

高质量钙钛矿核壳结构纳米线的液相包覆生长及其光电性能

李涛, 李静, 杨一鸣

(大连理工大学集成电路学院, 大连 116600)

摘要: 金属卤化物钙钛矿材料在新材料领域异军突起, 以其独特的几何结构和光学特征在光学和光电子学等领域也展现了巨大的研究价值, 但具有核壳异质结构的钙钛矿纳米线仍鲜有报道。该工作通过反溶剂辅助重结晶法, 利用钙钛矿晶体的自组装特性, 制备出了具有核壳结构特点的 CsPbI₃/(PEA)₂PbI₄ 核壳结构纳米线。其中, (PEA)₂PbI₄ 作为壳层材料将 δ -CsPbI₃ 单晶纳米线紧密包覆。而且, 通过优化制备条件 (如液相包覆生长时间, (PEA)₂PbI₄ 前驱体液滴加量或浓度) 可以进一步调控核壳结构纳米线的壳层质量。此外, 还制备出基于 CsPbI₃/(PEA)₂PbI₄ 核壳结构纳米线的光电探测器, 探究了单根核壳结构纳米线光电探测器的光电性能。电学测试结果显示, 在 5V 偏压, 405nm 波长紫外光激发下, 器件开关比约为 1.8×10^2 , 响应率最大约为 52 mA W⁻¹, 探测率最高达到 1.76×10^{13} Jones。此项工作为制备核壳结构钙钛矿纳米线提供了可靠的合成策略, 并为核壳结构钙钛矿纳米线在光电器件领域内的应用供了重要参考。

关键词: 卤化物钙钛矿; 纳米线; 核壳结构; (PEA)₂PbI₄; CsPbI₃; 光电探测器

中图分类号: TN36

High-Quality Core-Shell Structure Perovskite Nanowires via Liquid-Phase Coating Growth and Their Optoelectronic Properties

Litao, Lijing, Yangyiming

(School of Integrated Circuits, Dalian University of Technology, Dalian 116600)

Abstract: Metal halide perovskite materials have emerged as a rapidly growing research field, and have shown great research value in the fields of optics and optoelectronics due to their unique geometric structures and optical characteristics. However, perovskite nanowires with core-shell heterostructures have rarely been reported. In this work, CsPbI₃/(PEA)₂PbI₄ core-shell heterostructured nanowires were synthesized via an antisolvent-assisted recrystallization method, leveraging the intrinsic self-assembly characteristics of perovskite crystals. The δ -CsPbI₃ single-crystal nanowires were uniformly encapsulated by a (PEA)₂PbI₄ shell layer. Importantly, by optimizing preparation parameters such as the liquid-phase shell growth duration and the volume or concentration of the (PEA)₂PbI₄ precursor solution droplets, the quality of the core-shell nanowires could be precisely controlled. Furthermore, photodetectors based on individual CsPbI₃/(PEA)₂PbI₄ core-shell nanowires were fabricated to investigate their optoelectronic performance systematically. Electrical measurements revealed that under a bias of 5 V and 405 nm ultraviolet illumination, the devices exhibited an on/off ratio of approximately 1.8×10^2 , a maximum responsivity of about 52 mA W⁻¹, and an outstanding detectivity up to 1.76×10^{13} Jones. This study not only provides a robust synthetic approach for core-shell structured perovskite nanowires but also highlights their promising potential in advanced optoelectronic device applications.

Key words: Halide perovskite; Nanowires; Core-shell structure; (PEA)₂PbI₄; CsPbI₃; Photodetector

作者简介: 李涛 (1998), 男, 硕士研究生, 主要研究方向: 新型半导体微纳材料及器件

通信联系人: 杨一鸣 (1984), 男, 教授、博导, 主要研究方向: 新型半导体微纳材料及器件. E-mail: ymyang@dlut.edu.cn

0 引言

金属卤化物钙钛矿 (ABX_3) 是一类具有可调带隙、高消光系数及长载流子寿命等优点的新型半导体材料, 其晶体结构源于天然钙钛矿 ($CaTiO_3$)。自 19 世纪中叶 Møller 首次报道卤化物钙钛矿 ($CsPbX_3$) 的光电导特性以来^[1], 该材料体系 ($A=Cs^+/MA^+/FA^+$, $B=Pb^{2+}/Sn^{2+}$, $X=Cl^-/Br^-/I^-$) 因其优异光物理性能 (如高 PLQY、缺陷容忍度^[2-5]) 被广泛应用于发光二极管(LED)^[6-8]、激光器^[9,10]、光电探测器^[11]、生物探针^[12]、太阳能电池^[13]和光催化^[14]等领域。然而, 钙钛矿纳米晶体 (NCs) 易受环境 (湿气、氧气) 和外部刺激 (光、热) 影响发生降解, 限制其实际应用^[15,16]。采用全无机 Cs^+ 替代有机阳离子 (MA^+/FA^+) 可提升热稳定性^[17-19], 而配体工程 (如 TOPO、DDAB 修饰) 则通过表面钝化抑制离子迁移^[7,20-22]。尽管如此, 全无机钙钛矿仍面临环境干扰中相变失稳的挑战, 促使核壳异质结构设计成为重要研究方向^[23-26]。通过物理隔离、晶格匹配与表面功能化, 核壳结构可协同提升载流子传输与环境耐受性, 例如 Li 等^[27]构建的 $CsPbBr_3/Cs_4PbBr_6$ 核壳结构将 PLQY 提升至 96.2%; Hu 等^[28]将多个 $CsPbBr_3$ NCs 嵌入 SiO_2 微球中提高器件光输出效率的效果; Xu 等^[29]设计的双壳结构显著增强其环境稳定性。

利用液相法可批量制备的 δ - $CsPbI_3$ 纳米线, 其非钙钛矿相 (双链边共享 $[PbI_6]^{4-}$ 八面体结构) 虽具备高长宽比与晶体质量, 却存在光电性能弱、环境稳定性差等缺陷。另一方面, 二维 Ruddlesden-Popper (R-P) 相 $(PEA)_2PbI_4$ 钙钛矿虽具有高激子结合能、强发光性与环境稳定性, 但传统复合壳层合成方法 (如多核嵌入、多层包覆) 需多步合成且条件严苛 (时间/温度/比例控制), 易因结构应力累积导致壳层损伤失效。因此, 如何通过简易可控的工艺整合 δ - $CsPbI_3$ 纳米线与二维钙钛矿的优势, 成为突破性能瓶颈的关键。

本研究旨在开发一种高效可控的核壳结构制备策略, 通过液相包覆生长法在 δ - $CsPbI_3$ 纳米线表面原位自组装二维 $(PEA)_2PbI_4$ 壳层, 以协同提升材料的光电性能与环境稳定性。通过调控生长时间、 $(PEA)_2PbI_4$ 前驱体浓度及滴加量优化壳层形貌, 结合多种表征 (SEM、XRD、EDS) 与光电性能测试 (荧光光谱、电学测试平台), 系统评估核壳结构对载流子传输、界面复合及稳定性的调控机制, 为设计高性能钙钛矿光电器件提供新思路。

1 实验

1.1 实验材料

碘化铯 (CsI , 纯度 99.9%) 来自于阿法埃莎 (中国) 化学有限公司, 碘化铅 (PbI_2 , 纯度 99.99%) 来自梯希爱 (上海) 化成工业发展有限公司, 苯乙基碘化铵 ($C_6H_5CH_2CH_2NH_3I$, 纯度 99.5%) 来自于西安浴日光能科技有限公司。丙酮 (CH_3COCH_3 , 纯度 $\geq 99.5\%$)、无水乙醇 (CH_3CH_2OH , AR 级) 和异丙醇 ($(CH_3)_2CHOH$, 纯度 $\geq 99.7\%$) 均来自于天津市科密欧化学试剂有限公司, 超干 N,N-二甲基甲酰胺 (DMF, 纯度 99.9%) 来自于北京伊诺凯科技有限公司。

1.2 单晶 CsPbI₃ 纳米线制备

在氮气手套箱中，精确称取 CsI (26.0 mg) 和 PbI₂ (46.1 mg)，溶于 2 mL 无水 DMF，于 25 °C、800 rpm 条件下磁力搅拌 30 min，获得 0.05 mmol/mL CsPbI₃ 前驱体溶液。依次使用丙酮、异丙醇、去离子水对氟掺杂氧化锡 (FTO) 基底进行超声清洗，氮气吹干后 120 °C 烘干 10 min。随后将 FTO 置于含 100 mL 异丙醇的密闭烧杯中，利用玻璃台架空基底以避免直接接触溶剂。在 FTO 表面，滴落 5 μ L CsPbI₃ 前驱体溶液，覆盖保鲜膜形成反溶剂蒸汽环境，静置 12 h 完成 δ -CsPbI₃ 纳米线生长。最后，将样品浸入异丙醇清洗 3 次，50 °C 条件下干燥 10 min 备用。

1.3 壳层材料液相包覆生长

在氮气手套箱中，称取 PEA₃I (249.09 g/mol) 和 PbI₂ (461.01 g/mol)，溶于 DMF 后磁力搅拌 (25 \pm 2 °C, 800 rpm, 30 min)，制备均相 (PEA)₂PbI₄ 前驱体溶液。在惰性气体氛围中，取定量 (PEA)₂PbI₄ 前驱体溶液滴加至 FTO 表面，旋涂均匀 (参数：转速 600 rpm，时间 6 s)。随后将样品置于含异丙醇的密闭烧杯中，静置 15~60 min，通过反溶剂蒸汽诱导二维钙钛矿壳层原位自组装。最终样品经氮气环境下干燥后保存，核壳结构形貌及生长流程如图 1 所示。

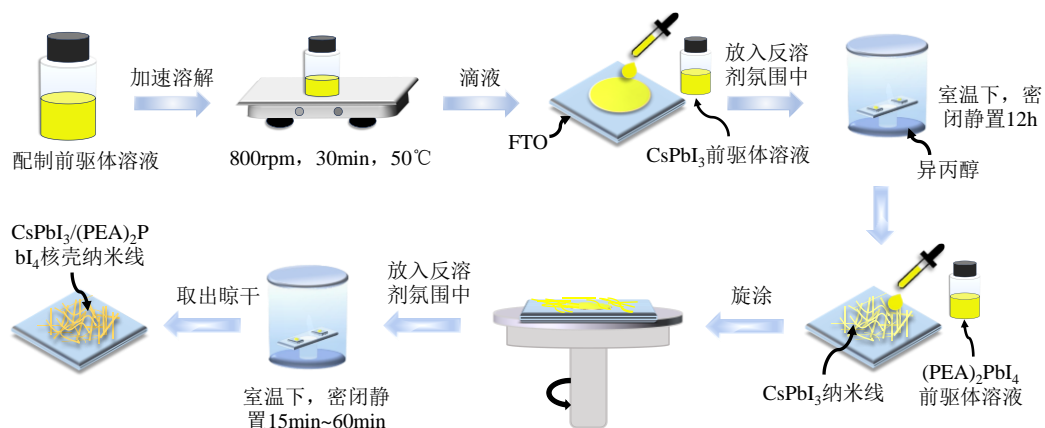


图 1 核壳纳米线液相包覆生长流程图。

Fig.1 Schematic diagram of the liquid-phase coating growth process for core-shell nanowires.

1.4 核壳纳米线光电探测器制备

通过光学显微镜和荧光光谱仪分别表征核壳纳米线的形貌与光致发光特性，筛选出形貌均一的样品。将样品基底固定在微纳操纵平台，利用真空吸附确保基底稳定性。采用钨钢探针 (尖端曲率半径 < 500 nm) 对目标纳米线进行截断，并通过静电吸附将其转移至 PDMS 弹性基底。随后，在氧化硅片 (SiO₂, 300 \pm 5 nm) 表面，结合电子束光刻 (EBL, 加速电压 30 kV) 与电子束蒸发沉积技术 (真空度 5 \times 10⁻⁶ Torr) 制备 5 μ m 间隙的金电极阵列。将 PDMS 载有的纳米线置于光学显微镜下，通过三维平移台精确校准纳米线与电极的对位精度，施加接触压力维持 10 s 实现样品与硅片的紧密贴合。最终剥离 PDMS，获得 Au/CsPbI₃@(PEA)₂PbI₄/Au 异质结光电探测器。

2 结果与分析

2.1 壳层包覆生长前后纳米线结构表征及其光学特性分析

δ -CsPbI₃ 纳米线表面形貌良好、可弯折性高，利用液相反溶剂法更容易批量制备出具有极大长宽比的纳米线，所以将 δ -CsPbI₃ 纳米线作为液相包覆生长核壳结构纳米线的研究对象。首先，运用高精度光学显微镜（OM）观察壳层包覆生长前后纳米线的形状与表面形貌，如图 2a 和图 2b 所示，壳层材料液相包覆生长前后，纳米线的长度，轴向均匀性与表面形貌均未发生明显变化。通过 SEM 对比壳层包覆前后形貌（图 2c 和 d），发现液相反溶剂法合成的原始 δ -CsPbI₃ 纳米线表面光滑、轴向均匀（线宽~600 nm，长宽比 > 10³），呈现三维交错网络结构。包覆生长后，纳米线表面出现微量枝晶，推测源于 DMF 溶剂对核层端部的部分溶解及二维钙钛矿壳层的异质包覆生长。值得注意的是，核壳纳米线主体仍保持连续形貌，证实室温液相包覆工艺的温和性。XRD 与 EDS 进一步验证壳层结晶性与元素分布（详见后续分析），表明该策略在维持核层结构完整性的同时实现了可控壳层修饰。

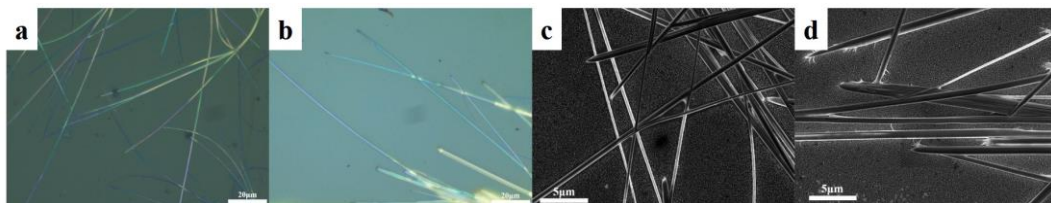


图 2 (a) 液相包覆生长前纳米线的 OM 图；(b) 液相包覆生长后纳米线的 OM 图；(c) 液相包覆生长前纳米线的 SEM 图；(d) 液相包覆生长后纳米线的 SEM 图。

Fig.2 (a) OM diagram of nanowires before growth by liquid phase coating; (b) OM diagram of nanowires after growth by liquid phase coating; (c) SEM diagram of nanowires before growth by liquid phase coating; (d) SEM diagram of nanowires after growth by liquid phase coating.

XRD 谱图（图 3a）显示，样品主衍射峰与 δ -CsPbI₃ 标准卡片（PDF#18-0376）高度匹配，同时在以下角度区域（ $2\theta=11.74^\circ$ 、 17.16° 、 22.6° 、 28.12° 、 33.48° 、 38.36° ）检测到(004)、(006)、(008)、(0010)、(0012)、(0014)晶面衍射信号，其峰位及相对强度与文献报道的 R-P 相(PEA)₂PbI₄ 单晶数据一致，表明液相包覆生长策略可精准构筑 CsPbI₃@(PEA)₂PbI₄ 异质结构。通过荧光光谱（PL）对比核壳结构形成前后的光学特性（图 3b-d），发现原始 δ -CsPbI₃ 纳米线在汞灯激发下呈弱黄光发射（图 3b），而核壳纳米线荧光强度显著提升且空间分布均匀（图 3c），其边缘区域发光强度高于线中心，与核壳结构载流子局域化效应一致。PL 光谱显示（图 d），核壳纳米线发射峰蓝移至 523 nm，与二维(PEA)₂PbI₄ 的本征激子发光峰位（~520-525 nm）高度匹配，证实壳层为 R-P 相钙钛矿。

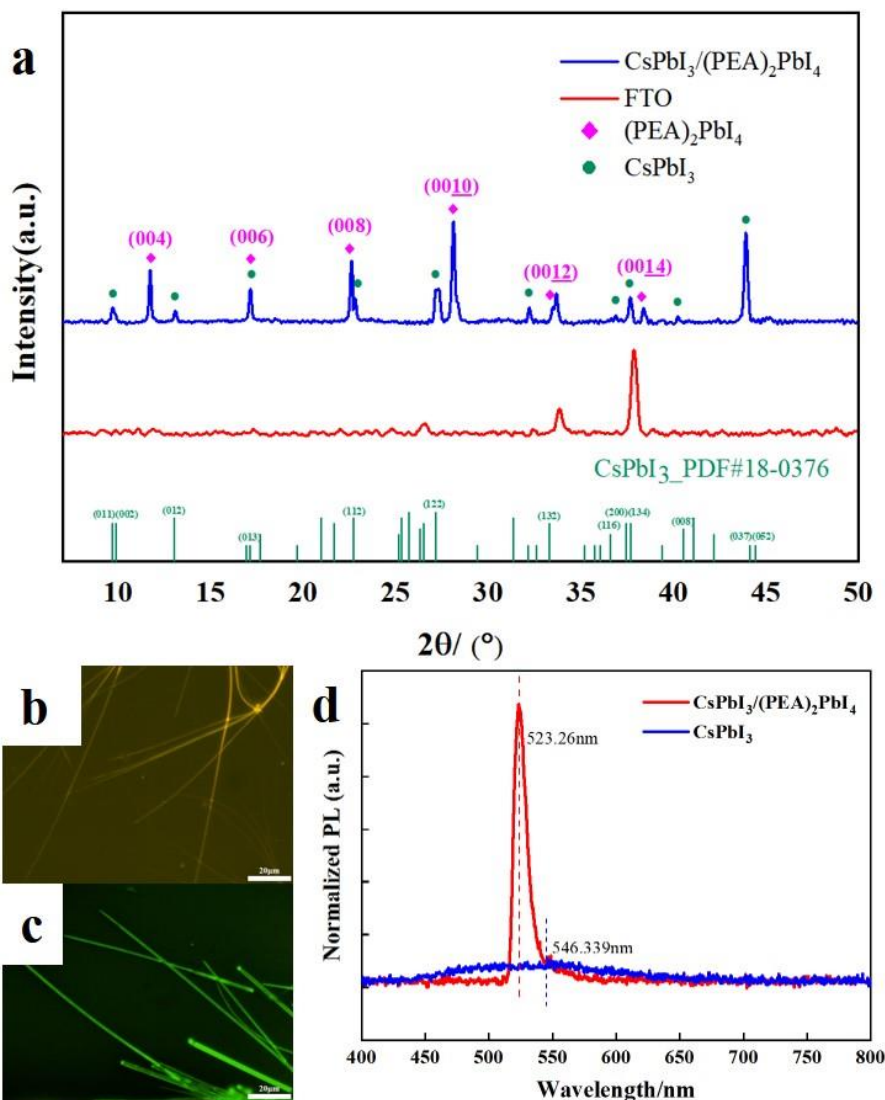


图 3 (a) 液相包覆生长后纳米线 XRD 图; (b) 液相包覆生长前纳米线荧光图; (c) 液相包覆生长后纳米线荧光图; (d) 液相包覆生长前后纳米线 PL 光谱图。

Fig.3 (a)XRD patterns of the nanowire samples after liquid-phase coating growth;(b) Fluorescence microscopy images of nanowires before liquid-phase coating growth; (b) Fluorescence microscopy images and of nanowires after liquid-phase coating growth; (d) Photoluminescence (PL) spectra of nanowires before and after liquid-phase coating growth.

EDS 面扫描分析 (图 4) 表明, 核壳纳米线中 Cs、Pb、I 元素在纳米线空间内均匀分布, 与 δ - CsPbI_3 核层组分一致; 而 C 元素均匀覆盖且强度较低, 源于壳层 $(\text{PEA})_2\text{PbI}_4$ 中阳离子 (PEA^+) 的周期性排列。进一步通过线扫描 (图 5) 解析界面组分梯度: C 信号 (蓝色曲线) 在扫描路径边缘显著富集, 而 Cs 信号 (粉色曲线) 更集中于中心区域, 证实二维 R-P 相 $(\text{PEA})_2\text{PbI}_4$ 壳层完整包覆于 CsPbI_3 纳米线表面。结合 PL 光谱 (图 5) 与 XRD (图 4) 结果, 可确定液相外延生长策略成功构建了 $\text{CsPbI}_3@(\text{PEA})_2\text{PbI}_4$ 核壳异质结, 其界面组分陡变与能带匹配特性为光生载流子的定向分离提供了结构基础, 为开发高效稳定钙钛矿光电器件奠定了材料基础。

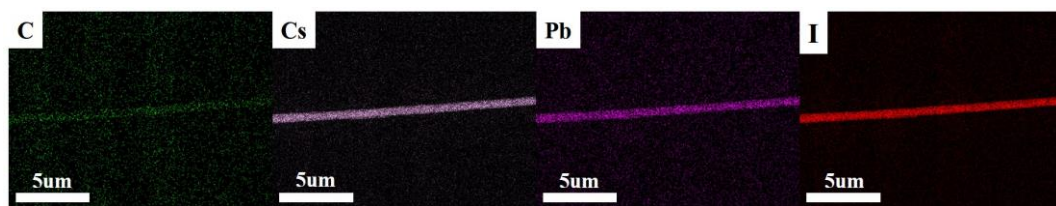


图4 液相包覆生长后的单根纳米线 EDS 面扫图。

Fig.4 EDS elemental mapping of a single core-shell nanowire after liquid-phase coating growth.

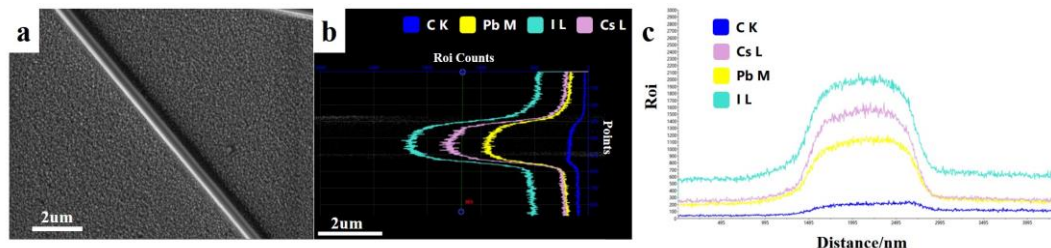


图5 液相包覆生长后的单根纳米线 EDS 线扫图。

Fig.5 EDS line-scan profile of a single core-shell nanowire after liquid-phase coating growth.

2.2 包覆生长参数对壳层包覆生长程度影响分析

本文系统性研究了 $\text{CsPbI}_3/(\text{PEA})_2\text{PbI}_4$ 核壳异质结构生长的动力学机制，以生长时间、 $(\text{PEA})_2\text{PbI}_4$ 前驱体液滴加量和浓度为关键调控参数，探究液相包覆生长过程中壳层材料的生长行为。首阶段实验考察生长时间对异质结构变化的影响：在固定前驱体滴加量（3 μL ）及浓度（0.05 mmol/mL）条件下，荧光显微分析（图 6a-c）展示，随生长时间 15 增至 45 min，纳米线表面荧光强度梯度性增强，轴向发光均匀性显著优化，表明二维钙钛矿壳层的持续包覆生长。值得注意的是，当生长时间达到 60 min 时，PL 表征结果（图 6（d））表明纳米线的晶体结构出现损坏，其机理源于纳米线与前驱体溶液的接触时间过长，导致 DMF 溶剂对 CsPbI_3 核的二次溶解，本质上属于溶剂诱导的非均匀性溶解行为引起的晶体结构破坏。

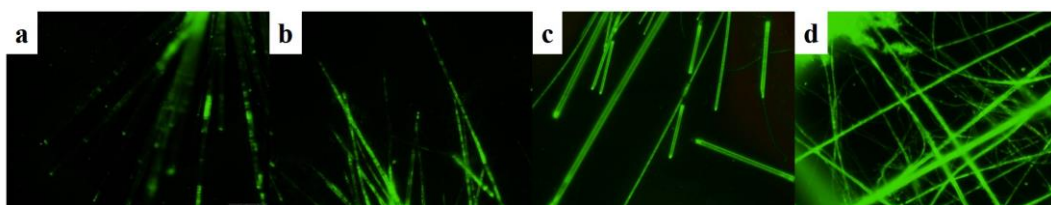


图6 不同液相包覆生长时间下纳米线的荧光图：（a）15 min；（b）30 min；（c）45 min；（d）60 min。

Fig.6 Fluorescence microscopy images of nanowires at different liquid-phase coating growth durations : (a)15 min; (b)30 min; (c)45 min; (d)60 min.

通过调控 $(\text{PEA})_2\text{PbI}_4$ 前驱体溶液滴加量（1~4 μL ，固定浓度 0.05 mmol/mL），发现 PL 强度随滴加量增加（1~3 μL ）而增强，其轴向均匀性与壳层覆盖率同步提升（图 7），证实前驱体供给量主导壳层外延生长动力学。然后当滴加量达到 4 μL 时，PL 强度下降，纳米线溶解成团，这是因为过量 DMF 溶液对 CsPbI_3 纳米线造成二次溶解，从而导致壳层结构的完整性降低。该结果表明，滴加量存在临界阈值，突破后溶剂-核层相互作用主导生长动力学，破坏核壳结构完整性。

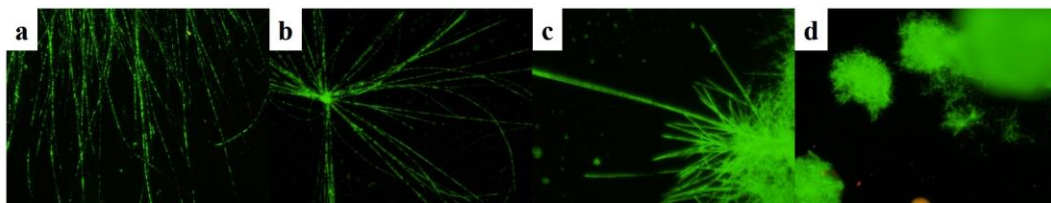


图 7 不同(PEA)₂PbI₄ 前驱体液滴加量下纳米线的荧光图: (a) 1 μL ; (b) 2 μL ; (c) 3 μL ; (d) 4 μL 。

Fig.7 Fluorescence microscopy images of nanowires under different (PEA)₂PbI₄ precursor droplet volumes : (a) 1 μL ; (b) 2 μL ; (c) 3 μL ; (d) 4 μL .

最后, 为探究前驱体浓度在壳层生长中的作用, 考察了不同浓度 (0.025、0.05、0.075、0.1 mmol/mL) 下核壳纳米线的光学特性。如图 8 所示, 浓度从 0.025 mmol/mL 增加至 0.075 mmol/mL 时, 纳米线表面光致发光强度随之增强, 表明壳层材料的包覆生长效率随浓度提升而改善。然而, 当(PEA)₂PbI₄ 前驱体溶液浓度达到 0.1 mmol/mL 时, 壳层材料的过量包覆导致纳米线表面粗糙度显著增加, 并引起纳米线大规模团聚现象。结合时间与滴加量优化结果, 确定液相外延工艺的最佳参数窗口为: 浓度~0.075 mmol/mL、滴加量~3 μL 、时间~45 min。在此条件下, 核壳质量相貌良好, 能带偏移有效促进光生载流子分离, 为设计高效钙钛矿光电器件提供了可控合成策略与理论支撑。

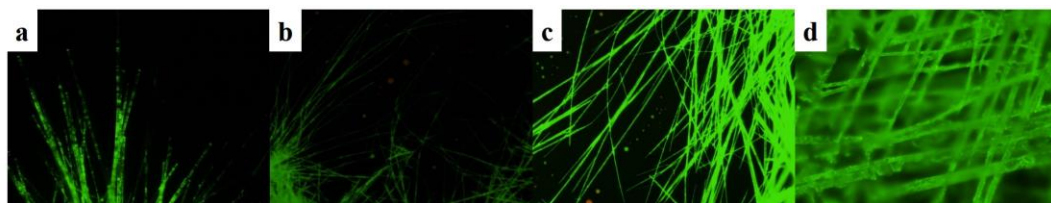


图 8 不同(PEA)₂PbI₄ 前驱体液浓度下纳米线的荧光图: (a) 0.025 mmol/mL; (b) 0.05 mmol/mL; (c) 0.075 mmol/mL; (d) 0.1 mmol/mL。

Fig.8 Fluorescence microscopy images of nanowires under different (PEA)₂PbI₄ precursor solution concentrations : (a) 0.025 mmol/mL; (b) 0.05 mmol/mL; (c) 0.075 mmol/mL; (d) 0.1 mmol/mL.

2.3 核壳纳米线光电探测器电学测试

本研究基于 CsPbI₃/(PEA)₂PbI₄ 核壳纳米线构筑了微纳光电探测器 (图 9a), 其光敏通道为单根核壳纳米线, 与两个金电极形成对称的肖特基接触界面。通过探针台施加偏压 (V_{ds}) 并采用 405 nm 激光 (功率密度 54 mW cm^{-2}) 激发, 实时记录光电流 (I_{ds})。PL 成像 (图 9d) 显示核壳纳米线发光均匀, 表明壳层包覆有效抑制表面缺陷态。伏安特性测试 (图 10a) 表明: 核壳器件在 5 V 偏压下的光电流密度 (I_{ph}) 达 1.93 mA cm^{-2} , 较纯 CsPbI₃ 纳米线器件 ($I_{\text{ph}}=0.1 \text{ mA cm}^{-2}$) 提升 19.3 倍。光响应增强归因于二维壳层的双重作用: 1) 界面钝化降低表面复合速率; 2) 异质结内建电场促进光生载流子分离。此外, 核壳器件展现出优异的循环稳定性, 得益于壳层对核层的物理隔离与化学保护。图 10b 展示了基于不同 PL 强度核壳纳米线构筑的光电探测器在 405 nm 激光激发 (54 mW cm^{-2}) 下的电流-电压 (I - V) 特性。对比发现, 器件 d 在 5 V 偏压下的光电流响应达 87 pA, 较器件 a-c (12~35 pA) 提升 2-6 倍。PL Mapping (图 10b 插图 d) 显示该器件核壳纳米线具有空间均匀的强荧光发射, 证实二维(PEA)₂PbI₄ 壳层实现全表面单晶包覆。由此表明壳层质量影响着核壳纳米线的载流子运输, 包覆良好的壳层为光生载流子提供了良好的传输通道, 该研究定量揭示了壳层结晶质量与异质结电荷传输动力学的影响关系, 为高性能钙钛矿光电器件的界面工程设计提供了理论指导。

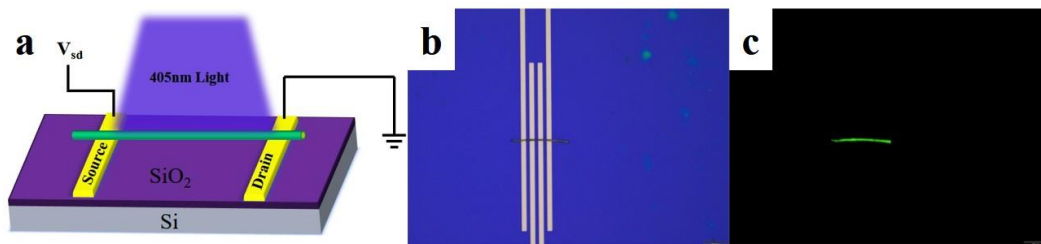


图9 光电探测器的 (a) 结构示意图; (b) OM 图和 (c) 荧光图。

Fig.9 (a) Schematic structure; (b) OM diagram and (c) fluorescence diagram of photodetector.

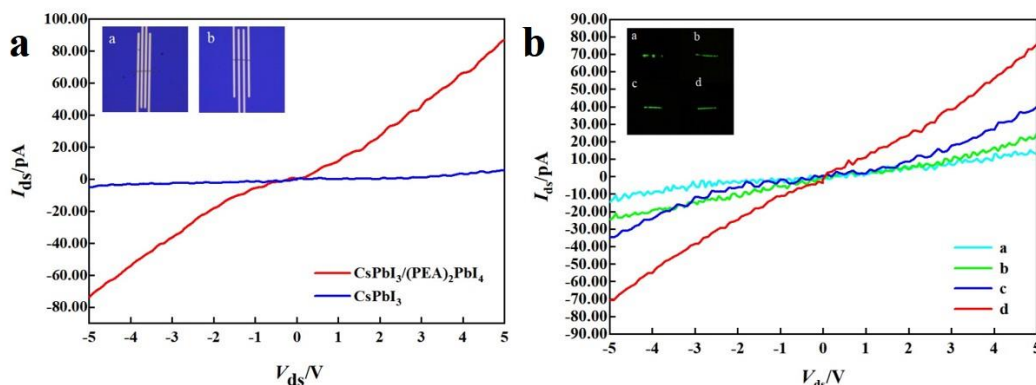


图10 (a) CsPbI₃ 纳米线光电探测器与 CsPbI₃/(PEA)₂PbI₄ 核壳纳米线光电探测器 I-V 对比图; (b) 具有不同 PL 效果的核壳纳米线光电探测器伏安特性曲线图。

Fig.10 (a) Comparison between CsPbI₃ nanowire photodetectors and CsPbI₃/(PEA)₂PbI₄ core-shell nanowire photodetectors; (b) Volt-ampere characteristic curves of core-shell nanowire photodetectors with different PL effects.

在 405 nm 激光激发下, 系统测试了 CsPbI₃/(PEA)₂PbI₄ 核壳纳米线光电探测器在不同光功率密度 (3.8~54 mW cm⁻²) 下的光电性能。如图 11a 所示, 器件在 54 mW cm⁻² 时获得最大光电流响应 ($I_{ds}=87$ pA), 暗电流稳定在 ~0.5 pA, 开关比达 1.8×10^2 。进一步测试表明 (图 11b), 在 5 V 偏压、10 s 周期脉冲激发下, 器件呈现稳定的周期性光开关响应 (电流波动幅度标准差 < 3%)。动态响应测试 (图 11c) 显示, 器件在 54 mW cm⁻² 激发下的上升时间 (τ_r) 与下降时间 (τ_f) 分别为 65.37 ms 和 100.01 ms, 较纯 CsPbI₃ 纳米线器件 ($\tau_r=210$ ms, $\tau_f=450$ ms) 提升 3~4 倍, 归因于核壳异质结的内建电场加速载流子分离。该研究定量揭示了核壳结构在提升光电探测器灵敏度与响应速度方面的双重优势, 为面向实时传感应用的高性能光电器件设计提供了实验依据。

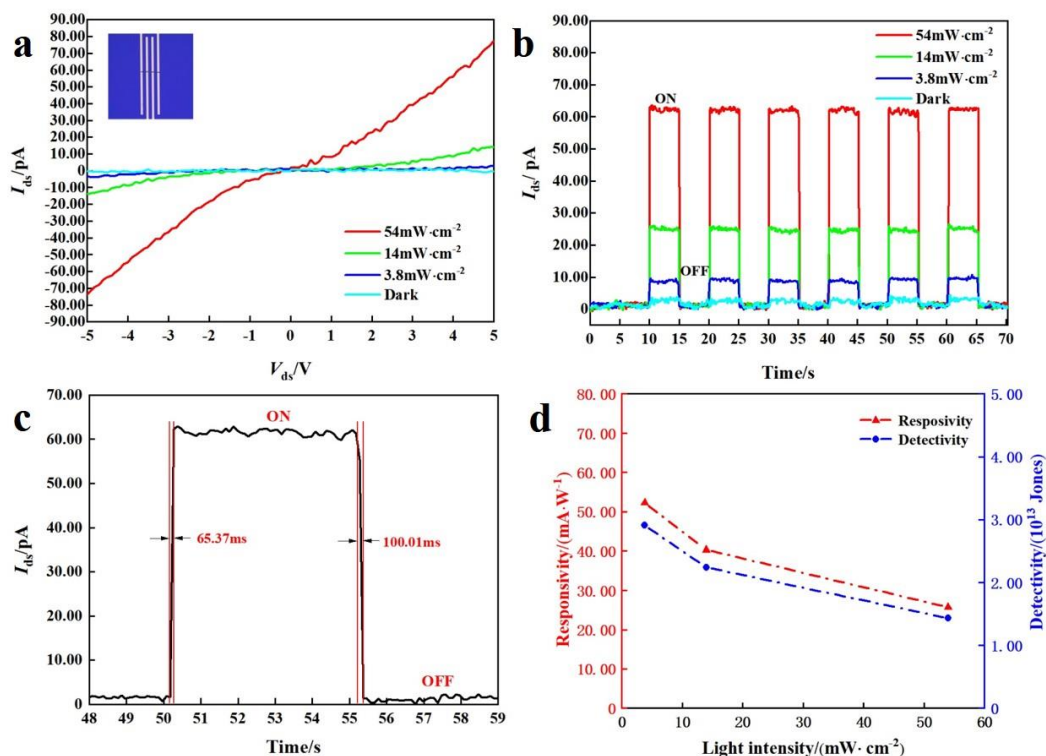


图 11 CsPbI₃/(PEA)₂PbI₄ 核壳纳米线光电探测器电学测试图：(a) 不同光功率密度下器件 I-V 曲线图；(b) 不同光功率密度下器件 I-T 曲线图；(c) 瞬态光电流响应曲线图；(d) 不同光强下相应的响应率和探测率。

Fig.11 Electrical test chart of CsPbI₃/(PEA)₂PbI₄ core-shell nanowire photodetector: (a) I-V curves under different optical power densities; (b) I-T curves under different optical power densities; (c) Transient photocurrent response curves; (d) Corresponding Responsivity and Detectivity vs light intensity.

响应率与探测率是评估器件光电性能的核心指标。其中响应率作为表示器光电探测器产生响应电信号的能力，数值越大代表其产生电信号能力越强；探测率作为衡量光电探测器检测弱光的性能参数，数值越高代表器件弱光检测能力越强。对于上述两种性能参数，利用以下两个公式进行计算：

$$R = \frac{I_{ph}}{P_{in}} \quad (1-1)$$

$$D = \frac{R}{\sqrt{\frac{2eI_{dark}}{A_E}}} \quad (1-2)$$

式中： I_{ph} 为光/暗电流电差； P_{in} 为有效激发光功率； e 为元电荷（约为 $1.602 \times 10^{-19} \text{ C}$ ）； I_{dark} 为探测器暗电流； A_E 为有效激发光面积。光电探测器的电极间距为 $5 \text{ } \mu\text{m}$ ，核壳纳米线直径约为 900 nm ，有效光敏面积约为 $4.5 \text{ } \mu\text{m}^2$ ，在 405 nm 激光（功率密度 54 mW cm^{-2} ）下激发。计算结果如图 11d 所示，响应率 R 随光功率密度（ P_{in} ）降低呈反相关特性，最大 R 达 $52.28 \text{ mA} \cdot \text{W}^{-1}$ （ $P_{in}=3.8 \text{ W} \cdot \text{cm}^{-2}$ ），表明弱光下电荷分离效率显著提升。探测率 D 在相同条件下达到 $1.43 \times 10^{13} \text{ Jones}$ ，优于多数钙钛矿基光电探测器（典型值 $10^{11} \sim 10^{12} \text{ Jones}$ ），其机理源于核壳异质结界面缺陷密度的降低及暗电流的有效抑制（ $I_{dark} \approx 0.5 \text{ pA}$ ）。 R 与 D 的负相关性揭示了高光强下载流子复合速率的增加，凸显了该器件在弱光探测中的应用潜力。

3 结论

本文给出了基于液相包覆生长策略的钙钛矿核壳异质结构精准合成方法及光电性能强化机制。通过液相反溶剂法批量制备 δ -CsPbI₃ 纳米线（直径~600 nm，长宽比 $> 10^3$ ），并优化二维 Ruddlesden-Popper（R-P）相(PEA)₂PbI₄ 壳层的液相包覆生长工艺，成功构建 CsPbI₃/(PEA)₂PbI₄ 核壳异质结。根据显微结构表征（OM/SEM）及 XRD 晶体学分析表明，经液相包覆生长后的 δ -CsPbI₃ 纳米线表面被(PEA)₂PbI₄ 晶体所包覆，并且纳米线的表面形貌完整性得到有效保持。通过 PL 图谱和 EDS 元素 Mapping 联合分析，R-P 相钙钛矿(PEA)₂PbI₄ 在 CsPbI₃ 纳米线表面实现了轴向连续性均匀包覆，其激子复合发光峰值在 525 nm 左右。通过系统研究液相外延生长参数对核壳结构的影响，发现：在固定(PEA)₂PbI₄ 前驱体浓度（0.05 mmol/mL）与滴加量（3 μ L）条件下，壳层生长时间超过 45 min 时，DMF 溶剂诱导的溶解效应导致 CsPbI₃ 核结构发生二次溶解；当前驱体滴加量增至 4 μ L 时，过量 DMF 引发纳米线再溶解与团聚；而浓度提升至 0.1 mmol/mL 时，过饱和沉积引发壳层过量生长，导致纳米线粘连。实验确定最佳工艺参数为：生长时间 45 min、(PEA)₂PbI₄ 前驱体滴加量 3 μ L 和浓度 0.075 mmol/mL，在此条件下，核壳纳米线呈现均匀壳层包覆。该研究明确了液相外延工艺的临界参数阈值，为钙钛矿核壳异质结构的可控合成提供了关键工艺窗口。

基于单根核壳纳米线构筑的光电探测器展现出优异性能：在 405 nm 激光（功率密度 54 mW cm⁻²）激发下，开关比达 1.8×10^2 ，响应率(R)与探测率(D)分别为 52.28 mA·W⁻¹ 和 1.43×10^{13} Jones，动态响应测试显示上升/下降时间为 65.37/100.01 ms，较 δ -CsPbI₃ 纳米线器件有着显著提升。综上所述，本研究通过优化壳层材料液相包覆生长方法，成功实现了高质量核壳纳米线的可控合成，并构建了单根核壳纳米线光电探测器。这种多尺度精准调控的合成方法，不仅为解决钙钛矿材料界面复合损耗的共性问题提供了新范式，更通过能带工程构建开拓了低维钙钛矿核壳结构在光电探测领域的应用潜力。

[参考文献] (References)

- [1] Møller C K. Crystal structure and photoconductivity of caesium plumbohalides[J]. Nature, 1958, 182(4647): 1436-1436.
- [2] Ravi V K, Swarnkar A, Chakraborty R, et al. Excellent green but less impressive blue luminescence from CsPbBr₃ perovskite nanocubes and nanoplatelets[J]. Nanotechnology, 2016, 27(32): 325708.
- [3] Maes J, Balcaen L, Drijvers E, et al. Light absorption coefficient of CsPbBr₃ perovskite nanocrystals[J]. The journal of physical chemistry letters, 2018, 9(11): 3093-3097.
- [4] De Roo J, Ibáñez M, Geiregat P, et al. Highly dynamic ligand binding and light absorption coefficient of cesium lead bromide perovskite nanocrystals[J]. ACS nano, 2016, 10(2): 2071-2081.
- [5] Zhang C, Chen J, Wang S, et al. Metal halide perovskite nanorods: shape matters[J]. Advanced Materials, 2020, 32(46): 2002736.
- [6] Li J, Xu L, Wang T, et al. 50 - Fold EQE improvement up to 6.27% of solution - processed all - inorganic perovskite CsPbBr₃ QLEDs via surface ligand density control[J]. Advanced materials, 2017, 29(5): 1603885.
- [7] Zhang C, Turyanska L, Cao H, et al. Hybrid light emitting diodes based on stable, high brightness all-inorganic CsPbI₃ perovskite nanocrystals and InGaN[J]. Nanoscale, 2019, 11(28): 13450-13457.
- [8] Wang H, Gong X, Zhao D, et al. A multi-functional molecular modifier enabling efficient large-area perovskite light-emitting diodes[J]. Joule, 2020, 4(9): 1977-1987.
- [9] Yakunin S, Protesescu L, Krieg F, et al. Low-threshold amplified spontaneous emission and lasing from colloidal nanocrystals of caesium lead halide perovskites[J]. Nature communications, 2015, 6(1): 8056.

- [10] Dou Y, Cao F, Dudka T, et al. Lattice distortion in mixed-anion lead halide perovskite nanorods leads to their high fluorescence anisotropy[J]. ACS Materials Letters, 2020, 2(7): 814-820.
- [11] Ramasamy P, Lim D H, Kim B, et al. All-inorganic cesium lead halide perovskite nanocrystals for photodetector applications[J]. Chemical communications, 2016, 52(10): 2067-2070.
- [12] Zhang H, Wang X, Liao Q, et al. Embedding perovskite nanocrystals into a polymer matrix for tunable luminescence probes in cell imaging[J]. Advanced Functional Materials, 2017, 27(7): 1604382.
- [13] Im J H, Lee C R, Lee J W, et al. 6.5% efficient perovskite quantum-dot-sensitized solar cell[J]. Nanoscale, 2011, 3(10): 4088-4093.
- [14] Zhu X, Lin Y, San Martin J, et al. Lead halide perovskites for photocatalytic organic synthesis[J]. Nature communications, 2019, 10(1): 2843.
- [15] Stoumpos C C, Kanatzidis M G. The renaissance of halide perovskites and their evolution as emerging semiconductors[J]. Accounts of chemical research, 2015, 48(10): 2791-2802.
- [16] Liu C, Zeng Q, Wei H, et al. Metal halide perovskite nanocrystal solar cells: progress and challenges[J]. Small Methods, 2020, 4(10): 2000419.
- [17] Toshniwal A, Kheraj V. Development of organic-inorganic tin halide perovskites: A review[J]. Solar Energy, 2017, 149: 54-59.
- [18] Xiang W, Tress W. Review on recent progress of all - inorganic metal halide perovskites and solar cells[J]. Advanced materials, 2019, 31(44): 1902851.
- [19] Shwetharani R, Nayak V, Jyothi M S, et al. Review on recent advances of core-shell structured lead halide perovskites quantum dots[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2020, 834: 155246.
- [20] Huang Y, Luan W, Liu M, et al. DDAB-assisted synthesis of iodine-rich CsPbI₃ perovskite nanocrystals with improved stability in multiple environments[J]. Journal of Materials Chemistry C, 2020, 8(7): 2381-2387.
- [21] Song J, Fang T, Li J, et al. Organic-inorganic hybrid passivation enables perovskite QLEDs with an EQE of 16.48%[J]. Advanced Materials, 2018, 30(50): 1805409.
- [22] Wu L, Zhong Q, Yang D, et al. Improving the stability and size tunability of cesium lead halide perovskite nanocrystals using trioctylphosphine oxide as the capping ligand[J]. Langmuir, 2017, 33(44): 12689-12696.
- [23] Kovalenko M V, Protesescu L, Bodnarchuk M I. Properties and potential optoelectronic applications of lead halide perovskite nanocrystals[J]. Science, 2017, 358(6364): 745-750.
- [24] Qiao B, Song P, Cao J, et al. Water-resistant, monodispersed and stably luminescent CsPbBr₃/CsPb₂Br₅ core-shell-like structure lead halide perovskite nanocrystals[J]. Nanotechnology, 2017, 28(44): 445602.
- [25] Pang Y, Uddin M N, Chen W, et al. Colloidal Single - Layer Photocatalysts for Methanol - Storable Solar H₂ Fuel[J]. Advanced materials, 2019, 31(49): 1905540.
- [26] Chen D, Zhang H, Li Y, et al. Spontaneous Formation of Noble - and Heavy - Metal - Free Alloyed Semiconductor Quantum Rods for Efficient Photocatalysis[J]. Advanced Materials, 2018, 30(39): 1803351.
- [27] Jia C, Li H, Meng X, et al. CsPbX₃/Cs₄PbX₆ core/shell perovskite nanocrystals[J]. Chemical Communications, 2018, 54(49): 6300-6303.
- [28] Hu Z, Liu Z, Bian Y, et al. Enhanced two - photon - pumped emission from in situ synthesized nonblinking CsPbBr₃/SiO₂ nanocrystals with excellent stability[J]. Advanced Optical Materials, 2018, 6(3): 1700997.
- [29] Xu L, Chen J, Song J, et al. Double-protected all-inorganic perovskite nanocrystals by crystalline matrix and silica for triple-modal anti-counterfeiting codes[J]. ACS applied materials & interfaces, 2017, 9(31): 26556-26564.