

文章编号: 1000-7032(2023)08-1413-09

CsPb_xSn_{1-x}Br₃/a-ZrP 复合材料的光学性能及其在白色发光二极管中的应用

吴春霞*, 贾瑞君

(江苏大学 材料科学与工程学院, 江苏 镇江 212013)

摘要: 钙钛矿量子点(PQDs)由于具有高量子效率、可调节带隙、高色纯度及低成本等优点,在光电领域具有良好的应用前景。然而,其较差的稳定性阻碍了钙钛矿量子点的应用。本文在室温条件下合成了CsPb_xSn_{1-x}Br₃/a-ZrP PQDs,与传统CsPbBr₃ PQDs对比,具有更好的光学性能及稳定性。由于a-ZrP对于Pb²⁺选择吸附性的固有特性以及与Cs⁺离子交换的能力,促进了量子点在a-ZrP表面的吸附锚定。因此,合成的CsPb_xSn_{1-x}Br₃/a-ZrP PQDs具有更高的激子结合能和更强的环境稳定性。该复合材料为生产稳定高效的钙钛矿量子点提供了一种可行的方法,并表明CsPb_xSn_{1-x}Br₃/a-ZrP PQDs是一种高效的下转换荧光材料,可用于高效发光二极管的制备。

关键词: 钙钛矿; 量子点; 吸附; 掺杂Sn²⁺; 荧光增强; 白光发光二极管(WLED)

中图分类号: O482.31; TN312.8 文献标识码: A DOI: 10.37188/CJL.20230056

Optical Properties of CsPb_xSn_{1-x}Br₃/a-ZrP Perovskite Quantum Dots for White Light-emitting Diodes

WU Chunxia*, JIA Ruijun

(College of Materials Science and Engineering, Jiangsu University, Zhenjiang 212013, China)

* Corresponding Author, E-mail: chxwu7771@ujs.edu.cn

Abstract: Nowadays, perovskite (CsPbX₃, X=Cl, Br, I) quantum dots (PQDs) have been widely used in optical properties due to their high photoluminescence quantum yield (PLQY), adjustable band gap, high color purity, and low cost. However, due to its inherent instability, such as oxygen, heat, and moisture. It is still a problem to hinder the applications of lead halide perovskite. In this paper, we synthesize CsPb_xSn_{1-x}Br₃/a-ZrP PQDs at room temperature. Compared with the original CsPbBr₃ PQDs, CsPb_xSn_{1-x}Br₃/a-ZrP PQDs have better optical performance and stability. Due to the inherent characteristics of a-ZrP nanosheets for high Pb²⁺ adsorptivity and good ability to exchange ions with Cs⁺, it promoted adsorption and anchoring of perovskite quantum dots on the surface of a-ZrP. Therefore, the synthesized CsPb_xSn_{1-x}Br₃/a-ZrP PQDs have higher exciton binding energy and stronger environmental stability. The PQDs provide a feasible method for producing stable and efficient perovskite quantum dots, and show that CsPb_xSn_{1-x}Br₃/a-ZrP PQDs are efficient down-conversion fluorescent materials for the preparation of high-efficiency LEDs.

Key words: perovskite; quantum dots; adsorption; Sn²⁺ doped; photoluminescence enhanced; white light-emitting diodes

1 引 言

目前,无机卤化铅钙钛矿量子点(CsPbX₃, X=

Cl, Br, I)(PQDs)由于其优异的光学性能,如高色纯度和可调节的带隙,在发光二极管中得到了广泛的应用^[1-3]。然而,由于钙钛矿材料本身结合能

收稿日期: 2023-03-09; 修订日期: 2023-03-21

基金项目: 国家自然科学基金(11874185)

Supported by National Natural Science Foundation of China(11874185)

低,稳定性差如空气稳定性、热稳定性和水稳定性差等缺点,严重阻碍了卤化铅钙钛矿的应用。因此,为了改善量子点的环境稳定性和光致发光(PL)性能,人们提出了一些改性策略,如掺杂工程^[4]、表面配体吸附^[5]和涂层策略^[6]。在这些策略中,表面涂层策略是提高量子点稳定性的最为便捷方法之一。而目前利用无机材料的特性,将其吸附在量子点表面获得高度稳定的量子点是其中更有效的涂层策略。

最近,研究人员发现了一种离子交换/表面吸附策略,以实现量子点的室温合成和稳定化^[7]。正如Li等所指出的,由于磷酸锆(α -ZrP)纳米片上的 H^+ 离子可以与 Cs^+ 离子交换,以及其对 Pb^{2+} 离子的高度选择性吸附功能,化学式为 α -Zr(HPO_4)₂· H_2O 的磷酸锆纳米片已广泛应用于污水处理^[8-9]。因此,在量子点上吸附 α -ZrP对提高其稳定性具有重要意义。然而, $CsPbBr_3/\alpha$ -ZrP的激子相关特性尚不清楚,因此,系统地进行光学光谱测试并揭示 α -ZrP吸附层对 $CsPbBr_3$ PQDs的光生载流子复合过程具有重要意义。

在这项工作中,通过室温法制备在表面吸附 α -ZrP纳米片的 $CsPb_xSn_{1-x}Br_3$ PQDs, α -ZrP吸附后的 $CsPbBr_3$ PQDs溶液的荧光寿命从8.56 ns增加到55.75 ns。此外,由于结构缺陷的减少和晶格短程有序性的提高,Sn掺杂处理进一步增强了量子点的发光性能。此外,测量了5~300 K的温度依赖性光致发光光谱,并讨论了 α -ZrP吸附和Sn掺杂对 $CsPbBr_3$ PQDs激子相关光学性能的影响。结果表明, α -ZrP吸附和Sn掺杂可以有效地减少表面缺陷,提高荧光寿命。除此之外, $CsPb_xSn_{1-x}Br_3/\alpha$ -ZrP PQDs在空气中30 d后仍能保持75%以上的光致发光强度,而 $CsPbBr_3$ PQDs低于40%。总而言之,吸附 α -ZrP是一种能够稳定提高PQDs稳定性的有效策略。最后,将绿光 $CsPb_xSn_{1-x}Br_3/\alpha$ -ZrP PQDs和红光 $CsPb_xSn_{1-x}I_2Br/\alpha$ -ZrP PQDs旋涂在蓝光GaN发光二极管芯片上,制备得到稳定的白光二极管,所制备的器件色坐标为(0.30, 0.33),色温为7 215 K,具有良好的白光发射性能,表明 $CsPb_xSn_{1-x}Br_3/\alpha$ -ZrP PQDs复合材料是一种可用于光电领域的优秀的荧光下转换材料。

2 实 验

2.1 样品制备

合成过程如图1所示。将0.36 mmol $PbBr_2$ 、

0.04 mmol $SnBr_2$ 和0.4 mmol $CsBr$ 溶解在DMF(8 mL)和DMSO(2 mL)的混合溶液中并搅拌,然后加入1 mL OA和0.5 mL OAm作为配体以形成前体混合物。将0.1 g α -ZrP粉末在强搅拌下分散在10 mL甲苯中,然后将0.2 mL上述前驱体在室温下注入含有 α -ZrP粉末的甲苯溶液中并搅拌1 min。最后,将量子点溶液离心(8 000 r/min, 10 min)。之后,将量子点沉淀在真空干燥箱中干燥12 h或溶解在正己烷溶液中进行表征。需要注意的是,混合DMF和DMSO溶液在使用前将在120 °C下真空干燥。

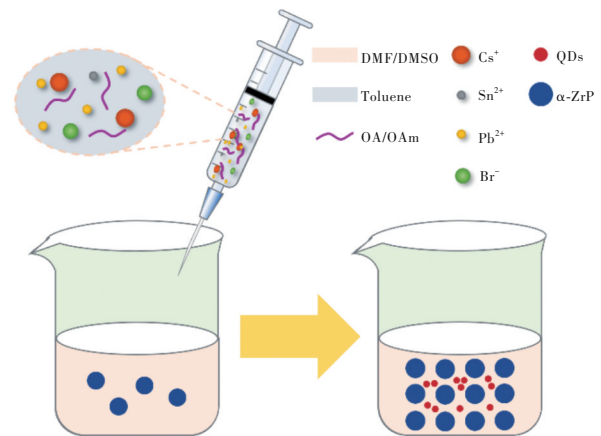


图1 室温下 $CsPb_xSn_{1-x}Br_3/\alpha$ -ZrP复合材料的合成示意图
Fig.1 Schematic diagram of $CsPb_xSn_{1-x}Br_3/\alpha$ -ZrP composites synthesized by room temperature method

2.2 样品表征

使用带有Cu靶辐射的Bruker D8 Advance衍射仪测试样品粉末的X射线衍射谱(XRD)。使用透射电子显微镜(FEI Talos F200X G2)测量样品溶液的透射电镜图像(TEM)。紫外-可见吸收光谱采用岛津2600紫外分光光度计测试。时间分辨光谱通过爱丁堡FLS 1000光谱仪测试。将样品旋涂在石英玻璃衬底上,通过低温恒温系统(Janis 150c)、液氮循环系统调节腔内温度从5~300 K,测试变温PL光谱。

3 结果与讨论

3.1 形貌表征分析

如图2所示,在 α -ZrP纳米片上分布 $CsPb_xSn_{1-x}Br_3/\alpha$ -ZrP PQDs。 α -ZrP的层状晶体结构和其表面上的大量羟基($-OH$)基团有良好的离子交换能力和高的 Pb^{2+} 吸附率,并且阴离子 HPO_4^{2-} 基团结合的氢原子酸性非常低,容易和其他阳离子交换(如 Cs^+)^[10]。因此可以观察到PQDs锚定于 α -ZrP纳米片上。

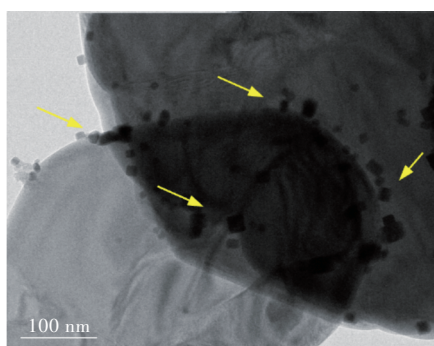


图2 a-ZrP纳米片的TEM(黄色箭头所指的粒子是CsPb_xSn_{1-x}Br₃ PQDs)

Fig.2 TEM images of a-ZrP nanosheet(the particles pointed out by yellow arrows are CsPb_xSn_{1-x}Br₃ PQDs)

图3(a)、(b)分别为CsPbBr₃ PQDs和CsPb_xSn_{1-x}Br₃/a-ZrP PQDs的透射电子显微镜(TEM)图像。可以观察到,所制备的量子点样品均呈现有序排列的立方

体形貌^[11]。但吸附a-ZrP、Sn掺杂后的CsPbBr₃量子点形貌无明显变化,尺寸变得不均匀并且略微增大。从尺寸的粒径分布直方图(图3(e)、(f))可以看出,处理后的量子点平均尺寸从10.5 nm略微增大到12.2 nm,这是由于量子点表面吸附了a-ZrP导致晶粒增大^[12]。a-ZrP主要是由H⁺离子与多余的Cs⁺离子交换吸附于量子点上,形成了量子点表面的致密无机保护层,将钙钛矿表面与空气、水、氧气等隔离,提高量子点的稳定性。由于a-ZrP的吸附,所以CsPb_xSn_{1-x}Br₃/a-ZrP PQDs的粒径尺寸有所增大。图3(c)、(d)为对应样品的高分辨透射电子显微镜图像(HRTEM),其晶面间距由0.374 nm上升至0.443 nm,但与典型立方相CsPbBr₃ PQDs的晶面间距相似,这表明CsPb_xSn_{1-x}Br₃/a-ZrP PQDs同样是具有高结晶质量的立方相结构。

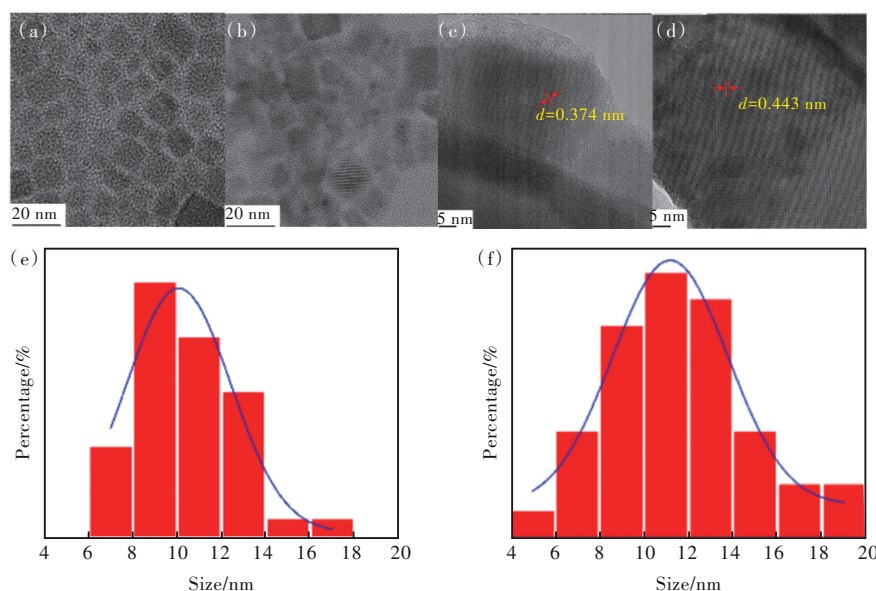


图3 CsPbBr₃ PQDs((a)、(c)、(e))和CsPb_xSn_{1-x}Br₃/a-ZrP PQDs((b)、(d)、(f))的TEM图像、HRTEM图像和尺寸分布立方图。

Fig.3 TEM image, HRTEM image and size distribution histogram of CsPbBr₃ PQDs((a), (c), (e)) and CsPb_xSn_{1-x}Br₃/a-ZrP PQDs((b), (d), (f)).

此外,使用EDS元素图谱分析了CsPb_xSn_{1-x}Br₃/a-ZrP PQDs的元素分布状况(图4),图像显示Cs、Pb、Br、Sn、P、Zr等元素已经均匀分布,这也说明量子点表面被a-ZrP吸附成功。

3.2 结构分析

图5显示了CsPbBr₃ PQDs和CsPb_xSn_{1-x}Br₃/a-ZrP PQDs的X射线衍射谱(XRD),从图中可以看出在~21.5°、~30.6°、~34.4°、~37.7°处均有清晰的衍射峰,分别与晶面(110)、(200)、(210)、(211)对应,说明吸附a-ZrP前后均为典型的立方相钙钛

矿结构,与TEM图像分析结果一致。其中,吸附a-ZrP后的XRD谱具有更宽的半宽峰。根据谢乐公式^[13],表明吸附a-ZrP后量子点的平均晶粒尺寸变大,与TEM分析结果一致。以上结果表明,a-ZrP粉末已经成功吸附在CsPb_xSn_{1-x}Br₃ PQDs表面。此外,在22°~28°及40°~49°范围内CsPb_xSn_{1-x}Br₃/a-ZrP PQDs样品出现较多的宽峰,这来自于a-ZrP,说明a-ZrP基质并不会破坏钙钛矿量子点的立方相结构^[14-15]。

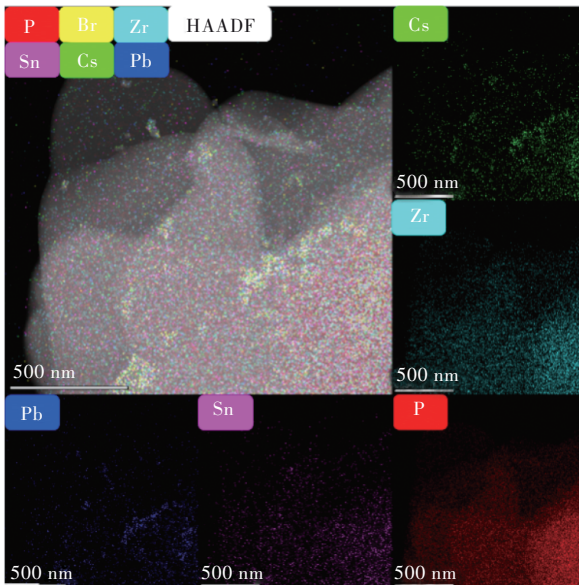


图 4 $\text{CsPb}_x\text{Sn}_{1-x}\text{Br}_3/\text{a-ZrP}$ 复合材料的 EDS 元素图谱
Fig.4 EDS elemental mapping of $\text{CsPb}_x\text{Sn}_{1-x}\text{Br}_3/\text{a-ZrP}$

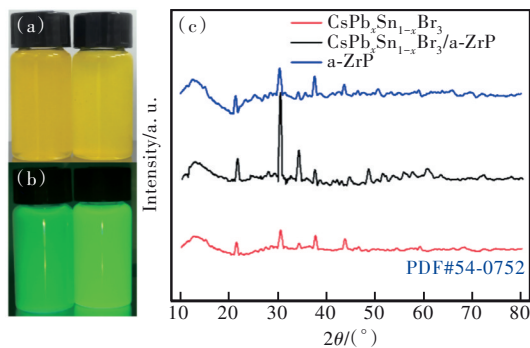


图 5 (a)~(b)量子点溶液在环境光和紫外灯照射下的图片(从左到右为 CsPbBr_3 、 $\text{CsPb}_x\text{Sn}_{1-x}\text{Br}_3/\text{a-ZrP}$)；(c)室温法制备 $\text{CsPb}_x\text{Sn}_{1-x}\text{Br}_3$ PQDs 和 $\text{CsPb}_x\text{Sn}_{1-x}\text{Br}_3/\text{a-ZrP}$ PQDs 的 XRD 衍射谱。

Fig.5 (a) - (b) Image of PQDs under ultraviolet light. (c) XRD patterns of $\text{CsPb}_x\text{Sn}_{1-x}\text{Br}_3$ PQDs and $\text{CsPb}_x\text{Sn}_{1-x}\text{Br}_3/\text{a-ZrP}$ PQDs.

3.3 光学特性表征

为了探究 a-ZrP 吸附和锡离子掺杂对量子点光学性能的影响,我们对量子点进行了一系列光学测试。如图 6(a)所示,当掺杂少量的锡离子时,可以通过辐射途径促进激子重组,样品的荧光强度增大,提高光学性能;但随着锡离子含量的增加,氧缺陷空位增多,这些缺陷会导致更多的非辐射复合中心,致使 PL 强度迅速下降^[6]。综合选择掺杂了 10% 锡离子的量子点吸附 a-ZrP。图 6(b)为量子点的荧光光谱和紫外-可见光吸收光谱,所有样品均具有较好的荧光对称性和窄的半高宽(FWHM)。在相同的量子点浓度下, $\text{CsPb}_x\text{Sn}_{1-x}\text{Br}_3/$

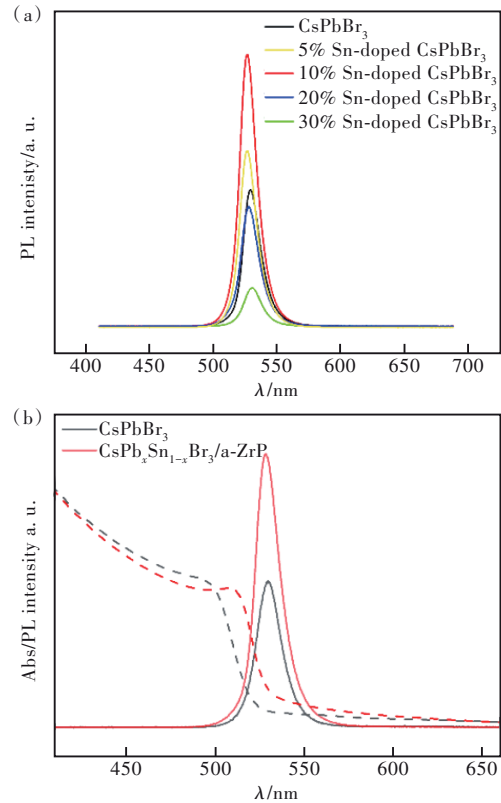


图 6 (a) 掺杂不同 Sn 浓度 CsPbBr_3 PQDs 的 PL 光谱；(b) CsPbBr_3 PQDs 和 $\text{CsPb}_x\text{Sn}_{1-x}\text{Br}_3/\text{a-ZrP}$ PQDs 的 PL 光谱(实线)和 UV-Vis 光谱(虚线)。

Fig.6 (a) PL spectra of CsPbBr_3 PQDs with different Sn^{2+} concentrations. (b) Absorption spectra (dashed line) and PL spectra (solid line).

a-ZrP PQDs 比纯的 CsPbBr_3 PQDs 的光致发光强度提高 200%。这是由于锡离子和氢离子有效钝化了量子点表面及内部缺陷,并且缺陷是非辐射复合的来源之一^[17],会降低光子的发射效率。这说明处理后的 $\text{CsPb}_x\text{Sn}_{1-x}\text{Br}_3/\text{a-ZrP}$ PQDs 具有良好的应用前景。 $\text{CsPb}_x\text{Sn}_{1-x}\text{Br}_3/\text{a-ZrP}$ PQDs 对比纯的 CsPbBr_3 PQDs 的吸收带边和荧光发光中心分别蓝移了 4 nm 和 2 nm,但并没有引入新的发光峰和吸收带。这是由于量子点吸附于 a-ZrP 纳米片上,导致生长方向呈片状,由于尺寸限制效应引起轻微的蓝移。同时,样品的 PL 光谱相较于 UV-Vis 光谱也有 4 nm 的斯托克斯位移,较小的斯托克斯位移是激子的典型特征,说明光子由于振动弛豫而消散的能量很小,表明量子点具有良好的发光特性。此外, $\text{CsPb}_x\text{Sn}_{1-x}\text{Br}_3/\text{a-ZrP}$ PQDs 的 FWHM 相对于 CsPbBr_3 PQDs 略微变窄,这是由于奥斯特瓦尔德熟化的影响,也表明粒径分布变宽的散焦现象。量子效率(PLQY)由 67.65% 上升至 78.29%,

这是由于离子交换表面钝化的影响。

为了探究处理后对量子点载流子复合过程的影响,对量子点进行了时间分辨光谱(TRPL)表征。图 7 显示了在 375 nm 光激发下,在 522 nm 波长处进行监测的荧光衰减曲线,可以通过公式(1)的双指数衰减函数进行寿命拟合,并使用公式(2)计算平均寿命:

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

$$\tau_{\text{avg}} = \frac{A_1 \tau_1^2 + A_2 \tau_2^2}{A_1 \tau_1 + A_2 \tau_2}, \quad (2)$$

有关拟合参数的详细结果如表 1 所示。其中 τ_i 是各个阶段的复合寿命, A_i 为对应复合寿命的系数。这里的快、慢组成的两个寿命分别对应束缚激子和自由激子的寿命。CsPbBr₃ PQDs 和 CsPb_xSn_{1-x}Br₃/a-ZrP PQDs 的平均寿命分别为 8.56 ns 和 55.75 ns。寿命的增长说明处理后的量子点减少了辐射复合中心的密度,从而提高了量子点的发光强度^[18]。

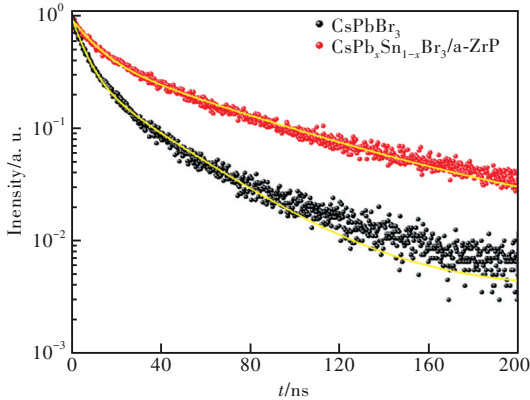


图 7 375 nm 波长激发下的 TRPL 光谱和拟合曲线

Fig.7 TRPL spectra and fitting curves at 375 nm excitation wavelength

表 1 拟合的荧光寿命参数表

Tab. 1 Fitted fluorescence lifetime parameters of samples

Sample	τ_1/ns	A_1	τ_2/ns	A_2	$\tau_{\text{avg}}/\text{ns}$
CsPbBr ₃	4.02	0.87	15.09	0.19	9.02
CsPb _x Sn _{1-x} Br ₃ /a-ZrP	8.23	0.59	42.56	0.34	33.93

为了进一步探究量子点的激子和光子相关的荧光特性,对 CsPb_xSn_{1-x}Br₃/a-ZrP PQDs 进行了温度范围为 5 ~ 300 K 的温度依赖的荧光光谱测试。如图 8(a)、(b)所示,随着温度升高,样品的变温光谱曲线呈现出以下典型特征:(1)PL 发光强度持续下降,且低温时强度相对于高温时高得多,这

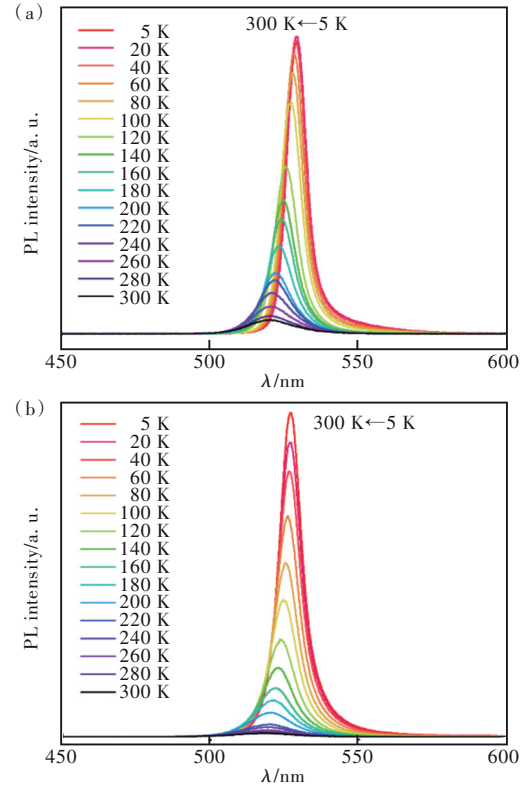


图 8 CsPbBr₃ PQDs (a) 和 CsPb_xSn_{1-x}Br₃/a-ZrP PQDs (b) 在不同温度(5~300 K)下的 PL 光谱

Fig.8 Temperature-dependent PL spectra of CsPbBr₃ PQDs (a) and CsPb_xSn_{1-x}Br₃/a-ZrP PQDs (b) in the temperature range of 5–300 K

归因于低温抑制了非辐射复合过程;(2)荧光发光中心逐渐向短波长方向蓝移,CsPbBr₃ PQDs 和 CsPb_xSn_{1-x}Br₃/a-ZrP PQDs 分别蓝移了 9 nm 和 7 nm,这是晶格热膨胀和电子-声子的相互作用引起的;(3)PL 峰的半高宽逐渐展宽;(4)所有监测温度下,样品的 PL 荧光峰均呈现对称,说明样品未发生结构相变。下面对这些光学物理现象进行讨论及解释。

图 9(a)为样品的 PL 积分强度与温度之间的关系,使用双指数 Arrhenius 方程拟合:

$$I(T) = \frac{I_0}{1 + C_1 \exp\left(-\frac{E_1}{K_B T}\right) + C_2 \exp\left(-\frac{E_2}{K_B T}\right)}, \quad (3)$$

其中, I_0 是温度 $T=0$ K 时的积分 PL 强度, K_B 为玻尔兹曼常数, C_1 和 C_2 为拟合常数, E_1 和 E_2 分别对应低温 (<90 K) 和高温 (>90 K) 时的激子结合能。CsPbBr₃ PQDs 和 CsPb_xSn_{1-x}Br₃/a-ZrP PQDs 拟合结果分别为 $E_1=3.67$ meV、 $E_2=15.7$ meV 和 $E_1=8.81$ meV、 $E_2=55.67$ meV。CsPb_xSn_{1-x}Br₃/a-ZrP PQDs 高温时的激子结合能远高于室温热电离能(26

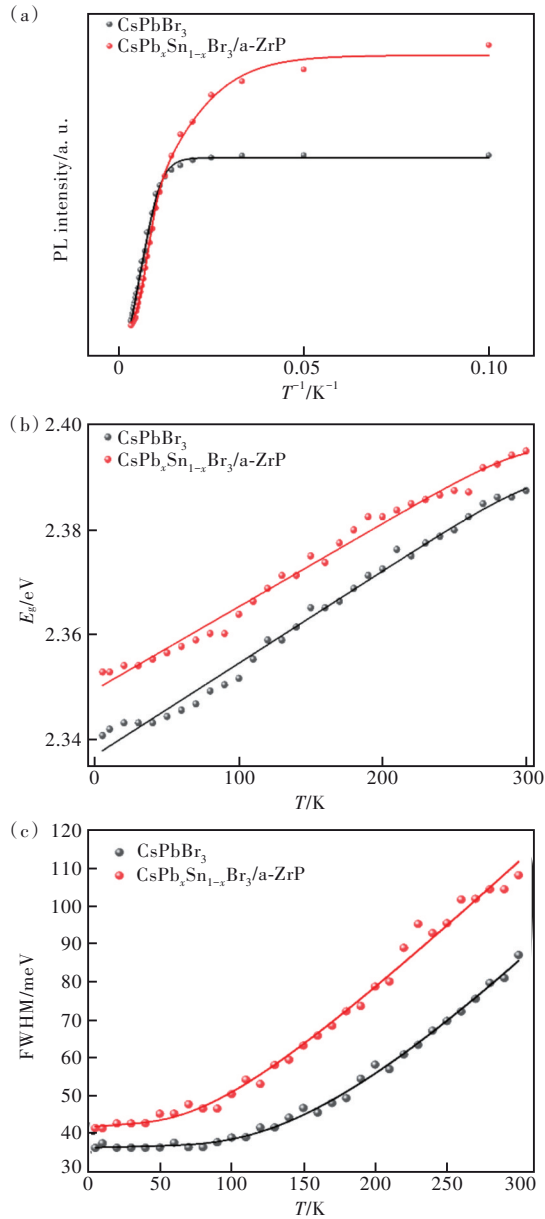


图9 样品的荧光强度(a)、带隙(b)、光谱半高宽(c)与温度之间的函数关系。

Fig.9 The relationship between fluorescence intensity (a), bandgap (b), spectral half-width (c) and temperature of sample.

meV), 这可以保证激子的稳定性和高效的辐射复合^[19]。激子在室温下较为稳定, 荧光衰减曲线更为平缓, 耐温性有所改善, 更适合做发光材料。

CsPbBr₃ PQDs 和 CsPb_xSn_{1-x}Br₃/a-ZrP PQDs 复合材料的光学带隙宽度和温度之间的关系如图9(b)所示。可以通过以下公式对其进行拟合^[12]:

$$E_g(T) = E_0 + A_{TE}T - A_{EP} \left[\frac{2}{\exp(\omega_{EP}/k_B T) - 1} + 1 \right], \quad (4)$$

其中, E_0 是未重整化带隙宽度, A_{TE} 表示带隙的热膨胀系数, A_{EP} 表示电子-声子耦合系数, E_P 表示平均光学声子能量。利用以上公式得到的各项拟合数据如表2所示。从图9(b)可知, 带隙温度变化基本为线性区域, 带隙近似线性蓝移, 这说明晶格的热膨胀占主导地位。CsPbBr₃ PQDs 的线性斜率大于 CsPb_xSn_{1-x}Br₃/a-ZrP PQDs, 表明 CsPb_x-Sn_{1-x}Br₃/a-ZrP PQDs 的热膨胀系数 A_{TE} 小^[20], 这是由于改性后量子点结合能降低引起的。同时, 量子点表面吸附 a-ZrP 纳米片导致晶格发生结构变化, 晶体在晶向三方向原子排列密度发生变化, 也导致热膨胀系数减小。

表2 PL 荧光光谱的半高宽与温度关系的拟合数据参数表

Tab. 2 Fitting results of bandgap as a function of temperature

Sample	E_0 / eV	A_{TE} / (meV·K ⁻¹)	A_{EP} / meV	ω_{EP} / meV
CsPbBr ₃	2.337	1.754	57.78	0.286
CsPb _x Sn _{1-x} Br ₃ /a-ZrP	2.349	1.582	77.48	0.296

如图9(c)所示, PL 荧光光谱的半高宽随温度的升高而展宽, 可以通过 segall 公式来描述三种展宽之间的关系^[21]:

$$\Gamma(T) = \Gamma_{inh} + \varphi_{AC}T + \frac{\varphi_{LO}}{\exp(E_{LO}/k_B T) - 1}, \quad (5)$$

其中, Γ_{inh} 是由晶体无序而导致的非均匀展宽贡献, 与温度无关; φ_{AC} 表示激子-横向声学声子耦合系数, 主要与变形势相互作用有关; φ_{LO} 为激子-纵向光学声子耦合系数, E_{LO} 为纵向光学声子能量。拟合得到的数据如表3所示。从图9(c)可知, CsPbBr₃ PQDs 和 CsPb_xSn_{1-x}Br₃/a-ZrP PQDs 的半高宽随温度升高差异逐渐增大。两者的 φ_{AC} 值都很小, 说明电子-声子耦合系数对 PL 展宽影响小^[22]。因此, 激子-纵向光学声子耦合系数 φ_{LO} 的贡献较大。CsPb_xSn_{1-x}Br₃/a-ZrP PQDs 的 φ_{LO} 更大, 表明复合材料在高温下的热猝灭效应得到了改善^[23]。

当钙钛矿纳米晶体暴露在外界环境中时, 具有离子性质的 PQDs 的晶体结构容易退化分解, 具有较差的湿度稳定性。为了进一步证明量子点

表3 PL 荧光光谱的半高宽与温度关系的拟合数据参数

Tab. 3 Fitting results of FWHM as a function of temperature

Sample	Γ_{inh} / meV	φ_{AC} / (μ eV·K ⁻¹)	φ_{LO} / meV	E_{LO} / meV
CsPbBr ₃	36.191	0.009	91.667	236.072
CsPb _x Sn _{1-x} Br ₃ /a-ZrP	41.643	0.049	205.837	436.885

经过掺杂、吸附等处理后的稳定性有所改善,对其进行了空气稳定性测试。将相同量的 CsPbBr₃ PQDs 和 CsPb_xSn_{1-x}Br₃/a-ZrP PQDs 溶液旋涂至石英玻璃基底上放置 30 d 进行测试。如图 10 所示, CsPb_xSn_{1-x}Br₃/a-ZrP PQDs 薄膜在空气中放置 30 d 后仍然可以保持原有 PL 荧光强度的 76%, 而纯 CsPbBr₃ PQDs 薄膜的 PL 强度只有原来的 37%。这表明,一定量的锡离子掺杂和 a-ZrP 吸附可以有效减少量子点表面缺陷,使量子点晶格收缩,形成能增加;同时也可以减少量子点与氧气等外界环境的直接接触^[24],从而使量子点稳定性增加,并且也可以

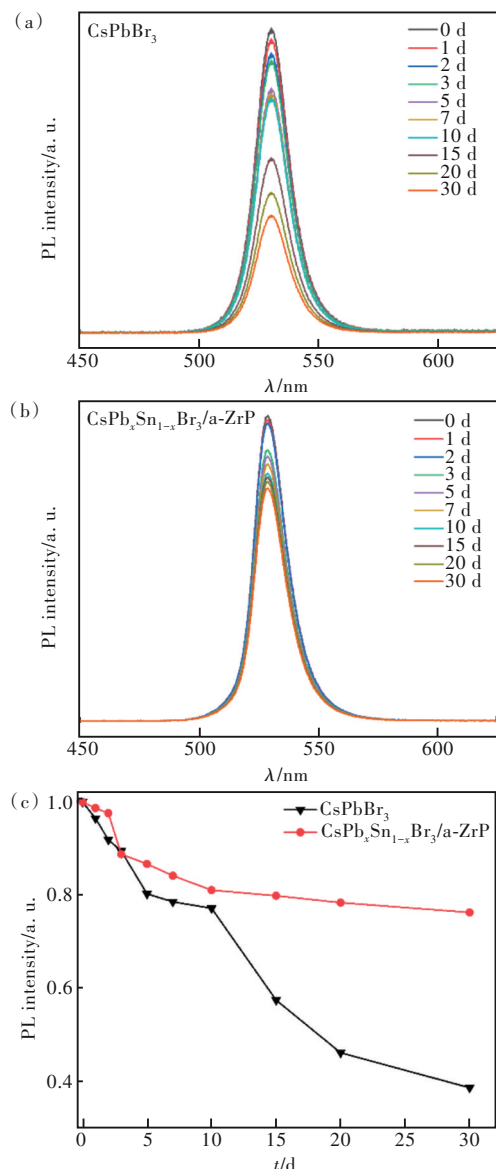


图 10 CsPbBr₃ PQDs (a) 和 CsPb_xSn_{1-x}Br₃/a-ZrP PQDs (b) 不同时间下薄膜的 PL 强度对比; (c) PL 强度对比。

Fig.10 PL strength changes of CsPbBr₃ PQDs(a) and CsPb_xSn_{1-x}Br₃/a-ZrP PQDs(b) at different time. (c) PL intensity contrast diagram.

使 Pb 元素扩散减少。综上所述,经过 Sn 掺杂、a-ZrP 吸附等处理改性手段后,材料的稳定性增加^[25]。

3.4 CsPb_xSn_{1-x}Br₃/a-ZrP PQDs 在白色发光二极管方面的应用

为了研究 CsPb_xSn_{1-x}Br₃/a-ZrP PQDs 复合材料在光电器件领域的应用前景,将绿色 CsPb_xSn_{1-x}Br₃/a-ZrP PQDs 和红色 CsPb_xSn_{1-x}I₂Br/a-ZrP PQDs 粉末以一定比例混合在蓝光 GaN 发光二极管芯片上,制备得到白色发光二极管 WLED 器件。如图 11(a) 所示,商用蓝光 GaN 芯片的发射峰在 452 nm 处,绿光 CsPb_xSn_{1-x}Br₃/a-ZrP PQDs 和红光 CsPb_xSn_{1-x}I₂Br/a-ZrP PQDs 发射峰分别位于 529 nm 和 672 nm^[26-27]。图 11(b) 是该 WLED 器件的发光色相坐标图 (CIE),

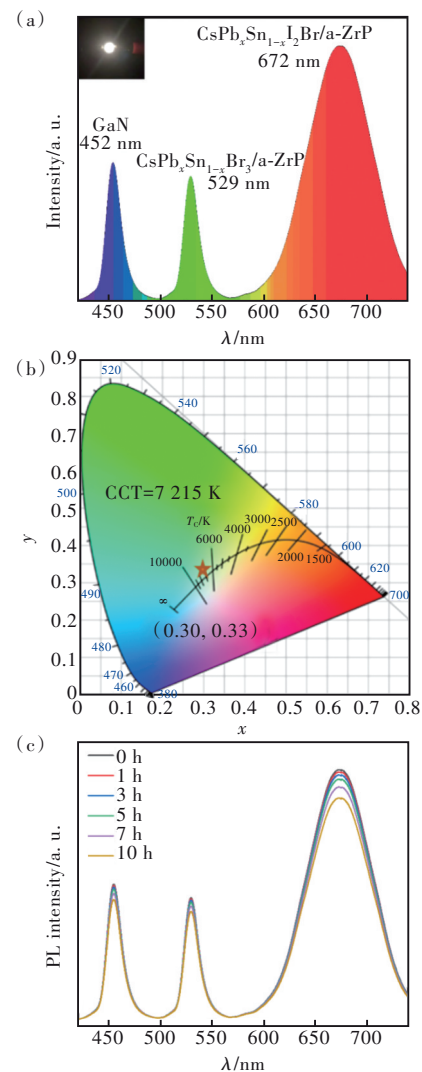


图 11 (a) EL 光谱 (注入电流为 20 mA); (b) WLED 的色坐标; (c) 连续工作不同时间测得 WLED 的 EL 光谱。

Fig.11 (a) EL spectrum of WLED (20 mA). (b) CIE color coordinates and CCT of WLED. (c) Time-dependent EL spectra of the WLED.

其色坐标为(0.30, 0.33), 对应的色温为 7 215K, 坐标点位于白光区域, 说明该 WLED 器件具有良好的发光性能。此外, 如图 11(c)所示, 该 WLED 器件在连续工作 8 h 后仍然保持原有 90% 的电致发光强度, 且发射光谱没有明显的形状改变, 说明该 WLED 器件有较好的稳定性。结果表明, CsPb_x-Sn_{1-x}Br₃/a-ZrP PQDs 复合材料是一种较为优秀的荧光下转换材料, 可用于光电领域。

4 结 论

本文采用室温法合成了 CsPb_xSn_{1-x}Br₃/a-ZrP PQDs 复合材料。a-ZrP 中 H⁺能够减少表面缺陷并与量子点表面的 Cs⁺发生离子交换, 促进了 a-ZrP 在量子点表面的有效吸附锚定。拟合得到量子点激子结合能为 55.67 meV, 远高于室温下的热扰动能, 说明随温度升高, 吸附 a-ZrP 的 CsPb_xSn_{1-x}Br₃ PQDs 具有

较慢的荧光衰减速率, 并且稳定性得到改善。讨论了由晶格热膨胀引起的带隙展宽和电子-声子耦合效应引起的带隙展宽效应, 结果表明激子-光学声子相互作用对半高宽的展宽起主导作用。测试得到 CsPb_xSn_{1-x}Br₃/a-ZrP PQDs 复合材料在空气中暴露 30 d 也可以保持原有的 PL 荧光强度 75% 以上, 说明该量子点复合材料具有良好且稳定的发光性能, 作为低成本、低毒性的材料在光电领域具有良好发展前景。最后, 通过三色混合原理制备的白光 WLED 器件具有良好稳定的发光性能, 说明 CsPb_xSn_{1-x}Br₃/a-ZrP PQDs 复合材料在光电领域有良好的应用前景。

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.20230056>.

参 考 文 献:

- [1] SETH S, AHMED T, DE A, *et al.* Tackling the defects, stability, and photoluminescence of CsPbX₃ perovskite nanocrystals [J]. *ACS Energy Lett.*, 2019, 4(7): 1610-1618.
- [2] JIANG Y, WANG X, PAN A L. Properties of excitons and photogenerated charge carriers in metal halide perovskites [J]. *Adv. Mater.*, 2019, 31(47): 1806671-1-47.
- [3] YOO J J, SEO G, CHUA M R, *et al.* Efficient perovskite solar cells *via* improved carrier management [J]. *Nature*, 2021, 590(7847): 587-593.
- [4] ZOU S H, LIU Y S, LI J H, *et al.* Stabilizing cesium lead halide perovskite lattice through Mn(II) substitution for air-stable light-emitting diodes [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2017, 139(33): 11443-11450.
- [5] WU H, ZHANG Y, LU M, *et al.* Surface ligand modification of cesium lead bromide nanocrystals for improved light-emitting performance [J]. *Nanoscale*, 2018, 10(9): 4173-4178.
- [6] CHEN K Q, JIN W, ZHANG Y P, *et al.* High efficiency mesoscopic solar cells using CsPbI₃ perovskite quantum dots enabled by chemical interface engineering [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2020, 142(8): 3775-3783.
- [7] LI Y, DONG L B, PATTERSON R, *et al.* Stabilizing CsPbBr₃ perovskite quantum dots on zirconium phosphate nanosheets through an ion exchange/surface adsorption strategy [J]. *Chem. Eng. J.*, 2020, 381: 122735-1-8.
- [8] WEI Y, XIAO H, XIE Z X, *et al.* Highly luminescent lead halide perovskite quantum dots in hierarchical CaF₂ matrices with enhanced stability as phosphors for white light-emitting diodes [J]. *Adv. Opt. Mater.*, 2018, 6(11): 1701343-1-8.
- [9] ZHU Y, PENG L L, FANG Z W, *et al.* Structural engineering of 2D nanomaterials for energy storage and catalysis [J]. *Adv. Mater.*, 2018, 30(15): 1706347-1-19.
- [10] SANCHEZ J, RAMOS-GARCÉS M V, NARKEVICIUTE I, *et al.* Transition metal-modified zirconium phosphate electrocatalysts for the oxygen evolution reaction [J]. *Catalysts*, 2017, 7(5): 132-1-14.
- [11] ZHANG J B, JIANG P F, WANG Y, *et al.* *In situ* synthesis of ultrastable CsPbBr₃ perovskite nanocrystals coated with polyimide in a CSTR system [J]. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2020, 12(2): 3080-3085.
- [12] 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.
- [13] LAMBERTI F, LITTI L, DE BASTIANI M, *et al.* High-quality, ligands-free, mixed-halide perovskite nanocrystals inks for optoelectronic applications [J]. *Adv. Energy Mater.*, 2017, 7(8): 1601703-1-5.

- [14] REN J, SINGER E A, SADIMIN E, *et al.* Statistical analysis of survival models using feature quantification on prostate cancer histopathological images [J]. *J. Pathol. Inform.*, 2019, 10(1): 30.
- [15] WEI Y, LI K, CHENG Z Y, *et al.* Epitaxial growth of CsPbX₃ (X = Cl, Br, I) perovskite quantum dots *via* surface chemical conversion of Cs₂GeF₆ double perovskites: a novel strategy for the formation of leadless hybrid perovskite phosphors with enhanced stability [J]. *Adv. Mater.*, 2019, 31(16): 1807592-1-9.
- [16] DENG J D, WANG H R, XUN J, *et al.* Room-temperature synthesis of excellent-performance CsPb_{1-x}Sn_xBr₃ perovskite quantum dots and application in light emitting diodes [J]. *Mater. Des.*, 2020, 185: 108246.
- [17] YANG D D, LI X M, ZHOU W H, *et al.* CsPbBr₃ quantum dots 2.0: benzenesulfonic acid equivalent ligand awakens complete purification [J]. *Adv. Mater.*, 2019, 31(30): 1900767-1-8.
- [18] LI Z C, KONG L, HUANG S Q, *et al.* Highly luminescent and ultrastable CsPbBr₃ perovskite quantum dots incorporated into a silica/alumina monolith [J]. *Angew. Chem.*, 2017, 129(28): 8246-8250.
- [19] 刘春旭, 张继森, 陈泳屹, 等. CsPbBr₃ 钙钛矿/Pt 杂化纳米结构中 等离激元-激子耦合引起的发光猝灭和辐射速率减小 [J]. *发光学报*, 2017, 38(12): 1597-1604.
- LIU C X, ZHANG J S, CHEN Y Y, *et al.* Luminescence lifetime enhanced by exciton-plasmon couple in hybrid CsPbBr₃ perovskite/Pt nanostructure [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2017, 38(12): 1597-1604. (in Chinese)
- [20] WEI K, XU Z J, CHEN R Z, *et al.* Temperature-dependent excitonic photoluminescence excited by two-photon absorption in perovskite CsPbBr₃ quantum dots [J]. *Opt. Lett.*, 2016, 41(16): 3821-3824.
- [21] SARAN R, HEUER-JUNGEMANN A, KANARAS A G, *et al.* Giant bandgap renormalization and exciton-phonon scattering in perovskite nanocrystals [J]. *Adv. Opt. Mater.*, 2017, 5(17): 1700231.
- [22] ZHANG F, SHI Z F, MA Z Z, *et al.* Silica coating enhances the stability of inorganic perovskite nanocrystals for efficient and stable down-conversion in white light-emitting devices [J]. *Nanoscale*, 2018, 10(43): 20131-20139.
- [23] LIU Z, SHANG Q Y, LI C, *et al.* Temperature-dependent photoluminescence and lasing properties of CsPbBr₃ nanowires [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2019, 114(10): 101902-1-5.
- [24] CAO X B, ZHI L L, LI Y H, *et al.* Fabrication of perovskite films with large columnar grains *via* solvent-mediated ostwald ripening for efficient inverted perovskite solar cells [J]. *ACS Appl. Energy Mater.*, 2018, 1(2): 868-875.
- [25] 何晓雄, 周浩, 何青泉, 等. 表面包覆稳定铅卤化物钙钛矿纳米晶研究进展 [J]. *发光学报*, 2021, 42(11): 1701-1721.
- HE X X, ZHOU H, HE Q Q, *et al.* Research progress of lead halide perovskite nanocrystals stabilized by surface coating [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2021, 42(11): 1701-1721. (in Chinese)
- [26] LI F, XIA Z G, PAN C F, *et al.* High Br⁻ content CsPb(Cl_yBr_{1-y})₃ perovskite nanocrystals with strong Mn²⁺ emission through diverse cation/anion exchange engineering [J]. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2018, 10(14): 11739-11746.
- [27] LI J, TAO Y, CHEN S F, *et al.* A flexible plasma-treated silver-nanowire electrode for organic light-emitting devices [J]. *Sci. Rep.*, 2017, 7(1): 16468-1-9.



吴春霞(1977-),女,吉林白城人,博士,副教授,2006年于中国科学院长春光学精密机械与物理研究所获得博士学位,主要从事半导体材料的发光学研究。

E-mail: chxwu7771@uj.s. edu. cn