

专题报告

DOI:10.19453/j.cnki.1005-488x.2020.04.001

用于太阳能电池的准二维有机无机杂化钙钛矿 薄膜的光学性质*

刘 挺, 王泽央, 胡 书, 张 洋, 李 衡, 盛传祥

(南京理工大学 电子工程与光电技术学院, 南京 210094)

摘 要: 介绍了二维钙钛矿的结构以及其对应的独特光激子性质。介绍了光谱中声子的特性, 分析了强的电声相互作用可能是以 $n=3$ 为主的混合二维钙钛矿适合作为光电材料的物理原因。最后, 根据前文介绍探讨了需要进一步厘清的问题, 以期优化二维钙钛矿光电材料和器件提供思路。

关键词: 二维(2D)钙钛矿; 激子; 声子; 电声相互作用

中图分类号: TN304 **文献标志码:** A **文章编号:** 1005-488X(2020)04-0229-10

Optical Properties of Quasi-2D Organic-inorganic Hybrid Perovskite Films for Solar Cells

LIU Ting, WANG Zeyang, HU Shu, ZHANG Yang, LI Heng, SHENG Chuanxiang
(School of Electronic and Optical Engineering, Nanjing University of Science and Technology,
Nanjing 210094, CHN)

Abstract: The structure of two-dimensional perovskites and their corresponding unique exciton properties were introduced, especially the characteristics of phonon in the spectrum. It was analyzed that the strong electron-phonon interaction may be the physical reason why $n=3$ -based mixed two-dimensional perovskites were suitable for photoelectric materials. Finally, the further problems were clarified in order to provide ideas for the optimization of two-dimensional perovskite optoelectronic materials and devices.

Key words: two-dimensional (2D) perovskites; exciton; phonon; electron-phonon interaction

引 言

基于有机-无机杂化钙钛矿材料的光伏器件近些年在科研领域中异军突起, 发展迅猛, 成为光

伏界的一匹黑马。2013年, 钙钛矿材料更是被《科学》杂志评为“年度十大科学突破之一”。然而, 钙钛矿也就最近十年才成为光电材料研究的焦点。2009年, 宫坂力教授(日本桐荫横滨大学)将钙钛

收稿日期: 2020-03-05

* 基金项目: 国家自然科学基金面上项目(61874056, 61574078)

作者简介: 刘 挺(1993—), 男, 硕士研究生, 主要从事二维钙钛矿材料光学性质及其器件的研究; (E-mail: 118104010480@njjust.edu.cn)

王泽央(1996—), 男, 硕士研究生, 主要从事钙钛矿材料光学性质的研究;

盛传祥(1975—), 男, 教授、博士生导师, 主要从事光电材料的生长和光学研究。(E-mail: cxsheng@njjust.edu.cn)

矿应用于液态染料敏化太阳能电池中,获得了约4%的光电转换效率^[1],自此开启了钙钛矿光电材料的研究热潮。紧接着在2011年, Park等人^[2]对电池制作工艺进行了优化,电池效率提高到了6.5%。然而,钙钛矿材料在液态电解质中的稳定性太低,会导致电池的效率迅速衰减。2012年, Kim等人^[2]首次在钙钛矿太阳能电池中使用固态空穴导体材料(spiro-OMeTAD),在达到9.7%的电池效率的同时,初步解决了液态电解质钙钛矿太阳能电池极不稳定和难以封装的问题。在这之后,钙钛矿太阳能电池的效率逐步攀升,目前认证效率已经达到了25.2%^[3]。在短短十年内,三维钙

钛矿太阳能电池的效率已经能够媲美单晶硅太阳能电池。

钙钛矿太阳能电池的结构通常包括:金属阳极/空穴传输层(HTL)/钙钛矿吸光层/电子传输层(ETL)/TCO(透明导电氧化物)阴极五个部分。钙钛矿电池可以根据电子空穴的流动方向分为正向电池(n-i-p)和反向电池(p-i-n),其中正向电池根据支架层(分为导电材料支架层如TiO₂、ZnO和绝缘材料支架层如Al₂O₃、ZrO₂)的有无分为正向介孔结构电池和正向平面结构电池,而反向电池通常没有支架层,一般为平面结构。图1为三种典型的钙钛矿电池器件结构^[4]。

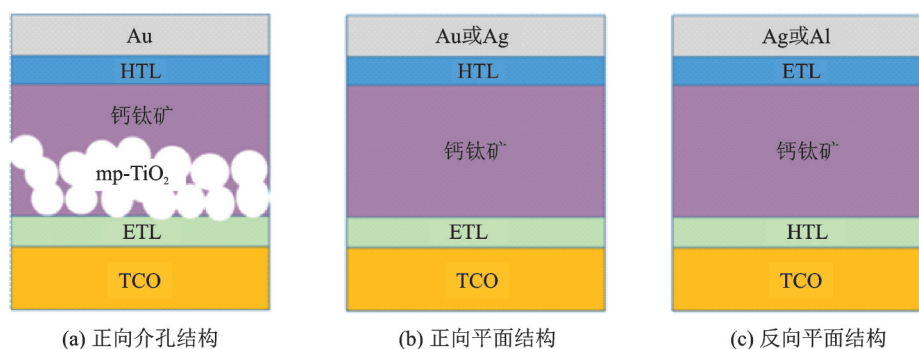


图1 三种典型的钙钛矿电池器件结构^[4]

Fig.1 Three typical device structures of perovskite solar cells

良好的光学和电学性质(如强而宽谱的光吸收能力、较大的载流子迁移率和长载流子寿命)使得3D(三维)钙钛矿材料非常适合在光伏器件上应用。然而3D钙钛矿材料相对于硅等传统光电池材料,对湿度敏感,导致3D钙钛矿材料在空气中容易分解,器件性能急剧下降进而失效。这种不稳定性大大地阻碍了钙钛矿太阳能电池的实际应用,因此提高钙钛矿材料的稳定性迫在眉睫。为了避免钙钛矿电池材料的分解,最直接有效的方法就是阻止钙钛矿层与水的接触,这通过封装或者在钙钛矿层表面增加疏水层就能够解决。然而,这二者都会增加实际操作中的难度和成本。因此,改进钙钛矿层本身的结构才是解决这个问题更好的方法。

为了提高钙钛矿材料的稳定性,研究人员尝试在无机层之间插入具有疏水性质的有机分子链来抑制钙钛矿的解离^[5,6],因而形成了有机层和无机层交替堆叠的2D(二维)钙钛矿结构。二维钙钛矿电池的制备研究在近几年也取得了长足的进展,其光电池效率已经突破18%,同时器件稳定性相对于三维钙钛矿大幅提高^[7]。二维光电池一般也使用如图1(b)和图1(c)所示的三明治结构。例如, Zhang等

人^[8]通过引入真空极化处理来排列不同 n 值纳米板并在结晶过程中强制均匀成核的策略,实现了(PEA)₂MA₄Pb₅I₁₆基钙钛矿电池18.04%的效率。而Luo等人^[9]采用交替阳离子型二维钙钛矿材料,并通过组分优化获得18.48%的单结光电池效率。同时,二维有机无机钙钛矿还和其他无机钙钛矿材料^[7]、三维钙钛矿^[10]一起构成实现更高光电转换效率的器件,展现了其优越的多样性和可塑性。表1给出的是最近一年效率比较高的二维钙钛矿电池的相关数据,同时它们均表现出良好的稳定性。

1 从3D到2D钙钛矿

钙钛矿(perovskite)是在1839年由德国科学家Rose于俄罗斯乌拉尔山脉发现的一种矿物,其成分是钛酸钙(CaTiO₃),后来以俄罗斯地质学家Perovski的名字命名^[13]。狭义的钙钛矿仅仅指CaTiO₃本身,而广义的钙钛矿(也是现在研究的)则是指具有钙钛矿类型结构的化合物。理想的无机钙钛矿晶体结构为立方晶系,化学通式为AMX₃。其中A(A=Na⁺, K⁺, Ca²⁺等)为大半径阳离子, M(M=Ti⁴⁺,

表1 典型2D钙钛矿($n \leq 5$)电池效率与稳定性
 Tab.1 Efficiency and stability of typical 2D perovskite ($n \leq 5$) cells

钙钛矿	器件结构	效率/(%)	年份 ^[Ref]
(PEA) ₂ MA ₄ Pb ₅ I ₁₆	ITO/PEDOT:PSS/PVK/PCBM/PEIE/Ag	18.04	2019 ^[8]
(Gua)(MA) ₃ Pb ₃ I ₁₀	FTO/c-TiO ₂ /PVK/spiro-OMeTAD/Au	18.48	2019 ^[9]
(FAPbI ₃) _{0.85} (MAPbBr ₃) _{0.15}	FTO/c-TiO ₂ /mTiO ₂ /PVK/spiroOMeTAD/Au	24.66	2019 ^[10]
BA ₂ MA ₄ Pb ₅ I ₁₆	ITO/PEDOT:PSS/PVK/PCBM/BCP/Ag	16.26	2019 ^[11]
Gu _{0.1} [Cs _{0.1} (FA _{0.83} MA _{0.17}) _{0.9}] _{0.9} -Pb(I _{0.83} Br _{0.17}) ₃	ITO/SnO ₂ /PVK/spiroOMeTAD/MoO ₃ /Ag	21.12	2019 ^[12]

PVK:钙钛矿 PEA:苯乙基胺(C₆H₅-CH₂CH₂-NH₃⁺) BA:丁基胺(C₄H₉-NH₃⁺) Gua:胍基(-CN₃H₄) MA⁺:CH₃NH₃⁺ FA⁺:HC(NH₂)₂⁺ ITO:氧化铟锡 FTO:掺杂氟的SnO₂导电玻璃 spiro-OMeTAD:环二苄 PCBM:[6,6]-苯基-C71-丁酸异甲酯 BCP:空穴阻挡材料 PEIE:聚乙氧基乙烯胺 PEDOT:聚(3,4-乙烯二氧噻吩) PSS:聚苯乙烯磺酸

Nb⁵⁺, Mn⁴⁺等)为小半径的金属阳离子, X为卤素阴离子(Cl⁻, Br⁻, I⁻)。A在立方体晶胞的八个顶点, M位于立方体的体心, X位于立方体六个面心, M与X配位形成八面体结构[MX₆]^{t-}, 这种结构在空间中无限延伸。在有机金属卤化物钙钛矿光电材料中, A一般替代为有机基团CH₃NH₃⁺(MA)、HC(NH₂)₂²⁺(FA)。在低维钙钛矿中, 至少有一种较大的阳离子A(通常是有机阳离子)不能被立方体心所容纳, 从而将三维晶格分解为片(2D)、线(1D)或单个[MX₆]^{t-}点(0D)。由于这些片, 线或点的周围环绕着绝缘有机层, 低维钙钛矿显示出量子限制行为: 包括量子阱(2D)、量子线(1D)或量子点(0D)^[14]。钙钛矿晶体的稳定性以及可能形成的结构主要是由容差因子 t (Goldschmidt's Tolerance Factor)和八面体因子 μ (Octahedral Factor)所决定。其中 $t = (R_A + R_X) / [\sqrt{2}(R_M + R_X)]$, $\mu = R_M / R_X$, R_A, R_M, R_X 分别指的是指A、M、X的有效离子半径^[15]。当满足 $0.81 < t < 1.11$ 和 $0.44 < \mu < 0.90$ 时, AMX₃化合物为钙钛矿结构; 其中 $1 < t < 1.11$ 的时候, 形成的是二维钙钛矿。最流行的二维钙钛矿具有(RNH₃)₂MA_{*n*-1}MnX_{*3n*+1}的化学通式, 其中*n*表示金属(如Pb或Sn)卤化物(如I, Br或Cl)八面体的数目。RNH₃⁺是一种大型有机物阳离子, 如苯乙基胺(C₆H₅-CH₂CH₂-NH₃⁺, PEA)和丁基胺(C₄H₉-NH₃⁺, BA)。2D钙钛矿的光电性质(例如带隙和激子结合能)高度依赖于量子限制的程度, 其主要由无机层的厚度(即*n*的值)所决定^[16]。因此可以按照无机层的厚度对2D钙钛矿进行分类, 当*n*=1时, 称为严格2D钙钛矿; *n*=2~5称为准2D钙钛矿; *n*>5时, 称为准3D钙钛矿; 当*n*达到较大值(接近无穷大)时, 二维钙钛矿实质上变成了三维钙钛矿^[17]。研究将严格2D和准2D统称为2D钙钛矿, 3D及2D钙钛矿的结构如图2所示。

2 光物理性质

2.1 量子限制效应和介电限域效应

与3D钙钛矿相比, 2D钙钛矿中的量子限制和介电限域效应增加了有效带隙和激子结合能^[19-22]。2D钙钛矿中无机层和有机层相互间隔, 形成天然的量子阱结构^[23], 使得2D钙钛矿比3D钙钛矿更加稳定。除此以外, 由于有机层主要为疏水的氨基盐离子, 使得容易与水、氧发生反应的无机层与外界环境分隔开, 进一步提高了其稳定性^[5, 24-26]。在量子阱结构中, 由于量子限制效应的作用, 电子和空穴被限制在无机层中运动, 很容易结合形成电子空穴对(即激子), 因而2D钙钛矿具有更高的激子结合能。例如, 激子结合能从3D钙钛矿中的~10 meV到*n*=1的2D钙钛矿中的>150 meV, 增加了一个数量级^[27]。这部分是因为随着*n*值的不断减小, 量子阱的势阱宽度逐渐减小, 势阱内载流子受到的量子限制效应逐渐增强, 激子结合能也随之逐渐增大^[18, 28, 29]。例如, PEA₂PbI₄[图3b(ii)]的激子结合能比PEA₂MAPb₂I₇[图3b(iii)]的要大^[30]。同时, 量子阱在一维的量子限制通过 $\hbar^2 \pi^2 / 2m_e n d^2$ 改变导带和价带(m_e 和 m_h 分别是电子和空穴的质量, d 是量子阱厚度)增加有效带隙和激子结合能, 使得1S激子的激子结合能满足公式(1)(在假设阱和壁的介电常数相同的情况下):

$$E_B = \left(\frac{2}{\alpha - 1} \right)^2 E_{B,3D} \quad (1)$$

其中, $E_{B,3D} = \left(\frac{1}{\epsilon_1} \right)^2 \left(\frac{m_{ex}}{m_0} \right) R_H$, 是3D激子结合能, ϵ_1 是无机骨架的介电常数(即相对介电常数), $m_{ex} = \left(\frac{1}{m_e} + \frac{1}{m_h} \right)^{-1}$, 是折合激子质量, m_0 为自由电子质量, R_H 为氢Rydberg常数^[31, 32]。 α 是系统的维数: 在3D材料中 $\alpha = 3$, 在理想的2D系统中 $\alpha = 2$, 具有相

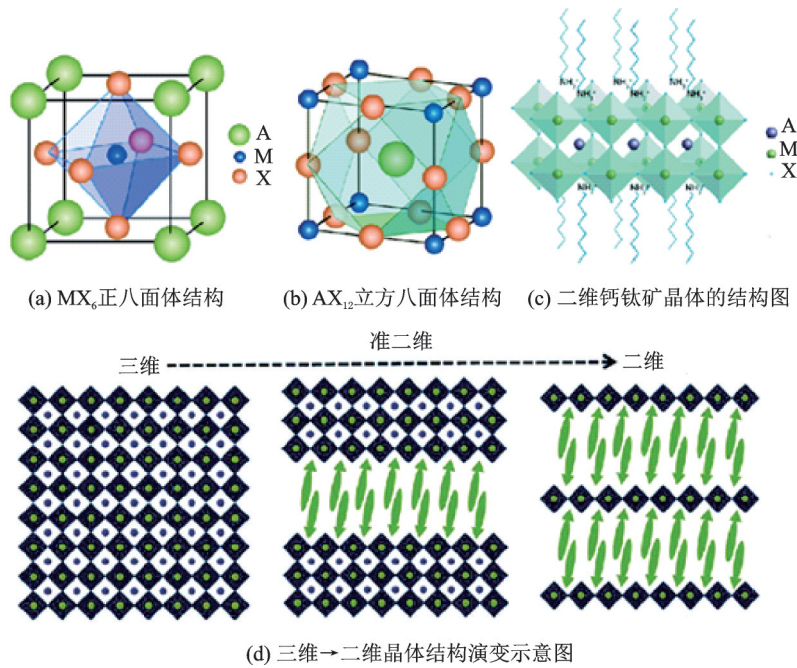
图 2 3D及2D钙钛矿晶格的结构图^[18]

Fig.2 Structural diagrams of 3D and 2D perovskite lattices

应的激子结合能关系 $E_{B,2D} = 4E_{B,3D}$ 。随着量子阱的厚度 d 增加, α 从 2 开始增加并逐渐接近 3。所以仅以量子限制效应并不能解释 2D 钙钛矿中的大激子束缚能的起因。

2D 钙钛矿中有机层的介电常数 (ϵ_2) 比无机层 (ϵ_1) 小, 形成了介电限域效应^[20], 改变有机阳离子的介电常数能对激子结合能产生显著影响。例如, 激子结合能从 $(C_{10}H_{21}NH_3)_2PbI_4$ [图 3b(i)] 中的 320 meV 降低到 PEA_2PbI_4 [图 3b(ii)] 中的 220 meV, 这主要是因为 PEA^+ 的介电常数比 $C_{10}H_{21}NH_3^+$ 大。考虑到有机层和无机层的介电系数不同, 在 2D 钙钛矿材料中的激子结合能可近似表示为

$$\Delta E_B \approx 2 \left(\frac{\epsilon_1 - \epsilon_2}{\epsilon_1 + \epsilon_2} \right) \left(\frac{q^2}{\epsilon_1 \epsilon_0 d} \right) I \quad (2)$$

其中 q 是基本电荷, ϵ_0 是真空介电常数, I 是一个近似为 1 的因子^[31, 33]。这个方程式为模拟二维钙钛矿中的介电限制效应提供了一个简单的框架。然而, 它们是不精确的, 因为钙钛矿组成势垒和势阱的有机和无机材料的性质不可能像用 MBE(分子束外延)方法生长的半导体量子阱那样, 可以从其三维形态中精确的获得。为了探讨有机组分和无机组分之间的库仑相互作用以及自旋-轨道耦合效应, 需要详细计算二维钙钛矿的能带结构。在常规半导体中, 价带由 p-轨道组成, 导带由 s-轨道组成。这种结构在价带中带来复杂性(例如重、轻空穴), 但在导带中并不会^[34]。与之相反, 3D 和 2D 杂化钙钛矿的价

带主要由卤化物 p-轨道与某些金属的 s-轨道杂化而成, 导带主要由金属 p 轨道组成。例如在碘化铅杂化钙钛矿中, 价带轨道为 I 5p 和 Pb 6s, 而导带主要是 Pb 6p^[35]。2D 杂化钙钛矿 4-氟苯乙基胺碘化铅 ($4FPEA_2PbI_4$, $PEA = C_6H_5C_2H_4NH_3^+$) 的能带结构和态密度如图 3(a) 所示^[36], 显示了导带的复杂性。这种复杂的能带结构与重 Pb 原子(以及类似的卤化物钙钛矿中原子序数较小的 Sn 原子)的结合在导带中产生明显的自旋-轨道耦合(SOC), 在 $4FPEA_2PbI_4$ 中的前两个导带态 1.2 eV 和 2.1 eV 之间[绿色, 图 3(a)]有一个计算获得的自旋轨道分裂 Δ_{SO} 。如果钙钛矿结构的反演对称性被破坏了, 那么在电子能带的极值附近就可能出现较大的 Rashba 分裂^[37]。由于 Rashba 效应会导致导带底和价带顶具有不同的动量, 从而产生弱“间接”带隙的能带结构, 减弱载流子的复合几率, 增大载流子的寿命和扩散长度。因此, 调控钙钛矿中的 Rashba 效应将可能成为改善器件性能的一种手段^[38]。

2.2 各向异性

2D 杂化钙钛矿的能带结构和光学性质是高度各向异性的。Ishihara 等人^[39]收集 $n=1$ 的 $(C_{10}H_{21}NH_3)_2PbI_4$ 单晶 1.6 K 反射光谱, 发现当光垂直于 c 轴传播时 ($\mathbf{k} \perp \mathbf{c}$, 即平行于无机骨架), 激子吸收强度随偏振方向的变化很大。当电矢量 $\mathbf{E} \perp \mathbf{c}$ (即与无机骨架平行) 时, 在 2.55 eV [图 4(a)] 处有很强的激子吸

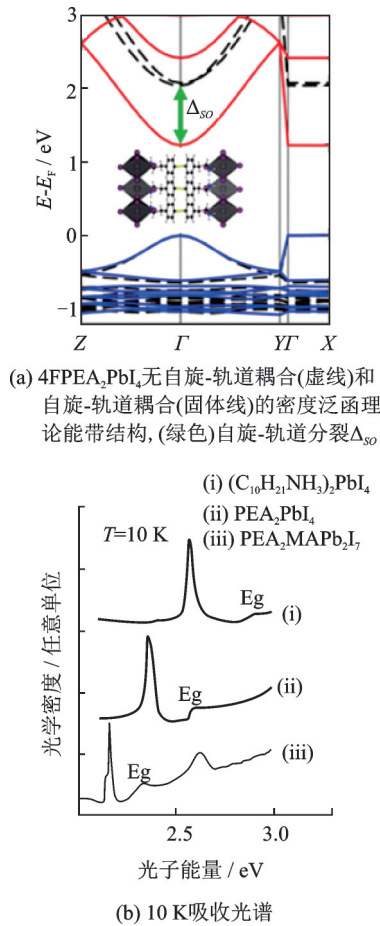


图3 4FPEA₂PbI₄的密度泛函理论能带结构^[36]以及在10 K温度下三种钙钛矿材料的吸收光谱^[21]

Fig.3 Calculated density-functional theory band structure of 4FPEA₂PbI₄ and absorption spectra of three perovskite materials at 10 K temperature

收峰, 振子强度与直接带隙半导体中激子跃迁的振子强度大致相当。相反, 当 $\vec{E} // \vec{c}$ (垂直于无机骨架)时, 激子共振极弱[图4(a)], 振子强度约为 $\vec{E} \perp \vec{c}$ 的1/20。这些结果表明, 跃迁偶极矩在 $n=1$ 二维钙钛矿中是沿无机骨架取向的。当光线平行于 c 轴传播时($\vec{k} // \vec{c}$, 垂直于无机框架), 总有 $\vec{E} \perp \vec{c}$, 导致强烈的激子跃迁[图4(b)]。然而, 在 3.2 eV 附近, 仍然存在极化相关性, 表明晶体的 a 和 b 轴具有一些不同的电子性质。

2.3 电子-声子耦合 (electron-phonon coupling, EPC)

电子-声子耦合即电荷载流子与晶格振动(声子)之间的相互作用, 是钙钛矿中电荷载流子复合动力学的关键^[40]。电荷的声子散射对载流子的迁移率起到了限制作用, 调节了热载流子的冷却过程, 并且控制发射线的展宽。类似于 3D 钙钛矿, 2D 钙钛

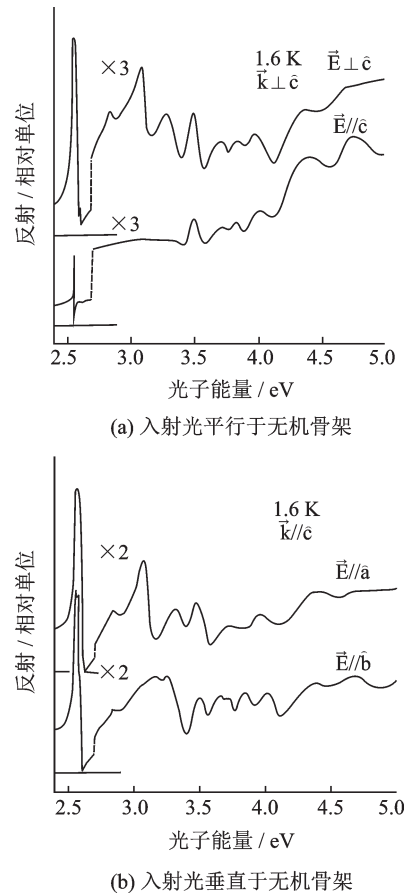


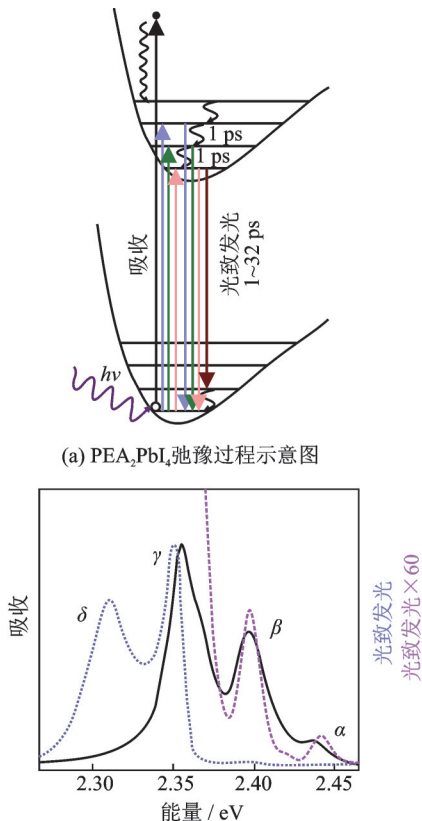
图4 在 1.6 K 时, (C₁₀H₂₁NH₃)₂PbI₄ 单晶的反射光谱与光传播^[39]

Fig.4 Reflection spectra of a single crystal of (C₁₀H₂₁NH₃)₂PbI₄ at 1.6 K with light propagating

矿表现出很强的电子-声子耦合。然而, 与 3D 钙钛矿不同, 2D 钙钛矿中的大激子结合能使电子-声子耦合能够在光谱中被观测到^[41]。图 5(b)用黑色显示了 PEA₂PbI₄ 在 15 K 的吸收光谱, 在能量上, 用三种等间距的吸收共振标记 α , β 和 γ , 能量间隔为 ~ 40 meV。在 PL (Photoluminescence Spectroscopy, 光致发光光谱) 中看到相同的声子特征, 中心 PL 谐振 γ [蓝色, 图(5b)] 与较低能量边带 δ 相隔 40 meV。此外, PL 的 α 和 β 峰 [紫色, 图(5b)] 是以前从未报道的反斯托克斯发光^[42], 这些热激子的光发射与光吸收具有相同的能量。密度泛函理论计算支持光谱中 40 meV 的能量间隔与有机阳离子相关的声子能量相一致的结论。在吸收谱 [橙色箭头, 图 5(a)] 和 PL 中也有一个 ~ 14 meV 声子, 它具有有机和无机混合的特性, 在能量上与 PbI₂ 中的 LO 声子 (longitudinal optical phonon) 相似。经超快发光动力学测量^[41], α 和 β 发光的寿命约为 1 ps, 而且随着它们的衰减, γ 和 δ 的强度相应增加, 这个动力学的实验结果支持了 α 和 β 是由激发振动态产生的 PL 的

结论。

以与有机结构相关的声子为中心的强电子-声子耦合后来在其他 2D 卤化铅钙钛矿中被发现,因此这种现象在 2D 杂化钙钛矿中可能是普遍存在的。同时,Zhu 等人^[43]也在 3D 杂化钙钛矿中观测到较为缓慢的热激发态的冷却过程,但是并没有观察到 2D 钙钛矿中所显现的声子伴带[图 5(b)]。



(b) 15 K 温度下, PEA₂PbI₄ 薄膜的吸收(黑色)和 PL(蓝色)光谱, PL × 60(紫色)突出热激子 PL 共振 α 和 β

图 5 PEA₂PbI₄ 的弛豫过程示意图以及 PEA₂PbI₄ 薄膜的吸收^[41]

Fig.5 Schematic of relaxation processes in PEA₂PbI₄ and the spectra of a PEA₂PbI₄ thin film.

2.4 自陷域激子 (self-trapped excitons)

在光谱中,许多 2D 混合钙钛矿在比带边激子能量低的地方,仍然有光谱特征。二维和三维碘化铅钙钛矿的室温瞬态吸收光谱如图 6(a)所示^[44],显示了带隙内的光致漂白信号,从而证实带隙内存在弱吸收的光谱特征。Dohner 等人^[30]从 15 K 的 PEA₂PbI₄ 单晶[蓝色,图 6(b)]中采集了 PL 光谱。当用对数坐标时,在 600 nm 和 700 nm 之间,可以清楚地显现出与薄膜中较强的发光[黑色箭头,图 6(b)]相比,晶体的 PL 显示发光强度大大减少,并且产生了两个不同的共振峰[蓝色箭头,图 6(b)]。这表明单晶

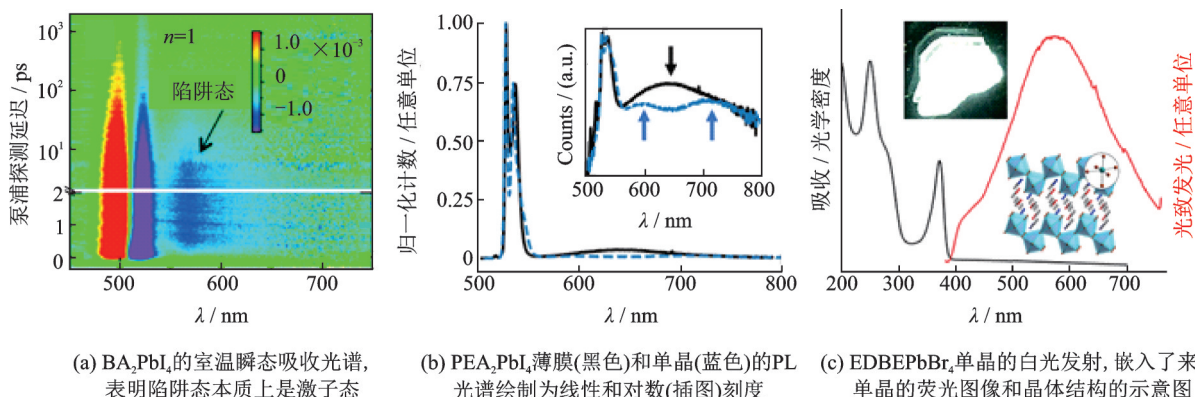
应该比薄膜具有更少的缺陷,从而支持缺陷增强该带隙内共振强度的想法。在室温下,这些状态是造成 $n=1\sim 3$ 的 BA₂MA_{*n-1*}PbI_{3*n+1*} 的 PL 不对称线形状的原因。自陷域激子可在具有强激子-声子耦合且具有可变形晶格的材料中产生。材料受到光照激发时,电子和声子之间会产生强烈的耦合效应从而引发晶格的弹性畸变,进一步俘获光生电子,形成晶格自陷被俘获的光生电子继而通过复合发光的形式释放能量,表现出宽光谱发射行为^[45]。因而自陷域激子 PL 具有比激子结合能大几倍的斯托克斯位移,自陷势垒的一个关键特征是存在一个具有小 Stokes 位移的窄 PL 带和一个具有大 Stokes 位移的宽 PL 带^[46]。

强激子-声子耦合以及钙钛矿金属卤化物骨架和有机阳离子的“柔软性”,尤其是当它们在 2D 钙钛矿中的比例增加时,为自陷创造了条件^[44]。对于 $n=1\sim 3$ 的 BA₂MA_{*n-1*}PbI_{3*n+1*} 和 MAPbI₃ 的 PL 谱的比较表明,2D 钙钛矿中的自陷效应更显著。除了辐射复合之外,自陷域激子可以非辐射复合。自陷域激子假说也与观测到的化学杂质增强宽的子带隙 PL 共振一致,因为由杂质态引起的任何激子局域化都增强了激子-声子耦合引起的局域化。

自陷对于理解非平面二维钙钛矿的 PL 谱也很重要,这些钙钛矿是在 (NH₃C₂H₄NH₂CH₃)²⁺ (N-MEDA) 和 (NH₃C₂H₄OC₂H₄OC₂H₃) (EDBE) 等短离子被结合到 2D 钙钛矿中形成的。可能是由于离子长度较短和氢键相互作用,钙钛矿晶格要么扭曲(100) [EDBEPbCl₄], 要么出现波纹(110) [(N-MEDA)PbBr₄, EDBEPbBr₄ 和 EDBEPbI₄] 无机层,如图 6(c) [30, 42, 47]。这些对平面结构的结构扰动提高了自陷域激子的 PL 量子产率,而基于有机层 EDBE 和 N-MEDA 基的二维杂化钙钛矿从单晶、球磨粉末和滴落涂布法制备的多晶薄膜中产生的室温自陷域激子 PL 表明,白光发射是本征现象。鉴于与单晶相比,PEA₂PbI₄ 薄膜的自陷增强,猜想对平面结构的破坏(包括化学缺陷,畸变和波纹以及晶界)会驱动局部化并增强自陷。需要更多的研究和新的理论模型来帮助阐明 2D 钙钛矿中自陷域激子的结构与行为之间的关系。

2.5 用于电池的二维钙钛矿混合物

虽然可以合成准二维钙钛矿的纯晶体,但用溶液法沉积的薄膜通常含有不同 n 值的相。例如,在钙钛矿前驱体溶液中生成准二维钙钛矿 ($n=4$) 时,



(a) BA_2PbI_4 的室温瞬态吸收光谱,表明陷阱态本质上是激子态 (b) PEA_2PbI_4 薄膜(黑色)和单晶(蓝色)的PL光谱绘制为线性和对数(插图)刻度 (c) $EDBEPbBr_4$ 单晶的白光发射,嵌入了来自单晶的荧光图像和晶体结构的示意图

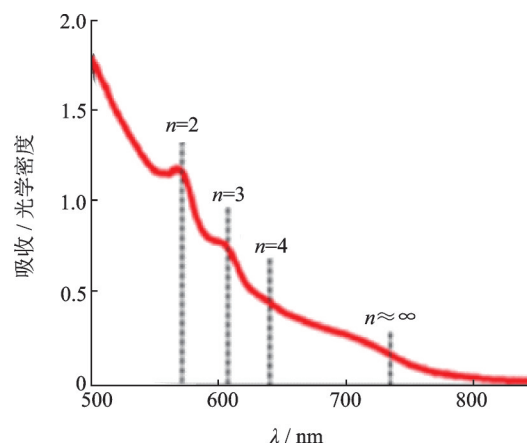
图6 BA_2PbI_4 的室温瞬态吸收光谱^[44]、 PEA_2PbI_4 薄膜和单晶的PL光谱^[41]以及来自 $EDBEPbBr_4$ 单晶的白光发射光谱^[30]

Fig.6 Room-temperature transient absorption spectrum of BA_2PbI_4 , PL from a PEA_2PbI_4 thin film and single crystal as well as white light emission from a single crystal of $EDBEPbBr_4$

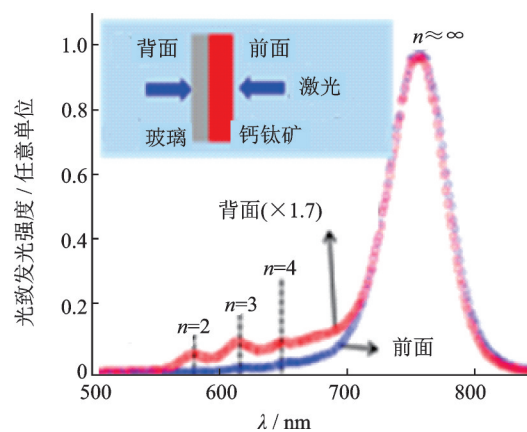
溶液处理后的最终薄膜将包含 $n=1\sim 5$ (甚至更大的 n)的2D钙钛矿和3D钙钛矿($n\approx\infty$)的混合相。图7(a)是准二维钙钛矿薄膜的紫外-可见光谱,其中的多个激子峰代表了不同的 n 值的相。那么这些不同的相是如何分布在这些钙钛矿薄膜上的? Liu等人^[48]指出具有较小 n 的相将在衬底侧上占主导地位,而较大 n 的相出现在空气侧面。他们的主张得到了从(玻璃)衬底侧和空气侧激发的钙钛矿薄膜之间不同的光致发光(PL)和瞬态吸收(TA)响应的映证。当从(玻璃)衬底侧(即背面)激发时,可以清楚地观察到不同 n 相的PL峰和漂白峰;相反,当从空气侧(即前面)激发时,则可以观察到2D钙钛矿的信号变弱很多,3D钙钛矿的峰值占主导地位[见图7(b)],瞬态吸收进一步表明,在膜中的不同相之间存在能量或电荷转移,这有益于基于准2D的钙钛矿的太阳能电池的器件性能。

2.6 混合相二维钙钛矿的光学性质

Zhang等人^[49]研究了不同 n 值的2D钙钛矿薄膜 $(PEA)_2(CH_3NH_3)_{n-1}Pb_nI_{3n+1}$ ($n=1, 3$),其中 $n=1$ 的薄膜简称为PEPI, $n=3$ 的薄膜简称为PMPI₃。如前所述,纯净的 $n=3$ 单相薄膜难以制得,实际上它是由多个2D钙钛矿相组成。PEPI薄膜在80 K和300 K下PL的激发强度依赖关系如图8(a)所示,两者都呈现一个线性的关系,证实了激子发射。在常规半导体以及钙钛矿结构中,用电子-声子相互作用来研究PL宽度随温度增加而展宽的现象。通常,还有声学声子和杂质两种来源可能会与激子散射使得PL展宽。在杂质主要散射的情况下,PL展宽在高温下会发生饱和。如果声学声子的散射占主导,则PL会随着温度的升高而线性展宽。而图8(b)中数据拟合



(a) $(BA)_2(MA)_3Pb_4I_{13}$ 薄膜的紫外可见吸收光谱

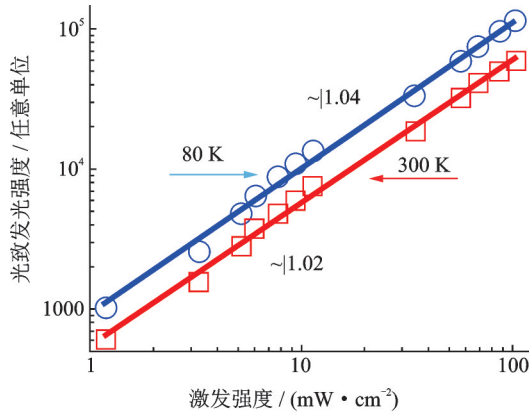


(b) 从正面和背面激光的 $(BA)_2(MA)_3Pb_4I_{13}$ 薄膜的光致发光光谱

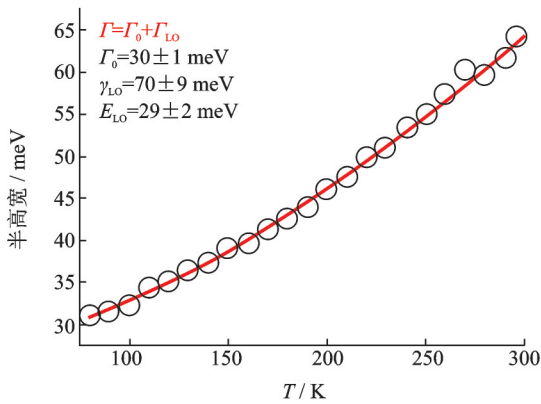
图7 $(BA)_2(MA)_3Pb_4I_{13}$ 薄膜的紫外可见吸收光谱和光致发光光谱^[48]

Fig.7 UV - vis absorption spectrum and photoluminescence spectrum of $(BA)_2(MA)_3Pb_4I_{13}$ film

后的超线性温度依赖性表明,通过Frohlich相互作用产生的LO声子散射是PL展宽的主要机制。在PEPI薄膜中,可以忽略声学声子和杂质的影响,认



(a) PL强度作为激发激光功率的函数(符号是数据点;实线是使用幂律函数对80 K和300 K的幂函数拟合得到的)



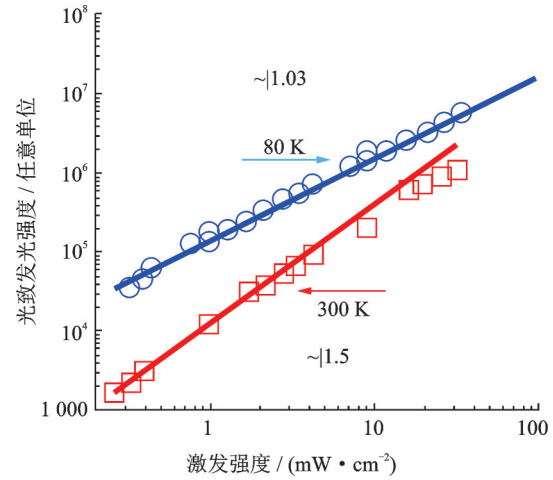
(b) 绘制成温度函数的PL光谱FWHM(符号表示数据;红线是拟合曲线)

图 8 PEPI薄膜的温度相关PL谱^[49]

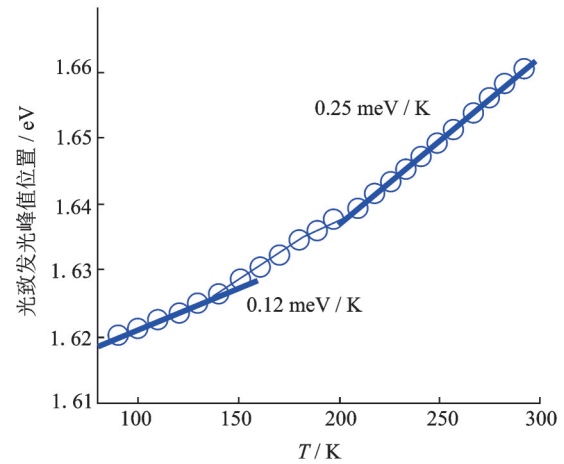
Fig.8 Temperature-dependent PL spectra of PEPI film

为PL和吸收应由与平均能量 ~ 30 meV的声子耦合的激子引起的。

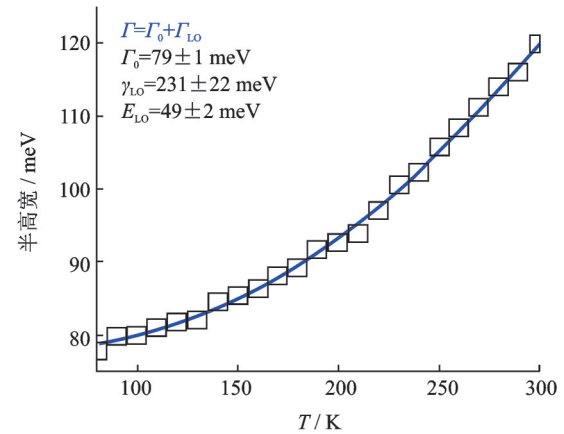
图9(a)显示了在80 K和300 K下,PMPI₃薄膜中PL强度与激发强度的关系($I_{\text{PL}} \propto I^{\alpha}$)。α值在80 K接近1,表明其发射源是激子,这与它在二维钙钛矿中的主要激子行为一致;然而,α值在300 K接近1.5,这种发光强度和低激发功率之间的超线性关系在MAPbI₃和MAPBI_{3-x}Cl_x薄膜中很常见。这是由于光生自由载流子或束缚载流子的存在,也是它可以应用于太阳能电池的物理原因。接着他们用公式拟合分析了PL宽度随温度的变化关系,发现PMPI₃中LO声子(Frohlich)散射的耦合强度(231 meV)大约是PEPI中的3倍(70 meV),在其他的2D多相钙钛矿中也能观察到类似的结果^[50, 51],这种大的耦合强度可能是室温下二维多相钙钛矿光物理过程中可以将极化子作为载流子的原因。图9(b)显示了光致发光峰值能量随温度的变化:在150 K以下温度系数β为0.12 meV/K,接近PEPI薄膜中的值;同时



(a) 80 K和300 K温度下,PL强度与激发激光功率的函数关系,实线是使用幂指数函数对数据进行拟合得到的



(b) PL峰能量的温度依赖性,实线是对150 K以下和200 K以上的线性拟合



(c) PL光谱的FWHM(半高宽)与温度的函数关系,蓝色是拟合曲线

图 9 PMPI₃薄膜谱温度相关PL谱^[49]

Fig.9 Temperature-dependent PL spectra of PMPI₃ film

在220 K以上,β等于0.25 meV/K,接近3D MAPbI₃中的值(0.3 meV/K)^[52]。因此,结合图9(a)所示的结果,可知PMPI₃薄膜在低温下类似于2D钙钛矿,但

在室温下类似于3D钙钛矿。这种2D-3D转变不仅因为PL大的Stokes位移,还与比PEPI和MAPbI₃中大几倍的电子-声子相互作用强度有关。这也许可以解释为什么具有多相混合物的二维钙钛矿(如PMPI₃膜)可以作为太阳能电池的活性层。

3 结 语

二维钙钛矿由于量子限制效应以及介电限域效应具有比三维钙钛矿更大的激子结合能、带隙以及更好的环境稳定性。然而,大的激子结合能造成的是光激发过程中激子是主要的基本光激发态。为了提高相关光电池的效率,激子能否高效解离为自由载流子将是关键因素。2D钙钛矿表现出很强的电子-声子耦合,其中的声子散射虽然限制了载流子的迁移率,但也导致极化子取代激子成为室温下的最终光激发产物,从而使 $n=3$ (实际是以 $n=3$ 为主的混合相)的准二维钙钛矿薄膜能够成为太阳能光电材料。因此,在准二维钙钛矿材料中,电声相互作用是研究LED和光电池的重要物理过程,甚至可能是决定性过程。有关声子、特别是有机层中的声子如何参与到发光、激子解离、电荷输运等电声耦合的物理过程还需要进行研究。同时二维钙钛矿中晶格畸变产生的自陷域激子,它的发光具有比激子结合能大几倍的斯托克斯位移,并且发光谱展宽巨大,可用于白光LED的制备。

二维杂化钙钛矿另外一个特质是能带结构和光学性质是各向异性的,导致电荷的迁移率在垂直于二维结构的方向相对较小。因此控制二维钙钛矿相对于衬底的结晶方向从而促进光生电荷的收集是另外一个关键因素。如何设计不同的有机层材料和结构以实现光生载流子的高效产生,如何实现薄膜制备过程中对形貌、结晶度和晶相的精确调控以及如何进行光声耦合和光电特性的精准表征等重要问题都需要进一步深入研究。

参 考 文 献

- [1] Kojima A, Teshima K, Shirai Y, et al. Organometal halide perovskites as visible-light sensitizers for photovoltaic cells [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2009, 131(17): 6050-6051.
- [2] Kim H S, Lee C R, Im J H, et al. Lead iodide perovskite sensitized all-solid-state submicron thin film mesoscopic solar cell with efficiency exceeding 9% [J]. *Sci Rep*, 2012, 2(1): 591.
- [3] National Renewable Energy Laboratory, Research cell record efficiency chart [EB/OL]. <https://www.nrel.gov/pv/cell-efficiency.html>, 2020-04-06.
- [4] Meng L, You J, Guo T F, et al. Recent advances in the inverted planar structure of perovskite solar cells [J]. *Accounts of Chemical Research*, 2016, 49(1): 155-165.
- [5] Tsai H, Nie W, Blancon J, et al. High-efficiency two-dimensional Ruddlesden-Popper perovskite solar cells [J]. *Nature*, 2016, 536(7616): 312-316.
- [6] Li N, Zhu Z, Chueh C, et al. Mixed cation FA_xPEA_{1-x}PbI₃ with enhanced phase and ambient stability toward high-performance perovskite solar cells [J]. *Advanced Energy Materials*, 2017, 7(1): 1601307.
- [7] Zhang F, Lu H, Tong J, et al. Advances in two-dimensional organic-inorganic hybrid perovskites [J]. *Energy and Environmental Science*, 2020, 13(4): 1154-1186.
- [8] Zhang J, Qin J J, Wang M, et al. Uniform permutation of quasi-2D perovskites by vacuum poling for efficient, high-fill-factor solar cells [J]. *Joule*, 2019, 3(12): 3061-3071.
- [9] Luo T, Zhang Y, Xu Z, et al. Compositional control in 2D perovskites with alternating cations in the interlayer space for photovoltaics with efficiency over 18% [J]. *Advanced Materials*, 2019, 31(44): 1903848.
- [10] Min H, Kim M, Lee S, et al. Efficient, stable solar cells by using inherent bandgap of α -phase formamidinium lead iodide [J]. *Science*, 2019, 366(6466): 749-753.
- [11] Lian X, Chen J, Zhang Y, et al. Solvation effect in precursor solution enables over 16% efficiency in thick 2D perovskite solar cells [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2019, 7(33): 19423-19429.
- [12] Wu S, Li Z, Zhang J, et al. Efficient large guanidinium mixed perovskite solar cells with enhanced photovoltage and low energy losses [J]. *Chemical Communications*, 2019, 55(30): 4315-4318.
- [13] Saparov B, Mitzi D B. Organic-inorganic perovskites: structural versatility for functional materials design [J]. *Chemical Reviews*, 2016, 116(7): 4558-4596.
- [14] Lin H, Zhou C, Tian Y, et al. Low-dimensional organometal halide perovskites [J]. *ACS Energy Letters*, 2018, 3(1): 54-62.
- [15] Goldschmidt V M. Die Gesetze der Krystallochemie [J]. *Naturwissenschaften*, 1926, 14(21): 477-485.
- [16] Stoumpos C C, Cao D H, Clark D J, et al. Ruddlesden-Popper hybrid lead iodide perovskite 2D homologous semiconductors [J]. *Chemistry of Materials*, 2016, 28(8): 2852-2867.
- [17] Hu J, Yan L, You W. Two-dimensional organic-inorganic hybrid perovskites: a new platform for optoelectronic applications [J]. *Advanced Materials*, 2018, 30(48): 1802041.
- [18] Ma S, Cai M, Cheng T, et al. Two-dimensional organic-inorganic hybrid perovskite: from material properties to device applications [J]. *Science China Materials*, 2018, 61(10): 1257-1277.
- [19] Kumagai M, Takagahara T. Excitonic and nonlinear-optical properties of dielectric quantum-well structures [J]. *Physical Review B Condensed Matter*, 1990, 40(18): 12359-12381.
- [20] Keldysh L V. Coulomb interaction in thin semiconductor and semimetal films [J]. *Soviet Journal of Experimental & Theoretical Physics Letters*, 1979, 29(1): 658-661.
- [21] Hong X, Ishihara T, Nurmikko A V. Dielectric confinement effect on excitons in PbI₄-based layered semiconductors [J]. *Phys-*

- revb, 1992, 45(12): 6961.
- [22] Ishihara T, Hong X, Ding J, et al. Dielectric confinement effect for exciton and biexciton states in PbI_4 -based two-dimensional semiconductor structures[J]. *Surface Science*, 1992, 267(1-3): 323-326.
- [23] Cao D H, Stoumpos C C, Farha O K, et al. 2D homologous perovskites as light-absorbing materials for solar cell applications [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2015, 137(24): 7843-7850.
- [24] Yang X, Zhang X, Deng J, et al. Efficient green light-emitting diodes based on quasi-two-dimensional composition and phase engineered perovskite with surface passivation[J]. *Nature Communications*, 2018, 9(1): 570.
- [25] Quan L N, Yuan M, Comin R, et al. Ligand-stabilized reduced-dimensionality perovskites [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2016, 138(8): 2649-2655.
- [26] Smith I C, Hoke E T, Solisbarra D, et al. A layered hybrid perovskite solar-cell absorber with enhanced moisture stability [J]. *Angewandte Chemie*, 2014, 53(42): 11232-11235.
- [27] Miyata A, Mitioglu A A, Plochocka P, et al. Direct measurement of the exciton binding energy and effective masses for charge carriers in organic-inorganic tri-halide perovskites [J]. *Nature Physics*, 2015, 11(7): 582-587.
- [28] Koh T M, Thirumal K, Soo H S, et al. Multidimensional perovskites: a mixed cation approach towards ambient stable and tunable perovskite photovoltaics [J]. *ChemSuschem*, 2016, 9(18): 2541-2558.
- [29] Milot R L, Sutton R J, Eperon G E, et al. Charge-carrier dynamics in 2D hybrid metal-halide perovskites [J]. *Nano Letters*, 2016, 16(11): 7001-7007.
- [30] Dohner E R, Jaffe A, Bradshaw L R, et al. Intrinsic white-light emission from layered hybrid perovskites [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2014, 136(38): 13154-13157.
- [31] Mathieu H, Lefebvre P, Christol P. Simple analytical method for calculating exciton binding energies in semiconductor quantum wells [J]. *Physical Review B*, 1992, 46(7): 4092-4101.
- [32] He X. Excitons in anisotropic solids: the model of fractional-dimensional space [J]. *Physical Review B*, 1991, 43(3): 2063-2069.
- [33] Andreani L C, Pasquarello A. Theory of excitons in $\text{GaAs-Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{As}$ quantum wells including valence band mixing [J]. *Superlattices & Microstructures*, 1989, 5(1): 59-63.
- [34] Sze S M. *Physics of semiconductor devices*[M]. 2nd Edition, Amsterdam : Wiley, 1981:1438.
- [35] Even J, Pedesseau L, Jancu J, et al. Importance of spin-orbit coupling in hybrid organic/inorganic perovskites for photovoltaic applications [J]. *Journal of Physical Chemistry Letters*, 2013, 4(7): 2999-3005.
- [36] Pedesseau L, Saporì D, Traore B, et al. Advances and promises of layered halide hybrid perovskite semiconductors [J]. *ACS Nano*, 2016, 10(11): 9776-9786.
- [37] Yu Z G. Effective-mass model and magneto-optical properties in hybrid perovskites [J]. *Scientific Reports*, 2016, 6(1): 28576.
- [38] 魏应强, 徐磊, 彭其明. 钙钛矿的 Rashba 效应及其对载流子复合的影响 [J]. *物理学报*, 2019, 68(15): 7-26.
- [39] Ishihara T, Takahashi J, Goto T. Optical properties due to electronic transitions in two-dimensional semiconductors $(\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{NH}_3)_2\text{PbI}_4$ [J]. *Physical Review B*, 1990, 42(17): 11099-11107.
- [40] 苏剑峰, 牛强. 二维钙钛矿结构调控及光物理性能研究进展 [J]. *微纳电子技术*, 2019, 56(8): 622-630, 635.
- [41] Straus D B, Parra S H, Iotov N, et al. Direct observation of electron-phonon coupling and slow vibrational relaxation in organic-inorganic hybrid perovskites [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2016, 138(42): 13798-13801.
- [42] Cortecchia D, Yin J, Bruno A, et al. Polaron self-localization in white-light emitting hybrid perovskites [J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2017, 5(11): 2771-2780.
- [43] Zhu H, Miyata K, Fu Y, et al. Screening in crystalline liquids protects energetic carriers in hybrid perovskites [J]. *Science*, 2016, 353(6306): 1409-1413.
- [44] Wu X, Trinh M T, Niesner D, et al. Trap states in lead iodide perovskites [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2015, 137(5): 2089-2096.
- [45] Straus D B, Kagan C R. Electrons, excitons, and phonons in two-dimensional hybrid perovskites: connecting structural, optical, and electronic properties [J]. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2018, 9(6): 1434-1447.
- [46] Pratt F L, Wong K S, Hayes W, et al. Springer series in solid-state sciences [J]. *Journal of Physics C Solid State Physics*, 2000, 20(3): L41.
- [47] Dohner E R, Hoke E T, Karunadasa H I. Self-assembly of broadband white-light emitters [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2014, 136(5): 1718-1721.
- [48] Liu J, Leng J, Wu K, et al. Observation of internal photoinduced electron and hole separation in hybrid two-dimensional perovskite films [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2017, 139(4): 1435.
- [49] Zhang Y, Wang R, Li Y, et al. Optical properties of two-dimensional perovskite films of $(\text{C}_6\text{H}_5\text{C}_2\text{H}_4\text{NH}_3)_2[\text{PbI}_4]$ and $(\text{C}_6\text{H}_5\text{C}_2\text{H}_4\text{NH}_3)_2(\text{CH}_3\text{NH}_3)_2[\text{Pb}_3\text{I}_{10}]$ [J]. *Journal of Physical Chemistry Letters*, 2019, 10(1): 13-19.
- [50] Thirumal K, Chong W K, Xie W, et al. Morphology-independent stable white-light emission from self-assembled two-dimensional perovskites driven by strong exciton-phonon coupling to the organic framework [J]. *Chemistry of Materials*, 2017, 29(9): 3947-3953.
- [51] Ramirez D, Ignacio Uribe J, Francaviglia L, et al. Photophysics behind highly luminescent two-dimensional hybrid perovskite $(\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{NH}_3)_2(\text{CH}_3\text{NH}_3)_2\text{Pb}_3\text{Br}_{10}$ thin films [J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2018, 6(23): 6216-6221.
- [52] Wu K, Bera A, Ma C, et al. Temperature-dependent excitonic photoluminescence of hybrid organometal halide perovskite films [J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2014, 16(41): 22476-22481.