

文章编号: 1000-7032(2024)02-0185-10

## CsPbX<sub>3</sub>钙钛矿纳米晶中 Mn(II)离子的 可控掺杂及其发光性能研究

陈 洁, 闫 哲, 王立瑾, 李 宇, 王帅冰, 林欧阳, 唐爱伟\*, 滕 枫\*  
(北京交通大学 物理科学与工程学院, 北京 100044)

**摘要:** Mn 离子掺杂策略被广泛用于提高 CsPbX<sub>3</sub> 钙钛矿纳米晶 (Nanocrystals, NCs) 的稳定性和调控 Pb 的含量, 但离子掺杂反应速率极快, 不易控制。本文分别采用一步和两步热注射法对 Mn<sup>2+</sup> 的掺杂含量进行大范围 and 精确调控, 制备出具有不同 Mn<sup>2+</sup> 掺杂含量的 CsPbCl<sub>3</sub>:Mn<sup>2+</sup> NCs。通过对其结构及发光性能的研究, 将其区分为合金结构和掺杂结构, 并进一步揭示了一步法和两步法进行 Mn<sup>2+</sup> 调控时的不同机制, 明确了在相同 Pb:Mn 投料比的情况下, 一步法合成的合金结构纳米晶具有更高的 Mn<sup>2+</sup> 掺杂量, 使得纳米晶在 610 nm 左右与 Mn 相关的发射峰更为强烈, 最高光致发光量子产率为 77%, 而两步法合成的掺杂结构纳米晶在较少的 Mn<sup>2+</sup> 情况下同样具有较高的光致发光量子产率。同时, Mn<sup>2+</sup> 的可控掺杂使得钙钛矿纳米晶的稳定性有效提升, 放置四周后形貌和发光性能仍稳定。值得注意的是, 合金结构对于本征激子发光稳定性的提升比掺杂结构更加有利。此外, 还合成了具有优异发光性能的 CsPb(Cl<sub>x</sub>Br<sub>3-x</sub>):Mn<sup>2+</sup> 钙钛矿纳米晶, 其荧光光谱可在 404 ~ 640 nm 之间调控; 但当 Br<sup>-</sup> 含量较高时, 与 Mn 相关的发射峰消失, 这是由于 CsPbBr<sub>3</sub> 的能带与 Mn<sup>2+</sup> 的 <sup>4</sup>T<sub>1</sub>-<sup>6</sup>A<sub>1</sub> 能级不匹配所致。本文强调了在 CsPbCl<sub>3</sub>:Mn<sup>2+</sup> 钙钛矿制备过程中 Mn<sup>2+</sup> 可控掺杂的重要性, 对于实现纳米晶的可控合成具有重要意义。

**关键词:** 全无机钙钛矿; CsPbCl<sub>3</sub>:Mn<sup>2+</sup>; 组分调控

中图分类号: O482.31 文献标识码: A DOI: 10.37188/CJL.20230278

## Controlled Doping of Mn(II) Ions in CsPbX<sub>3</sub> Perovskite Nanocrystals and Luminescence Properties

CHEN Jie, YIN Zhe, WANG Lijin, LI Yu, WANG Shuaibing, LIN Ouyang, TANG Aiwei\*, TENG Feng\*  
(School of Physical Science and Engineering, Beijing Jiaotong University, Beijing 100044, China)

\* Corresponding Authors, E-mail: awtang@bjtu.edu.cn; fteng@bjtu.edu.cn

**Abstract:** Mn ion doping strategy emerged as a widely employed strategy for enhancing the stability of CsPbX<sub>3</sub> perovskite nanocrystals (NCs) and regulating Pb content. Nevertheless, the rapid reaction rate associated with ion doping poses significant challenges for controllable synthesis. Herein, we have employed both the one-step and two-step hot injection methods to synthesize CsPbCl<sub>3</sub>:Mn<sup>2+</sup> NCs with varying levels of Mn<sup>2+</sup> doping, allowing for approximate and precise control of Mn<sup>2+</sup> incorporation. Through an investigation of their structural and luminescent properties, these NCs are divided into alloy structure and doping structure, elucidating distinct mechanisms involved in one-step and two-step Mn<sup>2+</sup> regulation. The alloy structure nanocrystals synthesized by one-step method have higher Mn<sup>2+</sup> doping amount than that by two-step method under the same Pb:Mn feeding ratio. Consequently, the Mn-related emission peak of nanocrystals at about 610 nm is more intense with maximum photoluminescence quantum yield (PLQY) of 77%, and the PLQY of the doped nanocrystals synthesized by the two-step method is also higher in the case of less Mn<sup>2+</sup>. At the same time, the controlled doping of Mn<sup>2+</sup> improves the stability of

收稿日期: 2023-11-05; 修订日期: 2023-11-21

基金项目: 中央高校基本科研业务费(2021RC254); 国家自然科学基金(61974009); 国家重点研发计划(2022YFB3606501)  
Supported by Fundamental Research Funds for the Central Universities(2021RC254); National Natural Science Foundation of China(61974009); National Key Research and Development Program of China(2022YFB3606501)

perovskite nanocrystals, and the original morphology and luminescence properties remained stable after four weeks. Notably, alloy structure is more favorable for improving the luminescence stability of intrinsic excitons compared with doping structure. In addition,  $\text{CsPb}(\text{Cl}_x\text{Br}_{3-x}):\text{Mn}^{2+}$  perovskite nanocrystals with excellent luminescent properties have been synthesized. The fluorescence spectrum can be regulated between 404–640 nm, but when the  $\text{Br}^-$  content is high, the emission peak associated with Mn disappears. This is due to the mismatch between the energy band of  $\text{CsPbBr}_3$  and the  ${}^4\text{T}_1-{}^6\text{A}_1$  energy level of  $\text{Mn}^{2+}$ . This paper emphasizes the significance of precise  $\text{Mn}^{2+}$  doping control in the preparation of  $\text{CsPbCl}_3:\text{Mn}^{2+}$  perovskite NCs, which is of great significance for the controlled synthesis of nanocrystals.

**Key words:** all-inorganic perovskites;  $\text{CsPbCl}_3:\text{Mn}^{2+}$ ; tunable component

## 1 引 言

全无机卤化钙钛矿最早是由 Loredana Prote-sescu 等于 2015 年采用高温热注射法合成<sup>[1]</sup>, 由于其简单的合成工艺、高光致发光量子产率 (PLQY)、较窄的半峰宽以及可调谐的 PL 光谱成为当前最具潜力的光电材料之一<sup>[2-5]</sup>, 相比于制备成本较高的硒化镉 ( $\text{CdSe}$ )<sup>[6]</sup> 和磷化铟 ( $\text{InP}$ )<sup>[7-8]</sup> 等纳米晶表现出独特的优势。过去的十年中,  $\text{CsPbX}_3$  ( $X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ) 全无机钙钛矿蓬勃发展, 不论在制备方面, 还是在发光二极管、光电探测以及太阳能电池等应用领域均取得了巨大进展, 具有非常广阔的前景<sup>[9-13]</sup>。然而, 其稳定性和 Pb 毒性问题极大地限制了该材料的实际应用<sup>[14-16]</sup>。因此, 科研人员致力于寻找无毒或低毒的化学元素以替代传统钙钛矿中有毒的 Pb 元素。目前最常用的替代元素包括 Sn、Ge、Bi 和 Sb 等<sup>[17-19]</sup>, 通过将 Pb 全部取代, 合成了多种具有相似结构的无铅钙钛矿材料。然而, Pb 的高离子电导率是钙钛矿纳米晶具有高离子性的关键因素<sup>[20]</sup>, 有助于 Pb 基钙钛矿保持高 PLQY 和稳定性<sup>[21]</sup>; 此外, 由于  $\text{CsPbX}_3$  钙钛矿具有较小的 Stokes 位移, 其发射谱比较单调, 存在较强的重吸收效应<sup>[1]</sup>。因此, 使用其他金属离子部分替代 Pb 是一个可取途径。

近几年来, 使用过渡金属离子部分取代  $\text{CsPbX}_3$  钙钛矿中的 Pb 多有报道<sup>[22-24]</sup>。其中, 使用  $\text{Mn}^{2+}$  进行部分掺杂的方法得到了广泛关注。 $\text{Mn}^{2+}$  的掺杂既可以减少钙钛矿中的 Pb 含量, 降低毒性, 又可以提高钙钛矿材料的稳定性以及光致发光效率, 还能够引入新的激子跃迁途径从而改变材料的发射特性<sup>[25-28]</sup>。虽然在实验过程中原料的投入量是一定的, 但实际参与反应的量、 $\text{Mn}^{2+}$  的掺杂比例根据实验条件而定, 不易控制。因此, 探索纳米晶的

制备过程实现  $\text{Mn}^{2+}$  的可控掺杂具有重要意义。此外, 掺杂结构与合金结构在组成与发光方式方面均存在明显不同, 但目前尚未有研究在  $\text{CsPbCl}_3:\text{Mn}^{2+}$  体系中的掺杂与合金化过程进行明确区分<sup>[29-31]</sup>。本文通过一步和两步热注射法合成了不同 Pb:Mn 投料比的  $\text{CsPbCl}_3:\text{Mn}^{2+}$  纳米晶 (NCs), 对  $\text{Mn}^{2+}$  的实际掺杂含量进行了大范围和精确调控, 有效控制了  $\text{Mn}^{2+}$  的掺杂速率和实际掺杂含量, 同时将所得样品纳米晶明确区分为合金结构和掺杂结构。合金结构中引入离子较多, 且由多种物质组成; 而掺杂结构只是微量引入掺杂离子, 只会稍改变其晶格参数, 而不会改变其原有的晶体结构。两种结构中  $\text{Mn}^{2+}$  的引入均显著提高了材料的稳定性和光致发光量子产率, 由 3% 分别提高至 77% 和 66%。同时对两种方法调控  $\text{Mn}^{2+}$  掺杂量的反应机制进行了探究。为了实现光谱的可调性, 使用一步热注射法合成了一系列不同  $\text{Br}^-$  含量的  $\text{CsPb}(\text{Cl}_x/\text{Br}_{1-x})_3:\text{Mn}^{2+}$ , 将纳米晶发光颜色从蓝色调至橙色。

## 2 实 验

### 2.1 油酸铯前驱体的合成

$\text{CsPbCl}_3:\text{Mn}^{2+}$  钙钛矿均采用热注射法合成, 根据原料  $\text{MnCl}_2$  加入的时间不同, 将其分为一步法和两步法。将 2.5 mmol 碳酸铯 ( $\text{Cs}_2\text{CO}_3$ )、2.5 mL 油酸 (OA) 与 40 mL 十八碳烯 (ODE) 混合置于四口烧瓶中, 温度升至 120 °C, 真空环境下加热 30 min, 之后通  $\text{N}_2$ , 保持 120 °C 加热, 直至完全溶解。使用前需 120 °C 预热。

### 2.2 一步法

将 0.751 5 mmol 氯化铅 ( $\text{PbCl}_2$ )、0.751 5 mmol 氯化锰 ( $\text{MnCl}_2$ ) 和 20 mL ODE、2 mL OA、2 mL 油胺 (OM) 混合置于四口烧瓶中, 在真空环境

下升温至 120 °C,并保持 1 h;随后将温度升至 180 °C,快速注入 1.6 mL 油酸铯,立即冰水浴。将所得液体在 6 000 r/min 的速度下离心 15 min,倒掉上清液,将所得沉淀用 5 mL 正己烷溶解,再离心一次,将上清液倒入西林瓶中进行保存。

### 2.3 两步法

首先使用上述一步法合成纯 CsPbCl<sub>3</sub> 样品。然后准备 MnCl<sub>2</sub> 的前驱体溶液:将 MnCl<sub>2</sub> (0.751 5 mmol) 与 7.5 mL ODE、1.5 mL OA、1.5 mL OM 混合,真空情况下 120 °C 加热至完全溶解,使用前 120 °C 预热。最后将 CsPbCl<sub>3</sub> 加热至 120 °C 并保持 5 min,向其中快速注入 MnCl<sub>2</sub> 的前驱体溶液,立即冰水浴;随后 6 000 r/min 离心 15 min,倒掉上清液,使用 6 mL 正己烷溶解沉淀,再离心一次,将上清液放在西林瓶中进行保存。调整 MnCl<sub>2</sub> 的使用量,得到不同 Pb:Mn 的样品。也可先合成 CsMnCl<sub>3</sub> 后加入 PbCl<sub>2</sub>。

### 2.4 CsPb(Cl<sub>x</sub>/Br<sub>3-x</sub>):Mn<sup>2+</sup>的合成

基于一法,固定反应物 Pb<sup>2+</sup> 与 Mn<sup>2+</sup> 的量均为 0.751 5 mmol,调整卤素比例(Cl:Br),使得 Br<sup>-</sup> 取代 Cl<sup>-</sup> 的含量分别为 25%、50%、75%、100%。

### 2.5 样品表征

材料的形貌和尺寸使用 JEM-1400 (100 kV) 透射电子显微镜 (TEM) 和 JME-F200 (200 kV) 高分辨率透射电子显微镜 (HRTEM) 进行表征。材料的 X 射线衍射 (XRD) 谱使用辐射源为 Cu K $\alpha$  ( $\lambda = 0.154\ 056\ \text{nm}$ ) 的 Bruker D8 Advance X 射线衍射仪测定。样品的 X 射线光电子能谱 (XPS) 使用辐射源为 300 W、Al K $\alpha$  的 VG ESCALAB 220i-XL 能谱仪进行表征。样品的元素含量采用 NexION300x 电感耦合等离子体质谱 (ICP-MS) 测定。材料的吸收光谱通过 Ocean Optics USB 2000 分光光度计进行测量。材料的荧光寿命使用 FLS1000 瞬态稳态荧光光谱仪测量。材料的发光光谱和相对光致发光量子产率 (PLQY) 均采用 FLUORAT-02-PANORAMA 荧光光谱仪测定。以罗丹明 B 为标准参比物 (QY 为 97%,溶剂为乙醇) 测定 PLQY,计算公式如下:

$$\eta_s = \eta_R \times \frac{I_s}{I_R} \times \frac{A_R}{A_s} \times \frac{n_s^2}{n_R^2}, \quad (1)$$

其中,  $\eta$  为量子产率;  $I$  为 PL 强度测量的积分面积;  $n$  为折射率 (正己烷为 1.375,乙醇为 1.362);  $A$  为激发波长处的吸光度,通常小于 0.10。下标 R 表示罗丹明 B, S 表示所得样品,所有数据均在

365 nm 激发波长下测量。所有测量均在室温下进行。

## 3 结果与讨论

### 3.1 CsPbCl<sub>3</sub>:Mn<sup>2+</sup> NCs 的组分调控及发光性能

研究发现, Pb<sup>2+</sup> 与 Mn<sup>2+</sup> 的投料比对于 CsPbCl<sub>3</sub>:Mn<sup>2+</sup> 纳米晶的合成起着决定性作用。因此,在本工作中,保持油酸铯的注入量一致,首先采用一步热注射法合成了不同 Pb:Mn 的纳米晶。图 1(a) 为所制备的 CsPbCl<sub>3</sub>:Mn<sup>2+</sup> 钙钛矿纳米晶的 TEM 和 HRTEM 图像,随着 Mn<sup>2+</sup> 投料量的增加,纳米晶的尺寸明显减小。一方面是由于半径较小的 Mn<sup>2+</sup> 已经成功取代 Pb<sup>2+</sup>, 导致晶格收缩;另一方面是由于 Mn<sup>2+</sup> 引入后,表面电荷密度增加,由于电荷斥力的影响,带负电荷的 Cl<sup>-</sup> 向表面扩散的过程会被抑制,从而导致尺寸减小<sup>[32]</sup>。HRTEM 图像显示清晰的晶格条纹,表明所得纳米晶具有良好的结晶性。Pb:Mn=1:1.0 时的晶格间距 ( $d=0.39\ \text{nm}$ ) 略小于 Pb:Mn=1:0 时的晶格间距 ( $d=0.40\ \text{nm}$ )<sup>[21]</sup>, 更加表明了 Mn<sup>2+</sup> 的引入。为了验证引入 Mn 所处的状态,我们对其进行了结构和成分分析。图 1(b) 显示了所得纳米晶的 XRD 图像,与标准卡片 (PDF#180036) 相比,含有 Mn<sup>2+</sup> 的 CsPbCl<sub>3</sub> 与不含 Mn<sup>2+</sup> 的 CsPbCl<sub>3</sub> 均具有相同的四方结构。我们可以明显观察到,随着 Mn 含量的增加,衍射峰向大角度移动,这表明半径较小的 Mn<sup>2+</sup> 取代了 NCs 中半径较大的 Pb<sup>2+</sup>, 导致晶格收缩。这也进一步证明了 Mn<sup>2+</sup> 的成功引入。此外,随着 Mn<sup>2+</sup> 投料量的增加,出现了 CsMnCl<sub>3</sub> 的衍射峰 (红色虚线框标注), 两种物质相互混合,这说明采用一步法合成的纳米晶为合金结构。利用 XPS 对样品中各元素的表面组成和化学状态进行了分析 (如图 1(c)、(d) 所示)。不同 Pb:Mn 投料比所合成的 CsPbCl<sub>3</sub>:Mn<sup>2+</sup> NCs 都出现了额外的 Mn 信号,并且 Mn 和 Pb 均以二价形式存在。随着 Mn<sup>2+</sup> 含量的增加, Pb<sup>2+</sup> 的信号向高结合能轻微红移,这主要是由于 Mn<sup>2+</sup> 取代 Pb<sup>2+</sup> 后晶场环境发生了改变。以上结果有力地证明了 Mn<sup>2+</sup> 进入晶格,占据了 Pb<sup>2+</sup> 的位置。

另外对所得钙钛矿纳米晶的发光性质进行了表征。图 1(e) 为所合成的 CsPbCl<sub>3</sub>:Mn<sup>2+</sup> 纳米晶溶液的吸收光谱和在 365 nm 激发光下的光致发光光谱,所有样品在 365 nm 处具有相同的吸光度。可以看出,随着 Mn<sup>2+</sup> 投料量的增加, Mn<sup>2+</sup> 与 CsPbCl<sub>3</sub>

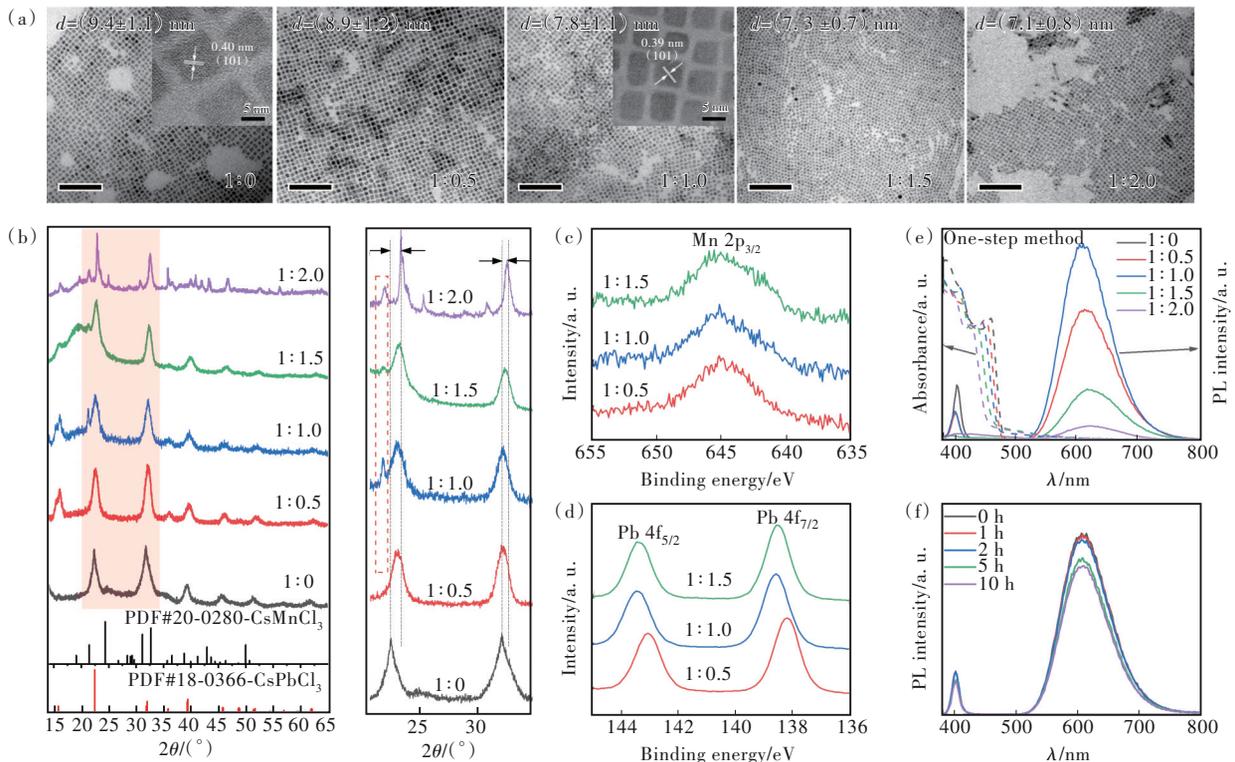


图1 PbCl<sub>2</sub>定量时,一步法所合成的不同Pb:Mn投料比的CsPbCl<sub>3</sub>:Mn<sup>2+</sup> NCs的TEM图像(标尺为100 nm)和HRTEM图像(a)、XRD谱(b)、XPS谱((c)~(d))以及吸收光谱和光致发光光谱( $\lambda_{\text{ex}}=365$  nm)(e);(f)Pb:Mn=1:1.0时,不同反应时间下所合成的CsPbCl<sub>3</sub>:Mn<sup>2+</sup> NCs的光致发光光谱

Fig.1 TEM images(the scale bar is 100 nm) and HRTEM images(a), XRD pattern(b), XPS patterns((c)–(d)) and photoluminescence spectra(e) of CsPbCl<sub>3</sub>:Mn<sup>2+</sup> NCs with different Pb:Mn feeding ratios synthesized by one-step method during PbCl<sub>2</sub> quantification. (f) Photoluminescence spectra of CsPbCl<sub>3</sub>:Mn<sup>2+</sup> NCs synthesized by rough control method at different reaction time when Pb:Mn=1:1.0

合金化,使得纳米晶尺寸减小,带隙增大,激子吸收峰逐渐蓝移。合成的CsPbCl<sub>3</sub>:Mn<sup>2+</sup> NCs除了CsPbCl<sub>3</sub>固有的400 nm的激子发光峰外,均出现了610 nm左右的橙光发射,这来源于Mn<sup>2+</sup>的自旋禁止的<sup>4</sup>T<sub>1g</sub>→<sup>6</sup>A<sub>1g</sub> d-d跃迁<sup>[26-27]</sup>。但是,610 nm的发射峰强度明显高于400 nm的发射峰,而且610 nm的发光峰强度随着Mn<sup>2+</sup>投料量的增加先升高后降低,在Pb:Mn=1:1.0时达到最高,之后强度下降主要是由于Mn晶体场中交叉弛豫引起的非辐射跃迁<sup>[29]</sup>。我们还探究了反应时间对反应过程的影响,图1(f)为Pb:Mn=1:1.0时所得样品随时间变化的光致发光图像。反应时间为0 h时所得样品的PL强度已经是最大值,说明该反应过程速率极快,不易控制,在注入油酸铯前驱体一瞬间即可完成反应,增加反应时间反而不利于该反应过程,只能对Mn<sup>2+</sup>的掺杂量进行大范围调控。

为了对Mn<sup>2+</sup>的掺杂含量进行更精细的调

控,控制反应速率,我们采用两步热注射法在相同Pb:Mn投料比的情况下合成了CsPbCl<sub>3</sub>:Mn<sup>2+</sup> NCs。图2(a)为所得纳米晶的TEM图像,可以看出随着Mn<sup>2+</sup>投料量的增加,纳米晶的尺寸减小,说明Mn<sup>2+</sup>成功掺入;但在相同Pb:Mn投料比下,两步法所得纳米晶的尺寸略大于一步法所得纳米晶。进一步对两步法所得纳米晶的发光性质进行了研究,其PL光谱如图2(b)所示,与一步法所得纳米晶相同,均含有400 nm的激子发射峰和610 nm的Mn<sup>2+</sup>特征峰,且随着Mn<sup>2+</sup>投料量的增加,400 nm的发射峰强度增强,但610 nm处Mn<sup>2+</sup>的特征峰强度明显较低。对Pb:Mn=1:0和Pb:Mn=1:0.5的样品分别测试其发光寿命,如图2(c)、(d)所示,使用三指数衰减函数拟合本征激子发光和Mn<sup>2+</sup>特征发光的寿命(LT)衰减曲线,发现掺杂Mn<sup>2+</sup>后本征激子发光寿命下降(从33.5 ns下降到22.8 ns)。这也归因于Mn<sup>2+</sup>掺杂使纳米晶的光载流子复合路径发生改

变,部分能量从宿主激子转移到Mn<sup>2+</sup>的掺杂能级上,从而加速了激子复合过程;另外,由于Mn<sup>2+</sup>离子的<sup>4</sup>T<sub>1g</sub>和<sup>6</sup>A<sub>1g</sub>电子态之间的自旋禁止跃迁,掺杂发光的寿命比本征激子发光的寿命长得多(0.637 ms vs 33.5 ns)。此外,对一步法和两步法所得样品的光致发光量子产率进行比较。图2(e)为纳米晶的PLQY曲线,与一步法相比,两步法所得纳米晶的PLQY略低,但仍能大幅提升CsPbCl<sub>3</sub> NCs的PLQY。这主要是因为Mn<sup>2+</sup>的掺杂引入了掺杂能级,激发到导带的电子会部分转移到掺杂能级,引起掺杂发光,进而减少非辐射复合消耗的电子数的缘故。以上现象与纳米晶中实际Mn<sup>2+</sup>含量也密切相关,因此我们通过ICP对CsPbCl<sub>3</sub>:Mn<sup>2+</sup> NCs中Mn<sup>2+</sup>的实际掺杂含量进行测定,如图2(f)所示。在相同Pb:Mn投料比的情况下,一步法比两步法所得到的样品纳米晶中具有更高的Mn含量,且实际Mn<sup>2+</sup>

含量与Mn<sup>2+</sup>投料量成正比。这合理解释了与一步法所得纳米晶相比,两步法所得纳米晶尺寸更大,610 nm的发射峰强度更弱;也进一步表明一步法是合金化过程,引入Mn<sup>2+</sup>较多,而两步法是掺杂过程,只引入微量Mn<sup>2+</sup>。图2(g)为所得纳米晶溶液在紫外灯下的图像。两步法所得纳米晶溶液能够基本维持CsPbCl<sub>3</sub> NCs原有的发光颜色;而一步法在开始引入Mn<sup>2+</sup>时所得纳米晶溶液就已经出现了Mn<sup>2+</sup>相关的明亮的橙色发光,掩盖了CsPbCl<sub>3</sub> NCs在400 nm处的本征激子发光。这与两种方法的实际Mn<sup>2+</sup>含量相一致。以上实验均是在实验体系中PbCl<sub>2</sub>定量的情况下进行的,通过单独调控MnCl<sub>2</sub>的投料量即可实现对Mn<sup>2+</sup>掺杂量的调控。

以上结果表明,在相同Pb:Mn投料量下Mn<sup>2+</sup>的实际掺杂量存在巨大差异,两步法可以更加精确调控Mn<sup>2+</sup>的掺杂含量。因此,我们认为一步法

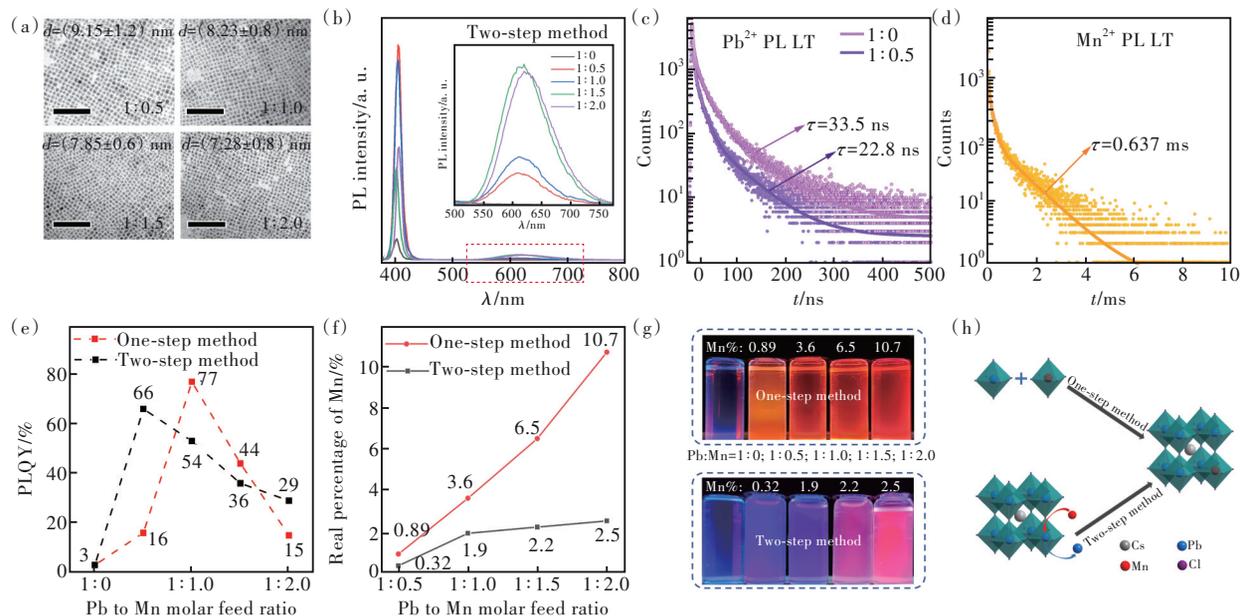


图2 PbCl<sub>2</sub>定量时,(a)两步法合成的不同Pb:Mn投料比的CsPbCl<sub>3</sub>:Mn<sup>2+</sup> NCs的TEM图像(标尺为100 nm),(b)两步法所合成的不同Pb:Mn投料比的CsPbCl<sub>3</sub>:Mn<sup>2+</sup> NCs的光致发光光谱(插图是为放大图),(c)两步法合成的Pb:Mn=1:0和Pb:Mn=1:0.5的CsPbCl<sub>3</sub>:Mn<sup>2+</sup> NCs的本征激子发光寿命图谱,(d)两步法合成Pb:Mn=1:0.5的CsPbCl<sub>3</sub>:Mn<sup>2+</sup> NCs的Mn<sup>2+</sup>特征发光寿命图谱;一步法和两步法合成的CsPbCl<sub>3</sub>:Mn<sup>2+</sup> NCs的PLQY(e)、实际Mn含量与Pb:Mn投料比的关系曲线(f)、正己烷溶液荧光照片(365 nm激发)(g)及两种不同的形成机制示意图(h)

Fig.2 (a) TEM images (the scale bar is 100 nm) of CsPbCl<sub>3</sub>:Mn<sup>2+</sup> NCs with different Pb:Mn feeding ratios synthesized by two-step method during PbCl<sub>2</sub> quantification. (b) Photoluminescence spectra of CsPbCl<sub>3</sub>:Mn<sup>2+</sup> NCs with different Pb:Mn feeding ratios synthesized by two-step method during PbCl<sub>2</sub> quantification (inset is amplification of spectra). (c) Intrinsic exciton luminescence lifetime of CsPbCl<sub>3</sub>:Mn<sup>2+</sup> NCs synthesized by two-step method with Pb:Mn=1:0 and Pb:Mn=1:0.5. (d) The characteristic luminescence lifetime of Mn<sup>2+</sup> of CsPbCl<sub>3</sub>:Mn<sup>2+</sup> NCs synthesized by two-step method with Pb:Mn=1:0.5. PLQY (e), the relationship between the real Mn content and the Pb:Mn feeding ratio (f), PL image of n-hexane solution NCs under 365 nm irradiation (g), and schematic illustration of mechanisms (h) of CsPbCl<sub>3</sub>:Mn<sup>2+</sup> NCs synthesized by one-step and two-step methods

和两步法在调控  $\text{CsPbCl}_3:\text{Mn}^{2+}$  NCs 中  $\text{Mn}^{2+}$  的实际掺杂含量时存在两种反应过程(如图 2(h)所示)。采用一步法进行粗略调控时,  $\text{PbCl}_2$  和  $\text{MnCl}_2$  同时存在于反应溶液中,  $\text{Pb}^{2+}$  和  $\text{Mn}^{2+}$  同时形成一定数目的  $[\text{PbCl}_6]^{4-}$  和  $[\text{MnCl}_6]^{4-}$ , 在高温下和  $\text{Cs}^+$  直接结合形成  $\text{CsPbCl}_3:\text{Mn}^{2+}$  NCs。采用两步法进行精细调控时, 最初反应体系中只存在  $\text{PbCl}_2$ , 先合成  $\text{CsPbCl}_3$  NCs, 之后再单独注入  $\text{MnCl}_2$  的前驱体溶液, 此时新加入的  $\text{Mn}^{2+}$  要取代晶格中的  $\text{Pb}^{2+}$ , 就需要克服 Pb 与晶格中周围 Cs、Cl 之间的结合力, 将  $[\text{PbCl}_6]^{4-}$  八面体打开<sup>[33-34]</sup>, 所以  $\text{Mn}^{2+}$  的掺杂会更加困难。因此在 Pb:Mn 投料比相同的情况下, 一步法合成的纳米晶比两步法合成的纳米晶实际  $\text{Mn}^{2+}$  掺杂量更高, 第二种方案更容易达到精细调控  $\text{CsPbCl}_3$  NCs 中实际  $\text{Mn}^{2+}$  掺杂量的目的。

同时, 我们采用两步法先合成  $\text{CsMnCl}_3$  NCs, 再注入  $\text{PbCl}_2$  前驱体溶液。由图 3(a) 的光致发光

光谱可以看出, 刚合成的  $\text{CsPbCl}_3:\text{Mn}$  NCs 溶液在 Pb 含量较少时仅显示 400 nm 处的激子发射峰, 610 nm 与 Mn 相关的发射峰随着 Pb 含量增加才慢慢显现, 但仍然强度较低, 最终 400 nm 的光占主导。这说明此时仍然可以实现对  $\text{Mn}^{2+}$  的精细调控。两步法中向先合成的  $\text{CsMnCl}_3$  中加入  $\text{Pb}^{2+}$ , 除了要克服  $\text{Mn}^{2+}$  与周围离子之间的形成能外,  $\text{Pb}^{2+}$  的半径较大, 容易诱发正应力畸变, 导致形成能提高, 使反应不易进行, 从而可以达到精细调控的目的。我们对其晶体结构进行了表征, 图 3(b) 为两步法所得样品的 XRD 图像, 随着  $\text{PbCl}_2$  注射量的增加, 纳米晶由  $\text{CsMnCl}_3$  相逐渐转变为纯  $\text{CsPbCl}_3$  相, 与一步法明显不同的是两步法合成的纳米晶没有出现  $\text{CsMnCl}_3$  的衍射峰,  $\text{Mn}^{2+}$  的加入没有改变纳米晶的晶体结构, 证明此时合成的纳米晶并不是合金结构, 而是  $\text{Mn}^{2+}$  掺杂的  $\text{CsPbCl}_3$  NCs。

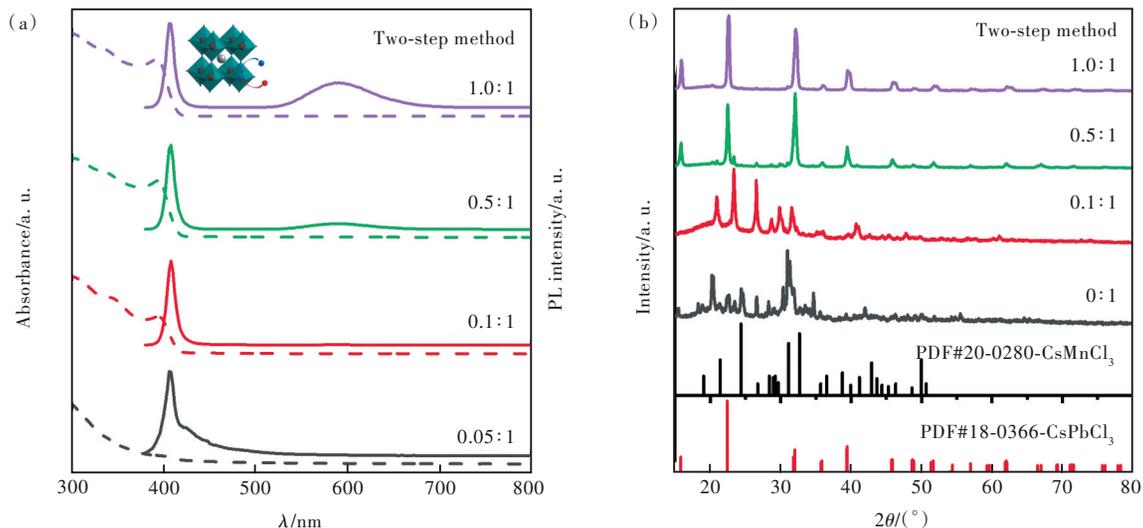


图 3  $\text{MnCl}_2$  定量时, 两步法所得纳米晶的光致发光光谱(a)及 XRD 谱(b)

Fig.3 Photoluminescence spectra(a) and XRD pattern(b) of NCs synthesized by two-step method during  $\text{MnCl}_2$  quantification

### 3.2 $\text{CsPbCl}_3:\text{Mn}$ NCs 的稳定性

对所得样品进行了稳定性分析, 图 4(a) 为一步法进行粗调时所得纳米晶在室温下存放四周后的 TEM 图像。纯  $\text{CsPbCl}_3$  相对水氧极不稳定, 放置四周后已有部分样品解离; 而少量  $\text{Mn}^{2+}$  合金化后的样品形貌无明显变化,  $\text{Mn}^{2+}$  过多时会导致钙钛矿加速解离, 不利于钙钛矿稳定性的提升。放置四周后样品的 XRD 谱显示 Pb:Mn 投料比为 1:0.5 和 1:1.0 时钙钛矿晶相对稳定(如图 4(b)所示)。图 4(c) 为相对应的 PL 光谱与刚合成样品的 PL 光谱对比, 与刚

合成的样品相比, 四周后样品的发射峰强度均降低。Pb:Mn=1:1.0 的样品 610 nm 处的发射峰强度明显降低, 与 Pb:Mn=1:0.5 的样品 610 nm 处的发光强度一致, 而 Pb:Mn=1:2.0 的样品放置四周后不再发光; 同时, 四周后样品的发射峰位置发生一定程度的蓝移, 可能是四周后  $\text{Mn}^{2+}$  析出,  $\text{Mn}^{2+}-\text{Mn}^{2+}$  对数目减少所致<sup>[35]</sup>。另外, 对两步法合成的掺杂结构进行稳定性分析, 以 Pb:Mn=1:1.0 时的样品为例, 图 4(d) 为所得纳米晶在室温下放置两周后的 TEM 图像。两周后该样品纳米晶尺寸明显增大, 且已有

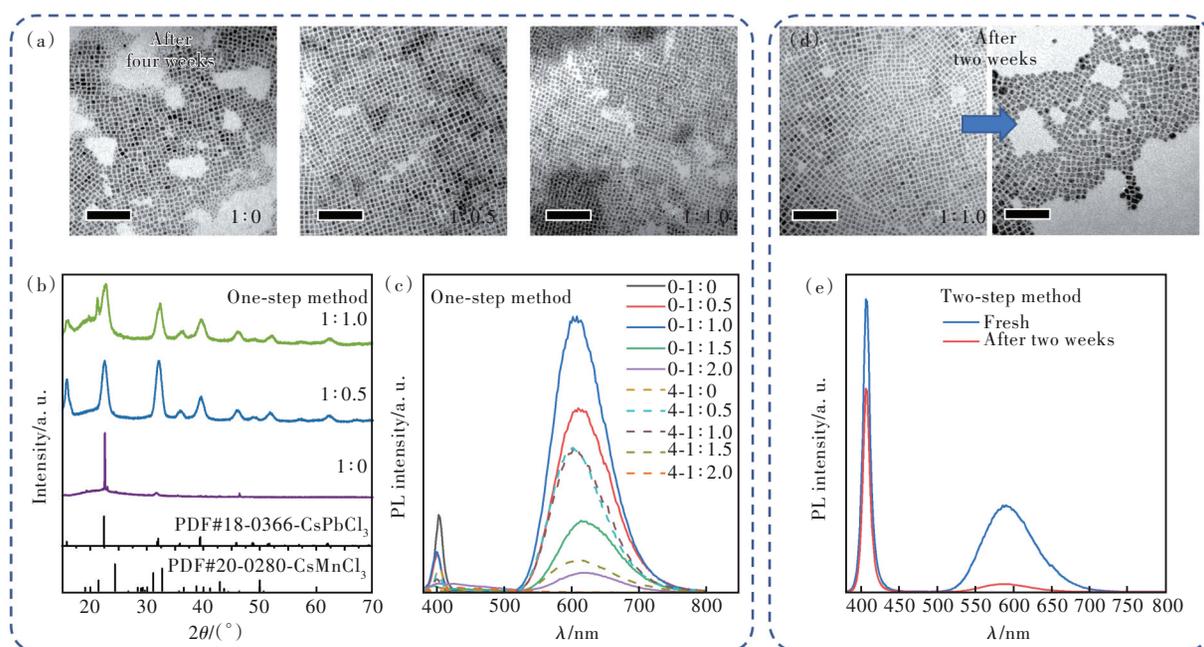


图4 一步法合成的不同Pb:Mn投料比的CsPbCl<sub>3</sub>:Mn<sup>2+</sup> NCs在室温下放置四周后的TEM图像(标尺为100 nm)(a)、XRD图像(b)和光致发光光谱(c);两步法在Pb:Mn=1:1.0时合成的CsPbCl<sub>3</sub>:Mn<sup>2+</sup> NCs在室温下放置两周后的TEM图像(标尺为100 nm)(d)和光致发光光谱(e)

Fig.4 TEM images(the scale bar is 100 nm)(a), XRD images(b) and photoluminescence spectra(c) of CsPbCl<sub>3</sub>:Mn<sup>2+</sup> NCs with different Pb:Mn feeding ratios at room temperature for four weeks synthesized by one-step method. TEM images(the scale bar is 100 nm)(d) and photoluminescence spectra(e) of CsPbCl<sub>3</sub>:Mn<sup>2+</sup> NCs at room temperature for two weeks synthesized by two-step method

CsMnCl<sub>3</sub>相析出;同时,400 nm的激子发射峰和600 nm的与Mn相关的发射峰强度均明显降低,Pb:Mn=1:0.5与Pb:Mn=1:1.5时的样品放置两周后Mn<sup>2+</sup>的特征峰消失,Pb:Mn=1:2.0时的样品两周后不再发光。无论是合金结构的纳米晶还是掺杂结构的纳米晶,放置一段时间后双峰强度均降低,但是合金结构的纳米晶本征激子发射峰强度比掺杂结构降低较少。以上结果表明,进入钙钛矿晶格中的Mn<sup>2+</sup>可以有效地提高钙钛矿的稳定性。这主要是由于适量的Mn<sup>2+</sup>引入后会导致晶格收缩,使纳米晶形成能提高;而且Mn<sup>2+</sup>的来源是MnCl<sub>2</sub>,会额外引入Cl<sup>-</sup>,减少卤素空位,钝化纳米晶原有的表面缺陷,从而抑制非辐射复合的发生。但是,过量的Mn<sup>2+</sup>容易破坏钙钛矿晶格,加速钙钛矿解离。此外,一步法形成的合金结构对于钙钛矿稳定性的提升比两步法合成的掺杂结构更加有利,这可能是由于两步法合成时Mn<sup>2+</sup>进入钙钛矿晶格需要打开[PbCl<sub>6</sub>]<sup>4-</sup>八面体对钙钛矿晶格本身产生了轻微破坏所导致的。

### 3.3 CsPb(Cl<sub>x</sub>Br<sub>3-x</sub>):Mn<sup>2+</sup> NCs的合成及发光性能

根据以上研究结果可知,一步法热注射法可以对Mn<sup>2+</sup>的实际掺杂含量进行大范围调控,合成的纳米晶中Mn<sup>2+</sup>含量更高,且发光性能更好,在此基础上研究了卤素离子对发光性能的影响。图5(a)为CsPb(Cl<sub>x</sub>Br<sub>3-x</sub>):Mn<sup>2+</sup> NCs的XRD谱,随着Br<sup>-</sup>的增加,纳米晶由CsPbCl<sub>3</sub>相逐渐向CsPbBr<sub>3</sub>相转变。图5(b)为CsPb(Cl<sub>x</sub>Br<sub>3-x</sub>):Mn<sup>2+</sup> NCs光致发光光谱以及在紫外灯照射下的溶液图像。通过观察我们可以看到,随着Br<sup>-</sup>含量由0%逐渐增加到100%,Br<sup>-</sup>和Cl<sup>-</sup>交换导致CsPbX<sub>3</sub>的激子发射峰逐渐红移。然而,当Br<sup>-</sup>含量在0~50%时,存在Mn<sup>2+</sup>的特征峰;当Br<sup>-</sup>含量达到50%后,Mn<sup>2+</sup>的特征峰消失。这主要是由于CsPbBr<sub>3</sub>的能带结构与Mn<sup>2+</sup>的<sup>4</sup>T<sub>1-6</sub>A<sub>1</sub>能级不匹配,因此在Br<sup>-</sup>含量较高的情况下不会出现Mn<sup>2+</sup>的特征峰。当Br<sup>-</sup>含量较低时,体系中以CsPbCl<sub>3</sub>为主要组成,大半径的Br<sup>-</sup>的少量加入可以使铅卤八面体打开一个较大的空位,为Mn<sup>2+</sup>的掺杂提供了条件,从而使Mn的特征峰得以显现。

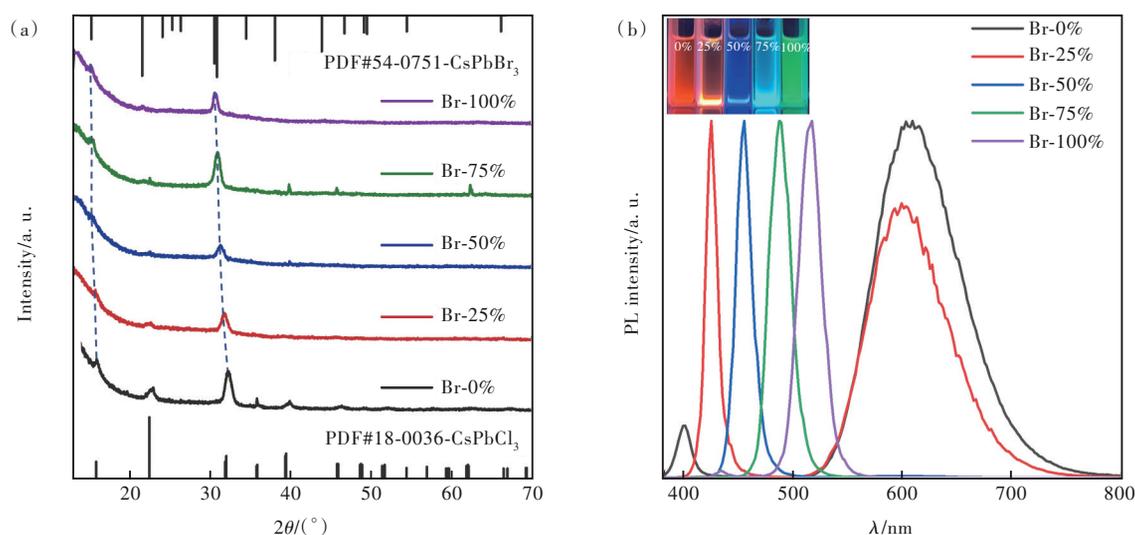


图5 Pb:Mn=1:1.0时,采用一步法热注射法合成的不同Cl:Br投料比的CsPb(Cl<sub>x</sub>Br<sub>3-x</sub>):Mn<sup>2+</sup> NCs的XRD图像(a)和光致发光光谱(b),插图为样品的正己烷溶液在365 nm紫外灯照射下的图片

Fig.5 XRD pattern(a) and photoluminescence spectra(b) of CsPb(Cl<sub>x</sub>Br<sub>3-x</sub>):Mn NCs with different Cl:Br feeding ratios synthesized by one-step hot injection method during Pb:Mn = 1:1.0. Inset: colloidal solution in n-hexane under UV light ( $\lambda = 365 \text{ nm}$ )

## 4 结 论

本文揭示了CsPbCl<sub>3</sub>钙钛矿纳米晶中Mn<sup>2+</sup>的可控掺杂途径,通过控制反应体系中的Pb:Mn投料比,采用一步法和两步法对Mn<sup>2+</sup>的掺杂量进行了粗略和精细调控,有效控制Mn<sup>2+</sup>的掺杂速率,形成了合金和掺杂结构,分别将CsPbCl<sub>3</sub>钙钛矿纳米晶的光致发光量子产率由3%提升到77%和66%,同时显著提升了钙钛矿纳米晶结构和发光的稳定性。进一步阐述了一步法和两步法中

CsPbCl<sub>3</sub>:Mn<sup>2+</sup> NCs的形成过程,为Mn<sup>2+</sup>的可控掺杂提供了理论基础,解决了Mn<sup>2+</sup>掺杂速率过快的问题。最后,通过对卤素离子的调控,将CsPb-(Cl<sub>x</sub>Br<sub>3-x</sub>):Mn<sup>2+</sup> NCs的发光颜色从蓝光调至橙光,实现了发射光谱的可调性,为CsPbX<sub>3</sub>钙钛矿纳米晶的显示应用奠定了理论基础。

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.20230278>.

## 参 考 文 献:

- [ 1 ] PROTESESCU L, YAKUNIN S, BODNARCHUK M I, *et al.* Nanocrystals of cesium lead halide perovskites (CsPbX<sub>3</sub>, X = Cl, Br, and I): novel optoelectronic materials showing bright emission with wide color gamut [J]. *Nano Lett.*, 2015, 15(6): 3692-3696.
- [ 2 ] YUE Y F, ZHU D X, ZHANG N, *et al.* Ligand-induced tunable dual-color emission based on lead halide perovskites for white light-emitting diodes [J]. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2019, 11(17): 15898-15904.
- [ 3 ] CHO H, WOLF C, KIM J S, *et al.* High-efficiency solution-processed inorganic metal halide perovskite light-emitting diodes [J]. *Adv. Mater.*, 2017, 29(31): 1700579.
- [ 4 ] DESCHLER F, PRICE M, PATHAK S, *et al.* High photoluminescence efficiency and optically pumped lasing in solution-processed mixed halide perovskite semiconductors [J]. *J. Phys. Chem. Lett.*, 2014, 5(8): 1421-1426.
- [ 5 ] STRANKS S D, SNAITH H J. Metal-halide perovskites for photovoltaic and light-emitting devices [J]. *Nat. Nanotechnol.*, 2015, 10(5): 391-402.
- [ 6 ] 唐爱伟,滕枫,高银浩,等. 单核/双壳结构CdSe/CdS/ZnS纳米晶的合成与发光性质 [J]. *发光学报*, 2006, 27(2): 234-238.  
TANG A W, TENG F, GAO Y H, *et al.* Synthesis and luminescent properties of core/shell/shell structural CdSe/CdS/ZnS

- nanocrystals [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2006, 27(2): 234-238. (in Chinese)
- [ 7 ] XIE R G, PENG X G. Synthesis of Cu-doped InP nanocrystals (d-dots) with ZnSe diffusion barrier as efficient and color-tunable NIR emitters [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2009, 131(30): 10645-10651.
- [ 8 ] WANG S B, LI Y, CHEN J, *et al.* Development and challenges of indium phosphide-based quantum-dot light-emitting diodes [J]. *J. Photochem. Photobiol. C: Photochem. Rev.*, 2023, 55: 100588.
- [ 9 ] CAO Y, WANG N N, TIAN H, *et al.* Perovskite light-emitting diodes based on spontaneously formed submicrometre-scale structures [J]. *Nature*, 2018, 562(7726): 249-253.
- [ 10 ] DUAN Y Y, CHORDIYA K, KAHALY M U, *et al.* Rational amphiphilic ligand engineering enables enhanced stability and efficiency of CsPbBr<sub>3</sub> nanocrystals based light emitting diodes [J]. *Adv. Opt. Mater.*, 2022, 10(20): 2201176.
- [ 11 ] LAI Z X, MENG Y, WANG F, *et al.* PDMS-assisted low-temperature synthesis of submillimeter all-inorganic halide perovskite microcrystals for high-performance photodetectors [J]. *Adv. Opt. Mater.*, 2022, 10(20): 2201127.
- [ 12 ] VELDHUIS S A, BOIX P P, YANTARA N, *et al.* Perovskite materials for light-emitting diodes and lasers [J]. *Adv. Mater.*, 2016, 28(32): 6804-6834.
- [ 13 ] 林继栋, 王志斌, 张瑞丹, 等. CsPbX<sub>3</sub>(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 CsPbX<sub>3</sub>(X = Cl, Br, I) perovskite quantum dots-embedded glass [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2021, 42(9): 1331-1344. (in Chinese)
- [ 14 ] ZHANG J R, HODES G, JIN Z W, *et al.* All-inorganic CsPbX<sub>3</sub> perovskite solar cells: progress and prospects [J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2019, 58(44): 15596-15618.
- [ 15 ] LYU M Q, YUN J H, CHEN P, *et al.* Addressing toxicity of lead: progress and applications of low-toxic metal halide perovskites and their derivatives [J]. *Adv. Energy Mater.*, 2017, 7(15): 1602512.
- [ 16 ] 刘萍, 李宇, 韦闯闯, 等. 界面调控对柔性量子点电致发光器件性能的影响 [J]. *发光学报*, 2023, 44(4): 641-656.
- LIU P, LI Y, WEI C C, *et al.* Effects of interface regulation on performances of flexible quantum dot electroluminescent devices [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2023, 44(4): 641-656. (in Chinese)
- [ 17 ] KAMA A, TIROSH S, ITZHAK A, *et al.* New Pb-free stable Sn-Ge solid solution halide perovskites fabricated by spray deposition [J]. *ACS Appl. Energy Mater.*, 2022, 5(3): 3638-3646.
- [ 18 ] WANG T Y, YAN F. Reducing agents for improving the stability of Sn-based perovskite solar cells [J]. *Chem. Asian J.*, 2020, 15(10): 1524-1535.
- [ 19 ] DAI W B, XU S, ZHOU J, *et al.* Lead-free, stable, and effective double FA<sub>4</sub>Ge<sup>II</sup>Sb<sup>III</sup>Cl<sub>12</sub> perovskite for photovoltaic applications [J]. *Solar Energy Mater. Solar Cells*, 2019, 192: 140-146.
- [ 20 ] ZHANG Y P, LIU J Y, WANG Z Y, *et al.* Synthesis, properties, and optical applications of low-dimensional perovskites [J]. *Chem. Commun.*, 2016, 52(94): 13637-13655.
- [ 21 ] LIU W Y, LIN Q L, LI H B, *et al.* Mn<sup>2+</sup>-doped lead halide perovskite nanocrystals with dual-color emission controlled by halide content [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2016, 138(45): 14954-14961.
- [ 22 ] LIU S N, SHAO G Z, DING L, *et al.* Sn-doped CsPbBr<sub>3</sub> QDs glasses with excellent stability and optical properties for WLED [J]. *Chem. Eng. J.*, 2019, 361: 937-944.
- [ 23 ] LI Z J, HOFMAN E, DAVIS A H, *et al.* Complete dopant substitution by spinodal decomposition in Mn-doped two-dimensional CsPbCl<sub>3</sub> nanoplatelets [J]. *Chem. Mater.*, 2018, 30(18): 6400-6409.
- [ 24 ] PAN G C, BAI X, YANG D W, *et al.* Doping lanthanide into perovskite nanocrystals: highly improved and expanded optical properties [J]. *Nano Lett.*, 2017, 17(12): 8005-8011.
- [ 25 ] LIU H W, WU Z N, SHAO J R, *et al.* CsPb<sub>x</sub>Mn<sub>1-x</sub>Cl<sub>3</sub> perovskite quantum dots with high Mn substitution ratio [J]. *ACS Nano*, 2017, 11(2): 2239-2247.
- [ 26 ] WANG P C, DONG B H, CUI Z J, *et al.* Synthesis and characterization of Mn-doped CsPb(Cl/Br)<sub>3</sub> perovskite nanocrystals with controllable dual-color emission [J]. *RSC Adv.*, 2018, 8(4): 1940-1947.
- [ 27 ] WU W Z, LIU W L, WANG Q, *et al.* Temperature-dependent photoluminescence of pure and Mn-doped CsPbCl<sub>3</sub> nanocrystals [J]. *J. Alloys Compd.*, 2019, 787: 165-172.
- [ 28 ] CHEN D Q, ZHOU S, TIAN F F, *et al.* Halogen-hot-injection synthesis of Mn-doped CsPb(Cl/Br)<sub>3</sub> nanocrystals with

- blue/orange dual-color luminescence and high photoluminescence quantum yield [J]. *Adv. Opt. Mater.*, 2019, 7(23): 1901082.
- [ 29 ] JI S H, YUAN X, ZHENG J J, *et al.* Near-unity blue-orange dual-emitting Mn-doped perovskite nanocrystals with metal alloying for efficient white light-emitting diodes [J]. *J. Colloid Interf. Sci.*, 2021, 603: 864-873.
- [ 30 ] SHAMSI J, URBAN A S, IMRAN M, *et al.* Metal halide perovskite nanocrystals: synthesis, post-synthesis modifications, and their optical properties [J]. *Chem. Rev.*, 2019, 119(5): 3296-3348.
- [ 31 ] HILLS-KIMBALL K, PEREZ M J, NAGAOKA Y, *et al.* Ligand engineering for Mn<sup>2+</sup> doping control in CsPbCl<sub>3</sub> perovskite nanocrystals *via* a quasi-solid-solid cation exchange reaction [J]. *Chem. Mater.*, 2020, 32(6): 2489-2500.
- [ 32 ] XIA J N, LU S, LEI L, *et al.* Uncovering the microscopic mechanism of incorporating Mn<sup>2+</sup> ions into CsPbCl<sub>3</sub> crystal lattice [J]. *J. Mater. Chem. C*, 2019, 7(36): 11177-11183.
- [ 33 ] XU W, LI F M, LIN F Y, *et al.* Synthesis of CsPbCl<sub>3</sub>-Mn nanocrystals *via* cation exchange [J]. *Adv. Opt. Mater.*, 2017, 5(21): 1700520.
- [ 34 ] HUANG G G, WANG C L, XU S H, *et al.* Postsynthetic doping of MnCl<sub>2</sub> molecules into preformed CsPbBr<sub>3</sub> perovskite nanocrystals *via* a halide exchange-driven cation exchange [J]. *Adv. Mater.*, 2017, 29(29): 1700095.
- [ 35 ] XING Y B, YUAN X, JI S H, *et al.* Temperature-dependent photoluminescence of Mn doped CsPbCl<sub>3</sub> perovskite nanocrystals in mesoporous silica [J]. *J. Lumin.*, 2018, 204: 10-15.



陈洁(1998-),女,山东德州人,博士研究生,2020年于山东师范大学获得学士学位,主要从事钙钛矿材料合成及应用的研究。

E-mail: 22110512@bjtu.edu.cn



滕枫(1969-),男,辽宁丹东人,博士,教授,1998年于中国科学院长春物理研究所获得博士学位,主要从事有机光电子材料与器件构筑的研究。

E-mail: fteng@bjtu.edu.cn



唐爱伟(1981-),男,山东临沂人,博士,教授,2009年于北京交通大学获得博士学位,主要从事光电纳米材料的构筑及光电应用的研究。

E-mail: awtang@bjtu.edu.cn