



·前沿技术与交叉科学·

甲基胺溴化铅晶体粉末的温度依赖光致发光*

于海龙, 吴文智

(黑龙江大学 电子工程学院, 哈尔滨 150080)

摘 要: 采用稳态光致发光 (PL) 光谱技术, 结合光谱学分析方法, 对 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ (MAPbBr₃) 晶体粉末的功率密度和温度相关的光物理特性进行了研究。在 405 nm 连续激光激发下, PL 发射峰位在 560 nm, 半高全宽为 123 meV。光谱实验结果表明, 通过对功率密度与 PL 强度进行拟合, 其斜率为 1.10, 这很好地证明了单光子吸收的存在。在 80~310 K 温度范围内, MAPbBr₃ 晶体粉末的荧光峰位表现出不同的温度依赖行为。随着温度的升高, 激子-声子相互作用的增强, 峰宽均匀展宽, 积分强度逐渐减小。PL 发射峰位在 80~145 K 出现蓝移。在 150 K 附近 PL 发射峰出现跳跃, 而当温度超过 150 K 时, 光谱的峰位几乎保持不变。这些温度相关的 PL 行为主要是由于在 150 K 左右发生了从正交相到四方相的结构相变。此外, 从温度相关的 PL 实验数据拟合得到激子结合能约为 49.8 meV 和纵向光学声子能量约为 60.4 meV。

关键词: 钙钛矿; MAPbBr₃; 晶体粉末; 温度依赖; 光致发光

中图分类号: O472⁺.3

文献标志码: A

doi: 10.11884/HPLPB202335.230103

Temperature-dependent photoluminescence of $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ crystal powder

Yu Hailong, Wu Wenzhi

(School of Electronic Engineering, Heilongjiang University, Harbin 150080, China)

Abstract: In this work, the temperature-dependent behavior of $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ (MAPbBr₃) crystal powder is experimentally investigated using steady-state photoluminescence (PL) spectroscopy. Under 405 nm continuous-wave laser excitation, the fluorescence peak is at 560 nm with a full width at half maximum of 123 meV. There is a good linear increase in the luminescence intensity with increasing pump laser fluence, which indicates induced single-photon absorption. The MAPbBr₃ crystal powder-induced PL exhibits different temperature-dependent behaviors at temperatures ranging from 80–310 K. As the temperature increases, the photon energy of the line width gets greater and the PL integral intensity gradually decreases because of the enhanced exciton phonon interaction. The peak of the PL spectrum shows a linear blue shift at 80–145 K. There is a very shallow slot around 150 K, while the peak position of the spectrum remains almost constant when the temperature exceeds 150 K. These temperature-dependent induced PL behaviors are mainly due to the contribution of phase transition and thermal expansion from orthogonal to tetragonal phases occurring at around 150 K. In addition, exciton binding energies of about 49.8 meV and longitudinal optical phonon energies of about 60.4 meV are derived from the temperature dependent PL experimental dataset.

Key words: perovskite, MAPbBr₃, crystalline powder, temperature-dependence, photoluminescence

有机-无机杂化钙钛矿如甲基胺卤化铅 MAPbX_3 ($X=\text{I}, \text{Br}, \text{Cl}$) 具有低缺陷^[1]、高载流子迁移率^[2]、长载流子寿命和长扩散长度^[3]等特性。光伏电池、发光器件、强激光、光电探测器和光催化是目前最热门的应用方向^[4-6]。不同形态和尺寸的钙钛矿(单晶、晶粉、纳米晶)表现出较高的稳态光致发光(PL)量子产率、强的窄带 PL 和可见光范围内的颜色可调性,使其适合应用于激光、发光二极管、光化学活性、电化学水裂解以及太阳能电池^[7-11]。目前,已经对 MAPbX_3 单晶材料进行了大量的科学研究,主要应用于光电探测器领域等。利用稳态和时间分辨 PL 光谱方法研究了 MAPbBr_3 单晶发光的物理机制,结果表明,随着温度的变化单晶结构从正交相到四方相再到立方相的结构相变改变了 MAPbBr_3 单晶的 PL 发射强度、峰位和半高全宽^[12]。在 2022 年,课题组研究了 MAPbBr_3 单晶在 80~145 K

* 收稿日期:2023-04-25; 修订日期:2023-10-17

基金项目:黑龙江省留学归国人员基金项目(LC2017030)

联系方式:于海龙, 1097913777@qq.com。

通信作者:吴文智, wuwenzhi@hju.edu.cn。

温度下由于结构有序和无序变化而导致的正交相异常发光及其衰变行为的性质^[13]。利用配体辅助沉淀法制备了 MAPbBr₃ 量子点, PL 量子产率的增加可以通过结构表征、时间和温度依赖的 PL 光谱测量来解释, 因为富含 Br 的表面的尺寸减小和化学钝化导致激子结合能 (E_b) 的增加^[14]。采用溶剂结晶法制备了 MAPbBr_{3-x}Cl_x 晶体粉末, 随着氯离子含量的增加, PL 发射光谱发生蓝移, 禁带宽度为 2.26~2.49 eV。PL 动力学研究表明, 载流子主要通过陷阱态非辐射跃迁^[15]。然而, MAPbBr₃ 晶体粉末的温度和功率依赖性的 PL 特性很少报道。

本文采用稳态光致发光光谱研究了 MAPbBr₃ 晶体粉末的发光特性。通过对 MAPbBr₃ 晶体粉末钙钛矿材料的温度相关研究, 讨论了 MAPbBr₃ 晶体粉末钙钛矿材料的热稳定性。光谱分析结果表明, 温度是诱导 MAPbBr₃ 晶体粉末性能的关键因素, 会引起结构的相变和热膨胀, 促进带隙和激子-声子耦合。

1 材料与方 法

1.1 样品制备

采用逆温结晶法合成 MAPbBr₃ 块状单晶^[16-17], 合成的大单晶用研磨容器研磨成晶体粉末。

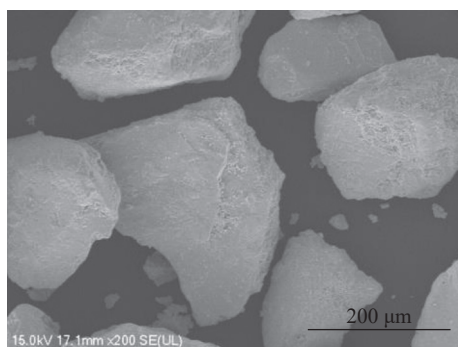
1.2 光学表征

吸收光谱由 UV-Vis 光谱仪 (TU-190, Persee) 测量。采用 405 nm 连续波 (CW) 激光器 (MLL-III-200mW, CNI) 作为发光激发光源。与温度相关的 PL 测量使用真空液氮低温恒温器 (Cryo-77, Oriental Koji) 进行, 该恒温器能够在 80~400 K 之间变化。

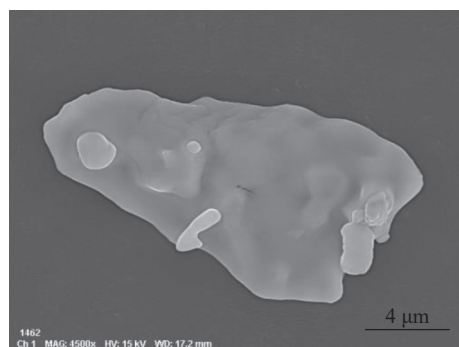
2 结果与讨论

MAPbBr₃ 晶体粉末的扫描电子显微镜 (SEM) 表征如图 1(a) 和图 1(b) 所示, 晶体粉末的平均尺寸约为 5 μm 。观察如图 1(c) 和图 1(d) 所示的含 Br 和 Pb 元素的映射图, 元素分布均匀, 重叠完美, 说明晶粉融合成功。紫外吸收光谱和 PL 光谱如图 1(e) 所示, 可以观察到吸收边在 570 nm 处。用 Tauc 图法计算的 MAPbBr₃ 晶体粉末带隙, 带隙为 2.15 eV。在 290 K 时, 405 nm CW 激光激发下的发光峰位在 560 nm 处, 半高全宽 (FWHM) 约为 123 meV。MAPbBr₃ 晶体粉末的 X 射线衍射 (XRD) 图谱如图 1(f) 所示。衍射峰可以与立方钙钛矿结构相对应, 没有发现杂质相的衍射峰。这证明可以与 MAPbBr₃ 晶体结构进行完美匹配, 其空间群可以被指定为 Pm $\bar{3}$ m^[18-19]。

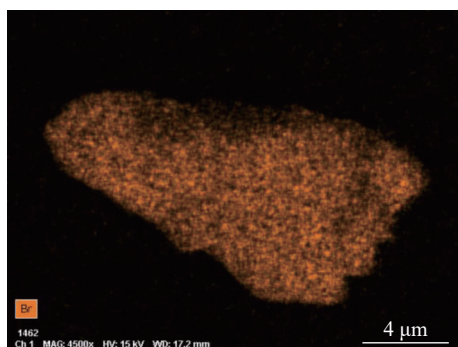
测量了 MAPbBr₃ 晶体粉末在 405 nm CW 激光激发下的功率相关发光光谱, 如图 2(a) 所示, PL 光谱随激发功率的增加而增加。图 2(b) 和图 2(c) 中的彩色图像也显示了在变功率和波长下 PL 强度的变化。峰的位置随入射功率的变化而恒定。峰的 FWHM 约为 123 meV, 随着入射功率的增加略有加宽。图 2(d) 所示为功率密度与 PL 强



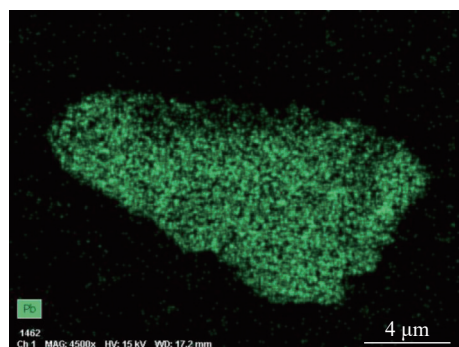
(a) SEM of 200 μm



(b) SEM of 4 μm



(c) mapping of Br element



(d) mapping of Pb element

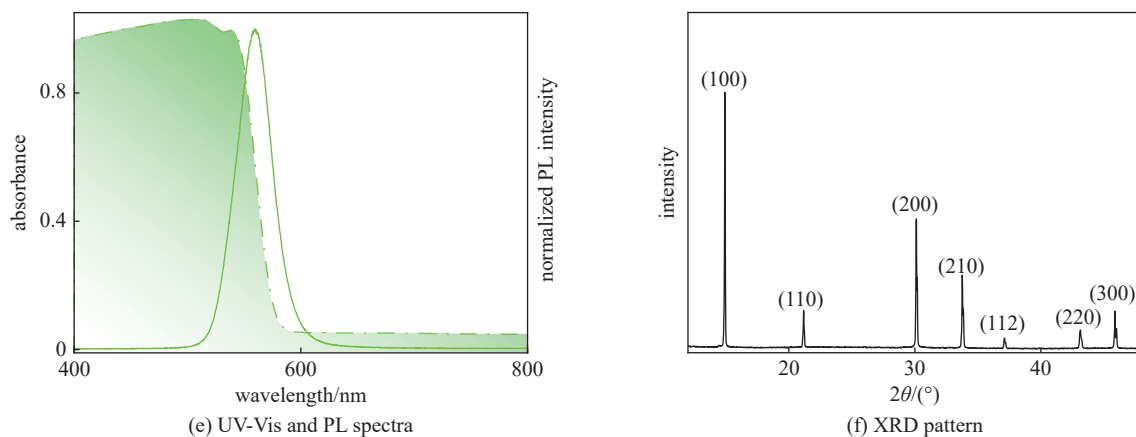


Fig. 1 Morphology, optical and structural characterization

图 1 形貌、光学及结构表征

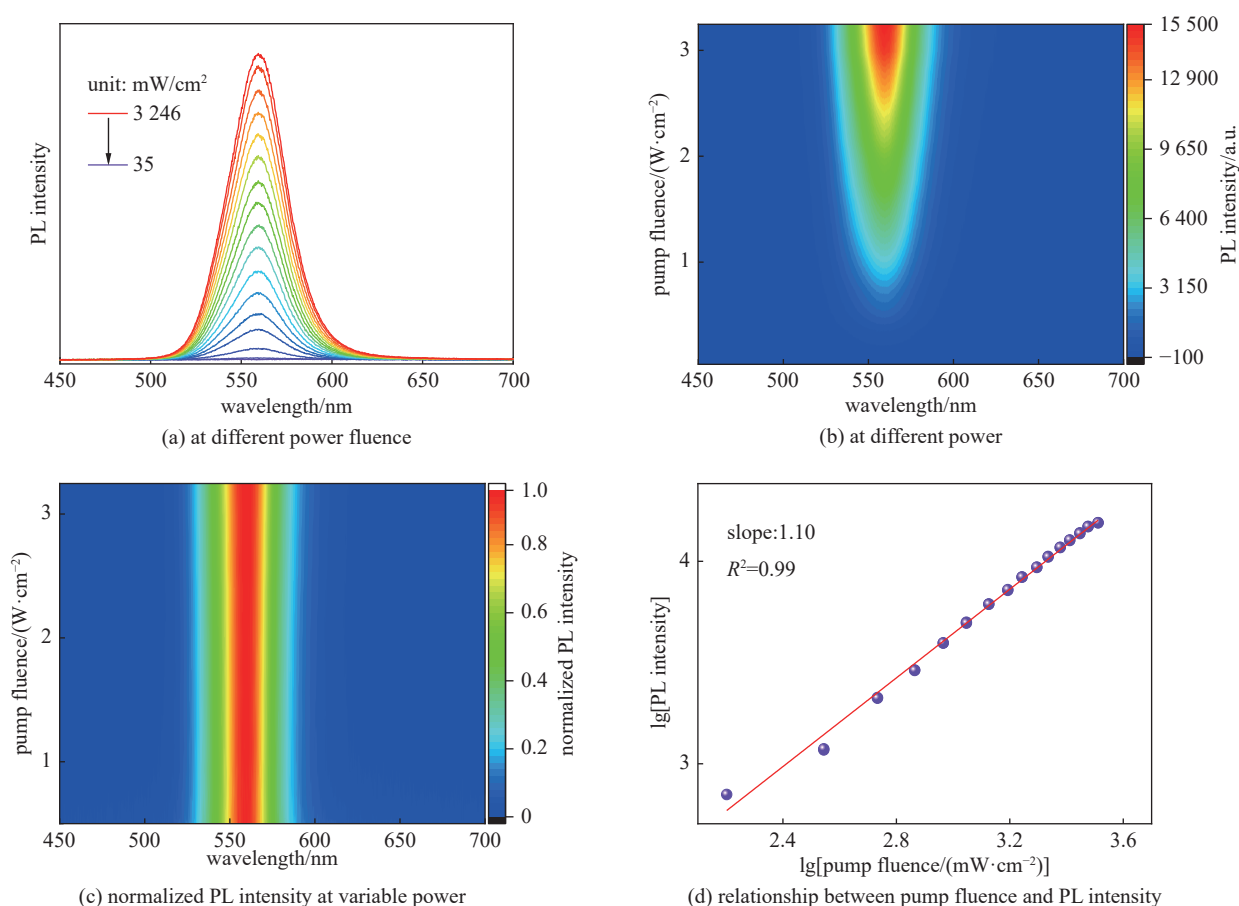


Fig. 2 Power-dependent steady-state PL spectra

图 2 功率依赖的稳态光致发光光谱

度的对数-对数曲线, 其中紫色小球为实验数据, 红线为拟合曲线, 其斜率为 1.10, 表明单光子吸收的存在^[13,20]。斜率的值在 1~2 之间, 通常表明 PL 由自由激子发射, 由于自由激子更接近带隙, 我们认为 560 nm 荧光发射峰归因于自由激子发射。

如图 3(a) 和图 3(b) 所示, 我们测量了 80~310 K 下的 PL 光谱, 以研究 MAPbBr₃ 晶体粉末的温度依赖性光学特性。随着温度的变化, PL 峰值在 80~145 K 处的位置有轻微的移动, 随后在 150 K 处出现了一个转折点。综上所述, 这是由于结构从正交相转变为四方相, 这与块状单晶的结构是一致的^[12]。如图 3(c) 所示, 从归一化 PL 强度可以看出, 整体 PL 强度随着温度的升高而降低, 这可能是由于非辐射通道变得活跃。E_b 可以用以下公式拟合^[21-23]

$$I(T) = I_0 / [1 + A \exp(-E_b/k_B T)] \quad (1)$$

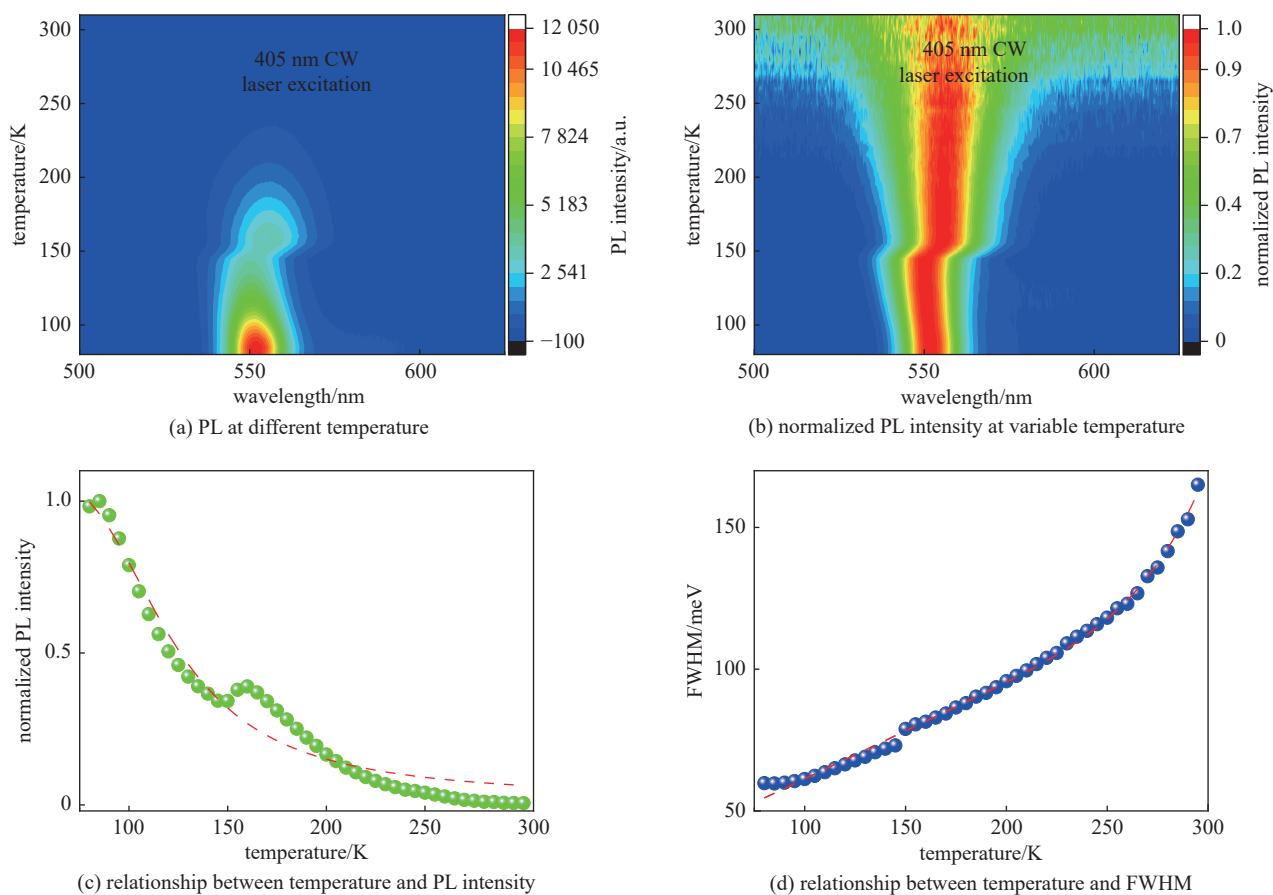


Fig. 3 Temperature-dependent steady-state PL spectra

图3 温度依赖的稳态光致发光光谱

式中: I_0 为 0 K 处的 PL 强度, k_B 为玻尔兹曼常数。计算得到激子结合能 E_b 为 49.8 meV。图 3(d) 显示了温度相关的 PL 展宽, 这有助于理解 MAPbBr₃ 晶体粉末的电子-声子耦合机制。

随温度变化的 PL 展宽表示为^[24-25]

$$\Gamma(T) = \Gamma_0 + \Gamma_{op} / [\exp(\hbar\omega_{op}/k_B T) - 1] \quad (2)$$

式中: Γ_0 为 0 K 处的非均匀展宽, Γ_{op} 为激子-光学声子对线宽展宽的贡献。对 MAPbBr₃ 晶体粉末测定 $\hbar\omega_{op}$ 值为 60.4 meV。

3 结论

综上所述, 我们研究了功率密度和温度对 MAPbBr₃ 晶体粉末 PL 光谱的影响, 对 PL 强度与功率密度进行对数-对数实验数据拟合, 证明单光子吸收的存在。温度相关的实验结果表明, 在 405 nm CW 激光激发下, MAPbBr₃ 晶体粉末诱导发光表现出不同的温度依赖行为。由于激子-声子相互作用增强, 峰的位置和谱线的宽度随温度的升高而变化, 谱线的宽度变宽。PL 发射光谱的峰值位置在 80~145 K 之间线性蓝移, 在 150 K 附近 PL 峰出现跳跃, 而当温度超过 150 K 时, 光谱的峰值位置几乎保持不变。这是由于发生相变和热膨胀的晶体结构的温度依赖贡献。我们的研究将为非均匀钙钛矿晶体结构变化导致的光物理性质提供额外的见解。

致谢 感谢刘佳、胡启川同学在数据整理、形式分析和写作初稿上给予的帮助。

参考文献:

- [1] Tan Zhikuang, Moghaddam R S, Lai M L, et al. Bright light-emitting diodes based on organometal halide perovskite[J]. *Nature Nanotechnology*, 2014, 9(9): 687-692.
- [2] Liu Yucheng, Zhang Yunxia, Zhao Kui, et al. A 1300 mm² ultrahigh-performance digital imaging assembly using high-quality perovskite single crystals[J]. *Advanced Materials*, 2018, 30: 1707314.
- [3] Xing Guichuan, Mathews N, Sun Shuangyong, et al. Long-range balanced electron- and hole-transport lengths in organic-inorganic CH₃NH₃PbI₃[J]. *Science*,

- 2013, 342(6156): 344-347.
- [4] Gao Ge, Xi Qiaoyue, Zhou Hua, et al. Novel inorganic perovskite quantum dots for photocatalysis[J]. *Nanoscale*, 2017, 9(33): 12032-12038.
- [5] Li Ying, Shi Zhifeng, Lei Lingzhi, et al. Controllable vapor-phase growth of inorganic perovskite microwire networks for high-efficiency and temperature-stable photodetectors[J]. *ACS Photonics*, 2018, 5(6): 2524-2532.
- [6] Yakunin S, Protesescu L, Krieg F, et al. Low-threshold amplified spontaneous emission and lasing from colloidal nanocrystals of caesium lead halide perovskites[J]. *Nature Communications*, 2015, 6: 8056.
- [7] Jang D M, Park K, Kim D H, et al. Reversible halide exchange reaction of organometal trihalide perovskite colloidal nanocrystals for full-range band gap tuning[J]. *Nano Letters*, 2015, 15(8): 5191-5199.
- [8] Mojiri A, Taylor R, Thomsen E, et al. Spectral beam splitting for efficient conversion of solar energy—A review[J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2013, 28: 654-663.
- [9] Kedem N, Brenner T M, Kulbak M, et al. Light-induced increase of electron diffusion length in a p-n junction type $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ perovskite solar cell[J]. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2015, 6(13): 2469-2476.
- [10] Kinoshita T, Nonomura K, Jeon N J, et al. Spectral splitting photovoltaics using perovskite and wideband dye-sensitized solar cells[J]. *Nature Communications*, 2015, 6: 8834.
- [11] Zohar A, Kulbak M, Levine I, et al. What limits the open-circuit voltage of bromide perovskite-based solar cells?[J]. *ACS Energy Letters*, 2019, 4(1): 1-7.
- [12] Wang Qi, Wu Wenzhi. Temperature and excitation wavelength-dependent photoluminescence of $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ crystal[J]. *Optics Letters*, 2018, 43(20): 4923-4926.
- [13] Yu Hailong, Wu Wenzhi, Wang Qi, et al. Unusual luminescence and its decay behavior of $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ single crystals at orthorhombic phase[J]. *Materials Today Physics*, 2022, 22: 100621.
- [14] Zhang Feng, Zhong Haizheng, Chen Cheng, et al. Brightly luminescent and color-tunable colloidal $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$ ($X=\text{Br}, \text{I}, \text{Cl}$) quantum dots: potential alternatives for display technology[J]. *ACS Nano*, 2015, 9(4): 4533-4542.
- [15] Siddique Z, Payne J L, Irvine J T S, et al. Effect of halide-mixing on tolerance factor and charge-carrier dynamics in $(\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_{3-x}\text{Cl}_x)$ perovskites powders[J]. *Journal of Materials Science:Materials in Electronics*, 2020, 31(21): 19415-19428.
- [16] Liu Shuo, Jiao Shujie, Lu Hongliang, et al. Cryogenic photoluminescence study on perovskite MAPbBr_3 single crystals[J]. *ECS Journal of Solid State Science and Technology*, 2021, 10: 046003.
- [17] Ding Jianxu, Zhao Ying, Du Songjie, et al. Controlled growth of MAPbBr_3 single crystal: understanding the growth morphologies of vicinal hillocks on (100) facet to form perfect cubes[J]. *Journal of Materials Science*, 2017, 52(13): 7907-7916.
- [18] Rong Shanshan, Xiao Yequan, Jiang Jiexuan, et al. Strongly enhanced photoluminescence and photoconductivity in erbium-doped MAPbBr_3 single crystals[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2020, 124(16): 8992-8998.
- [19] Zuo Zhiyuan, Ding Jianxu, Zhao Ying, et al. Enhanced optoelectronic performance on the (110) lattice plane of an MAPbBr_3 single crystal[J]. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2017, 8(3): 684-689.
- [20] Xie Aozhen, Nguyen T H, Hettiarachchi C, et al. Thermal quenching and dose studies of X-ray luminescence in single crystals of halide perovskites[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2018, 122(28): 16265-16273.
- [21] Savenije T J, Ponseca C S Jr, Kunneman L, et al. Thermally activated exciton dissociation and recombination control the carrier dynamics in organometal halide perovskite[J]. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2014, 5(13): 2189-2194.
- [22] Wu Ruirui, Wang Qi, Yang Sen, et al. Enhanced thermal stability of exciton recombination in CsPbI_3 perovskite nanocrystals via zinc alloying[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2021, 857: 157574.
- [23] Hu Qichuan, Yu Hailong, Gong Shunfa, et al. One-dimensional luminescent tetrabutylammonium lead halide perovskite synthesized with deep eutectic solvents[J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2022, 10(15): 6002-6008.
- [24] Al Salman A, Tortschanoff A, Mohamed M B, et al. Temperature effects on the spectral properties of colloidal CdSe nanodots, nanorods, and tetrapods[J]. *Applied Physics Letters*, 2007, 90: 093104.
- [25] Wu Lifang, Zhang Minmin, Yang Sen, et al. Spectral and dynamic analysis of CsPbBr_3 perovskite nanocrystals with enhanced water stability using sodium passivation[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2021, 889: 161721.