

密级:



中国科学院大学
University of Chinese Academy of Sciences

博士学位论文

有机-无机杂化钙钛矿发光材料的制备及光子学研究

作者姓名: 张 海 华

指导教师: 付 红 兵 研究员

中国科学院化学研究所

学位类别: 理 学 博 士

学科专业: 物理化学

培养单位: 中国科学院化学研究所

2018 年 6 月

Organ-Inorganic Hybrid Luminescent Perovskite:
Controllable Assembly and Photonic Functions

A dissertation submitted to
University of Chinese Academy of Sciences
in partial fulfillment of the requirement
for the degree of
Doctor of Philosophy
In Physical Chemistry

By

Zhang Haihua

Supervisor: Professor Fu Hongbing

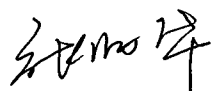
Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences

June, 2018

中国科学院大学

研究生学位论文原创性声明

本人郑重声明：所呈交的学位论文是本人在导师的指导下独立进行研究工作所取得的成果。尽我所知，除文中已经注明引用的内容外，本论文不包含任何其他个人或集体已经发表或撰写过的研究成果。对论文所涉及的研究工作做出贡献的其他个人和集体，均已在文中以明确方式标明或致谢。

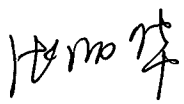
作者签名： 
日 期： 2018.5.15

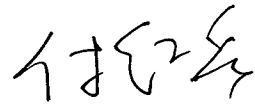
中国科学院大学

学位论文授权使用声明

本人完全了解并同意遵守中国科学院有关保存和使用学位论文的规定，即中国科学院有权保留送交学位论文的副本，允许该论文被查阅，可以按照学术研究公开原则和保护知识产权的原则公布该论文的全部或部分内容，可以采用影印、缩印或其他复制手段保存、汇编本学位论文。

涉密及延迟公开的学位论文在解密或延迟期后适用本声明。

作者签名： 
日 期： 2018.5.15

导师签名： 
日 期：

摘要

有机无机杂化钙钛矿材料(AMX_3)由于其优秀的光电性能,比如,溶液可加工性,长程激子迁移距离,良好的光捕获能力和优异的增益性质,吸引了广泛的关注。现阶段已经被应用于钙钛矿太阳能电池,发光二极管,光电检测器和激光方面的应用。然而,钙钛矿材料的由于其自身结构的原因存在较差的水稳定性和热稳定性,以至于对于其未来发展来讲,稳定性将会成为最大的挑战。在本文的工作中,我们的研究聚焦在自组装制备的纳米或者微米尺寸的钙钛矿晶体上,力图实现高效发光、高稳定性的钙钛矿晶体。主要研究的内容如下几个方面:

1. 制备了三种不同形状的 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ 多边形二维微盘激光器。四边形、六边形和八边形微盘均可以通过一种简易制备的方法,控制不同晶体面的生长速度分开获得。更为重要的是我们将其内嵌到防水的透明柔性聚合物中,可以被用作柔性的光子学的器件。另外,用将聚合物作为外覆保护层,使得钙钛矿微盘结构的水稳定性大大提高,可以实现在水中浸泡 10 小时依然正常工作,首次制备了防水钙钛矿激光光源。

2. 设计了一种全新制备无机钙钛矿纳米晶体 CsPbX_3 ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$)的方法。并将其内嵌到防水聚合物中制备出具备良好的防水性质杂化半球结构。多色发光的半球结构可以作为发光探针,用于多色的生物标记应用中。室温下 PVP 作为配体,通过物理吸附和缠绕的方式制备高的发光纯度和窄尺寸分布的 CsPbX_3 ($\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) 钙钛矿纳米晶体的方法。利用溶液体系的优势,将制备的钙钛矿纳米晶体嵌入到防水聚合物(聚苯乙烯, PS)中制备了纳米晶体/聚合物的杂化半球结构。PVP 作为纳米晶体的保护层,对纳米晶体的生长起到了很好的调控作用,同时作为介质层,将纳米晶体很好的富集到了聚合物半球结构中。制备的杂化半球结构被证明可以应用于活体细胞的生物标记,而且具备良好的稳定性和生物相容性。

3. 报道了一种通过一步溶液自组装的方法制备零维钙钛矿 Cs_4PbBr_6 菱形微米块单晶的方法。其发射光谱半峰宽仅为 16.8nm,且具有 52%的发光量子产率。通过测量其发光强度随着能量和温度变化的曲线,证明其强发光来自于束缚在独

立的八面体中具备 303.9meV 的高激子结合能的激子直接复合发光获得。因而推测, 存在于零维钙钛矿 Cs_4PbBr_6 中的激子类似于有机半导体中的 Frenkel 激子类型。由于过量 Cs 离子的穿插在八面体之间, 阻断了八面体之间的连续性, 使得零维零维钙钛矿 Cs_4PbBr_6 具有特殊的稳定性, 得到的零维钙钛矿 Cs_4PbBr_6 微米晶体在热稳定性和离子交换的稳定性方面体现出明显的稳定性的提高。该研究提供了一种获得高质量零维钙钛矿 Cs_4PbBr_6 单晶微米块的有效方法, 依其具备良好的发光和稳定性可以在未来的光电领域中发挥作用。

4. 二维 Ruddlesden–Popper perovskites (RPPs)结构 $\text{BA}_2\text{MA}_{n-1}\text{Pb}_n\text{Br}_{3n+1}$ 材料在室温下具备强的激子结合能。高效率的太阳能电池和发光二极管已经被报道, 然而其增益和激光行为还未被报道。在这里我们证实了光生的载流子会在极快的能量级联传递的过程中, 快速的富集到能量最低的二维 RPP 中上实现粒子数反转, 进而实现放大辐射和激光。在同样为 100nm 厚度的薄膜样品上, 二维钙钛矿的增益系数是三维钙钛矿的四倍以上。利用模板压印的方法, 制备了高密度大范围的二维钙钛矿微环结构。这些微环结构可以作为回音壁的谐振腔, 其微腔的品质因子高达 2600。一致的激光模式和阈值使得这些可以作为激光阵列, 并同时工作。这个发现预示着二维钙钛矿材料是理想的溶液制备的增益材料, 有望实现电泵激光和光子学芯片集成。

关键词: 有机无机杂化钙钛矿, 激光器, 液相制备, 微腔, 发光探针

Abstract

Organ-Inorganic halide perovskite materials (AMX_3) have attracted significant research interest as they show promising optoelectronic properties, such as solution-phase fabrication, long carrier diffusion length, extended light absorption, and super gain performance. These properties are useful for applications of APbX_3 in perovskite solar cells (PSCs), light-emitting diodes (LEDs), photodetectors (PDs) and lasers. However, perovskites have their inherent vulnerability to moisture and heat. And their long term stability remains the biggest challenge in future applications. In this project, we focus on the self-assembly perovskite crystal in micro-nanoscale with high photoluminescent and high stability. The main contents are described as follows:

1. We report for the first time that three kinds of polygonal 2D single-crystalline MD laser resonator of $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ in square, hexagonal, and octagonal shapes are controllably prepared using a facile one-step solution self-assembly method by regulating the growth kinetics. Furthermore, polygonal MDs were embedded in water-resistant polymer thin-film with high flexibility and transmission as FPDs. Experimental characterization and theoretical calculation clarify that side-faces of these polygonal MDs constitute excellent built-in WGM micro-resonators for lasing, even in high refractive index polymer surroundings. Coupled with external encapsulation strategies in polymer matrix of PMMA and PS, enhanced protection was obtained, giving rise to “water-resistant” perovskite micro-crystalline lasers in FPDs. Notably, the laser action of our FPDs keep almost identical performance after exposure in water for 10 h, overcoming the inherent vulnerability of perovskite in moisture.

2. A strategy is demonstrated by embedding CsPbX_3 ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) NCs into microhemispheres (MHSs) of polystyrene matrix to prepare “waterresistant” NCs@MHSs hybrids as multicolor multiplexed optical coding agents. First, a facile room-temperature solution self-assembly approach to highly luminescent colloidal CsPbX_3 NCs is developed by injecting a stock solution of $\text{CsX}+\text{PbX}_2$ in N,N -dimethylformamide into dichloromethane. Polyvinyl pyrrolidone (PVP) is chosen as the capping ligand, which is physically adsorbed and wrapped on the surface of perovskite NCs to form a protective layer. The PVP protective layer not

only leads to composition-tunable CsPbX_3 NCs with high quantum yields and narrow emission linewidths of 12–34 nm but also acts as an interfacial layer, making perovskite NCs compatible with polystyrene polymers and facilitating the next step to embed CsPbX_3 NCs into polymer MHSs. CsPbX_3 NCs@MHSs are demonstrated as multicolor luminescence probes in live cells with high stability and nontoxicity.

3. We developed a facile one-step solution self-assembly method to synthesize pure zero-dimensional rhombohedral Cs_4PbBr_6 micro-disks (MDs) with a high PLQY of 52% and photoluminescence full-width at half maximum (FWHM) of 16.8 nm. Power and temperature dependence spectra evidenced that the observed strong green luminescence of pure Cs_4PbBr_6 MDs originated from direct exciton recombination in the isolated octahedra with a large binding energy of 303.9 meV. Significantly, isolated PbBr_6^{4-} octahedra separated by a Cs^+ ion insert in the crystal lattice is beneficial to maintaining the structural stability, depicting superior thermal and anion exchange stability. Our study provides an efficient approach to obtain high quality single-crystalline Cs_4PbBr_6 MDs with highly efficient luminescence and stability for further optoelectronic applications.

4. 2D counterparts of Ruddlesden–Popper perovskites (RPPs) exhibit strongly bound electron–hole pairs (excitons) at room temperature. Highperformance solar cells and light-emitting diodes (LEDs) are reported based on 2D RPPs, whereas light-amplification devices remain largely unexplored. Here, it is demonstrated that ultrafast energy transfer along cascade quantum well (QW) structures in 2D RPPs concentrates photogenerated carriers on the lowest-bandgap QW state, at which population inversion can be readily established enabling room-temperature amplified spontaneous emission and lasing. Gain coefficients measured for 2D RPP thin-films (≈ 100 nm in thickness) are found about at least four times larger than those for their 3D counterparts. High-density large-area microring arrays of 2D RPPs are fabricated as whispering-gallery-mode lasers, which exhibit high quality factor ($Q \approx 2600$), identical optical modes, and similarly low lasing thresholds, allowing them to be ignited simultaneously as a laser array. The findings reveal that 2D RPPs are excellent solution-processed gain materials potentially for achieving electrically driven lasers and ideally for on-chip integration of nanophotonics.

Key words: organic-inorganic hybrid perovskite, lasers, solution preparation, microcavity, luminescence probe

目 录

第 1 章 绪 论.....	1
1.1 光子学和光子技术.....	1
1.1.1 微纳光子学.....	1
1.1.2 微纳光子学元件.....	2
1.1.3 微纳光子学的研究材料和现状.....	3
1.2 有机无机杂化钙钛矿材料.....	3
1.2.1 有机无机杂化钙钛矿材料的晶体结构.....	4
1.2.2 有机无机杂化钙钛矿材料的维度.....	5
1.2.3 有机无机杂化钙钛矿材料的特点.....	6
1.3 有机无机杂化钙钛矿材料的形貌与相关特性.....	9
1.3.1 大尺寸单晶.....	9
1.3.2 微米尺寸晶体.....	11
1.3.3 纳米线.....	13
1.3.4 量子点和纳米晶体.....	14
1.3.5 纳米片.....	15
1.4 有机无机杂化钙钛矿材料面临的挑战和机遇.....	16
1.4.1 有机无机杂化钙钛矿材料的稳定性.....	17
1.4.2 避免毒性重金属体系.....	17
1.4.3 有机无机杂化钙钛矿材料的产业化.....	18
1.5 选题思路和意义.....	18
第 2 章 柔性集成的有机无机杂化钙钛矿多边形激光器.....	21
2.1 引言.....	21
2.2 实验部分.....	22
2.2.1 试剂和原料.....	22
2.2.2 实验仪器.....	22
2.2.3 有机无机杂化钙钛矿多边形微盘的制备和结构表征.....	22
2.3 结果与讨论.....	23
2.3.1 多边形微盘的结构表征.....	23
2.3.2 多边形微盘的晶体生长研究.....	26
2.3.3 多边形微盘的激光行为测试.....	28
2.3.4 制备防水多边形微盘激光器.....	31
2.4 本章小结.....	35

第 3 章 无机钙钛矿纳米晶体的制备与生物探针的应用	37
3.1 引言	37
3.2 实验部分	38
3.2.1 试剂和原料	38
3.2.2 实验仪器	38
3.2.3 CsPbX_3 ($X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) 无机钙钛矿纳米晶体的制备原理	38
3.3 结果与讨论	39
3.3.1 CsPbBr_3 无机钙钛矿纳米晶体的室温制备和结构表征	39
3.3.2 多色发光 CsPbX_3 ($X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) 无机钙钛矿纳米晶体的室温制备	42
3.3.3 多色发光无机钙钛矿纳米晶体杂化半球结构的室温制备	44
3.3.4 多色发光无机钙钛矿纳米晶体杂化半球结构的发光探针标记	47
3.4 本章小结	50
第 4 章 零维 Cs_4PbBr_6 钙钛矿单晶的制备和发光性能研究	53
4.1 引言	53
4.2 实验部分	54
4.2.1 试剂和原料	54
4.2.2 实验仪器	54
4.2.3 零维 Cs_4PbBr_6 钙钛矿单晶的制备	54
4.3 结果与讨论	55
4.3.1 零维 Cs_4PbBr_6 钙钛矿单晶的结构表征	55
4.3.2 零维 Cs_4PbBr_6 钙钛矿单晶的发光性能测试	58
4.3.3 零维 Cs_4PbBr_6 钙钛矿单晶的稳定性	62
4.4 本章小结	63
第 5 章 二维钙钛矿增益性能和微腔激光器的研究	65
5.1 引言	65
5.2 实验部分	66
5.2.1 试剂和原料	66
5.2.2 实验仪器	66
5.2.3 二维钙钛矿 $\text{BA}_2\text{MA}_{n-1}\text{Pb}_n\text{Br}_{3n+1}$ 薄膜的制备	67
5.3 结果与讨论	67
5.3.1 二维钙钛矿 $\text{BA}_2\text{MA}_{n-1}\text{Pb}_n\text{Br}_{3n+1}$ 的结构和光谱表征	67
5.3.2 二维钙钛矿 $\text{BA}_2\text{MA}_{n-1}\text{Pb}_n\text{Br}_{3n+1}$ 微环阵列结构的制备	74
5.3.3 二维钙钛矿 $\text{BA}_2\text{MA}_{n-1}\text{Pb}_n\text{Br}_{3n+1}$ 微环阵列结构的激光性能测试	75
5.4 本章小结	83
第 6 章 总结与展望	85

参考文献.....	89
致 谢.....	101
作者简历及在学期间发表的论文与获得奖励	103

第1章 绪论

1.1 光子学和光子技术

光子学从广义的定义上来说,是指研究光子的产生、传输以及光与物质相互作用规律的科学。光子学及其发展起来的相关技术,称之为光子技术。光子技术具备丰富的内涵和广阔宽泛的应用前景。可以说凡与光子的行为有关的研究和学科内容,包括现代光学,微纳光子学都应该属于光子学的研究范畴。为了区别于传统光学,将利用激光作为光源的光学称之为现代光学。因此,相干光源激光的产生同时标志着光子学的诞生。其内容包括基础光子学,信息光子学,生物医学光子学,集成与微纳米光子学等等。

在过去的百年中,光子学相较电子学的发展呈现明显的缓慢形态。究其原因一方面电子学的电源具备相干性,然而光子学的相干光源激光在二十世纪六十年代才被发明出来,因此光子学被推迟了发展。另外,1948年电子学的晶体管就已经发明,可以实现“以电控电”的开关。然而光子学类似“光晶体管”的设备现在仍然没有完全成熟,不能做到“以光控光”。到目前为止,电子学和光子学都各自有自己的优势和困难,比如电子学能够进行数字化的信息处理,但是无法实现高带宽、高并行度的信息处理和传输。对于光子学来说,虽然其传输的带宽非常大,但是实现数字的信息化处理仍然未能解决。电子学和光子学的研究经历发展的历程是非常相近的,两者都是从宏观尺度到介观尺度,即从微米以及以上尺寸到纳米尺寸的光子学研究过程。

1.1.1 微纳光子学

微电子学诞生的标志,被定为半导体集成电路的开始使用,由于在集成电路中,电子器件的尺寸属于微米量级的。在光子学研究中,与微电子学对应的称为微纳光子学。在微纳米尺寸范围内,光子的特性表现的更加明显和突出。此阶段是从大尺寸到纳米小尺寸,不仅是空间尺度上的变化,同时也是一次从宏观层面到介观层面质的飞跃。

微电子学一个极其致命的技术是电子器件能耗过高,芯片散热困难的问题。

是一直以来困扰微电子行业发展的关键问题。在集成度相对较小的情况下尚可解决，但是随着集成电路芯片上晶体管数量的成倍增长，芯片工作时候产生的热量大幅度提升。芯片上的散热问题无疑是超大规模集成电路上进一步发展的严重致命的阻碍。且目前仍无法彻底解决。INTER 公司的负责人 Jason Ziller 也不得不承认：“对于提高集成度来说，芯片上的能量耗散将是一堵难以跨越的高墙。”

换个思维，以光子作为信息的载体，让信息能让光子来进行传递。光子的速度比电子快的多，且光的频率比无线电的频率要高得多。为了提高信息的传播速度和载波密度，作为载体的光子要比电子强太多，由电子到光子是发展的必然。光子作为信息的载体是电子所根本无法比拟的。光子计算机是取代电子计算机实现对信息进一步高速运算和并行处理的最好的选择，也是能够代替电子计算机进一步解决我们更大计算和需求的一条最好的途径。由于微纳光子学在通信、存储、信息处理和计算中的实际应用前景，电子信息时代向光子信息时代过渡是大势所趋。光子技术将是带动能源和信息技术产业的核心，且一定是主宰整个时代的关键力量。

1.1.2 微纳光子学元件

微纳光子学的技术主要包括光子学信号的产生、探测、传播、控制和处理。基于这些过程，就必须有相应的光子学材料和元件实现相应的功能。而光子学功能元件主要是利用光子作为信息的载体实现光信号的获取、发送、传输、存储、检测、控制、处理等等过程。这些都是在信息领域拓展应用的重要组成部分，对于设计和建造各种纳米光子学功能元件：微纳米激光器、微纳光纤、纳米光学传感器、检测器件、光信号的转换和处理器等等是实现纳米光子学研究的基础。

从本世纪七十年代开始，人们通过未加工方法获得了许多光学介质的结构，比如光学介质光栅、量子阱、超晶格、光学微腔等等获得了很好的发展。^[1-4]同时科学家们通过组装半导体纳米结构，制备出了各种微纳米激光器、微纳米光纤、表面等离子体光纤、传感器、逻辑运算设备、非线性光学转换设备等等。^[5-7]这些具有前瞻性的先驱工作为研究纳米光子学元件提供了很好的思路和方法。

1.1.3 微纳光子学的研究材料和现状

目前为止, 研究微纳光子学的材料体系主要集中在无机半导体, 有机小分子或聚合物以及金属材料等等。^[8,9]由于材料本身具备各异的物化性质, 其表现出来的微纳米结构具备不同的光子学性能。我们一方面要针对自己的实际应用的需要, 选择特定的合适的光子学体系, 另外也要对于这些不同的材料体系开展研究, 了解其各自的特点, 为进一步选择合适的体系开展光子学应用打下基础。

其中, 无机半导体纳米材料的光子学的性能和应用逐渐成熟。其优点是具备高的载流子迁移率、理想的机械性能和高稳定性等众多优势, 因此光子学研究多集中在无机材料的相关研究中。但是, 由于无机材料本身多利用自上而下的制备方法, 对材料的加工成本和可重复性要求苛刻, 因此限制了其发展。有机小分子和聚合物材料组装形成的半导体, 由于具备良好的廉价、溶液加工性、高发光量子产率以及良好的增益行为, 使得有机半导体也表现出了良好的应用前景。然而, 有机材料本身的稳定性和机械性能较差, 且电学性质有待提高。

1.2 有机无机杂化钙钛矿材料

有机无机杂化材料属于材料研究中的一个新兴的研究领域和热点。该材料体系中将传统的无机材料和有机材料两者的优势有效的结合起来, 从性质和特点上取长补短, 得到了更多的优异和独特的性能。汲取两者的精华, 既具备有机材料廉价易加工溶液法制备的优势, 同时兼顾无机材料高载流子迁移率、理想的机械和热稳定性能等特点。目前, 已经在发光器件、生物医疗、新能源产业和化工产业方面表现出了极大的潜力和应用价值。更为重要的是, 将有机和无机材料相互结合以后, 产生了更多的特殊和新奇的物理和化学现象, 通过对这些新的现象和特性的理论和基础方面研究, 对于开拓新的材料体系和创造新的科研成果和理论具有重大意义, 在光电材料研究方面尤其受到广泛的关注。该材料体系由于在有机和无机材料中存在介电常数的明显差别, 表现出较大的激子半径和较强的激子结合能, 同时, 其良好的吸光能力和匹配的可以调节的能带宽度使得该材料体系在光伏太阳能电池领域展现出了极大的魅力和价值, 成为研究新一代太阳能电池的希望。有机无机杂化的钙钛矿材料是其中典型的有机无机杂化材料体系, 其利用有机小分子和无机配合物组装形成的一类新的

复合杂化材料, 由于其结构类似于无机钙钛矿 CaTiO_3 结构, 因此被命名为有机无机杂化的钙钛矿材料体系。以下我们将针对这一体系开展详尽的论述。

1.2.1 有机无机杂化钙钛矿材料的晶体结构

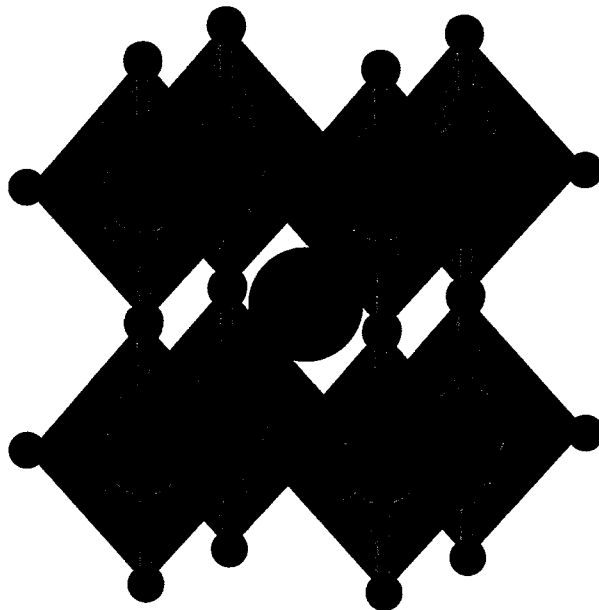


图 1.1 有机无机杂化钙钛矿的微观空间构型。

Figure 1.1 The crystal structure of organ/inorganic hybrid perovskite

最初, 钙钛矿单指化学式为 CaTiO_3 的一种稀有的矿石, 由于其具备特殊的晶体结构, 同时类似的结构在自然界中普遍而且广泛的存在, 因此将此一类具备 CaTiO_3 晶体结构以及类似晶体结构的化合物统称为钙钛矿材料。本文中提及到的有机无机杂化钙钛矿材料均指由 CaTiO_3 晶体衍生出来的结构为 AMX_3 的晶体材料, ^[10-12]其标准的化合物组成结构示意图如图 1.1 所示, ^[13]在其中 A 为带一价正电荷的有机或者金属阳离子, 我们常见的包含 Methylammonium (MA^+ , 甲胺), Formamndinium (FA^+ , 甲脒) 以及无机 Cesium (Cs^+ , 铯)等; M 为可以和卤素配位形成八面体的二价金属阳离子, 比如 Lead (Pb^{2+} , 铅), Tin(Sn^{2+} , 锡); X 为卤素阴离子, 一般为 Cl^- , Br^- , I^- 。该三种带不同电荷的正负离子共同构成结构稳定的电中性的钙钛矿晶体。从示意图 1.1 中可以观察得到, 以八面体结构的无机钙钛矿层形成的框架作为模板, 带正电荷的有机小分子或者无机金属离子通过氢键和配位作用相互连接, 从而形成了有机和无机组分相互交替的沿着三维方向长程有序的晶体结构。

为了维持晶体结构的高度对称和结构稳定，组成钙钛矿晶体的各离子的尺寸是严格控制的。在通常的情况下，以上所述的 A、M、X 三种离子的半径，必须满足容忍因子 $t \sim 1$ ，容忍因子的计算公式为：^[14]

$$t = (R_A + R_X) / (\sqrt{2}R_M + R_X) \quad (1.1)$$

其中的 R_A 、 R_M 和 R_X 分别代表三种离子的离子半径大小。由于公式不难看出，A 离子的尺寸要远远大于 M 离子，才能使得结构趋于稳定。举例来说，Pb 为中心原子的钙钛矿结构中， $R_M = 0.119 \text{ nm}$ 。因此需要 A 离子的尺寸至少为 $R_M = 0.13 \text{ nm}$ ，才能够满足容忍因子 $t \sim 1$ 的条件。这也就是为什么使用原子半径最大的金属 Cs 作为穿插的 A 阳离子时候，仍然未达到维持晶体稳定性的程度，因此有机小分子例如 CH_3NH_3^+ 形成的钙钛矿结构反而具备更加稳定的晶体结构。^[15,16]

对于同一钙钛矿材料来说，由于容忍因子的大小受到温度的影响，在不同的温度下也体现出了不同的晶体堆积方式，且可以相互转化，我们称之为钙钛矿材料的相变。^[13,17]一般情况下，三维结构的钙钛矿 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 结构具备三种不同的晶相：立方晶相(α)、四方晶相(β)和正交晶相(γ)。其中 $t \sim 1$ 时候，是最为理想的条件即为获得 α 相；当 $t < 1$ 时，则趋近于转化为四方晶相(β)和正交晶相(γ)，对于 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 结构钙钛矿来说，由 α 相转化为 β 相和 γ 相的温度分别为 330K 和 160K。 β 相和 γ 相两者相比 α 相仅仅存在较小的扭曲，对其光电特性影响并不大。然而，由于容忍因子严重偏离 1，也有报道获得了 δ 相的结构如 FAPbI_3 , CsPbI_3 , $\text{HC}(\text{NH}_2)\text{PbI}_3$ ，这些结构虽然也存在 AMX_3 化学组成，然而从其晶体组成和晶格状态来看，已经不属于钙钛矿结构。^[13,15,17,18]

1.2.2 有机无机杂化钙钛矿材料的维度

在上述的化学式为 AMX_3 的钙钛矿晶体，广义上成为钙钛矿，其实是类比 CaTiO_3 结构的衍生化合物，现在也被称为是三维钙钛矿。^[10]以 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 为例，Pb 原子连接六个 I 原子形成八面体 $[\text{PbI}_6]^{4-}$ 结构，同时两个八面体两-两公用一个 I 原子，使得每一个 $[\text{PbI}_6]^{4-}$ 八面体顶端的 I 原子都被连接起来形成了三维的网络状的结构，有机或者无机阳离子插入到了晶格间隙的位置，从而形成了有机和无机组分相互交替的沿着三维方向长程有序的晶体结构，所以在此称为三维钙钛矿材料。

同时衍生出来的结构还包括：二维钙钛矿、一维钙钛矿和零维钙钛矿。^[19] 在二维结构其结构式为 A_2MX_4 ，对于多层数的二维钙钛矿结构式为 $A'_2A_{n-1}M_nX_{3n+1}$ 。 $[PbI_6]^{4-}$ 八面体的平面内的四个顶端卤素 I 原子被共用，因此将 $[PbI_6]^{4-}$ 八面体在二维的平面内形成网络结构。这一过程主要是通过引入长链或者较大尺寸的阳离子 A' ，插入到八面体的晶格间隙中限制了钙钛矿某一个方向上八面体的有效堆积，因此形成二维的平面结构。同样的情况，类比来看在一维结构下，两个共价键将 $[PbI_6]^{4-}$ 八面顶端和低端的两个卤素被共用，连接到一起形成一维的线状的结构。

与以上三个维度不同的是，零维钙钛矿同样是由八面体 $[PbI_6]^{4-}$ 结构组成，然而由于阳离子的过量引入，将八面体 $[PbI_6]^{4-}$ 完全打散，八面体与八面体之间完全脱离，不能形成明显的八面体堆积网络结构，因此被称为零维钙钛矿，其结构式为 A_4MX_6 。

这四种不同的钙钛矿构型体现出完全不同的性质。由于在无机部分电子和空穴势能较小，有机部分作为量子阱的势垒，无机部分作为势阱。因此，绝大多数的激发和输运过程都是发生在无机骨架部分，对于三维钙钛矿来说，载流子可以在三个维度实现自由独立的传输，激子的结合能比较小，有利于激子的分离，因此为载流子的有效传输提供帮助。二维钙钛矿或者一维钙钛矿材料载流子即被限制在了一个平面或者一个方向上，其激子的结合能比较大，在一定程度上限制了激子的分离和迁移，然而有助于电子和空穴的复合发光，对其发光性能有明显的提高。最为明显的是零维钙钛矿，其势阱即八面体结构被完全分离，激子被限制在单个八面体上，具有极大的激子结合能，发光量子产率极高，然而电学性质较差。对于这几种不同维度的钙钛矿材料，可以依托不同的特性，选取特定维度的钙钛矿实现相关的研究和应用。

1.2.3 有机无机杂化钙钛矿材料的特点

(1) 理想的光吸收能力。前面提到的有机无机杂化钙钛矿材料得以应用在光伏器件中的主要原因就是具备较好的光吸收能力。在研究太阳能电池方面，依据 Shockley-Queisser 极限，单节太阳能电池最佳带隙为 1.4eV。在有机无机杂化钙钛矿材料中，以最佳的材料体系 $CH_3NH_3PbI_3$ 为例，其直接带隙的宽度为 1.5eV，在可见光全波段的范围内都具备良好的吸光能力。^[16]另一方面，材

料的吸光效率与材料的电子结构直接相关。以太阳能电池的发展历程和时代来说，第一代太阳能电池是以硅材料为代表，属于典型的非直接带隙的半导体材料。其作为太阳能电池光吸收机理图，如图 1.2 所示。硅基的材料吸收光之后，硅的 p 轨道上的电子被激发跃迁到 s 轨道和 p 轨道上。另外一方面，由于硅基材料属于非直接带隙的材料，相同的效率其吸收层的厚度要远远的高于直接带隙的半导体材料。第二代太阳能电池的材料，以 GaAs 为例是一种直接带隙的半导体。其跃迁过程可以从图中观察证明，是由 As 的 p 轨道跃迁至 Ga 的 p 轨道和 As 的 s 轨道。然而，在钙钛矿材料作为光伏器件的时候，其跃迁是从 Pb 的 s 轨道和 I 的 p 轨道吸收能力而跃迁至 Pb 的 p 轨道。相比于硅基的太阳能电池材料，后面两者从材料体系上来说都属于直接带隙的半导体材料，实现一定效率的吸光能力并不需要类似硅基材料相应的厚度。另外，相比于 GaAs 材料来说，有机无机杂化钙钛矿吸光能力更强，有机会实现更为轻薄，更加高效率太阳能电池材料。^[13]

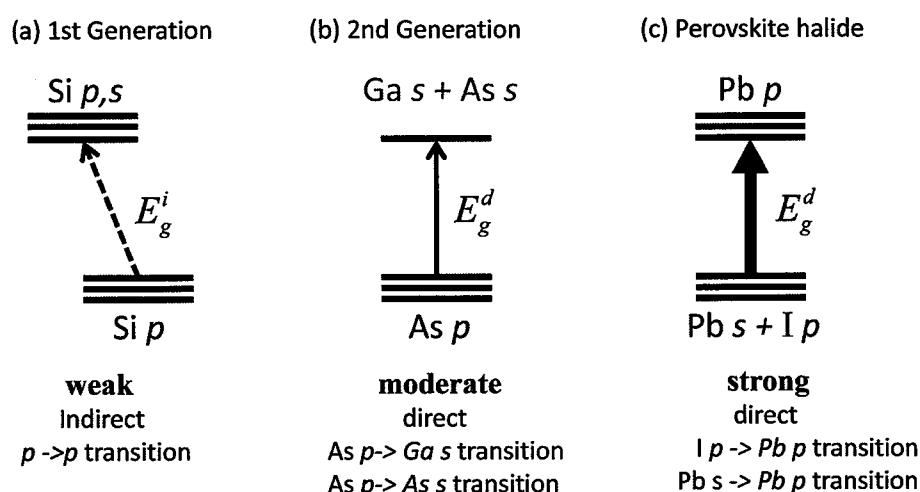


图 1.2 三代太阳能电池光吸收原理图。

Figure 1.2 The absorbance principle of three generations solar cells

具体的从该光伏材料吸收厚度来说，硅基的第一代太阳能电池的所需材料的厚度约为 300 微米。而对于第二代 GaAs 为代表的太阳能电池来说，所需要的厚度大大减小，约为 2 微米。令人吃惊的是到目前为止，以有机无机杂化钙钛矿为光伏器件的吸收层的厚度仅为不到 500nm，就可以完成高达 20% 的光电转化的效率。表现出了理想的光吸收能力。

(2) 有机无机杂化钙钛矿材料还具备极好的载流子的扩散长度和高的激

子迁移率。文献中报道通过瞬时的光致发光测试证实 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 结构中电子和空穴的扩散系数可以高达 100nm。不仅如此, Cl 掺杂的甲胺铅碘钙钛矿材料 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ 中电子和空穴的扩散距离甚至可以达到 1 微米。^[20,21] 研究人员同时发现并报道了, 在有机无机杂化材料的薄膜中载流子迁移率的增加, 寿命的减短和缺陷的减少。在太阳光照射下, $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 单晶中载流子的扩散距离可以超过 175um。^[22] 不仅仅是甲胺钙钛矿体系, 甲脒钙钛矿被报道其载流子的迁移距离介于 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 和 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ 之间, 证明有机无机杂化钙钛矿材料均具备比较长的载流子扩散长度。

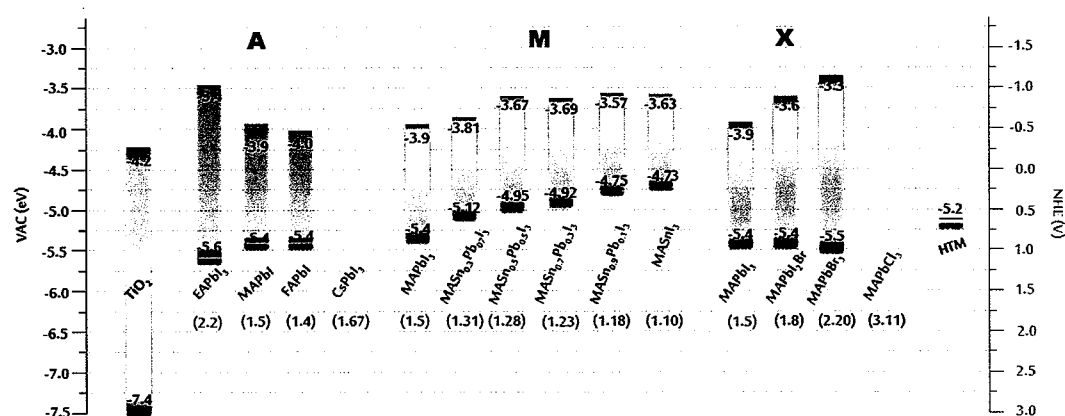


图 1.3 不同化学组成的有机无机杂化钙钛矿能级图。

Figure 1.3 The energy level of organ/inorganic hybrid perovskite

(3) 连续可调的发光性质。除了具备理想的吸光性能以外, 钙钛矿材料的另外一个重要的极具有发展和应用前景的方向就是研究钙钛矿材料的发光行为。从材料本身的特性来说, 强吸光能力、低缺陷态密度、缓慢的俄歇复合和电子空穴双极性传输的特性, 使有机无机杂化钙钛矿材料在高的发光效率方面取得了本征的优势。在前面提到的三维钙钛矿 AMX_3 的组成中, 可以通过调节组成钙钛矿材料的三种原子的比例, 对其带隙进行连续的调节, 从而实现对钙钛矿发光波长的连续调控。其中最为明显的就是 X 位置的取代和调节, 之前说道 X 位置被卤素 Cl, Br, I 离子来占据。由于离子半径和原子结构的明显区别, 该 X 组成为调节钙钛矿能带部分的最重要的部分。^[23-25] 如图 1.3 所示, 单组分的卤素取代的钙钛矿体现出了不同的带隙。通过调节 Cl/Br 或者是 Br/I 的比例, 可以对合适能带和发光的钙钛矿材料进行设计和合成。除此以外, 替换 M 离子或者 A 离子, 对其带隙也有相应的影响。例如, 在铅卤钙钛矿材料中, 其化学

式为 APbX_3 ，虽然调节 A 离子的组成对于能带结构的影响较小，然而在一定程度上还是能够起到很好的调节作用。比如说 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 的带隙为 1.5eV，将甲胺阳离子换为无机阳离子 Cs^+ 后，其带隙扩大到了 1.67eV，远远偏离 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 的带隙。进一步换成甲脒体系后，其带隙缩小为 1.4eV，证明可以通过调节 A 离子的组成对其带隙产生调控。

除了以上物理性质和化学特性以外，有机无机杂化钙钛矿材料类似于有机材料的溶液加工、柔性集成的特性使得将钙钛矿材料应用在简单工艺，廉价大规模制备光电器件方面成为可能，使得其在未来显示、照明以及光子学研究中都具备广泛的应用前景。

1.3 有机无机杂化钙钛矿材料的形貌与相关特性

通过对有机无机杂化钙钛矿材料组成的调控，其中包括化学组成调节，卤素比例调节，有机阳离子取代和薄膜厚度等因素的调节，可以很好地获得不同带隙的钙钛矿材料。这一点是从材料方面实现有机无机杂化钙钛矿从近紫外到近红外包含整个可见光波段连续可调节发光的基础。除此以外，不同尺寸和形状的钙钛矿材料对其发光的性能同时具备显著的影响。下面我们就介绍一下研究钙钛矿材料的几个具有代表性的模型，了解一下形貌和尺寸对于钙钛矿发光行为和光电性能的影响。

1.3.1 大尺寸单晶

研究钙钛矿大尺寸的单晶的发光行为和光电性质是在研究钙钛矿材料光电子性能方面的重要途径，然而，设计方法制备大尺寸的钙钛矿单晶材料依然是关键和核心的技术。2015 年，Bakr 等人设计并利用控制温度使钙钛矿晶体饱和析出的方法，通过缓慢升温培养了宏观厘米尺寸的三维钙钛矿 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 和 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ 单晶材料，为培养钙钛矿大尺寸单晶材料提供了新的思路和方法。^[26]

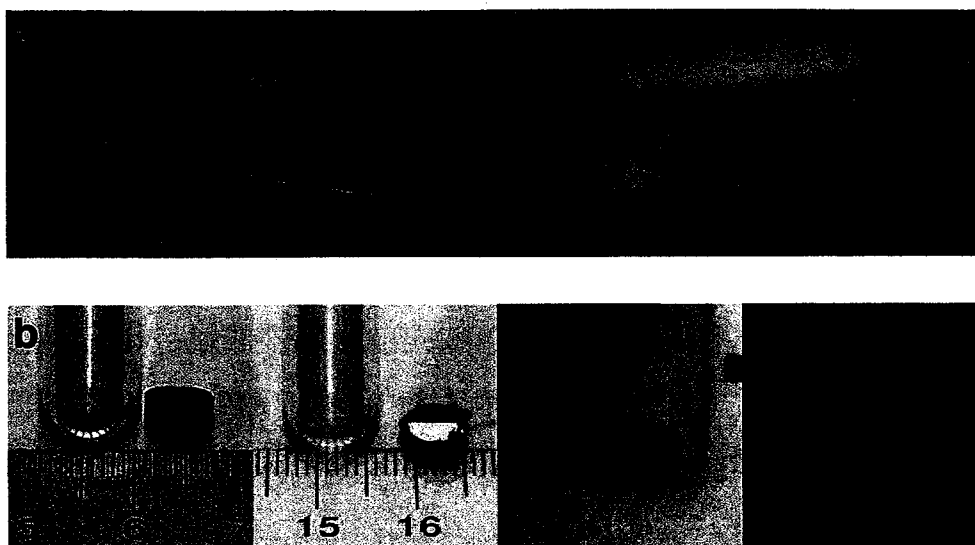


图 1.4 缓慢生长制备厘米尺寸钙钛矿单晶。

Figure 1.4 Centimeter-sized perovskite single crystal growth.

2016 年, Liu 等人利用“升温析晶”法结合空间限域生长的方法, 成功制备出尺寸超过两个英寸的钙钛矿 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 单晶薄片, 利用流动溶液微反应系统, 实现了厚度和形状可控的钙钛矿 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 单晶薄片的制备。用钙钛矿单晶薄片组装的集成电路型光探测器有更好的光响应和更高量子效率, 同时有更宽的光谱响应范围。此外, 该集成电路型光探测器在工作稳定性方面也显示出了明显的优势。[27]

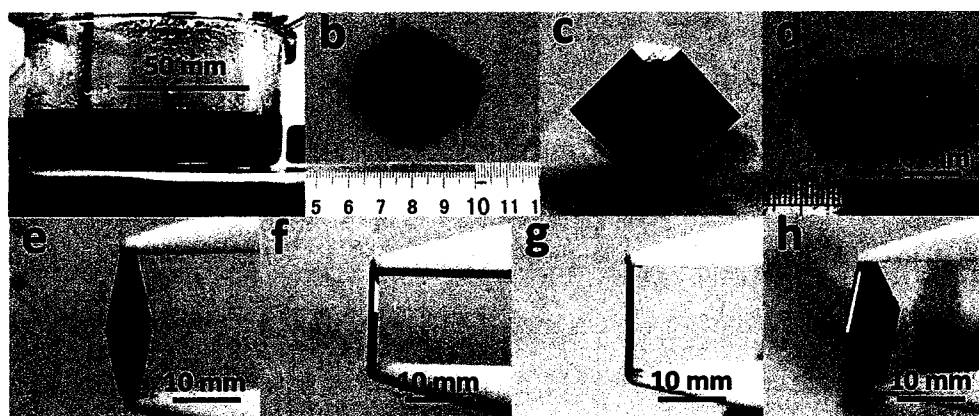


图 1.5 升温析晶法制备二维薄片钙钛矿单晶。

Figure 1.5 Inch-sized 2D perovskite single crystal growth

除此以外, Sargent 课题组利用溶液法制备的高品质低缺陷态的 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ 单晶, 并以此作为研究对象, 研究了宏观大尺寸钙钛矿单晶的吸收和发光行为。并且首次以此作为钙钛矿材料的双光子特性开展了相关的研究。

利用 800nm 的激光对单晶进行激发，观察到了明显的双光子荧光现象。并且计算了 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ 的双光子吸收截面 8.6cm GW^{-1} 。证实溶液法制备的钙钛矿材料可以作为理想的双光子吸收和发光材料。^[28]

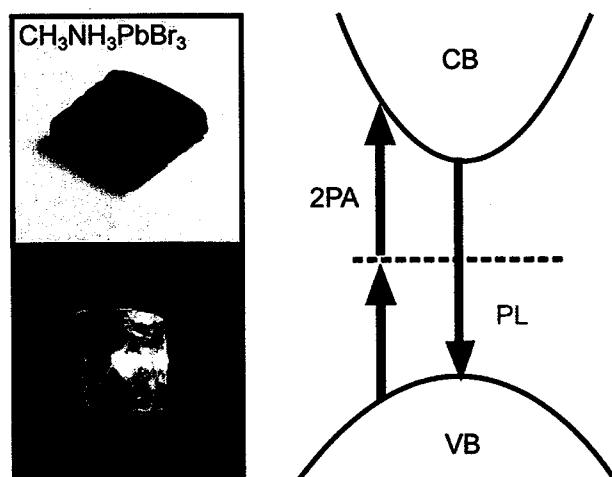


图 1.6 有机无机杂化钙钛矿单晶双光子吸收现象。

Figure 1.6 Two-photon absorbance of hybrid perovskite single crystal.

1.3.2 微米尺寸晶体

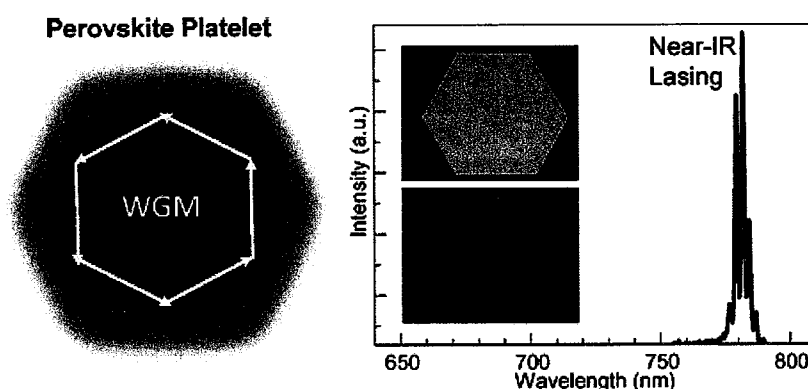


图 1.7 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 的六边形微米盘受激发射及其光谱。

Figure 1.7 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ perovskite hexagonal crystal laser behavior and spectra.

将钙钛矿单晶材料进一步缩小至微米尺寸后，在微观尺寸下的新的光物理和化学现象受到广泛的关注。主要原因是由于在微米尺寸范围内，通过溶液自组装可以提供微纳米尺度下的光学谐振腔，结合有机无机杂化钙钛矿材料良好的增益性质，实现单模或者多模的微纳米激光发射。新加坡南洋理工大学的 Xiong 等人，利用两步气象沉积的方法成功制备 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 的六边形微米盘，规整的六边形结构为 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 的发光提供了一个完美的类回音壁

(Whispering-gallery Mode, WGM)的谐振腔, 使得 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 发射的荧光能够在自成的谐振腔中震荡, 最终实现了受激发射。^[29]

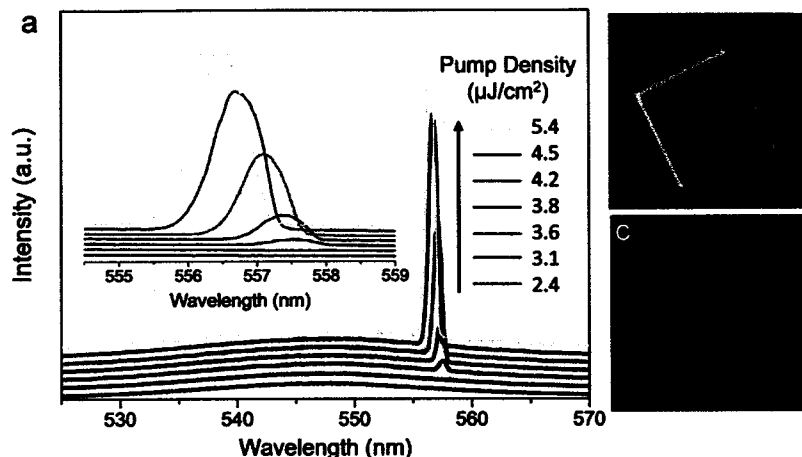


图 1.8 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ 的四边形微米盘受激发射现象。

Figure 1.8 Hybrid perovskite $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ square crystal laser behavior and spectra.

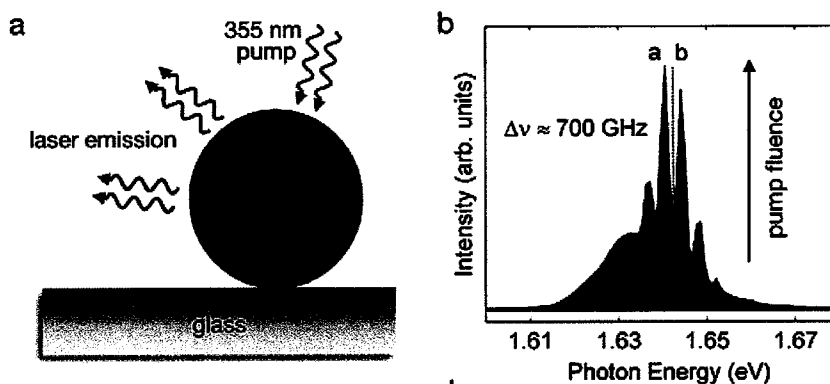


图 1.9 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 薄膜外加 SiO_2 小球做谐振腔的受激发射。

Figure 1.9 Hybrid perovskite $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3@/\text{SiO}_2$ micro-sphere laser behavior and spectra.

我们课题组在 2015 年选取了 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ 作为研究对象, 利用溶液法制备了四边形的钙钛矿微米块单晶。不同于上述的六边形微盘结构, 我们制备的四边形块状单晶是通过简易的良-不良溶剂界面生长的方式获得的单晶结构。在外加光场泵浦的条件下, $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ 产生的增益可以很好地耦合到四边形结构的 WGM 微腔中, 实现绿光的受激发射。同时, 我们还证明, 调节卤素的比例, 可以对微米尺寸晶体的激光波长产生明显的调制作用。^[30]

除了利用晶体本身的规则结构作为微腔实现激光辐射以外, 外加腔体结合有机无机杂化钙钛矿材料的增益性质也可以有效实现激光发射。Sargent 课题组

通过将 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 均匀的薄膜沉积在二氧化硅微球上，以二氧化硅小球作为模板，使 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 附在二氧化硅小球所提供的光学谐振腔上，通过调节小球尺寸，实现了对不同模式受激发射的调制。^[28]

1.3.3 纳米线

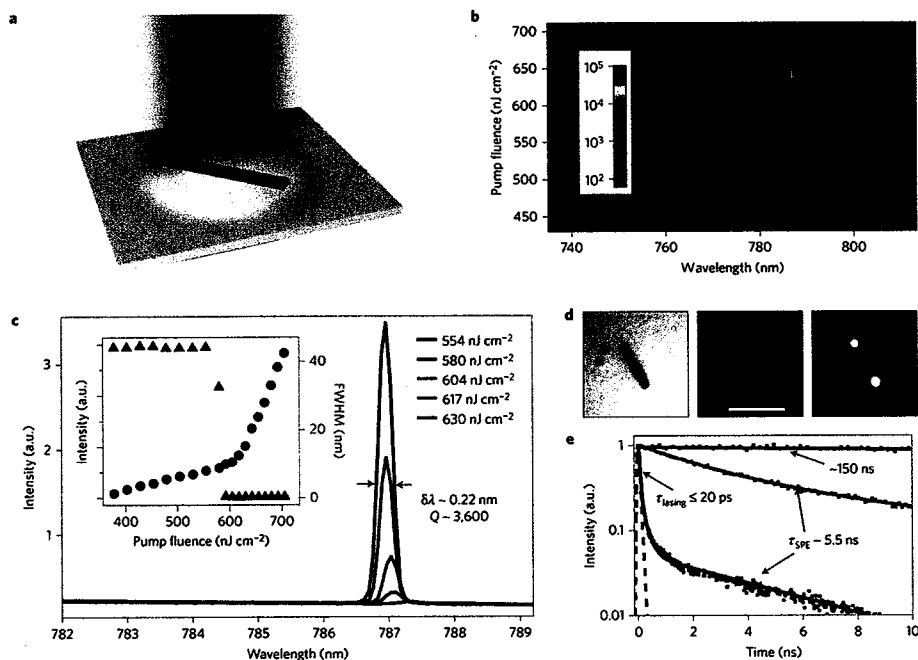


图 1.10 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 一维纳米线低阈值受激发射现象。

Figure 1.10 1D $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ NWs laser behavior and spectra.

上述的微米块状单晶主要是利用微米尺寸下形成 WGM 的微腔来对有机无机杂化钙钛矿材料的激光行为进行调制。相比来说,半导体纳米线具备更加小的尺寸和激光调制的效果。纳米线是实现小尺寸下激光器备受关注的材料,是应用在纳米光子学中实现相干光发射最为理想的光源。^[31,32]该结构可以作为光学谐振腔,利用光的谐振结合材料的增益性质获得高质量的激光。然而到目前为止,制备高质量半导体纳米线的方法大多采用自上而下的方法,制备工艺复杂且重复性较差。传统的合成方法,如需得到高性能的器件,无机晶体的生长甚至需要升高到 400 摄氏度以上。2015 年, Zhu 等人利用有机无机杂化钙钛矿材料溶液制备的优势,发明了一种全新的制备 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 高质量纳米线的方法:利用表面诱导溶液组装的方法实现制备。首先旋涂一层醋酸铅的固体薄膜,将该薄膜浸泡在 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ 的溶液中,在低温未加催化剂的情况下获得了高质量的单晶纳米线。此方法制备的 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 纳米线具备非常高的发光效率,其发

光量子产率高达 87%。由于其规则的一维结构和完美的晶体构型，在低阈值仅为 220 nJ cm^{-2} 的情况下就可以得到受激发射。通过调节前驱体中材料的比例和组成，可以实现从 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 近红外到可见光区的激射波长。

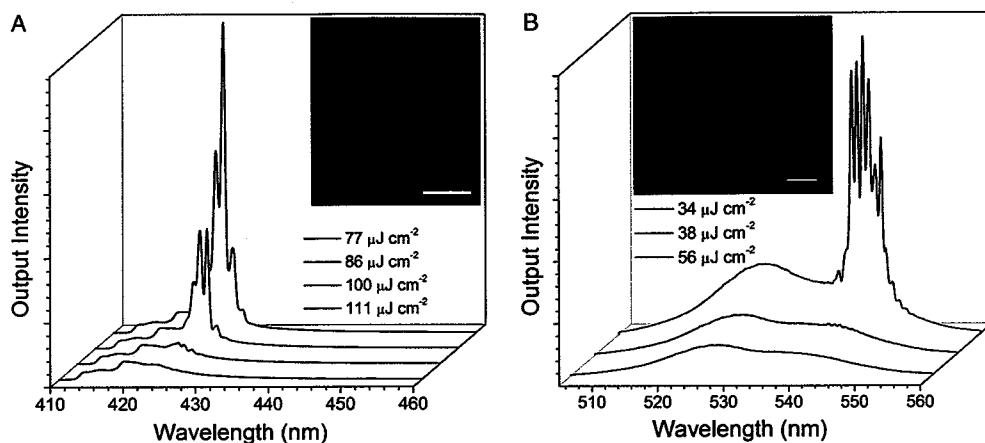


图 1.11 无机钙钛矿 CsPbCl_3 和 CsPbBr_3 纳米结构受激发射现象。

Figure 1.11 Inorganic CsPbCl_3 and CsPbBr_3 micro-laser and spectra.

同样的方法被应用在无机钙钛矿的纳米线生长和激光性能的研究中。同期，Yang 等人选取了无机钙钛矿 CsPbBr_3 和 CsPbCl_3 作为研究对象，利用近乎同样的表面诱导溶液制备的方法获得了正交晶系的无机钙钛矿纳米线激光，并且证明其具备极好的光学稳定性。^[32]

1.3.4 量子点和纳米晶体

前面提到的是将有机无机杂化钙钛矿材料由宏观的大尺寸晶体，制备到微米尺寸下具有微腔结构的单晶。如果将有机无机杂化钙钛矿材料的多个维度上，尺寸进一步缩小到纳米尺寸下，即实现有机无机杂化钙钛矿纳米晶体。在纳米尺寸下，物质将会受到粒子尺寸的影响。在纳米尺寸范围内，传统材料所不具备的特性将会体现出来，比如表面效应、量子尺寸效应、小尺寸效应等等方面。虽然有机无机杂化材料是一种廉价易制备，且带隙可调节的材料。但是上述的有机无机杂化钙钛矿材料中，无论是宏观还是微米尺寸下，在较低的激发光条件下，其荧光量子产率都不会很高。通过将钙钛矿材料的尺寸减小，并且同时对其表面暴露的缺陷进行钝化处理，会使其发光量子产率大大提高。

2015 年，Kovalenko 等人利用油酸、油胺作为表面配体，利用热注入法在高温下制备了高品质立方体形状的无机钙钛矿 CsPbX_3 ($\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) 纳米晶体。

[33]这些纳米晶体在溶液中以胶体的形式分散,其发光量子产率高达90%。所获得的纳米晶体具备高度均一晶体尺寸。通过控制不同卤素的比例,可以实现从紫外,可见光波段,到近红外整个部分的发光光谱,其发射峰的半峰宽仅为12-42纳米之间,且发光量子产率分布在50-90%之间,是理想的钙钛矿发光材料。该工作报道后,研究人员又开始针对有机无机杂化钙钛矿材料开展了相关研究,并且基于这一类钙钛矿量子点和纳米晶体开展了相关离子交换制备纳米晶体的研究,以及其在激光、动力学、发光二极管等等之类的器件方面的研究。

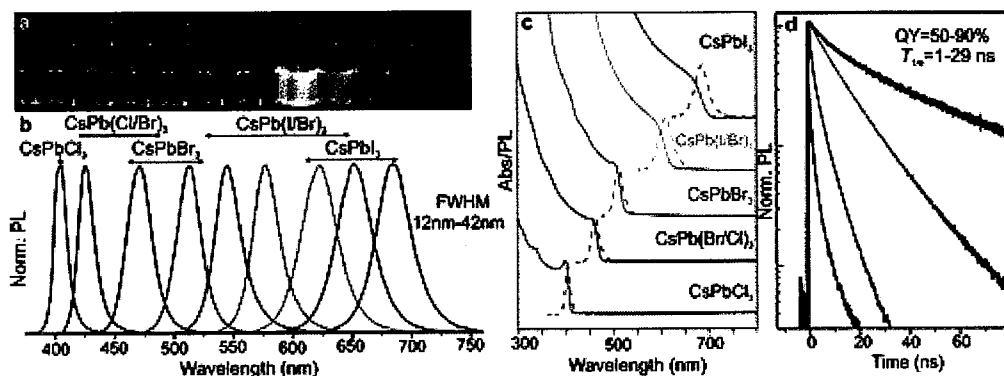


图 1.12 热注入法覆盖可见光波段的全无机钙钛矿纳米晶体 CsPbX_3 及其光谱行为。

Figure 1.12 Hot-injected method for preparing visible band emission CsPbX_3 NCs.

1.3.5 纳米片

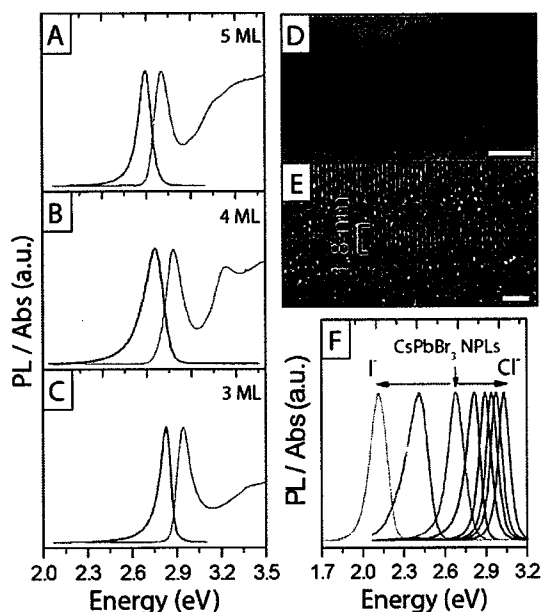


图 1.13 不同厚度的无机钙钛矿纳米片以及其光谱图像。

Figure 1.13 CsPbX_3 nanosheets in different thickness and spectra.

热注入法制备有机无机杂化钙钛矿立方体形状纳米晶体材料被报道之后,

利用不同的烷基链的配体，以及通过调节配体与底物的比例实现不同尺寸和形貌的纳米晶体的制备。其中研究人员发现，在制备成薄的片状结构的纳米晶体时，其发光性质和相关的结构都会有明显的变化。2016 年，Manna 报道了制备无机钙钛矿 CsPbBr_3 纳米片结构。^[34]在较低的温度下就可以有效的控制纳米片的厚度在 3-5 层左右。制备出的纳米片结构存在明显的二维限域作用，表现出了明显的激子吸收峰，和窄带隙的荧光发射。相比于热注入法制备的纳米颗粒，其发光产生了 0.47eV 的蓝移。

2017 年，Zhang 等人利用苯乙胺作为配体，在室温条件下制备了纯的单层的或是多层的胶体分散的二维钙钛矿纳米片材料。^[35]通过调节不同的溶液体系，可以对这些二维钙钛矿材料的尺寸进行明显的调控。这些二维钙钛矿材料具备可调谐的高效率的发光，并且具备良好的光学稳定性。制备出的二维钙钛矿材料对于以后发展高稳定性的二维钙钛矿发光材料具有指导和借鉴意义。

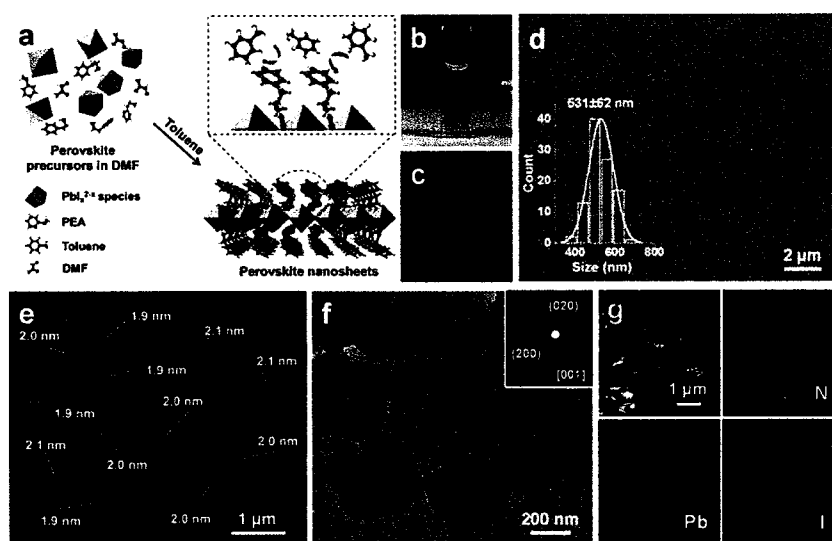


图 1.14 溶液分散相的二维钙钛矿纳米片的制备及图像。

Figure 1.14 The preparation and their image of 2D perovskite nanosheets.

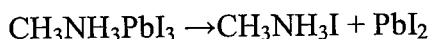
1.4 有机无机杂化钙钛矿材料面临的挑战和机遇

前文中举例介绍了针对有机无机杂化钙钛矿材料的广泛研究，但是发展钙钛矿材料目前为止仍然面临许多的难题和挑战。其中最为凸显的就是材料的稳定性，其中包括水稳定性，热稳定性以及光照导致的稳定性等等方面。另外，重金属材料对环境的不友好性，也大大限制了有机无机杂化钙钛矿材料的在许

多领域内潜在应用和发展。因此要想实现有机无机杂化钙钛矿的产业化和实际应用，我们需要关注的因素还有很多。

1.4.1 有机无机杂化钙钛矿材料的稳定性

有机无机杂化钙钛矿材料容易受到光、水分、温度以及空气等非常多因素的影响，致使钙钛矿材料很难长时间的保持高质量的特性有利于其保存。一旦产生变质，其器件的光电性能，材料的发光性质都会受到严重的影响。目前为止，对于影响有机无机杂化钙钛矿材料的稳定性的因素尚没有完全的调研清楚，但是最为致命的就是暴露在空气中，在存在水分和氧气的环境下会发生分解反应，化学反应式如下：



从现象上来看，将 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 与 TiO_2 制备成薄膜太阳能器件之后，在未封装连续光照 12h 后， $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 逐渐分解为 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ 和 PbI_2 ，呈现出黄色颜色变化，且通过 X 射线衍射证明存在 PbI_2 的信号。另外，在 55%湿度的环境下，未封装的 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 将会逐渐从深棕色变成黄色，这同样是由于 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 转变为 PbI_2 所导致的现象。^[24,36]

研究人员面对有机无机杂化钙钛矿材料的问题开展了相关的工作。从材料的角度来说，通过引入 Al_2O_3 作为修饰于 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 与 TiO_2 之间，避免了水分和空气对钙钛矿材料的腐蚀，起到了良好的效果。另外，研究人员也利用防水的聚合物材料作为保护层，防止接触水分和空气，大大提高了其稳定性。

1.4.2 避免毒性重金属体系

有机无机杂化钙钛矿材料中含有重金属元素，铅 Pb。铅对生物体有明显的毒害和致病作用，对环境的污染非常严重。从一定程度上来说，有机无机杂化钙钛矿材料属于环境不友好的材料范畴。研究人员曾经试图将铅换成其他的金属元素，以改变有机无机杂化钙钛矿材料的毒性和环境污染。^[37,38]然而，目前为止，具备良好的光电转化效率和发光性质的有机无机杂化钙钛矿材料均是 Pb 组分构成。因此，想获得一种代替铅的元素得到环境友好的钙钛矿光电材料，仍然需要多做尝试和努力。

在该过程中，研究人员曾经尝试过 Sn, Mn 等元素。^[25,39,40]在基于此制备

的光电器件中表现出了光电转化效率的有所提高。然而，目前为止，其对应的钙钛矿材料的发光量子产率仍然较低。上述的利用物理包覆保护的方法同样适用于防止钙钛矿材料被水破坏进入环境体系引起污染。

1.4.3 有机无机杂化钙钛矿材料的产业化

目前研究钙钛矿材料基本限制于实验室条件下，想要实现产业化仍然面临很多的挑战。首先，需要有可重复的制备高质量的有机无机杂化钙钛矿材料。因为在有机无机杂化钙钛矿体系中，制备材料时在材料的纯度，结晶性质，缺陷态的数量，甚至微弱的退火的温度变化等等非常多细节的影响因素就会对该材料具有直接的影响。因此将钙钛矿材料投入产业化的生产，获得大面积的更加均匀和高质量的薄膜提出了很高的要求。目前，制备新型太阳能电池使用的方法是利用旋涂法，然而该法目前很难沉积大范围、连续性好的钙钛矿薄膜，所需方法仍然需要进一步改进和提高。尽管存在以上挑战，相信随着钙钛矿材料研究的迅速推进，这些挑战会逐渐得到解决。

1.5 选题思路和意义

微纳光子学技术的快速发展将人们的视野聚焦到宏观和微观临界的尺度范畴。在该尺度范围内，探究出了更多新奇的现象。现阶段研究微纳米光子学的材料包括无机材料、有机材料和金属材料等。这些材料体系各有优势。无机材料优点是具备高的载流子迁移率、理想的机械性能和高稳定性等众多优势，但是，制备方法和材料的加工成本和可重复性要求苛刻。有机材料具备良好的廉价可大量制备的溶液加工性、高的发光量子产率以及良好的增益行为，然而，有机材料本身的稳定性和机械性能较差，且电学性质有待提高。有机无机杂化材料将传统的无机材料和有机材料两者的优势有效的结合起来，从性质和特点上取长补短，既具备有机材料廉价易加工溶液法制备的优势，同时兼顾无机材料高载流子迁移率、理想的机械和热稳定性能等特点。

有机无机杂化的钙钛矿材料在光电材料研究方面尤其受到广泛的关注。该材料体系由于在有机和无机材料中存在介电常数的明显差别，表现出较大的激子半径和较强的激子结合能，同时，其良好的吸光能力和匹配的可以调节的能带宽度使得该材料体系在光伏太阳能电池、发光器件集成等领域展现出了极大

的魅力和价值。然而，目前研究有机无机杂化钙钛矿材料依然面对很多问题，如材料稳定性较差，固态发光量子产率较低，限制了钙钛矿材料的产业化和更多研究领域的发展。

基于以上的考虑，我们选择有机无机杂化的钙钛矿材料作为研究对象，从宏观到介观尺寸各种样品的制备出发，研究有机无机杂化钙钛矿材料的晶体生长和发光性能，并且进一步基于其材料特性和功能实现其相关的光子学应用。研究的主要内容包括：

1. 在实验中通过控制不同晶面的生长速率，分开制备了四边形、六边形和八边形的结构的 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ 微盘。将微盘激光器推广到了柔性的显示，防水可穿戴的器件中。通过实验和理论模拟，进一步证实多边形微盘结构是回音壁 WGM 的模式腔，即便是在高折射率的环境下，依然可以作为高品质的激光器。结合聚合物提供的保护，使得防水的钙钛矿微盘结构的水稳定性大大提高，并可以实现在水中浸泡 10 小时依然正常工作，克服了钙钛矿材料水稳定性差这一缺点。

2. 设计了一种室温下 PVP 作为配体，通过物理吸附和缠绕的方式制备高的发光纯度和窄尺寸分布的 CsPbX_3 ($\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) 钙钛矿纳米晶体的方法。制备的钙钛矿纳米晶体嵌入到防水聚合物中制备了纳米晶体/聚合物的杂化半球结构。PVP 作为纳米晶体的保护层，对纳米晶体的生长起到了很好的调控作用，同时作为介质层，将纳米晶体很好的富集到了聚合物（聚苯乙烯，PS）半球结构中。聚合物的保护大大提高了钙钛矿的水稳定性，使其可以作为多色探针应用到生物标记中。

3. 报道了一种通过一步溶液自组装的方法制备零维钙钛矿 Cs_4PbBr_6 菱形微米块单晶的方法。其发光光谱半峰宽仅为 16.8nm，且具有 52% 的发光量子产率。通过测量其发光强度随着能量和温度变化的曲线，证明其强发光来自于束缚在独立的八面体中具备 303.9meV 的高激子结合能的激子直接复合发光获得。我们推测，存在于零维钙钛矿 Cs_4PbBr_6 中的激子类似于有机半导体中的 Frenkel 激子类型。由于 Cs 离子的穿插在八面体之间，阻断了八面体之间的连续性，使得零维零维钙钛矿 Cs_4PbBr_6 具有特殊的稳定性，得到的零维钙钛矿 Cs_4PbBr_6 微米晶体在热稳定性和离子交换的稳定性方面相比于传统的三维钙钛矿体现

出明显的稳定性的提高。

4. 报道了二维 RPP 结构 $\text{BA}_2\text{MA}_{n-1}\text{Pb}_n\text{Br}_{3n+1}$ 材料集成的多重量子阱结构的制备, 及其在室温下的 ASE 和激光行为。原料配比为 $\text{BA}_2\text{MA}_{n-1}\text{Pb}_n\text{Br}_{3n+1}$ 的前驱体母液制备出由多种不同的 n 值的二维钙钛矿拼接成的多重量子阱结构, 且在该结构中存在快速的能量传递过程, 可以将低 n 值二维钙钛矿吸收的能量快速的传递和富集到高 n 值二维钙钛矿中, 在最大 n 值的组分上实现激发态粒子数的反转, 最终实现 ASE 和激光。我们进一步又将这种多重量子阱的体系通过简易的 PDMS 模板压印的方法制备出了微米环、纳米线的阵列结构。规则的形状和精确控制的尺寸使得该多重量子阱材料提供了很好的光学微腔, 用以实现受激发射。获得的激光阵列结构表现出了近乎一致的光学激光模式, 阈值能量和高品质因子。这些微纳米结构的尺寸可以通过控制模板的尺寸来精确调控, 用以实现其良好的激光行为调制。将二维钙钛矿材料开展对于光学增益和激光性能的研究, 有利于下一步在光子学和电子学研究中实现电泵浦激光的有效应用和集成。

总之, 本文中围绕有机无机杂化钙钛矿材料的制备和发光性能开展了系统的多方面的研究, 其中包含有机无机杂化三维钙钛矿微米晶体的生长, 无机钙钛矿纳米晶体的制备和发光探针的应用, 从维度上来说探究了零维钙钛矿单晶晶体生长和发光性能, 二维钙钛矿薄膜的增益性质, 以及微纳米尺度下三维和二维钙钛矿材料的受激发射和激光行为。同时, 关注到了钙钛矿材料自身稳定性问题, 以物理包覆保护法和化学配体保护法提高钙钛矿材料的稳定性, 并应用在相关的光子学研究中。

第2章 柔性集成的有机无机杂化钙钛矿多边形激光器

2.1 引言

柔性光电子器件(Flexible photo-electronics devices, FPED)相较于传统硬质光电器件体现出其独特的柔性、可裁剪性、轻巧便携等诸多优点备受瞩目和期待。^[41-51]现已经在大规模集成电路、有机发光二极管、场效应晶体管、柔性太阳能电池和穿戴电子等众多实用领域展露锋芒。更为重要的是,将器件集成或内嵌到柔性衬底中,可以起到极好的保护作用,使得器件在苛刻环境下也可以保持长期稳定的正常工作。现阶段,电子学器件高度集成导致互连延时以及巨大的热效应,使得电子学集成逼近极限,发展光子学器件势在必行。^[52-54]然而,将光子学器件集成到柔性介质中,该介质所提供的外界环境折射率激增会威胁到全反射(Total internal reflection, TIR)导致多数光子学元件的正常工作严重受损,使得柔性光子学器件(Flexible photonics devices, FPD)面临巨大挑战。^[55-58]在此之前,仍没有任何高折射率环境下柔性光子学器件的报道。

有机无机杂化金属卤化物钙钛矿($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$, $\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$)材料在光电器件方面的突出表现,受到广泛关注。^[59,60]报道证实该材料是一种非常好的光学增益介质,可以通过卤素比例控制其在整个可见光谱范围内受激发射,是非常理想的激光材料。^[29,61,62]然而,由于材料本身水稳定性极差,大大限制了其实际应用,这一问题以成为钙钛矿材料领域的核心问题,亟待解决。^[47]

我们研究小组一直致力于微纳米尺寸下材料的自组装以及光子学的设计集成研究。本工作中我们选取有机无机杂化钙钛矿 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ 材料,通过精确调控不同晶面生长速率,首次通过一步法分别制备了二维的四边形、六边形、八边形三种多边形单晶微盘激光器,并首次对钙钛矿晶体的可控生长动力学过程做了系统研究。重要的是,三种多边形微盘激光器被成功集成到了高折射率聚合物柔性介质中。通过系统的实验探究和光学模拟进一步证明,自组装形成的多边形微盘可作为天然的高品质回音壁谐振腔使其在高折射率柔性介质中仍然可以作为高质量激光光源。更为巧妙的是,利用聚合物的外部挟裹提供的保护作用,克服了钙钛矿材料水稳定性差的关键问题,成功实现了防水钙钛矿微盘激光器,实验中观察到多边形在浸水 10 小时后仍然保持很好的激光性能。

该工作在钙钛矿晶体生长动力学研究和防水应用方面具有指导意义，同时首次提出并实现的柔性光子学器件集成也为光子学的进一步实用化提供了新的思路 and 方向。

2.2 实验部分

2.2.1 试剂和原料

甲基溴化胺：99.9%，上海迈拓威化工新材料科技有限公司

溴化铅：99.9%，上海迈拓威化工新材料科技有限公司

N,N-二甲基甲酰胺（DMF）：分析纯，北京化学试剂公司

二氯甲烷：分析纯，北京化学试剂公司

2.2.2 实验仪器

- 1) Hitachi S-8010 扫描电子显微镜；
- 2) JEOL JEM-1011 透射电子显微镜
- 3) Horiba JY FluoroMax4 荧光光谱仪
- 4) SHIMADZU UV-VIS-NIR 3600
- 5) AP250D 分析天平

2.2.3 有机无机杂化钙钛矿多边形微盘的制备和结构表征

多边形微盘结构是利用一步法自组装的方法来实现分别制备的，如图 2.1 所示。首先配置浓度为 30mM 的等物质的量的溴化铅和甲基溴化胺的 DMF 溶液。取一定的该溶液，进一步通过 DMF 稀释将浓度降低为 15mM 和 5mM。将 100uL 浓度为 30mM、15mM 和 5mM 的 DMF 溶液分别快速注入到 2mL 的二氯甲烷溶液中，并用手快速摇匀。对于钙钛矿材料来说，二氯甲烷为其不良溶剂，DMF 在二氯甲烷扩散的过程中，促成了 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ 的成核与生长过程。在室温下静置 2 小时后，即可分别得到大量的多边形微盘结构。有趣的是，我们发现获得的多边形结构对于前驱体溶液的浓度表现的极为敏感。四边形微盘在浓度为 5mM 时获得，15mM 得到六边形，进一步提高到 30mM 时，得到的均为八边形结构。将获得的多边形微盘的悬浊液滴加到不同的基板上，待溶液挥发完全后，对其形貌，结构和光谱的研究。

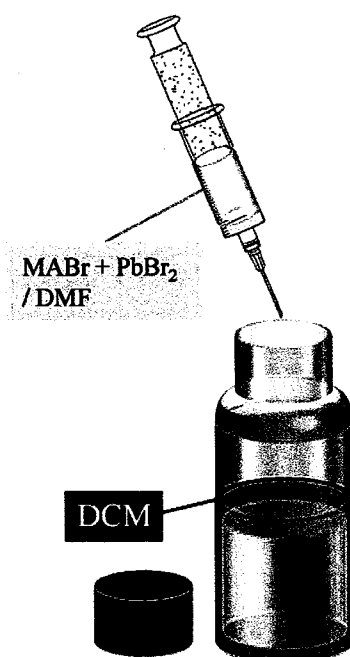


图 2.1 一步法制备钙钛矿多边形微盘示意图。

Figure 2.1 Schematic diagram of polygonal perovskite Microdisk (MD) preparation.

2.3 结果与讨论

2.3.1 多边形微盘的结构表征

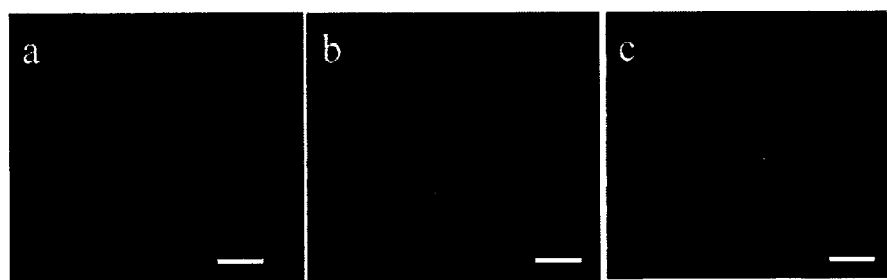


图 2.2 钙钛矿多边形微盘荧光显微照片，图中标尺为 5 微米。

Figure 2.2 The PL-images of prepared polygonal perovskite MDs.

图 2.2 为利用一步法自组装分别制备的四边形、六边形和八边形结构的荧光显微照片。观察到这种方法可以获得大量的边缘整齐的多边形结构，在未聚焦的蓝光（400-440nm）激发下，这些多边形发射出了很强的绿光。图 2.3 为该三种多边形的透射电镜照片。可这些多边形的外接圆直径分布在 2-5 微米之间，利用原子力显微镜测量的厚度分布在 500nm 左右，见图 2.4，属于明显的二维微盘结构。

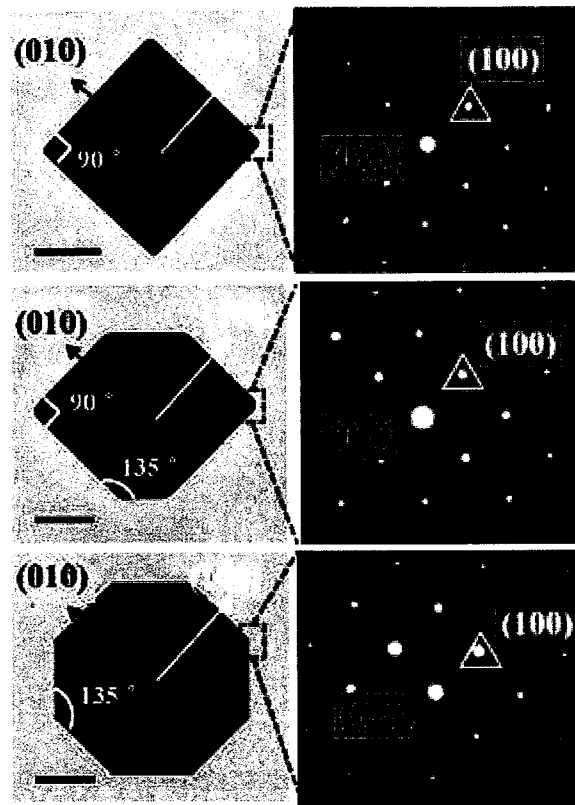


图 2.3 钙钛矿多边形微盘荧光透射电镜图片和选区电子衍射图案。

Figure 2.3 The TEM images and SAED of prepared polygonal perovskite MDs.

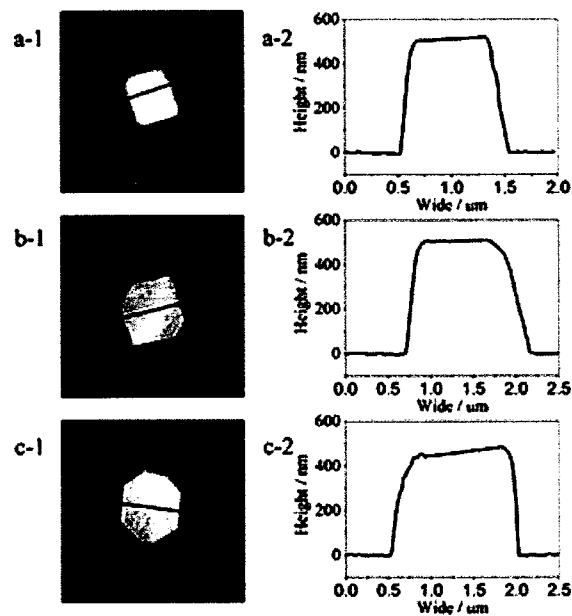


图 2.4 原子力显微镜表征钙钛矿多边形表面形貌结果。

Figure 2.4 The AFM measurement of prepared polygonal perovskite MDs.

为了进一步研究其化学组成，我们利用 X 射线光电电子能谱对其元素构成和

比例进行了研究。结果显示 Br/Pb 的比例分别为 75.03/24.97, 75.11/24.89 和 74.89/25.11, 与其结构式 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ 完全匹配。图 2.5 为利用 SEM 上纳米探针模式测试到的元素成像分析图片, 从图中可以看到 Pb, Br 和 N 三种元素都均匀的分布在多边形结构上。

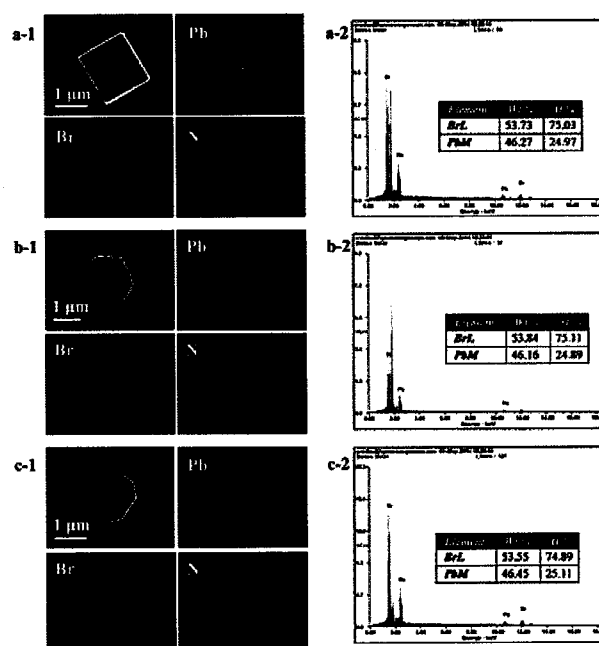


图 2.5 钙钛矿多边形微盘 X 射线光电子能谱测试结果。

Figure 2.5 The X-ray EDS of prepared polygonal perovskite MDs.

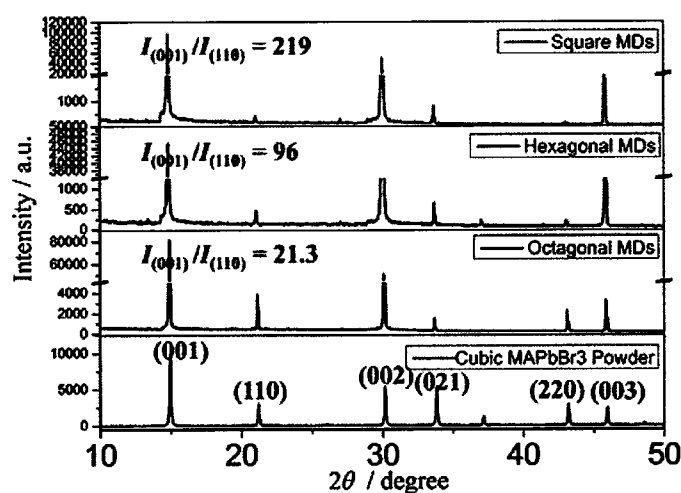


图 2.6 钙钛矿多边形微盘 X 射线衍射特征图谱与立方晶系对照图。

Figure 2.6 XRD pattern of prepared polygonal perovskite MDs.

从图 2.2 中多边形微盘结构的透射电镜图片中可以发现, 四边形和八边形

均为规则的正多边形结构，各内角度均为 90° 或者是 135° 。然而六边形并非正多边形结构，而类似于四边形和八边形的过渡状态，其六个内角分别为：四个 135° 和 2 个 90° 。

2.3.2 多边形微盘的晶体生长研究

我们推测不同的多边形结构的转变，可能是由于不同晶面的生长速率来决定的。X 射线多晶衍射图谱（图 2.6）显示多边形微盘均属于立方晶系的 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ 的钙钛矿结构（ $a=5.9334 \text{ \AA}$ ，空间点群 $Pm-3m$ ）。^[30,63] 三种样品均为 (001) 晶面占据主导，说明制备的样品为平行于基板的层状的二维微盘结构，主要的暴露面是 (001) 晶面。然而，(001) 与 (110) 晶面衍射峰比值，随着四边形到六边形到八边形的顺序逐渐下降，说明 (110) 晶面在多边形的形成过程中起到了很重要的作用。图 2.2 对应样品的选区电子衍射的花样，观察到其衍射花样图案是完全一致的，面间距均为 $a=5.9 \text{ \AA}$ ，证明三种多边形结构虽然形状有区别，但均为立方晶系的钙钛矿单晶结构。

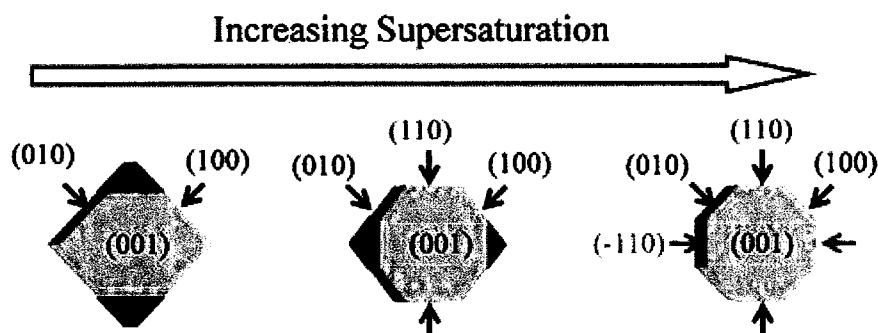


图 2.7 不同晶面的生长速度形成钙钛矿多边形微盘结构。

Figure 2.7 The schematic diagram of crystal growth of polygonal perovskite MDs.

四边形微盘的上下表面分别为 (001) 和 (00-1) 构成，四个侧面分别由 (100)，(-100)，(010) 和 (0-10) 构成；对于六边形来说，新添加了两个晶面分别是 (110) 和 (-1-10) 晶面，与 (100)/(-100) 和 (010)/(0-10) 晶面成 135° ；在图中所示的八边形的侧面，在此新添 (1-10) 和 (-110) 两个并排侧面得到八个侧面。我们绘制一张示意图（图 2.7）来说明通过控制过饱和度，来控制不同晶面的生长速度，实现不同多边形微盘结构的演变。四边形微盘结构的四个侧面的基础上，在 (110) 和 (-1-10) 方向上添加两个侧面形成六边形微盘；之后又在 (1-10) 和 (-110) 中加入两个侧面形成八边形微盘结构。并且这些多边形微盘在顶面和底面上都被 (001)

和(00-1)晶面构成。

利用 Materials Studio 软件(MS)对晶体的生长的模拟计算,进一步对四边形、六边形和八边形的微盘结构的生长过程开展研究。表格 2-1 中所示为 MS 软件模拟出的不同晶面的吸附能(E_{att})和表面能(E_{sur})。在这里,不同的多边形结构的形成是与不同晶面的生长速度密切相关的。概括来说,晶体生长的驱动力的表达式为^[64-66]

$$\Delta u = k_B T \ln(\sigma) \quad (2.1)$$

其中 Δu 为化学势, k_B 为波尔兹曼常数, T 为绝对温度。 σ 为溶液的过饱和度,可以表达为

$$\sigma = C/C_{\text{equilibrium}} \quad (2.2)$$

其中 $C_{\text{equilibrium}}$ 代表的为在溶液中 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ 的前驱体和晶体共存的临界浓度。 C 为溶液中 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ 的实际浓度。因此在不同的前驱体中,通过提供不同的 C 浓度可以对过饱和度进行精准的调控。不同晶面的生长速度可以表达为^[66-70]

$$R_{\{hkl\}} \propto C \times \exp(-\Delta G_{\{hkl\}}^\ddagger/k_B T) \quad (2.3)$$

其中 ΔG 为不同晶面的活化自由能。一般来说,晶体生长的势垒是与表面能 E_{sur} 成反比的。因此在跨越生长势垒以后,高能面的生长速度会远远的快于低能面的生长速度。根据上面统计的表面能数据来看。按照表面能排序, $E_{\text{sur}}\{001\} < E_{\text{sur}}\{1-10\} < E_{\text{sur}}\{110\} < E_{\text{sur}}\{010\} < E_{\text{sur}}\{100\}$, 因此活化能的排序即为 $\Delta G^\ddagger\{001\} > \Delta G^\ddagger\{1-10\} > \Delta G^\ddagger\{110\} > \Delta G^\ddagger\{010\} > \Delta G^\ddagger\{100\}$ 。因此,在浓度分别为 5/15/30 mM 的 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ 前驱体溶液所形成的过饱和度分别为 0.25mM, 0.75mM 和 1.5mM。我们假定 $C_{\text{equilibrium}} = 0.2\text{mM}$, 计算得到的过饱和度即分别为 1.25, 3.75 和 7.5。在较低的过饱和度下,四边形的微盘结构形成,主要是由于此时的化学势高于 $\Delta G^\ddagger\{010\}$ 和 $\Delta G^\ddagger\{100\}$ 。在较高的过饱和度下,化学势进一步高于了 $\Delta G^\ddagger\{110\}$, 导致 $\Delta G^\ddagger\{001\} > \Delta G^\ddagger\{1-10\} > \Delta u > \Delta G^\ddagger\{110\} > \Delta G^\ddagger\{010\} > \Delta G^\ddagger\{100\}$ 。因此导致 $\{110\}$ 和 $\{-1-10\}$ 两个晶面也同时开始生长,形成了六边形结构。随着过饱和度进一步增加到 7.5, 化学势超过了 $\Delta G^\ddagger\{1-10\}$, 形成了导致 $\Delta G^\ddagger\{001\} > \Delta u > \Delta G^\ddagger\{1-10\} > \Delta G^\ddagger\{110\} > \Delta G^\ddagger\{010\} > \Delta G^\ddagger\{100\}$ 。 $\{1-10\}$ 和 $\{-110\}$ 晶面的生长共同形成了八边形结构。

2.3.3 多边形微盘的激光行为测试

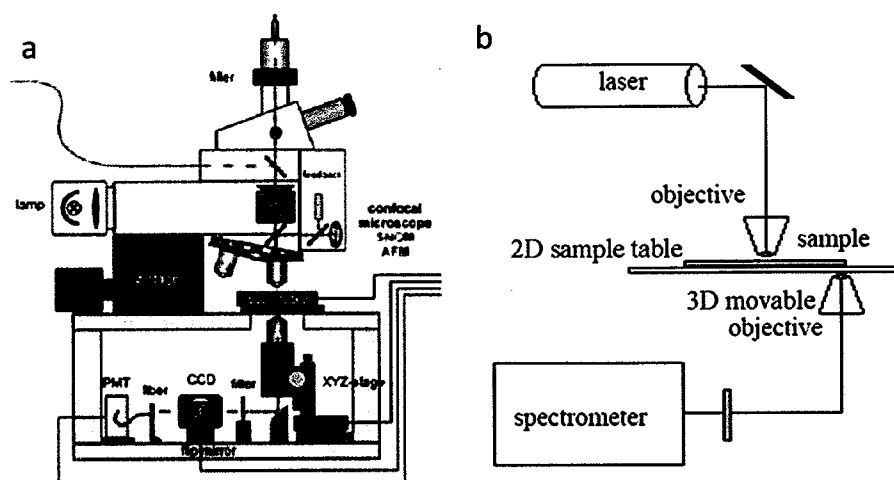


图 2.8 实验室自行搭建的显微测试系统示意图。

Figure 2.8 The schematic diagram of home-build u-spectra system.

由于制备的微盘存在规整的多边形侧面和二维的片状的结构，因此可以在二维的片状结构内部形成很好的光学谐振。为了进一步了解微盘在光学谐振器上的应用，研究了单个微盘结构的光学行为。利用实验室自行搭建的显微系统如图 2.8，采用 400nm fs 脉冲激光对单个多边形样品进行激发，并对其发射光谱进行了采集。实验中发现，依托于 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ 材料具备很好的光学增益性质，该三种多边形结构都可以作为非常好的光学谐振腔实现激光的发射。为了进一步研究其激光行为并排除尺寸效应的影响，挑选了外接圆直径为 2.8 μm 的三种多边形样品分别开展了研究。

图 2.9 为三种不同的多边形样品在不同能量密度下的发射光谱。实验中使用连续可调的中性的衰减片以控制激发光的能量，在较低的激发能量下，微盘结构发射出宽发射的荧光，其发射光谱的主峰位置在 545nm 处，半峰宽约为 25nm。随着激发能量的提高超过相应的激光阈值后，主峰在 560nm 附近出现了一系列的半峰宽较窄的激光模式峰，并且随着能量的进一步提高成为发光的主体。图 2.10 为微观的样品照片，起初在低能量下整个样品发射出均匀的微弱的荧光，随着激发能量超过阈值之后，在多边形边缘位置显示出了明亮的强光。在多边形侧面位置的强光发射进一步证明了多边形结构为类回音壁模式 (Whisper Gallery Mode, WGM) 的谐振腔。

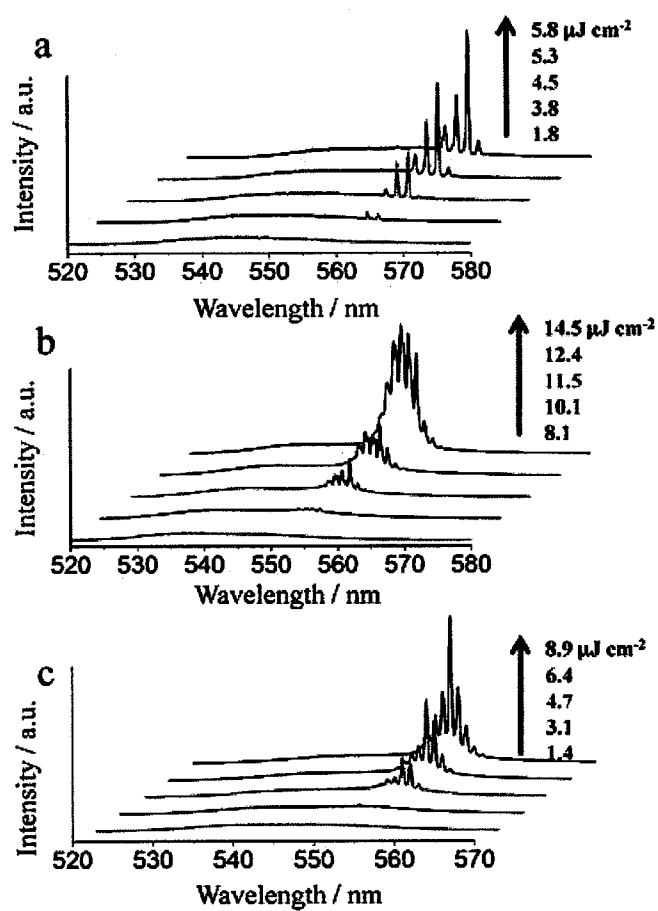


图 2.9 不同泵浦能量下，多边形微盘结构的发射光谱。

Figure 2.9 The laser spectra of polygonal perovskite MDs.

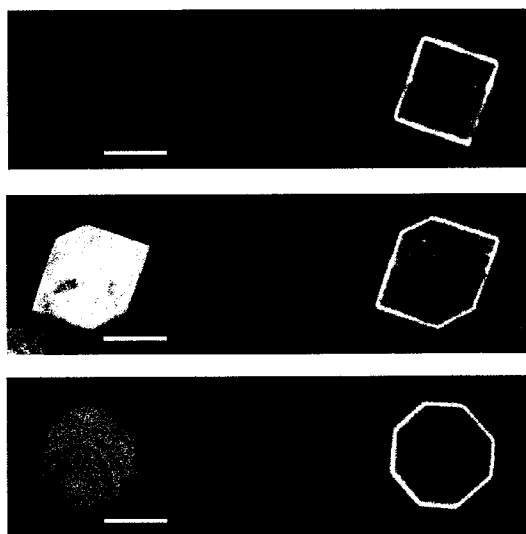


图 2.10 不同泵浦能量下，多边形微盘结构的微区照片。

Figure 2.10 The u-image of polygonal perovskite MDs under different excited energy.

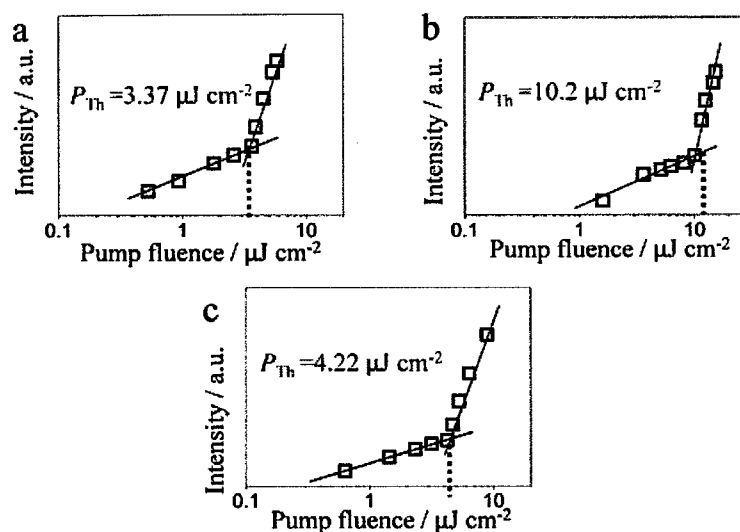


图 2.11 同尺寸四边形，六边形，八边形微盘的激光阈值曲线。

Figure 2.11 The threshold behavior of polygonal perovskite MDs under laser excitation.

图 2.11 为该三种微盘结构荧光随激发能量变化的曲线图。三条曲线都表现出了明显的阈值行为。阈值位置即为样品发光强度随激发能量亚线性区域和超线性区域增长的拐点位置。不同类型的多边形结构表现出不同的阈值能量，同时体现了不同的谐振腔品质。其中四边形的阈值为 3.37 uJ cm^{-2} ，六边形为，八边形为。对于多边形激光器的研究，四边形由于具备更少的反射损耗面，表现出最高的谐振腔品质，与我们的实验结果一致。^[71]另外，由于得到的六边形并非正六边形结构，在一定的程度上降低了六边形微盘的品质因子，因而获得最高的激光阈值。

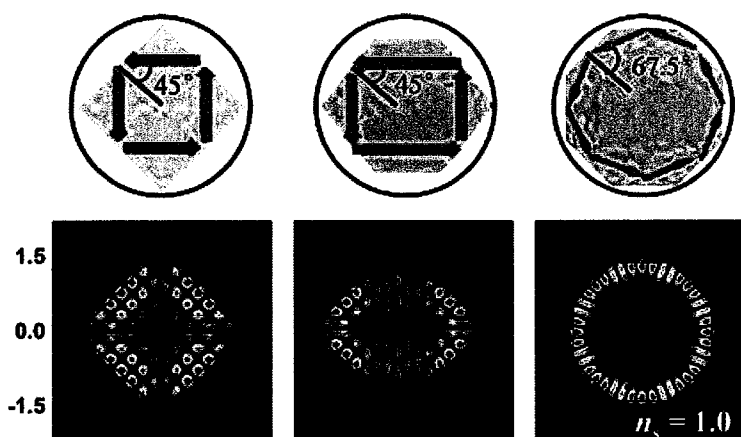


图 2.12 FDTD 方法模拟的多边形电场分布图，其中外界环境为空气。

Figure 2.12 Electric field distribution (E) of polygonal perovskite MDs using FDTD.

为了进一步了解微腔的光学效应，建立了相同外接圆尺寸下的多边形微盘

模型,用有限时域差分(finite-difference time-domain, FDTD)方法对其电场分布开展理论的模拟。^[30]设定钙钛矿微盘的折射率为 $n_g=2.2$, 外界空气折射率为 $n_{air}=1.0$ 。分别计算了横模(TE)和纵模(TM)模拟的谐振腔品质因子。在接近其激光位置处 550nm, 获得的品质因子分别为 $Q_{\text{四边形}}=3975.8$, $Q_{\text{六边形}}=813.5$, $Q_{\text{八边形}}=2718.2$, 与我们获得的实验结果相近。图 2.12 为垂直于多边形平面所看到的电场分布的图像。从图像中可以观察到, 几乎所有的电场都分布在多边形的内部, 揭示所有的光学路径都如图中光学路径标示形成回音壁谐振腔。对于回音壁模式腔来说, 其腔长为在多边形内部全反射形成回路的总长度。在产生激光的波长位置处, 其模式峰间距称为 $\Delta\lambda$ 。用公式表示为^[72]

$$\Delta\lambda = \lambda^2 / L[n - \lambda(dn/d\lambda)] \quad (2.4)$$

其中 $[n - \lambda(dn/d\lambda)]$ 是群折射率。对于图中所示的四边形和六边形的结构来说, 其 $L=2D$, 对于八边形来说则 $L=2.83D$ 。图 2.13 中峰间距 $\Delta\lambda$ 和 $1/L$ 之间的线性关系, 进一步证明所形成的微盘结构为回音壁模式谐振腔。

2.3.4 制备防水多边形微盘激光器

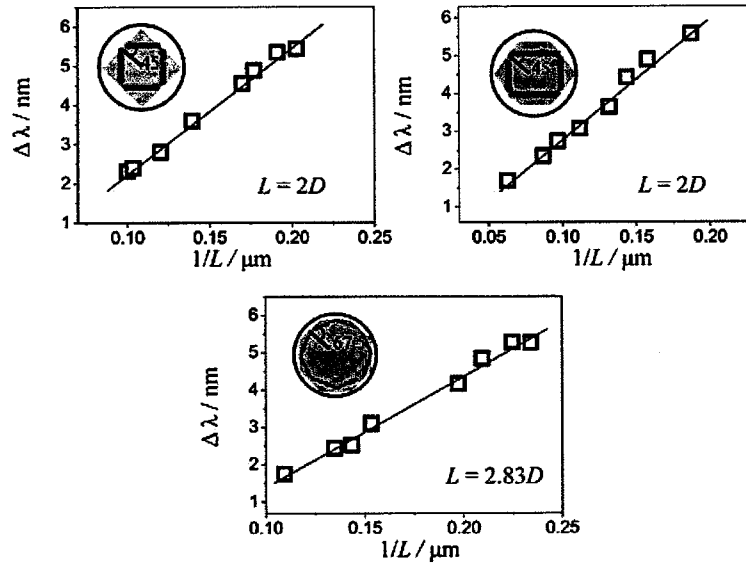


图 2.13 $\Delta\lambda$ 和 $1/L$ 之间的线性关系证明所形成的微盘结构为回音壁模式谐振腔。

Figure 2.13 WGM cavity modes contribute the laser modulation.

水稳定性是有机无机杂化钙钛矿材料的一个亟待解决的缺陷。钙钛矿的晶体材料暴露在有水的环境中时, 会迅速的被破坏, 因此水的存在会严重影响钙钛矿激光器的应用。通常来讲, 使用在柔性期间中的防水的聚合物材料能够提

供很好的外部保护,使得内部器件结构能够在苛刻的条件下稳定工作。因此尝试选择两种透过性好防水性能佳的聚合物,聚苯乙烯(PS, $n=1.59$)和聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA, $n=1.49$)用于将钙钛矿微盘内嵌入其中,起到外敷的保护作用。然而,聚合物的折射率远远的高于外界空气折射率,将微盘嵌入高折射率的环境中,可能会影响其激光行为。

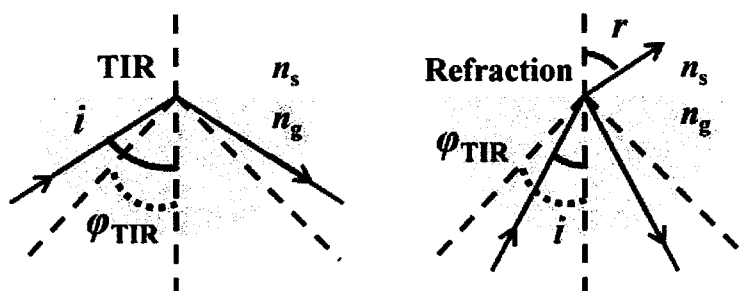


图 2.14 内部和外部折射率差异导致全反射的示意图。

Figure 2.14 TIR caused by refractive index difference between inside and outside.

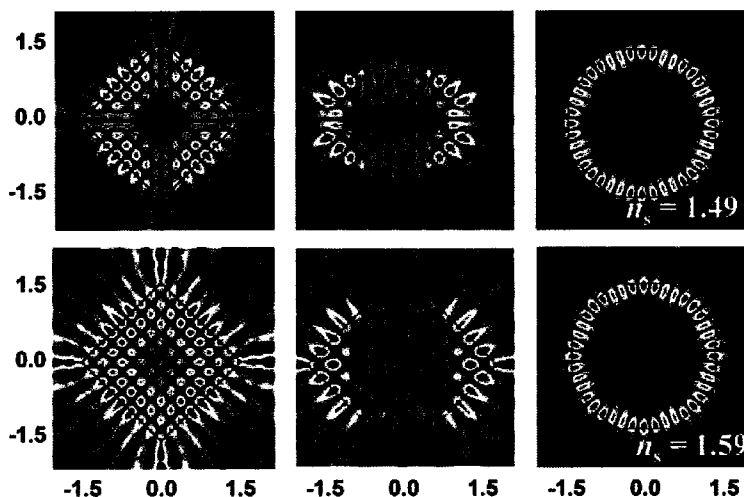


图 2.15 FDTD 方法模拟的多边形电场分布图,其中外界环境为 PMMA 和 PS。

Figure 2.15 Electric field distribution (E) of polygonal perovskite MDs using FDTD.

图 2.14 为在界面处全反射 (TIR) 的示意图。全反射一般是在入射角大于临界角时候出现。在空气介质中,计算得到的全反射角为 27° 。此时, $\varphi_{\text{八边形}}=67.5^\circ > \varphi_{\text{四边形}}=\varphi_{\text{六边形}}=45^\circ > \varphi_{\text{TIR}}$ 。因此所有的多边形都可以在侧面上形成很好的全反射,作为回音壁模式的谐振腔。随着环境折射率的提高,在增益介质和外界环境之间的反射率进一步降低,使得腔体的品质因子因此减小。在 PMMA 中,所获得的临界角为 42° ,即出现 $\varphi_{\text{八边形}}=67.5^\circ > \varphi_{\text{四边形}}=\varphi_{\text{六边形}}=45^\circ > \varphi_{\text{TIR}}$,与在空

气中一样，所有的边界都满足全反射的条件，可以作为谐振腔。然而，将外界介质改变为 PS 时候，则 $\varphi_{\text{八边形}}=67.5^\circ > \varphi_{\text{TIR}} > \varphi_{\text{四边形}}=\varphi_{\text{六边形}}=45^\circ$ 即为在四边形和六边形中，无法形成全反射。在图 2.15 中不同环境下的电场分布图来看，在四边形和六边形中确实无法将电场分布限制在多边形的内部。然而对于八边形来说，依然观察到了明显的回音壁模式的谐振腔。[73]

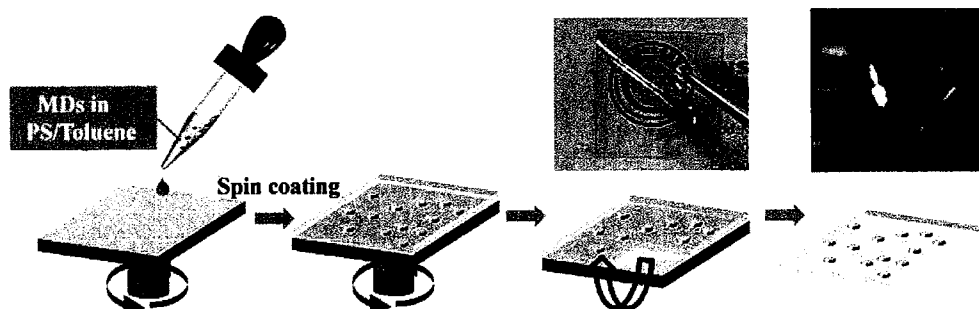


图 2.16 缓慢旋涂法制备内嵌钙钛矿微盘的聚合物薄膜。

Figure 2.16 Polygonal MDs @polymer films by slow spin-coating methods.

为了进一步证明这一点，实验中使用缓慢旋涂的方法制备了内嵌钙钛矿微盘的聚合物薄膜。图 2.16 为制备薄膜的示意图。随着溶剂的挥发，具有高度柔性和透过率的薄膜能够很容易的从玻璃基板上剥离下来。由于甲苯和二氯甲烷均为钙钛矿材料的不良溶剂，因此三种多边形微盘结构均很好的内嵌到厚度为 50 微米厚的聚合物薄膜里面。该薄膜的厚度远远超过样品的尺寸。因此无论怎么折叠都不会影响该光子学器件的相关功能。

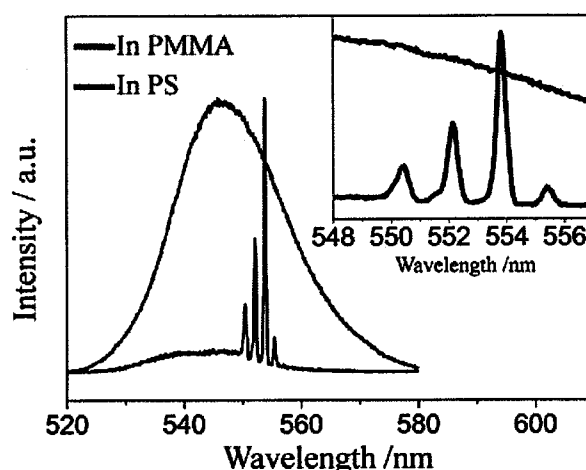


图 2.17 四边形微盘结构在 PMMA(红线)和 PS(黑线)中的发射光谱。

Figure 2.17 Emission spectra of square MDs embedded in PMMA(red) and PS(black).

我们选择了外接圆直径为 2.8 微米的微盘结构, 将其集成在聚合物的薄膜中。在 PMMA 的薄膜中, 三种形状样品分别可以作为谐振腔发射激光。图 2.17 为我们制备的 PMMA 封装样品的微区光谱。在 400nm 激光的照射下, 观察到 550-560nm 中间出现了明显的激光信号。但是在 PS 的薄膜中, 四边形和六边形都未观察到明显的激光行为。只有八边形的全反射角依然大于临界角, 可以作为谐振腔发射激光, 如图 2.18。

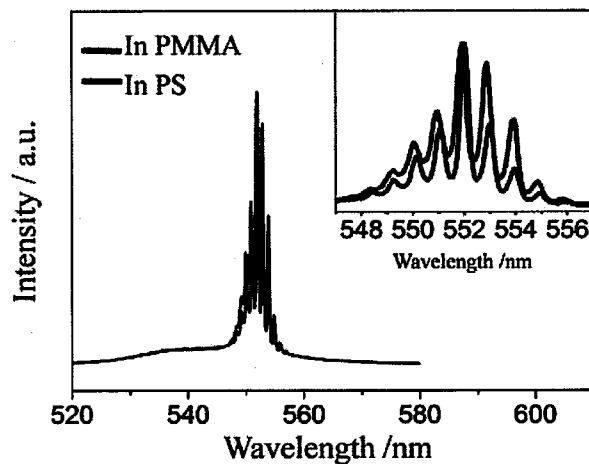


图 2.18 八边形微盘结构在 PMMA(红线)和 PS(黑线)中的发射光谱。

Figure 2.18 Emission spectra of octagonal MDs embedded in PMMA(red) and PS(black).

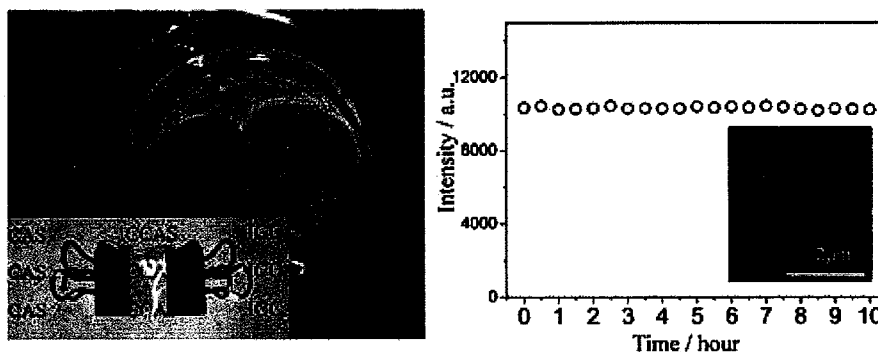


图 2.19 封装后的钙钛矿多边形晶体具备良好的防水性能。

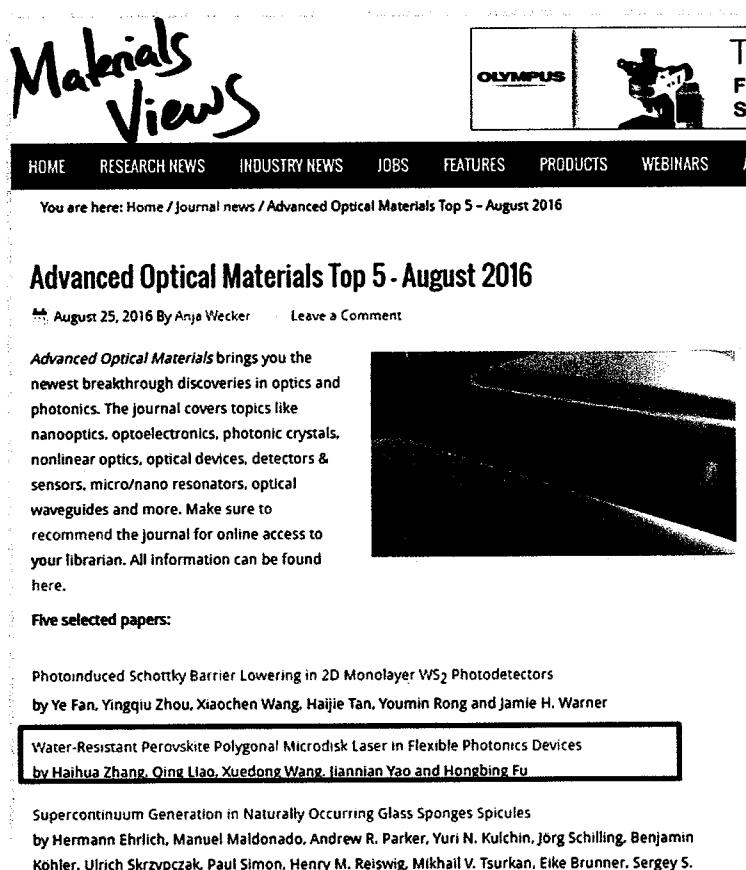
Figure 2.19 High resistant improvement polygonal MDs embedded in PS polymer.

最为重要的是就是钙钛矿防水的研究。我们将这些做好的样品浸泡在 10 个小时。发现薄膜的形貌都没有明显的变化, 如图 2.19 所示。另外, 将聚合物材料用于保护防水材料是非常有必要的, 包括柔性沉底, 柔性显示和可穿戴电子。

2.4 本章小结

在本章工作中,设计了一步法制备多边形钙钛矿微纳米晶体的方法。经过理论的模拟和计算,可以通过控制不同晶面的生长速率,分开制备了四边形、六边形和八边形的结构。这些规则的微纳米结构都可以作为多边形的类回音壁模式谐振腔,结合有机无机杂化钙钛矿材料本身良好的增益性质,实现对激光行为的有效调控。本工作中首次对钙钛矿晶体生长进行系统的研究,并创新的利用不同晶面的生长速度来实现对晶体形貌的调控,继而调控其激光行为。对于钙钛矿材料的晶体生长具有指导意义。

更为重要的是,将微盘激光器内嵌到高折射率的柔性聚合物材料中,依然能够作为高品质的激光器,可以作为理想的柔性集成的光电子学元件。结合聚合物提供的保护,使得防水的钙钛矿微盘结构的水稳定性大大提高,并可以实现在水中浸泡 10 小时依然正常工作,克服了钙钛矿材料水稳定性差这一缺点。该工作发表在 *Advanced Optical Materials* 上,发表当月就被评选为下载量 Top 5 文章,并被 Materials View 作为亮点进行了专题的报道。



The screenshot shows the Materials Views website interface. At the top, there is a navigation bar with links: HOME, RESEARCH NEWS, INDUSTRY NEWS, JOBS, FEATURES, PRODUCTS, WEBINARS, and A. Below the navigation bar, a breadcrumb trail reads: You are here: Home / Journal news / Advanced Optical Materials Top 5 - August 2016. The main heading is "Advanced Optical Materials Top 5 - August 2016". Below this, it says "August 25, 2016 By Anja Wecker" and "Leave a Comment". A descriptive paragraph about the journal follows. To the right of the text is a microscopic image of a device. Below the text, a section titled "Five selected papers:" lists three papers. The second paper, "Water-Resistant Perovskite Polygonal Microdisk Laser in Flexible Photonics Devices", is highlighted with a black border. The third paper is "Supercontinuum Generation in Naturally Occurring Glass Sponges Spicules".

Materials Views

HOME RESEARCH NEWS INDUSTRY NEWS JOBS FEATURES PRODUCTS WEBINARS A

You are here: Home / Journal news / Advanced Optical Materials Top 5 - August 2016

Advanced Optical Materials Top 5 - August 2016

August 25, 2016 By Anja Wecker Leave a Comment

Advanced Optical Materials brings you the newest breakthrough discoveries in optics and photonics. The journal covers topics like nanooptics, optoelectronics, photonic crystals, nonlinear optics, optical devices, detectors & sensors, micro/nano resonators, optical waveguides and more. Make sure to recommend the journal for online access to your librarian. All information can be found here.

Five selected papers:

Photoinduced Schottky Barrier Lowering in 2D Monolayer WS_2 Photodetectors
by Ye Fan, Yingqiu Zhou, Xiaochen Wang, Haijie Tan, Youmin Rong and Jamie H. Warner

Water-Resistant Perovskite Polygonal Microdisk Laser in Flexible Photonics Devices
by Haihua Zhang, Qing Liao, Xuedong Wang, Jiannian Yao and Hongbing Fu

Supercontinuum Generation in Naturally Occurring Glass Sponges Spicules
by Hermann Ehrlich, Manuel Maldonado, Andrew R. Parker, Yuri N. Kulchin, Jörg Schilling, Benjamin Kohler, Ulrich Skrzypczak, Paul Simon, Henry M. Reisswig, Mikhail V. Tsurkan, Eike Brunner, Sergey S.

Materials **中国**
Views

WILEY

防水的钙钛矿多边形微盘激光及在柔性光子学器件中的应用

2016年09月23日 By MaterialsViews编辑部 请评论



中国科学院化学研究所分子动态稳态国家重点实验室的付红兵课题组选取有机无机杂化钙钛矿MAPbBr₃材料，通过精确调控不同晶面生长速率，首次通过一步法分别制备了二维的四边形、六边形、八边形三种多边形单晶微盘激光器，并首次对钙钛矿晶体的可控生长动力学过程做了系统研究。

Filed Under: 光子, 器件 Tagged With: Advanced Optical Materials, 中国科学院化学研究所, 回音壁谐振腔, 多边形微盘激光, 柔性光子学器件, 钙钛矿

第3章 无机钙钛矿纳米晶体的制备与生物探针的应用

3.1 引言

在过去的几十年中, 发光探针在细胞生物学以及医学研究和应用中起到了至关重要的作用, 多种发光探针比如有机小分子染料、发光量子点、荧光蛋白等在生物传感, 生物成像, 荧光标记等方面中应用广泛。^[74-85]然而, 其较宽的发射光谱以及不理想的激发波段使得光谱分辨率低, 多种发光探针很难同时使用: 1. 由于其吸收波长位置不同, 很难同时激发两种不同的发光探针。2. 发光探针的发射光谱宽化非常严重, 多种探针同时使用易发生重叠不容易分辨。^[86-88]为了得到半峰宽较窄的发射光谱, 研究人员引入了微米尺寸的回音壁的激光谐振腔, 在激发光泵浦下于活体分子内实现受激发射。然而, 实现受激发射所需激发光能量较高, 不可避免的会对活体造成伤害。而且由于微腔的尺寸一般较大, 对活体细胞的正常生命行为都会产生一定消极的影响。因此, 发展具备理想的较宽吸收光谱, 窄发射光谱的微型发光探针至关重要。^[82]

无机/有机无机杂化钙钛矿纳米晶体近两年来在发光二极管, 太阳能电池和激光光源等方面的应用备受瞩目, 主要依其具备良好的吸光能力、高量子产率、可调的窄带发光光谱等优良特性。^[89-91]这些性质使其可作为理想的发光探针材料。然而, 由于钙钛矿材料本身很差的水稳定性, 使得其在生物体系中应用无法实现。^[32,47,92,93]为了克服这一点, 我们将制备的钙钛矿纳米晶体嵌入到防水聚合物中制备了纳米晶体/聚合物的半球状杂化结构。首先, 我们首次选取了聚乙烯吡咯烷酮(PVP)作为表面配体, 在室温制备高量子效率、高发光纯度的钙钛矿纳米晶体。PVP 作为纳米晶体的保护层, 对纳米晶体的生长起到了很好的调控作用, 同时作为介质层, 将纳米晶体很好的富集到了聚合物(聚苯乙烯, PS)半球结构中。聚合物的保护大大提高了钙钛矿的水稳定性, 使其可以作为多色探针应用到生物标记中。该工作在钙钛矿晶体生长动力学研究和防水应用方面具有指导意义, 同时首次提出并实现的柔性光子学器件集成也为光子学的进一步实用化提供了新的思路 and 方向。

3.2 实验部分

3.2.1 试剂和原料

聚乙烯吡咯烷酮 (PVP), Sigma-Aldrich 公司, 平均分子量 M.W. 58.000

聚苯乙烯(PS), Sigma-Aldrich 公司

卤化铯: 99.9%, Sigma-Aldrich 公司

卤化铅: 99.9%, Sigma-Aldrich 公司

N,N-二甲基甲酰胺 (DMF): 分析纯, 北京化学试剂公司

二氯甲烷: 分析纯, 北京化学试剂公司

3.2.2 实验仪器

- 1) Hitachi S-8010 扫描电子显微镜;
- 2) JEOL JEM-2011 透射电子显微镜
- 3) Horiba JY FluoroMax4 荧光光谱仪
- 4) SHIMADZU UV-VIS-NIR 3600
- 5) AP250D 分析天平

3.2.3 CsPbX_3 (X = Cl, Br, I)无机钙钛矿纳米晶体的制备原理

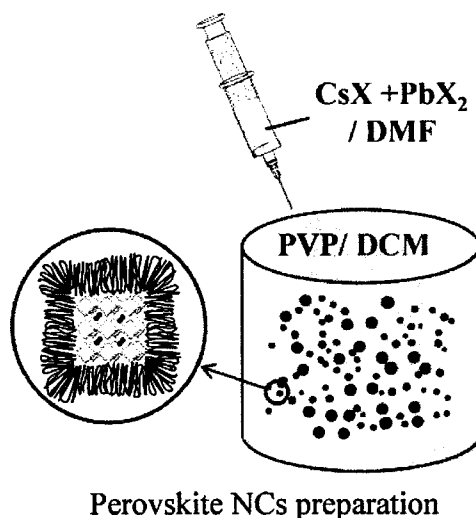


图 3.1 室温 PVP 做配体制备钙钛矿纳米颗粒的示意图。

Figure 3.1 The schematic diagram of preparing PVP capped perovskite NCs.

CsPbX_3 (X = Cl, Br, I)无机钙钛矿纳米晶体是利用一步法溶液自组装的方

法来制备的,如图 3.1 所示。首先配置浓度为 10mM 的等物质的量的 CsBr 和 PbBr₂ 的 DMF 溶液。取 100uL 该溶液快速注入到 4mL 的 PVP 的二氯甲烷溶液 (0.5 mg mL⁻¹)中,并用手快速摇匀。二氯甲烷为其不良溶剂,DMF 在二氯甲烷扩散的过程中,促成了 CsPbBr₃ 的成核与生长过程。室温下静置 0.5 小时后,得到均匀的 CsPbBr₃ 纳米晶体的分散液。

3.3 结果与讨论

3.3.1 CsPbBr₃ 无机钙钛矿纳米晶体的室温制备和结构表征

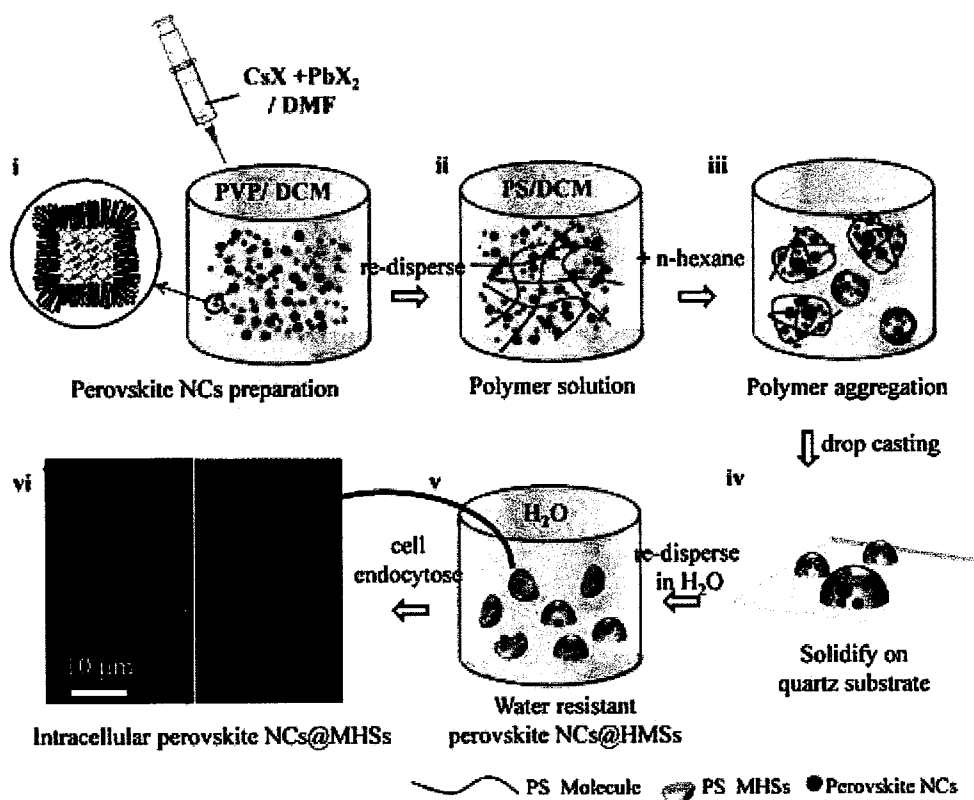


图 3.2 制备钙钛矿纳米颗粒以及杂化半球结构的示意图。

Figure 3.2 Schematic diagram of preparing PVP capped NCs and hybrid semi-sphere.

在此之前,有文章报道关于使用长烷基链的油酸、油胺作为配体在高温 140-200 度加热条件下,制备钙钛矿纳米晶体的方法。^[33,92,94]相比于本文的方法来说,使用了安全无毒可以用于食品添加剂的 PVP 材料作为配体,用来控制 Cs, Pb, Br 三种离子的结晶和生长(~30 nm)。如图 3.3 所示在未加入 PVP 的体系中,形成的无机钙钛矿的颗粒尺寸为 1μm 以上。在 PVP 浓度为 0-0.2 mg mL⁻¹ 的浓度下,纳米晶体的颗粒尺寸从 1 微米下降到 30nm。实验中观察到 PVP 控

制颗粒的尺寸存在一定的上限。在 0.2 mg mL^{-1} 进一步增大并不会使纳米晶体的尺寸继续减小。同时,随着 PVP 浓度的提高,分散液的量子产率也明显提高至 27%, 在 0.2 mg mL^{-1} 时候量子产率达到上限, 如图 3.4。

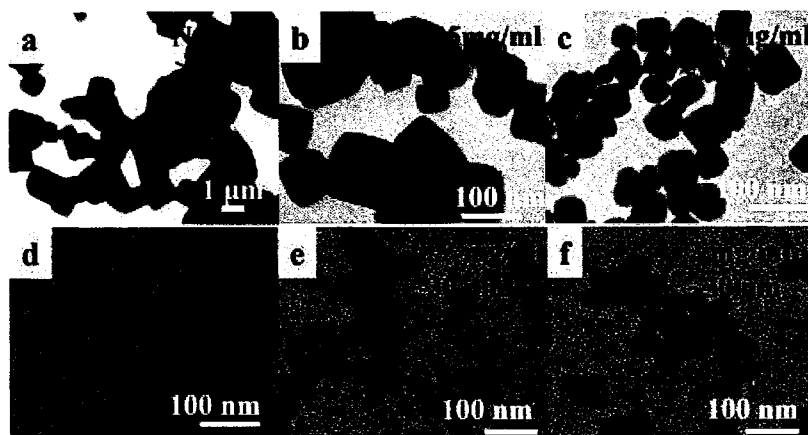


图 3.3 PVP 浓度对钙钛矿纳米颗粒尺寸的调控。

Figure 3.3 Size-controllable perovskite NCs preparation by tuning the PVP dosage.

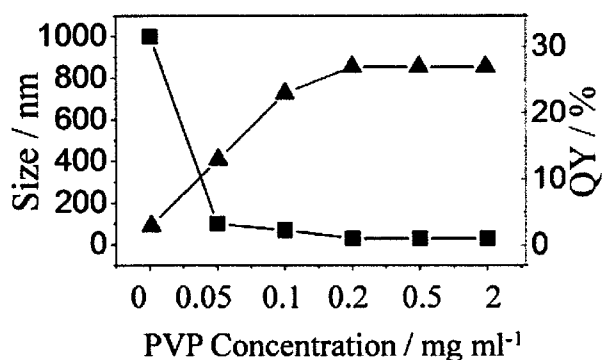


图 3.4 PVP 浓度对钙钛矿纳米颗粒发光量子产率的调控。

Figure 3.4 Size and PLQY impacted by the PVP dosage.

为了研究 PVP 作配体制备纳米晶体的内在机制,选择使用傅里叶红外光谱和 X 射线光电子能谱对其进行表征如图 3.5。在红外光谱上并没有发生明显的变化。证明 PVP 作为一种聚合物的配体,是通过表面的吸附或者缠绕的方式控制钙钛矿纳米晶体材料的生长的。从该纳米晶体的发射光谱来看,半峰宽大致为 16nm, 远远小于用上述热注入法制备的纳米晶体, 如图 3.6 所示。证明该方法获得的纳米晶体具备更好地单色性。

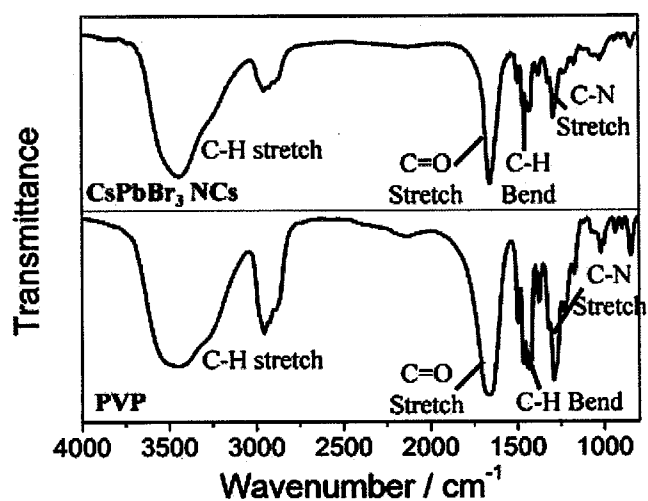


图 3.5 PVP 固体和 PVP 做配体制备的纳米颗粒的红外光谱图谱。

Figure 3.5 FTIR spectra of PVP and PVP capped perovskite NCs.

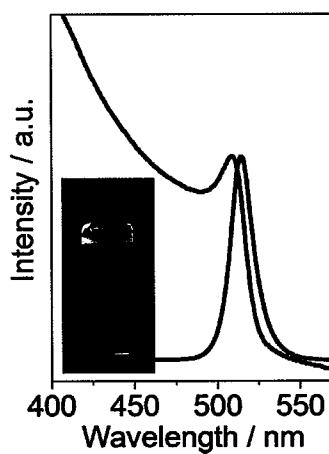


图 3.6 PVP 制备的钙钛矿纳米颗粒的吸收和发射光谱，内附其荧光照片。

Figure 3.6 Absorbance/PL spectra and optical image of PVP capped perovskite NCs solution.

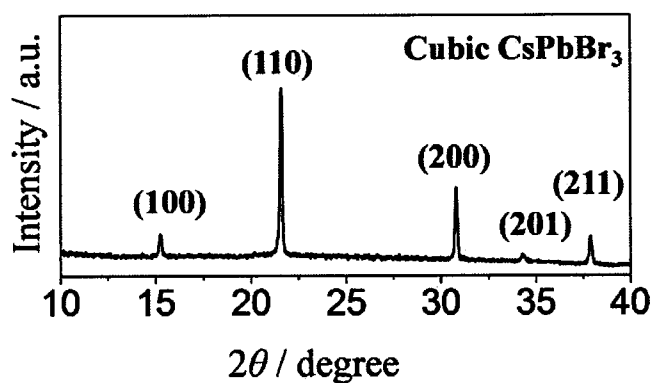


图 3.7 PVP 制备的钙钛矿纳米颗粒的 XRD 特征图谱。

Figure 3.7 XRD pattern of as-prepared perovskite NCs.

为了进一步了解该纳米晶体的晶体结构特点, 采用高分辨透射电镜成像和粉末多晶的 X 射线衍射对其展开研究。图 3.7 中所示为该纳米晶体的粉末多晶衍射光谱, 所有的衍射峰都可以归属为立方晶系的 CsPbBr_3 钙钛矿, 并且与高分辨晶格图 3.8 呈像显示一致, 均为 $a=b=c=5.8 \text{ \AA}$ 。图 3.8 中所示为单一个钙钛矿纳米晶体的傅里叶呈现转换图, 进一步证明 CsPbBr_3 纳米晶体具备很好的单晶性质。

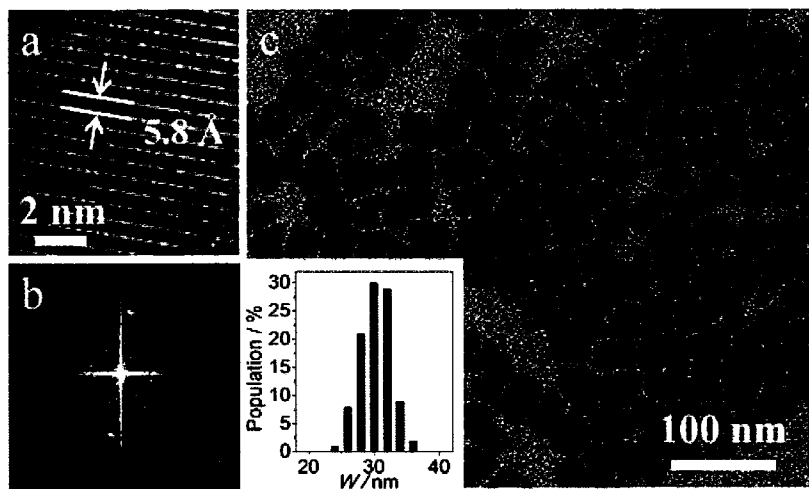


图 3.8 PVP 制备的钙钛矿纳米颗粒透射电镜照片和高分辨图像。

Figure 3.8 TEM and HRTEM image of PVP capped perovskite NCs.

3.3.2 多色发光 CsPbX_3 ($X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) 无机钙钛矿纳米晶体的室温制备

利用 PVP 作为配体, 同时可以实现一系列的纯的或者掺杂的钙钛矿纳米晶体, 包括 $\text{CsPbCl}_{3-x}\text{Br}_x$ 和 $\text{CsPbBr}_{3-x}\text{I}_x$ 中 x 从 0 到 3。a. 这些纳米晶体尺寸都分布在 30nm 左右, 且都表现出小于 10% 的尺寸分布特性。b. 在 XRD 的光谱中均表现出立方晶系的晶体结构, Cl 和 I 离子替换 Br 的过程中, 由于离子半径的差异表现出了 XRD 光谱的轻微的红移和蓝移。图 3.9 所示为不同组分的 CsPbX_3 钙钛矿纳米晶体的悬浊液在 365nm 紫外灯照射下的发光图片。图 10 为对应的吸收和发射光谱, 观察光谱可以发现, 通过调节 CsPbX_3 中不同卤素的比例, 可以对钙钛矿纳米晶体的带隙产生连续的调节, 涵盖了紫外-可见-近红外的发光区域。发射光谱中观察到 CsPbCl_3 , CsPbBr_3 和 CsPbI_3 三种纯钙钛矿纳米晶体的发射峰位置分别对应 414nm, 514nm 和 683nm, 中间发射波长可以通过调节卤素的比例实现连续调控。相比于热注入法制备的纳米晶体具备较高的量子产率, 我们制备的纳米颗粒的量子产率 16-27%。

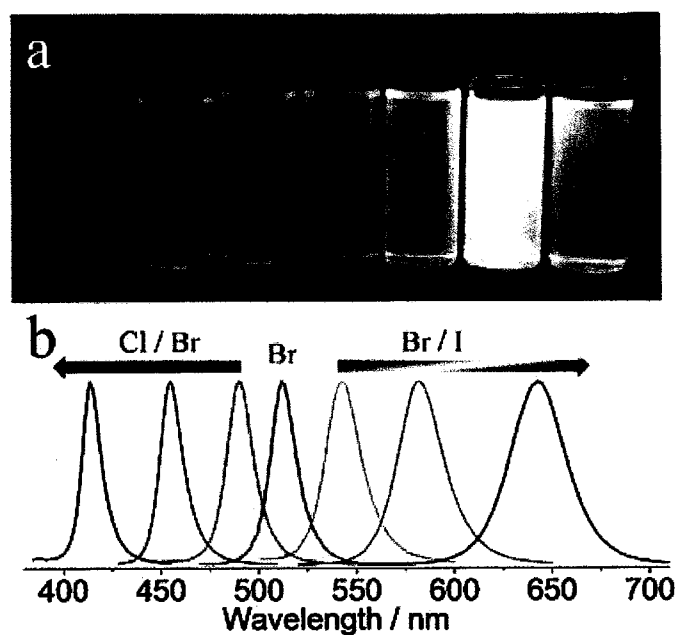


图 3.9 多色发光的 $\text{CsPbCl}_{3-x}\text{Br}_x$ 和 $\text{CsPbBr}_{3-x}\text{I}_x$ 分散液的荧光照片和发射光谱。

Figure 3.9 Multi-color emission of PVP capped perovskite $\text{CsPbCl}_{3-x}\text{Br}_x$ and $\text{CsPbBr}_{3-x}\text{I}_x$ NCs.

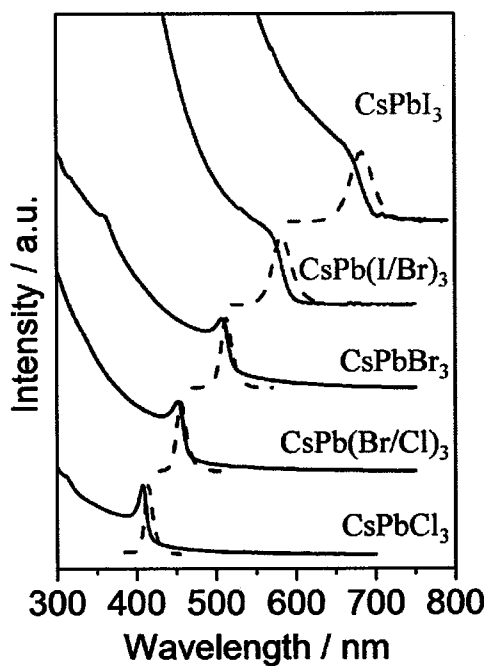


图 3.10 多色发光的 $\text{CsPbCl}_{3-x}\text{Br}_x$ 和 $\text{CsPbBr}_{3-x}\text{I}_x$ 的吸收和发射光谱。

Figure 3.10 Absorbance and PL spectra of multi-color emission CsPbX_3 NCs.

其主要的原因因为实验中制备的纳米晶体的尺寸 $\sim 30\text{nm}$ ，已经远远高于钙钛矿材料的波尔半径，所以尺寸效应体现的并不明显。另一方面，由于 PVP 作为配体依靠物理吸附和交联缠绕的方法，在一定程度上不能完全填补缺陷，导致

量子产率略微下降。

然而,由于我们制备的样品尺寸分散程度小于10%,且尺寸大于波尔半径,因此其发光行为受到尺寸效应的影响较小,获得的纳米颗粒发射光谱半峰宽仅为16nm。高纯度的发光和可调谐的光谱使得该方法制备的纳米晶体可以作为非常好的发光探针应用在生物成像研究领域。

3.3.3 多色发光无机钙钛矿纳米晶体杂化半球结构的室温制备

然而,由于钙钛矿材料自身水稳定性很差,目前为止已经成为制约钙钛矿材料应用的亟待解决的问题。^[47,93,95]该工作中,选用了聚苯乙烯作为掺杂主体,一方面是由于其较好的生物相容性和紫外-可见-近红外较好的透过性,另一个方面是聚苯乙烯具有很好的疏水性,可以对钙钛矿纳米晶体形成保护作用。实验中采取的步骤见图3.2所示,首先,将制备好的纳米晶体离心并且重新分散到 5mg mL^{-1} 的聚苯乙烯的二氯甲烷溶液中,在此过程中PVP不但作为配体对钙钛矿纳米晶体的稳定性提供保护,另一方面同时可以作为一个中间层,有利于纳米晶体和聚苯乙烯形成较好的相容性。其次,在该体系中加入聚苯乙烯的不良溶剂正己烷,使得聚苯乙烯团聚形成球状的胶束,伴随着将钙钛矿纳米晶体携裹在内部。之后快速的将该胶束溶液滴加到玻璃基板上,使得聚苯乙烯的球状胶束固化而得到3-5 μm 左右的小球。最后,体系中的正己烷和二氯甲烷挥发之后,获得了固化钙钛矿纳米晶体@聚苯乙烯半球的杂化结构。其荧光共聚焦显微镜的图片显示,获得的杂化半球结构具有均匀的发光效果。同时,利用EDS成像,如图3.11观察到该杂化结构中Cs, Br和Pb元素均匀分散在钙钛矿半球的内部,且元素比例为1//1/3的比例,与钙钛矿材料的组成完全吻合。^[30]

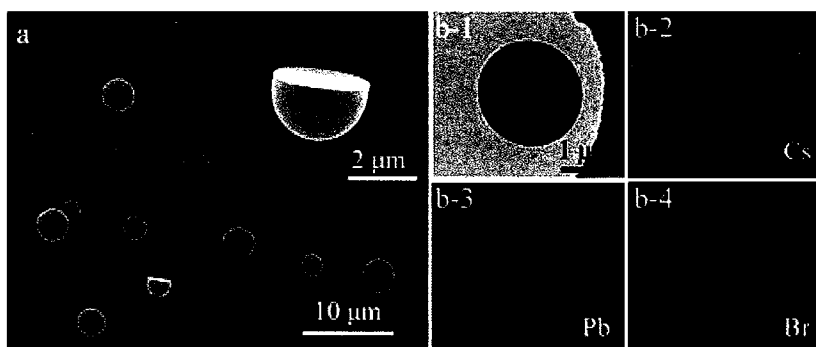


图 3.11 内嵌钙钛矿纳米颗粒的杂化半球结构的扫描电镜和元素分布图像。

Figure 3.11 SEM images and EDS analysis of hybrid semi-sphere structure.

在钙钛矿纳米晶体的研究中，离子的置换成为制备钙钛矿纳米晶体的一个有效和简易的手段。^[96]一旦将两种不同发光的纳米晶体掺杂到一起之后，其通过快速的配体交换就可以在短时间内形成新的第三种纳米晶体，并猝灭其原有的发光。这种方法对于简易制备纳米晶体有比较好的帮助，然而在一定程度上并无法同时使用多种钙钛矿纳米晶体，证实了钙钛矿材料在此方面的不稳定性。在使用 PVP 做配体的过程中同样体现出现了这种问题。

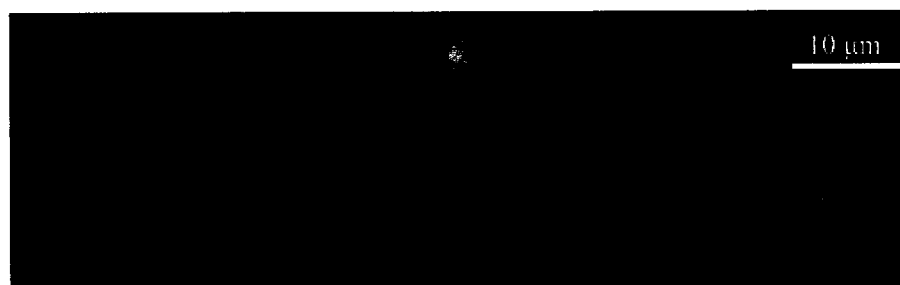


图 3.12 多色发光杂化半球结构的荧光显微照片。

Figure 3.12 PL image of multi-color emission hybrid semi-sphere structure.

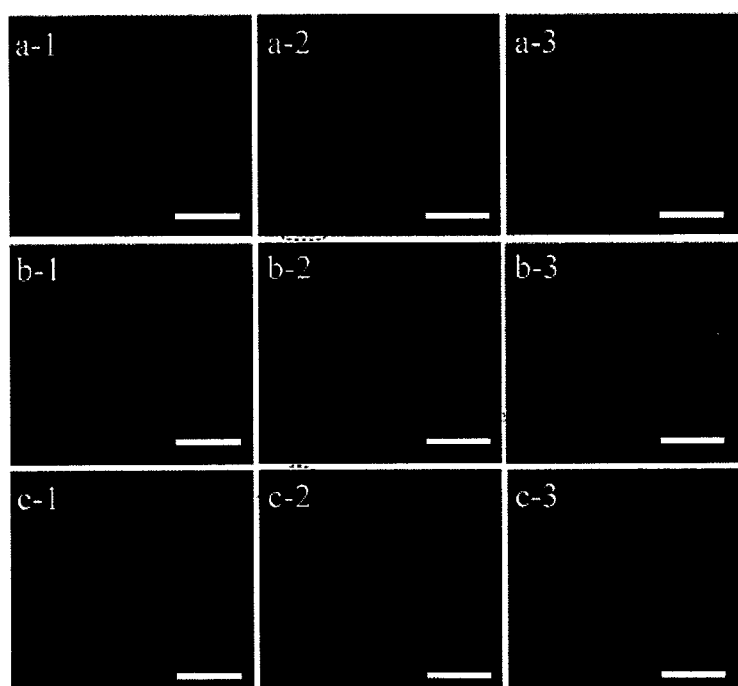


图 3.13 巨噬细胞 Raw-264.7 内噬杂化半球结构可用于荧光成像。

Figure 3.13 Luminescent probe based on hybrid semi-sphere in Raw-264.7 cell.

然而，当我们选择使用聚苯乙烯包裹钙钛矿纳米颗粒后，多种颜色的杂化半球结构仍然能够保持其原有的发光行为，并保持数月之久。该点说明，不仅仅阻挡了水对于钙钛矿材料的影响，同时阻挡了钙钛矿纳米晶体的离子交换过

程，获得了可以同时使用的多色微球结构，如图 3.12。实验中发现，制备的杂化半球同时具备很好的光稳定性，以上诸点证明聚苯乙烯的掺入一方面大大提高了稳定性，另一个方面也为其可以作为多色发光探针提供了支持。

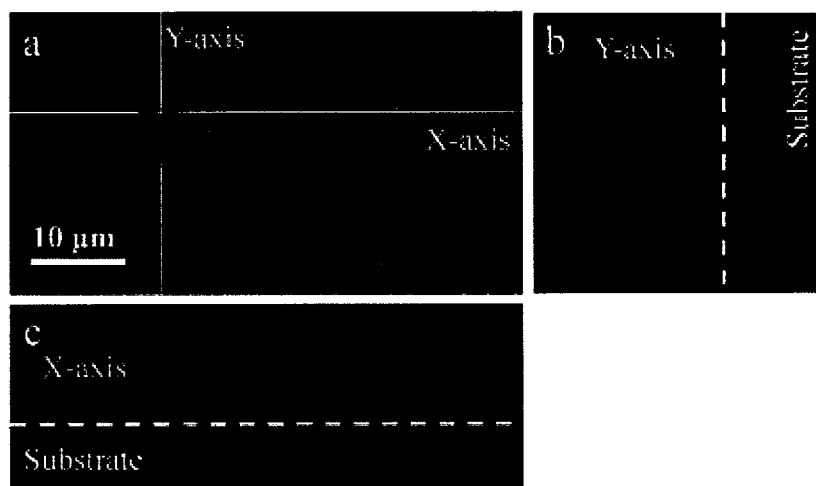


图 3.14 巨噬细胞 Raw-264.7 内噬杂化半球结构的荧光共聚焦图像。

Figure 3.14 Confocal image of hybrid semi-sphere in Raw-264.7 cell.

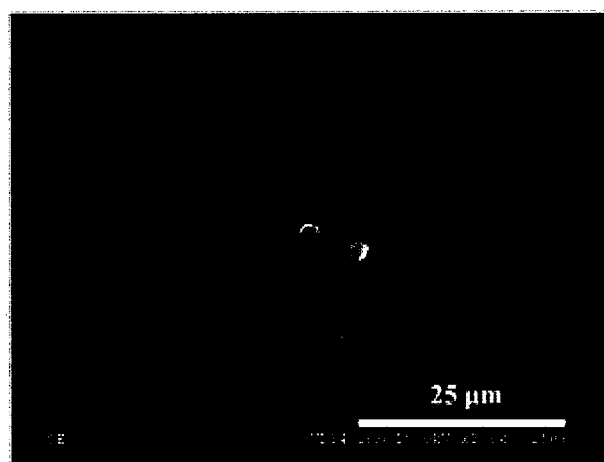


图 3.15 巨噬细胞 Raw-264.7 内噬杂化半球结构的扫描电镜图像。

Figure 3.15 SEM image of hybrid semi-sphere in Raw-264.7 cell.

实验中我们选择了巨噬细胞 Raw-264.7 开展了相关的生物细胞活体成像的实验。巨噬细胞在免疫系统和生物成像的研究部分应用广泛，主要是由于其具备较好的吞噬和存活的能力，能够较长时间的开展实验和观察。选取了三个特征发光（蓝，绿，红）的杂化半球结构分别分散在 pH=7.4 的 PBS 溶液中。进一步使用培养基：PBS 溶液为 100:1 的比例进行巨噬细胞的培养 24 小时。共聚焦显微镜图像显示如图 3.13，在 325-375nm 的蓝光激发下，三种发光的杂化半

球结构都能够很好的在活体细胞中发光并成像。半球结构在细胞中的发光光谱与钙钛矿纳米晶体悬浊液的发光光谱几乎一致。说明半球结构具备较好的生物相容性和稳定性。

同时，为了进一步证明半球结构被细胞很好的吞噬进去，我们选择了商用的绿色发光染料对细胞基质进行了染色，并利用三维共聚焦成像的办法对细胞和半球结构的三维位置拍摄了照片。如图 3.14 所示，杂化半球结构被明显的内嵌在细胞内部，证实了半球结构被吞噬。同时，固化的细胞使用扫描电镜拍摄后的图片如图 3.15，也进一步印证了这一点。

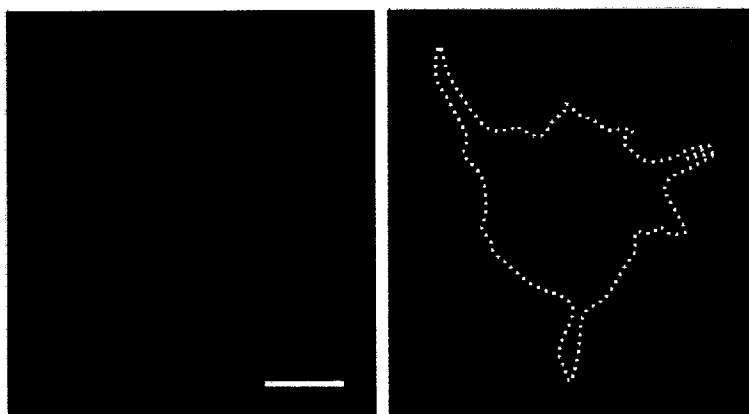


图 3.16 巨噬细胞同时侵吞数十个杂化半球结构的荧光图像。

Figure 3.16 One Raw-264.7 cell could contain tens of hybrid semi-spheres.

3.3.4 多色发光无机钙钛矿纳米晶体杂化半球结构的发光探针标记

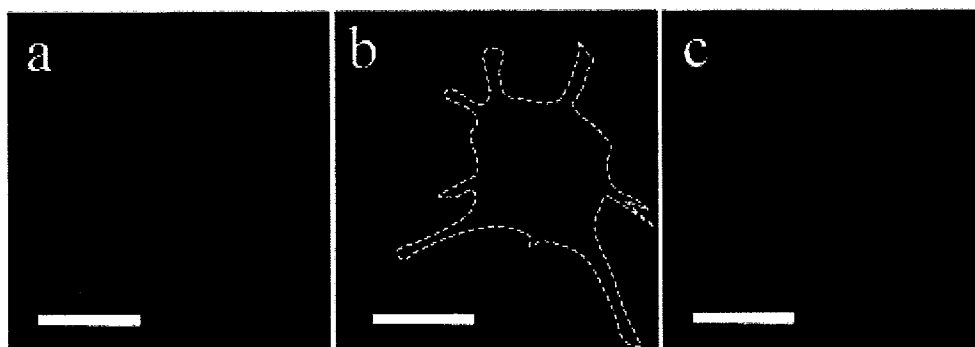


图 3.17 多色半球结构同时用于生物成像标记。

Figure 3.17 Multi-color hybrid semi-spheres applied for luminescent probe.

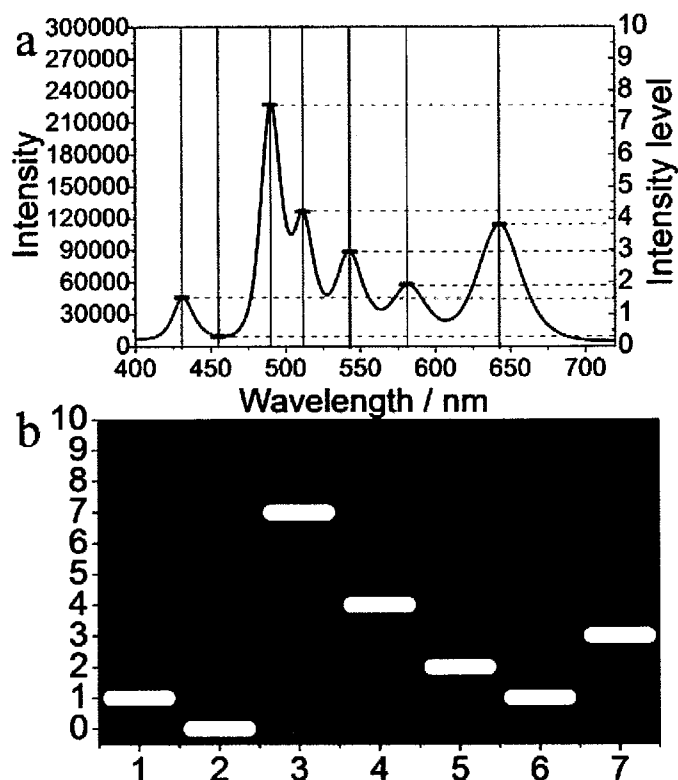


图 3.18 单个细胞中吞噬多种杂化半球结构的发光光谱，及对应的二维编码。

Figure 3.18 Multi-color hybrid semi-spheres spectra and according 2D scanning code.

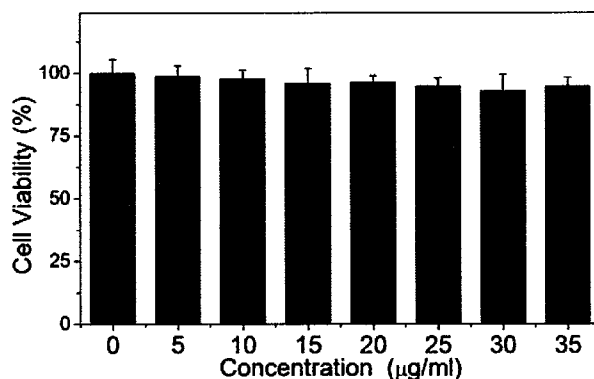


图 3.19 不同浓度的杂化半球结构内嵌到活体后的毒性测试。

Figure 3.19 Viability of RAW 264.7 cells at various CsPbBr_3 concentrations.

在实验中，我们可以通过掺入聚苯乙烯中钙钛矿纳米晶体的含量的多少严格控制杂化半球结构的发光波长位置和发光的强度。用以实现多色发光探针的生物发光标记的研究。^[97]按照通用的方法来讲，单一一个荧光发射位置可以定义为一个通道。每个通道可以表示为 0-9 一共 10 个频道，其中 0 即为没有强度，可以认定为背景无发光。可标记的数量随着通道数量的增加将会产生指数型的增加。通常可以标记为 n 个通道， m 个不同强度的可标记的数量即为 n^m-1 。在

细胞吞噬培养过程中,发现同一个细胞可以吞噬数十个杂化半球结构,如图 3.16 所示。因此将多个不同发光通道内含到一个细胞里面是完全可以实现的,同时发光的强度又可以通过制备杂化半球结构的时候掺杂进入的纳米晶体的数量来进行调控。

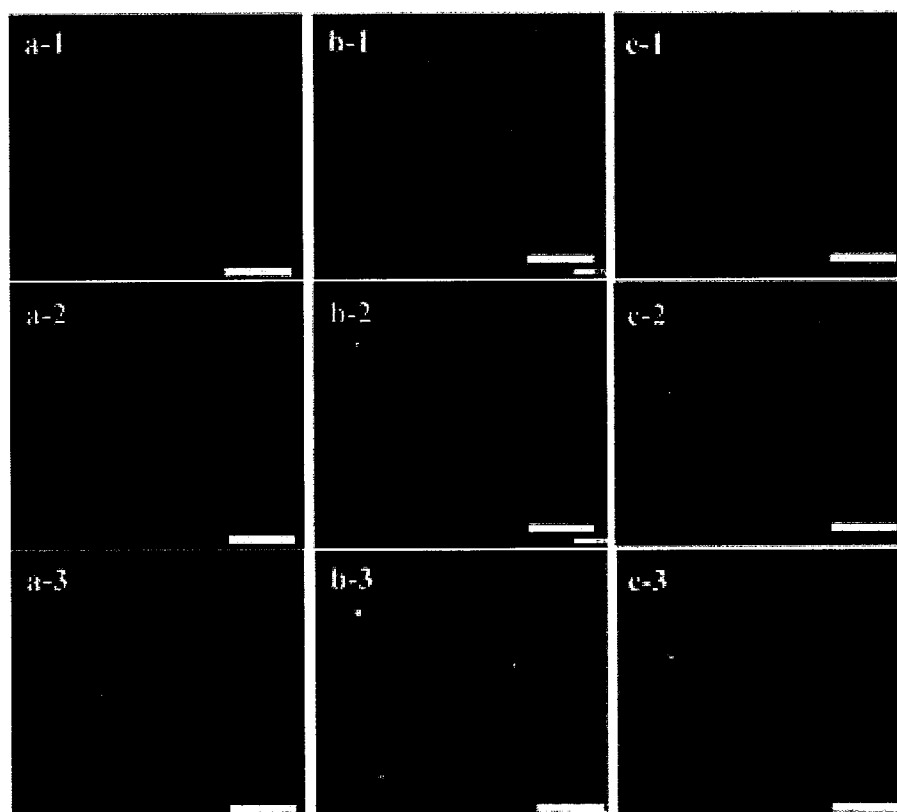


图 3.20 巨噬细胞 Raw-264.7 内噬杂化半球结构后 24,48,72 小时后,细胞的荧光显微照片。

Figure 3.20 Live cells incubated for 24/48/72 hours after hybrid semi-sphere injection.

为了实现这一点,实验中将分开制备的 7 种不同的杂化半球结构混杂分散到 PBS 溶液中,按照上述的比例在培养液种培养 24 小时。我们就得到了多色标记的细胞。如图 3.17 所示,为得到细胞的白光下的光学照片。在 374nm 激光激发下得到的荧光的照片中,可以观察到所有的杂化半球结构都可以被同一个波长的激光同时激发,并且不同的通道的发光可以标记到 10 个不同的强度。

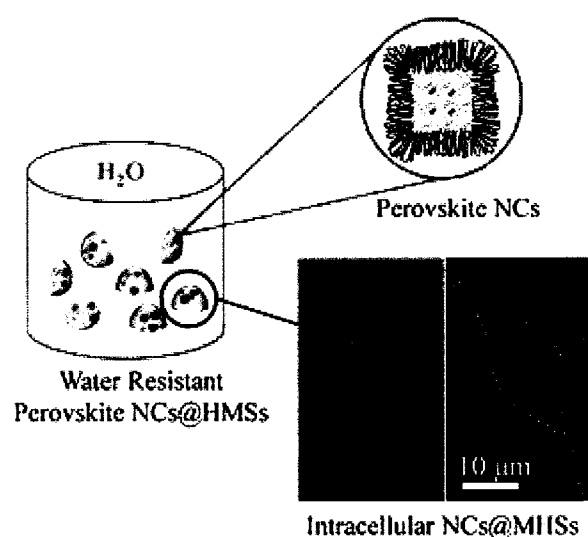
所有的这类信息可以完全体现在一张横轴为通道,纵轴为强度的二维码的样式如图 3.18 中,用以方便标记和读取,该条件下可以同时对其 10^7-1 个细胞进行同时的标记。同时,由于钙钛矿材料中具有重金属 Pb^{2+} 离子,对于生物体系必定会存在毒害的作用。实验中同时对半球杂化结构的毒性进行了探究。^[98] 使用了 CCK-8 的方法,分别标定了 $0-35 \mu g mL^{-1}$ 的杂化半球结构的细胞存活率

的测试。在经过 24 个小时的培养过后，细胞存活率的比例都接近 100%。如图 3.19 所示，证明半球杂化结构具备很好的生物相容性。图 3.20 所示为经过 24，48，72 小时之后，细胞的微观照片。将杂化半球结构吞噬后的细胞仍然能够长时间存活，而且不会对其细胞活性产生负面的影响。进一步证明了，将发光的钙钛矿纳米晶体内嵌在聚苯乙烯的半球杂化结构中，具有很好的生物相容性和稳定性，可以作为发光探针应用在生物标记中使用。

3.4 本章小结

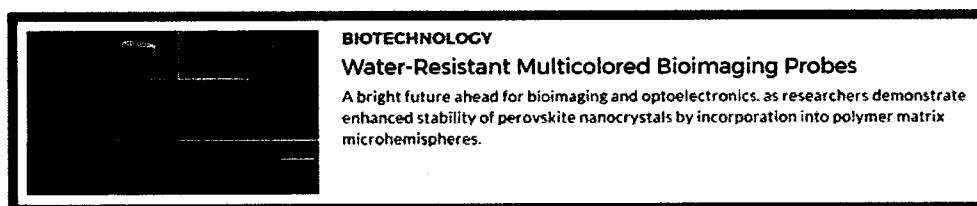
在本部分工作中，设计了一种室温下 PVP 作为配体，通过物理吸附和缠绕的方式制备高的发光纯度和尺寸分布的 CsPbX_3 ($\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) 钙钛矿纳米晶体的方法。相比于之前发展的热注入方法制备纳米颗粒，本方法主要体现出简易、室温和绿色制备的优势。

同时，PVP 除了作为配体材料以外，还可以作为一个过渡层。一方面能够控制钙钛矿纳米颗粒的生长，另外一方面基于聚合物之间良好的相容性，可以与选择的一种防水聚合物聚苯乙烯很好的结合。将制备的钙钛矿纳米晶体有效的嵌入到防水聚合物中制备了纳米晶体/聚合物的半球状杂化结构。一方面，外界聚合物具有良好的透过性，可以保持钙钛矿纳米晶体本征的发光，制备获得多色的杂化半球结构；另一方面，由于聚合物的疏水性能，聚合物的保护大大提高了钙钛矿的水稳定性，使其可以作为多色探针应用到生物标记中。



实验中，我们首次将钙钛矿材料作为生物发光探针应用到了生物标记和细

胞成像的研究领域。对于钙钛矿发光材料的研究领域进行了进一步的拓展和深入。同时,对于钙钛矿结构的防水性能提高和材料保护起到了很好的指导作用。该文章发表在 Advanced Functional Materials 上,发表当年就被选为 ESI 高被引文章。文章的发表也引发了各位研究同行的高度认可和关注,在 Advanced Science News 上被作为亮点进行了专刊的英文报道。



Biotechnology · Diagnostics · Disease Prevention · Micro-/Nanotechnology

Water-Resistant Multicolored Bioimaging Probes



By Hannah Muir

Published February 1, 2015



Lead halide perovskite nanocrystals (NCs) are used in luminescent devices for their tunable color, narrow emission linewidths across the complete visible spectrum, and high quantum yields. However, all-inorganic perovskite NCs – those commonly integrated into devices – are inherently unstable and sensitive to hydrolysis. Consequently, researchers are developing new methods to stabilize these NCs without sacrificing their luminescent quality.

This month in Advanced Functional Materials, researchers from various institutions across China have reported the successful incorporation of CsPbX₃ (X = Cl, Br, I) NCs in microhemispheres (MHs) of a polystyrene matrix. The result is a “water-resistant” CsPbX₃ NCs@MHs hybrid. They have done this using a facile room temperature, solution phase, self-assembly approach that results in NCs around 30 nm in size, with a narrow size distribution (< 10%) and emission linewidths (12–34 nm) (see Figure). The NCs are capped with a polymer, polyvinyl pyrrolidone (PVP), which not only stabilizes the NCs but also permits their subsequent fabrication into the polystyrene matrix. The resulting NCs@MHs are highly stable and nontoxic; ideal candidates for bioimaging applications.

第4章 零维 Cs_4PbBr_6 钙钛矿单晶的制备和发光性能研究

4.1 引言

前面说到, 有机无机杂化钙钛矿材料由于其在太阳能电池和光伏器件中的优异性能备受瞩目。除此以外, 研究者还发现该材料具有很好的发光性能和激光增益行为。^[89,92,99-104] 三维钙钛矿其组成晶体结构形式为 ABX_3 , 是以 B 为二价金属阳离子 (Pb^{2+} , Sn^{2+}) 和 X 为卤素阴离子 (Cl^- , Br^- , I^-) 组成八面体堆叠, 且由有机、无机阳离子 A (Cs^+ , CH_3NH_3^+ , $(\text{NH}_3)_2\text{CH}^{2+}$ 等) 穿插形成的三维结构。在最近的报道中, 顶角相连的三维钙钛矿材料体现出了超低的晶体缺陷态。^[63,105] 然而, 三维钙钛矿由于具有较小的激子束缚能, 不能实现自由电荷的复合发光, 因此其发光效率较低。^[63] 在 2015 年, 首先有报道利用长烷基链做配体, 在高温下合成三维的纯无机钙钛矿 CsPbX_3 ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) 纳米晶体的方法, 该方法获得的产品具备极高的量子产率, 因而近年已经被应用在了许多的研究方面, 比如说发光二极管, 激光增益材料等等方面。不幸的是, 虽然该纳米晶体在溶液分散相之中发光量子产率高达 90% 以上, 但是薄膜中该量子产率仅为 20% 左右。原因主要是在固态条件下, 纳米晶体没有足够的配体进行保护, 导致颗粒进一步聚集使得发光量子产率大大降低。同时, 无论是晶体还是纳米颗粒, 由于钙钛矿材料本身对于水、热等方面的条件表现的比较敏感, 非常容易被破坏。^[63,105,106] 因此, 制备一种具有高效发光且稳定的钙钛矿固体材料是下一步发展钙钛矿材料的一个重要的目标。^[92,107]

目前已经报道较有效的方法, 就是通过减小钙钛矿材料在晶体学上的维度, 即制备低维度的钙钛矿材料, 在材料的稳定性, 激子结合能和发光性能的提高方面会有明显的影响。^[103,105,108] 其中, A_4PbX_6 结构被称为零维钙钛矿材料, 是由 Pb 和卤素形成的八面体结构 PbX_6^{2-} 被 CS^+ 离子分割成独立的不相互连接的八面体结构。产生的激子仅仅被限制在单一一个八面体内部, 具备极大的激子结合能,^[109] 更加容易让激子产生复合, 因此获得了较强的发光。^[110,111] 该工作发表之前, 在零维钙钛矿材料领域的报道中已经出现过。虽然材料被报道, 然而关于零维钙钛矿材料是否发光仍然存在质疑:^[101,110,111] 有人提出零维钙钛矿材料可能并不发光, 而是因为掺入了一定量的三维钙钛矿 CsPbBr_3 的纳米颗粒,

所以造成了高发光效率。因此，发展高质量的 Cs_4PbBr_6 的单晶对于解决和研究这些问题非常的必要。^[92,107]

该工作中，我们设计了一种一步法溶液组装的方法，未加入任何配体的情况下制备了高纯度的零维钙钛矿 Cs_4PbBr_6 菱形微米尺寸单晶。该单晶具有量子产率高达 52% 的发光效率，且其发光的半峰宽仅为 16.8nm 具备很好的发光纯度。实验中通过 x 射线衍射和选区电子衍射的测试，证明了该微米样品是高质量的零维钙钛矿单晶。与之前不同的是，我们在实验中观察到了零维钙钛矿材料和三维钙钛矿单晶分相生长的现象，且进一步证明强发射的荧光均来自于零维钙钛矿。其主要原因为零维钙钛矿由于八面体完全分离，其激子类型类似有机体系中的 Frenkel 激子，具备极高的激子结合能。这种特殊的结构同时使得零维钙钛矿材料具备很好的热稳定性，有利于其进一步应用在发光器件中。该文章最终发表在 Physical Chemistry Chemical Physics 上，并被评为 PCCP 年度 Hot Articles.

4.2 实验部分

4.2.1 试剂和原料

CsBr: 99.9%, Sigma-aldrich Crop.

PbBr₂: 99.9%, Sigma-aldrich Crop.

N,N-二甲基甲酰胺 (DMF): 分析纯, 北京化学试剂公司

二氯甲烷: 分析纯, 北京化学试剂公司

4.2.2 实验仪器

- 1) Hitachi S-8010 扫描电子显微镜;
- 2) JEOL JEM-1011 透射电子显微镜
- 3) Horiba JY FluoroMax4 荧光光谱仪
- 4) SHIMADZU UV-VIS-NIR 3600
- 5) AP250D 分析天平

4.2.3 零维 Cs_4PbBr_6 钙钛矿单晶的制备

零维钙钛矿微晶是通过设计一种新的简易的溶液组装的方法来实现的。如

图 4.1a 所示。首先分别配置 a.浓度为 30mM 的 CsBr 溶液和 b. $\text{CsBr}:\text{PbBr}_2=1:1$ 的溶液。按照体积比为 3:1 的比例配置浓度为 $\text{CsBr}:\text{PbBr}_2=4:1$ 的 DMF 溶液。取一定的该溶液，滴加到石英基板上，然后将基板放置于一个内存有二氯甲烷气氛的容器中。并利用封口膜密封，维持溶液的缓慢挥发。二氯甲烷作为具备较强的挥发性，且二氯甲烷为钙钛矿材料的不良溶剂。在挥发进入基板的溶液过程中，促进晶体的成核和生长。在 24 小时之后，获得了在石英基板上分散的零维钙钛矿微米单晶。

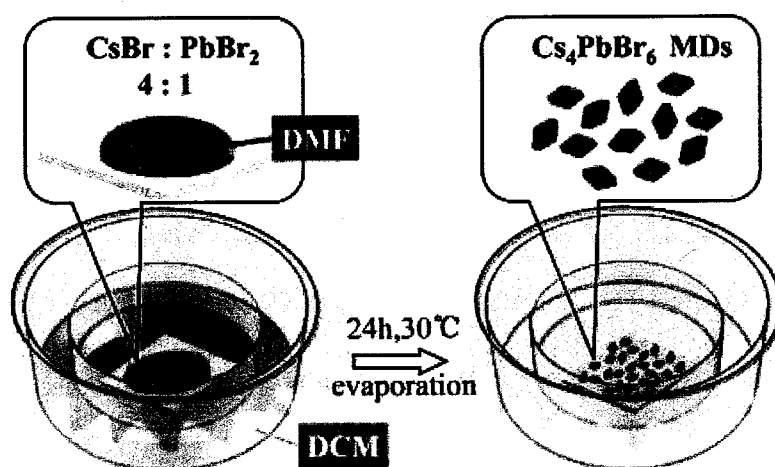


图 4.1 零维钙钛矿 Cs_4PbBr_6 微晶制备示意图。

Figure 4.1 Schematic diagram of 0D perovskite MD preparation.

其他比例用于制备钙钛矿材料的溶液可以通过控制 a 和 b 两种溶液的比例来调控，获得 CsPbBr_3 、 CsBr 以及共混生长的样品。

4.3 结果与讨论

4.3.1 零维 Cs_4PbBr_6 钙钛矿单晶的结构表征

图 4.2 所示为大量制备的零维钙钛矿微晶的光学显微照片，形状为菱形的微米块状结构，其表面非常的平整和光滑，在 330-380nm 的紫外光照射下，菱形的微米块发射出很强的绿光，且其整个晶体发光均匀。图 4.2 右侧所示为大量制备的零维钙钛矿微米晶体的反射光谱，在 514nm 存在一个带边的吸收，与之前报道的零维无机钙钛矿材料的反射光谱是完全一致的。绿色线条显示其荧光光谱峰值在 517nm 处，其半峰宽仅为 16.8nm，比之前报道的零维钙钛矿单晶(>20 nm)和粉末(23nm)的半峰宽均窄化。^[101,105,110]除此之外，该零维钙钛矿单

晶的固态量子产量高达 52%，相比其他方法制备的量子产率明显提高。在之前有报道称，在零维钙钛矿材料中掺入一定量的三维钙钛矿能够使得其发光光谱变宽，且量子产率大大下降。该工作的实验结果显示，高的量子产量和窄的半峰宽证实了我们的无机钙钛矿微米块为高纯度、低缺陷态的单晶。

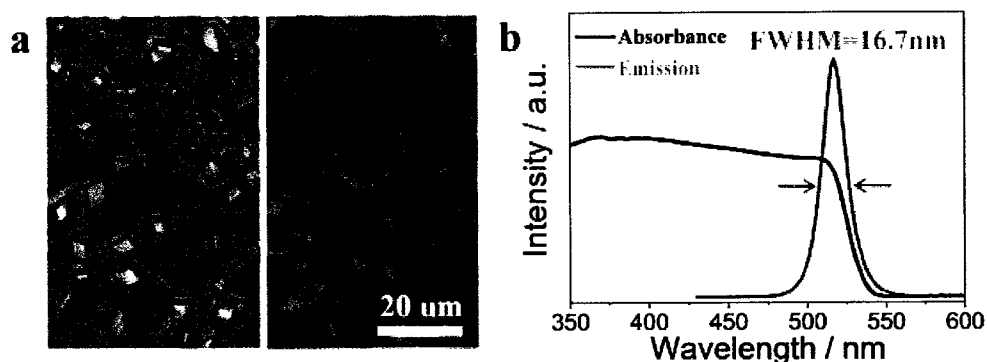


图 4.2 零维钙钛矿 Cs_4PbBr_6 微晶制备荧光显微图片和其反射、荧光光谱。

Figure 4.2 Optical image and spectra of 0D perovskite MD.

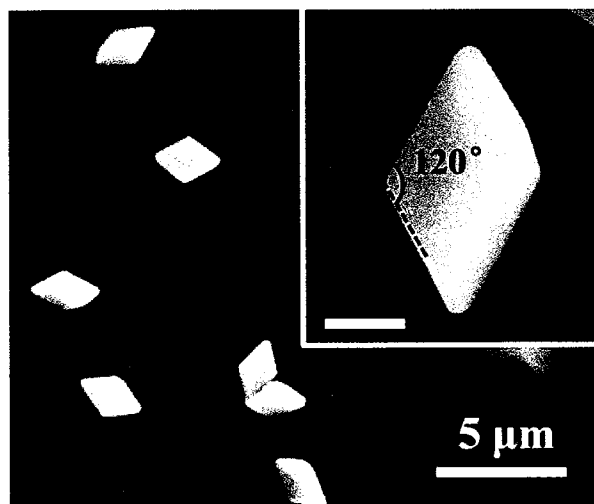


图 4.3 零维钙钛矿 Cs_4PbBr_6 微晶的扫描电镜照片。

Figure 4.3 SEM images of 0D perovskite MD.

图 4.3 所示为 Cs_4PbBr_6 钙钛矿微晶的扫描电镜的图片，大量的菱形结构的微米块均匀的分布在基板上。从放大图上来看，晶体的边缘整齐，棱角分明且表面非常的平整和光滑，一对内角为 120 度。其尺寸分布在 3-5 微米范围内，厚度约为 1μm。为了了解其元素组成，我们利用 X 射线光电电子能谱对其元素成像和分布做了测试。结果显示 Cs/Pb/Br 的比例为 36.36/8.84/54.8，与其 Cs_4PbBr_6 的化学组成完全一致。

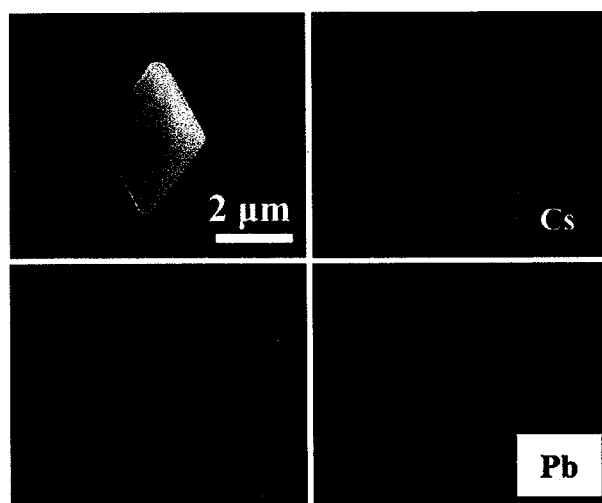
图 4.4 单一零维钙钛矿 Cs_4PbBr_6 微晶元素分布图像。

Figure 4.4 SEM images and EDS analysis of individual 0D perovskite MD.

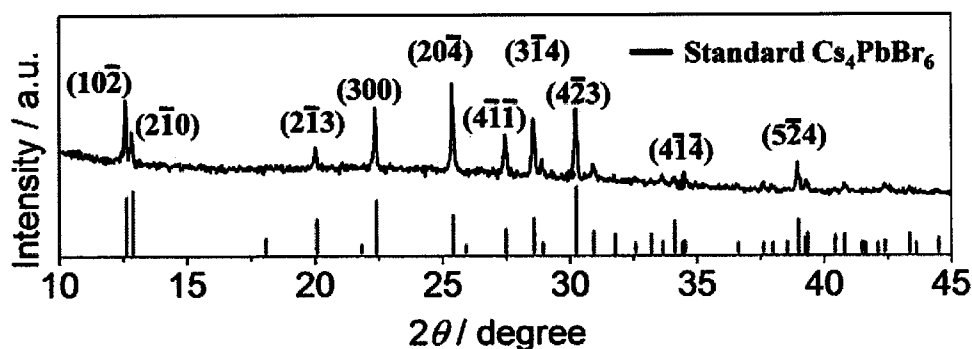
图 4.5 零维钙钛矿 Cs_4PbBr_6 微晶的 XRD 特征谱图。

Figure 4.5 XRD pattern of 0D perovskite MD.

图 4.4 为其元素分布成像图，其中 Cs(紫色)、Pb(黄色)、Br(绿色)三种元素在该样品中均匀分布。零维钙钛矿 Cs_4PbBr_6 被报道属于三角晶系的结构，其晶胞参数为 $a=b=13.73 \text{ \AA}$, $c=17.31 \text{ \AA}$ 。^[105,110,112]在图 4.5 中，在低端的黑线显示为大量的 Cs_4PbBr_6 的多晶的 x 射线衍射光谱，所有的衍射峰位置均与三角晶系的钙钛矿相一致。利用电子束垂直击打样品表面产生衍射，图 4.6 显示为选区电子衍射(SAED)的图案，图中标注的两个衍射点分别为(110)和(008)晶面。X 射线衍射和选区电子衍射的结果均证明了菱形的微米块是高质量的零维 Cs_4PbBr_6 钙钛矿单晶。

为了进一步了解其中的晶体堆积和排布，我们利用晶体模拟软件 Materials Studio 对其零维 Cs_4PbBr_6 钙钛矿晶体生长形貌进行了模拟。模拟的结果为内角

为 120 度的菱形结构，与我们获得的实验结果完全一致。图 4.7 显示为 PbBr_6^{4-} 八面体沿着(110)和(001)方向的排布，进一步证明了八面体被 Cs^+ 插入而形成独立的零维晶体结构的排布。

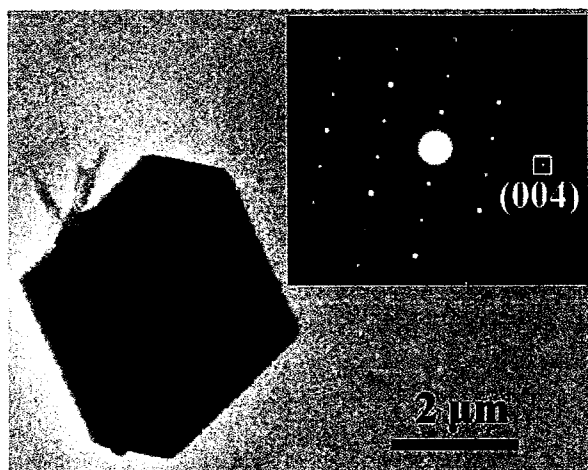


图 4.6 零维钙钛矿 Cs_4PbBr_6 微晶的投射电镜照片和选区电子衍射花样。

Figure 4.6 TEM image and SAED patterns of single 0D perovskite MD.

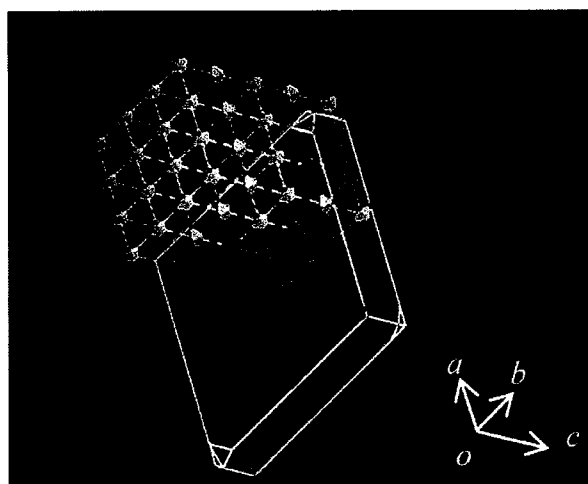


图 4.7 利用零维钙钛矿 Cs_4PbBr_6 单晶模拟的生长形貌与样品一致。

Figure 4.7 Theoretically predicted growth morphology is identical to as-prepared MDs.

4.3.2 零维 Cs_4PbBr_6 钙钛矿单晶的发光性能测试

到目前为止，关于零维 Cs_4PbBr_6 钙钛矿材料的研究已经被报道。然而，对于其高亮度的发光来自于零维 Cs_4PbBr_6 钙钛矿本身还是掺入的三维 CsPbBr_3 钙钛矿纳米颗粒仍然未被证实。为了进一步研究这一疑点，我们选取了不同体积比的 a 和 b 两种前驱体溶液的比例。在其比例分别为 1:0、6:1、3:1、1:1 和 0:1

时候, 分别得到 $\text{CsBr}:\text{PbBr}_2$ 的比例为 1:0、7:1、4:1、2:1 和 1:1。其相应的实验结果如图 4.8 所示。我们在比例为 1:0、4:1 和 1:1 时候, 分别得到了无色四边形块状的 CsBr 微米块、菱形淡绿色的 Cs_4PbBr_6 微米块、以及四边形橙黄色的 CsPbBr_3 微米块。所得到的结果与相应的前驱体溶液比例完全一致。进一步可以通过多种样品的 X 射线衍射进行分析。在图 4.9 中所示的 xrd 的图谱中显示, 该三个比例下获得的样品与 CsBr 、 Cs_4PbBr_6 、 CsPbBr_3 的标准图谱完全一致。从发光的性能来看, CsBr 在紫外光的激发下是没有发光的, Cs_4PbBr_6 相比 CsPbBr_3 体现出了极强的发光。

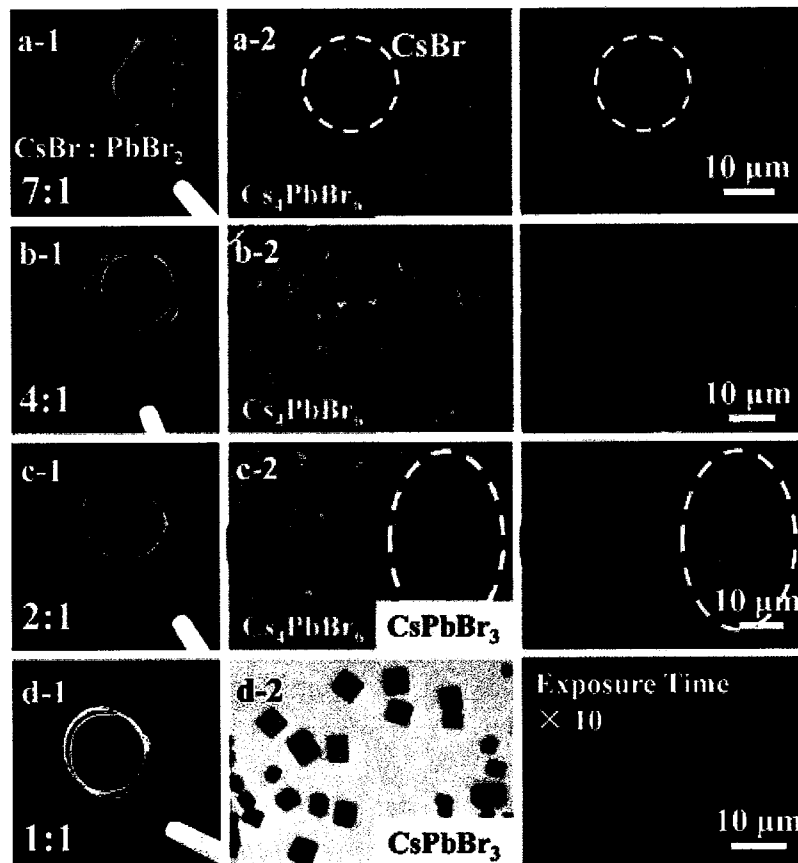


图 4.8 不同前驱体溶液中制备的微纳米结构的宏观和显微图像。

Figure 4.8 Optical image of obtained micro-structure by using different precursor solution.

在此三种情况的中间比例中, 如 7:1 和 2:1 时, 出现了明显的分相生长: 在比例为 7:1 时, 无荧光的 CsBr 和强发光的 Cs_4PbBr_6 共同存在且分相生长; 在比例为 2:1 时, 强发光的 Cs_4PbBr_6 和 CsPbBr_3 分相生长。图 4.9 显示为该两个比例下获得样品的 X 射线衍射光谱, 同时观察到了两种晶体的 X 射线的特征衍射峰, 证明这两种晶体同时存在。图 4.10 所示, 为 $\text{CsBr}:\text{PbBr}_2$ 比例为 7:1、

4:1、2:1 和 1:1 时候, 分别采集的单个 Cs_4PbBr_6 和 CsPbBr_3 微米块样品的发射光谱, 光谱中显示, 虽然投料的比例不一致, 但是 Cs_4PbBr_6 和 CsPbBr_3 发光光谱并没有明显的改变。进一步证明了 Cs_4PbBr_6 和 CsPbBr_3 是相分离的, 且在该体系中强烈的发光来自于 Cs_4PbBr_6 零维的钙钛矿单晶。

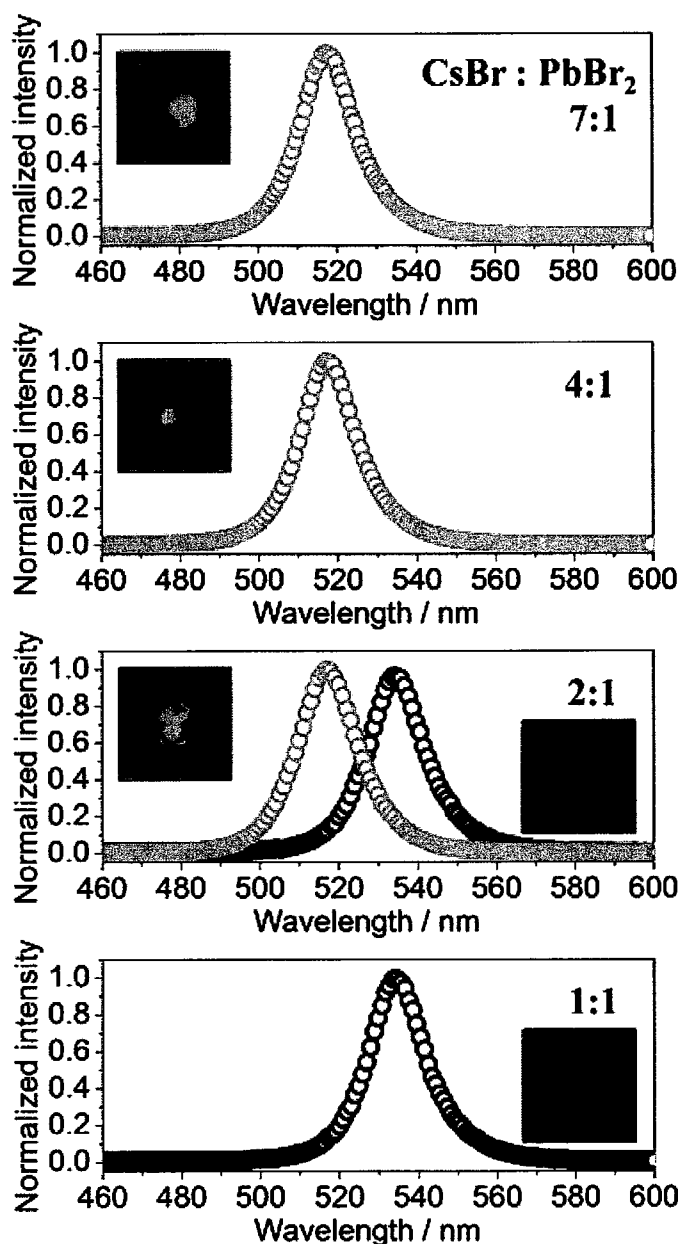


图 4.9 不同前驱体溶液中制备的零维钙钛矿和三维钙钛矿的发光光谱。

Figure 4.9 Optical image and PL spectra of obtained micro-structure by using different precursor solution.

为了进一步了解其发光机制, 选用 405nm 的连续激光器作为激发光, 测试了 Cs_4PbBr_6 和 CsPbBr_3 两种不同的单晶的发光光谱强度关于激发光能量的变化

曲线,如图 4.11 所示。对于三维钙钛矿的微米晶体来说,其能量的依附曲线的斜率为 0.98,证明三位钙钛矿中的自由载流子的符合呈现出线性的趋势。
[30,111,113]

然而,零维钙钛矿 Cs₄PbBr₆ 的斜率则为 0.7,这样的趋势类似于产生的有机材料体系中产生的激子所特有的双分子的湮灭的现象。为了进一步了解零维钙钛矿中的激子的行为,测试了 80-300K 范围内,荧光随着温度变化的光谱,如图 4.12 所示。荧光光谱随着温度的变化表达式可以写作

$$I(T) = I_0 / 1 + Ae^{E_b/k_B T} \quad (4.1)$$

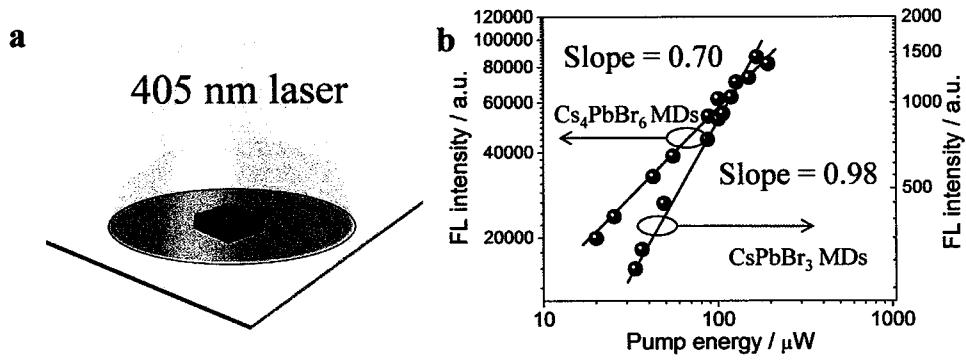


图 4.10 单一零维钙钛矿和三维钙钛矿的发光光谱随入射光能量的变化。

Figure 4.10 Logarithmic plots of the power dependence of 0D and 3D perovskite MD.

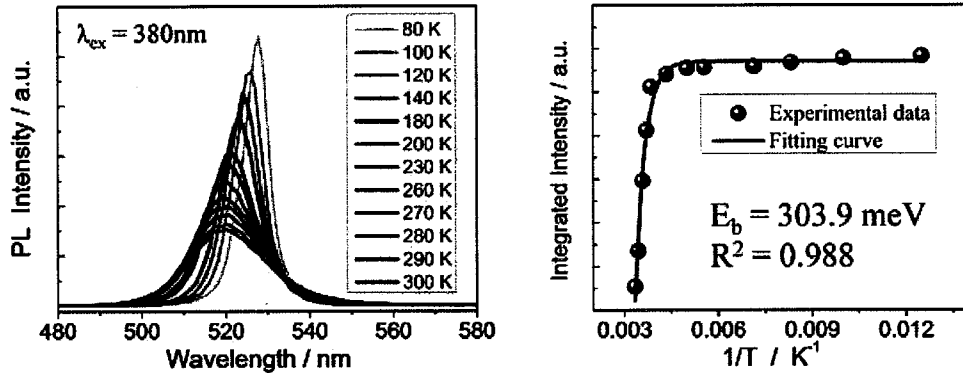


图 4.11 零维钙钛矿发光光谱随温度的变化和激子结合能的计算。

Figure 4.11 Temperature-dependent PL spectra, the fitting result of the PL integrated intensity plot against temperature

其中 I_T 和 I_0 分别为温度为 T 时候和 0K 条件下的荧光光谱的积分面积。 k_B 为玻尔兹曼常数, E_b 为一个非常重要的物理量成为激子结合能,它决定了半导体中的激子产生和复合的过程。测试结果显示 Cs₄PbBr₆ 体现出高达 303.9 meV

的激子结合能，远远高于三维钙钛矿 CsPbBr_3 的 40 meV。比较两者来看，尽管都是由八面体和 Cs^+ 离子来构成晶体结构。在三维钙钛矿中八个八面体共用一个 Cs^+ 离子，且这些八面体都角与角相接。光照产生的激子由于具备较小的激子结合能，很快会沿着链接的八面体成为自由的电子，最终依靠自由电荷的复合过程来实现发光。三维钙钛矿被报道存在传统的万尼尔激子(Wannier)。然而对于八面体由 Cs^+ 离子将八面体阻隔开，光照所产生的激子均限制在单个的八面体结构中，大大的提高了激子的结合能。这样的一种晶体排布，类似与有机小分子中的堆积形式。在此推测，这些激子更加像是 Frenkel 激子。高密度的光学激发结合如此高的激子结合能，使得促进了激子激子湮灭的现象，所以导致了斜率仅仅为 0.7。

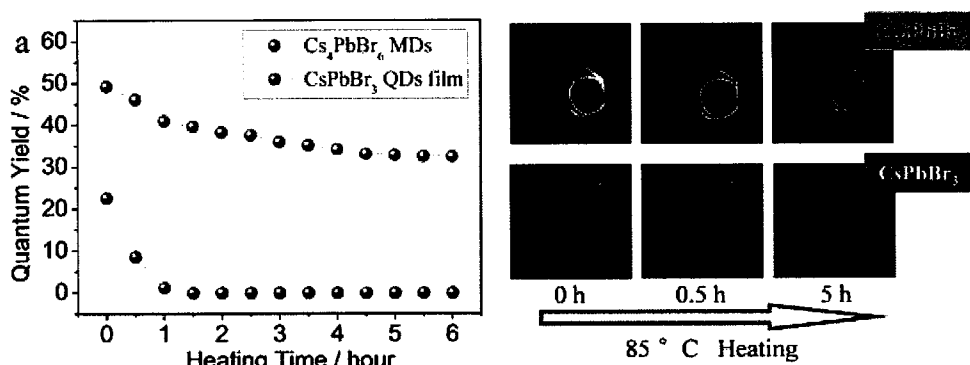


图 4.12 零维钙钛矿 Cs_4PbBr_6 微晶的热稳定性测试。

Figure 4.12 Thermal stability test of Cs_4PbBr_6 MDs and CsPbBr_3 QDs film.

4.3.3 零维 Cs_4PbBr_6 钙钛矿单晶的稳定性

经过学习以上内容，无机钙钛矿材料的发光行为和相关的物理过程已经基本了解。得到的零维钙钛矿微米晶体具备较高的发光量子产率和极高的激子结合能。在发光器件上有较大的潜在应用价值。然而，目前为止困扰和阻碍钙钛矿材料的应用主要其较差的稳定性。我们因而测定了零维钙钛矿 Cs_4PbBr_6 微米块的热稳定性。作为对照我们选择了三维钙钛矿纳米颗粒的薄膜。三维钙钛矿纳米晶体在其分散液中具备良好的发光效率（高于 90%）被指出在发光器件应用中有巨大的潜在价值。然而，将纳米颗粒材料固化成为薄膜后，由于表面配体缺少和纳米颗粒的团聚，其发光量子产率却大大降低（小于 20%）。更为重要的是在电荷注入和激光泵浦的能量下产生的热效应，会加速钙钛矿晶体的损坏，严重影响光电器件的使用寿命。^[105,111] 实验中如图 4.13 所示，未封装的

85 摄氏度加热的条件下, 三维钙钛矿纳米颗粒薄膜的发光在一小时内从 20% 快速衰减到 0.1%。然而我们的 Cs_4PbBr_6 微米块对加热的敏感性较低, 在同样条件下加热 6 小时后, 其发光量子产率仍然能够保持 62.5%, 证明了我们制备的零维无机钙钛矿具备极好的热稳定性。

4.4 本章小结

报道了一种通过一步溶液自组装的方法制备零维钙钛矿 Cs_4PbBr_6 菱形微米块单晶的方法。其半峰宽仅为 16.8nm, 且具有 52% 的发光量子产率。通过选区电子衍射和 X 射线衍射充分证明获得的材料为高质量的单晶。相对之前的报道中提到零维钙钛矿中可能混杂着三维钙钛矿 CsPbBr_3 纳米晶体, 导致样品的强发光来源无法确定。我们实验中进一步证实零维钙钛矿 Cs_4PbBr_6 与三维钙钛矿 CsPbBr_3 分相生长的现象, 且该高量子产率的发光行为来自于零维钙钛矿 Cs_4PbBr_6 单晶。通过测量其发光强度随着能量和温度变化的曲线, 证明其强发光来自于束缚在独立的八面体中具备 303.9meV 的高激子结合能激子直接复合发光获得。我们推测, 存在于零维钙钛矿 Cs_4PbBr_6 中的激子类似于有机半导体中的 Frenkel 激子类型。由于 Cs 离子的穿插在八面体之间, 阻断了八面体之间的连续性, 使得零维零维钙钛矿 Cs_4PbBr_6 具有特殊的稳定性, 得到的零维钙钛矿 Cs_4PbBr_6 微米晶体在热稳定性和离子交换的稳定性方面相比于传统的三维钙钛矿体现出明显的稳定性的提高。该工作中报道了一种有效的制备高发光、高稳定性的零维钙钛矿 Cs_4PbBr_6 的方法, 可以被选为一种发光体或者应用在发光器件等材料中的待选材料。该文章发表在 Phys. Chem. Chem. Phys. 上, 并被选为 2017 年 PCCP Hot Article。

第5章 二维钙钛矿增益性能和微腔激光器的研究

5.1 引言

前面说到, 三维钙钛矿 AMX_3 已经被报道具有良好的增益性质, 其主要的机制是通过自由的空穴和电子等离子体的放大发射过程来实现的。二维有机无机杂化钙钛矿则属于溶液方法制备的量子阱材料, ^[114,115]相比三维钙钛矿具有明显的差异。在技术相容性, 光学、化学稳定性, 有效的光电性能可调谐性方面都有明显的提高。^[116-118]二维钙钛矿的分子式 $\text{A}'_2\text{A}_{n-1}\text{M}_n\text{X}_{3n+1}$, 其中 A' 是比 A 尺寸大的氨基化合物, 比如长的烷基链或者是芳香基团的氨基配体, 比如丁胺, 苯乙胺、萘甲胺。^[108,119,120]在两维钙钛矿中 $[\text{A}_{n-1}\text{M}_n\text{X}_{3n+1}]^{2-}$ 类似于一个三明治夹心层, 被夹在两层氨基配体形成的薄层之间, 由于有机和无机材料之间介电常数的明显差异, 使得二维钙钛矿中激子被限域在无机的二维层中, 表现出巨大的激子结合能。相比于传统的三维钙钛矿材料, 二维材料不仅可以通过调节化学组成调节其相关的性质, 而且可以通过调节二维材料的限域程度来实现对其光电性能的调控。^[115,121,122]另一方面, 通过引入大尺寸的有机配体, 能够提高钙钛矿材料应用在光电性能方面上的光学-化学稳定性, ^[35,108,114,121]进一步推进钙钛矿材料尽快实现其商用性的价值。^[123]到目前为止, 二维钙钛矿其出色的光电和光物理性质已经被应用在场效应晶体管, 太阳能电池和发光场效应晶体管。其外量子效率已经高达 11.7% 的能量转化效率。^[108,118,123-125]尽管三维钙钛矿的激光特性已经被广泛的研究和应用, 然而基于两维层状钙钛矿的光学增益和激光行为并没有被报道, 其主要的原因可能是因为层与层之间存在有机配体形成的绝缘层, 不利于电子-空穴载流子的传输富集和复合发光。^[29,126]

在本章的工作中, 报导了二维 Ruddlesden-Popper Perovskite (RPP) $\text{BA}_2\text{MA}_{n-1}\text{Pb}_n\text{Br}_{3n+1}$ 结构集成的多重量子阱结构的制备, 及其在室温下的自发放大辐射(ASE)和激光行为。当使用原料配比为 $\text{BA}_2\text{MA}_{n-1}\text{Pb}_n\text{Br}_{3n+1}$ 的前驱体母液时, 制备出多种不同的层数的二维钙钛矿拼接成的多重量子阱结构。飞秒瞬态吸收光谱证明在制备的多重量子阱结构中, 存在快速的能量传递过程, 可以将低 n 值量子阱结构吸收的能量快速的传递和富集到高 n 值量子阱结构中, 在最大 n 值的组分上实现激发态粒子数的反转, 最终实现 ASE 和激光。我们进一步

又将这种多重量子阱的体系通过简易的PDMS模板压印的方法制备出了微米环(Microrings, MRs)、纳米线(Nanowires, NWs)的阵列结构。规则的形状和精确控制的尺寸使得该多重量子阱材料提供了很好的光学微腔,用以实现受激发射。获得的激光阵列结构表现出了近乎一致的光学激光模式,阈值能量和高品质因子。这些微纳米结构的尺寸可以通过控制模板的尺寸来精确调控,用以实现其良好的激光行为调制。将二维钙钛矿材料开展对于光学增益和激光性能的研究,有利于下一步在光子学和电子学研究中实现电泵浦激光的有效应用和集成。基于该章节的研究,发表文章两篇,分别在 *Advanced Materials* 和 *Angewante Chemie International Edition* 上,并被评为 Very Important Paper, VIP 文章。

这一章节涉及两个工作,第一个是以 $\text{BA}_2\text{MA}_{n-1}\text{Pb}_n\text{Br}_{3n+1}$ 材料为研究对象,构筑其多重量子阱的微环结构,首次实现了二维钙钛矿的受激发射行为。第二个工作是基于 $\text{BA}_2\text{FA}_{n-1}\text{Pb}_n\text{Br}_{3n+1}$ 材料,研究和制备了二维钙钛矿纳米线结构,并研究了其稳定性和激光行为的调控。两个工作针对不同的材料体系,然在一定程度上探究的手段存在相似性,在此我们以微环结构为例,撰写此章节的内容。

5.2 实验部分

5.2.1 试剂和原料

BABr: 99.5%, 西安宝莱特光电技术有限公司

MABr: 99.5%, 西安宝莱特光电技术有限公司

FABr: 99.5%, 西安宝莱特光电技术有限公司

溴化铅: 99.99%, 西安宝莱特光电技术有限公司

N,N-二甲基甲酰胺(DMF): 分析纯, 北京化学试剂公司

5.2.2 实验仪器

- 1) Hitachi S-8010 扫描电子显微镜;
- 2) JEOL JEM-1011 透射电子显微镜
- 3) Horiba JY FluoroMax4 荧光光谱仪
- 4) SHIMADZU UV-VIS-NIR 3600
- 5) AP250D 分析天平

5.2.3 二维钙钛矿 $\text{BA}_2\text{MA}_{n-1}\text{Pb}_n\text{Br}_{3n+1}$ 薄膜的制备

二维钙钛矿 $\text{BA}_2\text{MA}_{n-1}\text{Pb}_n\text{Br}_{3n+1}$ 是按照其不同 n 值的化学组成, 通过一步法旋涂 $\text{BABr}:\text{MABr}:\text{PbBr}_2$ 配比为 $2:n-1:n$ 的 DMF 前驱体溶液来制备的。通过控制转速和浓度, 所有的不同 n 值的薄膜所获取的厚度均为 100nm 左右, 使用 AFM 测试其表面粗糙程度, 发现 $\langle n \rangle$ 值为 1-8 的样品具有很小的表面粗糙度 ($<10\text{nm}$), 远远的小于三维钙钛矿的粗糙度。

PDMS 软模板法制备二维钙钛矿微环结构。首先, 将提前加工好不同图案的 PDMS 模板备好。利用 $\langle n \rangle=6$ 的前驱体溶液, 滴加一滴到玻璃板上, 将图案的一面 PDMS 模板压在溶液上方, 用力将母液限制在模板上的沟槽位置内部, 待 DMF 溶液完全挥发后, 即可以获得二维钙钛矿的微米环和纳米线阵列。

5.3 结果与讨论

5.3.1 二维钙钛矿 $\text{BA}_2\text{MA}_{n-1}\text{Pb}_n\text{Br}_{3n+1}$ 薄膜组成和光谱表征

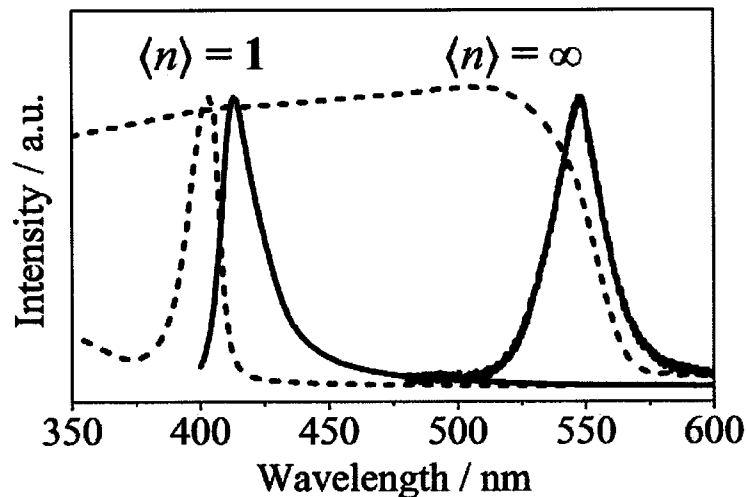


图 5.1 单层二维钙钛矿 $\langle n \rangle=1$ 和三维钙钛矿的吸收发射光谱。

Figure 5.1 Absorption and PL spectra of RPP-films of $\langle n \rangle=1$ and ∞ .

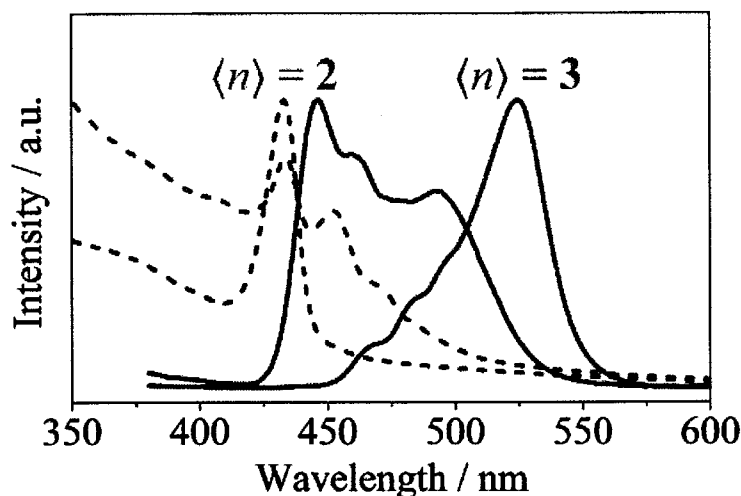


图 5.2 二维钙钛矿 $\langle n \rangle = 2$ 和 $\langle n \rangle = 3$ 的吸收发射光谱。

Figure 5.2 Absorption and PL spectra of RPP-films of $\langle n \rangle = 2$ and 3.

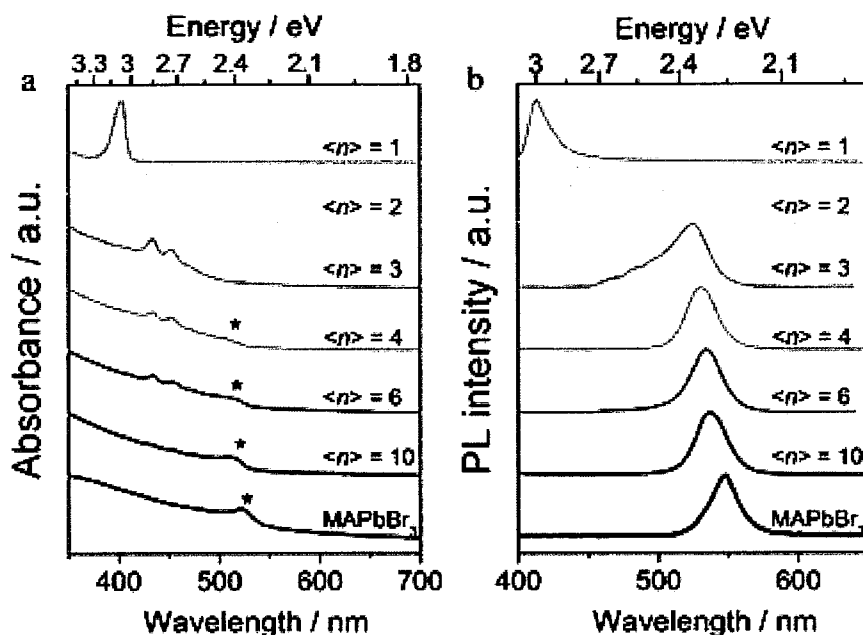


图 5.3 不同层数二维钙钛矿的吸收发射光谱。

Figure 5.3 Absorption and PL spectra of RPP-films in different n value.

对于单一组成的二维钙钛矿材料来说, 其光学带隙与其厚度导致的不同程度的量子限域效应。^[115,120]举例来说如图 5.1, 极端情况下 $\langle n \rangle = 1$ 的单组分子量子阱 BA_2PbBr_4 在 403nm 处存在明显的尖锐的吸收峰, 其发射光谱存在 414nm 处。然而另一个极端, 三维钙钛矿 MAPbBr_3 的吸收是位于 525nm 处类似于宽谱的带边吸收, 其发射光谱的峰值位置则处于 548nm 处。^[30]如图 5.2 在 $\langle n \rangle = 2$ 和 3 的样品中, 吸收光谱和发射光谱中都观察到了明显的多重峰叠加的现象, 这些

峰经过归属均属于 $\langle n \rangle = 2, 3, 4$ 的纯组分的光学吸收和发射位置, 说明在该条件下获得的样品其实是由多重二维钙钛矿混杂在一起所形成的结构。^[108,127]

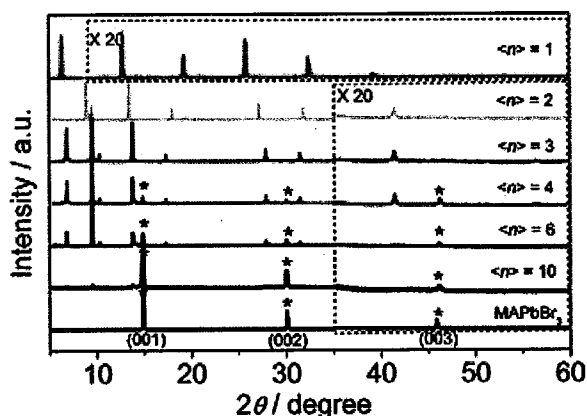


图 5.4 不同层数二维钙钛矿的 X 射线衍射特征谱图。

Figure 5.4 XRD spectra of RPP-films in different $\langle n \rangle$ value.

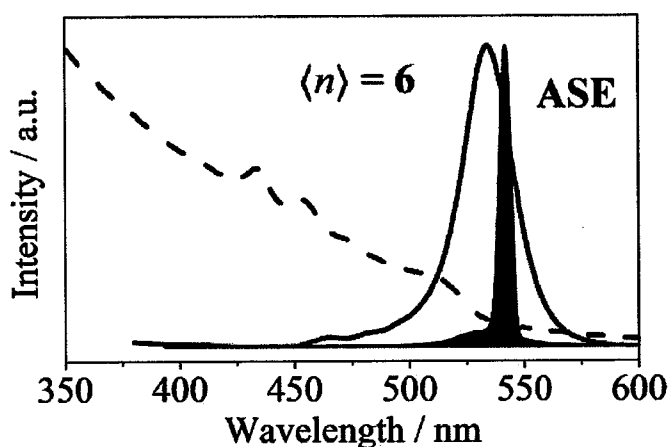


图 5.5 $\langle n \rangle = 6$ 吸收发射光谱和 ASE 光谱。

Figure 5.5 Absorption/PL and ASE spectra of RPP-films $\langle n \rangle = 6$.

如图 5.3, 在 $\langle n \rangle > 3$ 的样品中, 除了 $\langle n \rangle = 2, 3, 4$ 多重峰现象以外, 在带边位置也观察到了明显的带边吸收, 证明在 $\langle n \rangle > 3$ 的条件下形成了接近于三维钙钛矿材料的高 $\langle n \rangle$ 值量子阱结构。^[124]通过 X 射线衍射的光谱进一步证明了这一点, 如图 5.4 所示 n 接近于无穷的特征衍射峰, 在 $n > 3$ 的量子阱结构中形成并且不断的增加, 证明 n 接近于无穷的组分在该过程中含量逐渐提高。结果显示, $\langle n \rangle = 2-10$ 的样品均由具有不同能量和层数结构的二维钙钛矿混合而成。^[108,123,128]从图 5.5 中可以观察到, 在 $\langle n \rangle = 6$ 的吸收和发射光谱中存在明显的从低 n 值到高

n 值的能量传递过程。不同于 $\langle n \rangle = 2$ 和 3 的样品, $\langle n \rangle = 6$ 的样品存在一个主要的单一的 524nm 的发射峰, 仅仅比三维钙钛矿 548nm 有微小的蓝移。

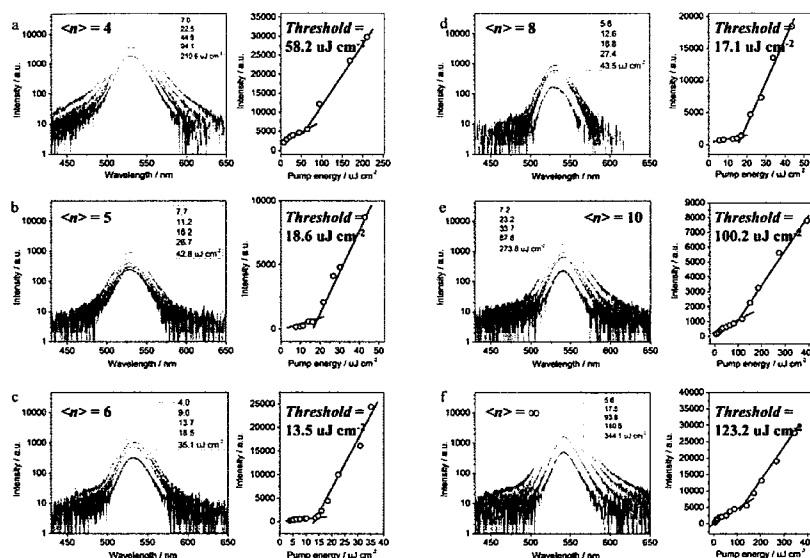


图 5.6 不同层数二维钙钛矿 $\langle n \rangle = 4 \sim 10$ 以及三维钙钛矿的 ASE 阈值行为。

Figure 5.6 ASE behaviors and spectra of RPP-films in different $\langle n \rangle$ value.

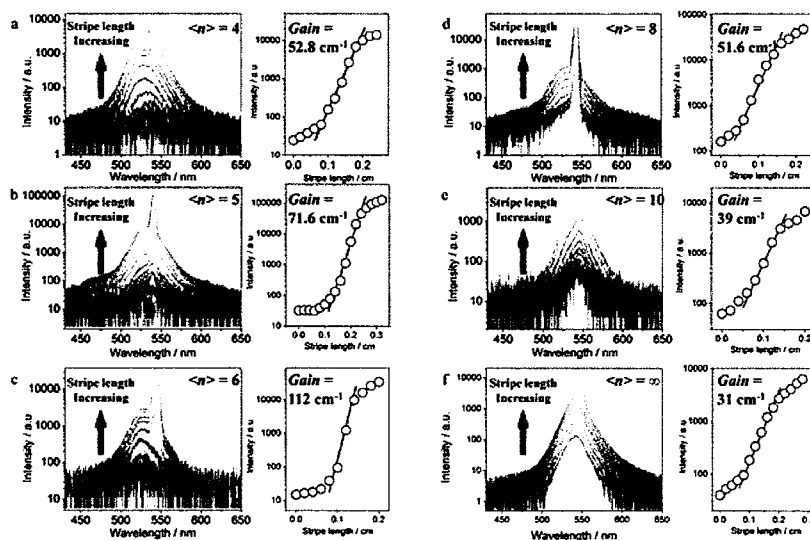


图 5.7 不同层数二维钙钛矿 $\langle n \rangle = 4 \sim 10$ 的增益系数测试。

Figure 5.7 Optical gain of RPP-films in different $\langle n \rangle$ value.

为了进一步研究其光学的增益现象, 我们使用 400nm 的飞秒激光对其增益系数开展测定。^[126,129]在 $\langle n \rangle = 1-3$ 的组分中不存在光学增益现象, 主要的原因可能是由于载流子无法在绝缘层中有效的传递能量因而阻碍了电子-空穴的复合和受激辐射。^[114]相比来说, 我们在 $\langle n \rangle > 3$ 的组分中观察到了明显的光学增益 ASE

现象, 包括光谱的窄化, 阈值行为, 以及超过阈值后, 明显的超线性的光学增益过程。^[114]对于 $\langle n \rangle=4-10$ 的样品来说, ASE 波长位置从 537-547nm 有明显的移动, 证明 $\langle n \rangle$ 接近于无穷的组分在实现 ASE 过程中存在明显的作用, 如图 5.6 所示。进一步, 我们测定了不同 n 值样品的增益系数。^[130]

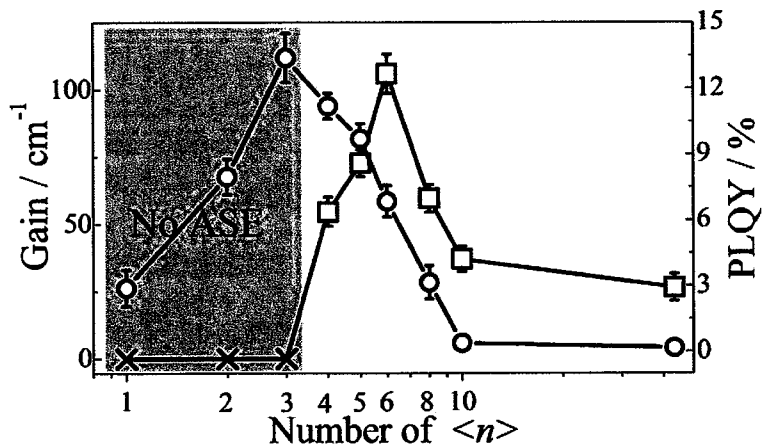


图 5.8 不同层数二维钙钛矿的增益系数和发光量子产率的统计图。

Figure 5.8 Summary of the optical gain and PLQY for RPP with different nominal $\langle n \rangle$ values.

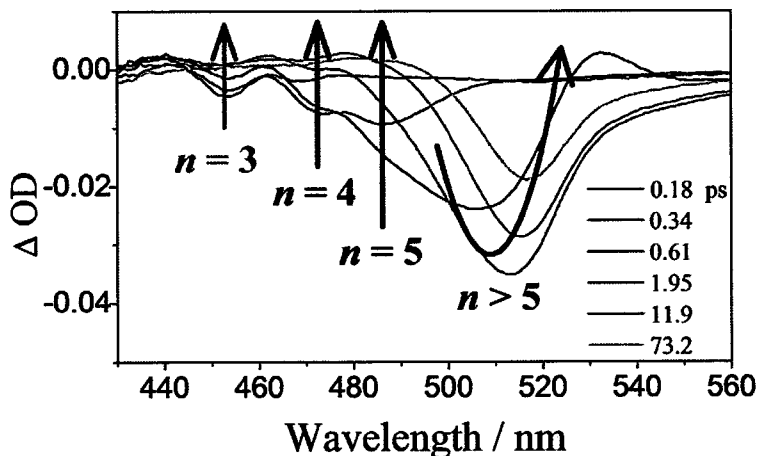


图 5.9 $\langle n \rangle=6$ 瞬态吸收光谱测试结果。

Figure 5.9 Transient absorption spectra of $\langle n \rangle=6$ RPP-film recorded at different delay times.

如图 5.8 所示, 样品的荧光量子产率(PLQY)随着 n 值的增加而增加, 在 $\langle n \rangle=3$ 处获得最高值。然而, 直到 $\langle n \rangle=4$ 处以上, 才观察到明显的 ASE 行为。在 $\langle n \rangle=4-6$ 范围内, 随着 n 值的升高, 增益系数增高。在 $\langle n \rangle>6$ 的条件下, 随着 $\langle n \rangle$ 值的升高, 增益系数有所减小。因此在该体系中具备最理想增益效果的即为 $\langle n \rangle=6$ 的样品, 其阈值为 13.6 uJ cm^{-2} , 增益系数为 112 cm^{-1} 。

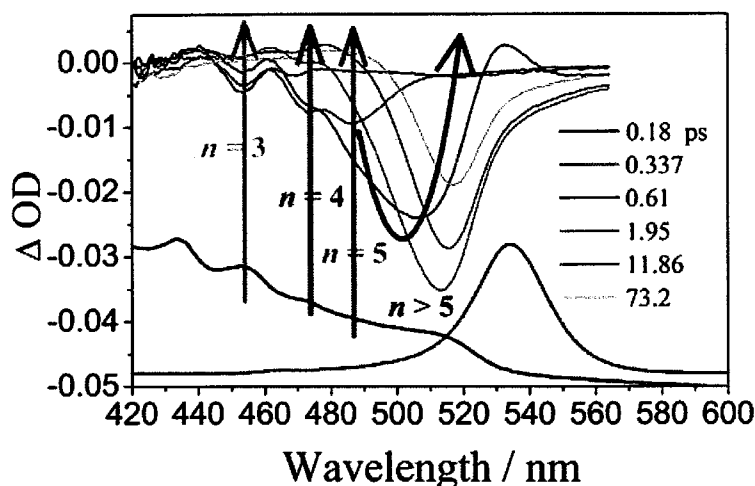


图 5.10 $\langle n \rangle = 6$ 瞬态吸收光谱测试结果与稳态光谱的比对。

Figure 5.10 TA and steady spectra for $\langle n \rangle = 6$ RPPs at different time scales .

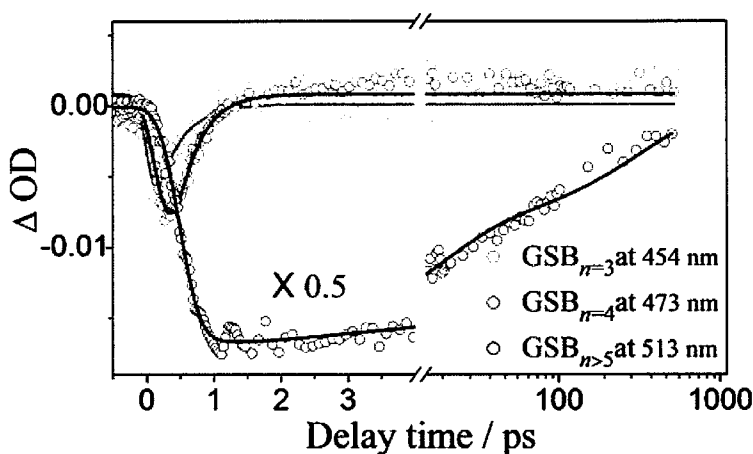


图 5.11 $\langle n \rangle = 6$ 瞬态吸收测试中不同波长位置的动力学曲线。

Figure 5.11 The bleaching kinetics probed at selected wavelengths in 454, 473, 486, and 513 nm.

图 5.9 示为 $\langle n \rangle = 6$ 的二维钙钛矿瞬态吸收光谱，实验中使用激发蓝宝石片产生白光。我们使用 420-750nm 带通的滤光片选择了相关的波长。由于 420-450nm 范围内的白光光强太弱，因此无法探测 $\langle n \rangle = 2$ 样品的瞬态吸收过程。图示为 390nm 飞秒激光作为激发光产生了三个明显的基态漂白的信号。如图 5.10 所示对比其稳态光谱的信号来说，该三个信号 454nm(2.73eV)，473nm(2.62eV)和 482nm(2.55eV)分别归属为 $\langle n \rangle = 3-5$ 量子阱。该三个信号快速衰减，且随着时间的增长其位置仍然保持在相同的位置。对比来看，第四个基态漂白的信号是非常宽的，并且随着时间的增加持续产生红移。在此推断，该基态漂白信号是由于一系列分立的多种量子阱形成的组分。^[123,128]

图 5.11 所示为该四个信号的动力学衰减曲线,从图中可以观察到在 $n=3$ 和 4 的量子阱的衰减时间分别为 0.37 和 0.94ps, 且该过程伴随一个时间为 0.5ps 的 n 等于无穷的样品的生成过程, 且随后的衰减时间为 16ps 和 327ps 双指数过程。实验结果证明, $n=3$ 和 4 的衰减过程恰好伴随 $n>5$ 的生成过程, 进一步证明了在多种量子阱组分里面存在超快的在 1ps 范围内的能量传递过程, 导致在 $n>5$ 组分上汇聚大量的激发态。

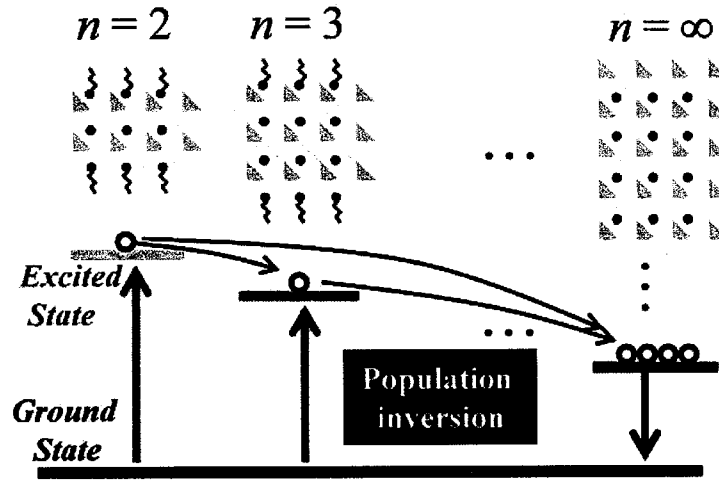


图 5.12 多重量子阱级联能量传递示意图。

Figure 5.12 Schematic of cascade energy transfer in $\langle n \rangle = 6$ RPP thin-film of multiple QWs.

如图 5.12 所示, 用一副简单的示意图将该过程表现出来。通过对飞秒瞬态吸收的数据的分析, 我们证明这种有效的能量级联传递的形式对实现 ASE 一个非常重要的条件。高能量低层数的钙钛矿(可以称为 donor)在极短的时间内将能量传递给了高 n 值的组分(可以称为 Acceptor), 导致了粒子数的反转, 最终实现了 ASE 和受激发射。在该体系中, $n<3$ 的组分中存在较多的配体, 然而受体又较少; 对于 $\langle n \rangle=6$ 或者 10 的组分的时候, 受体含量大大增加, 然而给体即低 n 值组分的含量大大的减少。该两种情况下都很难形成理想的能量级联传递的效果, 因此 $\langle n \rangle=6$ 样品, 既有了低 n 值的给体, 又存在高 n 值的受体。因此, 成为我们主要研究的材料。

5.3.2 二维钙钛矿 $\text{BA}_2\text{MA}_{n-1}\text{Pb}_n\text{Br}_{3n+1}$ 微环阵列结构的制备

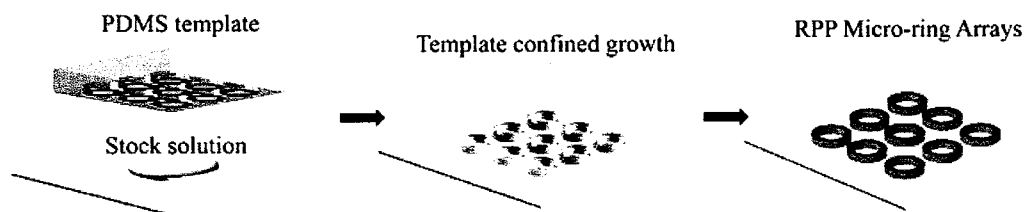


图 5.13 PDMS 模板制备微米环结构示意图。

Figure 5.13 Schematic of preparing $\langle n \rangle = 6$ RPP microring array by using PDMS template.

将有机配体丁胺(BABr)引入到钙钛矿材料体系中后,使得该材料的柔性和可塑性大大的提高。^[131]我们利用 PDMS 加工的软模板,通过纳米压印的方式,制备了一维的纳米线或者是环形微米环状的阵列。提前加工好不同的图案的 PDMS,如图 5.13 所示为材料的制备过程。利用与甩膜相同的前驱体溶液,滴加到玻璃板上,并且通过 PDMS 将母液限制在模板上的沟槽位置内部,待 DMF 溶液完全挥发后,既可以获得二维钙钛矿的纳米线或者环状样品。

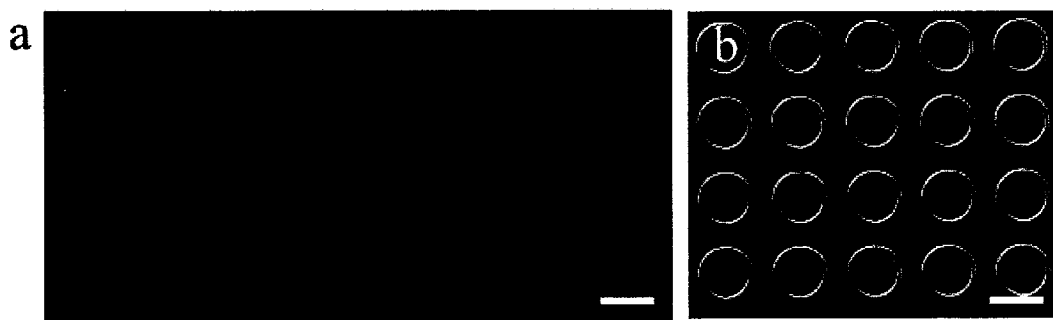


图 5.14 微米环结构荧光显微照片和扫描电镜图像。

Figure 5.14 Optical and SEM images of microring arrays.

如图 5.14 所示为大量制备的环状结构的光学显微照片和扫描电镜的图片。从图上可以看出,制备的环形结构具备很光滑的表面和轮廓。19 μm 直径,环宽 2.5 μm ,高度 1.6 μm 的环形结构可以大量的制备,而且容易集成到基板上。该样品的形貌和尺寸可以通过调节模板的尺寸进行调节。实验中我们分别制备了 12,19,29 μm 三个尺寸的微米环装的模板,制备了相关的微米环产品,如图 5.15 所示。

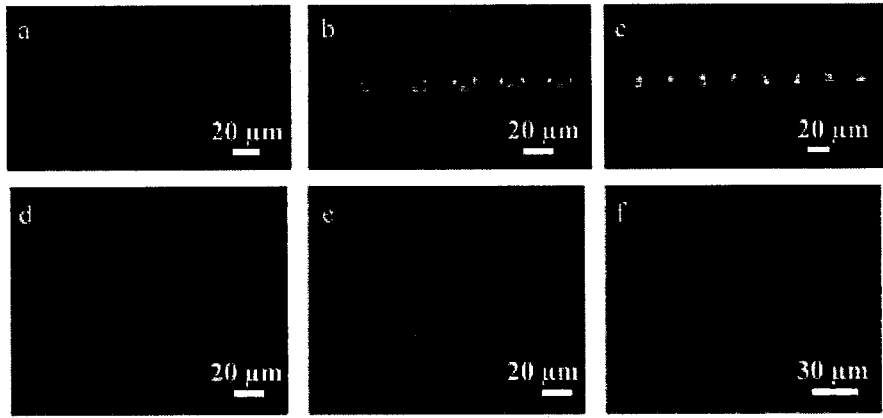


图 5.15 不同尺寸的 PDMS 模板的光学显微照片。

Figure 5.15 Optical images of three size PDMS template.

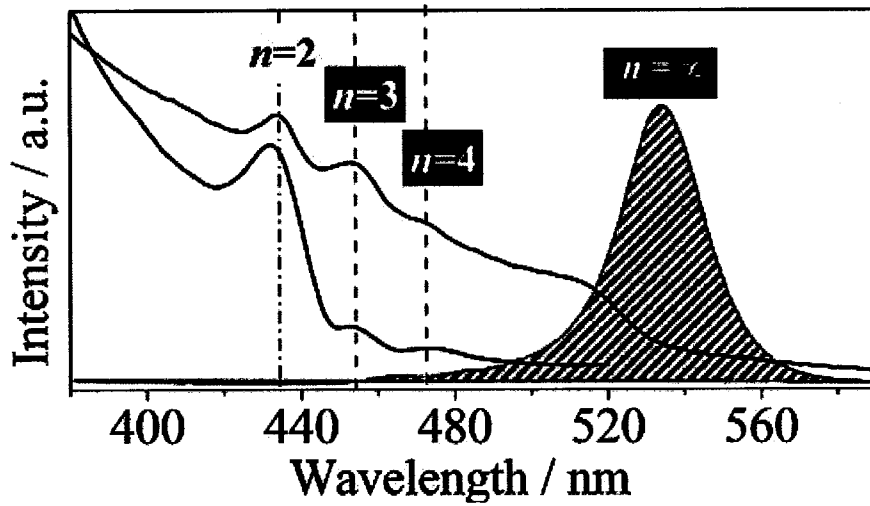


图 5.16 微米环样品的荧光发射光谱和激发光谱。

Figure 5.16 PL and PLE spectra of as-prepared RPP microring arrays.

在图 5.16 中绿线表示为环状样品的发射光谱，与 $\langle n \rangle = 6$ 薄膜上的发光位置是完全一样的。激发光谱显示在 434.5nm(2.85eV)存在一个明显的吸收，且伴随 454nm(2.73eV)和 473nm(2.62eV)两个较小的峰值信号，可以分别归属为 $\langle n \rangle = 2, 3, 4$ 的二维量子阱，^[108,128]在此可以证明 $\langle n \rangle = 6$ 的二维环装结构同样是由不同的量子阱构建起来的。为了研究其激光行为，利用实验室搭建的显微光学测试系统，对单个以及多个微米环结构进行了光学的测试和相关的表征，

5.3.3 二维钙钛矿 $\text{BA}_2\text{MA}_{n-1}\text{Pb}_n\text{Br}_{3n+1}$ 微环阵列结构的激光性能测试

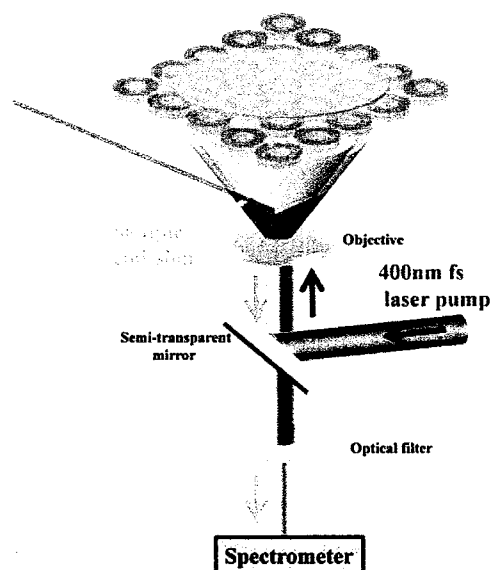


图 5.17 微米环样品的激光测试示意图。

Figure 5.17 Optical path of our inverted μ -PL microscope for laser measurement.

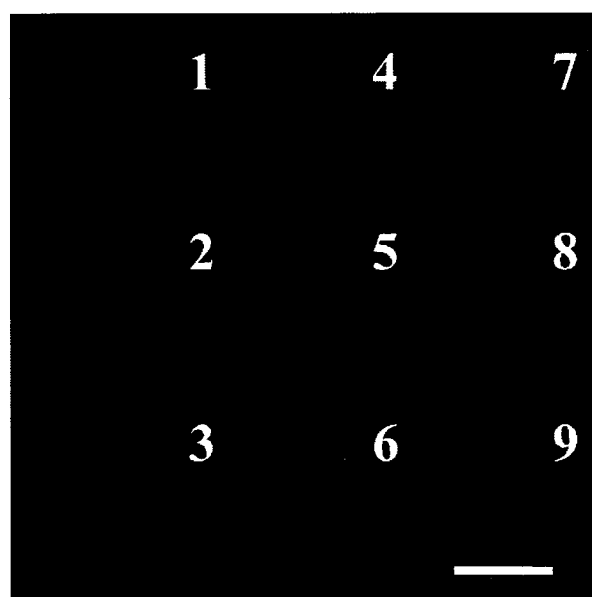


图 5.18 微米环激光阵列的显微照片。

Figure 5.18 PL image recorded above lasing threshold.

如图 5.17 所示。实验中使用 400nm 的飞秒激光作为泵浦源，将其引入到显微镜中，光斑经过扩束之后尺寸为 100 μ m，刚好可以同时激发 9 个微米环，如图 5.18 所示为同时激发 9 个微米环到达阈值之后的显微照片。其明亮的外边界和可分辨的干涉条纹证实该环形结构发射出具有相干性的激光。

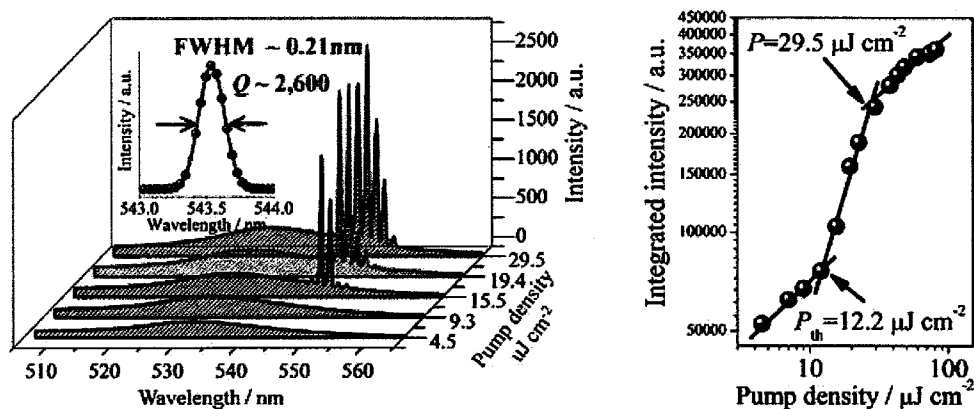


图 5.19 单个微米环激光器的发射光谱随能量的变化趋势。

Figure 5.19 Spatially resolved PL spectra recorded from microring and threshold behavior.

图 5.19 示为测定单个样品发射光谱随着不同泵浦能量改变而变化的图。在低于阈值的情况下，其发射光谱的峰值位置位于 534nm，半峰宽为 23nm。能量进一步提高之后，在发射光谱的红移位置出现了明显的激光模式信号。利用高斯模拟，其半峰宽窄化到了 0.21nm。计算得到腔的品质因子高达 2,600，比目前报道的三维钙钛矿材料的激光半峰宽都明显的减小，^[31]证明形成的微环结构提供了极好的激光谐振腔，加上本身二维钙钛矿多重量子阱良好的增益效果获得了高品质，高纯度的受激发射信号。

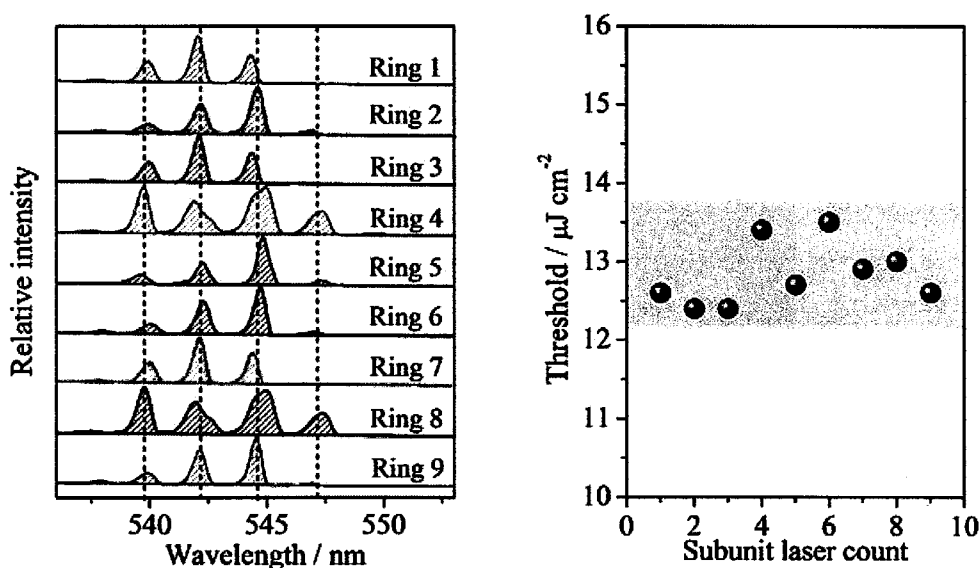


图 5.20 微米环激光阵列的激光模式和阈值能量统计。

Figure 5.20 Lasing spectra and lasing threshold recorded from different microrings.

我们测定了该样品的阈值曲线，从自发辐射到受激发射的阈值为 $12.2 \mu\text{J cm}^{-2}$ ，同时测定了 9 个不同的样品，其激光模式和阈值行为做了统计。如图 5.20

所示, 在 541-547nm 中间存在近乎一样的激光模式, 而且这些环形结构的激光阈值都分布在 $12\text{-}15\mu\text{J cm}^{-2}$ 范围内, 可以作为很好的同时工作的激光阵列结构。

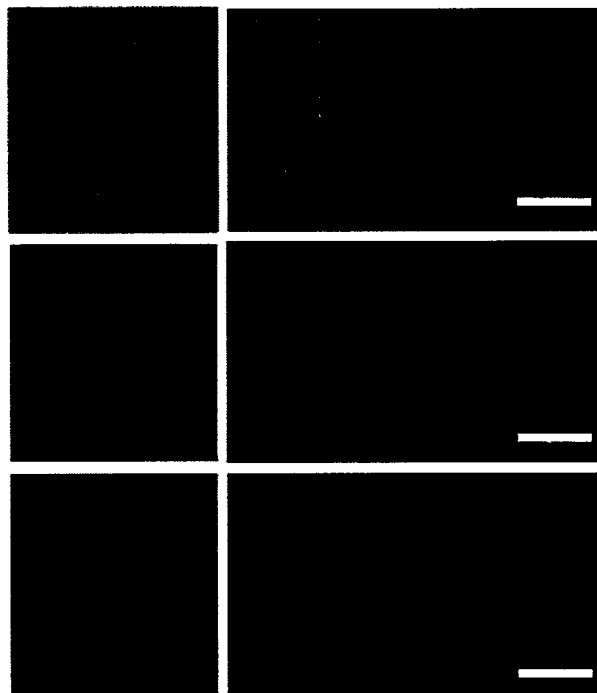


图 5.21 不同尺寸微米环激光阵列的显微照片。

Figure 5.21 Lasing images recorded from different sized microrings.

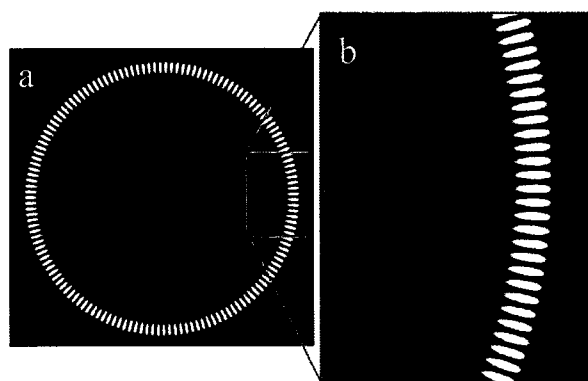


图 5.22 FDTD 模拟微米环电场分布图。

Figure 5.22 Simulation of electric field distribution within microrings by FDTD.

实验中研究了微米环的激光行为和调制, 选择制备了不同尺寸的微环结构并对其光学性质开展了相关的研究。如图 5.21 所示为 12, 19, 29 μm 尺寸的微环的荧光显微照片。^[30,117]其明亮的边缘预示着存在较好的类回音壁模式谐振腔 (WGM)。为了进一步了解其光学谐振腔的作用, 我们利用有限时域差分 (FDTD) 的方法对其光学行为开展了模拟。^[102,132]

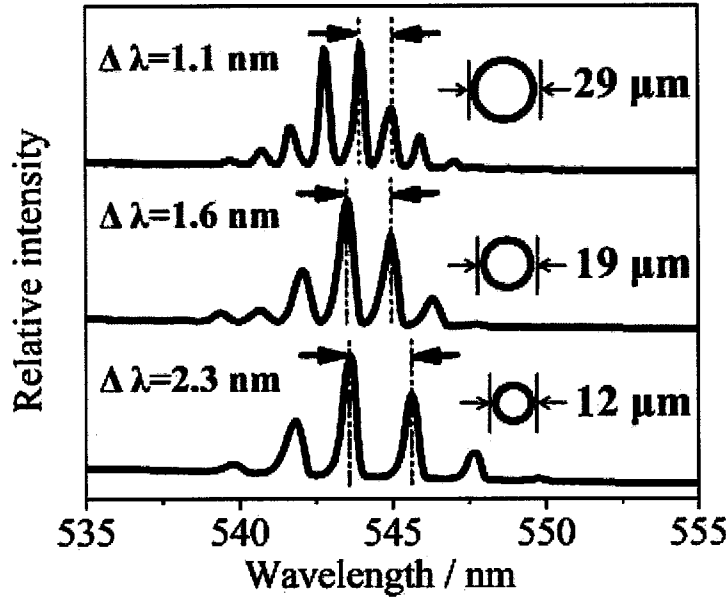


图 5.23 不同尺寸微米环样品激光模式峰对照图。

Figure 5.23 PL spectra collected from RPP microrings with diameters of 12, 19, and 29 μm , respectively.

如图 5.22 所示为模拟出来的电场的分布图，电场分布聚集在每个环形腔的外边缘的边界上，证明类回音壁模式的谐振腔确实存在。图 5.23 所示为三种不同尺寸的样品的激光光谱，在不同尺寸的样品中，获得的激光模式峰的数量和峰间距具有明显的区别。我们发现两个相邻的峰之间的距离，随着环形样品直径的增大不断的减小，可以参照的公式如下^[30,117]

$$\Delta\lambda = \lambda^2 / L[N - \lambda(dN/d\lambda)] \quad (5.1)$$

其中 L 为在微纳谐振腔中光程长度，在该工作中 $L = \pi D$ 。 λ 代表波长， N 代表材料的折射率。另外， $dN/d\lambda$ 代表的是色散的矫正项。如图 5.24 所示为激光位于 543nm 时候，峰间距关于 $1/D$ 变化而变化的曲线。拟合后的曲线是一条明显的直线，证明环形微腔结构的外边缘作为一个类回音壁的环形激光谐振腔，对激光行为作出了明显的有效的调控。

上述过程中，我们首次对二维钙钛矿的增益性质开展了相关的系统的研究。对于研究二维钙钛矿的增益和激光行为进行了探索。为了进一步了解其内在的过程和机制，实验中我们同时拓展了新的材料体系，同样选择丁胺作为二维结构的配体，选择了另外一种 FAPbBr_3 材料制备了 $\text{BA}_2\text{FA}_{n-1}\text{Pb}_n\text{Br}_{3n+1}$ 薄膜结构。在该体系中，我们深入的研究了其中的动力学过程。提出了一种类似于光合作

用的能量捕获-有效传递的新的机制。

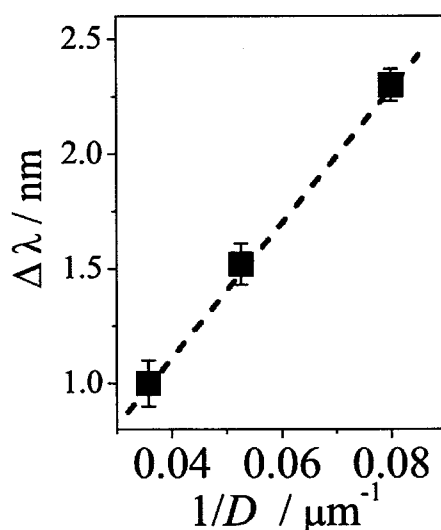


图 5.24. 不同尺寸微米环样品激光模式峰间距与圆环尺寸的统计图。

Figure 5.24 Mode spacing of lasing peaks versus $1/D$ of microring lasers.

图 5.25 所示, 在配比为 $\langle n \rangle = 3$ 的组分中, 低层数的二维钙钛矿相比层数较高的钙钛矿材料来说, 具备良好的光吸收和捕获的能力, 能够有效的将激发光吸收捕获。由于上文中我们提到, 这种混合钙钛矿组分中存在有效的能量级联传递机制, 能够很好的将能量传递和富集到高层数钙钛矿的组分中。由于激发态能量的有效富集, 使得在具备低能量的高层数钙钛矿中实现了粒子数的反转, 产生了增益效果。

这种新的基于能量捕获-能量级联传递过程产生增益行为的现象, 类似于自然界中的光合作用。大概来讲就是类比于叶绿体具备较强的光捕获能力, 能够将光能有效的吸收并转化为能量, 继而传递给反应中心将能量有效的储存起来, 方便以后的植被生长和其他功能的能量供给。因此, 我们将这种全新的增益机制称之为人工的光捕获增益放大过程(Artificial Light-Harvesting System)。在该过程中, 将具备高吸光能力的低层数钙钛矿称为天线(Antenna), 另外具备较差吸光能力的高层数钙钛矿称为接收体(Acceptor)。利用两者存在快速的能量级联传递, 通过天线效应实现了增益过程。

图 5.26 为该过程的示意图。首先, 低层数二维钙钛矿作为能量天线, 能够有效的将能量捕获和收集起来; 此处为多重二维钙钛矿结构耦合到一起的结构, 如图所示。不同的晶粒之间, 在界面处存在快速的能量传递过程, 如箭头所示

由高能量的低层数钙钛矿传递到低能量高层数的钙钛矿结构中。在 1ps 的时间尺度范围内，快速的实现能量传递，将能量富集到具备最低能量的多层钙钛矿中实现粒子数反转和增益现象。

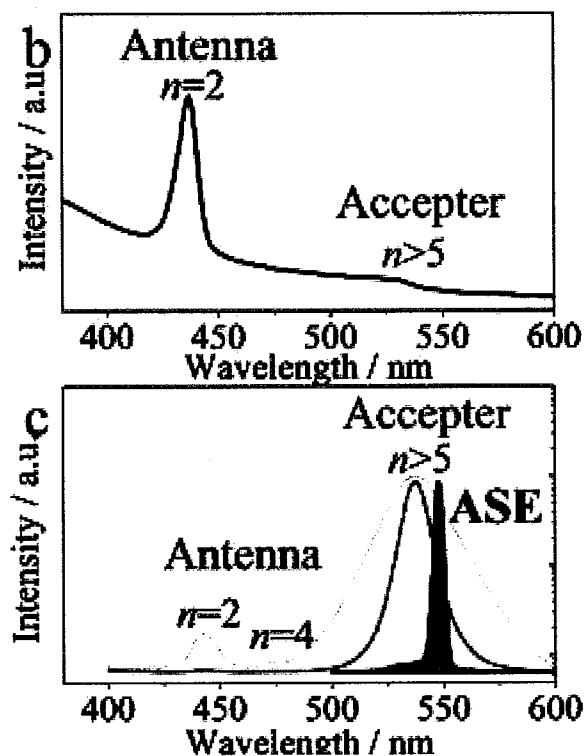


图 5.25. $\text{BA}_2\text{FA}_{n-1}\text{Pb}_n\text{Br}_{3n+1}$ 的 $\langle n \rangle = 3$ 薄膜吸收和发射光谱。

Figure 5.25 Absorption and emission spectra of $\langle n \rangle = 3$ $\text{BA}_2\text{FA}_{n-1}\text{Pb}_n\text{Br}_{3n+1}$.

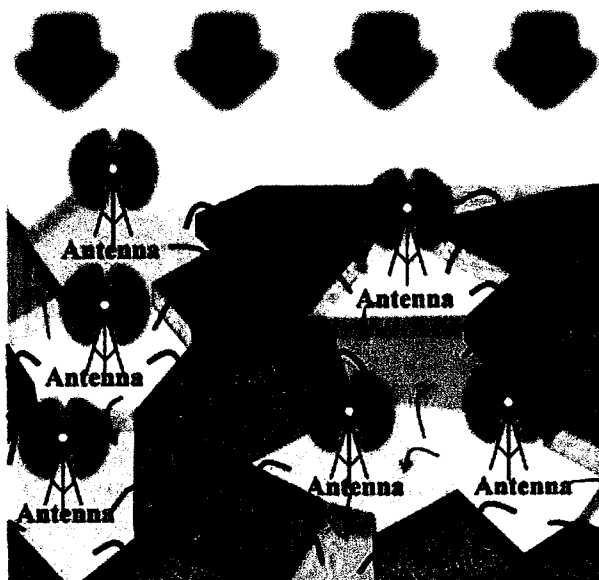


图 5.26 $\text{BA}_2\text{FA}_{n-1}\text{Pb}_n\text{Br}_{3n+1}$ 的 $\langle n \rangle = 3$ 薄膜中的天线效应。

Figure 5.26 Antenna effect in light-harvesting system of $\langle n \rangle = 3$ RPPs.

同样,利用多重二维钙钛矿材料本身良好的可加工性,我们利用 PDMS 模板压印的方法,制备了高品质的基于二维钙钛矿材料的纳米线激光阵列结构。如图 5.27 所示。不同于微米环状样品,利用类回音壁模式谐振腔结构,纳米线结构利用一维的法布里-珀罗结构谐振腔,可以获得两端头出射的激光发射。同时,将 MA 替换为 FA 后,制备出来的二维钙钛矿纳米线具备更好的光照稳定性。

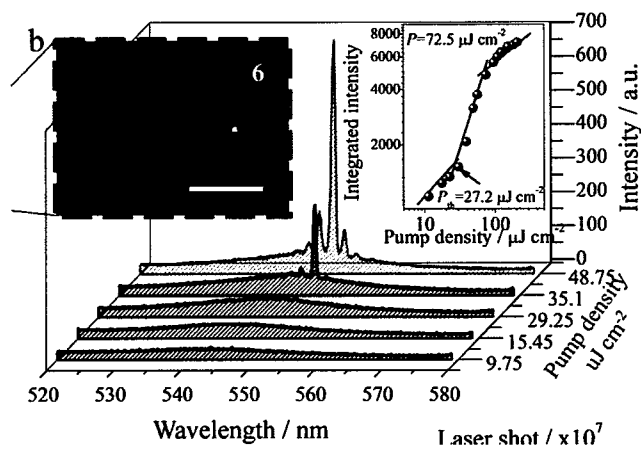


图 5.27 $BA_2FA_{n-1}Pb_nBr_{3n+1}$ 的 $\langle n \rangle = 3$ 纳米线的受激发射行为。

Figure 5.27 Laser behavior of RPP NWs arrays of $\langle n \rangle = 3$ RPPs.

同样,利用不同尺寸的的纳米线结构,可以对其激光行为进行有效的调控。实验中我们选择了三种不同尺寸的 PDMS 模板分别制备了二维钙钛矿纳米线结构,并研究了其激光的行为,如图 5.28 所示,其模式峰间距随着纳米线尺寸的增加明显变小。可以利用尺寸对其激光的行为进行精准的调控。

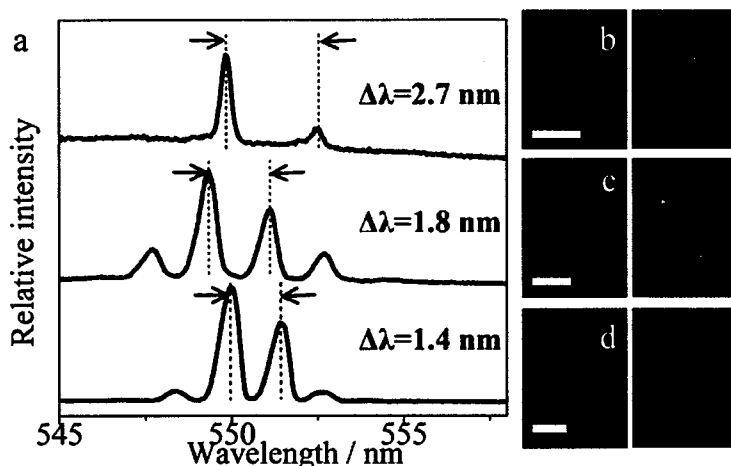


图 5.28 不同尺寸 $BA_2FA_{n-1}Pb_nBr_{3n+1}$ 纳米线样品激光模式峰对照图。

Figure 5.28 PL spectra collected from RPP NWs with different size.

5.4 本章小结

报导了二维 RPP 结构 $\text{BA}_2\text{MA}_{n-1}\text{Pb}_n\text{Br}_{3n+1}$ 材料集成的多重量子阱结构的制备, 及其在室温下的 ASE 和激光行为。原料配比为 $\text{BA}_2\text{MA}_{n-1}\text{Pb}_n\text{Br}_{3n+1}$ 的前驱体母液制备出由多种不同的 n 值的二维钙钛矿拼接成的多重量子阱结构, 且在该结构中存在快速的能量传递过程, 将低 n 值量子阱结构吸收的能量快速的传递和富集到高 n 值量子阱结构中, 在最大 n 值的组分上实现激发态粒子数的反转, 最终实现 ASE 和激光。进一步又将这种多重量子阱的体系通过简易的 PDMS 模板压印的方法制备出了微米环、纳米线的阵列结构。规则的形状和精确控制的尺寸使得该多重量子阱材料提供了很好的光学微腔, 用以实现受激发射。获得的激光阵列结构表现出了近乎一致的光学激光模式, 阈值能量和高品质因子。这些微纳米结构的尺寸可以通过控制模板的尺寸来精确调控, 来实现其良好的激光行为调制。将二维钙钛矿材料开展对于光学增益和激光性能的研究, 有利于下一步在光子学和电子学研究中实现电泵浦激光的有效应用和集成。该工作整理发表在 *Advanced Materials* 上。

进一步, 实验中我们同时拓展了新的材料体系, 制备了 $\text{BA}_2\text{FA}_{n-1}\text{Pb}_n\text{Br}_{3n+1}$ 薄膜结构。在该体系中, 我们深入的研究了其中的动力学过程。提出了一种类似于光合作用的能量捕获-有效传递的新的机制。并且利用 PDMS 模板方法制备了高质量的纳米线激光阵列, 该工作整理发表在 *Angew Chem Int Ed* 上, 并被选为 Very Important Paper (VIP) 文章。

第6章 总结与展望

在微纳米尺度范围内的光子学研究，不同于宏观的材料的是出现了更多新奇的现象。现阶段研究微纳米光子学的材料包括无机材料、有机材料和金属材料等。这些材料体系各有优势。如具备高的载流子迁移率、理想的机械性能和高稳定性的无机材料，然而其同时具有制备方法和材料的加工成本和可重复性差等缺点。有机材料具备良好的廉价可大量制备的溶液加工性、高的发光量子产率以及良好的增益行为，然而，有机材料本身的稳定性和机械性能较差，且电学性质有待提高。有机无机杂化材料将传统的无机材料和有机材料两者的优势有效的结合起来。有机无机杂化的钙钛矿材料在光电材料研究方面尤其受到广泛的关注。然而，目前研究有机无机杂化钙钛矿材料依然面对很多问题，如材料稳定性较差，固态发光量子产率较低，限制了钙钛矿材料的产业化和更多研究领域的发展。

首先我们利用我们研究组在晶体生长方面研究的优势，在实验中通过控制不同晶面的生长速率，分开制备了四边形、六边形和八边形的微盘结构。更为重要的是，将微盘激光器推广到了柔性的显示，防水可穿戴的器件中。结合聚合物提供的保护，使得防水的钙钛矿微盘结构的水稳定性大大提高，并可以实现在水中浸泡 10 小时依然正常工作，克服了钙钛矿材料水稳定性差这一缺点。

同样，利用聚合物包覆的物理方法，将制备的钙钛矿纳米晶体嵌入到防水聚合物中制备了纳米晶体/聚合物的半球状杂化结构。聚合物的保护大大提高了钙钛矿的水稳定性，利用钙钛矿组成调节带隙的方法，制备了多色发光的半球结构。并首次将钙钛矿材料体系使其可以作为多色探针应用到生物标记中。

除此以外，我们还想通过化学方法从结构上，进一步提高钙钛矿材料的稳定性和发光性能。设计了一种通过一步溶液自组装的方法制备零维钙钛矿 Cs_4PbBr_6 菱形微米块单晶的方法。其半峰宽仅为 16.8nm，且具有 52% 的发光量子产率。由于 Cs 离子的穿插在八面体之间，阻断了八面体之间的连续性，使得零维零维钙钛矿 Cs_4PbBr_6 具有特殊的稳定性，得到的零维钙钛矿 Cs_4PbBr_6 微米晶体在热稳定性和离子交换的稳定性方面相比于传统的三维钙钛矿体现

出明显的提高。

同样,我们改变钙钛矿材料的维度,通过引入有机配体。制备了二维 RPP 结构 $\text{BA}_2\text{MA}_{n-1}\text{Pb}_n\text{Br}_{3n+1}$ 材料集成的多重量子阱结构原配比为 $\text{BA}_2\text{MA}_{n-1}\text{Pb}_n\text{Br}_{3n+1}$ 的前驱体母液制备出由多种不同的 n 值的二维钙钛矿拼接成的多重量子阱结构,且在该结构中存在快速的能量传递过程,可以将低 n 值量子阱结构吸收的能量快速的传递和富集到高 n 值量子阱结构中,在最大 n 值的组分上实现激发态粒子数的反转,最终实现 ASE 和激光。我们进一步又将这种多重量子阱的体系通过简易的 PDMS 模板压印的方法制备出了微米环、纳米线的阵列结构。规则的形状和精确控制的尺寸使得该多重量子阱材料提供了很好的光学微腔,用以实现受激发射。将二维钙钛矿材料开展对于光学增益和激光性能的研究,有利于下一步在光子学和电子学研究中实现电泵浦激光的有效应用和集成。

总体来说,本文中围绕有机无机杂化钙钛矿材料的制备和发光性能开展了系统的多方面的研究,其中包含有机无机杂化三维钙钛矿微米晶体的生长,无机钙钛矿纳米晶体的制备和发光探针的应用,从维度上来说探究了零维钙钛矿单晶晶体生长和发光性能,二维钙钛矿薄膜的增益性质,以及微纳米尺度下三维和二维钙钛矿材料的受激发射和激光行为。同时,关注到了钙钛矿材料自身稳定性问题,以物理包覆保护法和化学配体保护法提高钙钛矿材料的稳定性,并应用在相关的光子学研究中。

近些年来,有机无机杂化钙钛矿不管在光伏、发光器件还是激光材料设计上都有了很好的发展。现在实现钙钛矿激光的激励方式都是光泵浦激光器。且多数情况均利用高能量的脉冲激光进行有效的泵浦。连续光激发实现受激发射的钙钛矿激光现象仍然在拓展和摸索。实现连续光泵浦的钙钛矿激光是将钙钛矿是实现电泵浦激光的先决条件。幸运的是,有机无机杂化钙钛矿材料本身具备良好的光电特性和增益性质,因此,对于钙钛矿材料来说实现电泵浦激光是一个重要的并且充满希望的目标。

除了进一步深入研究有机无机杂化钙钛矿材料自身在光电性能方面的应用以外。一个至关重要的问题是有机无机杂化钙钛矿材料的稳定性,是制约钙钛矿材料发展和产业化的关键屏障。所以,无论是从物理保护还是化学修饰的角度来

讲,需要兼具有良好光电效果和稳定性的材料来实现未来钙钛矿材料的产业化发展和电泵浦激光的有效推广和应用。