

CsPb(Cl/Br)₃ 钙钛矿量子点玻璃的载流子动力学

陈荣华¹, 林继栋¹, 陈树鑫¹, 牛伟帆¹, 林世盛¹, 陈大钦^{1,2}

(1. 福建师范大学物理与能源学院, 福州 350117;

2. 福建省先进高温超导材料工程研究中心, 福州 350117)

摘 要: 全无机钙钛矿量子点因其卓越光电特性受到广泛关注, 但较差的稳定性限制其实际应用。近年来, 致密无机玻璃网络中原位析出钙钛矿量子点(CsPbX₃@glass)具有优异稳定性, 然而大部分研究致力于优化钙钛矿量子点玻璃的光学性能, 对其载流子动力学的研究较为匮乏。由此, 本工作借助飞秒激光超快瞬态吸收光谱(fs-TAS)探索了由于晶化温度改变导致的缺陷变化与卤素比例变化对 CsPb(Cl/Br)₃@glass 载流子动力学的影响。研究发现, 随着热处理温度升高, 更多 Br⁻从玻璃网络中扩散进入量子点晶格, 导致 CsPb(Cl/Br)₃ 量子点电声耦合强度减弱, 热载流子弛豫时间逐渐从 140 fs 增加至 210 fs; 当经历较高温度热处理(520 °C)时, fs-TAS 的基态漂白红侧(长波长方向)出现随时间衰减的负信号, 证明新缺陷态存在, 导致 CsPb(Cl/Br)₃@glass 呈现特别长的荧光寿命。

关键词: 钙钛矿; 量子点; 玻璃; 超快瞬态吸收光谱; 热载流子弛豫; 发光材料

中图分类号: TQ171.1 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2021)08-2587-11

网络出版时间: 2024-04-30



2023 年诺贝尔化学奖授予 3 位探索量子点领域的科学家, 以表彰他们在“量子点的发现和合成”方面的贡献, 这一荣誉引发了公众对量子点的广泛关注。其中, 全无机钙钛矿量子点(PeQDs)具有高色纯度、可调谐发光波长以及高荧光量子产率等特点^[1-3], 在探测器、显示和光伏等领域具有广阔应用前景^[4-6]。然而钙钛矿量子点在水、氧等环境条件下极其不稳定, 限制了其实际应用。由此, 人们提出了许多方法用以提高钙钛矿量子点稳定性, 如配体交换、核壳结构、聚合物和无机玻璃包覆等^[7-12]。其中, 使用致密的无机玻璃包覆钙钛矿量子点(CsPbX₃@glass)可以有效地隔绝水、氧等, 从而提高钙钛矿量子点稳定性且保留优异光学特性^[13-15]。目前, 研究者主要致力于提升 CsPbX₃@glass 的光学性能, 而对其载流子动力学的研究相对较少。因此, 对 CsPbX₃@glass 内在光学机理的深入探究亟需开展更多工作。

半导体载流子激发、弛豫、输运及复合的动力学物理过程是决定其光电性能的重要因素。例如设计理想的太阳能电池需要了解光激发的热载流子(HC)的基本物理特性^[16]、设计发光二极管(LED)需要避免不利的俄歇过程^[17]、以及大部分电致器件都应该避免载流子被缺陷捕获造成的能量损失等^[18-19]。以飞秒激光瞬态吸收光谱(fs-TAS)为代表的光谱仪器是探究这些物理机制的重要利器。2018 年, Kozlov 等^[20]发表了第 1 篇使用 fs-TAS 研究钙钛矿量子点玻璃的工作, 发现玻璃中 CsPbBr₃ 量子点双激子寿命为 50 ps, 与胶体一致。随后, Zhang 等^[21]使用 fs-TAS 研究了 CsPbI₃ 量子点玻璃的缺陷捕获载流子动力学, 发现了载流子在百皮秒时间尺度内会被缺陷快速捕获。2022 年, Zhang 等^[22]通过 TAS 研究发现增加玻璃中的 NaBr 含量, 可以钝化 Br 空位等相关缺陷, 提高量子点玻璃发光效率。然而, 钙钛矿量子点玻璃的晶化温度和卤素比例变化对

收稿日期: 2023-11-27。 修订日期: 2023-12-09。

基金项目: 国家自然科学基金(52272141, 51972060, 12074068, 52102159, 22103013, 12304442); 福建省自然科学基金(2022J05091, 2020J02017, 2021J06021, 2021J01190, 2020J01931, 2020H0026)。

第一作者: 陈荣华(1998—), 男, 硕士研究生。

通信作者: 陈大钦(1978—), 男, 博士, 教授。

Received date: 2023-11-27. Revised date: 2023-12-09.

First author: CHEN Ronghua (1998—), male, Master candidate.

E-mail: crh.fjnu@foxmail.com

Correspondent author: CHEN Daqin (1978—), male, Ph.D., Professor.

E-mail: dqchen@fjnu.edu.cn

载流子动力学的影响鲜有报导。

本工作使用高温熔融法制备了 Cl/Br 摩尔比为 2:1 的卤素钙钛矿前驱体玻璃,然后使用 3 个不同温度(分别为 480、500 °C 和 520 °C)热处理前驱体玻璃析出不同 Cl/Br 含量量子点。X 射线衍射、透射电镜表征及常规稳瞬态光谱等可对不同热处理温度的量子点玻璃进行结构以及光学特性探究,而 TAS 可以进一步探明热处理温度引起的缺陷变化以及 Cl/Br 比例改变对载流子动力学的影响。

1 实验

1.1 药品

二氧化硅(SiO_2 , 博迪, 分析级)、氧化铝(Al_2O_3 , 恒兴)、氟化钙(CaF_2 , 麦克林, 99%)、氧化硼(B_2O_3 , 麦克林, 98%)、氧化锌(ZnO , 麦克林, 99%)、碳酸铯(Cs_2CO_3 , 麦克林, 99.9%)、溴化铅(PbBr_2 , 麦克林, 99%)、氯化铅(PbCl_2 , 麦克林, 98%)、溴化钠(NaBr , 麦克林, 99%)、碘化钠(NaCl , 麦克林, 99.5%)。

1.2 钙钛矿量子点玻璃的制备

玻璃组分为 $30\text{SiO}_2\text{-}25\text{B}_2\text{O}_3\text{-}5\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}5\text{ZnO}\text{-}5\text{CaF}_2\text{-}2\text{PbBr}_2\text{-}4\text{PbCl}_2\text{-}5\text{NaBr}\text{-}10\text{NaCl}\text{-}9\text{Cs}_2\text{CO}_3$ 。通过高温熔融法在 1200 °C、30 min 的条件下合成了前驱玻璃。然后对玻璃分别在 480、500、520 °C 的温度热处理 10 h。由此得到了 3 块量子点玻璃样品, 后续简称为 480 °C、500 °C、520 °C 样品。

1.3 表征

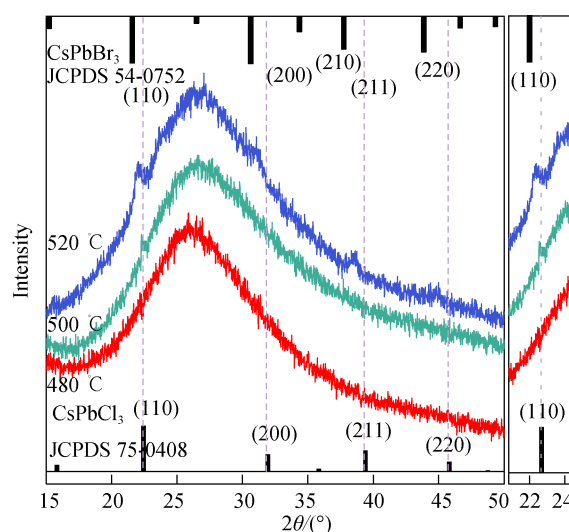
基于日本理学 MiniFlex600 型号的 X 射线粉末衍射仪(XRD), 对玻璃中析出的量子点进行晶相结构分析。采用日本电子光学株式会社的 200 kV 场发射透射电镜(TEM) JEM-2010 表征量子点的显微结构。采用英国爱丁堡的 FLS-1000 型荧光光谱仪, 使用 Xe 灯做为激发光源, 用于测量量子点玻璃的发射光谱; 使用 375 nm 脉冲激光作为激发光源, 用于测量钙钛矿量子点玻璃荧光衰减寿命。采用日本岛津的 UV-3600(UV-Vis-NIR)型分光光度计, 测量钙钛矿量子点玻璃的吸收光谱。采用商用 HARPIA 光谱系统, 在飞秒泵浦探针装置上进行了 TA 实验, 商用激光系统(1030 nm, 150 fs, 8.9 kHz, 10 W, Pharos)提供基础光源, 该光源通过 90%/10%分光镜分成 2 束。利用 9 W 的光束泵浦参量放大器(Orpheus, Light Conversion)和二次谐波发生器(Lyra, Light Conversion), 产生 317~2700 nm 波长可调的激光脉冲作为泵浦光束。将另一束光束聚焦到蓝宝石板上, 产生宽带探测脉冲(连续白光)作为

探测光束。泵浦和探针光束通过抛物面反射镜调整到重合至样品。当探测脉冲透过样品后, 由光谱仪(Andor Kymera 193i)收集。

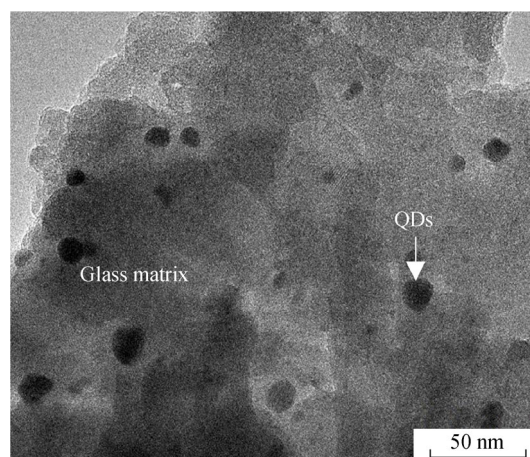
2 结果与讨论

2.1 量子点玻璃结构表征

XRD 谱分析证实, 析出相为立方 $\text{CsPb}(\text{Cl}/\text{Br})_3$ 量子点(见图 1a)。随着热处理温度升高, 衍射峰逐渐向小角度移动, 表明越来越多 Br^- 进入量子点导致晶格膨胀; 另一方面温度越高, 越来越多的量子点析出, 使得特征峰更加明显^[23]。TEM 照片(见图 1b)可以清楚地观察到, 520 °C 热处理的玻璃中析出尺寸为 8~16 nm 较为均匀的钙钛矿量子点。



(a) XRD patterns of $\text{CsPb}(\text{Br}/\text{I})_3$ @glass prepared with different heating temperature



(b) TEM image of a typical $\text{CsPb}(\text{Cl}/\text{Br})_3$ @glass prepared by heat treatment at 520 °C

图 1 钙钛矿量子点玻璃的结构表征以及形貌表征

Fig. 1 Structure characterization and morphology characterization of perovskite quantum dot glass

2.2 光学特性

随后对量子点玻璃进行了常规光谱表征, 用以探究钙钛矿量子点玻璃的光学特性。图 2a 和图 3 分别为 CsPb(Cl/Br)₃@glass 的荧光(PL)光谱和发光图。随着热处理温度升高, 更多 Br⁻ 进入量子点晶格使得带隙变小, PL 峰逐渐红移。将吸收谱(见图 2b)求二阶导得到的最小值即为带隙宽度, 再通过带宽减去 PL 峰就可以得到 Stokes 位移 δ_s (见图 2c)。480~520 °C 热处理得到样品的 Stokes 位移 δ_s 分别为 167.34、157.24 meV 和 136.35 meV, 即随着更多 Br⁻ 进入晶格, δ_s 越来越小, 与胶体报道结果一致^[24]。图 2d 为用以计算荧光量子产率(PLQY)的荧光光谱, 3 个样品的 PLQY 分别为 9.28 %、10.48 % 和 2.74 %, 随着热处理温度的增加先升高后降低。图 2e 为荧光衰减曲线。荧光寿命由双指数公式进行拟合:

$$I(t) = A_1 e^{-t/\tau_1} + A_2 e^{-t/\tau_2} \quad (1)$$

其中: A_1 , A_2 为每个部分的振幅; τ_1 , τ_2 为寿命参

数。平均寿命(τ_{ave})由下列公式计算:

$$\tau_{ave} = \frac{A_1 \tau_1^2 + A_2 \tau_2^2}{A_1 \tau_1 + A_2 \tau_2} \quad (2)$$

3 块样品的荧光寿命分别为 25.69、35.73 ns 以及 401.25 ns, 也可以推断 Br⁻ 进入晶格使得荧光寿命变长。但是从 500 °C 的 35.73 ns 突然增加至 520 °C 的 401.25 ns, 显然, 如此长的 PL 寿命不仅仅是 Br⁻ 进入晶格的原因, 可能与缺陷辅助的辐射复合有关。正如图 2b 插图吸收谱红测有拖尾以及图 2a PL 光谱的插图红侧(长波方向)也有拖尾, 这是缺陷捕获载流子并且载流子在缺陷进行辐射复合的特征^[25]。为了进一步探究钙钛矿量子点玻璃光学特征, 可以通过 PLQY 以及荧光寿命计算辐射复合速率以及非辐射复合速率。PLQY 为发射光子数与吸收光子数之比, 同时, 辐射复合速率 η_{rad} 和非辐射复合速率 $\eta_{non-rad}$ 也可以用来计算 PLQY^[26]:

$$PLQY = \frac{\eta_{rad}}{\eta_{rad} + \eta_{non-rad}} \quad (3)$$

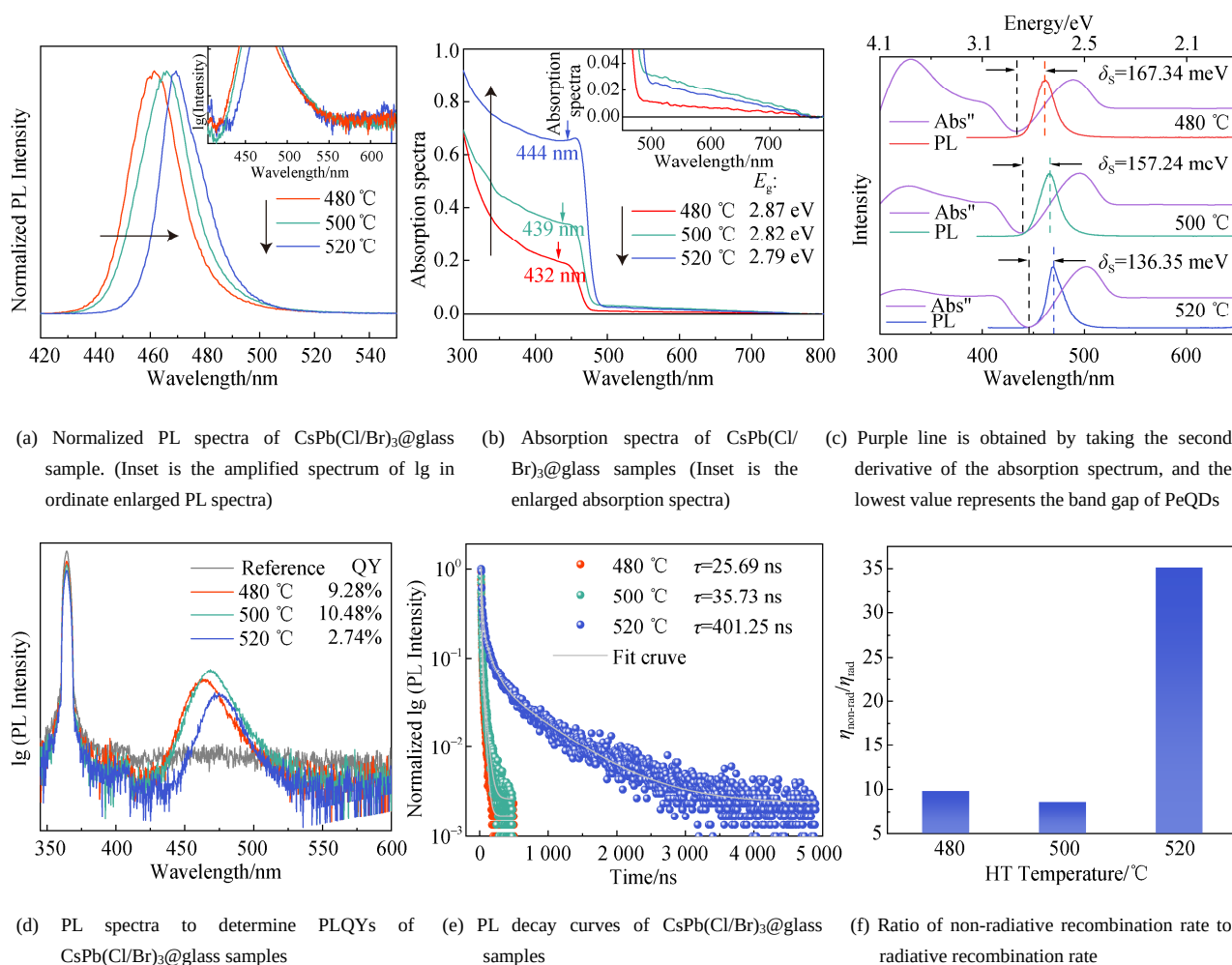


图 2 钙钛矿量子点玻璃的光学表征以及光学特性

Fig. 2 Optical characterization and properties of perovskite quantum dot glass

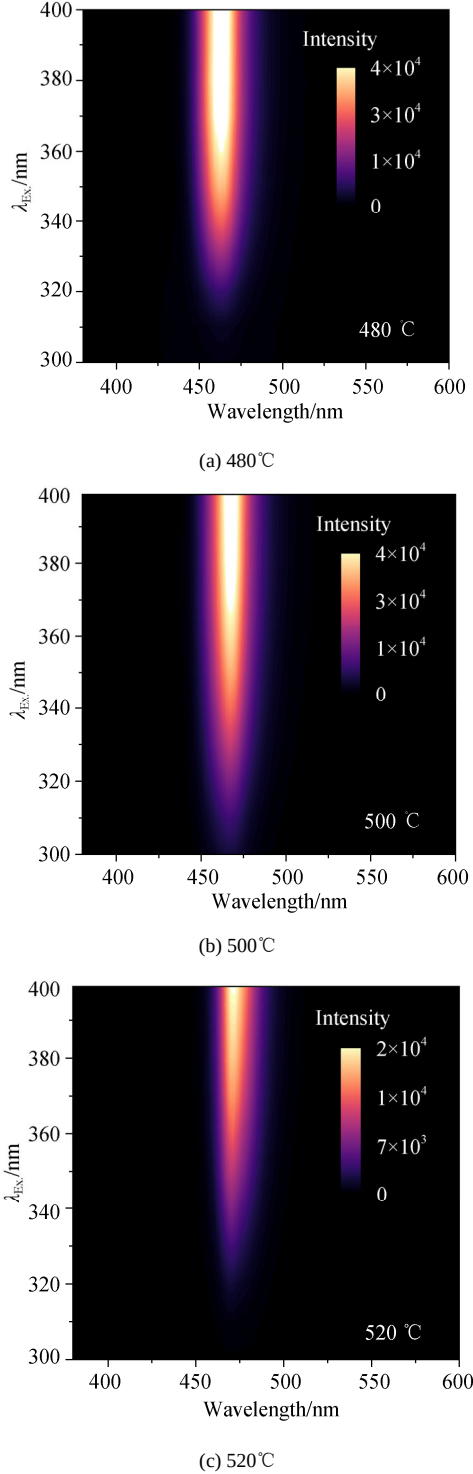


图3 不同热处理温度制备的 CsPb(Cl/Br)₃@glass 复合材料光致发光 mapping 图

Fig. 3 PL mapping of CsPb(Cl/Br)₃@glass nanocomposites prepared with different heat-treatment temperatures

另外,对于钙钛矿量子点的平均荧光寿命(τ_{ave})定义为光子衰减时间的 $1/e$,并且也可以用辐射复合速率 η_{rad} 和非辐射复合速率 $\eta_{\text{non-rad}}$ 来计算:

$$\tau_{\text{ave}} = \frac{1}{\eta_{\text{rad}} + \eta_{\text{non-rad}}} \quad (4)$$

由此可以得到辐射复合速率 η_{rad} 和非辐射复合速率

$\eta_{\text{non-rad}}$:

$$\eta_{\text{rad}} = \frac{\text{PLQY}}{\tau_{\text{ave}}} \quad (5)$$

$$\eta_{\text{non-rad}} = \frac{1}{\tau_{\text{ave}}} - \eta_{\text{rad}} \quad (6)$$

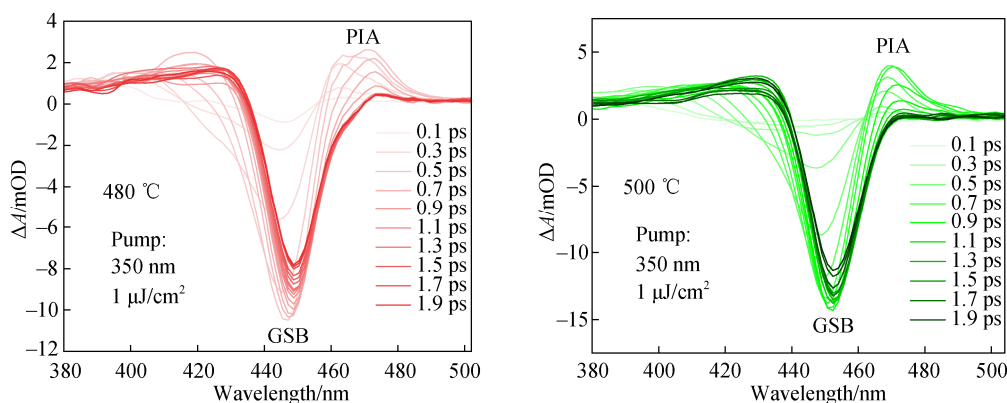
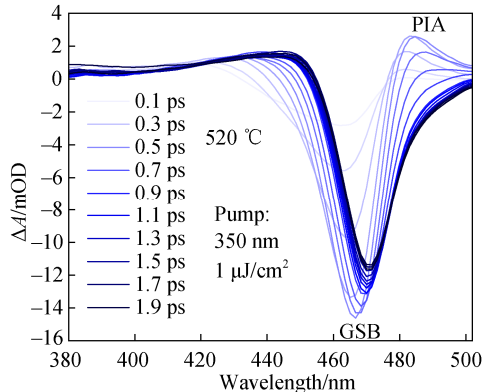
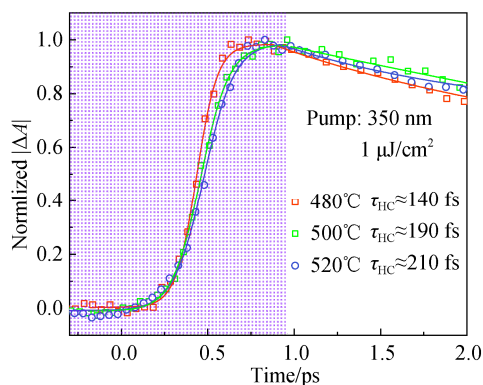
需要指出的是,由于 520 °C 热处理样品的寿命过长导致辐射复合速率以及非辐射和速率都极低,因此较难看出与其他 2 个样品的规律。可以通过非辐射复合速率除以辐射复合速率得到图 2f,由此发现 520 °C 的非辐射复合速率与辐射复合速率之比远远高于其余 2 个样品。这与 PL 的低能拖尾共同说明钙钛矿量子点玻璃中存在一定缺陷^[27],并且 520 °C 热处理样品的缺陷可能比其他 2 样品的缺陷更多。为了进一步探讨,借助超快吸收光谱进行更精细的探究。

2.3 热载流子弛豫

2.3.1 热载流子弛豫时间 载流子的激发、弛豫、复合及载流子的输运是决定半导体光电性能的重要瞬态物理过程,清晰了解这些超快过程的物理机制可以为材料优化设计提供理论依据。当使用超出带隙能量的光去激发样品时,载流子会从价带泵浦到导带位置,然后再通过一系列的物理机制弛豫到导带边,这个过程就叫做热载流子弛豫。由于这个过程比较短暂,为亚皮秒(数百飞秒)时间尺度^[28–30],由此可以利用 fs-TAS 来探究。图 4a~图 4c 分别为 480、500、520 °C 热处理的钙钛矿量子点玻璃在 2 ps 时间尺度内的 fs-TAS,随着延时时间增加,负信号基态漂白(GSB)慢慢到达最大值,并且正信号光诱导吸收(PIA)也会慢慢衰减。一般认为 GSB 增大时间与 PIA 衰减时间一致则共同说明了热载流子弛豫的寿命^[31],具体拟合如图 4d 所示:当泵浦功率足够小时(功率密度为 $1 \mu\text{J}/\text{cm}^2$),可以使用单指数函数进行拟合:

$$\Delta A(t) = A_0 e^{-t/\tau_1} \quad (7)$$

式中: A 为振幅; e 为自然对数; t 为自变量; τ 为载流子寿命。得到 480、500 °C 和 520 °C 热处理的钙钛矿量子点玻璃的热载流子弛豫寿命分别为 140、190 fs 和 210 fs。TAS 的拟合结果与胶体量子点报道一致^[24]:全无机卤素钙钛矿量子点的热载流子弛豫时间会随着卤素离子从 Cl 到 Br 到 I 而逐渐变长。

(a) fs-TAS within 2 ps for the CsPb(Cl/Br)₃@glass samples prepared by heat-treatment at 480 °C(b) fs-TAS within 2 ps for the CsPb(Cl/Br)₃@glass samples prepared by heat-treatment at 500 °C(c) fs-TAS within 2 ps for the CsPb(Cl/Br)₃@glass samples prepared by heat-treatment at 520 °C

(d) Corresponding normalized kinetic curves extracted from GSB signals

ΔA is absorbance. OD is optical density. GSB is ground state bleaching. PIA is photoinduced absorption.

图 4 2 ps 内的瞬态吸收光谱以及对应的动力学曲线

Fig. 4 Transient absorption spectra and corresponding kinetic curves in 2 ps

2.3.2 电声耦合强度 激子束缚能 E_b 是描述激子束缚态能量大小的参数, 可以通过变温 PL 谱(图 5a~图 5c)积分 PL 强度进行拟合得到(图 5d~图 5f), 具体拟合结果见表 1。基于变温 PL 谱, 其强度与温度关系满足^[32]:

$$I(T) = \frac{I_0}{1 + A e^{E_b/(k_B T)}} \quad (8)$$

其中: I_0 为 0 K 时 PL 强度; A 为常数; k_B 为 Boltzman 常数; T 为绝对温度。根据图 5d~图 5f, 3 个量子点玻璃样品的 E_b 值分别为(103.1±8.4)、(91.0±9.8) meV 和(72.1±6.9) meV, E_b 数值随着热处理温度的升高而减小。

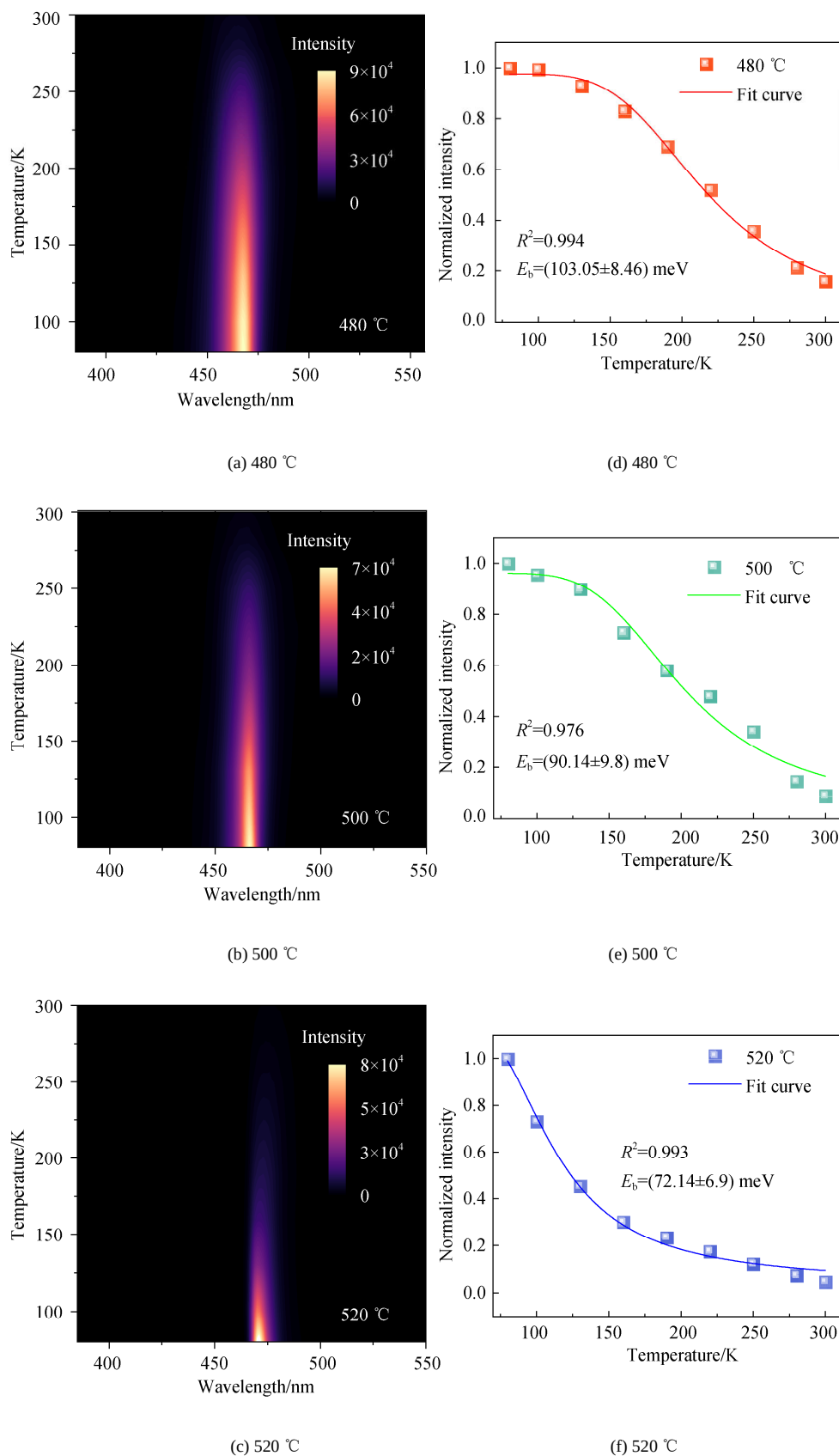
为了探究电声耦合强度^[33]的变化, 可以使用变温 PL 谱在不同温度下的半高宽(FWHM)进行拟合^[34-37]得到纵向光学支(LO)声子能量以及电声耦合强度(图 6a~图 6c), 具体拟合结果见表 1, 拟合公式如下:

$$\Gamma(T) = \Gamma_0 + \gamma_{LO} \frac{1}{e^{E_{LO}/(k_B T)} - 1} \quad (9)$$

表 1 基于不同热处理条件下获得的 CsPb(Cl/Br)₃@glass 样品的变温发射谱所得到的拟合参数值Table 1 Fitted parameters from the temperature- dependent PL spectrum for the CsPb(Cl/Br)₃@glass samples prepared with different heat-treatment temperatures

Temperature/°C	Γ_0 /meV	E_{LO} /meV	γ_{LO} /meV	E_b /meV
480	70.0±0.5	38.1±2.7	220.0±23.3	103.1±8.4
500	37.3±1.2	3.7±2.9	172.0±25.2	91.0±9.8
520	27.3±1.4	15.7±2.9	102.0±15.2	72.1±6.9

其中: Γ_0 为温度无关的非均匀展宽, 是由无序引起的; 第 2 项是 LO 声子与电荷载流子耦合引起的均匀展宽, 其中 γ_{LO} 表示这种耦合的强度, E_{LO} 为 LO 声子能量。图 6d 为各个样品变温 PL 谱的拟合结果的散点图, 随着热处理温度的增加, LO 声子平均能量以及电声耦合强度均变小, 这可以很好地解释了热载流子弛豫的时间变慢。热载流子冷却的过程比较复杂, 具有多种超快过程以及科学解释, 而较为普遍的看法是热载流子通过声子辅助冷却至带边, 因此与电声耦合强度相关。Chung 等^[24]的实验



Pseudo-color temperature-dependent PL spectra of CsPb(Cl/Br)₃@glass samples prepared by heat-treatment at (a) 480 °C, (b) 500 °C and (c) 520 °C, respectively. (d–f) Dependence of PL integrated intensity on temperature. The fitted curves and exciton binding energies are also provided

图5 变温光谱以及使用变温光谱拟合的激子结合能

Fig. 5 Variable temperature spectrum and exciton binding energy fitted using variable temperature spectrum

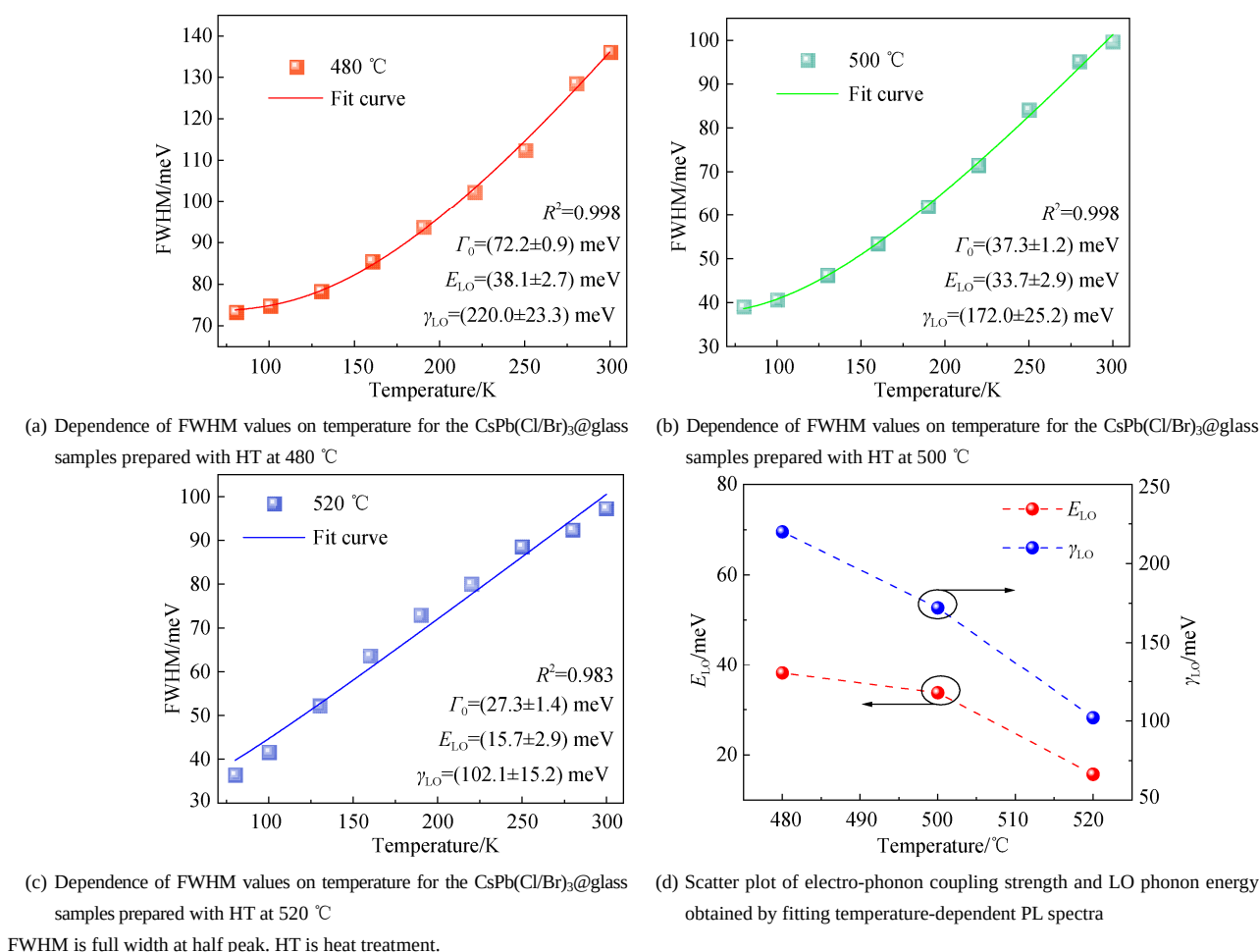


图 6 电声耦合强度和声子能量
Fig. 6 Electroacoustic coupling intensity and phonon energy

结果证明钙钛矿量子点声子能量以及电声耦合强度对卤素元素具有依赖性,随着卤素离子由 Cl 到 Br 到 I, LO 声子能量变小且电声耦合强度变弱,使得热载流子弛豫变缓。正如上文稳态光谱以及 XRD 谱得出结果一致,热处理温度的升高使得更多 Br⁻ 进入 CsPb(Cl/Br)₃ 晶格,从而声子能量以及电声耦合强度降低,最终导致热载流子弛豫变缓慢。

2.4 复合过程中缺陷捕获载流子

当瞬态吸收光谱的 GSB 达到最大值并且 PIA 信号消失时,此时将进行退漂白过程(载流子复合过程)。图 7a~图 7c 分别为 480~520 °C 热处理制备的钙钛矿量子点玻璃的 fs-TAS, 泵浦波长为 350 nm, 功率密度为 1 μJ/cm²。520 °C 样品与其它 2 块样品较为明显区别是,其 PIA 信号位置处有 1 个次漂白峰(图 7c、图 7f、图 7i 的绿色虚线方框),胶体钙钛矿也具有这种漂白峰红侧的次漂白峰,并且认为这种负信号是缺陷能级捕获载流子的结果^[38]。次漂白峰在 50 ps 后基本消退,这个时间尺度正好与浅能级缺陷捕获载流子的时间尺度相同^[25,39-40]。由图 7d~图 7f 可

见,为了确定这些浅能级缺陷位置,使用相同功率密度(1 μJ/cm²)、不同波长(390 nm)泵浦样品,热载流子弛豫时间会更短一些(泵浦波长与带隙能量更接近一些),缺陷并无明显变化(520 °C 样品对比)。泵浦波长为 350 nm(见图 7a~图 7c)对比结果也大同小异,由此可以推断这些浅能级缺陷靠近导带下方位置。当继续升高功率至 10 μJ/cm²(图 7g~图 7i),缺陷引起的次漂白依然存在,而由于载流子密度增加导致载流子-载流子耦合增强,使得 TA 光谱展宽。缺陷能级的作用依然存在,可以认为这种缺陷的容忍度非常大,具有潜在可利用价值^[19]。

图 8a 为在相应 PIA 信号所在处提取的归一化处理后的动力学曲线。与 TAS 一致,520 °C 样品的在 PIA 处提取的动力学曲线(蓝色曲线)明显区别于其他 2 个样品的负信号,并且随着延迟时间推移,在百皮秒时间尺度内有较为明显衰减。故可以推测,热处理温度升高导致钙钛矿量子点玻璃引入了新浅能级缺陷(也可能是本身浅能级缺陷由于温度升高而显著变多),由此更多载流子被这些缺陷捕获,进

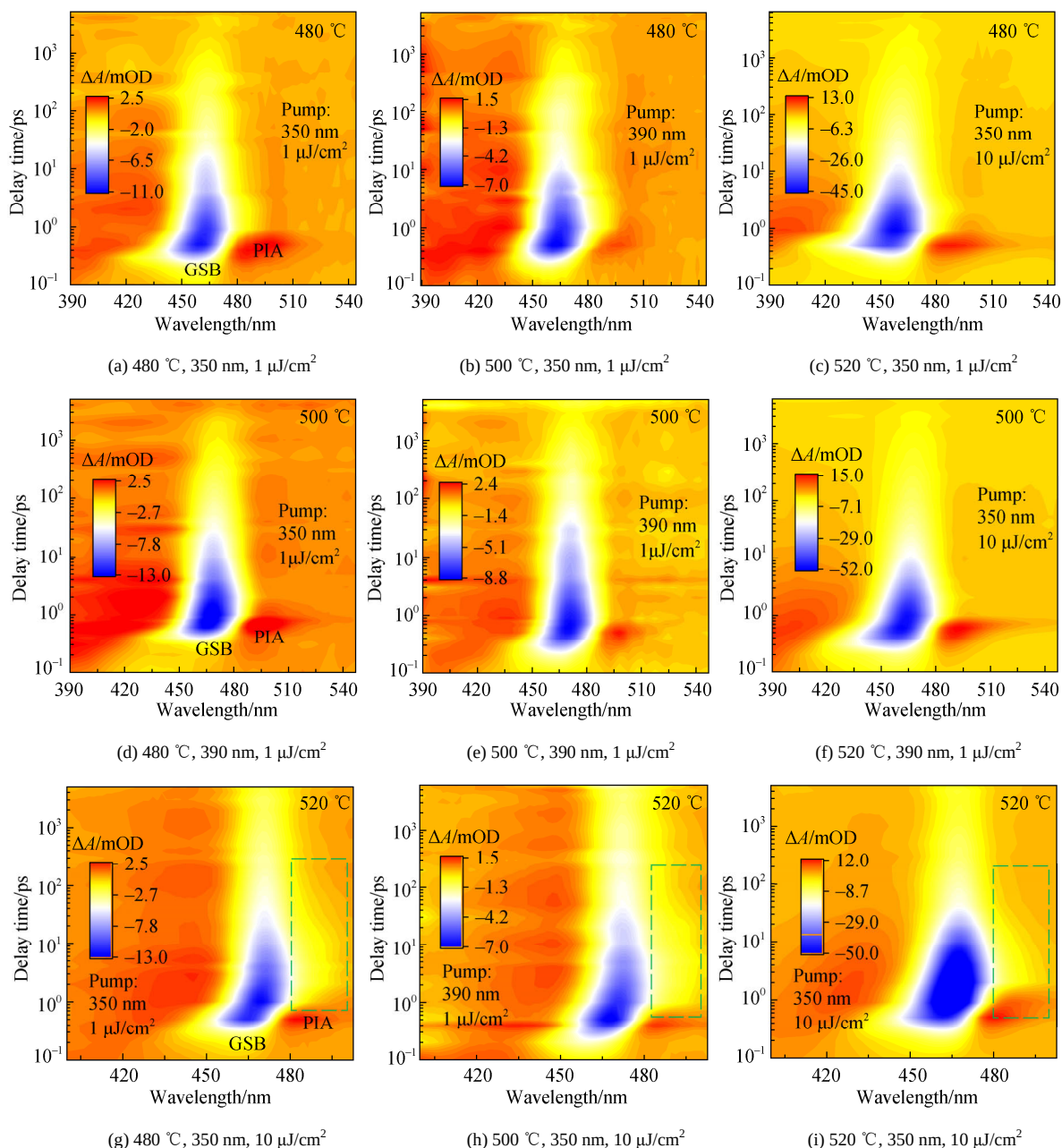


图7 480~520 °C热处理制备的CsPb(Cl/Br)₃@glass样品在6 ns时间尺度内的瞬态吸收光谱

Fig. 7 Pseudo-color fs-TAS within 6 ns of CsPb(Cl/Br)₃@glass samples prepared by heat-treatment at 480–520 °C

而形成次漂白峰,同时可以释放出电子,与空穴进行复合(此时瞬态吸收光谱观测到次漂白峰开始衰减),导致荧光寿命特别长。

为了更深入探究载流子在带隙间的复合行为,对GSB处的动力学曲线进行提取。由图8b可见:520 °C样品的载流子寿命较长;插图为50 ps内的动力学曲线,可以发现50 ps内3根曲线区别并不大。对动力学曲线进行了拟合,结果如表2所示,表明曲线与3指数拟合匹配良好:

$$\Delta A(t) = A_1 e^{-t/\tau_1} + A_2 e^{-t/\tau_2} + A_3 e^{-t/\tau_3} \quad (10)$$

其中: τ_1 分别为3.24、2.94 ps和2.56 ps(许多报导认

为因为价带中的缺陷捕获空穴导致初始ps量级的快速弛豫^[39–41]; τ_2 分别为36.33、27.12 ps和22.92 ps(一般认为时间尺度与浅能级缺陷捕获电子相关^[42]);最长时间的 τ_3 是受辐射复合影响的时间^[43]。

表2 3个CsPb(Cl/Br)₃@glass样品在GSB处提取的动力学曲线的拟合参数

Table 2 Fitted parameters from kinetics curves probed at GSB for three CsPb(Cl/Br)₃@glass samples

Temperature/°C	A_1	τ_1 /ps	A_2	τ_2 /ps	A_3	τ_3 /ps
480	0.43	3.24	0.35	36.33	0.22	448.88
500	0.41	2.94	0.38	27.12	0.21	477.33
520	0.38	2.56	0.29	22.92	0.33	755.29

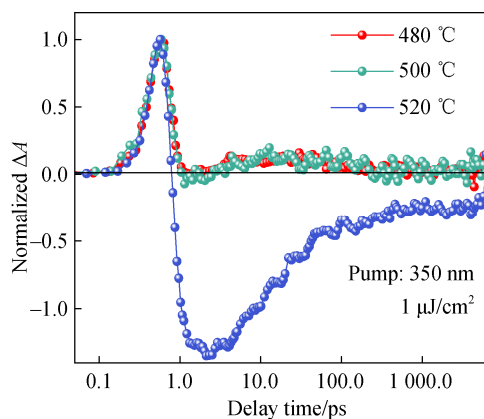
A_1 , A_2 and A_3 is constant. τ_1 , τ_2 and τ_3 is time.

拟合结果正如图 8b 所见一致, 480 °C 样品与 500 °C 极为类似, 500 °C 样品的 τ_2 (即电子被捕获的时间) 比 480 °C 的短一些。其原因推断与热处理温度的增加使得卤素离子(Cl/Br)运动更为剧烈, 从而填补了卤素(Cl/Br)空位、钝化了某些浅能级缺陷有关。与此同时, 使得 500 °C 样品的 PLQY 更高一些。对于 520 °C 样品, 其 τ_1 变化不大, τ_2 捕获时间比其他 2 个样品短一些, τ_3 明显更长。由此可以推断出 2 个物理模型: 1) 520 °C 样品的缺陷可以充当导带, 热载流子可以直接弛豫至缺陷中, 然后进行载流子复合; 2) 520 °C 样品的缺陷依然是浅能级缺陷, 但载流子可以被捕获然后再回到导带进行辐射复合, 回到导带的过程较为缓慢。由于 520 °C 样品的发射光谱带宽比其他 2 个样品更窄并且未出现肩峰(见图 2a), 故排除第 1 个模型, 第 2 个模型符合实验

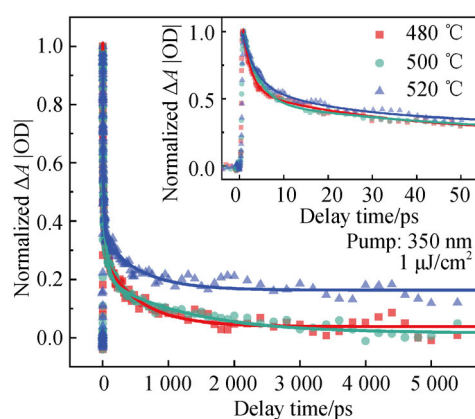
结果。

2.5 物理模型总结

图 9 为总结的物理模型: 在左边未出现新能级的样品中, 首先泵浦光将电子从价带(VB)激发至导带(CB), 留下空穴; 数百飞秒后热电子通过声子辅助冷却并积累至导带边(同时空穴也弛豫至价带边); 并且在随后几皮秒内, 价带的缺陷在捕获空穴; 而导带边的浅能级缺陷也在几皮秒至几十皮秒的时间尺度内捕获电子; 随后的长时间是载流子间的复合过程。而对于右边升高热处理温度导致的新能级缺陷的样品而言, 大体的物理过程亦是如此。由于更多 Br⁻ 进入晶格导致电声耦合强度减弱, 从而减少了热载流子弛豫时间; 出现新浅能级缺陷可以捕获电子, 这些电子可以随后被逐渐释放部分回到导带进行辐射复合, 最终导致 PL 寿命急剧增长。



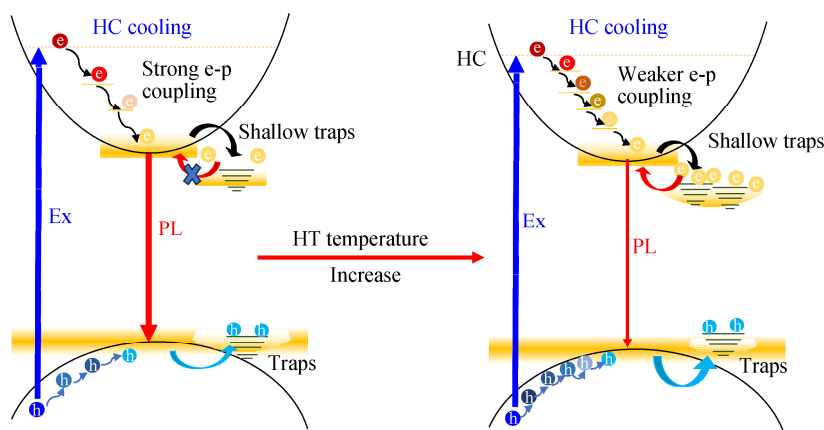
(a) Kinetic curves of three CsPb(Cl/Br)₃@glass samples probed at PIA



(b) Kinetic curves of three CsPb(Cl/Br)₃@glass samples extracted at GSB. Inset is kinetic curves within 50 ps

图 8 6 ns 内的动力学曲线

Fig. 8 Dynamic curves in 6 ns



HC cooling is hot carrier cooling. Ex is excitation. e-p coupling is electron-phonon coupling.

图 9 模型机理图: 左图为较低温(未出现新的缺陷能级), 右图为较高温(出现新的缺陷能级)

Fig. 9 Schemes of hot carrier cooling and recombination processes. Left panel: the sample prepared at low heat-treatment temperature without new defect states; Right panel: the sample prepared at high heat-treatment temperature with new defect states

3 结论

使用高温熔融法制备了 Cl/Br 摩尔比例为 2:1 的卤素钙钛矿前驱玻璃, 利用不同温度热处理前驱玻璃得到不同的 $\text{CsPb}(\text{Cl}/\text{Br})_3/\text{glass}$ 样品。XRD 谱以及常规稳态瞬态光谱表征表明随着热处理温度升高, 更多 Br^- 进入晶格, 内部缺陷数量先减少后增加。通过 fs-TAS 进一步探究, 发现随着热处理温度升高, 由于 Br^- 进入晶格导致电声耦合强度减弱, 热载流子弛豫时间变长。此外, 由于较高温度热处理导致了可以捕获电子的新浅能级缺陷, 随后可以释放部分电子回到导带进行辐射复合, 最终导致荧光寿命急剧增长。

参考文献:

- [1] SUTHERLAND B R, SARGENT E H. Perovskite photonic sources[J]. *Nat Photon*, 2016, 10: 295–302.
- [2] LIU M M, WAN Q, WANG H M, et al. Suppression of temperature quenching in perovskite nanocrystals for efficient and thermally stable light-emitting diodes[J]. *Nat Photon*, 2021, 15: 379–385.
- [3] WORKU M, TIAN Y, ZHOU C K, et al. Hollow metal halide perovskite nanocrystals with efficient blue emissions[J]. *Sci Adv*, 2020, 6(17): eaaz5961.
- [4] ZHANG B, WANG Z, TAN D Z, et al. Ultrafast laser-induced self-organized nanostructuring in transparent dielectrics: Fundamentals and applications[J]. *Photonix*, 2023, 4(1): 24.
- [5] LIN J D, LU Y X, LI X Y, et al. Perovskite quantum dots glasses based backlit displays[J]. *ACS Energy Lett*, 2021, 6(2): 519–528.
- [6] CHERNIUKH I, RAINÒ G, STÖFERLE T, et al. Perovskite-type superlattices from lead halide perovskite nanocubes[J]. *Nature*, 2021, 593(7860): 535–542.
- [7] TANG X S, YANG J, LI S Q, et al. Single halide perovskite/semiconductor core/shell quantum dots with ultrastability and nonblinking properties[J]. *Adv Sci*, 2019, 6(18): 1900412.
- [8] ZHANG F J, CAI B, SONG J Z, et al. Efficient blue perovskite light-emitting diodes boosted by 2D/3D energy cascade channels[J]. *Adv Funct Mater*, 2020, 30(27): 2001732.
- [9] ZHANG F, SHI Z F, MA Z Z, et al. Silica coating enhances the stability of inorganic perovskite nanocrystals for efficient and stable down-conversion in white light-emitting devices[J]. *Nanoscale*, 2018, 10(43): 20131–20139.
- [10] ZHANG Q G, WANG B, ZHENG W L, et al. Ceramic-like stable CsPbBr_3 nanocrystals encapsulated in silica derived from molecular sieve templates[J]. *Nat Commun*, 2020, 11(1): 31.
- [11] JIANG N Z, WANG Z B, ZHENG Y H, et al. 2D/3D Heterojunction perovskite light-emitting diodes with tunable ultrapure blue emissions[J]. *Nano Energy*, 2022, 97: 107181.
- [12] WANG Y N, HE J, CHEN H, et al. Ultrastable, highly luminescent organic-inorganic perovskite-polymer composite films[J]. *Adv Mater*, 2016, 28(48): 10710–10717.
- [13] 严金华, 夏家志, 陈涛, 等. 玻璃网络结构对 CsPbI_3 钙钛矿量子点玻璃光学性质的影响[J]. *硅酸盐学报*, 2022, 50(4): 975–982.
YAN Jinhua, XIA Jiazhi, CHEN Tao, et al. *J Chin Ceram Soc*, 2022, 50(4): 975–982.
- [14] HUANG X J, GUO Q Y, YANG D D, et al. Reversible 3D laser printing of perovskite quantum dots inside a transparent medium[J]. *Nat Photon*, 2020, 14: 82–88.
- [15] LU Y, LI P P, XIE W Q, et al. Negative thermal quenching CsPbBr_3 glass-ceramic based on intrinsic radiation and vacancy defect co-induced dual-emission[J]. *J Eur Ceram Soc*, 2021, 41(6): 3635–3642.
- [16] PAUL K K, KIM J H, LEE Y H. Hot carrier photovoltaics in van der Waals heterostructures[J]. *Nat Rev Phys*, 2021, 3: 178–192.
- [17] ZHANG T J, ZHOU C C, LIN J, et al. Regulating the auger recombination process in two-dimensional Sn-based halide perovskites[J]. *ACS Photon*, 2022, 9(5): 1627–1637.
- [18] LEIJTENS T, EPERON G E, BARKER A J, et al. Carrier trapping and recombination: The role of defect physics in enhancing the open circuit voltage of metal halide perovskite solar cells[J]. *Energy Environ Sci*, 2016, 9(11): 3472–3481.
- [19] SUM T C, MATHEWS N, XING G C, et al. Spectral features and charge dynamics of lead halide perovskites: Origins and interpretations[J]. *Acc Chem Res*, 2016, 49(2): 294–302.
- [20] KOZLOV O V, SINGH R, AI B, et al. Transient spectroscopy of glass-embedded perovskite quantum dots: Novel structures in an old wrapping[J]. *Z Für Phys Chem*, 2018, 232(9/11): 1495–1511.
- [21] ZHANG W C, YE Y, LIU C, et al. Revealing the effects of defects on ultrafast carrier dynamics of CsPbI_3 nanocrystals in glass[J]. *J Phys Chem C*, 2019, 123(25): 15851–15858.
- [22] ZHANG W C, YE Y, HU Y Z, et al. Photo-induced structural and optical changes of CsPbBr_3 perovskite nanocrystals in glasses[J]. *Chem Eng J*, 2023, 454: 140142.
- [23] LIU Y R, WANG J, HAN J J, et al. Ultrafast charge carrier dynamics and photoluminescence of $\text{CsPbBr}_{3-x}\text{I}_x$ quantum dots in boro-germanate glasses[J]. *J Am Ceram Soc*, 2022, 105(12): 7228–7237.
- [24] CHUNG H, JUNG S I, KIM H J, et al. Composition-dependent hot carrier relaxation dynamics in cesium lead halide (CsPbX_3 , $\text{X}=\text{Br}$ and I) perovskite nanocrystals[J]. *Angew Chem*, 2017, 129(15): 4224–4228.
- [25] WU X X, TRINH M T, NIESNER D, et al. Trap states in lead iodide perovskites[J]. *J Am Chem Soc*, 2015, 137(5): 2089–2096.
- [26] LIU M L, JIANG N Z, HUANG H, et al. Ni^{2+} -doped CsPbI_3 perovskite nanocrystals with near-unity photoluminescence quantum yield and superior structure stability for red light-emitting devices[J]. *Chem Eng J*, 2021, 413: 127547.
- [27] WU X X, TRINH M T, NIESNER D, et al. Trap states in lead iodide perovskites[J]. *J Am Chem Soc*, 2015, 137(5): 2089–2096.
- [28] DELPORT G, MACPHERSON S, STRANKS S D. Imaging Carrier Transport Properties in Halide Perovskites using Time-Resolved Optical Microscopy[J]. *Adv Energy Mater*, 2020, 10(26): 1903814.
- [29] LI M J, FU J H, XU Q, et al. Slow hot-carrier cooling in halide perovskites: Prospects for hot-carrier solar cells[J]. *Adv Mater*, 2019, 31(47): e1802486.
- [30] DAS A, ACHARJEE D, PANDA M K, et al. Dodecahedron CsPbBr_3 perovskite nanocrystals enable facile harvesting of hot electrons and holes[J]. *J Phys Chem Lett*, 2023, 14(16): 3953–3960.
- [31] GHOSH T, AHARON S, ETGAR L, et al. Free carrier emergence and onset of electron-phonon coupling in methylammonium lead halide perovskite films[J]. *J Am Chem Soc*, 2017, 139(50): 18262–18270.
- [32] ZHU H W, TONG G Q, LI J C, et al. Enriched-bromine surface state for stable sky-blue spectrum perovskite QLEDs with an EQE of 14.6[J]. *Adv Mater*, 2022, 34(37): e2205092.
- [33] WRIGHT A D, VERDI C, MILOT R L, et al. Electron-phonon coupling in hybrid lead halide perovskites[J]. *Nat Commun*, 2016, 7: 11755.
- [34] WU K W, BERA A, MA C, et al. Temperature-dependent excitonic

- photoluminescence of hybrid organometal halide perovskite films[J]. *Phys Chem Chem Phys*, 2014, 16(41): 22476–22481.
- [35] SHEN R, XU J Y, YAO X, et al. Exciton-phonon coupling and low energy emission in 2D and quasi-2D BA₂MA_{n-1}Pb_nI_{3n+1} thin films with improved phase purity[J]. *J Phys Chem Lett*, 2021, 12(51): 12336–12344.
- [36] DAR M I, JACOPIN G, MELONI S, et al. Origin of unusual bandgap shift and dual emission in organic-inorganic lead halide perovskites[J]. *Sci Adv*, 2016, 2(10): e1601156.
- [37] LIU Y X, XU J, JIA R J, et al. Steady and transient optical properties of CsPbBr₃/Pb₃(PO₄)₂ perovskite quantum dots for white light-emitting diodes[J]. *J Mater Chem C*, 2022, 10(44): 16679–16686.
- [38] WANG X, HUO D, WANG X, et al. Hot carrier dynamics and charge trapping in surface passivated β -CsPbI₃ inorganic perovskite[J]. *J Phys Chem Lett*, 2021, 12(29): 6907–6913.
- [39] LUO D Y, SU R, ZHANG W, et al. Minimizing non-radiative recombination losses in perovskite solar cells[J]. *Nat Rev Mater*, 2020, 5: 44–60.
- [40] SHI D, ADINOLFI V, COMIN R, et al. Low trap-state density and long carrier diffusion in organolead trihalide perovskite single crystals[J]. *Science*, 2015, 347(6221): 519–522.
- [41] NENON D P, PRESSLER K, KANG J, et al. Design principles for trap-free CsPbX₃ nanocrystals: Enumerating and eliminating surface halide vacancies with softer lewis bases[J]. *J Am Chem Soc*, 2018, 140(50): 17760–17772.
- [42] MIYOSHI T, MALY P, TROJANEK F. Ultrafast carrier dynamics in CdS-doped glasses[J]. *J Lumin*, 2003, 102–103: 138–143.
- [43] LI B H, LI H, DI H P, et al. Probing the genuine carrier dynamics of semiconducting perovskites under sunlight[J]. *JACS Au*, 2023, 3(2): 441–448.

Carrier Dynamics in CsPb(Cl/Br)₃ Perovskite Quantum Dot Glasses

CHEN Ronghua¹, LIN Jidong¹, CHEN Shuxin¹, NIU Weifan¹, LIN Shisheng¹, CHEN Daqin^{1,2}

(1. College of Physics and Energy, Fujian Normal University, Fuzhou 350117, China;

2. Fujian Province Engineering Research Center for Advanced High-temperature Superconducting Materials, Fuzhou 350117, China)

Extended Abstract

Introduction Inorganic perovskite quantum dots have attracted extensive attention due to their excellent optoelectronic properties, but the poor stability limits their practical applications. In recent years, perovskite quantum dots in situ crystallization inside robust inorganic glass network (CsPbX₃@glass, X=Cl, Br, I) have been evidenced to have superior stability. However, most studies have focused on optimizing the optical properties, while few investigations aiming at carrier dynamics. What's more, we don't know if interesting phenomenon will happen to the carrier dynamics of perovskite quantum dot glasses, which obtain rare study of mechanism of carrier dynamics, and no halogen mixing are involved before. In this work, the influence of defects and halogen ratios induced by the elevation of crystallization temperature on the carrier dynamics of CsPb(Cl/Br)₃@glass nanocomposites are investigated by means of femtosecond laser ultrafast transient absorption spectroscopy (fs-TAS).

Methods We synthesized perovskite quantum dot glass by high temperature melting-heat treatment, showing final composition with proportions of (% in mole) 30SiO₂-25B₂O₃-5Al₂O₃-5ZnO-5CaF₂-2PbBr₂-4PbCl₂-5NaBr-10NaCl-9Cs₂CO₃. The raw materials are silica (SiO₂, Bodie, analytical grade), alumina (Al₂O₃, Hengxing, 99%), calcium fluoride (CaF₂, McLean, 99%), boron oxide (B₂O₃, McLean, 98%), zinc oxide (ZnO, McLean, 99%), cesium carbonate (Cs₂CO₃, McLean, 98%), sodium bromide (NaBr, McLean, 99%) and sodium iodide (NaCl, McLean, 99.5%), which are used as raw materials to weigh, mix and grind in agate mortar. The resulting mixture was then placed in a sealed alumina crucible and melted at 1200 °C for 30 min in ambient atmosphere. Subsequently, the glass melt was poured into a copper mold at room temperature. Finally, the obtained bulk glass was treated at 480, 500 °C and 520 °C respectively for 10 h to induce the precipitation of perovskite quantum dots in the glass, thus obtaining glass ceramics containing perovskite quantum dots.

Results and discussion TEM shows that perovskite quantum dots are precipitated in glass. With the increase of temperature of thermal treatment, XRD appears attenuated diffraction peak of perovskite quantum dots and shifts to a small angle, while PL spectrum and absorption peak red shift, which prove that Br⁻ has entered into the lattice. Subsequently, PLQY proved that high thermal treatment temperature could weaken radiation recombination, and the fluorescence attenuation curve shows an unusually long life. The transient absorption spectrum explores the whole carrier dynamics process. First, it is obtained that the hot carrier relaxation lifetimes of perovskite quantum dot glasses treated at 480, 500 °C and 520 °C are 140, 190 fs and 210 fs, respectively. The temperature related spectrum proves that the hot carrier relaxation becomes slower due to the weakening of electro-acoustic coupling. In the following process of exciton recombination, a new defect state can be observed on the transient absorption spectrum, which may be the reason of the abnormal life of high thermal treatment temperature.

Conclusions In summary, with the increase of thermal treatment temperature, the electro-acoustic coupling strength decreases due to the entry of Br⁻ into the lattice. Meanwhile, the hot carrier relaxation takes longer period of time. In addition, due to the high treatment temperature, new shallow level defects that can capture electrons appear, and some electrons can be released back to the conduction band for radiation recombination. This eventually leads to a great improvement of fluorescence lifetime. Understanding these internal mechanisms may provide new guidance for synthesis and application of the investigated material.

Keywords perovskite; quantum dot; glass; ultrafast transient absorption spectroscopy; hot carrier relaxation; luminescent materials