

文章编号: 1000-7032(2022)01-0069-08

Ba²⁺ 离子掺杂 CsPbBr₃ 蓝光量子点合成及其光学性能

曾凡菊^{1*}, 谭永前¹, 胡 伟^{2*}, 唐孝生^{2,3*}, 荆 涛¹, 尹海峰¹

(1. 凯里学院 大数据工程学院, 贵州 凯里 556011;

2. 重庆大学 光电工程学院, 重庆 400044; 3. 重庆邮电大学 光电学院, 重庆 400065)

摘要: 近年来,全无机卤素钙钛矿 CsPbX₃ (X = Cl, Br, I) 因其荧光带宽窄、带隙可调、合成工艺简单以及荧光量子产率 (Photoluminescence quantum yield, PLQY) 高等优点而被应用于光电器件领域。但相比于 PLQY 接近于 100% 的红光与绿光 CsPbX₃ 量子点, PLQY 低于 10% 的蓝光量子点光学性能仍需要提高。本文通过调节前驱体 BaBr₂ 与 PbBr₂ 的量比, 常温下合成了 Ba²⁺ 离子掺杂 CsPbBr₃ 量子点, 并对合成量子点的晶体结构、形貌及其光学性能进行了研究。研究结果显示, 随着 Ba/Pb 量比的增加, 由于 Ba²⁺ 离子半径小于 Pb²⁺ 离子半径, 导致合成量子点粒径由未掺杂的 11.37 nm 减小到 Ba/Pb 为 1.0 时的 10.36 nm; 此外, Ba²⁺ 离子的引入拓展了带宽, 吸收光谱和荧光光谱均发生蓝移, 荧光光谱由未掺杂的 510 nm 的绿光蓝移至 Ba/Pb 量比为 1.0 时的 461 nm 的蓝光。当前驱液中 Ba/Pb 量比为 0.5 时, 在 461 nm 处具有最强的蓝光发射, PLQY 为 39%。研究证明适量引入 BaBr₂ 合成 Ba/Pb 混合金属钙钛矿量子点可有效提高其光学性能。

关键词: Ba²⁺ 离子掺杂 CsPbBr₃; 蓝光量子点; 合成; 光学性能

中图分类号: O482.31

文献标识码: A

DOI: 10.37188/CJL.20210323

Synthesis and Optical Properties of Barium Doped CsPbBr₃ Blue Luminescence Quantum Dots

ZENG Fan-ju^{1*}, TAN Yong-qian¹, HU Wei^{2*}, TANG Xiao-sheng^{2,3*}, JING Tao¹, YIN Hai-feng¹

(1. School of Big Data Engineering, Kaili University, Kaili, Guizhou 556011, China;

2. College of Optoelectronic Engineering, Chongqing University, Chongqing 400044, China;

3. College of Optoelectronic Engineering, Chongqing University of Posts and Telecommunications, Chongqing 400065, China)

* Corresponding Authors, E-mail: zengfanju@cqu.edu.cn; weihu@cqu.edu.cn; xstang@cqu.edu.cn

Abstract: In recent years, all-inorganic halide perovskite CsPbX₃ (X = Cl, Br, I) has attracted tremendous attention owing to its narrow emission full width at half maximum, tunable bandgap, low production cost, and high photoluminescence quantum yield (PLQY). However, the blue luminescence perovskite quantum dots (QDs) is still lag behind their red and green luminescence counterparts. Herein, the Ba²⁺ ion doped CsPbBr₃ QDs was obtained by adjusting the molar ratio of BaBr₂ and PbBr₂ in precursor solution. The crystal structure, morphology, and optical property of as-prepared QDs were studied. The results exhibited that the decrease of particle size and blue shift in absorption and photoluminescence spectra as the increase of the Ba/Pb molar ratio. It is mainly contributed that the ionic radius of Ba²⁺ is smaller than Pb²⁺ ion, and the bandgap of as-prepared

收稿日期: 2021-10-12; 修订日期: 2021-10-27

基金项目: 贵州省科技计划 (ZK [2021] 245); 国家自然科学基金面上项目 (61975023); 凯里学院博士专项课题 (BS202004, BS201301); 凯里学院学术新苗培养及创新探索专项课题 (黔科合平台人才 [2019] 01-4); 贵州省教育厅创新群体重大项目 (黔教合 KY 字 [2018] 035) 资助

Supported by Science and Technology Foundation of Guizhou Province (ZK [2021] 245); National Natural Science Foundation of China (61975023); Special Doctoral Project of Kaili University (BS202004, BS201301); Academic Cultivation and Innovation Exploration Project of Kaili University (Qian Ke He Ping Tai Ren Cai [2019] 01-4); Major Research Projects of Innovative Groups in Education Department of Guizhou Province (Qian Jiao He KY [2018] 035)

quantum dots is enlarged by partially replacement Pb^{2+} ion with Ba^{2+} ion. The particle size is decreases from 11.37 nm (undoped) to 10.36 nm (Ba/Pb molar ratio of 1.0). The photoluminescence is blue shift from 510 nm (undoped) to 461 nm (Ba^{2+} ion doped). Most interesting, the Ba^{2+} doped CsPbBr_3 quantum dot with the Ba/Pb molar ratio of 0.5 demonstrated the super blue luminescence at 461 nm with PLQY of 39%. It is certified that the optical property could be effectively improved by introducing appropriate amount Ba^{2+} ion to partially replacement of Pb^{2+} ion.

Key words: Ba^{2+} ion doped CsPbBr_3 ; blue luminescence quantum dots; synthesis; optical property

1 引 言

近年来,全无机卤素钙钛矿 CsPbX_3 ($X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) 因其具有可调的窄线宽光致发光、高缺陷容忍密度以及大光子吸收截面等优点^[1-5],已在太阳能电池、激光、光电响应和发光二极管等领域显示出巨大应用潜力^[6-11]。荧光量子产率高于 90% 的绿光 CsPbBr_3 量子点和红光 CsPbI_3 量子点已被合成,以红光和绿光量子点为发光层合成的发光二极管外量子效率已达 21.3%^[12-14]。相比于红光与绿光钙钛矿量子点,作为提高色域的关键颜色,蓝光 CsPbCl_3 由于其化学键为离子型且具有较大的表面能, CsPbCl_3 对极性溶剂如水、乙醇和丙酮敏感,这对其发光性质产生了负面影响^[15],导致其荧光量子产率较低,低于 10%^[16],严重阻碍了钙钛矿发光二极管在全彩显示中的应用^[17-18]。因此,如何提高蓝光量子点发光性能受到了研究者的广泛关注^[19]。

目前,提高蓝光量子点发光性能的方法已有报道。最初是通过调节卤素阴离子 (Br/Cl) 比例合成 $\text{CsPb}(\text{Cl}/\text{Br})_3$ 蓝光量子点,该蓝光量子点因晶格不匹配,其 PLQY 仍很低^[20];其次是采用二价或三价元素 (Sn^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Sb^{3+} 或 Al^{3+} 等^[21-26]) 对铅卤钙钛矿进行掺杂,该方法合成的掺杂卤素钙钛矿蓝光量子点的发光性能和发光稳定性得到了有效提高,被认为是提高蓝光量子点发光性能的有效方法之一^[27]。

钡 (Ba) 在元素周期表中位于第六周期 II A 族,常见化合价为 +2 价^[28]。Zhang 等^[29] 报道了 Ba^{2+} 离子部分替代 MAPbI_3 钙钛矿结构中的 Pb^{2+} 离子后, MAPbI_3 导带上移,带隙变宽,证明 Ba^{2+} 离子部分替代钙钛矿中的 Pb^{2+} 离子可拓展带宽,使得光学性能发生蓝移。本文在常温、无需任何保护气体条件下合成了 Ba^{2+} 离子掺杂 CsPbBr_3 量

子点,并对其晶体结构和光学性能进行了研究。结果显示, Ba^{2+} 离子掺杂 CsPbBr_3 量子点仍具有与 CsPbBr_3 量子点相同的钙钛矿晶体结构,但由于 Ba^{2+} 离子半径小于 Pb^{2+} 离子半径,合成量子点粒径由未掺杂时的 11.37 nm 减小到 Ba/Pb 量比为 1.0 时的 10.36 nm。此外,由于 Ba^{2+} 离子的引入拓展了带宽,合成量子点荧光光谱发生蓝移,由未掺杂的 510 nm 的绿光蓝移至 Ba/Pb 量比为 1.0 时的 461 nm 的蓝光。当 Ba/Pb 的量比为 0.5 时,合成了 PLQY 为 39%、荧光峰位于 461 nm 处的蓝光量子点。继续提高 Ba/Pb 量比到 1.0 时,所合成量子点 XRD 衍射结果出现杂峰,蓝光发射明显变低。证明适量 Ba^{2+} 离子掺杂可有效提高蓝光量子点的发光性能。

2 实 验

2.1 实验材料

溴化铯 (CsBr , 99.9%) 和溴化铅 (PbBr_2 , 99.9%) 购于西安宝莱特光电科技有限公司。无水溴化钡 (BaBr_2 , 99%)、油酸 ($\text{C}_{18}\text{H}_{34}\text{O}_2$, OA, 80%)、油胺 ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}_2\text{NH}_2$, OAm, 97%) 和甲苯 (C_7H_8 , 99%) 从上海阿拉丁生化科技股份有限公司购买。二甲基乙酰胺 ($\text{C}_3\text{H}_7\text{NO}$, DMF, 99.8%)、正己烷 (C_6H_{14} , 97%)、乙酸甲酯 ($\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$, 95%) 购买于默克 Sigma-Aldrich。

2.2 样品制备

称量 36.7 mg PbBr_2 和 21.2 mg CsBr_2 于 A 试剂瓶;称量 36.7 mg PbBr_2 、21.2 mg CsBr_2 和 14.86 mg BaBr_2 于 B 试剂瓶;称量 36.7 mg PbBr_2 、21.2 mg CsBr_2 和 29.71 mg BaBr_2 于 C 试剂瓶。分别取等量 4 mL DMF 溶剂和尺寸相同的磁力搅拌子分别加入 A、B 和 C 溶剂瓶,并将 A、B 和 C 溶液置于搅拌台以 1 000 r/min 的速率搅拌,直至溶质完全溶解。分别在 A、B 和 C 溶剂瓶中

加入 465 μL 油酸和 155 μL 油胺, 持续搅拌 1 h。取出 3 份 10 mL 甲苯溶液分别盛于 3 个试剂瓶 E、F 和 G 中, 从 A、B 和 C 瓶中各取出 1 mL 前驱液分别注入 E、F 和 G 的甲苯溶液, 快速搅拌 2 min, 即可获得不同 Ba^{2+} 离子掺杂的 CsPbBr_3 量子点原液。为了去掉原液中尚未反应的前驱体和多余有机物, 采用正己烷和乙酸甲酯对原液进行洗涤。洗涤结束, 将沉淀分散于正己烷, 即可获得未掺杂及不同 Ba/Pb 量比的 Ba^{2+} 离子掺杂 CsPbBr_3 量子点胶体。

2.3 样品表征

合成量子点的晶体结构及其形貌分别采用 X 射线衍射仪 (X-ray powder diffractometer (XRD), Empyrean, 荷兰帕纳科) 和透射电子显微镜 (Transmission electron microscope (TEM), ZEISS LIBRA200FE, 德国蔡司) 进行表征; 使用紫外-可见分光光度计 (UV-2100, 美国尤尼柯) 和荧光分光光度计 (RF-6000, 日本岛津) 分别对合成量子点的吸收光谱、荧光光谱进行表征; 采用 X 射

线光电电子能谱 (X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), ESCALAB250Xi, 赛默飞世尔科技) 对量子点表面元素进行分析; 量子点 PLQY、荧光衰减寿命通过爱丁堡荧光光谱仪 (Edinburgh fluorescence spectrometer FS 5, 英国爱丁堡仪器公司) 进行表征。

3 结果与讨论

3.1 材料晶体结构

采用 X 射线衍射仪 (XRD) 对合成量子点晶体结构的表征结果如图 1 所示。所合成的未掺杂和 Ba^{2+} 离子掺杂 CsPbBr_3 量子点均在 (100)、(110)、(200)、(211) 和 (220) 晶面出现了明显的衍射峰, 与 PDF#18-0364 号卡片的 CsPbBr_3 晶面指数相吻合^[30]。说明 Ba^{2+} 离子掺杂后, 仍具有与未掺杂 CsPbBr_3 量子点相同的晶体结构。当 Ba/Pb 量比为 1.0 时, 出现了 BaBr_2 、 PbBr_2 和 CsPb_2Br_5 等杂峰, 说明 Ba/Pb 量比为 1.0 时, BaBr_2 掺杂过量, 导致合成量子点结晶性变差。证

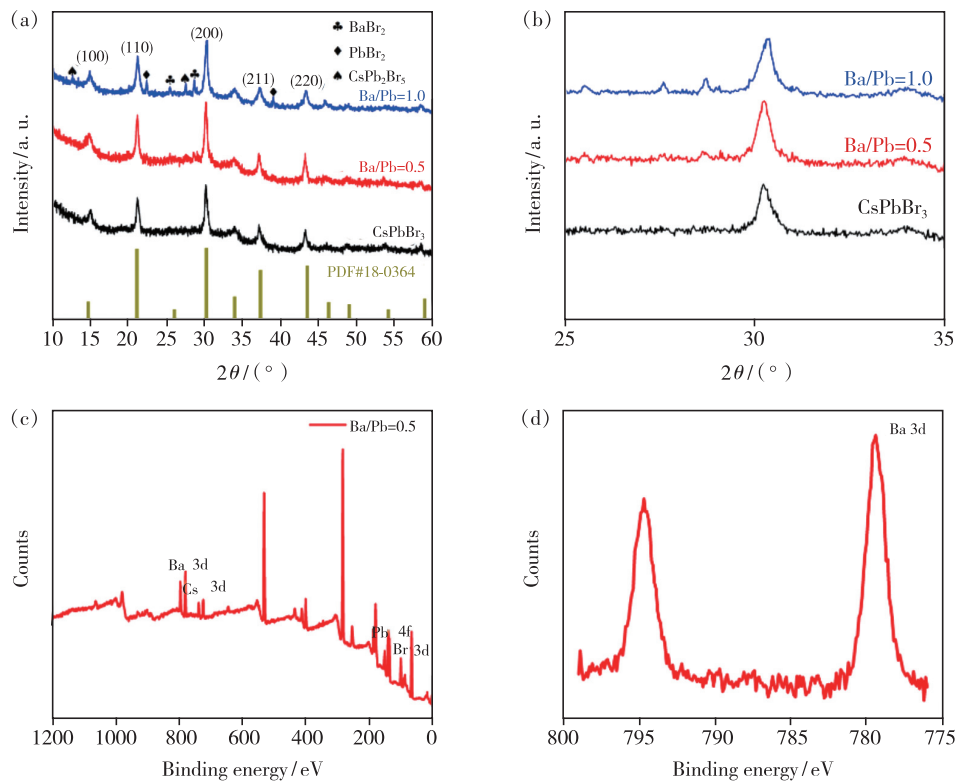


图 1 (a) 合成量子点的 XRD 图谱; (b) Ba^{2+} 离子掺杂前后 (200) XRD 衍射峰的细微变化; Ba^{2+} 离子掺杂 CsPbBr_3 量子点的 XPS 总谱 (c) 和 Ba 3d 的高分辨率 XPS 谱 (d) (Ba/Pb 量比为 0.5)。

Fig. 1 XPD patterns (a) and a subtle yet shift and variation of relative intensities of (200) (b) of as-prepared quantum dots. The survey XPS spectra (c) and the high-resolution XPS spectra of Ba 3d (d) for Ba^{2+} ion doped CsPbBr_3 quantum dots (Ba/Pb is 0.5).

明过量的 Ba^{2+} 离子掺杂会对钙钛矿量子点的结晶产生负面影响。对 XRD 的 (200) 衍射峰的细微变化进行了研究,如图 1(b) 所示,随着 Ba/Pb 量比的增大,(200) 衍射峰向大角度发生移动,这主要是由于 Ba^{2+} 离子的半径 (0.056 nm) 小于 Pb^{2+} 离子的半径 (0.119 nm), Ba^{2+} 离子对 Pb^{2+} 离子的部分替代导致 CsPbBr_3 晶格收缩^[22]。进一步对 Ba/Pb 量比为 0.5 时合成的 Ba^{2+} 离子掺杂 CsPbBr_3 量子点进行了 X 射线光电子能谱分析 (XPS),结果如图 1(c)、(d) 所示。所合成的 Ba^{2+} 离子掺杂 CsPbBr_3 量子点在 779.4 eV 和 794.7 eV 处具有明显的 Ba 3d 峰位,证明 Ba/Pb 量比为 0.5 时合成的 Ba^{2+} 离子掺杂 CsPbBr_3 量子点表面存在 Ba^{2+} 离子^[28]。

3.2 合成材料形貌

采用 TEM 对合成量子点的形貌进行了表征,结果如图 2(a) ~ (c) 所示。所合成量子点颗粒均呈现出四方晶形,对应的 (200) 晶面的晶格间距分别为 0.303 nm (未掺杂)、0.302 nm (Ba/Pb = 0.5) 和 0.298 nm (Ba/Pb = 1.0) (图 2(a) ~ (c) 内插图),晶格间距随 Ba/Pb 量比的增大而减小。进一步对合成量子点的粒径进行了分析,结果如图 2(d) ~ (f) 所示,量子点的平均粒径分别为 11.37 nm (未掺杂)、10.65 nm (Ba/Pb = 0.5) 和 10.36 nm (Ba/Pb = 1.0),合成量子点的粒径也随 Ba/Pb 量比的增加而减小。上述 TEM 结果与 XRD 结果一致,这主要是由于 Ba^{2+} 离子 (0.056 nm) 对 Pb^{2+} 离子 (0.119 nm) 的部分替代使得晶

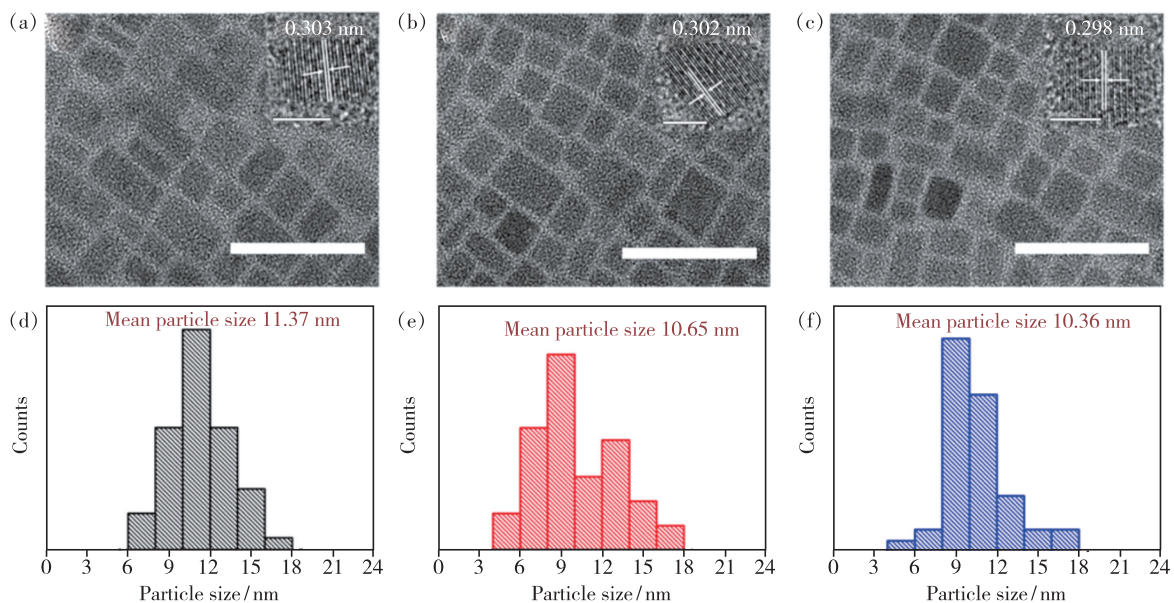


图 2 合成量子点的 TEM 图谱 (标尺为 50 nm)。(a) 未掺杂,(b) Ba/Pb 为 0.5,(c) Ba/Pb 为 1.0,插图为对应 TEM 图量子点的高分辨透射电镜图 (标尺为 2 nm);(d) ~ (f) 对应 TEM 图量子点的粒径统计。

Fig. 2 TEM images of as-prepared quantum dots (scale bars represent 50 nm). (a) Undoped. (b) Ba/Pb is 0.5. (c) Ba/Pb is 1.0. Inset pictures show the high-resolution transmission electron microscopy of corresponding TEM image (scale bars represent 2 nm). (d) - (f) The particle sizes of TEM images from (a) - (c).

格收缩,导致合成量子点晶粒缩小。

3.3 材料光学性能表征

将合成的未掺杂与 Ba^{2+} 离子掺杂 CsPbBr_3 量子点以相同浓度分散于正己烷溶液,分别对其吸收光谱和荧光光谱进行表征,仪器所有参数设置一致,测量荧光光谱时,激发波长均为 335 nm。如图 3 所示, Ba^{2+} 离子掺杂 CsPbBr_3 量子点的吸收光谱和荧光光谱均发生了蓝移,随着 Ba/Pb 量比的增加,吸收光谱由 494 nm (未掺杂) 蓝移至 459 nm

(Ba/Pb 为 1.0) (图 3(a)),荧光光谱从 510 nm (未掺杂) 蓝移至 461 nm (Ba/Pb 为 1.0) (图 3(b))。当 Ba/Pb 量比为 0.5 时,所合成量子点在 461 nm 处蓝色荧光峰最强;当 Ba/Pb 量比继续增大到 1.0 时,所合成量子点的荧光发射峰仍位于 461 nm 处,但强度明显降低。对 Ba/Pb 量比为 0.5 时所合成量子点胶体的荧光量子产率测试结果为 39%,说明当 Ba/Pb 量比为 0.5 时,所合成的 Ba^{2+} 离子掺杂 CsPbBr_3 量子点具有优异的蓝光发光性能。

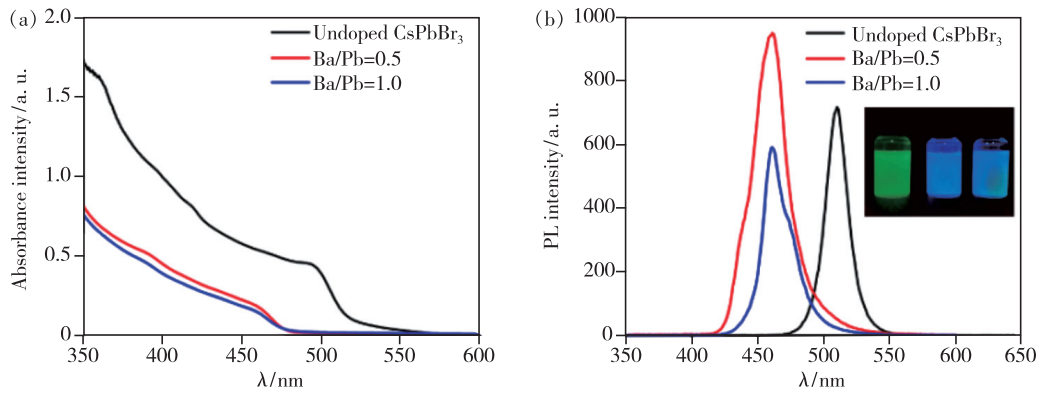


图 3 合成量子点的吸收光谱(a)与荧光光谱(b)(插图为量子点在紫外灯下的照片)

Fig. 3 The absorption spectra (a) and the photoluminescence spectra (b) (inset photo is quantum dots under UV lamp) of as-prepared quantum dots

此外, Ba^{2+} 离子掺杂后, 荧光光谱不对称, 进而对荧光光谱进行峰位拟合, 拟合结果如图 4 所示。当 Ba/Pb 量比为 0.5 时, 荧光光谱由位于 434 nm 的弱荧光子峰与 459 nm 处的强荧光子峰组成。459 nm 处的子峰是 Ba^{2+} 离子掺杂 CsPbBr_3 量子点的荧光峰, 434 nm 处的荧光峰与稳定剂中的油酸荧光峰(图 4(c))很接近, 推测其为油酸的荧光发射产

生的荧光子峰。当 Ba/Pb 量比为 1.0 时, 荧光峰由 459 nm 和 466 nm 子峰组成, 结合 XRD 结果, 其具有 CsPb_2Br_5 的衍射峰, 推测有少量的 Ba^{2+} 离子掺杂 CsPb_2Br_5 或其他结构量子点生成。因此, 459 nm 子峰主要是 Ba^{2+} 离子掺杂 CsPbBr_3 量子点产生的荧光峰; 466 nm 处的子峰是 Ba^{2+} 离子掺杂 CsPb_2Br_5 量子点或其他杂质产生的荧光峰。

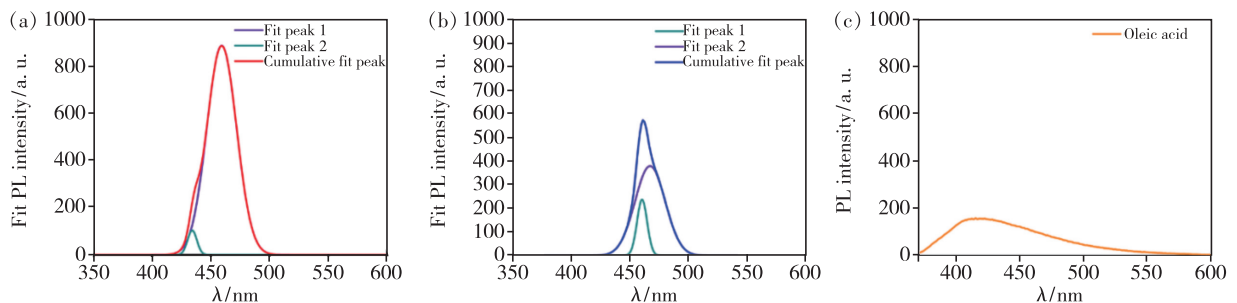


图 4 (a) Ba/Pb 量比为 0.5 时荧光光谱的峰位拟合结果; (b) Ba/Pb 量比为 1.0 时荧光光谱的峰位拟合结果; (c) 油酸的荧光光谱。

Fig. 4 The fit peaks of Ba^{2+} ion CsPbBr_3 quantum dots with Ba/Pb molar ratio of 0.5 (a) and Ba/Pb molar ratio of 1.0 (b). (c) The PL spectra of oleic acid.

为了进一步研究 Ba^{2+} 离子掺杂导致量子点荧光峰蓝移原因, 对未掺杂及 Ba^{2+} 离子掺杂 CsPbBr_3 晶体结构的能带结构进行了理论计算, 所有计算均基于密度泛函理论 (Density functional theory, DFT), 在 (Vienna *ab initio* simulation package, VASP) 软件包下进行。采用广义梯度近似 (Generalized-gradient approximation, GGA) 中的 Perdew-burke-emzerhof (PBE) 方法处理交换关联势。计算中平面波基组采用 projector augmented wave (PAW) 方法, 其截断能设置为 500 eV, 自洽收敛标准设置为 10^{-6} eV。构建了 $\sqrt{2} \times \sqrt{2} \times 1$ 的

CsPbBr_3 超晶胞 (包含 8 个 Cs 原子, 8 个 Pb 原子, 24 个 Br 原子) 来研究 Ba 掺杂的情况。考虑了 4 种不同的掺杂浓度 ($\text{Cs}_8\text{Pb}_8\text{Br}_{24}$, $\text{Cs}_8\text{BaPb}_7\text{Br}_{24}$, $\text{Cs}_8\text{Ba}_2\text{Pb}_6\text{Br}_{24}$, $\text{Cs}_8\text{Ba}_3\text{Pb}_5\text{Br}_{24}$)。计算采用 $5 \times 5 \times 5$ 的 k 点网格。所有原子的位置被完全弛豫直到其受力小于 0.1 eV/nm。能带计算结果如图 5 所示。从图 5(a) 可以看出, 未掺杂 CsPbBr_3 的导带底和价带顶均位于 Γ 点。计算的带隙为 2.09 eV, 接近于实验值 2.51 eV。比较图 5(a) ~ (d) 可以得出, 用 Ba 原子部分替换 Pb 原子后, Ba 原子的引入仅对能带结构的价带产生贡献, 对导带不贡献, 随着 Ba

原子掺杂浓度的增加,带隙逐渐增大,这将导致光吸收与荧光蓝移,与实验结果一致。证明 Ba^{2+} 离子对 Pb^{2+} 离子的部分替代使得 CsPbBr_3 带隙增大,导致合成量子点吸收光谱与荧光光谱均发生蓝移,与 Zhang 等^[29]报道的 Ba^{2+} 离子部分替代 MAPbI_3 钙钛矿结构中的 Pb^{2+} 离子后,带隙变宽的结果一致。再次证明 Ba^{2+} 离子部分替代钙钛矿中的 Pb^{2+} 离子可拓展带宽,使得光学性能发生蓝移。

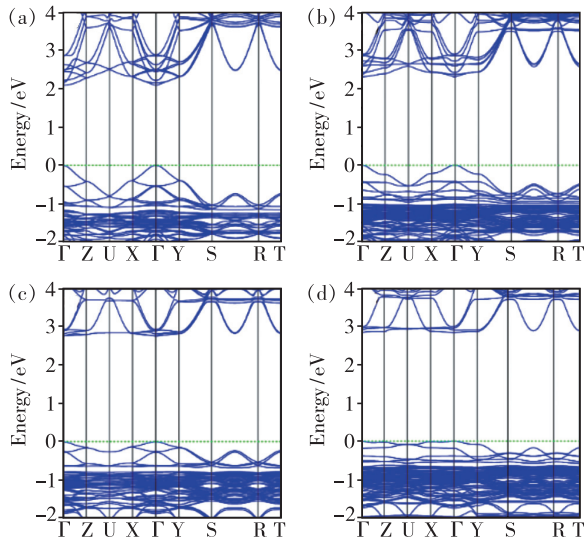


图 5 未掺杂及 Ba^{2+} 离子掺杂 CsPbBr_3 能带结构计算结果。(a) $\text{Cs}_8\text{Pb}_8\text{Br}_{24}$; (b) $\text{Cs}_8\text{BaPb}_7\text{Br}_{24}$; (c) $\text{Cs}_8\text{Ba}_2\text{Pb}_6\text{Br}_{24}$; (d) $\text{Cs}_8\text{Ba}_3\text{Pb}_5\text{Br}_{24}$ 。

Fig. 5 The calculated electronic bandgap structures for undoped and the Ba^{2+} ion doped CsPbBr_3 with different Ba-Pb ratio. (a) $\text{Cs}_8\text{Pb}_8\text{Br}_{24}$. (b) $\text{Cs}_8\text{BaPb}_7\text{Br}_{24}$. (c) $\text{Cs}_8\text{Ba}_2\text{Pb}_6\text{Br}_{24}$. (d) $\text{Cs}_8\text{Ba}_3\text{Pb}_5\text{Br}_{24}$.

最后,研究了 Ba^{2+} 离子掺杂对 CsPbBr_3 量子点发光性能的影响,对所合成量子点的荧光衰减

进行了测试分析,结果如图 6 所示。合成量子点荧光衰减曲线均可采用公式(1)进行三指数拟合,拟合结果如表 1 所示。平均寿命 τ_{avg} 可利用公式(2)进行计算^[31]。

$$f(t) = A_1 \exp\left(-\frac{t}{\tau_1}\right) + A_2 \exp\left(-\frac{t}{\tau_2}\right) + A_3 \exp\left(-\frac{t}{\tau_3}\right), \quad (1)$$

$$\tau_{\text{avg}} = \sum (A_i \tau_i^2) / \sum A_i \tau_i, \quad (2)$$

其中 A_1 、 A_2 和 A_3 是常数, τ_1 、 τ_2 和 τ_3 分别表示由陷阱态发射、表面态发射和本征激子辐射复合产生的短寿命、中寿命和长寿命。从表 1 的拟合和计算可得,所合成量子点的平均荧光寿命分别为 46.21 ns (未掺杂)、38.9 ns (Ba/Pb 为 0.5)、32.72 ns (Ba/Pb 为 1.0)。当 Ba/Pb 量比为 0.5 时,所合成量子点的陷阱态发射所占比例最少,说明适量的 Ba^{2+} 离子掺杂可有效降低量子点的缺陷态密度,提高合成量子点的荧光性能。

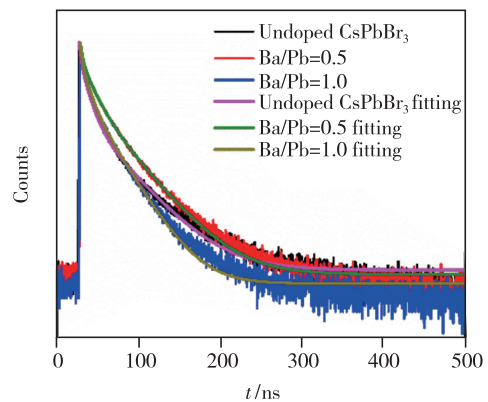


图 6 合成量子点的荧光衰减图

Fig. 6 The time-resolved PL decays of as-prepared quantum dots

表 1 合成量子点的衰减曲线拟合参数

Tab. 1 The fitting results fitted by time-resolved PL decays curve of as-prepared quantum dots

Ba/Pb	$A_1/\%$	τ_1/ns	$A_2/\%$	τ_2/ns	$A_3/\%$	τ_3/ns	$\tau_{\text{avg}}/\text{ns}$
0.0	14.25	2.64	50.13	10.30	35.62	32.15	46.21
0.5	9.13	4.93	60.51	21.13	30.36	53.75	38.90
1.0	15.27	5.31	65.27	19.37	19.46	51.71	32.72

4 结 论

本文通过调节前驱体中 BaBr_2 与 PbBr_2 的量比,在常温下合成了未掺杂和 Ba^{2+} 离子掺杂 CsPbBr_3 量子点,并对其晶体结构、形貌及光学

性能进行了研究。研究结果显示,由于 Ba^{2+} 离子半径小于 Pb^{2+} 离子半径,部分 Ba^{2+} 离子替代 Pb^{2+} 离子后,合成量子晶格收缩,粒径减小,带隙拓宽,吸收光谱和荧光光谱均发生蓝移。当 Ba/Pb 量比为 0.5 时,所合成量子点在 461

nm 处具有最强的荧光发射, 证明适量的 Ba²⁺ 离子掺杂 CsPbBr₃ 可合成性能优异的蓝光量子点。

本文专家审稿意见及作者回复内容的下载地址: <http://cjl.lightpublishing.cn/thesisDetails#10.37188/CJL.20210323>.

参 考 文 献:

- [1] AKKERMAN Q A, D'INNOCENZO V, ACCORNERO S, *et al.* Tuning the optical properties of cesium lead halide perovskite nanocrystals by anion exchange reactions [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2015, 137(32):10276-10281.
- [2] NEDELICU G, PROTESESCU L, YAKUNIN S, *et al.* Fast anion-exchange in highly luminescent nanocrystals of cesium lead halide perovskites (CsPbX₃, X = Cl, Br, I) [J]. *Nano Lett.*, 2015, 15(8):5635-5640.
- [3] HUANG H, BODNARCHUK M I, KERSHAW S V, *et al.* Lead halide perovskite nanocrystals in the research spotlight: stability and defect tolerance [J]. *ACS Energy Lett.*, 2017, 2(9):2071-2083.
- [4] CHEN W W, HAO J Y, HU W, *et al.* Enhanced stability and tunable photoluminescence in perovskite CsPbX₃/ZnS quantum dot heterostructure [J]. *Small*, 2017, 13(21):1604085-1-8.
- [5] PROTESESCU L, YAKUNIN S, BODNARCHUK M I, *et al.* Nanocrystals of cesium lead halide perovskites (CsPbX₃, X = Cl, Br, and I): novel optoelectronic materials showing bright emission with wide color gamut [J]. *Nano Lett.*, 2015, 15(6):3692-3696.
- [6] DING J, ZHAO Y Y, DUAN J L, *et al.* Alloy-controlled work function for enhanced charge extraction in all-inorganic CsPbBr₃ perovskite solar cells [J]. *ChemSusChem*, 2018, 11(9):1432-1437.
- [7] WANG J X, ZHANG Y Z, CHEN J, *et al.* Strong polarized photoluminescence CsPbBr₃ nanowire composite films for UV spectral conversion polarization photodetector enhancement [J]. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2021, 13(30):36147-36156.
- [8] ZHANG Y, ZHU H O, ZHENG J L, *et al.* Performance enhancement of all-inorganic perovskite quantum dots (CsPbX₃) by UV-NIR laser irradiation [J]. *J. Phys. Chem. C*, 2019, 123(7):4502-4511.
- [9] SHARMA D K, HIRATA S, BIJU V, *et al.* Stark effect and environment-induced modulation of emission in single halide perovskite nanocrystals [J]. *ACS Nano*, 2019, 13(1):624-632.
- [10] XIE Y J, YU Y, GONG J Y, *et al.* Encapsulated room-temperature synthesized CsPbX₃ perovskite quantum dots with high stability and wide color gamut for display [J]. *Opt. Mater. Express*, 2018, 8(11):3494-3505.
- [11] 林继栋, 王志斌, 张瑞丹, 等. CsPbX₃ (X = Cl, Br, I) 钙钛矿量子点玻璃制备及其应用研究进展 [J]. *发光学报*, 2021, 42(9):1331-1344.
LIN J D, WANG Z B, ZHANG R D, *et al.* Research progresses in preparation and applications of CsPbX₃ (X = Cl, Br, I) perovskite quantum dots-embedded glass [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2021, 42(9):1331-1344. (in Chinese)
- [12] XU W D, HU Q, BAI S, *et al.* Rational molecular passivation for high-performance perovskite light-emitting diodes [J]. *Nat. Photonics*, 2019, 13(6):418-424.
- [13] 皮慧慧, 李国辉, 周博林, 等. 高效率钙钛矿量子点发光二极管研究进展 [J]. *发光学报*, 2021, 42(5):650-667.
PI H H, LI G H, ZHOU B L, *et al.* Progress of high-efficiency perovskite quantum dot light-emitting diodes [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2021, 42(5):650-667. (in Chinese)
- [14] 王志斌, 朱晓东, 贾浩然, 等. 蓝光钙钛矿发光二极管: 从材料制备到器件优化 [J]. *发光学报*, 2020, 41(8):879-898.
WANG Z B, ZHU X D, JIA H R, *et al.* Blue perovskite light-emitting diodes: from material preparation to device optimization [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2020, 41(8):879-898. (in Chinese)
- [15] ZHU X, GE L, WANG Y, *et al.* Recent advances in enhancing and enriching the optical properties of Cl-based CsPbX₃ nanocrystals [J]. *Adv. Opt. Mater.*, 2021, 9(16):2100058-1-17.
- [16] KUMAWAT N K, LIU X K, KABRA D, *et al.* Blue perovskite light-emitting diodes: progress, challenges and future directions [J]. *Nanoscale*, 2019, 11(5):2109-2120.
- [17] 尹勇明, 孟鸿. 量子点、钙钛矿色转换全彩显示应用研究进展 [J]. *发光学报*, 2021, 42(4):419-447.

- YIN Y M, MENG H. Progress of quantum dots and perovskite as color conversion materials for full-color display [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2021, 42(4):419-447. (in Chinese)
- [18] 段聪聪, 程露, 殷焱, 等. 蓝光钙钛矿发光二极管: 机遇与挑战 [J]. *物理学报*, 2019, 68(15):158503-1-8.
DUAN C C, CHENG L, YIN Y, *et al.* Blue perovskite light-emitting diodes: opportunities and challenges [J]. *Acta Phys. Sinica*, 2019, 68(15):158503-1-8. (in Chinese)
- [19] REN Z W, WANG K, SUN X W, *et al.* Strategies toward efficient blue perovskite light-emitting diodes [J]. *Adv. Funct. Mater.*, 2021, 31(30):2100516-1-22.
- [20] PRODANOV M F, VASHCHENKO V V, SRIVASTAVA A K. Progress toward blue-emitting (460–475 nm) nanomaterials in display applications [J]. *Nanophotonics*, 2021, 10(7):1801-1836.
- [21] ZHANG X L, CAO W Y, WANG W G, *et al.* Efficient light-emitting diodes based on green perovskite nanocrystals with mixed-metal cations [J]. *Nano Energy*, 2016, 30:511-516.
- [22] BI C H, WANG S X, LI Q, *et al.* Thermally stable copper (II)-doped cesium lead halide perovskite quantum dots with strong blue emission [J]. *J. Phys. Chem. Lett.*, 2019, 10(5):943-952.
- [23] LI S, SHI Z F, ZHANG F, *et al.* Sodium doping-enhanced emission efficiency and stability of CsPbBr₃ nanocrystals for white light-emitting devices [J]. *Chem. Mater.*, 2019, 31(11):3917-3928.
- [24] LIU H W, WU Z N, SHAO J R, *et al.* CsPb₂Mn_{1-x}Cl₃ perovskite quantum dots with high Mn substitution ratio [J]. *ACS Nano*, 2017, 11(2):2239-2247.
- [25] LIU M, ZHONG G H, YIN Y M, *et al.* Aluminum-doped cesium lead bromide perovskite nanocrystals with stable blue photoluminescence used for display backlight [J]. *Adv. Sci.*, 2017, 4(11):1700335-1-8.
- [26] PAN G C, BAI X, XU W, *et al.* Bright blue light emission of Ni²⁺ ion-doped CsPbCl_xBr_{3-x} perovskite quantum dots enabling efficient light-emitting devices [J]. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2020, 12(12):14195-14202.
- [27] 王坤华, 姚纪松, 杨俊楠, 等. 金属卤化物钙钛矿纳米晶高效发光二极管的制备与器件性能优化 [J]. *高等学校化学学报*, 2021, 42(5):1464-1479.
WANG K H, YAO J S, YANG J N, *et al.* Synthesis and device optimization of highly efficient metal halide perovskite light-emitting diodes [J]. *Chem. J. Chin. Univ.*, 2021, 42(5):1464-1479. (in Chinese)
- [28] TARASOVA N, GALISHEVA A, ANIMITSA I. Ba²⁺/Ti⁴⁺-co-doped layered perovskite BaLaInO₄: the structure and ionic (O²⁻, H⁺) conductivity [J]. *Int. J. Hydrogen Energy*, 2021, 46(32):16868-16877.
- [29] ZHANG H B, SHANG M H, ZHENG X Y, *et al.* Ba²⁺ doped CH₃NH₃PbI₃ to tune the energy state and improve the performance of perovskite solar cells [J]. *Electrochim. Acta*, 2017, 254:165-171.
- [30] LI X M, WU Y, ZHANG S L, *et al.* CsPbX₃ quantum dots for lighting and displays: room-temperature synthesis, photoluminescence superiorities, underlying origins and white light-emitting diodes [J]. *Adv. Funct. Mater.*, 2016, 26(15):2435-2445.
- [31] HUANG H, SUSA A S, KERSHAW S V, *et al.* Control of emission color of high quantum yield CH₃NH₃PbBr₃ perovskite quantum dots by precipitation temperature [J]. *Adv. Sci.*, 2015, 2(9):1500194-1-5.



曾凡菊 (1986 -), 女, 贵州黄平县人, 博士, 副教授, 2020 年于重庆大学获得博士学位, 主要从事新型光电材料与器件的研究。

E-mail: zengfanju@cqu.edu.cn



唐孝生 (1981 -), 男, 四川隆昌县人, 博士, 教授, 2013 年于新加坡国立大学获得博士学位, 主要从事新型光电材料与器件的研究。

E-mail: xstang@cqu.edu.cn



胡伟 (1987 -), 男, 重庆人, 博士, 副教授, 2015 年于中山大学获得博士学位, 主要从事阻变式存储器、类脑智能器件与芯片的研究。

E-mail: wei hu@cqu.edu.cn