

温度相关的 CsPbBr₃ 纳米晶瞬态光电导响应研究

樊家顺¹, 夏冬林², 刘保顺²

(武汉理工大学 1. 材料科学与工程学院; 2. 硅酸盐建筑材料国家重点实验室, 武汉 430070)

摘要: 近年来, 全无机铯铅卤化钙钛矿 CsPbX₃(X=Cl, Br, I) 纳米晶(NCs)材料因具有长载流子寿命、强光吸收、低成本制造和带隙可调性等独特的性能已成为研究的热点, 但专注于 CsPbBr₃ 纳米晶瞬态光电导的相关研究却很少。本工作通过配体辅助再沉淀法制备了 CsPbBr₃ 纳米晶体, 并改进了光电导薄膜样品的制样方法和真空瞬态光电导测试装置, 研究了不同温度和不同激发功率对 CsPbBr₃ 纳米晶瞬态光电导的影响。不同温度的瞬态光电导实验结果表明, 在 133~273 K 温度范围内, 光生电流衰减速率随着温度增加而逐渐减小, 而在 273~373 K 温度范围内, 光生电流衰减速率随着温度升高而逐渐增大。不同激发功率的瞬态光电导实验表明, 激发功率从 200 mW 逐渐增大到 1000 mW 时, 光生电流衰减速率增大。本工作的研究方法为研究光激发生成载流子的动力学相关行为提供了一个新思路。

关键词: 卤化铅钙钛矿; CsPbBr₃ 纳米晶; 光生电流; 瞬态光电导; 载流子弛豫

中图分类号: O644; O649 文献标志码: A

Temperature Dependent Transient Photoconductive Response of CsPbBr₃ NCs

FAN Jiashun¹, XIA Donglin², LIU Baoshun²

(1. School of Materials Science and Engineering, Wuhan University of Technology, Wuhan 430070, China; 2. State Key Laboratory of Silicate Materials for Architectures, Wuhan University of Technology, Wuhan 430070, China)

Abstract: In recent years, all-inorganic cesium-lead halogenated perovskite CsPbX₃ (X=Cl, Br, I) nanocrystalline (NCs) materials have become the focus of scientific research due to their unique properties such as long carrier life, strong light absorption, low-cost manufacturing, and band gap adjustability. However, the transient photoconductivity of CsPbBr₃ nanocrystals have been hardly researched. In this work, CsPbBr₃ nanocrystals were prepared by ligand-assisted re-precipitation method. Then their photoconductive sample preparation and test device of vacuum transient photoconductivity were improved. Effects of different temperatures and different excitation powers on transient photoconductivity of CsPbBr₃ nanocrystals were studied. Experiment results show that the photo-generated current decay rate is gradually reduced within the temperature range from 133 K to 273 K, and increases gradually within the temperature range from 273 K to 373 K with temperature increasing. Results of excitation power-dependent show that the photo-generated current decay rate increases when the excitation power increases from 200 to 1000 mW. The research method of this study provides a new idea for studying the dynamics related behavior of photoexcited photo-generated carriers.

收稿日期: 2023-01-04; 收到修改稿日期: 2023-02-12; 网络出版日期: 2023-03-17

基金项目: 国家自然科学基金(51772230) National Natural Science Foundation of China (51772230)

作者简介: 樊家顺(1999-), 男, 硕士研究生. E-mail: 1712723883@qq.com

FAN Jiashun (1999-), male, Master candidate. E-mail: 1712723883@qq.com

通信作者: 夏冬林, 副研究员. E-mail: donglinxia@126.com

XIA Donglin, associate professor. E-mail: donglinxia@whut.edu.cn

Key words: lead halide perovskite; CsPbBr₃ nanocrystals; photo-generated current; transient photoconductivity; carrier relaxation

全无机铯铅卤化钙钛矿 CsPbX₃(X= Cl, Br, I, 或它们的混合物)纳米晶(NCs)因具有长载流子寿命、强光吸收、低制造成本和带隙可调性等独特的性能,被广泛用于制备光伏电池、发光二极管、激光器和光电探测器等光电器件。这些器件的快速发展对其性能的要求也相应提高,例如:延长载流子寿命、延长载流子扩散长度^[1-3]和提高缺陷容忍^[4-6]等,而研究 CsPbX₃ 钙钛矿材料的光生电子-空穴复合行为和光生电子弛豫机制可以为其在发光二极管^[7-8]、激光器^[9]以及光电探测器^[10-12]等领域中的应用提供理论依据。CsPbX₃ 钙钛矿材料的结构和光电特性会受到温度、外加电场和环境气氛以及合成工艺条件等的影响^[13-15],其中,温度^[16]对钙钛矿材料的光电导率、载流子浓度、载流子迁移率、扩散长度、离子传输特性以及它们在光激发后的时间演变^[17-22]等方面的影响最为显著。目前在电荷载流子动力学的研究中,所采取的方法通常是从空间电荷限制电流(Space charge limited current, SCLC)和时间分辨光致发光光谱(Time-resolved photoluminescence, TPRL)中提取光致发光寿命,然而这些技术不能区分钙钛矿材料中存在的不同缺陷,也不能评估其缺陷参数^[23-26]。而深能级瞬态光谱(Deep level transient spectroscopy, DLTS)和热导纳光谱(Thermal admittance spectroscopy, TAS)则是通过改变电压来区分缺陷态的类型和对缺陷参数进行表征。实际上这些技术涉及制造钙钛矿器件的复杂工艺(包括与钙钛矿层相邻的电荷传输层的工艺),而制造钙钛矿器件工艺的复杂性阻碍了深能级瞬态光谱和热导纳光谱方法直接用于钙钛矿缺陷的表征^[27-28]。

为了更直接地定量表征全无机铯铅卤化钙钛矿的缺陷特性,光诱导电流瞬态光谱(Photo-induced current transient spectroscopy, PICTS)可以直接用来评估钙钛矿材料缺陷参数^[29],测量光激发后瞬态电压或电流是一种可以提供有关电子浓度、传输和复合信息的方法^[30]。本研究采用一种更简便直观的瞬态光电导薄膜样品制备方法,利用自行设计的一套真空光诱导电流瞬态光电导测试系统(PICTS)在不同温度、不同激发光强度下光激发 CsPbBr₃ 光电导样品并测量其回复到起始条件的弛豫过程,研究光生电流随时间变化的数据,并表征其结构。该研究方法为研究光激发载流子的动力学相关行为提供了

一个新思路。

1 实验方法

1.1 实验原料

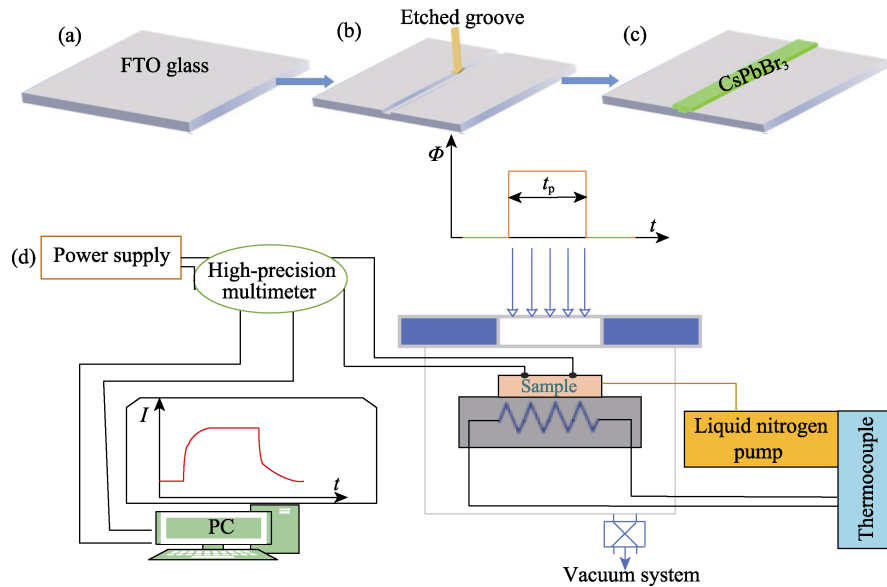
溴化铯(CsBr, 99.9%)、溴化铅(PbBr₂, 99%)、油酸(C₁₈H₃₄O₂, AR)、油胺(C₈H₁₉N, AR)、*N, N*-二甲基甲酰胺(C₃H₇NO, 90%)、乙酸甲酯(C₃H₆O₂, AR)、正己烷(C₆H₁₄, AR)和甲苯(C₇H₈, AR)均购于阿拉丁化学试剂有限公司,未经纯化直接使用。

1.2 胶体 CsPbBr₃ NCs 的制备

采用 Seth 等^[31]报道的方法合成 CsPbBr₃ 纳米晶。在 20 mL 试剂瓶中,将 0.06 g 溴化铯和 0.10 g 溴化铅溶解在 4 mL 的 *N, N*-二甲基甲酰胺中,然后加入 60 μL 油酸和 0.25 mL 油胺制得前驱体溶液。在 15 mL 圆底瓶中,加入 4 mL 甲苯,在剧烈搅拌状态下,将 200 μL 的前驱体溶液添加到甲苯溶液中反应 5 min。然后加入 4 mL 乙酸甲酯,将混合溶液以 9000 r/min 离心 6 min,离心后丢弃上清液,将沉淀物用甲苯洗涤、离心机离心,重复上述操作 3 次,得到 CsPbBr₃ 纳米晶,分散在正己烷中备用。

1.3 光电导薄膜样品的制备

将厚度为 1.1 mm 的氟掺杂的 SnO₂(FTO)导电玻璃切成规格为 20 mm×20 mm 的小片,并用乙醇和去离子水洗涤 10 min,在 N₂ 气氛中干燥。利用激光在 20 mm×20 mm 的小片的中心刻蚀出宽度为 0.5 mm、长度为 20 mm、深度为 200 nm 的凹槽,去除该区域的 FTO 导电膜。随后将激光刻蚀的 FTO 玻璃在超声清洗机中用洗涤剂、丙酮、乙醇和去离子水超声清洗,并在 N₂ 气氛中干燥。将干燥的 FTO 玻璃用透明胶带贴在刻蚀凹槽的两侧,只露出中间被蚀刻的凹槽,为保证分散在正己烷中的 CsPbBr₃ 纳米晶溶液均匀涂覆在 FTO 玻璃上,将 FTO 玻璃以 1300 r/min 旋涂 3 min,然后撕下透明胶带,得到只有凹槽上涂覆有 CsPbBr₃ 薄膜的样品,为了使 CsPbBr₃ 纳米晶和 FTO 玻璃接触良好并不让 CsPbBr₃ 晶体结构发生不可逆的变化(温度超过 130 °C 时 CsPbBr₃ 纳米晶将发生不可逆结构变化),将样品置于 100 °C 氮气气氛中退火 1 h,得到 CsPbBr₃ 薄膜光电导样品。光电导薄膜样品的制备流程和瞬态光电导测试原理,如图 1 所示。

图 1 CsPbBr₃ NC 薄膜样品的制备流程和瞬态光电导测试原理Fig. 1 Preparation process of CsPbBr₃ NC thin film sample and schematic diagram of the transient photoconduction test (a-c) Preparation process of photoconductive samples; (d) Schematic diagram of the transient photoconduction test

1.4 样品表征

使用 UV2600 紫外-可见分光光度计(日本 Shimadzu)测量分散在正己烷中的 CsPbBr₃ NCS 溶液的光吸收。使用荧光分光光度计(TM/QM/NIR, PTI)测试分散在己烷中的 CsPbBr₃ NCS 溶液的光致发光光谱。利用德国布鲁克 AXS 公司的 D8 Advance X 射线衍射仪进行物相分析。利用日本电子公司型号为 JEM-2100F 场发射高分辨率透射电子显微镜表征纳米颗粒的尺寸、形貌和分布。

本实验所用的真空瞬态光电导测试系统是在 Gordillo 等^[32]报道的瞬态光电导测试电路原理的基础上, 结合实际测量的需求, 自行设计了一套真空光诱导电流瞬态光电导测试系统(PICTS)。该系统由源测量单元(Keithley 2450)、数字万用表(Keithley DMM 7510)、四探针样品台(Instec)和温度控制器等组成。温度控制器(Instec MK 2000)通过热电偶加热和液氮泵及水循环泵(Instec LN2P)的运行控制样品温度。样品测量室的真空度由连接到样品室的真空泵(VACUUM -Air-TC110 Pfeiffer)控制, 电离真空规(ZDK-3LED Chengdu Zhenghua)测量真空度。激发光的发光强度由配备有 UV 探测器(Newport 818-UV)的光功率计(Newport 843-R)检测记录。

在改进的真空瞬态光电导测试系统当中, 采用双探针直接与 FTO 玻璃导电层接触组成测试电路, 测试样品的光激发瞬态电流。这与传统的模式相比减少了钙钛矿器件中的复杂工艺影响(包括与钙钛矿层相邻的电荷传输层中的工艺), 更能直接反映 CsPbBr₃ 纳米晶薄膜的相关特性。在所有测试中, 源

测量单元(Keithley 2450)输出的电压和数字万用表(Keithley DMM 7510)测试的光生电流以及激光器单色光脉冲光照周期都由计算机安装的 Kickstart 2.7 软件(Tektronix)控制和记录数据。单模光纤激光器(450 nm)用作激发光源, 利用任意波形函数发生器 AFG 1062(Tektronix)控制激发光源和数字万用表(Keithley DMM 7510), 并调节相应的频率和相位, 以实现测试目的。

在脉冲激光辐照和固定电压下监测 CsPbBr₃ 光电导器件中的光生电流瞬态变化。通过激光器输出持续时间 t_p 和光子能量 $h\nu > E_g$ 的近单色光脉冲照射样品, 其中 E_g 是 CsPbBr₃ 的能带隙。激发照射时光生电流上升, 固定 t_p 时间长度, 一旦激发光脉冲结束, 光生电流迅速下降。采用 0~40 V 单向电压扫描样品, 监测恒压光激发的瞬态光生电流, 获得相关测试数据。

2 结果与讨论

2.1 CsPbBr₃ NCs 的结构和形貌

图 2(a~d)分别为 CsPbBr₃ NCs 在正己烷中的吸收光谱、PL 发射光谱和 XRD 图谱、TEM 和 HRTEM 照片。从图 2(a)可以看出, CsPbBr₃ NC 的吸收带非常宽, 激子吸收峰的波长为 497 nm, 这是由 NC 的尺寸分布或 NC 中激子的热电离^[33]所引起。CsPbBr₃ NCs 在 511 nm 处有一个 PL 发射峰, 该 PL 发射可能源自自由激子的辐射复合或束缚激子。从图 2(b) XRD 图谱可以看出, 在 FTO 玻璃上涂覆 CsPbBr₃

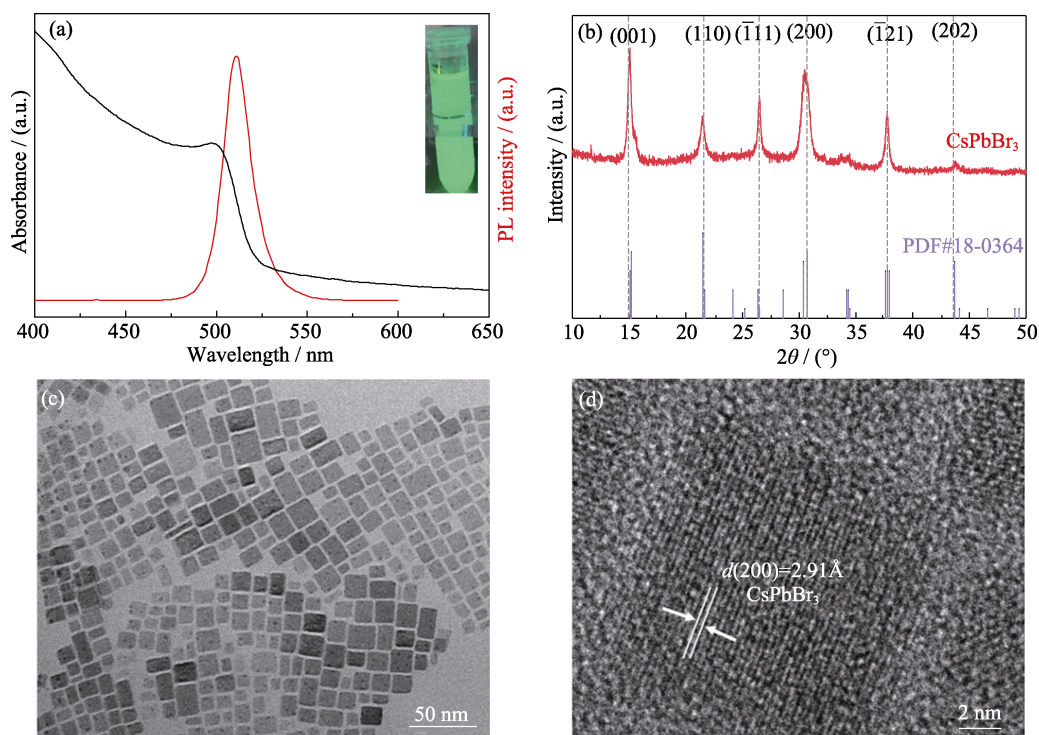


图 2 CsPbBr₃ NCs 的光吸收和 PL 光谱及其结构与形貌图

Fig. 2 Optical absorption, PL spectra, microstructure and micromorphology of CsPbBr₃ NCs
(a) Optical absorption and PL spectra of CsPbBr₃ NCs in n-hexane; (b) XRD pattern;
(c) TEM image; (d) High resolution TEM image

薄膜样品在 $2\theta=15.1^\circ$ 、 21.5° 、 26.5° 、 30.7° 、 37.8° 、 43.7° 处出现衍射峰, 分别对应于 CsPbBr₃ 的(001)、(110)、($\bar{1}11$)、(200)、($1\bar{2}1$)、(202)晶面, 与标准 CsPbBr₃ 的 PDF 卡片(JCPDS 18-0364)比对发现, 所制备的 CsPbBr₃ 薄膜样品为四方钙钒钛矿晶体结构。从图 2(c)TEM 照片可以看出, CsPbBr₃ 纳米晶呈规则的立方体形貌, 尺寸分布较均匀, 纳米晶分散良好, 晶粒的平均尺寸大小为 17 nm。图 2(d)高分辨 HRTEM 照片可以看出, CsPbBr₃ 纳米晶都具有清晰的晶格条纹, 表明制备的样品具有良好的结晶度, 晶格条纹间距均为 0.291 nm, 对应 CsPbBr₃ 纳米晶的(200)晶面。

2.2 CsPbBr₃ 纳米晶在不同温度和不同功率的瞬态光电导

研究瞬态光电导随温度的变化可以获得材料中电荷载流子陷阱能级的激活能(Activation energy, E_A), 即陷阱深浅的信息。由于载流子传输特性与瞬态光生电流峰值的激发光强度有关, 电荷载流子动力学的温度依赖性与光致光生电流瞬态光谱相关^[29], 因此本实验着重研究不同温度和不同激发光功率条件下的瞬态光电导, 基于 Liao 等^[34]有关 CsPbBr₃ 纳米晶在 73~373 K 温度范围内不发生相变的实验结果, 并考虑到现有实验条件, 因此将温度

变化范围设置在 133~373 K, 每隔 20 K 测试瞬态光电导。

在测试各个温度下的瞬态光电导之前, 需要检测探针与 FTO 导电玻璃之间的接触状态, 为此测试了不同温度下, 电压在 0~40 V 范围内变化的归一化电压-电流曲线。从图 3(a)可以看出电压在 0~40 V 范围内, 随着电压升高电流不断增大, 各个曲线并不存在整流区间, 说明在各温度下 FTO 薄膜与探针之间不存在接触势垒, 为欧姆接触。由于在不同温度下 CsPbBr₃ 的能带隙稍有差异, 使得在各温度下随着电压的升高, 电流增长速度各不相同。

在上述测试的基础上, 在激光器激发功率为 1000 mW、偏压为 35 V 和真空度为 0.1 Pa 的条件下分别在不同温度(133~373 K)下测试了样品的光生电流随周期性光照时间变化的曲线(图 3(b, c))以及在温度固定为 293 K, 偏压为 35 V 和真空度为 0.1 Pa 的条件下在不同激发功率(200~1000 mW)下的光生电流随周期性光照时间之间的变化曲线(图 3(d))。周期性光照时间为在 $t=0.25$ s 的时候开灯, 整个开灯时间持续 0.5 s, 直到 $t=0.75$ s 关灯。

从图 3(b, c)可知, 当温度在 133~313 K 区间时, 各个温度的光生电流-时间曲线非常相似, 开灯状态时光生电流先迅速上升, 在随后 0.5 s 的开灯时间里光生电流一直缓慢增加, 直到关灯时光生电流快

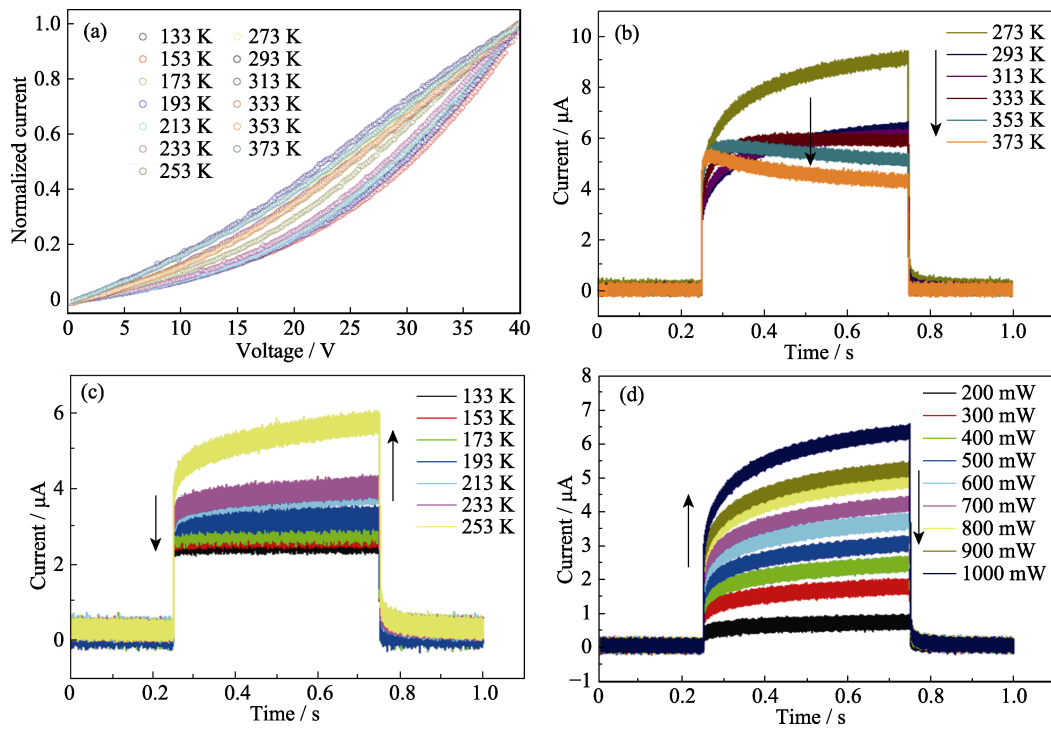


图 3 在不同温度和激发功率下光电导样品的光生电流随光循环时间(*t*)的变化曲线
 Fig. 3 Curves of photo-generated current with light cycle time(*t*) at different temperatures and excitation powers for photoconductive samples

(a) Current-voltage curve of 0–40 V measured at 133–373 K; (b, c) Curves of photo-generated current change with light cycle time at different temperatures; (d) Curves of photo-generated current change with light cycle time at different laser excitation power;
 Colorful figures are available on website

速下降。但是在 333~373 K 温度范围内, 随着温度的升高, 曲线的形状出现了较大变化, 具体原因将在 2.3 节讨论。

从图 3(d)可知, 当温度恒定在 293 K, 偏压为 35 V 和真空度为 0.1 Pa 的条件下在不同的激发功率下所测试的光生电流-时间曲线变化趋势相似, 仅仅是最大光生电流发生了变化。随着激发功率增加, 最大激发光生电流也增加, 这与 Paulo 等^[35]报道的光电流的产生和激发光强成线性关系一致。

2.3 温度相关载流子动力学的瞬态光电导

图 4(a~c)是图 3(b, c)在激光关闭和激光开启后的光生电流下降沿和上升沿的放大图。从图 4(a, b)中可以看出, 瞬态光生电流表现出毫秒级快速衰减的特性。在整个光照循环时间内, 从图 4(c)中可以清楚地看到在 333、353、373 K 这三个温度的曲线均分别存在拐点($P_{333\text{ K}}$ 、 $P_{353\text{ K}}$ 、 $P_{373\text{ K}}$)。这些拐点的出现归结于高温状态下 CsPbBr₃ 深陷阱能级的消失^[29]。从这些拐点开始, 光激发的载流子产生速率开始小于载流子复合速率, 在曲线上表现为光生电流缓慢衰减, 从图 4(c)上还可以看出温度越高, 这个衰减拐点对应的的时间越提前。

光诱导电流瞬态光谱表征需要载流子产生及复合的动力学过程信息, 即: 载流子浓度随时间变化

的趋势。瞬态光电流大小反映了载流子浓度的高低, 为此, 在微秒级的时间窗口内, 绘制了 133~373 K 范围从激光关闭往后 1000 μs 的归一化光生电流-时间变化图(如图 4(d, e)的点图)。

为了描述多种载流子光激发载流子的动力学过程, 一般半导体薄膜的瞬态光电导动力学可以用多指数项的和来描述。考虑到本实验中所用光源的激发功率较高, 所以用曲线拟合程度较好的三指数衰减函数拟合: 每一个温度(*T*)下的光生电流强度 ΔI 随时间(*t*)变化曲线用公式(1)进行三指数项的和进行拟合^[36]:

$$\Delta I(T, t) = A(T)e^{-\frac{t}{\tau_1}} + B(T)e^{-\frac{t}{\tau_2}} + C(T)e^{-\frac{t}{\tau_3}} + D(T) \quad (1)$$

其中, *A*、*B* 和 *C* 是拟合参数, τ_1 、 τ_2 和 τ_3 为三指数拟合的各种载流子衰减时间常数。当载流子寿命在皮秒到纳秒尺度时, 陷阱辅助复合、二阶复合和俄歇复合均存在。而在微秒尺度下, 各类载流子的产生和复合在皮秒至纳秒尺度下皆达到了动态平衡, 在迁移率不发生变化的情况下, 净单激发载流子则为使光生电流升高的净载流子。此时净载流子与晶格中的声子主导了一阶衰减项($A(T)e^{-t/\tau_1}$), 而二阶衰减项除了考虑载流子与晶格中的声子的相互作用外, 还需考虑离子迁移等其他因素与载流子、晶格中的声

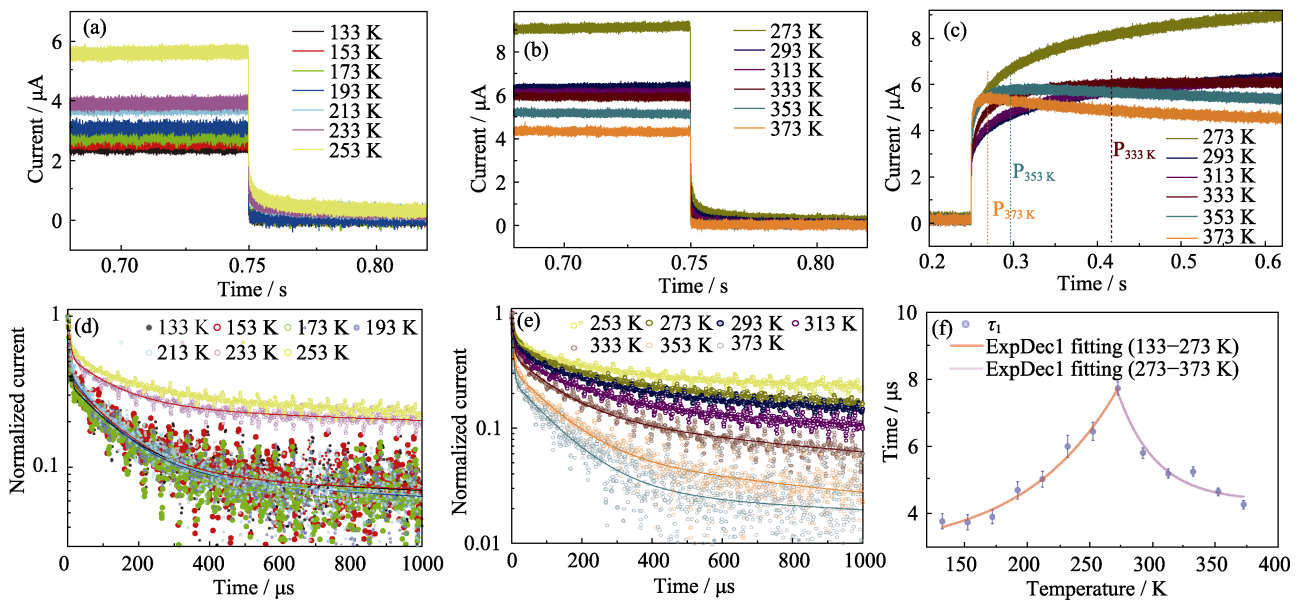


图 4 光电导样品的温度相关的载流子光生电流和最快衰减时间常数曲线

Fig. 4 Curves of temperature-dependent carrier photo-generated currents and the fastest decay time constants of the photoconductive samples

Enlarged views of (a, b) falling and (c) rising edges with temperature changed from 133 to 373 K; (d, e) Normalized current-time curves and their fitting curves of temperature changed with temperature; (f) The fastest decay time constant τ_1 obtained by fitting from experimental data of (d, e) with temperature change; Colorful figures are available on website

子的相互作用, 二阶衰减项为: $B(T)e^{-t/\tau_1} - A(T)e^{-t/\tau_2}$ 。三阶衰减项还要考虑陷阱态的相关作用。本实验拟合得到的在不同温度下归一化光生电流-时间曲线的衰减时间常数 τ_1 、 τ_2 以及 τ_3 , 如表 1 所示, 并分析了 τ_1 的变化规律。三指数拟合曲线为图 4 (d, e) 中的实线部分, 拟合的最快衰减时间常数 τ_1 绘制在图 4 (f) 中。分析实验结果发现温度为 273 K 时有着比其他温度更大的 τ_1 , 在 273 K 左侧低温度的区间, 随着温度升高, τ_1 增大。在 273 K 右侧的高温区间, τ_1 则

是随着温度升高, 逐渐减小, 两个区间的 τ_1 随温度变化趋势都能用单指数函数很好地拟合。实验结果表明在 273 K 附近(这个温度可能跟材料的晶粒大小以及不同陷阱状态等因素有关)CsPbBr₃ 纳米晶体有着比其他温度更慢的载流子弛豫速率。

通过与不同温度下的 PL 谱图对比^[16,22], 发现造成这种载流子弛豫速率更慢趋势的可能原因是载流子浓度和载流子-声子相互作用, 这两个因素决定载流子弛豫速率。载流子浓度增加, 弛豫速率更快(这将在后面激发功率相关载流子动力学部分进行讨论), 但是强烈的载流子-声子相互作用可以减慢载流子的弛豫。

一般来说仅仅温度发生改变而其他因素不发生改变时, 光电导样品的瞬时光生电流大小与瞬时载流子浓度成正相关。从温度 133 K 开始, 当温度开始上升时, 更多低能级的电子可以被激发。这导致了载流子浓度增加, 反映在图 4(a, b)的瞬时光生电流开始增大, 从而提高了载流子弛豫速率, 但是温度升高时, 晶格振动开始足以容纳丰富的高频模式即 LO 模式^[16,37-39], 这就导致了载流子-LO 声子相互作用更加强烈, 从而整体上降低了载流子弛豫速率, 这表现为在 133~273 K 范围, 随着温度升高, τ_1 增大。载流子浓度和载流子-声子之间的相互作用都影响弛豫速率, 但是要确定一个具体的关系式非常复杂。当温度升高到 273 K 以上时, 即使载流子-声子相互作用变得更强烈了, 随着温度从 273 K 升高

表 1 不同温度下时间-归一化光生电流曲线的各拟合参数
Table 1 Fitting parameters of time normalized current curve at different temperatures

Temperatures/K	$\tau_1/\mu\text{s}$	$\tau_2/\mu\text{s}$	$\tau_3/\mu\text{s}$
133	(3.759±0.223)	(124.77±6.69)	(1324.35±361.18)
153	(3.723±0.216)	(127.40±5.72)	(1545.52±582.47)
173	(3.885±0.209)	(134.73±6.23)	(2141.44±1403.33)
193	(4.680±0.260)	(107.52±5.69)	(720.84±118.71)
213	(5.015±0.240)	(128.03±4.42)	(1473.34±412.23)
233	(5.985±0.322)	(124.42±4.29)	(1725.43±171.92)
253	(6.439±0.270)	(133.90±3.88)	(1535.70±80.51)
273	(7.721±0.193)	(133.68±2.92)	(1249.10±30.38)
293	(5.792±0.152)	(121.84±2.33)	(1249.65±34.02)
313	(5.176±0.140)	(123.42±2.59)	(1215.50±43.39)
333	(5.238±0.137)	(119.48±2.78)	(1061.38±47.03)
353	(4.638±0.114)	(115.78±3.05)	(1127.95±113.98)
373	(4.254±0.128)	(116.16±4.02)	(2370.56±1223.21)

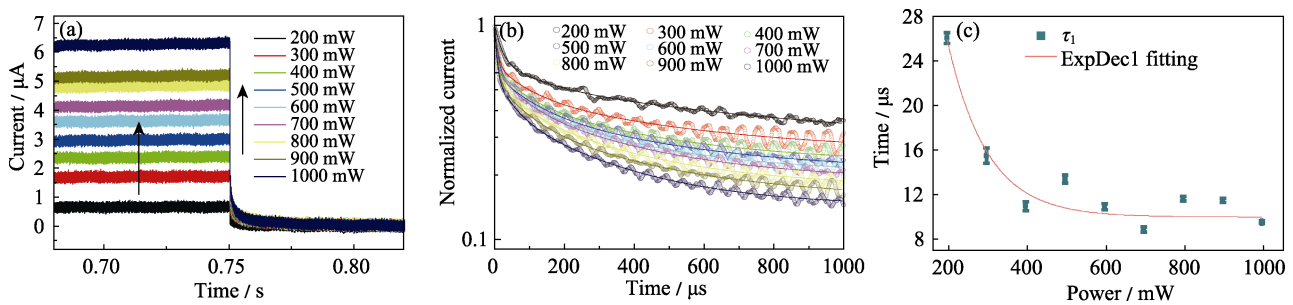


图 5 激发功率相关的光电导样品载流子光生电流和最快衰减时间常数曲线

Fig. 5 Curves of excitation power-dependent carrier photo-generated current and the fastest decay time constant of the photoconductive samples

(a) Curve of photo-generated current of samples with light cycle time at different excitation power; (b) Normalized current-time curve and their fitting curve with different excitation power; (c) The fastest decay time constant τ_1 obtained by fitting from experimental data of (b) with excitation power change; Colorful figures are available on website

到 373 K, 载流子浓度也随之减小, 反映在图 4(a, b) 的瞬时光生电流大小开始减少, 虽然载流子弛豫速率受到载流子-声子耦合的影响, 但是此时载流子浓度对 τ_1 影响更大, 表现为在 273~373 K 区间 τ_1 随着温度升高而减小。

2.4 激发功率相关载流子动力学的瞬态光电导

为了研究光生载流子浓度对载流子弛豫速率的影响, 在室温 293 K、450 nm 激光激发, 真空度为 0.1 Pa 的条件下探测了不同激发功率(200~1000 mW)下的瞬态光电导, 得到了 0~1 s 的完整光照周期光生电流-时间曲线(图 5(a))和激光关闭往后的 1000 μ s 的归一化光生电流-时间曲线(图 5 (b)), 每一个功率 (P)下的光生电流强度 ΔI 随时间(t)变化曲线用公式(2)进行了三指数拟合:

$$\Delta I(P, t) = A(P)e^{-\frac{t}{\tau_1}} + B(P)e^{-\frac{t}{\tau_2}} + C(P)e^{-\frac{t}{\tau_3}} + D(P) \quad (2)$$

其中 A , B 和 C 是拟合参数, τ_1 、 τ_2 和 τ_3 为三指数拟合的各载流子衰减时间常数。得到了不同功率时间-归一化光生电流曲线的最快衰减时间常数 τ_1 , 以及 τ_2 、 τ_3 , 各拟合参数绘制在表 2 中, 拟合的最快衰减时间常数 τ_1 绘制在图 5(c)中。

从图 5 可以看出, 随着激发功率的提高, 光生电流增大, 衰减时间常数 τ_1 越小, 并且随着激发功率增加, τ_1 递减趋势很好地符合单指数拟合。这与 CH₃NH₃PbI₃ 薄膜在不同激发强度下的光致发光动力学过程^[40]非常相似。这是由于在相同温度下, 样品的能级分布并不发生变化, 激发功率升高带来的结果是需要激发更多能量的电子成为载流子, 载流子浓度由此升高, 导致了载流子弛豫速率增大。即使载流子-声子的相互作用随着载流子浓度升高而更加强烈, 但在整体上仍然表现为载流子弛豫速率的增加, 这也解释了当温度从 273 K 到 373 K 载流

子弛豫速率并不像从 133 K 到 273 K 那样随着温度升高而减小。

表 2 不同功率下时间-归一化光生电流曲线的各拟合参数
Table 2 Fitting parameters of time normalized current curve at different powers

Power/mW	τ_1/μ s	τ_2/μ s	τ_3/μ s
200	(25.955±0.493)	(117.67±22.31)	(822.18±234.43)
300	(15.411±0.686)	(91.76±17.61)	(502.61±110.28)
400	(10.856±0.392)	(86.72±13.96)	(423.04±60.38)
500	(13.300±0.351)	(100.49±15.70)	(444.26±71.77)
600	(10.824±0.281)	(52.30±4.84)	(318.36±12.73)
700	(8.775±0.322)	(74.87±6.95)	(353.29±21.81)
800	(11.546±0.210)	(62.75±6.64)	(325.15±15.40)
900	(11.412±0.183)	(89.94±7.53)	(386.28±29.85)
1000	(9.431±0.132)	(51.78±2.85)	(294.00±7.33)

3 结论

基于瞬态光电导测试不同温度和不同激发功率条件下光激发 CsPbBr₃ 的光生电流-时间曲线, 并详细分析了温度变化和激发功率变化时三指数拟合得到的最快衰减时间常数 τ_1 的变化趋势, 实验结果表明在 133~273 K 温度范围, τ_1 随着温度升高而增大; 在 273~373 K 温度范围, τ_1 随着温度升高而减小。随着激发功率提高, 光生电流增大, 衰减时间常数 τ_1 减小。这是由于载流子-声子耦合可能在 CsPbBr₃ 的光生载流子复合和弛豫过程中起着重要作用, 这为进一步研究基于卤化物钙钛矿半导体的高效太阳能电池和其他光电器件提供了一个新思路, 但仍然需要做更多的工作来全面理解卤化物钙钛矿的载流子弛豫过程。

参考文献:

- [1] HERZ L M. Charge-carrier dynamics in organic-inorganic metal halide perovskites. *Annual Review of Physical Chemistry*, 2016, **67**(1): 65.
- [2] MANSER J S, KAMAT P V. Band filling with free charge carriers in organometal halide perovskites. *Nature Photonics*, 2014, **8**(9): 737.
- [3] WEHRENFENNIG C, EPERON G E, JOHNSTON M B, *et al.* High charge carrier mobilities and lifetimes in organolead trihalide perovskites. *Advanced Materials*, 2014, **26**(10): 1584.
- [4] SHI D, ADINOLFI V, COMIN R, *et al.* Low trap-state density and long carrier diffusion in organolead trihalide perovskite single crystals. *Science*, 2015, **347**(6221): 519.
- [5] GUO Z, MANSER J S, WAN Y, *et al.* Spatial and temporal imaging of long-range charge transport in perovskite thin films by ultrafast microscopy. *Nature Communications*, 2015, **6**(1): 7471.
- [6] LIU S, WANG L, LIN W C, *et al.* Imaging the long transport lengths of photo-generated carriers in oriented perovskite films. *Nano Letters*, 2016, **16**(12): 7925.
- [7] WANG N, CHENG L, GE R, *et al.* Perovskite light-emitting diodes based on solution-processed self-organized multiple quantum wells. *Nature Photonics*, 2016, **10**(11): 699.
- [8] TAN Z K, MOGHADDAM R S, LAI M L, *et al.* Bright light-emitting diodes based on organometal halide perovskite. *Nature Nanotechnology*, 2014, **9**(9): 687.
- [9] XING G, MATHEWS N, LIM S S, *et al.* Low-temperature solution-processed wavelength-tunable perovskites for lasing. *Nature Materials*, 2014, **13**(5): 476.
- [10] HU X, ZHANG X, LIANG L, *et al.* High-performance flexible broadband photodetector based on organolead halide perovskite. *Advanced Functional Materials*, 2014, **24**(46): 7373.
- [11] HU Q, WU H, SUN J, *et al.* Large-area perovskite nanowire arrays fabricated by large-scale roll-to-roll micro-gravure printing and doctor blading. *Nanoscale*, 2016, **8**(9): 5350.
- [12] HU W, HUANG W, YANG S, *et al.* High-performance flexible photodetectors based on high-quality perovskite thin films by a vapor-solution method. *Advanced Materials*, 2017, **29**(43): 1703256.
- [13] THUMU U, PIOTROWSKI M, OWENS-BAIRD B, *et al.* Zero-dimensional cesium lead halide perovskites: phase transformations, hybrid structures, and applications. *Journal of Solid State Chemistry*, 2019, **271**: 361.
- [14] DARMAWAN Y A, YAMAUCHI M, MASUO S. *In situ* observation of a photodegradation-induced blueshift in perovskite nanocrystals using single-particle spectroscopy combined with atomic force microscopy. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2020, **124**(34): 18770.
- [15] ZHANG X, ZHAO D, LIU X, *et al.* Ferroelastic domains enhanced the photoelectric response in a CsPbBr₃ single-crystal film detector. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2021, **12**(35): 8685.
- [16] KAUR G, BABU K J, GHOSH H N. Temperature-dependent interplay of polaron formation and hot carrier cooling dynamics in CsPbBr₃ nanocrystals: role of carrier-phonon coupling strength. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2020, **11**(15): 6206.
- [17] EAMES C, FROST J M, BARNES P R F, *et al.* Ionic transport in hybrid lead iodide perovskite solar cells. *Nature Communications*, 2015, **6**(1): 7497.
- [18] MIYATA A, MITIOGLU A, PLOCHOCKA P, *et al.* Direct measurement of the exciton binding energy and effective masses for charge carriers in organic-inorganic tri-halide perovskites. *Nature Physics*, 2015, **11**(7): 582.
- [19] CHRISTIANS J A, MANSER J S, KAMAT P V. Multifaceted excited state of CH₃NH₃PbI₃. Charge separation, recombination, and trapping. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2015, **6**(11): 2086.
- [20] YANG Y, YANG M, LI Z, *et al.* Comparison of recombination dynamics in CH₃NH₃PbBr₃ and CH₃NH₃PbI₃ perovskite films: influence of exciton binding energy. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2015, **6**(23): 4688.
- [21] PIATKOWSKI P, COHEN B, PONSECA C S, *et al.* Unraveling charge carriers generation, diffusion, and recombination in formamidinium lead triiodide perovskite polycrystalline thin film. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2016, **7**(1): 204.
- [22] KAUR G, GHOSH H N. Hot carrier relaxation in CsPbBr₃-based perovskites: a polaron perspective. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2020, **11**(20): 8765.
- [23] HOYE R L Z, BRANDT R E, OSHEROV A, *et al.* Methylammonium bismuth iodide as a lead-free, stable hybrid organic-inorganic solar absorber. *Chemistry – A European Journal*, 2016, **22**(8): 2605.
- [24] PAL J, MANNA S, MONDAL A, *et al.* Colloidal synthesis and photophysics of M₃Sb₂I₉ (M=Cs and Rb) nanocrystals: lead-free perovskites. *Angewandte Chemie International Edition*, 2017, **56**(45): 14187.
- [25] ABULIKEMU M, OULD-CHIKH S, MIAO X, *et al.* Optoelectronic and photovoltaic properties of the air-stable organohalide semiconductor (CH₃NH₃)₃Bi₂I₉. *Journal of Materials Chemistry A*, 2016, **4**(32): 12504.
- [26] UMAR F, ZHANG J, JIN Z, *et al.* Dimensionality controlling of Cs₃Sb₂I₉ for efficient all-inorganic planar thin film solar cells by HCl-assisted solution method. *Advanced Optical Materials*, 2019, **7**(5): 1801368.
- [27] AWNI R A, SONG Z, CHEN C, *et al.* Influence of charge transport layers on capacitance measured in halide perovskite solar cells. *Joule*, 2020, **4**(3): 644.
- [28] ALMORA O, GARCÍA-BATLLE M, GARCIA-BELMONTE G. Utilization of temperature-sweeping capacitive techniques to evaluate band gap defect densities in photovoltaic perovskites. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2019, **10**(13): 3661.
- [29] PECUNIA V, ZHAO J, KIM C, *et al.* Assessing the impact of defects on lead-free perovskite-inspired photovoltaics via photoinduced current transient spectroscopy. *Advanced Energy Materials*, 2021, **11**(22): 2003968.
- [30] BARNES P R F, MIETTUNEN K, LI X, *et al.* Interpretation of optoelectronic transient and charge extraction measurements in dye-sensitized solar cells. *Advanced Materials*, 2013, **25**(13): 1881.
- [31] SETH S, SAMANTA A. A facile methodology for engineering the morphology of CsPbX₃ perovskite nanocrystals under ambient condition. *Scientific Reports*, 2016, **6**(1): 37693.
- [32] GORDILLO G, OTÁLORA C A, RAMIREZ A A. A study of trap and recombination centers in MAPbI₃ perovskites. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2016, **18**(48): 32862.
- [33] LI J, YUAN X, JING P, *et al.* Temperature-dependent photoluminescence of inorganic perovskite nanocrystal films. *RSC Advances*, 2016, **6**(82): 78311.
- [34] LIAO M, SHAN B, LI M. *In situ* Raman spectroscopic studies of thermal stability of all-inorganic cesium lead halide (CsPbX₃, X = Cl, Br, I) perovskite nanocrystals. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2019, **10**(6): 1217.
- [35] MIRANDA P B, HEEGER A J, MOSES D. Ultrafast photogeneration of charged polarons in conjugated polymers. *Physical Review B*, 2001, **64**(8): 1201.
- [36] YETTAPU G R, TALUKDAR D, SARKAR S, *et al.* Terahertz conductivity within colloidal CsPbBr₃ perovskite nanocrystals: remarkably high carrier mobilities and large diffusion lengths. *Nano Letters*, 2016, **16**(8): 4838.
- [37] LI X, WU Y, ZHANG S, *et al.* Quantum dots: CsPbX₃ quantum dots for lighting and displays: room-temperature synthesis, photoluminescence superiorities, underlying origins and white light-emitting diodes. *Advanced Functional Materials*, 2016, **26**(15): 2584.
- [38] STOUMPOS C C, MALLIAKAS C D, PETERS J A, *et al.* Crystal growth of the perovskite semiconductor CsPbBr₃: a new material for high-energy radiation detection. *Crystal Growth & Design*, 2013, **13**(7): 2722.
- [39] DU W, ZHANG S, WU Z, *et al.* Unveiling lasing mechanism in CsPbBr₃ microsphere cavities. *Nanoscale*, 2019, **11**(7): 3145.
- [40] YAMADA Y, NAKAMURA T, ENDO M, *et al.* Photocurrent recombination dynamics in perovskite CH₃NH₃PbI₃ for solar cell applications. *Journal of the American Chemical Society*, 2014, **136**(33): 11610.