

钙钛矿CsPbBr₃薄膜的制备及其光电性能表征

师鑫源[†], 蒋晨阳[†], 翟长玉[†], 鲁雪梅, 李佳, 毛竹^{*}

长春工业大学化学与生命科学学院, 长春 130012

摘要: 本实验是针对本科生能力水平、结合光伏领域前沿设计的一个化学综合实验。本实验采用简单的旋涂法在导电玻璃表面制备CsPbBr₃钙钛矿薄膜材料, 并创新性地将光探测器件的组装实验加入其中以研究CsPbBr₃薄膜的光电性能。学生可在实验过程中肉眼可见地观察到黄色的CsPbBr₃材料在紫外激光照射下发射出强烈的绿光, 这一实验现象能够有效地激发学生兴趣。

关键词: 钙钛矿CsPbBr₃; 光致发光; 光电转换; 光电流

中图分类号: G64; O6

Preparation and Photoelectric Performance Characterization of Perovskite CsPbBr₃ Thin Films

Xinyuan Shi [†], Chenyangjiang [†], Changyu Zhai [†], Xuemei Lu, Jia Li, Zhu Mao ^{*}

School of Chemistry and Life Science, Changchun University of Technology, Changchun 130012, China.

Abstract: This experiment is a comprehensive chemistry experiment designed for undergraduate students' ability level and integrated with the forefront of the photovoltaic field. A simple spin-coating method is used to prepare CsPbBr₃ perovskite thin films on conductive glass surfaces. The assembly experiment of photodetector devices is incorporated to study the optical and photoelectric properties of CsPbBr₃. Students can visually observe the intense green light emitted by the yellow CsPbBr₃ material under UV laser irradiation, effectively stimulating their interest.

Key Words: Perovskite CsPbBr₃; Photoluminescence; Photovoltaic conversion; Photo current

1 引言

解决重大科学问题离不开学科交叉, 而化学是一门承上启下的中心学科, 可以筑就学科交叉融合的“立交桥”, 因此当今社会对化学专业大学生的素质能力需求也日益提高。这就要求在化学教学设计中打破过度专业化的垄断现象, 建立注重学生解决学科交叉领域问题的新型培养模式。从化学的长远发展来考虑, 实验培养需要与材料科学、能源科学等前沿学科领域结缘, 使受教育者不仅掌握扎实的化学专业技能, 也要具有与其他学科相互协作去提取问题和寻找解决问题新途径的科学意识。近年来, 现代材料在性能和应用上的不断创新, 为学科发展不断注入新的活力。在化学实验的教学上也需要引导学生放眼学科前沿, 与时俱进, 将化学本科实验定位在解决交叉学科问题的一个环节上, 帮助学生构建综合的科学视野, 从而发挥出化学科学新的内涵和生命力, 推动交叉学科人才培养新模式的建设。本文立足光伏新能源领域的科学前沿, 针对钙钛矿这一新兴光伏材料设计

收稿: 2023-12-04; 录用: 2024-01-08; 网络发表: 2024-05-13

[†]共同第一作者, 对本文工作同等贡献

^{*}通讯作者, Email: maozhu@ccut.edu.cn

基金资助: 国家自然科学基金(22273008)

的大学化学综合实验, 该实验不仅能锻炼学生对化学知识的综合运用能力, 也借助有趣的发光现象激发了学生对科学研究的积极性, 同时增进学生对化学学科在光伏前沿领域应用的了解。

钙钛矿材料是近年来兴起的一种新型光电材料, 具有优良的光、电及光电转换性能, 在诸多领域如太阳能电池、发光二极管、光电检测器、激光器、荧光材料等有广阔的应用前景^[1,2]。钙钛矿是指分子通式为 ABO_3 的一类氧化物, 钛酸钙($CaTiO_3$)是最早被发现的钙钛矿化合物, 呈立方体晶型。随着不断的科学探索, 科学家发现了更多具有类似结构的化合物, 因此我们现在说的钙钛矿是指具有 ABX_3 结构的材料。全无机钙钛矿 $CsPbBr_3$ 材料具有可调带隙、激子结合能低、载流子迁移率高、吸收系数高、高的湿稳定性和热稳定性等优点, 相比于其他卤素铯基钙钛矿材料而言本征稳定性十分优异, 并可在自然环境下制备, 成本低廉, 是钙钛矿里面一类性能突出的经典材料, 在光伏领域具有巨大的发展潜力^[3,4]。

考虑到本科学生的能力水平并结合教师课题组相关工作, 本实验通过多步旋涂法在氟掺杂氧化锡(Fluorine-doped tin oxide, FTO)导电玻璃表面制备了一种无机钙钛矿材料 $CsPbBr_3$, 并将其组装为光探测器件。利用紫外-可见吸收光谱、光致发光光谱及器件光电流测试研究 $CsPbBr_3$ 薄膜的光学性质及光电转换性能。实验中精心选用325 nm (紫外区)、532 nm (可见区)及633 nm (可见区)三个不同波长(颜色)的激发光对 $CsPbBr_3$ 材料进行光致发光及光响应测试, 学生可在实验过程中肉眼可见地观察到黄色的 $CsPbBr_3$ 材料在紫外激光照射下发射出强烈的绿光。此外, 通过将所制备 $CsPbBr_3$ 薄膜组装成光探测器件, 使学生在了解光吸收及光致发光原理的基础上, 进一步认识光电转换现象及光电流测试过程。实验过程中不但可以训练学生综合运用无机化学、物理化学、分析化学等相关知识的能力, 也可以增加培养本科生在科学前沿领域的实践经验, 从而激发学生对前沿科学探索的积极性。该实验不仅使学生获得从实验操作、数据处理到结果分析一条龙的系统实验训练, 也使得学生在不断探索中增长实验能力, 有利于学生科学探究能力及创新性科学思维的全面提升。

2 实验部分

2.1 实验原理

钙钛矿晶体结构为正八面体结构(图1), 中心A位置为一价阳离子(如 Cs^+ 、 $CH_3NH_3^+$ 和 Rb^+ 等), 位于正八面体的中心, 正方形晶格的顶点B位置为二价金属阳离子(Pb^{2+} 、 Sn^{2+} 等), X位置为卤素阴离子(I^- 、 Br^- 和 Cl^- 等), 12个X离子与1个一价阳离子形成 AX_{12} 八面体配位, 1个B离子同6个X离子配位形成 BX_6 。A位为有机阳离子时称为有机-无机杂化钙钛矿, 为无机阳离子时则称为全无机钙钛矿。

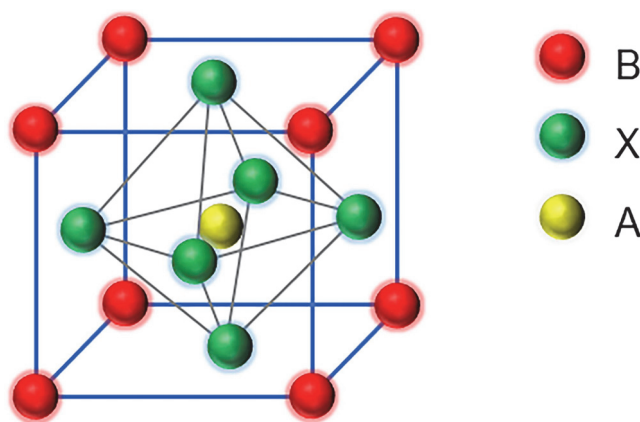


图1 钙钛矿 ABX_3 晶体三维示意图

电子版为彩图

本实验所制备的CsPbBr₃材料为全无机钙钛矿，其结构如图1所示，A位置为无机Cs⁺形成全无机卤化钙钛矿体系，这种材料不仅克服了传统钙钛矿材料的不稳定性，也在光伏器件的探索上开辟了无可替代的空间。

钙钛矿的光致发光(Photoluminescence, PL)原理是基于其晶体结构的特殊性质，即钙钛矿晶体在受到外部光源激发而获得能量，产生能级跃迁后发射出荧光的过程。具体来说，当钙钛矿晶体受到入射光激发时产生电子-空穴对，其内部的电子会被激发到更高的能级，形成激发态；这些激发态的部分电子会在短时间内回到基态与空穴复合而释放出光子。这种发光现象被称为荧光，其发出的光子能量与激发态电子的能量差有关，如图2a所示。PL光谱可以被用来表征钙钛矿薄膜的缺陷，PL的发射强度与缺陷密度有关。

钙钛矿光探测器是用钙钛矿材料制作的能够接受和探测光辐射的器件，它是利用光电效应实现光测量的光电探测器。光电探测器的基本原理为，它可以将特定范围波长(如紫外光、可见光等)的入射光转换为电信号，电信号被外电路收集并测量即实现对材料光响应的测试，如图2b所示。

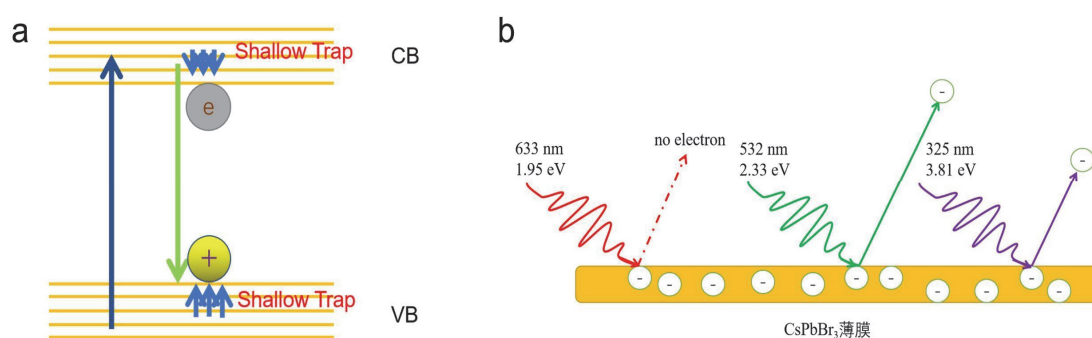


图2 (a) 光致发光原理示意图；(b) CsPbBr₃薄膜的光电转换原理示意图

2.2 实验试剂或材料

本实验所用主要实验药品如表1所示。

表1 实验药品

药品中文名称	药品/材料英文名称	纯度/规格	生产厂家
甲醇	Methanol	分析纯	天津富宇精细化工有限公司
无水乙醇	Ethyl alcohol	分析纯	天津富宇精细化工有限公司
异丙醇	Isopropyl alcohol	分析纯	天津富宇精细化工有限公司
溴化铯	Cäsiumbromid.	99.50%	上海阿拉丁生化科技股份有限公司
溴化铅	Lead (II) bromide	99.00%	上海阿拉丁生化科技股份有限公司
<i>N,N</i> -二甲基甲酰胺(DMF)	<i>N,N</i> -Dimethylformamide Fluorine	分析纯	天津富宇精细化工有限公司
氟掺杂氧化锡(FTO)导电玻璃	Doped Tin Oxide	7 Ω	美国皮尔顿公司
超纯水	Milli-Q water	电阻率 ≥ 18 MΩ·cm	德国默克密理博Milli-Q EQ 7000超纯水机

2.3 仪器和表征方法

本实验所用主要仪器见表2。

2.3.1 钙钛矿CsPbBr₃薄膜紫外-可见光吸收光谱表征

利用紫外-可见分光光度计测试FTO/CsPbBr₃薄膜的紫外-可见吸收光谱(仪器需要提前预热30 min)，选用FTO玻璃作为参比样品，设置好参数后先利用软件进行基线校正，随后采集紫外-可见吸收光谱，并保存数据。

表2 实验仪器

仪器名称	仪器型号	生产厂家
紫外-可见-近红外分光光度计	Cary 5000	美国安捷伦科技有限公司
拉曼/PL光谱仪	LABRAM HR Evolution	HORIBA-堀场(中国)贸易有限公司
电化学工作站	CHI 660E	上海辰华仪器有限公司
超声波清洗器	KQ-5200E	昆山市超声仪器有限公司
分析天平	PTX-FA110S	华志(福建)电子科技有限公司
匀胶机	EZ4 SPIN COATER	江苏雷博科学仪器有限公司
热台	V-1010	东莞威铁克自动化科技有限公司

2.3.2 钙钛矿CsPbBr₃薄膜的光致发光(PL)性能表征

利用拉曼/PL光谱仪采集FTO/CsPbBr₃薄膜分别在325、532、633 nm下的荧光发射光谱(PL)。首先将FTO/CsPbBr₃薄膜置于载玻片上,随后将其置于样品台正中央固定(注意不要碰到镜头);利用显微镜进行聚焦,先调整粗准焦螺旋至出现最小光斑,再调整细准焦螺旋至电脑上出现清晰画面,最终实现聚焦CsPbBr₃薄膜表面;最后利用软件设置激光及采集参数并进行PL光谱的采集,等待测试结束并保存数据。

2.3.3 钙钛矿CsPbBr₃光探测器件的光电流响应测试

将组装得到的钙钛矿光探测器件连接电工作站:绿色电极(阴极)连在碳浆处;红色与白色电极(阳极)连在器件另一端(注意两电极距离不要过近,防止短路)。随后用胶带将连接完成的器件固定在拉曼/PL光谱仪样品台的正中央(注意不要碰到镜头)。聚焦和设置激光参数同步步骤2.3.2。

打开电化学工作站软件,点击左上角“T”图标,选择下拉选项中“it”模式,调整参数,点击开始按键开始测量电流,每隔50 s开/关激光一次。利用上述步骤分别测试器件在325、532、633 nm激发光下光电流响应信号,最终保存数据。

2.4 实验步骤/方法

2.4.1 FTO玻璃的清洗

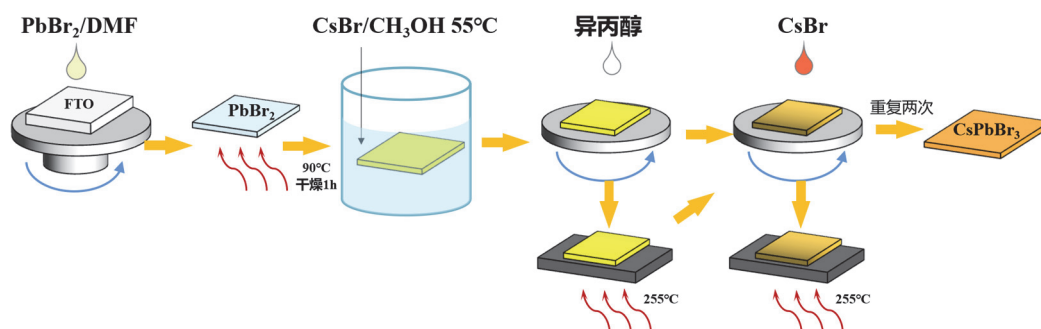
将购买的刻蚀好电极区的FTO玻璃(尺寸为20 mm × 20 mm × 1.1 mm)依次放入异丙醇、无水乙醇、去离子水中各超声清洗15 min,然后将清洗好的FTO玻璃放入无水乙醇中保存待用。

2.4.2 钙钛矿CsPbBr₃薄膜的制备

在清洁后的FTO玻璃表面制备钙钛矿CsPbBr₃薄膜,简单流程如图3所示。

① PbBr₂溶液的配制:在自然环境中,称取0.1544 g的PbBr₂粉末加入试剂瓶中,向瓶中加入420 μL的*N,N'*-二甲基甲酰胺(DMF)作为溶剂,配制浓度约为1 mol·L⁻¹的PbBr₂溶液。

② CsBr溶液的配制:在自然环境中,称取0.2696 g的CsBr粉末加入试剂瓶中,向瓶中加入18 mL 甲醇溶液作为溶剂,配制浓度约为0.07 mol·L⁻¹的CsBr溶液。

图3 钙钛矿CsPbBr₃薄膜的制备流程图

③ 将清洗好的FTO玻璃和 PbBr_2 溶液放在 $90\text{ }^\circ\text{C}$ 热台上预热 2 min ，然后将FTO玻璃放在匀胶机上，用移液枪迅速移取 $100\text{ }\mu\text{L}$ 预热好的 PbBr_2 溶液滴加在FTO衬底上(迅速完成该步骤，防止有机溶剂挥发)；然后以 2000 rpm 的转速启动匀胶机进行旋涂 30 s 。最后，将旋涂好的FTO衬底放入 $90\text{ }^\circ\text{C}$ 烘箱中干燥 1 h ，获得 PbBr_2 层。

④ 将干燥后旋涂有 PbBr_2 膜的FTO衬底浸入 $55\text{ }^\circ\text{C}$ 的 CsBr 溶液中 20 min ，之后放在匀胶机上，用移液枪移取 $100\text{ }\mu\text{L}$ 异丙醇并以 2000 rpm 的转速清洗涂有 PbBr_2 和 CsBr 的FTO衬底 20 s 。待自然干燥后，放在 $255\text{ }^\circ\text{C}$ 热台上退火 5 min 。

⑤ 待上步获得的涂有 PbBr_2 和 CsBr 的FTO衬底冷却后，将其放在匀胶机上，用移液枪移取 $100\text{ }\mu\text{L}$ CsBr 溶液，以 2000 rpm 的转速继续进行旋涂 30 s 。然后，在 $255\text{ }^\circ\text{C}$ 热台上退火 5 min ，待其冷却，重复上述旋涂及退火操作两次。

2.4.3 钙钛矿 CsPbBr_3 光探测器件的组装

首先使用棉签将器件刻蚀的一端和FTO端用DMF和甲醇混合溶液擦净，通过刮涂法在钙钛矿 CsPbBr_3 薄膜上制备碳电极，然后将其放在 $120\text{ }^\circ\text{C}$ 热台上退火 20 min ，则获得钙钛矿 CsPbBr_3 光探测器件。

3 结果与讨论

3.1 钙钛矿 CsPbBr_3 薄膜紫外-可见光吸收性能表征

FTO/ CsPbBr_3 薄膜的紫外可见吸收光谱如图4所示，制备得到的 CsPbBr_3 薄膜在 $300\sim 520\text{ nm}$ 范围内有强烈的紫外-可见吸收。同时，可观察到其在 520 nm 处有最大吸收。根据公式 $E_g = 1240/\lambda_g$ ，粗略计算 CsPbBr_3 薄膜的带隙能量约为 2.38 eV 。

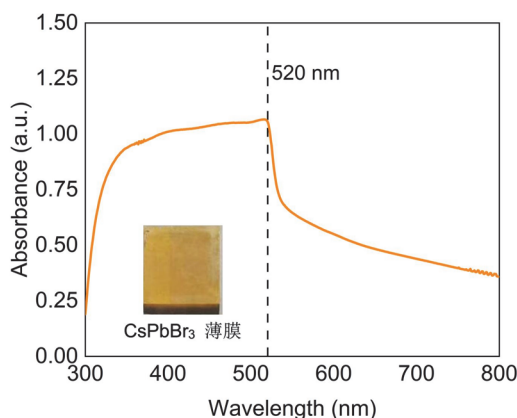


图4 CsPbBr_3 薄膜紫外-可见漫反射光谱

插图为所制备的 CsPbBr_3 薄膜的数码照片

3.2 钙钛矿 CsPbBr_3 薄膜的光致发光(PL)光谱表征及其可视化发光现象

如图5所示，为FTO/钙钛矿 CsPbBr_3 薄膜分别在 325 、 532 、 633 nm 激发下的PL光谱。如图5d所示，钙钛矿 CsPbBr_3 薄膜在显微镜的白光照明下显示出本征的黄色。如图5a所示，在 325 nm 激发下的PL光谱中观察到一个在 524 nm 处的发射峰，同时由于 325 nm 激发光是肉眼不可见的紫外光， CsPbBr_3 发出的强烈绿光是 325 nm 激发下的光致发光现象(图5e)。如图5b所示，在 532 nm 激发下的PL光谱中观察到一个在 534 nm 处的发射峰，同时由于 532 nm 激发光也是绿光且与 534 nm 的发射光波长非常接近， CsPbBr_3 发出的绿光无法与激发光用肉眼分辨(图5f)，这也体现出了PL光谱的优势。如图5c所示，在 633 nm 激发下PL光谱中没有观察到明显的发射峰，同时图5g显示的颜色仅仅为激发光的颜色。综上

所述, FTO/CsPbBr₃薄膜在三种不同波长激发光照射下呈现出不同的发光情况, 具体为在325 nm和532 nm激发光照射下皆发绿光, 而在633 nm照射下无明显发光, 其中在325 nm激发光照射下最有趣, 能激发学生的探索兴趣。

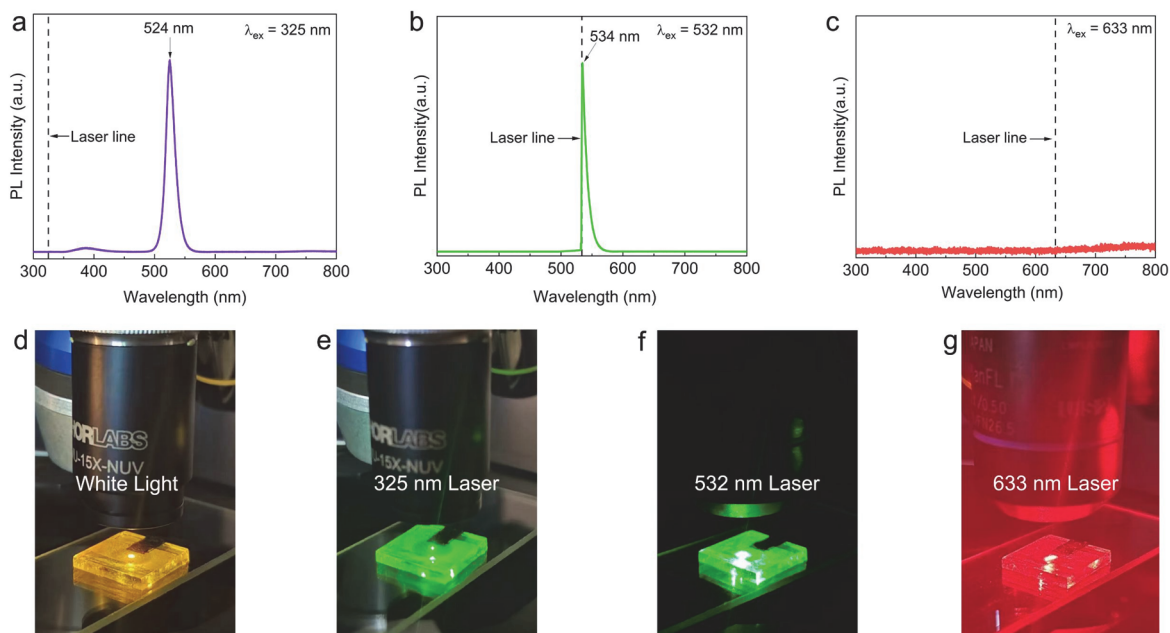


图5 CsPbBr₃薄膜在325 nm (a)、532 nm (b)、633 nm (c)三种不同激发光下的PL光谱;
(d) 白光照明下CsPbBr₃薄膜的本征颜色; CsPbBr₃薄膜在325 nm (e)、532 nm (f)、
633 nm (g)三种不同激发光下采集PL光谱时的数码照片

3.3 钙钛矿CsPbBr₃光探测器件的组装及光电流响应测试

如图6a和6b所示, 钙钛矿CsPbBr₃光探测器的结构主要由FTO玻璃、钙钛矿CsPbBr₃和碳电极组成, 利用拉曼/PL光谱仪的激光当作光源对光探测器件进行照射(图6a)时, CsPbBr₃层将首先吸收光子产生电子-空穴对, 电子被激发并从钙钛矿层(CsPbBr₃)传输到FTO衬底, 而空穴则直接从钙钛矿层(CsPbBr₃)注入碳电极, 最终CsPbBr₃将光子转换成电子的光电流信号被电化学工作站采集到。实验分别采用325、532、633 nm激光对钙钛矿CsPbBr₃光探测器件进行光电流响应测试。

如图6c所示, 器件在325 nm激发下有微弱的光电流产生, 同时也可用肉眼观察到器件在紫外光照射下发出的绿光。如图6d所示, 器件在532 nm激发下有较强的光电流产生。如图6e所示, 器件在633 nm激发下几乎没有明显的光电流信号。综上所述, CsPbBr₃光探测器件在三种不同波长激发光照射下呈现出不同的光电流响应情况, 具体为在325和532 nm激发光照射下皆有光响应, 而在633 nm照射下无明显光响应, 这也与钙钛矿CsPbBr₃对633 nm波长光子吸收非常弱有关(图4)。

4 结语

本实验结合课题组相关工作, 以在光伏领域具有巨大应用潜力的钙钛矿材料为切入点, 制备了钙钛矿CsPbBr₃薄膜材料并将其组装为光探测器件。利用紫外-可见吸收光谱、光致发光光谱及光电流响应测试, 研究CsPbBr₃薄膜的光学性质及光电转换性能。该实验使学生在了解光吸收及光致发光原理的基础上, 进一步认识光电转换现象及光电流测试过程, 激发学生对光伏材料制备及其应用实验的兴趣。实验过程中不但可以训练学生综合运用无机化学、物理化学、分析化学等相关知识的能力, 也可以增加培养本科生在科学前沿领域的实践经验, 从而激发学生对前沿科学探索的积极性, 有利于学生科学探究能力及创新性科学思维的全面提升。

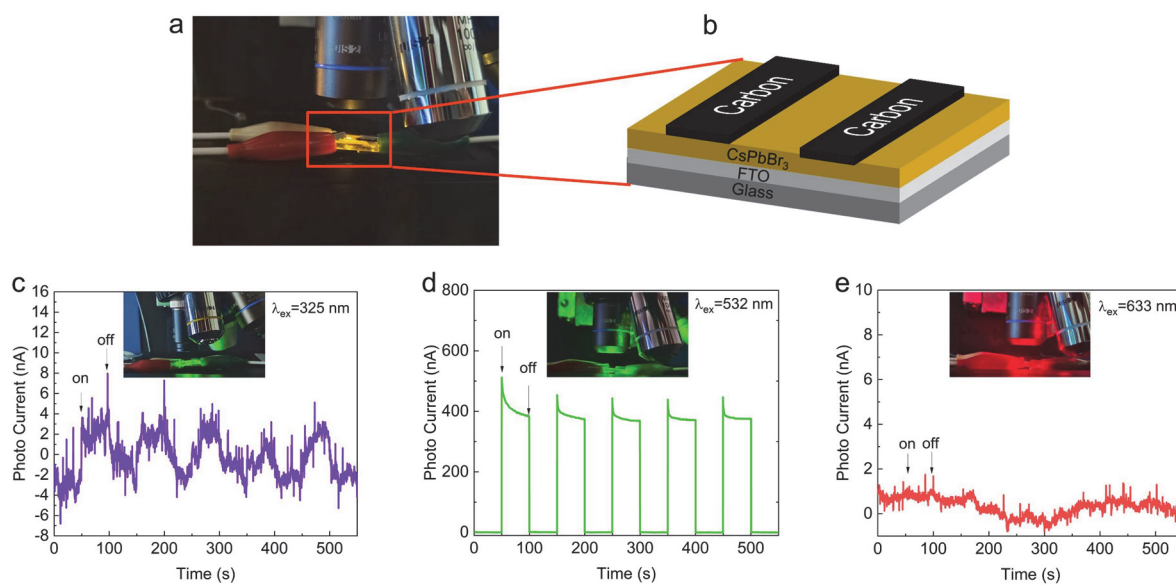


图6 钙钛矿CsPbBr₃光探测器件a) 在白光下的数码照片及b)其结构示意图;
钙钛矿CsPbBr₃光探测器件在c) 325 nm、d) 532 nm、e) 633 nm激发光下的光电流(光响应)测试曲线

参 考 文 献

- [1] Tan, S. B. C.; Yu, Y. Q.; Cui, F. Q.; Meng, C. J.; Huang, Y. M.; Li, Z. J.; Chen, H. J.; Wu, J. J.; Shi, Y. H.; Luo, D. M.; *et al. Angew. Chem. Int. Ed.* **2022**, *61* (23), e202201300.
- [2] Duan, J. L.; Wang, Y. D.; Yang, X. Y.; Tangl, Q. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, *59* (11), 4391.
- [3] 王增华. 高性能无滞后钙钛矿太阳能电池的绿色溶剂方法制备[博士学位论文]. 兰州: 兰州大学, 2019.
- [4] Zhang, C.; Liu, C.; Gao, Y.; Zhu, S.; Chen, F.; Huang, B.; Xie, Y.; Liu, Y.; Ma, M.; Wang, Z.; *et al. Adv. Sci.* **2022**, *9*, 2204138.