

溶液法制备MAPbI₃纳米线阵列

黄富城, 黄兰清, 张弘, 张粤, 刘小英, 何聪颖, 何雨培, 潘福狄, 黄国现, 刘林生*

广西师范大学电子工程学院, 广西 桂林

收稿日期: 2022年4月12日; 录用日期: 2022年5月28日; 发布日期: 2022年6月8日

摘要

近年来, 钙钛矿纳米材料因其具有优异的光学和电学特性, 如载流子迁移率高、光吸收系数高、可调禁带宽度等, 可以应用于纳米激光器, 太阳能电池, 发光二极管等领域。这种新型半导体光电材料可以采用溶液法制备, 并且制造成本较低, 溶液法处理的钙钛矿具有直接带隙, 在紫外-可见光范围内的吸收系数比硅的吸收系数大。有机-无机钙钛矿纳米线的制备主要有溶液法、气相法和旋转涂膜法, 本文中我们使用了比较简单的溶液法制备有机-无机钙钛矿纳米线, 并且还设置了一个12°的倾斜坡度来生长纳米线, 从而使得纳米线在重力的作用下朝一个方向生长, 最后也得到了生长方向较为一致的有机-无机钙钛矿纳米线。从我们的结果中可以发现当前驱体溶液的质量分数从1%逐渐增大到10%的时候, 纳米线的直径从纳米量级增加到微米量级, 在405 nm、16.6 mW激光照射下, 前驱体溶液质量分数分别为1%、2%、5%和10%的PL光谱的半宽高(FWHM)为38.9 nm、40.2 nm、49.0 nm和50.0 nm, 表明得到的晶体质量较好。

关键词

钙钛矿纳米线, 溶液法, 光电探测器, 低维材料

MAPbI₃ Nanowire Arrays Were Prepared by Solution Method

Fucheng Huang, Lanqing Huang, Hong Zhang, Yue Zhang, Xiaoying Liu, Congying He, Yupei He, Fudi Pan, Guoxian Huang, Linsheng Liu*

College of Electronic Engineering, Guangxi Normal University, Guilin Guangxi

Received: Apr. 12th, 2022; accepted: May 28th, 2022; published: Jun. 8th, 2022

Abstract

In recent years, perovskite nanomaterials can be used in nanometer lasers, solar cells, light-emitting

*通讯作者。

文章引用: 黄富城, 黄兰清, 张弘, 张粤, 刘小英, 何聪颖, 何雨培, 潘福狄, 黄国现, 刘林生. 溶液法制备 MAPbI₃ 纳米线阵列[J]. 传感器技术与应用, 2022, 10(3): 327-332. DOI: 10.12677/jsta.2022.103039

diodes and other fields due to their excellent optical and electrical properties, such as high carrier mobility, high light absorption coefficient, adjustable band gap and so on. This novel semiconductor optoelectronic material can be prepared by a solution method with low manufacturing cost. Solution treated perovskite has a direct band gap and a larger absorption coefficient in the UV-visible range than that of silicon. The preparation of organic-inorganic perovskite nanowires is mainly solution method, gas phase method and spin coating method. In this article, we use the simpler solution preparation of organic-inorganic perovskite nanowires, and have set up a 12° inclined slope to grow nanowires, making nanowires under the action of gravity in a direction of growth. Finally, organic-inorganic perovskite nanowires with the same growth direction were obtained. It can be found from our results that when the mass fraction of precursor solution gradually increases from 1% to 10%, the diameter of nanowires increases from the nanometer level to the micron level. Under the irradiation of 405 nm and 16.6 MW laser, The half-width heights (FWHM) of PL spectra with 1%, 2%, 5% and 10% precursors are 38.9 nm, 40.2 nm, 49.0 nm and 50.0 nm, indicating that the crystals obtained are of good quality.

Keywords

Perovskite Nanowires, The Solution Method, Photodetector, Low Dimensional Materials

Copyright © 2022 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

在 2009 年 Miyasaka 等人[1]首次将金属卤化物钙钛矿应用于太阳能电池以来, Kaneka Corporation [2] 等人在 2017 年应用钝化接触太阳能电池技术, 使太阳能电池的效率达到 26%以上。除了应用在太阳能电池领域外, 齐博阳[3]将钙钛矿型催化剂应用于 CO 催化氧化, 王成强[4]将钙钛矿纳米晶用于发光二极管的应用, 也可以利用各种合成方法(如改变卤化物离子[5]、离子交换[6]或者掺杂杂元素[7] [8])对钙钛矿纳米线进行改性, 从而制得各种传感器应用方面的高质量钙钛矿纳米线材料。

钙钛矿纳米材料和其他纳米材料作为传感器都具有几乎差不多的灵敏度, 但是它们在识别目标分析物方面有各自的优缺点, 例如钙钛矿纳米材料显示出可调发射峰, 而其它纳米材料显示出单发射峰。尽管钙钛矿纳米材料表现出优异的发射性能, 但一些钙钛矿纳米材料的制备还是需要有毒金属盐作为前驱体溶液, 对于环境的影响还是个值得考虑的问题。但是我们还应该注意到, 已开发的基于钙钛矿纳米材料的分析策略表现出一些优良特性, 显示出小型化、自动化和现场视觉检测, 表明这些特性与其他基于纳米材料的分析策略具有可比性[9]。

钙钛矿的众多优良特性使其成为材料研究中的一大热门, 钙钛矿材料可能会像其他纳米材料(金属纳米团簇、氧化石墨烯和碳点)一样, 为分析各种环境中的化学物质开辟新的分析途径。尽管钙钛矿纳米材料已经引起了各个科学技术领域的极大兴趣, 但为了将其作为理想的材料进行探索, 还需解决很多的挑战, 如稳定性、生物兼容性、环境友好性。

有机-无机钙钛矿材料是一种新兴起的半导体材料, 采用通式 ABX_3 [10], 其中 A 为一价有机阳离子, 例如 $CH_3NH_3^+(MA^+)$ 、 $(NH_2)_2CH_2^+(FA^+)$; B 为无机金属阳离子, 例如 Pb^{2+} 、 Sn^{2+} ; X 为卤素阴离子, 例如 I^- 、 Br^- 。与传统的 ABO_3 型金属复合氧化物有所不同, 有机-无机杂化钙钛矿中的有机离子($CH_3NH_3^+$)结构更稳定[11], 易于成膜, 无机离子形成的互连结构提供载流子传输, 相比于纯有机聚合物材料而言, 具有更加优异的载流子传输性能。

有机-无机杂化钙钛矿纳米材料制备的方法多种多样,有溶液法[12][13]、化学气相沉积法[14][15]、旋转涂膜法[16]等等。这些方法制备出来的低维纳米单晶又有量子点[17]、纳米线[13][18]和纳米片[19]不同的形态。本文使用了溶液法中的倾斜衬底自组装的方法生长 MAPbI₃ NWs (MAPbI₃ 纳米线),这种方法比较简单高效,利用重力就可以让前驱体溶液随着衬底硅片自然流下来,形成干燥速度差,饱和前驱体溶液挥发结晶而形成纳米线阵列[20]。

2. 实验

2.1. 实验试剂和仪器设备

实验试剂: N, N-二甲基甲酰胺(DMF)购自西陇科学; 甲基碘化铵(MAI, 纯度 99.5%)和碘化铵(PbI₂, 纯度 99.99%)均购自西安宝莱特。

仪器设备: 凤凰金相光学显微镜; 自己组装的微区光谱仪。

2.2. 溶液配制

1) 先配制质量分数为 10%的 MAPbI₃ (DMF)溶液: 称量 0.05385 g 的 MAI, 再称量 0.156g 的 PbI₂, 将他们装入事先洗好的小瓶子当中, 最后加入 2 mL 的 DMF 即可, 其中 DMF 的密度为 0.945 g/mL。

2) 用手将配制好的溶液振荡十几秒钟, 使溶液变清亮且颜色为黄色, 之后静置一段时间再使用。

3) 如果要配制质量分数更大的钙钛矿溶液需要重新称量配制, 而对于质量分数低于 10%的钙钛矿溶液可以用已经配制好的 10%溶液稀释, 稀释后的溶液依然需要用手振荡使溶液混合均匀。配制质量分数 1%溶液: 取 0.4 mL 的 10%溶液, 加入 3.9 mL 的 DMF; 配制质量分数 2%溶液: 取 0.4 mL 的 10%溶液, 加入 1.82 mL 的 DMF; 配制质量分数 5%溶液: 取 0.5 mL 的 10%溶液, 加入 0.611 mL 的 DMF。

2.3. 清洗衬底

1) 将切割好的 Si 片衬底(0.7 cm × 1.2 cm)放入烧杯中, 加入适量丙酮超声清洗 10 分钟(清洗时用铝箔纸封住烧杯口, 防止灰尘进入污染);

2) 倒掉丙酮加入适量乙醇, 超声清洗 10 分钟;

3) 倒掉乙醇, 加入适量去离子水超声 10 分钟;

4) 倒掉去离子水, 加入浓硫酸和过氧化氢, 盖盖子浸泡 5 分钟;

5) 倒掉浓硫酸和过氧化氢, 用去离子水清洗 3 遍;

6) 用镊子将烧杯中 Si 片衬底夹出来, 放置无尘纸上, 用洗耳球吹干。

7) 用清洗干净的镊子将 Si 片衬底取出放在玻璃材质的培养皿中, 并将培养皿放到 UV (紫外线臭氧消毒柜)中 30 分钟。

2.4. Si 衬底上生长 MAPbI₃ NWs

1) 设置一个 12°的斜坡, 并把培养皿放到上面(见图 1), 用移液枪取各质量分数不同的前驱体溶液 5 uL 滴在衬底上, 本次实验设置了每个浓度滴加两个硅片是为了后续测试;

2) 培养皿上用铝箔和黑布盖住培养皿, 在干燥、黑暗、室温的条件下静置约 7 h 等待纳米线生长;

3) 纳米线缓慢生长成型后, 将培养皿放在 80°C 的加热台上加热 30 分钟, 纳米线就完成了。

3. 实验结果

我们对不同质量分数的前驱体溶液生成的 MAPbI₃ NWs 进行了表征, 图 2 为不同质量分数的前驱体溶液制备的 MAPbI₃ NWs 光学显微镜图。

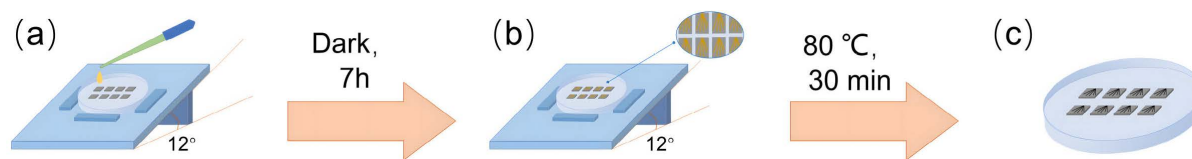


Figure 1. Experimental process of self-assembly and growth of MAPbI₃ NWs. (a) Set a slope of 12°, fix the position of the petri dish, and drop the solution of different concentrations in turn; (b) the nanowires were formed after standing for 7 h in darkness; (c) perovskite nanowires were generated by heating petri dishes on a heating table at 80°C for 30 minutes

图 1. 自组装生长 MAPbI₃ NWs 的实验过程。(a) 设置 12° 的斜坡, 并固定好培养皿的位置, 依次滴涂不同浓度的溶液; (b) 黑暗的条件下静置 7 h, 纳米线成型; (c) 将培养皿放在 80°C 的加热台上加热 30 分钟, 生成钙钛矿纳米线

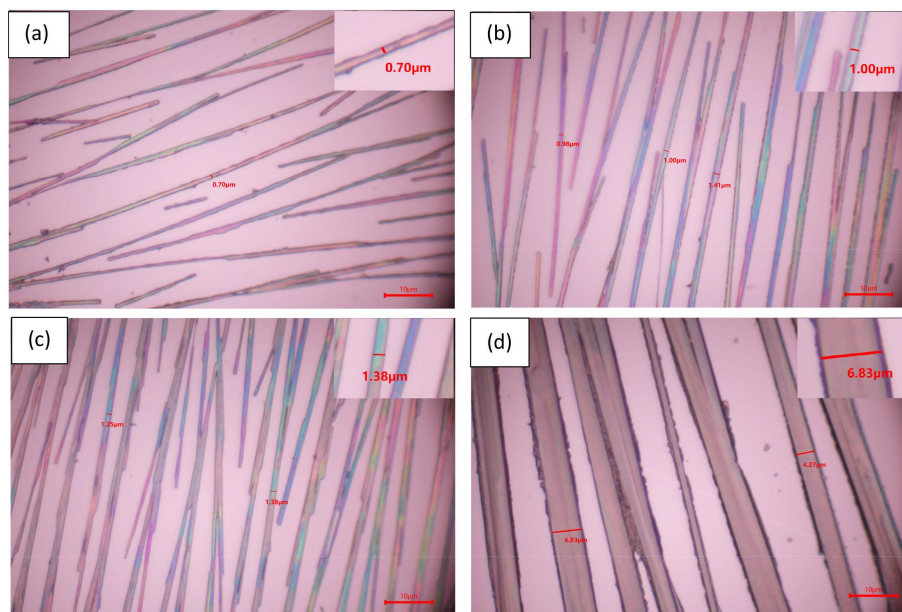


Figure 2. (a)~(d) MAPbI₃ NWs optical micrographs of 1%, 2%, 5% and 10% solution mass fraction, respectively

图 2. (a)~(d) 分别为溶液质量分数 1%、2%、5% 和 10% 的 MAPbI₃ NWs 光学显微镜图

由测量结果可知, 溶液质量分数为 1% 的纳米线直径在 0.7 μm 左右, 质量分数为 2% 的纳米线直径在 1 μm 左右, 质量分数为 5% 的纳米线直径在 1.38 μm 左右, 质量分数为 10% 的纳米线直径在 6.83 μm 左右, 在我们测试的结果中, 纳米线的直径大小随着溶液质量分数的增大而增大。

图 3 为 MAPbI₃ NWs 的光致荧光光谱(PL), 由图可知, 随着前驱体溶液质量分数的增大 PL 强度也在增大。在 405 nm、16.6 mW 激光照射下 PL 光谱的半宽高(FWHM)分别为 38.9 nm (1%)、40.2 nm (2%)、49.0 nm (5%)、50.0 nm (10%), 波峰在 766 nm, 与结果基本相符合。

跟文献[20]相比, 我们制备前驱体溶液质量分数为 1% 的纳米线直径比文献中的要小, 可能的原因是我们使用了 UV (紫外线臭氧消毒柜) 对衬底进行消毒杀菌, 这种方式可能有利于纳米线生长得更细。我们计算出的半高宽在各个浓度下, 也比文献的半高宽要小, 结晶更好。

4. 结论

本文中研究了前驱体溶液质量分数分别 1%、2%、5% 和 10% 对 MAPbI₃ NWs 直径的影响, 且制得的纳米线直径分别为 0.7 μm、1 μm、1.38 μm 和 6.83 μm, 并且计算出了它们的半高宽分别为 41.1 nm (1%)、49.6 nm (2%)、54.3 nm (5%)、68.7 nm (10%), 它们的直径在我们测的范围内, 直径的大小随着溶液质量

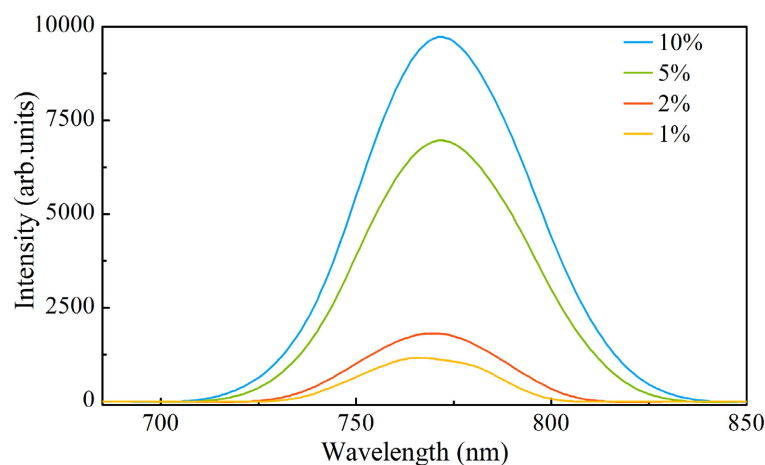


Figure 3. PL spectra of MAPbI₃ NWs with different mass fractions

图 3. 不同质量分数 MAPbI₃ NW 的 PL 光谱

分数的增加而变大。我们使用的这种自组装溶液生长法相比于其他方法比较简单方便，成本较低，而且设置了一个 12° 的斜坡后，能够让溶液在重力的作用下自然向下流，使纳米线朝着一个方向生长，得到较为美观的钙钛矿纳米线阵列。

基金项目

广西师范大学 2021 年自治区级大学生创新创业训练计划立项(S202110602297); 广西师范大学 2021 年自治区级大学生创新创业训练计划立项(S202110602307)。

参考文献

- [1] Kojima, A., Teshima, K., Shirai, Y., *et al.* (2009) Organometal Halide Perovskites as Visible-Light Sensitizers for Photovoltaic Cells. *Journal of the American Chemical Society*, **131**, 6050-6051. <https://doi.org/10.1021/ja809598r>
- [2] Yoshikawa, K., Kawasaki, H., Yoshida, W., *et al.* (2017) Silicon Heterojunction Solar Cell with Interdigitated Back Contacts for a Photoconversion Efficiency over 26%. *Nature Energy*, **2**, 1-8. <https://doi.org/10.1038/nenergy.2017.32>
- [3] 齐博阳. 用于 CO 催化氧化的钙钛矿型催化剂的研究[D]: [硕士学位论文]. 杭州: 浙江大学, 2021.
- [4] 王成强. 钙钛矿纳米晶的可控制备及其在发光二极管中的应用[D]: [硕士学位论文]. 太原: 太原理工大学, 2021.
- [5] Li, F., Lin, F., Huang, Y., *et al.* (2019) Bromobenzene Aliphatic Nucleophilic Substitution Guided Controllable and Reproducible Synthesis of High Quality Cesium Lead Bromide Perovskite Nanocrystals. *Inorganic Chemistry Frontiers*, **6**, 3577-3582. <https://doi.org/10.1039/C9QI01095E>
- [6] Akkerman, Q.A., D'Innocenzo, V., Accornero, S., *et al.* (2015) Tuning the Optical Properties of Cesium Lead Halide Perovskite Nanocrystals by Anion Exchange Reactions. *Journal of the American Chemical Society*, **137**, 10276-10281. <https://doi.org/10.1021/jacs.5b05602>
- [7] Ding, N., *et al.* (2019) Europium Doped Lead Free Cs₃Bi₂Br₉ Perovskite Quantum Dots and Ultrasensitive Cu²⁺ Detection. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, **7**, 8397-8404. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.9b00038>
- [8] Park, C., Choi, J., Min, J., *et al.* (2020) Suppression of Oxidative Degradation of Tin-Lead Hybrid Organometal Halide Perovskite Solar Cells by Ag Doping. *ACS Energy Letters*, **5**, 3285-3294. <https://doi.org/10.1021/acseenergylett.0c01648>
- [9] Kailasa, S.K., Vajubhai, G.N., Koduru, J.R., *et al.* (2021) Recent Progress on the Modifications of Ultra-Small Perovskite Nanomaterials for Sensing Applications. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, **144**, Article ID: 116432. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2021.116432>
- [10] Xu, X., Zhang, X., Deng, W., *et al.* (2018) 1D Organic-Inorganic Hybrid Perovskite Micro/Nanocrystals: Fabrication, Assembly, and Optoelectronic Applications. *Small Methods*, **2**, Article ID: 1700340. <https://doi.org/10.1002/smt.201700340>

-
- [11] Zhang, J., Yang, X., Deng, H., *et al.* (2017) Low-Dimensional Halide Perovskites and Their Advanced Optoelectronic Applications. *Nano-Micro Letters*, **9**, 1-26. <https://doi.org/10.1007/s40820-017-0137-5>
- [12] Gao, L., Zeng, K., Guo, J., *et al.* (2016) Passivated Single-Crystalline $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ Nanowire Photodetector with High Detectivity and Polarization Sensitivity. *Nano Letters*, **16**, 7446-7454. <https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.6b03119>
- [13] 李宏策, 李文芳. 用溶液法制备钙钛矿纳米线光电探测器[J]. 红外, 2017, 38(11): 20-26.
- [14] Xing, J., Liu, X.F., Zhang, Q., *et al.* (2015) Vapor Phase Synthesis of Organometal Halide Perovskite Nanowires for Tunable Room-Temperature Nanolasers. *Nano Letters*, **15**, 4571-4577. <https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.5b01166>
- [15] 何婷. CsSnBr₃ 钙钛矿微纳晶体的化学气相沉积法制备及光学性能的研究[D]: [硕士学位论文]. 合肥: 中国科学技术大学, 2021.
- [16] Jeon, N.J., Noh, J.H., Kim, Y.C., *et al.* (2014) Solvent Engineering for High-Performance Inorganic-Organic Hybrid Perovskite Solar Cells. *Nature Materials*, **13**, 897-903. <https://doi.org/10.1038/nmat4014>
- [17] Schmidt, L.C., Pertegás, A., González-Carrero, S., *et al.* (2014) Nontemplate Synthesis of $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ Perovskite Nanoparticles. *Journal of the American Chemical Society*, **136**, 850-853. <https://doi.org/10.1021/ja4109209>
- [18] 黄瑞. 钙钛矿纳米线阵列的制备及其在光电探测方面的应用[D]: [硕士学位论文]. 合肥: 合肥工业大学, 2021.
- [19] 张文竹. CsPbBr₃ 钙钛矿纳米片的合成、钝化处理及其在纯蓝发光二极管中的应用[D]: [硕士学位论文]. 南京: 南京邮电大学, 2021.
- [20] 刘艳珍, 崔艳霞. MAPbI₃ 钙钛矿纳米线光电探测器[J]. 激光与光电子学进展, 2018, 55(10): 305-311.