材料、结构及工艺

DOI：10.16818/j.issn1001－5868.2020.04.016

偏振发光的钙钛矿纳米线薄膜

王健越[1,3]，魏雅平[2,3]，邱龙臻[3]，朱　俊[3]*

（合肥工业大学 1. 电子科学与应用物理学院；2. 化学与化工学院；
3. 光电技术研究院 特种显示与成像技术安徽省技术创新中心，合肥 230009）

摘　要： 偏振发光薄膜在液晶显示中有潜在的应用，可有效降低能耗。制备偏振发光薄膜的关键在于对发光材料进行有序的取向。以各向异性的 $CsPbBr_3$ 纳米线为发光材料，使用偏心旋涂法对其进行取向并制备偏振发光薄膜。采用荧光光谱仪测试薄膜的偏振度，使用扫描电镜观察纳米线的取向形貌。通过改变偏心旋涂的基底、纳米线分散液的浓度和溶剂组分来优化纳米线薄膜的取向，获得了良好的荧光偏振度。

关键词： 钙钛矿纳米线；偏心旋涂；偏振发光；各向异性；取向

中图分类号： TB34　**文章编号：** 1001－5868(2020)04－0531－04

The Perovskite Nanowire Films with Polarized Luminescence

WANG Jianyue[1,3], WEI Yaping[2,3], QIU Longzhen[3], ZHU Jun[3]

(1. School of Electronic Science & Applied Physics; 2. School of Chemistry and Chemical Engineering; 3. Special Display and Imaging Technology Innovation Center of Anhui Province, Academy of Optoelectric Technology, Hefei University of Technology, Hefei 230009, CHN)

Abstract: Polarized light-emitting films have potential applications in liquid crystal displays and can significantly reduce energy consumption. The key to the preparation of polarized light-emitting films lies in the ordered orientation of the light-emitting materials. In this paper, the anisotropic $CsPbBr_3$ nanowires were used as the luminescent material, and the off-center spin-coating method was used to perpare the polarized luminescent film. The fluorescence spectrometer was used to test the degree of polarization of the film, and scanning electron microscope was used to observe the orientation of the nanowires. The orientation of the nanowire film was optimized by changing the substrates, nanowire dispersion concentration, and solvent composition, and a good fluorescence polarization degree was obtained.

Key words: perovskite nanowires; off-center spin-coating; polarized emission; anisotropy; alignment

0　引言

偏振发光薄膜在立体投影、液晶显示等光学领域有着广泛的应用。通常的液晶显示屏(LCD)利用线偏振光来控制光的通断，而直接采用偏振背光源可以大大降低 LCD 的成本并提高器件效率。偏振发光薄膜是制备偏振光源的关键。对无机材料来说，实现偏振发光一般需要各向异性的晶体，从而产生各向异性的光子发射，比如纳米棒/线、纳米片/盘等。钙钛矿纳米材料是一种性能优异的发光材料，有着发射峰窄、颜色可调、荧光量子产率高等优势。Tauber 等[1]于 2016 年报道了 $CH_3NH_3PbI_3$ 单根纳米线的偏振光致发光(PL)，其偏振度高达 0.7。Jurow 等[2]于 2017 年报道了钙钛矿纳米晶体薄膜的偏振发射。2018 年，Raja 等[3]使用聚合物材料与

收稿日期：2020－01－14.
基金项目：安徽省杰出青年科学基金项目(1708085J09).
*通信作者：朱　俊　　E-mail：jzhu@hfut.edu.cn

钙钛矿纳米线浇铸共混，通过拉伸取向制备了偏振光致发光薄膜，获得了 0.44 的偏振度。2019 年，Meng 等[4] 采用原位法在聚乙烯醇中合成 $CH_3NH_3PbX_3$ 纳米晶体，通过静电纺丝技术制备了偏振荧光的纳米纤维，其最高荧光偏振度达到了 0.53。这些研究证明，钙钛矿纳米材料具有优异的偏振特性。

取向方法是制备偏振发光薄膜的关键。目前已报道的取向方法有模板辅助成膜法[5-8]、Langmuir-Blodgett 沉积成膜法[9]、摩擦取向法[10-11]、机械拉伸法[12-14]，以及偏心旋涂法[15-17]等。对于钙钛矿纳米晶体，目前常用的制备偏振发光薄膜的方法主要是拉伸取向法和静电纺丝取向法[3-4]。这两种方法都需要聚合物掺杂，工艺较为复杂。偏心旋涂法是一种新兴的取向方法，2014 年 Yuan 等[15]首次报道了这种方法。但目前这种方法还没有应用于无机纳米材料的偏振发光领域。相对于其他取向工艺，偏心旋涂法无需添加聚合物辅助取向，而且可以直接在基板上成膜，在薄膜晶体管[15]、偏振发光以及光学薄膜制备等领域非常有发展潜力。

本文采用偏心旋涂法对钙钛矿纳米线进行取向，制备出了偏振发光薄膜。通过多种优化，使得制备的钙钛矿纳米线薄膜的荧光偏振度超过 0.4，这表明偏心旋涂取向法可以从多种路径优化取向，从而适应不同的材料特性。

1 偏心旋涂法制备钙钛矿纳米线取向薄膜

采用文献[18]报道的方法合成 $CsPbBr_3$ 钙钛矿纳米线，样品的透射电镜(TEM)图如图 1 所示。纳米线直径约为 10 nm，长度为数百纳米。对合成样品使用 $PbBr_2$ 溶液进行表面处理，得到的纳米线的荧光量子产率达到了 28%。随后使用偏心旋涂法对纳米线分散液进行取向成膜。

偏心旋涂取向就是将旋涂基板放置在远离旋涂机真空吸头中心的位置，利用旋涂时溶液快速挥发时产生的剪切力使纳米线取向。对 5 mg/ml 的 $CsPbBr_3$ 纳米线，分别使用中心旋涂和偏心旋涂在面积为 9 mm^2 的玻璃基底上成膜，并测试薄膜的荧光偏振度。使用偏振片和荧光光谱仪对薄膜进行测试，使偏振片光轴与薄膜取向方向成垂直或者平行，分别测试其 PL 强度。偏振度公式如下：

$$P=(L_1-L_2)/(L_1+L_2) \quad (1)$$

式中，P 为钙钛矿纳米线的偏振度，L_1 和 L_2 分别为钙钛矿纳米线取向方向和偏振片光轴方向成平行和垂直时所测得的薄膜荧光强度。如图 2 所示，中心旋涂成膜的 $CsPbBr_3$ 纳米线薄膜偏振度可以忽略不计，而偏心旋涂成膜的 $CsPbBr_3$ 纳米线薄膜偏振度达到了 0.45。扫描电镜(SEM)也清晰地显示出两种成膜方式在纳米线取向上的差别。中心旋涂的纳米线薄膜如图 3(a)所示，纳米线在基底上随机分布，杂乱无序。偏心旋涂的纳米线薄膜如图 3(b)所示，纳米线沿基片径向有序排列。可见，采用偏心旋涂取向法制备的薄膜具有良好的取向效果。

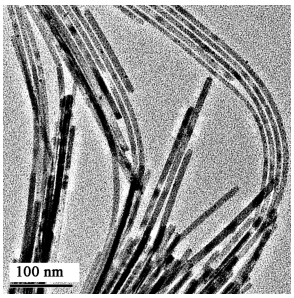
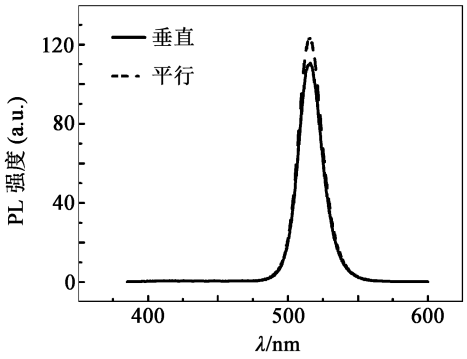
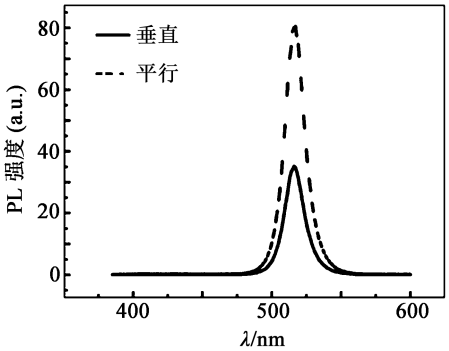


图 1 $CsPbBr_3$ 钙钛矿纳米线 TEM 图

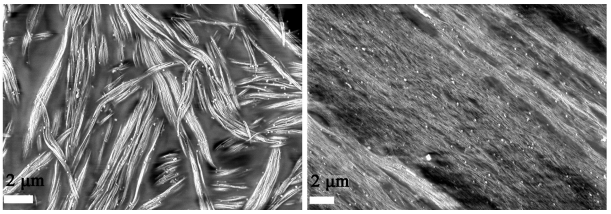


(a) 中心旋涂的 $CsPbBr_3$ 钙钛矿纳米线薄膜 PL 谱



(b)偏心旋涂的 $CsPbBr_3$ 钙钛矿纳米线薄膜 PL 谱

图 2 不同取向的 $CsPbBr_3$ 钙钛矿纳米线薄膜偏振特性对比图



（a） 中心旋涂　　（b） 偏心旋涂

图 3　是否取向的 $CsPbBr_3$ 钙钛矿纳米线薄膜表面形貌

钙钛矿纳米线是以分散液的形式散在溶剂中，那么一定溶剂中纳米线的相互作用可能会对取向效果有影响。用不同浓度的纳米线己烷分散液，使用偏心旋涂取向技术，在玻璃片上制备钙钛矿纳米线薄膜，探究纳米线分散液浓度对薄膜荧光偏振度的影响。以 5 mg/ml 为间隔，使用较少的分散液体，以尽量减少浓度估算的误差。如表 1 所示，当分散液浓度从 5 mg/ml 上升到 25 mg/ml 时，经过偏心旋涂取向的纳米线的薄膜荧光偏振度由 0.45 下降到 0.18。这说明使用偏心旋涂取向法对纳米线进行取向，得到的薄膜 PL 偏振度与分散液的浓度呈反比。因为偏心旋涂法的取向过程是对纳米线分散液整体施加一个定向离心力，在一定溶剂下，过多的钙钛矿纳米线的数量不利于纳米线的成膜取向。

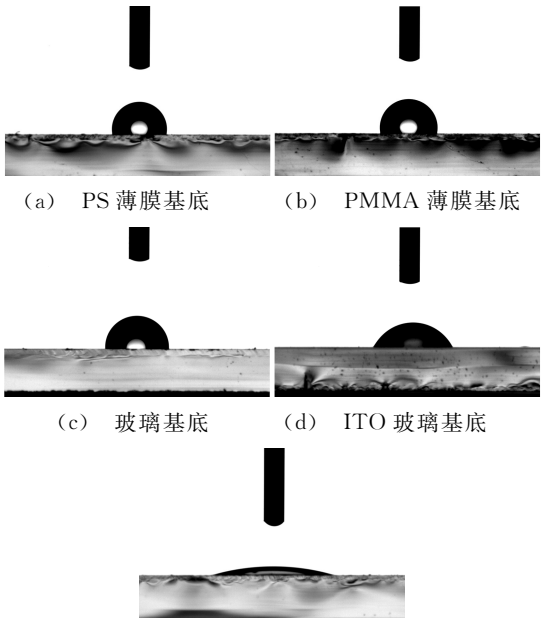
表 1　纳米线分散液浓度对偏心旋涂取向效果的影响

浓度/(mg·ml^{-1})	薄膜荧光偏振度
5	0.45
10	0.39
15	0.31
20	0.26
25	0.18

对于偏心旋涂取向技术，能影响到最终的纳米线薄膜取向效果的因素还有很多，薄膜基片的表面亲/疏水性是其中之一。在偏心旋涂的过程中，溶剂随转速的增加迅速挥发，而在溶剂挥发方向，也就是离心力的方向，溶剂挥发产生的剪切力使得钙钛矿纳米线沿离心力方向有序排列，在这个过程中，纳米线与基片的接触性会对最终的取向效果产生影响。选取多种不同的基底表面，它们具有不同的接触角，

表 2　不同基底对于偏心旋涂取向效果的影响

基底	接触角/(°)	薄膜荧光偏振度
PS	103	0.27
PMMA	102	0.33
玻璃	92	0.34
ITO 玻璃	62	0.44
PEDOT：PSS	16	0.42



（a） PS 薄膜基底　　（b） PMMA 薄膜基底

（c） 玻璃基底　　（d） ITO 玻璃基底

（e） PEDOT：PSS 薄膜基底

图 4　不同基底表面接触角图

如表 2 和图 4 所示。分别采用聚苯乙烯(PS)基底、聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)基底、玻璃基底、ITO 基底和 PEDOT：PSS 基底，来检验偏心旋涂取向法中，旋涂基底的表面接触性对纳米线取向效果的影响。

可以看出，在有着较大接触角的 PS，PMMA 和玻璃片基底上偏心旋涂，所得到的纳米线薄膜荧光偏振度相对较小，而在 ITO 玻璃片、PEDOT：PPS 等接触角较小的基底上偏心旋涂，所得到的纳米线薄膜荧光偏振度相对较大。这说明那些有着较小的接触角、具有亲水性表面的基底更适合于纳米线的取向，这可能是因为亲水性的表面润湿性更好，更有利于钙钛矿纳米线的有序排列。

溶剂工程也是偏振发光取向中常用的调控手段，考虑到在偏心旋涂中，纳米线受到溶液挥发时的剪切力而取向，取向时间的长短对取向效果也会造成一定影响。取向时间的长短和纳米线溶剂的挥发时间相关，而通常来说溶剂挥发时间和溶剂自身的沸点有关，己烷为低沸点溶剂，沸点为 69 ℃，甲苯为高沸点溶剂，沸点为 110 ℃。在这里使用不同的己烷和甲苯溶液混合比例，利用混合溶剂中不同的溶剂组分来调节偏心旋涂过程中纳米线溶剂的挥发速度，从而调节钙钛矿纳米线薄膜的荧光偏振度。如表 3 所示，使用的钙钛矿纳米线分散液混合溶剂比例为 $V_{己烷}$ ：$V_{甲苯}$ ＝3：1 的样品的薄膜荧光偏振度

为0.32,而随着混合溶剂中甲苯溶剂比例的升高,样品的薄膜荧光偏振度也逐渐升高。可以看出,在混合溶剂中,高沸点甲苯溶剂的含量越多,越有利于钙钛矿纳米线的取向。这也证实了作者的推论。

表3 不同纳米线溶剂比例对偏心旋涂取向效果的影响

溶剂比例($V_{己烷}$ ∶ $V_{甲苯}$)	薄膜荧光偏振度
3∶1	0.32
2∶1	0.33
1∶1	0.35
1∶2	0.41
1∶3	0.43

2 结论

使用偏心旋涂取向法制备了$CsPbBr_3$纳米线取向薄膜,并优化了薄膜基底、溶剂比例、分散液浓度等取向参数,获得的最高薄膜荧光偏振度超过了0.4。偏心旋涂取向技术简单可靠,取向和成膜合为一体,非常适合无机材料的取向研究,为制备新型高效偏振荧光的薄膜和器件提供了新的思路。

参考文献:

[1] Tauber D, Dobrovolsky A, Camacho R, et al. Exploring the electronic band structure of organometal halide perovskite via photoluminescence anisotropy of individual nanocrystals[J]. Nano. Lett., 2016, 16(8): 5087-5094.

[2] Jurow M J, Lampe T, Penzo E, et al. Tunable anisotropic photon emission from self-organized $CsPbBr_3$ perovskite nanocrystals[J]. Nano Lett., 2017, 17(7): 4534-4540.

[3] Raja S N, Bekenstein Y, Koc M A, et al. Encapsulation of perovskite nanocrystals into macroscale polymer matrices: Enhanced stability and polarization[J]. ACS Appl. Mater. Interfaces, 2016, 8(51): 35523-35533.

[4] Meng Linghai, Yang Changgang, Meng Jingjia, et al. In-situ fabricated anisotropic halide perovskite nanocrystals in polyvinylalcohol nanofibers: Shape tuning and polarized emission[J]. Nano Research, 2019, 12(6): 1411-1416.

[5] Briseno A L, Mannsfeld S C B, Mang M L, et al. Patterning organic single-crystal transistor arrays[J]. Nature, 2006, 444: 913-917.

[6] Hwang J K, Cho S, Dang J M, et al. Direct nanoprinting by liquid-bridge-mediated nanotransfer moulding [J]. Nat. Nanotechnol., 2010, 5: 742-748.

[7] Park K S, Cho B, Baek J, et al. Single-crystal organic nanowire electronics by direct printing from molecular solutions[J]. Adv. Funct. Mater., 2013, 23(38): 4776-4784.

[8] Park K S, Lee K S, Kang C, et al. Cross-stacked single-crystal organic nanowire p-n nanojunction arrays by nanotransfer printing[J]. Nano Lett., 2015, 15(1): 289-293.

[9] Cimrova V, Remmers M, Neher D, et al. Polarized light emission from LEDs prepared by the Langmuir-Blodgett technique[J]. Adv. Mater., 1996, 8(2): 146-149.

[10] Jandke M, Strohrieg P, Gmeiner J, et al. Polarized electroluminescence from rubbing-aligned poly (p-phenylenevinylene)[J]. Syn. Met., 2000, 111-112: 177-180.

[11] Choi G J, Le Q V, Choi K S, et al. Polarized light-emitting diodes based on patterned MoS_2 nanosheet hole transport layer[J]. Adv. Mater., 2017, 29(36): 1702598.

[12] Cunningham P D, Souza Joao B, Fedin Igor, et al. Assessment of anisotropic semiconductor nanorod and nanoplatelet heterostructures with polarized emission for liquid crystal display technology[J]. ACS Nano., 2016, 10(6): 5769-5781.

[13] He Juan, Towers A, Wang Yanan, et al. In situ synthesis and macroscale alignment of $CsPbBr_3$ perovskite nanorods in a polymer matrix[J]. Nanoscale, 2018, 10(33): 15436-15441.

[14] He Juan, Wang Yanan, Chen Hao, et al. Polarized emission from stretch-aligned perovskite nanorods-polymer composites with high stability[J]. SID 2018 Digest, 2018, 49(1): 218-221.

[15] Yuan Yongbo, Giri G, Ayzner A L, et al. Ultra-high mobility transparent organic thin film transistors grown by an off-center spin-coating method[J]. Nat. Commun., 2014, 5: 3005.

[16] Kang Lu, Chen Hui, Yang Zhongjian, et al. Seesaw-like polarized transmission behavior of silver nanowire arrays aligned by off-center spin-coating[J]. J. Appl. Phys., 2018, 123: 205110.

[17] Anzai T, Porzio W, Vohra V, et al. Polarized emission from conjugated polymer chains aligned by epitaxial growth during off-center spin-coating[J]. J. Chem., 2017, 9: 8637108.

[18] Zhang Dandan, Yang Yiming, Bekenstein Y, et al. Synthesis of composition tunable and highly luminescent cesium lead halide nanowires through anion-exchange reactions[J]. J. Am. Chem. Soc., 2016, 138(23): 7236-7239.

作者简介:

朱 俊(1979—),男,教授,主要从事钙钛矿材料偏振发光和太阳电池方面的研究。