

溶液法生长钙钛矿纳米线

刘凯依*, 黄富城*, 苏检德, 黄国现, 蒙雪, 邓天霞, 何聪颖, 李燕玲, 宋树祥, 刘林生#
广西师范大学电子与信息工程学院/集成电路学院, 广西 桂林

收稿日期: 2023年4月7日; 录用日期: 2023年5月17日; 发布日期: 2023年5月25日

摘要

近些年, 一维(1D)卤化物钙钛矿的低维纳米材料在光电探测器材料领域成为备受科学家关注的焦点之一, 因其拥有优异的光吸收系数、发射效率和高载流子迁移率, 长的载流子扩散长度等优秀的光电性能。本实验通过蒸发诱导自组装方法制备出钙钛矿纳米线, 在保持钙钛矿溶液浓度不变的情况下, 把离子液体1-丁基-3-甲基咪唑四氟硼酸(BMIMBF₄)作为添加剂加入到钙钛矿纳米线中。其中设置了四组不同的BMIMBF₄浓度来探究离子液体的添加对钙钛矿纳米线的影响, 其中离子液体的浓度分别为0 mmol、0.1 mmol、0.3 mmol、0.6 mmol。从实验结果可以得知, 加入BMIMBF₄离子液体之后纳米线的PL (稳态光致发)强度更高, 表明BMIMBF₄对MAPbI₃纳米线的生长起到一定的促进作用, 提高了钙钛矿纳米线的稳定性和光电性能。其中加入0.3 mmol离子液体的促进效果最强, 加入0.6 mmol离子液体的钙钛矿纳米线相对于浓度为0.3 mmol那一组的促进效果较弱, 可能是由于离子液体浓度过高抑制了钙钛矿纳米线的生长。

关键词

钙钛矿纳米线, 离子液体, 溶液法, 自组装

Growth of Perovskite Nanowires by Solution Method

Kaiyi Liu*, Fucheng Huang*, Jiande Su, Guoxian Huang, Xue Meng, Tianxia Deng, Congying He, Yanling Li, Shuxiang Song, Linsheng Liu#

School of Electronics and Information Engineering/School of Integrated Circuits, Guangxi Normal University, Guilin Guangxi

Received: Apr. 7th, 2023; accepted: May 17th, 2023; published: May 25th, 2023

Abstract

In recent years, one-dimensional (1D) halide perovskite low-dimensional nanomaterials have be-

*并列第一作者。

#通讯作者。

文章引用: 刘凯依, 黄富城, 苏检德, 黄国现, 蒙雪, 邓天霞, 何聪颖, 李燕玲, 宋树祥, 刘林生. 溶液法生长钙钛矿纳米线[J]. 传感器技术与应用, 2023, 11(3): 257-262. DOI: 10.12677/jsta.2023.113028

come one of the focuses of scientists in the field of photodetector materials, because of its excellent optical absorption coefficient, emission efficiency, high carrier mobility, long carrier diffusion length and other excellent photoelectric properties. In this experiment, perovskite nanowires were prepared by evaporation-induced self-assembly, and ionic liquid 1-butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroboric acid (BMIMBF₄) was added as an additive while keeping the concentration of perovskite solution unchanged. Four groups of different concentrations of BMIMBF₄ were set to explore the influence of ionic liquid on perovskite nanowires, and the concentrations were 0 mmol, 0.1 mmol, 0.3 mmol and 0.6 mmol respectively. From the experimental results, it can be known that the PL (steady-state photoluminescence) intensity of nanowires is higher after the addition of BMIMBF₄ ionic liquid, which indicates that BMIMBF₄ can promote the growth of MAPbI₃ nanowires and improve the stability and photoelectric properties of perovskite nanowires. Among them, adding 0.3 mmol ionic solution has the strongest promotion effect, and adding 0.6 mmol ionic liquid has a weaker promotion effect than the group with the concentration of 0.3 mmol, which may be due to the high concentration of ionic liquid inhibiting the growth of perovskite nanowires.

Keywords

Perovskite Nanowires, Ionic Liquid, Solution Method, Self-Assembly

Copyright © 2023 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

在过去发展的这些年里, 随着人们对新型技术、新型材料、新型能源的需求不断地增加, 卤化物钙钛矿的低维纳米材料, 包括有机-无机杂化和全无机钙钛矿[1], 因其拥有波长可调和载流子扩散长度较长等优点, 引起了光电领域中许多科学家研究的兴趣[2]。在卤化物钙钛矿的大范围中, 常见的卤化铅基钙钛矿的晶体结构[3]的材料式为: ABX₃ (其中 A 是阳离子, 例如: Cs⁺、CH₃NH₃⁺ 或 HC(NH₂)₂²⁺; B 是无机阳离子, 例如: Pb²⁺、Sn²⁺; X 是阴离子, 例如: Br⁻、I⁻、Cl⁻ 或任意两个 (Br⁻/I⁻、Cl⁻/I⁻ 和 Cl⁻/Br⁻)。

然而钙钛矿纳米材料现在还面临许多限制以及需要优化改进的地方[4], 比如大规模生产化、商业化、产业化等。现在学者们普遍认为, MAPbI₃ 纳米线光电探测器较差的稳定性是阻碍其实现产业化应用的最大障碍[5]。研究人员对此进行了大量的实验进行探究和改进, 通过改变和创新制备纳米材料的准备和工艺流程, 调整内部的结构和外部表面的性质等各个方法[6], 在一定程度上实现了稳定性的提升。经过大量的实验, 离子液体 1-丁基-3-甲基咪唑四氟硼酸盐(BMIMBF₄) [7]作为钝化剂加入到甲基铵铅三碘化物(MAPbI₃)纳米线中, 通过钝化纳米线中的缺陷, 在表面形成钝化层, 使其光电性能得到了很大的提升。

如今有许多形式不同的一维卤化物钙钛矿的制备方法, 包括化学气相沉淀法[8]、模板限制生长法[9]、溶液法[10]等方法。前两种方法虽然制备出的纳米线形状和质量较好, 但是有制备的成本较高, 时间较长, 条件比较严苛等缺点, 而使用溶液法可以在一定程度上弥补这些缺点。溶液法的操作大多可以在室温下对衬底进行刮涂[11]、旋涂[12] [13]或在倾斜衬底下滴加前驱体溶液[14]来生长钙钛矿纳米线。其中操作较为简单的方法是在倾斜衬底上的自组合法。该方法将钙钛矿前驱体溶液滴在倾斜的衬底上, 由于重力的分力加上溶剂蒸发的速度差, 溶液会在衬底上结晶形成大面积排列的钙钛矿纳米线阵列。

随着现代信息技术的发展, 未来钙钛矿纳米材料的发展将具有更广阔的应用潜力, 例如光电探测器[15]、太阳能电池[16]、传感器[17]、存储器件[18]等。近年来, 许多研究人员对钙钛矿纳米线在人工智

能[19]、柔性电子器件[20]、新型能源等重要领域的探索取得一定的重要成果。在以后, 学者们对钙钛矿纳米线研究发展会更加地注重于其可拓展性和稳定性, 还有在其他领域应用发展的可能性。总而言之, 钙钛矿材料不断地在前进的道路上发展得越来越好, 它在自然环境、信息科学技术、新型材料探索等各大方面拥有美好的发展前景。

2. 实验部分

2.1. 实验试剂和仪器设备

实验试剂: 甲基碘化铵(MAI, 纯度 99.5%)购自西安宝莱特; N,N-二甲基甲酰胺(DMF)购自西陇科学; 碘化铅(PbI_2 , 纯度 99.99%)购自西安宝莱特; 离子液体 1-丁基-3-甲基咪唑四氟硼酸盐(BMIMBF₄)购自阿拉丁。

实验设备: 凤凰金相光学显微镜; 自组装微区光谱仪。

2.2. 溶液配制

1) 先配制质量分数为 1%的 MAPbI_3 (DMF)溶液: 称量 0.25 g 的 MAI, 再称量 0.75 g 的 PbI_2 , 将他们装入清洗后的最后加入 104.7615 mL 的 DMF 即可, 其中 DMF 的密度为 0.945 g/ml。

2) 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, 另外各取 20.9523 mL 的溶液装到 3 个小瓶子中。

3) 设置 4 组浓度不同浓度的 BMIMBF₄, 浓度分别为 0 mmol、0.1 mmol、0.3 mmol、0.6 mmol, 将后面 3 个浓度的离子液体分别加入到对应的小瓶子中, 并超声 30 分钟。

2.3. 清洗 Si 片衬底

1) 把 Si 片衬底按 1 cm × 1.2 cm 大小切割好, 夹入烧杯。按顺序加入适量丙酮、乙醇、去离子水、30%过氧化氢和浓硫酸(两者溶液体积比为 1:3);

2) 倒去浓硫酸和过氧化氢, 往烧杯中加入适量去离子水超声清洗 10 分钟, 重复 3 次;

3) 把烧杯中的 Si 片衬底用镊子夹到培养皿上吹干, 然后将其置于 UV (紫外线臭氧消毒柜)中 30 分钟。

2.4. Si 衬底上生长 MAPbI_3NW

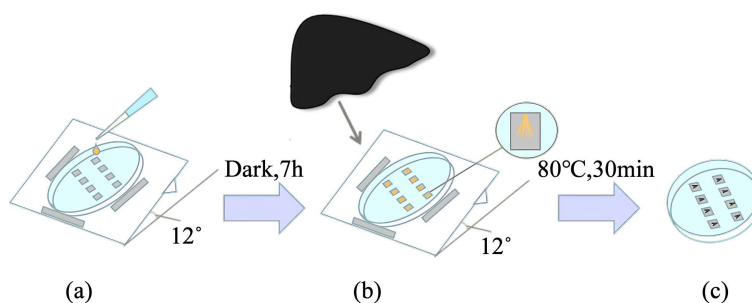


Figure 1. The process of preparing perovskite nanowires by evaporation-induced self-assembly method; (a) Petri dishes were placed on a 12° slope, and precursor solutions of different concentrations were added dropwise in turn; (b) Standing in a dark experimental environment for 7 h, MAPbI_3NW for growth; (c) Petri dishes are placed on a heating table and heated at 80°C for 30 minutes, and the nanowires complete growth

图 1. 蒸发诱导自组合法制备钙钛矿纳米线的过程;(a) 培养皿置于 12°的斜坡, 依次滴加入不同浓度后的前驱体溶液;(b) 处于黑暗的实验环境静置 7 h, MAPbI_3NW 进行生长;(c) 培养皿置于加热台在 80°C 下加热半个小时, 纳米线完成生长

我们的实验步骤如图 1 所示, 具体步骤如下。

1) 调整一个倾斜角为 12° 的斜坡, 然后把培养皿放在上面, 使用移液枪量取 $4 \mu\text{L}$ 前驱体溶液滴在衬底上, 滴加的位置在衬底中间的最上方;

2) 用一片铝箔纸和一块黑布紧盖在培养皿上, 让其处于室温、黑暗、干燥的实验环境中, 然后静置培养皿 7 h 左右, 让纳米线在 Si 衬底上生长;

3) 纳米线在 Si 衬底上生长出形状后, 把培养皿置于加热台在 80°C 的温度下加热半个小时, 纳米线就完成生长了。

3. 实验结果

我们对生长的钙钛矿纳米线在光学显微镜下进行了直径测量, 图 2 为添加不同浓度的离子液体制备的钙钛矿纳米线光学显微镜图。

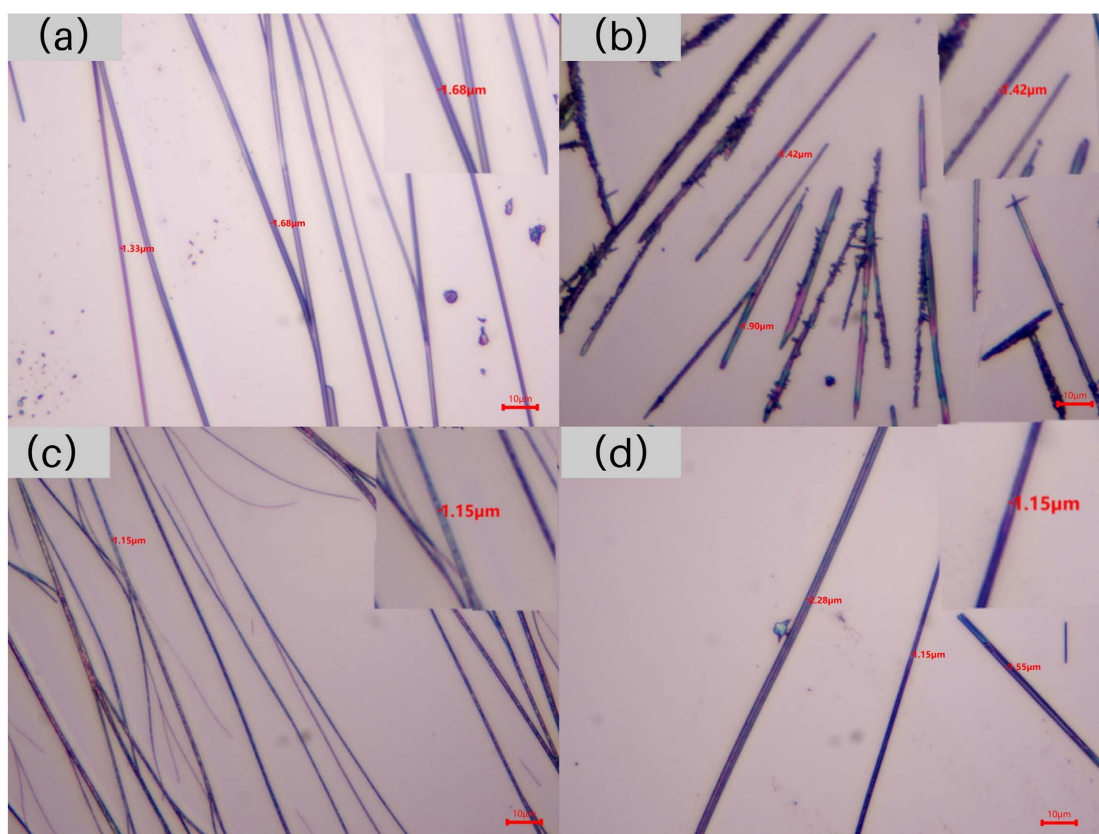


Figure 2. (a)~(d) MAP of MAPbI_3NW after adding ionic solutions at concentrations of 0 mmol, 0.1 mmol, 0.3 mmol, 0.6 mmol, respectively

图 2. (a)~(d)分别为添加了浓度为 0 mmol、0.1 mmol、0.3 mmol、0.6 mmol 的离子液体后 MAPbI_3NW 光学显微镜图

图 3 为加入不同浓度的离子液体的 MAPbI_3 纳米线的 PL 光谱。由图 2、图 3 可知, 加入离子液体之后的纳米线的直径相对于没有加入离子液体的变化不大, PL 强度却增高了, 说明离子液体的加入钝化了纳米线的缺陷, 晶体质量变高了, 提升了载流子的迁移率[21]。因此, 在一定浓度范围内, 随着加入离子液体浓度的增加, MAPbI_3 纳米线 PL 强度也在增高。但是当加入 0.6 mmol 的离子液体时, PL 强度反而下降了, 出现这样的原因可能是因为离子液体的浓度过高抑制了 MAPbI_3NW 的生长。其中当加入 0.3 mmol 离子液体的促进效果最强, PL 值峰值最高, 纳米线排列也比较整齐。

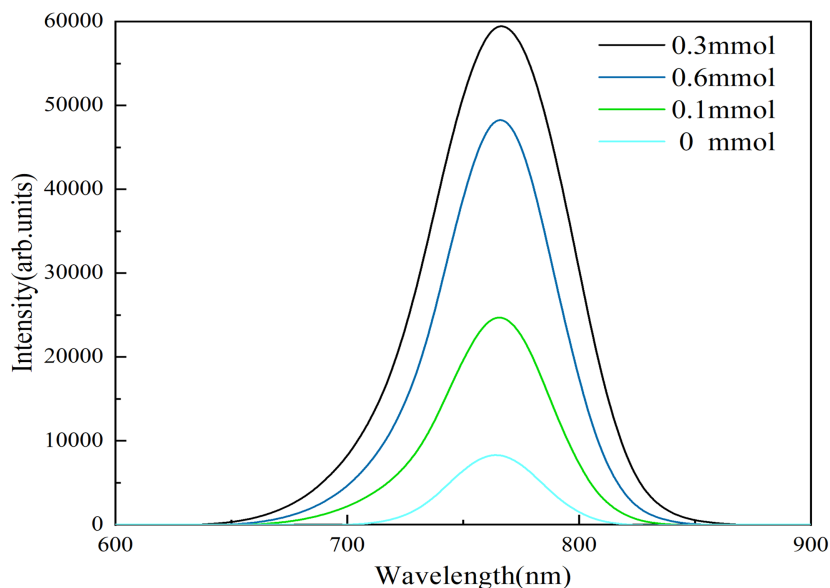


Figure 3. PL spectra of MAPbI₃NW after addition of ionic solutions of different concentrations
图 3. 加入浓度不同离子液体后 MAPbI₃NW 的 PL 光谱

4. 结论

为了探究 BMIMBF₄ 浓度对 MAPbI₃ 纳米线的影响, 本文设置了不同浓度的离子液体, 浓度分别为 0 mmol、0.1 mmol、0.3 mmol、0.6 mmol, 然后将其加入到钙钛矿前驱体溶液中。通过光学显微镜测量四组纳米线的直径后, 我们发现加入离子液体之后的纳米线的直径相对于没有加入离子液体的变化不大, PL 强度却增强了, 可以得出离子溶液钝化了纳米线的缺陷, 晶体质量得到了提升。随着离子液体浓度的增加, 大部分 MAPbI₃NW 的生长形态也变得更好, PL 值的强度更高。当离子液体的浓度为 0.3 mmol 时 MAPbI₃NW 的生长效果最好, 加入浓度为 0.6 mmol 的实验组相对于其他组的促进效果较弱, 可能是因为离子液体浓度过高抑制了钙钛矿纳米线的生长。本实验使用的蒸发诱导自组装方法, 只需要调整出一个倾斜角为 12° 的斜面让加入离子液体的前驱体溶液在黑暗的环境中沿重力的方向自然流下和蒸发, 溶液自组装成纳米线。这种方法所需要的成本相对较低、操作简易、较容易在短时间内制备出形态较为美观, 排列相对整齐的纳米线, 加入了离子液体的纳米线的稳定性也得到了很大的提升。

基金项目

本研究受广西科技基地和人才专项, 桂科 AD20238095; 桂林市创新平台和人才计划, 20210217-9 和广西师范大学 2022 年国家级大学生创新创业训练计划立项(S202210602031)的资助。

参考文献

- [1] Zhou, G.D., Kuang, D.L., Wang, G., He, X.F., Xu, C.Y., Dong, J., *et al.* (2023) PbI₃-Ion Abnormal Migration in CH₃NH₃PbI_xCl_{3-x} Ultralong Single Nanowire for Resistive Switching Memories. *Materials Characterization*, **199**, Article ID: 112762. <https://doi.org/10.1016/j.matchar.2023.112762>
- [2] 马宁宁. 基于钙钛矿和有机材料体系的宽波段光电探测器及其应用研究[D]: [博士学位论文]. 长春: 吉林大学, 2022. <https://doi.org/10.27162/d.cnki.gjlin.2022.000337>
- [3] Wang, H., Zhang, C.Q., Huang, W.Q., Zou, X.P., Chen, Z.Y., Sun, S.L., *et al.* (2022) Research Progress of ABX₃-Type Lead-Free Perovskites for Optoelectronic Applications: Materials and Devices. *Physical Chemistry Chemical Physics*, **24**, 27585-27605.
- [4] Wang, Y., Yang, Y., Han, D.-W., Yang, Q.-F., Yuan, Q., Li, H.-Y., *et al.* (2020) Amphoteric Imidazole Doping In-

- duced Large-Grained Perovskite with Reduced Defect Density for High Performance Inverted Solar Cells. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, **212**, Article ID: 110553. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2020.110553>
- [5] Wu, D.J., Xu, Y.C., Zhou, H., Feng, X., Zhang, J.Q., Pan, X.Y., *et al.* (2022) Ultrasensitive, Flexible Perovskite Nanowire Photodetectors with Long-Term Stability Exceeding 5000 h. *InfoMat*, **4**, e12320. <https://doi.org/10.1002/inf2.12320>
- [6] 李呈霞. MAPbI₃ 柱状单晶的生长及其光电探测器的研究[D]: [硕士学位论文]. 长春: 吉林大学, 2020. <https://doi.org/10.27162/d.cnki.gjlin.2020.006919>
- [7] Yang, Q., Dettori, R., Yuan, G.J. and Anderson, L.R. (2020) A Perovskite Solar Cell Owing Very High Stabilities and Power Conversion Efficiencies. *Solar Energy*, **201**, 541-546. <https://doi.org/10.1016/j.solener.2020.02.085>
- [8] Zhang, A.N. and Lv, Q.R. (2020) Organic-Inorganic Hybrid Perovskite Nanomaterials: Synthesis and Application. *ChemistrySelect*, **5**, 12641-12659. <https://doi.org/10.1002/slct.202003659>
- [9] Li, G.H., Che, T., Ji, X.Q., Liu, S.D., Hao, Y.Y., Cui, Y.X. and Liu, S.Z. (2019) Record-Low-Threshold Lasers Based on Atomically Smooth Triangular Nanoplatelet Perovskite. *Advanced Functional Materials*, **29**, Article ID: 1805553. <https://doi.org/10.1002/adfm.201805553>
- [10] Pan, S., Zou, H.Y., Wang, A.C., Wang, Z.W., Yu, J., Lan, C.T., Liu, Q.L., *et al.* (2020) Rapid Capillary-Assisted Solution Printing of Perovskite Nanowire Arrays Enables Scalable Production of Photodetectors. *Angewandte Chemie*, **132**, 15052-15059. <https://doi.org/10.1002/ange.202004912>
- [11] Cheng, L., Xing, S.L., He, J.Z., He, Y.F., Li, J.H. and Fu, C.L. (2022) Regulation of the Photovoltaic Performance of TiO₂@MAPbI₃ Core-Shell Nanowire Arrays. *International Journal of Materials Research*, **113**, 1053-1061. <https://doi.org/10.1515/ijmr-2021-8450>
- [12] Wang, J.Y., Wei, Y.P., Xu, Y.Y., Wang, Q., Lu, H.B., Qiu, L.Z. and Zhu, J. (2020) Photoluminescence and Electroluminescence Properties of Aligned CsPbBr₃ Nanowire Films Prepared by Off-Center Spin-Coating. *Synthetic Metals*, **267**, Article ID: 116481. <https://doi.org/10.1016/j.synthmet.2020.116481>
- [13] Li, Z.J., Chu, S.L., Zhang, Y.H., Chen, W.J., Chen, J., Yuan, Y.B., *et al.* (2022) Mass Transfer Printing of Metal-Halide Perovskite Films and Nanostructures. *Advanced Materials (Deerfield Beach, Fla.)*, **34**, Article ID: 2203529. <https://doi.org/10.1002/adma.202203529>
- [14] 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.
- [15] Wang, D.D., Cheng, W.J., Wang, C., Zhou, M., Tian, W. and Li, L. (2022) Recent Advances in the Functionalization of Perovskite Solar Cells/Photodetectors. *Laser & Photonics Reviews*, **17**, Article ID: 2200641. <https://doi.org/10.1002/lpor.202200641>
- [16] Chen, Y., Zhang, M., Li, F.Q. and Yang, Z.Y. (2023) Recent Progress in Perovskite Solar Cells: Status and Future. *Coatings*, **13**, Article No. 644.
- [17] Anshu, K., Prathul, N., Vishal, K., Naveen, K.T. and Soumitra, S. (2023) 3D Printed Optical Sensor for Highly Sensitive Detection of Picric Acid Using Perovskite Nanocrystals and Mechanism of Photo-Electron Transfer. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, **286**, Article ID: 121956. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2022.121956>
- [18] Abubakkar, S., Kumar, H.P., Ujjal, D., Asim, R. and Kumar, S.P. (2023) Organic-Inorganic FAPbBr₃ Perovskite Based Flexible Optoelectronic Memory Device for Light-Induced Multi Level Resistive Switching Application. *Materials Chemistry and Physics*, **297**, Article ID: 127292.
- [19] 胡扬, 张胜利, 周文瀚, 刘高豫, 徐丽丽, 尹万健, 曾海波. 基于机器学习探索钙钛矿材料及其应用[J]. 硅酸盐学报, 2023, 51(2): 452-468. <https://doi.org/10.14062/j.issn.0454-5648.20220776>
- [20] Wang, J.T., Wang, S.Z., Zhou, Y.H., Lou, Y.H. and Wang, Z.K. (2022) Flexible Perovskite Light-Emitting Diodes: Progress, Challenges and Perspective. *Science China Materials*, **66**, 1-21. <https://doi.org/10.1007/s40843-022-2197-4>
- [21] 吴定军. 灵敏稳定柔性钙钛矿纳米线光电探测器的构筑及其应用研究[D]: [博士学位论文]. 武汉: 湖北大学, 2022. <https://doi.org/10.27130/d.cnki.ghubu.2022.000013>