

文章编号: 1000-7032(2025)01-0001-11

# 双短链配体调控提升MAPbBr<sub>3</sub>量子点性能及广色域LED显示应用

李恭明<sup>1</sup>, 蔡俊虎<sup>1</sup>, 赖文宗<sup>1</sup>, 陈晓钢<sup>1</sup>, 查楠<sup>1</sup>, 叶芸<sup>1,2</sup>,  
徐胜<sup>1,2</sup>, 郭太良<sup>1,2</sup>, 陈恩果<sup>1,2\*</sup>

(1. 福州大学物理与信息工程学院, 平板显示技术国家和地方联合工程实验室, 福建福州 350108;

2. 中国福建光电信息科学与技术创新实验室(闽都创新实验室), 福建福州 350108)

**摘要:** 量子点(Quantum dots)凭借其尺寸可调控、卓越的光致发光量子产率(PLQY)以及宽光谱吸收等特性, 展现出了卓越的光学性能, 使其成为全彩广色域显示中LED色转换层的理想材料选择。特别是MAPbBr<sub>3</sub>钙钛矿量子点(PQDs), 不仅制备工艺简单, 并且还拥有优异的光电性能, 因而被视为极具商业化潜力的材料。然而, MAPbBr<sub>3</sub> PQDs在合成后其表面的配体极易脱落, 导致表面缺陷态密度增加, 这使得它们在水氧等环境因素下稳定性较差, 最终导致其PLQY进一步降低。本研究提出了一种高效的一步合成MAPbBr<sub>3</sub> PQDs策略: 通过配体辅助再沉积技术(LARP), 并创新性地使用2-己基癸酸(DA)配体替换传统的油酸(OA)配体, 在室温条件下成功地合成了具有出色稳定性和高PLQY的MAPbBr<sub>3</sub> PQDs。与单长碳链的OA配体相比, 双短链的DA配体能与MAPbBr<sub>3</sub> PQDs建立起更强的配位键。配体与PQDs之间的强相互作用有助于全面钝化晶格缺陷, 从而减弱非辐射过程并提高材料的环境稳定性。因此, DA修饰后的MAPbBr<sub>3</sub> PQDs不仅展现出高达87.8%的PLQY, 而且在水氧环境中也表现出更高的稳定性。室温环境下, 使用DA配体修饰后的MAPbBr<sub>3</sub> PQDs的PL峰值在放置半个月后仍保持在原来的68.3%, 而OA配体修饰的PQDs表现出几乎完全的荧光猝灭。随后, 将DA配体修饰后的绿色发射MAPbBr<sub>3</sub> PQDs、红色发射CsPbBr<sub>2</sub> PQDs以及蓝色发射CsPbCl<sub>1.5</sub>Br<sub>1.5</sub> PQDs置于聚苯乙烯(PS)环境中包覆固化成膜, 替代传统荧光粉应用于显示器件发光二极管(LED)的色转换层, 测试其色域范围达到了NTSC标准的137.09%。

**关键词:** MAPbBr<sub>3</sub> PQDs; DA配体; 稳定性; 广色域; LED

中图分类号: O482.31 文献标识码: A

DOI: 10.37188/CJL.20240215 CSTR: 32170.14.CJL.20240215

## Performance Enhancement of MAPbBr<sub>3</sub> Perovskite Quantum Dot for Wide Color Gamut LED via Double Short-chain Ligand Modification

LI Gongming<sup>1</sup>, CAI Junhu<sup>1</sup>, LAI Wenzong<sup>1</sup>, CHEN Xiaogang<sup>1</sup>, ZHA Nan<sup>1</sup>, YE Yun<sup>1,2</sup>,  
XU Sheng<sup>1,2</sup>, GUO Tailiang<sup>1,2</sup>, CHEN Enguo<sup>1,2\*</sup>

(1. National and Local United Engineering Laboratory of Flat Panel Display Technology, College of Physics and Information Engineering, Fuzhou University, Fuzhou 350108, China;

2. Fujian Science & Technology Innovation Laboratory for Optoelectronic Information of China (Mindu Innovation Laboratory), Fuzhou 350108, China)

\* Corresponding Author, E-mail: ceg@fzu.edu.cn

**Abstract:** Quantum dots (QDs) exhibit excellent optical properties with their size tunability, excellent photolumi-

收稿日期: 2024-09-20; 修订日期: 2024-10-06

基金项目: 国家重点研发计划(2022YFB3603503); 国家自然科学基金(62175032); 福建省杰出青年基金项目(2024J010046); 闽都创新实验室产学研融合发展专项(2024CXY106)

Supported by National Key Research and Development Program (2022YFB3603503); National Natural Science Foundation of China (62175032); Natural Science Foundation for Distinguished Young Scholars of Fujian Province (2024J010046); Minzu Innovation Laboratory Special Programme for Development of Industry-University-Research Integration (2024CXY106)

nescence quantum yield (PLQY), and broad spectral absorption, making them an ideal material choice for full-color, wide-gamut LED color conversion layers. In particular, MAPbBr<sub>3</sub> quantum dots (PQDs) are not only easy to prepare, but also possess excellent photovoltaic properties, and thus are considered to be a material with great potential for commercialization. However, the ligands on the surface of MAPbBr<sub>3</sub> PQDs are highly susceptible to detachment after their synthesis, leading to an increase in the density of surface defect states, which makes them less stable under environmental factors such as water-oxygen and temperature, thus further degrading the PLQY. In this study, we propose an efficient one-step strategy for the synthesis of MAPbBr<sub>3</sub> PQDs: MAPbBr<sub>3</sub> PQDs with excellent stability and high PLQY, which were successfully synthesized by ligand-assisted redeposition and the innovative use of 2-hexyldecanoic acid (DA) ligand to replace the conventional oleic acid (OA) ligand at room temperature, and the double-short-chain DA ligand was able to establish a stronger coordination bond with the MAPbBr<sub>3</sub> PQDs compared with that of the single-length carbon chain OA ligand. The strong interactions between the ligands and the PQDs contribute to the overall passivation of the lattice defects, thus mitigating the non-radiative recombination process and enhancing the environmental stability. As a result, the modified MAPbBr<sub>3</sub> PQDs not only exhibited up to 87.8% PLQY, but also showed higher stability in both water and oxygen environments. The PL peak of MAPbBr<sub>3</sub> PQDs modified with DA ligands remained at 68.3% of its original value after being left for half a month in a room temperature environment, whereas OA ligand-modified PQDs exhibited almost complete fluorescence burst. Subsequently, the DA ligand-modified green MAPbBr<sub>3</sub> PQDs, red CsPbBr<sub>2</sub> PQDs, and blue CsPbCl<sub>1.5</sub>Br<sub>1.5</sub> PQDs were coated and cured in a polystyrene (PS) environment to form a film, which can be used as a color conversion material instead of the traditional phosphors for the backlight of light-emitting diode (LED) displays. The color gamut is 137.09% under NTSC standard.

**Key words:** MAPbBr<sub>3</sub> PQDs; DA ligands; stability; wide color gamut; LED displays

## 1 引 言

量子点(QDs)是一种纳米级别的半导体材料,具有尺寸可调、高荧光效率、宽光谱吸收和电荷传输特性等优势<sup>[1-4]</sup>。CdSe/ZnS QDs具有高量子产率和优异的稳定性,已经实现了商业化生产<sup>[5-6]</sup>。然而,CdSe/ZnS QDs的合成过程相对复杂,涉及复杂的核壳生长、较高的合成温度( $\approx 300\text{ }^{\circ}\text{C}$ )和较长的反应时间。其他类型的QDs,例如InP,同样面临着复杂的核壳合成过程<sup>[7-8]</sup>。近年来,胶体金属卤化物钙钛矿纳米晶体由于其优异的光学性能和简易的合成条件,在太阳能电池<sup>[9-10]</sup>、光电探测器<sup>[11-12]</sup>、发光二极管(LED)<sup>[13-16]</sup>、传感器<sup>[17]</sup>等领域展现出巨大的应用潜力。特别是由于其展示出的高光致发光量子产率(PLQY)和窄发射的光学特性,令其在广色域显示技术中具备显著优势<sup>[18-19]</sup>。

然而,由于钙钛矿量子点(PQDs)具有较大的表面积体积比,增加了引入表面缺陷和非辐射能量复合的可能性,从而降低了其荧光效率和稳定性。目前,提高荧光效率和稳定性的主流方法包括配体修饰和离子掺杂。离子掺杂引入金属离子作为掺杂剂,旨在通过钝化晶体的表面缺陷、改变晶格等方式获得更稳定和较少缺陷的晶体结

构<sup>[20-21]</sup>。然而,离子掺杂引入了外部杂质,增加了非辐射复合的可能性。另一种钝化QDs表面缺陷的方法是配体修饰<sup>[22-25]</sup>。在合成过程中,表面配体对纳米晶的尺寸、形状和表面缺陷起着关键调控作用,从而显著影响着纳米晶的光学性质。

在常规的配体辅助再沉积法(LARP)制备PQDs流程中,通常使用油酸(OA)作为配体覆盖PQDs的表面,以达到钝化缺陷以及抑制团聚的效果。然而,OA配体与PQDs之间的结合能较差,在合成过程中容易从量子点表面脱落,导致表面钝化不完全和光致发光效率较低。因此,探索与PQDs表面结合力更强的配体是提升PQDs光致发光效率和稳定性的关键途径之一。其中,使用短链配体取代常规长链配体是增强PQDs稳定性的有效策略,这是由于短链配体在与PQDs表面结合后不易脱落。Krieg等利用丙磺酸盐取代OA配体合成CsPbI<sub>3</sub> PQDs,由于丙磺酸盐与量子点表面结合能更强,所以经过四轮沉淀/再分散后,其光致发光量子产率仍高达90%<sup>[26]</sup>。

本研究创新性地采用2-己基癸酸(DA)取代常规的OA配体对绿色MAPbBr<sub>3</sub> PQDs进行修饰,成功地制备了具有优异稳定性和高PLQY的DA-

MAPbBr<sub>3</sub> PQDs。与 OA 分子相比, 双短链的 DA 分子与 PQDs 表面的结合更强, 能有效钝化 PQDs 的表面缺陷, 从而减弱缺陷态载流子的非辐射复合过程, 提高了 PQDs 的环境稳定性。配体优化后的 DA-MAPbBr<sub>3</sub> PQDs 的 PLQY 不仅高达 87.8%, 并且在水氧环境中表现出很高的稳定性。在室温下储存 15 d 后, DA-MAPbBr<sub>3</sub> PQDs 的光致发光强度保持在初始值的 68.3% 左右, 而 OA-MAPbBr<sub>3</sub> PQDs 则表现出完全的荧光猝灭。最后, 通过使用优化后的高荧光量子产率和稳定性的 PS@CsPbBr<sub>3</sub>、PS@MAPbBr<sub>3</sub> 和 PS@CsPbCl<sub>1.5</sub>Br<sub>1.5</sub> 替代传统荧光粉, 作为色彩转换层材料应用于 LED。在 NTSC 标准下, 钙钛矿色转换 LED 的色域达到了 137.09%, 展现了其在广色域显示领域的应用潜力。

## 2 实 验

### 2.1 样品制备

化学试剂: 溴化铅 (PbBr<sub>2</sub>, 99%), 甲胺溴 (MABr, 99%), N,N-二甲基甲酰胺 (DMF), 油酸 (OA, >90%), 油胺 (OAm, >90%), 2-己基癸酸 (DA, >98%), 氯苯 (>99.5%), 正己烷 (>99%)。

前驱体制备: 称取 0.45 mmol 的 MABr 与 0.40 mmol 的 PbBr<sub>2</sub> 粉末, 将上述粉末溶解在 2 mL DMF 溶液中。

OA-MAPbBr<sub>3</sub> PQDs 合成: 取 5 mL 氯苯溶液, 并加入 90 μL OA。取 0.25 mL 前驱体溶液, 滴加

到快速搅拌的 5 mL 氯苯溶液中, 两次离心后取上清液。

DA-MAPbBr<sub>3</sub> PQDs 合成: 取 5 mL 氯苯溶液, 并加入 90 μL DA。取 0.25 mL 前驱体溶液, 滴加到快速搅拌的 5 mL 氯苯溶液中, 两次离心后取上清液。

物理混合法制备 PS@DA-MAPbBr<sub>3</sub> PQDs 薄膜: 将离心后的 DA-MAPbBr<sub>3</sub> PQDs 分散在 10 mL 氯苯溶液中, 并加入适量的聚苯乙烯。随后将混合物以 600 r/min 的转速搅拌至均匀。在 60 °C 环境下蒸发氯苯溶剂, 得到分布均匀的 PS@DA-MAPbBr<sub>3</sub> PQDs 薄膜。

### 2.2 样品表征

样品的形貌表征使用高分辨率透射电子显微镜完成, 荧光发射光谱和吸收光谱则分别采用 F-7000 和 UV-3600 光谱仪进行测定。FLS 1000 稳态瞬态荧光光谱仪用于测量样品的时间分辨荧光寿命 (TRPL), 而 X 射线衍射 (XRD) 数据由 XRD-7000 提供, X 射线光电子能谱 (XPS) 数据则通过 Escalab Xi+ 能谱仪获取。所有表征均在室温下完成。

## 3 结果与讨论

### 3.1 制备与表征分析

如图 1 所示, 本研究首先采用改进的配体辅助再沉积法 (LARP) 成功实现了 DA-MAPbBr<sub>3</sub> PQDs 的一步合成<sup>[27-29]</sup>。在这一过程中, 对钙钛矿前驱体

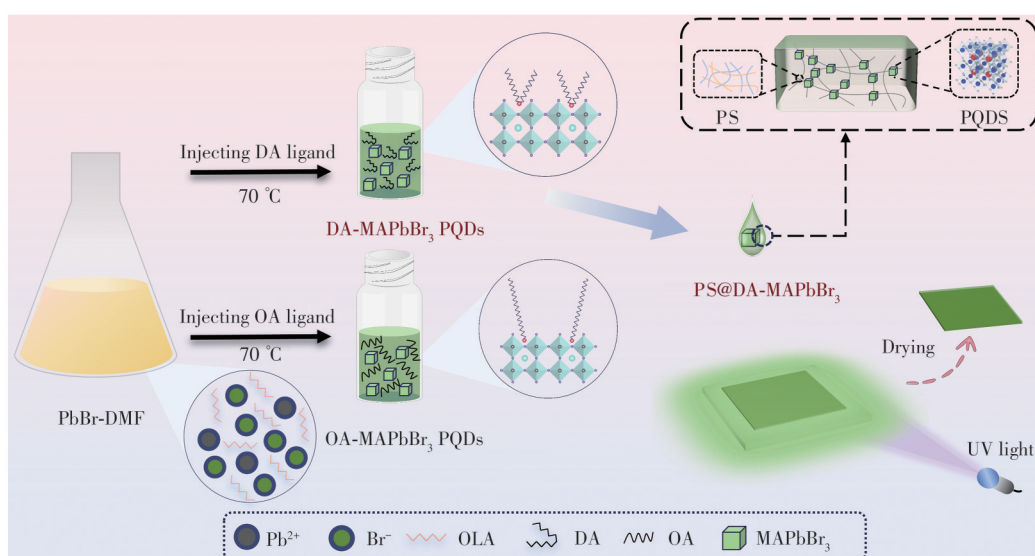


图 1 配体辅助再沉积法一步合成 DA-MAPbBr<sub>3</sub> PQDs 以及物理混合法制备 PS@DA-MAPbBr<sub>3</sub> PQDs 薄膜示意图

Fig.1 Schematic diagram of one-step synthesis of DA-MAPbBr<sub>3</sub> PQDs by ligand-assisted redeposition and preparation of PS@DA-MAPbBr<sub>3</sub> PQDs membranes by physical mixing method

的配比进行了优化,特别是提高了MABr的比例来营造一个富含溴的环境,以达到降低PQDs表面未配位的Pb原子数量的目的。因为未配位的Pb原子通常会成为非辐射复合中心,导致PQDs的光致发光效率下降。通过充足的溴阴离子与PQDs表面未配位的Pb进行有效结合,成功地合成了结构稳定的MAPbBr<sub>3</sub> PQDs。为了避免DA配体与前驱体发生不必要的反应,在改良后的LARP法中直接将DA分子加入到氯苯反溶剂中。此外,为了将MAPbBr<sub>3</sub> PQDs应用在LED色转换层中,本研究通过物理混合法制备了PS@DA-MAPbBr<sub>3</sub> PQDs薄膜。在这个过程中,聚苯乙烯(PS)聚合物为PQDs提供了一层物理保护屏障,有效地隔绝了PQDs与周围环境中水分和氧气的直接接触,从而增强了其在LED应用中的稳

定性<sup>[30-32]</sup>。

随后,为了探究配体对于PQDs形貌的影响,本研究对两种样品进行了TEM分析。如图2(a)、(b)所示,可以观察到OA-MAPbBr<sub>3</sub> PQDs的TEM图中小黑点数量较多,而DA修饰MAPbBr<sub>3</sub> PQDs的黑点逐渐减少。TEM图中的小黑点是被电子束破坏的重金属元素(Pb),黑点数量减少表明样品对电子束的稳定性更佳。此外,从TEM图中可以观察到OA-MAPbBr<sub>3</sub> PQD之间出现了较为明显的聚集现象,这可能是由于PQDs合成后OA配体从表面脱离,导致PQDs纳米晶间的团聚。随后,通过纳米晶尺寸分布图(图2(c)、(d))可以观察到OA-MAPbBr<sub>3</sub> PQDs的尺寸分布不均匀,粒径分布范围较宽。而DA-MAPbBr<sub>3</sub> PQDs分散较为均匀,尺寸分布主要集中在12 nm左右。

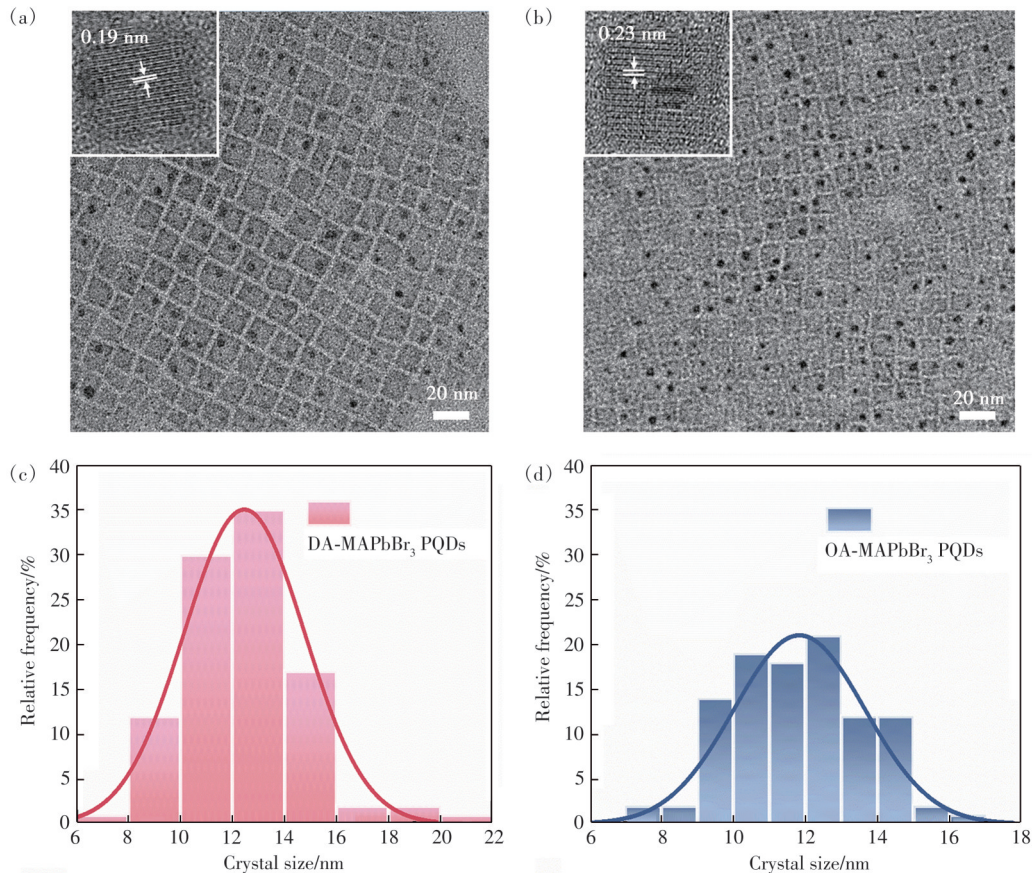


图2 DA-MAPbBr<sub>3</sub> PQDs(a)和OA-MAPbBr<sub>3</sub> PQDs(b)的TEM图;(c)~(d)MAPbBr<sub>3</sub> PQDs的粒径分布统计图

Fig.2 TEM images of DA-MAPbBr<sub>3</sub> PQDs(a) and OA-MAPbBr<sub>3</sub> PQDs(b). (c)~(d)The particle size distribution of MAPbBr<sub>3</sub> PQDs

图3(a)展示了配体附着在PQDs表面示意图以及配体自身的结构。具体来说,OA配体由一条较长的碳链构成,而DA配体则由两条较短的支链组成。采用短链配体替代传统的长链配体是一种提高PQDs稳定性的有效方法,这是因为短链配体能够与PQDs中的Pb<sup>2+</sup>离子形成比OA配体更

为紧密的相互作用。因此,本研究选取了具有两条短支链的DA配体来修饰MAPbBr<sub>3</sub> PQDs,以有效钝化其表面缺陷,进而提升量子点的整体光学性能和稳定性。

X射线衍射(XRD)分析用于跟踪纳米晶的结构变化<sup>[33-34]</sup>(如图3(b)所示)。DA-MAPbBr<sub>3</sub> PQDs

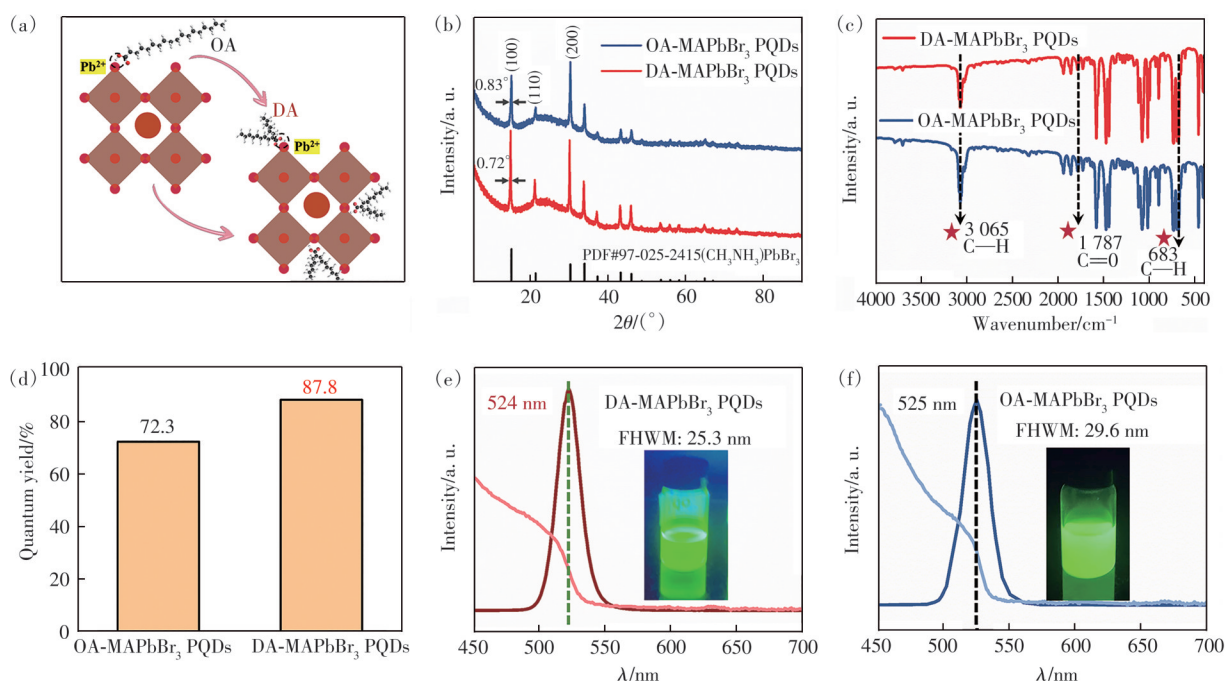


图 3 (a) DA 配体和 OA 配体与 MAPbBr<sub>3</sub> PQDs 表面结合对比示意图; (b) MAPbBr<sub>3</sub> PQDs 的 XRD 图谱; (c) MAPbBr<sub>3</sub> PQDs 的 FTIR 图谱; (d) MAPbBr<sub>3</sub> PQDs 的 PLQY 对比图; (e) ~ (f) MAPbBr<sub>3</sub> PQDs 的 UV-Vis 吸收光谱、PL 发射光谱对比示意图

Fig.3 (a) Schematic representation of MAPbBr<sub>3</sub> PQDs bound to DA ligand and OA ligand, respectively. (b) XRD pattern of MAPbBr<sub>3</sub> PQDs. (c) XPS pattern of MAPbBr<sub>3</sub> PQDs. (d) Comparison of PLQY of MAPbBr<sub>3</sub> PQDs. (e)-(f) Comparison of UV-Vis absorption spectra, PL emission spectra comparison schematic

和 OA-MAPbBr<sub>3</sub> PQDs 在 15.2°、21.7° 和 30.7° 处均显示出明显的衍射峰, 对应于标准立方相 MAPbBr<sub>3</sub> 晶体的 (100)、(110) 和 (200) 面 (PDF#97-025-2415), 这表明两种 MAPbBr<sub>3</sub> PQDs 均具有高质量的立方相。配体修饰后 PQDs 的衍射峰与 MAPbBr<sub>3</sub> 标准卡片完全吻合, 证实了配体的加入并没有改变 MAPbBr<sub>3</sub> PQDs 的晶格结构。此外, 还可以观察到 DA-MAPbBr<sub>3</sub> PQDs 的衍射峰的半峰宽 (FWHM) 逐渐变窄, FWHM 变窄则代表样品表现出良好的相稳定性和晶体质量。

图 3 (c) 展示了 DA-MAPbBr<sub>3</sub> PQDs 和 OA-MAPbBr<sub>3</sub> PQDs 的傅立叶变换红外光谱 (FTIR) 分析结果<sup>[35]</sup>: 3065 cm<sup>-1</sup> 处的峰归因于甲基 (CH<sub>3</sub>) 基团烃链的振动, 而 683 cm<sup>-1</sup> 处的峰对应于长链饱和烃 (CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub> 的特征振动, 以 1787 cm<sup>-1</sup> 为中心的特征峰则表示了 DA 和 OA 分子典型的 C—O 键的拉伸和弯曲振动。这些结果共同表明 PQDs 表面存在酸性配体, 证实了 OA 和 DA 配体在 MAPbBr<sub>3</sub> PQDs 表面有着良好的覆盖。

图 3 (d) 展现了 MAPbBr<sub>3</sub> PQDs 溶液的 PLQY, 使用双短链 DA 配体替代长链 OA 配体后, 成功将 MAPbBr<sub>3</sub> PQDs 的 PLQY 从原先的 72.3% 提升到了 87.8%。进一步观察图 3 (e)、(f), 可以发现与

OA-MAPbBr<sub>3</sub> PQDs 溶液相比, DA-MAPbBr<sub>3</sub> PQDs 溶液在紫外灯 (365 nm) 下呈现出更加澄清和亮眼的绿光, 该现象可通过两者的 PLQY 的差异来解释。吸收光谱和发射光谱对于研究 PQDs 的特性至关重要, 图 3 (e)、(f) 中展示了在相同条件下测量得到的两种 MAPbBr<sub>3</sub> QDs 溶液的光致发光 (PL) 发射光谱和 UV-Vis 吸收光谱。DA-MAPbBr<sub>3</sub> PQDs 的发射峰值波长为 524 nm, 半峰宽为 25.3 nm; 而 OA-MAPbBr<sub>3</sub> PQDs 的峰值波长为 525 nm, 半峰宽为 29.6 nm。测试结果表明, DA 修饰后 PQDs 的 FWHM 变窄。推测原因可能为 PQDs 的纯度和晶体质量得到改善, 从而使得其尺寸分布变得更加均一, 进而产生发射光谱 FWHM 变窄的现象。DA 配体修饰后的 PQDs 具有较窄的半峰宽, 这说明合成的晶体具有较好的单色性, 适用于广色域显示器件。

为了深入探究 DA 配体对 MAPbBr<sub>3</sub> PQDs 的 PLQY 增强作用的机制, 本文采用密度泛函理论 (DFT) 计算方法, 构建了在 MAPbBr<sub>3</sub> PQDs 表面分别吸附 OA 和 DA 配体的模型。图 4 (a) 展示了优化后吸附在 MAPbBr<sub>3</sub> (100) 晶面上的 DA 和 OA 分子的稳定结构模型, 整个系统达到了能量最低状态, 从而准确模拟了其在自然环境下的能量特性。

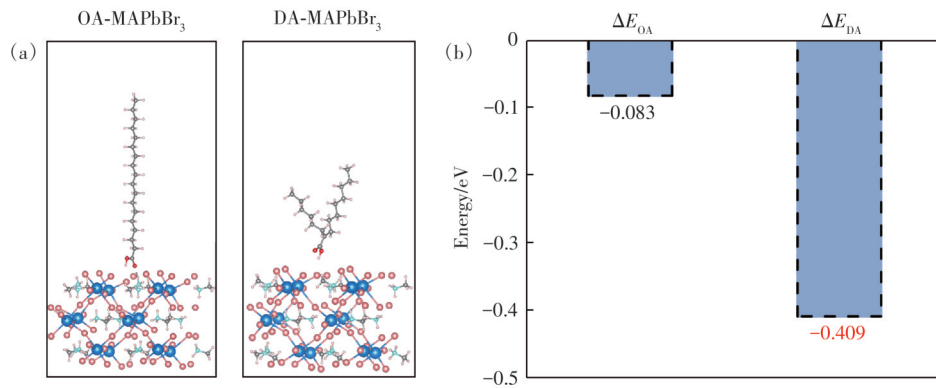


图 4 (a)DA/OA分子在MAPbBr<sub>3</sub>的(100)晶面的吸附模型;(b)单长链OA与MAPbBr<sub>3</sub>模型的吸附能(0.083 eV),以及双短链DA与MAPbBr<sub>3</sub>模型的吸附能(0.409 eV)

Fig.4 (a)Adsorption model of DA/OA molecules on MAPbBr<sub>3</sub> (100) surface. (b)Single long chain OA(binding energy: 0.083 eV), dual short-chain DA(binding energy: 0.409 eV) on the surface of MAPbBr<sub>3</sub>

通过计算获得的吸附能数据如图 4(b)所示,DA配体在PQDs表面的吸附能 $\Delta E_{DA}$ 为-0.409 eV,而OA配体的吸附能 $\Delta E_{OA}$ 为-0.083 eV。这一结果证实,相较于OA配体,DA配体在MAPbBr<sub>3</sub> PQDs表面的吸附更为稳定。因此,DA-MAPbBr<sub>3</sub> PQDs的PLQY增强主要归因于DA配体与PQDs表面形成的强相互作用,有效地钝化了PQDs表面的缺陷态,从而提升了其光学性能。

随后,为了进一步验证双短链的DA配体相较于单长链的OA配体与PQDs表面结合更加稳

固,我们通过X射线光电子能谱(XPS)对经过OA和DA配体修饰的MAPbBr<sub>3</sub> PQDs进行了对比分析<sup>[36-39]</sup>。图5显示了MAPbBr<sub>3</sub> PQDs的XPS光谱,包括XPS全谱以及Pb<sup>2+</sup> 4f和Br<sup>-</sup> 3d的高分辨率光谱。其中,高分辨率光谱的获取是通过高斯-洛伦兹函数对Pb<sup>2+</sup> 4f和Br<sup>-</sup> 3d轨道能级进行精细拟合实现的,白色圆圈表示测量数据,实线表示拟合结果。对于使用DA修饰的MAPbBr<sub>3</sub> PQDs,其Pb<sup>2+</sup> 4f<sub>5/2</sub>和Pb<sup>2+</sup> 4f<sub>7/2</sub>的结合能分别位于137.82 eV和142.65 eV。相较之下,OA修饰的MAPbBr<sub>3</sub> PQDs

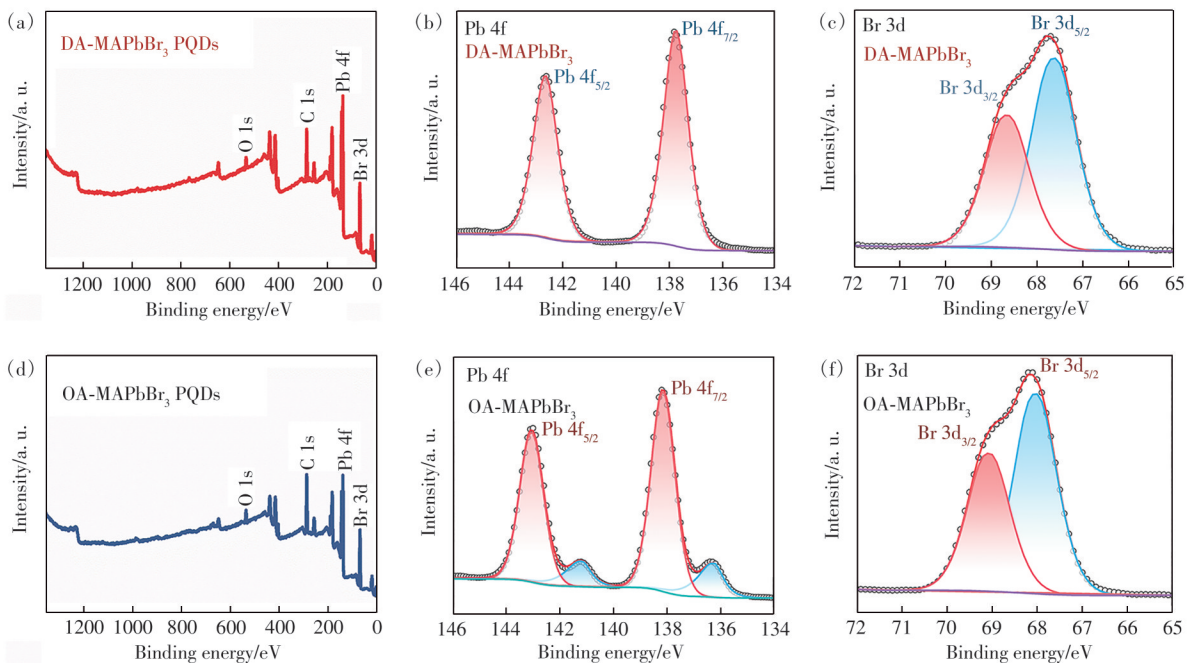


图 5 (a)~(c)DA-MAPbBr<sub>3</sub> PQDs的XPS光谱以及Pb<sup>2+</sup> 4f和Br<sup>-</sup> 3d电子的高分辨率光谱;(d)~(f)OA-MAPbBr<sub>3</sub> PQDs的XPS光谱以及Pb<sup>2+</sup> 4f和Br<sup>-</sup> 3d电子的高分辨率光谱

Fig. 5 (a)~(c)XPS spectra of DA-MAPbBr<sub>3</sub> PQDs and high-resolution spectra of Pb<sup>2+</sup> 4f and Br<sup>-</sup> 3d electrons. (d)~(f)XPS spectra of OA-MAPbBr<sub>3</sub> PQDs and high-resolution spectra of Pb<sup>2+</sup> 4f and Br<sup>-</sup> 3d electrons

在 Pb<sup>2+</sup> 4f<sub>5/2</sub> 和 Pb<sup>2+</sup> 4f<sub>7/2</sub> 的能级上展现出了明显的峰值分裂现象。推测造成该现象的原因是由于 OA 配体修饰下的 MAPbBr<sub>3</sub> 晶体结构不稳定, 铅元素与空气中的氧元素发生氧化反应, 导致铅的氧化态不同, 所以出现了分峰现象。此外, 还观察到 OA-MAPbBr<sub>3</sub> PQDs 的 Pb<sup>2+</sup> 4f<sub>7/2</sub> 和 Pb<sup>2+</sup> 4f<sub>5/2</sub> 的结合能分别为 138.15 eV 和 143.05 eV。向更低的结合能偏移表明 Pb<sup>2+</sup> 的电子密度在增加, 形成的结构更加稳定。这种变化可能是因为 DA 配体中的孤对电子与 Pb<sup>2+</sup> 形成了更稳定的配位键, 增加了 Pb<sup>2+</sup> 的电子密度, 导致了结合能降低。类似的趋势在 Br<sup>-</sup> 3d 光谱中也较为明显, 观察图 5(c)、(f) 可知, 使用 OA 和 DA 修饰的 MAPbBr<sub>3</sub> PQDs 的 Br<sup>-</sup> 3d<sub>3/2</sub> 和 Br<sup>-</sup> 3d<sub>5/2</sub> 的结合能也分别从 69.15 eV 和 68.07 eV 下降到 68.75 eV 和 67.68 eV。这可能是由于 DA 配体引入 MAPbBr<sub>3</sub> PQDs 溶液后, 削弱了激子俘获 Br<sup>-</sup> 空位的可能性, 从而表现出向更低的结合能位移的现象。

为了进一步深入探究配体对 PQDs 的缺陷态钝化影响, 对 DA-MAPbBr<sub>3</sub> PQDs 和 OA-MAPbBr<sub>3</sub>

PQDs 进行了时间分辨光致发光 (TRPL) 测试。图 6(a) 展示了两种样品的 TRPL 寿命衰减曲线数据, 两条曲线均通过双指数函数拟合得出, 具体的拟合参数汇总在表 1 中。拟合结果显示, OA-MAPbBr<sub>3</sub> PQDs 的衰减时间  $\tau_1$  为 16.26 ns, 而 DA-MAPbBr<sub>3</sub> PQDs 为 13.75 ns; 两者的衰减时间  $\tau_2$  分别为 11.57 ns 和 18.34 ns。DA-MAPbBr<sub>3</sub> PQDs 溶液的衰减时间  $\tau_1$  相较于 OA-MAPbBr<sub>3</sub> PQDs 溶液下降, 表明其非辐射复合过程减少。衰减时间  $\tau_2$  则与辐射复合相关, DA-MAPbBr<sub>3</sub> PQDs 溶液的  $\tau_2$  值升高, 代表辐射复合过程增加。OA-MAPbBr<sub>3</sub> PQDs 溶液的平均衰减时间 ( $\tau_{avg}$ ) 为 12.87 ns, 而 DA-MAPbBr<sub>3</sub> PQDs 溶液的平均衰减时间上升为 16.85 ns。根据先前的研究, 表面缺陷态的减少会导致晶体寿命延长<sup>[40]</sup>, 这与本研究的实验结果相一致。由于 DA 配体与 MAPbBr<sub>3</sub> PQDs 之间存在强配位效应, 有效地降低了晶体表面的缺陷态, 因此显著提升了 PQDs 的寿命。

钙钛矿量子点由于其离子化合物的特性, 在水、氧、紫外光照等环境因素下极易造成团聚以及

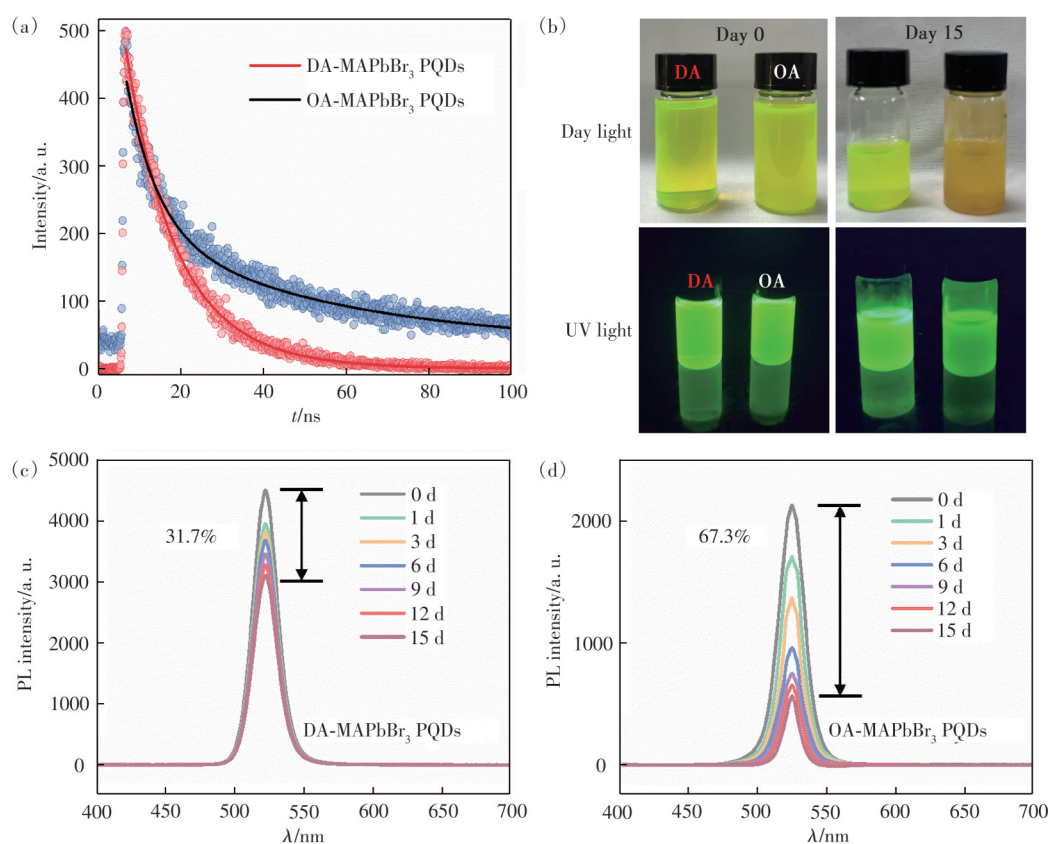


图 6 (a) MAPbBr<sub>3</sub> PQDs 溶液的 TRPL 寿命拟合曲线; (b) 日光和 365 nm 紫外光下 MAPbBr<sub>3</sub> PQDs 溶液随时间变化图片; (c) DA-MAPbBr<sub>3</sub> PQDs 的 PL 强度变化; (d) OA-MAPbBr<sub>3</sub> PQDs 的 PL 强度变化

Fig. 6 (a) TRPL lifetime fitting curve of MAPbBr<sub>3</sub> PQDs solution. (b) Pictures of MAPbBr<sub>3</sub> PQDs solutions in daylight and 365 nm UV light over time. (c) PL intensity change of DA-MAPbBr<sub>3</sub> PQDs. (d) PL intensity change of OA-MAPbBr<sub>3</sub> PQDs

表 1 TRPL 拟合参数

Tab. 1 TRPL fitting parameters

PQDs	$\tau_1/\text{ns}$	$\tau_2/\text{ns}$	$\tau_{\text{avg}}/\text{ns}$
OA-MAPbBr <sub>3</sub>	16.26	11.57	12.87
DA-MAPbBr <sub>3</sub>	13.75	18.34	16.85

荧光猝灭<sup>[41]</sup>。为了探究 DA 配体修饰后 PQDs 的环境稳定性是否有所提升,将两组样品放置在室温环境中并对其光学性能进行测试。如图 6(b)所示,使用传统配体 OA 修饰的 PQDs 在放置两周后就产生了大量黄色沉积物,说明发生了大面积的结构降解和团聚现象。在经过半个月的时间后,在紫外光下观察到 OA-MAPbBr<sub>3</sub> PQDs 溶液发出微弱的淡暗绿光,即 PQDs 几乎全部猝灭。反观 DA-MAPbBr<sub>3</sub> PQDs 在经过半个月的时间后,在日光下依旧表现出澄清,且在紫外光环境下发出明亮的绿光。如图 6(c)、(d)所示,DA-MAPbBr<sub>3</sub> PQDs 溶液的 PL 峰值在经过 15 d 后降低到约为原来的 68.3%,而 OA-MAPbBr<sub>3</sub> PQDs 溶液的 PL 峰值则快速衰减到原先的 32.7%。上述情况均说明

使用 DA 配体修饰 PQDs 能大幅提升其在环境中的稳定性,显著抑制降解。造成这种现象的原因可能是 DA 分子与 PQDs 之间存在较强的相互作用,充分钝化了 MAPbBr<sub>3</sub> PQDs 的表面缺陷。

### 3.2 广色域显示 LED 应用

在直视型 LED 显示中,为了实现更丰富的色彩表现,通常采用紫外(UV)LED 作为基础发光源,并借助色转换层将紫外光转换为红、绿、蓝三基色光线<sup>[42-44]</sup>。与常规的荧光粉色转换层相比,量子点色转换层因其更宽的色彩范围、更高的色彩准确性以及对发光颜色的精细调控能力而备受青睐。在本项研究中,选用经过 DA 配体修饰的 MAPbBr<sub>3</sub> PQDs 作为绿色发射的色转换层材料,其在前文已有详细描述,而红色发射和蓝色发射的色转换层材料则是基于先前的研究工作:CsPb-BrI<sub>2</sub> 和 CsPbCl<sub>1.5</sub>Br<sub>1.5</sub> PQDs。随后,通过将红、绿、蓝三色 PQDs 分别与聚苯乙烯(PS)进行物理混合成膜,成功制备出红、绿、蓝三种主要的色转换层材料。图 7(a)~(c)展示了三基色 LED 发光时的

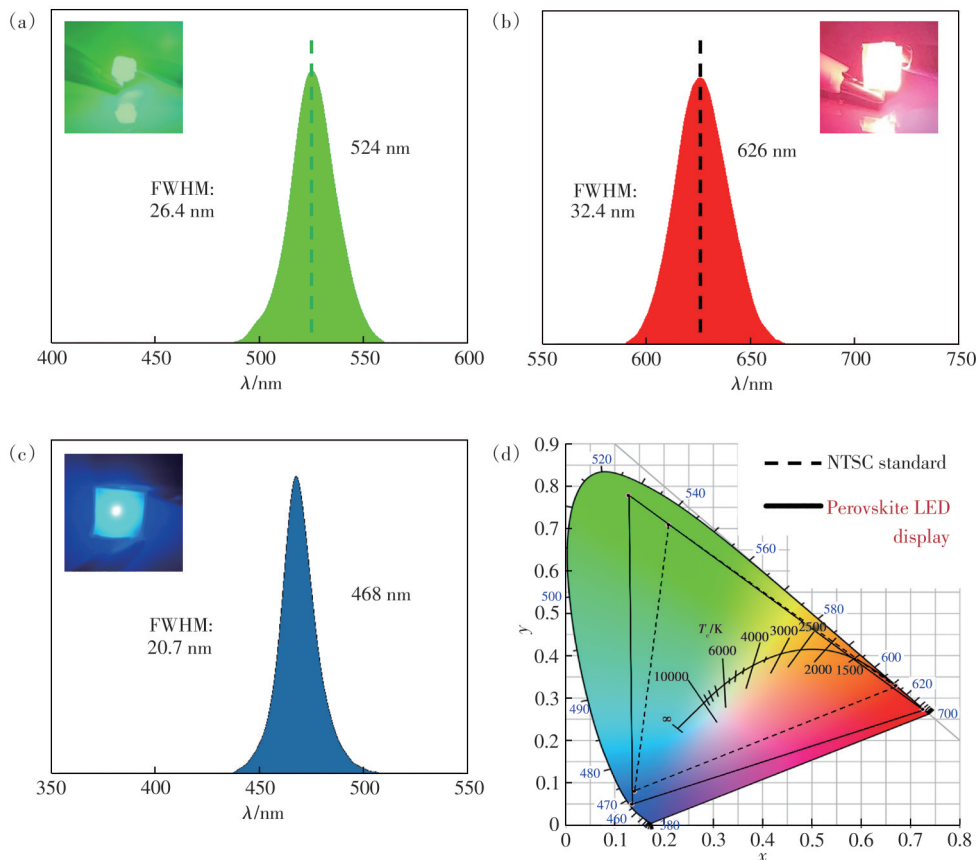


图 7 (a)~(c)采用 PS 聚合物包覆的三基色 PQDs 复合材料色转换的 LED 光谱及其工作照片;(d)钙钛矿 LED 器件的 CIE 色度图和色域范围

Fig. 7 (a)~(c) Spectra of LEDs and their operating photographs using colour conversion of triple primary PQDs composites capped with PS polymer. (d) The CIE chromaticity diagram of the perovskite LED display compared with the NTSC



光谱及其工作时的图片, 直观地反映了所制备的色转换材料在实际应用中的表现。其中, 用于激发 PQDs 色转换层的紫外 LED 的工作电流和电压约为 130 mA 和 3.2 V。

根据国际照明委员会(CIE)于 1931 年定义的 XYZ 色彩空间色度图标准, 本研究对所制备 LED 的 XYZ 色度坐标进行了绘制, 如图 7(d) 所示。这里采用了美国国家电视系统委员会(NTSC)的标准评估 LED 的色域。在图 7(d) 中, 长虚线和实线组成的三角形分别代表 100% NTSC 标准和上文中所制备的钙钛矿色转换 LED 显示的色域。色域的计算基于下列公式:

$$A_{\text{LED}} = \frac{(R_x G_y + R_y B_x + G_x B_y - R_x B_y - G_x R_y - B_x G_y)}{2}, \quad (1)$$

其中  $A_{\text{LED}}$  为三基色钙钛矿 LED 色转换层的颜色范围,  $R_x$ 、 $G_x$ 、 $B_x$  分别是红色、绿色、蓝色在 XYZ 色彩空间中的 X 轴色坐标,  $R_y$ 、 $G_y$ 、 $B_y$  则为相应的 Y 轴色坐标。CIE1931 标准下的 NTSC 色域值 CG (公式中用  $G$  表示) 则通过公式(2)计算, 其中 0.1582 为标准三基色的颜色范围:

$$G = \frac{A_{\text{LED}}}{0.1582} \times 100\%, \quad (2)$$

基于 NTSC 标准, 本文所制备的钙钛矿色转换 LED 的色域达到了 137.09%。广色域意味着提供了更高的色彩饱和度和更丰富的色彩细节, 展现了其在显示领域的广阔应用前景。本文 PQDs 在短期测试中已表现出了优异性能, 为未来在长期、

高温、高亮度等更为严苛环境的器件实现奠定了良好基础。

## 4 结 论

本研究通过双短链 DA 配体修饰 PQDs, 成功合成了具有优异光学性能的 MAPbBr<sub>3</sub> PQDs。与常规使用 OA 修饰的 MAPbBr<sub>3</sub> PQDs 相比, DA 修饰的 PQDs 在光学性能方面, 包括水氧稳定性和亮度方面, 均展示出提升效果。为了验证两者的性能差异是否由配体引起, 对两个样品进行了傅里叶红外光谱分析, 分析结果表明两种配体都有附着在 PQDs 表面。为了进一步探究 DA 配体与 PQDs 表面结合的强度, 对样品进行了 XPS 测试, 结果表明, DA-MAPbBr<sub>3</sub> PQDs 的 Pb<sup>2+</sup> 4f 的结合能向低结合能方向位移, 这表明形成了更稳定的化学键, 因此 DA-MAPbBr<sub>3</sub> PQDs 展现出更强的稳定性和亮度。随后, 将三色 PQDs 分别在聚苯乙烯环境中并物理固化成膜, 制备出 PS@PQDs 复合材料, 以取代传统荧光粉作为色转换 LED 的颜色定义材料。鉴于 PQDs 色彩转换层材料的窄发射特性, 该 LED 在 NTSC 标准下实现了 137.09% 的色域。未来工作将围绕 MAPbBr<sub>3</sub> PQDs 持续维持高光致发光量子产率以及出色的抗降解性能进一步探索, 以适应在高温、高亮度等更为严苛的显示环境条件。

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.20240215>

## 参 考 文 献:

- [ 1 ] GARCÍA DE ARQUER F P, TALAPIN D V, KLIMOV V I, *et al.* Semiconductor quantum dots: technological progress and future challenges [J]. *Science*, 2021, 373(6555): eaaz8541.
- [ 2 ] SONG J Z, LI J H, LI X M, *et al.* Quantum dot light-emitting diodes based on inorganic perovskite cesium lead halides (CsPbX<sub>3</sub>) [J]. *Adv. Mater.*, 2015, 27(44): 7162-7167.
- [ 3 ] SHU Y F, LIN X, QIN H Y, *et al.* Quantum dots for display applications [J]. *Angew. Chem.*, 2020, 132(50): 22496-22507.
- [ 4 ] XU Y H, WANG X X, ZHANG W L, *et al.* Recent progress in two-dimensional inorganic quantum dots [J]. *Chem. Soc. Rev.*, 2018, 47(2): 586-625.
- [ 5 ] CHANG K P, YEH Y C, WU C J, *et al.* Improved characteristics of CdSe/CdS/ZnS core-shell quantum dots using an olefamine-modified process [J]. *Nanomaterials*, 2022, 12(6): 909.
- [ 6 ] ZHANG Y B, ZHANG F J, WANG H Z, *et al.* High-efficiency CdSe/CdS nanorod-based red light-emitting diodes [J]. *Opt. Express*, 2019, 27(6): 7935-7944.
- [ 7 ] PARK J P, KIM S W. Surface stabilized InP/GaP/ZnS quantum dots with Mg ions for WLED application [J]. *J. Nanosci. Nanotechnol.*, 2016, 16(5): 5312-5315.

- [ 8 ] KWON Y, KIM S. Indium phosphide magic-sized clusters: chemistry and applications [J]. *NPG Asia Mater.*, 2021, 13(1): 37.
- [ 9 ] DING S S, HAO M M, LIN T E, *et al.* Ligand engineering of perovskite quantum dots for efficient and stable solar cells [J]. *J. Energy Chem.*, 2022, 69: 626-648.
- [ 10 ] JENA A K, KULKARNI A, MIYASAKA T. Halide perovskite photovoltaics: background, status, and future prospects [J]. *Chem. Rev.*, 2019, 119(5): 3036-3103.
- [ 11 ] ZHOU Y, CHEN J, BAKR O M, *et al.* Metal halide perovskites for X-ray imaging scintillators and detectors [J]. *ACS Energy Lett.*, 2021, 6(2): 739-768.
- [ 12 ] WANG F, ZOU X M, XU M J, *et al.* Recent progress on electrical and optical manipulations of perovskite photodetectors [J]. *Adv. Sci.*, 2021, 8(14): 2100569.
- [ 13 ] FAKHARUDDIN A, GANGISHETTY M K, ABDI-JALEBI M, *et al.* Perovskite light-emitting diodes [J]. *Nat. Electron.*, 2022, 5(4): 203-216.
- [ 14 ] LIU X K, XU W D, BAI S, *et al.* Metal halide perovskites for light-emitting diodes [J]. *Nat. Mater.*, 2021, 20(1): 10-21.
- [ 15 ] OTERO-MARTÍNEZ C, YE J Z, SUNG J, *et al.* Colloidal metal-halide perovskite nanoplatelets: thickness-controlled synthesis, properties, and application in light-emitting diodes [J]. *Adv. Mater.*, 2022, 34(10): 2107105.
- [ 16 ] CHEN S X, LIN J D, ZHENG S, *et al.* Efficient and stable perovskite white light-emitting diodes for backlit display [J]. *Adv. Funct. Mater.*, 2023, 33(18): 2213442.
- [ 17 ] WEGNER K D, HILDEBRANDT N. Quantum dots: bright and versatile *in vitro* and *in vivo* fluorescence imaging biosensors [J]. *Chem. Soc. Rev.*, 2015, 44(14): 4792-4834.
- [ 18 ] CAI J H, CHEN X G, ZHANG W Y, *et al.* Two-step performance optimization of CsPbBr<sub>3</sub> perovskite nanocrystals for wide color gamut displays [J]. *Photonics*, 2023, 10(10): 1113.
- [ 19 ] LI L T, HU Y, CHEN Y, *et al.* Surface defect suppression for high color purity light-emitting diode of free-standing single-crystal perovskite film [J]. *Adv. Funct. Mater.*, 2023, 33(29): 2301205.
- [ 20 ] SU B B, ZHOU G J, HUANG J L, *et al.* Mn<sup>2+</sup>-doped metal halide perovskites: structure, photoluminescence, and application [J]. *Laser Photonics Rev.*, 2021, 15(1): 2000334.
- [ 21 ] 楼碧波, 尹氏. Bi<sup>3+</sup>掺杂体系的发光机理: 第一性原理研究 [J]. *发光学报*, 2022, 43(9): 1446-1458.  
LOU B B, YIN M. Luminescence mechanism of Bi<sup>3+</sup> doped materials: first principles studies [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2022, 43(9): 1446-1458. (in Chinese)
- [ 22 ] WANG Y K, SINGH K, LI J Y, *et al.* *In situ* inorganic ligand replenishment enables bandgap stability in mixed-halide perovskite quantum dot solids [J]. *Adv. Mater.*, 2022, 34(21): 2200854.
- [ 23 ] PAN J, QUAN L N, ZHAO Y B, *et al.* Highly efficient perovskite-quantum-dot light-emitting diodes by surface engineering [J]. *Adv. Mater.*, 2016, 28(39): 8718-8725.
- [ 24 ] LI X W, CAI W S, GUAN H L, *et al.* Highly stable CsPbBr<sub>3</sub> quantum dots by silica-coating and ligand modification for white light-emitting diodes and visible light communication [J]. *Chem. Eng. J.*, 2021, 419: 129551.
- [ 25 ] CAI J H, LAI W Z, CHEN Y, *et al.* Pushing patterning limits of drop-on-demand inkjet printing with CsPbBr<sub>3</sub>/PDMS nanoparticles [J]. *Laser Photonics Rev.*, 2024, 18(10): 2400298.
- [ 26 ] KRIEG F, OCHSENBEIN S T, YAKUNIN S, *et al.* Colloidal CsPbX<sub>3</sub> (X= Cl, Br, I) nanocrystals 2.0: zwitterionic capping ligands for improved durability and stability [J]. *ACS Energy Lett.*, 2018, 3(3): 641-646.
- [ 27 ] HUANG J, WU Y H, ZHU Z G, *et al.* Control of oleylamine to perovskite ratio in synthesis of MAPbBr<sub>3</sub> nanoparticles [J]. *Chem. Phys. Lett.*, 2018, 702: 21-25.
- [ 28 ] YANG X, LI F, WANG X F, *et al.* *In situ* tetrafluoroborate-modified MAPbBr<sub>3</sub> nanocrystals showing high photoluminescence, stability and self-assembly behavior [J]. *J. Mater. Chem. C*, 2020, 8(6): 1989-1997.
- [ 29 ] GUARINO-HOTZ M, BARNETT J L, CHOU K C, *et al.* Structural study of paraffin-stabilized methylammonium lead bromide magic-sized clusters [J]. *J. Phys. Chem. C*, 2023, 127(6): 3367-3376.
- [ 30 ] MAHEN E C S, NURYADIN B W, PERMATASARI F A, *et al.* A stable photoluminescence of waste derived acrylic plastics (PMMA) and MAPbBr<sub>3</sub> composite film [J]. *J. Phys. Conf. Ser.*, 1949, 1949(1): 012026.
- [ 31 ] 严银莱, 蔡俊虎, 周小健, 等. 基于原子层沉积的量子点色彩转换膜封装 [J]. *发光学报*, 2023, 44(6): 1059-

- 1068.
- YAN Y G, CAI J H, ZHOU X J, *et al.* Encapsulation of quantum-dot color conversion films based on atomic layer deposition [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2023, 44(6): 1059-1068. (in Chinese)
- [ 32 ] SOROKIN V M, KONOSHCHUK N V, KHMIL D M, *et al.* CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbBr<sub>3</sub> nanocrystals formed *in situ* in polystyrene used for increasing the color rendering index of white leds [J]. *Theor. Exp. Chem.*, 2019, 55(4): 223-231.
- [ 33 ] MIYAJIMA K, AKATSU T, ITOH K. Characterization of CuCl quantum dots grown in NaCl single crystals *via* optical measurements, X-ray diffraction, and transmission electron microscopy [J]. *J. Cryst. Growth*, 2018, 490: 84-88.
- [ 34 ] KHAN H, YERRAMILI A S, D'OLIVEIRA A, *et al.* Experimental methods in chemical engineering: X-ray diffraction spectroscopy—XRD [J]. *Can. J. Chem. Eng.*, 2020, 98(6): 1255-1266.
- [ 35 ] LIU Y L, THIBODEAUX D, GAMBLE G, *et al.* Comparative investigation of Fourier transform infrared (FT-IR) spectroscopy and X-ray diffraction (XRD) in the determination of cotton fiber crystallinity [J]. *Appl. Spectrosc.*, 2012, 66(8): 983-986.
- [ 36 ] KRISHNA D N G, PHILIP J. Review on surface-characterization applications of X-ray photoelectron spectroscopy (XPS): Recent developments and challenges [J]. *Appl. Surf. Sci. Adv.*, 2022, 12: 100332.
- [ 37 ] ISAACS M A, DAVIES-JONES J, DAVIES P R, *et al.* Advanced XPS characterization: XPS-based multi-technique analyses for comprehensive understanding of functional materials [J]. *Mater. Chem. Front.*, 2021, 5(22): 7931-7963.
- [ 38 ] CACOVICH S, DALLY P, VIDON G, *et al.* In-depth chemical and optoelectronic analysis of triple-cation perovskite thin films by combining XPS profiling and PL imaging [J]. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2022, 14(30): 34228-34237.
- [ 39 ] 荣敏敏, 张益军, 李诗曼, 等. 基于扫描聚焦 XPS 技术的 InGaAs 表面清洁研究 [J]. *光学学报*, 2021, 41(5): 0516004.
- RONG M M, ZHANG Y J, LI S M, *et al.* InGaAs surface cleaning based on scanning focused XPS technique [J]. *Acta Opt. Sinica*, 2021, 41(5): 0516004. (in Chinese)
- [ 40 ] ZHAO C X, LIU J N, LI B Q, *et al.* Multiscale construction of bifunctional electrocatalysts for long-lifespan rechargeable zinc-air batteries [J]. *Adv. Funct. Mater.*, 2020, 30(36): 2003619.
- [ 41 ] 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.
- [ 42 ] ZHANG Y P, LUO L, CHEN G T, *et al.* Green and red phosphor for LED backlight in wide color gamut LCD [J]. *J. Rare Earths*, 2020, 38(1): 1-12.
- [ 43 ] HUANG Y G, HSIANG E L, DENG M Y, *et al.* Mini-LED, Micro-LED and OLED displays: present status and future perspectives [J]. *Light Sci. Appl.*, 2020, 9: 105.
- [ 44 ] WEI Y, CHENG Z Y, LIN J. An overview on enhancing the stability of lead halide perovskite quantum dots and their applications in phosphor-converted LEDs [J]. *Chem. Soc. Rev.*, 2019, 48(1): 310-350.



李恭明(1999-),男,浙江台州人,硕士研究生,2022年于山东理工大学获得学士学位,主要从事量子点材料的研究。

E-mail: ligongming22022@163.com



陈恩果(1984-),男,福建福州人,博士,教授,博士生导师,2013年于浙江大学获得博士学位,主要从事微纳显示光学设计的研究。

E-mail: ceg@fzu.edu.cn