

钙钛矿量子点的光物理性质表征

引言

半导体量子点展现了一系列引人注目的特性，包括：高光致发光量子效率，溶液加工性和高度可逆的带隙。这些特性使得量子点成为用于光电器件如发光二极管和半导体激光器领域发射体的理想对象，在光电二极管和太阳能电池领域，它也可以很好地作为光吸收体。另外，它们的光发射特性也使他们成为一类比较有潜力的荧光探针，用于生物荧光成像，取代传统的有机小分子探针。

由于量子限域，量子点最关键的吸引力在于其在带隙上极好的可控性。对于大多数半导体，原子的数量非常多，原子轨道的大量重叠产生了连续的密集的分能级，构成了导带和价带。然而，如果半导体的尺寸减小至纳米尺度，原子轨道重叠，导带和价带变得不连续，被形成的独立能级取代，更重要的是，导带和价带之间带隙变得更宽，这就是著名的量子限域（图1）。纳米粒子小到其带隙受量子限域的影响被称为量子点，在合成中通过精确地控制量子点的尺寸，量子点的发射和吸收波长可以被很好地改变，这对于光电领域的应用是非常理想的。

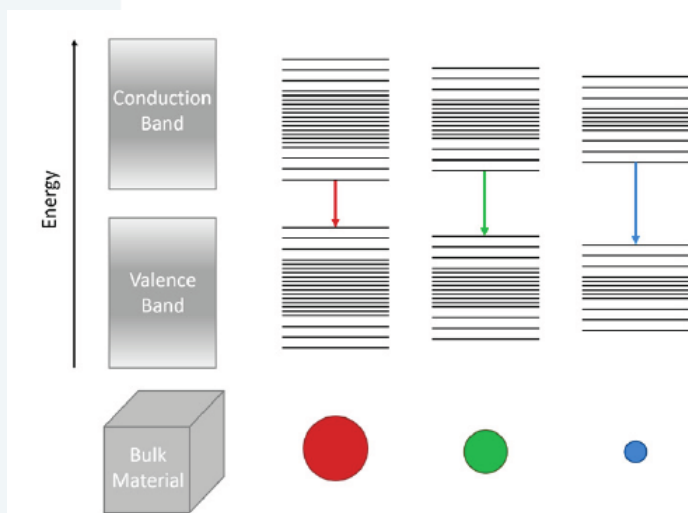


图1：量子点由于量子限域其粒径对于带隙和光致发光发射波长的影响

量子点中占据传统主导地位的是硫属化物，如碲化镉和硒化镉。目前，基于杂化钙钛矿量子点半导体吸引了更多的注意力。杂化钙钛矿由于其低成本、在光伏电池中作为高效吸收体已经在科学界获得了广泛的关注。溶剂加工性、带隙可调和高PLQY是的钙钛矿太阳能电池取得了成功，也让它有潜力成为新一类量子点材料。进一步研

究需要改进钙钛矿量子点的特性，这些材料的主要技术表征是光致发光和吸收。在此应用文章中，完整的光物理特性，包含吸收光谱、光致发光光谱，光致发光寿命和量子钙钛矿量子点的量子产率使用全能型的 FS5 荧光光谱仪表征得到。



图 2：FS5 荧光光谱仪带有 TCSPC 电子部分和脉冲激光器。FS5 可以被配置为测试如量子点等材料的吸收光谱、发射光谱、寿命和量子效率

材料和方法

钙钛矿量子点从 PlasmaChem GmbH 公司购买。每种量子点溶于环己烷和水制备成溶液，为了避免光谱和 PLQY 测试时发生再吸收效应，控制样品在其带隙边缘的吸光度小于 0.1OD。溶液置于 10 mm 光程石英池，测试的 FS5 配置了 PMT-900 探测器和 TCSPC 电子部分。对于吸收光谱测试、光致发光发射光谱和光致发光寿命，样品池使用 SC-05 液体样品组进行放置。量子效率测试使用 SC-30 积分球组件进行测试。

结果与讨论

两种杂化钙钛矿量子点-PQD-A 和 PQD-B 的光物理特性使用 FS5 荧光光谱仪进行测试。FS5 包含了吸收检测器作为标准配置，可以在一台仪器上实现光致发光和吸收光谱的测试。PQD-A 的吸收和发射光谱如图 3a。发射中心在 450 nm，发射峰非常窄，半峰宽只有 14 nm。他可以看见发射发生在量子点的带隙边缘，发射峰与吸收陡峭的下滑相符，指示了带隙边缘。PQD-B 的吸收和发射光谱显示了类似的特性，有一个很窄的发射峰，中心在 514 nm 的量子点带隙边缘。然而，PQD-B 和 PQD-A 的吸收行为是有显著区别的。PQD-A 的在带隙边缘快速降至 0 对于半导体来说是意料之中的。与此相反的，PQD-B 的吸收在带隙边缘没有完全到 0，沿着带隙边缘吸光度有一个很长的指数衰减。这个平缓的衰减被认为是 Urbach 拖尾，来自于在带隙边缘由于缺陷和捕获位点产生更高的能量失调。吸收光谱因此可以看出 PQD-B 比 PQD-A 有更高的能量失调。对于显示的应用来说，以色度坐标来描述它的发射相比峰位置是更有用的。FS5

的 Fluoracle 软件有内置的分析模块，可以将任何的发射光谱转换为色度坐标图，CIE1931 和 CIE1976 两种颜色空间均可以。两种量子点的色度坐标使用 CIE1931 进行计算，如图 3c。

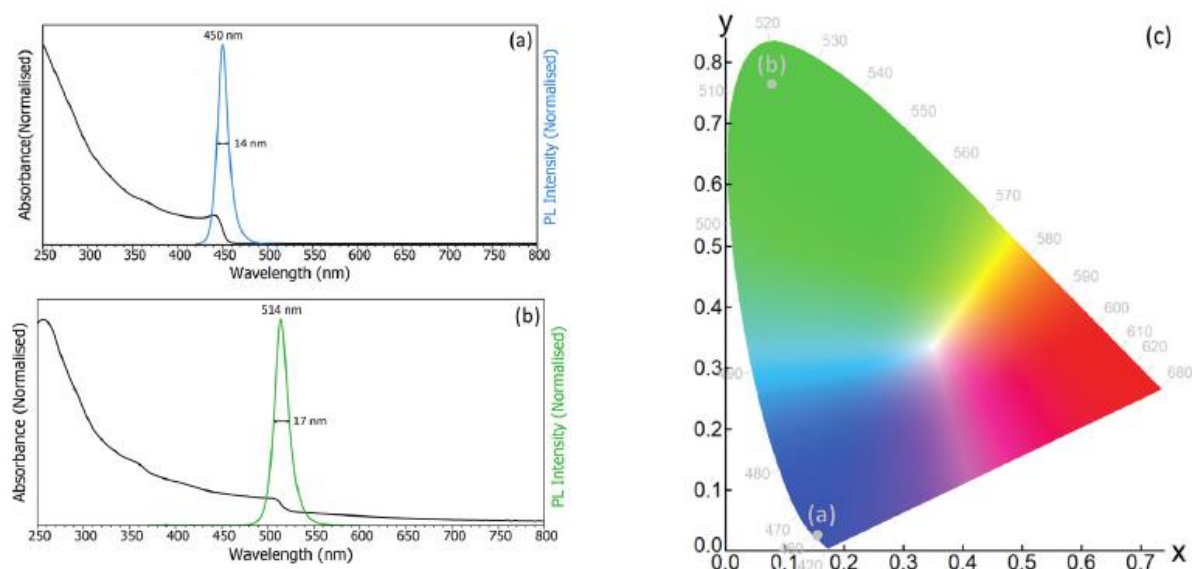


图 3：钙钛矿量子点环己烷溶液的吸收和发射。(a) PQD-A 的吸收和发射光谱，(b) PQD-B 的吸收和发射光谱，(c) PQD-A 和 PQD-B 发射的色度坐标。吸收和发射测试的激发光源是 150W 的氙灯。吸收光谱参数： $\Delta\lambda_{ex}=2$ nm，发射光谱参数 $\lambda_{ex}=350$ nm， $\Delta\lambda_{ex}=1.0$ nm， $\Delta\lambda_{em}=0.5$ nm

高的 PLQY 对于所有钙钛矿量子点的应用来说是关键性的。对于量子点发射体，高的 PLQY 在输入同等能量下产生更亮的发光。对于太阳能电池中量子点吸收体，更高的 PLQY 会产生更高的开路电压和更强的能量转化效率。准确的测试和优化新开发钙钛矿量子点的 PLQY 因此也是关键的。测试样品的 PLQY 最可靠的方法是使用积分球。PQD-A，PQD-B 和环己烷溶剂的散射和发射峰使用 SC-30 积分球组件测试，如图 4。量子点的 PLQY 计算使用软件内置的量子效率计算模块。在模块中，要求的散射和发射积分范围可以被设定，随后 Fluorale 软件积分参比和样品光谱，计算量子效率使用以下公式：

$$PLQY = \frac{E_{Sample} - E_{Ref Scaled}}{S_{Ref} - S_{Sample}} \quad (1)$$

如图 4，测试发现 PQD-A 有一个更低的量子效率-3.3%，而 PQD-B 则展现了一个非常优秀的量子效率-56%。56%对于 PQD-B 来说显示了对这些新材料的期待。目前对于

PLQY 值大于 90% 的类似钙钛矿量子点材料已经被报道，和传统镉系量子点相比具有可比性。

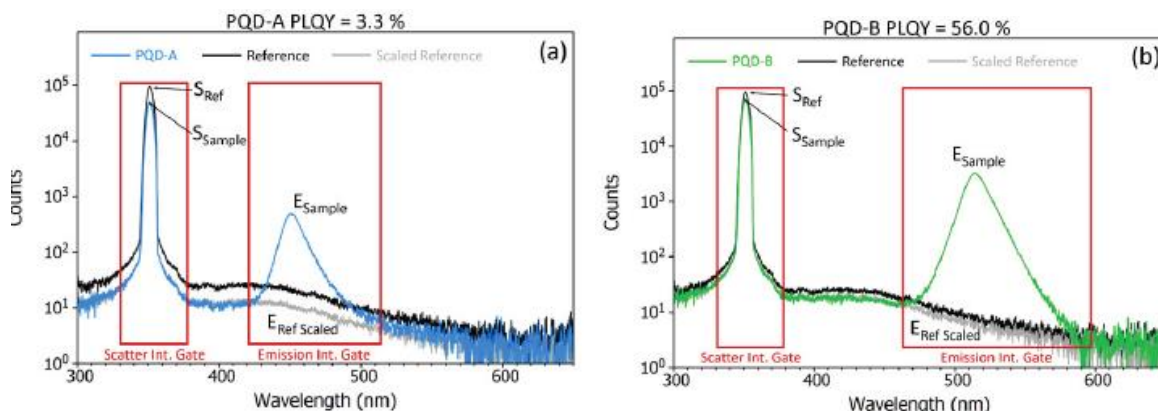


图 4：PQD-A 和 PQD-B 的散射和发射峰，参比为环己烷溶剂。用于计算 PLQY 的散射和发射积分范围为红色部分。激发光源 150W 氙灯， $\lambda_{ex}=350\text{ nm}$ ， $\Delta\lambda_{ex}=5\text{ nm}$ ， $\Delta\lambda_{em}=0.3\text{ nm}$ 。

对于钙钛矿量子点来说重要的光物理参数是光致发光寿命，这提供了量子点内部复合过程的特征信息。PQD-A 和 PQD-B 的 PL 衰减使用时间相关单光子计数技术（TCSPC）进行测试。如图 5。发现 PL 衰减高度复杂，不能以单指数衰减进行拟合，与之前的报道相符。这个复杂的衰减行为看起来是由于在量子点内多重复合过程的产生，如辐射和非辐射复合通道，事实上量子点的分散性不同荧光寿命就会显著不同。

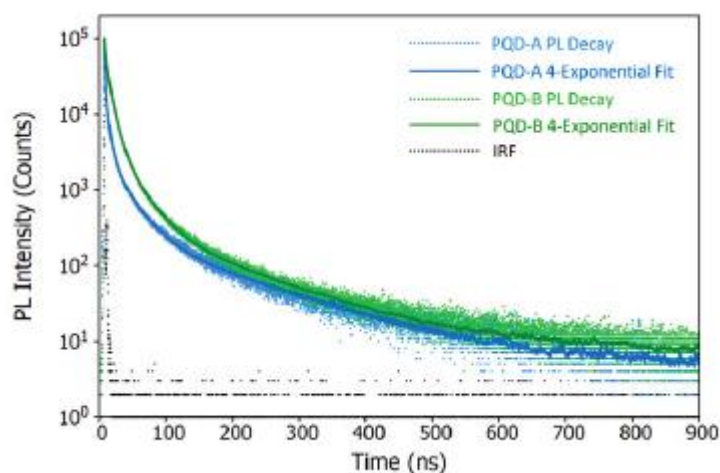


图 5：PQD-A 和 PQD-B 的 PL 衰减使用 TCSPC 测试。样品的激发波长在 405 nm，使用脉冲激光二极管（EPL-405）。PL 衰减使用 4 级指数带有激光器脉冲 IRF 的解卷积拟合。 $\lambda_{ex}=405\text{ nm}$ ， $\Delta\lambda_{em}=1\text{ nm}$ ， $\lambda_{em}=450,514\text{ nm}$ 。

通过 Fluoracle 内置寿命分析模块使用四级指数衰减模型拟合 PL 衰减。

$$Fit = A + B_1 e^{-\frac{t}{\tau_1}} + B_2 e^{-\frac{t}{\tau_2}} + B_3 e^{-\frac{t}{\tau_3}} + B_4 e^{-\frac{t}{\tau_4}} \quad (2)$$

Component	PQD-A		PQD-B	
	τ (ns)	B	τ (ns)	B
1	0.88	0.58260	2.13	0.12530
2	5.20	0.04959	8.16	0.9724
3	27.00	0.00524	27.19	0.01140
4	142.00	0.00051	129.10	0.00075

表 1：图 5 PL 衰减的拟合参数

PQD-A 和 PQD-B 的拟合结果在表 1 中。指数拟合的四种组分几乎与四个离散物理过程不相符，但是可以用于计算每个衰减的平均寿命， $\langle\tau\rangle$ ，这为每个量子点提供了一个优值。衰减的平均寿命用如下公式进行计算，PQD-A 和 PQD-B 分别为 16.1 ns 和 19.1 ns。

$$\langle\tau\rangle = \frac{B_1\tau_1^2 + B_2\tau_2^2 + B_3\tau_3^2 + B_4\tau_4^2}{B_1\tau_1 + B_2\tau_2 + B_3\tau_3 + B_4\tau_4} \quad (3)$$

总结

使用 FS5 荧光光谱仪研究了两种钙钛矿量子点的光物理特性。量子点的吸收和发射光谱被测试，揭露了 450 nm 和 514 nm 的发射峰位置与量子点的带边边缘相符。使用 SC-30 积分球组件测试了 PLQY 测试，450 nm 发射量子点有一个比较低的量子效率-只有 3%，而 514 nm 发射的量子点则展现了优秀的量子效率-56%。最后，使用 TCSPC 测试了 PL 寿命，揭示了一个复杂复合过程，平均寿命分别为 16.1 ns 和 19.1 ns。此应用文章展示了 FS5 荧光光谱仪一台紧凑型设备可以提供一系列完整量子点发射体光物理性能测试的能力。