

文章编号:

DOI: 10.15541/jim20250461

PVP 浓度对喷墨打印 CsPbBr₃ 结晶形貌、发光与稳定性影响规律

张 剑, 申 慧, 杨 迎, 张熏涛, 田 甜, 徐家跃

(上海应用技术大学 材料科学与工程学院, 上海 201418)

摘 要: 以 CsPbBr₃ 为代表的金属卤化物钙钛矿具有高光致发光量子效率、窄带发射及宽色域等优异特性, 在光电探测、太阳能电池和光电显示等领域具有广阔应用前景。高质量图案化制备对于高分辨率、集成化光电器件至关重要。本研究旨在探究聚乙烯吡咯烷酮(Polyvinylpyrrolidone, PVP)浓度对喷墨打印 CsPbBr₃ 纳米阵列的结晶形貌、发光性能及环境稳定性影响规律。采用喷墨打印方法, 在不同浓度(0, 50, 100, 150 mg/mL)PVP 修饰的聚对苯二甲酸乙二醇酯(Polyethylene Terephthalate, PET)衬底上, 制备了一系列 CsPbBr₃ 纳米阵列。结果表明, 当 PVP 浓度为 50 mg/mL 时, CsPbBr₃ 平均粒径为 92 nm, 发光强度最高, 荧光寿命达到 91.5 ns。主要是由于 PVP 分子中的羰基(Carbonyl, C=O)与钙钛矿中的 Pb²⁺ 之间的配位作用, 有效钝化表面缺陷, 抑制非辐射复合。在 30 °C、65%~75%相对湿度条件下保存 30 d, 当 PVP 浓度为 0, 50, 100, 150 mg/mL 时, 柔性 CsPbBr₃ 阵列的发光强度分别达到初始强度的 18.96%, 73.44%, 66.57% 和 54.91%。PVP 对 CsPbBr₃ 晶粒的空间限域与包覆作用, 有效增强了环境稳定性。本工作为优化柔性 CsPbBr₃ 图案化制备、推动其在光电器件中的集成应用提供了理论依据与实验指导。

关 键 词: CsPbBr₃; 聚乙烯吡咯烷酮; 喷墨打印; 聚对苯二甲酸乙二醇酯

中图分类号: TQ174

文献标志码: A

Influence of PVP Concentration on the Crystalline Morphology, Luminescence and Stability of Inkjet-printed CsPbBr₃ Patterns

ZHANG Jian, SHEN Hui, YANG Ying, ZHANG Xuntao, TIAN Tian, XU Jiayue

(School of Materials Science and Engineering, Shanghai Institute of Technology, Shanghai 201418)

Abstract: Metal halide perovskites, represented by CsPbBr₃, possess outstanding properties such as high photoluminescence quantum yield, narrow emission linewidth and wide color gamut, making them promising applications in the areas of photodetection, solar cells and display, *etc.* High-quality patterning is crucial for high-resolution and integrated optoelectronic devices. In order to explore the influence of polyvinylpyrrolidone (PVP) concentration on the morphological, optical, and environmental stabilities of inkjet-printed CsPbBr₃ nano-arrays. A series of CsPbBr₃ patterns were inkjet printed on the flexible Polyethylene Terephthalate (PET) substrates which was modified by PVP layer with varied concentrations (0, 50, 100, 150 mg/mL). When the PVP concentration was controlled at 50 mg/mL, the printed CsPbBr₃ patterns exhibited uniform crystalline morphology with the smallest average grain size of 92 nm, achieving the highest photoluminescence intensity and prolonged fluorescence lifetime of 91.5 ns. It is attributed to effective defect passivation effect *via* coordination interactions between carbonyl groups (C=O) of PVP chains and Pb²⁺ ions of perovskite, suppressing the non-radiative recombination pathways. Stability evaluations were conducted under conditions of 30 °C, 65%-75% relative humidity for 30 d, with PVP concentrations of 0, 50, 100, and 150 mg/mL, the flexible luminescent patterns

收稿日期: 2025-11-20; 收到修改稿日期: 2025-12-27; 网上出版日期: xxxx-xx-xx

基金项目: 国家自然科学基金(52572010, U2130124, 51972213)

National Natural Science Foundation of China (52572010, U2130124, 51972213)

作者简介: 张 剑(1999-), 男, 硕士研究生. E-mail: 17638416686@163.com

ZHANG Jian (1999-), male, Master candidate. E-mail: 17638416686@163.com

通信作者: 申 慧, 教授. E-mail: hshen@sit.edu.cn; 徐家跃, 教授. Email: xujiayue@sit.edu.cn

SHEN Hui, professor. E-mail: hshen@sit.edu.cn; XU Jiayue, professor. Email: xujiayue@sit.edu.cn

retained 18.96%, 73.44%, 66.57%, and 54.91% of their initial emission intensity, respectively. The significant enhancement in the environmental stabilities was mainly originated from the space confinement and encapsulation effect of PVP matrix on the CsPbBr₃ particles. This work provides deeper insight into the optimization of flexible perovskite patterning, thereby advancing prospects for potential application in high-performance and integrated optoelectronic devices.

Key words: CsPbBr₃; polyvinylpyrrolidone; inkjet printing; polyethylene terephthalate

无机铯铅卤化物钙钛矿(CsPbX₃, X=I, Br, Cl)凭借其高光致发光量子效率、低成本、溶液加工性以及可调谐带隙等特性,在光电显示^[1-3]、光电探测^[4-6]、太阳能电池^[7-8]等器件中发挥关键作用。特别是优异的溶液可加工性为其实现高质量、低成本图案化制备奠定重要基础。高精度图案化制备是实现高分辨率、集成化器件的关键要素之一。充分利用CsPbX₃溶液加工性与图案化制备技术,能够实现功能性微纳结构的可控构筑与器件集成化设计。

喷墨打印技术具有非接触、数字化、材料利用率高、可图案化及良好的柔性衬底兼容性等特点^[9],能够实现CsPbX₃钙钛矿的高精度打印。喷墨打印关键在于墨水设计、打印工艺与衬底选择等。在墨水设计方面,溶剂工程^[10-12]、添加剂工程^[13-15]、结构封装^[16]等有效策略被用于调控墨水的分散性、稳定性、光学性能及环境耐受性等。例如,Wang等^[17]设计了具有CsPb(Br/I)₃@SiO₂@聚苯乙烯核双壳结构的钙钛矿量子点,这种双重封装保护大幅增强量子点对辐照、湿气和热应力的耐受性。除了墨水设计,喷墨打印效果也高度依赖于墨水与衬底之间的界面相互作用。衬底的表面能、浸润性、热导率等都直接影响液滴的铺展行为、咖啡环效应和图案化打印质量。目前,有机聚合物凭借其结构可调性与丰富的官能团特性,能够实现对“液滴-衬底”界面相互作用的精准调控,从而协同提升钙钛矿薄膜的均匀性、稳定性及器件性能^[18-19]。Zhao等^[20]将少量碱官能化聚合物加入到反溶剂溶液中来稳定FAPbI₃。Zhang等^[21]通过在钙钛矿前驱体中添加长链聚合物(聚乙烯吡咯烷酮)来调节墨水黏度,实现无咖啡环钙钛矿微阵列和具有良好结晶的均匀图案。

一方面向钙钛矿前驱体中引入聚合物添加剂可以调控结晶、钝化缺陷。另一方面利用界面工程,将钙钛矿打印在聚合物衬底上,通过聚合物与钙钛矿的界面作用,也能实现对结晶与缺陷的有效调控,这种手段还保持了钙钛矿墨水配方的最佳打印适性。例如,Han等^[22]将CsPbI₂Br钙钛矿溶液喷墨打印到PVP衬底中,诱导CsPbI₂Br在柔软透明基质中原位结晶,有效提高钙钛矿稳定性。Gu等^[23]将钙钛矿油墨直接打印到聚二甲基硅氧烷衬底上,利用其空间

限域效应封装钙钛矿图案,其具有优异的环境稳定性和柔韧性。

事实上,聚合物浓度对聚合物-钙钛矿相互作用和结晶质量等都有重要影响。聚乙烯吡咯烷酮作为一种环境友好型聚合物,其分子中的羰基(C=O)可与Pb²⁺形成稳定的配位键,影响钙钛矿的成核与结晶^[24]。基于这一特征,本论文采用不同浓度PVP(0, 50, 100和150 mg/mL)对PET衬底进行了修饰,随后喷墨打印了一系列CsPbBr₃钙钛矿图案。研究表明,PVP修饰层有效解决了PET衬底上CsPbBr₃的不均匀结晶问题。随着PVP浓度从50 mg/mL增至150 mg/mL,晶粒平均尺寸由92 nm增大至760 nm,这源于高黏度环境限制离子迁移,同时C=O基团与CsPbBr₃中的阳离子配位作用延缓CsPbBr₃相向CsPbBr₃相的转变,促使晶粒尺寸增大。适量的PVP(50 mg/mL)通过配位作用钝化表面缺陷,将荧光寿命从38.2 ns提升至91.5 ns。50 mg/mL浓度的样品也表现出最佳稳定性,30 d后仍保持初始值的73.44%。浓度继续增加(100, 150 mg/mL)时,保持率显著降低(66.57%, 54.91%)。其原因PVP浓度过高时,聚合物可能会吸湿溶胀会形成水氧渗透通道,加速钙钛矿水解,导致稳定性下降。本研究通过PVP浓度调控实现了高质量图案化的有效制备。

1 实验方法

1.1 实验试剂

溴化铯(CsBr, 99.9%)、溴化铅(PbBr₂, 99%)、苯乙基溴化铵(Benzeneethanamine, hydrobromide, PEABr, 99%), 聚乙烯吡咯烷酮(PVP, 平均Mw≤40000 g·mol⁻¹)、二甲亚砜(Dimethyl sulfoxide, DMSO, 99.9%)、异丙醇(Isopropanol, IPA, ≥99.7%)购自上海泰坦科技有限公司,聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)薄膜购自苏州东轩塑胶制品有限公司,所有这些材料均在未进一步纯化的情况下使用。

1.2 墨水配置与PVP溶液制备

将0.3404 g CsBr、0.5872 g PbBr₂、0.970 g PEABr溶解到4 mL DMSO中,随后在80 °C油浴锅中充分搅拌3 h直至反应完成。CsPbBr₃溶液的浓度被优化

为在 0.4 mol/L 左右, PEABr 和 CsPbBr₃ 的摩尔比设定为 30%, 对于结晶的控制是较优选的。利用亲水性 PVP 做修饰层, 将 PVP 溶解到异丙醇中, 获得不同浓度(50、100、150 mg/mL)的 PVP 溶液, 并在室温下搅拌 6 h。随后, 以上配置的溶液均使用孔径为 0.22 μm 过滤膜进行过滤, 得到透明的澄清的溶液。

1.3 喷墨打印 CsPbBr₃ 钙钛矿阵列

图 1 是相关的实验流程示意图。首先, 聚对苯

二甲酸乙二醇酯薄膜(PET)依次经去离子水、丙酮、异丙醇、乙醇及去离子水超声清洗。随后, 分别将 0.3 mL 浓度为 50、100 和 150 mg/mL 的 PVP 溶液旋涂于洁净 PET 衬底上, 在室温静置约 10 min, 形成均匀的 PVP 修饰层。最终, 采用喷墨打印技术(喷嘴直径 30 μm)将配制好的 CsPbBr₃ 钙钛矿前驱体溶液打印于不同浓度的 PVP 表面。打印完成即刻将样品置于烘箱中, 于 50 $^{\circ}\text{C}$ 下烘干处理 2 min。

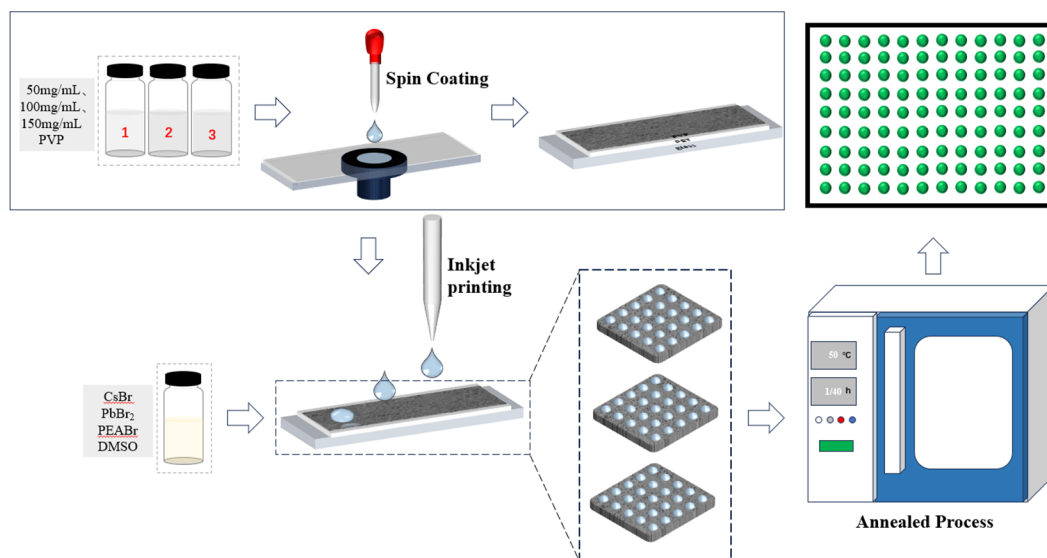


图 1 喷墨打印 CsPbBr₃ 实验流程图, 包括在 PET 衬底上旋涂得 PVP 修饰层, 在 PVP 修饰层上打印 CsPbBr₃ 和热处理过程
Fig. 1 Experimental flowchart of inkjet printing CsPbBr₃, including spin-coating PVP layer on PET substrate, printing CsPbBr₃ on PVP modified PET layer and annealing treatment process

1.4 表征

采用 D/Max2550V 衍射仪在 20°~80°的 2 θ 范围内用 Cu K α 辐射(X 射线波长为 0.154 nm)测试样品的 X 射线衍射(X-Ray Diffraction, XRD)图谱。采用荧光光谱仪(F-7000, Hitachi), 以 150 W 氙灯作为激发源, 在 365 nm 激发波长下测试样品的光致发光(Photoluminescence, PL)光谱。使用扫描电子显微镜(Scanning Electron Microscope, SEM)对结晶形貌进行观察。用荧光显微镜(MX6R)获得了钙钛矿晶体的光学图像。使用稳态瞬态荧光光谱仪(FLS 1000, 爱丁堡)测量荧光衰减曲线。使用布鲁克公司傅里叶变换红外光谱仪 VERTEX 80/80V 进行傅里叶变换红外光谱测试(Fourier Transform Infrared Spectroscopy, FT-IR)。用高真空离子溅射镀膜机(Q150TES PLUS)在样品上喷金进行扫描电镜观察。打印图案使用紫外灯和数码相机在暗箱中获得。

2 结果与讨论

图 2 是不同浓度 PVP 修饰的 PET 衬底上喷墨打印 CsPbBr₃ 样品的结晶形貌图(打印次数均为 50), 图 2(a-d)分别对应 PVP 浓度为 0、50、100 和 150 mg/mL, 其中每组图中 I、II、III 分别对应荧光显微镜图像、SEM 图像、结晶颗粒尺寸分布图。图 2(a)中 II 图为 PET 衬底上打印 CsPbBr₃ 结晶形貌的 SEM 图像。图 2(b-d)组的 II 图则为不同浓度 PVP 上打印 CsPbBr₃ 结晶形貌的 SEM 图像。在图 2(a)中, 在 PET 衬底上打印的图案发光强度较弱且不均匀。通过 SEM 图像可以看出, 在 PET 衬底上打印的阵列 CsPbBr₃ 的平均晶粒尺寸超过 3 μm , 且晶粒尺寸分布不均匀, 并存在明显的团聚现象。相比较而言, 在 PVP 上打印的图案明显表现出强烈且均匀的绿色发光。同时, 打印于不同浓度 PVP 上的 CsPbBr₃ 钙钛矿晶体具有长条状形貌, 且整体分布均匀, 无

团聚晶粒出现,且无明显的宏观缺陷。另外,当 PVP 浓度从 50 mg/mL 增加至 150 mg/mL 时, CsPbBr₃ 结晶颗粒的平均晶粒尺寸从 92 nm 增加到 760 nm。这些结果表明, PVP 的引入对 CsPbBr₃ 的结晶和晶粒尺寸产生规律性调控^[25-27]。图 2(b-d)中 II 可以看出, CsPbBr₃ 晶粒被 PVP 包裹。CsPbBr₃ 前驱体溶液中的溶剂是 DMSO,它对 PVP 具有良好的溶解性,同时 DMSO 与 IPA 也可以任意互溶。当液滴打印在

PVP/IPA 类似凝胶的衬底上时,界面处会发生溶解、扩散,同时 PVP 在一定程度上会增加液滴黏度。由于毛细流动和马兰戈尼效应的共同作用,溶质在结晶过程中,会与溶剂和 PVP 发生较复杂的相互作用,最终形成被 PVP 包覆的结晶颗粒^[28-29]。Li 等^[30]的研究也发现在柔性 PVP 基质中 CsPbBr₃ 晶粒会存在重力沉降作用,使得 CsPbBr₃ 晶粒被包裹在 PVP 衬底中。

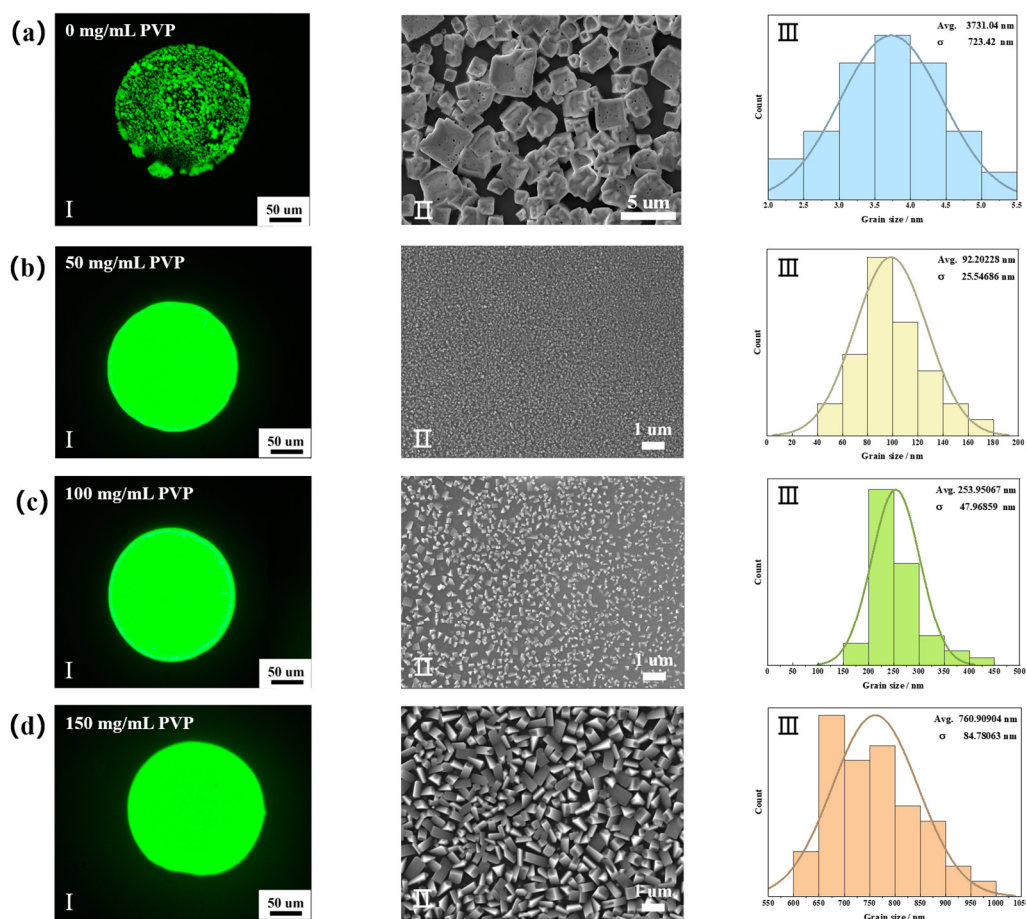


图 2 不同浓度 PVP 上打印的 CsPbBr₃ 阵列的荧光显微镜图像, SEM 图像和结晶颗粒尺寸分布图

Fig. 2 Fluorescence microscope images, SEM images and crystal particle size distribution diagrams of CsPbBr₃ arrays printed on PVP of different concentrations

(a) 0 mg/mL; (b) 50 mg/mL; (c) 100 mg/mL; (d) 150 mg/mL; (I) Fluorescence microscope images of the arrays; (II) SEM images of the arrays; (III) Size distribution of crystalline grains

图 3(a)是打印在不同浓度 PVP 上 CsPbBr₃ 阵列经过 2 min 热处理后的 XRD 图谱,所有衍射峰均符合正交 CsPbBr₃ 相的标准图谱(PDF#97-009-7851),表明所制备晶体为纯 CsPbBr₃ 钙钛矿晶体。

图 3(b)为 CsPbBr₃ 样品(150 mg/mL PVP)进行不同时间(30s、60 s、2 min)热处理后的 XRD 图谱。当热处理 30、60 s 时,均观察到 CsPb₂Br₅ 中间相的特征衍射峰。当退火时间延长至 60 s,该衍射峰强度

显著减弱,表明 CsPb₂Br₅ 相正在向热力学更稳定的 CsPbBr₃ 相进行转变^[31]。当退火时间达到 2 min 时, CsPb₂Br₅ 相完全消失,表明它已完全转化为 CsPbBr₃ 晶体。在较低 PVP 浓度(50, 100 mg/mL)时,并未观察到 CsPb₂Br₅ 相的存在。可能是在由于 PVP 浓度较低时, CsPb₂Br₅ 相无法形成或存在时间极短,无法被 XRD 检测手段所捕捉^[32]。这也表明 PVP 浓度对钙钛矿中间相转变过程存在明显调控作用。

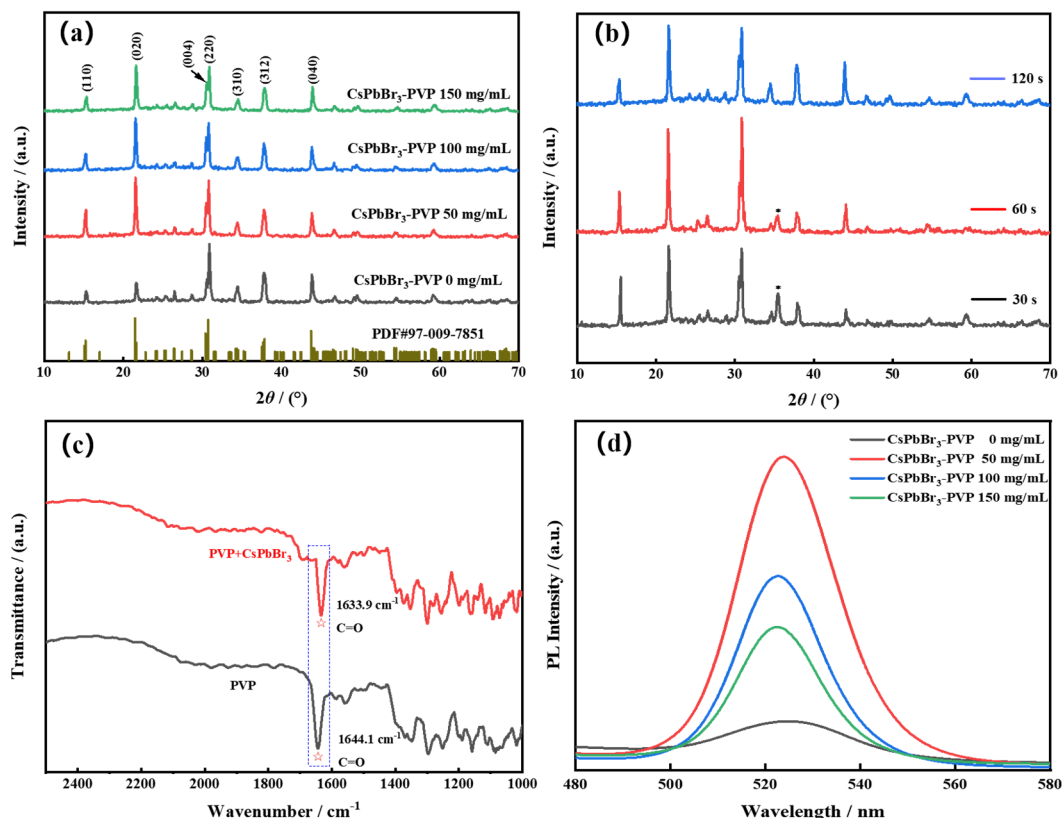


图3 不同浓度 PVP 上打印 CsPbBr₃ 的 XRD 图谱(热处理时间为 2 min)(a), 打印在 150 mg/mL PVP 上 CsPbBr₃ 进行 30 s、60 s、2 min 热处理后的 XRD 图谱(b)和打印在 50 mg/mL PVP 上 CsPbBr₃ 与 PVP 的 FT-IR 透射光谱; (d)不同浓度 PVP 上打印 CsPbBr₃ 的光致发光图谱(c)

Fig. 3 (a) XRD patterns of CsPbBr₃ printed on PVP with different concentrations (annealing treatment for 2 min); (b) XRD patterns of CsPbBr₃ printed on 150 mg/mL PVP after annealing treatment for 30 s, 60 s, and 2 min; (c) FT-IR spectra of CsPbBr₃ printed on 50 mg/mL PVP and pristine PVP; (d) Photoluminescence spectra of CsPbBr₃ printed on PVP with different concentrations

结合图 2(II), 与 50 mg/mL PVP 上打印的钙钛矿晶体相比, 使用 100 与 150 mg/mL PVP 打印的钙钛矿晶粒明显长大。一方面可能是由于高黏度环境严重限制了前驱体离子扩散, 离子迁移速率降低, 晶体生长过程中更易发生定向聚集, 晶粒更容易长大。另一方面可能是由于 Pb²⁺和 C=O 基团之间相互作用受到 PVP 浓度的影响, 高浓度 PVP 一定程度上延缓了 CsPb₂Br₅ 相向 CsPbBr₃ 相的转变, 因此 CsPbBr₃ 的成核与晶体生长在更长时间内完成, 导致晶粒进一步长大^[33]。Song 等^[34]发现 PVP 也能限制 Cs₄PbBr₆ 钙钛矿相进一步生长为 CsPbBr₃ 钙钛矿相, 证明了 PVP 对钙钛矿相转变具有调控能力。

图 3(c)为 PVP 与 PVP-CsPbBr₃ 样品的傅里叶变换红外光透射光谱(FT-IR)。与纯 PVP 相比, PVP-CsPbBr₃ 样品中羰基(C=O)基团伸缩振动的特征峰发生了红移(从 1644.1 到 1633.9 cm⁻¹)。表明 PVP 中 C=O 氧原子与 CsPbBr₃ 中阳离子发生了相互作用。Tang 等^[35]利用液态 1H 核磁共振(NMR)光谱也证实

Pb²⁺和 C=O 基团之间存在相互作用。此外, 根据路易斯酸碱理论, 能够接受电子对的物质被称为路易斯酸, 而能够提供电子对的物质则被称为路易斯碱。对于 CsPbBr₃ 而言, 由于点缺陷的形成能较低, Pb 原子容易逸出形成 Pb²⁺点缺陷, 空轨道的 Pb²⁺可作为路易斯酸^[36]。同时, PVP 中的羰基具有孤对电子, 可作为路易斯碱。因此, PVP 分子链中的羰基能够与未配位的 Pb²⁺缺陷位点发生配位反应, 钝化表面缺陷^[37]。此外, 相关的第一性原理计算也验证了 PVP 作为界面功能层, 它能够与钙钛矿表面原子形成强的结合, 对配位不足的 Pb²⁺缺陷具有界面钝化作用^[36]。

图 3(d)是在不同浓度 PVP 上打印的 CsPbBr₃ 阵列的光致发光图谱。与纯 PET 衬底相比, 在 PVP 上打印的 CsPbBr₃ 阵列发光强度显著增强。通常, 游离的 Pb²⁺会作为非辐射重组的复合中心存在^[36]。因此, 当 PVP 中的羰基(C=O)与 CsPbBr₃ 中 Pb²⁺发生配位作用, 会钝化表面缺陷, 有效抑制非辐射复合

[38]。其中,当 PVP 浓度为 50 mg/mL 时,发光强度最高。当 PVP 浓度为 100 和 150 mg/mL 时,CsPbBr₃ 的发光强度有所下降,可能是 PVP 浓度过高时,形成的晶粒尺寸较大,CsPbBr₃ 晶体与聚合物接触相对减少,导致缺陷密度增加和非辐射复合加剧。

通过瞬态荧光光谱研究了不同 CsPbBr₃ 阵列的激子复合动力学过程,如图 4(a)所示。图 4(b)是通过双指数方程拟合得到的平均载流子寿命(τ_{avg})。当 PVP 为 0, 50, 100 和 150 mg/mL 时,对应 CsPbBr₃ 阵列的平均载流子寿命分别为 38.2, 91.5, 74.2 和

58.6 ns。当 PVP 浓度从 0 mg/mL 增加至 50 mg/mL 时, τ_{avg} 从 38.2 ns 迅速增加至 91.5 ns。这也进一步说明,适量 PVP 能够通过其 C=O 基团与 CsPbBr₃ 形成有效的配位作用,钝化晶体表面缺陷,显著抑制非辐射复合,使载流子寿命增加。但当 PVP 浓度进一步增加至 100 和 150 mg/mL 时, τ_{avg} 减少至 74.2 和 58.6 ns。由此可见,添加过量聚合物可能导致缺陷态增加,增加非辐射复合,这与发光强度随 PVP 浓度变化的规律完全吻合。综上,当 PVP 浓度为 50 mg/mL 时,CsPbBr₃ 的晶粒尺寸最小,发光强度最高,荧光寿命也最长。

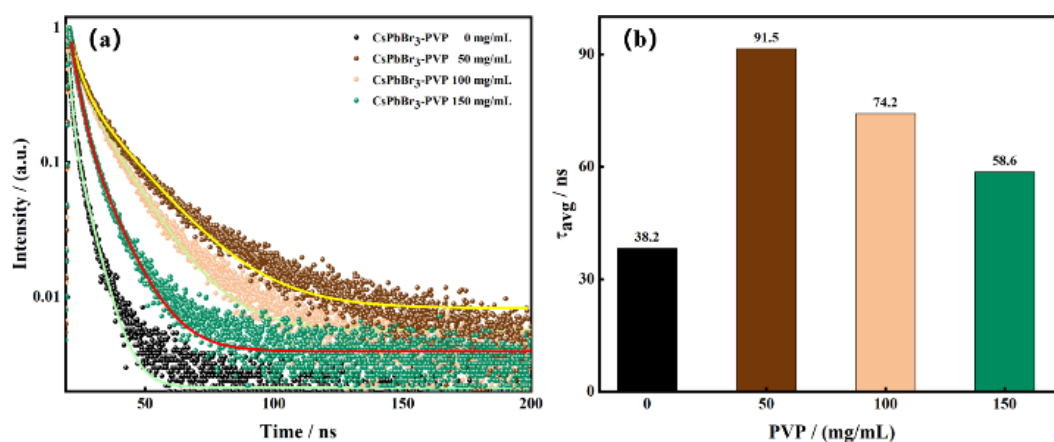


图 4 不同浓度 PVP 上打印 CsPbBr₃ 的瞬态荧光光谱(a)和衰减寿命柱状图(b)

Fig. 4 (a) Transient photoluminescence spectra of CsPbBr₃ printed with different PVP concentrations; (b) The histograms of photoluminescence decay time

图 5(a-d)分别为在 PET 衬底与 50、100、150 mg/mL 的 PVP 修饰 PET 衬底上打印 CsPbBr₃ 在 30 d 内的光致发光图谱(30 °C, 65%~75%相对湿度)。图 5(e)为不同浓度 PVP 上打印 CsPbBr₃ 的发光强度随时间的变化曲线。经 30 d 保存,在 PET 衬底上打印图案的发光强度显著下降至初始值的 18.96%。相比较而言,50、100、150 mg/mL 的 PVP 上打印图案的发光强度仍保持初始强度的 73.44%、66.57%、54.91%(图 5(e))。由于 PVP 高分子链对 CsPbBr₃ 的空间限域效应和包覆作用,CsPbBr₃ 的环境稳定性明显提高。CsPbBr₃ 的环境稳定性问题一直备受关注。Li 等[30]将 CsPbBr₃ 钙钛矿溶液喷墨打印到 PVP 衬底上,借助 PVP 高分子链对 CsPbBr₃ 的空间限域作用,成功实现了 CsPbBr₃ 稳定性的提高,其在真空环境中储存 210 d 后仍保持初始发光强度的 80%。例如,Zheng 等[39]制备的 PMMA 包覆的 CsPbBr₃ 图案具有很高的稳定性,在空气中暴露 1 w 后仍能保持初始发光强度 90.08%。Huang 等[40]利用 PMMA

包覆的 CsPbBr₃ 在空气中放置 30 d 后,仍可达初始发光强度 68%。Lin 等[41]以聚[双(苯氧基磷腈)]为衬底对 CsPbBr₃ 进行包覆处理,经空气中放置 30 d 后,未见发光强度衰减,显示出极佳稳定性。在本研究中,在 50 mg/mL PVP 上打印的 CsPbBr₃ 稳定性最高。另外,当 PVP 浓度为 100 mg/mL 时,CsPbBr₃ 在前 10 d 的衰减速率最缓慢。在初期,高浓度 PVP 通过交联作用形成的网络结构能够抑制水氧传输。但长期暴露后,其酰胺基会吸附环境水分,随着时间延长,聚合物链还会发生溶胀,链间距增大[42],形成纳米尺度渗透通道,加速水/氧扩散和离子迁移,使 CsPbBr₃ 发生分解,所以到后期衰减加速,最终 PL 强度保持率为初始值的 66.57%。当 PVP 浓度达到 150 mg/mL 时,浓度过高的 PVP 可能导致膜厚应力累积,提供水氧直侵路径,最终 PL 强度仅为初始值的 54.91%。由此可见,适当浓度 PVP 能够显著提升 CsPbBr₃ 环境稳定性。

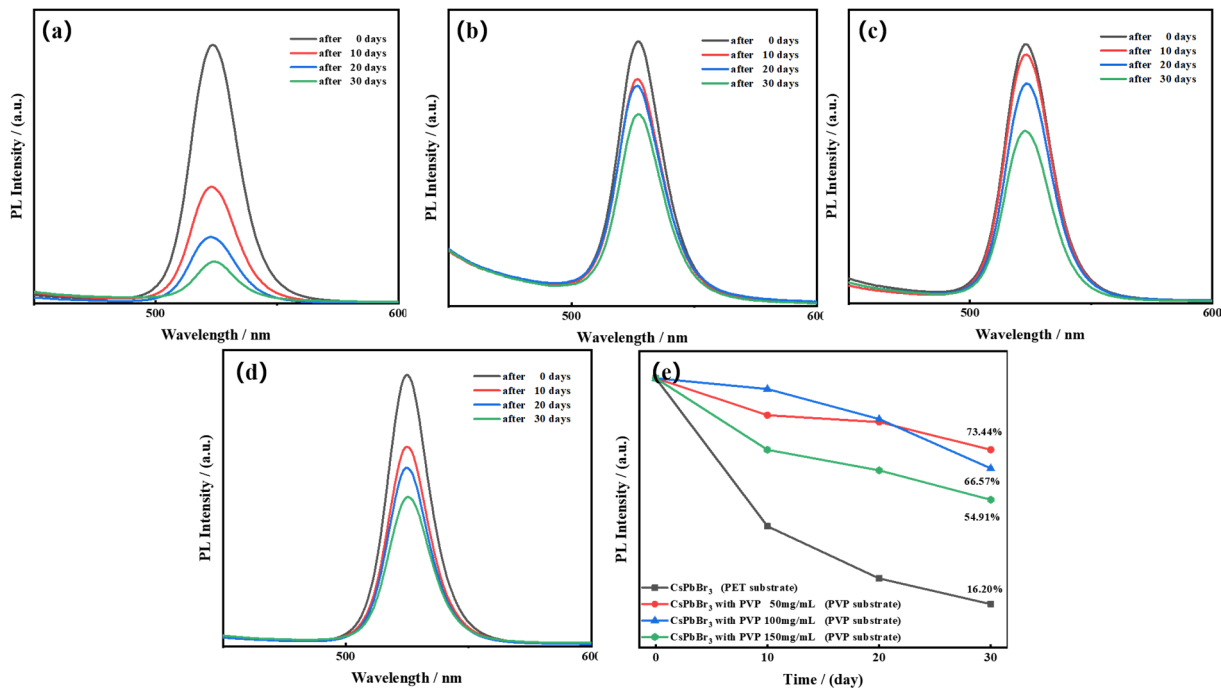


图5 不同浓度PVP上打印的CsPbBr₃阵列在30 d内的光致发光图谱(30 °C, 65%~75%相对湿度)及发光强度随时间变化曲线

Fig. 5 Photoluminescence (PL) intensities of CsPbBr₃ patterns over 30 d period under conditions of 30 °C and 65%-75% relative humidity

(a) 0; (b) 50 mg/mL; (c) 100mg/mL; (d) 150 mg/mL; (e) The change of PL intensities with time

本课题组还通过喷墨打印技术成功制备了高分辨率的柔性荧光图案(图 6(a-c)), 包括复杂轮廓的乌龟、雪人与小马等, 在 365 nm 紫外激发下呈现均匀明亮的绿光发射, 色坐标(0.15, 0.66), 满足 Rec.2020 超高清显示绿光标准。图 6(d)展示了较大

面积 CsPbBr₃ 点阵, 行间距 400 μm。如图 6(f-h)所示, 柔性发光图案在经历 50 次反复弯曲后, 未出现任何微观裂纹与结构破损。这也证明喷墨打印能够制备 CsPbBr₃ 柔性阵列, 结合 PVP 浓度优化设计, 获得高稳定性的柔性发光阵列。

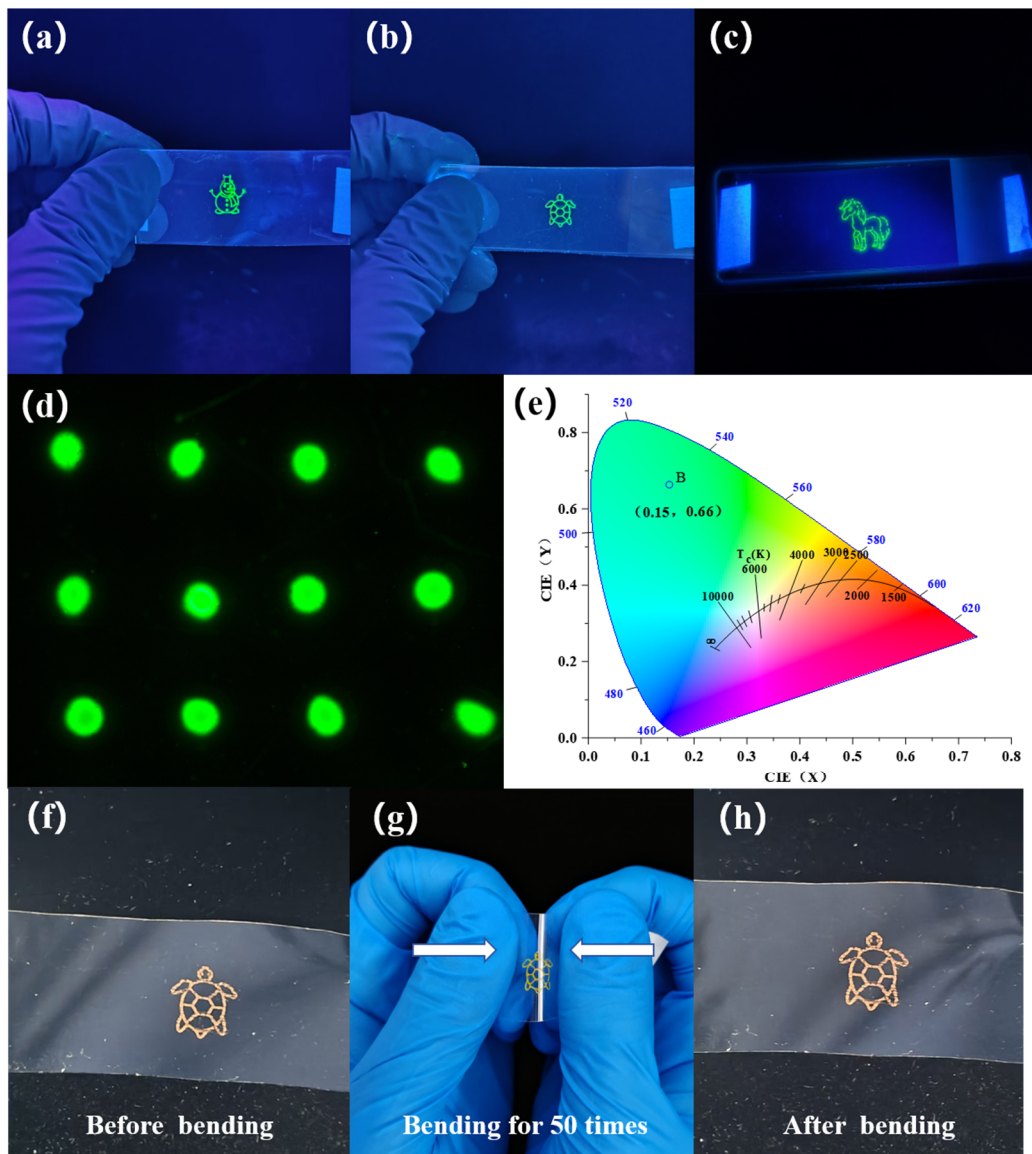


图 6 在 PVP 上打印乌龟、雪人与马的图案(紫外灯照射)(a-c), 在 PVP 上打印的矩形阵列(d), 图案的色坐标图(e)和弯曲测试程序的示意图(f-h)

Fig. 6 (a-c) Various patterns (turtle, snowman, horse) printed on flexible PVP substrates under UV light; (d) Rectangular arrays inkjet printed on PVP substrate; (e) Color coordinate diagram of the patterns; (f-h) Schematic diagram of the bending test procedure

3 结论

本工作采用喷墨打印方法, 通过设计不同浓度 PVP 作为 PET 衬底的修饰层, 实现对 CsPbBr₃ 结晶、发光与稳定性有效调控。当 PVP 浓度为 50 mg/mL 时, 结晶颗粒尺寸最小, 平均晶粒尺寸为 92 nm, 并表现出最强的发光强度和最长的荧光寿命, 这主要归因于适量 PVP 通过 C=O 与 CsPbBr₃ 中阳离子配位, 钝化表面缺陷, 抑制非辐射复合。基于上述优化条件, 制备了不同图案的柔性发光阵列, 在 30 °C、65%~75%相对湿度环境下保存 30 d, 当 PVP 浓度分别为 0, 50, 100, 150 mg/mL 时, 柔性 CsPbBr₃ 图案

的发光强度分别保持在初始强度的 18.96%, 73.44%, 66.57%和 54.91%。当 PVP 的浓度为 50 mg/mL 时, CsPbBr₃ 的环境稳定性最高。本研究表明 PVP 浓度对 CsPbBr₃ 晶体生长、发光与稳定性调控起到关键作用, 为开发高性能与高稳定性的柔性钙钛矿光电器件提供有效途径。

参考文献:

- [1] BAUMANN F, RAGA S R, LIRA-CANTU M. Monitoring the stability and degradation mechanisms of perovskite solar cells by in situ and operando characterization. *APL Energy*, 2023, **1**(1): 011501.

- [2] BOVESECCHI G, PETITTA M, PIERRO M, *et al.* Outdoor performance monitoring method for degradation studies of perovskite modules. *Progress in Photovoltaics*, 2025, **33**(3): 445.
- [3] GU Z W, XING K, CAO S, *et al.* Boosting photoluminescence efficiency and stability of Mn²⁺-doped CsPbCl₃ perovskite nanocrystals via europium ion cooping. *Journal of Rare Earths*, 2025, **43**: 1835.
- [4] ALAMRI A M, LEUNG S, VASEEM M, *et al.* Fully inkjet-printed photodetector using a graphene/perovskite/graphene heterostructure. *IEEE Transactions on Electron Devices*, 2019, **66**(6): 2657.
- [5] LIU X, YANG Q, LI G, *et al.* Synthesis and properties of undoped and Tb³⁺-doped CsPbF₃ QDs-in-glasses for ultraviolet emitter and optical thermometry. *Journal of Rare Earths*, 2025, **43**(7): 1337.
- [6] ZHANG L L, XUE Z X, SUN L, *et al.* Metal halide perovskite single crystal scintillators for radiation detection. *Journal of Synthetic Crystals*, 2025, **54**(8): 1330.
- [7] ZHANG L, CHEN S, ZENG J, *et al.* Inkjet-printing controlled phase evolution boosts the efficiency of hole transport material free and carbon-based CsPbBr₃ perovskite solar cells exceeding 9%. *Energy & Environmental Materials*, 2024, **7**(2): e12543.
- [8] JIA X F, RUAN M, YE L F, *et al.* Imidazolium ionic liquid-modified perovskite solar cells and its performance characteristics. *Journal of Synthetic Crystals*, 2025, **54**(5): 864.
- [9] ZHANG B, SUN T, WANG L, *et al.* Inkjet printing preparation of AgCuTe thermoelectric thin films. *Journal of Inorganic Materials*, 2024, **39**(12): 1325.
- [10] WEI C, SU W, LI J, *et al.* A universal ternary-solvent-ink strategy toward efficient inkjet-printed perovskite quantum dot light-emitting diodes. *Advanced Materials*, 2022, **34**(10): 2107798.
- [11] CHEN T, LUO Y, ZHU L, *et al.* Organic-inorganic co-addition to improve mechanical bending and environmental stability of flexible perovskite solar cells. *Journal of Inorganic Materials*, 2024, **39**(5): 477.
- [12] WANG Q, ZHANG G, ZHANG H, *et al.* High-resolution, flexible, and full-color perovskite image photodetector via electrohydrodynamic printing of ionic-liquid-based ink. *Advanced Functional Materials*, 2021, **31**(28): 2100857.
- [13] LI H, HAO X, CHANG B, *et al.* Stiffening the Pb-X framework through a π -conjugated small-molecule cross-linker for high-performance inorganic CsPbI₂Br perovskite solar cells. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2021, **13**(34): 40489.
- [14] SATALE V V, CHOUWDHURY S, MOHAMED A, *et al.* Green solvent enabled perovskite ink for ambient-air-processed efficient inkjet-printed perovskite solar cells. *Advanced Functional Materials*, 2025, **35**(40): 2503717.
- [15] ZHENG Y, DUAN Y, YE Y, *et al.* Effect of polymethyl methacrylate on in situ patterning of perovskite quantum dots by inkjet printing. *Luminescence*, 2024, **39**(2): e4691.
- [16] FALLAH K, NOROUZIANALAM S, GHAFARY B, *et al.* Enhancement of the environmental stability of perovskite thin films via AZ5214-photoresist and PMMA coatings. *Optical Materials Express*, 2024, **14**(8): 2083.
- [17] WANG S, CHEN D, XU K, *et al.* Boosting stability and inkjet printability of pure-red CsPb(Br/I)₃ quantum dots through dual-shell encapsulation for micro-LED displays. *ACS Energy Letters*, 2024, **9**(6): 2517.
- [18] LIU M, LIN C, OU W, *et al.* Electrohydrodynamic printing of PCL@CsPbBr₃ composite fibers with high luminescence for flexible displays. *Coatings*, 2023, **13**(3): 500.
- [19] PEI F, LIN S, TANG J, *et al.* Perovskite/CIGS tandem solar cells with over 1000 h operational stability through interconnection stress relief. *Journal of the American Chemical Society*, 2025, **147**(40): 36815.
- [20] ZHAO C, ZHANG H, ALMALKI M, *et al.* Stabilization of FAPbI₃ with multifunctional alkali-functionalized polymer. *Advanced Materials*, 2023, **35**(28): 2211619.
- [21] ZHANG G, ZHANG H, YU R, *et al.* Critical size/viscosity for coffee-ring-free printing of perovskite micro/nanopatterns. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2022, **14**(12): 14712.
- [22] HAN T, NING D, QIN H, *et al.* Interface engineering with polymer interlayers: achieving uniform and stable perovskite thick films for X-ray detection. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2025, **17**(18): 27545.
- [23] GU Z, HUANG Z, HU X, *et al.* In situ inkjet printing of the perovskite single-crystal array-embedded polydimethylsiloxane film for wearable light-emitting devices. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2020, **12**(19): 22157.
- [24] KIM G E, MOON S, PARK J D, *et al.* Spray-printed light-emitting diodes with perovskite/polymer composite emitters on various transparent substrates. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2025, **17**(5): 8349.
- [25] MENG Y, AHMADI M, WU X, *et al.* High performance and stable all-inorganic perovskite light emitting diodes by reducing luminescence quenching at PEDOT: PSS/perovskites interface. *Organic Electronics*, 2019, **64**: 47.
- [26] KIM D B, YU J C, NAM Y S, *et al.* Improved performance of perovskite light-emitting diodes using a PEDOT: PSS and MoO₃ composite layer. *Journal of Materials Chemistry C*, 2016, **4**(35): 8161.
- [27] SHEN Y, LI M N, LI Y, *et al.* Rational interface engineering for efficient flexible perovskite light-emitting diodes. *ACS Nano*, 2020, **14**(5): 6107.
- [28] LIU X, LV D, LI Y, *et al.* Improving the uniformity of the inkjet-printed polymer film in a bank by Marangoni flow and contact line sliding. *Journal of Materials Chemistry C*, 2024, **12**(17): 6074.
- [29] YANG X, WU M M, DOI M, *et al.* Evaporation dynamics of sessile droplets: the intricate coupling of capillary, evaporation, and Marangoni flow. *Langmuir*, 2022, **38**(16): 4887.
- [30] LI Y, XU J, SHEN H, *et al.* Morphology, luminescence and the gravity sedimentation effect of flexible and highly stable CsPbBr₃ nanocrystal patterns by the inkjet printing method. *CrystEngComm*, 2024, **26**(36): 5046.
- [31] CHEN T, WANG C, XING X, *et al.* Integration of highly luminescent lead halide perovskite nanocrystals on transparent lead halide nanowire waveguides through morphological transformation and spontaneous growth in water *Small*, 2022, **18**(11): 2105009.

- [32] PROTESESCU L, YAKUNIN S, BODNARCHUK M I, *et al.* Nanocrystals of cesium lead halide perovskites (CsPbX_3 , $\text{X} = \text{Cl, Br, and I}$): novel optoelectronic materials showing bright emission with wide color gamut. *Nano Letters*, 2015, **15**(6): 3692.
- [33] YU X, FANG Z, LIN S, *et al.* Polyvinyl pyrrolidone induced “confinement effect” on PbI_2 and the improvement on crystallization and thermal stability of perovskite. *Small*, 2024, **20**(5): 2306101.
- [34] SONG L, HUANG L, LIU Y, *et al.* Efficient and stable blue perovskite light-emitting devices based on inorganic Cs_4PbBr_6 spaced low-dimensional CsPbBr_3 through synergistic control of amino alcohols and polymer additives. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2021, **13**(28): 33199.
- [35] TANG W, CHEN Y, SHI R, *et al.* Unveiling the effect of polymerization values on the crystallization behavior of perovskite films for efficient and stable solar cells. *Small*, 2025, **21**(24): 2502851.
- [36] LIU P, ZHANG X, ZHANG B, *et al.* Molecular engineering enables high-performance hybrid perovskite photodetector. *Chip*, 2025, **4**(1): 100125.
- [37] CHAUDHARY B, KULKARNI A, JENA A K, *et al.* Poly(4-vinylpyridine) based interfacial passivation to enhance voltage and moisture stability of lead halide perovskite solar cells. *ChemSusChem*, 2017, **10**(11): 2473.
- [38] YAVARI M, MAZLOUM-ARDAKANI M, GHOLIPOUR S, *et al.* Reducing surface recombination by a poly(4-vinylpyridine) interlayer in perovskite solar cells with high open-circuit voltage and efficiency. *ACS omega*, 2018, **3**(5): 5038.
- [39] ZHENG Y Q, DUAN Y Y, YE Y, *et al.* Effect of polymethyl methacrylate on in situ patterning of perovskite quantum dots by inkjet printing. *Luminescence*, 2024, **39**(2): e4691.
- [40] HUANG Y L, LI W, YANG F Q. Eco-friendly synthesis and stability analysis of CsPbBr_3 and poly(methyl methacrylate)- CsPbBr_3 . *Nanotechnology*, 2025, **36**(17): 175601.
- [41] LIN H S T, ZHANG S K, ZHAO D F, *et al.* Flexible polyphosphazene nanocomposite films: enhancing stability and luminescence of CsPbBr_3 perovskite nanocrystal. *Chinese Chemical Letters*, 2025, **36**(4): 109795.
- [42] GAO R, ZHANG Q, ZHAO Y, *et al.* Regulating polysulfide redox kinetics on a self-healing electrode for high performance flexible lithium sulfur batteries. *Advanced Functional Materials*, 2022, **32**(15): 2110313.