

高品质无铅钙钛矿纳米片的可控制备及发光特性研究

高雅, 纪玉龙, 李国辉*, 崔艳霞**

太原理工大学电子信息与光学工程学院, 山西 太原 030024

摘要 采用两步气相沉积方法制备高品质锡基卤化物钙钛矿纳米片。首先,在云母衬底上制备出尺寸可控的碘化亚锡(SnI_2)纳米片前驱体;然后,将这些纳米片转化为甲胺锡碘($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnI}_3$)。根据晶体成核生长理论,系统研究了沉积时间、 H_2 气体流量、转化时间、Ar气体流量等条件对纳米片尺寸及成分的影响规律,并实现了尺寸可控且表面颜色均匀的无铅钙钛矿纳米片制备,其中尺寸可控制在 $8\sim 41\ \mu\text{m}$ 。光致发光(PL)光谱测试结果证明所制备的 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnI}_3$ 纳米片具有良好的近红外(920 nm)发光特性。此外,经过聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)钝化的 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnI}_3$ 纳米片具有良好的稳定性,在 N_2 氛围中可维持48 h以上的稳定性。这种尺寸可控的无铅钙钛矿纳米材料可应用到近红外光电器件中。

关键词 光学器件; 锡基卤化物钙钛矿; 气相沉积; 晶体成核理论; 纳米片; 近红外特性

中图分类号 O436

文献标志码 A

DOI: 10.3788/AOS230915

1 引言

钙钛矿材料因具有高吸收系数、高载流子迁移率等优异的光电性能而受到研究人员的广泛关注。其中,铅基卤化物钙钛矿已在光电器件应用中得到快速发展:钙钛矿太阳能电池的光电转换效率在短短几年内从3.8%提高到26.0%^[1-4];钙钛矿型LED已显示出超过20%的高外部量子效率(EQE)^[5-8]。甲胺铅碘($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$)钙钛矿纳米片已实现从900(品质因子Q)提高到7800的高Q激光^[9-10],钙钛矿型微纳激光器的应用优势已逐渐显现,其中回音壁(WGM)激光器可以产生高Q和低阈值激光^[11]。虽然铅基钙钛矿已取得很大进展,但铅的毒性会引发环境污染问题。选择无铅或低毒性材料替代铅材料,可有效缓解铅毒性带来的环境问题。

具有与卤化铅钙钛矿相当的光物理特性的锡基卤化物钙钛矿成为一个有吸引力的选择。此外,锡基钙钛矿在电子迁移率和发光性能方面也表现出特殊优势,如甲胺锡碘($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnI}_3$)的电子迁移率约高达 $2320\ \text{cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$,而 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 的电子迁移率仅为 $66\ \text{cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$ ^[12]。 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 的发射波长为770 nm,这限制了该材料在近红外波段的应用^[13-14],而

$\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnI}_3$ 薄膜的光致发光(PL)光谱在924 nm处出现极大值^[15]。 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnI}_3$ 是直接带隙半导体,其带隙范围为1.2~1.4 eV,表明 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnI}_3$ 的吸收光谱可扩展到近红外区域,具有铅基钙钛矿无法实现的超窄带隙^[12, 16],为近红外光子器件应用奠定了基础。锡基钙钛矿材料已在许多光电器件中得到应用,其中对高性能微晶薄膜的研究最多^[17-19]。2016年,Xing等^[20]借助蝴蝶翼腔,发现铯锡卤化物钙钛矿 CsSnX_3 ($\text{X}=\text{Br}, \text{I}$)在宽达 $1\ \mu\text{m}$ 的光谱范围内具有优异的光学增益特性,添加20%(质量分数) SnF_2 的 CsSnI_3 样品显示出 $6\ \mu\text{J}/\text{cm}^2$ 的超低阈值, SnF_2 的加入有效地抑制了经溶液处理的锡基钙钛矿中的陷阱态。然而,溶液法不能合成高品质的锡基钙钛矿,这是因为 Sn^{2+} 易氧化,产生的高密度 Sn^{4+} 缺陷将导致材料出现p型退化掺杂^[21]。此外,由溶液法合成的锡基薄膜通常需要借助腔体来提高性能。2019年,Chen等^[21]在云母衬底上利用气相外延方法制备定向、尺寸可控的 CsSnX_3 ($\text{X}=\text{Br}, \text{I}$)钙钛矿纳米线和微米线,发现其缺陷态密度降低,且具有长达 $1\ \mu\text{m}$ 的少数载流子扩散长度。然而,由纳米线构成的法布里-珀罗谐振腔的发射总是通过模式限制来折中实现的,将其集成在平面片上极具挑战性^[9]。具有自然形成回音壁模式谐振腔的纳米片结构自带更大

收稿日期: 2023-05-04; 修回日期: 2023-05-20; 录用日期: 2023-05-31; 网络首发日期: 2023-07-12

基金项目: 国家自然科学基金(U21A20496, 61922060, 61775156, 61805172, 12104334, 62174117, 61905173)、山西省重点研发计划(202102150101007)、山西省自然科学基金(20210302123154, 20210302123169)、山西省学术委员会资助项目(2021-033)、吕梁市人才引进专项(Rc2020206, Rc2020207)、山西浙大先进材料与化工学院项目(2022SX-TD020)、山西浙大先进材料与化学工程研究院资助项目(2021SX-FR008)

通信作者: *liguohui@tyut.edu.cn; **yanxiacui@gmail.com

的有限宽度,可实现更大的接触面积,并在一定程度上补偿损失^[9]。气相沉积法已在制备高质量微纳结构铅基钙钛矿中脱颖而出,其能力已得到证明^[10,14],而钙钛矿又是极具吸引力的光电转换材料^[22],为光电子器件的基础研究提供了直接的平台,但目前还未实现高品质 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnI}_3$ 纳米片的气相外延生长。因此,探究无铅锡基纳米结构材料对近红外领域的光电应用具有重要的科学意义。

本文使用两步气相沉积方法在云母衬底上实现了具有高品质因子、尺寸可控的无铅 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnI}_3$ 钙钛矿纳米片的生长。首先,制备 SnI_2 纳米片作为模板,然后将其转化为 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnI}_3$ 纳米片。基于晶体成核生长理论系统研究了沉积时间、 H_2 气体流量、转化时间、Ar 气体流量等条件对纳米片尺寸及组成成分的影响。气体流量的变化会使管内气相分子的运动发生变化,而反应时间的变化影响衬底上的解吸速率,严格控制这两个变量将会生成尺寸可控的纳米片。利用气相沉积法制备得到的 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnI}_3$ 纳米片的 PL 发射波长可达到近红外区域的 920 nm。另外,经过聚甲基丙烯酸甲酯 (PMMA) 钝化处理后, $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnI}_3$ 纳米片表现出在 N_2 氛围下 48 h 以上的良好稳定性,保证了后续发光性能测试研究的稳定性,将促进近红外光子器件的研究和应用探索。

2 实验

2.1 样品制备

1) 钙钛矿纳米片的合成

将 SnI_2 (99.99%, Alfa) 作为单一源,并在 18°C 的室温下放入安装在单区管式炉 (成越科学仪器, CY-O1200-1L) 上的石英管中。利用无水乙醇溶液预清洗新鲜切割的云母基底,并将其置于石英管内的下游区域。首先,将石英管抽真空至 -0.09 MPa ,分别通入一定量的高纯度氢气 (H_2) 制备前驱体。将石英管内的温度和压力设定并稳定在 395°C 、 0 MPa ,沉积一定时间后生成 SnI_2 纳米片,并使管式炉自然冷却至室温。然后,将 SnI_2 前驱体与甲基碘化铵 ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$) 放入干净石英管。位于云母片上的 SnI_2 纳米片被放置在下游区域,而 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ 被放置在石英管的中心。在 125°C 、 0.0026 MPa 以及高纯度氩 (Ar) 气氛下,经过一定时间的反应后, SnI_2 成功转化为 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnI}_3$ 钙钛矿。

2) PMMA 薄膜的制备

将 PMMA 固体溶于无水氯苯中,配置成 5 mg/mL 的 PMMA 溶液。进行钝化处理时,先用针管吸取 $20\text{ }\mu\text{L}$ 溶液,后以 4500 r/min 的转速将吸取的溶液旋涂于样品顶部,旋涂时间为 30 s 。

2.2 测试与表征

1) 图像和相位表征

利用尼康 LV-150 光学显微镜获得 SnI_2 纳米结构的显微图像,采用 DX-2700 衍射仪 (浩源仪器) 获

得 XRD 数据。

2) 光谱表征

使用 UV-Vis (岛津 UV-2600) 光谱仪在室温下获得钙钛矿纳米片的吸收光谱。采用出射光波长为 325 nm 的 He-Cd 连续波激光器 (Kimmon, IK3301R-G) 在自制的显微 PL 测试系统^[23] 上进行 PL 光谱测量。其中,泵浦光束通过凸透镜 (焦距为 20 cm , 透射率为 93.4%) 聚焦到样品上。为了确保能量均匀注入,将激光光斑直径聚焦到约 $120\text{ }\mu\text{m}$ 。通过 $10\times$ 物镜 (奥林巴斯, 数值孔径为 0.4) 收集发射光子并将一半信号透射到相机 (滨松, C11440-36U) 上成像,同时将另一半信号反射到光纤中,使用波长分辨率 (FWHM) 为 0.3 nm 的 PG2000 Pro (复享光学) 光谱仪进行分析。

3 分析与讨论

3.1 反应条件对 SnI_2 纳米片尺寸的影响

使用两步气相沉积法制备 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnI}_3$ 钙钛矿纳米片。首先,在普通云母衬底上制备 SnI_2 纳米片前体,将前体转化为 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnI}_3$ 钙钛矿纳米片;然后,将 SnI_2 药品粉末放置在加热区中间,将 SnI_2 蒸气通过 H_2 气体带动到下游位置,在下游位置放置一块新鲜剥离的云母片作为沉积衬底。气相沉积装置示意图见图 1。根据气相沉积法的晶体生长理论,源反应过程为:加热使石英管中心的药物蒸发成气相分子;气相分子通过气体传输被带到基底表面;气相分子沉积在基底表面进行物理吸附,经过成核和外延生长反应^[23] (云母与卤化物钙钛矿之间存在范德瓦耳斯力,云母剥离后,表面出现空位,通过气相分子与生长层之间的静电吸引,在与衬底不对称的晶格失配的引导下完成反应) 形成晶体。在实验中,通过调控 H_2 气体流量、沉积时间和沉积温度等条件,可以很好地控制纳米片的尺寸。

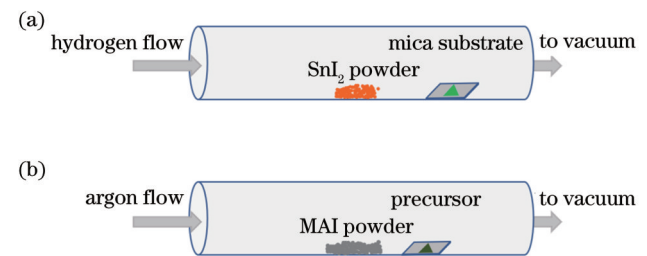


图 1 两步气相沉积法的实验装置示意图。(a) SnI_2 纳米片的合成装置示意图;(b) $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnI}_3$ 纳米片合成的装置示意图

Fig. 1 Schematic of experimental device for two-step vapor deposition method. (a) Schematic of the device for synthesis of SnI_2 nanoplatelets. (b) schematic of the device for synthesis of $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnI}_3$ nanoplatelets

首先,制备出具有规则多边形形状纳米结构的 SnI_2 纳米片。将云母衬底放置在距加热区中心 12.5 cm 的下游处沉积 35 min ,发现在云母衬底表面沉

积的晶体呈现正三角形、六边形和其他多边形结构,且晶体表面颜色均匀(图 2)。然而,在 SnI_2 纳米片的制备过程中,发现引入高纯度 H_2 作为反应气体会促进形状规则、表面均匀的彩色纳米片生成。为了研究 H_2 流量对 SnI_2 的影响规律,选择 14、16、18 mL/min 三种 H_2 流量分别制备 SnI_2 纳米片,生成的 SnI_2 单晶的光学显微图像如图 2(a)~(c)所示。研究发现,当 H_2 流量为 16 mL/min 时,云母衬底上生成边长约为 24 μm 的 SnI_2 纳米片。根据晶体生长理论^[24],气体流量的增加会加速管内气体分子的运动,但若流量过高,气体的流动状态将破坏化学气相沉积过程中气流的稳定性,影响沉积的均匀性,并造成沉积缺陷,不适用于高品质纳米片的生成。因此,选择合适的气体流量来调控纳米片的生长,可得到表面颜色均匀的高品质纳米片。纳米片颜色的不同主要是由纳米片的厚度不同,晶体顶部和底部反射光的干涉造成的。选取典型的黄色纳米片进行测试,得到的 SnI_2 纳米片的厚度约为 90.86 nm, $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnI}_3$ 纳米片的厚度约为 143.06 nm。

晶体的成核尺寸还受沉积时间的影响。沉积时间是气相分子作用在衬底上的时间,故沉积时间也会影响晶体的最终尺寸。分别选取 20、30、35 min 的沉积时间进行研究,并在光学显微镜下得到所生成 SnI_2 单晶的表面形貌,如图 2(d)~(f)所示。可以看到,随着沉积时间的增加,衬底上的解吸速率增加,导致彩色纳米片尺寸增大,但同时也会使纳米片更加致密,其中 35 min 的沉积时间可制备出尺寸可控且密度偏小的纳米片,将其用于后续发光特性研究。当确定 H_2 流量及沉积时间对纳米片尺寸的影响之后,调控沉积过程中管式炉的反应温度。在较高的反应温度下,纳米片尺寸变化主要受晶体成核速率^[25]的影响。首先,管式炉中反应温度的升高会降低气体分子对衬底的吸附速率,从而降低晶体的成核速率;其次,炉内温度的升高将促进炉内气体分子的运动并增大其浓度。二者的共同作用将提高晶体的成核速率。因此,当云母衬底置于距药品粉末中心 12.5 cm 处的管壁上, H_2 气体流量为 16 mL/min,反应温度为 395 $^\circ\text{C}$,反应时间为 35 min 时,可生长出表面光滑、尺寸可控的 SnI_2 纳米片。

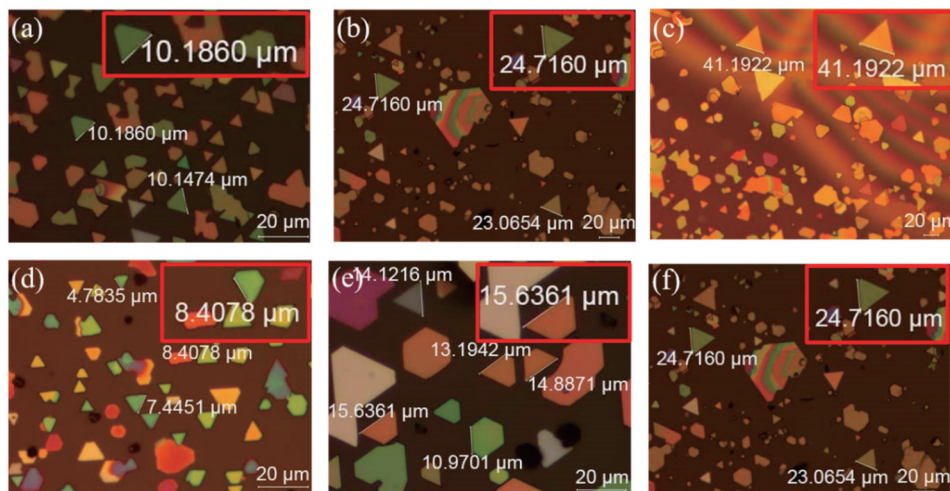


图 2 在不同实验条件下云母基底上生长的 SnI_2 前体的光学显微图片。 H_2 气体流量分别为(a) 14 mL/min、(b) 16 mL/min、(c) 18 mL/min 时生长的 SnI_2 前体的光学显微图片;沉积时间分别为(d) 20 min、(e) 30 min、(f) 35 min 时生长的 SnI_2 前体的光学显微图片

Fig. 2 Optical microscopy images of SnI_2 precursors grown on mica substrates under different experimental conditions. Optical micrographs of SnI_2 precursors grown at H_2 gas flow rates of (a) 14 mL/min, (b) 16 mL/min, and (c) 18 mL/min; optical micrographs of SnI_2 precursors grown at deposition time of (d) 20 min, (e) 30 min, and (f) 35 min

3.2 反应条件对 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnI}_3$ 纳米片成分的影响

纳米片结构可形成回音壁模式腔,样品的光学特性将通过其自身的光反馈效应得到改善。制备好前驱体后,通过还原气体的推动,将高温下的气相分子通过载气过程与前驱体反应,形成最终的单晶。将 SnI_2 前驱体置于 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ 药品下游 10 cm 处的管壁上, $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ 粉末被加热蒸发,通过 Ar 气流的驱动将气体分子输送到衬底表面;气体分子被物理吸附、成核和外延生长,与 SnI_2 纳米片前体反应生成 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnI}_3$ 钙钛矿纳米片。将带有 SnI_2 模板的衬底附着在 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ 粉

末下游 10 cm 的管壁上,管温为 125 $^\circ\text{C}$,反应时间为 160 min,Ar 气体流量为 40 mL/min,成功生长出尺寸可控的 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnI}_3$ 纳米片,其尺寸控制在 20~40 μm 。通过 X 射线衍射(XRD)图像及吸收光谱测试来确认 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnI}_3$ 纳米片的结晶相及光学性能。由于 Sn^{2+} 很容易被 O_2 氧化,因此在制备好的 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnI}_3$ 纳米片上旋涂 PMMA 薄膜进行钝化处理,因为 PMMA 薄膜所提供的优异钝化性能与 PMMA 羰基($\text{C}=\text{O}$)中氧原子的路易斯碱性性质有关,可改善钙钛矿的稳定性^[26],其细节将在稍后讨论。

SnI_2 纳米片转化为 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnI}_3$ 纳米片的过程受到 Ar 气体流量和反应时间的影响。因此,在对化学气相沉积方法第二步转化条件的研究中主要涉及 Ar 气体流量及反应时间,确保 SnI_2 纳米片转化为表面平滑的 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnI}_3$ 纳米片,且所含 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnI}_3$ 的成分更多。在不同的 Ar 气体流量的带动下,气相分子在石英管中的运动将有所变化,提高气体流量,将会降低气体的黏滞系数,气体流动状态维持在层流状态,可维持较好的沉积均匀性^[24],之后系统研究 38、40、42 mL/min Ar 流量的影响。为了更好地理解转化过程,对生成的 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnI}_3$ 纳米片进行 XRD 图像、吸收光谱测试比较,确定 40 mL/min 的 Ar 流量下 SnI_2 纳米片可转化为 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnI}_3$ 含量更多的纳米片,如

图 3(a) 所示。通过晶相分析发现,在 38 mL/min 和 42 mL/min 的制备条件下,纳米片中 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnI}_3$ 的含量均较少,可以通过 (200)、(320) 衍射峰明显地观察到,这可能是由于气体流量破坏了沉积的均匀性。不同 Ar 流量下沉积的 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnI}_3$ 纳米片的吸收光谱如图 3(b) 所示,观察到在近红外区域,40 mL/min Ar 气体流量下生成的单晶纳米片的吸收峰更强。基于 Tauc 法来估计带隙值,即 $\alpha h\nu^{1/m}$ 与光子能量 $h\nu$ 曲线的截距值^[27],其中 α 表示吸收系数, $h\nu$ 表示光子能量。从图 3(b) 插图所示的 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnI}_3$ 纳米片的带隙可以看到,在 40 mL/min 条件下制备的 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnI}_3$ 纳米片有着更窄的带隙,约为 1.55 eV,该值是通过将 Tauc 图的线性区域延伸到 x 轴获得的。

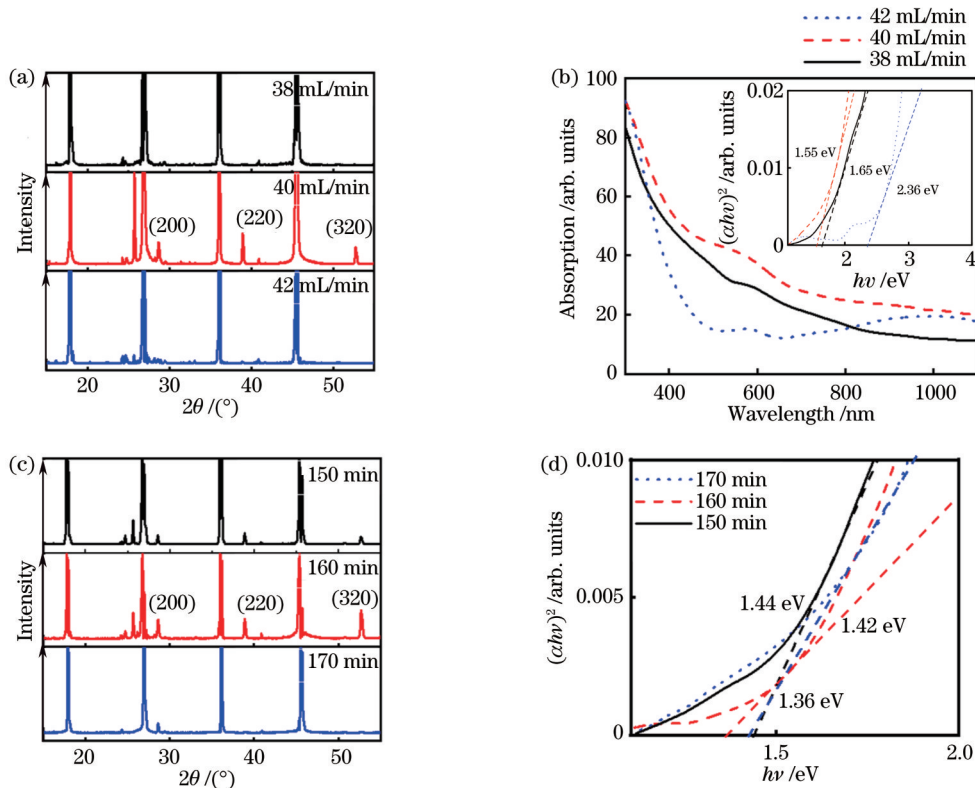


图 3 含量可控的纳米片的光学性质。在不同的 Ar 流量下生长的 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnI}_3$ 纳米片的 (a) XRD 图和 (b) 吸收光谱; 反应时间为 150、160、170 min 的 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnI}_3$ 纳米片的 (c) XRD 图和 (d) 吸收光谱

Fig. 3 Optical properties of controllable content nanoplatelets. (a) XRD diagrams and (b) absorption spectra of $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnI}_3$ nanoplatelet grown under different Ar flow rates; (c) XRD diagrams and (d) absorption spectra of $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnI}_3$ nanoplatelet with reaction time of 150, 160, and 170 min

反应时间对 SnI_2 纳米片转化 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnI}_3$ 纳米片的影响很大,分别采用 150、160、170 min 反应时间进行研究。结合 XRD 图及吸收光谱发现,Ar 气体流动将 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ 的气相分子带至云母基底上方。若反应时间过短,则反应不完全,生成更多的氧化物(如 SnI_4);若反应时间过长,气体沉积滞留时间过长,将会导致 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnI}_3$ 含量减少,可以通过 (320) 对应的衍射峰明显观察到。图 3(c) 为不同反应时间下沉积的 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnI}_3$ 纳米片的 XRD 图,通过对比分析,发现在

160 min 反应时间下, $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ 与 SnI_2 前体的反应较完全,所生成的 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnI}_3$ 较多。图 3(d) 所示的吸收光谱也表明该条件下的 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnI}_3$ 纳米片的带隙更窄 (1.36 eV),有着更强的近红外吸收,而更大的带隙表明产生了高密度的 SnI_2 空位^[28],Sn 空位诱导的陷阱可能导致 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnI}_3$ 含量减少。结果发现,40 mL/min、160 min 条件下生成的 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnI}_3$ 纳米片有着更高强度的 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnI}_3$ 衍射峰。进一步对该条件下生成的 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnI}_3$ 纳米片进行吸收光谱测试,发现其有着较

宽的吸收带,可覆盖紫外-可见-近红外波段,主要是因为该吸收光谱经历了价带到导带的变化,且近红外波

段的吸收较强。图 4(a)显示出纳米片具有更窄的带隙,更有利于无铅钙钛矿在近红外波段的应用。

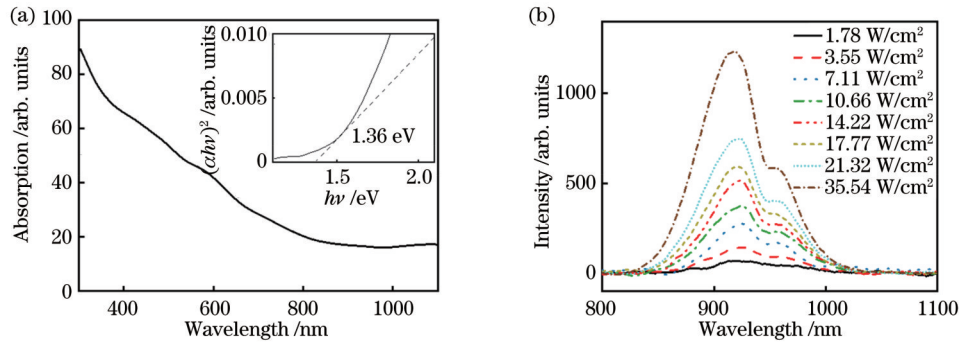


图 4 40 mL/min、160 min 条件下的 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnI}_3$ 纳米片的相关表征。(a) 吸收光谱, 插图显示吸收光谱对应的带隙图; (b) 在不同泵浦功率下的 PL 光谱

Fig. 4 Relevant characterization of $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnI}_3$ nanoplatelet under 40 mL/min and 160 min conditions. (a) Absorption spectrum, the illustration shows the band gap corresponding to the absorption spectrum; (b) PL spectra at different pump powers

在制备好尺寸为 8~41 μm 、表面颜色均匀的 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnI}_3$ 纳米片后,进一步研究该单晶纳米片在环境温度下的光学性质。图 4(b)显示了室温下由连续泵浦光(325 nm)激发的 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnI}_3$ 纳米片在不同泵浦功率下的 PL 光谱。采用自建的透射系统^[25]研究纳米片的 PL 光谱,并进行泵浦功率密度的稳态 PL 测试。 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnI}_3$ 纳米片的 PL 光谱在 920 nm 处呈现高斯形状的峰,这也与吸收光谱的测试结果一致。这个结果与文献[15]报道的溶液法制备的 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnI}_3$ 峰位相似。PL 峰强度会随泵浦光强度的增加而增大,直接的带边复合导致室温下的强 PL 发射^[29]。更高的 PL 强度表明纳米片的载流子浓度低,非辐射复合受到抑制^[30]。稳态 PL 研究表明 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnI}_3$ 纳米片具有良好的光物理性质,猜想观察到的双峰行为是纳米片中可能存在双激子行为,由单个激子的短寿命^[31]和弱激子-声子相互作用^[32]引出的类似机制。 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnI}_3$ 有着较短的激子寿命^[28],因此由纳米片构成的纳米结构对激子能量和横向扩展有主要影响。另外,对比在低激发光强 ($\text{mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ 量级)下工作的 LED^[33], $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnI}_3$ 纳米片所采用的激发强度可以达到 $\text{W}\cdot\text{cm}^{-2}$ 量级,这是目前采用氙灯光源 PLQY 测试设备难以达到的激发强度。

因 Sn^{2+} 具有易氧化性质,提高锡基钙钛矿在室温下的稳定性也是必不可少的。PMMA 薄膜所提供的优异钝化性能与 PMMA 羰基($\text{C}=\text{O}$)中氧原子的路易斯碱性性质有关,可改善钙钛矿的稳定性^[26]。因此,选用 PMMA 溶剂作为锡基钙钛矿纳米片的钝化材料,制备好 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnI}_3$ 纳米片后,以 4500 r/min 的速度将 20 μL 配备好的 PMMA 溶液均匀地旋涂在样品上,旋涂时间为 30 s,退火 5 min 后得到 PMMA 薄膜。为了进一步确定 PMMA 薄膜对 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnI}_3$ 纳米片的钝化作用,分别对旋涂 PMMA 薄膜前后的纳米片进行分

析,发现旋涂 PMMA 薄膜对云母片表面形貌没有影响,结合 XRD 数据对保存在 N_2 氛围下的由 PMMA 薄膜钝化的纳米片进行晶相分析,发现在 N_2 氛围中,纳米片可维持 48 h 以上的稳定性,(220)、(320)的 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnI}_3$ 衍射峰并没有明显变化(图 5)。该稳定性相较于将一定量的 SnF_2 掺杂于钙钛矿溶液中的稳定性有所提升,含 20% SnF_2 的钙钛矿溶液可在 Ar 气体氛围中维持 22 h 的 $\text{B}-\gamma\text{-CsSnI}_3$ 相^[34]。因此,对制备好的 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnI}_3$ 纳米片进行 PMMA 钝化可提升其室温稳定性。

4 结 论

利用两步气相沉积法成功制备出尺寸可控的高品质单晶 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnI}_3$ 纳米片,并系统研究了气体流量、反应时间等对 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnI}_3$ 纳米片尺寸及形貌的影响。研究发现,当 H_2 气体流速在 14~18 mL/min、反应时间为 35 min 时,所制备的 SnI_2 纳米片形状规则且表面光滑。随着气体流量的增加, SnI_2 纳米片的平均边长由 8 μm 增加到 41 μm ,同时纳米片密度也有所增大。在第二步转化中,Ar 气体流量为 38~42 mL/min,所制备的 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnI}_3$ 纳米片的 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnI}_3$ 含量先增后降。此外,随着反应时间的增加, $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnI}_3$ 含量也呈现相似的变化规律。当 Ar 气体流量为 40 mL/min 以及反应时间为 160 min 时,转化最完全。对吸收光谱及稳态 PL 光谱的研究表明, $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnI}_3$ 纳米片具有良好的近红外(920 nm)发光特性。另外,在纳米片表面旋涂 PMMA 薄膜,可有效避免 Sn^{2+} 的水氧问题,并在 N_2 氛围中具有 48 h 以上的良好稳定性。随着锡基稳定性的进一步提高,锡基钙钛矿纳米片的发光特性将得到改善。该工作为无铅钙钛矿纳米片的研究提供了参考,有望提升光电器件的性能。

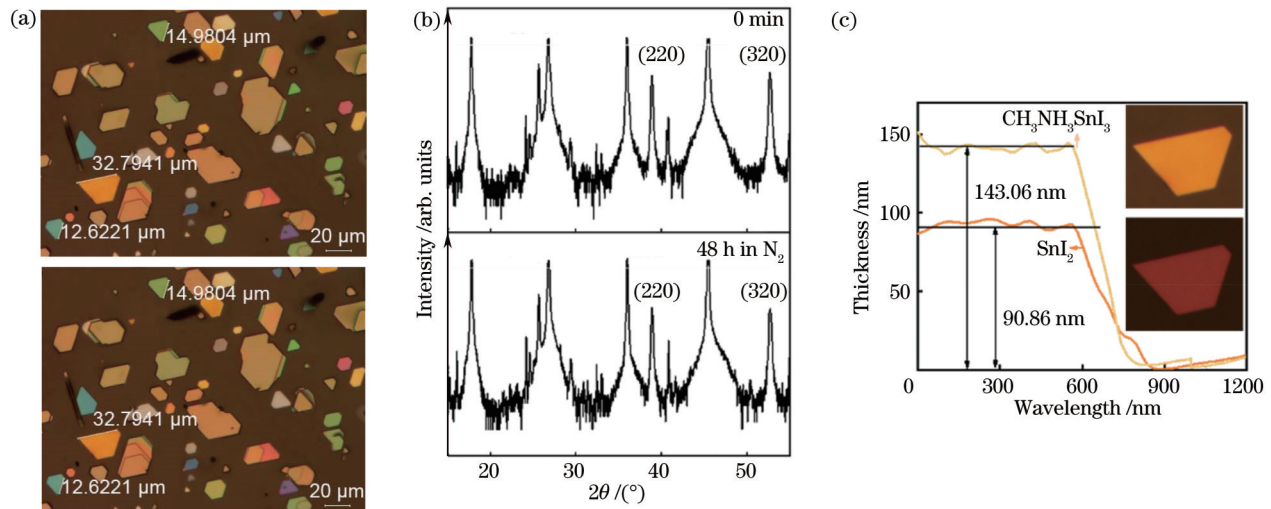


图 5 纳米片旋涂 PMMA 薄膜前后的光学显微图、XRD 图及横截面图。(a) 未旋涂 PMMA (上图) 及经 PMMA 薄膜钝化(下图)的纳米片显微图;(b) 刚转化完的 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnI}_3$ 纳米片及旋涂 PMMA 薄膜后的 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnI}_3$ 纳米片放置在 N_2 氛围中 48 h 后的 XRD 图;(c) 旋涂 PMMA 薄膜后的 SnI_2 和 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnI}_3$ 纳米片边缘的横截面图,插图分别为 SnI_2 纳米片和 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnI}_3$ 纳米片的光学显微图

Fig. 5 Optical microscopy, XRD, and cross-sectional images of nanoplaclet before and after spin coating of PMMA thin film. (a) Optical microscopy of uncoated PMMA film (above image) and microscopy of the nanoplaclet passivated by PMMA film (below image); (b) XRD images of newly converted $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnI}_3$ nanoplaclet and spin coated PMMA thin films at N_2 atmosphere for 48 h; (c) cross-section of the edges of SnI_2 and $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnI}_3$ nanoplaclets after spin coating PMMA film (illustrations are optical micrographs of SnI_2 and $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnI}_3$ nanoplaclets respectively)

参 考 文 献

- [1] NREL. Best research-cell efficiency chart[EB/OL]. (2023-05-26) [2023-06-13]. <https://www.nrel.gov/pv/cell-efficiency.html>.
- [2] Jung E H, Jeon N J, Park E Y, et al. Efficient, stable and scalable perovskite solar cells using poly(3-hexylthiophene)[J]. *Nature*, 2019, 567(7749): 511-515.
- [3] 陈舒涵, 刘晓春, 王丽娜, 等. 钙钛矿材料在热载流子太阳能电池中的研究进展[J]. *激光与光电子学进展*, 2023, 60(13): 1316006.
Chen S H, Liu X C, Wang L N, et al. Research progress of perovskite materials in hot carrier solar cells[J]. *Laser & Optoelectronics Progress*, 2023, 60(13): 1316006.
- [4] 邹文珍, 张楚, 蒋洪敏, 等. 过渡金属掺杂在钙钛矿光伏器件中的应用[J]. *激光与光电子学进展*, 2023, 60(9): 0900002.
Zou W Z, Zhang C, Jiang H M, et al. Application of transition metal doping in perovskite photovoltaic devices[J]. *Laser & Optoelectronics Progress*, 2023, 60(9): 0900002.
- [5] Sun Y Q, Ge L S, Dai L J, et al. Bright and stable perovskite light-emitting diodes in the near-infrared range[J]. *Nature*, 2023, 615(7954): 830-835.
- [6] 曹雨, 王娜娜, 伊昌, 等. 钙钛矿发光二极管: 下一代发光与显示技术[J]. *光学学报*, 2022, 42(17): 1733001.
Cao Y, Wang N N, Yi C, et al. Perovskite light-emitting diodes: next-generation lighting and display technology[J]. *Acta Optica Sinica*, 2022, 42(17): 1733001.
- [7] 叶志镇, 王凤志, 陈芳, 等. 宽禁带半导体光电材料及其应用研究[J]. *光学学报*, 2022, 42(17): 1716001.
Ye Z Z, Wang F Z, Chen F, et al. Research on wide band gap semiconductor photoelectric materials and their applications[J]. *Acta Optica Sinica*, 2022, 42(17): 1716001.
- [8] 陈长锋, 郑懿, 方朝龙. 微透镜阵列结构膜提高 CsPbBr_3 量子点薄膜发光效率及其稳定性[J]. *中国激光*, 2021, 48(13): 1313001.
Chen C F, Zheng Y, Fang C L. Improvement of luminescence efficiency and stability of CsPbBr_3 quantum dot films with microlens array structure[J]. *Chinese Journal of Lasers*, 2021, 48(13): 1313001.
- [9] Zhang Q, Ha S T, Liu X F, et al. Room-temperature near-infrared high-Q perovskite whispering-gallery planar nanolasers[J]. *Nano Letters*, 2014, 14(10): 5995-6001.
- [10] Li G H, Pi H H, Wei Y F, et al. Passivation of degradation path enables high performance perovskite nanoplaclet lasers with high operational stability[J]. *Photonics Research*, 2022, 10(6): 060001.
- [11] Lei L, Dong Q, Gundogdu K N, et al. Metal halide perovskites for laser applications[J]. *Advanced Functional Materials*, 2021, 31(16): 2010144.
- [12] Stoumpos C C, Malliakas C D, Kanatzidis M G. Semiconducting tin and lead iodide perovskites with organic cations: phase transitions, high mobilities, and near-infrared photoluminescent properties[J]. *Inorganic Chemistry*, 2013, 52(15): 9019-9038.
- [13] Ha S T, Shen C, Zhang J, et al. Laser cooling of organic-inorganic lead halide perovskites[J]. *Nature Photonics*, 2016, 10(2): 115-121.
- [14] Li G H, Che T, Ji X Q, et al. Record-low-threshold lasers based on atomically smooth triangular nanoplaclet perovskite[J]. *Advanced Functional Materials*, 2019, 29(2): 1805553.
- [15] Bao X Z, Mu H R, Chen Y, et al. Ytterbium-doped fiber laser passively mode locked by evanescent field interaction with $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnI}_3$ perovskite saturable absorber[J]. *Journal of Physics D*, 2018, 51(37): 375106.
- [16] Spanopoulos I, Ke W J, Stoumpos C C, et al. Unraveling the chemical nature of the 3D "hollow" hybrid halide perovskites[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2018, 140(17): 5728-5742.
- [17] Liu T, Dong X F, Li J C, et al. Effect of concomitant anti-solvent engineering on perovskite grain growth and its high

- efficiency solar cells[J]. *Science China Materials*, 2021, 64(2): 267-276.
- [18] Pascoe A R, Gu Q Y, Rothmann M U, et al. Directing nucleation and growth kinetics in solution-processed hybrid perovskite thin-films[J]. *Science China Materials*, 2017, 60(7): 617-628.
- [19] Zhou Y Y, Game O S, Pang S P, et al. Microstructures of organometal trihalide perovskites for solar cells: their evolution from solutions and characterization[J]. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2015, 6(23): 4827-4839.
- [20] Xing G C, Kumar M H, Chong W K, et al. Solution-processed tin-based perovskite for near-infrared lasing[J]. *Advanced Materials*, 2016, 28(37): 8191-8196.
- [21] Chen J E, Luo Z Y, Fu Y P, et al. Tin(IV)-tolerant vapor-phase growth and photophysical properties of aligned cesium tin halide perovskite (CsSnX_3 ; X=Br, I) nanowires[J]. *ACS Energy Letters*, 2019, 4(5): 1045-1052.
- [22] Yan R X, Gargas D, Yang P D. Nanowire photonics[J]. *Nature Photonics*, 2009, 3(10): 569-576.
- [23] Wang Y P, Gao L, Yang Y B, et al. Nontrivial strength of van der Waals epitaxial interaction in soft perovskites[J]. *Physical Review Materials*, 2018, 2(7): 076002.
- [24] 唐伟忠. 薄膜材料制备原理、技术及应用[M]. 2版. 北京: 冶金工业出版社, 2003.
- Tang W Z. Preparation principle, technology and application of thin film materials[M]. 2nd ed. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2003.
- [25] Kong W M, Li G H, Liang Q B, et al. Controllable deposition of regular lead iodide nanoplatelets and their photoluminescence at room temperature[J]. *Physica E*, 2018, 97: 130-135.
- [26] Peng J, Khan J I, Liu W Z, et al. A universal double-side passivation for high open-circuit voltage in perovskite solar cells: role of carbonyl groups in poly (methyl methacrylate) [J]. *Advanced Energy Materials*, 2018, 8(30): 1801208.
- [27] Yuan Z H, Zhou J H, Zhang Y, et al. Growing MASnI_3 perovskite single-crystal films by inverse temperature crystallization[J]. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 2022, 34(14): 144009.
- [28] Ke W J, Stoumpos C C, Spanopoulos I, et al. Efficient lead-free solar cells based on hollow MASnI_3 perovskites[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2017, 139(41): 14800-14806.
- [29] Peedikakkandy L, Bhargava P. Composition dependent optical, structural and photoluminescence characteristics of cesium tin halide perovskites[J]. *RSC Advances*, 2016, 6(24): 19857-19860.
- [30] Li F Z, Zhang C S, Huang J H, et al. A cation-exchange approach for the fabrication of efficient methylammonium tin iodide perovskite solar cells[J]. *Angewandte Chemie (International Ed. in English)*, 2019, 58(20): 6688-6692.
- [31] Ithurria S, Tessier M D, Mahler B, et al. Colloidal nanoplatelets with two-dimensional electronic structure[J]. *Nature Materials*, 2011, 10(12): 936-941.
- [32] Achtstein A W, Schliwa A, Prudnikau A, et al. Electronic structure and exciton-phonon interaction in two-dimensional colloidal CdSe nanosheets[J]. *Nano Letters*, 2012, 12(6): 3151-3157.
- [33] Jiang Y Z, Qin C C, Cui M H, et al. Spectra stable blue perovskite light-emitting diodes[J]. *Nature Communications*, 2019, 10: 1868.
- [34] Kontos A G, Kaltzoglou A, Siranidi E, et al. Structural stability, vibrational properties, and photoluminescence in CsSnI_3 perovskite upon the addition of SnF_2 [J]. *Inorganic Chemistry*, 2017, 56(1): 84-91.

Controllable Fabrication of High-Quality Lead-Free Perovskite Nanoplatelets and Their Photoluminescence Characteristics

Gao Ya, Ji Yulong, Li Guohui*, Cui Yanxia**

College of Electric Information and Optical Engineering, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, Shanxi, China

Abstract

Objective Due to the toxicity of lead, commercial application of lead halide perovskites will cause environmental pollution. Therefore, replacing lead with nontoxic elements has been a focus in this field. Tin-based halide perovskite has a near-infrared optical response, which can effectively solve the toxicity of lead-based perovskite and exhibit properties comparable to lead-based perovskite. High-quality $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnI}_3$ nanoplatelet with a smooth surface, regular shape, and controllable size is of great significance for the development of micro- or nano-optoelectronic devices. Currently, $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnI}_3$ is mainly synthesized through the solution method. The development of novel synthetic routes for high-quality $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnI}_3$ is critical for high-performance lead-free optoelectronic devices. The chemical vapor deposition method without the use of solvents, which can prevent the evolution of grain boundaries and surface defects, has been proven in the preparation of high-quality micro- or nano-structured perovskite. In this paper, a two-step vapor deposition method is developed to prepare high-quality $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnI}_3$ nanoplatelets. The dependence of sizes and compositions of the nanoplatelets on deposition time, H_2 flow rate, conversion time, and Ar flow rate is systematically studied through experiments combined with crystal nucleation theory. High-quality $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnI}_3$ nanoplatelets with controllable sizes and uniform surfaces are achieved, where the sizes can be controlled between 8–41 μm . They show good near-infrared (920 nm) photoluminescence performance. In addition, to slow down the oxidation rate of tin-based perovskite, which is

another big challenge, researchers have proposed various solutions such as solution doping. Unfortunately, the effect of doping will also change the overall structure. Therefore, we achieve high-stability (more than 48 h in N_2 atmosphere) $CH_3NH_3SnI_3$ nanoplatelets by passivating the surface of the prepared nanoplatelets through polymethyl methacrylate (PMMA) coating, which does not destroy the molecular structure of the perovskite. This lead-free perovskite nanomaterial with controllable size and composition can be applied to develop near-infrared optoelectronic devices in the future.

Methods We employ a two-step chemical vapor deposition method. Firstly, SnI_2 nanoplatelet precursor with a smooth surface, regular shape, and controllable size (8–41 μm) is successfully prepared on a mica substrate by adjusting the H_2 flow rate and reaction time. Then, the SnI_2 nanoplatelets are converted into $CH_3NH_3SnI_3$ by using an Ar-driven reaction between CH_3NH_3I and the precursor. The surface morphology and chemical compositions of the nanoplatelets are analyzed through optical microscopy and X-ray diffraction. Based on crystal nucleation theory, the effects of H_2 flow rate and reaction time on the surface morphology and size of SnI_2 nanoplatelets are systematically studied. The effects of Ar flow rate and conversion time on the composition and photoluminescence properties of the prepared $CH_3NH_3SnI_3$ nanoplatelets are also studied. Then absorption and photoluminescence of $CH_3NH_3SnI_3$ nanoplatelets prepared under appropriately optimized conditions are measured to characterize their quality. Finally, stability tests are conducted on the prepared nanoplatelets to characterize their stability through the passivation effect of PMMA film in the N_2 atmosphere.

Results and Discussions The prepared SnI_2 nanoplatelets have uniform colors and regular shapes. By adjusting the H_2 flow rate and reaction time, nanoplatelets with controllable sizes ranging from 8 to 41 μm are prepared (Fig. 2). We find that the driving force of flow rate will affect the uniformity of deposition. As the reaction time increases, the desorption rate of the substrate increases, and appropriate conditions are critical for fabricating nanoplatelets with controllable sizes. The X-ray diffraction images and absorption spectra of the prepared $CH_3NH_3SnI_3$ nanoplatelets show that the nanoplatelet is mainly composed of $CH_3NH_3SnI_3$ and have narrower bandgaps. Subsequently, the nanoplatelet also exhibits good near-infrared (920 nm) photoluminescence characteristics (Fig. 4). A PMMA thin film that is spin-coated on the surface of the prepared nanoplatelets is also demonstrated to prevent the oxidation characteristics of tin. X-ray diffraction images of PMMA-passivated $CH_3NH_3SnI_3$ at different time shows that the perovskite exhibits great stability under a N_2 atmosphere for more than 48 h [Fig. 5(b)].

Conclusions In the paper, we prepare high-quality single crystal $CH_3NH_3SnI_3$ nanoplatelets with controllable sizes by using a two-step chemical vapor deposition method and systematically study the effects of flow rate, reaction time, and other factors on the crystal size and morphology of $CH_3NH_3SnI_3$ nanoplatelets. We find that when the H_2 flow rate ranges from 14 mL/min to 18 mL/min, and the reaction time is 35 min, the prepared nanoplatelets has a regular shape and smooth surface. The size of the nanoplatelets increases with the increase in flow rate, and the average side length increases from 8 μm to 41 μm . At the same time, the density of nanoplatelets also increases. In the second step, the Ar flow rate is tuned from 38 mL/min to 42 mL/min, and the content of $CH_3NH_3SnI_3$ in the nanoplatelets increases first and then decreases. As the reaction time increases, the $CH_3NH_3SnI_3$ content in the nanoplatelets show similar behavior. Full conversion into $CH_3NH_3SnI_3$ is achieved at an Ar flow rate of 40 mL/min and reaction time of 160 min. The study of absorption spectra and steady-state PL spectra shows that $CH_3NH_3SnI_3$ nanoplatelets have good near-infrared (920 nm) photoluminescence characteristics. In addition, we also present a passivation method for adding PMMA thin films on the surface of nanoplatelets by spin coating, which can effectively isolate the water oxygen problem of Sn^{2+} and has good stability in the N_2 atmosphere for over 48 h. With the further improvement of the stability of tin-based perovskite nanoplatelets, the photoluminescence properties of tin-based perovskite nanoplatelets will be improved. This work lays the foundation for the research on lead-free perovskite nanoplatelets and is expected to significantly improve the performance of optoelectronic devices.

Key words optical devices; tin-based halide perovskite; vapor deposition; crystal nucleation theory; nanoplatelets; near-infrared characteristics