂洗涤钙钛矿纳米晶，可以有效控制与纳米晶表面键合的活性剂的密度，从而对 CsPbBr_3 纳米晶 LED 进行了改进，获得了约为 6.27% 的 EQE 值^[54]。他们发现只有控制好表面性剂密度时，EQE 值才能够达到 6.27%。2018，该团队进一步对 CsPbBr_3 进行表面配体工程改进，可将器件效率优化至 11.6%^[55]。

1.5 非铅钙钛矿

2014 年，Hao 等人报道了 MASnI_3 钙钛矿，并调节卤素 I 和 Br 的比例来对材料的带隙进行调控，以 $\text{MASnBr}_x\text{I}_{3-x}$ 作为光吸收层，实现了光电转换为效率为 5.73% 的非铅钙钛矿太阳能电池^[56]。这是首次制备基于 Sn^{2+} 的非铅钙钛矿太阳能电池，从而翻开了非铅钙钛矿的新一页。但是，这种基于 Sn^{2+} 的钙钛矿材料稳定性并不理想，其热稳定性以及环境稳定性甚至比含铅钙钛矿更差， Sn^{2+} 在空气中很容易被氧化为 Sn^{4+} ，制约了该材料的进一步研究与应用。但是该研究为进一步寻找非铅、稳定、且高性能的钙钛矿材料奠定了重要基础。

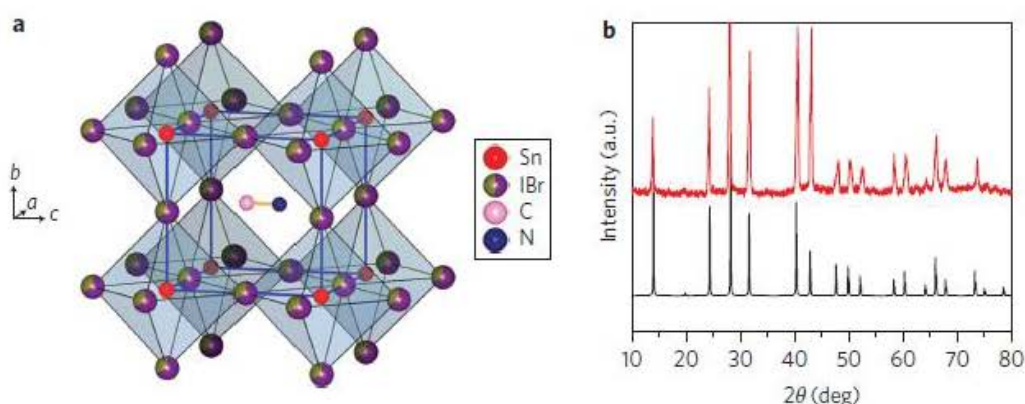


图 1.13 $\text{MA SnI}_{3-x}\text{Br}_x$ 钙钛矿晶体结构及表征^[56]；(a) $\text{MA SnI}_{3-x}\text{Br}_x$ 钙钛矿晶体结构；(b) MA SnI_3 XRD 实验（红色）和计算结果（黑色）。

Figure 1.13 (a) Perovskite crystal structure of the $\text{MA SnI}_{3-x}\text{Br}_x$ absorber materials.

(b) Experimental (red) and simulated (black) X-ray diffraction pattern for MA SnI_3 .^[56]

过去几年，研究人员在寻找稳定的非铅钙钛矿材料并制备非铅钙钛矿光电子器件方面取得了一定的进展。例如，采用与 Pb 同一族但毒性较小的 Ge 元素代替 Pb 形成 MAGeI_3 ，其带隙为 2.0 eV，但作为吸光层电池效率只有 0.2%。这主要是由于在大气环境下 Ge^{2+} 很容易被氧化为 Ge^{4+} ，材料性质发生变化^[57]。除此之外，正三价的铋和锑也可以形成钙钛矿结构，同时具有较高的稳定性^[58]。但事实上，可以用来取代铅的正二价和正三价金属阳离子是很有限的，所以一个可行的方案是用正一价和正三价的阳离子组合取代铅，形成所谓的非铅双钙钛矿结构，这可以大大扩展非铅钙钛矿的范围^[59,60]。如何找到理想的非铅钙钛矿光电材料正成为当前光电领域的一大挑战，同时带来一大机遇。

和含铅钙钛矿类似，随着非铅钙钛矿的发展，研究者开发出一系列非铅钙钛矿单晶。2016 年，山东大学的 Dang 等人首先采用顶部籽晶法 (Top-Seeded Solution Growth, TSSG) 长出尺寸为 20 mm×16 mm×10 mm 以及 8 mm×6 mm×5 mm 的 MASnI_3 和 FASnI_3 单晶 (图 1.14)。该单晶相比于薄膜展示出更好的空气稳定性和热稳定性^[61]。此后，有更多的非铅钙钛矿单晶被报道，并被应用于光电探测器，X 射线探测器等领域研究。本论文第四部分报道了一种基于 Sb 的非铅钙钛矿单晶光电探测器。

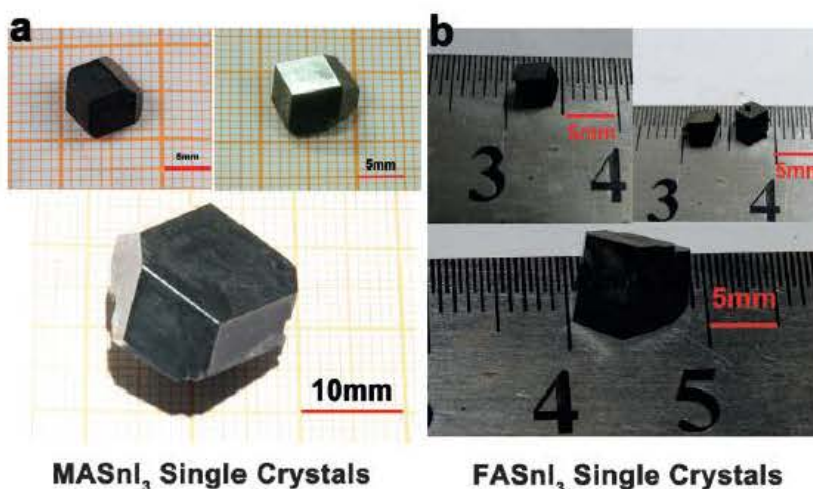


图 1.14 (a) MASnI_3 和 (b) FASnI_3 单晶照片^[61]

Figure 1.14 a) MASnI_3 and b) FASnI_3 single crystals obtained by optimizing crystal growth conditions. Scale bars in the upper images in (a): 5 mm.^[61]

研究人员尝试开发高性能的非铅钙钛矿纳米晶。Tom 等人于 2016 年采用热

注射法合成了 CsSnX_3 ($X=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) 纳米晶 (图 1.15)^[62]。和薄膜材料类似, 该纳米晶材料在空气中极不稳定, 迅速由 Sn^{2+} 氧化成 Sn^{4+} 。比如该材料暴露在空气中 5min 左右即会被氧化, 而且该材料的荧光量子产率很低只有 0.14%, 被氧化后发光效率 $<0.01\%$ 。因此开发出稳定且高性能的非铅钙钛矿纳米晶成为巨大挑战。

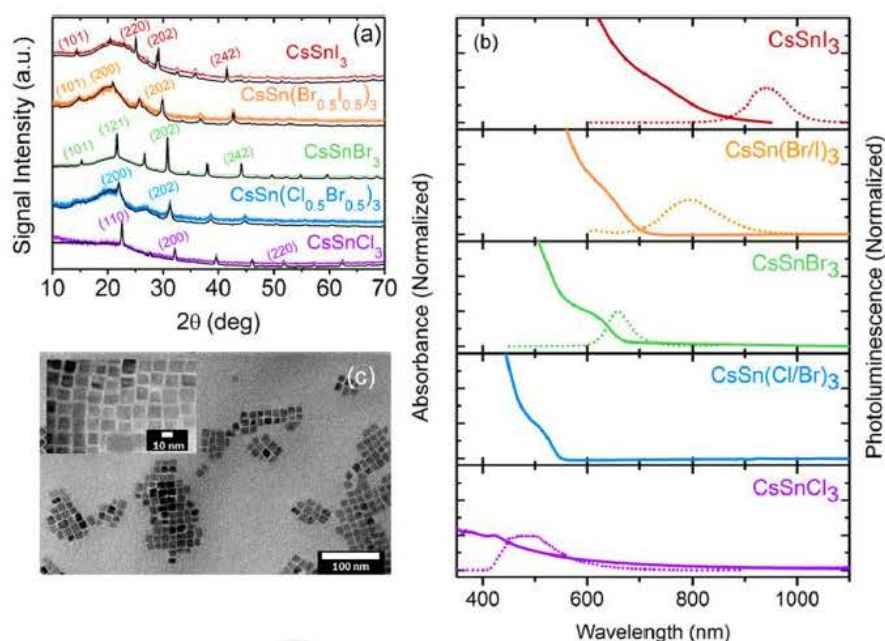


图 1.15 CsSnX_3 ($X = \text{Cl}, \text{Cl}_{0.5}\text{Br}_{0.5}, \text{Br}, \text{Br}_{0.5}\text{I}_{0.5}, \text{I}$) 纳米晶纳米晶表征^[62]; (a) XRD 衍射图谱; (b) 吸收和荧光光谱; (c) CsSnI_3 纳米晶 TEM 图片。

Figure 1.15 (a) PXRD spectra of CsSnX_3 ($X = \text{Cl}, \text{Cl}_{0.5}\text{Br}_{0.5}, \text{Br}, \text{Br}_{0.5}\text{I}_{0.5}, \text{I}$) perovskite nanocrystals. (b) Absorbance and steady-state PL of nanocrystals containing pure and mixed halides. (c) TEM image of CsSnI_3 nanocrystals.^[62]

此外, 时间分辨荧光光谱研究发现该纳米晶具有明显的缺陷态发光, 而这些缺陷态发光的机制尚不明晰。目前缺乏对非铅钙钛矿材料中载流子动力学的深入研究。本论文的主要工作之一即开发了一系列非铅钙钛矿纳米晶, 包括 $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{X}_9$ ($X=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$), $\text{Cs}_2\text{AgBiX}_6$ ($X=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$), $\text{Cs}_2\text{AgSb}_{1-y}\text{Bi}_y\text{X}_6$ ($X=\text{Cl}, \text{Br}; 0 \leq y \leq 1$), $\text{Cs}_2\text{AgIn}_x\text{Bi}_{1-x}\text{Cl}_6$ ($0 < x < 1$) 等纳米晶, 并详细研究了其发光动力学机理, 详见论文第五章。

第 2 章 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ 微晶荧光动力学及光电流成像研究

2.1 研究背景

根据引言部分可知钙钛矿单晶材料可用溶液法在低温下生长，通常单晶的缺陷态密度在 10^9 - 10^{10} cm^{-3} ，优于其他低温溶液法生长的半导体材料。钙钛矿单晶不仅具有缺陷态密度低，载流子迁移率高，载流子寿命长等优点，还有超过 10^5 cm^{-1} 的高线性吸光系数。其中 MAPbBr_3 相比于 MAPbI_3 有更高的发光效率，是一种很好的发光材料，因此被广泛的应用于低阈值激光器等研究^[51-53]。最近 MAPbBr_3 单晶（图 2.1）载流子特性的研究吸引了广泛的关注^[29,63,64]。



图 2.1 MAPbBr_3 单晶照片

Figure 2.1 Photograph of MAPbBr_3 single crystal.

Y. Yang 等人采用宽带瞬态反射光谱研究了 MAPbBr_3 单晶载流子表面复合动力学，发现该单晶的表面复合速率为 $3.4 \pm 0.1 \times 10^3 \text{ cms}^{-1}$ ，比大多数常见的半导体材料(未经表面钝化处理)低 2-3 个数量级^[65]。Y. Chen 等人研究了 MAPbBr_3 单晶整体的电荷复合和传输特性，得到其电荷复合系数在 (10^{-11} to $10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$) 可以和目前最好的半导体材料相媲美，同时他们测量得的载流子寿命达到 3 ms，载流子扩散长度达到 $650 \text{ }\mu\text{m}$ ^[66]。这些研究均表明 MAPbBr_3 单晶具有优异的载流子特性。

但是目前关于 MAPbBr_3 单晶的动力学研究大多数都是基于单光子激发，较少涉及双光子。双光子激发的基本原理是：在高光子密度的情况下，晶体可以

同时吸收两个长波长的光子，然后发射出一个波长较短的光子；其效果和使用一个波长为长波长一半的光子去激发荧光分子是相同的。半导体的双光子吸收有很多重要的应用，比如频率上转换激光，光学限幅，表征超快光信号，光刻和显微光学等领域^[67]。对于频率上转换激光，在双光子激发情况下，增益介质可以用红光或近红外光来激发，避免了相位匹配的问题，因此表现出更长的寿命和耐光性。双光子受激辐射是双光子激光的前提。

另一方面关于 MAPbBr₃ 载流子动力学的研究，大多基于该材料的大块单晶或薄膜器件，但是大块单晶的尺寸远远大于该材料的载流子扩散长度，此外，薄膜的缺陷态密度高，且载流子的行为受膜的结晶度和晶粒边界的影响，因此并不是研究材料固有特性的理想材料。而微晶材料具有类似大块单晶的特性，而且其尺寸和载流子扩散长度相当，因此是研究材料固有属性的较为理想材料。然而器件在真实工作环境下（比如外加电场情况）的载流子动力学还不清楚。

本章中我们采用了一种快速升温结晶法来生长 MAPbBr₃ 微晶。首先研究了其双光子受激辐射特性，发现该材料具有较低受激辐射阈值，是一种很好的频率上转换发光材料。结合激光共聚焦显微镜，分别研究了其单光子和双光子激发的荧光动力学行为。此外，利用该微晶合成了光电探测器，并采用高空间分辨（1 μm）光电流成像技术研究微晶在外加电场下的载流子传输行为。

2.2 实验及结果讨论

2.2.1 样品合成

首先合成 MABr: 将 40 mL 甲胺水溶液和 20 mL 氢溴酸加入烧瓶中形成混合溶液，将该混合溶液在冰浴（0 °C）氮气环境保护下搅拌两个小时。然后将该反应物移至真空旋蒸仪 60 °C 将溶剂蒸干，白色的 MABr 粉末留在瓶底。得到的 MABr 粉末用乙醚清洗三次，将残余溶剂抽干，得到较高纯度的 MABr，然后放入真空干燥箱中 60 °C 过夜干燥。

MAPbBr₃ 微晶的合成采用改进后的升温结晶法^[63,64]。将 1.24g MABr 和 3.67g PbBr₂ 在室温下溶解于 10 mL 的二甲基酰胺（DMF）中。将溶解后的溶液放置在油浴中并升温至 100 °C，维持一段时间后将会有一些种子晶体析出，将溶液保持在该温度几个小时后，种子晶体将生长为具有毫米尺寸的单晶(图 2.1)。

如果需要得到大量的微晶，则需要在晶体生长过程中加扰动，增加晶核形成，因此我们在升温的同时加入磁子的扰动，如图 2.2 a, b 所示，即可快速得到大量的 MAPbBr_3 微晶。

2.2.2 表征及测量设备

粉末 X 射线衍射仪 (X-ray diffraction, XRD) 型号为 X'pert Pro-1, 以 $\text{CuK}\alpha$ 作为辐射源 ($\lambda = 1.54186 \text{ \AA}$)。紫外可见吸收光谱仪型号为 JASCO V-550, 以反射模式在 190-900 nm 范围内采集。荧光光谱仪型号为 Horiba JobinYvon FluoroMax-4P。双光子受激辐射采用飞秒激光作为光源 (Spitfire Pro, Spectra-Physic), 采用 800 nm 作为输出波长, 重复频率是 20 或 1000 Hz, 脉冲宽度 < 100 fs, 荧光光谱采用光纤光谱仪进行收集。荧光成像采用激光共聚焦显微镜 FV1000MPE, 可以分别在单光子和双光子激发情况下得到荧光强度分布和荧光光谱。双光子荧光寿命测试采用自行研制的纳秒瞬态吸收和发射光谱仪。该系统采用纳秒激光作为光源, 选取 1064 nm 纳秒激光作为激发光源, 重复频率为 3 Hz。

2.2.3 样品表征

SEM 图片显示该方法生长的微晶尺寸在数十个微米量级, 具有清晰光滑的晶体边界 (图 2.2 c, d)。我们采用能量色散 X 射线谱 (Energy-dispersive spectroscopy, EDS) 对单个晶体元素分布进行定性分析, EDS 元素成像图显示主要的元素 Pb 和 Br 均匀分布 (图 2.2 e, f), 表明晶体结晶的均匀性。XRD 主要衍射峰出现在 $2\theta = 14.92^\circ$, 21.14° , 30.21° , 33.72° , 43.00° , 45.97° 等位置 (图 2.2 g), 分别对应于钙钛矿相的 (001), (011), (002), (021), (022), (003) 等晶面, 且没有其他杂质衍射峰出现, 表明该微晶是高结晶度的钙钛矿结构。吸收光谱测试显示该材料吸收带边在 550 nm 附近 (图 2.2 h), 带隙值在 2.17 eV 左右, 在短波长处表现出较为一致的吸收。荧光光谱显示荧光峰也在 550 nm 附近, 和吸收光谱有很大的重叠。这些性质均和以前报道的 MAPbBr_3 大块单晶类似^[63-67]。

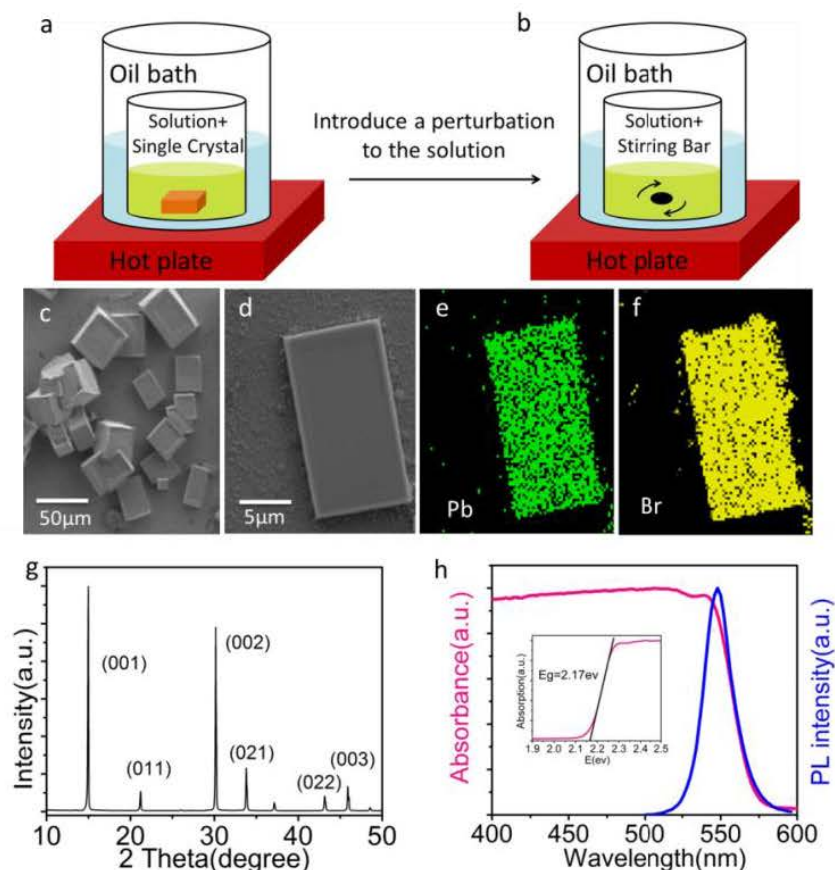


图 2.2 MAPbBr₃ 微晶生长及表征; (a) 大块单晶生长示意图; (b) 微晶生长示意图; (c,d) MAPbBr₃ 微晶 SEM 图片; (e,f) EDS 元素分布成像; (g) 微晶 XRD 测试; (h) 吸收及荧光光谱。

Figure 2.2 Sample growth and characterization. (a) Schematic of the growth process without disturbing. (b) A stirring bar is placed in the inner dish of the precursor solution. (c) SEM image. (d) A selected individual micro-crystals. Element mapping images of Pb (e) and Br (f). (g) XRD spectrum. (h) Steady-state absorption and PL spectra.

2.2.4 双光子受激辐射现象

该实验采用上述的飞秒激光作为光源，由于该材料吸收边在 550 nm 左右，所以用 800 nm 激发光应为双光子吸收过程。我们记录了在 0.25-3.7 mJ/cm² 的激发光强度下，MAPbBr₃ 微晶的双光子荧光信号。在激发光强度比较弱的情况下 (<2.2 mJ/cm²)，微晶发射较弱的绿色荧光（图 2.3 a，左），此时荧光光谱较宽（图 2.3 b），半高宽约为 20 nm。荧光强度随着激发光强度增加而缓慢增强（图 2.3 b，c）。随着激发光强度继续增加，当达到受激辐射阈值时 2.2 mJ/cm²，荧光

发射突然变亮(图 2.3 a, 右), 荧光峰的变高宽明显变窄(图 2.3 b), 约为 7 nm。此后, 随着激发光信号增强, 荧光信号增幅变大(图 2.3 c), 继续增大光强荧光半高宽变为 5 nm。亮度高, 单色性好是激光的基本特性, 这里观测到的高亮度荧光信号为受激辐射发光, 是产生激光的基础。通过荧光强度和激发光强度变化关系可以看出(图 2.3 c), 在 $2.2\text{mJ}/\text{cm}^2$ 处有个拐点, 该拐点对应的激发光强度为 MAPbBr_3 微晶双光子受激辐射的阈值。该阈值低于很多传统半导体材料比如, CdSe 量子点的双光子受激辐射阈值为 $4.48\text{ mJ}/\text{cm}^2$ ^[68]。表明该材料是一种很好的频率上转换发光材料。此外, 通过改变卤素可以合成混合卤素的钙钛矿微晶, 来调节受激辐射光谱。通过合成 $\text{MAPbBr}_{3-x}\text{Cl}_x$ ($x=0.6, 1, 1.5$) 和 $\text{MAPbBr}_{3-x}\text{I}_x$ ($x=0.5$) 微晶, 受激辐射光谱可以在 500-570 nm 范围内调节(图 2.3 d)。

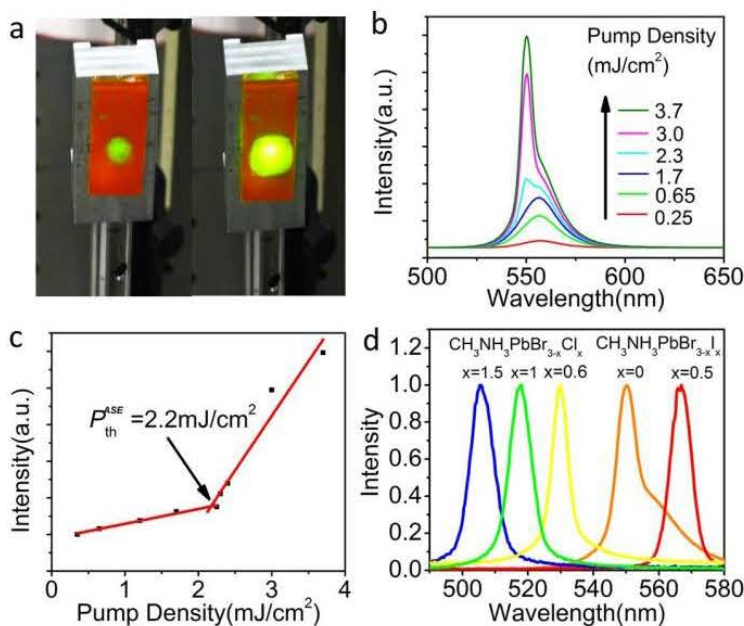


图 2.3 MAPbBr_3 微晶双光子荧光特性; (a) 双光子荧光图片; 左: 自发辐射荧光; 右: 受激辐射荧光; (b) 荧光光谱随激发光强度变化关系; (c) 荧光强度随激发光强度变化关系; $\text{MAPbBr}_{3-x}\text{Cl}_x$ ($x=0, 0.6, 1, 1.5$) 和 $\text{MAPbBr}_{3-x}\text{I}_x$ ($x=0.5$) 的受激辐射荧光。

Figure 2.3 Two-photon-pumped ASE from MAPbBr_3 micro-crystals. (a) PL image below (left) and above (right) the ASE threshold. (b) Pump-intensity-dependent PL around the ASE threshold. (c) PL intensity versus the pump intensity curves around the ASE threshold. (d) ASE of $\text{MAPbBr}_{3-x}\text{Cl}_x$ ($x=0, 0.6, 1, \text{ and } 1.5$) and $\text{MAPbBr}_{3-x}\text{I}_x$ ($x=0.5$).

2.2.5 单光子及双光子荧光动力学

为了进一步探究 MAPbBr₃ 微晶的荧光动力学，我们采用激光共聚焦显微镜研究单个微晶荧光光谱。我们发现该材料在单光子激发和双光子激发的荧光有显著区别。首先在单光子激发下，晶体边界荧光信号较强，而晶体内部信号较弱（图 2.4 a, b）。在双光子激发情况下，晶体荧光信号较为均匀，但是晶体内部荧光表现出较为明显的红移信号（图 2.4 c, d）。

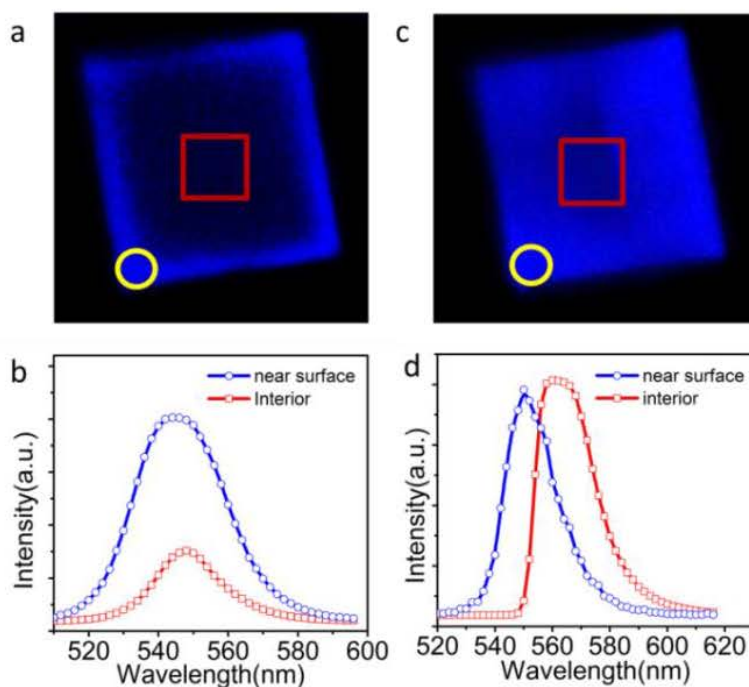


图 2.4 MAPbBr₃ 微晶单光子及双光子荧光；(a) 单光子激发下荧光强度分布；(b) 单光子激发下边缘和内部荧光信号对比；(c) 双光子激发下荧光强度分布；(d) 双光子激发下边缘和内部荧光对比。

Figure 2.4 Local PL measurement of MAPbBr₃ micro-crystals. (a) PL image and (b) local PL spectra under one-photon excitation (405 nm). (c) PL image and (d) local PL spectra under two-photon excitation (800 nm).

首先讨论双光子激发情况，晶体内部荧光信号出现红移，一种可能的解释是边缘和内部可能存在不同的能隙，进而会有不同的荧光发射。为了检验这一猜想，我们测试了双光子荧光激发谱(PLE)。因为近红外光可以穿透晶体内部，所以认为这时候得到的激发谱应主要体现晶体内部的性质。我们发现在激发光能量的二倍达到 2.16 eV 时荧光强度开始显著提升，这表明晶体内部的带隙应

该在 2.16 eV，和稳态吸收光谱得到的带隙 2.17 eV 很好的吻合，该结果证明了双光子激发下内部的荧光红移不是由不同的带隙导致的。

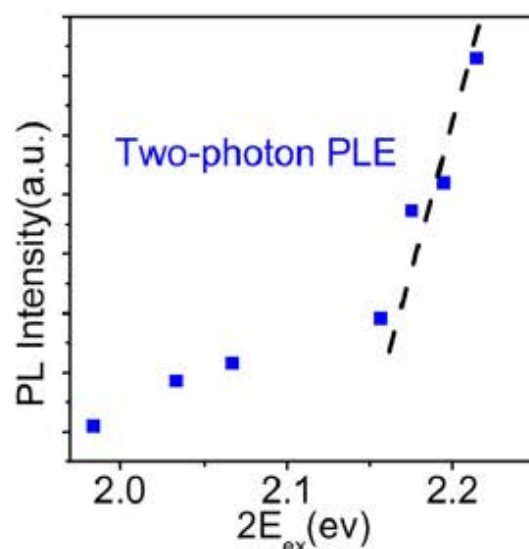


图 2.5 MAPbBr_3 微晶双光子激发谱

Figure 2.5 Two-photon PLE spectrum. The pumped intensity was maintained at 1.4 mJ cm^{-2} .

进一步分析发现，在单光子激发情况下，由于 400 nm 激发光只能激发晶体表面（约 500 nm），因此边缘的荧光信号较强，此外由于该晶体为规则的方形，激发光和载流子会有边缘效应，也会导致晶体边缘发光较强。而晶体内部的荧光只能通过载流子的扩散，受限于载流子迁移率，和扩散长度，因此荧光较弱。在双光子激发下，近红外光可以穿透晶体内部，微晶可认为被整体激发，因此荧光强度较为均匀^[69,70]。但是由于该晶体的吸收峰和荧光峰重叠较多，所以晶体内部的再吸收效应较为明显，因此晶体内部的荧光主要是再吸收发射的荧光，会表现出红移现象。我们进一步研究了单光子和双光子激发的时间分辨荧光光谱。如图 2.6 所示，在单光子激发下，有两个荧光动力学行为，一个快寿命约为 300-600 ps，和一个慢寿命为 230-240 ns。而在双光子激发下，只有一个长寿命约为 142-441 ns。我们发现，在激发光变强的时候，荧光寿命变短，这是因为在高激发强度下，载流子浓度增加，载流子复合速率也随之提升^[71]。这些结果表明，单光子激发下存在两个动力学行为主要是由边界带-带跃迁发光，和载流子扩散分别导致。而在双光子激发下，晶体整体被激发，载流子扩散行为可

以被忽略，主要是晶体内部的贡献，而晶体内部再吸收效应明显，因此会出现荧光光谱红移，荧光寿命增长等现象。

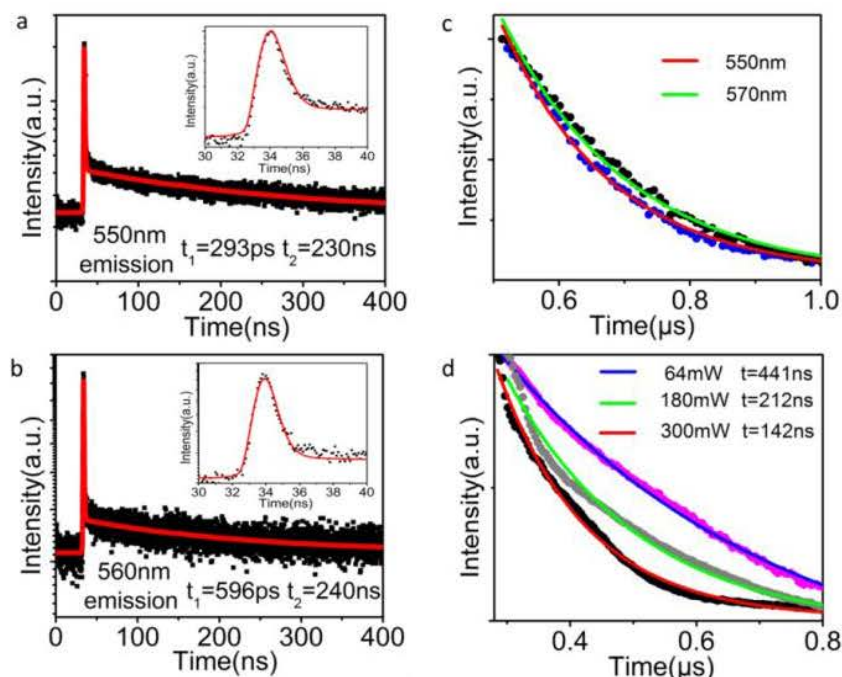


图 2.6 MAPbBr₃ 微晶时间分辨光谱; (a) 550 nm 处时间分辨荧光信号 (376 nm 激发); (b) 560 nm 处时间分辨荧光信号 (376 nm 激发); (c) 双光子激发下 550 nm 和 570 nm 处荧光衰减信号; (d) 不同激发光强度下 570 nm 荧光衰减及寿命。

Figure 2.6 Time-resolved PL spectroscopy. (a) Time-resolved PL decay curves of 550 nm and (b) 560 nm under one-photon excitation (376 nm). Insert: the fast decay part of the PL decay. (c) TRPL decay curves of 550 and 570 nm. (d) TRPL decay curves of 570 nm under different excitation intensities.

以上的研究结果表明，MAPbBr₃ 微晶是一种很好的频率上转换发光材料。同时有其他研究组报道其具有载流子迁移率高，扩散长度长等优势，并采用了一系列手段，比如霍尔效应，瞬态荧光等方法来研究其载流子扩散、迁移^[29,72,73]。但是钙钛矿器件在真实工作条件下（比如外加电压）的载流子传输特性仍不明晰。因此接下来我们制备了 MAPbBr₃ 微晶光电探测器，并采用高分辨光电流成像技术来研究其载流子传输机制。

2.2.6 MAPbBr₃ 微晶光电探测器的制备及表征

我们首先设计了一种 ITO 导电玻璃基底，如图 2.7 a 所示。在 1cm×1cm 的

玻璃片中间镀上一条宽为 1mm，长度为 1cm 的 ITO。然后在 ITO 中间刻蚀出 $5\ \mu\text{m}$ 的不导电区，这样中间可形成 $5\ \mu\text{m} \times 1\ \text{mm}$ 的不导电区域用来搭载钙钛矿晶体。采用上述的合成方法可以快速合成出 MAPbBr_3 微晶。将 MAPbBr_3 前驱体溶液升温至 $100\ ^\circ\text{C}$ 并加入磁子搅拌，晶体析出的同时，我们将该导电玻璃放入溶液中，并迅速取出，这样在导电玻璃上将沉积一层钙钛矿微晶如图 2.7 b 所示。在 $5\ \mu\text{m} \times 1\ \text{mm}$ 的不导电区域将有数个晶体搭载在 ITO 两端形成 ITO-钙钛矿-ITO 异质结，即简单的光电导型探测器。

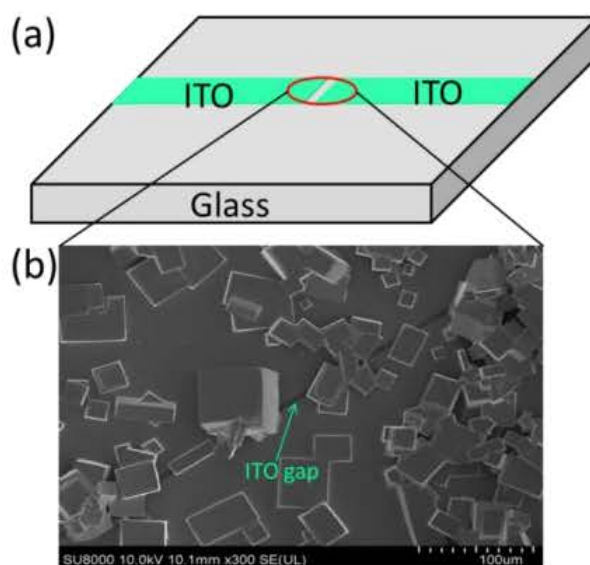


图 2.7 (a) ITO 导电玻璃示意图；(b) 钙钛矿微晶搭载在 ITO 导电玻璃 SEM 图片。

Figure 2.7 (a) Scheme of glass substrates with coated ITO contacts; (b) SEM image of MAPbBr_3 micro-crystals on the ITO electrode with $5\ \mu\text{m}$ gap.

接下来表征该光电探测器的光电响应特性。采用双光子激发， $780\ \text{nm}$ 飞秒激光作为光源。首先测量了该光电探测器在不同光照强度下的电压-电流特性曲线，如图 2.8 a 所示：电压-电流曲线呈现出整流特性，且暗电流较弱，这是典型的光电导型光电探测器的电压-电流特性。在光照情况下，光电流随着光照强度增强而增加，在特定光电压下，光电流强度随光照强度增强而非线性增加，如图 2.8 b 所示。在双光子激发下，理想的光电流和激发光强度之间应有如下关系^[74]：

$$I = k\phi^2$$

其中 ϕ 为激发光强度, I 为光电流强度, k 是双光子光电流常数, 与双光子吸

收系数呈正相关。因此，在对数坐标系下，理想的双光子电流-光强指数 n 应为 2。然而我们从图 2.8 b 看到，只有在光强较强的情况下 n 才为 2， n 随着激发光强度增强而变大。这很可能是因为材料在弱光下，存在缺陷态的吸收^[75]。缺陷态可以吸收能量低于材料带隙的光子，从而表现出线性吸收的特性。随着光强增加，这些缺陷态逐渐被填充，因此在强光下主要表现出双光子光电流的特点。我们进一步得到响应度 R 随光强的变化关系（图 2.8 c）。可以看出，在弱光下，响应度随光强升高而降低，符合线性吸收的规律，而在光强较高的情况下，响应度随光强升高而增加，符合双光子吸收的特性，验证了上述假设。

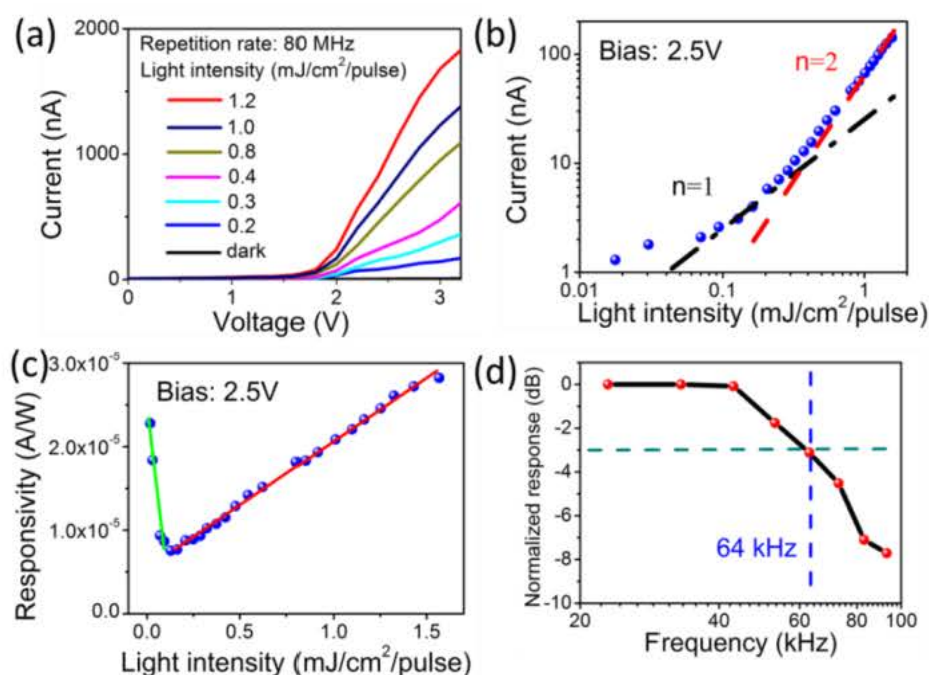


图 2.8 MAPbBr₃ 微晶光电探测器表征：(a) 光电探测器在暗态和不同光照强度下电压-电流特性曲线；(b) 2.5 V 偏压下，电流随光强变化关系；(c) 2.5 V 偏压下，响应度随光强变化关系；(d) 光响应随激发光频率变化关系。

Figure 2.8 (a) I-V curves in the dark and with laser excitation light density from 0.2 to 1.2 mJ/cm²/pulse at 780 nm. (b) Excitation light density dependent photocurrent on a log-log scale. (c) Excitation light density dependent responsivity under V = 2.5 V bias. (d) Frequency-dependent PC under V = 2.5 V bias.

我们注意到这里测得的响应度很低，只有 10^{-5} A/W 量级。这是因为，采用的激光重复频率为 80 MHz，远远高于了该探测器的响应速度。如图 2.8 d 所示，

该光电探测器在不同频率下的响应信号，3db 带宽为 64 kHz。所以我们要在低于该频率的激发光下才能得到器件真实的响应度。为此我们选用 1000 Hz 的光源，得到该光电探测响应度最高可为 2.2 A/W（图 2.9）。

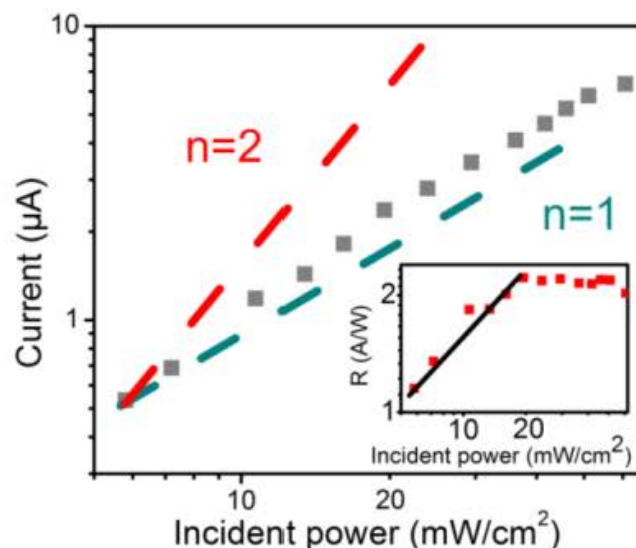


图 2.9 光电流和响应度随激发光强度变化关系，激发光频率为 1000 Hz。

Figure 2.9 Excitation light density dependent photocurrent and responsivity on a log-log scale.

2.2.7 MAPbBr_3 微晶光电探测器光电流成像

接下来我们研究载流子在微晶中的传输。如图 2.10 所示，将激光聚焦至 MAPbBr_3 微晶（光斑直径 1 μm 左右）同时记录在该点的光电流信号，通过移动样品台的位置，可以扫描得到激光在晶体不同位置所激发得到的光电流信号。

我们选取一个接近于正方形的微晶，研究其光电流成像，如图 2.11 所示。在偏置电压较弱的情况下（0.02V），光电流成像结果显示仅在电极附近有比较明显的光电流信号，而在其他区域几乎没有光电流信号。这是因为在极弱电场下，只有在 ITO-钙钛矿的界面才会产生小的能带弯曲，载流子导入 ITO 进而形成电流信号，而在远离 ITO 间隙的地方，载流子几乎不受电场的影响，为自由扩散行为^[76-78]。当增大电场后，整体光电流信号明显增强，主要趋势是 ITO 间隙附近最强，随着与 ITO 间隙之间距离的增大，光电流信号逐渐衰减。

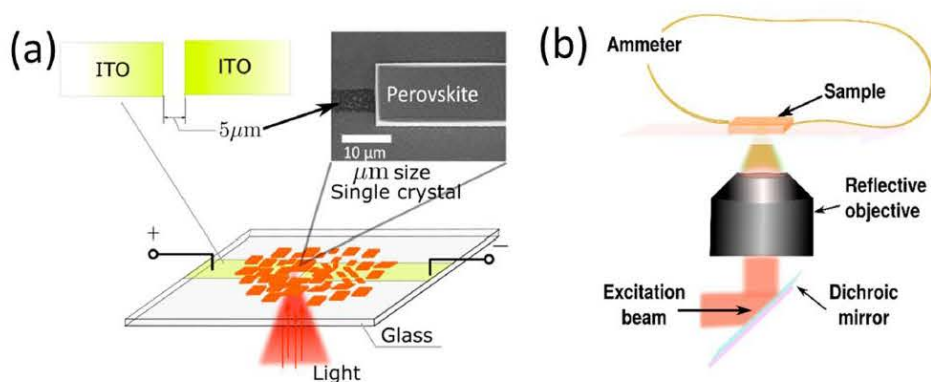


图 2.10 (a) MAPbBr₃ 微晶光电探测器示意图；(b) 高分辨光电流成像装置示意图。

Figure 2.10 (a) Schematics of the MC based photodetector and the measurement arrangement. (b) High resolution scanning photocurrent microscopy scheme.

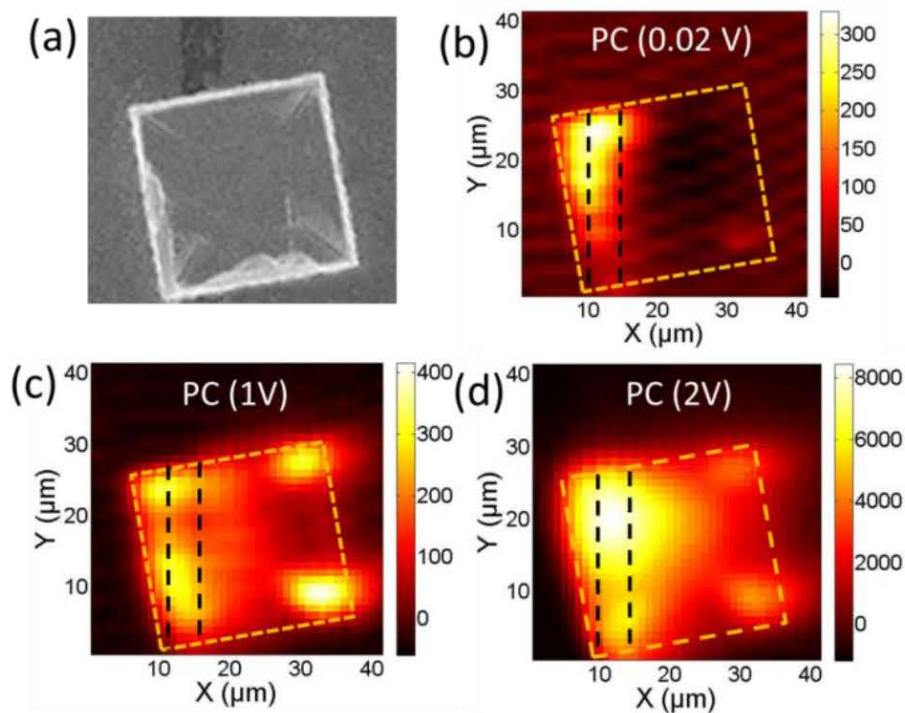


图 2.11 (a) MAPbBr₃ 微晶光电探测器 SEM 图片；(b-d) 不同外加电压下光电流成像图。

Figure 2.11 (a) SEM image of the MAPbBr₃ microcrystal device used in the experiment.

(b-d) photocurrent mapping with 0.02 (b), 1 (c), and 2 V (d) bias. The orange dashed line indicates the microcrystal edge, the two black dashed lines show the ITO gap.

选取特定的 Y 值，提取光电流沿着 X 轴的信号，如图 2.12 a 所示。我们发

现, 在三个不同电压下, 光电流均在 ITO 间隙附近呈现最大值, 随着与 ITO 间隙之间距离的增大, 光电流信号呈指数衰减。如上所述, 在极弱电场下, 远离 ITO 间隙的地方不受电场影响, 此时载流子的行为应为自由扩散, 因此我们拟合光电流衰减信号可以得到载流子扩散距离约为 $5.7 \mu\text{m}$, 该值和以往报道的 MAPbBr_3 单晶中载流子扩散长度一致^[29]。而在强电场下, 我们分别拟合得到的载流子传输距离为 $12.3 \mu\text{m}$ (1V), $23.2 \mu\text{m}$ (2V)。钙钛矿微晶在强电场下, 内部形成电势差, 进而会影响载流子传输, 这时候载流子的行为将不是自由扩散, 而变为外加电场下的迁移行为, 载流子迁移距离将和外加电场呈正相关^[76-78]。如图 2.12 b 所示, 阐释了载流子在不同电场情况下的载流子传输行为。

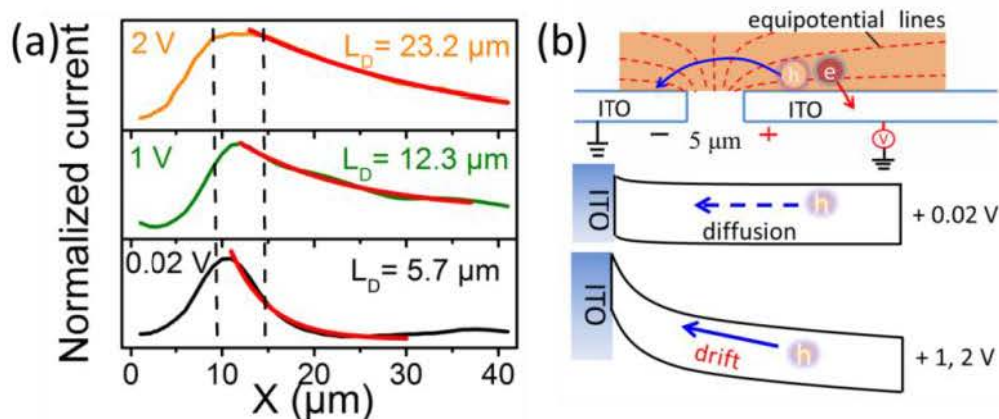


图 2.12 (a) 不同电压下光电流沿 X 方向衰减图; (b) 载流子传输机制示意图。

Figure 2.12 (a) Average photocurrent decay length along X axis with different voltage bias. (b) Illustration of electron and hole transfer (top) and hole diffusion (+0.02 V) and drift (+1, 2 V) in valence band.

除了受外加电场的影响, 导致光电流随与 ITO 间隙之间距离的增大而衰减外, 我们还观测到明显的光电流强度不均一性。首先, 最明显的是晶体在四个角的光电流信号明显高于周围区域, 该现象可能是由于激发光被限制在角落, 导致该区域载流子浓度增大, 还有可能是角落的场增强效应^[79]。除了四个边角明显增强外, 我们还观测到其他不均一性。选取特定的 X 值, 沿着 Y 轴做出光电流随位置的变化关系。因为该线平行于电极, 所以这条线上的点受电场的影响应该相同, 除了角落效应, 我们仍然观测到中间部分区域的光电流高于其他地方 (图 2.13)。这些差别不可能能是由于接触不均匀导致的, 因为光电流强度均

依赖于电场。所以该差异只可能起源于材料本身的不均匀性，比如缺陷态分布的不均^[80-83]。

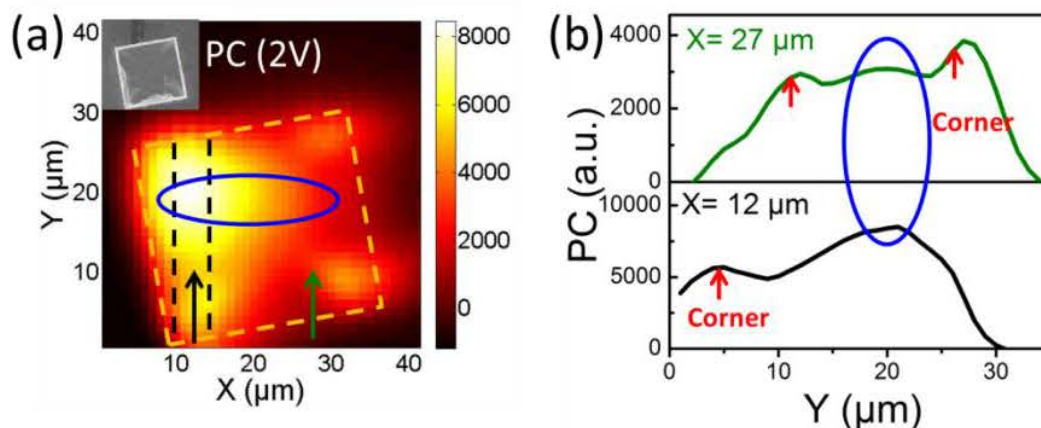


图 2.13 (a) MAPbBr₃ 微晶在 2V 偏压下光电流成像；(b) 光电流强度在特性 X 值处沿 Y 轴分布。

Figure 2.13 (a) photocurrent mapping at 2 V bias. (b) photocurrent intensity along Y axis at different x values with 2 V bias.

为了验证上述猜想，我们选取了一个新的单晶来研究光电流的不均匀问题。单晶的 SEM 图片如图 2.14 a 所示，长方形单晶搭载在 ITO 间隙两端，在 2.5V 电压下其光电流成像如图 2.14 b 所示。我们选取 $X=42\ \mu\text{m}$ 沿着 Y 轴的光电流分布如图 2.14 c 所示，可以看出位置 1 和位置 3 的光电流较弱，而位置 2 的光电流较强。为了研究不同区域的缺陷态情况，我们采用了空间分辨瞬态荧光技术，如图 2.14 d 所示。检测了位置 1,2,3 点的荧光衰减动力学如图 2.14 e 所示，可看出位置 1,3 衰减相对较快，而位置 2 荧光衰减较慢。通常，缺陷态会捕获载流子，从而会加速荧光衰减，因此可以认为位置 2 相比位置 1,3 具有较少的缺陷态。该结果表明，即使在钙钛矿单晶中，缺陷态的分布也是不均匀的，并会影响电荷输运进而影响器件效率。因此，通过更好的优化单晶的缺陷态分布可以进一步提高器件的性能。

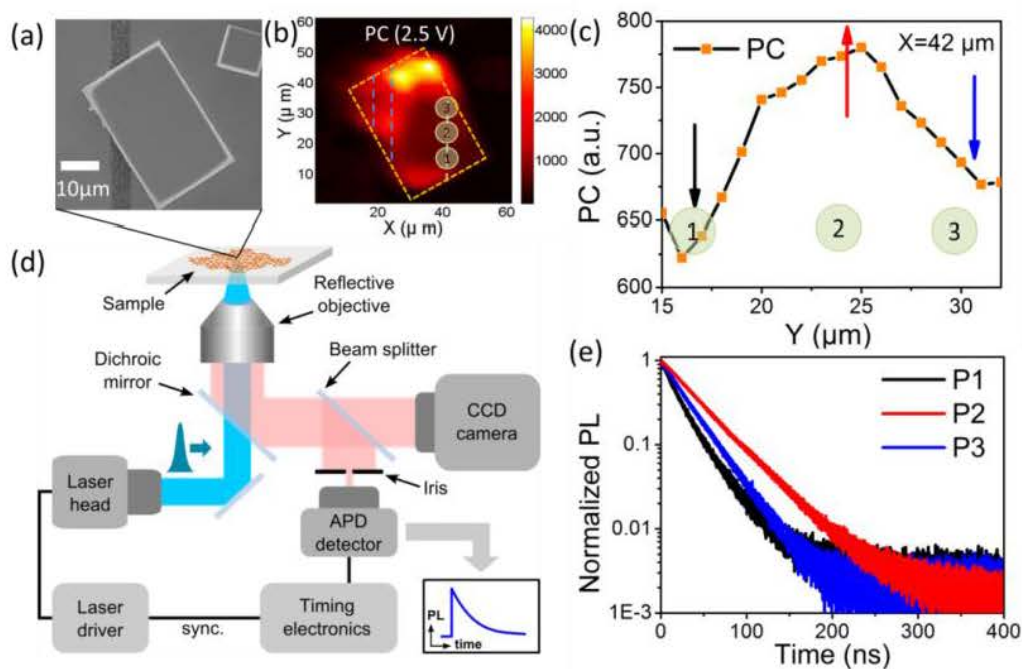


图 2.14 (a) MAPbBr_3 微晶 SEM 图片；(b) 光电流成像；(c) 光电流在 $X=42$ 微米处沿着 Y 轴分布；(d) 空间分辨瞬态荧光探测仪示意图；(e) 不同位置处瞬态荧光曲线。

Figure 2.14 (a) SEM image of a typical MAPbBr_3 microcrystal. (b) photocurrent mapping under 2.5 V bias. (c) photocurrent intensity along the Y axis at $X = 42 \mu\text{m}$. (d) Detection scheme for time-resolved PL microscopy. (e) PL decay dynamics at P1, P2, and P3.

2.3 小结

钙钛矿单晶具有缺陷密度低，载流子迁移率高，稳定性好等优点。本文利用飞秒激光系统研究了 MAPbBr_3 微晶的双光子受激辐射现象。受激辐射阈值低达 2.2 mJ cm^{-2} ，而且通过混合卤素，发射光谱可以在 500-570 nm 范围内调节。此外，通过激光共聚焦显微镜分别研究了在单光子和双光子激发下 MAPbBr_3 微晶荧光的空间效应。我们发现在单光子激发下，微米盘的边缘主要是带-带跃迁发光，而中心则受电荷扩散影响较大；与之不同的是，在双光子激发情况下，再吸收-发射效应占主导地位。

钙钛矿的优异性能主要来源于其优异的载流子传输特性。我们成功制备了 MAPbBr_3 钙钛矿微晶光电探测器，并采用高空间分辨 ($1 \mu\text{m}$) 光电流成像技术研究其在外加电场下的载流子动力学行为。研究发现：在弱电场下，载流子输

运为扩散机制 (**diffusion**); 而在较强电场下, 载流子输运为迁移机制 (**drift**), 载流子输运长度与外加电场强度呈正相关。此外, 即使在钙钛矿单晶中, 缺陷态分布也是不均匀的, 并影响载流子输运长度, 进而影响器件效率。该结果表明通过更好的控制单晶中的缺陷分布可以进一步提升器件整体效率。

此外, 我们总结发现 MAPbBr_3 微晶既具有很好的发光性质, 同时又有优异的光-电转换特性。一般来说高效发光和高效光电转换是互相矛盾的, 发光即电荷复合过程, 而光-电转换即电荷分离过程, 二者很难共存于同一体系。但高效发光和光电转换对材料也有共同的要求: 载流子迁移率高、缺陷态密度低等。因此对于钙钛矿材料而言, 通过对载流子动力学的有效调控, 高效发光和高效光电转换可以共存于统一体系。

第3章 CsPbBr₃ 微晶光电探测器及其载流子动力学研究

3.1 研究背景

有机-无机杂化钙钛矿被广泛应用于光电子器件研究,并取得了较好的效果,但是其中含有的有机成分稳定性较差,对湿度和温度敏感,在空气中易分解,这些因素成为限制其商业化应用的主要原因^[84,85]。于是研究人员尝试用无机阳离子 Cs⁺代替有机阳离子 MA⁺或 FA⁺来提高钙钛矿的稳定性。全无机钙钛矿 CsPbX₃ (X=Cl, Br, I) 被广泛的应用于太阳能电池、光电探测器、发光显示、激光等研究领域^[86-89]。

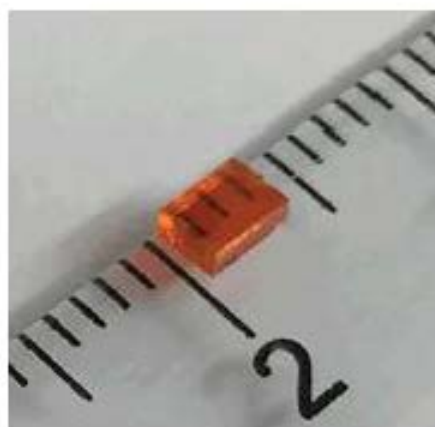


图 3.1 CsPbBr₃ 单晶图片^[105]

Figure 3.1 Photograph of CsPbBr₃ single crystal^[105]

灵敏度高、响应速度快的光电探测器在实际应用中发挥重要的作用,比如信号处理、通讯等领域。低缺陷态密度、高载流子迁移率以及有效的电荷收集是实现高性能光电探测器的重要因素。目前对于全无机钙钛矿光电探测器而言,同时实现高灵敏度和快速响应成为一大挑战。例如,基于全无机钙钛矿薄膜的光电探测器,其缺陷态密度较高(10^{16} cm^{-3}),因此响应度通常小于 $10 \text{ A/W}^{[90,91]}$ 。而基于全无机钙钛矿纳米晶、一维纳米线或二维纳米片的光电探测器,响应度相比于多晶薄膜只有小幅度提升^[92-96]。研究人员将钙钛矿和石墨烯等材料结合形成异质结光电探测器,可以实现较高的响应度。但是由于在界面处存在大量缺陷,该类光电探测器往往响应速度很慢,因此无法同时实现高灵敏度和快速

响应^[97-100]。钙钛矿单晶具有缺陷态密度低、载流子迁移率高的优点，是构建高性能光电探测器的理想材料^[101-107]。然而目前报道的全无机钙钛矿单晶光电探测器都是基于大块单晶材料，尺寸在毫米-厘米级别，远超过其载流子扩散长度（微米）。因此，基于大块单晶的光电探测器的电荷收集效率很低，导致响应度较低^[104-107]。

根据上一章 MAPbBr₃ 微晶的光电流成像研究可知，通过构建微晶光电探测器，既可以保证器件具有类似宏观单晶低缺陷态密度、高载流子迁移率的特点，又可以实现载流子的有效输运，因此可以同时实现高灵敏度和快速响应。基于此，我们尝试构建 CsPbBr₃ 微晶光电探测器。但是 CsPbBr₃ 单晶的生长条件相对 MAPbBr₃ 较为苛刻，容易产生杂质相比如 Cs₄PbBr₆ 和 CsPb₂Br₅^[105]。因此，发展合成高结晶度 CsPbBr₃ 微晶的方法是关键。本工作开发了一种快速高效合成 CsPbBr₃ 微晶的方法。基于该微晶构建的光电探测器具有超高的响应度和较快的响应速度。

3.2 实验及结果讨论

3.2.1 样品合成

CsPbBr₃ 微晶合成采用改进后的升温结晶法。将 CsBr 和 PbBr₂ 根据摩尔比 1:2 溶解于二甲基亚砜(DMSO)中。比如将 CsBr (3 mmol) 和 PbBr₂ (6 mmol) 溶解在 3 mL DMSO 中搅拌使其溶解。然后将该溶液缓慢升温至 100 °C，将会有少量 CsPb₂Br₅ 析出。我们将析出的 CsPb₂Br₅ 过滤掉，然后将溶液降至室温，并将该溶液用 DMSO 稀释三倍。向稀释后的溶液中逐滴滴加甲苯并搅拌（甲苯作为一种反溶解，降低 CsPbBr₃ 在 DMSO 中的溶解度）。当甲苯滴加一定量后，CsPbBr₃ 在 DMSO 和甲苯的混合溶液中将处于饱和状态，继续滴加甲苯将有黄色颗粒析出。将该饱和溶液放置在 120 °C 的加热板，同时加入磁子搅拌，数分钟后将会析出大量 CsPbBr₃ 微晶，如图 3.2 a 所示。我们采用玻璃片作为基底，将微晶沉积在玻璃基底上，并放置在 140 °C 的加热板上，加热 10-30min 将残余溶剂蒸干，得到高质量的 CsPbBr₃ 微晶。

3.2.2 表征及测量设备

粉末 X 射线衍射仪 (X-ray diffraction, XRD) 型号为 X'pert Pro-1, 以 CuK

α 作为辐射源 ($\lambda = 1.54186 \text{ \AA}$)。紫外可见吸收光谱仪型号为 JASCO V-550, 采用积分球, 以反射模式在 190-900 nm 范围内采集。电压-电流曲线 (I-V) 测试选用 Keithley 2400 电表, 测试过程在空气中进行。稳态荧光采用飞秒激光作为光源, 用光纤光谱仪进行收集。飞秒激光光源 (Spitfire Pro, Spectra-Physic), 选用 400 nm 用于单光子荧光测试, 800 nm 作为双光子荧光光源, 重复频率为 1000 Hz, 脉冲宽度 < 100 fs。条纹相机型号为 Hamamatsu C6860, 单光子激发光源为 410 nm 双光子激发光源为 800 nm, 重复频率 80 MHz, 脉冲宽度约为 100 fs。

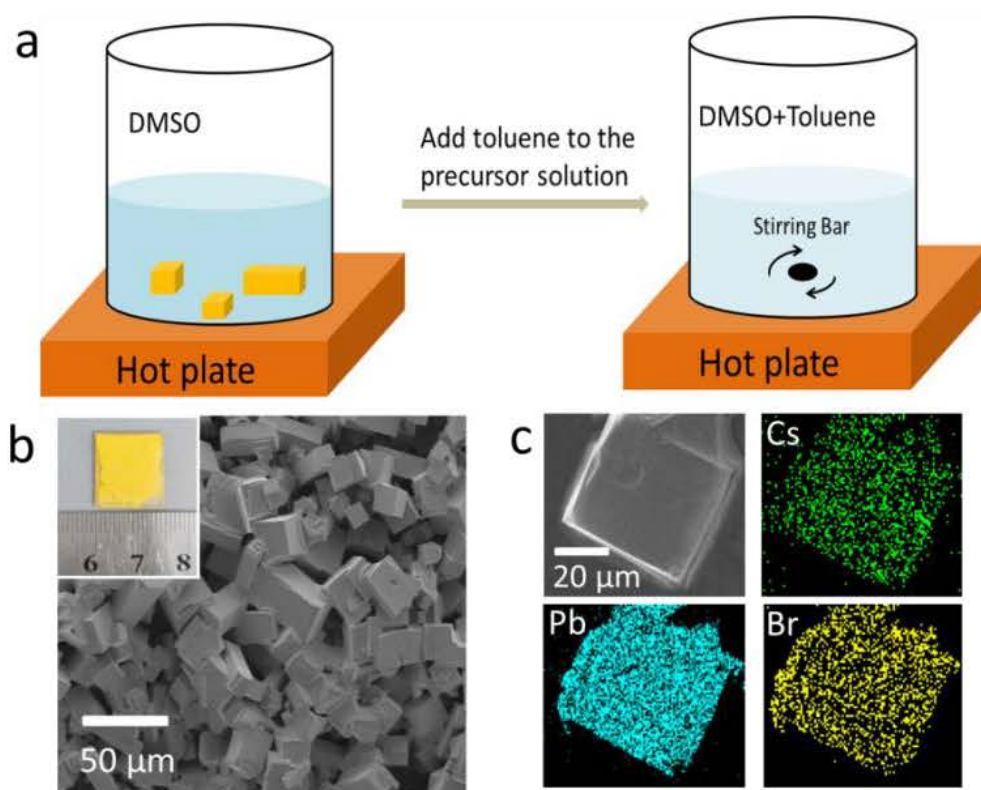


图 3.2 (a) CsPbBr₃ 微晶生长示意图; (b) CsPbBr₃ 微晶 SEM 图片; 插图: 宏观微晶膜;
(c) EDS 元素分布成像。

Figure 3.2 a) Schematic of the CsPbBr₃ microcrystals growth processes. b) SEM image of the CsPbBr₃ microcrystals layer (Insert: photograph of the microcrystal layer). c) EDS maps of a single CsPbBr₃ microcrystal.

3.2.3 材料表征

根据上述方法合成出的 CsPbBr₃ 微晶为黄色颗粒 (图 3.2 b), SEM 图片显

示微晶尺寸在数十个微米量级，具有清晰光滑的晶体边界。我们采用能量色散 X 射线谱 (Energy-dispersive spectroscopy, EDS) 对单个晶体元素分布进行分析，EDS 元素成像显示 Cs, Pb, Br 均匀分布并且 EDS 能谱结果显示三种元素比例为 19.85: 18.79: 61.36 (图 3.3)，与该晶体的化学计量比 1:1:3 很好的吻合。

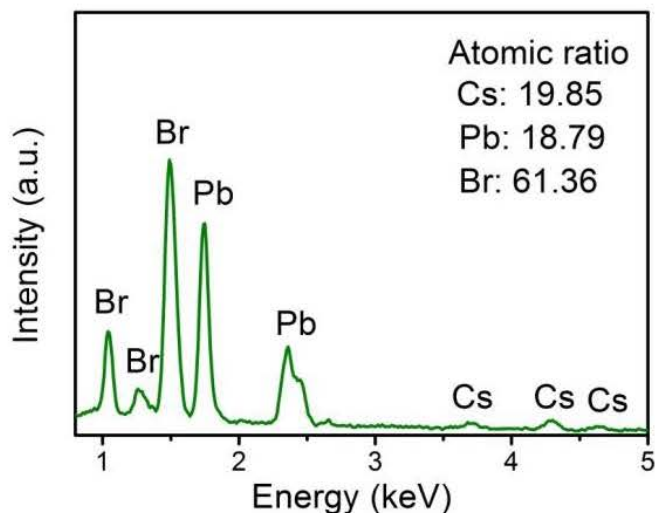


图 3.3 EDS 图谱显示 Cs, Pb, Br 三种元素比例

Figure 3.3 EDS spectra showing the atomic ratios of Cs, Pb, and Br.

为了进一步检测晶体结晶度，我们进行了 XRD 表征 (图 3.4 a)。XRD 衍射峰出现在 $2\theta=15.25^\circ$, 21.36° , 24.24° , 30.50° , 30.65° , 34.32° , 38.02° , 43.79° 等位置分别对应于钙钛矿相的 (001), (010), (110), (210), (002), (112), (102), (020) 等晶面，且没有其他杂质衍射峰出现，表明该微晶是高结晶的钙钛矿结构。在合成微晶过程中选用 FTO 导电玻璃作为基底，经过上述合成步骤后将在 FTO 导电玻璃上形成一层 CsPbBr₃ 微晶薄膜，我们进一步在微晶薄膜上镀一层金电极，将形成 ITO-CsPbBr₃-Au 结构来测试该材料的电学特性。其暗电压-电流特性如图 3.4 b 所示，在电压比较低的情况下，电压-电流曲线表现出欧姆关系 ($n=1$)，当电压继续增大，电压-电流曲线会出现一个拐点，此时 $n>3$ ，表现出的是缺陷态填充过程。我们测得拐点处的电压为 $V_{\text{TFL}}=2.3$ V，根据 CsPbBr₃ 微晶薄膜的厚度，由公式 $n_{\text{trap}} = 2\epsilon\epsilon_0 V_{\text{TFL}}/qL$ ^[29,30] 可以计算出该材料的缺陷态密度为 $4.5 \times 10^{12} \text{ cm}^{-3}$ 。其中 ϵ 为该材料的介电常数 ≈ 22 ^[105] ϵ_0 是真空介电常数， q 是元电荷， L 为材料的厚度。得到的微晶缺陷态密度远低于 CsPbBr₃ 多晶薄膜的缺陷态密度 (10^{16} cm^{-3})，但是略高于大块单晶 (10^{10} cm^{-3})，可能是

由于微晶与微晶之间的接触界面存在着缺陷^[93,105]。

进一步测试了吸收光谱,结果显示该材料吸收带边在 540 nm 附近(图 3.4 c),带隙为 2.26 eV 左右,在短波长处表现出较为一致的吸收。单光子激发荧光显示有两个荧光峰分别在 520 nm 和 545 nm 附近(图 3.4 d)。瞬态荧光拟合出两个寿命分别为 $t_1=2$ ns, 和 $t_2=10$ ns (图 3.4 d), 这些结果和以往报道的宏观单晶相似^[101-107]。

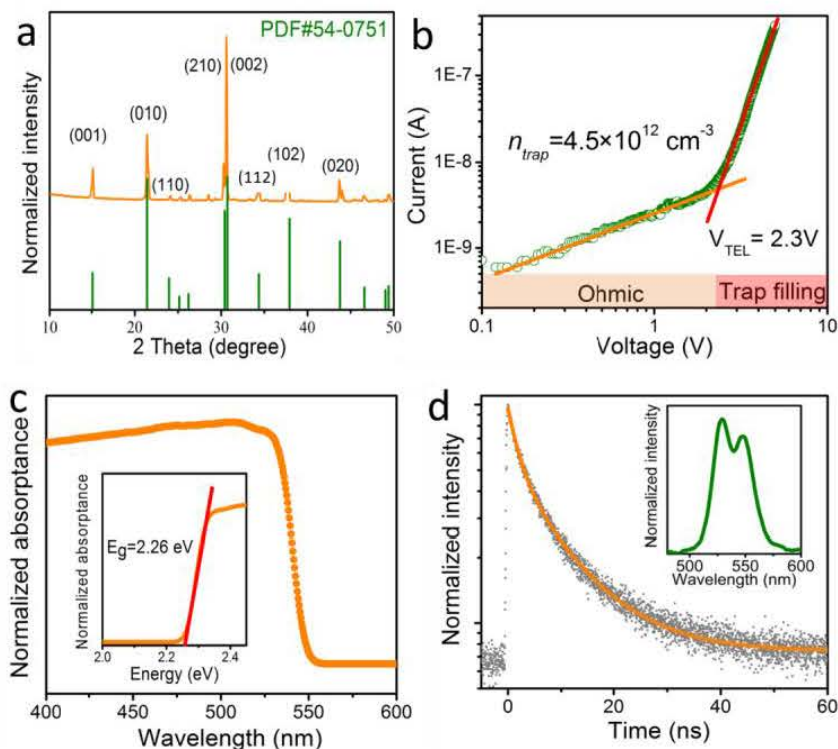


图 3.4 CsPbBr₃ 微晶表征; (a) XRD 衍射结果; (b) 暗电压-电流特性曲线; (c) 吸收光谱; (d) 稳态及瞬态荧光。

Figure 3.4 a) XRD patterns. The orange color represents the experimental results, and the green color represents the XRD data card results. b) Dark I-V trace of CsPbBr₃ microcrystals. c) Steady-state absorption spectrum. Insert: calculation of the optical band gap. g) Steady-state OPE ($\lambda_{\text{ex}} = 400$ nm) PL spectra and transient PL.

3.2.4 CsPbBr₃ 微晶荧光动力学

我们发现该材料有两个荧光峰。这里的两个荧光峰不可能起源于不同的物质,因为我们并没有观测到杂质相的存在。上一章的研究表明,再吸收-发射效应可以导致光谱的红移,而在单光子和双光子激发下,晶体的主要发光方式不

同，为此我们进一步研究该材料单光子和双光子激发荧光。我们采用条纹相机以 410 nm 激光和 800 nm 激光作为光源，分别研究单光子和双光子激发下的时间分辨荧光。如图 3.5 所示，在单光子激发下，我们观测到了和稳态荧光类似的双荧光峰，分别在 520 nm 和 545 nm。我们注意到，随着时间推移，545 nm 的荧光峰相对增强，而且荧光光谱出现整体红移的现象。研究不同波长处的时间分辨光谱发现，随着波长增加荧光衰减变慢。在双光子激发下，我们只观测到一个荧光峰在 545 nm 附近，而且荧光光谱随时间推移基本不发生变化。荧光衰减动力学相对单光子激发整体变慢，但不依赖于波长。

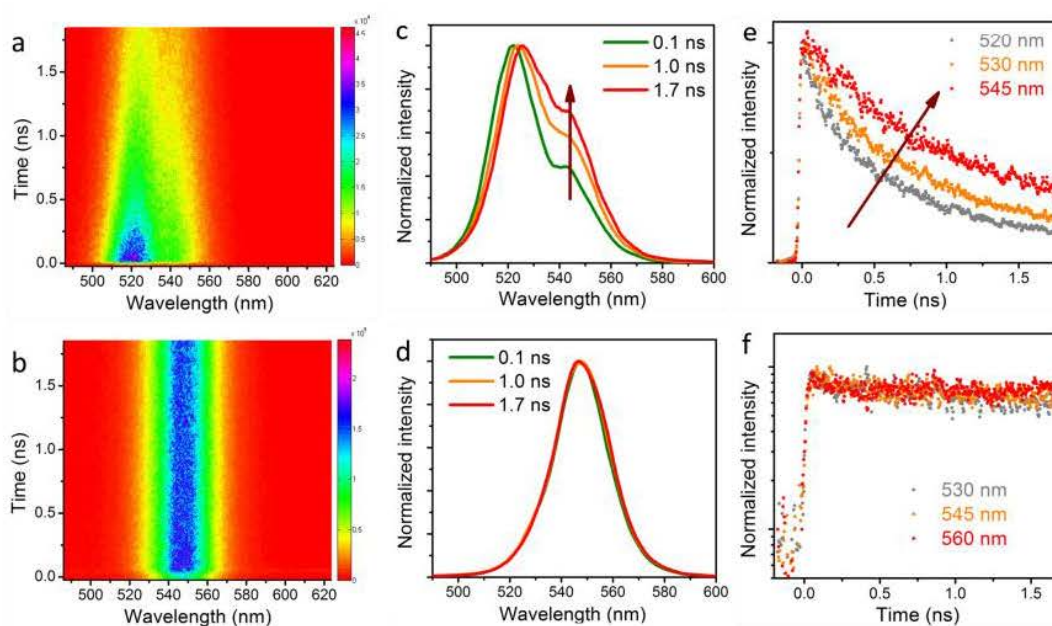


图 3.5 CsPbBr₃ 微晶单光子和双光子激发荧光动力学；单光子（410 nm）(a) 和双光子（800 nm）(b) 激发时间分辨荧光光谱；在不同时间延迟下单光子 (c) 和双光子 (d) 激发荧光光谱；单光子 (e) 和双光子 (f) 激发下，在不同波长处瞬态荧光衰减动力学。

Figure 3.5 Time-resolve PL spectra under OPE (410 nm) (a) and TPE (800 nm) (b) of CsPbBr₃ microcrystals. (c) PL spectra of different delay time under OPE. (d) PL spectra of different delay time under TPE. PL decay dynamics of different wavelength with OPE (e) and TPE (f).

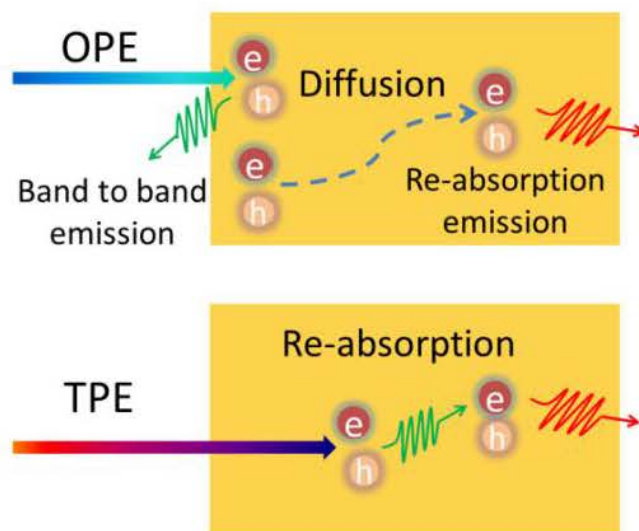


图 3.6 CsPbBr₃ 微晶单光子和双光子激发载流子动力学；上：单光子激发下载流子动力学行为；下：双光子激发下载流子动力学行为。

Figure 3.6 Schematic diagram of carrier diffusion and recombination processes with OPE and TPE.

在单光子激发情况下，410 nm 激光只能激发材料表面（约 500 nm），因此表面的载流子浓度较高，且主要通过直接带-带跃迁发光，可以得到 520 nm 的荧光峰。此外，表面的载流子可以通过扩散到达晶体内部，根据上一章研究可知，载流子在内部会发生再吸收发射行为，导致光谱红移，因此 545 nm 的荧光可以认为主要是由于再吸收发射导致的，再吸收发射效应会导致荧光寿命增长，因此单光子激发荧光衰减依赖于波长。而在双光子激发情况下，材料被整体激发，相对于表面的带-带跃迁发光，材料内部的再吸收-发射效应占主导，因此主要表现出 545 nm 的荧光峰，且荧光寿命整体增长。单光子和双光子激发下的载流子动力学行为如图 3.6 所示。

综上所述，单光子激发下荧光光谱的变化主要是由于载流子从晶体边缘到内部的扩散和再吸收-发射效应导致的。如此明显的光谱变化表明该材料存在载流子快速扩散行为。因此我们可以根据一维扩散方程来拟合该材料的载流子迁移率^[108]：

$$\frac{\partial n(x, t)}{\partial t} = D_n \frac{\partial^2 n(x, t)}{\partial x^2} - A_n n(x, t) \quad (3.1 a)$$

$$\frac{\partial p(x, t)}{\partial t} = D_p \frac{\partial^2 p(x, t)}{\partial x^2} - A_p p(x, t) \quad (3.1 b)$$

公式中, n 和 p 分别是电子和空穴的浓度, D_n 和 D_p 分别是电子和空穴的扩散系数, A_n 和 A_p 分别是电子和空穴的缺陷态捕获速率。我们将 $t=0$ 时刻的载流子浓度记为 n_{ex} 。激光穿透深度为 σ (约 500 nm)。则 $t=0$ 时刻的载流子分布遵循以下公式:

$$n(x,0) = p(x,0) = n_{ex} \exp\left(-\frac{x}{\sigma}\right) \quad (3.2)$$

进而可以数值模拟载流子在不同时刻下的分布如图 3.7 所示:

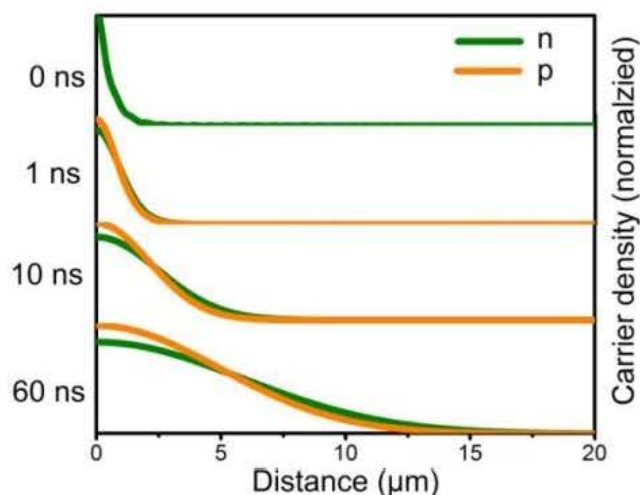


图 3.7 根据一维扩散方程模拟电子和空穴在不同时刻的分布

Figure 3.7 Simulative electron (n) and hole (p) density profile at 0, 1, 10, and 60ns.

我们假设载流子不进出晶体的边界。这样我们测得的荧光强度应该是从晶体所有地方发出的荧光总和, 所以荧光强度应遵循以下公式

$$I_{PL}(t) \propto \int n(x,t)p(x,t)dx \quad (3.3)$$

为了方便拟合, 我们用 D_1 表示具有较低扩散系数的载流子扩散系数, A_1 表示其相应的缺陷态捕获速率。相应的, 具有较高扩散系数的载流子扩散系数及缺陷态捕获速率分别用 D_2 和 A_2 表示。根据以上参数来拟合荧光衰减曲线可以得到 $D_1 = 2.0 \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$, $D_2 = 2.8 \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$, $(A_1 + A_2) / 2 = 0.27 \text{ ns}^{-1}$ (图 3.8)。进一步根据爱因斯坦关系可以计算得出该材料的载流子迁移率为 $\mu_1 = 78 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$, $\mu_2 = 109 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ 。根据以往报道, 该材料中的电子迁移率大于空穴迁移率^[105], 所以我们得出电子迁移率为 $109 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$, 空穴迁移率为 $78 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ 。

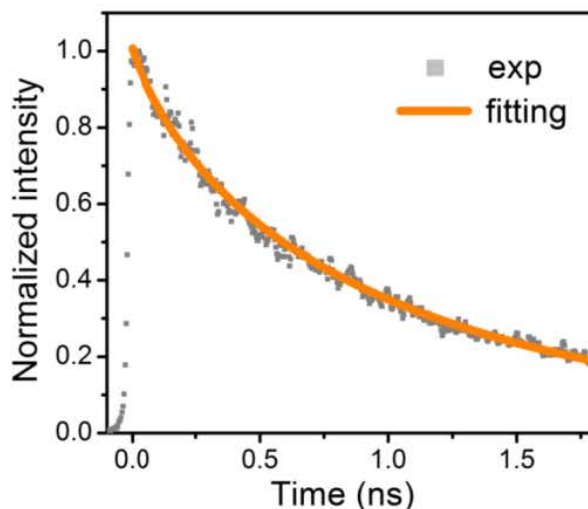


图 3.8 根据一维扩散方程拟合的荧光动力学结果

Figure 3.8 PL decay under OPE in the 0–1.8 ns time range. Solid curve is the fitting of the PL decay dynamics (520 nm) considering the 1D diffusion process.

3.2.5 CsPbBr₃ 微晶光电探测器

高载流子迁移率，低陷阱态密度，表明该材料可作为高性能光电探测器材料。我们进一步通过构建微晶光电探测器来实现高效电荷传输。采用 ITO 导电玻璃作为基底（示意图见上一章节图 2.7），通过上述的合成方法在该基底上沉积一层厚度大约为 200-300 微米的微晶薄膜。横截面如图 3.9 所示。微晶搭载在导电玻璃两端，构成 ITO-CsPbBr₃-ITO 异质结。光电探测器示意图如图 3.10 a 所示。

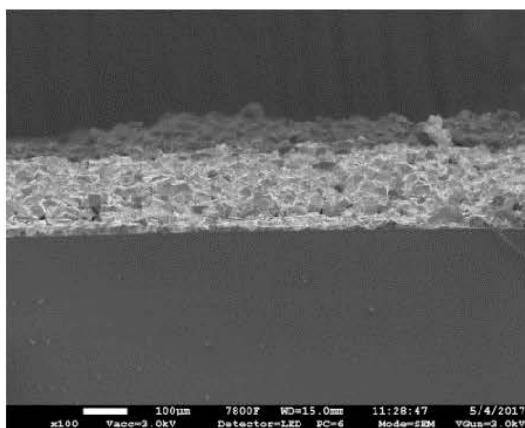


图 3.9 CsPbBr₃ 微晶薄膜横截面

Figure 3.9 Cross-section SEM image of a CsPbBr₃ microcrystals layer.

该异质结形成肖特基势垒，电压-电流曲线表现出整流特性（图 3.10 b），且具有较低的暗电流。我们通过不同光照强度下的光电流可以计算该探测器的响应度，如图 3.10 c 所示。结果表明该光电探测器在弱光下（ 200 nW cm^{-2} ）具有 $6 \times 10^4 \text{ A/W}$ 超高的响应度。进一步研究表明该探测器外部量子效率为 $\text{EQE} = 2 \times 10^7\%$ ，探测率 $D^* = 10^{13} \text{ Jones}$ （图 3.10 d）。这些参数都是基于全无机钙钛矿光电探测器的最高值，且响应度比以往报道的最高值高出约一个数量级。此外该光电探测器具有高的 LDR 达 100 dB（图 3.10 c）。瞬态光电流显示该探测器具有较快响应速度，其上升时间 0.5 ms，下降时间 1.6 ms（图 3.11）。表 3.1 列出了文献报道的全无机钙钛矿光电探测器及我们报道的 CsPbBr_3 微晶光电探测器参数对比。

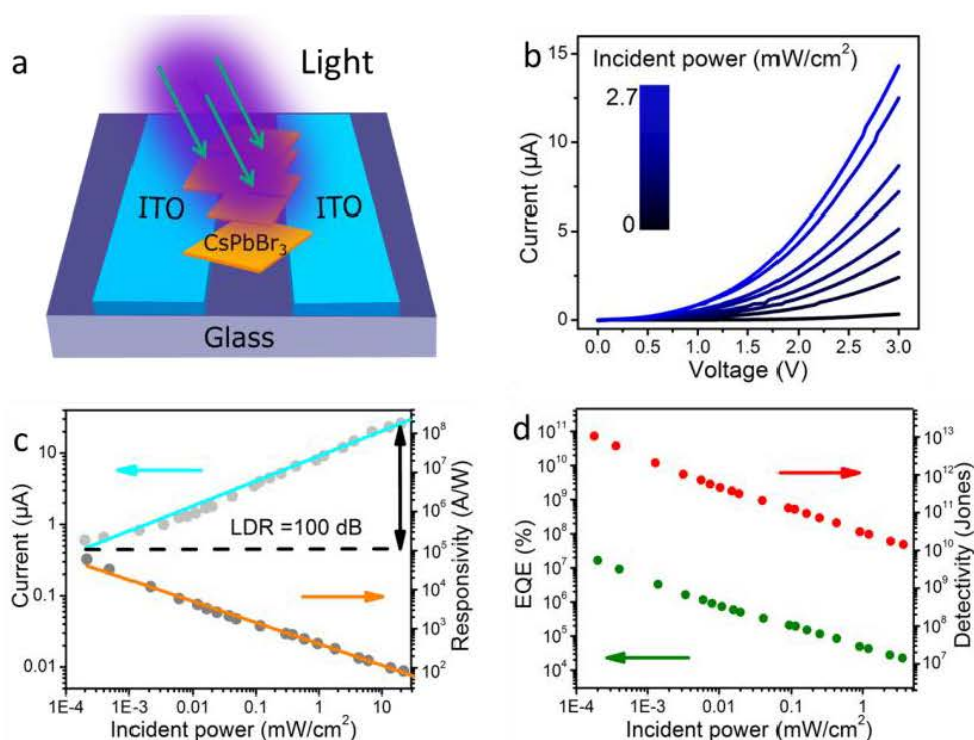


图 3.10 (a) CsPbBr_3 微晶光电探测器示意图；(b) 不同光照强度下电压-电流曲线；(c) 光电流及响应度随光强变化关系；(d) 外部量子效率及探测率随光强变化关系。

Figure 3.10 (a) Schematic of the CsPbBr_3 microcrystals based photodetector. (b) I-V curves at dark and incident light intensity from 0.06 to 2.7 mW/cm^2 . (c) Power-dependent photocurrent and R under $V = 3 \text{ V}$ bias. (d) Power-dependent EQE and D^* under $V = 3 \text{ V}$ bias.

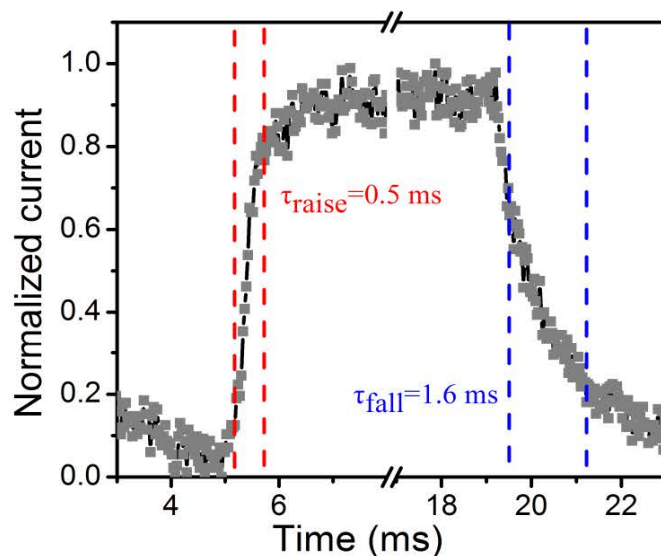


图 3.11 瞬态光电流

Figure 3.11 Transient photocurrent of the photodetector with OPE (bias 3 V, $\lambda_{ex} = 400$ nm).

表 3.1 全无机钙钛矿光电探测器性能总结

Table 3.1 Summary of the performance of all-inorganic perovskite based photodetectors.

Device structure	Material structure	Responsivity (A/W)	Gain/EQE	Rise/fall time (ms)	Ref.
Au/CsPbBr ₃ /Au	Nanocrystals	0.01	-	0.2/1.3	90
Au/CsPb(Br/I) ₃ /Au	Nanorods	-	-	680/660	92
Au/CsPbBr ₃ /Au	Nano arrays	1377	-	0.021/0.023	93
ITO/CsPbBr ₃ /ITO	Nanosheets	0.64	54%	0.019/0.024	94
Au/CsPbBr ₃ /Au	Microparticles	0.18	41%	1.8/1.0	95
Au/CsPbBr ₃ /Au	Porous film	2.7	10 ⁵	0.35/1.26	96
Au/CsPbBr ₃ /Au	Single crystal	2	-	0.069/0.26	102
Ag/CsPbBr ₃ /Ag	Single crystal	6	-	-	104
Pt/CsPbBr ₃ /Au	Single crystal	0.028	6%	230/60	105
Au/CsPbBr ₃ /Au	Single crystal	2.1	-	300/300	106
Au/CsPbBr ₃ /Au	Single crystal	0.028	7%	< 100	107
ITO/CsPbBr ₃ /ITO	Micro-crystal	6×10 ⁴	10 ⁵	0.5/1.6	This work

双光子光电探测器在数据存储、飞秒自相关器、信号处理、量子探测器等相关领域有重要应用。我们接下来研究该光电探测器对双光子的响应能力^[108,109]。首先测量了 CsPbBr₃ 微晶的双光子吸收系数。我们采用飞秒激光作为光源，用焦距为 10 cm 的凸透镜聚光。分别测量入射光透过样品前后的强度。通过衰减片改变入射光强度，得到一系列入射和透射光强度，如图 3.12 a 所示，即可计

算出双光子吸收系数为 10.5 cm/GW 。我们进一步表征该材料的双光子光电特性。图 3.12 b 为在不同光强下，电压-电流曲线。图 3.12 c 为在特定电压下，光电流和入射光强度关系。我们可以看出在对数坐标下光电流表现出指数 $1 < n < 2$ ，表明同时存在双光子吸收及缺陷态吸收。从不同光强下的响应度和 EQE 来看（图 3.12 d），响应度和 EQE 随光强增加先增加，后达到饱和，响应度最高可达 6 A/W 。

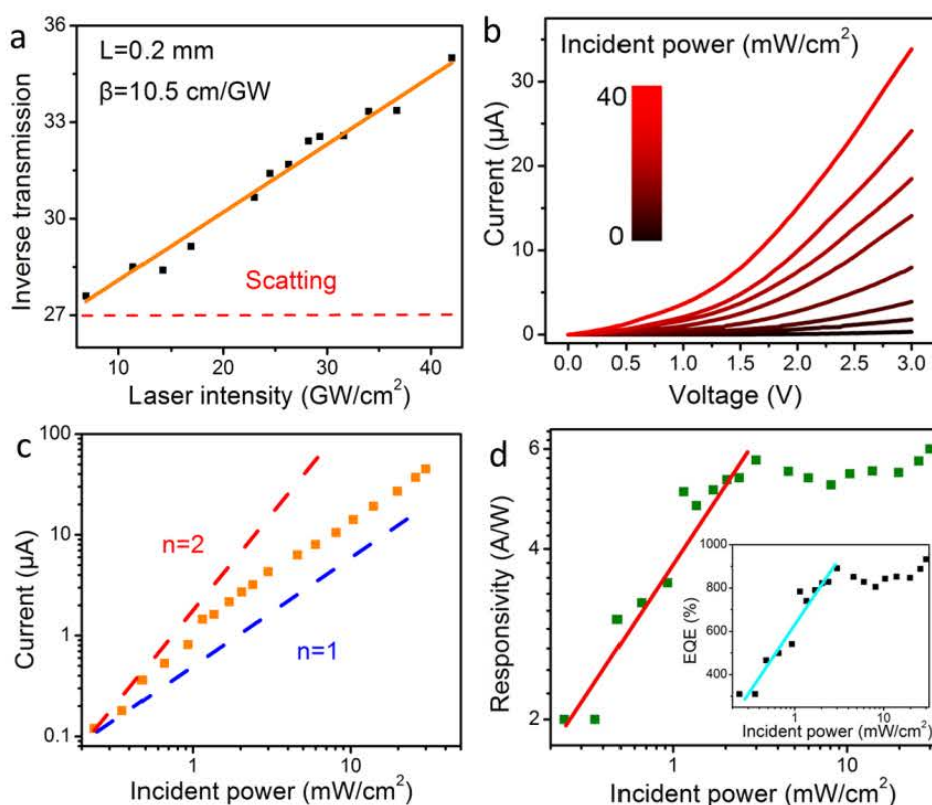


图 3.12 双光子光电探测器表征；(a) 双光子吸收系数测量；(b) 不同入射光强度下（双光子）电压-电流曲线；(c) 双光子光电流随入射光强度变化关系；(d) 双光子响应度及 EQE 随光强变化关系。

Figure 3.12 a) Inverse transmitted light power versus incident light intensity. b) I-V curves at dark and laser intensity from 2 to 40 mW cm^{-2} . c) Power-dependent photocurrent d) Power-dependent R and EQE. The $\lambda_{\text{ex}} = 800 \text{ nm}$ for (a)–(d).

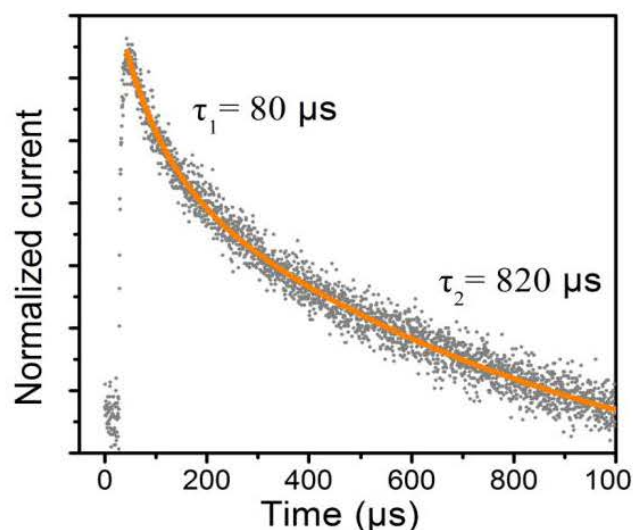


图 3.13 双光子光电流衰减动力学

Figure 3.13 Transient photocurrent of the photodetector with TPE (bias 3V).

我们进一步表征该光电探测器对双光子的响应时间，如图 3.13 所示，飞秒脉冲激发后，光电流迅速衰减，衰减动力学可以用双指数拟合，快寿命为 $80 \mu\text{s}$ ，慢寿命为 $820 \mu\text{s}$ ，表明双光子响应时间 $< 1\text{ms}$ 。

3.3 小结

低缺陷态密度、高载流子迁移率以及有效的电荷收集是实现高性能光电探测器的重要因素。本章节制备了一种具有超高灵敏度的全无机钙钛矿光电探测器。首先采用溶液法快速合成了具有较低缺陷态密度的 CsPbBr₃ 微晶。研究单光子及双光子时间分辨发光光谱发现其载流子存在快速扩散行为，并且载流子迁移率超过 $100 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{S}^{-1}$ 。通过构建 CsPbBr₃ 微晶光电探测器可以实现高效的电荷收集，该光电探测器具有超高的响应度 (10^4 A/W)，刷新了目前的全无机钙钛矿光电探测器的最高值，而且可以同时实现单光子和双光子响应。此外该光电探测器具有快速响应时间 (1 ms)。该工作为制备高性能光电探测器提供了新思路。

第4章 非铅钙钛矿微晶光电探测器及载流子动力学研究

4.1 研究背景

根据引言部分可知，含铅钙钛矿商业化应用主要面临两大阻碍，其一是稳定性差，另一个是含有有毒元素铅。因此寻找稳定、高性能的非铅钙钛矿成为当下研究热点。钙钛矿单晶的稳定性远好于多晶薄膜，且不存在晶粒边界的影响，更适合于研究晶体的固有性质。因此研究人员尝试开发非铅钙钛矿单晶，并将其应用于光电探测器，X射线探测器等研究领域^[110-112]。2018年，Li等人合成了大尺寸的 (TMHD = N,N,N,N-tetramethyl-1,6-hexanediammonium) (TMHD)BiBr₅ 单晶，该单晶具有 32 × 24 × 12 mm³ 尺寸 (图 4.1)，并被集成光电探测器，但是该材料是一维钙钛矿结构，载流子迁移率较低 (0.21 cm² V⁻¹ s⁻¹)，因此基于该材料的光电探测器响应度较低 (0.1 A/W)，响应时间速度相对较慢 (~10 ms)^[112]。此外双钙钛矿单晶 Cs₂AgInCl₆ 也被应用于光电探测器的研究，但由于该材料为直接跃迁禁阻材料，在可见光范围内没有吸收，可用于紫外光探测^[111]。含锑 (Sb) 的钙钛矿材料具有较好的稳定性，但是目前很少有基于含 Sb 钙钛矿单晶光电子器件的报道。

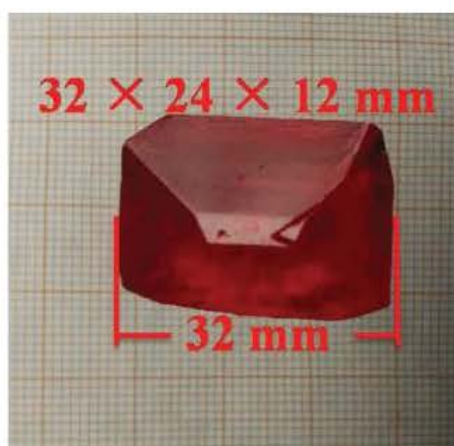


图 4.1 (TMHD)BiBr₅ 大块单晶照片^[112]

Figure 4.1 Photograph of a bulk single crystal of (TMHD)BiBr₅.^[112]

根据上一章节可知，高载流子迁移率 (载流子扩散长度长)、低陷阱态密度是构建高性能光电探测器的前提条件，因此本章节我们以此为标准筛选出具有

载流子迁移率高、载流子寿命长，缺陷态密度低的非铅钙钛矿单晶并通过构建微晶光电探测器来实现高性能的非铅钙钛矿光电探测器。首先合成了具有厘米尺寸的 $\text{MA}_3\text{Sb}_2\text{X}_9$ (X: I, Br) 单晶。研究发现这两种单晶均具有较长载流子寿命 (>200 ns) 和较低缺陷态密度 10^{10} cm^{-3} 。而 $\text{MA}_3\text{Sb}_2\text{I}_9$ 单晶具有较高载流子迁移率，因此更适合做光电子器件研究。但是基于该单晶的光电探测器灵敏度低，器件的尺寸远大于载流子迁移距离，因此我们构建了基于该材料微晶的光电探测器来高灵敏度和快速响应。

4.2 实验及结果讨论

4.2.1 样品合成

首先合成 MAI: 将 40 mL 甲胺 (MA) 水溶液和 20 mL 氢碘酸 (HI) 加入烧瓶中形成混合溶液，将该混合溶液在冰浴 (0°C) 氮气保护下搅拌两个小时。然后将该反应物移至真空旋蒸仪 60°C 将溶剂蒸干，白色的 MAI 粉末留在瓶底。将 MAI 粉末用乙醚清洗三次，将残余溶剂抽干，得到高纯度的 MAI，然后放入真空干燥箱中 60°C 过夜干燥即可。

$\text{MA}_3\text{Sb}_2\text{I}_9$ 大块单晶合成: 将 238.5 mg MAI 和 502.2 mg SbI_3 加入 4 mL HI 中，将该混合物加热至 120°C 搅拌溶解。将溶解后的澄清溶液从 120°C 以 12.5°C/h 的速率降至室温，生长过程示意图如图 4.2 所示。 $\text{MA}_3\text{Sb}_2\text{Br}_9$ 单晶生长和 $\text{MA}_3\text{Sb}_2\text{I}_9$ 的类似，只需将 HI 换为 HBr，然后 $\text{MA}_3\text{Sb}_2\text{Br}_9$ 的浓度为 0.5 mol/L。

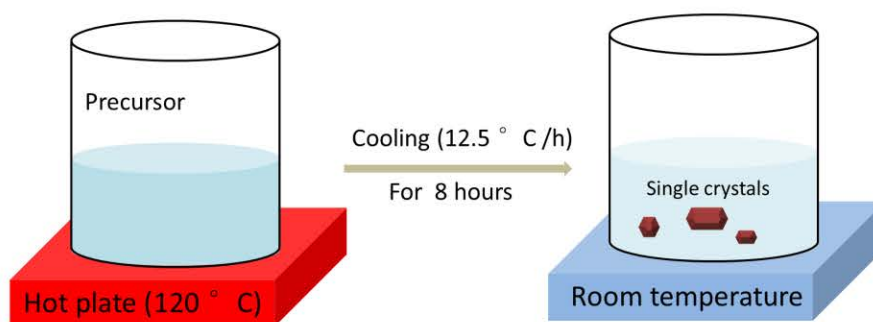


图 4.2 $\text{MA}_3\text{Sb}_2\text{I}_9$ 单晶生长过程示意图

Figure 4.2 Schematic of the $\text{MA}_3\text{Sb}_2\text{I}_9$ centimeter single crystals (CSCs) growth processes.

合成 $\text{MA}_3\text{Sb}_2\text{I}_9$ 微晶: 将 119 mg MAI 和 251 mg SbI_3 在室温下溶解于 1 mL DMF 中形成前驱体溶液。将洗净的 $1\text{cm} \times 1\text{cm}$ 的玻璃基片放置在 140°C 的加热

板上预热 2 min 后, 将 20 μL 上述前驱体滴涂在玻璃基片上。基片在加热板上维持 30min 蒸干残余溶剂, 将形成微米级别的单晶, 我们注意到, 微晶的尺寸和前驱体的浓度相关, 尺寸随浓度降低而变小, 如图 4.3 所示。

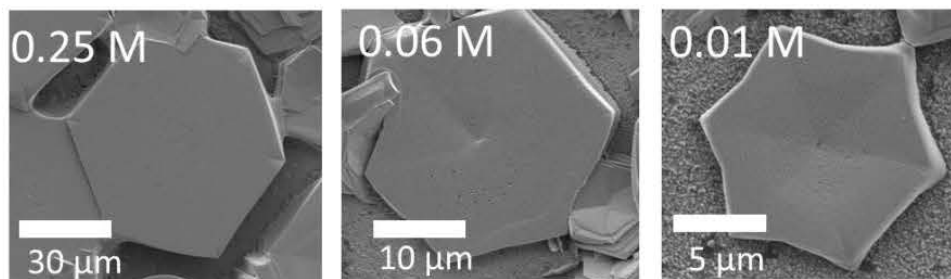


图 4.3 $\text{MA}_3\text{Sb}_2\text{I}_9$ 微晶尺寸随前驱体浓度的变化关系

Figure 4.3 The $\text{MA}_3\text{Sb}_2\text{I}_9$ micro-single crystal (MSCs) obtained from different precursor concentration (0.25 M, 0.06 M, 0.01 M).

合成 $\text{MA}_3\text{Sb}_2\text{Br}_9$ 微晶: 将 180 mg SbBr_3 和 84 mg MABr 在室温下溶解于 1mL γ 丁内酯 (GBL) 中形成前驱体溶液, 将洗净的 $1\text{cm} \times 1\text{cm}$ 的玻璃基片放置在 140°C 的加热板上预热 2 min, 然后将 20 μL 上述前驱体滴涂在玻璃基片上。基片在加热板上维持 30min 蒸干残余溶剂, 将形成微米级别的 $\text{MA}_3\text{Sb}_2\text{Br}_9$ 单晶。

$\text{MA}_3\text{Sb}_2\text{I}_9$ 大块单晶光电探测器制备: 将 $\text{MA}_3\text{Sb}_2\text{I}_9$ 单晶上下两个表面打磨光滑, 分别镀上金电极。上表面的 Au 电极厚度为 25 nm, 为半透明状态, 大约可透过 80% 的太阳光, 下表面电极厚度为 80 nm。

$\text{MA}_3\text{Sb}_2\text{I}_9$ 微晶光电探测器制备: 在微晶合成过程中, 将玻璃基片换成图 2.7 所示的 ITO 导电玻璃即可。

4.2.2 表征及测量设备

粉末 X 射线衍射仪 (X-ray diffraction, XRD) 型号为 X'pert Pro-1, 以 $\text{CuK}\alpha$ 作为辐射源 ($\lambda = 1.54186 \text{ \AA}$)。紫外可见吸收光谱仪型号为 JASCO V-550, 以反射模式在 190-900 nm 范围内采集。荧光光谱仪为 Horiba JobinYvon FluoroMax-4P spectrofluorometer。荧光寿命采用单光子计数器, 型号为 JobinYvon FluoroHubs fluorometer。

光电探测器表征: 电压-电流曲线 (I-V) 测试选用 Keithley2400 电表。测试过程在空气中进行。在单色光响应度测试中, 我们选用波长为 460 nm 的单色

LED 作为光源，然后通过衰减片调节光强，功率计为 Newport 1830c。测量光电探测器对不同波长的响应时，我们采用不同波长的单色 LED 作为光源，通过调节衰减片将激发光强度维持相同。

4.2.3 材料表征

$\text{MA}_3\text{Sb}_2\text{I}_9$ 和 $\text{MA}_3\text{Sb}_2\text{Br}_9$ 单晶如图 4.4 a 所示。 $\text{MA}_3\text{Sb}_2\text{I}_9$ 单晶为暗红色， $\text{MA}_3\text{Sb}_2\text{Br}_9$ 为浅黄色。 $\text{MA}_3\text{Sb}_2\text{I}_9$ 为六方 $\text{P6}_3/\text{mmc}$ 钙钛矿晶形，如图 4.4 b, c 所示。 $\text{MA}_3\text{Sb}_2\text{Br}_9$ 为三方 $\text{P}\bar{3}\text{m1}$ 晶系。 $\text{MA}_3\text{Sb}_2\text{I}_9$ 单晶的粉末 XRD 衍射峰出现在 $2\theta=8.21^\circ$, 14.41° , 16.75° , 25.15° , 29.14° , 32.68° , 41.52° 等位置分别对应于钙钛矿相的 (002), (102), (004), (006), (204), (116), (0010) 等晶面, $\text{MA}_3\text{Sb}_2\text{Br}_9$ 单晶的粉末 XRD 衍射峰出现在 $2\theta=8.66^\circ$, 12.34° , 15.14° , 17.64° , 26.79° , 30.62° , 34.59° , 44.17° , 47.27° 等位置分别对应于钙钛矿相的 (001), (100), (011), (002), (003), (022), (121), (220), (303) 等晶面, 且没有其他杂质衍射峰出现。

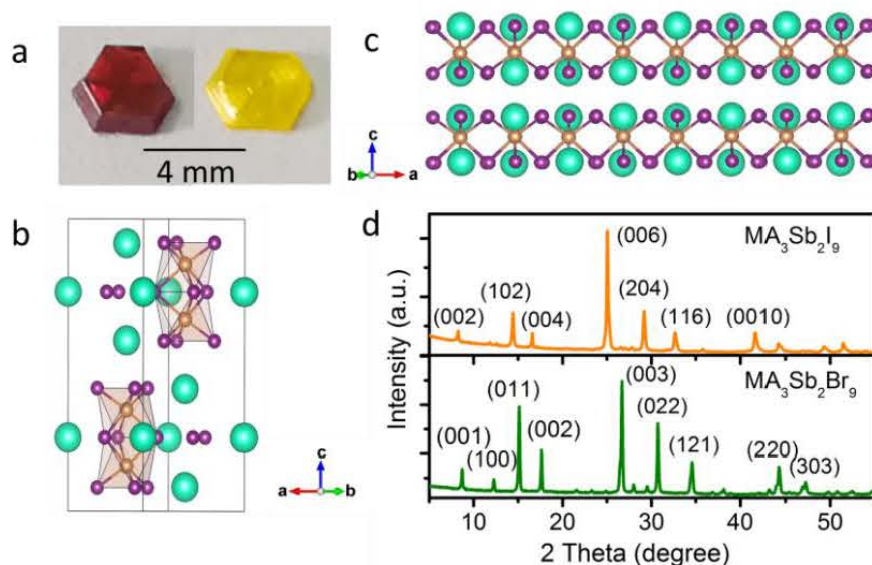


图 4.4 $\text{MA}_3\text{Sb}_2\text{I}_9$ 和 $\text{MA}_3\text{Sb}_2\text{Br}_9$ 单晶及结构; (a) 单晶图片; (b, c) $\text{MA}_3\text{Sb}_2\text{I}_9$ 晶体结构; (d) 粉末 XRD。

Figure 4.4 (a) Photograph of as-prepared $\text{MA}_3\text{Sb}_2\text{I}_9$ (dark red) and $\text{MA}_3\text{Sb}_2\text{Br}_9$ (light yellow) single crystals. Unit cell (b) and crystal structure (c) of $\text{MA}_3\text{Sb}_2\text{I}_9$ perovskite single crystals.

Yellow, carmine, and green spheres represent Bi, I, and MA, respectively. (d) XRD patterns.

接下来表征这两种单晶的光学性质。对于 $\text{MA}_3\text{Sb}_2\text{I}_9$ 材料，我们观测到其吸收边在 600 nm 左右，采用 Tauc 方法估计其带隙值为 1.92 eV 左右，该值比 MAPbI_3 (1.5-1.6 eV) 略高，可以作为吸收高能量的串联太阳能电池材料（比如和 Si 串联的高能带半导体材料的理想带隙为 1.8-2.0 eV 左右^[113]）。 $\text{MA}_3\text{Sb}_2\text{Br}_9$ 的吸收边在 440 nm 左右，带隙约为 2.62 eV。该带隙值介于 MAPbCl_3 (2.97 eV) 和 MAPbBr_3 (2.22 eV) 之间。 $\text{MA}_3\text{Sb}_2\text{I}_9$ 的荧光峰在 595 nm 附近，非常接近吸收带边。而 $\text{MA}_3\text{Sb}_2\text{Br}_9$ 的荧光峰在 500 nm 左右，相对吸收边有较大红移。时间分辨荧光结果显示 $\text{MA}_3\text{Sb}_2\text{I}_9$ 和 $\text{MA}_3\text{Sb}_2\text{Br}_9$ 的荧光衰减动力学均可以用双指数拟合， $\text{MA}_3\text{Sb}_2\text{I}_9$ 荧光寿命为 $t_1=6\pm 1$ ns, $t_2=271\pm 5$ ns; $\text{MA}_3\text{Sb}_2\text{Br}_9$ 荧光寿命为 $t_1=7\pm 1$ ns, $t_2=257\pm 5$ ns。快寿命和慢寿命可以认为是载流子在晶体表面和内部的复合时间，和含铅钙钛矿单晶类似。 $\text{MA}_3\text{Sb}_2\text{I}_9$ 和 $\text{MA}_3\text{Sb}_2\text{Br}_9$ 均具有较长的载流子寿命 (>200 ns)。

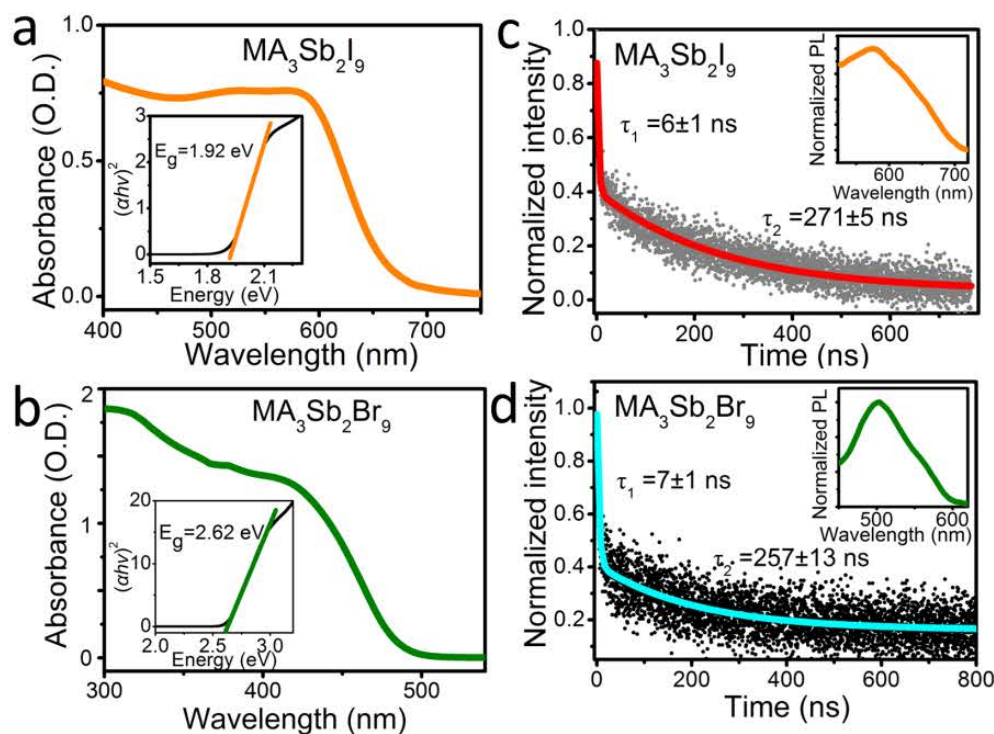


图 4.5 $\text{MA}_3\text{Sb}_2\text{I}_9$ (a) 和 $\text{MA}_3\text{Sb}_2\text{Br}_9$ (b) 稳态吸收光谱; $\text{MA}_3\text{Sb}_2\text{I}_9$ (c) 和 $\text{MA}_3\text{Sb}_2\text{Br}_9$ (d) 稳态及瞬态荧光光谱。

Figure 4.5 Steady-state absorption of $\text{MA}_3\text{Sb}_2\text{I}_9$ (a) and $\text{MA}_3\text{Sb}_2\text{Br}_9$ (b) single crystals. (c,d)

Time-resolved PL spectrum. Insert: PL spectra.

接下来表征其缺陷态密度和载流子迁移率。我们在单晶上下两面各上镀了一层金电极，测试该材料的电学特性。其暗电压电流如图 4.6 a, b 所示，在电压比较低的情况下，表现出欧姆关系 ($n=1$)，当电压继续增大，电压-电流曲线会出现一个拐点，表现出的是缺陷态填充过程。我们测得拐点的电压并根据单晶的厚度即可计算出缺陷态密度。根据 $\text{MA}_3\text{Sb}_2\text{I}_9$ 拐点处的电压为 $V_{\text{TFL}} = 4.3 \text{ V}$ 和单晶的厚度 0.82 mm ，由公式 $n_{\text{trap}} = 2\varepsilon\varepsilon_0V_{\text{TFL}}/qL^2$ ^[29,30] 可以计算出该材料的缺陷态密度为 $2.9 \times 10^{10} \text{ cm}^{-3}$ 。其中 ε 为该材料的介电常数 ≈ 40 ^[114]， ε_0 是真空介电常数， q 是元电荷， L 为单晶的厚度。同理，可以得到 $\text{MA}_3\text{Sb}_2\text{Br}_9$ 单晶的缺陷态密度为 $8.0 \times 10^{10} \text{ cm}^{-3}$ 。两种单晶的缺陷态密度较低均在 10^{10} cm^{-3} 量级，和含铅钙钛矿类似。当继续增大电压，电压-电流曲线表现出 $n=2$ 。此时我们可以在 $n=2$ 的区域根据公式计算得到载流子迁移率： $J_D = \frac{9\varepsilon_0\varepsilon\mu V_D^2}{8L^3}$

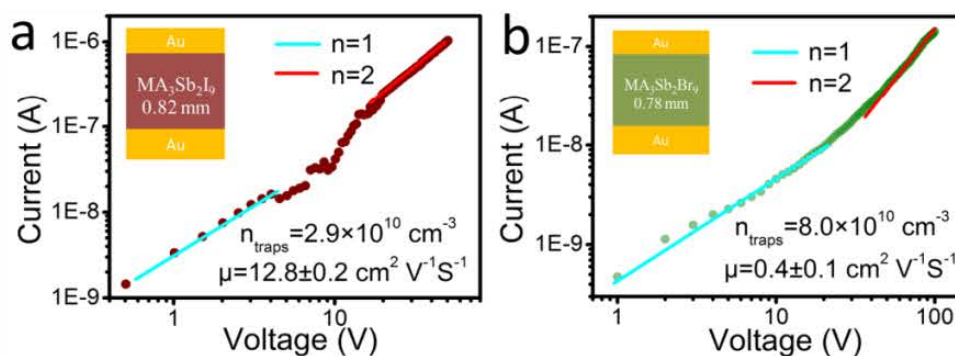


图 4.6 暗电压-电流特性曲线；(a) $\text{MA}_3\text{Sb}_2\text{I}_9$ 单晶；(b) $\text{MA}_3\text{Sb}_2\text{Br}_9$ 单晶。

Figure 4.6 Dark I–V trace of $\text{MA}_3\text{Sb}_2\text{I}_9$ (a) and $\text{MA}_3\text{Sb}_2\text{Br}_9$ single crystals (b).

计算可得 $\text{MA}_3\text{Sb}_2\text{I}_9$ 单晶的载流子迁移率 $\mu = 12.8 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ 。结合上述得到的载流子寿命，我们可以根据公式 $L_D = \sqrt{\frac{k_B T \mu \tau}{q}}$ ，得到载流子扩散长度为 $3.0 \mu\text{m}$ 。该长度和一些含铅钙钛矿单晶类似，比如 FAPbI_3 单晶载流子扩散长度为 $2.2 \mu\text{m}$ ， MAPbI_3 单晶载流子扩散长度为 $8 \mu\text{m}$ 。同理我们得到 $\text{MA}_3\text{Sb}_2\text{Br}_9$ 单晶的载流子迁移率为 $\mu = 0.4 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ ，扩散长度为 $0.5 \mu\text{m}$ ，该结果表明 $\text{MA}_3\text{Sb}_2\text{I}_9$ 载流子迁移率和扩散长度远高于 $\text{MA}_3\text{Sb}_2\text{Br}_9$ 单晶，更适合用于光电子器件。

4.2.4 $\text{MA}_3\text{Sb}_2\text{I}_9$ 单晶光电探测器

$\text{MA}_3\text{Sb}_2\text{I}_9$ 单晶具有低陷阱态密度、较高的载流子迁移率扩散长度，因此我

们制备了其单晶光电探测器,示意图如 4.7 a 所示。在单晶上下两面镀上金电极,上表面为半透明(25nm)金电极尺寸为 $1\text{mm} \times 2\text{mm}$ 。我们将该光电探测器放置在一个太阳光下,控制光照,在 5V 偏压下来检测其响应。如图 4.7 b 所示,暗电流 $<1\text{ nA}$,光电流约为 2 nA ,计算得到其响应度约为 10^{-6} A/W 。该响应度相当低,分析可知,主要是由于载流子的扩散长度 ($3\text{ }\mu\text{m}$) 远低于器件的厚度 (1mm),因此,载流子不能有效传输。

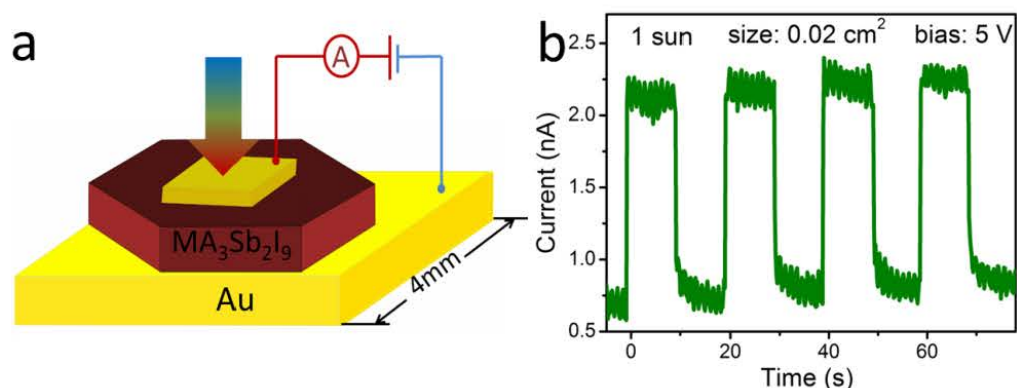


图 4.7 (a) $\text{MA}_3\text{Sb}_2\text{I}_9$ 单晶光电探测器示意图; (b) $\text{MA}_3\text{Sb}_2\text{I}_9$ 单晶光电探测器在一个太阳光下响应电流和暗电流对比。

Figure 4.7 (a) Schematic of the $\text{MA}_3\text{Sb}_2\text{I}_9$ single crystal photodetector. (b) Photocurrent response of the $\text{MA}_3\text{Sb}_2\text{I}_9$ single crystal photodetector measured for 1 sun (light intensity: 100 mW cm^{-2}) under 5 V bias. The device area is 0.02 cm^2 .

为了解决载流子输运问题,我们制备了其微晶光电探测器,如图 4.8 a 所示。首先根据前述方法合成了 $\text{MA}_3\text{Sb}_2\text{I}_9$ 微晶,其光学显微镜下的照片和 SEM 图片如图 4.8 b 所示,其尺寸在 $\sim 10\text{ }\mu\text{m}$ 量级,具有清晰的边界。EDS 元素分析显示 Sb 和 I 元素均匀分布。其 XRD 衍射如图 4.8 c 所示,微晶 XRD 衍射峰表现出沿特定晶向生长,主要衍射峰分别对应于钙钛矿相的 (004), (006), (0012) 等晶面。图 4.8 d 为微晶光电探测器 SEM 图片, $\text{MA}_3\text{Sb}_2\text{I}_9$ 微晶搭载在 ITO 间隙中间,形成 ITO- $\text{MA}_3\text{Sb}_2\text{I}_9$ -ITO 异质结。

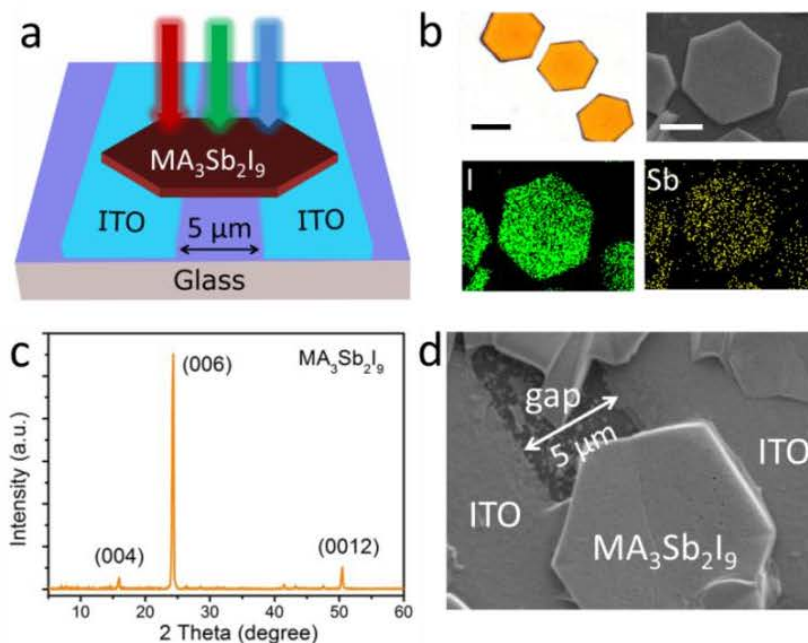


图 4.8 (a) $\text{MA}_3\text{Sb}_2\text{I}_9$ 微晶光电探测器示意图；(b) $\text{MA}_3\text{Sb}_2\text{I}_9$ 微晶光学显微图片，SEM 图片，及 EDS 元素分布成像；(c) $\text{MA}_3\text{Sb}_2\text{I}_9$ 微晶 XRD；(d) $\text{MA}_3\text{Sb}_2\text{I}_9$ 微晶光电探测器 SEM 图片。

Figure 4.8 (a) Schematic of the $\text{MA}_3\text{Sb}_2\text{I}_9$ microcrystal photodetector. (b) Microscope image (upper left) and SEM image (upper right) of $\text{MA}_3\text{Sb}_2\text{I}_9$ MSCs. EDS maps of a typical MSC (below). The scale bar is 10 μm . (c) XRD patterns of $\text{MA}_3\text{Sb}_2\text{I}_9$ microcrystals. (d) Typical $\text{MA}_3\text{Sb}_2\text{I}_9$ microcrystal photodetector.

接下来表征其光电响应特性。首先在一个太阳光下，其光电流响应如图 4.9 所示，虽然其器件有效面积为 $5 \times 10^{-5} \text{cm}^2$ ，远小于宏观单晶的 0.02cm^2 ，但是其光电流大约为 17 nA，远大于宏观单晶光电探测器，因此其响应度为 $2 \times 10^{-3} \text{A/W}$ ，比宏观单晶光电探测器高出三个数量级，主要得益于微晶光电探测器具有高效的载流子传输。

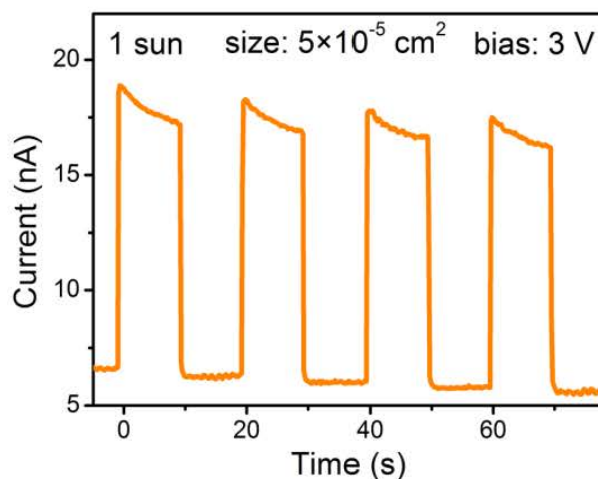


图 4.9 MA₃Sb₂I₉ 微晶光电探测器在一个太阳光下响应电流和暗电流对比。

Figure 4.9 Photocurrent response of the MA₃Sb₂I₉ microcrystal photodetector measured for 1 sun under 3 V bias. The device area is $5 \times 10^{-5} \text{ cm}^2$.

我们接下来研究 MA₃Sb₂I₉ 微晶光电探测器对单色光的响应能力。我们选取 460 nm LED 作为光源，其电压-电流特性曲线如图 4.10 a 所示，表现出整流特性，且光电流随着光强增加而增强。其光电流和响应度随光强变化关系如图 4.10 b 所示，在弱光下 ($\sim 200 \text{ nW/cm}^2$)，其响应度最高可以到 40 A/W，探测率可达到 $\sim 10^{12}$ Jones，这些值和大多含铅钙钛矿单晶类似。

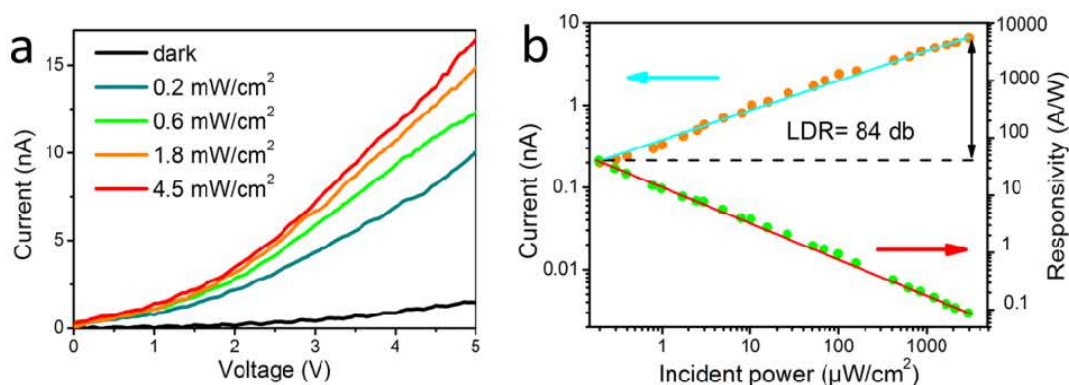


图 4.10 (a) MA₃Sb₂I₉ 微晶在不同光照强度下电压-电流曲线；(b) 光电流及响应度随光强变化关系。

Figure 4.10 (a) I-V curves in the dark and for different light densities (460 nm). (b) Power-dependent photocurrent and responsivity with 5 V bias (460 nm).

我们接下来研究其瞬态光电流 (图 4.11 a, b)。光电流上升时间为 0.4 ms，

下降时间为 0.9 ms，响应时间 < 1ms 和含铅钙钛矿类似。该光电探测器对不同波长的单色光响应如图 4.11 c 所示，光电流在 600 nm 附近迅速下降，和吸收光谱一致。该微晶光电探测器和其他有机-无机杂化钙钛矿单晶光电探测器性能对比如表 4.1 所示。

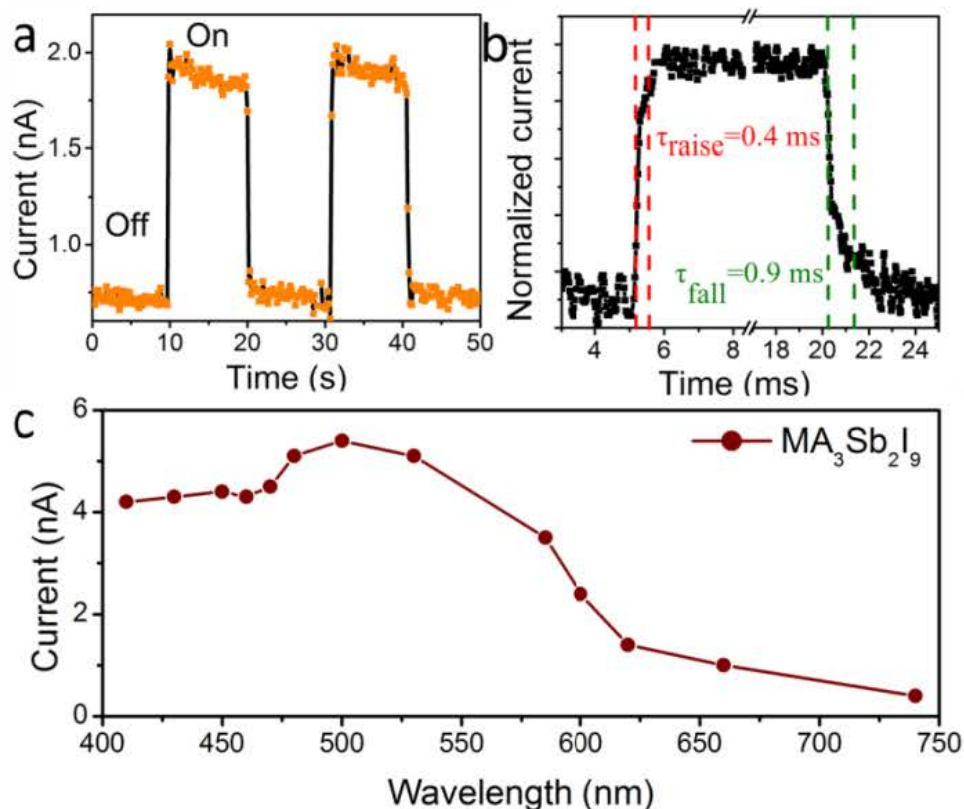


图 4.11 (a) (b) $\text{MA}_3\text{Sb}_2\text{I}_9$ 微晶光电探测器瞬态光电流；(c) 光电探测器对不同波长的单色光响应能力。

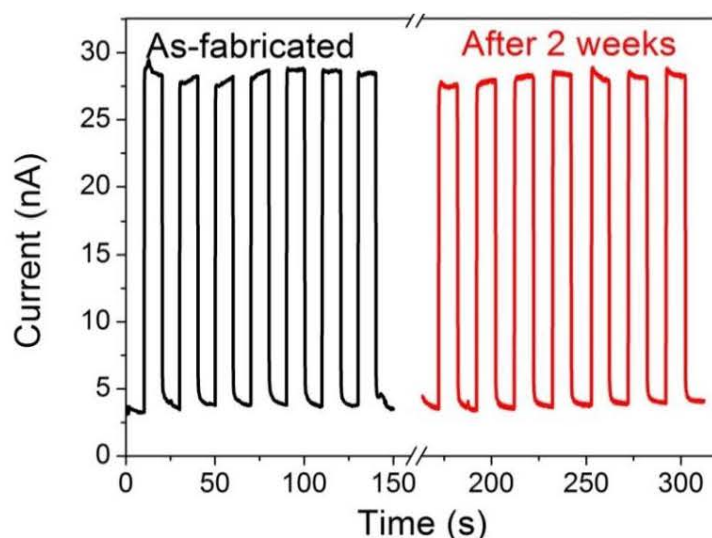
Figure 4.11 (a,b) Photocurrent response of the $\text{MA}_3\text{Sb}_2\text{I}_9$ microcrystal photodetector with and without light illumination (5 V bias, $\lambda_{\text{ex}} = 460$ nm). (c) Wavelength-dependent photocurrent of $\text{MA}_3\text{Sb}_2\text{I}_9$ microcrystal (5 V bias, 1 mW/cm^2) photodetector.

表 4.1 有机-无机杂化铅基钙钛矿单晶光电探测器及非铅钙钛矿单晶光电探测器性能总结

Table 4.1 Summary the performance of organo- perovskite single crystals based photodetectors.

Device structure	Material structure	Responsivity (A/W)	Detectivity (Jones)	EQE/%	Rise/fall time (ms)	Ref.
Au/MAPbI ₃ /Au	Single crystal	2.5	-	600	-	50
Au/ FAPbI ₃ /Au	Single crystal	4.5	-	1000	8.3/7.5	49
Au/ FAPbI ₃ /Au	Single crystal	27.6	-	-	12.4/17.2	115
ITO/MAPbCl ₃ /ITO	Microcrystalline films	18	10 ¹²	-	1	116
Pt/ MAPbCl ₃ /Ti/Au	Single crystal	0.047	1.2×10 ¹⁰	41	24/62	117
ITO/MAPbBr ₃ /ITO	Microcrystalline films	4000	10 ¹³	-	0.025	64
ITO/MAPbI ₃ /ITO	Microcrystalline films	1640	10 ¹³	10 ⁵	0.02	118
Au/(TMHD)BiBr ₅ /Au	Single crystal	0.1	-	70	9.6/10.3	112
Au/ Cs ₂ AgBiCl ₆ /Au	Single crystal	0.03	10 ¹²	-	0.97	111
ITO/MA ₃ Sb ₂ I ₉ /ITO	Micro-single crystal	40	10 ¹²	10 ⁴	0.4/0.9	This work

MA₃Sb₂I₉ 微晶光电探测器的稳定性如图 4.12 所示, 在空气中存放两周后光响应无明显衰减, 体现出高稳定性。

图 4.12 MA₃Sb₂I₉ 微晶光电探测器在空气中的稳定性Figure 4.12 Stability of MA₃Sb₂I₉ microcrystals photodetectors in air.

作为对比,我们也合成了 $\text{MA}_3\text{Sb}_2\text{Br}_9$ 微晶光电探测器,其 SEM 图片和 XRD 数据如图 4.13 所示,和 $\text{MA}_3\text{Sb}_2\text{I}_9$ 微晶类似,其尺寸在~10 微米,表现出沿特定晶向生长,但是基于 $\text{MA}_3\text{Sb}_2\text{Br}_9$ 微晶的光电探测器光响应和 $\text{MA}_3\text{Sb}_2\text{I}_9$ 相比较差,如表 4.2 所示。

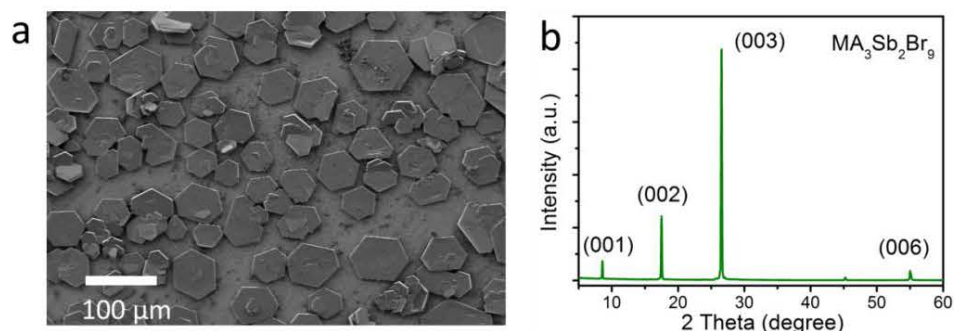


图 4.13 (a) $\text{MA}_3\text{Sb}_2\text{Br}_9$ 微晶 SEM 图片; (b) $\text{MA}_3\text{Sb}_2\text{Br}_9$ 微晶 XRD 衍射图谱;

Figure 4.13 (a) SEM image of $\text{MA}_3\text{Sb}_2\text{Br}_9$ MSCs. (b) XRD patterns of $\text{MA}_3\text{Sb}_2\text{Br}_9$ microcrystals.

表 4.2 $\text{MA}_3\text{Sb}_2\text{I}_9$ 和 $\text{MA}_3\text{Sb}_2\text{Br}_9$ 微晶光电探测器性能比较

Table 4.2 Summary the performance of $\text{MA}_3\text{Sb}_2\text{I}_9$ and $\text{MA}_3\text{Sb}_2\text{Br}_9$ micro-single crystals based photodetectors.

	Trap-state density/ cm^{-3}	Mobility/ $\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{S}^{-1}$	Diffusion length/ μm	Responsivity/ A/W	Detectivity/ Jones	Rise/fall time/ms
$\text{MA}_3\text{Sb}_2\text{I}_9$	2.9×10^{10}	12.8	3.0	40	10^{12}	0.4/0.9
$\text{MA}_3\text{Sb}_2\text{Br}_9$	8.0×10^{10}	0.4	0.5	0.03	5×10^8	~ 1000

4.3 小结

本章合成了具有厘米尺寸的 $\text{MA}_3\text{Sb}_2\text{X}_9$ (X: I, Br) 单晶。研究其性能发现这两种单晶均具有较长载流子寿命 (>200 ns) 和较低缺陷态密度 10^{10}cm^{-3} 。而 $\text{MA}_3\text{Sb}_2\text{I}_9$ 单晶具有较高载流子迁移率,因此更适合做光电子器件研究。但是基于大块单晶的光电探测器灵敏度低,因为器件的尺寸远大于载流子迁移距离。因此我们构建了基于该材料微晶的光电探测器,该光电探测器具有高灵敏度和快速响应时间。

第5章 非铅钙钛矿纳米晶发光动力学研究

5.1 研究背景

钙钛矿纳米晶 CsPbX_3 ($X=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) 具有发光效率高、发光线宽窄、光谱易调节等优点, 在 LED、高亮度激光、光电探测器等领域有着广泛的应用。随着非铅钙钛矿的发展, 研究人员最先用 Sn^{2+} 代替其中的 Pb 元素, 来形成非铅钙钛矿纳米晶。和薄膜材料类似, 含 Sn^{2+} 纳米晶在空气中极不稳定, 迅速氧化成 Sn^{4+} 。而且含 Sn^{2+} 纳米晶发光效率只有 0.14%, 被氧化后发光效率 $< 0.01\%$ [62]。因此开发出稳定且高性能的非铅钙钛矿纳米晶成为一大热点。

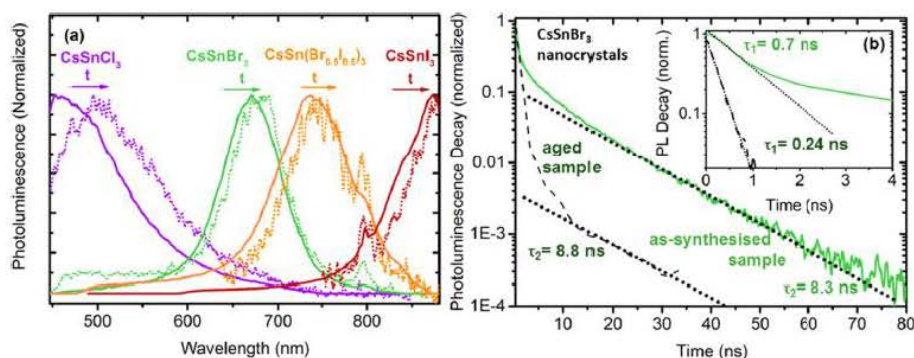


图 5.1 (a) CsSnX_3 ($X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{Br}_{0.5}\text{I}_{0.5}, \text{I}$) 纳米晶荧光光谱; (b) CsSnBr_3 纳米晶瞬态荧光光谱 [62]。

Figure 5.1 (a) PL of as-synthesized CsSnX_3 ($X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{Br}_{0.5}\text{I}_{0.5}, \text{I}$) nanocrystals. (b) Fast (inset) and slow PL decay kinetics of as-synthesized and aged CsSnBr_3 nanocrystals. [62]

随后唐江课题组研究报道了有机-无机杂化的 $\text{MA}_3\text{Bi}_2\text{Br}_9$ 纳米晶, 但是其中含有的有机成分的稳定性和发光效率仍然受限制 [119]。目前, 非铅钙钛矿纳米晶的性能和含铅钙钛矿相比仍然有很大差距 [119-122]。一方面受限于材料的合成, 比如非铅双钙钛矿, 虽然双钙钛矿的理论化学式有成千上万种, 但能够稳定存在且实验上可以合成出的并不多, 而且其纳米晶的发光或光电转换效率往往不尽如人意 [123-130]; 另一方面, 缺乏对非铅钙钛矿纳米晶载流子动力学的深入理解。例如含铅钙钛矿纳米晶具有直接带隙, 且具有较少的缺陷态, 较高的载流子迁移率, 其主要发光方式是带边跃迁, 而且其热载流子具有超快的冷却时间,

这些性质保证其较高的发光效率。然而在非铅钙钛矿纳米晶中，这些载流子动力学尚不明晰。本章介绍一系列： $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{X}_9$ ($\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$)， $\text{Cs}_2\text{AgBiX}_6$ ($\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$)， $\text{Cs}_2\text{AgSb}_{1-y}\text{Bi}_y\text{X}_6$ ($\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}; 0 \leq y \leq 1$)， $\text{Cs}_2\text{AgIn}_x\text{Bi}_{1-x}\text{Cl}_6$ ($0 \leq x \leq 1$) 非铅钙钛矿纳米晶，并详细研究其发光动力学机理。

5.2 飞秒瞬态吸收测量系统

图 5.2 为本实验采用的泵浦-探测飞秒时间分辨瞬态吸收光谱测量系统。实验的光路主要分为两个部分，由基频光通过分束片后分成两束光，其中一束光用来产生泵浦光，另一束光用来产生探测光。

泵浦光路：基频光通过 TOPAS 来改变激光的频率，产生实验所需的激发光源。TOPAS 输出的泵浦光通过滤光片滤除杂散光，再经过可变光衰减片（用于调节泵浦光的功率）然后聚焦至样品用来产生激发态载流子。泵浦光透过样品后要用挡板或光阑遮掉，以免进入探测器干扰测量。此外，在泵浦光的光路中，会放置一个斩波器，频率为 500 Hz，使得样品上存在有泵浦光 and 没有泵浦光这两种情况。

探测光路：将经过分束片的 800 nm 的基频光聚焦在氟化钙/蓝宝石片上用来产生超连续白光，即实验中的探测光。探测光路中，透镜和可变光阑用于调整基频光的聚焦来获得稳定的超连续白光，半波片用于改变探测光的偏振。通过延时平台来控制泵浦光和探测光到达样品的时间来实现时间分辨。探测光通过凹面镜反射与泵浦光在样品中重合，透过样品的信号光通过光纤收集并引入光谱仪分光后由 CCD 进行探测。泵浦光和探测光之间的偏振在 55° （接近魔角）。

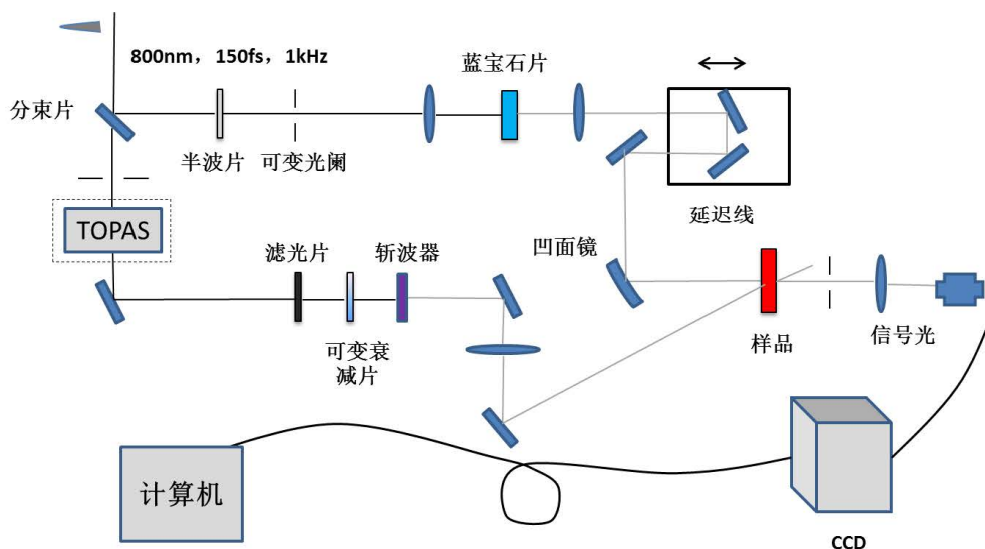


图 5.2 飞秒瞬态吸收光谱测量系统

Figure 5.2 Femtosecond transient absorption measurement setup.

5.3 Cs₃Bi₂X₉ 钙钛矿纳米晶及发光动力学

Bi³⁺形成的钙钛矿晶包可以认为是传统三维钙钛矿晶包的三倍，而其中只有三分之二的八面体的位置被占据，如图 5.3 所示，因此形成的是二维层状的钙钛矿结构。

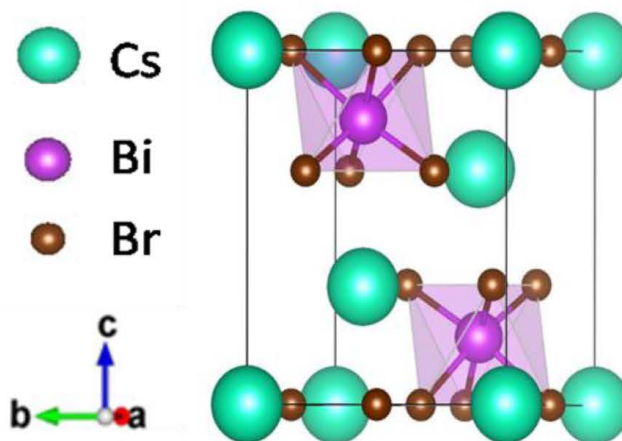


图 5.3 Cs₃Bi₂Br₉ 晶体结构

Figure 5.3 Cs₃Bi₂Br₉ unit cell.

5.3.1 样品合成及表征

合成无表面活性剂的 Cs₃Bi₂Br₉ 纳米晶：CsBr，和 BiBr₃ 按照摩尔比 3:2 的

比例溶解于 DMSO 中形成前驱体溶液。例如将 $90 \mu\text{mol}$ CsBr (19.2 mg) 和 $60 \mu\text{mol}$ BiBr₃ (26.9 mg) 溶解在 2 mL 的 DMSO 中形成 $15 \mu\text{M}$ Cs₃Bi₂Br₉ 前驱体溶液。将 200 μL 前驱体溶液注入 5 mL 剧烈搅拌的异丙醇中，然后将得的胶体溶液在 3000 rpm 下离心 5 min 去除大晶体，即可得到黄绿色的 Cs₃Bi₂Br₉ 纳米晶胶体溶液。其 TEM 图片如图 5.4 a 所示，纳米晶为准圆形纳米颗粒，具有尺寸 6 nm 左右，尺寸分布约为 2 nm (图 5.4 d)。高分辨 TEM 图片显示 (图 5.4 b, c)，单个纳米晶颗粒具有高的结晶度，晶格条纹清晰可见。晶格条纹间距约为 0.33 nm，对应的 XRD 衍射峰为 (003) 晶面，如图 5.5 XRD 衍射所示。

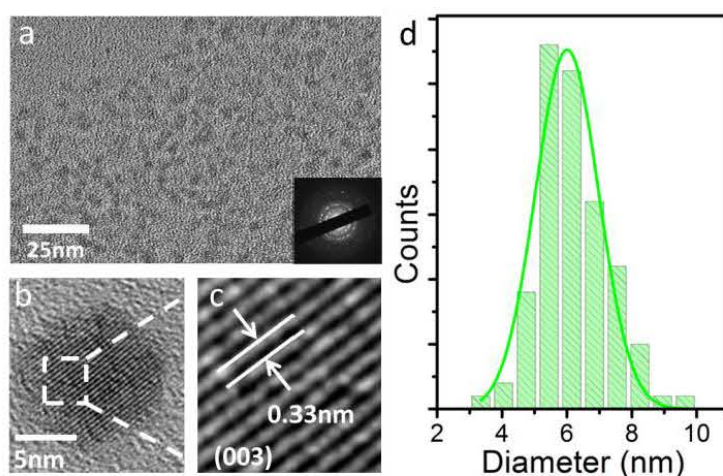


图 5.4 (a) Cs₃Bi₂Br₉ 纳米晶 TEM 图片；(b, c) 高分辨 TEM 图片；(d) 尺寸分布直方图。

Figure 5.4 a) TEM image of Cs₃Bi₂Br₉ nanocrystals (NCs). Inset: The selected-area electron diffraction pattern of Cs₃Bi₂Br₉ NCs. b),c) HRTEM images of Cs₃Bi₂Br₉ NCs. d) Size distribution histogram of Cs₃Bi₂Br₉ NCs.

XRD 测图谱显示衍射峰主要出现在 $2\theta=9.17^\circ$, 13.08° , 18.08° , 22.39° , 27.32° , 31.72° , 39.09° , 45.85° , 55.77° 等位置, 分别对应于钙钛矿相的(001), (100), (002), (102), (003), (202), (212), (005), (006) 等晶面 (图 5.5)。

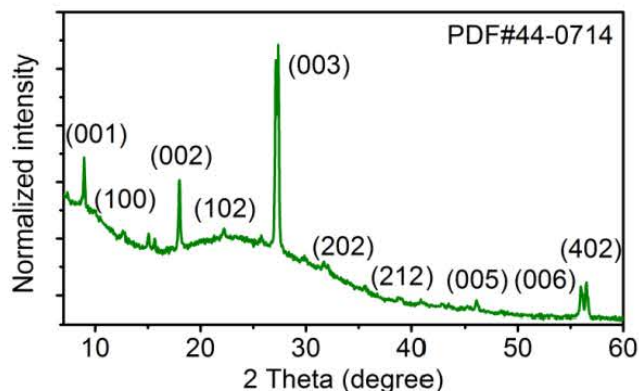
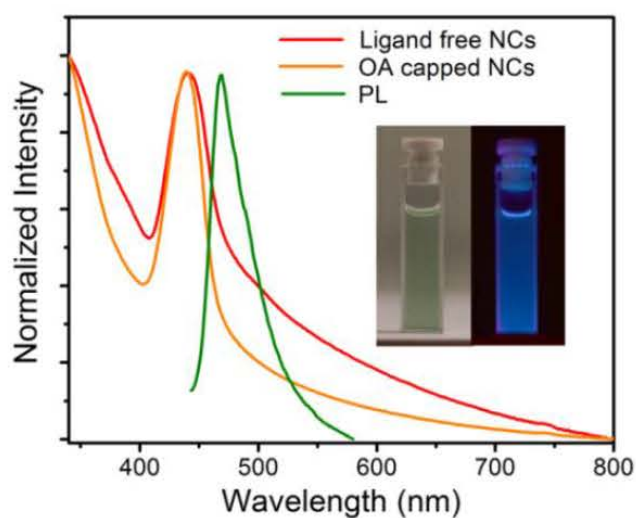
图 5.5 $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{Br}_9$ 纳米晶 XRD 衍射图谱Figure 5.5 XRD patterns of $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{Br}_9$ NCs

图 5.6 $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{Br}_9$ 纳米晶稳态吸收光谱及荧光光谱；插图： $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{Br}_9$ 纳米晶在日光灯下图片（左）；在紫外灯下发光图片（右）。

Figure 5.6 Steady-state absorption and PL spectra of $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{Br}_9$ NCs. Insert: Photographs of the as-obtained colloidal $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{Br}_9$ NCs (left: under fluorescent lamp; right: under UV light).

我们接下来研究其光学性质。稳态吸收光谱如图 5.6 所示，无表面活性剂的胶体纳米晶，在 439 nm 附近表现出激子吸收峰，且具有长的吸收拖尾直到 700 nm。该激子吸收峰和大块单晶相比蓝移了 20 nm，表明有量子限域效应^[131]。荧光峰在 468 nm 附近具有半高全宽约 40 nm，表现出 175 meV 的斯托克斯位移。值得注意的是， $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{Br}_9$ 大块单晶没有荧光发射，而多晶膜表现出 5 个弱的荧

光峰分别在 463, 468, 473, 481, 和 492nm^[132]。我们检测到 Cs₃Bi₂Br₉ 纳米晶发射单个荧光峰而且具有较窄的半高全宽表明纳米晶体的高结晶度。测量其荧光量子产率约为 0.2%，可能是由于表面缺陷态较多，捕获载流子形成非辐射中心，进而发光较弱。我们进一步合成了油酸包裹的 Cs₃Bi₂Br₉ 纳米晶，并测试其吸收和荧光光谱。其吸收光谱和无表面活性剂的纳米晶类似，在 439 nm 附近表现出激子吸收峰，不同的是，其吸收拖尾大大降低，如图 5.6 所示，同时荧光量子效率大幅提升，由原来的 0.2%提升到 4.5%。

5.3.2 Cs₃Bi₂Br₉ 纳米晶发光动力学研究

接下来采用时间分辨光谱技术来探究 Cs₃Bi₂Br₉ 纳米晶发光动力学。首先采用 TCSPC 来测试时间分辨荧光光谱，如图 5.7 a 所示，无表面活性剂的 Cs₃Bi₂Br₉ 纳米晶时间分辨荧光可以采用三指数拟合， $t_1 < 0.2$ ns（受限于仪器的时间分辨率为 0.2 ns）， $t_2 = 1-2$ ns， $t_3 > 15$ ns。长寿命组份的贡献较小，其相对振幅 RAs < 10%，因此我们主要讨论前两个寿命组份。我们发现快寿命和中间组份的占比随着油酸的加入发生了变化。快组份的相对振幅在加入油酸后大幅下降，相反地，中间寿命组份的振幅相对提升。我们进一步采用条纹相机来分辨该快过程，如图 5.7 b，得到和 TCSPC 相似的结果，快组份 < 20 ps（受限于条纹相机分辨率），中间组份 200-300 ps，同样，两个组份占比可以被油酸调节。不同组份在有无油酸包裹情况下所占的比例如表 5.1 所示。这里 < 20 ps 的快组份很可能是由于缺陷态捕获导致的，因为加入油酸快组份所占比例减少，吸收拖尾降低，荧光增强，对应的是缺陷态钝化过程。而中间组份的比例增加，因此对应的应为发光过程。

为了进一步探究 Cs₃Bi₂Br₉ 纳米晶发光过程，我们测试了其飞秒瞬态吸收光谱，并进行全局拟合得到三个组份：超快寿命 2 ps，中间组份 300 ps，慢寿命 > 3 ns，和时间分辨光谱三个过程相对应。这里飞秒激光的强度 $((1.3 \pm 0.3) \times 10^{14} \text{ photons}^{-1} \text{ pulse}^{-1} \text{ cm}^{-2})$ 远远高于 TCSPC，因此可能会出现俄歇复合过程。所以 2 ps 的超快过程可能是由俄歇复合导致的，另外我们在条纹相机观测到了 < 20 ps 缺陷态捕获寿命，所以缺陷态捕获的时间应该在 2-20 ps。中间的组份 300 ps 应为辐射跃迁的寿命，而 > 3 ns 的长寿命组份表现出很宽的漂白信号直到 700 nm，和稳态吸收光谱的吸收拖尾对应，其表现的应该是缺陷态的吸收，因此我们可

以粗略的给出激发态动力学示意图（图 5.8）。其中包括，俄歇复合，缺陷态捕获过程，荧光发射过程，和缺陷态的衰减。

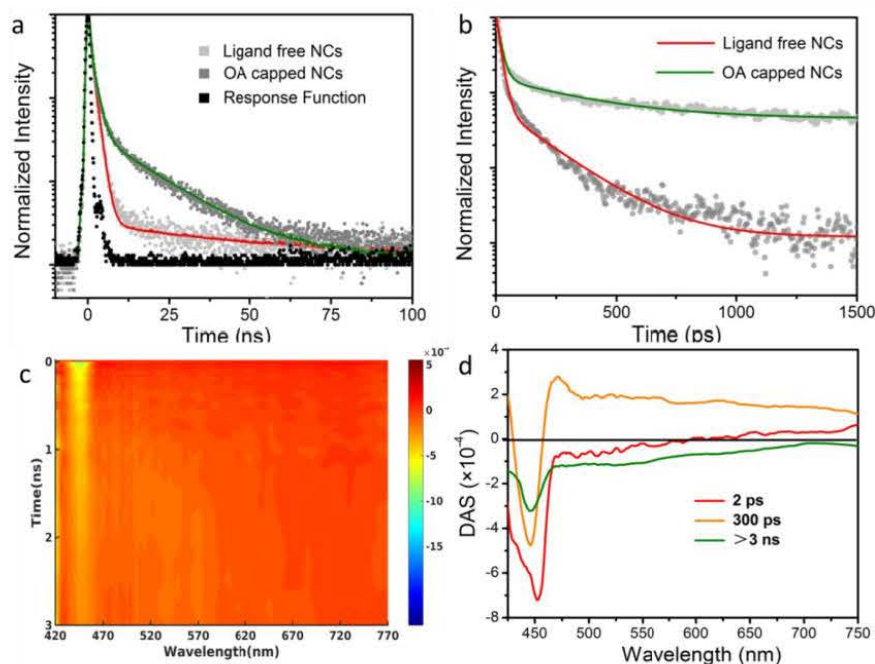


图 5.7 (a) TCSPC 测得时间分辨荧光光谱；(b) 条纹相机测得时间分辨荧光光谱；(c) 飞秒瞬态吸收光谱；(d) 飞秒瞬态吸收光谱全局拟合结果。

Figure 5.7 a) TR-PL kinetics of ligand-free NCs and OA capped NCs by using TCSPC. b) TR-PL kinetics of ligand-free NCs and OA capped NCs measured with streak camera. c) TA spectra of OA capped NCs. d) DAS for three fitting components from TA spectra.

表 5.1 Cs₃Bi₂Br₉ 纳米晶有无油酸包裹对应的时间分辨光谱拟合结果

Table 5.1 TR-PL results for ligand free and OA capped Cs₃Bi₂Br₉ NCs.

Measurements	Samples	τ_1 (ns)	Proportion	τ_2 (ns)	Proportion	τ_3 (ns)	Proportion
TCSPC	Ligand free NCs	<0.2	89%	1±0.2	10%	54±5	1%
	OA capped NCs	<0.2	50%	2±0.2	40%	18±1	10%
Streak Camera	Ligand free NCs	<0.02	96%	0.2±0.1	4%	--	--
	OA capped NCs	<0.02	36%	0.4±0.1	64%	--	--

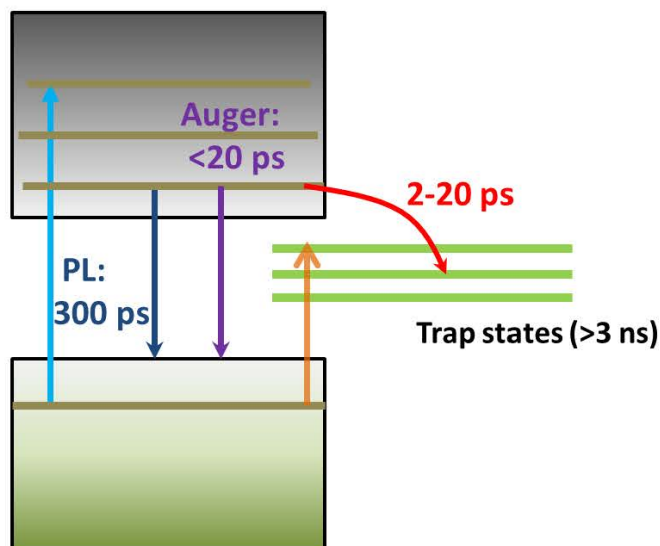


图 5.8 $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{Br}_9$ 纳米晶激发态载流子动力学模型

Figure 5.8 Excited dynamics model of $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{Br}_9$ NCs.

5.3.3 $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{X}_9$ (X=Cl, Br, I) 纳米晶

通过改变前驱体的卤素，我们可以用同样的方法合成 $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{X}_9$ (X=Cl, $\text{Br}_{0.5}\text{Cl}_{0.5}$, $\text{Br}_{0.5}\text{I}_{0.5}$, I) 纳米晶，如图 5.9 a 所示，随着卤素从 Cl 变为 I，胶体颜色从浅蓝色变为深红色。我们测试了其 XRD 衍射图谱，如图 5.9 b 所示。卤素为 I 时呈现出 $P6_3/mmc$ 钙钛矿晶形，主要表现出 (002), (004), (006) 衍射峰，卤素为 I 和 Cl 的纳米晶体衍射峰均和标准 XRD 卡片对应。我们进一步测试其吸收和荧光光谱如图 5.9 c 所示，卤素从 Cl 到 I 变化，吸收光谱激子峰在 380-510 nm 范围变化，荧光光谱范围在 400-560 nm。无表面活性剂的 $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{Cl}_9$ 纳米晶荧光量子产率为 0.09%， $\text{Cs}_3\text{Bi}_2(\text{Br}_{0.5}\text{Cl}_{0.5})_9$ 为 0.08%，而 $\text{Cs}_3\text{Bi}_2(\text{Br}_{0.5}\text{I}_{0.5})_9$ 和 $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ 的荧光量子产率小于检测限。我们发现加入油酸后可以将 $\text{Cs}_3\text{Bi}_2(\text{Br}_{0.5}\text{Cl}_{0.5})_9$ 纳米晶的荧光量子产率提升至 0.3%。

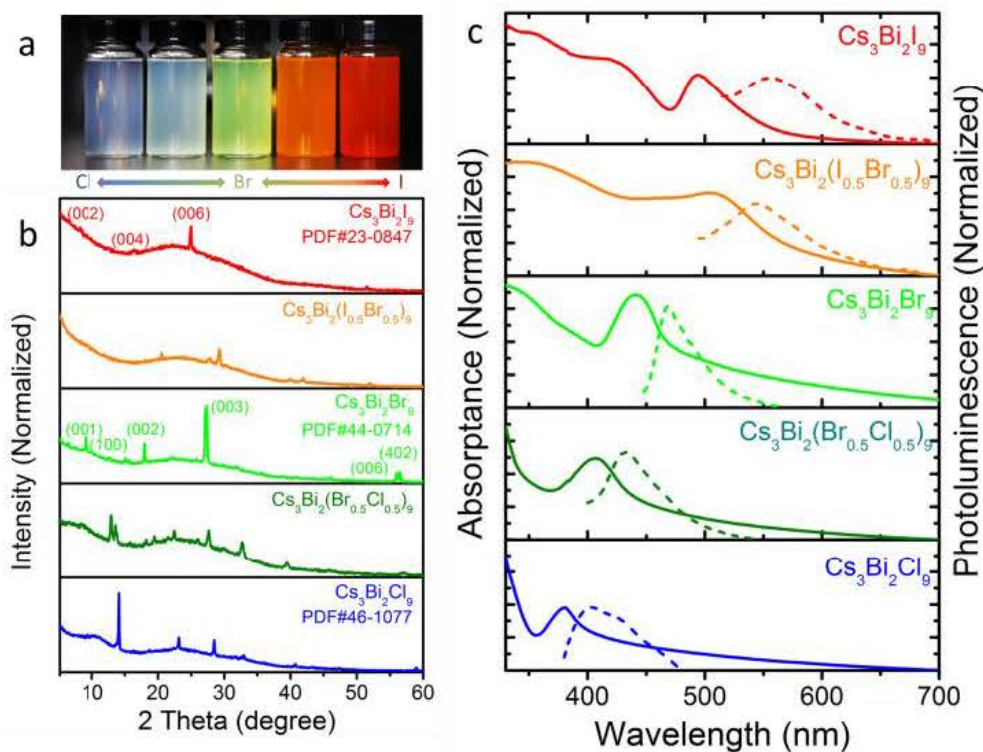


Figure 5.9 (a) $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{X}_9$ ($X=\text{Cl}, \text{Cl}_{0.5}\text{Br}_{0.5}, \text{Br}, \text{Br}_{0.5}\text{I}_{0.5}, \text{I}$) 胶体纳米晶图片; (b) XRD 衍射图; (c) 稳态吸收及荧光光谱图。

Figure 5.9 a) Photographs of as-obtained colloidal $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{X}_9$ ($X=\text{Cl}, \text{Cl}_{0.5}\text{Br}_{0.5}, \text{Br}, \text{Br}_{0.5}\text{I}_{0.5}, \text{I}$). b) XRD patterns of NCs containing pure and mixed halides. c) Steady-state absorption and PL spectra of NCs containing pure and mixed halides.

5.3.4 $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{Br}_9$ 纳米晶稳定性研究

我们测试了无表面活性剂的 $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{Br}_9$ 纳米晶在空气中的稳定性。图 5.10 a 显示在空气中 ($\text{RH}=30\text{--}50\%$) 存放不同天数的纳米晶的荧光量子产率。我们发现荧光量子产率随着存放天数增加而上升, 到达 22 天时, 荧光量子产率最高, 然后衰减。测试在空气中存放的纳米晶体粉末 XRD 发现, 纳米晶体在空气中存放 10 天后在 (001) 晶面附近有一个小的杂质衍射峰, 而该衍射峰在 100°C 退火后消失 (图 5.10 b), 表明该杂质峰很有可能来源于纳米晶表面吸附水分子形成复合物。同时, 我们知道无表面活性剂的纳米晶表面有很多缺陷态, 抑制发光, 而空气中的水分可能吸附在纳米晶表面钝化缺陷态从而发光变强。为了验证这一猜想, 我们将新合成的纳米晶放置在不同湿度环境下 $30\text{--}50\%$, $50\text{--}70\%$, $70\text{--}90\%$ 48 小时后, 测试其荧光量子产率, 我们发现量子产率随着湿度增大而

升高 (图 5.10 c), 因此证明水分确实可以提升发光效率。我们进一步测试了新合成的纳米晶和放置在空气 22 天后纳米晶的荧光衰减曲线, 发现纳米晶在放置 22 天后荧光衰减变慢 (图 5.10 d), 表明缺陷态被钝化。因此, 证明空气中的水分可以钝化表面缺陷态提升发光效率。

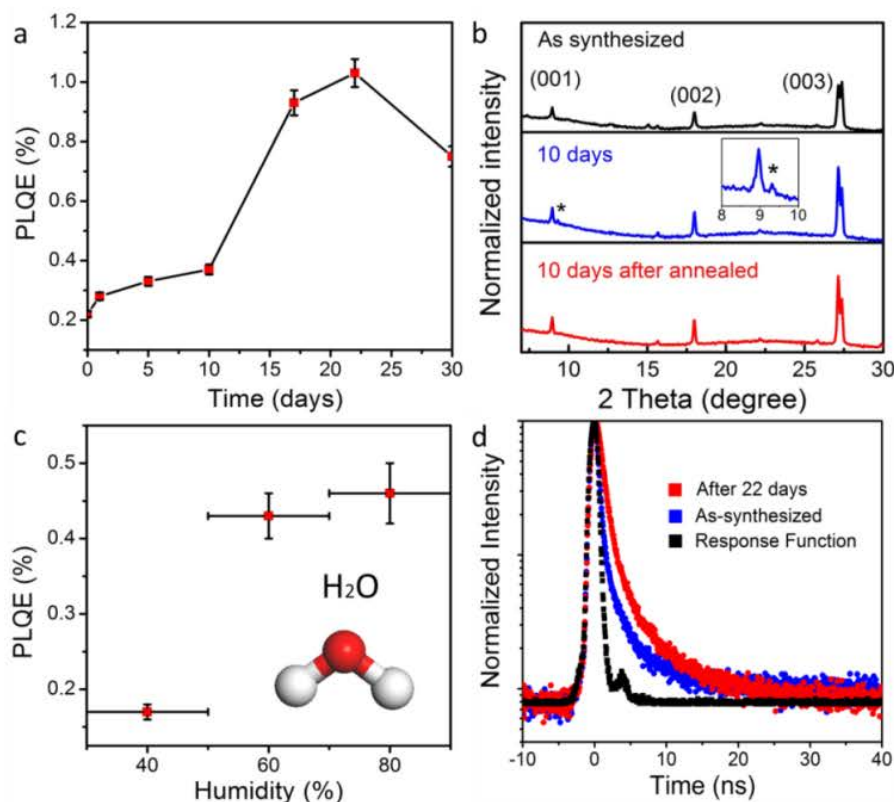


图 5.10 (a) $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{Br}_9$ 纳米晶存放在空气中不同时间后的荧光量子产率; (b) XRD 衍射图谱; (c) 在不同湿度环境下存放 48h 后的荧光量子产率; (d) 新合成的纳米晶和在空气中存放 22 天的纳米晶荧光动力学曲线。

Figure 5.10 a) The PLQE value of ligand-free $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{Br}_9$ NCs measured under different storing time in air. b) XRD spectra of as-synthesized $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{Br}_9$ NCs (black), $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{Br}_9$ NCs stored in open air for 15 days before (blue) and after annealing (red). c) PLQE values of ligand-free NCs stored in various air humidity conditions of 30–50%, 50–70%, and 70–90% for 48 h. d) TR-PL kinetics of as-synthesized ligand-free $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{Br}_9$ NCs and after being stored in open air for 22 days.

5.4 $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ 双钙钛矿纳米晶及热载流子动力学

上述 $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{Br}_9$ 钙钛矿纳米晶为二维层状钙钛矿结构, 而经典的 CsPbBr_3 纳

米晶为三维立方相钙钛矿结构。通常维度降低会导致电荷有效质量增加，载流子迁移率降低，此类钙钛矿并不是替代含铅钙钛矿的理想材料^[123-130]。而非铅双钙钛矿可以维持三维钙钛矿结构，因此我们接下来研究双钙钛矿纳米晶及其载流子动力学过程。其中 $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ 是被研究最广泛的双钙钛矿，其结构如图 5.11 所示。

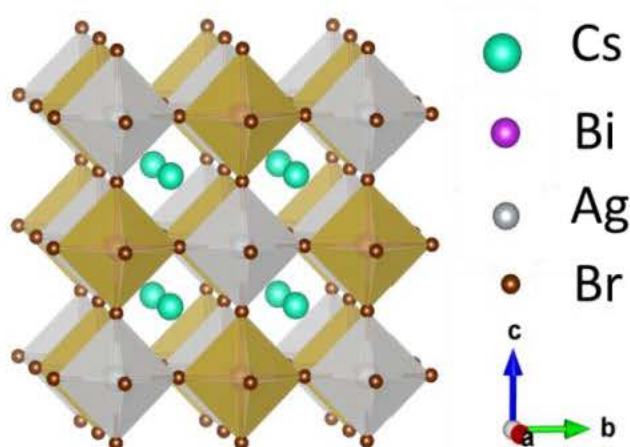


图 5.11 $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ 双钙钛矿晶体结构

Figure 5.11 $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ crystal structure.

5.4.1 $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ 纳米晶合成及表征

合成无表面活性剂的 $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ 纳米晶， CsBr 、 AgBr 和 BiBr_3 按照摩尔比 2:1:1 的比例溶解于 DMSO 中形成前驱体溶液。例如将 0.2 mmol CsBr (42.6 mg)，0.1 mmol AgBr (18.7 mg) 和 0.1 mmol BiBr_3 (44.9 mg) 溶解在 5 mL 的 DMSO 中形成 $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ 前驱体溶液。将 100 μL 前驱体溶液注入剧烈搅拌的 5 mL 异丙醇中，然后将得的溶液在 3000 rpm 下离心 3 min，即可得到黄色 $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ 胶体溶液。合成油酸包裹的 $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ 纳米晶过程类似，即在异丙醇中加入相应量的油酸，用于注射，例如 50 μL 的油酸加入 5 mL 异丙醇形成 1% 油酸包裹的纳米晶。

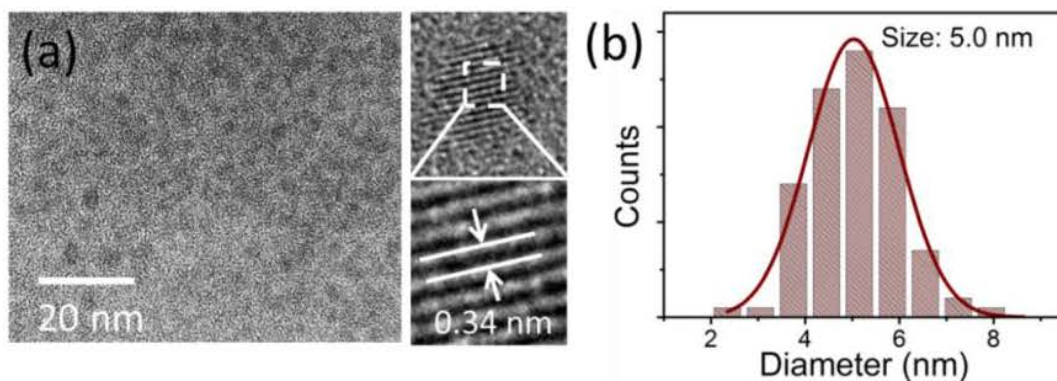


图 5.12 (a) $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ 纳米晶 TEM 图片; (b) 尺寸分布直方图。

Figure 5.12 a) TEM image (left), HRTEM images (right). b) Size distribution histogram of $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ NCs.

无表面活性剂的 $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ 纳米晶 TEM 图片如图 5.12 a 所示, 纳米晶为无定形纳米颗粒, 具有尺寸约为 5 nm (图 5.12 b)。高分辨 TEM 图片显示, 单个纳米晶颗粒具有高的结晶度, 晶格条纹清晰可见。晶格条纹间距约为 0.34nm。XRD 衍射图谱如图 5.13 所示。XRD 衍射峰出现在 $2\theta=13.50^\circ$, 15.56° , 22.12° , 25.95° , 27.33° , 31.24° 等位置对应于钙钛矿 $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$ 相的 (111), (002), (022), (113), (222), (004) 等晶面, 且实验结果和 DFT 计算结果一致。

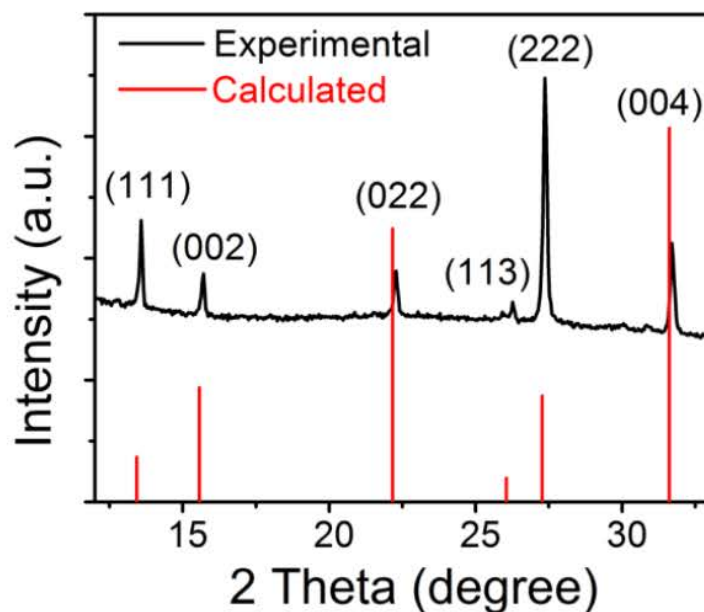


图 5.13 $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ 纳米晶 XRD 衍射图

Figure 5.13 XRD patterns from experiment and theoretical calculation.

我们接下来研究其光学性质（图 5.14），无表面活性剂的 $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ 纳米晶表现出激子吸收峰在 440 nm 附近，而且具有长的吸收拖尾直到 700 nm。由上一部分研究可知，吸收拖尾主要是由于缺陷态导致的，可以通过油酸来调节，因此我们研究了不同油酸比例下的吸收和荧光光谱。研究发现，在没有油酸包裹的情况下，纳米晶表现出宽的荧光发射，有两个荧光峰分别在 465 nm 和 510 nm，而加入少量的油酸后，整体荧光强度变强，510 nm 的荧光峰相对强度降低。因此可以认为 465 nm 附近的荧光峰为带边跃迁发射，而 510 nm 应为缺陷态发光。此外我们研究时间分辨荧光光谱发现，荧光衰减随波长增大而变缓，根据上部分研究结果表明，长寿命态主要是由于缺陷态的衰减，进一步表明长波长处荧光来源于缺陷态发光。

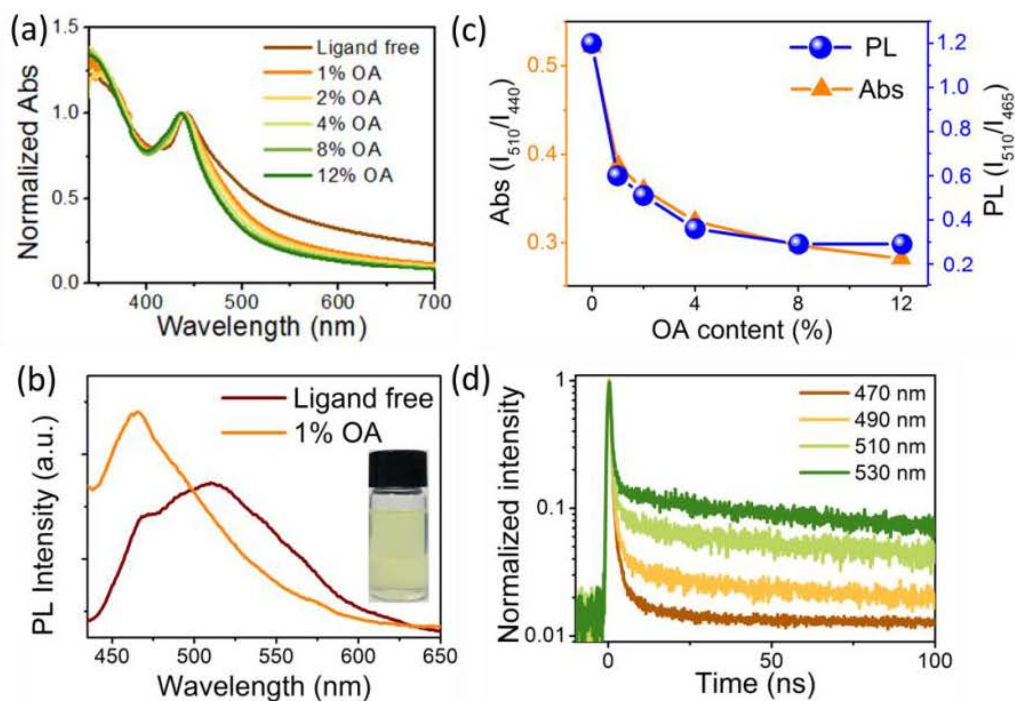


图 5.14 (a) $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ 不同油酸含量下的吸收光谱；(b) 荧光光谱；(c) 相对吸收强度和相对荧光随油酸含量变化关系；(d) 不同波长位置的时间分辨荧光。

Figure 5.14 a) Steady-state absorption spectra of ligand-free and OAcapped $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ NCs. b) PL spectra of ligand-free and 1% OAcapped NCs. Inset: Photographs of the colloidal ligand-free $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ NCs. c) The variation of relative PL and relative absorption (defined as the ratio of the absorption at 510 nm over that at 440 nm). d) TR-PL kinetics of ligand-free $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ NCs measured with TCSPC (376 nm pump).

5.4.2 Cs₂AgBiBr₆ 纳米晶瞬态吸收光谱研究

我们进一步研究其瞬态吸收光谱,如图 5.15 a 所示。在 443 nm 处有一个激子漂白信号。此外,我们还观测到了瞬态吸收信号,中心在 520 nm 附近,长时间衰减后变为负的漂白信号。在 0.1 ps-0.6 ps 范围内,激子漂白信号增加,而瞬态吸收信号减弱,如图 5.15 b 所示。该现象和含铅钙钛矿类似,通常在波长大于激子漂白信号处,会出现瞬态吸收信号,早期的瞬态吸收信号,通常是由于热载流子相互作用引起的^[133-139]。为了验证该信号是由热载流子引起的,我们测量在不同激发光能量下的瞬态吸收信号做对比,如图 5.15 c 所示,可以看出随着激发光能量变小,瞬态吸收的相对强度变小,证实了该信号确实是由于热载流子引起的。

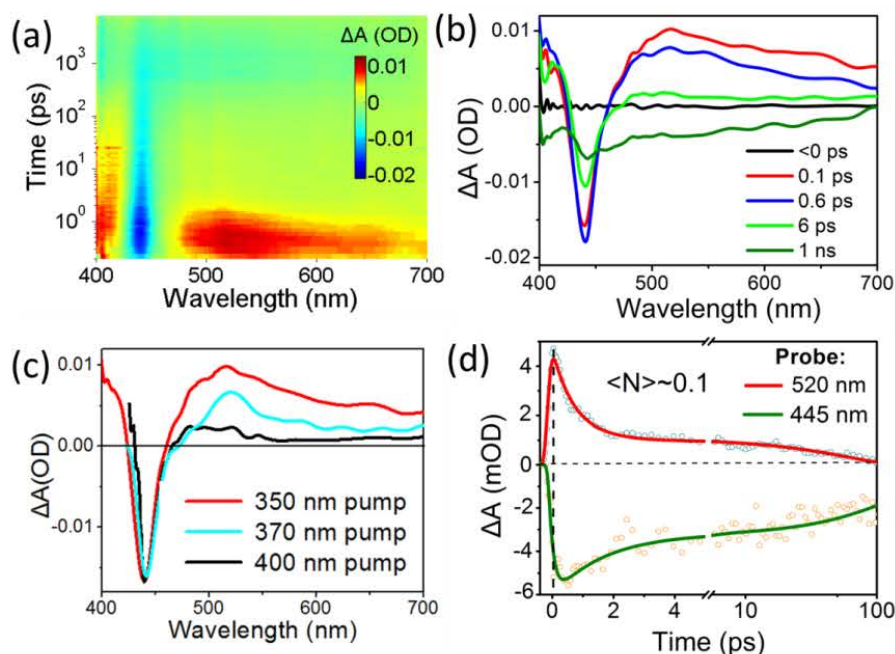


图 5.15 (a) 飞秒瞬态吸收光谱; (b) 在不同时间延迟下的瞬态吸收光谱; (c) 不同激发光能量激发后在 0.2 ps 的瞬态吸收光谱; (d) 不同波长处瞬态吸收随时间衰减图。

Figure 5.15 TA spectra of colloidal Cs₂AgBiBr₆ NCs (12% OA). a) Pseudo color TA plot pumped with 350 nm. b) TA spectra at indicated delay time from 0.1 ps to 1 ns (350 pump, <N>1.2). c) TA spectra taken at 0.2 ps delay with different pump photon energies (350 nm, 370 nm, and 400 nm). The number of excitons per NC is kept similar level (<N>~1.2). d) PIA (top) and GSB decay dynamics at early time probed at 520 nm (350 nm pump, <N>~0.1).

在含铅钙钛矿薄膜中热载流子具有较长的寿命，被认为是由于热声子瓶颈导致的^[138,139]。相反的，在胶体纳米晶中，热载流子弛豫具有超快的 (<1 ps) 寿命^[136,137]。因为热载流子很快的弛豫到带边，所以有利于发光。如图 5.15 d 所示，我们分别拟合了瞬态吸收信号的衰减寿命和基态漂白信号的增长寿命。对于瞬态吸收信号，我们拟合得到快的寿命在 0.8 ps，慢的寿命在 40 ps，而基态漂白的增长寿命为 0.2 ps。这里 40 ps 的寿命应该与缺陷态捕获有关，因为它可以被油酸调节，如图 5.16 所示。瞬态吸收拟合的 0.8 ps 和基态漂白拟合的 0.2 ps 应该为热载流子弛豫时间。通常情况下，热载流子弛豫到激发态带边，所以瞬态吸收衰减寿命和基态漂白增加寿命应该相同。但是这里我们观测到不同的冷却时间，很可能是由于电子和空穴不同的冷却过程导致。之前的研究表明在钙钛矿中热空穴冷却时间往往比热电子冷却时间快^[140,141]，因此我们把 0.8 ps 过程归属为热电子冷却，而 0.2 ps 过程归属为热空穴冷却。

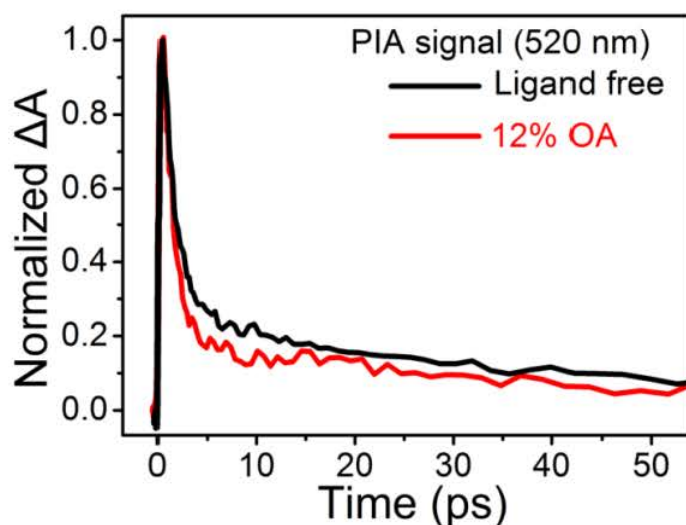
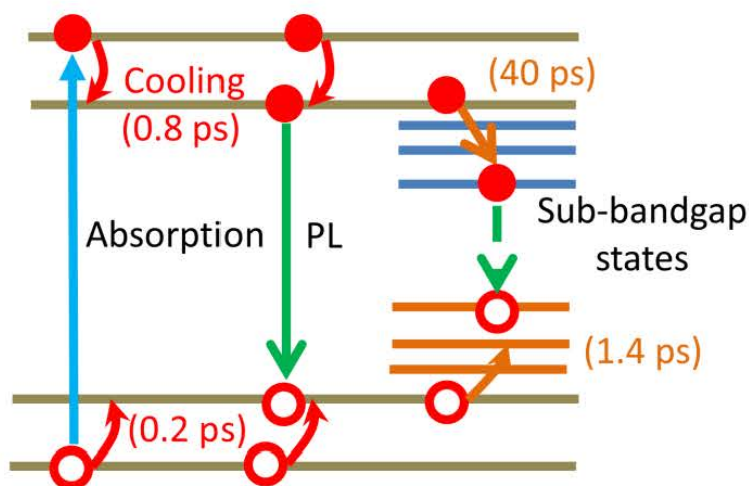


图 5.16 有无油酸包裹的 $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ 纳米晶瞬态吸收信号对比

Figure 5.16 Time resolved GSB signal (a) and PIA signal (b) of ligand free and OA capped $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ NCs pumped at 350 nm with $\langle N \rangle = 1.2$.

此外我们拟合激子漂白的衰减信号可以得到一个 1.4 ps 的超快信号，根据 $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{Br}_9$ 纳米晶的载流子动力学可知该信号应为缺陷态捕获信号。因此我们可以描绘出双钙钛矿纳米晶载流子的动力学模型，如图 5.17 所示。

图 5.17 $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ 纳米晶载流子动力学模型Figure 5.17 Charge carrier dynamics model of $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ NCs.

5.4.3 $\text{Cs}_2\text{AgBiX}_6$ (X=Cl, Br, I) 纳米晶合成及表征

此外我们可以通过改变卤素来合成 $\text{Cs}_2\text{AgBiX}_6$ (X=Cl, $\text{Br}_{0.5}\text{Cl}_{0.5}$, Br, $\text{Br}_{0.5}\text{I}_{0.5}$, I) 纳米晶, 如图 5.18 所示。首先测试其 XRD, 如图 5.19 a 所示, 所有纳米晶均表现出 3D 立方相钙钛矿结构, 其衍射峰, 由 I-Cl 逐渐向大角度偏移, 这是因为 Cl 离子半径比 I 离子小, 晶格常数变小导致的。此外我们测试了吸收和荧光光谱如图 5.19 b 所示。激子吸收峰变化范围在 367-500 nm, 荧光光谱变化范围为 395-575 nm, 所有的吸收光谱均表现出吸收拖尾, 表明存在缺陷态的吸收。

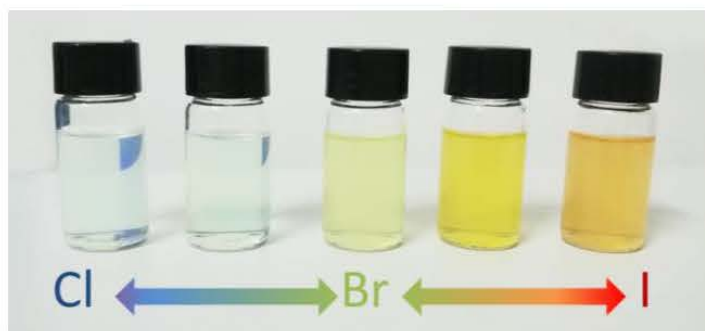
图 5.18 $\text{Cs}_2\text{AgBiX}_6$ (X=Cl, $\text{Br}_{0.5}\text{Cl}_{0.5}$, Br, $\text{Br}_{0.5}\text{I}_{0.5}$, I) 纳米晶在日光灯下照片

Figure 5.18 Photographs of as-obtained colloidal $\text{Cs}_2\text{AgBiX}_6$ (X=Cl, $\text{Br}_{0.5}\text{Cl}_{0.5}$, Br, $\text{Br}_{0.5}\text{I}_{0.5}$, I) NCs under fluorescent lamp.

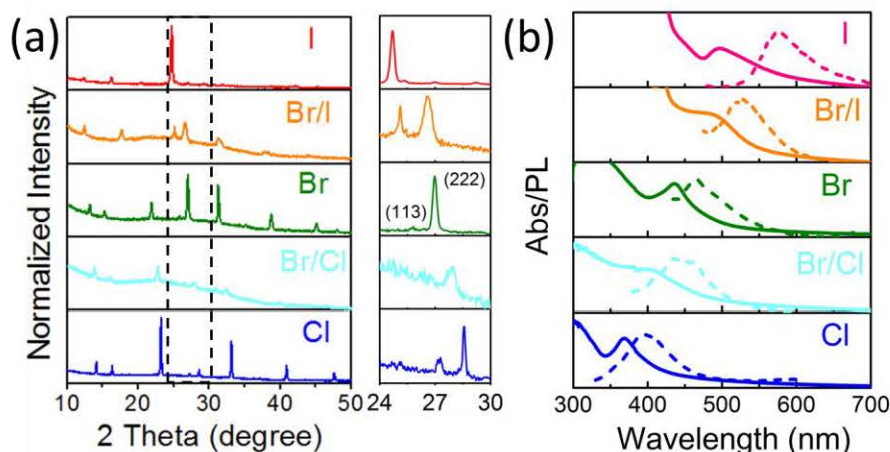


图 5.19 (a) $\text{Cs}_2\text{AgBiX}_6$ ($X=\text{Cl}, \text{Br}, \text{Br}_{0.5}\text{I}_{0.5}, \text{I}$) 纳米晶 XRD 衍射图谱; (b) 稳态吸收和荧光光谱。

Figure 5.19 a) XRD patterns of $\text{Cs}_2\text{AgBiX}_6$ ($X=\text{Cl}, \text{Br}, \text{Br}_{0.5}\text{I}_{0.5}, \text{I}$) NCs. b) Steady-state absorption and PL spectra of $\text{Cs}_2\text{AgBiX}_6$ NCs.

5.5 $\text{Cs}_2\text{AgSb}_{1-y}\text{Bi}_y\text{X}_6$ ($X=\text{Br}, \text{Cl}; 0 \leq y \leq 1$) 双钙钛矿纳米晶发光动力学

值得注意的是, 上述 $\text{Cs}_2\text{AgBiI}_6$ 是一种新的双钙钛矿物质。其大块单晶或多晶材料无法合成出来, 而其纳米材料可以在室温下稳定存在, 该结果表明可以通过合成纳米材料来得到新的双钙钛矿物质。对于双钙钛矿家族, 其结构通式为 $\text{A}_2\text{MM}'\text{X}_6$, 其中 A 为一价阳离子, 通常为 Cs^+ 或 MA^+ , M 为一价金属阳离子, 比如 Ag^+ , Au^+ 等, M' 为三价金属阳离子比如 Bi^{3+} , Sb^{3+} , In^{3+} 等, X 为卤素 Cl, Br, I。虽然理论上双钙钛矿的组合有数千种, 但是实验上只有少数几种可以合成出来, 比如对于 $\text{Cs}_2\text{AgBiCl}_6$, $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$, 大块单晶和纳米晶都有报道, 而 $\text{Cs}_2\text{AgBiI}_6$ 只有纳米晶有报道。对于 AgSb 体系, 只有 $\text{Cs}_2\text{AgSbCl}_6$ 大块材料有报道。因此我们尝试用合成纳米晶的方法来合成 $\text{Cs}_2\text{AgSbBr}_6$ 。

5.5.1 样品合成

$\text{Cs}_2\text{AgSbBr}_6$ 纳米晶合成采用改进的热注射法。将 $\text{Cs}(\text{OAc})$ (136 mg, 0.71 mmol), $\text{Ag}(\text{OAc})$ (84 mg, 0.5 mmol), 和 $\text{Sb}(\text{OAc})_3$ (150 mg, 0.5 mmol) 混合加入 10 mL 十八烯, 2.5 mL 油酸, 0.66 mL 油胺的混合溶液中。然后将该混合溶液抽真空并加热到 110°C 维持 45 min。此后在氮气环境保护下将该混合溶液升温至 180°C 。然后将 0.5 mL 三甲基溴硅烷 (TMSBr) 快速注入该溶液中,

反应 30 s。将该混合溶液取出，放置在冰水混合物中冷却至室温。将冷却后的反应物在 8000 rpm 下离心 15 min，将上层黑色液体分离，留下底层橙红色的沉淀。该沉淀即为 $\text{Cs}_2\text{AgSbBr}_6$ 纳米晶体，可以将该沉淀继续分散在正己烷或正辛烷中形成胶体。该合成方法同样适用于合成 $\text{Cs}_2\text{AgSbCl}_6$ ，只需在 180℃ 时注射三甲基氯硅烷即可。

$\text{Cs}_2\text{AgSbBr}_6$ 纳米晶为近似方形，尺寸在 14 nm 左右（图 5.20 a），单个晶体晶格条纹清晰可见，约为 0.4 nm（图 5.20 b）。其 XRD 衍射图谱如图 5.20 d 所示。XRD 衍射峰出现在 $2\theta=15.85^\circ$ ， 22.53° ， 27.60° ， 32.02° ， 35.96° ， 39.41° ， 45.85° ， 51.72° ， 54.46° ， 57.71° 等位置，对应于钙钛矿相的 (002)，(022)，(222)，(004)，(024)，(224)，(044)，(026)，(226)，(444) 等晶面。 $\text{Cs}_2\text{AgSbCl}_6$ 也表现出近似方形纳米颗粒，其尺寸大概在 9 nm（图 5.20 c）。 $\text{Cs}_2\text{AgSbCl}_6$ XRD 图谱和 $\text{Cs}_2\text{AgSbBr}_6$ 相似，只是所有衍射峰的位置都偏向大角度（图 5.20 e），表明晶格常数减小。我们对其 XRD 数据进行精修，结果如表 5.2-5.4 所示。

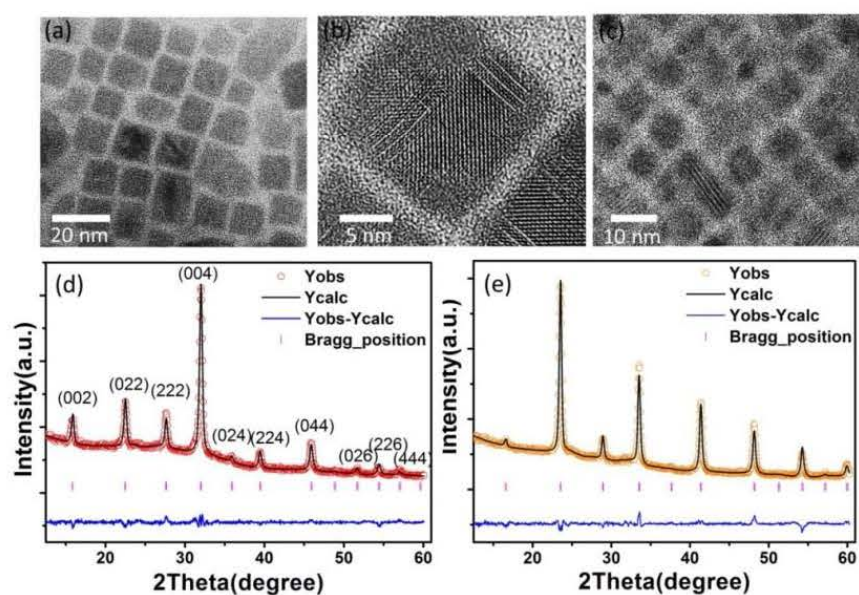


图 5.20 (a) $\text{Cs}_2\text{AgSbBr}_6$ 纳米晶 TEM 图片；(b) $\text{Cs}_2\text{AgSbCl}_6$ 纳米晶高分辨 TEM；(c) $\text{Cs}_2\text{AgSbCl}_6$ 纳米晶 TEM；(d) $\text{Cs}_2\text{AgSbBr}_6$ XRD 衍射；(e) $\text{Cs}_2\text{AgSbCl}_6$ XRD 衍射。

Figure 5.20 (a) TEM image of $\text{Cs}_2\text{AgSbBr}_6$ NCs. (b) HRTEM image of $\text{Cs}_2\text{AgSbBr}_6$ NCs. (c) TEM image of $\text{Cs}_2\text{AgSbCl}_6$ NCs. XRD patterns of $\text{Cs}_2\text{AgSbBr}_6$ (d) and $\text{Cs}_2\text{AgSbCl}_6$ NCs

(e).

表 5.2 $\text{Cs}_2\text{AgSbBr}_6$ 和 $\text{Cs}_2\text{AgSbCl}_6$ 晶体结构数据。Table 5.2 Crystallographic data of $\text{Cs}_2\text{AgSbBr}_6$ and $\text{Cs}_2\text{AgSbCl}_6$.

	$\text{Cs}_2\text{AgSbBr}_6$	$\text{Cs}_2\text{AgSbCl}_6$
Crystal system	cubic	cubic
Space group	$\text{Fm}\bar{3}\text{m}$	$\text{Fm}\bar{3}\text{m}$
a (Å)	5.59172	5.3442(9)
V (Å ³)	174.83786	152.63(4)
2θ max	60.0764	59.993
Rwp	3.21%	3.84%
Rp	2.45%	2.69%
Rexp	2.11%	2.19%

表 5.3 $\text{Cs}_2\text{AgSbBr}_6$ 原子坐标和占位数据Table 5.3 Atomic coordinates, occupancies for $\text{Cs}_2\text{AgSbBr}_6$ from refined XRD patterns.

Atom	x	y	z	Occ.	Site
Cs	0.000	0.000	0.000	1.000	1a
Ag	0.500	0.500	0.500	0.450	1b
Sb	0.500	0.500	0.500	0.494	1b
Br	0.500	0.500	0.000	1.023	3c

表 5.4 $\text{Cs}_2\text{AgSbCl}_6$ 原子坐标和占位数据Table 5.4 Atomic coordinates, occupancies for $\text{Cs}_2\text{AgSbCl}_6$ from refined XRD patterns.

Atom	x	y	z	Occ.	Site
Cs	0.000	0.000	0.000	1.000	1a
Ag	0.500	0.500	0.500	0.486	1b
Sb	0.500	0.500	0.500	0.504	1b
Cl	0.000	0.500	0.500	1.261	3c

我们进一步研究其光学性质（图 5.21）。首先对比了 $\text{Cs}_2\text{AgSbBr}_6$ 纳米晶在胶体溶液中的吸收和膜的吸收，我们发现二者吸收存在明显的差异。首先胶体表现出两个吸收峰分别在 435 nm 和 360 nm 附近，而膜的吸收没有表现出明显的激子吸收峰，但是在 450 nm 附近吸收迅速下降。由于该材料是新物质没有宏观材料可以作为对比，为此我们合成了 $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ 纳米晶作为对比，其膜和胶体的吸收如图 5.22 所示。我们可以看出胶体表现出两个吸收峰分别在 427 nm 和 380 nm，而膜只有一个吸收峰在 427 nm。427 nm 的吸收峰可以归属为 Bi 的

s-p 跃迁, 380 nm 的吸收峰应为杂质吸收峰, 比如 BiBr_6^{3-} [129]。因此我们可以把 $\text{Cs}_2\text{AgSbBr}_6$ 在 360 nm 的吸收峰归属为杂质峰, 比如 SbBr_6^{3-} 。我们发现 $\text{Cs}_2\text{AgSbCl}_6$ 也有类似的性质。膜在 365 nm 表现出明显的激子吸收峰, 而胶体却不明显, 这些结果表明 AgSb 纳米晶在胶体状态下是不稳定的, 但是其固体状态相对稳定。

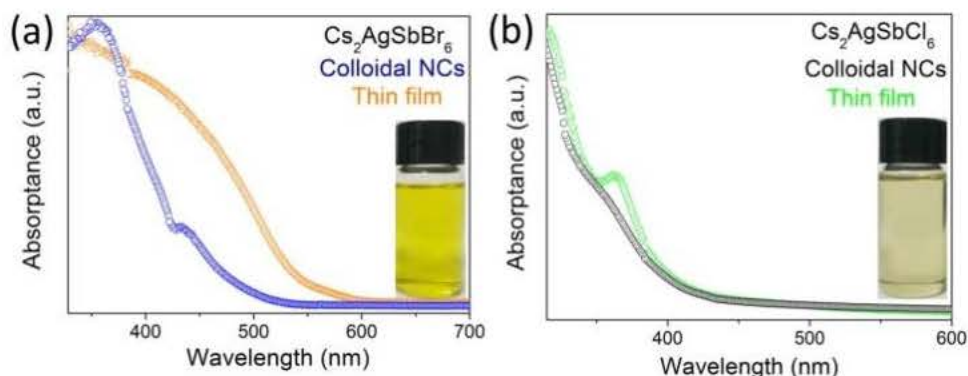


图 5.21 $\text{Cs}_2\text{AgSbBr}_6$ (a) 和 $\text{Cs}_2\text{AgSbCl}_6$ NCs (b) 纳米晶稳态吸收光谱

Figure 5.21 Steady-state absorption spectra of $\text{Cs}_2\text{AgSbBr}_6$ (a) and $\text{Cs}_2\text{AgSbCl}_6$ NCs (b).

Insert: Photographs of the corresponding colloidal NCs.

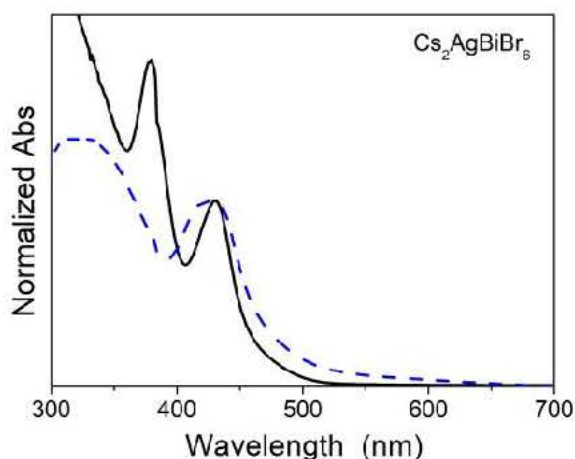


图 5.22 $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ 纳米晶稳态吸收光谱, 实线为胶体吸收, 虚线为膜的吸收。

Figure 5.22 Absorption spectra of $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ NCs. The solid line indicates the absorption of colloidal NCs while the dashed line indicates the absorption of thin films.

我们进一步研究混合双钙钛矿的吸收性质。合成了 $\text{Cs}_2\text{AgSb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{Br}_6$ ($x=0, 0.25, 0.5, 0.75, 1$) 等一系列双钙钛矿纳米晶, 发现其尺寸均在 ~ 10 个纳米量级(图

5.23 a)。XRD 衍射图谱显示，所有样品均表现出相似的立方相钙钛矿结构。随着 Bi 含量的增加，衍射峰向小角度偏移，主要是因为 Bi^{3+} (117pm) 的离子半径比 Sb^{3+} (90pm) 大 (图 5.23 b) [142]。这些结果表明 Bi 和 Sb 可以按照任意比例混合，而在其多晶材料中，Sb 含量最多为 37.5%。我们测试这些材料的吸收光谱发现，Bi 和 Sb 混合的纳米晶体在胶体状态下稳定性提升。比如 $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{0.5}$ 和 $\text{Bi}_{0.75}\text{Sb}_{0.25}$ 胶体的吸收和膜的吸收几乎一致，只表现出一个吸收峰 (图 5.23 c, d)。

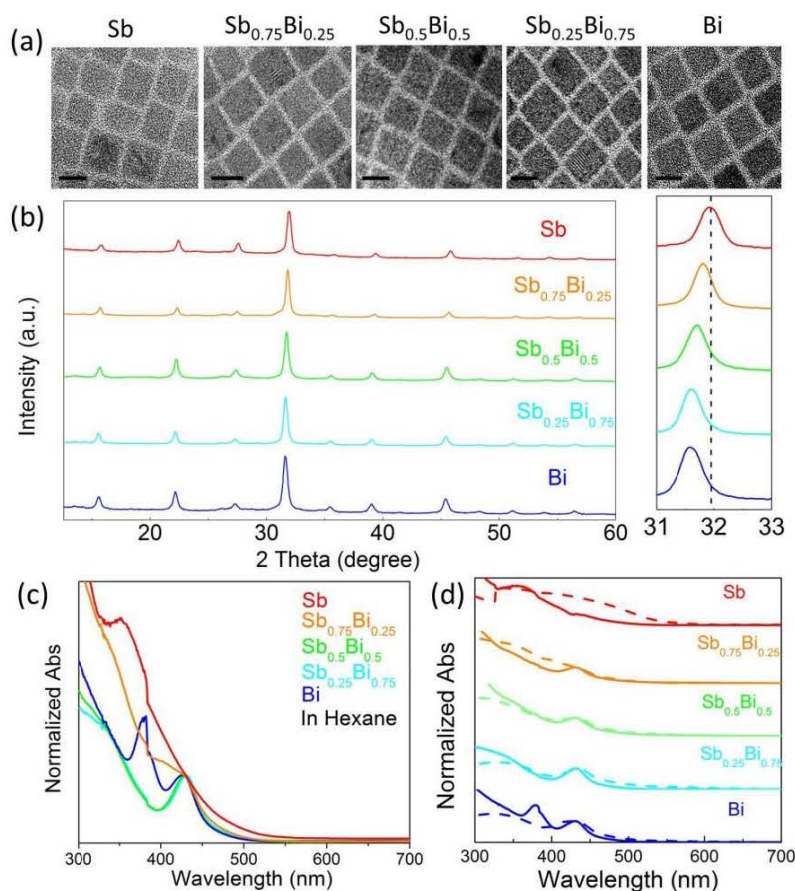


图 5.23 (a) $\text{Cs}_2\text{AgSb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{Br}_6$ ($x=0, 0.25, 0.5, 0.75, 1$) 纳米晶 TEM; (b) XRD; (c) 胶体纳米晶归一化吸收光谱; (d) 胶体和膜的吸收光谱对比。

Figure 5.23 Characterization and optical properties of $\text{Cs}_2\text{AgSb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{Br}_6$ ($x=0, 0.25, 0.5, 0.75, 1$) NCs. (a) TEM images. (b) XRD patterns. (c) Normalized absorption spectra of colloidal NCs. (d) Absorption. The solid line indicates the absorption of colloidal NCs while the dashed line indicates the absorption of thin films.

该结果也同样适合于 Cl 体系。如图 5.24 所示，我们合成了 $\text{Cs}_2\text{AgSb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{Cl}_6$

($x=0, 0.25, 0.5, 0.75, 1$) 等一系列纳米晶体。其尺寸在 ~ 10 nm 量级, XRD 衍射表现出相似的立方相钙钛矿结构。随着 Bi 含量增加, 衍射峰向小角度偏移。同样混合 Ag-Bi/Sb 的双钙钛纳米晶在胶体状态下表现出更高的稳定性。

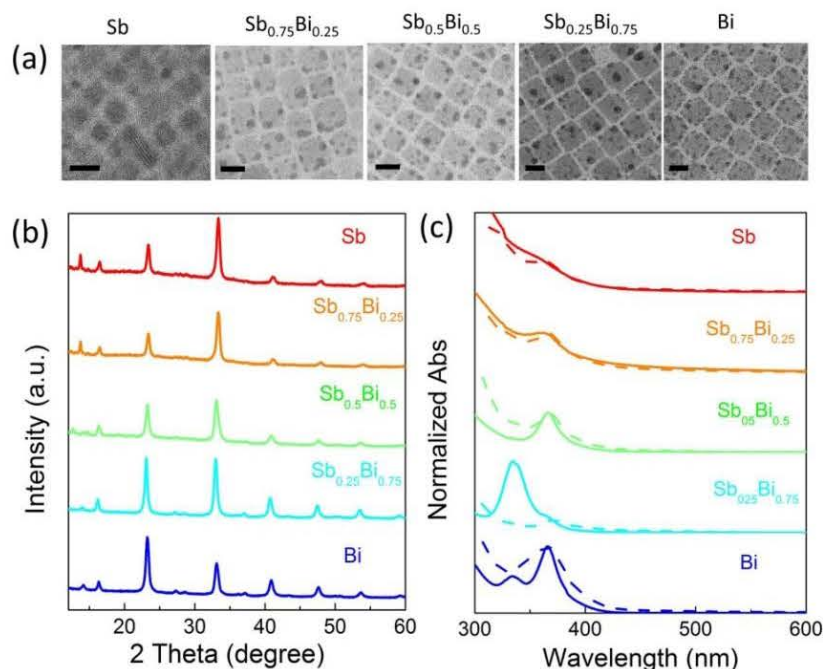


图 5.24 (a) $Cs_2AgSb_{1-x}Bi_xCl_6$ ($x=0, 0.25, 0.5, 0.75, 1$) 纳米晶 TEM; (b) XRD; (c) 胶体和膜的吸收光谱对比。

Figure 5.24 (a) TEM image of $Cs_2AgSb_{1-x}Bi_xCl_6$ ($x=0, 0.25, 0.5, 0.75, 1$) NCs. (b) XRD patterns. (c) Absorption of colloidal NCs and thin films. The solid line indicates the absorption of colloidal NCs while the dashed line indicates the absorption of thin films.

5.5.2 载流子动力学研究

接下来采用飞秒瞬态吸收光谱来研究双钙钛矿纳米晶载流子动力学。我们选取 $Cs_2AgSb_{0.25}Bi_{0.75}Br_6$ 作为研究对象, 因为它在胶体状态下更稳定。其瞬态吸收光谱如图 5.25 a 所示。我们观测到在 436 nm 处有激子漂白信号, 同时在长波长处观测到瞬态吸收信号, 主要是由于热载流子相互作用和缺陷态的吸收。因为激发态载流子的动力学行为受激发光强度的影响, 所以我们测试了激发光从 2.1×10^{14} 到 1.5×10^{16} photons/pulse/cm² 强度下的瞬态吸收光谱, 其激子漂白信号衰减动力学如图 5.25 b 所示。我们可以根据泊松分布来拟合得到其吸收截面 $\sim 0.3 \times 10^{-15}$ cm², 如图 5.25 c (上) 所示。可计算得到在测试的强度范围对应的

每个纳米晶的激子数 $\langle N \rangle$ 为 0.06-4.5。我们拟合激子漂白信号得到三个寿命， τ_1 : 1-2 ps; τ_2 : 50-100 ps; τ_3 : >5 ns。根据以上研究可知，非铅钙钛矿纳米晶除了辐射跃迁外还会有缺陷态捕获过程，通常，缺陷态捕获过程的时间远远小于辐射跃迁寿命。我们发现 τ_3 随着激发光能量增强逐渐缩短。辐射跃迁的寿命可由以下公式表示：

$$\tau_{1/e} = 1/(A + Bn_0)$$

其中 A 为缺陷态捕获速率，B 为跃迁复合速率， n_0 为初始载流子浓度。我们可以得出，辐射跃迁寿命随激发光能量增加而缩短，用该公式，可以很好地拟合 τ_3 随激发光强度的变化，因此 τ_3 对应辐射跃迁发光过程^[71]。

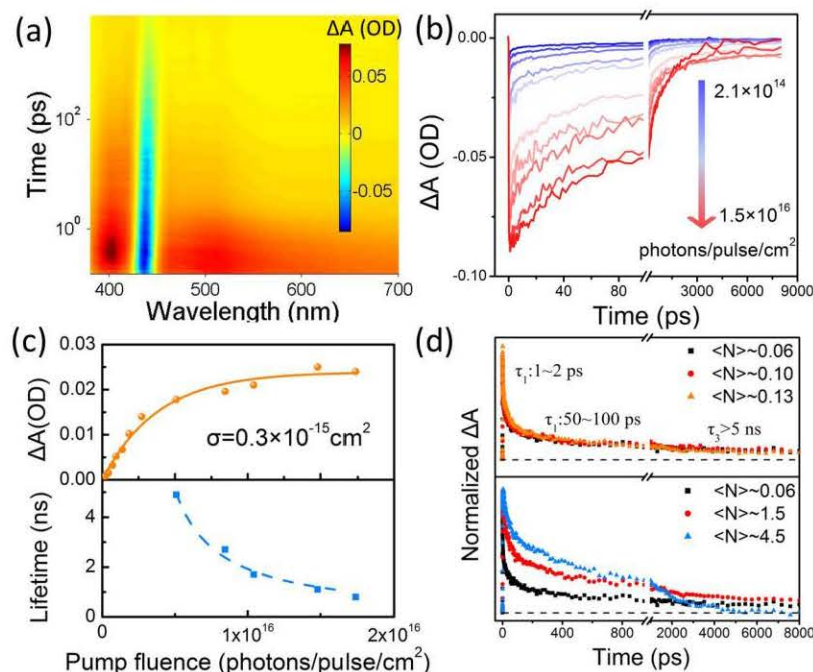


图 5.25 (a) $\text{Cs}_2\text{AgSb}_{0.25}\text{Bi}_{0.75}\text{Br}_6$ 纳米晶飞秒瞬态吸收光谱；(b) 不同光强下激子漂白衰减信号；(c) 上：根据泊松方程拟合吸收截面；下：辐射跃迁寿命随光强变化关系；(d) 不同光强下归一化的激子漂白信号。

Figure 5.25 (a) Pseudo color of TA plot of $\text{Cs}_2\text{AgSb}_{0.25}\text{Bi}_{0.75}\text{Br}_6$ colloidal NCs. (b) GSB decay dynamics at different pump fluences. (c) Up: TA signal as a function of pump fluences. Down: Pump fluence dependence of the slow component lifetime. (d) GSB decay dynamics at different $\langle N \rangle$.

$\langle N \rangle \sim 0.06$ 时，在辐射跃迁之前有两个快过程出现，该过程不可能为俄歇复

合,可以归属为缺陷态捕获过程。另外我们发现这两个过程依赖于激发光能量,可以理解为在高载流子浓度下的缺陷态填充过程。这里有两个缺陷态捕获过程,对应两种缺陷态类型。首先,根据上文结果可知,表面缺陷应支配其中一种快过程。但是,我们无法从现有结果中得知表面缺陷态对应哪一个过程。为此我们采用室温合成方法,得到有无油酸包裹情况下的纳米晶,来归属表面缺陷态对应的捕获过程。

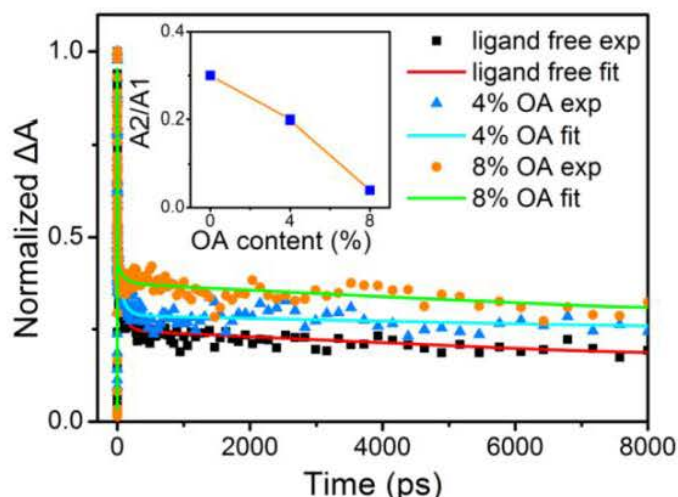


图 5.26 不同油酸含量的 $\text{Cs}_2\text{AgSb}_{0.25}\text{Bi}_{0.75}\text{Br}_6$ 纳米晶基态漂白信号对比。

Figure 5.26 Normalized GSB decay dynamics of ligand free and OA capped $\text{Cs}_2\text{AgSb}_{0.25}\text{Bi}_{0.75}\text{Br}_6$ NCs. Insert: OA content dependence of A2/A1.

我们测试不同油酸含量的瞬态吸收光谱,并拟合其基态漂白信号,如图 5.26 所示。发现第二个寿命组份即 A2 随着油酸量增加,逐渐减少,因此可以认为 A2 组份对应的是表面缺陷态,在 8% OA 情况下,表面缺陷态被钝化,50-100 ps 组份所占比例可以忽略,因此该过程对应表面缺陷态捕获过程。

我们接下来讨论超快时间的缺陷态捕获过程(1-2ps)。各种各样的体缺陷可能导致该捕获过程。但是我们认为这里体缺陷并不是主要因素,因为该超快过程在单晶中同样被观测到,而单晶缺陷态密度很低^[143]。另一方面,有报道称在双钙钛矿中,电子-声子耦合作用明显,而电子-声子耦合可以导致晶格形变,形成自捕获过程^[144-146],接下来我们研究该纳米晶的电子-声子耦合效应。

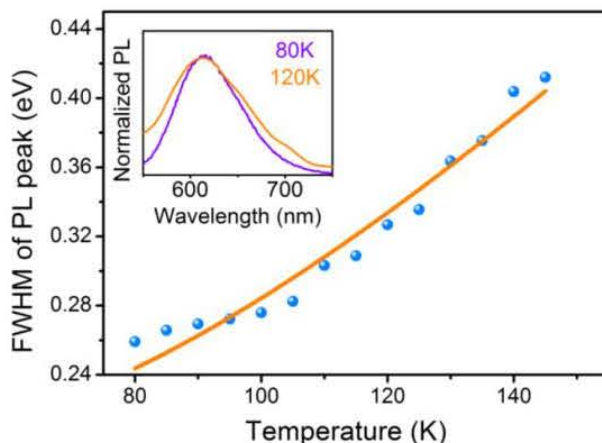


图 5.27 荧光光谱及荧光半高宽随温度变化关系

Figure 5.27 Temperature dependence of PL FWHM of $\text{Cs}_2\text{AgSb}_{0.25}\text{Bi}_{0.75}\text{Br}_6$ NCs. Insert: PL spectra at 80 K and 120 K.

我们研究温度相关的荧光光谱，发现，随着温度升高，荧光光谱有明显展宽现象，电子可以同时和光学声子和声学声子耦合，测量拉曼光谱发现光学声子的信号在 175 cm^{-1} ，约为 22 meV （图 5.28）。根据变温荧光结果可以拟合得到声学声子耦合常数 $\gamma_{\text{ac}} = 31 \pm 10\text{ }\mu\text{eV}$ 和光学声子耦合 $\gamma_{\text{LO}} = 960 \pm 90\text{ meV}$ 。值得注意的是这里的光学声子的耦合常数比含铅钙钛矿高出一个数量级（ $40\text{-}60\text{ meV}$ ）^[147,148]。如此强的电荷-声子耦合导致晶格形变形成自捕获。

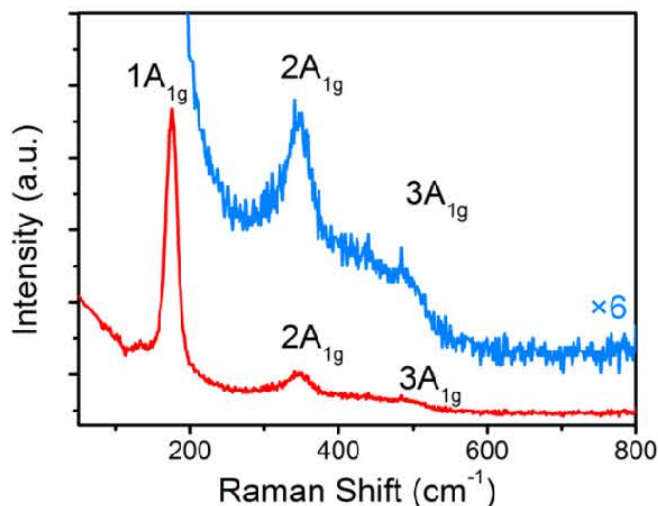
图 5.28 $\text{Cs}_2\text{AgSb}_{0.25}\text{Bi}_{0.75}\text{Br}_6$ 纳米晶拉曼光谱

Figure 5.28 Raman spectrum of $\text{Cs}_2\text{AgSb}_{0.25}\text{Bi}_{0.75}\text{Br}_6$ NCs.

因此我们可以描绘出整体动力学模型如图 5.29 所示，包括由于电荷-声子耦合导致的自捕获过程（1-2 ps），表面缺陷捕获过程（50-100 ps），荧光过程，还有接下来要讨论的热电子冷却过程。

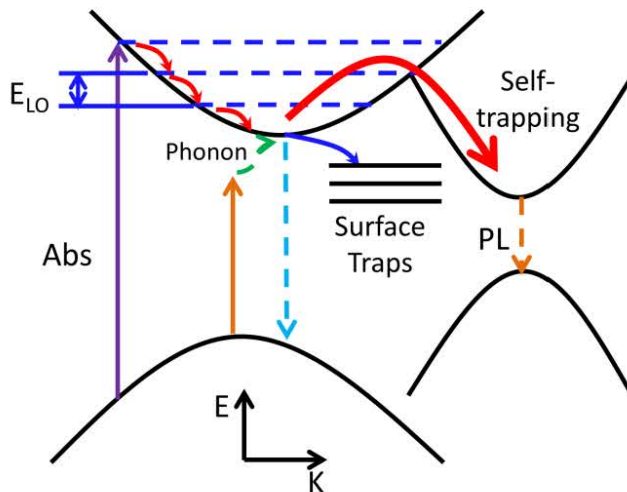


图 5.29 双钙钛矿载流子激发态动力学示意图

Figure 5.29 Charge carrier dynamics in the double perovskite NCs.

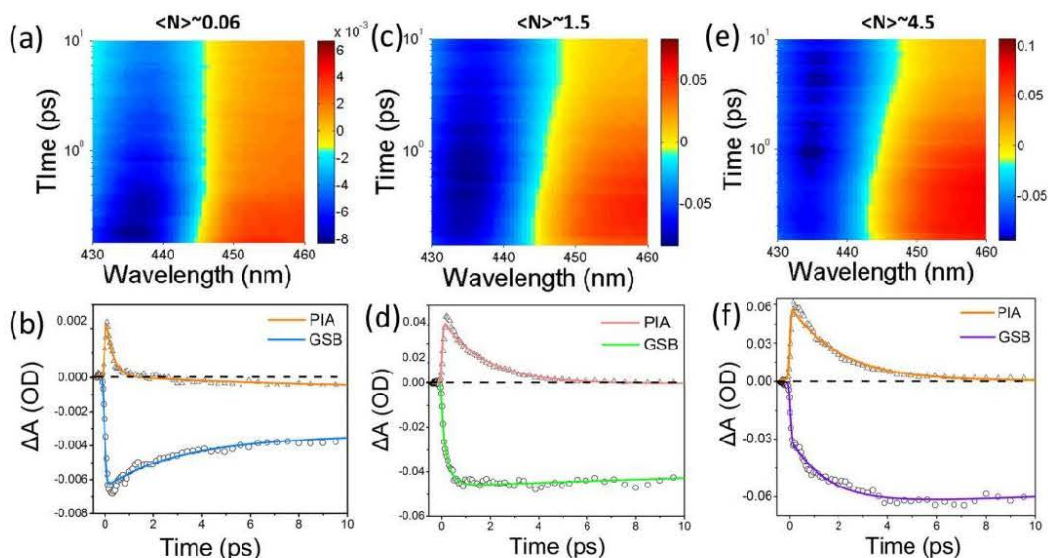


图 5.30 $\text{Cs}_2\text{AgSb}_{0.25}\text{Bi}_{0.75}\text{Br}_6$ 纳米晶在不同激发光强度下基态漂白和瞬态吸收时间分辨信号。

Figure 5.30 Pseudo color TA plot and the corresponding PIA and GSB dynamics of $\text{Cs}_2\text{AgSb}_{0.25}\text{Bi}_{0.75}\text{Br}_6$ colloidal NCs at $\langle N \rangle = 0.06$ (a), (b); $\langle N \rangle = 1.5$ (c), (d); $\langle N \rangle = 4.5$ (e), (f)

5.5.3 热电子冷却动力学

进一步研究发现，基态漂白的增加信号依赖于激发光强度。根据以上讨论

可知，该增加信号为热载流子弛豫导致的，我们发现在激发光强度很低的情况下 ($\langle N \rangle \sim 0.06$)，热载流子具有超快的冷却时间 $< 0.1 \text{ ps}$ 。随着激发光强度增加，热载流子冷却时间变长。我们发现在 $\langle N \rangle \sim 4.5$ 时，热电子几乎用了 10 ps 的时间来冷却（图 5.30）。这是一个典型的热声子瓶颈现象^[138]。

热电子冷却经过三个步骤，分别是，热电子通过发射光学声子，光学声子弛豫为声学声子，然后声学声子通过晶格振动转变为热能，耗散到周围环境中^[149-152]。这个过程热电子，光学声子，声学声子三者数量是平衡的，如果非平衡状态出现，将会出现热声子瓶颈现象。关于这里热声子瓶颈现象的机制，需要进一步理论和实验来确定。

5.6 直接带隙双钙钛矿纳米晶发光动力学

半导体材料的带隙类型对于该材料的性能起着至关重要的作用，对于间接带隙半导体，导带底和价带顶在不同的 k 点，电子在跃迁的同时会耦合声子。该类跃迁导致吸收系数低，发光效率低，载流子寿命长。而对于具有直接带隙的半导体，导带底和价带顶在同一 k 点，该类跃迁只有电子和空穴的参与，没有声子的参与，导致吸收系数大，发光效率高，发光寿命相对较短，如图 5.31 所示^[153]。

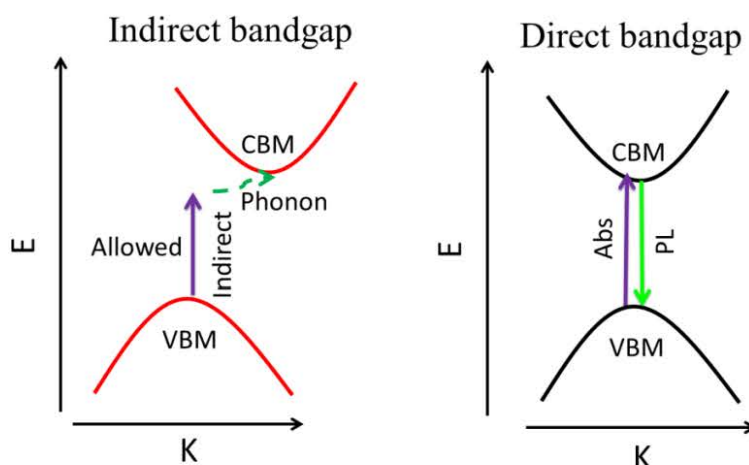


图 5.31 间接带隙和直接带隙电子跃迁示意图

Figure 5.31 Illustration of absorption and recombination processes between the VBM and CBM of indirect bandgap (left) and direct bandgap (right) materials.

根据以上研究,在双钙钛矿中,电子和声子的耦合作用会导致自捕获过程,限制了发光效率,因此尽可能的减少声子的参与是提升发光效率的关键。我们尝试设计具有直接带隙的双钙钛矿纳米晶来抑制电子-声子耦合作用。

$\text{Cs}_2\text{AgBiCl}_6$ 为间接带隙半导体,因此其吸光和发射过程有声子的参与。下图所示为其吸收光谱示意图。除了在 375 nm 附近有激子吸收峰外,其表现出长的吸收拖尾,直到 700 nm,我们发现该吸收拖尾在加入油酸后可以被部分钝化,该部分主要与表面缺陷有关。但是仍然有部分无法被消除,这部分应该与其间接带隙的本质有关,是由于声子参与的吸收。根据文献结果可知, $\text{Cs}_2\text{AgInCl}_6$ 为直接带隙半导体^[154],但是其直接跃迁为宇称禁阻跃迁。我们猜想是否可以调节 In/Bi 的比例来实现具有跃迁允许的直接带隙?因此接下来将讨论一系列 $\text{Cs}_2\text{AgIn}_x\text{Bi}_{1-x}\text{Cl}_6$ ($x = 0, 0.25, 0.5, 0.75, 0.9$) 纳米晶的性质。

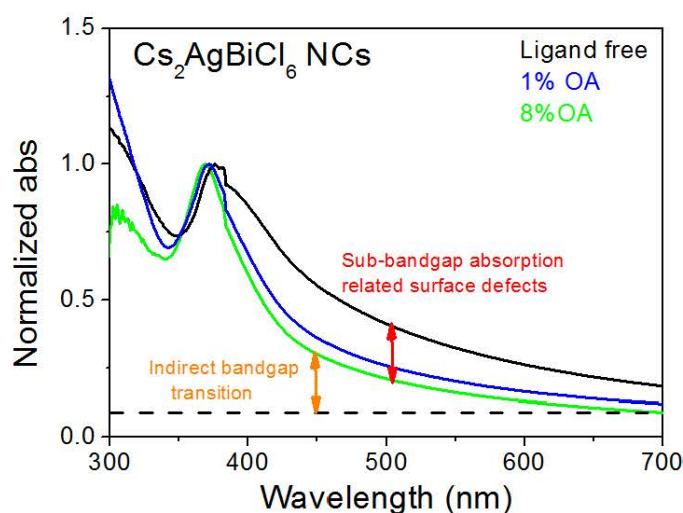


图 5.32 $\text{Cs}_2\text{AgBiCl}_6$ 纳米晶吸收光谱

Figure 5.32 Absorption spectra of $\text{Cs}_2\text{AgBiCl}_6$ NCs with different content of OA.

5.6.1 样品合成及表征

合成 $\text{Cs}_2\text{AgBiCl}_6$ 纳米晶: 将 CsCl , AgCl , BiCl_3 按照摩尔比 2:1:1 的比例混合和溶解在 DMSO 中形成前驱体溶液。例如将 33.7 mg CsCl , 14.3 mg AgCl , 31.5 mg BiCl_3 溶解在 5 mL DMSO 中。然后将 100 μL 前驱体溶液注入 5 mL 剧烈搅拌的异丙醇中。将该溶液离心去除尺寸较大的晶体。合成有油酸包裹的纳米晶方法类似,只需注入含有不同量的油酸的异丙醇中即可。合成混合 In/Bi 的纳米晶 $\text{Cs}_2\text{AgIn}_x\text{Bi}_{1-x}\text{Cl}_6$ ($x=0.25, 0.5, 0.75, 0.9$) 方法类似,只需在前驱体中将 BiCl_3

和 InCl_3 按照一定摩尔比混合即可。对于 $\text{Cs}_2\text{AgBiCl}_6$, XRD 衍射峰出现在 $2\theta=14.02^\circ, 16.25^\circ, 23.07^\circ, 27.15^\circ, 28.45^\circ, 32.96^\circ, 36.84^\circ, 40.78^\circ, 43.37^\circ$ 等位置对应于钙钛矿相的 (111), (002), (022), (113), (222), (004), (024), (224), (044) 等晶面。随着 In 含量增加, 衍射峰向大角度偏移, 主要是由于 In 的离子半径比 Bi 小, 晶格常数变小导致。

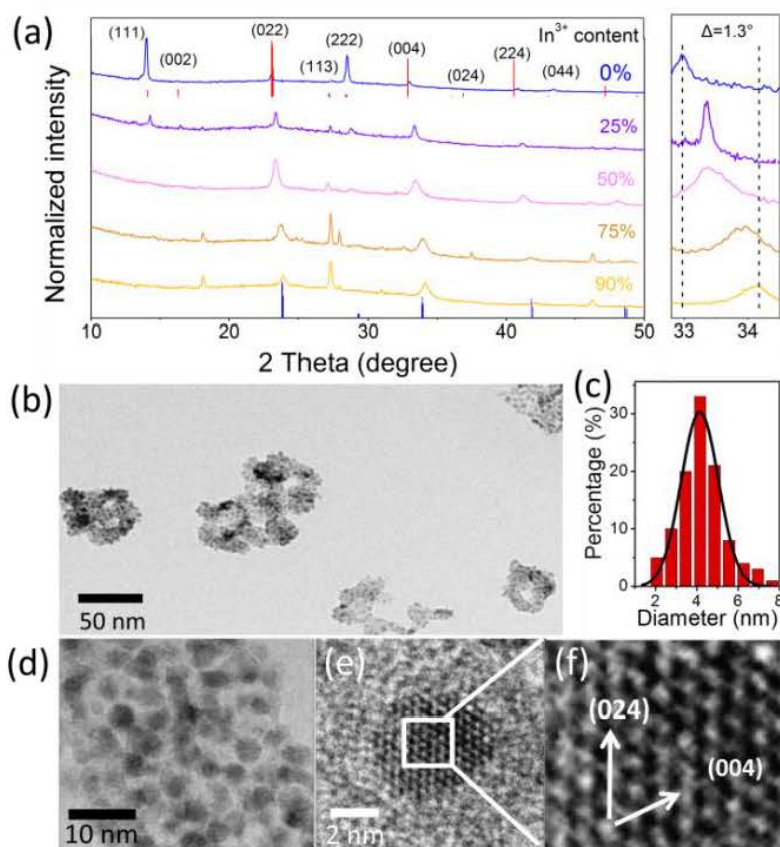


图 5.33 (a) $\text{Cs}_2\text{AgIn}_x\text{Bi}_{1-x}\text{Cl}_6$ ($x = 0, 0.25, 0.5, 0.75, 0.9$) 纳米晶 XRD 衍射图谱; (b) $\text{Cs}_2\text{AgIn}_x\text{Bi}_{1-x}\text{Cl}_6$ ($x = 0.9$) 纳米晶 TEM; (c) 尺寸分布直方图; (d-f) 高分辨 TEM 图片。

Figure 5.33 (a) XRD patterns of $\text{Cs}_2\text{AgIn}_x\text{Bi}_{1-x}\text{Cl}_6$ ($x = 0, 0.25, 0.5, 0.75$ and 0.9) NCs (left) and magnified images of XRD patterns (right). Red bar and blue bar represents the XRD patterns of $\text{Cs}_2\text{AgBiCl}_6$ and $\text{Cs}_2\text{AgInCl}_6$ by theoretical calculations, respectively. (b) TEM image of $\text{Cs}_2\text{AgIn}_x\text{Bi}_{1-x}\text{Cl}_6$ ($x = 0.9$) NCs. (c) Size distribution histogram. (d-f) HRTEM images.

TEM 显示 $\text{Cs}_2\text{AgIn}_{0.9}\text{Bi}_{0.1}\text{Cl}_6$ 纳米晶体为无定型纳米颗粒, 尺寸在 4.3 nm 左右。单个晶体高分辨 TEM 显示晶格条纹分别为 0.26 nm 和 0.30 nm, 分别对应

XRD (024) 和 (004) 衍射峰。其他纳米晶形貌类似。

我们进一步研究其稳态吸收和荧光光谱。激子吸收峰随着 In 含量增加逐渐蓝移。我们观察归一化的吸收光谱发现随着 In 含量增加吸收拖尾逐渐降低, 在 $x=0.75$ 和 $x=0.9$ 的样品中, 吸收光谱表现出尖锐的带边, 由于该吸收拖尾主要是由表面缺陷态和间接带隙导致的, 吸收拖尾被大大降低说明能带结构可能由间接带隙转变为直接带隙。

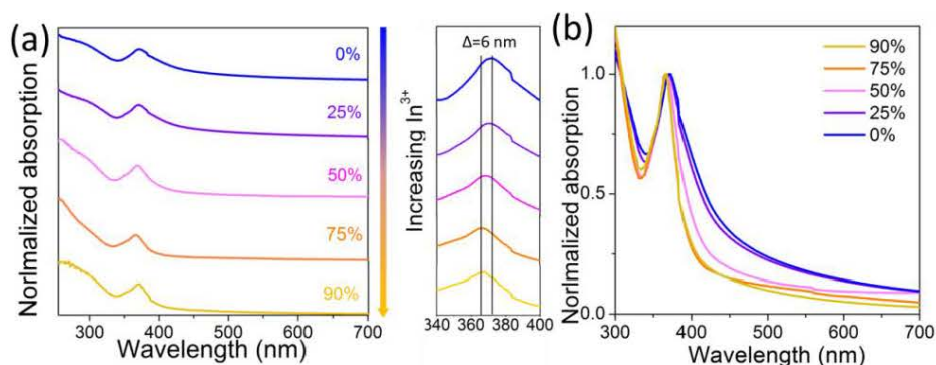


图 5.34 (a) $\text{Cs}_2\text{AgIn}_x\text{Bi}_{1-x}\text{Cl}_6$ ($x = 0, 0.25, 0.5, 0.75, 0.9$) 纳米晶稳态吸收光谱; (b) 归一化的稳态吸收光谱。

Figure 5.34 (a) Steady-state absorption spectra of ligand-free $\text{Cs}_2\text{AgIn}_x\text{Bi}_{1-x}\text{Cl}_6$ ($x = 0, 0.25, 0.5, 0.75$ and 0.9) NCs (left) and magnified portion of absorption spectra (right). (b) Normalized steady-state absorption spectra.

5.6.2 荧光动力学

我们研究荧光光谱发现 $\text{Cs}_2\text{AgIn}_x\text{Bi}_{1-x}\text{Cl}_6$ ($x=0, 0.25, 0.5$) 均表现出相似的单个荧光峰 (400 nm 附近), 该荧光峰随着 In 含量增加而蓝移。而 $x=0.75$ 和 0.9 表现出双荧光发射分别在 395 nm 和 570 nm 附近 (图 5.35)。如图 5.36 a 所示, 我们研究橙光和紫光的荧光衰减动力学, 发现二者完全不同, 橙光的寿命远远大于紫光, 说明二者的来源于不同的态 (图 5.35 a)。接下来我们讨论该双荧光发射峰的发光机理, 对于紫色发光峰, 应来源于带边直接跃迁发射, 而对于橙色发光峰, 有三种可能的途径: (1) In 掺杂在 $\text{Cs}_2\text{AgBiCl}_6$ 晶格中, 作为能量受体发光; (2) 缺陷态发光; (3) 跃迁禁阻态发光。我们可以排除第一种可能, 因为 In^{3+} 属于 d^{10} , 不可能作为能量受体。对于缺陷态发光, 我们研究了不同油酸包裹下纳米晶的发光, 发现油酸可以大幅提升紫光发光而对橙光影响较

小。8%油酸包裹下紫光的量子产率如图 5.36 b 所示，我们发现 In 含量在 50% 以下时，荧光量子产率较低，随 In 增加缓慢增加，但随着 In 含量到达 75%，荧光量子产率迅速上升，这表明发光的机制发生了根本的变化，最可能的结果是由间接带隙转变成直接带隙。而其中的橙光可能来源于跃迁禁阻态的发光。

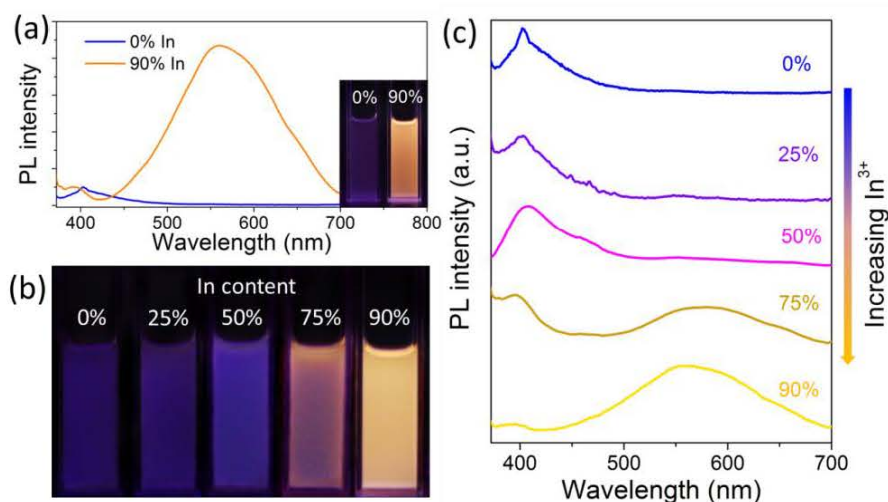


图 5.35 (a) $x=0$ 和 0.9 纳米晶荧光光谱; (b) 纳米晶在紫外光下荧光图片; (c) 荧光光谱。

Figure 5.35 (a) PL spectra of $\text{Cs}_2\text{AgIn}_x\text{Bi}_{1-x}\text{Cl}_6$ ($x = 0$ and 0.9) NCs. Insert: PL image of $\text{Cs}_2\text{AgIn}_x\text{Bi}_{1-x}\text{Cl}_6$ ($x = 0$ and 0.9) NCs under a UV light of 365 nm. (b) PL image under UV light of 365 nm. (c) PL spectra.

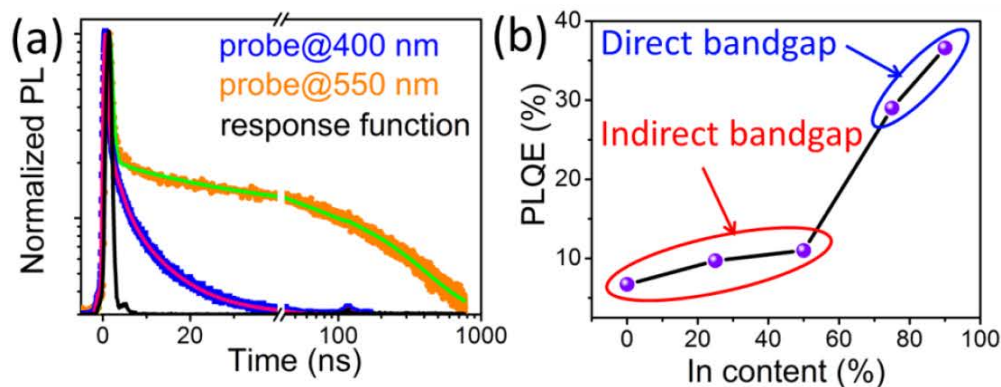


图 5.36 $\text{Cs}_2\text{AgIn}_{0.75}\text{Bi}_{0.25}\text{Cl}_6$ 纳米晶紫光 and 橙光荧光动力学; (b) 不同 In 含量的纳米晶在 8% 油酸包裹下荧光量子产率。

Figure 5.36 (a) TR-PL kinetics of ligand-free $\text{Cs}_2\text{AgIn}_{0.75}\text{Bi}_{0.25}\text{Cl}_6$ NCs measured with a 290-nm pump. (b) PLQE value of $\text{Cs}_2\text{AgIn}_x\text{Bi}_{1-x}\text{Cl}_6$ ($x = 0, 0.25, 0.5, 0.75$ and 0.9) NCs.

5.6.3 能带结构计算

接下来我们研究其能带结构，如图 5.37 所示。我们选用 PBE 泛函，虽然不能准确计算带隙值，但是可以确定带隙类型。如图 5.37 a 所示， $\text{Cs}_2\text{AgBiCl}_6$ 为间接带隙， $\text{Cs}_2\text{AgInCl}_6$ 为直接带隙，但是其直接跃迁为宇称禁阻跃迁，跃迁矩阵元在 Γ -X 间为 0，这些结果和文献报道类似，证明了方法的可行性。我们计算了 $x=0.25$ 带隙发现其为间接带隙（图 5.37b），而 $x=0.75$ 表现出直接带隙（图 5.37 c），因此可以表明 In 含量大于 0.75 时双钙钛矿应该为直接带隙。

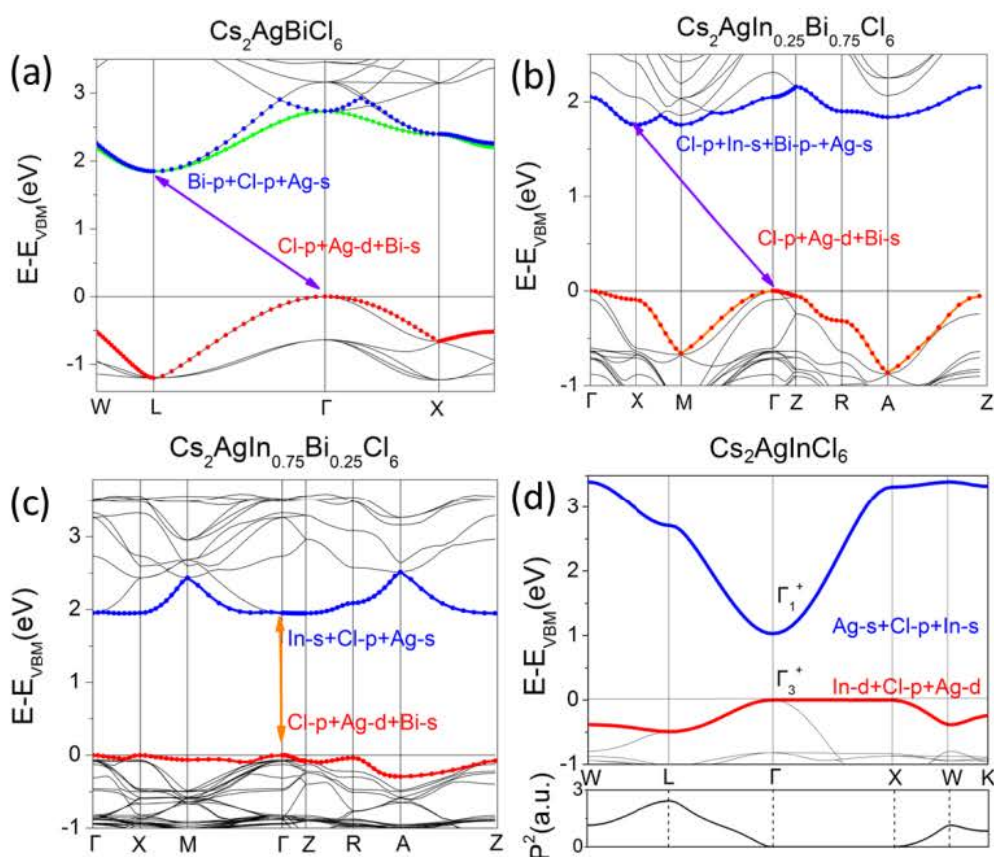


图 5.37 $\text{Cs}_2\text{AgIn}_x\text{Bi}_{1-x}\text{Cl}_6$ ($x = 0$ (a), 0.25 (b), 0.75 (c), 1 (d)) 能带结构。

Figure 5.37 Band structure of $\text{Cs}_2\text{AgIn}_x\text{Bi}_{1-x}\text{Cl}_6$ ($x = 0$ (a), 0.25 (b), 0.75 (c), 1 (d)) Up: band structure of $\text{Cs}_2\text{AgInCl}_6$. Down: transition matrix elements for $\text{Cs}_2\text{AgInCl}_6$.

5.6.4 飞秒瞬态吸收光谱

我们接下来研究飞秒瞬态吸收光谱。间接带隙 $x=0$ 和直接带隙 $x=0.75$ 的瞬态吸收光谱如图 5.38 所示。和以上双钙钛矿纳米晶类似，二者均表现出激子漂白信号和瞬态吸收信号。不同的是在间接带隙纳米晶中，瞬态吸收信号随着时间衰减变成漂白信号，该漂白信号应该对应稳态吸收信号的吸收拖尾，表明存

在明显的缺陷态吸收，而直接带隙的钙钛矿未表现出该漂白信号，直接带隙纳米晶缺陷态捕获过程相对间接带隙纳米晶明显较少（图 5.39）。

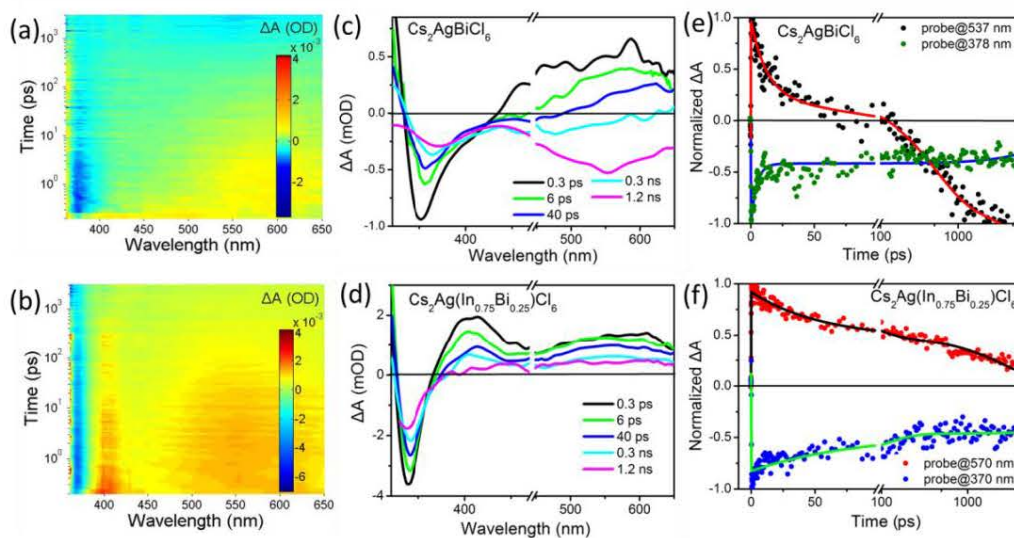


图 5.38 $\text{Cs}_2\text{AgIn}_x\text{Bi}_{1-x}\text{Cl}_6$ ($x = 0, 0.75$)瞬态吸收光谱。

Figure 5.38 TA spectra of colloidal $\text{Cs}_2\text{AgIn}_x\text{Bi}_{1-x}\text{Cl}_6$ ($x = 0$ and 0.75), with a pump energy of 320 nm. Pseudo-color TA plot of $\text{Cs}_2\text{AgBiCl}_6$ (a) and $\text{Cs}_2\text{AgIn}_{0.75}\text{Bi}_{0.25}\text{Cl}_6$ NCs. (b) TA spectra at the indicated delay time from 0.3 ps to 1.2 ns of $\text{Cs}_2\text{AgBiCl}_6$ (c) and $\text{Cs}_2\text{AgIn}_{0.75}\text{Bi}_{0.25}\text{Cl}_6$ (d) NCs. PIA (top) and GSB (bottom) decay dynamics of $\text{Cs}_2\text{AgBiCl}_6$ (e) and $\text{Cs}_2\text{AgIn}_{0.75}\text{Bi}_{0.25}\text{Cl}_6$ (f) NCs.

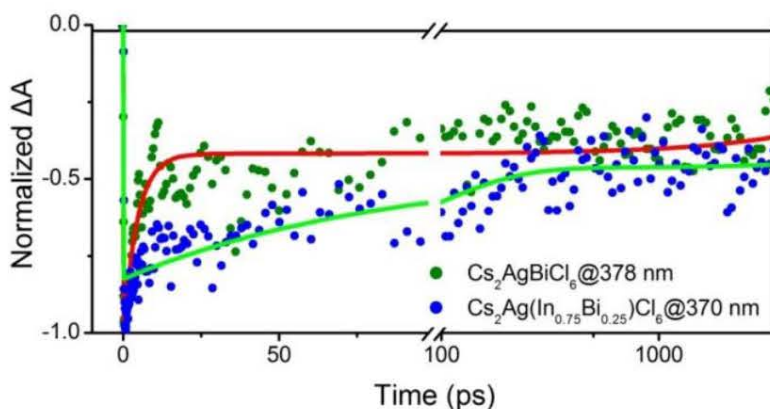


图 5.39 $\text{Cs}_2\text{AgIn}_x\text{Bi}_{1-x}\text{Cl}_6$ ($x = 0, 0.75$)基态漂白动力学对比。

Figure 5.39 Time resolved GSB signal of $\text{Cs}_2\text{AgBiCl}_6$ and $\text{Cs}_2\text{AgIn}_{0.75}\text{Bi}_{0.25}\text{Cl}_6$ NCs (320 nm pump).

5.7 总结与讨论

本章节合成了非铅钙钛矿纳米晶 $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{Br}_9$ ，并探究了其发光动力学机理，阐明陷阱态捕获是限制该材料发光效率的重要因素。通过选取合适的表面活性剂可以有效的钝化其表面缺陷态并可提升发光效率 20 多倍。进一步采用一个三价元素 Bi^{3+} (Sb^{3+}) 和一个一价元素 Ag^+ 来代替两个 Pb^{2+} 形成具有立方相的双钙钛矿纳米晶： $\text{Cs}_2\text{AgSb}_{1-y}\text{Bi}_y\text{X}_6$ ($\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}$)。载流子动力学研究发现在双钙钛矿纳米晶中缺陷态分为两种捕获机制，一种与表面缺陷相关，可以通过表面活性剂钝化；另一种为材料自身特性（自捕获），主要是由于材料间接带隙的本质，产生强烈的电荷-声子耦合作用，导致晶体本身形变产生自陷态。以此机制为指导，设计并合成出一组具有直接带隙的双钙钛矿纳米晶 $\text{Cs}_2\text{AgIn}_x\text{Bi}_{1-x}\text{Cl}_6$ ($x=0.75, 0.9$)。该材料具有较少的缺陷态，因此该双钙钛矿纳米晶具有较高的发光效率(36.6%)。此外直接带隙的纳米晶有两个发射峰，分别来自直接跃迁，和宇称禁阻跃迁。该研究为寻找高性能非铅钙钛矿材料指明了方向。

总结与展望

金属-卤化物钙钛矿材料被应用于太阳能电池研究领域，具有光电转换效率高、生产成本低等优点。此外钙钛矿材料由于其优异的光-电特性，被广泛的应用于光电探测器、高亮度激光、发光照明等研究领域。研究人员正在将钙钛矿用于新的研究领域比如高能射线探测、压电传感器、铁电器件等。载流子动力学研究是理解并优化半导体材料光电转化、发光等性能的重要手段。目前关于含铅钙钛矿材料有较多的载流子动力学研究，比如其载流子寿命长、迁移率高、扩散长度长等优点。这些优异的载流子特性是实现高性能光电子器件的前提，同时必须构建高效的载流子输运通道才是实现高性能光电转换的关键。此外，钙钛矿器件在真实工作状态下的载流子过程受到外加电场、界面间电荷传输、缺陷态捕获等众多因素的影响，器件的载流子动力学研究更为复杂但很有必要。

虽然含铅钙钛矿具有众多优势，但是其稳定性和生物毒性是制约其商业化应用的重要因素。寻找稳定且高性能的非铅钙钛矿是人们的理想目标，也成为巨大挑战和机遇。到目前为止，非铅钙钛矿材料的光电转换效率、发光效率等性能和含铅钙钛矿材料相比还有较大差距。从激发态载流子动力学角度可以清晰的理解非铅钙钛矿的光电转换及发光过程，并为寻找高性能的非铅钙钛矿材料指明方向。通过对非铅钙钛矿载流子动力学研究，我们发现非铅钙钛矿强烈的电荷-声子耦合效应引起的自陷态是限制其发光效率的重要因素，而材料的间接带隙是其背后的物理本质。因此，设计具有直接带隙的非铅钙钛矿是实现高效发光的关键。通过类比于含铅钙钛矿“高效的发光和光电转换可共存于同一体系”的特点，我们推测设计直接带隙的非铅钙钛矿也是实现高效光电转换的必要前提。

参考文献

- [1] National Renewable Energy Laboratory, Best Research-Cell Efficiencies; <https://www.nrel.gov/pv/assets/pdfs/pv-efficiencies-07-17-2018.pdf>
- [2] Kojima, A.; Teshima, K.; Shirai, Y.; Miyasaka, T. Organometal halide perovskites as visible light sensitizers for photovoltaic cells [J]. *J. Am. Chem. Soc.* 2009, 131, 6050-6051.
- [3] Kim, H.-S.; Lee, C.-R.; Im, J.-H.; Lee, K.-B.; Moehl, T.; Marchioro, A.; Moon, S.-J.; Humphry-Baker, R.; Yum, J.-H.; Moser, J. E.; Graetzel, M.; Park, N.-G. Lead iodide perovskite sensitized all-solid-state submicron thin film mesoscopic solar cell with efficiency exceeding 9% [J]. *Sci. Rep.* 2012, 2, 591.
- [4] Lee, M. M.; Teuscher, J.; Miyasaka, T.; Murakami, T. N.; Snaith, H. J. Efficient hybrid solar cells based on meso-superstructured organometal halide perovskites [J]. *Science* 2012, 338, 643-647.
- [5] Burschka, J.; Pellet, N.; Moon, S.-J.; Humphry-Baker, R.; Gao, P.; Nazeeruddin, M. K.; Graetzel, M. Sequential deposition as a route to high-performance perovskite-sensitized solar cells [J]. *Nature* 2013, 499, 316-319.
- [6] Liu, M.; Johnston, M. B.; Snaith, H. J. Efficient planar heterojunction perovskite solar cells by vapour deposition [J]. *Nature* 2013, 501, 395-398.
- [7] Stranks, S. D.; Eperon, G. E.; Grancini, G.; Menelaou, C.; Alcocer, M. J. P.; Leijtens, T.; Herz, L. M.; Petrozza, A.; Snaith, H. J. Electron-hole diffusion lengths exceeding 1 micrometer in an organometal trihalide perovskite absorber [J]. *Science* 2013, 342, 341-344.
- [8] Xing, G.; Mathews, N.; Sun, S.; Lim, S. S.; Lam, Y. M.; Grätzel, M.; Mhaisalkar, S.; Sum, T. C. Long-range balanced electron- and hole-transport lengths in organic-inorganic CH₃NH₃PbI₃ [J]. *Science* 2013, 342, 344-347.
- [9] Zhou, H. P.; Chen, Q.; Li, G.; Luo, S.; Song, T. B.; Duan, H. S.; Hong, Z. R.; You, J. B.; Liu, Y. S.; Yang, Y. Interface engineering of highly efficient perovskite solar cells [J]. *Science* 2014, 345, 542-546.
- [10] Xing, G.; Mathews, N.; Lim, S.; Yantara, N.; Liu, X.; Sabba, D.; Grätzel, M.; Mhaisalkar, S.;

- Sum, T. Low-temperature solution-processed wavelength-tunable perovskites for lasing [J]. *Nature Mater.* 2014, 13, 476-480.
- [11] Zhu, H.; Fu, Y.; Meng, F.; Wu, X.; Gong, Z.; Ding, Q.; Gustafsson, M.V.; Trinh, M.T.; Jin, S.; Zhu, X. Y. Lead halide perovskite nanowire lasers with low lasing thresholds and high quality factors [J]. *Nat. Mater.* 2015, 14, 636-642.
- [12] Dou, L.; Yang, Y. M.; You, J.; Hong, Z.; Chang, W.; Li, G.; Yang, Y.; Solution-processed hybrid perovskite photodetectors with high detectivity [J]. *Nat. Commun.* 2014, 5, 5404.
- [13] Wei, H.; Fang, Y.; Mulligan, P.; Chuirazzi, W.; Fang, H.; Wang, C.; Ecker, B. R.; Gao, Y.; Loi, M.A.; Cao, L.; Huang, J. Sensitive X-ray detectors made of methylammonium lead tribromide perovskite single crystals [J]. *Nat. Photon.* 2016, 10, 333–339.
- [14] Wei, H.; DeSantis, D.; Wei, W.; Deng, Y.; Guo, D.; Savenije, T. J.; Cao, L.; Huang, J. Dopant compensation in alloyed $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3-x\text{Cl}_x$ perovskite single crystals for gamma-ray spectroscopy [J]. *Nat. Mater.* 2017, 16, 826-833.
- [15] Protesescu, L.; Yakunin, S.; Bodnarchuk, M. I.; Krieg, F.; Caputo, R.; Hendon, C. H.; Yang, R. X.; Walsh, A. M.; Kovalenko, M. V. Nanocrystals of cesium lead halide perovskites (CsPbX_3 , X = Cl, Br, and I): novel optoelectronic materials showing bright emission with wide color gamut [J]. *Nano Lett.* 2015, 15, 3692- 3696.
- [16] Chen, B.; Li, T.; Dong, Q.; Mosconi, E.; Song, J.; Chen, Z.; Deng, Y.; Liu, Y.; Ducharme, S.; Gruverman, A.; Angelis, F. D.; Huang, J. Large electrostrictive response in lead halide perovskites [J]. *Nat. Mater.* 2018.
- [17] Zuo, C.; Bolink, H. J.; Han, H.; Huang, J.; Cahen, D.; Ding, L. Advances in perovskite solar cells. *Adv. Sci.* 2016, 3, 1500324.
- [18] Brivio, F.; Walker, A. B.; Walsh, A. Structural and electronic properties of hybrid perovskites for high-efficiency thin-film photovoltaics from first-principles [J]. *Appl. Mat.* 2013, 1, 042111-1-042111-5.
- [19] Yin, W.; Shi, T.; Yan, Y. Unique properties of halide perovskites as possible origins of the superior solar cell performance [J]. *Adv. Mater.* 2014, 26, 4653-4658.
- [20] Correa-Baena, J.; Abate, A.; Saliba, M.; Tress, W.; Jacobsson, T. J.; Grätzel, M.; Hagfeldt, A. The rapid evolution of highly efficient perovskite solar cells [J]. *Energy Environ. Sci.* 2017, 10, 710-727

- [21] Huang, J.; Shao, Y.; Dong, Q. Organometal trihalide perovskite single crystals: A next wave of materials for 25% efficiency photovoltaics and applications beyond? [J] *J. Phys. Chem. Lett.* 2015, 6, 3218-3227.
- [22] Heo, J. H.; Im, S. H.; Noh, J. H.; Mandal, T. N.; Lim, C.-S.; Chang, J. A.; Lee, Y. H.; Kim, H.-j.; Sarkar, A.; Nazeeruddin, M. K. Efficient inorganic-organic hybrid heterojunction solar cells containing perovskite compound and polymeric hole conductors [J]. *Nat. Photon.* 2013, 7, 486-489.
- [23] Shao, Y.; Xiao, Z.; Bi, C.; Yuan, Y.; Huang, J. Origin and elimination of photocurrent hysteresis by fullerene passivation in CH₃NH₃PbI₃ planar heterojunction solar cells [J]. *Nat. Commun.* 2014, 5, 5784.
- [24] Xiao, Z.; Bi, C.; Shao, Y.; Dong, Q.; Wang, Q.; Yuan, Y.; Wang, C.; Gao, Y.; Huang, J. Efficient, high yield perovskite photovoltaic devices grown by interdiffusion of solution-processed precursor stacking layers [J]. *Energy Environ. Sci.* 2014, 7, 2619-2623.
- [25] Bi, C.; Dong, Q.; Shao, Y.; Wang, Q.; Yuan, Y.; Xiao, Z.; Huang, J. Non-wetting surface-driven high-aspect-ratio crystalline grain growth for efficient hybrid perovskite solar cells [J]. *Nat. Commun.* 2015, 6, 7747.
- [26] Wehrenfennig, C.; Eperon, G. E.; Johnston, M. B.; Snaith, H. J.; Herz, L. M. High charge carrier mobilities and lifetimes in organolead trihalide perovskites [J]. *Adv. Mater.* 2014, 26, 1584-1589.
- [27] Im, J. H.; Jang, I. H.; Pellet, N.; Gratzel, M.; Park, N. G. Growth of CH₃NH₃PbI₃ cuboids with controlled size for high-efficiency perovskite solar cells [J]. *Nat. Nanotechnol.* 2014, 9, 927-932.
- [28] Deng, Y.; Peng, E.; Shao, Y.; Xiao, Z.; Dong, Q.; Huang, J. Scalable fabrication of efficient organolead trihalide perovskite solar cells with doctor-bladed active layers [J]. *Energy Environ. Sci.* 2015, 8, 1544-1550.
- [29] Shi, D.; Adinolfi, V.; Comin, R.; Yuan, M.; Alarousu, et al. Low trap-state density and long carrier diffusion in organolead trihalide perovskite single crystals [J]. *Science* 2015, 347, 519-522.
- [30] Dong, Q.; Fang, Y.; Shao, Y.; Mulligan, P.; Qiu, J.; Cao, L.; Huang, J. Electron-hole diffusion lengths > 175 μm in solution-grown CH₃NH₃PbI₃ single crystals [J]. *Science*

- 2015, 347, 967–970.
- [31] Nedelcu, G.; Protesescu, L.; Yakunin, S.; Bodnarchuk, M. I.; Grotevent, M. J.; Kovalenko, M. V. Fast anion-exchange in highly luminescent nanocrystals of cesium lead halide perovskites (CsPbX_3 , $X = \text{Cl, Br, I}$) [J]. *Nano Lett.* 2015, 15, 5635-5640.
- [32] Park, Y. S.; Guo, S.; Makarov, N. S.; Klimov, V. I. Room temperature single-photon emission from individual perovskite quantum dots [J]. *ACS Nano* 2015, 9, 10386-10393.
- [33] Zhang, F.; Zhong, H.; Chen, C.; Wu, X.; Hu, X.; Huang, H.; Han, J.; Zou, B.; Dong, Y. Brightly luminescent and color-tunable colloidal $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$ ($X = \text{Br, I, Cl}$) quantum dots: potential alternatives for display technology [J]. *ACS Nano* 2015, 9, 4533-4542.
- [34] Song, J.; Li, J.; Li, X.; Xu, L.; Dong, Y.; Zeng, H. Quantum dot light - emitting diodes based on inorganic perovskite cesium lead halides (CsPbX_3) [J]. *Adv. Mater.* 2015, 27, 7162-7167.
- [35] Wang, Y.; Li, X.; Song, J.; Xiao, L.; Zeng, H.; Sun, H. All - inorganic colloidal perovskite quantum dots: A new class of lasing materials with favorable characteristics [J]. *Adv. Mater.* 2015, 27, 7101-7108.
- [36] Wang, Y.; Li, X.; Zhao, X.; Xiao, L.; Zeng, H.; Sun, H. Nonlinear absorption and low-threshold multiphoton pumped stimulated emission from all-inorganic perovskite nanocrystals [J]. *Nano Lett.* 2016, 16, 448-453.
- [37] Niu, G.; Guo, X.; Wang, L. Review of recent progress in chemical stability of perovskite solar cells [J]. *J. Mater. Chem. A* 2015, 3, 8970–8980.
- [38] Serrano-Lujan, L.; Espinosa, N.; Larsen-Olsen, T. T.; Abad, J.; Urbina, A.; Krebs, F. C. Tin- and lead-based perovskite solar cells under scrutiny: An environmental perspective [J]. *Adv. Energy Mater.* 2015, 5, 1501119.
- [39] Weber D. $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$, a Pb(II)-system with cubic perovskite structure [J]. *Z. Naturforsch., B: Anorg. Chem., Org. Chem.* 1978, 33, 1443–1445.
- [40] Pisoni, A.; Jaćimović, J.; Barišić, O. S.; Spina, M.; Gaál, R.; Forró, L.; Horváth, E. Ultra-low thermal conductivity in organic-inorganic hybrid perovskite $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ [J]. *J. Phys. Chem. Lett.* 2014, 5, 2488–2492.
- [41] Dang, Y.; Liu, Y.; Sun, Y.; Yuan, D.; Liu, X.; Lu, W.; Liu, G.; Xia, H.; Tao, X. Bulk crystal growth of hybrid perovskite material $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ [J]. *CrystEngComm* 2015, 17, 665–670.

- [42] Saidaminov, M. I.; Abdelhady, A. L.; Murali, B.; Alarousu, E.; Burlakov, V. M.; Peng, W.; Dursun, I.; Wang, L.; He, Y.; Maculan, G.; Goriely, A.; Wu, T.; Mohammed, O. F.; Bakr, O. M. High-quality bulk hybrid perovskite single crystals within minutes by inverse temperature crystallization [J]. *Nat. Commun.* 2015, 6, 7586.
- [43] Liu, Y.; Yang, Z.; Cui, D.; Ren, X.; Sun, J.; Liu, X.; Zhang, J.; Wei, Q.; Fan, H.; Yu, F.; Zhang, X.; Zhao, C.; Liu, S. Two - inch - sized perovskite $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$ (X= Cl, Br, I) crystals: growth and characterization [J]. *Adv. Mater.* 2015, 27, 5176 -5183.
- [44] Dong, Q.; Song, J.; Fang, Y.; Shao, Y.; Ducharme, S.; Huang, J. Lateral-structure single-crystal hybrid perovskite solar cells via piezoelectric poling [J]. *Adv. Mater.* 2016, 28, 2816–2821.
- [45] Peng, W.; Wang, L.; Murali, B.; Ho, K.; Bera, A.; Cho, N.; Kang, C.; Burlakov, V. M.; Pan, J.; Sinatra, L.; Ma, C.; Xu, W.; Shi, D.; Alarousu, E.; Goriely, A.; He, J.; Mohammed, O. F.; Wu, T.; Bakr, O. M. Solution-grown monocrystalline hybrid perovskite films for hole-transporter-free solar cells [J]. *Adv. Mater.* 2016, 28, 3383–3390
- [46] Konstantatos, G.; Sargent, E.H.; Nanostructured materials for photon detection [J]. *Nat. Nanotechnol.* 2010, 5, 391-400.
- [47] Jansen-van Vuuren, R. D.; Armin, A.; Pandey, A. K.; Burn, P. L.; Meredith, P. Organic photodiodes: The future of full color detection and image sensing [J]. *Adv. Mater.* 2016, 28, 4766-4802.
- [48] Lian, Z.; Yan, Q.; Lv, Q.; Wang, Y.; Liu, L.; Zhang, L.; Pan, S.; Li, Q.; Wang, L. Sun, J. High-performance planar-type photodetector on (100) facet of MAPbI_3 single crystal [J]. *Sci. Rep.* 2015, 5, 16563
- [49] Liu, Y.; Sun, J.; Yang, Z.; Yang, D.; Ren, X.; Xu, H.; Yang, Z.; Liu, S (Frank). 20 - mm - Large single - crystalline formamidinium - perovskite wafer for mass production of integrated photodetectors [J]. *Adv. Optical Mater.* 2016, 4, 1829-1837.
- [50] Liu, Y.; Zhang, Y.; Yang, Z.; Yang, D.; Ren, X.; Pang, L.; Liu, S(Frank). Thinness - and shape - controlled growth for ultrathin single - crystalline perovskite wafers for mass production of superior photoelectronic devices [J]. *Adv. Mater.* 2016, 28, 9204-9209.
- [52] Liao, Q.; Hu, K.; Zhang, H.; Wang, X.; Yao, J.; Fu, H. Perovskite microdisk microlasers self - assembled from solution [J]. *Adv. Mater.* 2015, 27, 3405-3410.

- [53] Zhang, W.; Peng, L.; Liu, J.; Tang, A.; Hu, J. S.; Yao, J.; Zhao, Y. S. Controlling the cavity structures of two-photon-pumped perovskite microlasers [J]. *Adv. Mater.* 2016, 28, 4040-4046.
- [54] Li, J.; Xu, L.; Wang, T.; Song, J.; Chen, J.; Xue, J.; Dong, Y.; Cai, B.; Shan, Q.; Han, B.; Zeng, H. 50-fold EQE improvement up to 6.27% of solution-processed all-inorganic perovskite CsPbBr₃ QLEDs via surface ligand density control [J]. *Adv. Mater.* 2017, 29, 1603885.
- [55] Song, J.; Li, J.; Xu, L.; Li, J.; Zhang, F.; Han, B.; Shan, Q.; Zeng, H. Room-temperature triple-ligand surface engineering synergistically boosts ink stability, recombination dynamics, and charge injection toward EQE = 11.6% perovskite QLEDs [J]. *Adv. Mater.* 2018, 1800764.
- [56] Hao, F.; Stoumpos, C. C.; Cao, D. H.; Chang, R. P. H.; Kanatzidis, M. G. Lead-free solid-state organic-inorganic halide perovskite solar cells [J]. *Nat. Photon.* 2014, 8, 489-494.
- [57] Krishnamoorthy, T.; Ding, H.; Yan, C.; Leong, W. L.; Baikie, T.; Zhang, Z.; Sherburne, M.; Li, S.; Asta, M.; Mathews, N.; Mhaisalkar, S. G. Lead-free germanium iodide perovskite materials for photovoltaic applications [J]. *J. Mater. Chem. A* 2015, 3, 23829-23832.
- [58] Shi, Z.; Guo, J.; Chen, Y.; Li, Q.; Pan, Y.; Zhang, H.; Xia, Y.; Huang, W. Lead-free organic-inorganic hybrid perovskites for photovoltaic applications: recent advances and perspectives [J]. *Adv. Mater.* 2017, 29, 1605005.
- [59] Slavney, A. H.; Hu, T.; Lindenberg, A. M.; Karunadasa, H. I. A bismuth-halide double perovskite with long carrier recombination lifetime for photovoltaic applications [J]. *J. Am. Chem. Soc.* 2016, 138, 2138-2141.
- [60] McClure, E. T.; Ball, M. R.; Windl, W.; Woodward, P. M. Cs₂AgBiX₆ (X = Br, Cl): new visible light absorbing, lead-free halide perovskite semiconductors [J]. *Chem. Mater.* 2016, 28, 1348-1354.
- [61] Dang, Y.; Zhou, Y.; Liu, X.; Ju, D.; Xia, S.; Xia, H.; Tao, X. Formation of hybrid perovskite tin iodide single crystals by top-seeded solution growth [J]. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2016, 55, 3447-3450.
- [62] Jellicoe, T. C.; Richter, J. M.; Glass, H. F. J.; Tabachnyk, M.; Brady, R.; Dutton, S. E.; Rao,

- A.; Friend, R. H.; Credgington, D.; Greenham, N. C.; Böhm, M. L. Synthesis and optical properties of lead-free cesium tin halide perovskite nanocrystals [J]. *J. Am. Chem. Soc.* 2016, 138, 2941-2944.
- [63] Saidaminov, M. I.; Abdelhady, A. L.; Murali, B.; Alarousu, E.; Burlakov, V. M.; Peng, W.; Dursun, I.; Wang, L.; He, Y.; Maculan, G.; Goriely, A.; Wu, T.; Mohammed, O. F.; Bakr, O. M. High-quality bulk hybrid perovskite single crystals within minutes by inverse temperature crystallization [J]. *Nat. Commun.* 2015, 6, 7586.
- [64] Saidaminov, M. I.; Adinolfi, V.; Comin, R.; Abdelhady, A. L.; Peng, W.; Dursun, I.; Yuan, M.; Hoogland, S.; Sargent, E.H.; Bakr, O. M. Planar-integrated Single-crystalline Perovskite Photodetectors [J]. *Nat. Commun.* 2015, 6, 8724.
- [65] Yang, Y.; Yan, Y.; Yang, M.; Choi, S.; Zhu, K.; Luther, J. M.; Beard, M. C. Low surface recombination velocity in solution-grown $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ perovskite single crystal [J]. *Nat. Commun.* 2015, 6, 7961.
- [66] Chen, Y.; Yi, H. T.; Wu, X.; Haroldson, R.; Gartstein, Y. N.; Rodionov, Y. I.; Tikhonov, K. S.; Zakhidov, A.; Zhu, X. -Y.; Podzorov, V. Extended carrier lifetimes and diffusion in hybrid perovskites revealed by Hall effect and photoconductivity measurements [J]. *Nat. Commun.* 2016, 7, 12253.
- [67] Walters, G.; Sutherland, B. R.; Hoogland, S.; Shi, D.; Comin, R.; Sellan, D. P.; Bakr, O.M.; Sargent, E. H. Two-Photon Absorption in Organometallic Bromide Perovskites [J]. *ACS Nano.* 2015, 9, 9340-9346.
- [68] Guzelturk, B.; Kelestemur, Y.; Olutas, M.; Delikanli, S.; Demir, H. V. Amplified spontaneous emission and lasing in colloidal nanoplatelets [J]. *ACS Nano.* 2014, 8, 6599-6605.
- [69] Yamada, Y.; Yamada, T.; Phuong, L. Q.; Maruyama, N.; Nishimura, H.; Wakamiya, A.; Murata, Y.; Kanemitsu, Y. Dynamic optical properties of $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ single crystals as revealed by one-and two-photon excited photoluminescence measurements [J]. *J. Am. Chem. Soc.* 2015, 137, 10456-10459.
- [70] Yamada, Y.; Nakamura, T.; Endo, M.; Wakamiya, A.; Kanemitsu, Y. Photocarrier recombination dynamics in perovskite $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ for solar cell applications [J]. *J. Am. Chem. Soc.* 2014, 136, 11610-11613.

- [71] Manser, J. S.; Kamat P. V. Band filling with free charge carriers in organometal halide perovskites [J]. *Nat. Photon.* 2014, 8, 737-743.
- [72] Tian, W.; Zhao, C.; Leng, J.; Cui, R.; Jin, S. Visualizing carrier diffusion in individual single-crystal organolead halide perovskite nanowires and nanoplates [J]. *J. Am. Chem. Soc.* 2015, 137, 12458-12461.
- [73] Xiao, R.; Hou, Y.; Fu, Y.; Peng, X.; Wang, Q.; Gonzalez, E.; Jin, S.; Yu, D. Photocurrent mapping in single-crystal methylammonium lead iodide perovskite nanostructures [J]. *Nano Lett* 2016, 16, 7710-7717.
- [74] Vest, B.; Lucas, E.; Jaeck, J.; Haidar, R.; Rosencher, E. Silicon sub-bandgap photon linear detection in two-photon experiments: a photo-assisted shockley-read-hall mechanism [J]. *Appl. Phys. Lett.* 2013, 102, 031105.
- [75] Lin, Q.; Armin, A.; Burn, P. L.; Meredith, P. Near infrared photodetectors based on sub-gap absorption in organohalide perovskite single crystal [J]. *Laser Photon. Rev.* 2016, 10, 1047-1053.
- [76] Triplett, M.; Yang, Y.; Léonard, F.; Talin, A. A.; Islam, M. S.; Yu, D. Long minority carrier diffusion lengths in bridged silicon nanowires [J]. *Nano Lett* 2014, 15, 523-529.
- [77] Graham, R.; Yu, D. Scanning photocurrent microscopy in semiconductor nanostructures [J]. *Mode. Phys. Let. B* 2013, 27, 1330018.
- [78] Graham, R.; Miller, C.; Oh, E.; Yu, D. Electric field dependent photocurrent decay length in single lead sulfide nanowire field effect transistors [J]. *Nano Lett* 2010, 11, 717-722.
- [79] Lu, Q.; Shu, F.; Zou, C. Extremely local electric field enhancement and light confinement in dielectric waveguide [J]. *IEEE Photonic Tech L* 2014, 26, 1426-1429.
- [80] Quillettes, D. W.; Vorpahl, S. M.; Stranks, S. D.; Nagaoka, H.; Eperon, G. E.; Ziffer, M. E.; Snaith, H. J.; Ginger, D. S. Impact of microstructure on local carrier lifetime in perovskite solar cells [J]. *Science* 2015, 348, 683-686.
- [81] Karki, K. J.; Abdellah, M.; Zhang, W.; Pullerits, T. Different emissive states in the bulk and at the surface of methylammonium lead bromide perovskite revealed by two-photon micro-spectroscopy and lifetime measurements [J]. *APL Photonic* 1 2016, 1,046103.
- [82] Shi, Q.; Ghosh, S.; Sarkar, A. S.; Kumar, P.; Wang, Z.; Pal, S. K.; Pullerits, T.; Karki, K. J. Variation in the photocurrent response due to different emissive states in methylammonium

- lead bromide perovskites [J]. *J. Phys. Chem. C* 2018, 122, 3818-3823.
- [83] Dobrovolsky, A.; Merdasa, A.; Unger, E. L.; Yartsev, A.; Scheblykin, I. G. Defect-induced local variation of crystal phase transition temperature in metal-halide perovskites [J]. *Nat. Commun.* 2017, 8, 34.
- [84] Niu, G.; Guo, X.; Wang, L. Review of recent progress in chemical stability of perovskite solar cells [J]. *J. Mater. Chem. A* 2015, 3, 8970-8980.
- [85] Yang, J.; Siempelkamp, B. D.; Liu, D.; Kelly, T. L. Investigation of CH₃NH₃PbI₃ degradation rates and mechanisms in controlled humidity environments using in situ techniques [J]. *ACS Nano* 2015, 9, 1955-1963.
- [86] Sutton, R. J.; Eperon, G. E.; Miranda, L.; Parrott, E. S.; Kamino, B. A.; Patel, J. B.; Hörantner, M. T.; Johnston, M. B.; Haghighirad, A. A.; Moore, D. T.; Snaith, H. J. Bandgap-tunable cesium lead halide perovskites with high thermal stability for efficient solar cells [J]. *Adv. Energy. Mater.* 2016, 6, 1502458.
- [87] Wang, Y.; Li, X.; Song, J.; Xiao, L.; Zeng, H.; Sun, H. All-inorganic colloidal perovskite quantum dots: A new class of lasing materials with favorable characteristics [J]. *Adv. Mater.* 2015, 27, 7101-7108.
- [88] Chen, J.; Liu, D.; Al-Marri, M. J.; Nuutila, L.; Lehtivuori, H.; Zheng, K. Photo-stability of CsPbBr₃ perovskite quantum dots for optoelectronic application [J]. *Sci. China Mater.* 2016, 59, 719-727.
- [89] Ramasamy, P.; Lim, D. H.; Kim, B.; Lee, S.; Leeb, M.; Lee, J. All-inorganic cesium lead halide perovskite nanocrystals for photodetector [J]. *Chem. Commun.* 2016, 52, 2067-2070.
- [90] Zhou, L.; Yu, K.; Yang, F.; Zheng, J.; Zuo, Y.; Li, C.; Cheng, B.; Wang, Q. All-inorganic perovskite quantum dot/mesoporous TiO₂ composite-based photodetectors with enhanced performance [J]. *Dalton Trans.* 2016, 46, 1766-1769.
- [91] Dong, Y.; Gu, Y.; Zou, Y.; Song, J.; Xu, L.; Li, J.; Xue, J.; Li, X.; Zeng, H. Improving all - inorganic perovskite photodetectors by preferred orientation and plasmonic effect [J]. *Small* 2016, 12, 5622-5632.
- [92] Tang, X.; Zu, Z.; Shao, H.; Hu, W.; Zhou, M.; Deng, M.; Chen, W.; Zang, Z.; Zhu, T.; Xue, J. All-inorganic perovskite CsPb(Br/I)₃ nanorods for optoelectronic application [J]. *Nanoscale*, 2016, 8, 15158-15161.

- [93] Feng, J.; Yan, X.; Liu, Y.; Gao, H.; Wu, Y.; Su, B.; Jiang, L. Crystallographically aligned perovskite structures for high-performance polarization-sensitive photodetectors [J]. *Adv. Mater.* 2017, 29, 1605993
- [94] Song, J.; Xu, L.; Li, J.; Xue, J.; Dong, Y.; Li, X.; Zeng, H. Monolayer and few-layer all-inorganic perovskites as a new family of two-dimensional semiconductors for printable optoelectronic devices [J]. *Adv. Mater.* 2016, 28, 4861-4869.
- [95] Li, X.; Yu, D.; Cao, F.; Gu, Y.; Wei, Y.; Wu, Y.; Song, J.; Zeng, H. Healing all-inorganic perovskite films via recyclable dissolution–recrystallization for compact and smooth carrier channels of optoelectronic devices with high stability [J]. *Adv. Funct. Mater.* 2016, 26, 5903-5912.
- [96] Xue, J.; Gu, Y.; Shan, Q.; Zou, Y.; Song, J.; Xu, L.; Dong, Y.; Li, J.; Zeng, H. Constructing mie-scattering porous interface-fused perovskite films to synergistically boost light harvesting and carrier transport [J]. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2017, 56, 5232 -5236.
- [97] Kwak, D.; Lim, D.; Ra, H.; Ramasamy, P.; Lee, J. High performance hybrid graphene–CsPbBr₃-xI_x perovskite nanocrystal photodetector [J]. *RSC Adv.* 2016, 6, 65252-65256.
- [98] Lee, Y.; Kwon, J.; Hwang, E.; Ra, C.; Yoo, W.; Ahn, J. J.; Park, J. H.; Cho, J. H. High - performance perovskite–graphene hybrid photodetector [J]. *Adv. Mater.* 2015, 27, 41-46.
- [99] Wang, Y.; Guan, X.; Li, D.; Cheng, H.; Duan, X.; Lin, Z.; Duan, X. Chemical vapor deposition growth of single-crystalline cesium lead halide microplatelets and heterostructures for optoelectronic applications [J]. *Nano Res.* 2017, 10, 1223–1233
- [100] Tang, X.; Zu, Z.; Zang, Z.; Hu, Z.; Hu, W.; Yao, Z.; Chen, W.; Li, S.; Han, S.; Zhou, M. CsPbBr₃/Reduced Graphene Oxide nanocomposites and their enhanced photoelectric detection application [J]. *Sens Actuators B Chem* 2017, 245, 435-440.
- [101] Stoumpos, C. C.; Malliakas, C. D.; Peters, J. A.; Liu, Z.; Sebastian, M.; Im, J.; Chasapis, T. C.; Wibowo, A. C.; Chung, D. Y.; Freeman, A. J.; Wessels, B. W.; Kanatzidis, M. G. Crystal growth of the perovskite semiconductor CsPbBr₃: a new material for high-energy radiation detection [J]. *Cryst. Growth Des.* 2013, 13, 2722-2727.
- [102] Song, J.; Cui, Q.; Li, J.; Xu, J.; Wang, Y.; Xu, L.; Xue, J.; Dong, Y.; Tian, T.; Sun, H.; Zeng, H. Ultralarge all-inorganic perovskite bulk single crystal for high-performance visible-infrared dual-modal photodetectors [J]. *Adv. Optical Mater.* 2017, 1700157.

- [103] Rakita, Y.; Kedem, N.; Gupta, S.; Sadhanala, A.; Kalchenko, V.; Bohm, M. L.; Kulbak, M.; Friend, R. H.; Cahen, D.; Hodes, G. Low-temperature solution-grown CsPbBr₃ single crystals and their characterization [J]. *Cryst. Growth Des.* 2016, 16, 5717-5725.
- [104] Dirin, D. N.; Cherniukh, I.; Yakunin, S.; Shynkarenko, Y.; Kovalenko, M. V. Solution-grown CsPbBr₃ perovskite single crystals for photon detection [J]. *Chem. Mater.* 2016, 28, 8470-8474.
- [105] Saidaminov, M. I.; Haque, M. A.; Almutlaq, J.; Sarmah,.; Miao, S. X.; Begum, R.; Zhumekenov, A. A.; Dursun, I.; Cho, N.; Murali, B.; Mohammed, O. F.; Wu, T.; Bakr, O. M. Inorganic lead halide perovskite single crystals: phase-selective low-temperature growth, carrier transport properties, and self-powered photodetection [J]. *Adv. Optical. Mater.* 2017, 5, 1600704.
- [106] Cha, J.; Han, J. H.; Yin, W.; Park, C.; Park, Y.; Ahn, T. K.; Cho, J. H.; Jung, D. Y. Photoresponse of CsPbBr₃ and Cs₄PbBr₆ perovskite single crystals [J]. *J. Phys. Chem. Lett.* 2017, 8, 565–570.
- [107] Ding, J.; Du, S.; Zuo, Z.; Zhao, Y.; Cui, H.; Zhan, X. High detectivity and rapid response in perovskite CsPbBr₃ single-crystal photodetector [J]. *J. Phys. Chem. C* 2017, 121, 4917–4923.
- [108] Yamada, T.; Yamada, Y.; Nishimura, H.; Nakaike, Y.; Wakamiya, A.; Murata, Y.; Kanemitsu, Y. Fast free-carrier diffusion in CH₃NH₃PbBr₃ single crystals revealed by time-resolved one- and two-photon excitation photoluminescence spectroscopy [J]. *Adv. Electron. Mater.* 2016, 2, 1500290.
- [108] Cumpston, B. H.; Ananthavel, S. P.; Barlow, S.; Dyer, D. L.; Ehrlich, J. E.; Erskine, L. L.; Heikal, A. A.; Kuebler, S. M.; Lee, I.-Y. S.; McCord-Maughon, D.; Qin, J.; Röckel, H.; Rumi, M.; Wu, X.; Marder, S. R.; Perry, J. W. Two-photon polymerization initiators for three-dimensional optical data storage and microfabrication [J]. *Nature*, 1999, 398, 51-54.
- [109] Kawata, S.; Kawata, Y. Three-dimensional optical data storage using photochromic materials [J], *Chem. Rev.* 2000, 100, 1777.
- [110] Pan, W.; Wu, H.; Luo, J.; Deng, Z.; Ge, C.; Chen, C.; Jiang, X.; Yin, W.; Niu, G.; Zhu, L.; Yin, L.; Zhou, Y.; Xie, Q.; Ke, X.; Sui, M.; Tang, J. Cs₂AgBiBr₆ single-crystal X-ray detectors with a low detection limit [J]. *Nat. Photon.* 2017, 11, 726-732.

- [111] Luo, J.; Li, S.; Wu, H.; Zhou, Y.; Li, Y.; Liu, J.; Li, J.; Li, K.; Yi, F.; Niu, G.; Tang, J. Cs₂AgInCl₆ double perovskite single crystals: parity forbidden transitions and their application for sensitive and fast UV photodetectors [J]. *ACS Photon.* 2018, 5, 398-405.
- [112] Ji, C.; Wang, P.; Wu, Z.; Sun, Z.; Li, L.; Zhang, J.; Hu, W.; Hong, M.; Luo, J. Inch-size single crystal of a lead-free organic-inorganic hybrid perovskite for high-performance photodetector [J]. *Adv. Funct. Mater.* 2018, 1705467.
- [113] Beiley, Z. M.; McGehee, M. D. Modeling Low Cost Hybrid Tandem Photovoltaics with the Potential for Efficiencies Exceeding 20% [J]. *Energ. Environ. Sci.* 2012, 5, 9173-9179.
- [114] Zaleski, J.; Jakubas, R.; Sobczyk, L.; Mróz, J. Properties and structural phase transitions of (CH₃NH₃)₃Sb₂I₉ [J]. *Ferroelectrics* 1990, 103, 83-90.
- [115] Han, Q.; Bae, S.; Sun, P.; Hsieh, Y.; Yang, Y. (Michael); Rim, Y. S.; Zhao, H.; Chen, Q.; Shi, W.; Li, G.; Yang, Y. Single crystal formamidinium lead iodide (FAPbI₃): insight into the structural, optical, and electrical properties [J]. *Adv. Mater.* 2016, 28, 2253.
- [116] Adinolfi, V.; Ouellette, O.; Saidaminov, M. I.; Walters, G.; Abdelhady, A. L.; Bakr, O. M.; Sargent, E. H. Fast and sensitive solution-processed visible-blind perovskite UV photodetectors [J]. *Adv. Mater.* 2016, 28, 7264-7268.
- [117] Maculan, G.; Sheikh, A. D.; Abdelhady, A. L.; Saidaminov, M. I.; Haque, Md. A.; Murali, B.; Alarousu, E.; Mohammed, O. F.; Wu, T.; Bakr, O. M. CH₃NH₃PbCl₃ Single crystals: inverse temperature crystallization and visible-blind UV-photodetector [J]. *J. Phys. Chem. Lett.* 2015, 6, 3781-3786.
- [118] Saidaminov, M. I.; Haque, Md. A.; Savoie, M.; Abdelhady, A. L.; Cho, N.; Dursun, I.; Buttner, U.; Alarousu, E.; Wu, T.; Bakr, O. M. Perovskite photodetectors operating in both narrowband and broadband regimes [J]. *Adv. Mater.* 2016, 28, 8144-8149.
- [119] Leng, M.; Chen, Z.; Yang, Y.; Li, Z.; Zeng, K.; Li, K.; Niu, G.; He, Y.; Zhou, Q.; Tang, J. Lead-free, blue emitting bismuth halide perovskite quantum dots [J]. *Angew. Chem.* 2016, 55, 15012-15016.
- [120] Wang, A.; Yan, X.; Zhang, M.; Sun, S.; Yang, M.; Shen, W.; Pan, X.; Wang, P.; Deng, Z. Controlled synthesis of lead-free and stable perovskite derivative Cs₂SnI₆ nanocrystals via a facile hot-injection process [J]. *Chem. Mater.* 2016, 28, 8132-8140.
- [121] Zhang, Y.; Yin, J.; Parida, M. R.; Ahmed, G. H.; Pan, J.; Bakr, O. M.; Brédas, J.;

- Mohammed, O. F. Direct-indirect nature of the bandgap in lead-free perovskite nanocrystals [J]. *J. Phys. Chem. Lett.* 2017, 8, 3173-3177.
- [122] Zhang, J.; Yang, Y.; Deng, H.; Farooq, U.; Yang, X.; Khan, J.; Tang, J.; Song, H. High quantum yield blue emission from lead-free inorganic antimony halide perovskite colloidal quantum dots [J]. *ACS Nano* 2017, 11, 9294-9302.
- [123] Filip, M. R.; Hillman, S.; Haghighirad, A. A.; Snaith, H. J.; Giustino, F. Band gaps of the lead-free halide double perovskites Cs₂BiAgCl₆ and Cs₂BiAgBr₆ from theory and experiment [J]. *J. Phys. Chem. Lett.* 2016, 7, 2579–2585.
- [124] Volonakis, G.; Haghighirad, A. A.; Milot, R. L.; Sio, W. H.; Filip, M. R.; Wenger, B.; Johnston, M. B.; Herz, L. M.; Snaith, H. J.; Giustino, F. Cs₂InAgCl₆: A new lead-free halide double perovskite with direct band gap [J]. *J. Phys. Chem. Lett.* 2017, 8, 772–778.
- [125] Volonakis, G.; Filip, M. R.; Haghighirad, A. A.; Sakai, N.; Wenger, B.; Snaith, H. J.; Giustino, F. Lead-free halide double perovskites via heterovalent substitution of noble metals [J]. *J. Phys. Chem. Lett.* 2016, 7, 1254–1259.
- [126] Filip, M. R.; Liu, X.; Miglio, A.; Hautier, G.; Giustino, F. Phase diagrams and stability of lead-free halide double perovskites Cs₂BB'X₆: B = Sb and Bi, B' = Cu, Ag, and Au, and X = Cl, Br, and I [J]. *J. Phys. Chem. C* 2018, 122, 158–170.
- [127] Creutz, S. E.; Crites, E. N.; De Siena, M. C.; Gamelin, D. R. Colloidal nanocrystals of lead-free double-perovskite (elpasolite) semiconductors: synthesis and anion exchange to access new materials [J]. *Nano Lett.* 2018, 18, 1118-1123.
- [128] Zhou, L.; Xu, Y.; Chen, B.; Kuang, D.; Su, C. Synthesis and photocatalytic application of stable lead-free Cs₂AgBiBr₆ perovskite nanocrystals [J]. *Small*, 2018, 14, 1703762.
- [129] Bekenstein, Y.; Dahl, J. C.; Huang, J.; Osowiecki, W. T.; Swabeck, J. K.; Chan, E. M.; Yang, P.; Alivisatos, A. P. The making and breaking of lead-free double perovskite nanocrystals of cesium silver–bismuth halide compositions [J]. *Nano Lett.* 2018, 18, 3502–3508.
- [130] Locardi, F.; Cirignano, M.; Baranov, D.; Dang, Z.; Prato, M.; Drago, F.; Ferretti, M.; Pinchetti, V.; Fanciulli, M.; Brovelli, S.; De Trizio, L.; Manna, L. Colloidal synthesis of double Perovskite Cs₂AgInCl₆ and Mn-doped Cs₂AgInCl₆ nanocrystals [J]. *J. Am. Chem. Soc.* 2018, 140, 12989–12995.

- [131] Timmermans, C. W. M.; Cholakh, S. O.; Van der Woude, R. L.; Blasse, G. Some optical and electrical measurements on Cs₃Bi₂Br₉ single crystals [J]. *Phys. Status Solidi B* 1983, 115, 267-271.
- [132] Bass, K. K.; Estergreen, L.; Savory, C. N.; Buckeridge, J.; Scanlon, D. O.; Djurovich, P. I.; Bradforth, S. E.; Thompson, M. E. Vibronic structure in room temperature photoluminescence of the halide perovskite Cs₃Bi₂Br₉ [J]. *Inorg. Chem.* 2017, 56, 42-45.
- [133] Chen, J.; Židek, K.; Chábera, P.; Liu, D.; Cheng, P.; Nuuttila, L.; Al-Marri, M. J.; Lehtivuori, H.; Messing, M. E.; Han, K.; Zheng, K.; Pullerits, T. Size- and wavelength-dependent two-photon absorption cross-section of CsPbBr₃ perovskite quantum dots [J]. *J. Phys. Chem. Lett.* 2017, 8, 2316-2321.
- [134] Klimov, V. I. Spectral and dynamical properties of multiexcitons in semiconductor nanocrystals [J]. *Annu. Rev. Phys. Chem.* 2007, 58, 635-673.
- [135] Guo, Z.; Wan, Y.; Yang, M.; Snaider, J.; Zhu, K.; Huang, L. Long-range hot-carrier transport in hybrid perovskites visualized by ultrafast microscopy [J]. *Science*, 2017, 356, 59-62.
- [136] Makarov, N. S.; Guo, S.; Isaienko, O.; Liu, W.; Robel, I.; Klimov, V. I. Spectral and dynamical properties of single excitons, biexcitons, and trions in cesium-lead-halide perovskite quantum dots [J]. *Nano Lett.* 2016, 16, 2349-2362.
- [137] Chung, H.; Jung, S. I.; Kim, H. J.; Cha, W.; Sim, E.; Kim, D.; Koh, W.; Kim, J. Composition - dependent hot carrier relaxation dynamics in cesium lead halide (CsPbX₃, X=Br and I) perovskite nanocrystals [J]. *Angew. Chem.* 2017, 129, 4224-4228.
- [138] Yang, Y.; Ostrowski, D. P.; France, R. M.; Zhu, K.; Lagemaat, J.; Luther, J. M.; Beard, M. C. Observation of a hot-phonon bottleneck in lead-iodide perovskites [J]. *Nat. Photon.* 2016, 10, 53-59.
- [139] 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, 4758-4761.
- [140] Zheng, K.; Židek, K.; Abdellah, M.; Chen, J.; Chábera, P.; Zhang, W.; Al-Marri, M. J.; Pullerits, T. High excitation intensity opens a new trapping channel in organic-inorganic hybrid perovskite nanoparticles [J]. *ACS Energy Lett.* 2016, 1, 1154-1161.

- [141] Zheng, K.; Zhu, Q.; Abdellah, M.; Messing, M. E.; Zhang, W.; Generalov, A.; Niu, Y.; Ribaud, L.; Canton, S. E.; Pullerits, T. Exciton binding energy and the nature of emissive states in organometal halide perovskites [J]. *J. Phys. Chem. Lett.* 2015, 6, 2969-2975.
- [142] Du, K.; Meng, W.; Wang, X.; Yan, Y.; Mitzi, D. B. Bandgap engineering of lead - free double perovskite Cs₂AgBiBr₆ through trivalent metal alloying [J]. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2017, 56, 8158-8162.
- [143] Steele, J. A.; Pan, W.; Martin, C.; Keshavarz, M.; Debroye, E.; Yuan, H.; Banerjee, S.; Fron, E.; Jonckheere, D.; Kim, C. W.; Baekelant, W.; Niu, G.; Tang, J.; Vanacken, J.; Auweraer, M. V.; Hofkens, J.; Roeffaers, M. B. J. Photophysical pathways in highly sensitive Cs₂AgBiBr₆ double - perovskite single - crystal X - Ray detectors [J]. *Adv. Mater.* 2018, 1804450.
- [144] Dohner, E. R.; Hoke, E. T.; Karunadasa, H. I. Self-assembly of broadband white-light emitters [J]. *J. Am. Chem. Soc.* 2014, 136, 1718-1721.
- [145] Smith, M. D.; Karunadasa, H. I. White-light emission from layered halide perovskites [J]. *Acc. Chem. Res.* 2018, 51, 619-627.
- [146] Steele, J. A.; Puech, P.; Keshavarz, M.; Yang, R.; Banerjee, S.; Debroye, E.; Kim, C. W.; Yuan, H.; Heo, N. H.; Vanacken, J.; Walsh, A.; Hofkens, J.; Roeffaers, M. B. J. Giant electron-phonon coupling and deep conduction band resonance in metal halide double perovskite[J]. *ACS Nano* 2018.
- [147] Ghosh, S.; Shi, Q.; Pradhan, B.; Kumar, P.; Wang, Z.; Acharya, S.; Pal, S. K.; Pullerits, T.; Karki, K. J. Phonon coupling with excitons and free carriers in formamidinium lead bromide perovskite nanocrystals [J]. *J. Phys. Chem. Lett.* 2018, 9, 4245-4250.
- [148] Wright, A. D.; Verdi, C.; Milot, R. L.; Eperon, G. E.; PérezOsorio, M. A.; Snaith, H. J.; Giustino, F.; Johnston, M. B.; Herz, L. M. Electron-phonon coupling in hybrid lead halide perovskites [J]. *Nat. Commun.* 2016, 7, 11755.
- [149] Fu, J.; Xu, Q.; Han, G.; Wu, B.; Huan, C. H. A.; Leek, M. L.; Sum, T. C. Hot carrier cooling mechanisms in halide perovskites [J]. *Nat. Commun.* 2017, 8, 1300.
- [150] Li, M.; Bhaumik, S.; Goh, T. W.; Kumar, M. S.; Yantara, N.; Graetzel, M.; Mhaisalkar, S.; Mathews, N.; Sum, T. C. Slow cooling and highly efficient extraction of hot carriers in colloidal perovskite nanocrystals [J]. *Nat. Commun.* 2017, 8, 14350.
- [151] Price, M. B.; Butkus, J.; Jellicoe, T. C.; Sadhanala, A.; Briane, A.; Halpert, J. E.; Broch, K.;

- Hodgkiss, J. M.; Friend, R. H.; Deschler, F. Hot-carrier cooling and photoinduced refractive index changes in organic–inorganic lead halide perovskites [J]. *Nat. Commun.* 2015, 6, 8420.
- [152] Yang, J.; Wen, X.; Xia, H.; Sheng, R.; Ma, Q.; Kim, J.; Tapping, P.; Harada, T.; Kee, T. W.; Huang, F.; Cheng, Y.; Green, M.; Ho-Baillie, A.; Huang, S.; Shrestha, S.; Patterson, R.; Conibeer, G.; Acoustic-optical phonon up-conversion and hot-phonon bottleneck in lead-halide perovskites [J]. *Nat. Commun.* 2017, 8, 14120.
- [153] Hutter, E. M.; Gélvez-Rueda, M. C.; Osherov, A.; Bulović, V.; Grozema, F. C.; Stranks, S. D.; Savenije, T. J. Direct–indirect character of the bandgap in methylammonium lead iodide perovskite [J]. *Nat. Mater.* 2017, 16, 115-121.
- [154] Meng, W.; Wang, X.; Xiao, Z.; Wang, J.; Mitzi, D. B.; Yan, Y. Parity-forbidden transitions and their impact on the optical absorption properties of lead-free metal halide perovskites and double perovskites [J]. *J. Phys. Chem. Lett.* 2017, 8, 2999-3007.

致 谢

2014年本科毕业，我有幸获得了在中国科学院大连化学物理研究所直接攻读博士学位的机会。这几年的求学经历将成为我人生中最为宝贵的财富。转眼间，博士学习生活即将结束。在此，我衷心感谢给予我帮助的老师 and 同学，在你们的支持、鼓励和理解下，我才能顺利地完成博士学业。

首先感谢何国钟院士。何老师‘惟真惟实’的科学作风，勤俭质朴的生活态度，是我毕生学习的榜样。

衷心感谢韩克利研究员。本论文的研究工作是在韩老师悉心指导下完成的，凝聚了韩老师大量的心血和汗水。在学术上，韩老师治学严谨、学识渊博，营造了良好的学术氛围。在生活上，韩老师朴实无华、平易近人。我在此表达对韩老师诚挚的谢意。

非常感谢邓伟侨研究员，邓老师在实验设计及实验细节方面的指导使我受益匪浅。非常感谢羊送球师兄在超快光谱实验方面的帮助。感谢瑞典隆德大学的 Tõnu Pullerits 教授，给我提供两次去瑞典学习的机会。感谢陈俊生师兄在瑞典期间对我生活和科研上的帮助。感谢李雅娟师姐在样品合成及表征方面的帮助。感谢杨瑞霞师姐、姜磊、孙磊、刘学师兄、张玲、刘国富、熊健、杨丽还有邓老师组的其他老师和同学对我实验和计算的帮助。感谢徐大力老师、刘建勇、杨阳、周潘旺、谢鹏、张岩、罗建等师兄、丁俊霞、王艳秋、刘燕等师姐的帮助。感谢 1101 组所有的老师和同学的帮助。感谢博士同学毛鑫、程鹏飞、赵西、张瑞玲、李杨、洪峰、夏栩笙等的支持和帮助。感谢韩沛耿、赵文远、罗程、丛沐宇、姜高尚等师弟师妹的帮助。

深深地感谢我的父亲和家人，正是在你们的支持与鼓励下，我的学业才得以顺利完成。感谢你们的辛勤养育，你们永远是我前进的动力。

作者：杨斌

2019年6月

作者简历及攻读学位期间发表的学术论文与研究成果

作者简历:

2010年9月——2014年6月,在中国石油大学(华东)理学院获得学士学位。

2014年9月——2018年12月,在中国科学院大连化学物理研究所攻读博士学位。

获奖情况:

2018年,中国科学院院长特别奖;

2018年,渤海化工研究生奖学金一等奖;

2018年,国家奖学金;

2018年,卢嘉锡优秀研究生奖学金;

2017-2018学年,中国科学院大学三好学生标兵;

2017-2018学年,中国科学院大学三好学生;

2018年,大连化物所优秀研究生;

2018年,大连化物所优秀共产党员称号。

已发表(或正式接受)的学术论文:

1. **Bin Yang**, Feng Hong, Li Yang, Yuxuan Tang, Youbao Sang, Xusheng Xia, Jingwei Guo, Songqiu Yang, Weiqiao Deng and Keli Han*, Colloidal Synthesis and Charge-Carrier Dynamics of $\text{Cs}_2\text{AgSb}_{1-y}\text{Bi}_y\text{X}_6$ (X: Br, Cl; $0 \leq y \leq 1$) Double Perovskite Nanocrystals. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, <https://doi.org/10.1002/anie.201811610>.
2. **Bin Yang**, Xin Mao, Feng Hong, Weiwei Meng, Yuxuan Tang, Xusheng Xia, Songqiu Yang, Weiqiao Deng, Keli Han*, Lead-Free Direct Bandgap Double Perovskite Nanocrystals with Bright Dual-Color Emission. *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140*, 17001–17006.
3. **Bin Yang**, Junsheng Chen, Songqiu Yang, Feng Hong, Lei Sun, Peigeng Han, Tonu Pullerits, Weiqiao Deng, Keli Han*, Lead-Free Silver-Bismuth Halide Double Perovskite Nanocrystals. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *130*, 5457–5461.

4. **Bin Yang**, Junsheng Chen, Feng Hong, Xin Mao, Kaibo Zheng, Songqiu Yang, Yajuan Li, Tõnu Pullerits, Weiqiao Deng, Keli Han*, Lead-Free, Air-Stable All-Inorganic Cesium Bismuth Halide Perovskite Nanocrystals. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 12471-12475.
5. **Bin Yang**, Fengying Zhang, Junsheng Chen, Songqiu Yang, Xusheng Xia, Tõnu Pullerits, Weiqiao Deng, and Keli Han*, Ultrasensitive and Fast All-Inorganic Perovskite-Based Photodetector via Fast Carrier Diffusion. *Adv. Mater.* **2017**, *29*, 1703758.
6. **Bin Yang**, YaJuan Li, YuXuan Tang, Xin Mao, Cheng Luo, MeiShan Wang, WeiQiao Deng, KeLi Han*, Constructing Sensitive and Fast Lead-Free Single-Crystalline Perovskite Photodetectors. *J. Phys. Chem. Lett.* **2018**, *9*, 3087–3092.
7. **Bin Yang**[#], Junsheng Chen[#], Qi Shi, Zhengjun Wang, Marina Gerhard, Alexander Dobrovolsky, Ivan G. Scheblykin, Khadga Jung Karki*, Keli Han*, Tõnu Pullerits*, High Resolution Mapping of Two-Photon Excited Photocurrent in Perovskite Microplate Photodetector. *J. Phys. Chem. Lett.* **2018**, *9*, 5017–5022. ([#] Co-first)
8. **Bin Yang**, Xin Mao, Songqiu Yang, Yajuan Li, Yanqiu Wang, Meishan Wang, Weiqiao Deng, and Keli Han*, Low Threshold Two-Photon-Pumped Amplified Spontaneous Emission in CH₃NH₃PbBr₃ Microdisks. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2016**, *8*, 19587–19592.
9. Fengying Zhang, **Bin Yang**, Xin Mao, Ruixia Yang, Lei Jiang, Yajuan Li, Jian Xiong, Yang Yang, Rongxing He*, Weiqiao Deng*, and Keli Han*, Perovskite CH₃NH₃PbI_{3-x}Br_x Single Crystals with Charge-Carrier Lifetimes Exceeding 260 μ s. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2017**, *9*, 14827-14832.
10. Fengying Zhang, **Bin Yang**, Yajuan Li, Weiqiao Deng*, Rongxing He*, Extra long electron–hole diffusion lengths in CH₃NH₃PbI_{3-x}Cl_x perovskite single crystals, *J. Mater. Chem. C*, **2017**, *5*, 8431-8435.
11. Fengying Zhang, **Bin Yang**, Kaibo Zheng, Songqiu Yang, Yajuan Li, Weiqiao Deng*, Rongxing He*, Formamidinium Lead Bromide (FAPbBr₃) Perovskite

- Microcrystals for Sensitive and Fast Photodetectors *Nano-Micro Lett.* **2018**, *10*, 43.
12. Junsheng Chen, **Bin Yang**, Chuanshuai Li, Kaibo Zheng, Karel Žídek*, and Tõnu Pullerits*, Photostability of the Oleic Acid-Encapsulated Water-Soluble $\text{Cd}_x\text{Se}_y\text{Zn}_{1-x}\text{S}_{1-y}$ Gradient Core-Shell Quantum Dots, *ACS Omega* **2017**, *2*, 1922-1929.
 13. Xuejie Zhu, Dong Yang, Ruixia Yang, **Bin Yang**, Zhou Yang, Xiaodong Ren, Jian Zhang, Jinzhi Niu, Jiangshan Feng, Shengzhong (Frank) Liu, Superior stability for perovskite solar cells with 20% efficiency using vacuum co-evaporation, *Nanoscale*, **2017**, *9*, 12316-12323.