新型半透明一维 $\text{MAPbI}_3 \cdot \text{DMF}$ 单晶材料的光电响应特性

秦昌东, 卢岳*, 隋曼龄*

北京工业大学材料与制造学部, 固体微观结构与性能北京重点实验室, 北京 100124

* 联系人, E-mail: luyue@bjut.edu.cn; mlsui@bjut.edu.cn

2021-02-10 收稿, 2021-04-16 修回, 2021-05-17 接受, 2021-05-19 网络版发表

国家重点研究发展计划(2016YFB0700700)、国家自然科学基金(11704015, 51621003, 12074016)、北京市教师队伍建设创新团队项目(IDHT20190503)、北京市教委科研项目(KM202110005003)和北京市科技创新服务能力建设-高精尖学科建设-材料科学与工程学科项目(PXM2019_014204_500031)资助

摘要 由于有机金属卤化物钙钛矿往往具有优异的光电性质, 因此其在光电探测器研发领域拥有广阔的应用前景和使用价值. 本文旨在开发制备适用于半透明光电器件的高性能材料, 并探索材料的潜在性质. 通过反溶剂法, 成功设计并制备出了一种尺寸可控且在大气环境下稳定的半透明线状 $\text{MAPbI}_3 \cdot \text{DMF}$ 单晶材料. 利用单晶X射线衍射(XRD)解析了半透明线的晶体结构, 发现其具有一维链状晶体结构, 因而具有一定的量子限域效应. 原位加热XRD谱和原位加热透射电子显微镜(TEM)分析结果表明, 该半透明晶体材料在 90°C 以下形貌及晶体结构基本保持不变, 其热稳定性较好. 紫外可见吸收光谱及静态光致发光光谱(PL)测试结果表明, 该材料带隙约为 1.58 eV , 与其可发射约 780 nm 的荧光相一致. 该单晶线的透明度在大于 500 nm 的范围内增大, 表明其具有良好的半透明特性. 最后, 搭建了简单的光电器件, 测试结果表明其具有较高的光电响应度(7.13 A W^{-1})和较快光电响应时间(9.95 ms), 因此适合应用于光电探测器领域. 该线状单晶材料优异的光电特性, 使其成为半透明光电器件核心吸光层的理想候选者.

关键词 半透明, 一维单晶材料, 光电探测器, 透射电子显微镜

金属卤化物钙钛矿材料由于具有优异的光电性能和低廉的制造成本, 使其在光伏发电和光电探测研究领域得到了广泛的关注^[1~3]. 在众多钙钛矿材料之中, 最具代表性的是有机无机杂化钙钛矿材料, 其在光伏发电领域的最高认证光电转换效率已接近 25.5% ^[4]. 除此之外, 其在激光器、发光二极管和光电探测器等领域也得到了深入的研究与探讨^[1,5~8].

近年来, 研究发现低维结构的钙钛矿材料往往具有独特的光学和电学性质. 例如, 将钙钛矿材料制成一维(1D)线状、二维(2D)层状甚至准零维(0D)量子点后^[9~12], 可以很好地发挥钙钛矿材料自身优异的量子限域效应, 从而改变光谱吸收范围、光电转换能力以及

光致电致发光能力, 进而达到三维(3D)块体钙钛矿无法具备的光电性能^[13~15]. 在以上不同维度钙钛矿材料之中, 1D线状材料由于具有尺寸可调控特性(长度和宽度在 $\text{nm}\sim\text{cm}$ 范围), 因此在微纳器件的研发领域具有较大的应用价值^[5,16~18]. 例如, 近期Yuan等人^[19]合成了一种1D有机溴化铅钙钛矿 $\text{C}_4\text{N}_2\text{H}_{14}\text{PbBr}_4$ 材料, 其具有蓝白光发射能力和较高的光致发光效率. Peng等人^[20]报道了一种1D晶体结构有机氯化铅钙钛矿 $\text{C}_3\text{H}_{14}\text{N}_2\text{PbCl}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 材料, 其可以发白光, 同时也具有超高的光致发光效率.

近些年来, 随着半透明光电及显示成像技术的发展, 人们逐渐将钙钛矿应用于太阳能电池、电子设备

引用格式: 秦昌东, 卢岳, 隋曼龄. 新型半透明一维 $\text{MAPbI}_3 \cdot \text{DMF}$ 单晶材料的光电响应特性. 科学通报, 2021, 66: 4458–4465

Qin C D, Lu Y, Sui M L. Photoelectric response characteristics of a novel translucent one-dimensional $\text{MAPbI}_3 \cdot \text{DMF}$ single crystal material (in Chinese). Chin Sci Bull, 2021, 66: 4458–4465, doi: 10.1360/TB-2021-0171

的显示器, 以及智慧变色玻璃等领域^[21~24]。目前, 钙钛矿材料在半透明光电探测器件中也得到了广泛研究, 光学透明的光电探测器使光电探测器集成在设备表面监测光线, 而不影响其美观^[25]。然而, 在基于钙钛矿材料的光电探测器中既保证透明度又实现高速光响应仍然是一个重大挑战。Deng等人^[26]制备了一种基于 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 纳米线的半透明光电探测器, 并证明了其具有 0.1 A W^{-1} 的中等光响应, 其透明度约为30%。基于2D钙钛矿 $(\text{C}_4\text{H}_9\text{NH}_3)_2\text{PbBr}_4$ 和无机钙钛矿 CsPbCl_3 的光电探测器表现出较高的透明度(75%~90%), 然而, 光响应仅限于紫外光区域(300~410 nm)^[27~29]。尽管钙钛矿材料可以获得较好的光电性能, 但其环境稳定性问题同样是一个不小的挑战^[30]。因此, 应用于光电探测器并具有吸光范围广、透明度高、环境稳定性高的钙钛矿材料仍需进一步研究。

本文通过反溶剂法制备了一种尺寸可调的半透明线状有机无机钙钛矿基 $\text{MAPbI}_3 \cdot \text{DMF}$ 单晶材料。其宽度可从百纳米调控到几十微米级, 而长度可以达到厘米级, 且在室温大气环境下稳定, 非常适合用于微纳器件的搭建。单晶衍射分析结果表明, 其具有一维链状晶体结构, 其中 CH_3NH_3^+ (MA)分子和 N,N -二甲基甲酰胺(DMF)分子围绕共边的 $\{\text{PbI}_3\}^-$ 八面体链组成, 并沿着 a 轴方向生长。该线状单晶材料在90°C时仍具有很好的稳定性。光学特性测试发现, 该材料对紫外光和可见光均可吸收, 但在500~784 nm吸收率明显降低, 说明其具备半透明特性。该线状单晶光电响应度约为 7.13 A W^{-1} , 光电响应时间约为9.95 ms, 在半透明光电探测器件领域具有广阔的应用前景。

1 实验

(i) 配制溶液。将0.0922 g PbI_2 (0.2 mmol)和0.0318 g MAI(0.2 mmol)加入到20 mL的玻璃瓶中, 再加入2 mL DMF溶剂。该溶液在70°C下连续搅拌1 h后冷却至室温, 形成分散良好的溶液备用。

(ii) X射线表征。所用的单晶X射线衍射仪型号分别为D8 VENTURE(Bruker, 德国Karlsruhe)和Supernova(Rigaku, 日本东京), 具有双光源系统, 即Mo靶和Cu靶。利用两台单晶X射线衍射仪分别对单晶材料的晶体结构进行标定, 为保证结果可信度, 多次收取单晶衍射数据。所用的原位加热X射线衍射仪型号为D8 ADVANCE(Bruker), 测量电压为30 kV, 电流为40 mA, 测量角度为 $10^\circ \sim 144^\circ$, 波长为0.15406 nm。

(iii) 电子显微镜表征。扫描电子显微镜(SEM)的型号为Helios NanoLab 600i(ThermoFisher, 美国Waltham), 在15 kV工作电压下的最高分辨率可以达到0.9 nm。透射电子显微镜(TEM)采用的是Titan 60-300 G2(ThermoFisher), 工作电压为300 kV, 具有透射模式和扫描透射(暗场)两种模式; 配备聚光镜球差校正器, 点分辨率可达0.68 Å; 配备Super-X四探头能谱仪(能量分辨率为138 eV), 可以对样品元素分布及含量进行分析。

(iv) 光电性能测试。利用紫外-可见分光光度计U-3010(日立, 日本东京)获得紫外可见吸光光谱。静态光致发光光谱(PL)由稳态瞬态荧光光谱仪FLS1000(Edinburgh Instruments Ltd, 英国Livingston)测得, 配备409和633 nm的激光器光源。光电响应性能利用Agilent B 1500 A半导体器件分析仪(深圳佳捷伦电子仪器有限公司)进行测试, 配备超快频率的斩波器, 可控制光源高频率开关。光电响应测试中, 被测试线状晶体的尺寸约为长0.5 cm, 宽 2×10^{-4} cm。

2 结果与讨论

2.1 半透明线状单晶材料的制备过程

制备不同尺寸一维单晶材料的实验方法如图1(a)~(d)所示。首先, 我们用反溶剂法制备了直径约600 nm的纳米线。该方法将甲苯(10 mL)滴入 PbI_2 (0.2 mol)、MAI(0.2 mol)和DMF(2 mL)的混合溶液中。随后会自动生成纳米线, 纳米线表面干净、结构完整(图1(e))。将含有纳米线的混合溶液加热到200°C, 纳米线重新溶解到溶液中, 再自然降温到室温, 即可得到单晶微米线, 微米线的宽度可达20 μm (图1(f))。此外, 可以通过缓慢降温的方法来控制单晶线的宽度和长度, 甚至可以制备宽度为几十个微米、长度为厘米级的线状单晶材料, 如图1(g)所示。光学照片显示, 该材料呈白色半透明状, 线状特征较为明显。

在钙钛矿材料制备过程中, 甲苯往往作为反溶剂来降低 PbI_2 和MAI等溶质在DMF溶液中的溶解度, 进而促进溶质的析出, 并维持沉淀相的形核长大。为了了解反溶剂甲苯对1D单晶线生长所起的作用, 我们模拟宏观合成方法, 在光学显微镜下对反溶剂法制备单晶线的生长过程进行了原位观察, 如图S1所示。当反溶剂甲苯与 PbI_2 和MAI的DMF溶液接触时, 接触面附近会产生过饱和区域, 单晶线在该区域形核生长, 随着反溶剂量的增大, 过饱和区域扩展, 单晶线持续增长。通过统

图1 (网络版彩色)线状单晶材料制备过程和形貌。(a)~(d) 1D单晶线的制备流程示意图; (e) 制备的1D单晶线的SEM图; (f) 得到的大单晶线的SEM图; (g) 线状单晶材料的光学照片

Figure 1 (Color online) The preparation process and morphology of the single crystal wires. (a)~(d) Schematic illustration of the preparation process of the single crystal wires; (e) SEM image of the prepared the single crystal wires; (f) SEM image of the obtained large single crystal wires; (g) an optical image of the single crystal wires

计和拟合单晶线的生长规律, 可以发现单晶线长度随时间的变化趋势满足以下关系:

$$L = 7.14t^{\frac{1}{2}}, \quad (1)$$

其中, L 是单晶线的长度, t 是生长时间. 从式(1)可以看出, L 和 t 之间存在 $1/2$ 的指数型生长规律, 说明单晶线的生长是由界面元素扩散所控制的^[31]. 除此之外, 由于甲苯往往作为表面活性剂之一来调控薄膜的形貌^[32], 因此本文中1D单晶线的线状生长也受到所吸附的甲苯分子界面的控制影响, 进而促进了前驱体中 $[\text{PbI}_6]^{4-}$ 八面体单元沿1D方向组装成链状结构.

2.2 一维单晶材料的晶体结构及物相稳定性

为了更深入地了解该半透明单晶材料的微结构特征, 利用TEM及能量色散谱(EDS)来确定材料的元素构成. 同时, 利用单晶衍射仪对其晶体结构数据进行收集和解析, 进而确定其晶体结构类型. 首先, EDS能谱测试结果(图2(a))表明, 该单晶线材料主要由Pb、I、C、N和O元素构成. 需要指出的是, 材料合成过程中只有DMF溶剂含有氧元素, 说明1D单晶体中DMF分子很可能进入了材料的晶格中. 除此之外, Pb和I的原子含量比例约为1:3, 该构成与 MAPbI_3 的成分构成极为类似. 综合以上结果, 可以合理猜测, 该1D单晶材料极可能是以 $\text{MAPbI}_3 \cdot \text{DMF}$ 的化学配比构成. 而单晶衍射解析

结果表明, 该单晶材料的晶体结构空间群是 $P2_1/m$, 晶胞参数为 $a=4.58 \text{ \AA}$, $b=25.49 \text{ \AA}$, $c=12.21 \text{ \AA}$, $\alpha=\gamma=90^\circ$, $\beta=95.96^\circ$, 其原子排列如图2(b)所示, 具体结构及可信度分析请参考表S1. 从图2(b)沿 $[100]$ 的 a 轴方向观察, 可以很明显看出, 该半透明线型材料具备1D链状晶体结构, 其中 $\{\text{PbI}_3\}^-$ 八面体链通过共边连接方式沿 a 轴延伸(图2(c)). 另外, MA基团和DMF基团围绕在 $\{\text{PbI}_3\}^-$ 八面体的周围, 组成了一种类似于核壳结构的1D量子线. 而图2(d)则进一步表明DMF基团和附近的MA基团是通过氢键方式进行结合, 参与了该半透明单晶材料的晶格构成.

在钙钛矿材料制备过程中, DMF往往作为一种强极性溶剂对MAI和 PbI_2 进行溶解. 研究表明, 由于DMF分子和 MA^+ 存在较强的氢键键合, 溶剂挥发时DMF分子会参与晶体的结晶过程, 进而形成稳定的中间相 $(\text{MAI})_m\text{-PbI}_2\text{-(DMF)}_n$ ^[33]. 在研究中, 由于反溶剂甲苯的快速加入, 溶质分子会快速析出, 而DMF和 MA^+ 的强氢键相互作用会进一步促进MAI- PbI_2 -DMF分子作为一个整体参与到晶体的形核生长过程中, 进而形成1D链状结构的 $\text{MAPbI}_3 \cdot \text{DMF}$ 单晶材料. 正是由于DMF分子参与到结晶过程中, 使得Pb和I组成的八面体链在 (100) 平面上尺寸较小, 而链与链之间以分子键为主, 表现出很强的量子限域效应. 需要指出的是, 该结构特征在Hao等人^[34]的研究中被报道. 他们在制备钙钛矿电

图 2 (网络版彩色)线状单晶材料的成分、结构和热稳定性. (a) 1D 纳米线的EDS图. (b) 1D单晶线的晶体结构. (c) 共边的碘化铅 $\{PbI_3\}^-$ 八面体链的结构图. (d) MA和DMF分子在单晶中的结合方式示意图. (e)~(j) 1D单晶线原位加热的高角环形暗场扫描透射(HAADF-STEM)图. 20(k)和100°C(l)下单晶线的选区电子衍射图

Figure 2 (Color online) The composition, structure, and thermal stability of the single crystal wire. (a) EDS mapping of 1D nanowire. (b) Structure of the 1D single crystal wire. (c) View of an individual lead iodide $\{PbI_3\}^-$ wire with edge sharing octahedrons. (d) The combination of MA and DMF molecules in the single crystal wire. (e)~(j) HAADF-STEM images of the single crystal wire during *in situ* heating. The selected area electron diffraction patterns of the single crystal wire at 20 (k) and 100°C (l), respectively

池薄膜的过程中发现, 未退火的薄膜中存在该中间结构, 但是并没有进一步地研究该结构特征材料的光电性能.

为了了解环境对该1D单晶结构稳定性的影响, 我们通过XRD研究了其在室温空气环境下(温度为 $\sim 25^\circ\text{C}$ 、湿度为 $\sim 40\%$)长时间静置时的晶体结构稳定性, 如图S2

所示, 结果表明长时间在空气中静置对该结构的稳定性影响不大. 另外, 也对该单晶材料的热稳定性进行了研究. 通过原位加热的方法在TEM下对其演变过程进行了观察, 结果如图2(e)~(j)所示. 当温度从 20°C 上升到 90°C 时, 1D单晶线状形貌保持完整, 且晶体结构保持不变. 但是, 当温度升高到 100°C 时, 其形貌明显变成了疏松的多孔结构(图S3所示加热前后的SEM图也证明了这一点). 通过对20和 100°C 下的纳米线进行选区电子衍射标定发现, 其晶体结构由原来的单斜结构变成了立方的钙钛矿结构. 这说明温度过高时, 1D线状材料 $MAPbI_3 \cdot DMF$ 内部的DMF有机分子会从结构中脱出. 而原位加热XRD结果(图S4)则进一步证明了该材料在低于 90°C 时的结构基本不变, 但是加热到 100°C 时, 纳米线转变为立方钙钛矿 $MAPbI_3$. 该结果表明1D单晶 $MAPbI_3 \cdot DMF$ 在 90°C 时仍具有很好的稳定性.

2.3 半透明一维单晶材料的光电特性

为了了解合成的一维单晶结构材料的光物理性质, 我们通过紫外-可见吸收光谱和光致发光光谱(PL)来研究其光学性质, 如图3(a)所示. 紫外可见吸收光谱显示, 该材料对 $300 \sim 800 \text{ nm}$ 的光子均有一定的吸收, 表明该单晶线既可以吸收紫外光又可以吸收可见光. 但是其对波长 $500 \sim 800 \text{ nm}$ 的可见光吸收明显较弱, 与该材料半透明的物理性质一致. 通过Tauc plot法对吸收光谱进行处理, 可以计算出单晶线的带隙约为 1.58 eV (图3(a)中插图). 另外, 通过静态PL测试发现, 该单晶材料受到 409 和 633 nm 的激光辐照时能发出约 780 nm 的荧光, 而且其发光位置与Tauc plot法计算的带隙一致. 从上述吸收光谱和PL测试结果可以看出, 该1D晶体结构材料具有较大的吸光波段, 也表明其具有半透明的光学特性. 为了定量表征单晶材料的半透明性质, 我们对吸光光谱所对应的透明度进行了计算:

$$T = 10^{-A}, \quad (2)$$

其中, A 为吸光度, T 为透明度. 由透明度曲线(图3(b))可以明显看出, 单晶材料在大于 500 nm 的波长范围内透明度明显增大, 说明其具有优异的半透明性质.

为了进一步了解实验合成的1D晶体结构材料的光电特性, 我们将其搭建成光电测试微纳器件, 同时在黑暗和 409 nm 激光(0.01 W cm^{-2})辐照下测试其光电性质. 首先, 将线状单晶材料均匀地分散到干净的Si基底上, 并在光学显微镜下将铜电极粘到单晶线的两端作成简

单的光电探测器器件(图4(a)). 在此器件基础上, 2个铜电极之间加上 $\pm 1V$ 的偏压来测试其电流-电压(I - V)曲线

(图4(b)). 光电流 I_{ph} 可以通过公式 $I_{ph}=I_{light}-I_{dark}$ 得到, I_{light} 和 I_{dark} 分别为光照和避光条件下的电流. 探测器响应度

图3 (网络版彩色)线状单晶材料的光学性质. (a) 单晶线的紫外可见(UV-Vis)吸收光谱和PL谱; 插图为Tauc plot图, 可计算材料的带隙 $E_g=1.58$ eV. 实线和虚线代表的PL谱分别用409和633 nm激光激发产生. (b) 基于单晶线吸收光谱计算得出的透明度

Figure 3 (Color online) The optical properties of the single crystal wires. (a) UV-Vis absorption and PL spectroscopy for the single crystal wires. The band gap is 1.58 eV calculated by the inserted Tauc plot image. Laser with the wavelength of 409 and 633 nm generates the PL spectrum represented by solid and dash line, respectively. (b) Calculated transmittance spectrum of the single crystal wires based on the UV-Vis absorption spectrum

图4 (网络版彩色)线状单晶材料的光电性质. (a) 微纳器件光电响应测试方法示意图. (b) 有、无409 nm激光(0.01 W cm^{-2})辐照下的1D晶体结构 I - V 曲线. (c) 409 nm激光(0.01 W cm^{-2})辐照下, 0.3 V 偏压下光电流随时间变化(I - t)曲线, 光电响应度 R 可以达到 7.13 A W^{-1} . (d) 1D晶体结构材料某个周期的 I - t 曲线, 光电响应时间为 9.95 ms

Figure 4 (Color online) The photoelectric properties of the single crystal wires. (a) Schematic diagram of photoelectric response test. (b) The I - V curve of the single crystal wire with or without 409 nm laser (0.01 W cm^{-2}). (c) I - t curve of 1D perovskite measured under 409 nm laser (0.01 W cm^{-2}) at 0.3 V , $R=7.13 \text{ A W}^{-1}$. (d) One cycle of I - t curves for the material with 1D crystal structure. The photoelectric response time is 9.95 ms

可以由 $R = \frac{J_{\text{ph}}}{L_{\text{light}}}$ 得到^[35], 其中 J_{ph} 是光电流密度. 本研究中 $L_{\text{light}} = 0.01 \text{ W cm}^{-1}$ 是光源的有效功率密度. 结果显示, 在 $\pm 1 \text{ V}$ 的偏压下没有光照时, 单晶线的电流是 240 nA ; 但在光照下, 电流增加到 525 nA , 说明光生载流子对半透明单晶线状材料导电特性具有显著的贡献(图4(b)). 光电流 I_{ph} 为 285 nA , 该微米线的横截面积为 $S = 4 \times 10^{-6} \text{ cm}^2$ ($20 \text{ }\mu\text{m} \times 20 \text{ }\mu\text{m}$), 则光电流密度为 $J_{\text{ph}} = \frac{I_{\text{ph}}}{S} = 7.13 \times 10^{-2} \text{ A cm}^{-2}$. 由此可以得出光电响应度达到 7.13 A W^{-1} , 该数值在已报道的钙钛矿光电探测器器件中处于较优异的水平^[27,29]. 同时, 利用斩波器将光变为时间间隔为 0.15 s 的脉冲光, 此时在 0.3 V 的偏压下测试得到材料光电响应时间约为 9.95 ms (图4(c), (d)). 以上研究结果表明, 本研究所合成的半透明单晶线状材料具

有良好的光电性能, 其独特的光电特性有助于其应用于光电探测器等微纳器件领域.

3 结论

本文通过反溶剂法制备了一种尺寸可调的半透明单晶光电材料. 该材料具有1D晶体结构, 其中MA基团和DMF基团围绕着共边的 $\{\text{PbI}_3\}^-$ 八面体链组成1D链状结构. 该材料在 90°C 仍具有很好的稳定性. 除此之外, 该材料具有吸收紫外和可见光的特性, 紫外激发时可产生波长为 $772\sim 785 \text{ nm}$ 的荧光, 可能与其 1.58 eV 的吸收带隙有关. 然而, 该材料对 $500\sim 800 \text{ nm}$ 的可见光吸收较弱, 因此具有一定的半透明特性. 除此之外, 该1D晶体结构线状材料具有较好的光电响应特性, 在光电探测器领域具有应用潜力.

参考文献

- 1 Yuan M, Quan L N, Comin R, et al. Perovskite energy funnels for efficient light-emitting diodes. *Nat Nanotechnol*, 2016, 11: 872–877
- 2 Zhao L, Luo D, Wu J, et al. High-performance inverted planar heterojunction perovskite solar cells based on lead acetate precursor with efficiency exceeding 18%. *Adv Funct Mater*, 2016, 26: 3508–3514
- 3 Green M A, Ho-Baillie A, Snaith H J. The emergence of perovskite solar cells. *Nat Photonics*, 2014, 8: 506–514
- 4 Mai C, Zhou Q, Xiong Q, et al. Donor- π -acceptor type porphyrin derivatives assisted defect passivation for efficient hybrid perovskite solar cells. *Adv Funct Mater*, 2020, 31: 2007762
- 5 Eaton S W, Lai M, Gibson N A, et al. Lasing in robust cesium lead halide perovskite nanowires. *Proc Natl Acad Sci USA*, 2016, 113: 1993–1998
- 6 Ding J, Du S, Zhao Y, et al. High-quality inorganic-organic perovskite $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ single crystals for photo-detector applications. *J Mater Sci*, 2017, 52: 276–284
- 7 Ge W, Shi J, Xu M, et al. Dual modulating luminescence in all-inorganic perovskite CsPbBr_3 quantum dots. *Opt Mater*, 2021, 113: 110822
- 8 Jiang Y, Cui M, Li S, et al. Reducing the impact of Auger recombination in quasi-2D perovskite light-emitting diodes. *Nat Commun*, 2021, 12: 336
- 9 Ahmad S, Yu W, Lu R, et al. Formamidinium-incorporated Dion-Jacobson phase 2D perovskites for highly efficient and stable photovoltaics. *J Energy Chem*, 2021, 57: 632–638
- 10 Sheng X, Liu Y, Wang Y, et al. Cesium lead halide perovskite quantum dots as a photoluminescence probe for metal ions. *Adv Mater*, 2017, 29: 1700150
- 11 Zhou N, Shen Y, Li L, et al. Exploration of crystallization kinetics in quasi two-dimensional perovskite and high performance solar cells. *J Am Chem Soc*, 2018, 140: 459–465
- 12 Tsai H, Nie W, Blancon J C, et al. High-efficiency two-dimensional Ruddlesden-Popper perovskite solar cells. *Nature*, 2016, 536: 312–316
- 13 Liu S, Lin S, You P, et al. Black phosphorus quantum dots used for boosting light harvesting in organic photovoltaics. *Angew Chem Int Edit*, 2017, 56: 13717–13721
- 14 Ma Z, Li F, Sui L, et al. Tunable color temperatures and emission enhancement in 1D halide perovskites under high pressure. *Adv Opt Mater*, 2020, 8: 2000713
- 15 Wang L, Huang Y, Waleed A, et al. A-site cation effect on growth thermodynamics and photoconductive properties in ultrapure lead iodine perovskite monocrystalline wires. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2017, 9: 25985–25994
- 16 Zhang D, Yu Y, Bekenstein Y, et al. Ultrathin colloidal cesium lead halide perovskite nanowires. *J Am Chem Soc*, 2016, 138: 13155–13158
- 17 Dou L, Lai M, Kley C S, et al. Spatially resolved multicolor CsPbX_3 nanowire heterojunctions via anion exchange. *Proc Natl Acad Sci USA*, 2017, 114: 7216–7221
- 18 Lai M, Kong Q, Bischak C G, et al. Structural, optical, and electrical properties of phase-controlled cesium lead iodide nanowires. *Nano Res*, 2017, 10: 1107–1114
- 19 Yuan Z, Zhou C, Tian Y, et al. One-dimensional organic lead halide perovskites with efficient bluish white-light emission. *Nat Commun*, 2017, 8:

14051

- 20 Peng Y, Yao Y, Li L, et al. White-light emission in a chiral one-dimensional organic-inorganic hybrid perovskite. *J Mater Chem C*, 2018, 6: 6033–6037
- 21 Yuan L, Wang Z, Duan R, et al. Semi-transparent perovskite solar cells: Unveiling the trade-off between transparency and efficiency. *J Mater Chem A*, 2018, 6: 19696–19702
- 22 You P, Liu Z, Tai Q, et al. Efficient semitransparent perovskite solar cells with graphene electrodes. *Adv Mater*, 2015, 27: 3632–3638
- 23 Bush K A, Bailie C D, Chen Y, et al. Thermal and environmental stability of semi-transparent perovskite solar cells for tandems enabled by a solution-processed nanoparticle buffer layer and sputtered ITO electrode. *Adv Mater*, 2016, 28: 3937–3943
- 24 Ono L K, Wang S, Kato Y, et al. Fabrication of semi-transparent perovskite films with centimeter-scale superior uniformity by the hybrid deposition method. *Energy Environ Sci*, 2014, 7: 3989–3993
- 25 Ning Y, Zhang Z, Teng F, et al. Novel transparent and self-powered UV photodetector based on crossed ZnO nanofiber array homojunction. *Small*, 2018, 14: 1703754
- 26 Deng H, Yang X, Dong D, et al. Flexible and semitransparent organolead triiodide perovskite network photodetector arrays with high stability. *Nano Lett*, 2015, 15: 7963–7969
- 27 Kumar M, Kim H S, Park D Y, et al. A non-volatile “programmable” transparent multilevel ultra-violet perovskite photodetector. *Nanoscale*, 2018, 10: 11392–11396
- 28 Zhang J, Wang Q, Zhang X, et al. High-performance transparent ultraviolet photodetectors based on inorganic perovskite CsPbCl₃ nanocrystals. *RSC Adv*, 2017, 7: 36722–36727
- 29 Li Y, Shi Z, Liang W, et al. Highly stable and spectrum-selective ultraviolet photodetectors based on lead-free copper-based perovskites. *Mater Horiz*, 2020, 7: 530–540
- 30 Park B W, Seok S I. Intrinsic instability of inorganic-organic hybrid halide perovskite materials. *Adv Mater*, 2019, 31: 1805337
- 31 Haüßer F, Voigt A. Ostwald ripening of two-dimensional homoepitaxial islands. *Phys Rev B*, 2005, 72: 035437
- 32 Paek S, Schouwink P, Athanasopoulou E N, et al. From nano- to micrometer scale: The role of antisolvent treatment on high performance perovskite solar cells. *Chem Mater*, 2017, 29: 3490–3498
- 33 Hu Q, Zhao L, Wu J, et al. *In situ* dynamic observations of perovskite crystallisation and microstructure evolution intermediated from [PbI₆]⁴⁻ cage nanoparticles. *Nat Commun*, 2017, 8: 15688
- 34 Hao F, Stoumpos C C, Liu Z, et al. Controllable perovskite crystallization at a gas-solid interface for hole conductor-free solar cells with steady power conversion efficiency over 10%. *J Am Chem Soc*, 2014, 136: 16411–16419
- 35 Dou L, Yang Y M, You J, et al. Solution-processed hybrid perovskite photodetectors with high detectivity. *Nat Commun*, 2014, 5: 6404

补充材料

图S1 线状单晶材料的原位生长过程和生长机制

图S2 一维单晶材料空气中静置不同时间的XRD谱线

图S3 20和100°C时1D纳米线的SEM图

图S4 从室温到100°C原位加热的XRD谱线

表S1 1D纳米线的单晶X衍射数据

本文以上补充材料见网络版csb.scichina.com. 补充材料为作者提供的原始数据, 作者对其学术质量和内容负责.

Summary for “新型半透明一维MAPbI₃·DMF单晶材料的光电响应特性”

Photoelectric response characteristics of a novel translucent one-dimensional MAPbI₃·DMF single crystal material

Changdong Qin, Yue Lu^{*} & Manling Sui^{*}

Beijing Key Laboratory of Microstructure and Property of Solids, Faculty of Materials and Manufacturing, Beijing University of Technology, Beijing 100124, China

^{*} Corresponding authors, E-mail: luyue@bjut.edu.cn; mlsui@bjut.edu.cn

Organic halide perovskites have broad application prospects in photoelectric detector due to their excellent photoelectric properties. Moreover, there has been growing interest in applying halide perovskites to semitransparent photovoltaics to achieve the highest combination of transparency and efficiency. In this paper, we aimed to prepare high-performance materials which are suitable for translucent optoelectronic devices using new preparation methods and explore the potential properties of these materials.

We successfully synthesize a type of translucent linear MAPbI₃·DMF single crystal material with controllable size and good stability in atmospheric environment using the anti-solvent method. Toluene, which is often used as one of the surfactants to control the morphology of the perovskite films, was used as an anti-solvent in this paper. The growth of the one-dimensional (1D) single crystal wires was regulated by the control of the adsorbed toluene molecular at the interface, promoting the [PbI₆]⁴⁻ octahedral unit in the precursor to assemble into a chain structure along the 1D direction. In addition, we could control the width and length of the single crystal wires via a slow cooling process. The width can reach tens of microns, and the length of the single crystal wires can be the centimeter level.

The crystal structure of the transparent wire was analyzed using single crystal X-ray diffraction (XRD). The material exhibited a good 1D chain structure with an infinitely extended single edge-sharing octahedral lead halide chain {PbI₃}⁻ surrounded by CH₃NH₃⁺ (MA) and *N,N*-dimethylformamide (DMF). Through XRD characterization of the crystal structure after keeping the material at room temperature in air (~25°C, humidity ~40%) for a long time, we found that the single-crystal wire showed good stability in air. In addition, *in situ* heating XRD and *in situ* heating transmission electron microscopy (TEM) analyses showed that the morphology and crystal structure of the semi-transparent perovskite remained stable at 90°C, indicating that this material has good thermal stability. Further, an ultraviolet-visible absorption spectroscopy test showed that this material could absorb photons at 300–800 nm, indicating that the obtained single crystal wire could absorb both ultraviolet and visible light. The material also exhibited a strong transmission effect for photons with wavelengths ranging from 500 to 784 nm, indicating that the material has the semi-transparent property. According to the absorption spectrum, the transparency was calculated, and it was found that the transparency of single crystal materials increased in the range of more than 500 nm, further implying that they have excellent translucence properties. Photoluminescence (PL) spectrum test showed that the single crystal material could emit ~780 nm of fluorescence under laser irradiations of 409 and 633 nm. Furthermore, using the Tauc plot method, we determined that this material has a bandgap of ~1.58 eV, which is consistent with the PL test. In addition, this material shows good responsivity (7.13 A W⁻¹) with a response time of 9.95 ms, making it suitable for photodetector applications.

The good stability and photoelectric properties make this linear single crystal material an ideal candidate for the core absorbent layer of semi-transparent photodetector devices. This research work is expected to provide a reference for the development of transparent perovskite materials with high stability and good photoelectric properties.

translucent, one-dimensional single crystal, photodetector, transmission electron microscopy (TEM)

doi: [10.1360/TB-2021-0171](https://doi.org/10.1360/TB-2021-0171)