

文章编号:1674-2869(2008)03-0094-03

$(C_8H_{17}NH_3)_2PbI_4$ 薄膜的制备和发光特性研究

史昆玉¹, 刘韩星²

(1. 武汉工程大学机电工程学院, 湖北 武汉 430074;

2. 武汉理工大学材料复合新技术国家重点实验室, 湖北 武汉 430070)

摘要:采用旋涂法制备了具有层状钙钛矿结构的有机/无机杂合物 $(C_8H_{17}NH_3)_2PbI_4$ 薄膜, X射线衍射结果表明该材料具有规则的层状结构. 采用原子力显微镜(AFM)观察了薄膜的表面形貌. 利用紫外—可见吸收光谱和荧光光谱进行研究, 室温下薄膜显示了强烈、尖锐的激子吸收峰, 且在可见光范围内显示了强烈的光致发光.

关键词:有机/无机杂合物; 钙钛矿; 光致发光

中图分类号: O 614.24 **文献标识码:** A

0 引言

层状类钙钛矿结构有机/无机杂合物具有独特的电学和光学特性, 可用作半导体材料和光学显示材料, 已引起人们的重视^[1~4]. 该材料是由金属卤化物八面体在二维方向形成无机模板层, 其间插入有机阳离子层而形成的层状、二维结构. 与三维材料相比, 二维材料内激子结合能和光学非线性变得更强烈, 从而使得材料在室温下具有良好的光致或电致发光特性. 材料体系的制备过程属软化学范畴, 可以将有机和无机组分在溶液中共合成得到该材料, 再选择合适的成膜工艺(如旋涂法)将合成的粉末在基片上制成薄膜, 因而制备方法简单易行且能耗较低. 研究表明, 基于 $[PbX_6]^{4-}$ 体系具有优良的发光性能和较好的热稳定性, 因此, 选用正辛胺和碘化铅合成 $(C_8H_{17}NH_3)_2PbI_4$, 采用 XRD、AFM 等检测技术对材料进行了表征, 并利用紫外—可见吸收光谱和荧光光谱对其光学性能进行了研究.

1 实验

1.1 样品的制备

将物质的量之比为 2:1 的 $C_8H_{17}NH_2 \cdot HI$ 与 PbI_2 盐, 加入到浓 HI 酸中, 发生剧烈反应并有沉淀生成, 然后置入 90℃ 恒温水浴充分反应 2~4 h, 取出后自然冷却到室温, 将生成的沉淀抽滤后放入真空干燥箱干燥, 得到产物为橙黄色粉末. 将产物配成质量分数为 0.025 的丙酮溶液, 以石英为基片, 用 KW-4A 型匀胶机以 1 000 r/min 的速度进行旋与涂, 为保证最后的薄膜均匀无针孔, 采用多次旋涂的方法, 每次成膜后进行低温退火

($t < 200^\circ C$) 用以提高结晶度和清除有机溶剂.

1.2 仪器及测试

X 射线衍射(XRD)采用日本理学公司 D/MAX-RB 型衍射仪; 采用美国 Veeco 公司的 Nanoscope IV 原子力显微镜(AFM)观察薄膜的表面形貌; 采用日本 SHIMADZU 公司 UV 1601 紫外可见分光光度计测试薄膜的室温紫外—可见吸收光谱; RF 5301PC 型荧光光谱仪测量薄膜的室温光致发光(PL)谱.

2 结果与讨论

2.1 X 射线衍射分析

图 1 分别为产物 $(C_8H_{17}NH_3)_2PbI_4$ 粉末和薄膜的 XRD 图谱, 可以看出, 衍射峰非常强, 说明产物结晶性能很好; 同时发现衍射峰中不存在 PbI_2 的衍射峰, 表明产物纯度很高, 不含有未反应的 PbI_2 ; 衍射峰主要为等间距的垂直于 c 轴的(0 0 2) l , $l=1, 2, 3, 4, \dots$ 面的衍射峰, 说明产物为层状二维结构.

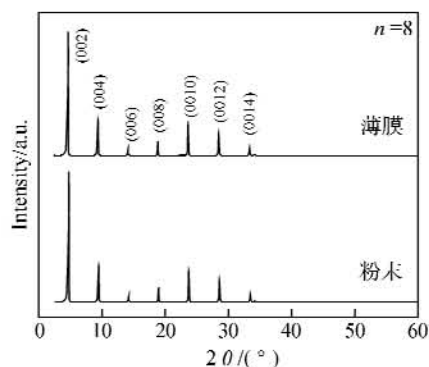


图 1 $(C_8H_{17}NH_3)_2PbI_4$ 粉末和薄膜 XRD 图谱

Fig. 1 XRD profiles for powders and film of $(C_8H_{17}NH_3)_2PbI_4$

收稿日期:2007-07-18

作者简介:史昆玉(1972-),女,贵州织金人,讲师,硕士,研究方向:复合材料.

2.2 原子力显微镜(AFM)分析

图2为 $(C_nH_{2n+1}NH_3)_2PbI_4$ ($n=6, 8, 10$) 旋涂膜的 AFM 图像, 所用溶剂均为丙酮, 其质量分数为 0.025, 且均涂了 10 次。显然, 在相同的成膜条件下, $n=6$ 的体系其微观形貌仍为岛状薄膜, 晶粒生长非常均匀, 且具有高度的定向性, 而 $n=8$,

10 的体系已经逐步成为致密的连续薄膜, 均匀且具有较小的粗糙度。由此可见, 在相同的条件下, 碳链越长, 生成连续薄膜的速度越快。对于 $n=8, 10$ 的体系, 采用天津 SGC II 型自动椭圆偏振测厚仪测得其膜厚分别为 90.6 nm 和 86.5 nm。

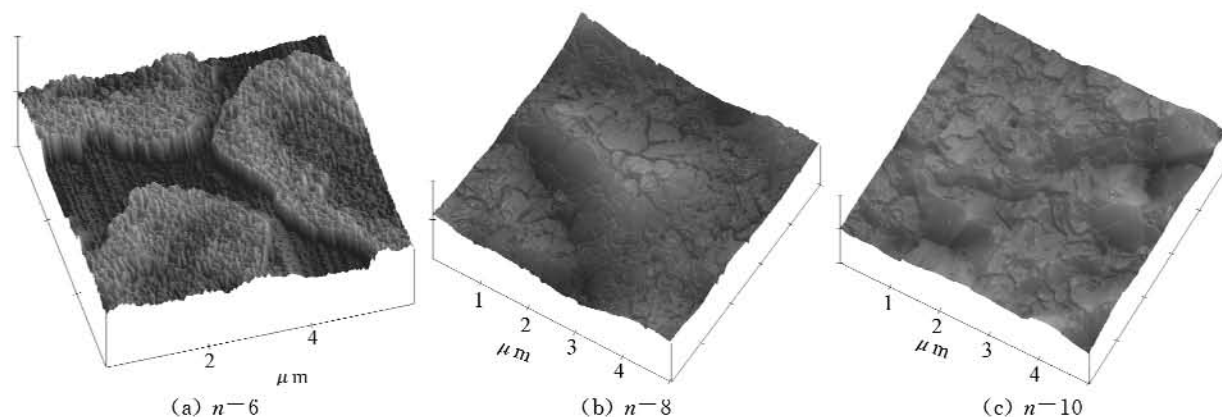


图2 $(C_nH_{2n+1}NH_3)_2PbI_4$ ($n=6, 8, 10$) 旋涂膜的 AFM 图像

Fig. 2 AFM micrograph for spin-coated films of $(C_nH_{2n+1}NH_3)_2PbI_4$ ($n=6, 8, 10$)

2.3 紫外可见吸收光谱和荧光光谱分析

层状类钙钛矿结构有机/无机杂合物 $(C_8H_{17}NH_3)_2PbI_4$ 自然形成多量子阱结构^[1,2], 其能带结构如图3所示。无机层的导带低于有机层的导带(HOMO), 价带相应地位于有机层价带(LUMO)之上, 有机层的禁带(HOMO-LUMO能隙)相对较大, 则无机层的禁带完全落在有机层的禁带(HOMO-LUMO能隙)中, 因此不论对电子或空穴, 无机层都是势阱, 有机层都是势垒。于是形成I型量子阱结构, 电子和空穴都约束在同一层中, 电子跃迁的几率较大。

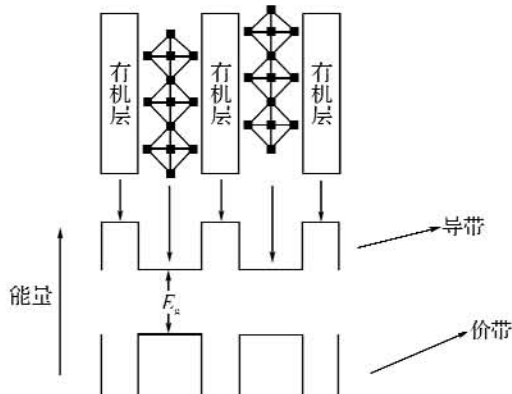


图3 层状类钙钛矿有机-无机杂合物能带结构示意图

Fig. 3 Schematic energy structure of layered perovskite-type organic-inorganic hybrids

图4(a)为 $(C_8H_{17}NH_3)_2PbI_4$ 薄膜的室温 UV-Vis 吸收光谱, 显然在 515 nm 处出现强烈、尖锐的激子吸收峰。激子是指价带中的电子吸收光子跃迁到导带而形成的电子-空穴对^[6]。在杂合物 $(C_8H_{17}NH_3)_2PbI_4$

中, 由于有机分子 $C_8H_{17}NH_2$ 在可见光范围内是透明的, 因此, 可以认为该吸收是由 $[PbI_6]^{4-}$ 无机层中的激子产生的, 因为这些激子与无机层的带隙相关联, Pb^{2+} (6s) 轨道与 I (5p) 轨道杂化形成价带, 电子从价带向 Pb^{2+} (6p) 轨道形成的导带跃迁产生激子。

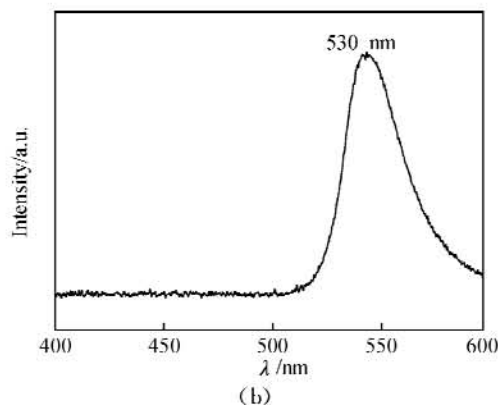
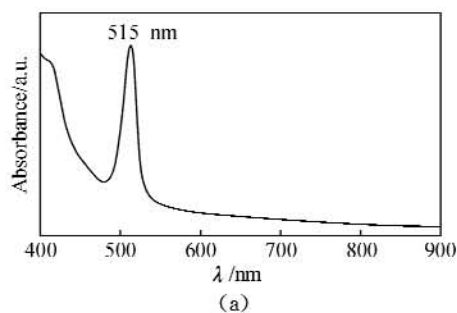


图4 $(C_8H_{17}NH_3)_2PbI_4$ 薄膜的室温 UV-Vis 吸收光谱(a)和荧光光谱(b)

Fig. 4 Room-temperature UV-Vis absorption spectra (a) and fluorescence spectra (b) of $(C_8H_{17}NH_3)_2PbI_4$ film

由于有机层的作用,无机层具有二维特性,激子只能在无机层内作二维运动,Ishihara 等人^[3,4]指出该体系材料中的激子束缚能和振动强度是如此之大,以至于仅仅用结构的二维特性来进行解释是不够的,为了得到一个合理的解释,提出了介电约束效应,由于有机层和无机层的介电常数不同所产生的介电约束效应,使得激子具有较大的束缚能和振动强度。例如,在 $(C_{10}H_{21}NH_3)_2PbI_4$ 中^[3],激发态大约有 370 meV 的束缚能,与之相比, PbI_2 的激发态只有 30 meV 的束缚能。激子束缚能的增强使得激子在室温下能够稳定存在,从而使材料的光学性能可以在室温下观察到。而在一般体材料中只能在极低温度下看到激子吸收峰^[6]。

除了吸收光谱强烈的激子跃迁,大的激子束缚能和振动强度还能导致室温下强烈的光致发光。分子因吸收外来辐射的光子能量而被激发,所产生的发光现象称为光致发光。而由第一电子激发单重态所产生的辐射跃迁而伴随的发光现象称为荧光。图 4(b)是 $(C_8H_{17}NH_3)_2PbI_4$ 薄膜的室温荧光发射光谱(激发波长为 325 nm),其发射峰与激子跃迁的吸收峰的位置差别非常小(15 nm),如此微小的位移表明发光来自于激子的复合,即电子从导带通过辐射跃迁丧失多余的能量而返回到价带,在辐射跃迁的去活化过程中,发生了光子的发射,并伴随着荧光的现象。

3 结 语

采用旋涂法制备了具有层状钙钛矿结构的有机/无机杂合物 $(C_8H_{17}NH_3)_2PbI_4$ 薄膜,该材料具有规则的层状二维结构,在室温下薄膜产生了强烈、尖锐的激子吸收峰,且在可见光范围内显示了强烈的光致发光。

参考文献:

- [1] David B M, Chondroudis K. Organic-Inorganic Electronics[J]. IBM J RES&DEV, 2001, 45(1): 29-44.
- [2] David B M. Thin-Film Deposition of Organic-Inorganic Hybrid Materials[J]. Chem Mater, 2001, 13: 3283-3298.
- [3] Ishihara T, Takahashi J, Goto T. Optical Properties of Low-Dimensional materials [J]. Solid State Commum, 1989, 69: 933.
- [4] Hong X, Ishihara T, Nurmikko A V. Dielectric Confinement Effect on Excitons in PbI_4 -Based Layered Semiconductors[J]. Phys Rev B, 1992, 45: 6961~6964.
- [5] 黄 昆. 固体物理学[M]. 北京: 高等教育出版社, 2002: 447.
- [6] 虞丽生. 半导体异质结物理[M]. 北京: 科学出版社, 1990: 30-40.

Preparation and photoluminescent properties of $(C_8H_{17}NH_3)_2PbI_4$ thin film

SHI Kun-yu¹, LIU Han-xing²

(1. School of Mechanical Electrical Engineering, Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430074, China;

2. State Key Laboratory of Advanced Technology for Materials Synthesis & Processing, Wuhan University of Technology, Wuhan 430070, China)

Abstract: Thin films of organic-inorganic layered perovskite-type hybrids $(C_8H_{17}NH_3)_2PbI_4$ were prepared by the spin-coating method. The results of XRD showed both powders and films taking on preferable layered crystal structures. The surface morphology of the films were observed using AFM. The room temperature UV Vis absorption spectra of the films showed a strong, clear exciton absorption peak, at the same time the room-temperature fluorescence spectra also exhibit strong luminescence peaks in the visible range.

Key words: organic-inorganic hybrid compounds; layered perovskite; photoluminescence

本文编辑:陈晓苹