

混合型碘系钙钛矿薄膜变温光致发光特性的研究*

蒋泵¹⁾ 陈思良¹⁾ 崔晓磊⁴⁾ 胡紫婷¹⁾ 李跃¹⁾ 张笑铮³⁾
 吴康敬¹⁾ 王文贞³⁾ 蒋最敏²⁾ 洪峰¹⁾ 马忠权¹⁾
 赵磊¹⁾ 徐飞^{1)2)†} 徐闰^{3)‡} 詹义强^{4)††}

1) (上海大学物理系, 上海大学-索朗光伏材料与器件 R&D 联合实验室, 上海市高温超导重点实验室, 上海 200444)

2) (复旦大学物理系, 应用表面物理国家重点实验室, 微纳光子结构教育部重点实验室, 上海 200433)

3) (上海大学电子信息材料系, 上海 200444)

4) (复旦大学信息科学与工程学院, 上海 200433)

(2019年8月16日收到; 2019年10月13日收到修改稿)

研究了阴离子和阳离子混合型碘系钙钛矿薄膜材料的结构、光学性质及光致发光温度特性. 研究发现, 阴离子混合型碘系钙钛矿 ($MAPb(Br_xI_{1-x})_3$, $MA^+ = CH_3NH_3^+$) 随着半径较小的 Br⁻ 离子的比例增加 ($x = 0-0.1$), 薄膜择优取向生长更明显, 其光学带隙从 1.43 eV 到 1.48 eV 线性增加. 在光抽运下, 随着工作温度从 10 K 升高到 125 K, 纯碘系钙钛矿 ($MAPbI_3$, 即 $x = 0$) 可见区光致发光 (PL) 的峰位轻微的红移; 之后至 350 K, 发生蓝移. 而 Br⁻ 阴离子混合型钙钛矿薄膜的 PL 峰位只随温度升高持续蓝移. 并且在不同工作温度下, Br⁻ 阴离子比例 x 与 PL 峰位呈现线性关系. 对于纯碘系钙钛矿, 其高温段激子结合能是 37.5 meV; 随着 Br⁻ 的比例的增加, 高温段激子结合能会先增大后减小. 当 $x = 0.0333$, 其薄膜 PL 半高宽随温度升高展宽幅度最小, 具有更好的温度稳定性. 通过进一步三重阳离子混合和阴离子调节, 获得更加优良的混合型碘系钙钛矿 ($(Cs_{0.05}(FA_{0.85}MA_{0.15})_{0.95})Pb(Br_{0.15}I_{0.85})_3$, $FA^+ = HC(NH_2)_2^+$) 薄膜, 为进一步研制太阳能电池和发光器件奠定了实验基础.

关键词: 混合型钙钛矿, 变温光致发光, 光学性能, 激子结合能

PACS: 68.55.ag, 78.20.-e, 78.55.-m

DOI: 10.7498/aps.68.20191238

1 引言

钙钛矿材料因其长载流子寿命、低激子结合能、长载流子扩散长度和低廉的制备成本, 引起了研究者的广泛关注^[1-6]. 自 2009 年碘化铅甲胺 ($MAPbI_3$, $MA^+ = CH_3NH_3^+$) 钙钛矿材料首次作

为光吸收剂被引入到染料敏化电池中获得了 3.8% 的光电转换效率以来, 经过科研人员 10 年来的努力, 钙钛矿太阳能电池 (PSCs) 效率已经到达了 25.2%^[7], 而且可以通过调控阴离子的卤族元素比例而且可改变带隙大小, 使钙钛矿在发光二极管和探测器商业应用上展现出了广阔的前景^[8-10]. 然而, $MAPbI_3$ 存在不稳定的内在因素: 较低的晶格

* 上海市自然科学基金 (批准号: 17ZR1409600)、国家自然科学基金 (批准号: 61874027, 11527805, 61874070) 和复旦大学应用表面物理国家重点实验室 (批准号: KF2018_08) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: feixu@staff.shu.edu.cn

‡ 通信作者. E-mail: runxu@staff.shu.edu.cn

†† 通信作者. E-mail: yqzhan@fudan.edu.cn

形成能; 由离子迁移产生的缺陷的引起的 $I-V$ 回滞效应^[11,12]; 外在水和氧气导致的不稳定因素^[13]等. 钙钛矿通过容忍因子 t 和八面体因子 μ 来描述离子之间半径与钙钛矿相的稳定关系, 为进一步优化钙钛矿光电性能提供了依据^[14]. 为了解决钙钛矿内在的结构稳定性问题, 在 ABX_3 的钙钛矿结构中, 通过一价阳离子替代 A 位的 MA^+ 阳离子以获得稳定的钙钛矿相, 同时还改善了钙钛矿薄膜的光电性能. 常见的替代有甲脒基团 ($FA^+ = HC(NH_2)_2^+$) 有机阳离子或者 K^+ ^[15], Cs^+ ^[16], Ru^+ ^[17] 等碱金属离子. 例如, 来自韩国的 Yang 团队^[18] 提出了混合 MA^+ 和 FA^+ 制备的钙钛矿薄膜, 其制得的 PSCs 实现了 22.1% 的效率. Saliba 等^[16] 通过进一步加入 Cs^+ , 获得三元混合阳离子制备的钙钛矿, 其电池高效 (22.1%) 且稳定性得到进一步改善. 此外, 在三元混合阳离子钙钛矿中添加 K^+ 阳离子获得一种新的四重阳离子混合钙钛矿薄膜, 其电池获得超过 22% 的光电转换效率且无 $I-V$ 回滞效应^[15]. 进一步的阴离子调控工程可以获得相对稳定的钙钛矿相; 而且能调控其带隙, 使其光致发光 (PL) 的范围可以覆盖整个可见区范围^[19,20], 实现大多数光电器件工作需要的光谱范围. 值得注意的是, 低比例的 Cl^- 混合型碘系钙钛矿薄膜, 提升了其结构稳定性, 但不会改变钙钛矿的带隙^[21]. 对于纯碘系钙钛矿 ($MAPbI_3$), 拥有 1.5 eV 左右的带隙, 大于太阳能电池最佳带隙 1.1—1.4 eV 之间的范围. 但随着 Br 比例的增加可以使其带隙增大, 有利于其在叠层太阳能电池上应用^[22]. 激子结合能作为研究钙钛矿的光学性质关注的重点. 如 $MAPbI_3$ 的结合能的范围在 20—50 meV, 而 $MAPbBr_3$ 的结合能更高^[23,24]. 大部分的光学性质研究主要集中在纯碘系钙钛矿, 对于含有少量 Br 的混合型碘系钙钛矿的光学性能和稳定性的研究依然不足. 特别地, 变温 PL 可以了解半导体激子行为和发光淬灭现象, 有助于进一步了解材料的光学性质^[25,26].

应用钙钛矿材料最重要的就是获得带隙合适、缺陷少、结构稳定的钙钛矿薄膜. 本文使用单步旋涂法制备了高质量 Br^- 阴离子混合型和三重阳离子混合的碘系钙钛矿薄膜, 研究了其结构、化学成分、光学带隙和变温 PL 等特性; 分析了混合离子薄膜对钙钛矿光学性能的影响, 为光伏器件的制备提供了进一步的实验依据.

2 实验方法

2.1 制备方法

通过添加反溶剂, 采用单步旋涂法工艺, 制备出不同 Br^- , I^- 阴离子混合比例的钙钛矿薄膜^[27]. 薄膜制备过程是在氮气保护气氛下的手套箱中完成. 首先, 将制得的 MAI , $MABr$ 和 PbI_2 , $PbBr_2$ 粉末根据所需摩尔比例加到以 3 : 7 体积比的 DMSO (二甲亚砜) 和 GBL (γ -丁内酯) 溶剂中, 充分混合溶解后, 制得前驱体溶液. 旋涂的过程分为两步: 第一步, 将溶液滴在洗净的 FTO 衬底上, 以 1000 r/min 的转速慢速旋转 10 s 铺开溶液, 之后以 5000 r/min 旋转 30 s 甩掉多余溶液; 第二步, 在旋涂的最后 8 s 时, 滴加甲苯反溶剂, 以便促进结晶过程及修饰薄膜晶体的表面形貌. 最后, 将样品放置到热台上, 在 100 °C 下退火 600 s 结晶获得碘溴混合离子的钙钛矿薄膜.

制备三重混合阳离子的钙钛矿薄膜时, 将 FAI (1 mol), PbI_2 (1 mol), $MABr$ (0.2 mol), $PbBr_2$ (0.2 mol) 粉末加入体积比为 4 : 1 的 DMF (N, N-二甲基甲酰胺) 和 DMSO 混合溶剂, 制备前驱液. 再将溶于 DMSO 中的 CsI (0.15 mol) 加入前驱液中, 获得三重阳离子混合前驱体溶液. 最后, 旋涂成膜的过程与碘溴混合阴离子钙钛矿薄膜相同.

2.2 表征手段

在样品进行结构和成分分析时, X 射线衍射 (XRD) 采用日本理学公司 (Rigaku) 的 D/MAX III 型仪器, X 射线源是 Cu 的 K_α 线 ($\lambda = 0.15406$ nm), 管电压和管电流分别为 30 kV 和 30 mA; X 射线光电子能谱 (XPS) 使用赛默飞世尔 (Thermo Fisher) 的 ESCALAB-250 Xi 型仪器, X 射线源是 Al 的 K_α 线 (1486.6 eV). 钙钛矿薄膜厚度由美国 Ambios Technology 公司的 XP-2 型针式台阶仪测定, 为 $300 \text{ nm} \pm 10 \text{ nm}$. TU-1901 型双光束紫外-可见分光光度计测量钙钛矿薄膜的光吸收和光学带隙, 扫描波长范围为 300—900 nm. 我们使用自行搭建的集成光电测量系统研究钙钛矿薄膜的光致发光特性的温度行为^[28]. 激光的激发波长为 405 nm, 功率 20 mW, 温度范围 10—350 K.

3 实验结果与讨论

3.1 结构和成分的分析

首先, 为了从结构和成分上了解少量的 Br⁻ 对阴离子混合型碘系钙钛矿 (MAPb(Br_xI_{1-x})₃) 薄膜的影响, 进行了 XRD 和 XPS 测试. 在 XRD 图谱中 (如图 1(a)), 对应衍射角 14.12° 和 28.48° 的 (110) 和 (220) 晶面的衍射峰强度明显强于其他峰; 同时, 随着 Br 比例增加, 在 20°, 23.54° 和 31.88°, 对应 (112), (211), (312) 晶面的衍射峰, 其强度都明显减弱. 这表明随着 Br 比例的提升, 薄膜的沿 (110) 方向择优性更好. 另外, 可以看出 Br 比例增加, 使衍射峰位发生了明显的变化. 如图 1(b) 所示, 不同 Br 比例的钙钛矿薄膜的 (110) 晶面和 (220) 的晶面的面间距 *d* 和衍射峰强度变化情况.

随着 Br 比例增加, 晶面间距增大且晶面间距与 Br 比例 *x* 表现线性关系. 这是由于 Br⁻ 离子半径小于 I⁻ 离子半径使整个钙钛矿晶格变小. 衍射峰强度和晶体结晶度有关, 而结晶度除了与晶体结构有关外, 还与制备工艺、环境、薄膜质量和表面形貌平整度之间都存在着内在联系. 但从趋势来看, Br⁻ 离子的改善了碘系钙钛矿的晶体结构. 尤其当 *x* = 0.0667 时, 钙钛矿的衍射峰强度是纯碘系钙钛矿的 3 倍左右. 这说明 Br⁻ 有利于晶粒生长, 是获得高质量的钙钛矿薄膜的关键因素. 如图 1(c) 所示, 不同 Br 比例下的钙钛矿薄膜中 Pb 和 I 元素结合能 XPS 图谱. 其中, Pb 4f_{7/2} 和 Pb 4f_{5/2} 轨道电子结合能分别为 137.7 eV 和 142.6 eV, 对应于 Pb²⁺ 离子; 并且随着 Br⁻ 的含量增加使 Pb 的结合能变化, 产生了化学位移^[29]. I 3d_{5/2} 和 I 3d_{3/2} 轨道电子结合能分别为 630.3 eV 和 618.8 eV, 对应于 I 离

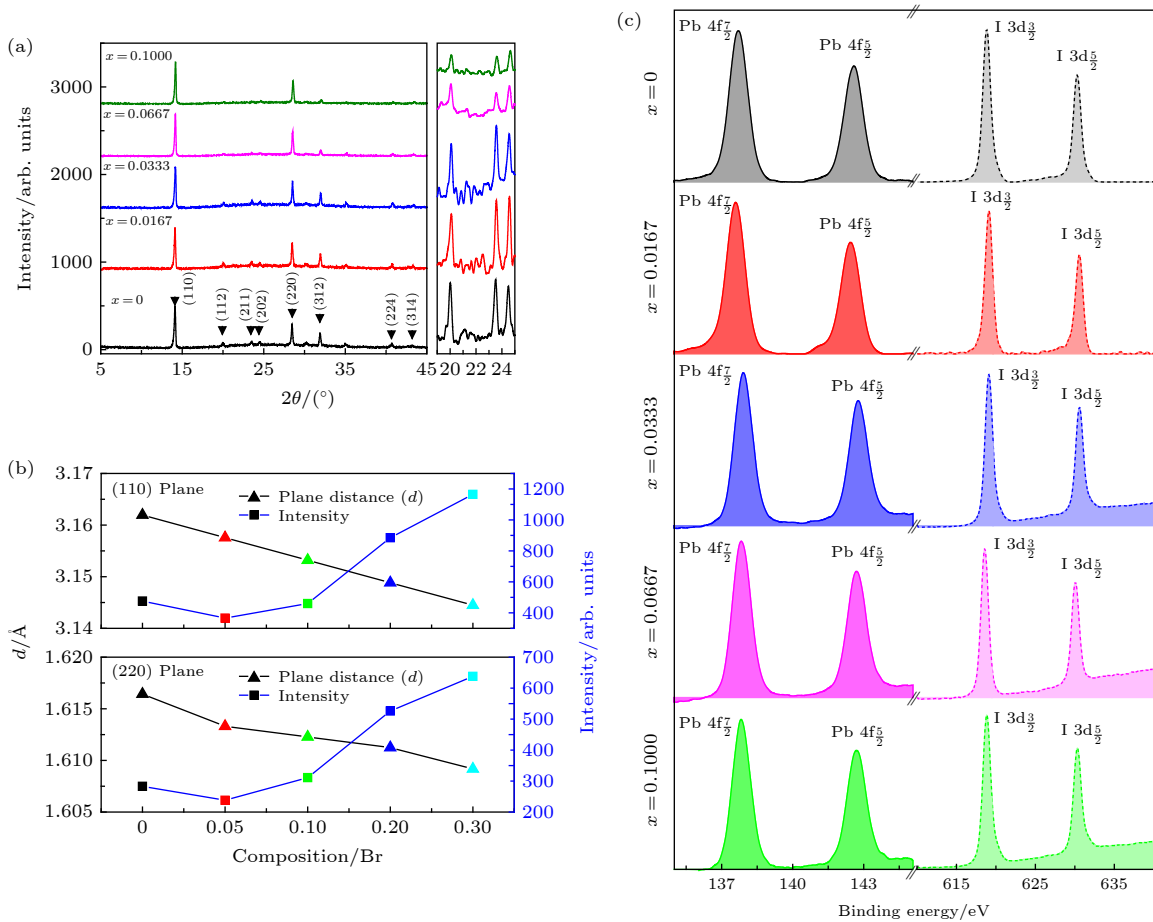


图 1 (a) 阴离子混合型钙钛矿 MAPb(Br_xI_{1-x})₃ 的 XRD 谱; (b) (110) 和 (220) 衍射峰强和晶面间距 *d* 随 Br 比例 *x* 的变化; (c) 不同 Br 比例的钙钛矿薄膜中 Pb 和 I 元素 XPS 谱

Fig. 1. (a) The XRD of hybrid anion mixed perovskite MAPb(Br_xI_{1-x})₃; (b) the diffraction intensity and plane distance obtained at different molar ratios of Br⁻ in lattice plane of (110) and (220); (c) the XPS spectra of Pb and I element in perovskite film for different Br ratios.

表 1 样品化学式与 XPS 结果对比
Table 1. Chemical formula of sample compare with XPS.

Pb/I原子比	样品化学式	XPS测得成分
26.42/73.58	$MAPb(I_{0.9833}Br_{0.0167})_3$	$MAPb(I_{0.97}Br_{0.03})_3$
26.84/73.16	$MAPb(I_{0.9667}Br_{0.0333})_3$	$MAPb(I_{0.9467}Br_{0.0533})_3$
27/73	$MAPb(I_{0.9333}Br_{0.0667})_3$	$MAPb(I_{0.9367}Br_{0.0633})_3$
27.55/72.45	$MAPb(I_{0.9}Br_{0.1})_3$	$MAPb(I_{0.9133}Br_{0.0667})_3$

子. 没有其他价态的峰出现表明薄膜中没有产生其他价态的相. 通过 XPS 分析了五种不同比例 Br 的混合型钙钛矿薄膜的 Pb 和 I 元素化学计量数比值, 详细结果见表 1. 结果显示, 其比例接近化学式中元素比例.

3.2 光学带隙的研究

利用固体的光吸收公式^[30]将阴离子混合型钙钛矿 ($MAPb(Br_xI_{1-x})_3$) 透射谱转化为吸收谱. 经过公式转换得到薄膜吸收系数的数量级为 10^5 cm^{-1} . 随样品中 Br 比例的增加, 吸收边发生蓝移 (图 2(a)). 利用 Tauc 方程^[31,32]拟合得到光学带隙 (E_g),

$$(\alpha h\nu)^2 \propto (h\nu - E_g). \quad (1)$$

如图 2(b) 所示, 线性拟合得到的横坐标截距对应材料的光学带隙. 随着 Br 比例的增加, 光学带隙在 1.43 eV 到 1.48 eV 之间变化. 根据经验公式, E_g 随 Br 比例 x 的非线性变化可以用二次方程来表示^[33]:

$$\begin{aligned} E_g[MAPb(Br_xI_{1-x})_3] &= E_g[MAPbI_3] + (E_g[MAPbBr_3] \\ &\quad - E_g[MAPbI_3] - b)x + bx^2, \end{aligned} \quad (2)$$

其中 b 是弯曲指数^[34,35]. 将光学带隙做了最小二乘法的相关度处理, 如图 2(c) 所示. 用最小二乘法对 E_g 的拟合式为

$$E_g = 1.43 + 0.4x + 1.2x^2. \quad (3)$$

在使用最小二乘法拟合时, 使用通式 $MAPb(Br_xI_{1-x})_3$. 拟合结果与文献^[33]结果是相近的. 弯曲指数 b 的概念原本是研究无机混合的半导体材料时提出的. 对于本文钙钛矿薄膜, 拟合得到 b 的数值接近 1, 说明 I 和 Br 的混合在带隙上是可调的. 本文拟合得到的结果与理论值存在一些差异. 考虑到 XPS 测试误差, 导致与材料的化学表达式有差异. 所以, 上述表征结果可以完全证实本文得到的薄膜样品 $MAPb(Br_xI_{1-x})_3$ 是可靠且成功的.

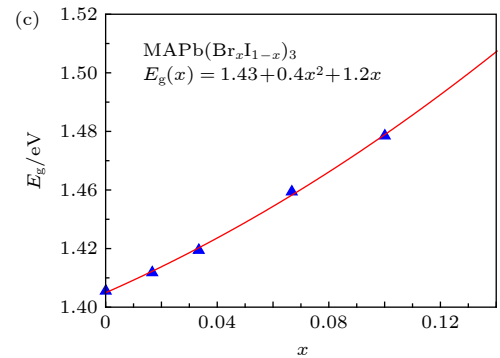
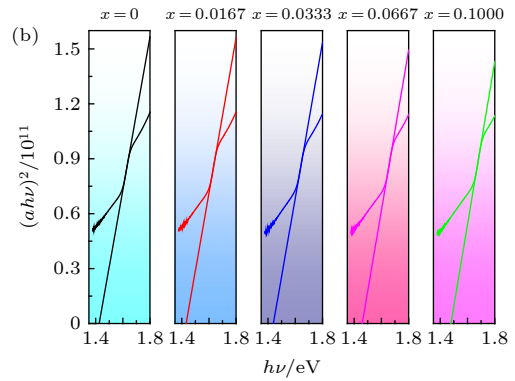
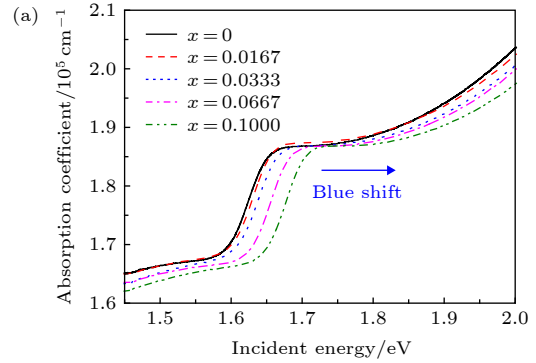


图 2 室温下的阴离子混合型钙钛矿 $MAPb(Br_xI_{1-x})_3$ (a) 吸收系数与入射光子能量的关系; (b) Tauc 方差分析光学带隙; (c) 由 (1) 式拟合带隙 E_g 的变化

Fig. 2. Hybrid anion mixed perovskite $MAPb(Br_xI_{1-x})_3$ in room temperature: (a) Absorption coefficient change with incident photon energy; (b) the optical bandgap obtained by Tauc equation; (c) the change of E_g using Eq. (1) fitting.

3.3 光致发光特性的研究

图 3 所示为在 405 nm 激光激发下, 混合型

钙钛矿 ($\text{MAPb}(\text{Br}_x\text{I}_{1-x})_3$) 薄膜的室温 PL 谱. 从图 3(a) 可以看出, 随着 Br 比例的增加, 钙钛矿薄膜的 PL 峰位持续的蓝移. 并且进一步提取 PL 峰位与 Br 比例 x 的信息, 发现 PL 峰位与 Br 的比例呈现出线性关系, 如图 3(b) 所示. 而混合 $\text{MAPb}(\text{Br}_{0.0667}\text{I}_{0.9333})_3$ 的薄膜的 PL 峰强最强. 这说明一定量的 Br 一定程度上改善了其光学性能, 增加了辐射复合概率.

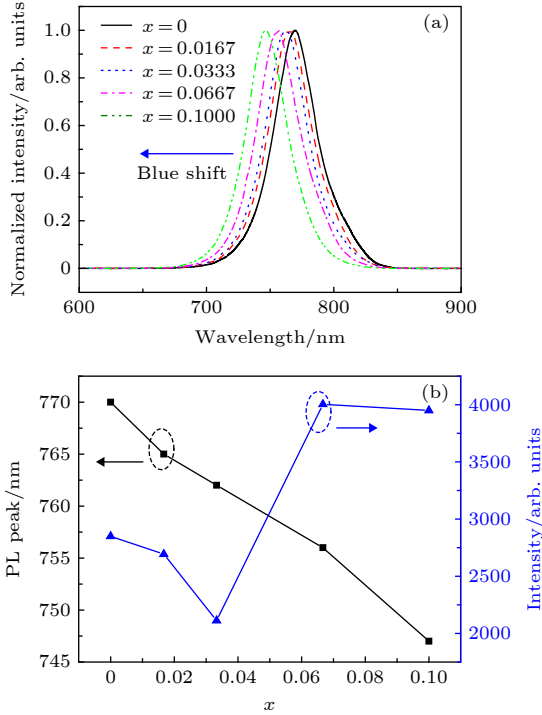


图 3 室温下阴离子混合型钙钛矿 $\text{MAPb}(\text{Br}_x\text{I}_{1-x})_3$ PL 图谱 (a) 归一化 PL 谱; (b) 峰位和峰强与 Br 比例 x 的关系
Fig. 3. Photoluminescence of hybrid anion mixed perovskite $\text{MAPb}(\text{Br}_x\text{I}_{1-x})_3$ at room temperature: (a) The photoluminescence spectra; (b) the change of peak position and intensity.

为进一步了解阴离子混合型钙钛矿薄膜的光学特性, 进行了变温 PL 的测量 (图 4). 从图 4(a) 可以看出, 工作温度对纯碘系钙钛矿的 PL 有显著的影响. 低温 10 K 时, 由于声子发射被抑制, 薄膜发光显著. 随着温度上升, PL 峰强明显减弱, 如在 100 K 左右发光峰强衰减为 10 K 时的一半. 而在 Br 混合型薄膜, 在 150 K 附近峰强才衰减至 10 K 时的一半. 这说明 Br 混合型薄膜辐射复合的热稳定性得到了提高. 如图 4(b) 所示, 无论在哪个工作温度下, Br 的加入, 都将导致 PL 的峰位的蓝移. 在低于 100 K 时, MAPbI_3 的峰位随着温度升高有

轻微的红移; 在 125—350 K 区间内, 峰位随温度升高开始明显的蓝移 [36]. 这是由于在 125 K 附近, MAPbI_3 有一个从斜方晶系向四方晶系的相变过程 [37]. 所以, 钙钛矿的发光峰位有一个反常变化. 但是, 随着 Br 比例的逐渐增大, 可以观察到混合型钙钛矿薄膜在 10—150 K 范围内峰位红移的现象逐渐消失, 我们认为 Br 的掺杂会引起钙钛矿晶格的扭曲 [10], 而晶格扭曲会使声子和电子耦合作用的 S 变小, 从而导致了 Stokes 的效应变弱, 最终反映在对 PL 峰位移动的作用减小. 这种情况下, 带隙随温度升高而增大起到主要作用 [28], 从而导致 PL 峰位发生持续蓝移. 相对于其他薄膜峰位移动在 20 nm 左右, 当 $x = 0.0333$ 的混合型钙钛矿薄膜从 10—350 K 峰位移动 13 nm, 峰位的移动随温度变化最小. 温度升高使 PL 峰的半高宽展宽, 且不同 Br 比例的半高宽展宽的变化有所差距. 如图 4(c) 所示, 为了进一步通过研究钙钛矿的激子行为, 通过 Arrhenius 方程对变温 PL 峰的积分强度进行了拟合,

$$I_{\text{PL}}(T) = \frac{A}{\left(1 + B \times e^{-\frac{E_{a1}}{kT}} + C \times e^{-\frac{E_{a2}}{kT}}\right)}, \quad (4)$$

式中 A, B, C 是拟合系数; E_{a1} 和 E_{a2} 分别是低温段 (10—150 K) 和高温段 (150—350 K) 的激子结合能, 对应了钙钛矿低温斜方相和高温段四方相的激子结合能. 在纯碘系钙钛矿样品中, 高温段四方相下激子的结合能为 37.5 meV. 在 $x = 0.0167$ 时, 激子的结合能最大. 但随着 Br 比例的进一步增加, 发现高温段下的激子结合能开始持续减小. 进一步提取在不同工作温度下的 PL 峰强、峰位和半高宽与 Br 比例的关系 (图 4(d)). 可以发现, 在同一个温度点、不同 Br 比例 x 的 PL 峰位移动呈线性关系, 与光学带隙移动保持一致性. 这是由 I 和 Br 不同离子半径和摩尔质量导致的阴离子折合半径的变化造成的晶格常数变化, 从而影响到材料带隙变化. 半高宽的数据体现了声子和激子的相互作用. 半高宽在低温段和高温段有显著的差异. 在低温段, 当 $x = 0.0333$ 半高宽是五个混合比例最高的; 然而在高温段, $x = 0.0667$ 的半高宽超过了 $x = 0.0333$ 的半高宽. 随温度升高, $x = 0$ 的半高宽展宽了 (37.0 ± 0.5) meV, 远小于之前报道的展宽幅度 [36]; 其半高宽随温度升高展宽最不显著的是 $x = 0.0333$, 展宽了 (25.8 ± 0.5) meV. 证明我

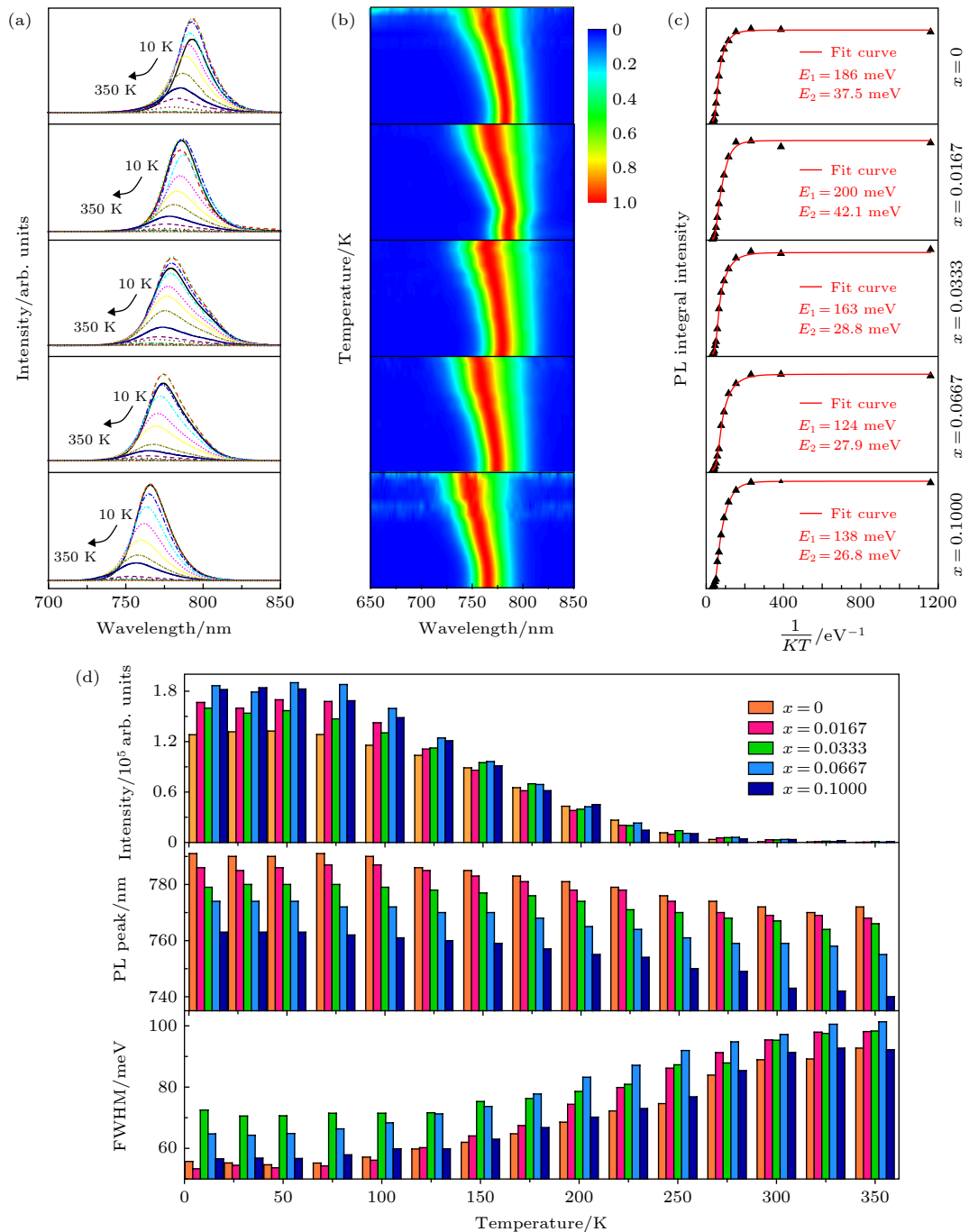


图 4 阴离子混合型钙钛矿 $MAPb(Br_xI_{1-x})_3$ 可见波段变温 PL 谱 (a) PL 谱; (b) PL 投影图; (c) 通过 Arrhenius 拟合提取激子结合能; (d) PL 的强度、峰位和半高宽

Fig. 4. Temperature-dependent photoluminescence of hybrid anion mixed perovskites $MAPb(Br_xI_{1-x})_3$ in visible region: (a) The photoluminescence spectra; (b) the projection mapping of photoluminescence; (c) the excitonic binding energy extract by Arrhenius equation fitting; (d) the intensity, peak position and full width at half maximum of photoluminescence.

们成功地制备了高质量的薄膜, 且进一步表明了 Br-混合型钙钛矿 $MAPb(Br_{0.0333}I_{0.9667})_3$ 薄膜有更高的成膜质量和更稳定的光学性能.

最近的研究也表明了三重混合阳离子会抑制相的转变和具有更低的激子结合能、更好的载流子

运输, 有利于进行器件的制备^[38]. 在以上研究的基础上, 通过三阳离子混合和卤素调节的进一步优化, 获得结构更加稳定的钙钛矿 $(Cs_{0.05}(FA_{0.85}MA_{0.15})_{0.95})Pb(Br_{0.15}I_{0.85})_3$ 薄膜. 从图 5 可以看出: PL 的低温发光峰在 772 nm 附近, 对应光发射能

量为 1.61 eV 左右,且在 150 K 以下基本保持不变;在此后温度逐渐升高并接近室温时,发光峰位蓝移变得明显,半宽高相较于 150 K 情况下展宽了 2 倍左右. 这表明此比例的样品温度稳定性相较于阴离子混合型钙钛矿是更好的,适用于后续光伏和发光器件的制备工作.

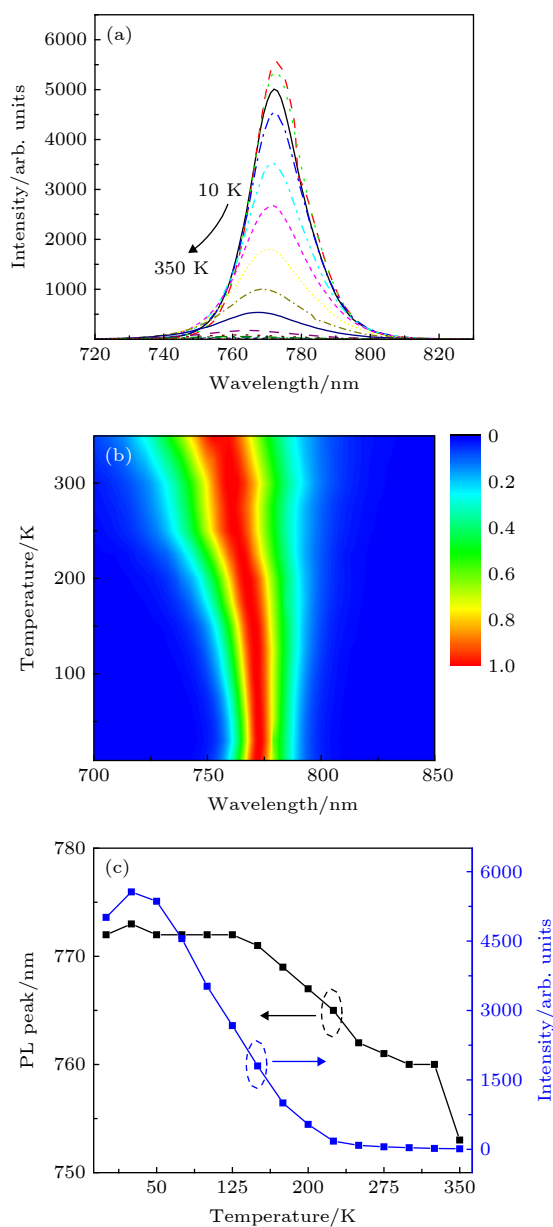


图 5 混合阳离子 $(\text{Cs}_{0.05}(\text{FA}_{0.85}\text{MA}_{0.15})_{0.95})\text{Pb}(\text{Br}_{0.15}\text{I}_{0.85})_3$ 薄膜 (a) PL 谱; (b) 归一化变温 PL 投影图; (c) 可见波段发光峰位和强度随温度的变化

Fig. 5. Photoluminescence dependent-temperature of mix cation $(\text{Cs}_{0.05}(\text{FA}_{0.85}\text{MA}_{0.15})_{0.95})\text{Pb}(\text{Br}_{0.15}\text{I}_{0.85})_3$ measured at temperature range from 10 K to 350 K: (a) The photoluminescence spectra; (b) the projection mapping of normalize photoluminescence; (c) the peak position and intensity evolution with temperature.

4 结论

本文通过单步法制备了高质量的混合型钙钛矿薄膜. 在碘溴混合型钙钛矿薄膜中,随着半径较小的溴离子比例 x 的增加,钙钛矿晶体的晶格常数减小,钙钛矿的光学带隙增大,PL 发光峰位蓝移. 且在变温 PL 的不同温度下,发光峰位随溴碘比例的增加呈现线性关系. 随着温度升高, $x = 0$ 的峰位先发生微弱的红移再蓝移;但是含 Br 混合型薄膜的峰位呈现较有规律性的蓝移. 从变温 PL 发现,在 $x = 0.0333$ 薄膜随温度变化,其半高宽和峰位的改变相较于其他样品最不显著,有很好的温度稳定性. 进一步由 Arrhenius 方程拟合得到的不同 Br 比例的结合能发现,少量的 Br 加入出现激子的束缚能先增加后减少现象. 三重阳离子混合和卤素调节下获得的钙钛矿薄膜的变温 PL 行为具有更好的温度稳定性,这为其在光伏和其他光电器件应用提供了基础.

参考文献

- [1] Robert S F 2014 *Science* **344** 458
- [2] Hodes G, Cahen D 2014 *Nat. Photon.* **8** 87
- [3] Snaith H J 2013 *J. Phys. Chem. Lett.* **4** 3623
- [4] Zuo C, Bolink H J, Han H, Huang J, Cahen D, Ding L 2016 *Adv. Sci. (Weinh)* **3** 1500324
- [5] Xu J, Li X, Xiong J, Yuan C, Semin S, Rasing T, Bu X H 2019 *Adv. Mater.* **31** 1806736
- [6] Kumar J, Kulkarni A, Miyasaka T 2019 *Chem. Rev.* **119** 3036
- [7] Kojima A, Teshima K, Shirai Y, Miyasaka T 2009 *J. Am. Chem. Soc.* **131** 6050
- [8] Wei H, Fang Y, Mulligan P, Chuirazzi W, Fang H H, Wang C, Ecker B R, Gao Y, Loi M A, Cao L, Huang J 2016 *Nat. Photonics* **10** 333
- [9] Qu Z H, Chu Z M, Zhang X W, You J B 2019 *Acta Phys. Sin.* **68** 158504 (in Chinese) [瞿子涵, 储泽马, 张兴旺, 游经碧 2019 物理学报 **68** 158504]
- [10] Yuan Y, Xu R, Xu H, Hong F, Xu F, Wang L 2015 *Chin. Phys. B* **24** 116302
- [11] Li C, Tschuschner S, Paulus F, Hopkinson P E, Kiessling J, Kohler A, Vaynzof Y, Huettner S 2016 *Adv. Mater.* **28** 2446
- [12] Meloni S, Moehl T, Tress W, Franckevicius M, Saliba M, Lee Y H, Gao P, Nazeeruddin M K, Zakeeruddin S M, Rothlisberger U, Graetzel M 2016 *Nat. Commun.* **7** 10334
- [13] Leijtens T, Eperon G E, Noel N K, Habisreutinger S N, Petrozza A, Snaith H J 2015 *Adv. Energy Mater.* **5** 1500963
- [14] Chen Q, De Marco N, Yang Y, Song T, Chen C, Zhao H, Hong Z, Zhou H, Yang Y 2015 *Nano Today* **10** 355
- [15] Bu T, Liu X, Zhou Y, Yi J, Huang X, Luo L, Xiao J, Ku Z, Peng Y, Huang F, Cheng Y, Zhong J 2017 *Energy Environ. Sci.* **10** 2509
- [16] Saliba M, Matsui T, Seo J Y, Domanski K, CorreaBaena J P,

- Nazeeruddin M K, Zakeeruddin S M, Tress W, Abate A, Hagfeldt A, Gratzel M 2016 *Energy Environ. Sci.* **9** 1989
- [17] Saliba M, Matsui T, Domanski K, Seo J Y, Ummadisingu A, Zakeeruddin S M, CorreaBaena J P, Tress W R, Abate A, Hagfeldt A, Gratzel M 2016 *Science* **354** 206
- [18] Yang W S, Park B W, Jung E H, Jeon N J, Kim Y C, Lee D U, Shin S S, Seo J, Kim E K, Noh J H, Seok S I 2017 *Science* **356** 1376
- [19] Xing G, Mathews N, Lim S S, Yantara N, Liu X, Sabba D, Gratzel M, Mhaisalkar S, Sun T C 2014 *Nat. Mater.* **13** 476
- [20] Deschler F, Price M, Pathak S, Klintberg L E, Jarausch D D, Higler R, Huttner S, Leijtens T, Stranks S D, Snaith H J, Atature M, Phillips R T, Friend R H 2014 *J. Phys. Chem. Lett.* **5** 1421
- [21] Xu Q, Shao W, Zhang X, Liu J, Ouyang X, Tang X, Jia W 2019 *J. Alloys Compd.* **792** 185
- [22] McMeekin D P, Sadoughi G, Rehman W, Eperon G E, Saliba M, Hörantner M T, Haghighirad A, Sakai N, Korte L, Rech B, Johnston M B, Herz L M, Snaith H J 2016 *Science* **351** 151
- [23] Miyata A, Mitioglu A, Plochocka P, Portugall O, Wang J T W, Stranks S D, Snaith H J, Nicholas R J 2015 *Nature Phys.* **11** 582
- [24] Sestu N, Cadelano M, Sarritzu V, Chen F, Marongiu D, Piras R, Mainas M, Quochi F, Saba M, Mura A, Bongiovanni G 2015 *J. Phys. Chem. Lett.* **6** 4566
- [25] Stadler W, Hofmann D M, Alt H C, Muschik T, Meyer B K, Weigel E, Müller-Vogt G, Salk M, Rupp E, Benz K W 1995 *Phys. Rev. B* **51** 10619
- [26] Li T, Lozykowski H J, Reno J L 1992 *Phys. Rev. B* **46** 6961
- [27] Jeon N J, Noh J H, Kim Y C, Yang W S, Ryu S, Seok S I 2014 *Nat. Mater.* **13** 897
- [28] Cao R, Xu F, Zhu J, Ge S, Wang W, Xu H, Xu R, Wu Y, Ma Z, Hong F, Jiang Z 2016 *Adv. Energy Mater.* **6** 1600814
- [29] Ahmad Z, Najeeb M A, Shakoor R A, Alashraf A, Muhtaseb S A, Soliman A, Nazeeruddin M K 2017 *Sci. Rep.* **7** 15406
- [30] Liu E K, Zhu B S, Luo J S 2011 *The Physics of Semiconductors* (7th Ed.) (Beijing: Publishing House of Electronics Industry) pp278–310 (in Chinese) [刘恩科, 朱秉升, 罗晋生 2011 半导体物理学 (第7版) (北京: 电子工业出版社) 第278—310页]
- [31] Swanepoel R 1983 *J. Phys. E: Sci. Instrum.* **16** 1214
- [32] Böer K W, Pohl U W 2014 *Semiconductor Physics* (Cham: Springer International Publishing) pp1–29
- [33] Noh J H, Im S H, Heo J H, Mandal T N, Seok S I 2013 *Nano Lett.* **13** 1764
- [34] Wang M, Fei G T, Zhang Y G, Kong M G, Zhang L D 2007 *Adv. Mater.* **19** 4491
- [35] ElShazly A A, ElNaby M M H, Kenawy M A, ElNahass M M, ElShair H T, Ebrahim A M 1985 *Appl. Phys. A* **36** 51
- [36] 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 2016 *Nat. Commun.* **7** 11755
- [37] Feng J, JianTing J, Chao X, Wang Y M, He S N, Zhang L, Yang Z R, Yan F, Zhang Q M 2019 *Chin. Phys. B* **28** 076102
- [38] Ruf F, Aygüler M F, Giesbrecht N, Rendenbach B, Magin A, Docampo P, Kalt H, Hetterich M 2019 *APL Mater.* **7** 031113

Temperature-dependent photoluminescence in hybrid iodine-based perovskites film*

Jiang Beng¹⁾ Chen Si-Liang¹⁾ Cui Xiao-Lei⁴⁾ Hu Zi-Ting¹⁾ Li Yue¹⁾
 Zhang Xiao-Zheng³⁾ Wu Kang-Jing¹⁾ Wang Wen-Zhen³⁾ Jiang Zui-Min²⁾
 Hong Feng¹⁾ Ma Zhong-Quan¹⁾ Zhao Lei¹⁾ Xu Fei^{1)2)†}
 Xu Run^{3)‡} Zhan Yi-Qiang^{4)††}

1) (*SHU-SolarE R&D Laboratory, Shanghai Key Laboratory of High Temperature Superconductors, Department of Physics, Shanghai University, Shanghai 200444, China*)

2) (*State Key Laboratory of Surface Physics and Department of Physics, Key Laboratory of Micro and Nano Photonic Structure (Ministry of Education), Fudan University, Shanghai 200433, China*)

3) (*Department of Electronic Information Materials, Shanghai University, Shanghai 200444, China*)

4) (*School of Information Science and Technology, Fudan University, Shanghai 200433, China*)

(Received 16 August 2019; revised manuscript received 13 October 2019)

Abstract

Lead halide perovskite has attracted much attention due to its high absorption coefficient, long carrier diffusion length, low binding energy, and low cost. The stability of intrinsic crystal structure in I-based perovskite can be theoretically estimated by calculating cubic structures factor and octahedral factor. Experimental methods to solve the stability of structure in I-based perovskite could be mainly to either incorporate anions (e.g. Cl⁻, Br⁻) or mix cations (e.g. Cs⁺) into I-based perovskite matrix. Moreover, incorporating Br⁻ into I-based perovskite leads its band gap to widen, which might be used as a top-cell material to tandem solar cell. However, in order to understand photo-physics process of anion-mixed and/or cation-mixed perovskites, it is essential to further investigate the optical properties such as absorption spectrum, photoluminescence (PL), temperature-dependent PL (TPL) behavior, etc. In this work, anion-mixed and/or cation-mixed perovskite thin films with high quality crystallization and (110) prererferral orientation are synthesized by one-step solution method. All mixed perovskite films are characterized by using X-ray diffraction (Rigaku D MAX-3C, Cu-K α , $\lambda = 1.54050 \text{ \AA}$) and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) (Thermo Scientific Escalab 250Xi). A set of strong peaks of the mixed perovskite films at 14.12 $^\circ$ and 28.48 $^\circ$, is assigned to (110) and (220) lattice plane of orthorhombic crystal structure of I-based perovskite, due to preferred orientation. The Pb 4f and I 3d doublet peaks, corresponding to Pb⁺² and I⁻ states, are observed in XPS spectra. It should be noted that in the absence of other valence states of Pb and I component at lower/upper binding energy, the chemical element composition ratio of Pb⁺² and I⁻ are close to stoichiometric proportion. For optical absorptionspectra, the optical bandgaps of the perovskite films increase with doping concentration of Br⁻

* Project supported by the Natural Science Foundation of Shanghai, China (Grant No. 17ZR1409600), the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 61874027, 11527805, 61874070), and State Key Laboratory of Surface Physics of Fudan University, China (Grant No. KF2018_08).

† Corresponding author. E-mail: feixu@staff.shu.edu.cn

‡ Corresponding author. E-mail: runxu@staff.shu.edu.cn

†† Corresponding author. E-mail: yqzhan@fudan.edu.cn

increasing. For TPL, the perovskite films with $x = 0$ and $x = 0.05$ show abnormal red-shifts in a temperature range from 10 to 100 K. The following blue shifts in a temperature range from 125 to 350 K emerge, which is mainly attributed to band gap widening. However, incorporating more Br^- into I-based perovskite leads the TPL spectra to monotonically blue-shift. A linear relationship between the TPL peak position and the doping concentration of Br^- ions is observed at the same temperatures. This indicates that the Br^- anion in I-based perovskite plays a crucial role in determining the optical properties. The low-temperature and high-temperature (HT) excitonic binding energy at $x = 0$ are 186 meV and 37.5 meV, respectively. The HT excitonic binding energy first increases and then decreases with the Br^- concentration in I-based perovskite film increasing. The minimal variation of TPL peak position and FWHM (full width at half maximum) at $x = 0.0333$ are 13 nm and (25.8 ± 0.5) meV, respectively, suggesting higher temperature stability in optical property. This should contribute to understanding the relationship between temperature-dependent electrical and optoelectronic performance for hybrid mixed perovskite materials and devices.

Keywords: hybrid mixed perovskite, temperature-dependent photoluminescence, optical properties, excitonic binding energy

PACS: 68.55.ag, 78.20.-e, 78.55.-m

DOI: [10.7498/aps.68.20191238](https://doi.org/10.7498/aps.68.20191238)