

· 特邀论文 ·

高增益 CsPbBr₃ 钙钛矿纳米棒的研制 及其稳定性研究

时月晴¹, 李如雪¹, 余佳豪¹, 王胜², 杨绪勇², 陈锐^{1*}

¹南方科技大学电子与电气工程系, 广东 深圳 518055;

²上海大学新型显示技术及应用集成教育部重点实验室, 上海 200072

摘要 通过在 CsPbBr₃ 纳米晶体中加入油胺(OLA)和支化三(二乙胺)膦(TDP)配体,在减缓晶体生长速度的同时促进取向生长,获得了 CsPbBr₃ 钙钛矿纳米棒材料。通过透射电子显微镜、X 射线衍射系统、紫外-可见分光光度计、光致发光光谱仪对所制备的 CsPbBr₃ 钙钛矿纳米棒晶体特性进行表征,结果表明该纳米棒具有质量好、缺陷密度低、发光性能较好的优点;利用可变条纹长度和变功率 PL 光谱测得了样品的增益系数(860 cm⁻¹)和阈值功率(17.5 μJ/cm²);同时测量了样品在极端老化的双八五(温度 85 °C 和相对湿度 85%)条件下的发光稳定性,发现稳定性得到了提升。为实现高稳定性钙钛矿激光器提供了实验基础和材料支撑。

关键词 激光光学; 钙钛矿; CsPbBr₃ 纳米棒; 光增益; 放大自发辐射; 稳定性

中图分类号 O472

文献标志码 A

doi: 10.3788/CJL202047.0701024

Synthesis and Stability of CsPbBr₃ Perovskite Nanorods with High Optical Gain

Shi Yueqing¹, Li Ruxue¹, Yu Jiahao¹, Wang Sheng², Yang Xuyong², Chen Rui^{1*}

¹Department of Electrical and Electronic Engineering, Southern University of Science and Technology, Shenzhen, Guangdong 518055, China;

²Key Laboratory of Advanced Display and System Applications, Ministry of Education, Shanghai University, Shanghai 200072, China

Abstract In this study, an intermediate monomer and a branched tris (diethylamino) phosphine (TDP) were employed in a CsPbBr₃ perovskite nanocube solution to synthesize CsPbBr₃ perovskite nanorods, ensuring both the slow growth rate and the orientation growth. Transmission electron microscopy, X-ray diffraction, ultraviolet-visible absorption spectroscopy, and photoluminescence (PL) spectroscopy were used to characterize the obtained material. It is found that the CsPbBr₃ perovskite nanorods exhibit good crystal quality, low defect density, and favorable optical property. The gain coefficient (860 cm⁻¹) and threshold (17.5 μJ/cm²) were measured through the variable length stripe method and PL spectra under different pumping densities. Furthermore, the photostability of the sample at a high temperature and high relative humidity (85 °C, 85%RH) was tested. It is found that the stability improved. Results provide experimental basis for the practical application of advanced perovskite-based lasers.

Key words laser optics; perovskite; CsPbBr₃ nanorods; optical gain; amplified spontaneous emission; stability

OCIS codes 140.3380; 160.4670; 250.5230; 300.6360

收稿日期: 2020-01-16; 修回日期: 2020-02-14; 录用日期: 2020-02-19

基金项目: 国家自然科学基金(11404161, 11574130)、深圳市科技创新委员会基金(KQJSCX20170726145748464, JCYJ20180305180553701, KQTD2015071710313656)

* E-mail: chenr@sustech.edu.cn

1 引 言

近年来,钙钛矿纳米晶由于具有非凡的光物理性质而备受关注。钙钛矿材料最初因具有大的光学吸收、高的载流子迁移率和长的电子空穴扩散长度而被认为是制造高效、稳定、廉价的太阳能电池的优异光学材料,以其作为吸收层的太阳能电池的光-电转换效率已超 20%^[1-3]。通过进一步的研究发现,钙钛矿纳米晶还具有高的光致发光量子产率(PLQY)、可调谐的发光波长及窄的发光线宽等优点^[4],是一种十分优良的发光材料,因此其成为了目前在发光二极管、激光等领域中最有前景的材料之一^[5-9]。特别是低维半导体纳米结构,其具有更大的光子吸收截面和更低的非辐射复合速率^[10],可作为良好的激光增益介质。与有机-无机杂化钙钛矿相比,全无机钙钛矿不仅具有上述优点,而且兼具更高的稳定性,引起了人们广泛的关注^[11-12]。目前,很多报道都证实了全无机钙钛矿材料铯铅溴(CsPbBr_3)作为良好的激光增益介质的可能性。对于激光增益介质来说,光增益系数和激射阈值是重要的物理参数。2018年,Dey等^[13]通过混合油胺和辛胺配体合成了光学增益系数为 51 cm^{-1} 、放大自发辐射(ASE)的阈值为 $58\text{ }\mu\text{J}/\text{cm}^2$ 的 CsPbBr_3 纳米晶薄膜。2018年,Balena等^[14]研究了 CsPbBr_3 纳米晶薄膜的 ASE 性质,发现在 10 K 条件下材料的光学增益系数可以达 241 cm^{-1} , ASE 阈值为 $147\text{ }\mu\text{J}/\text{cm}^2$ 。但随后,Huang等^[15]发现其在室温下的增益系数仅为 12.9 cm^{-1} , ASE 阈值为 $6\text{ mJ}/\text{cm}^2$,说明钙钛矿的缺陷容忍度比其他材料高。虽然其缺陷容忍度较高,但仍然需要提升钙钛矿的晶体质量,减少制备过程中的缺陷密度;较小的缺陷密度对激光增益介质来说可以进一步降低材料在光放大过程中的损耗,有利于提升材料的增益系数,并大大降低产生 ASE 的阈值。

在已有的大多数关于钙钛矿纳米材料合成的报道中,油酸和油胺常被用作配体。但使用这两种配体会使钙钛矿前驱体的阳离子和阴离子之间具有强烈的相互作用,导致晶体成核和生长速度太快,缺陷密度较高^[16]。此外,钙钛矿材料最大的问题在于稳定性不佳,高温高湿下容易发生分解,使其优异的性能大打折扣^[17]。原因在于这两种表面配体在湿度环境中容易发生溶解,导致晶体的降解加速^[18-19]。因此,迫切需要一种新的纳米材料合成方法来改善钙钛矿的晶体质量,提升材料的稳定性。目前,已经

有很多提升钙钛矿材料稳定性的方法,如化学包覆法、介孔镶嵌法等^[20-23]。然而,这些方法通常都是在钙钛矿材料合成后期通过表面处理对钙钛矿晶体进行疏水保护,而不是提升钙钛矿材料结构本身的稳定性,因此可能会影响其光电性能。

本文通过在 CsPbBr_3 立方相纳米晶溶液中加入油胺钨 $[\text{In}(\text{OAm})_3]$,通过两者之间的离子交换形成中间体产物。这种中间体在较高温度下会缓慢释放 Cs 和 Br 前体。同时,引入支化三(二乙胺)膦(TDP)配体,其与缓慢释放的 Cs 和 Br 前体反应生成 CsPbBr_3 纳米棒,大大减缓了纳米晶的生长速度。由于不同晶面上 TDP 与钙钛矿的结合能不同,在减缓晶体生长速度的同时也促进晶体取向性生长,最终获得了尺寸均匀的钙钛矿纳米棒。通过材料形貌和光学性质表征,发现所制备的钙钛矿纳米棒展现出了较高的晶体质量和较好的发光特性。利用可变条纹长度(VSL)的测试方法测量 CsPbBr_3 纳米棒的增益系数,在室温观察到了 ASE 现象,表明 CsPbBr_3 纳米棒样品具有极高的增益系数及低的 ASE 阈值,证明了其作为激光增益材料的巨大潜力。TDP 支化结构配体具有良好的表面钝化效果,减少了晶体表面的表面原子悬空键和表面缺陷;其大的空间位阻也有利于阻止钙钛矿材料在高湿环境下的降解^[24-28]。样品在高温($T=85\text{ }^\circ\text{C}$)、高湿(相对湿度 RH 为 85%)条件下的光致发光(PL)稳定性测试结果也显示 CsPbBr_3 纳米棒具有良好的稳定性。

2 实 验

2.1 样品制备

铯铅溴(CsPbBr_3)钙钛矿纳米晶的合成:将 0.0690 g 溴化铅(PbBr_2)和 0.0652 g 油胺溴(OAmBr)与 5 mL 十二烷一起装入 50 mL 三颈烧瓶中;将混合物在流动氮气下加热至 $80\text{ }^\circ\text{C}$,加热持续 10 min,加入 0.5 mL 油酸(OA)和 0.5 mL 油胺(OAm);待 PbBr_2 完全溶解后,将反应温度升高至 $180\text{ }^\circ\text{C}$;在另一个烧瓶中,将 0.07828 g 的硬脂酸铯(CsSt)和 3 mL 的十二烷混合加热至 $140\text{ }^\circ\text{C}$,将 CsSt 混合溶液快速注入反应溶液中,用冰水水浴冷却。

CsPbBr_3 钙钛矿纳米棒的合成:将 10 mL 的 $\text{In}(\text{OAm})_3$ 溶液和 6 mL CsPbBr_3 原液装入 50 mL 三颈烧瓶中,在流动氮气下混合 10 min,注入 0.14 mL 的 TDP 配体,再以 $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 的速度升温至 $50\text{ }^\circ\text{C}$;当溶液变成无色后,温度进一步升高到 $100\text{ }^\circ\text{C}$,之后用冰水浴冷却混合物得到 CsPbBr_3 纳米棒的粗溶液。

纯化:将 CsPbBr₃ 纳米棒粗溶液加入三倍体积的乙酸乙酯中,以 7000 r/min 的速度离心 3 min;弃去上清液,将沉淀物溶解在乙烷中;重复上述操作多次;最后将纯化后的溶液滴涂在硅片上制成测试样品。

2.2 形貌及物性表征

利用场发射透射电子显微镜(TEM)在 200 kV 的工作条件下观察 CsPbBr₃ 纳米棒的尺寸和形状。利用日本理学公司的 Smartlab X 射线衍射系统对 CsPbBr₃ 纳米棒的晶体结构进行 X 射线衍射(XRD)表征。

2.3 光学性质表征

利用紫外可见分光光度计记录材料的室温紫外-可见吸收光谱,利用英国安道尔 SR-750-D1-R 型光谱仪测量 PL 光谱,利用同一光谱仪测量样品的变温光谱,将样品置于真空腔内,样品温控范围为 40~300 K,放置于闭合循环的氦气低温恒温器中,激发源为 325 nm 的 He-Cd 激光器,激发激光的功率为 0.2 mW,光斑尺寸为 0.002 cm²。利用德国 Crylas 公司 355 nm 脉冲激光器(型号: FTSS355-300-STA),光斑大小为 0.002 cm²,重复频率为

20 Hz,脉冲宽度为 1 ns,在室内环境($T = 23\text{ }^{\circ}\text{C}$, RH 为 40%)下对样品进行增益系数测量及 ASE 稳定性测试。将 CsPbBr₃ 钙钛矿纳米晶及纳米棒样品置于高温($T = 85\text{ }^{\circ}\text{C}$)、高湿(RH 为 85%)条件的老化箱中,并进行样品的 PL 稳定性对比测试。

3 分析与讨论

为了制备 CsPbBr₃ 钙钛矿纳米棒,首先采用常规的方式制备 CsPbBr₃ 纳米晶(具体步骤在实验部分)。之后在制备好的 CsPbBr₃ 钙钛矿纳米晶溶液中加入 In(OAm)₃ 溶液,放置至三颈烧瓶中,在流动氮气下混合 10 min,以 10 °C/min 的速度升温至 50 °C,如图 1(a)所示。CsPbBr₃ 钙钛矿纳米晶中的 Pb²⁺ 离子与 In(OAm)₃ 溶液中引入的 In³⁺ 离子之间进行了阳离子交换,从而形成了由 CsPb₂Br₅ 和 Cs₃In₂Br₉ 组成的中间体,为无色液体。当溶液彻底变成无色后,注入 0.14 mL 的 TDP,并将温度进一步升高到 100 °C,在较高的温度下,Cs 和 Br 前体可以逐渐从这些中间体中释放出来,为晶体生长提供原料。这个过程保证了 CsPbBr₃ 纳米晶的缓慢生长,从而可获得结晶质量更好的晶体。

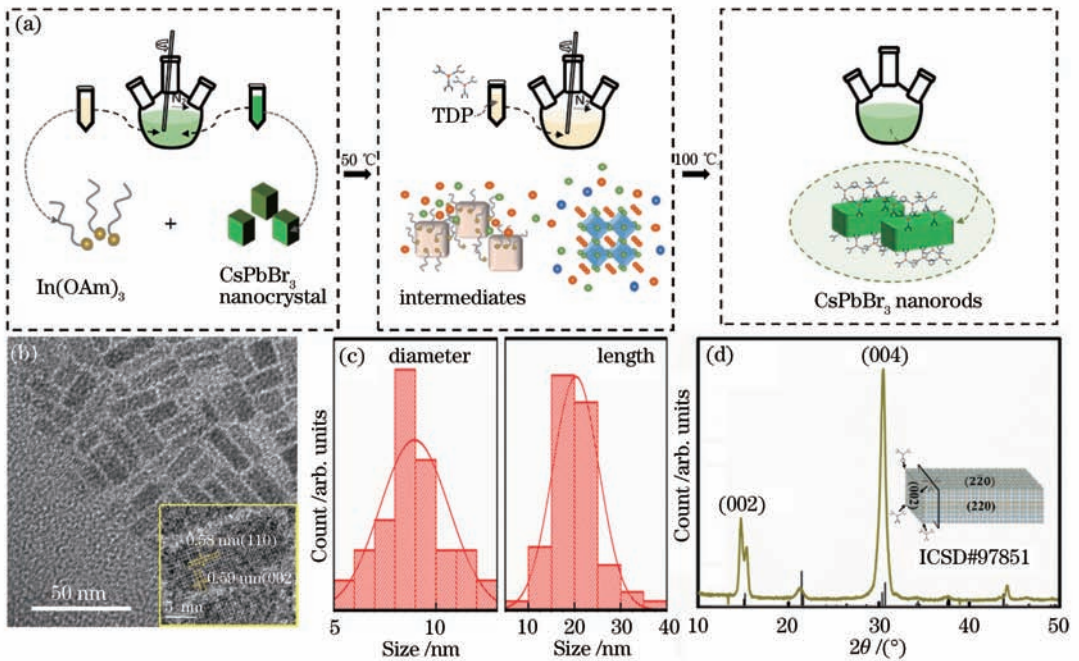


图 1 CsPbBr₃ 纳米棒的合成、形貌及物性表征。(a)样品制备流程图;(b)纳米棒样品的 TEM 图(插图为纳米棒的高分辨 TEM 图);(c) CsPbBr₃ 纳米棒粒径分布统计图;(d) CsPbBr₃ 纳米棒样品的 XRD 图谱

Fig. 1 Synthesis, morphology, and characterization of CsPbBr₃ nanorods. (a) Flow chart of sample preparation; (b) TEM image of nanorods (insert shows high-resolution TEM of nanorods); (c) size distribution of CsPbBr₃ nanorods; (d) XRD spectrum of CsPbBr₃ nanorods

图 1(b)所示为 CsPbBr₃ 钙钛矿纳米棒的 TEM 图像,从图中可以看出 CsPbBr₃ 钙钛矿纳米棒具有良好的分散性。这是因为支化配体具有很强的空间效应,可以和 CsPbBr₃ 纳米棒表面发生强相互作用,因此晶体的团聚现象有所减少^[24-28]。如图 1(c)所示,对粒径分布进行统计,得到纳米棒平均长度为 20.19 nm,平均直径则为 7.95 nm。图 1(b)插图为单个纳米棒的高分辨 TEM 图像,原子层平面间距为 0.59 nm,与正交 CsPbBr₃ 结构的(002)面间距一致,横向平面间距为 0.58 nm,对应于(110)平面的间距。CsPbBr₃ 钙钛矿纳米棒样品的 XRD 图谱如图 1(d)所示,与数据库中的标准正交相 CsPbBr₃ 卡片(ICSD#97851)结果一致^[27]。且纳米棒 XRD 图谱中(002)和(004)衍射峰相较于其他峰相对强度更大,这说明[002]方向与纳米棒的长轴平行,(002)结晶面为纳米棒的横截面。在 TDP 配体的辅助下,由于其与不同晶面的结合能不同,具有较小结合能的(200)表面上的 Br 原子被 TDP 配体钝化,使得[200]方向上的生长被抑制,而沿[220]方向的外延生长会受到[200]方向的突起生长的诱导。由于[200]方向的生长被抑制,沿[220]/[2̄20]方向的侧向生长被减慢^[29],形成各向异性生长,最终得到了

棒状的 CsPbBr₃ 钙钛矿纳米材料。

CsPbBr₃ 钙钛矿纳米棒样品在室温下的紫外-可见吸收光谱和 PL 光谱如图 2(a)所示,其激子吸收峰为 504 nm,而 PL 峰为 518 nm。PL 峰位与激子吸收峰位相比红移了 14 nm,小的斯托克斯位移是因非辐射复合导致的能量损失较小所引起的。图 2(b)~(d)则显示了在 325 nm 激光器激发下,CsPbBr₃ 钙钛矿纳米棒在 40~300 K 温度范围内的稳态 PL 光谱。如图 2(c)所示,随着温度的升高,发射峰位发生了蓝移,半峰全宽(FWHM)增加,发光强度降低。电声子耦合现象会影响半导体的光电特性^[30-31],并反映在变温 PL 光谱中。载流子与光学声子之间的强耦合会导致迁移率的减小及发光谱线的展宽,也有文章结果表明较强的电声耦合可能会导致更快的非辐射衰减^[31],从而降低了钙钛矿材料的光致发光量子产率。因此,通过变温 PL 光谱对电声子耦合现象进行讨论是十分有必要的。首先,峰位的蓝移是铅基钙钛矿中很常见的现象,这种带隙随温度变化导致峰位蓝移的现象被认为和热膨胀及电声子耦合现象有关^[32-33]。通常这两个因素之间的竞争将会导致复杂的带隙行为,可以用公式表示为

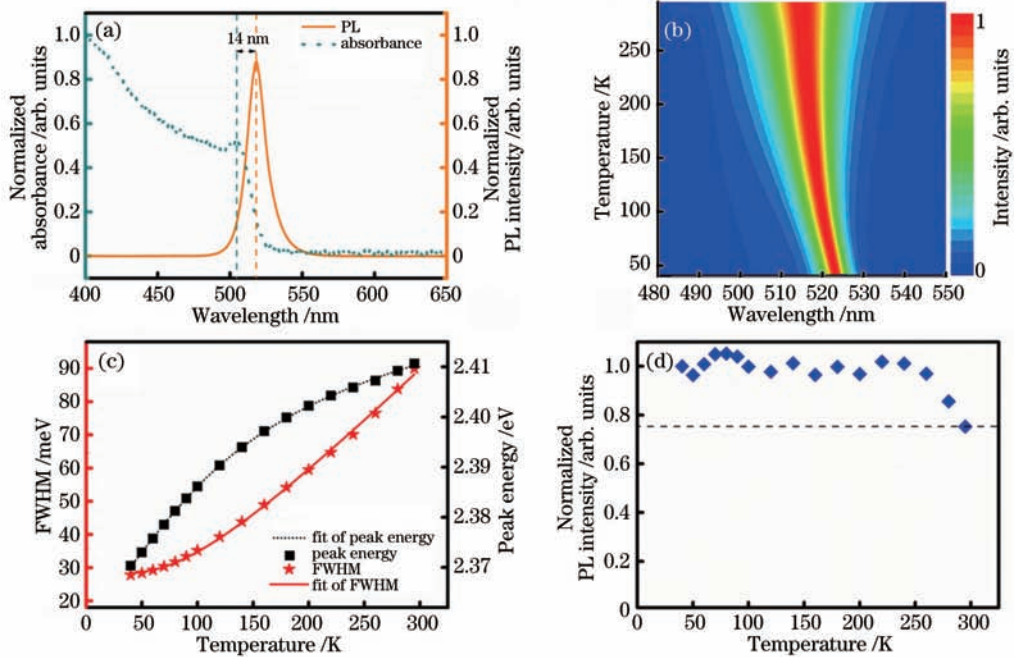


图 2 CsPbBr₃ 纳米棒的光学特性。(a)吸收光谱和 PL 光谱;(b)变温 PL 光谱的伪色图;
(c) FWHM 及 PL 峰位随温度变化的关系;(d)归一化 PL 积分强度随温度变化关系

Fig. 2 Optical properties of CsPbBr₃ nanorods. (a) UV-VIS absorption and PL spectra; (b) pseudo-color map of temperature dependent PL spectra; (c) FWHM and PL peak energy as a function of temperature; (d) normalized integrated PL intensity as a function of temperature

$$E_c(T) = E_0 + AT - \alpha \left[1 + \frac{2}{\exp(\Theta/T) - 1} \right], \quad (1)$$

式中: $E_c(T)$ 为带隙随温度的变化; E_0 为初始能量, 与温度无关, AT 项和热膨胀有关; A 为热膨胀系数, T 为温度; α 为玻色爱因斯坦系数, 反映了晶格耦合的大小; Θ 为与平均声子能量 ($E_{ph} = k_B \Theta$) 相关的值。通过观察数据发现: 在 100 K 之前峰位出现了线性蓝移, 这通常被认为与热膨胀有关。通过线性拟合确认热膨胀系数 A 为 $0.26 \text{ meV} \cdot \text{K}^{-1}$, 而 100 K 之后的非线性变化则应是两种因素共同作用的结果。基于(1)式对 40~300 K 下峰位随温度变化数据进行拟合 ($R^2 = 0.9979$), 如图 2(c) 中虚线所示, 得到玻色爱因斯坦系数 α 约为 0.06, E_0 约为 2.42 eV, Θ 约为 449 K。这些结果与其他文章中报道的 CsPbBr₃ 钙钛矿材料数据差别不大^[32-33]。

PL 光谱峰宽 $\Gamma(T)$ 随温度变化通常也被认为与电声耦合效应有关^[30-35], 是由载流子和声子或杂质之间不同机制的散射决定的, 即

$$\begin{aligned} \Gamma(T) = & \Gamma_0 + \Gamma_{LO} + \Gamma_{ac} + \Gamma_{imp} = \\ & \Gamma_0 + \gamma_{LO} N_{LO}(T) + \gamma_{ac} T + \gamma_{imp} \exp(-E_0/k_B T) = \\ & \Gamma_0 + \gamma_{LO} / [\exp(E_{LO}/k_B T) - 1] + \\ & \gamma_{ac} T + \gamma_{imp} \exp(-E_0/k_B T), \end{aligned} \quad (2)$$

式中: Γ_0 为与温度无关的机制导致的展宽, 如电子-电子相互作用、杂质、位错等; Γ_{LO} 为纵向光学(LO)声子与电子或激子之间的 Fröhlich 相互作用导致的展宽; N_{LO} 为纵向光学声子对应的玻色-爱因斯坦分布方程; γ_{LO} 和 γ_{ac} 分别为用来表征纵向光学声子以及声学声子系数与电子或激子相互作用的强弱的量; E_{LO} 为相关的声子能量, 和弱色散 LO 声子分支频率有关; Γ_{ac} 和 Γ_{imp} 分别为声学声子散射产生的展宽及由电离杂质散射导致的展宽, 与 Γ_0 和 Γ_{LO} 的贡献相比是微不足道的, 在这里可以忽略^[32-35]。为了对半波宽展宽的影响机制进行量化分析, 利用 $\Gamma(T) = \Gamma_0 + \Gamma_{LO}$ 对 PL 光谱的波宽进行了拟合, 如图 2(c) 中实线所示 ($R^2 = 0.99873$), 通过拟合得到 Γ_0 约为 28.28 meV, γ_{LO} 约为 89.54 meV。 γ_{LO} 反映了电子声子相互作用的强弱, 虽 CsPbBr₃ 钙钛矿纳米棒的 γ_{LO} 大于文献[32]中 CsPbBr₃ 钙钛矿薄片的 γ_{LO} (约为 73 meV), 但是和文献[33]中 CsPbBr₃ 钙钛矿量子点 (γ_{LO} 约为 130 meV) 相比要小很多。因此, 相对来说, 本文所制备的 CsPbBr₃ 钙钛矿纳米棒受到纵向光学声子电子相互作用的影响较小, 造成的不必要的 PL 发光线宽的展宽也更小, 由此

说明 CsPbBr₃ 钙钛矿纳米棒具有更好的光学特性。

此外, 如果晶体中存在缺陷态等非辐射复合通道, 一部分能量将会以热能形式损失, 光致发光强度将会随温度的升高而显著降低。在图 2(d) 中, 随温度变化, PL 积分强度仍能保持在初始值的 77% 左右(虚线)。这说明纳米棒样品中的缺陷较少, 具有较好的晶体质量。

为了进一步探究 CsPbBr₃ 钙钛矿纳米棒材料作为激光增益介质的可能性, 对 CsPbBr₃ 钙钛矿纳米棒材料的非线性光学特性进行了研究。利用 VSL 测量确定了 CsPbBr₃ 钙钛矿纳米棒的光学增益系数^[36], 其原理如图 3(a) 插图所示。激光通过圆柱形透镜聚焦成一条条纹线(焦距 $f = 75 \text{ mm}$), 通过狭缝调节其长度, 数据拟合公式为

$$I = \frac{A[\exp(gL) - 1]}{g}, \quad (3)$$

式中: I 为激光强度; g 为模态增益; L 为激光条纹长度。

经过拟合得到 CsPbBr₃ 钙钛矿纳米棒的光学增益 g 为 860 cm^{-1} , 远远高于已有文献中的钙钛矿材料增益系数^[12-13]。除了增益系数外, 阈值也是评价材料光放大能力的另一个重要指标。为了进一步研究 CsPbBr₃ 钙钛矿纳米棒的非线性光学特性, 本课题组在不同的泵浦强度下检测了样品的发射。图 3(b) 所示为不同泵浦强度下的 PL 谱, 可以清楚地观察到在较低的泵浦强度下, 发射光谱只出现了一个半峰全宽较宽的自发辐射峰, 发光峰位为 515 nm 左右。随着泵浦光强的增大, 在 534 nm 处逐渐出现一个明显的更窄的 ASE 峰。图 3(c) 则展示了 PL 发光强度和半峰全宽与泵浦强度的关系, 自发辐射峰的半峰全宽为 21 nm, 而 ASE 峰的半峰全宽仅为 1.5 nm 左右。PL 发光强度随着泵浦强度的增加呈现出非线性增加的现象, 可以得出 CsPbBr₃ 钙钛矿纳米棒的 ASE 阈值为 $17.5 \mu\text{J}/\text{cm}^2$ 。上述高增益和较低的 ASE 阈值说明 CsPbBr₃ 钙钛矿纳米棒是一种理想的激光增益材料。

虽然钙钛矿材料是一种十分具有潜力的光电材料, 但其较差的稳定性是实际应用中需要解决的首要问题^[17,37], 因此本文也对 CsPbBr₃ 钙钛矿纳米棒样品进行了 ASE 稳定性测试及 PL 稳定性测试。如图 4(a) 所示, 利用波长 355 nm、脉宽 1 ns 的激光器在环境温湿度 ($T = 23 \text{ }^\circ\text{C}$, RH 为 40%) 条件下对样品进行持续激发, ASE 强度在 300 min 内几乎没有变化, 展示出了很高的稳定性。为了测试样品

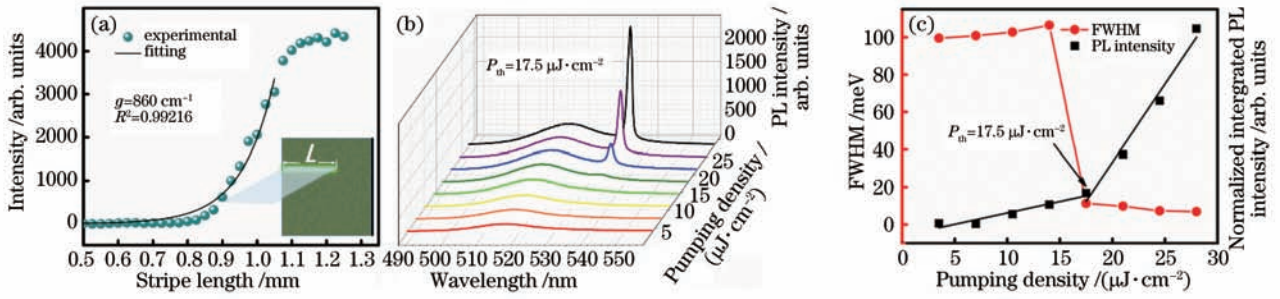


图 3 钙钛矿纳米棒的非线性光学特性。(a) CsPbBr₃ 钙钛矿纳米棒样品 ASE 强度随条长的变化, 插图为 VLS 测量原理;(b) CsPbBr₃ 纳米棒室温变功率 PL 光谱;(c) PL 积分强度和 FWHM 随泵浦强度的变化

Fig. 3 Nonlinear optical properties of perovskite nanorods. (a) ASE intensity of CsPbBr₃ perovskite nanorods as a function of stripe length, the insert illustrates schematic diagram of VLS measurement; (b) PL spectra of CsPbBr₃ nanorod under different pumping densities at room temperature; (c) integrated PL intensity and FWHM as a function of pump density

在极端老化条件下的稳定性,在高温高湿度(相对湿度 85%,温度 85 °C)条件下对 CsPbBr₃ 钙钛矿纳米棒样品进行了发光稳定性测试,结果如图 4(b)所示。将样品放置在老化箱中,保持温湿条件不变,每隔 60 min 取出,测试其 PL 强度,并与利用 OA 和 OAm 配体合成的 CsPbBr₃ 纳米晶体样品的结果进行比较。在持续 180 min 老化之后,CsPbBr₃ 纳米晶样品的 PL 强度基本淬灭,而 CsPbBr₃ 钙钛矿纳米棒在 300 min 后依然能维持最初强度的 60%左右。这说明 CsPbBr₃ 钙钛矿纳米棒样品不仅具有

较高的 ASE 稳定性,而且在高湿和高温环境下,相比 CsPbBr₃ 钙钛矿纳米晶样品,具有更高的稳定性。这可能归因于两个原因:1)纳米棒的缓慢生长速度给原子排列提供了足够的时间迁移,从而使纳米棒中缺陷态的密度降低,从而减少了缺陷导致的非辐射复合,也减少了电子捕获和散射中心^[37];2)纳米棒表面 TDP 配体的存在,使得其支链结构比传统的配体,如 OA 和 OAm,具有更强的空间位阻^[24-28],从而使 CsPbBr₃ 纳米棒在高温高湿环境下具有更高的稳定性。

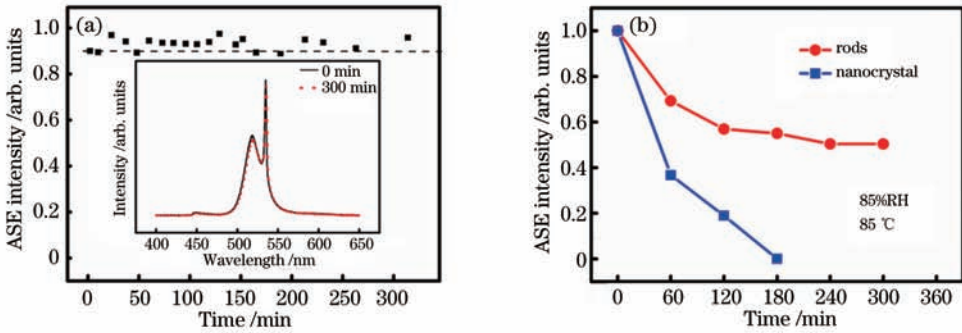


图 4 材料稳定性测试。(a) 纳米棒材料在室温环境下的 ASE 稳定性测试;(b) CsPbBr₃ 钙钛矿纳米棒和 CsPbBr₃ 钙钛矿纳米晶体在高温高湿条件(85%RH,85 °C)下 PL 稳定性测试的比较

Fig. 4 Stability test of materials. (a) ASE stability of the nanorods material; (b) comparison between PL intensity stability of the CsPbBr₃ perovskite nanorods and nanocrystal after aging experiment (under 85%RH at 85 °C)

4 结 论

本文通过在钙钛矿纳米棒合成过程中引入 In(OAm)₃ 和 TDP 配体,形成中间产物,减缓了 CsPbBr₃ 晶体的生长速度,并利用 TDP 配体控制晶体的生长,实现对晶体形貌的控制,从而得到了分散均匀、晶体质量较好的 CsPbBr₃ 钙钛矿纳米棒。同时,利用支化配体的高空间位阻和钝化作用,进一步

提高了钙钛矿的稳定性。通过 VSL 方法测得其增益系数约为 860 cm^{-1} ,利用变功率激发得到其 ASE 阈值约为 $17.5\text{ }\mu\text{J}/\text{cm}^2$ 。同时测量了室内环境下样品的 ASE 稳定性,ASE 峰值在脉冲激光激发 5 h 后基本不变。高温(85 °C)、高湿(相对湿度 85%)条件下的 PL 发光稳定性测试结果也说明 CsPbBr₃ 钙钛矿纳米棒样品比 CsPbBr₃ 纳米晶体样品具有更好的发光稳定性。实验结果证明:CsPbBr₃ 钙钛矿

纳米棒具有分散均匀、低缺陷、高增益、低阈值和较好稳定性等优点,为实现高稳定性钙钛矿基激光器的实际应用提供了参考。

参 考 文 献

- [1] Yang S, Chen S S, Mosconi E, et al. Stabilizing halide perovskite surfaces for solar cell operation with wide-bandgap lead oxysalts [J]. *Science*, 2019, 365 (6452): 473-478.
- [2] Jung E H, Jeon N J, Park E Y, et al. Efficient, stable and scalable perovskite solar cells using poly (3-hexylthiophene) [J]. *Nature*, 2019, 567 (7749): 511-515.
- [3] Han N, Ji T, Cui Y X, et al. Research progress of two-dimensional layered perovskite materials and their applications [J]. *Laser & Optoelectronics Progress*, 2019, 56(7): 070002.
韩娜, 冀婷, 崔艳霞, 等. 二维层状钙钛矿材料及其应用研究进展 [J]. *激光与光电子学进展*, 2019, 56 (7): 070002.
- [4] Liu Y C, Yang Z, Liu S F. Recent progress in single-crystalline perovskite research including crystal preparation, property evaluation, and applications [J]. *Advanced Science*, 2018, 5(1): 1700471.
- [5] Qiu T, Hu Y Q, Xu F, et al. Recent advances in one-dimensional halide perovskites for optoelectronic applications [J]. *Nanoscale*, 2018, 10 (45): 20963-20989.
- [6] Huo C X, Wang Z M, Li X M, et al. Low-dimensional metal halide perovskites: a kind of microcavity laser materials [J]. *Chinese Journal of Lasers*, 2017, 44(7): 0703008.
霍成学, 王子明, 李晓明, 等. 低维金属卤化物钙钛矿: 一种微腔激光材料 [J]. *中国激光*, 2017, 44(7): 0703008.
- [7] Veldhuis S A, Boix P P, Yantara N, et al. Perovskite materials for light-emitting diodes and lasers [J]. *Advanced Materials*, 2016, 28(32): 6804-6834.
- [8] Xu Y Q, Chen Q, Zhang C F, et al. Two-photon-pumped perovskite semiconductor nanocrystal lasers [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2016, 138(11): 3761-3768.
- [9] Akkerman Q A, Rainò G, Kovalenko M V, et al. Genesis, challenges and opportunities for colloidal lead halide perovskite nanocrystals [J]. *Nature Materials*, 2018, 17(5): 394-405.
- [10] Chen M, Zou Y T, Wu L Z, et al. Solvothermal synthesis of high-quality all-inorganic cesium lead halide perovskite nanocrystals: from nanocube to ultrathin nanowire [J]. *Advanced Functional Materials*, 2017, 27(23): 1701121.
- [11] Kulbak M, Gupta S, Kedem N, et al. Cesium enhances long-term stability of lead bromide perovskite-based solar cells [J]. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2016, 7(1): 167-172.
- [12] Seth S, Mondal N, Patra S, et al. Fluorescence blinking and photoactivation of all-inorganic perovskite nanocrystals CsPbBr₃ and CsPbBr₂I [J]. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2016, 7 (2): 266-271.
- [13] Dey A, Rathod P, Kabra D. Role of localized states in photoluminescence dynamics of high optical gain CsPbBr₃ nanocrystals [J]. *Advanced Optical Materials*, 2018, 6(11): 1800109.
- [14] Balena A, Perulli A, Fernandez M, et al. Temperature dependence of the amplified spontaneous emission from CsPbBr₃ nanocrystal thin films [J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2018, 122 (10): 5813-5819.
- [15] Huang H, Bodnarchuk M I, Kershaw S V, et al. Leadhalide perovskite nanocrystals in the research spotlight: stability and defect tolerance [J]. *ACS Energy Letters*, 2017, 2(9): 2071-2083.
- [16] Huang H, Raith J, Kershaw S V, et al. Growth mechanism of strongly emitting CH₃NH₃PbBr₃ perovskite nanocrystals with a tunable bandgap [J]. *Nature Communications*, 2017, 8: 996.
- [17] Loiudice A, Saris S, Oveisi E, et al. CsPbBr₃ QD/AlO_x inorganic nanocomposites with exceptional stability in water, light, and heat [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2017, 56(36): 10696-10701.
- [18] de Roo J, Ibáñez M, Geiregat P, et al. Highly dynamic ligand binding and light absorption coefficient of cesium lead bromide perovskite nanocrystals [J]. *ACS Nano*, 2016, 10 (2): 2071-2081.
- [19] Anderson N C, Hendricks M P, Choi J J, et al. Ligand exchange and the stoichiometry of metal chalcogenide nanocrystals: spectroscopic observation of facile metal-carboxylate displacement and binding [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2013, 135(49): 18536-18548.
- [20] Hou S C, Guo Y Z, Tang Y G, et al. Synthesis and stabilization of colloidal perovskite nanocrystals by multidentate polymer micelles [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2017, 9(22): 18417-18422.
- [21] Li R X, Wei Z P, Zhao H X, et al. Linear and nonlinear optical characteristics of all-inorganic perovskite CsPbBr₃ quantum dots modified by

- hydrophobic zeolites[J]. *Nanoscale*, 2018, 10(48): 22766-22774.
- [22] Shi Z F, Li Y, Zhang Y T, et al. High-efficiency and air-stable perovskite quantum dots light-emitting diodes with an all-inorganic heterostructure[J]. *Nano Letters*, 2017, 17(1): 313-321.
- [23] Chen Y, Yu M H, Ye S, et al. All-inorganic CsPbBr₃ perovskite quantum dots embedded in dual-mesoporous silica with moisture resistance for two-photon-pumped plasmonic nano lasers [J]. *Nanoscale*, 2018, 10(14): 6704-6711.
- [24] Huang H, Chen B K, Wang Z G, et al. Water resistant CsPbX₃ nanocrystals coated with polyhedral oligomeric silsesquioxane and their use as solid state luminophores in all-perovskite white light-emitting devices[J]. *Chemical Science*, 2016, 7(9): 5699-5703.
- [25] Luo B B, Pu Y C, Lindley S A, et al. Organolead halide perovskite nanocrystals: branched capping ligands control crystal size and stability [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2016, 55(31): 8864-8868.
- [26] Xuan T T, Yang X F, Lou S Q, et al. Highly stable CsPbBr₃ quantum dots coated with alkyl phosphate for white light-emitting diodes[J]. *Nanoscale*, 2017, 9(40): 15286-15290.
- [27] Pan A Z, Wang J L, Jurow M J, et al. General strategy for the preparation of stable luminous nanocomposite inks using chemically addressable CsPbX₃ perovskite nanocrystals [J]. *Chemistry of Materials*, 2018, 30(8): 2771-2780.
- [28] Shamsi J, Dang Z Y, Bianchini P, et al. Colloidal synthesis of quantum confined single crystal CsPbBr₃ nanosheets with lateral size control up to the micrometer range [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2016, 138(23): 7240-7243.
- [29] Wang S, Yu J H, Zhang M Y, et al. Stable, strongly emitting cesium lead bromide perovskite nanorods with high optical gain enabled by an intermediate monomer reservoir synthetic strategy [J]. *Nano Letters*, 2019, 19(9): 6315-6322.
- [30] Chen R, Bakti Utama M I, Peng Z P, et al. Excitonic properties and near-infrared coherent random lasing in vertically aligned CdSe nanowires [J]. *Advanced Materials*, 2011, 23(11): 1404-1408.
- [31] Gong X W, Voznyy O, Jain A, et al. Electron-phonon interaction in efficient perovskite blue emitters[J]. *Nature Materials*, 2018, 17(6): 550-556.
- [32] Wolf C, Lee T W. Exciton and lattice dynamics in low-temperature processable CsPbBr₃ thin-films[J]. *Materials Today Energy*, 2018, 7: 199-207.
- [33] Wei K, Xu Z J, Chen R Z, et al. Temperature-dependent excitonic photoluminescence excited by two-photon absorption in perovskite CsPbBr₃ quantum dots [J]. *Optics Letters*, 2016, 41(16): 3821-3824.
- [34] Wright A D, Verdi C, Milot R L, et al. Electron-phonon coupling in hybrid lead halide perovskites[J]. *Nature Communications*, 2016, 7: 11755.
- [35] Zhang X B, Taliercio T, Kolliakos S, et al. Influence of electron-phonon interaction on the optical properties of III nitride semiconductors[J]. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 2001, 13(32): 7053-7074.
- [36] Yakunin S, Protesescu L, Krieg F, et al. Low-threshold amplified spontaneous emission and lasing from colloidal nanocrystals of caesium lead halide perovskites[J]. *Nature Communications*, 2015, 6: 8056.
- [37] Singh S, Li C, Panzer F, et al. Effect of thermal and structural disorder on the electronic structure of hybrid perovskite semiconductor CH₃NH₃PbI₃ [J]. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2016, 7(15): 3014-3021.