

蓝色光致发光钙钛矿量子点制备及 光致发光性能研究

刘湘, 李准, 高玉华, 周自成, 余大伟, 刘瑾, 马贞, 匡晶晶, 许坤, 丁淑芳*
(湘南学院 物理与电子电气工程学院, 湖南 郴州 423000)

摘 要: 本文利用热注入法制备了蓝光发射 CsPbBr₃ 钙钛矿量子点, 研究探索了反应温度、铈掺杂和氢溴酸 (HBr) 刻蚀对量子点光致发光 (photoluminescence, PL) 性能的影响。研究发现, 随着反应温度的升高, 量子点的 PL 峰值波长发生红移, 因而可合理利用反应温度调控 CsPbBr₃ 量子点的 PL 峰值波长。利用 HBr 对量子点进行蚀刻, 刻蚀后的量子点, PL 峰值波长发生蓝移, 半峰宽变窄。铈掺杂的 CsPbBr₃ 量子点 PL 峰值波长发生蓝移, 时间稳定性、温度稳定性、水稳定性都得到了提升。

关键词: 蓝光; 钙钛矿; 量子点; 光致发光; 铈掺杂; HBr 刻蚀

中图分类号: O436.4

文献标志码: A

DOI:10.3969/j.issn.1672-8173.2023.05.018

金属卤化物钙钛矿发光二极管 (PeLEDs) 由于其窄带发射、宽色域 (140%) 和性价比高的特性在超高清显示器中显示出巨大的潜力^[1]。目前, 最先进的近红外 PeLEDs 和绿光 PeLEDs 的外量子效率分别达到 21.6%^[2] 和 23.4%^[3]。相对于红光 PeLEDs 和绿光 PeLEDs, 蓝光 PeLEDs 的发展非常缓慢^[4]。首先, 蓝色钙钛矿量子点的环境稳定性较差, 容易受到湿度和温度的影响而性能变差。其次, 蓝色钙钛矿量子点由于其较高的比表面积, 表面缺陷较多, 导致荧光量子效率较低, 进而导致外量子效率等器件性能较差。提高蓝色钙钛矿量子点发光性能以匹配红色和绿色钙钛矿量子点的性能, 进而推动其在显示和照明领域的应用, 已迫在眉睫。目前, 实现蓝光发射的钙钛矿量子点方案一般有两种: 一种方案是通过卤化物取代合成, 以生产 Cl-Br 混合钙钛矿量子点^[5], 不幸的是, 它们在电场作用下容易受到卤化物偏析的影响, 导致光谱偏移, 光谱稳定性较差。另一种方案是根据钙钛矿量子点具有尺寸效应的光电特性, 通过尺寸调控纯溴基 CsPbBr₃ 钙钛矿量子点能够调谐到蓝光发射, 但实现难度较大。本文利用热注法通过温度调控来实现小尺寸纯溴基 CsPbBr₃ 钙钛矿量子点的蓝光发射, 并通过铈掺杂和 HBr 对量子点表面进行刻蚀等手段用于提高纯溴基 CsPbBr₃ 钙钛矿量子点的水稳定性和温度稳定性。

1 实验

1.1 实验材料

碳酸铯 (Cs₂CO₃, 99.99%, 阿法埃莎化学有限公司)、溴化铅 (PbBr₂, 99%, 西安宝莱特光电有限公司)、油酸 (OA, 99%, 阿拉丁生化科技股份有限公司)、油胺 (OAm, 70%, 西格玛奥德里奇贸易有限公司)、十八烯 (ODE, 90%, 北京百灵威科技有限公司)、正己烷 (98%, 阿拉丁生化科技股份有限公司)、乙酸甲酯 (99%, 麦克林生化科技有限公司)、去离子水 ($R=18.25\text{ M}\Omega$, 自制)。

1.2 热注入法制备钙钛矿量子点

热注入法流程和合成量子点的流程分别见图 1 和图 2。

收稿日期: 2022-10-20

基金项目: 国家级大学生创新创业计划训练项目 (202110545039); 郴州市科技发展计划项目 (zdyf201907); 湖南省教育厅科学研究一般项目 (19C1706)

作者简介: 刘湘 (2001—), 女, 湖南怀化人, 在校本科生; 通信作者: 丁淑芳 (1983—), 女, 湖南怀化人, 讲师, 硕士, 研究方向为光电材料

加上项目: 湘南学
院校级青年项目
(该基金没有项目
编号)

(1) 铯前体的合成: 将 0.1 g Cs_2CO_3 、15 mL ODE、0.8 mL OA 加入到 100 mL 三颈烧瓶中, 用智能控温加热套加热到 100 °C 并保持抽真空以干燥反应物, 直到无气泡产生, 然后通入 N_2 , 降温到 90 °C, 此时固体全部溶解, 溶液呈透明。

(2) 铅前体的合成: 将 10 mL ODE、0.138 g PbBr_2 加入 100 mL 锥形三颈烧瓶中, 步骤同上, 抽真空至无气泡产生时, 通 N_2 并注入预先准备好的 0.6 mL OA 和 1.2 mL OA 混合, 然后温度调至 90 °C, 保持通 N_2 。

(3) CsPbBr_3 量子点的合成: 将准备好的 1.6 mL 的铯前体快速注入到准备好的铅前体中。将反应温度分别控制在 80 °C、85 °C 和 90 °C 反应 10 s 后冰水浴结束反应。

(4) 量子点的离心清洗: 将反应后的混合物 8 000 r/min 离心 3 min, 去除未反应物。将离心后的上清液与乙酸甲酯以 1:3 的比例混合后以 12 000 r/min 离心 5 min, 取出沉淀, 将其分散在正己烷中。

(5) 利用 HBr 进行刻蚀: 在量子点合成过程中, 在 90 °C 下注入铯前体后, 立即将 50 μL 氢溴酸注射到混合溶液中。最终处理后的 CsPbBr_3 量子点经乙酸甲酯离心分离, 取沉淀在正己烷中分散。这个循环重复两到三次, 最终产物在正己烷中重新分散。

(6) 钕掺杂的 CsPbBr_3 量子点: 将 0.2 mmol PbBr_2 和一定量的 NdBr_3 、0.5 mL OLA、0.5 mL OA、5 mL ODE 置于 50 mL 三颈烧瓶中。混合溶液真空下 120 °C 连续搅拌 40 min, 然后在氮气气氛下将温度调至 90 °C。将 0.5 mL 制备的铯前体溶液在该温度下快速注入, 保持 60 s, 然后用冰浴将终止反应。将得到的量子点在 8 000 r/min 下离心 5 min, 然后收集沉淀物分散在 5 mL 的正己烷中。离心过程重复多次, 以去除残留的反应混合物。

1.3 光致发光 (PL) 性能测试系统

钙钛矿量子点光致发光性能由自行搭建的 PL 光谱测试装置 (图 3) 测得, 该测试装置包含 365 nm 紫外灯、积分球、光纤光谱仪、PC 机。在测试时使用紫外光照射溶液, 使得样品发光, 发出的光进入积分球, 通过光纤光谱仪将数据采集到 PC 端, 利用相关软件分析数据和绘制 PL 光谱曲线。

2 结果与讨论

2.1 反应温度调控及其 PL 性能分析

随着反应温度的升高, 量子点的 PL 峰值波长会发生红移。由表 1 和图 4 可以看出, 反应温度从 80 °C 到 90 °C, 量子点的 PL 峰值波长从 474.7 nm 增加至 485.8 nm。这是因为反应温度升

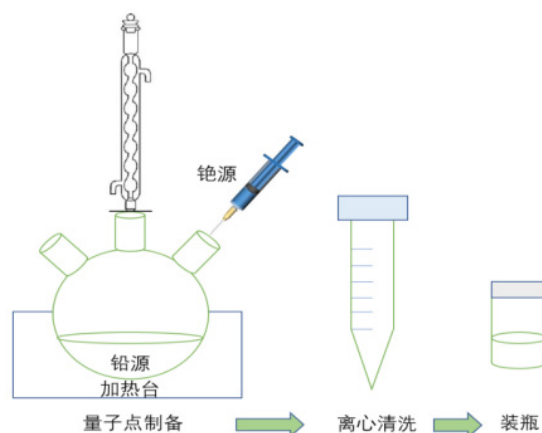


图1 热注入法流程

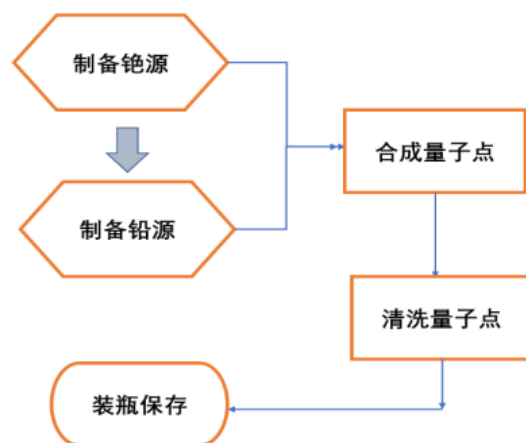


图2 合成量子点流程图

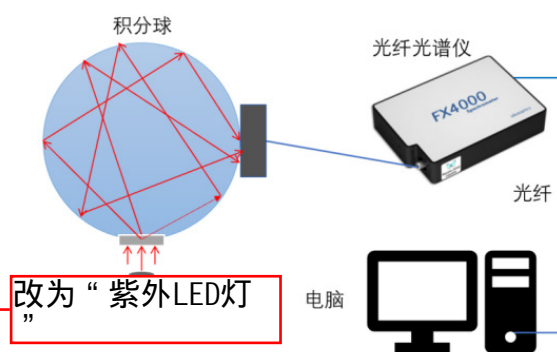


图3 PL性能测试系统

表1 不同反应温度条件下量子点的 PL 光谱性能

反应温度	峰值波长 /nm	发光强度 (相对值)	半峰宽 /nm
80 °C	474.7	6 568	27.3
85 °C	483.9	7 721	26.5
90 °C	485.8	9 537	27.6

高, 增加了化学反应的速率, 致使量子点生长速率变快, 量子点尺寸变大, PL 峰值波长变长。这与文献报道的量子尺寸效应理论^[8]一致, 即量子点尺寸越大, PL 峰值波长越长由上可知, 利用对反应温度的调节, 可以控制量子点的尺寸^[9], 从而达到控制量子点 PL 峰值波长的目的。

2.2 HBr 刻蚀量子点及其 PL 性能分析

为验证 HBr 刻蚀能否去除量子点的表面缺陷, 利用热注入法制备了两组量子点, 分别是加入 HBr 和不加 HBr。如图 5 所示, 原始量子点和用 HBr 刻蚀过的量子点 PL 分别在 486 nm 和 483 nm 处显示出蓝色发射, 并且其 PL 相对发光强度分别为 15 160 和 16 032, 这表明 HBr 刻蚀处理后的量子点有着更好的光学性能, 这可能是因为 HBr 去除了量子点的表面缺陷和过量的羧酸配体, 实现 Pb^{2+} 和 Br^- 离子的精确配位。经过刻蚀的量子点半峰宽 (24.9 nm) 小于原始量子点 (26.4 nm), 说明前者的尺寸分布更均匀。刻蚀后的量子点 PL 峰值波长比未刻蚀的短, 根据量子点尺寸效应理论, 说明刻蚀后量子点尺寸小于原始量子点尺寸。

表 2 HBr 刻蚀与未刻蚀量子点 PL 光谱性能

样品	峰值波长 /nm	发光强度 (相对值)	半峰宽 /nm
未刻蚀	483.3	16 032	24.9
HBr 刻蚀	486.6	15 160	26.4

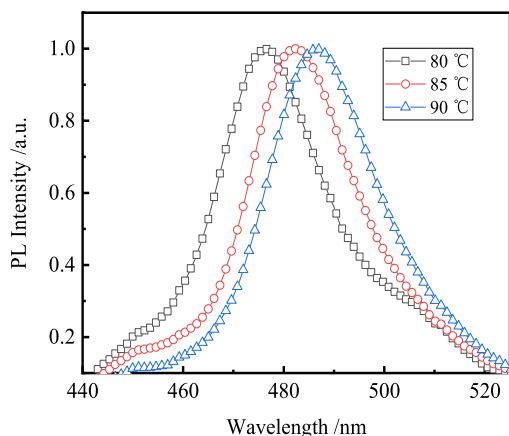


图 4 不同反应温度下量子点 PL 光谱图

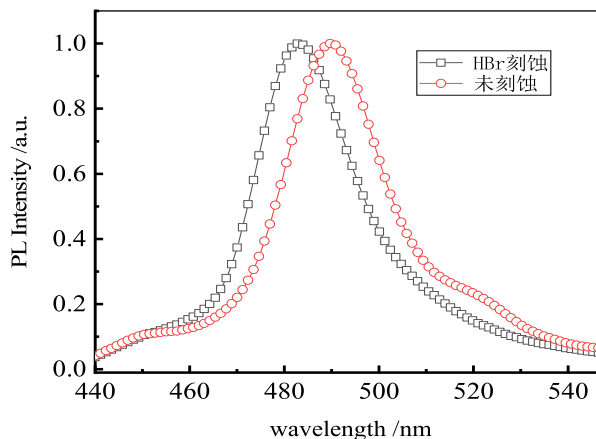


图 5 HBr 刻蚀和未刻蚀量子点 PL 光谱图

2.3 铈掺杂及其对量子点稳定性的影响

2.3.1 铈掺杂对初始的量子点 PL 光谱性能的影响

通过对比表 3 和图 6 中初始的 PL 光谱性能数据可知, 铈掺杂以后, PL 峰值波长发生了 3 nm 左右的蓝移, 发光强度增加, 半峰宽变小。这是因为离子半径更小的 Nd^{3+} 离子部分取代了 Pb^{2+} 离子位点, 引起 $[\text{PbBr}_6]^{2-}$ 八面体收缩, 导致禁带宽度变宽而引起 PL 峰值波长发生蓝移。铈掺杂后, 量子点的 PL 半峰宽变窄, 说明量子点尺寸分布更均匀。

2.3.2 铈掺杂对量子点时间稳定性的影响

我们对放置了一周的铈掺杂和未掺杂量子点的 PL 峰值波长, 发光强度和半峰宽进行分析对比, 由表 3 和图 6 可看出, 未掺杂的量子点的 PL 峰值波长有轻微的红移 (从 486.6 nm 到 487.3 nm), 发光强度下降了

表 3 铈掺杂和未掺杂量子点 PL 光谱性能

样品	峰值波长 /nm		发光强度 (相对值)		半峰宽 /nm	
	初始	一星期后	初始	一星期后	初始	一星期后
未掺杂	486.6	487.3	16 140	14 562	26.4	28.2
铈掺杂	483.5	483.9	17 609	16 903	25.6	28.0

约 10%, 半峰宽增大了 1.8 nm。而钼掺杂的量子点, 其 PL 红移极其微小(从 483.5 nm 到 483.9 nm), PL 发光强度下降了约 4%。钼掺杂的量子点 PL 峰值波长和发光强度比未掺杂的量子点更稳定。

2.3.3 钼掺杂对量子点温度稳定性分析

对钼掺杂和未掺杂的两种量子点进行相同加热处理, 记录了钼掺杂的 CsPbBr₃ 量子点和未掺杂量子点对应的 PL 光谱。如图 7 所示, 钼掺杂量子点的 PL 光谱图(图 7a)与未掺杂量子点的 PL 光谱图(图 7b)对比可看出, 在温度升高时两种量子点的 PL 发光强度都会降低, 但钼掺杂量子点在 25—60 °C 之间发光强度基本稳定, 温度上升到 120 °C 时, 两者 PL 强度均下降很大, 但钼掺杂量子点的 PL 强度相对下降更小。故钼掺杂的量子点的温度稳定性优于原始未掺杂量子点。

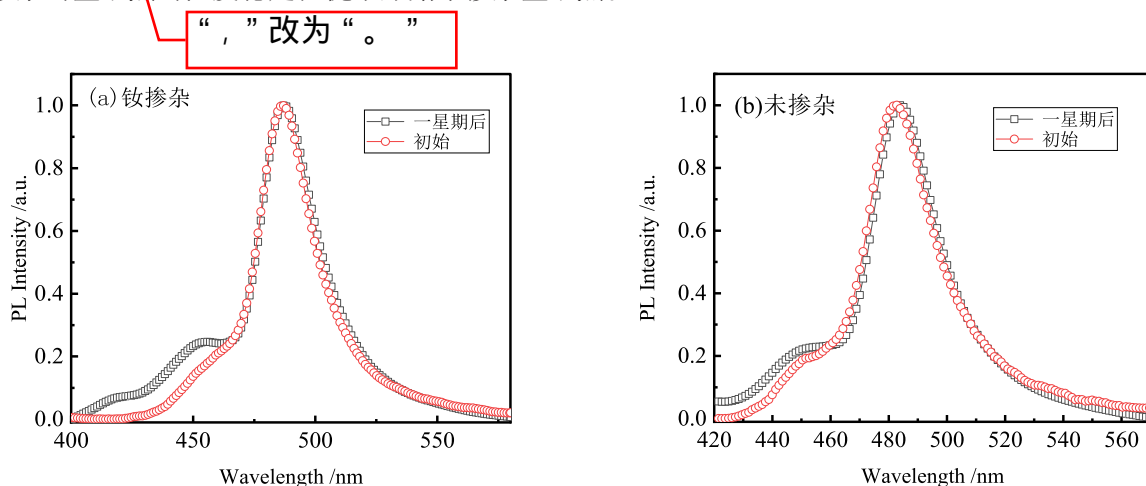


图 6 钼掺杂和未掺杂量子点初始和一星期后 PL 光谱图

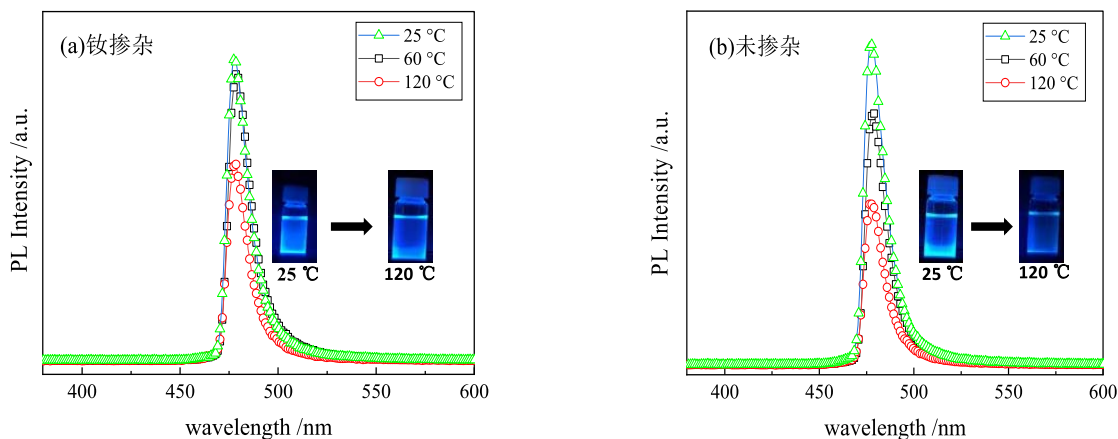


图 7 钼掺杂和未掺杂量子点不同加热温度下 PL 光谱图(插图为量子点在 365 nm 紫外灯下 PL 照片)

2.3.4 钼掺杂量子点水稳定性分析

在量子点中加入不同体积的去离子水, 记录了钼掺杂 CsPbBr₃ 量子点和原始量子点对应的 PL 光谱。加入 100 μL 去离子水后, 掺杂量子点的 PL 强度保持为初始值的 30%, 而未掺杂量子点几乎完全猝灭(图 8)。随着去离子水的加入量增加, 钼掺杂量子点的 PL 强度缓慢下降, 而未掺杂量子点的 PL 强度急剧下降。图 8 中内插图分别为添加 0 μL 和 100 μL 去离子水的钼掺杂 CsPbBr₃ 量子点和未掺杂 CsPbBr₃ 量子点在 365 nm 紫外灯照射下 PL 照片。可以看出, 钼掺杂 CsPbBr₃ 量子点在加入 100 μL 去离子水后的亮度明显高于未掺杂 CsPbBr₃ 量子点加入 100 μL 去离子水后的亮度。

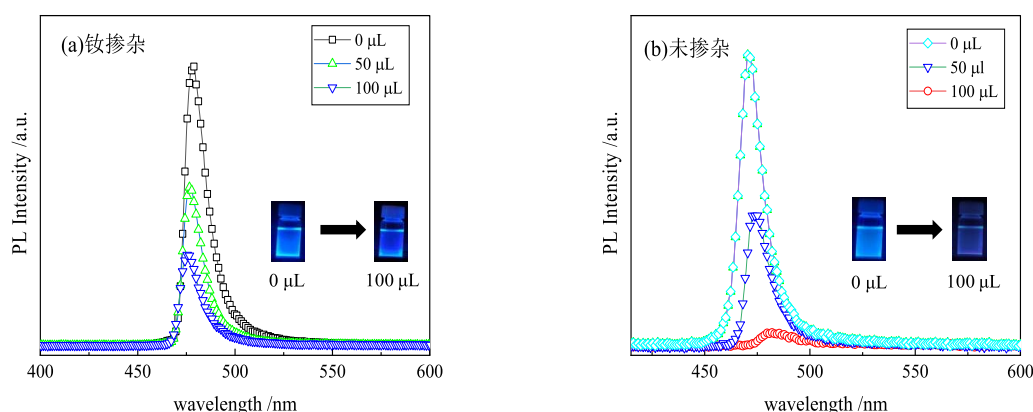


图 8 钕掺杂和未掺杂量子点加入不同量去离子水后的 PL 光谱图 (内插图为量子点在 365 nm 紫外灯下 PL 照片)

3 结论

本文采用热注法合成了钙钛矿蓝色量子点, 并通过 HBr 刻蚀、钕掺杂和改变反应温度三个方面对蓝色量子点的光致发光 (PL) 性能进行优化。首先, 量子点的 PL 发光峰差异表明, 温度升高, 量子点的尺寸增大, 导致其 PL 峰值波长出现红移; 因此, 可以通过热注法控制合成量子点的反应温度控制合成量子点的尺寸进而控制其 PL 发射波长以达到应用所需的蓝色波长发射要求。其次, 通过向前驱体溶液中加入氢溴酸 (HBr), 利用氢溴酸蚀刻不完全八面体, 经过氢溴酸刻蚀后的量子点在 PL 强度、峰值波长和半峰宽方面都优于未刻蚀过的量子点。最后, 向铅源中加入溴化钕 (NdBr_3) 为钕源的钕掺杂, 可显著提高 CsPbBr_3 量子点的水稳定性和温度稳定性。

参考文献

- [1] KOVALENKO M V, PROTESCU L, BODNARCHUK M I. Properties and potential optoelectronic applications of lead halide perovskitenanocrystals[J]. Science, 2017, 358(6364): 745-750.
- [2] LI J, GAN L, FANG Z, et al. Bright tail states in blue-emitting ultrasmall perovskite quantum dots[J]. The Journal of Physical Chemistry Letters, 2017, 8(24): 6002-6008.
- [3] KIM Y H, KIM S, KAKEKHANI A, et al. Comprehensive defect suppression in perovskitenanocrystals for high-efficiency light-emitting diodes[J]. Nature Photonics, 2021, 15(2): 148-155.
- [4] ZOU G, CHEN Z, LI Z, et al. Blue perovskite light-emitting diodes: opportunities and challenges[J]. actaphysico-chimicasinica, 2021, 37(4): 2009002.
- [5] WANG C, HAN D, WANG J, et al. Dimension control of in situ fabricated CsPbClBr_2 nanocrystal films toward efficient blue light-emitting diodes[J]. Nature Communications, 2020, 11(1): 6428.
- [6] LIU H, WU Z, SHAO J, et al. $\text{CsPb}_x\text{Mn}_{1-x}\text{Cl}_3$ perovskite quantum dots with high mn substitution ratio[J]. ACS nano, 2017, 11(2): 2239-2247.
- [7] SICHERT J A, TONG Y, MUTZ N, et al. Quantum size effect in organometal halide perovskitenanoplatelets[J]. Nano letters, 2015, 15(10): 6521-6527.
- [8] LI Y F, FENG J, SUN H B. Perovskite quantum dots for light-emitting devices[J]. Nanoscale, 2019, 41(11): 19119-19139.
- [9] PENG L, TANG A, YANG C, et al. Size-controlled synthesis of highly luminescent organometal halide perovskite quantum dots[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2016(687): 506-513.