

锡掺杂 CsPbBr<sub>3</sub> 量子点的合成及其光电性能研究曾凡菊<sup>1,2\*</sup>, 谭永前<sup>2</sup>, 张小梅<sup>2</sup>, 尹海峰<sup>2</sup>, 陈威威<sup>1</sup>, 唐孝生<sup>1\*\*</sup><sup>1</sup>重庆大学光电工程学院, 重庆 400044;<sup>2</sup>凯里学院大数据工程学院, 贵州 凯里 556011

**摘要** 采用热注入法合成了锡掺杂 CsPbBr<sub>3</sub> 量子点。透射电子显微镜和 X 射线衍射仪(XRD)的表征结果显示,少量锡掺杂可以部分替代铅,对量子点有钝化作用,减少了量子点的表面缺陷,提高了量子点的光致发光量子效率(PLQY)。当掺杂铅和锡的物质的量比为 9:1 时,量子点的 PLQY 从未掺杂时的 21.0% 提高到了 40.4%。随着锡掺杂量的增加,XRD 谱中出现了杂相,光致发光减弱,PLQY 由少量锡掺杂(铅和锡的物质的量比为 9:1)量子点的 40.4% 降低到 CsPb<sub>0.6</sub>Sn<sub>0.4</sub>Br<sub>3</sub> 的 10.4%。少量锡掺杂的 CsPb<sub>0.9</sub>Sn<sub>0.1</sub>Br<sub>3</sub> 具有最强的光致发光和电致发光,其光致发光峰位为 511 nm, PLQY 为 40.4%,电致发光峰位为 512 nm,电致发光亮度为 343.0 cd/m<sup>2</sup>,是未掺杂 CsPbBr<sub>3</sub> 量子点发光二极管亮度的 2.5 倍。本实验证明了采用少量锡掺杂 CsPbBr<sub>3</sub> (CsPb<sub>0.9</sub>Sn<sub>0.1</sub>Br<sub>3</sub>)可以降低量子点的表面缺陷,提高量子点的光致发光与电致发光性能。

**关键词** 材料; 锡掺杂 CsPbBr<sub>3</sub> 量子点; 晶体结构; 光致发光; 电致发光

中图分类号 O439

文献标志码 A

doi: 10.3788/AOS202141.0416001

Synthesis of Sn-Doped CsPbBr<sub>3</sub> Quantum Dot and Research on Its Photoelectric PropertiesZeng Fanju<sup>1,2\*</sup>, Tan Yongqian<sup>2</sup>, Zhang Xiaomei<sup>2</sup>, Yin Haifeng<sup>2</sup>,  
Chen Weiwei<sup>1</sup>, Tang Xiaosheng<sup>1\*\*</sup><sup>1</sup> College of Optoelectronic Engineering, Chongqing University, Chongqing 400044, China;<sup>2</sup> School of Big Data Engineering, Kaili University, Kaili, Guizhou 556011, China

**Abstract** The Sn-doped CsPbBr<sub>3</sub> quantum dots were synthesized by the hot injection method in this paper. The transmission electron microscope (TEM) and X-ray diffractometer (XRD) characterization results show that doping with a small amount of Sn can partially replace Pb and passivate the CsPbBr<sub>3</sub> quantum dots, reducing the surface defects of quantum dots and improving the photoluminescence quantum yield (PLQY) of the quantum dots. Specifically, in the case of  $n_{\text{Pb}}:n_{\text{Sn}}=9:1$ , the PLQY of the quantum dots is increased from 21.0% of the undoped CsPbBr<sub>3</sub> quantum dots to 40.4% of the Sn-doped ones. However, with the rise in Sn content, some heterogeneous phases appear in the XRD patterns, the photoluminescence weakens, and the PLQY decreases from 40.4% of small amount of Sn-doped ( $n_{\text{Pb}}:n_{\text{Sn}}=9:1$ ) quantum dots to 10.4% of CsPb<sub>0.6</sub>Sn<sub>0.4</sub>Br<sub>3</sub> quantum dots. In conclusion, CsPb<sub>0.9</sub>Sn<sub>0.1</sub>Br<sub>3</sub> doped with a small amount Sn has the strongest photoluminescence and electroluminescence, with a photoluminescence peak at 511 nm, a PLQY of 40.4%, an electroluminescence peak at 512 nm, and an electroluminescence brightness of 343.0 cd/m<sup>2</sup> which is 2.5 times that of the undoped CsPbBr<sub>3</sub> quantum dots. The experiments in this paper demonstrate that doping CsPbBr<sub>3</sub> with a small amount of Sn (CsPb<sub>0.9</sub>Sn<sub>0.1</sub>Br<sub>3</sub>) can decrease the surface defects of quantum dots and improve the photoluminescence and electroluminescence properties

收稿日期: 2020-08-20; 修回日期: 2020-09-08; 录用日期: 2020-10-09

基金项目: 贵州省教育厅青年科技人才成长项目(黔教合 KY 字[2019]188)、国家自然科学基金面上项目(61975023)、贵州省教育厅创新群体重大研究项目(黔教合 KY 字[2018]035)

\* E-mail: zengfanju@cqu.edu.cn; \*\* E-mail: xstang@cqu.edu.cn

of the quantum dots.

**Key words** materials; Sn-doped CsPbBr<sub>3</sub> quantum dots; crystal structure; photoluminescence; electroluminescence

**OCIS codes** 160.4236; 160.4760; 230.2670

## 1 引言

全无机卤素钙钛矿 CsPbX<sub>3</sub> (X=Cl, Br, I) 量子点因具有带隙可调、荧光量子效率高、光谱半峰全宽较窄等优点而被广泛应用于激光、光电探测及发光二极管等领域<sup>[1-4]</sup>。但卤素钙钛矿材料中所含的铅属于重金属元素,从而严重限制了它的实际应用<sup>[5]</sup>。近年来,为了降低卤素钙钛矿材料中的铅含量,各国研究者采用不同的方法进行了尝试。他们采用的方法主要有以下几种:1)采用低毒材料,例如 SiO<sub>2</sub>,对卤素钙钛矿量子点进行包覆。常见的包覆形式有单包、多包或量子点嵌入。包覆后的量子点可有效避免卤素钙钛矿量子点中铅的释放,且发光性能优异,结构稳定,但 SiO<sub>2</sub> 包覆材料的导电性能很差,在构建发光二极管等光电器件时,不利于载流子的传输,从而限制了其在光电器件领域的应用<sup>[6]</sup>。2)对全无机卤素钙钛矿的铅元素进行部分替代(掺杂),即采用非铅元素对铅实现部分替代。研究人员常采用二价金属离子,例如 Mn、Zn 或 Mg 等<sup>[7-9]</sup>,对含铅的卤素钙钛矿进行掺杂,其中 Mn 掺杂的卤素钙钛矿显示出了优异的光电性能。3)采用非铅金属对卤素钙钛矿中的铅进行全部替代,合成无铅卤素钙钛矿。典型的无铅卤素发光材料有铋基卤素钙钛矿 (Cs<sub>3</sub>Sb<sub>2</sub>X<sub>9</sub>)<sup>[10]</sup> 和铜基卤素钙钛矿 (Cs<sub>3</sub>Cu<sub>2</sub>X<sub>5</sub> 及 CsCu<sub>2</sub>X<sub>3</sub>, X=Cl, Br, I)<sup>[11-13]</sup> 等,遗憾的是,它们的荧光光谱半峰全宽均较铅基卤素钙钛矿 (15~25 nm) 的高<sup>[14-15]</sup>。众多研究证明,采用非铅金属对铅进行部分替代的方法是降低卤素钙钛矿铅含量且保持其优异光电性能的有效方法。

本研究团队采用热注入法结合调节前驱体中铅与锡的物质的量比的方法合成了 CsPbBr<sub>3</sub>、CsPb<sub>0.9</sub>Sn<sub>0.1</sub>Br<sub>3</sub>、CsPb<sub>0.8</sub>Sn<sub>0.2</sub>Br<sub>3</sub> 和 CsPb<sub>0.6</sub>Sn<sub>0.4</sub>Br<sub>3</sub> 量子点,然后用 CsPbBr<sub>3</sub> 与 CsPb<sub>0.9</sub>Sn<sub>0.1</sub>Br<sub>3</sub> 量子点制备了 Al/LiF/TPBi/CsPbBr<sub>3</sub>/PVK/PEDOT:PSS/ITO 及 Al/LiF/TPBi/CsPb<sub>0.9</sub>Sn<sub>0.1</sub>Br<sub>3</sub>/PVK/PEDOT:PSS/ITO 量子点发光二极管。对制备的量子点进行研究发现:掺杂前后量子点的荧光峰位置及电致发光峰位置基本不变,分别位于 511 nm 和 512 nm;锡低掺杂时 (CsPb<sub>0.9</sub>Sn<sub>0.1</sub>Br<sub>3</sub>),量子点的表面缺陷较少,荧光量

子效率 (PLQY) 和电致发光强度较高,量子点 PLQY 由不掺杂时的 21.0% 提高到了 40.4%,电致发光亮度由不掺杂时的 135.9 cd/m<sup>2</sup> 提高到了 343.0 cd/m<sup>2</sup>;但锡掺杂量过高 (CsPb<sub>0.8</sub>Sn<sub>0.2</sub>Br<sub>3</sub> 和 CsPb<sub>0.6</sub>Sn<sub>0.4</sub>Br<sub>3</sub>) 时,就会在结构中产生杂相,光电性能变差,CsPb<sub>0.6</sub>Sn<sub>0.4</sub>Br<sub>3</sub> 量子点的 PLQY 由未掺杂时的 21.0% 降低到了 10.4%。本文实验结果说明采用少量的锡掺杂 (CsPb<sub>0.9</sub>Sn<sub>0.1</sub>Br<sub>3</sub>) 可以降低量子点的表面缺陷,提高量子点的光致发光与电致发光性能。

## 2 实验部分

### 2.1 材料

实验材料包括碳酸铯 (Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, 分析纯)、溴化铅 (PbBr<sub>2</sub>, 纯度为 99.9%)、二溴化锡 (SnBr<sub>2</sub>, 纯度为 99.9%)、十八烯 (C<sub>18</sub>H<sub>36</sub>, 纯度为 90%)、油酸 (CH(CH<sub>2</sub>)<sub>7</sub>COOH, 纯度为 90%)、油胺 (CH<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>7</sub>CH<sub>2</sub>, 纯度为 97%)、聚 9-乙基咔唑 (PVK, (C<sub>14</sub>H<sub>11</sub>N)<sub>n</sub>)、1,3,5-三(1-苯基-1H-苯并咪唑-2-基)苯 (TPBi, C<sub>45</sub>H<sub>30</sub>N<sub>6</sub>)、氟化锂 (LiF, 纯度为 99%)、铝靶 (纯度为 99.5%)、乙酸甲酯 (C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>O<sub>2</sub>)、正己烷 (C<sub>6</sub>H<sub>14</sub>, 纯度为 97%)、聚乙撑二氧噻吩-聚 (PEDOT:PSS, 质量分数为 1.3%)、氯苯 (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>Cl, 纯度为 99.9%)、异丙醇 (C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>O, 分析纯)、丙酮 (CH<sub>3</sub>COCH<sub>3</sub>, 分析纯)、无水乙醇 (C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>O, 分析纯)、氧化铟锡导电玻璃 (ITO, In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SnO<sub>2</sub>)。

### 2.2 分析测试仪器

X 射线衍射仪 (XRD), 型号为 XRD 6100; 紫外可见分光光度计, 型号为 UV-2100; 荧光光谱仪, 型号为 Agilent Cary Eclipse; 透射电子显微镜 (TEM), 型号为 Zeiss/Libra 200 FE; 扫描电子显微镜 (SEM), 型号为 JSM-7800F; 光谱扫描色度计, 型号为 PR-670。所有表征均在大气环境中进行。

### 2.3 锡掺杂量子点的制备

采用酒精超声清洗 2 个容积为 100 mL 的三颈烧瓶 (A 和 B) 及 2 个搅拌磁子, 烘干后待用。之后按以下步骤制备锡掺杂量子点:

1) 称量 81.4 mg 碳酸铯固体粉末加入 A 烧瓶中, 然后将 4 mL 十八烯和 0.5 mL 油酸加入 A 烧瓶中;

2) 按不同配比称量总量为 0.2 mmol 的溴化铅和溴化锡混合固体粉末(锡和铅的物质的量分别为 0:1、1:9、2:8、4:6), 并加入烧瓶 B 中, 然后将 10 mL 十八烯加入 B 烧瓶中;

3) 将 A 瓶与 B 瓶通过软管相连, 通入氮气, 放入加热套, 将加热套置于搅拌台上, 在 120 °C 下加热搅拌 1 h 除水除气;

4) 向 B 烧瓶中快速加入 1 mL 油胺和 1 mL 油酸, 紧接着再将 B 瓶温度升至 180 °C, 稳定 2 min, 然后快速从 A 瓶中取出 0.85 mL 油酸铅前驱液加入 B 烧瓶中, 反应 5 s 后将 B 瓶迅速移至冰水混合溶液中进行冰浴, 直至反应结束, 即获得不同锡掺杂浓度的 CsPbBr<sub>3</sub> 量子点胶体。

采用上述方法获得的量子点胶体中的有机物较多, 会影响量子点的性能, 需对其进行纯化。即: 分别在锡掺杂量子点胶体中滴加等体积的正己烷溶液, 然后将其置于离心管中进行离心处理, 离心后的沉淀继续分散于一定量的正己烷中, 再加正己烷 2 倍体积的乙酸甲酯继续进行离心处理, 重复三次即可。最后将纯化后的量子点沉淀分散于正己烷溶液, 待用。

## 2.4 量子点发光二极管的制备

将氧化铟锡(ITO)导电玻璃衬底依次置于肥皂水、去离子水、酒精、丙酮及异丙醇溶液中分别超声清洗 30 min, 然后用氮气吹干, 再采用臭氧及紫外光照射处理 30 min。之后按如下步骤制备量子点发光二极管:

1) 将 PEDOT:PSS 用分子筛过滤后取适量滴于 ITO 衬底中心, 待其完全铺满后, 开始旋涂(旋涂速度为 4000 r/min, 旋涂时间为 20 s), 旋涂结束后将 PEDOT:PSS 湿膜移至 150 °C 的加热台上退火 15 min。

2) 在手套箱内称取 6 mg PVK, 将其溶于 1 mL 氯苯溶液中, 并于 60 °C 下搅拌直至其完全溶解, 即可获得 6 mg/mL PVK 溶液。

3) 将退火处理后的 PEDOT:PSS/ITO 移至手套箱内, 将溶解完毕的 PVK 以 2000 r/min 的转速持续旋涂于 PEDOT:PSS 表面(旋涂时间为 30 s), 旋涂结束后置于 120 °C 加热台上退火 20 min。

4) 将获得的 CsPbBr<sub>3</sub> 和 CsPb<sub>0.9</sub>Sn<sub>0.1</sub>Br<sub>3</sub> 量子点分别分散于正己烷中, 以 2000 r/min 的转速旋涂 30 s, 分别将 CsPbBr<sub>3</sub> 和 CsPb<sub>0.9</sub>Sn<sub>0.1</sub>Br<sub>3</sub> 量子点胶体旋涂于 PVK 表面, 旋涂结束后置于 50 °C 加热台上退火处理 10 min。

5) 将退火后的 CsPbBr<sub>3</sub> 或 CsPb<sub>0.9</sub>Sn<sub>0.1</sub>Br<sub>3</sub>/PVK/PEDOT:PSS/ITO 半器件加盖掩模板并置于真空蒸镀仪中进行空穴传输层和顶电极的沉积, 有效发光面的尺寸为 2 mm × 2 mm。当蒸镀仪内气压抽至 10<sup>-5</sup> Pa 以下时, 开始蒸镀。首先使用有机蒸发源沉积有机小分子 TPBi, 沉积时, 有机蒸发源的加热温度约为 200 °C, 沉积速率约为 0.04 nm/s, 当沉积的 TPBi 厚度达到 45 nm 时, 结束沉积; 接着采用无机蒸发源在 TPBi 层上沉积无机物 LiF, 对 LiF 无机源施加 12.9 A 的电流, LiF 的沉积速率为 0.01 nm/s, 当 LiF 沉积厚度达到 1 nm 时, 停止沉积; 最后采用无机蒸发源在 LiF 表面沉积厚度约为 120 nm 的铝电极, 蒸镀结束后即获得 CsPbBr<sub>3</sub> 和锡掺杂 CsPbBr<sub>3</sub> 量子点发光二极管。将合成的发光二极管从蒸镀仪中取出即可对其光电性能进行测试。

## 3 结果与讨论

### 3.1 结构表征

采用 X 射线衍射仪对 CsPbBr<sub>3</sub> 和锡掺杂 CsPbBr<sub>3</sub> 量子点的晶体结构进行表征, 表征结果如图 1 所示。

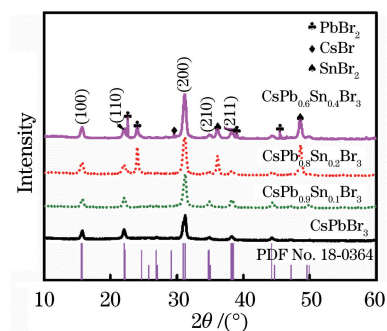


图 1 CsPbBr<sub>3</sub> 及锡掺杂 CsPbBr<sub>3</sub> 量子点的 XRD 图谱

Fig. 1 XRD patterns of CsPbBr<sub>3</sub> and Sn-doped CsPbBr<sub>3</sub> QDs

CsPbBr<sub>3</sub> 量子点的 XRD 谱如图 1 所示, 该结果与 No. 18-0364 号 PDF 卡片相符, 可在 2θ 为 15.7°、22.0°、31.2°、34.9°、38.2° 及 44.3° 位置处观察到明显的衍射峰, 分别对应 (100)、(110)、(200)、(210)、(211) 及 (202) 晶面, 说明未掺杂的 CsPbBr<sub>3</sub> 量子点属于斜方晶系<sup>[16]</sup>。对于锡掺杂的 CsPbBr<sub>3</sub> 量子点, 当铅和锡的物质的量比为 9:1 时, 衍射峰位置与未掺杂时相比没有发生明显变化, 量子点依然属于斜方晶系, 但各衍射峰均有所增强, 衍射峰的半峰全宽略有增大, 说明少量锡掺杂可以提高量子点的结晶性能, 且使量子点尺寸减小(这主要是由于 Sn<sup>2+</sup> 半径比 Pb<sup>2+</sup> 半径小<sup>[17]</sup>, 锡部分替代铅后, 量子点尺寸



减小)。随着锡掺杂量增加,XRD 衍射峰出现了明显的杂相(出现了  $\text{PbBr}_2$ 、 $\text{CsBr}$  和  $\text{SnBr}_2$  的衍射峰),当铅和锡的物质的量比为 6:4 时,杂质峰最多,说明过量的锡掺杂会引起  $\text{CsPbBr}_3$  量子点晶体结构发生较大畸变,导致  $\text{CsPbBr}_3$  结构不稳定,易发生分解。

由 XRD 结果分析可知,少量的锡掺杂可以提高  $\text{CsPbBr}_3$  的结晶性能,而引入过量的锡则会导致  $\text{CsPbBr}_3$  结构不稳定,发生晶格畸变。

### 3.2 光学性能表征

图 2 给出了  $\text{CsPbBr}_3$  及锡掺杂  $\text{CsPbBr}_3$  量子点的紫外-可见吸收(UV-Vis)光谱及光致发光(PL)光谱。从图 2(a)可以看出, $\text{CsPbBr}_3$  和锡掺杂  $\text{CsPbBr}_3$  量子点在 500 nm 附近都出现了明显的吸收峰。图 2(b)为量子点的光致发光光谱,激发波长为 365 nm,可以看出, $\text{CsPbBr}_3$  及锡掺杂  $\text{CsPbBr}_3$  量子点的光致发光光谱峰位几乎没变化,均位于 511 nm 处,半峰全宽均为 18.5 nm。实验结果显

示:少量锡掺杂  $\text{CsPbBr}_3$  (如  $\text{CsPb}_{0.9}\text{Sn}_{0.1}\text{Br}_3$ ) 量子点的光致发光峰最强,即发光强度最大;随着锡掺杂量增加,光致发光峰的强度开始下降,当铅与锡的物质的量比为 6:4( $\text{CsPb}_{0.6}\text{Sn}_{0.4}\text{Br}_3$ )时,量子点的光致发光峰强度降到最低。这说明少量的锡掺杂可以提高量子点的发光性能,而过量的锡掺杂则会降低其发光性能。

上述吸收光谱与光致发光光谱数据表明,锡掺杂  $\text{CsPbBr}_3$  不改变其吸收峰与光致发光峰的位置,但会改变其强度。这主要是因为少量锡掺杂  $\text{CsPbBr}_3$  时,锡仅部分替代了  $\text{CsPbBr}_3$  量子点中铅的位置,而多余的  $\text{SnBr}_2$  对  $\text{CsPbBr}_3$  量子点表面缺陷具有钝化作用,会减少量子点的表面缺陷,增强量子点的发光性能<sup>[18]</sup>;当  $\text{SnBr}_2$  含量增多后,不能参与钝化或替代铅的  $\text{SnBr}_2$  也增多,从而产生了其他杂相(如图 1 所示),降低了量子点的光致发光性能[如图 2(b)所示]。

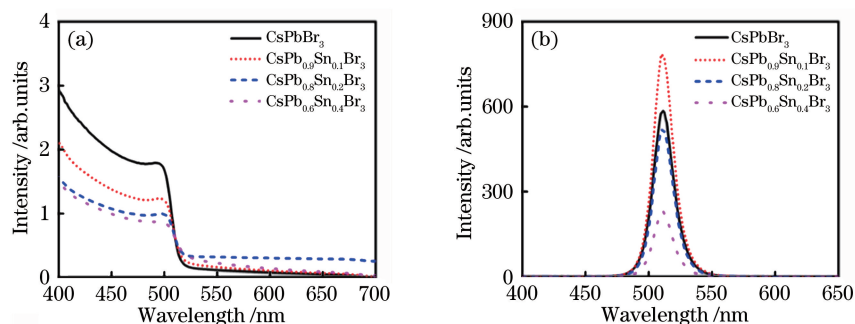


图 2  $\text{CsPbBr}_3$  及锡掺杂  $\text{CsPbBr}_3$  量子点的吸收光谱和光致发光光谱。(a)吸收光谱;(b) PL 谱

Fig. 2 Absorption spectra and photoluminescence spectroscopy of  $\text{CsPbBr}_3$  and Sn-doped  $\text{CsPbBr}_3$  QDs. (a) Absorption spectra; (b) photoluminescence spectroscopy

本团队进一步对未掺杂及锡掺杂量子点的光致发光衰减、光致发光量子产率进行了表征,结果如图 3 所示,激发波长为 365 nm。

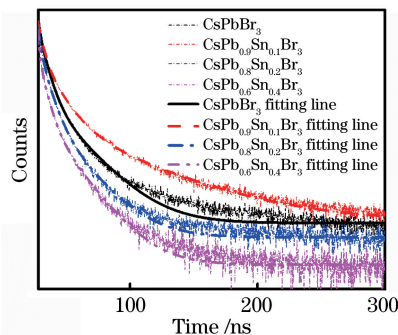


图 3  $\text{CsPbBr}_3$  及锡掺杂  $\text{CsPbBr}_3$  量子点的光致发光衰减曲线

Fig. 3 Photoluminescence decay curves of  $\text{CsPbBr}_3$  and Sn-doped  $\text{CsPbBr}_3$  QDs

本文对光致发光衰减曲线按(1)式进行了三指数拟合,其中: $\tau_1$ 、 $\tau_2$ 、 $\tau_3$  分别代表来自陷阱态发射、表面态发射和本征激子辐射复合的短寿命、中寿命和长寿命衰减寿命; $t$  代表时间; $A_1$ 、 $A_2$ 、 $A_3$  是常数,分别代表短寿命、中寿命和长寿命衰减部分对整个光谱的贡献。各量子点的光致发光平均寿命  $\tau_{\text{avg}}$  按(2)式进行了拟合计算<sup>[2]</sup>,其各项拟合结果、平均寿命及 PLQY 如表 1 所示。

$$f(t) = A_1 \exp\left(-\frac{t}{\tau_1}\right) + A_2 \exp\left(-\frac{t}{\tau_2}\right) + A_3 \exp\left(-\frac{t}{\tau_3}\right), \quad (1)$$

$$\tau_{\text{avg}} = \frac{\sum (A_i \tau_i^2)}{\sum A_i \tau_i}, i = 1, 2, 3. \quad (2)$$

结合图 3 和表 1 可以看出,  $\text{CsPbBr}_3$ 、 $\text{CsPb}_{0.9}\text{Sn}_{0.1}\text{Br}_3$ 、 $\text{CsPb}_{0.8}\text{Sn}_{0.2}\text{Br}_3$  及  $\text{CsPb}_{0.6}\text{Sn}_{0.4}\text{Br}_3$



表 1 CsPbBr<sub>3</sub> 及锡掺杂 CsPbBr<sub>3</sub> 量子点的光致发光衰减拟合参数及 PLQYTable 1 Fitting results fitted by photoluminescence decay curves and PLQY of CsPbBr<sub>3</sub> and Sn-doped CsPbBr<sub>3</sub> QDs

QDs	A <sub>1</sub> /%	τ <sub>1</sub> /ns	A <sub>2</sub> /%	τ <sub>2</sub> /ns	A <sub>3</sub> /%	τ <sub>3</sub> /ns	τ <sub>avg</sub> /ns	PLQY /%
CsPbBr <sub>3</sub>	36.1	5.56	59.7	1.39	4.2	22.9	9.0	21.0
CsPb <sub>0.9</sub> Sn <sub>0.1</sub> Br <sub>3</sub>	23.9	12.5	73.1	3.65	3.0	56.0	19.3	40.4
CsPb <sub>0.8</sub> Sn <sub>0.2</sub> Br <sub>3</sub>	30.7	6.2	65.6	1.8	3.7	20.9	7.8	17.6
CsPb <sub>0.6</sub> Sn <sub>0.4</sub> Br <sub>3</sub>	0.4	19.1	4.4	5.1	95.2	1.2	2.7	10.4

对应的光致发光寿命分别为 9.0 ns、19.3 ns、7.8 ns、2.7 ns, PLQY 依次为 21.0%、40.4%、17.6% 及 10.4%。少量锡掺杂(如 CsPb<sub>0.9</sub>Sn<sub>0.1</sub>Br<sub>3</sub> 量子点)时,光致发光寿命及 PLQY 均最高,且均比未掺杂 CsPbBr<sub>3</sub> 量子点高,光致发光寿命由未掺杂时的 9.0 ns 提高到了 19.3 ns, PLQY 由未掺杂时的 21.0% 提高到了 40.4%;随着锡掺杂量增加,光致发光寿命及 PLQY 均迅速降低, CsPb<sub>0.6</sub>Sn<sub>0.4</sub>Br<sub>3</sub> 量子点的光致发光寿命及 PLQY 均最低,光致发光寿命由未掺杂时的 9.0 ns 降至 2.7 ns, PLQY 由未掺杂时的 21.0% 降低到了 10.4%。这说明少量锡掺杂时,量子点的缺陷最少,光致发光衰减得最慢, PLQY 最高,而随着锡掺杂量增大,量子点缺陷逐渐增多,影响了量子点的发光性能,量子点的光致发光寿命及 PLQY 均降低。PLQY 的结果与图 2(b) 所示的光致发光光谱一致。

### 3.3 形貌表征

上述结果表明,少量锡掺杂的量子点(CsPb<sub>0.9</sub>Sn<sub>0.1</sub>Br<sub>3</sub> 量子点)具有优异的光致发光性能,因而本文进一步采用透射电子显微镜对未掺杂的 CsPbBr<sub>3</sub> 量子点及少量锡掺杂的 CsPb<sub>0.9</sub>Sn<sub>0.1</sub>Br<sub>3</sub> 量子点的形貌进行了表征,表征结果如图 4 所示。由图 4(a)、(b)可以看出, CsPbBr<sub>3</sub> 量子点及少量锡掺杂的 CsPbBr<sub>3</sub> 量子点均呈四方体结构,且大小均匀。从量子点的粒径统计分析结果可以看出,未掺杂 CsPbBr<sub>3</sub> 量子点的平均粒径约为 13.02 nm[如图 4(c)所示], CsPb<sub>0.9</sub>Sn<sub>0.1</sub>Br<sub>3</sub> 量子点的平均粒径约为 11.90 nm[如图 4(d)所示],比未掺杂的 CsPbBr<sub>3</sub> 量子点的平均粒径减小了 1.12 nm。这主要是由于离子半径小于 Pb<sup>2+</sup> 的 Sn<sup>2+</sup> 部分替代 Pb<sup>2+</sup> 后,晶粒尺寸减小。该结果与图 1 所示的 XRD 结果一致,说明部分 Sn<sup>2+</sup> 进入了 CsPbBr<sub>3</sub> 晶格,并部分替代了

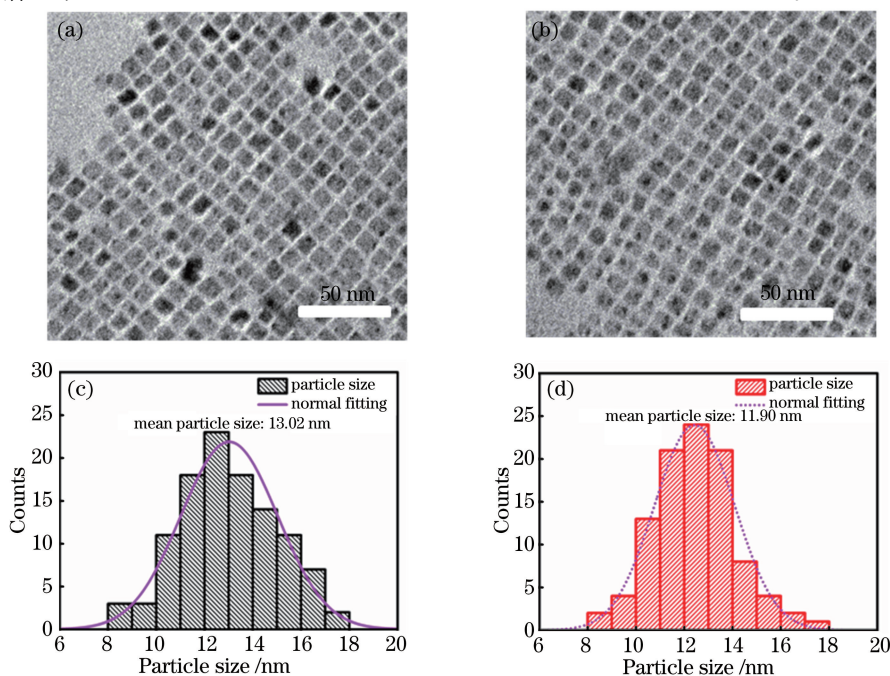


图 4 量子点的 TEM 形貌及粒径分布。(a) CsPbBr<sub>3</sub> 量子点的 TEM 形貌;(b) CsPb<sub>0.9</sub>Sn<sub>0.1</sub>Br<sub>3</sub> 量子点 TEM 形貌;  
(c) CsPbBr<sub>3</sub> 量子点的粒径分布;(d) CsPb<sub>0.9</sub>Sn<sub>0.1</sub>Br<sub>3</sub> 量子点的粒径分布

Fig. 4 TEM images and particle size distributions. (a) TEM image of CsPbBr<sub>3</sub> QDs; (b) TEM image of CsPb<sub>0.9</sub>Sn<sub>0.1</sub>Br<sub>3</sub> QDs; (c) particle size distribution of CsPbBr<sub>3</sub> QDs; (d) particle size distribution of CsPb<sub>0.9</sub>Sn<sub>0.1</sub>Br<sub>3</sub> QDs

CsPbBr<sub>3</sub> 晶格中 Pb<sup>2+</sup> 的位置。

### 3.4 量子点电致发光性能表征

上述的晶体结构与光学性能表征均证明少量锡掺杂可以有效降低 CsPbBr<sub>3</sub> 量子点的表面缺陷,提高量子点的光致发光性能。分散于正己烷的 CsPb<sub>0.9</sub>Sn<sub>0.1</sub>Br<sub>3</sub> 和 CsPbBr<sub>3</sub> 量子点胶体的荧光图如图 5 所示,照射的紫外光波长为 365 nm。从图 5 中可以看出,CsPb<sub>0.9</sub>Sn<sub>0.1</sub>Br<sub>3</sub> 量子点比 CsPbBr<sub>3</sub> 量子点胶体的荧光更强,这与图 2(b)所示的光致发光结果及表 1 的 PLQY 结果一致。

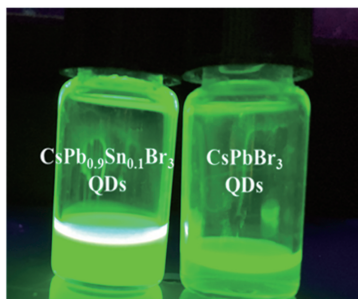


图 5 CsPb<sub>0.9</sub>Sn<sub>0.1</sub>Br<sub>3</sub> 与 CsPbBr<sub>3</sub>

量子点胶体在 365 nm 紫外光照射下的荧光图

Fig. 5 Photofluorogram of CsPb<sub>0.9</sub>Sn<sub>0.1</sub>Br<sub>3</sub> and

CsPbBr<sub>3</sub> QDs under UV light irradiation (365 nm)

接下来,本文对两种量子点的电致发光性能进行了研究。分别以 CsPbBr<sub>3</sub> 量子点和

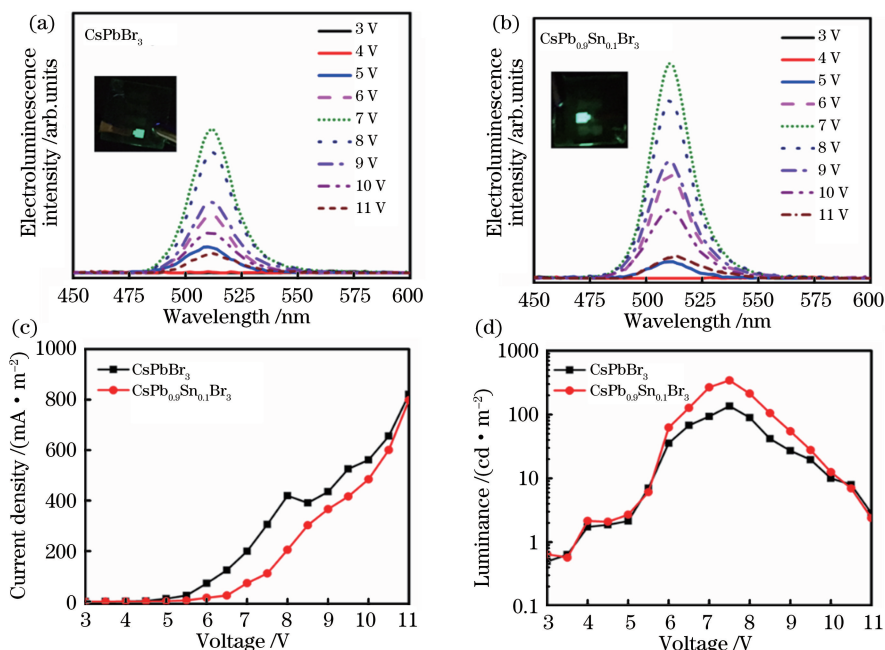


图 7 QLED 的电致发光性能。(a)不同电压下 Al/LiF/TPBi/CsPbBr<sub>3</sub>/PVK/PEDOT:PSS/ITO 的电致发光光谱;(b)不同电压下 Al/LiF/TPBi/CsPb<sub>0.9</sub>Sn<sub>0.1</sub>Br<sub>3</sub>/PVK/PEDOT:PSS/ITO 的电致发光光谱;(c)电流密度-电压曲线;(d)亮度-电压曲线

Fig. 7 Electroluminescence performance of QLED. (a) Electroluminescence spectra of Al/LiF/TPBi/CsPbBr<sub>3</sub>/PVK/PEDOT:PSS/ITO device at different voltages; (b) electroluminescence spectra of Al/LiF/TPBi/CsPb<sub>0.9</sub>Sn<sub>0.1</sub>Br<sub>3</sub>/PVK/PEDOT:PSS/ITO device at different voltages; (c) current density-voltage curves; (d) luminance-voltage curves

CsPb<sub>0.9</sub>Sn<sub>0.1</sub>Br<sub>3</sub> 量子点胶体作为发光层,ITO 作为底电极,PEDOT:PSS 及 PVK 作为空穴传输层,TPBi 作为电子传输层,铝作为顶电极,制备了正置结构的 Al/LiF/TPBi/CsPbBr<sub>3</sub>/PVK/PEDOT:PSS/ITO 和 Al/LiF/TPBi/CsPb<sub>0.9</sub>Sn<sub>0.1</sub>Br<sub>3</sub>/PVK/PEDOT:PSS/ITO 量子点发光二极管。量子点发光二极管垂直结构堆叠图如图 6 所示。

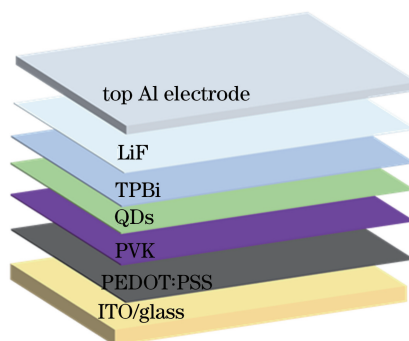


图 6 Al/LiF/TPBi/QDs/PVK/PEDOT:PSS/ITO 量子点发光二极管结构堆叠示意图

Fig. 6 Schematic of Al/LiF/TPBi/QDs/PVK/PEDOT:PSS/ITO quantum dot light emitting diodes vertical stack structure

采用光谱扫描色度计对量子点发光二极管(QLED)的电致发光性能进行了测试表征,测试环境为大气氛围,测试结果如图 7 所示。

当施加电压为 5 V 时,二极管开始发光;随着电压增加,发光强度逐渐增大,量子点二极管电流密度随电压的变化趋势与二极管电流-电压特性曲线相似<sup>[2]</sup>,如图 7(c)所示。当施加的电压达到 7 V 时,量子点发光二极管的电致发光亮度最强,以 CsPbBr<sub>3</sub> 和 CsPb<sub>0.9</sub>Sn<sub>0.1</sub>Br<sub>3</sub> 量子点为发光层制备的二极管的电致发光峰位均位于 512 nm 附近[如图 7(a)、(b)所示],对应的国际照明委员会(CIE)色坐标分别为(0.092, 0.702)和(0.067, 0.664)(如图 8 所示),均属于绿光发射<sup>[14]</sup>。以少量锡掺杂的 CsPb<sub>0.9</sub>Sn<sub>0.1</sub>Br<sub>3</sub> 量子点为发光层制备的发光二极管的电致发光亮度比以未掺杂 CsPbBr<sub>3</sub> 量子点为发光层的二极管更强,由未掺杂 CsPbBr<sub>3</sub> 量子点为发光层的二极管的 135 cd/m<sup>2</sup> 增大到了 343.0 cd/m<sup>2</sup>,如图 7(d)所示。当施加电压大于 7 V 后,器件的发光强度逐渐变弱。量子点发光二极管的电致发光研究表明,少量锡掺杂的量子点由于表面缺陷减少,降低了量子点发光二极管的非辐射复合中心,有效提高了量子点发光二极管的电致发光性能<sup>[19-20]</sup>。

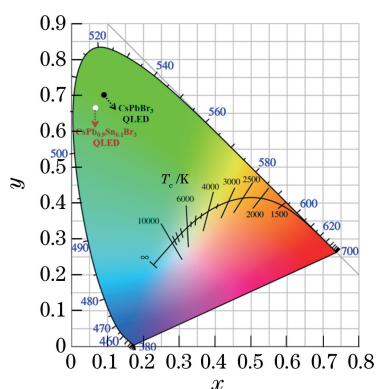


图 8 CsPbBr<sub>3</sub> QLED 及锡掺杂

CsPb<sub>0.9</sub>Sn<sub>0.1</sub>Br<sub>3</sub> QLED 的 CIE 坐标

Fig. 8 CIE coordinates of CsPbBr<sub>3</sub> QLED and Sn-doped CsPb<sub>0.9</sub>Sn<sub>0.1</sub>Br<sub>3</sub> QLED

## 4 结 论

采用热注入法合成了 CsPbBr<sub>3</sub> 量子点及锡掺杂量子点,对其进行研究后发现:少量锡掺杂可部分替代铅,且可对 CsPbBr<sub>3</sub> 量子点起到钝化作用,量子点的光致发光增强;随着锡掺杂量增加,XRD 谱图中出现了杂相,光致发光减弱,其中少量锡掺杂的 CsPb<sub>0.9</sub>Sn<sub>0.1</sub>Br<sub>3</sub> 具有最强的光致发光,其 PLQY 由未掺杂时的 21.0% 提高到了 40.4%。

此外,本文还合成了 Al/LiF/TPBi/CsPbBr<sub>3</sub>/

PVK/PEDOT : PSS/ITO 及 Al/LiF/TPBi/CsPb<sub>0.9</sub>Sn<sub>0.1</sub>Br<sub>3</sub>/PVK/PEDOT : PSS/ITO 量子点发光二极管,对其电致发光性能进行研究后发现,采用少量锡掺杂的 CsPb<sub>0.9</sub>Sn<sub>0.1</sub>Br<sub>3</sub> 制备的量子点发光二极管的电致发光比采用 CsPbBr<sub>3</sub> 制备的量子点发光二极管更强,电致发光亮度为 343.0 cd/m<sup>2</sup>。这说明少量锡掺杂量子点可以有效降低量子点的表面缺陷,并可有效提高量子点的光致发光和电致发光性能。

## 参 考 文 献

- [1] Roman B J, Sheldon M. The role of mid-gap states in all-inorganic CsPbBr<sub>3</sub> nanoparticle one photon up-conversion[J]. Chemical Communications, 2018, 54(50): 6851-6854.
- [2] Le Q V, Kim J B, Kim S Y, et al. Structural investigation of cesium lead halide perovskites for high-efficiency quantum dot light-emitting diodes[J]. The Journal of Physical Chemistry Letters, 2017, 8(17): 4140-4147.
- [3] Liu D J, Hu Z P, Hu W, et al. Two-step method for preparing all-inorganic CsPbBr<sub>3</sub> perovskite film and its photoelectric detection application[J]. Materials Letters, 2017, 186: 243-246.
- [4] Zhang W J, Zhang Q, Yang L, et al. Improved charge balance of quantum dot light-emitting diodes via spiro-OMeTAD electron blocking layer[J]. Acta Optica Sinica, 2019, 39(5): 0523003. 张文静, 张芹, 杨亮, 等. 基于 Spiro-OMeTAD 电子阻挡层的量子点发光二极管电荷平衡改善[J]. 光学学报, 2019, 39(5): 0523003.
- [5] Liang L S, Gao P. Lead-free hybrid perovskite absorbers for viable application: can we eat the cake and have it too?[J]. Advanced Science, 2018, 5(2): 1700331.
- [6] Calisi N, Caporali S, Milanese A, et al. Composition-dependent degradation of hybrid and inorganic lead perovskites in ambient conditions [J]. Topics in Catalysis, 2018, 61(9/10/11): 1201-1208.
- [7] Li D Y, Xu W, Zhou D L, et al. Cesium tin halide perovskite quantum dots as an organic photoluminescence probe for lead ion[J]. Journal of Luminescence, 2019, 216: 116711.
- [8] Tang X S, Chen W W, Liu Z Z, et al. Ultrathin, core-shell structured SiO<sub>2</sub> coated Mn<sup>2+</sup>-doped perovskite quantum dots for bright white light-emitting diodes[J]. Small, 2019, 19(15): 1900484.
- [9] Fan Q Q, Biesold-Mcgee G V, Ma J Z, et al. Lead-free halide perovskite nanocrystals: crystal structures, synthesis, stabilities, and optical



- properties [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2020, 59(3): 1030-1046.
- [10] Zhang J, Yang Y, Deng H, et al. High quantum yield blue emission from lead-free inorganic antimony halide perovskite colloidal quantum dots [J]. *ACS Nano*, 2017, 11(9): 9294-9302.
- [11] Zeng F J, Guo Y Y, Hu W, et al. Green anti-solvent assisted crystallization strategy for air-stable uniform  $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$  perovskite films with highly efficient blue photoluminescence [J]. *Journal of Luminescence*, 2020, 223: 117178.
- [12] Jun T, Sim K, Iimura S, et al. Lead-free highly efficient blue-emitting  $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$  with 0D electronic structure [J]. *Advanced Materials*, 2018, 30(43): 1804547.
- [13] Rocanova R, Yangui A, Seo G, et al. Bright luminescence from nontoxic  $\text{CsCu}_2\text{X}_3$  ( $\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ) [J]. *ACS Materials Letters*, 2019, 1(4): 459-465.
- [14] Ma Z, Wang L, Ji X, et al. Lead-free metal halide perovskites and perovskite derivatives as an environmentally friendly emitter for light-emitting device applications [J]. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2020, 11(14): 5517-5530.
- [15] Su C, Chen G C, Zheng S W, et al. Response characteristic of blue light-emitting diodes [J]. *Acta Optica Sinica*, 2013, 33(6): 0623002.  
苏晨, 陈贵楚, 郑树文, 等. 蓝光发光二极管的响应特性 [J]. *光学学报*, 2013, 33(6): 0623002.
- [16] Chen W W, Tang X S, Wangyang P H, et al. Surface-passivated cesium lead halide perovskite quantum dots: toward efficient light-emitting diodes with an inverted sandwich structure [J]. *Advanced Optical Materials*, 2018, 6(14): 1800007.
- [17] van der Stam W, Geuchies J J, Altantzis T, et al. Highly emissive divalent-ion-doped colloidal  $\text{CsPb}_{1-x}\text{MxBr}_3$  perovskite nanocrystals through cation exchange [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2017, 139(11): 4087-4097.
- [18] Song J Z, Fang T, Li J H, et al. Organic-inorganic hybrid passivation enables perovskite QLEDs with an EQE of 16.48% [J]. *Advanced Materials*, 2018, 30(50): 1805409.
- [19] Song J Z, Li J H, Xu L M, et al. Room-temperature triple-ligand surface engineering synergistically boosts ink stability, recombination dynamics, and charge injection toward EQE-11.6% perovskite QLEDs [J]. *Advanced Materials*, 2018, 30(30): 1800764.
- [20] Ban Z, Liang J Q, Lü J G, et al. Photoelectric characteristics of micro flip-chip AlGaInP light emitting diode array [J]. *Acta Optica Sinica*, 2018, 38(9): 0923001.  
班章, 梁静秋, 吕金光, 等. 微型倒装 AlGaInP 发光二极管阵列器件的光电性能 [J]. *光学学报*, 2018, 38(9): 0923001.