

嵌入 CsPbBr₃@ZnO 量子点的高稳定聚合物薄膜黄胜^{1*}, 张辉^{1**}, 李苑^{1,2}, 徐文杰¹, 边策¹, 高莎莎¹, 彭敏^{3***}¹中国矿业大学材料与物理学院, 江苏 徐州 221116;²浙江大学材料科学与工程学院, 浙江 杭州 310058;³中国矿业大学安全工程学院, 江苏 徐州 221116

摘要 为了提升铯铅溴(CsPbBr₃)量子点(QDs)的稳定性,提出了一种新方法:在CsPbBr₃量子点表面原位包覆二乙基锌,使用高分子聚合物聚甲基丙烯酸甲酯进行封装,将表面与二乙基锌配位的量子点嵌入聚甲基丙烯酸甲酯中,并放入空气中将二乙基锌氧化为ZnO,获得性能稳定的氧化锌包覆CsPbBr₃量子点的聚甲基丙烯酸甲酯膜。所制备的量子点薄膜具有较好的水稳定性和光学特性,光致发光量子产率(PLQY)高达82.2%;在水中浸泡7d后,荧光强度保持初始值的55.4%。随后,将所制备的绿量子点薄膜与红色荧光粉和蓝光二极管进行集成,制备了白光发光器件,其显示白光色坐标为(0.32,0.34),色域覆盖度为127.18%的NTSC和色域覆盖度为94.96%的Rec. 2020色域。

关键词 量子光学; 钙钛矿; 量子点; 包覆; 聚甲基丙烯酸甲酯; 二乙基锌

中图分类号 O69

文献标志码 A

DOI: 10.3788/AOS231351

1 引言

钙钛矿量子点(PQDs)因其光致发光量子产率(PLQY)高、波长可调谐、吸收范围较宽以及独特的量子限域效应等优良性能^[1-6]而被广泛应用于太阳能电池、LED显示、光电探测器、气体传感等领域^[3,7-21]。钙钛矿的化学结构通式为ABX₃^[22],由一价阳离子A(MA⁺、FA⁺、Cs⁺等)、二价金属阳离子B(Pb²⁺、Sn²⁺、Bi²⁺等)和卤族元素X(Cl⁻、Br⁻、I⁻等)组成。钙钛矿量子点目前面临的挑战包括其在环境条件下的稳定性和易降解性^[23]。当暴露在空气中时,空气中的氧气会与钙钛矿表面缺陷结合,光照下易生成超氧电对,造成级联破坏,使钙钛矿性能迅速衰减^[24]。进一步地,空气中的水和氧气极易导致钙钛矿量子点的八面体结构降解,从而失去发射性能,转变为非发射状态^[25]。同样地,钙钛矿量子点暴露在环境条件下会发生化学降解,表面有机胺吸收水分,易导致其量子产率下降^[23]。例如:当将CsPbBr₃钙钛矿量子点置于空气中,在紫外灯照射下进行观察时,溶液会逐渐从发绿光变为不发光,这是由于空气中的水和氧气等物质破坏了CsPbBr₃量子点的八面体结构^[25]。相关研究发现,在自然光照条件下,钙钛矿材料中存在的有机胺会吸收水分并发生化学降解,从而降低量子产率^[26]。这个缺点限制了钙

钛矿量子点在商业化进程中的应用,因此,如何提高钙钛矿量子点的稳定性成为当前迫切需要解决的问题。近年来,研究人员尝试使用聚合物包覆来保持CsPbX₃量子点的优异光学性能,形成核壳结构,但这些钙钛矿量子点聚合物薄膜依然存在缝隙,氧气可以穿越高分子与钙钛矿量子点发生反应,不稳定性问题仍然存在^[27]。此外,离子掺杂、配体修饰和表面包覆等提升钙钛矿量子点稳定性的策略也被相继提出。其中,离子掺杂能有效调控量子点的光电子特性和稳定性,但同时却对带边载流子的特性造成较大影响并增强形成能^[28]。配体修饰则是配体与量子点表面发生相互作用,从而减少表面缺陷、提高量子点的光学性能^[29-30],但在极性溶剂(尤其是水)中防止表面损伤和结晶相变方面表现不佳。表面包覆则能够隔离环境,从而极大减少了量子点的降解,继而有效提高量子点的耐水性和耐氧性,同时还可以避免因团聚造成的发光效率降低,因此逐渐成为近年来的研究热点^[31]。

本文就钙钛矿量子点稳定性提升的需求,选择CsPbBr₃量子点作为钙钛矿量子点的代表,采用二乙基锌与其表面进行配位,使其分散于聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA),干燥成膜,放入空气中,使二乙基锌原位氧化为包覆于CsPbBr₃量子点表面的ZnO保护层,最终获得嵌入CsPbBr₃@ZnO量子点的PMMA薄膜,以

收稿日期: 2023-08-02; 修回日期: 2023-09-05; 录用日期: 2023-09-21; 网络首发日期: 2023-09-28

基金项目: 江苏省自然科学基金(BK20210494, BK20221124)、国家自然科学基金(52204254, 52303356)、中央高校基本科研业务费专项资金(2022QN1010)

通信作者: *huangsheng@cumt.edu.cn; **ts21180106p31@cumt.edu.cn; ***pengmin@cumt.edu.cn

使钙钛矿量子点免受大气中水分和氧气的影响。该方法旨在提高钙钛矿量子点的稳定性,并为其实际应用提供新的思路。

2 实验部分

2.1 Cs 前驱体的制备

将全氟己酸(上海麦克林生化科技有限公司)和十二烷基苯磺酸(上海麦克林生化科技有限公司)按照体积比为 1:1 混合,在 80 °C 下搅拌至混合均匀(混合酸)。将 0.0294 g 碳酸铯(上海阿拉丁生化科技股份有限公司)、120 μL 全氟己酸和十二烷基苯磺酸的混合酸、17.88 mL 甲苯(上海泰坦科技股份有限公司),加入到样品瓶,置于磁力搅拌器上,在 80 °C、500 r/min 条件下搅拌,直至完全溶解,溶液呈无色透明状态。

2.2 Pb 前驱体的制备

称量 0.0661 g 溴化铅(上海麦克林生化科技有限公司)、0.1237 g 四庚基溴化铵(上海阿拉丁生化科技股份有限公司),量取 18 mL 甲苯(上海泰坦科技股份有限公司)加入样品瓶中,置于磁力搅拌器在温度为 80 °C、转速为 500 r/min 的条件下搅拌,至溶液完全溶解且无色透明。

2.3 PMMA 甲苯溶液

制备 0.125 g/mL 的 PMMA[阿法埃莎(中国)化学有限公司]溶液,溶剂为甲苯。

2.4 嵌入 CsPbBr₃@ZnO 量子点的 PMMA 聚合物薄膜合成

量取 1.5 mL PMMA 甲苯溶液和 3 mL 铯前驱体加入 20 mL 样品瓶中,使用磁力搅拌器在 80 °C 下搅拌 10 min 至混合均匀,使 Cs 前驱体均匀分散在 PMMA 溶液中,继续在温度为 80 °C、转速为 500 r/min 的磁力搅拌器上搅拌,边搅拌边加入 3 mL Pb 前驱体溶液,溶液迅速变为黄绿色溶液。合成 CsPbBr₃ 钙钛矿量子点后,将其放置在磁力搅拌器上。随后在充满 N₂ 氛围的手套箱中,室温下向黄绿色钙钛矿量子点溶液中边搅拌边缓慢加入二乙基锌,与 CsPbBr₃ 量子点表面进行配位,溶液存在一定的变色过程,在室温下搅拌 24 h 即可恢复为黄绿色溶液。向二乙基锌配位的 CsPbBr₃ 钙钛矿量子点溶液中加入 0.5625 g PMMA 粉末,减少溶液流动性,在温度为 80 °C、转速为 500 r/min 的磁力搅拌器上搅拌,至溶液中无明显颗粒感,在室温下搅拌。取 1000 μL CsPbBr₃ 钙钛矿量子点溶液放置于聚对苯二甲酸乙二酯(PET)基底上,通过刮刀刮涂 1000 μm 厚度的薄膜,再转移至 60 °C 恒温热台烘干,10 min 后即可得到透明、表面平整的钙钛矿量子点-高分子复合薄膜(嵌入 CsPbBr₃@ZnO 量子点的 PMMA 聚合物薄膜),且复合薄膜在紫外灯照射下发出明亮的绿光。本研究中量子点的合成与高分子聚合物包覆成膜的全过程如图 1 所示。

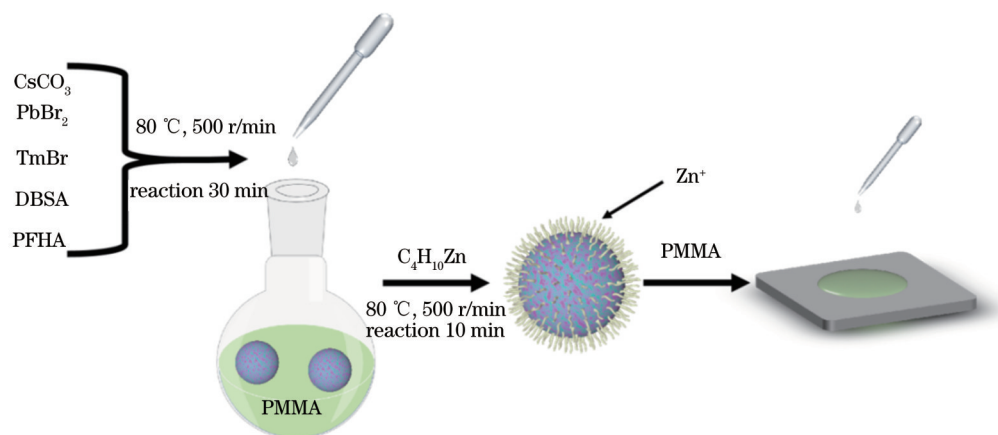


图 1 CsPbBr₃@ZnO/PMMA 量子点合成及高分子光学膜制备的流程图

Fig. 1 Flow chart of synthesis of CsPbBr₃@ZnO/PMMA QDs and preparation of polymer luminescent film

3 分析与讨论

在量子点的合成过程中,与二乙基锌配位的量子点 CsPbBr₃@ZnO 理论结构模型如图 2(a)所示,量子点周围被二乙基锌所包裹,CsPbBr₃-Zn 量子点以二乙基锌作为配体,暴露在空气中后,表面的二乙基锌极易被氧化为 ZnO,包覆量子点,形成嵌入 CsPbBr₃@ZnO 量子点的 PMMA 聚合物薄膜(CsPbBr₃@ZnO/PMMA)。接下来,采用 X 射线衍射(XRD)、X 射线光电子能谱(XPS)、透射电子显微镜(TEM)表征来进一

步论证结构。首先,分别将 CsPbBr₃ QDs 与 CsPbBr₃@ZnO QDs 溶液旋涂于硅片上,烘干后进行 XRD 测试研究。样品的 XRD 谱图如图 2(b)所示。两种样品的 XRD 谱图均有三个主导峰,分别对应于 CsPbBr₃(PDF 卡片 54-0752)的(010)、(110)和(020)晶面^[32]。此外,配体修饰后的 XRD 峰的位置和强度没有发生明显变化,说明二乙基锌的加入没有破坏 PQDs 的晶体结构。接着,利用场发射扫描电子显微镜(FESEM)和能量色散 X 射线(EDX)光谱结果对 CsPbBr₃@ZnO/PMMA 量子点膜的形貌和原子组成进

行研究,如图 2(c)、(d)所示。通过扫描电子显微镜 (SEM)图可见,CsPbBr₃@ZnO/PMMA 量子点膜表面形貌紧凑光滑,元素(Cs、Pb、Br、Zn)均匀分布在量子点薄膜中,且 Zn 元素与 Cs、Pb、Br 重叠分布,表明二乙基锌均匀配位在量子点上,二乙基锌与氧气接触后,会转化为 ZnO,意味着此时在量子点表面包覆的是 ZnO,CsPbBr₃-Zn 氧化为 CsPbBr₃@ZnO^[16]。随后,分别用 TEM 和高分辨率透射电镜 (HRTEM) 对

CsPbBr₃@ZnO 量子点的形貌和晶体平面进行了表征。图 2(e)显示大量的矩形和立方结构 CsPbBr₃@ZnO 量子点,说明合成的 CsPbBr₃@ZnO/PMMA 量子点在溶剂中是单分散的,平均尺寸为 12.22 nm,具有良好的均匀性。晶格条纹图像[图 2(f)]显示,晶面间距为 0.32 nm,对应立方结构(111)晶面^[32],这些结果表明 ZnO 的成功包覆并未改变 CsPbBr₃量子点原有的立方结构。

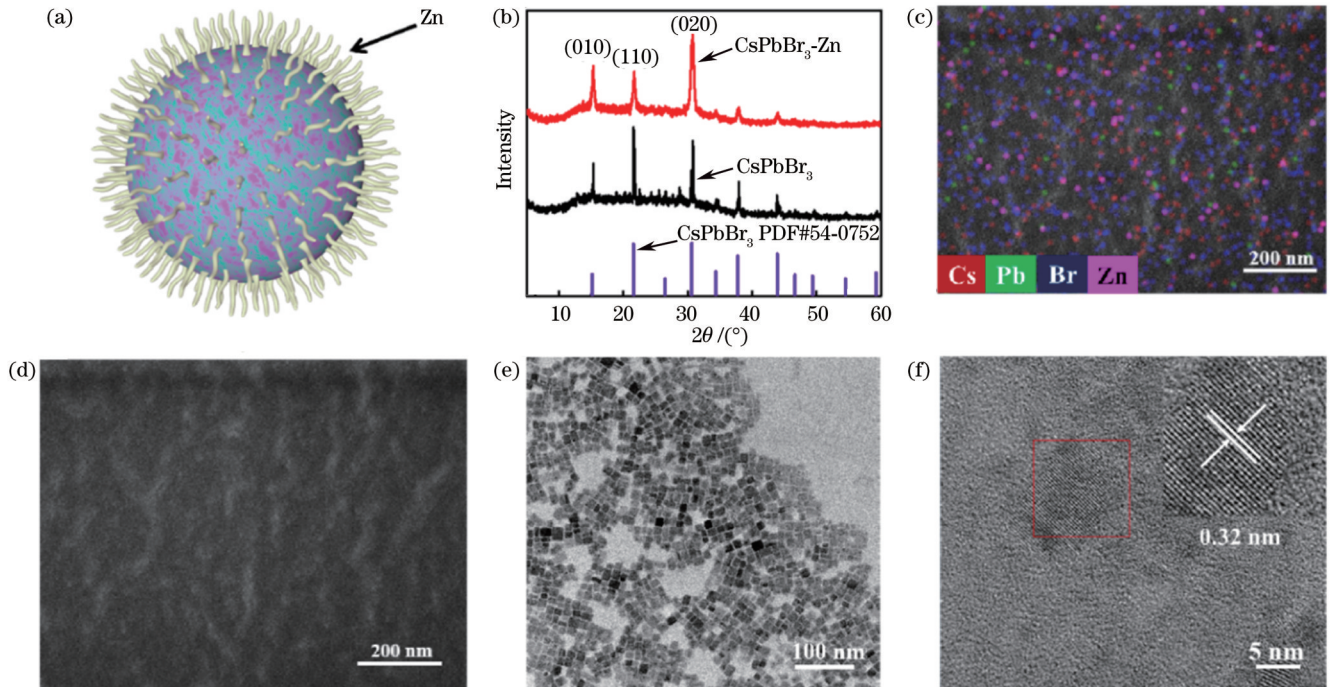


图 2 CsPbBr₃量子点的结构表征。(a)CsPbBr₃@ZnO量子点的理想模型;(b)CsPbBr₃量子点和CsPbBr₃@ZnO的XRD图谱;(c)(d)CsPbBr₃@ZnO/PMMA薄膜的能谱仪(EDS)元素映射图像及对应的SEM图;(e)(f)CsPbBr₃@ZnO/PMMA薄膜的TEM和HRTEM图像

Fig. 2 Structural characterization of CsPbBr₃ QDs. (a) Ideal model of CsPbBr₃@ZnO QDs; (b) XRD patterns of CsPbBr₃ QDs and CsPbBr₃@ZnO; (c)(d) EDS element mapping images and corresponding SEM images of CsPbBr₃@ZnO/PMMA films; (e)(f) TEM and HRTEM images of CsPbBr₃@ZnO/PMMA films

图 3(a)~(e)展示了CsPbBr₃@ZnO和CsPbBr₃量子点的XPS。由图 3(a)可见,位于1021.78 eV和1044.98 eV的CsPbBr₃@ZnO量子点中出现了对应Zn的结合能峰,证明了Zn²⁺的存在^[14]。图 3(b)中CsPbBr₃@ZnO量子点的Cs 3d谱在723.93 eV和737.88 eV处有两个优势峰^[32]。图 3(c)中,137.76 eV、142.66 eV和137.97 eV、142.78 eV处有Pb 4f的结合能峰,分别对应Pb 4f_{7/2}和Pb 4f_{5/2}^[16]。与CsPbBr₃量子点中的Cs 3d和Pb 4f相比,CsPbBr₃@ZnO量子点的XPS峰明显向更高的结合能位置移动。O 1s的结合能峰也从531.56 eV移动到CsPbBr₃@ZnO量子点的531.68 eV^[16],表明CsPbBr₃量子点被ZnO包覆后,化学键能增强,晶体结构变得更稳定。图 3(e)则显示了两个样品的Zn 2p、Cs 3d、Pb 4f、Br 3d和O 1s元素的总能谱。

为了进一步分析钙钛矿量子点的表面状态,使用

FTIR表征了表面官能团,样品的FTIR光谱如图 3(f)所示,图中3649.249 cm⁻¹处为O—H伸缩振动峰,2987.956 cm⁻¹、2900.831 cm⁻¹为—CH的伸缩振动峰^[32],2365.227 cm⁻¹是与CF₂主链相关的组合带,1716.789 cm⁻¹处为C=O的伸缩振动峰^[33],1541.111 cm⁻¹为N—H键的弯曲振动带,1456.843 cm⁻¹为N—C—N的伸缩振动峰,1395.427 cm⁻¹为—CH的C—H面内弯曲振动峰,1251.171 cm⁻¹为C=O的伸缩振动峰,1065.495 cm⁻¹为—S=O的变形振动峰^[34],892.6734 cm⁻¹为=C—H面外弯曲振动峰。对比CsPbBr₃和CsPbBr₃@ZnO样品,由于两个样品中都有十二烷基苯磺酸存在,所以二者均有在1065.495 cm⁻¹处的—S=O的特征峰振动^[34],两个样品中都有四庚基溴化铵存在,均有在1541.111 cm⁻¹的N—H键的特征峰弯曲振动^[35]。四庚基溴化铵作为配体时,会直接与量子点表面的Pb²⁺

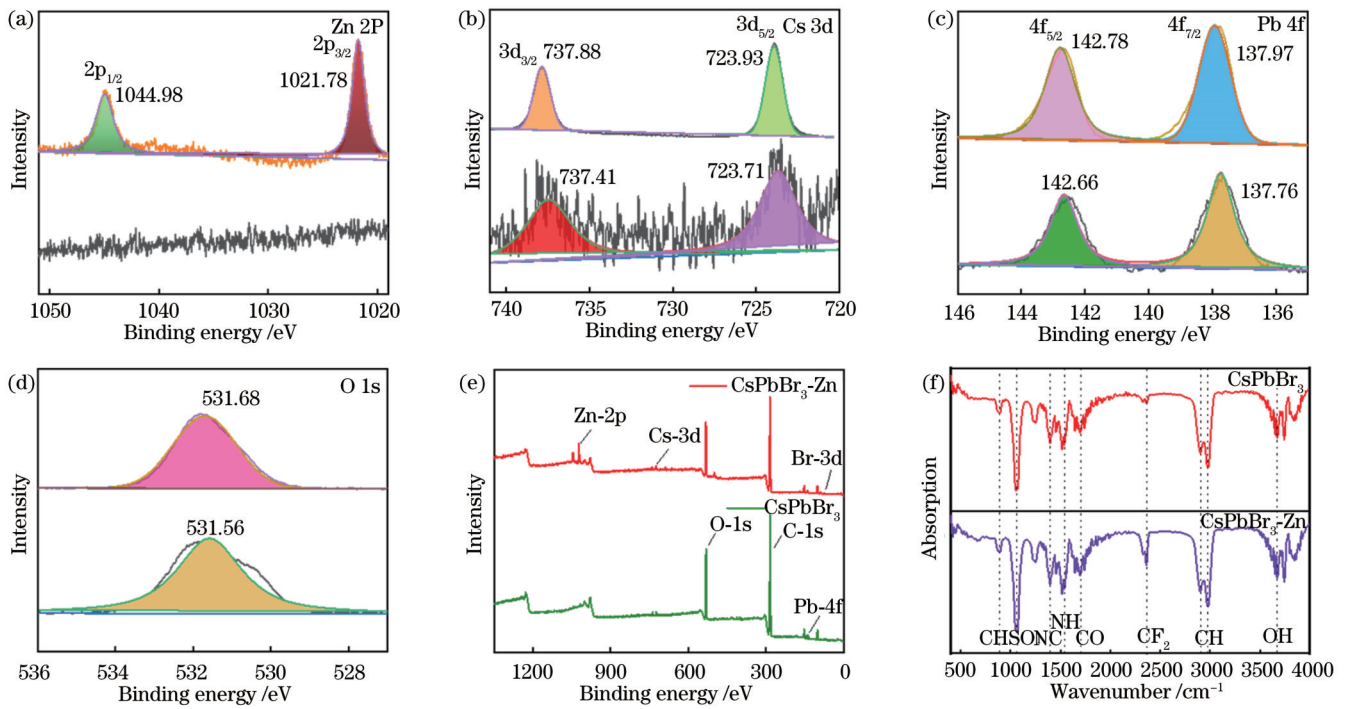


图 3 CsPbBr₃@ZnO 量子点和 CsPbBr₃ 量子点的 XPS 能谱。(a) Zn 2p; (b) Cs 3d; (c) Pb 4f; (d) O 1s; (e) XPS 总能谱; (f) CsPbBr₃ 量子点和 CsPbBr₃@ZnO 量子点的 FTIR

Fig. 3 XPS spectra of CsPbBr₃@ZnO and CsPbBr₃ QDs. (a) Zn 2p; (b) Cs 3d; (c) Pb 4f; (d) O 1s; (e) total energy spectrum of XPS; (f) FTIR of CsPbBr₃ and CsPbBr₃@ZnO QDs

结合,而当四庚基溴化铵和十二烷基苯磺酸都是配体时,酸的质子可以与铵反应,形成的一COO⁻和-NH₃⁺离子都可与量子点配位。这种有机酸诱导配位可以显著钝化量子点的表面悬挂键,使量子点的发光效果得到明显改善。而在 2363.227 cm⁻¹处 CsPbBr₃@ZnO 样品的特征峰明显高于 CsPbBr₃ 样品的特征峰,峰位从 2363.799 cm⁻¹处移动到 2362.371 cm⁻¹。这归因于 ZnO 包覆 CsPbBr₃ 钙钛矿量子点时,Zn 可以与量子点表面的 Pb 通过 O 结合,发生相互作用,使其吸收峰偏移和变强^[14]。

为了探究合成温度对 CsPbBr₃/PMMA 量子点发光性能的影响,以 30 °C 为阶梯,设置了 20 °C、50 °C、80 °C 的实验温度,合成 CsPbBr₃/PMMA 钙钛矿量子点,并测试其光谱。测试发现 PL 发射峰的位置依次为 526 nm、525 nm、524 nm,在 20 °C 下,CsPbBr₃/PMMA 量子点表现出较弱的强度,在 80 °C 下则表现出很强的光致发光强度,其原因可能是非辐射复合效应受到抑制以及激子-声子耦合效应的削弱^[36]。虽然 CsPbBr₃/PMMA 量子点的荧光发射峰位置随合成温度的升高会有变化,但是这种变化非常有限,在 2 nm 以内。526 nm、525 nm、524 nm 处 PL 发射峰的半峰全宽依次为 22.0 nm、21.4 nm、21.3 nm,半峰全宽随合成温度的升高而减小,这一现象表明缺陷态的降低^[37]。

通过控制配体含量,可以调控钙钛矿量子点材料的尺寸、晶体结构,进一步调控荧光发光光谱范围及强

度。本文以铅前驱体中的四庚基溴化铵配体含量为变量,以 0.002 mmol/mL 为阶梯,设置了从 0.01 mmol/mL 到 0.02 mmol/mL 的四庚基溴化铵配体的量,合成前驱体中 Cs、Pb、Br 的摩尔比比例为 1:1:3 到 1:1:4 的钙钛矿量子点聚合物薄膜 CsPbBr₃/PMMA,并测试其光谱。样品的发射峰的位置依次为 519 nm、521 nm、520 nm、520 nm、520 nm、520 nm。在四庚基溴化铵的物质的量为 0.042 mmol 时,发射光谱的强度达到峰值。在确定好最佳合成温度和前驱体 Cs、Pb、Br 的比例后,进一步调控二乙基锌体积,以 10 μL 为阶梯,设置了 0~40 μL 的二乙基锌的体积梯度,分别加入到 0.01 mmol CsPbBr₃ 钙钛矿前驱体溶液中,并制备成 CsPbBr₃/PMMA 薄膜,测试其光谱。从图 4(a)可以看出发射峰的位置依次为 526 nm、522 nm、521 nm、520 nm、520 nm,发射光谱强度在二乙基锌为 30 μL 时达到峰值,对应的半峰全宽依次为 20.9 nm、21.3 nm、21.8 nm、21.2 nm、20.8 nm,半峰全宽呈现先增加后减小的趋势,且维持在一个较小的数值。从图 4(b)可以看出,随着二乙基锌体积的增加,CsPbBr₃@ZnO/PMMA 量子点薄膜的光吸收强度提高。同时,使用配备积分球(C9920-02, Hamamatsu Photonics, Japan)的荧光光谱仪(PMA12)对 CsPbBr₃/PMMA 和 CsPbBr₃@ZnO/PMMA (30 μL 二乙基锌的最佳量)测试了光致发光量子产率。测量结果表明,CsPbBr₃/PMMA 薄膜的 PLQY 为 40.4%,而

CsPbBr₃@ZnO/PMMA 薄膜的 PLQY 提升至 82.2%。接着对 CsPbBr₃/PMMA 和 CsPbBr₃@ZnO/PMMA 量子点薄膜进行时间分辨荧光光谱测试,其结果采用双指数拟合^[38],衰减曲线如图 4(c)所示,据此可计算出 CsPbBr₃/PMMA 和 CsPbBr₃@ZnO/PMMA 量子点薄膜的荧光复合寿命。对于 CsPbBr₃/PMMA、CsPbBr₃@ZnO/PMMA 薄膜,计算得到的平均衰减寿命分别为 6.93 ns、33.44 ns。较短的平均寿命表示钙钛矿量子点薄膜中存在的缺陷减少了膜层内的辐射复

合,然而,随着二乙基锌体积的增加,缺陷态复合比例降低,表明二乙基锌氧化产生的 ZnO 可以钝化量子点表面,降低缺陷态密度,增强了载流子迁移能力,继续增加二乙基锌的体积,缺陷态复合比例反而增加,表明二乙基锌的量已经饱和,钝化作用降低。此外,提出了一个吸附模型来印证 CsPbBr₃与二乙基锌的相互作用。当二乙基锌靠近 CsPbBr₃时,二乙基锌对 CsPbBr₃的吸附能 E_{ads} 为 -2.58 eV,表明二乙基锌易吸附于 CsPbBr₃表面。

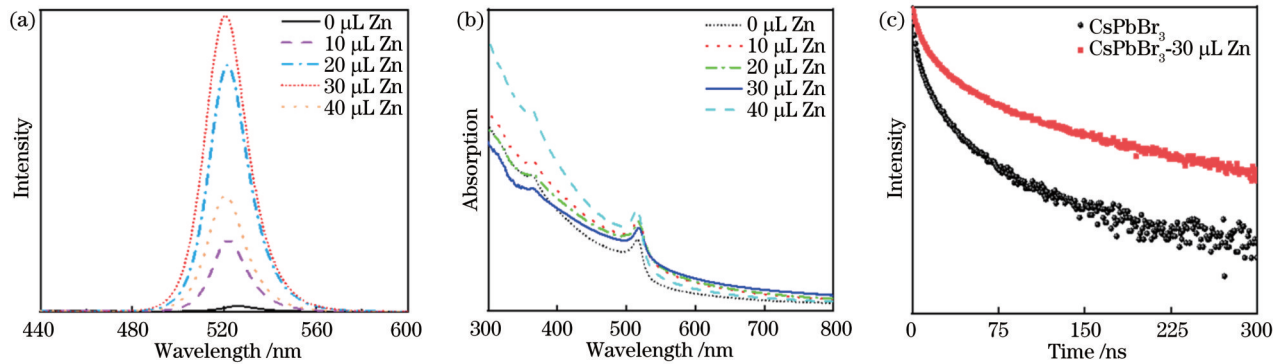


图 4 二乙基锌体积对 CsPbBr₃@ZnO/PMMA 量子点薄膜光学性能的影响。(a)不同二乙基锌体积的 CsPbBr₃@ZnO/PMMA 量子点薄膜的光致发光发射光谱;(b)不同二乙基锌体积的 CsPbBr₃@ZnO/PMMA 量子点薄膜的紫外可见光吸收光谱;(c)不同二乙基锌体积的 CsPbBr₃@ZnO/PMMA 量子点薄膜的时间分辨荧光光谱

Fig. 4 Effect of zinc diethyl volume on optical properties of CsPbBr₃@ZnO/PMMA. (a) Photoluminescence emission spectrum of CsPbBr₃@ZnO/PMMA dots with different zinc diethyl volume; (b) ultraviolet-visible absorption spectrum of CsPbBr₃@ZnO/PMMA with different diethylzinc volume; (c) time-resolved fluorescence spectrum of CsPbBr₃@ZnO/PMMA dots with different diethylzinc volume

接下来,进一步研究二乙基锌对 CsPbBr₃@ZnO/PMMA 量子点薄膜稳定性的影响,具体对 CsPbBr₃@ZnO/PMMA 量子点薄膜的水和热稳定性进行了研究。将 CsPbBr₃/PMMA 和 CsPbBr₃@ZnO/PMMA 量子点薄膜浸泡在水中,每隔 24 h 使用荧光光谱对薄膜进行测试,图 5(a)、(b)为 CsPbBr₃/PMMA 和 CsPbBr₃@ZnO/PMMA 量子点薄膜在水稳定测试前后的实物图。其中,经过 6 d 的水稳定性测试,CsPbBr₃/PMMA 量子点薄膜的发光强度迅速下降,最终降至初始值的 44.2%,实物颜色也变淡;相比之下,CsPbBr₃@ZnO/PMMA 量子点薄膜的发光强度衰减则较为缓慢,6 d 的水稳定性测试后,荧光强度依旧保持了原发光强度的 55.4%,相对没有 ZnO 包覆的情况提升了 11.2%,如图 5(c)、(d)所示,实物颜色仍然保持初始颜色。很明显,ZnO 增强了 CsPbBr₃量子点的水稳定性,这归因于 ZnO 阻隔了水分子,避免了其对 CsPbBr₃量子点的破坏。

随后,对 CsPbBr₃@ZnO/PMMA 量子点薄膜的热稳定性进行了测试。首先将 CsPbBr₃/PMMA 和 CsPbBr₃@ZnO/PMMA 量子点薄膜置于 90 °C 热台上加热 40 min。在此期间,每间隔 10 min 收集一次荧光光谱。从图 6(a)、(b)实物图中可以发现,加热 40 min 后,两种薄膜的发光强度均有不同程度的衰减,但

CsPbBr₃@ZnO/PMMA 量子点薄膜保持着较高的发光强度,而 CsPbBr₃/PMMA 量子点薄膜的荧光强度较弱。图 6(c)、(d)为量子点薄膜在 40 min 加热测试的荧光光谱变化,CsPbBr₃/PMMA 量子点薄膜的荧光强度下降到初始强度的 39.7%。而 CsPbBr₃@ZnO/PMMA 量子点薄膜仅衰减到初始强度的 62.2%,并表现出轻微的蓝移。上述结果表明 ZnO 的包覆显著提升了钙钛矿量子点薄膜的水稳定性和热稳定性。

获得了水热相对稳定的量子点光学膜后,本文进一步将其用于背光显示白光二极管中。背光显示白光二极管一般由蓝光、红光和绿光按照一定比例构成。为了实现白光发射,本文采用蓝光 LED 与 K₂SiF₆:Mn⁴⁺(KSF) 红粉所制备的红光薄膜和合成的 CsPbBr₃@ZnO/PMMA 绿光量子点薄膜相结合,制备了白色发光二极管器件。通过调控红色和绿色发光膜的厚度,使蓝光、绿光和红光的积分强度比例约为 1:1:1,样品如图 7(a)插图所示,发光光谱由互不干扰的红绿蓝三个发光区域构成。测试得到白光的标准色坐标(CIE 色坐标)为(0.32,0.34),接近标准白光色坐标(0.33,0.33)。如图 7(b)所示,所制备的白光二极管如果应用于显示器中,则按照 NTSC 标准计算的色域高达 127.18%,参照 Rec. 2020 标准得到的色域高达 94.96%,展现了优异的显示潜力。

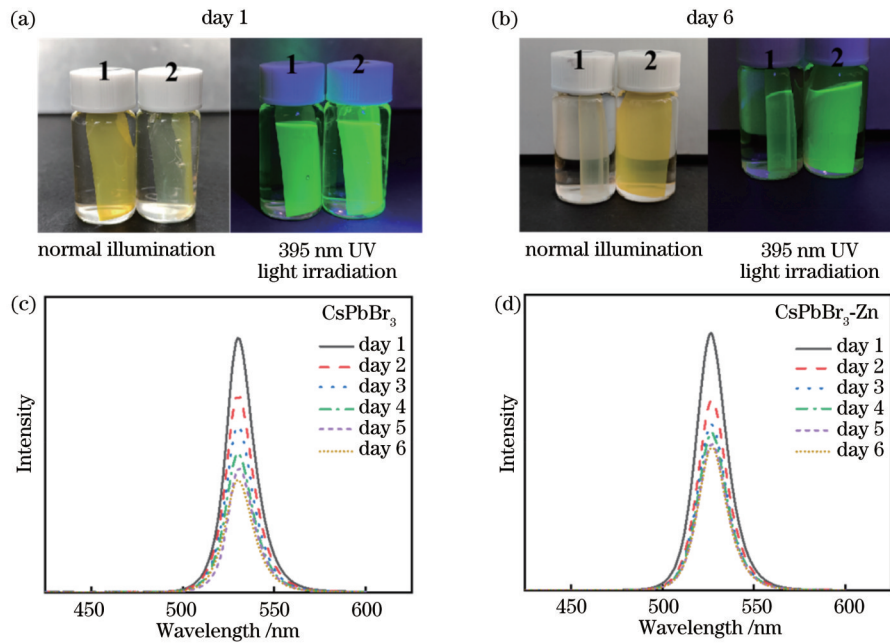


图 5 二乙基锌对 CsPbBr₃量子点水稳定性的影响。(a)CsPbBr₃/PMMA(1)和CsPbBr₃@ZnO/PMMA(2)量子点薄膜在水中浸泡前的正常光照和 395 nm 紫外灯照射下的发光情况;(b)CsPbBr₃/PMMA(1)和CsPbBr₃@ZnO/PMMA(2)量子点薄膜在水中浸泡后的正常光照和 395 nm 紫外灯照射下的发光情况;(c)(d)CsPbBr₃/PMMA 量子点和 CsPbBr₃@ZnO/PMMA 量子点薄膜在水中持续浸泡 6 d 的 PL 光谱变化

Fig. 5 Effect of diethylzinc on water stability of CsPbBr₃ QDs. (a) CsPbBr₃/PMMA (1) and CsPbBr₃@ZnO/PMMA (2) QDs films under normal illumination before immersion in water and under 395 nm ultraviolet irradiation; (b) luminescence of CsPbBr₃/PMMA (1) and CsPbBr₃@ZnO/PMMA (2) QDs films after immersion in water under normal light and 395 nm ultraviolet lamp; (c)(d) PL spectral changes of CsPbBr₃/PMMA QDs and CsPbBr₃@ZnO/PMMA QDs films after continuous immersion in water for 6 d

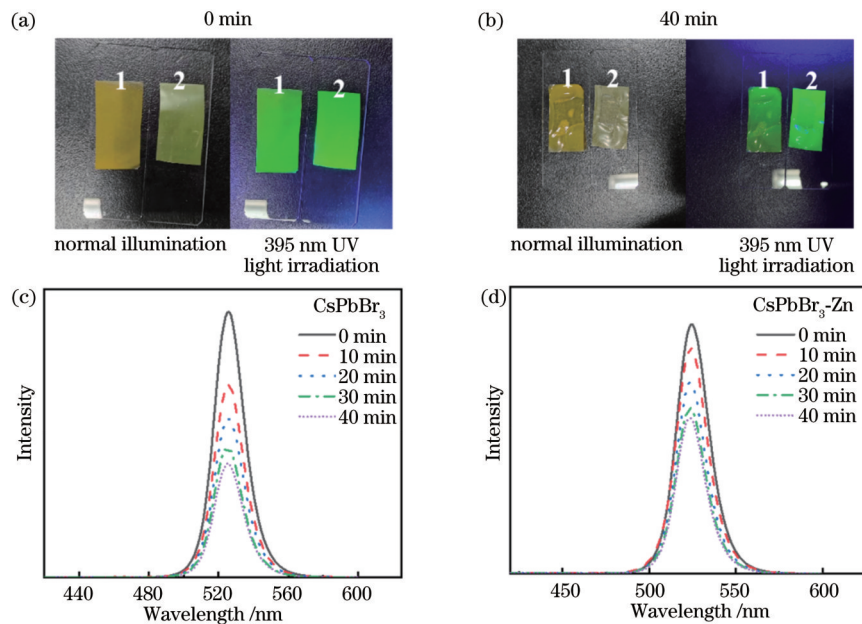


图 6 二乙基锌对 CsPbBr₃量子点热稳定性的影响。(a)CsPbBr₃/PMMA(1)和CsPbBr₃@ZnO/PMMA(2)量子点薄膜在加热测试前的正常光照和 395 nm 紫外灯照射下的发光情况;(b)CsPbBr₃/PMMA(1)和CsPbBr₃@ZnO/PMMA(2)量子点薄膜在加热测试后的正常光照和 395 nm 紫外灯照射下的发光情况;(c)(d)CsPbBr₃/PMMA 量子点和 CsPbBr₃@ZnO/PMMA 量子点薄膜在 40 min 加热测试的 PL 光谱变化

Fig. 6 Effect of zinc diethyl on thermal stability of CsPbBr₃ QDs. (a) Luminescence of CsPbBr₃/PMMA (1) and CsPbBr₃@ZnO/PMMA (2) QDs films under normal light and 395 nm ultraviolet lamp before heating test; (b) luminescence of CsPbBr₃/PMMA (1) and CsPbBr₃@ZnO/PMMA (2) QDs films under normal illumination after heating test and under 395 nm ultraviolet irradiation; (c)(d) PL spectral changes of CsPbBr₃/PMMA QDs and CsPbBr₃@ZnO/PMMA QDs films tested by heating for 40 min

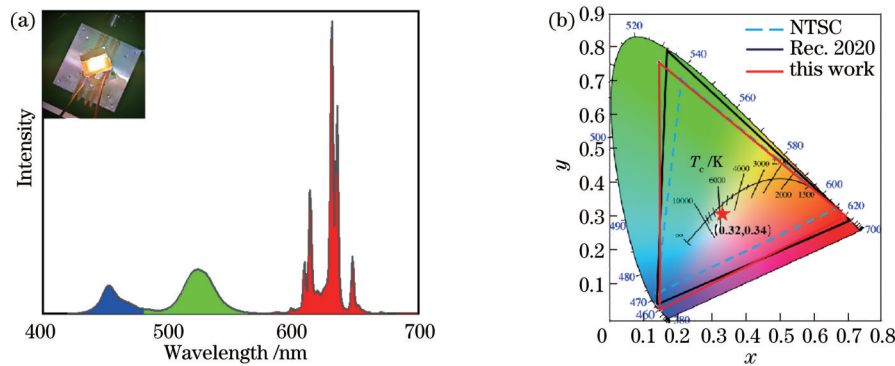


图 7 CsPbBr₃@ZnO/PMMA 绿光膜、KSF 红光膜及蓝光 LED 集成的白光器件图。(a)WLED 的 PL 光谱(插图 为白光实物图); (b)WLED 的 CIE 色度坐标和色域范围

Fig. 7 CsPbBr₃@ZnO/PMMA green film, KSF red film, and blue LED integrated white device diagram. (a) PL spectrum of WLED (inset is white light physical picture); (b) CIE chromaticity coordinates and gamut range of WLED

最后测试了 CsPbBr₃/PMMA 和 CsPbBr₃@ZnO/PMMA 薄膜在组装的白色发光二极管器件中的发光强度衰减以探究其稳定性。CsPbBr₃/PMMA 薄膜的发光强度衰减至初始值的 26.8%，而 CsPbBr₃@ZnO/PMMA 薄膜的发光强度衰减至初始值的 53.8%。由于本工作组建的白光显示器件散热性较差，测试过程中器件表面温度高达 90~110 °C，因此 CsPbBr₃/PMMA 薄膜和 CsPbBr₃@ZnO/PMMA 薄膜都有较大程度的衰减，但 ZnO 的嵌入明显提升了量子点薄膜的热稳定性和光稳定性。

4 结 论

针对钙钛矿的稳定性问题，采用 ZnO 和 PMMA 聚合物协同包覆增强的策略，制备了水稳定性和热稳定性较好的 CsPbBr₃@ZnO/PMMA 量子点薄膜，发光峰位在 520 nm，半峰全宽较窄(20 nm)。所制备的量子点薄膜在水中浸泡 7 d 后，发光强度依然保持初始值的 55.4%，90 °C 温度下加热 40 min 后，发光强度保持初始值的 62.2%，均显著高于未经过 ZnO 包覆处理的 CsPbBr₃/PMMA 量子点薄膜。然后，将 CsPbBr₃@ZnO/PMMA 量子点薄膜与蓝光 LED 和 KSF 红色荧光粉集成，构成了白光二极管，其显示色域高达 127.18% (NTSC) 和 94.96% (Rec. 2020)，在高色域显示器制备方面有广阔的应用前景。

参 考 文 献

- [1] Palazon F, Akkerman Q A, Prato M, et al. X-ray lithography on perovskite nanocrystals films: from patterning with anion-exchange reactions to enhanced stability in air and water[J]. ACS Nano, 2016, 10(1): 1224-1230.
- [2] Zhang A D, Dong C Q, Ren J C. Tuning blinking behavior of highly luminescent cesium lead halide nanocrystals through varying halide composition[J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2017, 121(24): 13314-13323.
- [3] Dai X L, Zhang Z X, Jin Y Z, et al. Solution-processed, high-performance light-emitting diodes based on quantum dots[J]. Nature, 2014, 515(7525): 96-99.
- [4] Song J Z, Li J H, Li X M, et al. Quantum dot light-emitting diodes based on inorganic perovskite cesium lead halides (CsPbX₃)[J]. Advanced Materials, 2015, 27(44): 7162-7167.
- [5] Protesescu L, Yakunin S, Bodnarchuk M I, et al. Nanocrystals of cesium lead halide perovskites (CsPbX₃, X=Cl, Br, and I): novel optoelectronic materials showing bright emission with wide color gamut[J]. Nano Letters, 2015, 15(6): 3692-3696.
- [6] Ravi V K, Markad G B, Nag A. Band edge energies and excitonic transition probabilities of colloidal CsPbX₃ (X=Cl, Br, I) perovskite nanocrystals[J]. ACS Energy Letters, 2016, 1(4): 665-671.
- [7] Wang Y E, Leck K S, Ta V D, et al. Blue liquid lasers from solution of CdZnS/ZnS ternary alloy quantum dots with quasi-continuous pumping[J]. Advanced Materials, 2015, 27(1): 169-175.
- [8] Zhang F, Zhong H Z, Chen C, et al. Brightly luminescent and color-tunable colloidal CH₃NH₃PbX₃ (X=Br, I, Cl) quantum dots: potential alternatives for display technology[J]. ACS Nano, 2015, 9(4): 4533-4542.
- [9] Li G R, Tan Z K, Di D W, et al. Efficient light-emitting diodes based on nanocrystalline perovskite in a dielectric polymer matrix [J]. Nano Letters, 2015, 15(4): 2640-2644.
- [10] Kulbak M, Cahen D, Hodes G. How important is the organic part of lead halide perovskite photovoltaic cells efficient CsPbBr₃ cells[J]. The Journal of Physical Chemistry Letters, 2015, 6 (13): 2452-2456.
- [11] Kim Y H, Cho H, Heo J H, et al. Multicolored organic/inorganic hybrid perovskite light-emitting diodes[J]. Advanced Materials, 2015, 27(7): 1248-1254.
- [12] Wang Y, Li X M, Zhao X, et al. Nonlinear absorption and low-threshold multiphoton pumped stimulated emission from all-inorganic perovskite nanocrystals[J]. Nano Letters, 2016, 16(1): 448-453.
- [13] Zhang L, Liu Y C, Yang Z, et al. Two dimensional metal halide perovskites: promising candidates for light-emitting diodes [J]. Journal of Energy Chemistry, 2019, 37: 97-110.
- [14] Xuan W F, Zheng L N, Cao L, et al. Machine learning-assisted sensor based on CsPbBr₃@ZnO nanocrystals for identifying methanol in mixed environments[J]. ACS Sensors, 2023, 8(3): 1252-1260.
- [15] Song J, Ren Y F, Gong S J, et al. Performance enhancement of crystal silicon solar cell by a CsPbBr₃-Cs₄PbBr₆ perovskite quantum dot @ZnO/ethylene vinyl acetate copolymer downshifting composite film[J]. Solar RRL, 2022, 6(11): 2200336.
- [16] Xuan W, Shan H, Hu D, et al. *In-situ* synthesis of stable ZnO-coated CsPbBr₃ nanocrystals for room-temperature heptanal

- sensors[J]. *Materials Today Chemistry*, 2022, 26: 101155.
- [17] 曹雨, 王娜娜, 伊昌, 等. 钙钛矿发光二极管: 下一代发光与显示技术[J]. *光学学报*, 2022, 42(17): 1733001.
Cao Y, Wang N N, Yi C, et al. Perovskite light-emitting diodes: next-generation lighting and display technology[J]. *Acta Optica Sinica*, 2022, 42(17): 1733001.
- [18] 刘一鸣, 陈永华, 黄维. 柔性钙钛矿发光二极管研究进展[J]. *光学学报*, 2023, 43(21): 2100001.
Liu Y M, Chen Y H, Huang W. Progress on flexible perovskite light-emitting diodes[J]. *Acta Optica Sinica*, 2023, 43(21): 2100001.
- [19] 殷录桥, 张豆豆, 王胜, 等. 基于 CsPbBr₃ 钙钛矿量子点的白光 LED 器件的电流稳定性研究[J]. *光学学报*, 2021, 41(19): 1923002.
Yin L Q, Zhang D D, Wang S, et al. Research on current stability of white LED devices based on CsPbBr₃ perovskite quantum dots[J]. *Acta Optica Sinica*, 2021, 41(19): 1923002.
- [20] Wu Y, Wei Y, Huang Y, et al. Capping CsPbBr₃ with ZnO to improve performance and stability of perovskite memristors[J]. *Nano Research*, 2017, 10(5): 1584-1594.
- [21] Li C L, Zang Z G, Han C, et al. Highly compact CsPbBr₃ perovskite thin films decorated by ZnO nanoparticles for enhanced random lasing[J]. *Nano Energy*, 2017, 40: 195-202.
- [22] Correa-Baena J P, Saliba M, Buonassisi T, et al. Promises and challenges of perovskite solar cells[J]. *Science*, 2017, 358(6364): 739-744.
- [23] Hu H C, Wu L Z, Tan Y S, et al. Interfacial synthesis of highly stable CsPbX₃/oxide Janus nanoparticles[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2018, 140(1): 406-412.
- [24] Lin C T, de Rossi F, Kim J, et al. Evidence for surface defect passivation as the origin of the remarkable photostability of unencapsulated perovskite solar cells employing aminovaleric acid as a processing additive[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2019, 7(7): 3006-3011.
- [25] Ebe H, Suzuki R, Sumikoshi S, et al. Guanidium iodide treatment of size-controlled CsPbI₃ quantum dots for stable crystal phase and highly efficient red LEDs[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2023, 471: 144578.
- [26] Yang J, Siempelkamp B D, Liu D, et al. Investigation of CH₃NH₃PbI₃ degradation rates and mechanisms in controlled humidity environments using *in situ* techniques[J]. *ACS Nano*, 2015, 9(2): 1955-1963.
- [27] Wang Q C, Fu R, Sun T G, et al. Continuously *in situ* manufacture of perovskite quantum dots/POE encapsulation adhesive film for silicon solar cell enhancement application[J]. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2023, 259: 112450.
- [28] Zou S H, Liu Y S, Li J H, et al. Stabilizing cesium lead halide perovskite lattice through Mn(II) substitution for air-stable light-emitting diodes[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2017, 139(33): 11443-11450.
- [29] Krieg F, Ochsenbein S T, Yakunin S, et al. Colloidal CsPbX₃ (X=Cl, Br, I) nanocrystals 2.0: zwitterionic capping ligands for improved durability and stability[J]. *ACS Energy Letters*, 2018, 3(3): 641-646.
- [30] Bodnarchuk M I, Boehme S C, ten Brinck S, et al. Rationalizing and controlling the surface structure and electronic passivation of cesium lead halide nanocrystals[J]. *ACS Energy Letters*, 2019, 4(1): 63-74.
- [31] Ding N, Zhou D L, Sun X K, et al. Highly stable and water-soluble monodisperse CsPbX₃/SiO₂ nanocomposites for white-LED and cells imaging[J]. *Nanotechnology*, 2018, 29(34): 345703.
- [32] Shan H S, Xuan W F, Li Z, et al. Room-temperature hydrogen sulfide sensor based on tributyltin oxide functionalized perovskite CsPbBr₃ quantum dots[J]. *ACS Applied Nano Materials*, 2022, 5(5): 6801-6809.
- [33] Li M, Zhang X, Yang P. Controlling the growth of a SiO₂ coating on hydrophobic CsPbBr₃ nanocrystals towards aqueous transfer and high luminescence[J]. *Nanoscale*, 2021, 13(6): 3860-3867.
- [34] Liu Y, Li Y L, Hu X D, et al. Ligands for CsPbBr₃ perovskite quantum dots: the stronger the better?[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2023, 453: 139904.
- [35] Pretsch E, Bühlmann P, Badertscher M. Structure determination of organic compounds[M]. Heidelberg: Springer, 2009.
- [36] Dong H Y, Zhang C H, Nie W J, et al. Interfacial chemistry triggers ultrafast radiative recombination in metal halide perovskites[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2022, 61(13): e202115875.
- [37] Mhlongo G H, Motaung D E, Nkosi S S, et al. Temperature-dependence on the structural, optical, and paramagnetic properties of ZnO nanostructures[J]. *Applied Surface Science*, 2014, 293: 62-70.
- [38] Shen J H, Wang Y, Zhu Y H, et al. A polymer-coated template-confinement CsPbBr₃ perovskite quantum dot composite[J]. *Nanoscale*, 2021, 13(13): 6586-6591.

Polymer Films with High Stability Embedded Within CsPbBr₃@ZnO Quantum Dots

Huang Sheng^{1*}, Zhang Hui^{1**}, Li Yuan^{1,2}, Xu Wenjie¹, Bian Ce¹, Gao Shasha¹, Peng Min^{3***}

¹School of Materials Science and Physics, China University of Mining and Technology, Xuzhou 221116, Jiangsu, China;

²School of Materials Science and Engineering, Zhejiang University, Hangzhou 310058, Zhejiang, China;

³School of Safety Engineering, China University of Mining and Technology, Xuzhou 221116, Jiangsu, China

Abstract

Objective Perovskite quantum dots (PQDs) are widely employed in solar cells, LED displays, photodetectors, gas sensing, and other fields due to their high photoluminescence quantum yield, tunable wavelength, wide absorption range, and unique quantum limiting effect. However, their poor stability and easy degradation in environmental conditions limit

the application. When PQDs are exposed to the air, the oxygen in the air will combine with the surface defects of perovskite, which is prone to form superoxygen electric pairs under light, causing cascade damage and rapid performance decay of perovskite. Furthermore, water and oxygen in the air easily result in degraded octahedral structure of PQDs, thus losing PQDs are emission performance and transforming into a non-emission state. Similarly, chemical degradation of PQDs occurs when PQDs are exposed to environmental conditions, and the surface organic amines absorb water, which can easily decrease their quantum yield. Since this limits the application of PQDs in the commercialization process, how to improve their stability has become an urgent problem to be solved. We synthesize ZnO-coated CsPbBr₃ quantum dots (QDs) by a simple solution processing route and embed them in a polymethyl methacrylate polymer. ZnO coating and polymer packaging enhance the stability and degradability of CsPbBr₃ QDs and they are applied to white light display devices. This co-passivation strategy of metal oxide coating and polymer encapsulation broadens the existing strategies to improve the QD stability and provides a new idea for practical applications of CsPbBr₃ QDs.

Methods Diethylzinc is *in situ* coated on the surface of CsPbBr₃ QDs, and the polymer poly (methyl methacrylate, PMMA) is adopted for encapsulation. The QDs coordinated with diethylzinc on the surface are embedded into PMMA and then exposed to air to oxidize diethylzinc into ZnO, which brings a stable PMMA film with ZnO-coated CsPbBr₃ QDs. Among them, we first characterize the structure of the synthesized CsPbBr₃ QDs and the elemental characterization after ZnO coating to prove the QDs synthesis and the successful coating of ZnO. Then, we investigate the synthesis temperature of CsPbBr₃ QDs and the ratio of bromine to determine the best effect. After that, we explore the effects of different Zn contents on the optical properties of CsPbBr₃ QDs. After determining the optimal Zn content, water stability, thermal stability, and device operating stability of CsPbBr₃/PMMA and CsPbBr₃@ZnO/PMMA are tested and the results are analyzed. Finally, CsPbBr₃@ZnO/PMMA thin film is applied to the white light display device for display effect testing.

Results and Discussions The synthesized CsPbBr₃@ZnO/PMMA QDs are monodisperse cubic in the solvent with an average size of 12.22 nm, showing good homogeneity. The stable PMMA films coated with ZnO CsPbBr₃ QDs have excellent water stability and optical properties, with an average carrier decay life of 33.44 ns, and the photoluminescent quantum yield (PLQY) is up to 82.2%. After seven days of immersion in water, the fluorescence intensity remains at 55.4% of the initial value (Fig. 5). After heating at 90 °C for 40 min, the fluorescence intensity remains at 62.2% of the initial value (Fig. 6). Subsequently, the prepared green QD film is combined with the red film prepared by K₂SiF₆ : Mn⁴⁺ (KSF) red powder and the blue LED to produce a white light-emitting device. The device displays white light coordinates of (0.32, 0.34), covering 127.18% of the NTSC color gamut and 94.96% of the Rec. 2020 color gamut (Fig. 7).

Conclusions ZnO-coated CsPbBr₃ QDs are synthesized by a simple solution processing route and embedded into PMMA films. The prepared green QD films have good optical properties and excellent stability, and the photoluminescence quantum yield is as high as 82.2%. After seven days of water stability test and 40 min of high-temperature heating test, the fluorescence intensity remains at 55.4% and 62.2% of the initial value respectively. Finally, the CsPbBr₃@ZnO/PMMA green QD film is combined with red phosphor and blue LED chip to make a white light-emitting device. The device displays white light coordinates of (0.32, 0.34), covering 127.18% of the NTSC gamut and 94.96% of the Rec. 2020 gamut. In summary, we propose a strategy for synergistically enhancing the stability of PQDs using metal oxides and polymers, which may promote practical applications of PQDs.

Key words quantum optics; perovskite; quantum dots; coating; polymethyl methacrylate; diethylzinc