

文章编号: 1000-7032(2023)12-2211-11

双壳层包覆 Mn:CsPbCl₃ 纳米晶制备及潜指纹识别应用

张力夫, 陈 刚, 闫 奥, 张 瑞*, 吕泽华, 蒋昭毅,

张宇飞, 孟 帅, 李 坤, 秦振兴, 宋 凯

(太原科技大学 应用科学学院, 山西 太原 030024)

摘要: 全无机卤化铅铯钙钛矿纳米晶 CsPbX₃ (X=Cl, Br, I) 因具有独特的光电特性, 近年来在固体照明及显示、太阳能电池、阻变存储器等领域成为研究的热门之选。Mn²⁺ 是一种比 Pb²⁺ 半径小的过渡金属离子, 利用 Mn²⁺ 掺杂 CsPbCl₃ 钙钛矿纳米晶能够实现波长位于 600 nm 左右可见光区域的橘黄色发射, 且能够部分替代钙钛矿纳米晶中的 Pb²⁺, 降低钙钛矿纳米晶的毒性。然而, Mn²⁺ 掺杂的卤化物钙钛矿纳米晶仍易受环境中水分子等的侵蚀而导致其荧光特性严重退化。本文采用一种利用四甲氧基硅烷 (Tetramethoxysilane, TMOS) 和聚甲基丙烯酸甲酯 (Polymethyl methacrylate, PMMA) 对 Mn²⁺ 掺杂 CsPbCl₃ 钙钛矿纳米晶进行双壳层的包覆方法, 并分析了双壳层包覆法对钙钛矿纳米晶稳定性提升的机理。此外, 还对比了双壳层包覆的 Mn²⁺ 掺杂 CsPbCl₃ 钙钛矿纳米晶在甲苯和二氯甲烷 (Dichloromethane, DCM) 溶剂下的发光特性, 它们呈现的橘黄色荧光发射强度并未明显下降, 且荧光量子产率 (Photoluminescence quantum yield, PLQY) 能够保持在 25% 左右。并以此为基础制备了相应的荧光纳米晶粉末, 将其运用于潜指纹辨识上, 可长期有效地检测潜指纹信息。

关键词: Mn²⁺ 掺杂; 卤化物钙钛矿纳米晶; 双壳层包覆; 荧光粉末; 潜指纹辨识

中图分类号: O482.31

文献标识码: A

DOI: 10.37188/CJL.20230226

Synthesis of Double-layer Coated Mn:CsPbCl₃ Nanocrystals and Their Application of Latent Fingerprint Identification

ZHANG Lifu, CHEN Gang, YAN Ao, ZHANG Rui*, LYU Zehua, JIANG Zhaoyi,

ZHANG Yufei, MENG Shuai, LI Kun, QIN Zhenxing, SONG Kai

(School of Applied Science, Taiyuan University of Science and Technology, Taiyuan 030024, China)

* Corresponding Author, E-mail: zrzx_0921@tyust.edu.cn

Abstract: All inorganic lead cesium halide perovskite nanocrystal CsPbX₃ (X = Cl, Br, I) has become attractive candidate in solid state lighting and display, solar cells, resistive memory and other fields due to its unique photoelectric characteristics. Mn²⁺-doped CsPbCl₃ perovskite nanocrystals could achieve orange emission at the wavelength of around 600 nm, where Mn²⁺ with a small radius can partially replace Pb²⁺ to reduce toxicity. However, Mn²⁺-doped halide perovskite nanocrystals are still susceptible to the erosion of water molecules in the environment, leading to the severe degradation of their fluorescence properties. Herein, a double-layer coating method was adopted for Mn²⁺-doped CsPbCl₃ using TMOS and PMMA, and the mechanism of improving the stability of perovskite nanocrystals by the double-layer coating method was also analyzed. Furthermore, the luminescence properties of double-layer coated Mn²⁺ ion doped CsPbCl₃ perovskite nanocrystals in toluene and dichloromethane solvents were compared. The orange Mn²⁺ emission intensity has not significantly reduced, and the photoluminescence quantum yield (PLQY) can be maintained at about 25%. Based on this, the corresponding luminescence nanocrystal powder was prepared and

收稿日期: 2023-10-06; 修订日期: 2023-10-23

基金项目: 山西省自然科学基金 (20210302123221, 202203021221146, 202103021224268, 202203021222207); 山西省科技创新人才团队专项资助 (202204051001002)

Supported by Natural Science Foundation of Shanxi Province of China (20210302123221, 202203021221146, 202103021224268, 202203021222207); The Special Fund for Science and Technology Innovation Teams of Shanxi Province (202204051001002)

applied to latent fingerprint identification, which can effectively detect the latent fingerprint information for a long time.

Key words: Mn^{2+} -doped; halide perovskite nanocrystals; double-layer coating; luminescence powder; latent fingerprints identification

1 引 言

全无机钙钛矿 CsPbX_3 ($X=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) 纳米晶因具有高光吸收系数、高荧光量子产率、窄半高宽、全可见光谱内可调谐带隙、高载流子迁移率、长载流子寿命等独特的光电特性,在光电半导体器件等领域备受关注^[1-2]。然而,钙钛矿结构中的铅毒性及稳定性问题却一直是困扰人们将其走向大规模应用的因素之一,因此寻找合适的低毒性、高稳定性钙钛矿纳米晶制备方法势在必得。

在最近的有关报道中提出了一种基于核壳(Core shell)结构的包覆方法,可有效地提高钙钛矿纳米晶的稳定性^[3-5]:通过对钙钛矿纳米晶进行包覆,提供一种相对稳定的“壳”,保护其内部纳米晶,使其免受外界环境中水分子的侵蚀。2018年, Tang 等^[6]利用硫化镉(CdS)半导体材料包覆 CsPbBr_3 钙钛矿纳米晶,成功实现了具有超高化学稳定性和高荧光量子产率的钙钛矿纳米晶。与纯钙钛矿 CsPbBr_3 纳米晶相比,受激辐射与非辐射复合之间竞争减弱,自发辐射效率得到明显增强。同年, Zhong 等^[7]报道了一种基于一锅法合成的 $\text{CsPbBr}_3@ \text{SiO}_2$ 钙钛矿纳米晶,且实现了单一壳层中只包覆单个 CsPbBr_3 钙钛矿纳米晶,可在水中长时间保持其稳定的荧光特性。

本文主要引入了一种利用四甲氧基硅烷(TMOS)和聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)对 Mn^{2+} 掺杂 CsPbCl_3 ($\text{Mn}:\text{CsPbCl}_3$) 钙钛矿纳米晶进行双壳层包覆的方法, TMOS 作用于钙钛矿纳米晶外表面,由于 TMOS 有丰富的硅基长链结构,位于核外层不仅能够作为钙钛矿纳米晶界面层的调控配体,钝化表面缺陷,还可以有效兼容作为外壳层的高分子聚合物 PMMA^[8]。其中 Mn^{2+} 掺杂能够部分取代 Pb^{2+} , 有效解决了全无机钙钛矿纳米晶中的铅毒性问题,且由于采用核壳结构的包覆过程是在钙钛矿纳米晶表面进行,其壳层的价带低于核层的价带,因此可有效阻挡载流子从纳米晶表面逃逸,抑制非辐射复合。同时,对比研究了双壳层包覆的 Mn^{2+} 掺杂 CsPbCl_3 钙钛矿纳米晶在甲苯溶剂和二氯甲烷(DCM)溶剂中的光

学特性。可以肯定的是,在这两种不同极性溶剂且 TMOS 含量一定的情况下,基于双壳层包覆的 $\text{Mn}:\text{CsPbCl}_3$ 钙钛矿纳米晶能获得较高的荧光量子产率,且可获得大量固态纳米晶粉末。由于 $\text{Mn}:\text{CsPbCl}_3$ 钙钛矿纳米晶本身表现出优异的橘色发光特性,因而将获得的荧光纳米晶粉末运用于潜指纹辨识应用研究中。

2 实 验

2.1 实验原料和试剂

本文所需化学药品和溶剂:氯化铯(CsCl , 99.9%)、氯化铅(PbCl_2 , 99.9%)、氯化锰(MnCl_2 , 99%)购置于阿拉丁化学(中国)有限公司, N,N-二甲基甲酰胺(DMF, 99.5%)、甲苯(Toluene, 99.8%)、四甲氧基硅烷(TMOS, 98%)、二氯甲烷(DCM, 99.5%)购置于天津市富宇精细化工有限公司, 聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA, 透光率 92%)、油胺(OAm, 80%~90%)购置于天津市风船化学试剂科技有限公司。

2.2 样品制备

以 DCM 作为溶剂、原料 $\text{CsCl}/\text{PbCl}_2/\text{MnCl}_2$ 的量比 0.5:0.5:0.5 为例,说明合成具有双壳层包覆的 $\text{Mn}:\text{CsPbCl}_3$ 钙钛矿纳米晶溶液和粉末的制备过程。室温下,将 CsCl (84.18 mg, 0.5 mmol)、 PbCl_2 (139.06 mg, 0.5 mmol)、 MnCl_2 (62.92 mg, 0.5 mmol) 加入到 50 mL 圆底烧瓶中,并注入 10 mL DMF 和 0.5 mL OAm。然后将含有混合原料的烧瓶加入到提前预热至 90 °C 的油浴锅中,以适当转速搅拌使之溶解,约 1 h 后,原料粉末完全溶解;随后将其放入冰水中静置冷却至室温,即得到 Mn^{2+} 掺杂的 CsPbCl_3 钙钛矿纳米晶混合前驱体溶液。在室温下,取 2 mL 钙钛矿纳米晶前驱体溶液静置后的上清液注入到 10 mL DCM 中,并立刻注入 3 mL TMOS 溶液,以适当转速混合搅拌 2 h。最后,将 TMOS 包覆的 Mn^{2+} 掺杂的 CsPbCl_3 钙钛矿纳米晶混合溶液在离心机中以 9 000 r/min 离心 5 min,将离心后的沉淀分散至含有 190.37 mg PMMA 的 10 mL DCM 溶液中,搅拌 12 h,即可获得具有核壳结构的 $\text{Mn}:\text{CsPbCl}_3$ 钙钛矿纳米晶溶液。将制备

的溶液静置后倒入烧杯中, 随后加入溶液体积比为 1:6 的正己烷溶液; 同时, 用玻璃搅拌棒轻微搅拌溶液, 待静置一段时间后倒掉上清液即可留下

干燥固体颗粒, 对固体进行充分研磨即得到细腻的核壳双层覆盖的 Mn:CsPbCl₃ 钙钛矿纳米晶粉末, 如图 1 所示。

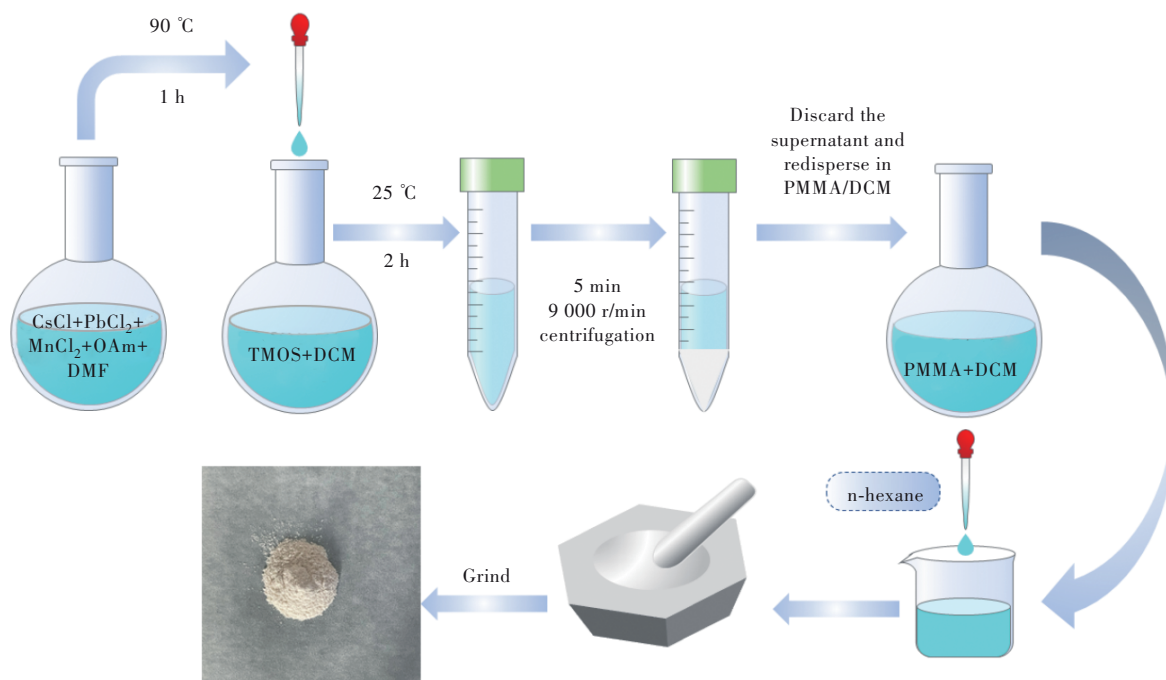


图 1 双壳层覆盖的 Mn:CsPbCl₃ 钙钛矿纳米晶粉末制作流程图

Fig.1 Flow chart for manufacturing Mn:CsPbCl₃ perovskite nanocrystalline powder with double-layer coating

2.3 样品表征

利用型号为爱丁堡 FLS1000 荧光分光光度计在 365 nm 的激发波长下, 获得了稳态光致发光 (Photoluminescence, PL) 光谱、激发光谱 (Photoluminescence excitation, PLE)、时间分辨荧光光谱 (Time-resolved photoluminescence, TRPL) 和荧光量子产率 (PLQYs); 利用溴化钾 (KBr) 压球技术, 在光谱仪 400~4 000 cm⁻¹ 范围内记录傅里叶变换红外光谱 (Fourier transform infrared spectroscopy, FTIR)。使用 ZEISS Sigma 300 场发射扫描电镜 (SEM, 加速电压: 2~30 kV) 放大倍率 10~10⁶ 倍, 用来观察样品的形貌和成分分析。将核壳双层覆盖钙钛矿纳米晶溶液滴在碳涂层铜网上, 利用加速电压为 200 kV 的 JEOL JEM-F200 场发射透射电子显微镜 (Transmission electron microscope, TEM) 获得核壳双层覆盖的 Mn:CsPbCl₃ 钙钛矿纳米晶透射电子显微镜图像。利用荷兰帕纳科 PANalytical Aeris 对纳米晶粉末样品进行晶体结构表征 (X-Ray Diffraction, XRD)。通过 Agilent 700 电感耦合等离子体原子发射光谱 (Inductively coupled plasma optical emission spectroscopy, ICP-OES) 对粉末放于去离子水中静置后水溶液的铅含量进行测量。

3 结果与讨论

3.1 双壳层覆盖 Mn²⁺ 掺杂 CsPbCl₃ 钙钛矿纳米晶的光学特性

为了研究利用 TMOS 和 PMMA 对 Mn²⁺ 掺杂 CsPbCl₃ 钙钛矿纳米晶 (Mn:CsPbCl₃) 进行双壳层覆盖后的发光性能影响, 以及在不同溶剂和不同样品形态下钙钛矿纳米晶的荧光特性, 对在相同实验条件下采用进料比为 CsCl:PbCl₂:MnCl₂=0.5:0.5:0.5 时制备的 Mn:CsPbCl₃ 钙钛矿纳米晶, 分别测试它们在 DCM 和甲苯两种溶剂下溶液及相应粉末的 PL 光谱, 如图 2(a)~(c) 所示。在 PL 光谱中, 可以看到有两个位置的峰, 分别对应 450 nm 处 CsPbCl₃ 钙钛矿纳米晶主晶格的窄带激子发射峰和位于 600 nm 左右的 3d⁵ 构型中 Mn²⁺ 跃迁 (⁴T₁-⁶A₁) 产生的宽带发射峰^[9-12]。

图 2(a) 显示的是分别采用 DCM 和甲苯溶剂制备的双壳层覆盖 Mn:CsPbCl₃ 钙钛矿纳米晶溶液及粉末的荧光光谱。从 PL 荧光光谱图上明显观察到, 用 DCM 和甲苯分别作溶剂时制备的双壳层 SiO₂/PMMA 包覆 Mn:CsPbCl₃ (分别命名为 DCM-Mn:CsPbCl₃@SiO₂/PMMA 和 T-Mn:CsPbCl₃@SiO₂/

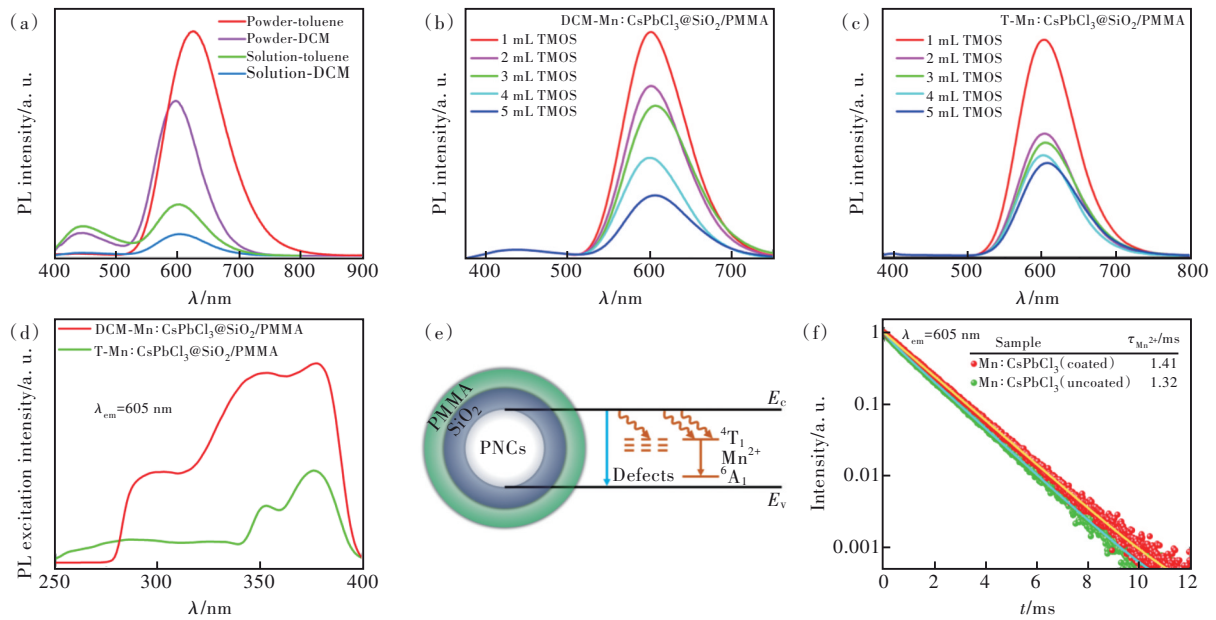


图2 双壳层包覆的 Mn:CsPbCl₃ 钙钛矿纳米晶的 PL 光谱。(a)二氯甲烷和甲苯中溶液和粉末的 PL 光谱;(b)二氯甲烷中不同 TMOS 含量的 PL 光谱;(c)甲苯中不同 TMOS 含量的 PL 光谱;(d)PL 激发光谱;(e)能量转移机理;(f)未包覆和双壳层包覆的 Mn:CsPbCl₃ 钙钛矿纳米晶溶液时间分辨荧光光谱。

Fig.2 PL spectra of Mn:CsPbCl₃ PNCs with double-layer coating. (a)PL spectra of solutions and powders in DCM and toluene. (b)PL spectra of different TMOS concentrations in DCM. (c)PL spectra of different TMOS concentrations in toluene. (d) PL excitation (PLE) spectra. (e)Energy transfer mechanism. (f)Time-resolved PL (TRPL) of uncoated and double-layer coating Mn:CsPbCl₃ perovskite nanocrystal solution.

PMMA) 钙钛矿纳米晶溶液均出现两个发射峰:分别位于紫光区的 447 nm 和 448 nm 以及分别位于橘黄光区域的 602 nm 和 603 nm,其中位于橘黄光区的 Mn²⁺ 发射峰主要归因于由位于紫光区域的钙钛矿主晶格发射峰向 Mn²⁺ 的有效能量转移。由图 2(a) 可以看出,由甲苯和 DCM 试剂做溶剂制备的双壳层包覆钙钛矿纳米晶溶液,在相同进料比、相同激发下,它们的荧光发射有所不同:T-Mn:CsPbCl₃@SiO₂/PMMA 钙钛矿纳米晶溶液荧光强度略高于 DCM-Mn:CsPbCl₃@SiO₂/PMMA 钙钛矿纳米晶溶液,且甲苯中 Mn²⁺ 离子发射峰有所红移,而其主晶格发射峰更为明显。在日光下,DCM-Mn:CsPbCl₃@SiO₂/PMMA 钙钛矿纳米晶溶液相比 T-Mn:CsPbCl₃@SiO₂/PMMA 钙钛矿纳米晶溶液显得更黄,且更浑浊。在 365 nm 紫光灯照射下,两者均呈现出光亮的橘黄色。究其原因,可能是在纳米晶溶液制备过程中,因 TMOS 的加入而引发轻微水解,形成氧化硅包覆层,与长链高分子聚合物 PMMA 交联在一起,形成钙钛矿纳米晶的双壳层 SiO₂/PMMA 包覆^[4]。然而,与甲苯溶剂相比较,DCM 是一种极性更高的溶剂,在形成氧化硅包覆层过程中,可能导致钙钛矿纳米晶的轻微分解,从

量子尺寸效应上观察,引发光谱峰位蓝移^[13-15]。且在强极性的 DCM 溶剂作用下,会导致 TMOS 水解更不完全,与长链高分子聚合物 PMMA 交联在一起的过程中,导致在未加入正己烷之前悬浮在溶液中,使钙钛矿纳米晶溶液呈现浑浊状态,影响其光透率,致使其荧光强度相对降低^[4,16]。在纳米晶悬浮溶液中加入正己烷之后形成沉淀,干燥并研磨后,获得均匀、细腻的纳米晶粉末。对其进行肉眼观察发现:在 365 nm 紫外灯照射下,纳米晶粉末颗粒的中心区域呈现出明亮的橘黄色荧光,而粉末颗粒的边缘区域在紫外灯照射下却无荧光发射,日光下呈现白色而透明的晶片状。由此推测,中心区域是经双壳层成功包覆的钙钛矿纳米晶,而边缘不发光区域却是由于 PMMA 高分子聚合物与 TMOS 经水解后形成的氧化硅之间相互交联形成的高聚物包围在钙钛矿纳米晶周围。从图 2(a) PL 光谱上看出,粉末状态下的荧光发射强度整体上比溶液状态下的荧光强度高很多。

为研究不同 TMOS 含量对 Mn:CsPbCl₃ 钙钛矿纳米晶包覆前后光学性能的影响,本文通过在两种溶剂制备的 Mn:CsPbCl₃ 钙钛矿纳米晶中加入不同含量的 TMOS 后观察其荧光特性变化,如图

2(b)~(c)所示。将不同体积含量(1~5 mL)的 TMOS 加入 12 mL 的钙钛矿纳米晶溶液(10 mL DCM+2 mL 前驱体)中,并对加入不同含量 TMOS 合成的钙钛矿纳米晶溶液基于激子发射峰强度进行归一化,观察到在使用 DCM 作为溶剂时,随 TMOS 体积含量的增加,Mn²⁺离子的发射峰强度逐渐降低。且当 TMOS 含量从 1 mL 逐渐增加到 3 mL 的过程中,Mn²⁺离子发射峰先发生轻微红移;而 TMOS 的含量从 3 mL 增加到 4 mL 时,发射峰又发生了轻微蓝移;但增加到 5 mL 后,又有了轻微红移。当 TMOS 含量少于 3 mL,水解形成的氧化硅不足以钝化纳米晶表面的悬挂键,纳米晶表面仍存在缺陷。但大于 4 mL 的过量 TMOS,水解过程中会引起纳米晶间空间位阻的增加,也会带来缺陷的增加。缺陷作为非辐射复合的中心,引起了 Mn²⁺发射峰持续下降。由 Tanabe-Sugano 图^[17]可知,Mn²⁺发射峰位的移动高度取决于钙钛矿主晶格中 Mn²⁺离子周围配体场环境的变化。TMOS 含量过少或过多,都会引起纳米晶的聚集,形成强的晶体场,导致 Mn²⁺ ⁴T₁ 激发态降低至较低能级,而导致发生红移。相反,加入 3~4 mL 含量的 TMOS,钙钛矿纳米晶有良好的分散性,而受外壳层的保护很好地抑制了纳米晶的团聚,会发生轻微的蓝移。下文中,我们都采用 3 mL TMOS 的钙钛矿纳米晶溶液作为研究对象。相比之下,在甲苯作溶剂制备相同钙钛矿纳米晶溶液时,当 TMOS 含量大于 2 mL 后,我们发现加入不同含量的 TMOS 对 Mn:CsPbCl₃ 钙钛矿纳米晶发射峰荧光强度及峰位的影响不明显。

为明确 SiO₂/PMMA 双壳层包覆 Mn:CsPbCl₃ 钙钛矿纳米晶的荧光发射机理,探究其能量转移过程,如图 2(d)所示,我们监测了发射峰位于 605 nm、溶剂分别为 DCM 和甲苯且 3 mL TMOS 含量时 Mn:CsPbCl₃ 钙钛矿纳米晶溶液的激发光谱(Photoluminescence excitation, PLE)。结果发现,两种溶剂下的激发光谱类似,在 395 nm 附近出现带边发射,相应于钙钛矿激子态,对应于吸收谱在紫外光谱区域有较强的激发峰,而在激发谱上没有出现 Mn²⁺离子的激发峰,以此推断 Mn²⁺离子的发射是得益于从钙钛矿 CsPbCl₃ 的主晶格到 Mn²⁺离子 d 态的能量转移过程,表现为 600 nm 左右的发射峰。图 2(e)所示为双壳层包覆 Mn:CsPbCl₃ 钙钛矿纳米晶的能量转移机理,适量的 TMOS 水

解形成 SiO₂,和外层的 PMMA 一起形成双壳层包覆,可以有效地钝化悬挂键,减少了纳米晶表面缺陷,减小了非辐射复合通道,增加了从钙钛矿主晶格至 Mn²⁺的能量转移过程^[18-21]。当溶剂为 DCM 时,其 Mn²⁺离子与激子发射峰的比(Mn/Exciton)值为 6.9。而当溶剂为甲苯时,Mn/Exciton 值为 1.7,远远小于 6.9。结果表明,经过双层包覆处理后,Mn:CsPbCl₃ 钙钛矿纳米晶的表面缺陷能够被有效钝化,减少非辐射复合中心^[17]。

我们通过在不同溶剂的 Mn:CsPbCl₃ 钙钛矿纳米晶溶液中加入等量 PMMA 但不同含量 TMOS (3 mL 和 5 mL)进行双壳层包覆处理后,测量其钙钛矿纳米晶溶液的荧光量子产率(PLQYs)。在 DCM 溶剂下,加入 3 mL TMOS 后的钙钛矿纳米晶溶液其 PLQY 值可达到 25.11%,相比未经包覆 Mn:CsPbCl₃ 钙钛矿纳米晶的 PLQYs (17%~22%)有所提升。而在注入 5 mL TMOS 后的钙钛矿纳米晶溶液中,其 PLQY 有所降低,仅有 13.62%。对比甲苯溶剂中也出现了类似的现象:加入 3 mL TMOS 后,Mn:CsPbCl₃ 钙钛矿纳米晶的 PLQY 可达到 23.76%;而随着 TMOS 体积含量增加达到 5 mL 后,其 PLQY 降低至 9.75%。这种降低归因于过高的 TMOS 含量会引起 TMOS 大量水解后游离在溶液中的硅基官能团含量增加,与 PMMA 聚合物交联在一起,降低了其光透性^[4,16]。经 SiO₂与 PMMA 双壳层包覆后的钙钛矿纳米晶 PLQYs 可以长时间维持在 23%~25%(至少一个月),意味着由于双壳层的包覆效果,使得在 Mn:CsPbCl₃ 钙钛矿纳米晶表面覆盖了一层基于不完全水解的 TMOS 长链及水解产物 SiO₂、高分子聚合物等的壳层,进而提高了晶体表面的缺陷形成能,有效地钝化了 Mn²⁺掺杂后可能出现的表面缺陷,抑制了表面缺陷对载流子的捕获,从而减少了其非辐射复合^[5,17]。

为进一步理解双壳层包覆对载流子复合的动力学过程,我们测试了 DCM 溶剂下未经包覆的 Mn:CsPbCl₃(DCM-MnCsPbCl₃)以及双壳层包覆的 DCM-Mn:CsPbCl₃@SiO₂/PMMA 钙钛矿纳米晶溶液的时间分辨荧光光谱(TRPL),如图 2(f)。在 605 nm 处的 Mn²⁺衰减寿命是 ms 量级,并用单指数函数进行拟合。我们发现,DCM-MnCsPbCl₃和 DCM-Mn:CsPbCl₃@SiO₂/PMMA 钙钛矿纳米晶的平均寿命分别为 1.32 ms 和 1.41 ms。包覆后的 Mn²⁺发

射寿命延长得益于氧化硅壳层将钙钛矿纳米晶的悬挂键很好地钝化,减少了表面缺陷且在外层 PMMA 保护下免于遭受外界空气的侵蚀,有效减小了非辐射复合中心^[5]。

SiO₂/PMMA 双壳层包覆 DCM-Mn: CsPbCl₃ 钙钛矿纳米晶前后 DCM-Mn: CsPbCl₃ 和 DCM-Mn: CsPbCl₃@SiO₂/PMMA 的缺陷密度将影响非辐射复合速率(K_{nr})和辐射复合速率(K_r)以及量子产率 PLQY。其中 K_{nr} 和 K_r 可以用下列公式表示^[22]:

$$\tau_{\text{avg}} = \frac{\phi}{K_r}, \quad (1)$$

$$\phi = \frac{1}{1 + \frac{K_{nr}}{K_r}}, \quad (2)$$

其中 ϕ 是 PLQY, τ_{avg} 是平均寿命。通过计算得到包覆前和包覆后 K_r 分别为 0.17 和 0.12, 而 K_{nr} 分别为 0.507 和 0.58。由此表明,双壳层包覆后非辐射复合的缺陷中心减少了,增强了辐射复合。

3.2 双壳层包覆 Mn²⁺ 掺杂 CsPbCl₃ 钙钛矿纳米晶的形貌特征

为了探究在不同溶剂下采用对卤化物钙钛矿纳米晶 Mn: CsPbCl₃ 进行双壳层包覆后晶体结构形貌变化规律,如图 3 所示,分别测得了在 DCM (图 3(a)) 和甲苯 (图 3(b)) 不同溶剂下双壳层包覆后 DCM-Mn: CsPbCl₃ 和 T-Mn: CsPbCl₃ 钙钛矿纳米晶的透射电子显微镜图像,其中所加入的 TMOS 含量均为 3 mL。由图中可以看出,包覆后的钙钛矿纳米晶依旧呈现立方体的形貌,且分散比较均匀。在单个钙钛矿纳米晶的高分辨率图中,我们隐约可以观察到在每个晶粒周围包裹着一薄壳层,但晶面间距依旧清晰可辨。双壳层包覆的 DCM-Mn: CsPbCl₃ 和 T-Mn: CsPbCl₃ 钙钛矿纳米晶的粒径分布如图 3(a) 和 3(b) 中左上角插图所示。可以看出,DCM-Mn: CsPbCl₃@SiO₂/PMMA 钙钛矿纳米晶的平均粒径大小为 14.58 nm,双壳层包覆后 T-Mn: CsPbCl₃ 钙钛矿纳米晶的平均粒径大小

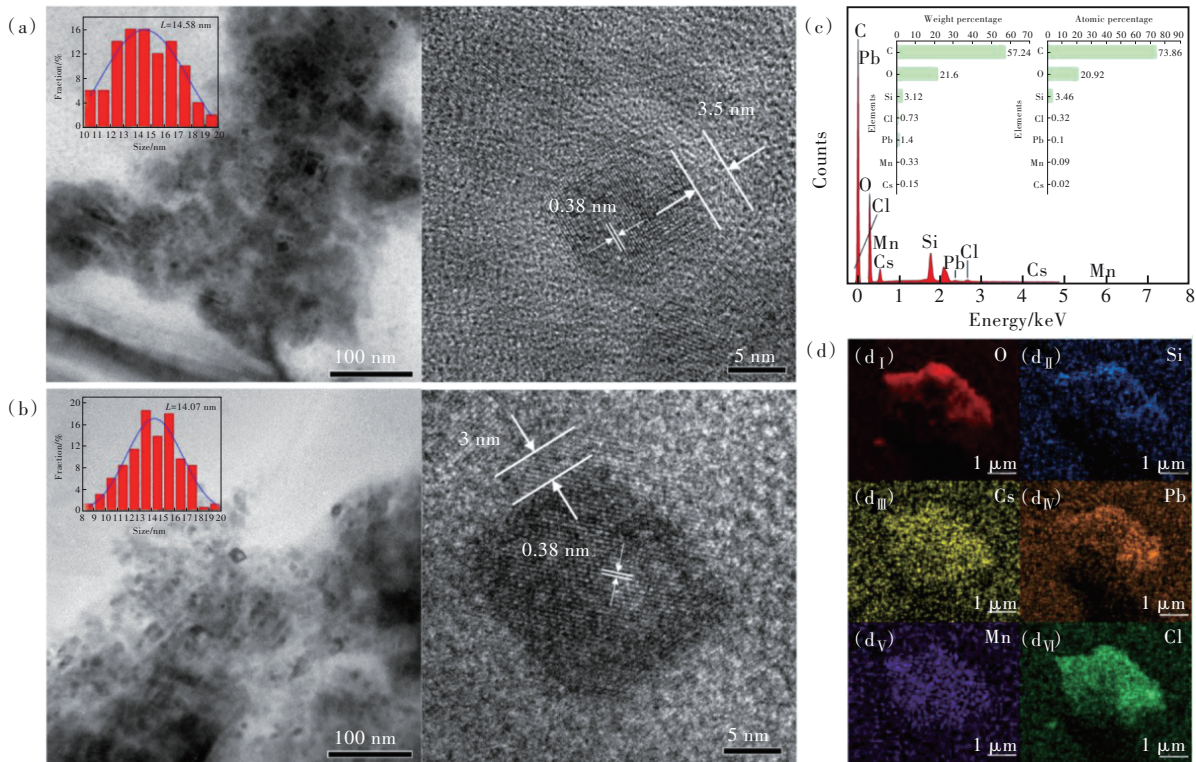


图 3 双壳层包覆的 Mn: CsPbCl₃ 钙钛矿纳米晶在不同溶剂下的透射电子显微镜图像、高分辨率透射电子显微镜以及放大后的纳米晶粒径图像:(a)在二氯甲烷溶剂下,(b)在甲苯溶剂下;(c)DCM 溶剂下双壳层包覆的 Mn: CsPbCl₃ 中部分区域能量 X 射线光谱学分析;(d)扫描电子显微镜元素 mapping 测试。

Fig.3 Transmission electron microscope(TEM) images and high resolution transmission electron microscope(HRTEM) of Mn: CsPbCl₃ PNCs with double-layer coating in different solvents and amplified nanocrystals particle size images: (a)in DCM solvent, (b)in toluene solvent. (c)EDS analysis of partial regions in DCM-Mn: CsPbCl₃@SiO₂/PMMA. (d)Scanning electron microscope(SEM) element mapping tests.

为 14.07 nm, 均比未包覆的 Mn:CsPbCl₃ 钙钛矿纳米晶尺寸(约为(11±1) nm)有所增大。它们的壳层厚度分别约为 3.5 nm 和 3 nm。经双壳层包覆后的 DCM-Mn:CsPbCl₃ 和 T-Mn:CsPbCl₃ 钙钛矿纳米晶尺寸增大的主要原因在于不完全水解的 TMOS 长链及水解产物 SiO₂ 共同与 PMMA 发生交联相互作用, 在钙钛矿纳米晶最外层形成了 SiO₂ 基质和 高分子聚合物双壳层, 增大了粒径尺寸。图 3(a)、(b) 中右图所示分别为从双壳层包覆后 DCM-Mn:CsPbCl₃ 和 T-Mn:CsPbCl₃ 钙钛矿纳米晶中选取单个晶粒的高分辨 TEM(HRTEM), 晶面间距都为 0.38 nm, 对应于 CsPbCl₃ 钙钛矿晶体的(110)晶面(JCPDS 75-0411)。其中, Mn:CsPbCl₃ 晶面间距相比 CsPbCl₃ 收缩, 是由于钙钛矿晶体结构中 Pb²⁺ 被比它半径小的 Mn²⁺ 部分取代所致。与加入 1 mL 和 5 mL 的 TMOS 相比, 3 mL TMOS 的加入可以使得其水解产物 SiO₂ 与 PMMA 很好地交联在一起, 形成双壳层包覆材料, 且可以将单个钙钛矿纳米晶完全包覆在壳层内, 保持稳定的立方体形貌特征。而加入少量的 TMOS 会导致包覆壳层无法形成, 在钙钛矿纳米晶溶液中游离一些水解产物。但是, 过量的 TMOS 会导致包覆形成的同时, 一个壳层内会包覆很多纳米晶, 且在溶液中存在过量 TMOS^[23]。

图 S1 是制备的双壳层包覆的 DCM-Mn:CsPb-

Cl₃ 钙钛矿纳米晶粉末的扫描电镜图, 发现制备的纳米晶复合材料粉末粒径较均匀。选取图 S1 中部分区域放大(图 S2(a))并做了元素 mapping(图 S2(b) 和图 3(d)) 及能量 X 射线光谱学(Energy dispersive spectrometer, EDS) 分析, 如图 3(c)。从图中可以很清晰地看出由双壳层包覆的 DCM-Mn:CsPbCl₃ 钙钛矿纳米晶复合材料中出现了 C、O、Si、Cs、Pb、Mn、Cl 元素, 在扫描区域均匀分布; 且从 EDS 能谱分析中看出, Cs:(Pb+Mn):Cl 的原子比近似等于 1:1:3, 其中, Si 元素是 SiO₂ 中独有的, 可以证明 SiO₂ 包覆壳层的存在。

图 4(a) 所示为未包覆的 Mn:CsPbCl₃ 和双壳层包覆的 DCM-Mn:CsPbCl₃ 钙钛矿纳米晶的 X 射线衍射(XRD) 图, 表明未包覆的 Mn:CsPbCl₃ 和双壳层包覆的 DCM-Mn:CsPbCl₃ 钙钛矿纳米晶都属于相同的 CsPbCl₃ 立方相, 说明双壳层包覆效果几乎对钙钛矿晶体结构没有影响。由图中可知, 双壳层包覆的 DCM-Mn:CsPbCl₃ 钙钛矿纳米晶的衍射峰较为稳定, 没有较大的杂质峰, 而且与对应的材料立方相结构标准卡片衍射峰位没有产生较大的偏移, 说明双壳层包覆的 DCM-Mn:CsPbCl₃ 钙钛矿纳米晶晶体结构比较优异。在图中 22.4°、31.9° 和 39.3° 处存在强的特征衍射峰, 分别相应于(110)、(200) 和(211) 晶面, 表明包覆后的纳米晶具有较好的晶体质量。

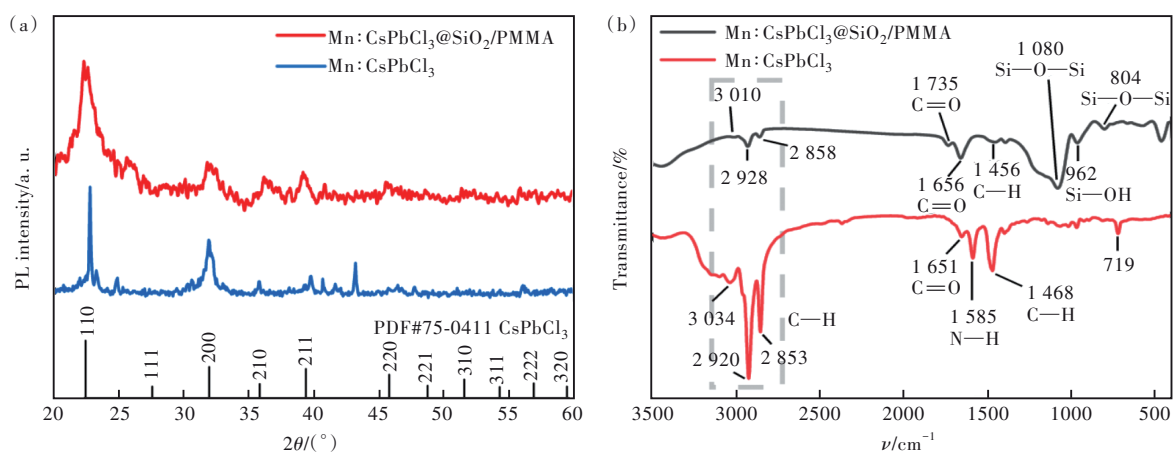


图 4 DCM 溶剂下未包覆和双壳层包覆的 Mn:CsPbCl₃ 钙钛矿纳米晶粉末的 XRD 图(a) 和傅里叶红外光谱(b)

Fig.4 X-ray diffraction(XRD) pattern(a) and FTIR spectrum(b) of uncoated and double-layer coating Mn:CsPbCl₃ perovskite nanocrystalline powder in DCM

为了进一步探究添加 TMOS(3 mL) 和 PMMA 形成 SiO₂/PMMA 双壳层包覆 DCM-Mn:CsPbCl₃ 钙钛矿纳米晶复合材料的包覆效果, 如图 4(b) 所示, 我们利用傅里叶红外光谱(FTIR) 来检测

DCM-Mn:CsPbCl₃@SiO₂/PMMA 钙钛矿纳米晶粉末状态下其表面官能团的存在形式。我们发现, 与原始未包覆的 DCM-Mn:CsPbCl₃ 钙钛矿纳米晶相比, DCM-Mn:CsPbCl₃@SiO₂/PMMA 钙钛矿纳米

晶的红外光谱在 $1\ 080\ \text{cm}^{-1}$ 处出现一个很强的非对称 S—O—Si 伸缩振动峰,以及在 $804\ \text{cm}^{-1}$ 处出现一个较弱的 Si—O—Si 的伸缩振动峰,而在 $962\ \text{cm}^{-1}$ 处出现了一个弱的 Si—OH 振动峰。这都可以归因于 TMOS 在溶液的搅拌中进行了水解反应,说明硅烷发生水解反应且在纳米晶表面形成了硅基官能团^[5]。而在 $1\ 585\ \text{cm}^{-1}$ 处产生的峰是来自油胺加入后引入的 N—H 对称伸缩振动和不对称伸缩振动。在 $1\ 735\ \text{cm}^{-1}$ 和 $1\ 456\ \text{cm}^{-1}$ 处的 C=O 和 C—H 振动,以及 $3\ 010, 2\ 928, 2\ 858\ \text{cm}^{-1}$ 出现的 C—H 吸收带可能来自 PMMA 溶解后在配体表面形成的碳基官能团^[23-26]。由此可以推断在钙钛矿纳米晶表面确实形成了 SiO_2 与 PMMA 相结合的包覆层,而内层的硅基能够作为表面配体钝化纳米晶表面缺陷,同时还能作为中间层调控内核钙钛矿纳米晶与外层 PMMA 有机物相兼容。由 SiO_2 与 PMMA 交联形成的双壳层保护层不仅能够有效保护内核钙钛矿晶体结构不易被外界环境中水分子、氧分子侵蚀、破坏的同时,还可以防止其中的铅泄露,且使用环保壳层材料,有很好的环境友好型和生物兼容性。

3.3 双壳层包覆 Mn^{2+} 掺杂 CsPbCl_3 钙钛矿纳米晶的稳定性研究及潜指纹识别应用

钙钛矿纳米晶易受水的侵蚀而分解,因此提高钙钛矿纳米晶的水环境稳定性尤为重要。将原始 $\text{Mn}:\text{CsPbCl}_3$ 钙钛矿纳米晶静置水中后,发现 PL 荧光强度在 10 min 左右出现明显的减弱(如图 5(a))。相比之下,经过包覆的 DCM-Mn: CsPbCl_3 钙钛矿纳米晶,其 PL 强度在近 300 min 之后依然可以保持较稳定的荧光发射(如图 5(b)),表明经双壳层包覆处理的 DCM-Mn: CsPbCl_3 钙钛矿纳米晶有明显增强的防水侵蚀能力。图 5(c)绘出了纯的、经双壳层包覆的 DCM-Mn: CsPbCl_3 钙钛矿纳米晶 PL 归一化积分强度随存储时间的关系图。可以看出,经双壳层包覆的钙钛矿纳米晶在 300 min 之后的荧光强度可以保持原始值的 84.4%,而未包覆的仅剩原始荧光强度值的 0.04%。此外,我们知道铅毒性的泄露问题一直是困扰人们将钙钛矿纳米晶应用于实际生活中的大问题。故我们将在大气中放置一个月后的钙钛矿纳米晶粉末放于去离子水中静置,并采用电感耦合等离子体原子发射光谱(Inductively coupled plasma optical

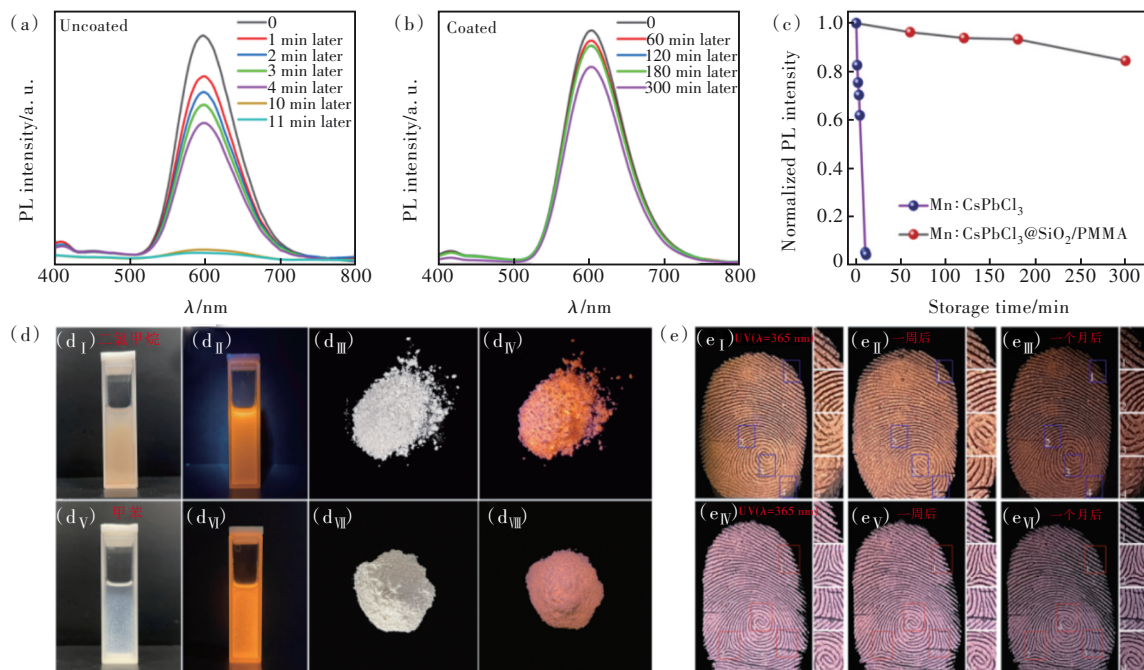


图 5 DCM 溶剂下 $\text{Mn}:\text{CsPbCl}_3$ 钙钛矿纳米晶粉末的防水稳定性测试:(a)未包覆,(b)双壳层包覆,(c)PL 归一化积分强度随存储时间的关系;(d)在日光下和 365 nm 紫外灯照射下,分别在不同溶剂下双壳层包覆的 $\text{Mn}:\text{CsPbCl}_3$ 钙钛矿纳米晶溶液和粉末;(e)二氯甲烷和甲苯溶剂下制备的粉末对指纹信息的提取及其随时间的变化。

Fig.5 Waterproof stability tests of DCM-Mn: CsPbCl_3 perovskite nanocrystalline powder: (a) uncoated, (b) double-layer coated, (c) plot of PL normalized integral strength versus storage time. (d) Solution and powder of $\text{Mn}:\text{CsPbCl}_3$ PNCs with double-layer coating in different solvents under daylight and 365 nm UV lamp irradiation. (e) Extraction of fingerprint information from powder prepared under DCM and toluene solvents and its variation over time.

emission spectroscopy, ICP-OES) 测量水中的铅含量为 0.5 mg/L, 这说明采用这种双壳层包覆使铅的泄露得到了有效的抑制。

本文研究的方法在 DCM 和甲苯溶剂下都能够制备出大量的细腻粉末, 且在紫外灯照射下能够呈现明亮的橘黄色荧光。图 5(d) 所示为在 DCM 和甲苯溶剂下合成的双壳层包覆钙钛矿纳米晶复合材料 DCM-Mn:CsPbCl₃@SiO₂/PMMA 和 T-Mn:CsPbCl₃@SiO₂/PMMA 分别在日光下和 365 nm 紫外灯照射下的溶液和粉末图片。观察图 5(d_I, d_V) 可以发现, 日光下 DCM-Mn:CsPbCl₃@SiO₂/PMMA 钙钛矿纳米晶混合溶液呈现淡黄色, T-Mn:CsPbCl₃@SiO₂/PMMA 钙钛矿纳米晶溶液呈现白色, 且 DCM-Mn:CsPbCl₃@SiO₂/PMMA 钙钛矿纳米晶溶液相比于 T-Mn:CsPbCl₃@SiO₂/PMMA 溶液更加浑浊。在 T-Mn:CsPbCl₃@SiO₂/PMMA 溶液中, 存在一些颗粒悬浮物, 静置数小时后会形成沉淀。这可能是因为在甲苯溶剂中 PMMA 溶解度小, 而导致过量 PMMA 仅与不完全水解的长链条 TMOS 及 TMOS 水解产物 SiO₂ 交联后从溶液中析出, 形成悬浮物, 但在重力作用下静置后形成沉淀。在 365 nm 紫外灯照射下, 如图 5(d_{II}, d_{VI}) 所示, 均发出明亮而橘黄色的荧光, 与未经包覆的 Mn:CsPbCl₃ 钙钛矿纳米晶相比, 保持了良好的荧光特性, 这也与前文的 PL 荧光光谱相吻合。加入正己烷之后, 形成的沉淀经烘干、研磨, 在日光下和紫外光灯照射下的照片如图 5(d_{III}, d_{VII}, d_{IV}, d_{VIII}) 所示。制备的 DCM-Mn:CsPbCl₃@SiO₂/PMMA 钙钛矿纳米晶粉末发出橙黄色荧光, 而当溶剂为甲苯时, 制备的 T-Mn:CsPbCl₃@SiO₂/PMMA 粉末在紫外光照射下呈现粉红色荧光, 表明 Mn²⁺ 离子发射峰出现了红移, 这也与前面 PL 光谱分析一致^[19,27]。

针对制备出细腻且干燥的 Mn:CsPbCl₃ 钙钛矿纳米晶复合材料粉末, 我们将其运用到潜指纹辨识中。如图 5(e) 所示, 为了能清楚地观察到所制备粉末在指纹检测的效果, 我们尝试利用将双壳层包覆后的 DCM-Mn:CsPbCl₃ 和 T-Mn:CsPbCl₃ 钙钛矿纳米晶复合材料粉末涂覆在提前印有指纹痕迹的玻璃片上, 并用细刷将多余粉末刷去。经观察发现, 粉末能被稳定吸附在玻璃片表面指纹按压处, 这是由于形成的包覆 Mn:CsPbCl₃ 钙钛矿纳米晶细粉在静电效应下可以很好地与指纹上的油脂分泌物相吸附^[28-30], 进而能够很好地显现指纹

痕迹。在紫外灯照射下, 指纹按压过的痕迹处呈现出明亮橘黄色的荧光, 且能清晰地观察到纹路信息。此外, 我们也研究了双壳层包覆后 DCM-Mn:CsPbCl₃ 和 T-Mn:CsPbCl₃ 两种钙钛矿纳米晶复合材料粉末在大气环境中的稳定性。通过将指纹痕迹在室内环境下(湿度:30%~60%, 温度:25 °C)存放一段时间后, 观察其荧光特性随时间的衰减效果, 如图 5(e_I~e_{III}) 和 5(e_{IV}~e_{VI})。一周后, 发现涂覆在指纹上的两种钙钛矿纳米晶粉末在紫外灯照射下的荧光特性并无明显下降; 而在一个月后, 其荧光特性略有下降, 但其指纹信息仍可辨认, 说明经 SiO₂/PMMA 双壳层包覆的 DCM-Mn:CsPbCl₃ 和 T-Mn:CsPbCl₃ 钙钛矿纳米晶粉末有很好的稳定性。

总之, 在使用双壳层包覆过程中, SiO₂ 作为中间壳层有效调控 PMMA 与内核钙钛矿相兼容的同时, 还可以在包覆过程中有效钝化内部钙钛矿晶体结构的表面缺陷态, 减少非辐射复合的陷阱中心, 增强稳定性, 在形成核壳包覆钙钛矿纳米晶 Mn:CsPbCl₃@PMMA 过程中起着关键的作用。其次, 在钙钛矿纳米晶溶液中, 由于存在壳层的保护作用, 可以将钙钛矿纳米晶之间彼此相互隔离, 有效地阻止它们之间相互团聚, 引起浓度猝灭。另外, 在使用双壳层包覆钙钛矿纳米晶过程中所使用的 SiO₂ 和 PMMA 均是环境友好型材料, 具有很好的生物兼容性, 提高 Mn:CsPbCl₃ 钙钛矿纳米晶稳定性的同时, 具有广阔的应用前景。

4 结 论

本文主要引入了一种在 DCM 和甲苯两种不同溶剂中制备基于 SiO₂/PMMA 双壳层包覆的 DCM-Mn:CsPbCl₃ 和 T-Mn:CsPbCl₃ 钙钛矿纳米晶的方法, 并且分别对在 DCM 和甲苯两种极性溶剂中 Mn:CsPbCl₃ 钙钛矿纳米晶的光学特性进行了分析。结果表明, 利用 TMOS 和 PMMA 的加入进行双壳层包覆 Mn:CsPbCl₃@SiO₂/PMMA 钙钛矿纳米晶并未明显降低其荧光强度。相反, 由于 TMOS 的加入, 其水解产物和 PMMA 相互交联, 形成包覆壳层, 内壳层的 SiO₂ 一方面可以有效钝化钙钛矿纳米晶表面缺陷, 减少非辐射复合的陷阱中心, 另一方面还能作为中间层有效调控配体兼容外壳层的 PMMA。通过加入合适浓度的 TMOS, 可以与高分子聚合物 PMMA 相互交联后形成包覆层, 能很好地将内核钙钛矿纳米晶完全包裹住, 将 Mn:CsPbCl₃ 钙钛矿纳米晶与外界环境

隔绝,一定程度上阻止了水分子和氧气分子的入侵对钙钛矿纳米晶晶体结构的分解,减少了钙钛矿纳米晶的猝灭。经过双壳层包覆后的 Mn:CsPbCl₃ 钙钛矿纳米晶依然能够呈现稳定的橘黄色荧光发射,PLQY 可达到 25% 左右。此外,还制备了双壳层包覆的 DCM-Mn:CsPbCl₃ 和 T-Mn:CsPbCl₃ 钙钛矿纳米晶荧光粉末,在大气环境下能够长时间保持其光学特性而无明显消退,并将其应用

到潜指纹检测上。使用环境友好型材料 SiO₂ 和 PMMA 作双壳层包覆,具有很好的生物兼容性,提高 Mn:CsPbCl₃ 钙钛矿纳米晶稳定性的同时,还具有广阔的应用前景。

本文补充文件和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.20230226>.

参 考 文 献:

- [1] 宋宏伟,周东磊,白雪,等. 稀土掺杂铅卤钙钛矿发光、光电材料与器件研究进展 [J]. 发光学报, 2023, 44(3): 387-412.
SONG H W, ZHOU D L, BAI X, *et al.* Advances in rare earth doped lead halide perovskite luminescence, optoelectronic materials and devices [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2023, 44(3): 387-412. (in Chinese)
- [2] SUN R, ZHOU D L, DING Y J, *et al.* Efficient single-component white light emitting diodes enabled by lanthanide ions doped lead halide perovskites *via* controlling Förster energy transfer and specific defect clearance [J]. *Light: Sci. Appl.*, 2022, 11(1): 340.
- [3] ZHANG C X, CHEN J Y, KONG L M, *et al.* Core/shell metal halide perovskite nanocrystals for optoelectronic applications [J]. *Adv. Funct. Mater.*, 2021, 31(19): 2100438.
- [4] TANG X S, CHEN W W, LIU Z Z, *et al.* Ultrathin, core-shell structured SiO₂ coated Mn²⁺-doped perovskite quantum dots for bright white light-emitting diodes [J]. *Small*, 2019, 15(19): 1900484.
- [5] ZHANG R, CHEN G, LIU H Y, *et al.* Synergetic effects of the co-doping transition metal ions and the silica-shell coating for enhancing the photoluminescence and stability of Mn:CsPbCl₃ nanocrystals and their application [J]. *Opt. Mater.*, 2023, 135: 113308.
- [6] TANG X S, YANG J, LI S Q, *et al.* Single halide perovskite/semiconductor core/shell quantum dots with ultrastability and nonblinking properties [J]. *Adv. Sci.*, 2019, 6(18): 1900412.
- [7] ZHONG Q X, CAO M H, HU H C, *et al.* One-pot synthesis of highly stable CsPbBr₃@SiO₂ core-shell nanoparticles [J]. *ACS Nano*, 2018, 12(8): 8579-8587.
- [8] KUMAR P, PATEL M, PARK C, *et al.* Highly luminescent biocompatible CsPbBr₃@SiO₂ core-shell nanoprobe for bioimaging and drug delivery [J]. *J. Mater. Chem. B*, 2020, 8(45): 10337-10345.
- [9] WANG P C, DONG B H, CUI Z J, *et al.* Synthesis and characterization of Mn-doped CsPb(Cl/Br)₃ perovskite nanocrystals with controllable dual-color emission [J]. *RSC Adv.*, 2018, 8(4): 1940-1947.
- [10] WU H, XU S H, SHAO H B, *et al.* Single component Mn-doped perovskite-related CsPb₂Cl₄Br_{5-x} nanoplatelets with a record white light quantum yield of 49%: a new single layer color conversion material for light-emitting diodes [J]. *Nanoscale*, 2017, 9(43): 16858-16863.
- [11] LI F, XIA Z G, PAN C F, *et al.* High Br content CsPb(Cl_{1-y}Br_y)₃ perovskite nanocrystals with strong Mn²⁺ emission through diverse cation/anion exchange engineering [J]. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2018, 10(14): 11739-11746.
- [12] ZHU J R, YANG X L, ZHU Y H, *et al.* Room-temperature synthesis of Mn-doped cesium lead halide quantum dots with high Mn substitution ratio [J]. *J. Phys. Chem. Lett.*, 2017, 8(17): 4167-4171.
- [13] ROSSI D, PAROBEC D, DONG Y T, *et al.* Dynamics of exciton-Mn energy transfer in Mn-doped CsPbCl₃ perovskite nanocrystals [J]. *J. Phys. Chem. C*, 2017, 121(32): 17143-17149.
- [14] LIU M N, MATUHINA A, ZHANG H C, *et al.* Advances in the stability of halide perovskite nanocrystals [J]. *Materials*, 2019, 12(22): 3733.
- [15] CHEN D Q, ZHOU S, TIAN F F, *et al.* Halogen-hot-injection synthesis of Mn-doped CsPb(Cl/Br)₃ nanocrystals with blue/orange dual-color luminescence and high photoluminescence quantum yield [J]. *Adv. Opt. Mater.*, 2019, 7(23): 1901082.

- [16] LI X W, CAI W S, GUAN H L, *et al.* Highly stable CsPbBr₃ quantum dots by silica-coating and ligand modification for white light-emitting diodes and visible light communication [J]. *Chem. Eng. J.*, 2021, 419: 129551.
- [17] CHEN D Q, FANG G L, CHEN X. Silica-coated Mn-doped CsPb(Cl/Br)₃ inorganic perovskite quantum dots: exciton-to-Mn energy transfer and blue-excitable solid-state lighting [J]. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2017, 9(46): 40477-40487.
- [18] WANG S X, BI C H, YUAN J F, *et al.* Original core-shell structure of cubic CsPbBr₃@amorphous CsPbBr_x perovskite quantum dots with a high blue photoluminescence quantum yield of over 80% [J]. *ACS Energy Lett.*, 2018, 3(1): 245-251.
- [19] ZHANG R, YUAN Y X, ZHANG J F, *et al.* Improving the Mn²⁺ emission and stability of CsPb(Cl/Br)₃ nanocrystals by Ni²⁺ doping in ambient air [J]. *J. Mater. Sci.*, 2021, 56(12): 7494-7507.
- [20] ADHIKARI SDAS, BEHERA R K, BERA S, *et al.* Presence of metal chloride for minimizing the halide deficiency and maximizing the doping efficiency in Mn(II)-doped CsPbCl₃ nanocrystals [J]. *J. Phys. Chem. Lett.*, 2019, 10(7): 1530-1536.
- [21] XING K, YUAN X, WANG Y, *et al.* Improved doping and emission efficiencies of Mn-doped CsPbCl₃ perovskite nanocrystals via nickel chloride [J]. *J. Phys. Chem. Lett.*, 2019, 10(15): 4177-4184.
- [22] ZHANG Y Q, LIU X Y, FAN Y, *et al.* One-step microwave synthesis of N-doped hydroxyl-functionalized carbon dots with ultra-high fluorescence quantum yields [J]. *Nanoscale*, 2016, 8(33): 15281-15287.
- [23] CHEN W W, SHI T C, DU J, *et al.* Highly stable silica-wrapped Mn-doped CsPbCl₃ quantum dots for bright white light-emitting devices [J]. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2018, 10(50): 43978-43986.
- [24] SUN R, ZHOU D L, WANG Y, *et al.* Highly efficient ligand-modified manganese ion doped CsPbCl₃ perovskite quantum dots for photon energy conversion in silicon solar cells [J]. *Nanoscale*, 2020, 12(36): 18621-18628.
- [25] MENG C F, YANG D D, WU Y, *et al.* Synthesis of single CsPbBr₃@SiO₂ core-shell particles via surface activation [J]. *J. Mater. Chem. C*, 2020, 8(48): 17403-17409.
- [26] XIE L L, HONG Z Z, ZAN J, *et al.* Broadband detection of X-ray, ultraviolet, and near-infrared photons using solution-processed perovskite-lanthanide nanotransducers [J]. *Adv. Mater.*, 2021, 33(25): 2101852.
- [27] SUN C, SHEN X Y, ZHANG Y, *et al.* Highly luminescent, stable, transparent and flexible perovskite quantum dot gels towards light-emitting diodes [J]. *Nanotechnology*, 2017, 28(36): 365601.
- [28] JANG J, KIM Y H, PARK S, *et al.* Extremely stable luminescent crosslinked perovskite nanoparticles under harsh environments over 1.5 years [J]. *Adv. Mater.*, 2021, 33(3): 2005255.
- [29] YONG Z J, GUO S Q, MA J P, *et al.* Doping-enhanced short-range order of perovskite nanocrystals for near-unity violet luminescence quantum yield [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2018, 140(31): 9942-9951.
- [30] LIU W Y, LIN Q L, LI H B, *et al.* Mn²⁺-doped lead halide perovskite nanocrystals with dual-color emission controlled by halide content [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2016, 138(45): 14954-14961.



张力夫(1999-),男,山西万荣人,硕士研究生,2020年于太原理工大学获得学士学位,主要从事全无机金属卤化物钙钛矿量子点发光方面的研究。
E-mail: S202118111076@stu.tyust.edu.cn



张瑞(1985-),女,山西壶关人,博士,教授,硕士生导师,2014年于武汉大学获得博士学位,主要从事石墨烯等二维材料、离子束材料改性及钙钛矿量子点发光方面的研究。
E-mail: zrzx_0921@tyust.edu.cn