

## 金属卤化物钙钛矿-温度依赖的绝对光致发光谱量子产率测试

### 前言：

金属卤化物钙钛矿是一类很有前途的材料，在各种光电领域，如光伏，发光二极管，激光和光学传感等有广泛应用。由于其在合成和光学属性上有很多吸引人的性质，如高度可调性，长载流子寿命，和高电荷载流子迁移率等，金属卤化物钙钛矿越来越引起关注。钙钛矿光伏太阳能电池在很短的时间内，其效率已经高达 21%，直逼单晶硅太阳能电池的销量。对于发光，钙钛矿晶体展现出高度的波长可调性和高光致发光量子效率。同时两个三维钙钛矿结构已被证明是有希望的单组分白光发射器。钙钛矿最重要的光物理参数质疑是光致发光量子产率（PLQY）。本应用利用 FLS1000 光谱仪加变温积分球装置研究了 PLQY 的变化情况。

材料的 PLQY 是发射的光子数( $N_{em}$ )比上吸收的光子数( $N_{abs}$ ), 用  $\eta$  代表。T

$$\eta = \frac{N_{em}}{N_{abs}} \quad (1)$$

PLQY 测试的是样品受到光激发后，辐射跃迁与非辐射跃迁的竞争过程，因此可以用下面的公式进行表达。

$$\eta = \frac{k_r}{k_r + k_{nr}} \quad (2)$$

$k_r$  和  $k_{nr}$  分别代表辐射和非辐射的复合速率常数。

PLQY 是决定材料是否是成功的光电材料的关键参数。在发光二极管中使用的发光材料应该有高的 PLQY，也就是最小的非辐射复合速率，从而能够得到高的电致发光外量子效率。因此 PLQY 是筛选和优化 LEDs 潜能材料的重要手段，低 PLQY 的材料是无用且低效的 LEDs。

PLQY 也是生产有效光伏电池的重要评价手段。只有当电池中所有的内部复合都是辐射过程，才能得到光伏电池的最大开路电压 (Voc)。理论上讲，研究最多的 MAPI 材料的最大 Voc 是 1.32V，在一个太阳辐照下。但是，目前 MAPI 的 Voc 只做到 1.1V，相当于由于非辐射重组损失的是 200mV。PLQY 测试可以观察这些非辐射损失及进行材料优化。

为了进行温度相关的 PLQY 测试，爱丁堡仪器研发了温度可变的积分球装置，Cryosphere 可以进行 77-500K 的固体样品的变温量子产率测试。通过积分球可以记录吸收系数的改变及 PL 强度随温度的改变。本应用中对 CsPbBr<sub>3</sub> 进行了温度依赖的 PLQY 测试。



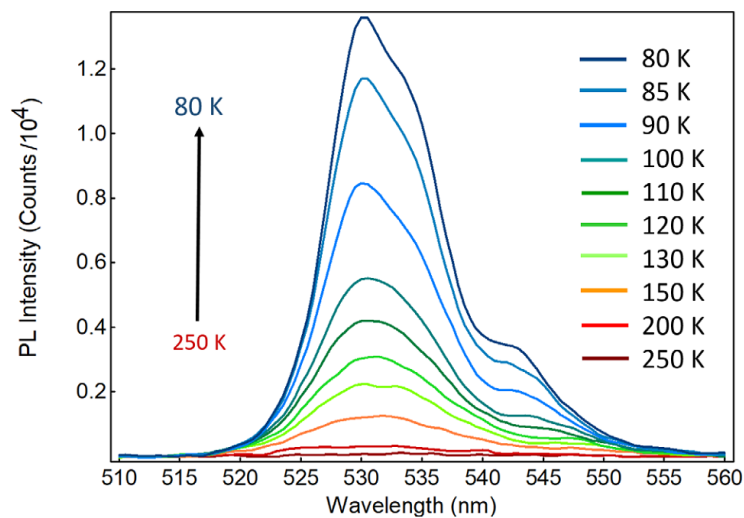
样品支架（左）积分球（右）

### 方法及材料：

单晶 CsPbBr<sub>3</sub> 使用文献中的方法进行合成。PLQY 使用基于光纤系统耦合的变温积分球进行测试。荧光主机为 FLS1000，配备 450W 氙灯，PMT-900 检测器。

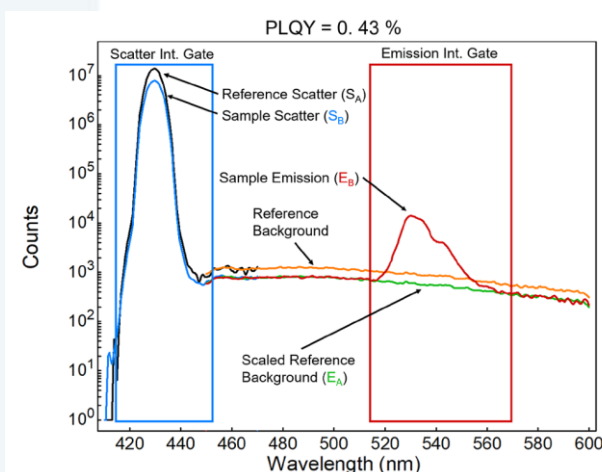
### 结果与讨论：

CsPbBr<sub>3</sub> 激发波长为 430nm，在温度 80K-250K 间变换温度，测试激发散射峰及发射峰，使用 PTFE 材质的白板进行空白测试。CsPbBr<sub>3</sub> 发射光谱随温度的变化曲线如下图。图中可见最大发射峰在 530nm，且在 545nm 左右有一个尖峰，此峰与文献报道一致。随着温度降低，PL 的强度增加，表明样品的 PLQY 将随着温度发生改变。



CsPbBr<sub>3</sub>发射光谱随温度的变化曲线。激发光源= 450 W 氙灯,  $\lambda_{\text{ex}} = 430 \text{ nm}$ ,  $\Delta\lambda_{\text{ex}} = 7 \text{ nm}$ ,  $\Delta\lambda_{\text{em}} = 2 \text{ nm}$ .

样品在不同温度下的 PLQY 使用 FLS1000 的软件 Fluoracle 进行记录。用户选择需要的发射波长和散射波长积分范围，Fluoracle 自动积分并计算量子产率。80K 下的量子产率计算界面如下图所示。参比的散射（黑色），样品散射（蓝色）和参比的背景发射（橙色），样品的发射（红色）分为四个部分来分别测试，然后放到一张图上进行计算。



参比及 CsPbBr<sub>3</sub> 在 80K 下的散射和发射峰。激发光源= 450 W 氙灯,  $\lambda_{\text{ex}} = 430 \text{ nm}$ ,  $\Delta\lambda_{\text{ex}} = 7 \text{ nm}$ ,  $\Delta\lambda_{\text{em}} = 2 \text{ nm}$ . 激发侧使用 OD1.5 的中性滤光片，根据实际透过率处理峰强度。

发射和散射峰分开测试，在测试散射峰是使用 OD=1.5 的衰减片来衰减散射光。在激发侧加入衰减片可以将狭缝开大，减小强激发光对检测器的饱和，从而提升发射

峰的信噪比。激发光的散射峰再通过乘以衰减的倍数，来得到真实的强度值。这种方法推荐使用在样品发光较弱的 PLQY 测试中。

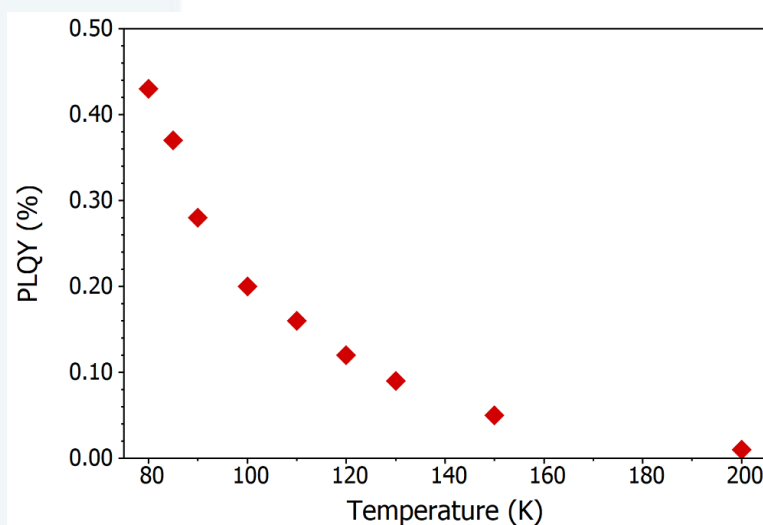
参比的背景发射必须要进行校正，因为积分球中参比散射峰的强度比较高时，将会带来很高的发射背景信号。Fluoracle 带有自动校正背景信号的功能，上图中绿色的发射背景是橙色背景校正后的结果。

样品的 PLQY 使用下面的公式自动进行计算：

$$\eta = \frac{E_B - E_A}{S_A - S_B}$$

$E_A, S_A, E_B, S_B$  分别是参比和样品的发射和散射峰积分面积。CsPbBr<sub>3</sub> 散射和参比散射峰的比值随温度的变化近似是一个常数，证明样品的吸收在研究的温度范围内没有明显的改变。因此，随着温度降低，荧光强度的升高必然会导致量子产率的升高。

PLQY 计算在每个温度点下重复测试，使用同样的积分条件，下图中废除了样品随温度变化 PLQY 的变化情况。图中显示，CsPbBr<sub>3</sub> 的 PLQY 变化是非线性过程，当温度从 80K-200K 时，PLQY 从 0.02% 升高至 0.43%。这是因为在低温下载流子更稳定，因此温度越低非辐射重组中心（缺陷）越来越少。载流子必须通过辐射跃迁，因此 PLQY 会随温度降低而升高。



CsPbBr<sub>3</sub> 温度依赖的 PLQY

## 结论：

使用 FLS1000 荧光光谱仪搭载变温积分球附件，研究了 CsPbBr<sub>3</sub> 光致发光量子产率随温度的变化。随着温度从 200K 降低至 80K，PLQY 从 0.02% 升高至 0.43%，揭示了非辐射重组抑制机理。