

引用格式: ZHANG Rui, ZHANG Jianfeng, YUAN Yaixin, et al. White Lght Emission from the Tb³⁺/Eu³⁺ Co-doped All-in-organic Halide Perovskite Quantum Dots in Ambient Air[J]. Acta Photonica Sinica, 2021, 50(3):0323002

张瑞, 张建峰, 袁耀欣, 等. 大气环境下合成白光发射的 Tb³⁺/Eu³⁺ 共掺杂全无机卤化物钙钛矿量子点[J]. 光子学报, 2021, 50(3):0323002

大气环境下合成白光发射的 Tb³⁺/Eu³⁺ 共掺杂全无机卤化物钙钛矿量子点

张瑞¹, 张建峰¹, 袁耀欣¹, 刘海运¹, 陈刚¹, 洪梦庆², 罗凤凤³, 杨雯¹

(1 太原科技大学 物理系, 太原 030024)

(2 武汉大学 工业科学研究院, 武汉 430072)

(3 江西省科学院 应用物理研究所, 南昌 330096)

摘 要: 为克服因混合不同卤化物钙钛矿量子点发生阴离子交换反应、不稳定的红光发射卤化物钙钛矿量子点等而导致在获取白光发射方面存在的不足, 提出了一种可以在大气环境下合成 Tb³⁺, Eu³⁺ 稀土离子共掺杂全无机卤化物钙钛矿量子点的方法。调节 Tb³⁺, Eu³⁺ 稀土离子的掺杂比例, 调控从钙钛矿量子点主晶格到 Tb³⁺ 和 Eu³⁺ 离子的能量转移, 获得了单一组分、白光发射的钙钛矿量子点 (Tb, Eu): CsPbCl₃ 和 (Tb, Eu): CsPb(Cl/Br)₃, 并对量子点的形貌、结构、发光性能及能量传递机理和稳定性进行了详细研究。研究表明: 在 365nm 激光激发下, 不同含量 Tb³⁺/Eu³⁺ 离子共掺杂的钙钛矿量子点 (Tb, Eu): CsPbCl₃ 发射光谱对应的色坐标位于 1931 色度图中的白光区域。在进料比 PbCl₂: TbCl₃: EuCl₃ 为 1:1.5:1 时, 量子产率为 3.59%, 比纯的 CsPbCl₃ 量子点的量子产率 (0.57%) 提高了 6 倍。进一步研究发现, 该 (Tb, Eu): CsPbCl₃ 量子点在空气中储存 2 个月之后, 量子产率几乎保持不变 (3.63%), 保持了良好的稳定性。此外, 研究了采用不同溶剂 (正辛烷、十八烯) 合成 Tb³⁺/Eu³⁺ 共掺杂钙钛矿量子点的发光特性。Tb³⁺/Eu³⁺ 离子共掺杂的钙钛矿量子点 (Tb, Eu): CsPbCl₃ 可实现单一组分的白光发射, 有良好的稳定性, 具备一定的应用前景。

关键词: 铋钨共掺杂; 钙钛矿量子点; 单一组分; 白光发射; 常压; 稀土

中图分类号: O433.1

文献标识码: A

doi: 10.3788/gzxb20215003.0323002

White Lght Emission from the Tb³⁺/Eu³⁺ Co-doped All-inorganic Halide Perovskite Quantum Dots in Ambient Air

ZHANG Rui¹, ZHANG Jianfeng¹, YUAN Yaixin¹, LIU Haiyun¹, CHEN Gang¹,
HONG Mengqing², LUO Fengfeng³, YANG Wen¹

(1 Department of Physic, Taiyuan University of Science and Technology, Taiyuan 030024, China)

(2 The Institute of Technological Sciences, Wuhan University, Wuhan 430072, China)

(3 Institute of Applied Physics, Jiangxi Academy of Science, Nanchang 330096, China)

Abstract: In order to overcome the shortcomings in obtaining white light emission due to the anion exchange reaction from different halide perovskite quantum dots and unstable red light emission halide perovskite quantum dots, a method was used to prepare rare earth ions Tb³⁺/Eu³⁺ co-doping into

基金项目: 国家自然科学基金 (Nos. 51871158, 11705124), 山西省高等学校科技创新项目 (No. 2020L0335), 江西省科学院重点科研开发项目 (No. 2020-YZD-19), 中央高校基本科研业务费专项资金 (No. 2042020kf0002), 山西省“1331”工程重点创新团队 (No. 1331KIRT)

第一作者: 张瑞 (1985-), 女, 副教授, 博士, 主要研究方向为钙钛矿量子点发光等。Email: zrx_0921@tyust.edu.cn

通讯作者: 杨雯 (1982-), 女, 教授, 博士, 主要研究方向为固体材料的光电性质等。Email: yangwen@tyust.edu.cn

收稿日期: 2020-12-09; **录用日期:** 2021-02-04

[http:// www.photon.ac.cn](http://www.photon.ac.cn)

perovskite quantum dots in ambient air. By adjusting the doping ratio of Tb^{3+}/Eu^{3+} rare earth ions, the energy transfer from the host lattice of perovskite quantum dots to Tb^{3+}/Eu^{3+} was accordingly manipulated to obtain single-component and white light emission perovskite quantum dots of $(Tb, Eu):CsPbCl_3$ and $(Tb, Eu):CsPb(Cl/Br)_3$. Meanwhile, we delicately investigated the morphology, structure, luminescence performance, energy transfer mechanism and stability of quantum dots. The results show that under 365 nm laser excitation, white light emission with 1 931 Commission Internationale de l'Eclairage color coordinates was achieved in perovskite quantum dots $(Tb, Eu):CsPbCl_3$ with different contents of Tb^{3+}/Eu^{3+} ions. When the feed ratio $PbCl_2:TbCl_3:EuCl_3$ is 1:1.5:1, the quantum yield is 3.59%, which is 6 times higher than the quantum yield (0.57%) of pure $CsPbCl_3$ quantum dots. Further research found that the $(Tb, Eu):CsPbCl_3$ quantum dots were stored in the air for 2 months, the quantum yield was almost unchanged (3.63%), maintaining good stability. Moreover, the luminescence characteristics of the co-doped perovskite quantum dots with Tb^{3+} and Eu^{3+} synthesized with different solvents (n-octane, 1-octadecene) were compared. Tb^{3+}/Eu^{3+} co-doped perovskite quantum dots $(Tb, Eu):CsPbCl_3$ were used to achieve single-component white light emission with good stability and has certain application prospects.

Key words: Co-doping of terbium and europium; Perovskite quantum dots; Single component; White light emission; Ambient air; Rear earth

OCIS Codes: 230.5590; 160.4670; 300.6550; 310.3840; 330.1710

0 引言

近年来全无机钙钛矿量子点(Quantum Dots, QDs)因其独特而优异的发光特性,如吸收系数高。窄带发射、禁带宽度可调、高荧光量子产率^[1-5]等而备受人们关注。在光电器件方面也展现出了巨大的潜能。通常,卤化物钙钛矿量子点可以通过阴离子交换而调节量子点的带隙,进而获得波长范围从400 nm到780 nm覆盖整个可见光区域的各种颜色,而且不会改变量子点本身的结构和形貌^[2,6]。钙钛矿量子点已用于发光二极管、太阳能电池、激光器、光电探测器等器件方面^[3,7-13]。

白光发光二极管(Light Emitting Diode, LED)因其低能耗,长寿命,快响应,体型小而在生活中有着非常广泛的用途,特别是用于室内照明与显示。目前获得白光发射的一般有几种途径^[14-15]:1)蓝光LED芯片结合黄色荧光粉转换层,其中一部分蓝光用于激发黄色荧光粉产生黄光,混合漏出的剩余蓝光形成白光,但泄露的蓝光会对人眼造成一定程度的伤害。2)紫外LED芯片激发三基色荧光粉:直接将红、绿、蓝荧光粉混合,用紫外LED芯片激发而产生。3)混合三基色的LED芯片发出白光,但这种方法使得器件复杂。4)还可以考虑另外一种合成白光的方法:用紫外LED芯片激发单一组分的白色荧光粉。然而,对于当下备受青睐的钙钛矿量子点来说,虽具有多种优异的发光特性,但在获得白光发射方面,仍然存在以下不足:1)作为一柄双刃剑,通过调节不同卤族元素及其成分而获得多色发射的钙钛矿量子点,因其离子特性而在混合后极易发生阴离子交换反应而导致发光峰位漂移,最终这也使得很难通过直接混合几种卤化物钙钛矿量子点而获得白光发射。2)因 $CsPbI_3$ 极易容易发生相变,而 $CsPb(Br/I)_3$ 容易发生相分离而导致形成的红色发射不稳定。因此,寻找一种可以实现单一组分白光发射的无机卤化物钙钛矿量子点材料迫在眉睫。

为获得单一组分白光发射,很多组尝试将过渡金属 Mn^{2+} 离子掺杂入钙钛矿量子点中,调节其发光颜色^[16-19]。2018年宋宏伟等^[18]成功将过渡金属 Bi^{3+}/Mn^{2+} 离子共掺杂进入全无机钙钛矿($CsPbCl_3$)量子点晶格中,替代部分 Pb^{2+} 离子,以基于一种能量转移的机制,成功实现了单一组分的白光发射,但量子产率仅为4.2%。同年,他们^[21]还发表了以 Ce^{3+}/Mn^{2+} 离子对共掺杂 $CsPbCl_3Br_{3-x}$ 量子点为代表,实现了高荧光产率(75%)的单一组分白光发射,此次量子产率提高了49%。2019年LUO Chao等^[14]合成了 Tm^{3+}/Mn^{2+} 共掺杂 $CsPbBr_{2.2}Cl_{0.8}$ 量子点,通过引入Tm的 1G_4 中间能级,提高了从钙钛矿主晶格到 Mn^{2+} 离子的能量转移,实现了高效的白光发射。然而将纯稀土离子进行共掺杂钙钛矿量子点实现白光发射的详细报道仍然较少^[20]。本文将两种稀土离子 Tb^{3+}/Eu^{3+} 共掺杂进入钙钛矿量子点,将稀土离子的长寿命、大斯托克斯位移特点与钙钛矿量子点的特点(大吸收吸收,高荧光产率)相结合,以尝试实现白光发射。本文一种采用简易的、常压下热注入法,成功将 Tb^{3+}/Eu^{3+} 离子共掺杂进入钙钛矿量子点中,并考察其发光特性与结构特性。

1 实验部分

1.1 实验原料

实验原料包括:碳酸铯(Cs₂CO₃, Aladdin, 分析纯 99.9%), 溴化铅(PbBr₂, Aladdin, 分析纯, 98%), 氯化铅(PbCl₂, Aladdin, 分析纯 99.9%), 氯化铽(TbCl₃·6H₂O, Aladdin, 分析纯 99%), 氯化铕(EuCl₃·6H₂O, Aladdin, 分析纯 99.9%), 十八烯(1-octadecene, ODE, Aladdin, 90%), 油酸(OA, 85%), 油胺(OAm, 80%~90%), 正辛烷(Octane, Aladdin, 分析纯 96%), 正己烷(n-hexane, Aladdin, 98%)。原料均购置于天津市风船化学试剂科技有限公司,且所有化学原料均直接使用,未经进一步纯化。

1.2 合成铽(Tb)、铕(Eu)双掺杂钙钛矿量子点

1.2.1 前驱体的制备

室温条件下,将 0.1 mmol 的 Cs₂CO₃ 粉末加入 50 mL 烧瓶中,并加入 5 mL ODE(或 octane)和 0.25 mL OA。将混合溶液放在 170℃的恒温油浴下加热并搅拌直至溶液呈无色透明,得到 Cs 的前驱体溶液。

室温条件下,将 0.3 mmol 的 PbX₂(X=Br, Cl)粉末加入 50 mL 烧瓶中,并加入 5 mL ODE、0.25 mL OA 和 0.5 mL OAm 中。将混合溶液放在 170℃的油浴下加热并搅拌至固体粉末全部溶解,呈透明状,得到 Pb 的前驱体溶液。

1.2.2 (Tb, Eu):CsPbCl₃ 量子点的制备

以原料 PbCl₂/TbCl₃/EuCl₃ 的摩尔比 1:0.8:0.3 为例,说明合成(Tb, Eu):CsPbCl₃ 钙钛矿量子点的制备过程。室温下,将 0.142 9 mmol PbCl₂、0.114 3 mmol TbCl₃、0.042 9 mmol EuCl₃ 加入由 5 mL Octane(或 ODE), 0.5 mL OAm 和 0.25 mL OA 组成的混合液中,并置于 170℃的恒温油浴锅中搅拌加热约 15 min 后至原料全部溶解后,快速注入 Cs 的前驱体溶液。20 s 后,将反应混合溶液移至 90℃的降温油浴中,并连续搅拌约 2 min,以便(Tb, Eu):CsPbCl₃ 量子点的成核、生长。随后取出后放于冰水中冷却至室温。

1.2.3 (Tb, Eu):CsPb(Cl/Br)₃ 量子点的制备

以原料 PbCl₂/PbBr₂/TbCl₃/EuCl₃ 的摩尔比 1.5:1.5:1.2:1 为例,说明合成(Tb, Eu):CsPb(Cl/Br)₃ 钙钛矿量子点的制备过程。室温下,首先将 0.07 mmol TbCl₃、0.06 mmol EuCl₃ 加入由 5 mL Octane(或 ODE), 0.5 mL OAm 和 0.25 mL OA 组成的混合溶液中,并置于 170℃的恒温油浴锅中搅拌加热约 5 min 后,依次加入 0.09 mmol PbCl₂ 和 0.09 mmol PbBr₂ 粉末继续搅拌 10 min,然后快速注入 Cs 的前驱体溶液。20 s 后,将反应混合溶液移至 90℃的降温油浴中,并连续搅拌约 2 min 之后,以便(Tb, Eu):CsPb(Cl/Br)₃ 量子点的成核、生长。随后取出后放于冰水中冷却至室温。

1.2.4 量子点的纯化

将合成的(Tb, Eu):CsPbCl₃、(Tb, Eu):CsPb(Cl/Br)₃ 量子点溶液以 9 000 rpm 的速率离心 5 min,分离出沉淀,并将上清液装入 20 mL 血清瓶中保存。之后将沉淀物重新分散在 1.5 mL 正己烷中,然后以 5 000 rpm 的速度离心 5 min。该过程重复两次,将纯化后的量子点分散储存在正己烷中,将获得的上清液和纯化后量子点分别用于样品的光学特性和形貌表征。

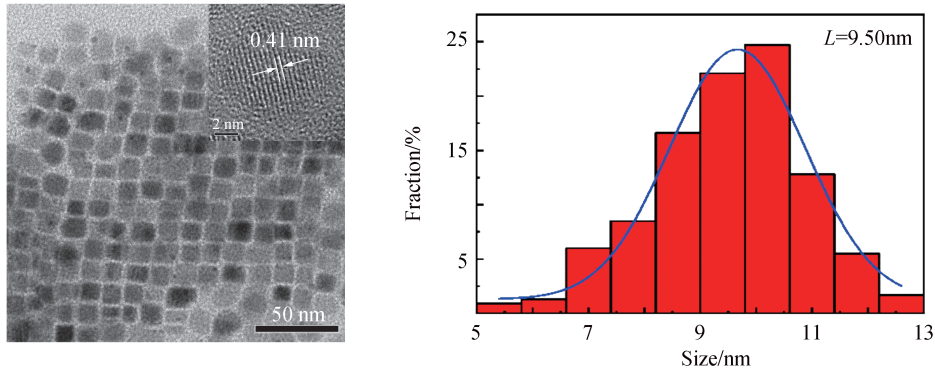
1.3 量子点的表征

利用日本岛津 UV-2550 光谱仪记录紫外-可见光吸收谱,波长范围为 200~800 nm。在室温下,利用爱丁堡 FLS1000 荧光分光光度计在激发波长为 365 nm 下获得稳态光致发光(PL)光谱及其量子产率(Photoluminescence Quantum Yield, PLQY)进行测量。利用 JEOL JEM-F200 场发射透射电子显微镜(Transmission Electron Microscope, TEM)在加速电压为 200kV 下获得 TEM 图像,即通过将纯化后在正己烷中存放的钙钛矿量子点溶液,滴 2~3 滴至超薄碳膜覆盖的铜网上,对其形貌进行表征。在超高真空条件下,使用日本岛津 AXIS SUPRA 仪器在 1 486.6eV 的 AlK_α 辐射下收集 X 射线光电子能谱(X-ray Photoelectron Spectroscopy, XPS),以表征钙钛矿量子点中的元素成分及化学价态。利用荷兰帕纳科 PANalytical Aeris 对量子点粉末样品进行晶体结构表征(X-Ray Diffraction, XRD)。利用 Agilent 700 电感耦合等离子体原子发射光谱(Inductively Coupled Plasma Optical Emission spectroscopy, ICP-OES)对量子点中实际的痕量金属元素学成分进行测量。

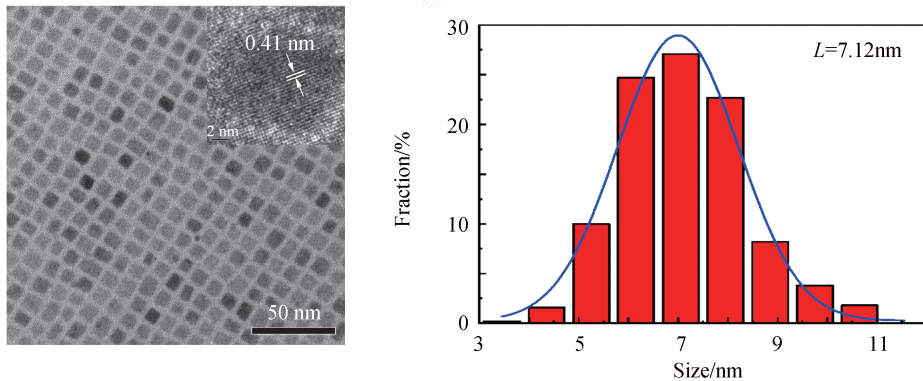
2 结果与讨论

2.1 量子点的形貌表征

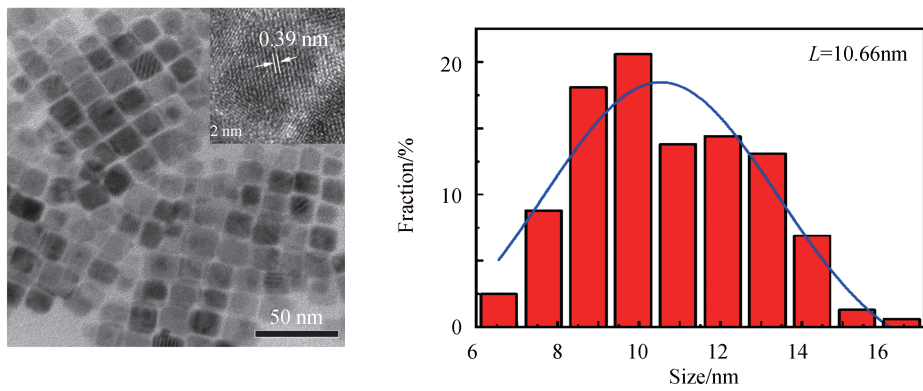
如图1(a)~(b)所示,分别为不同含量的 Tb^{3+}/Eu^{3+} 共掺杂 $CsPbCl_3$ 量子点 $(Tb,Eu):CsPbCl_3$ 的透射电



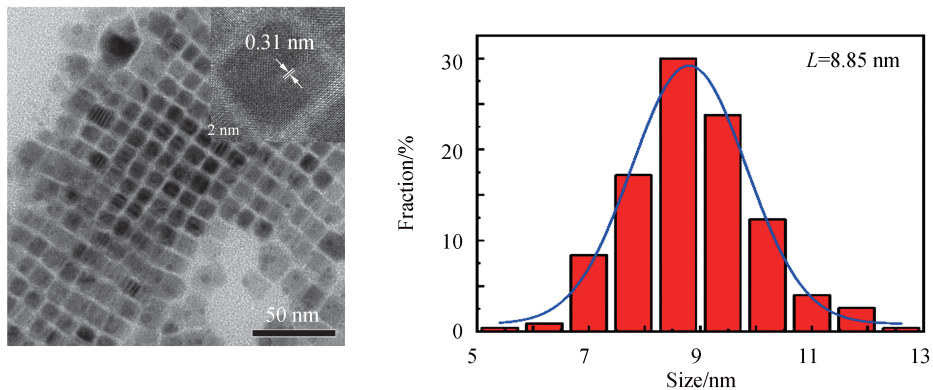
(a) $(Tb,Eu):CsPbCl_3$ with $PbCl_2:TbCl_3:EuCl_3=1:0.8:0.5$



(b) $(Tb,Eu):CsPbCl_3$ with $PbCl_2:TbCl_3:EuCl_3=1:1.5:1$



(c) $(Tb,Eu):CsPb(Cl/Br)_3$ with $PbCl_2:PbBr_2:TbCl_3:EuCl_3=1.5:1.5:1.2:1$



(d) $(Tb,Eu):CsPb(Cl/Br)_3$ with $PbCl_2:PbBr_2:TbCl_3:EuCl_3=1.5:1.5:1.5:1$

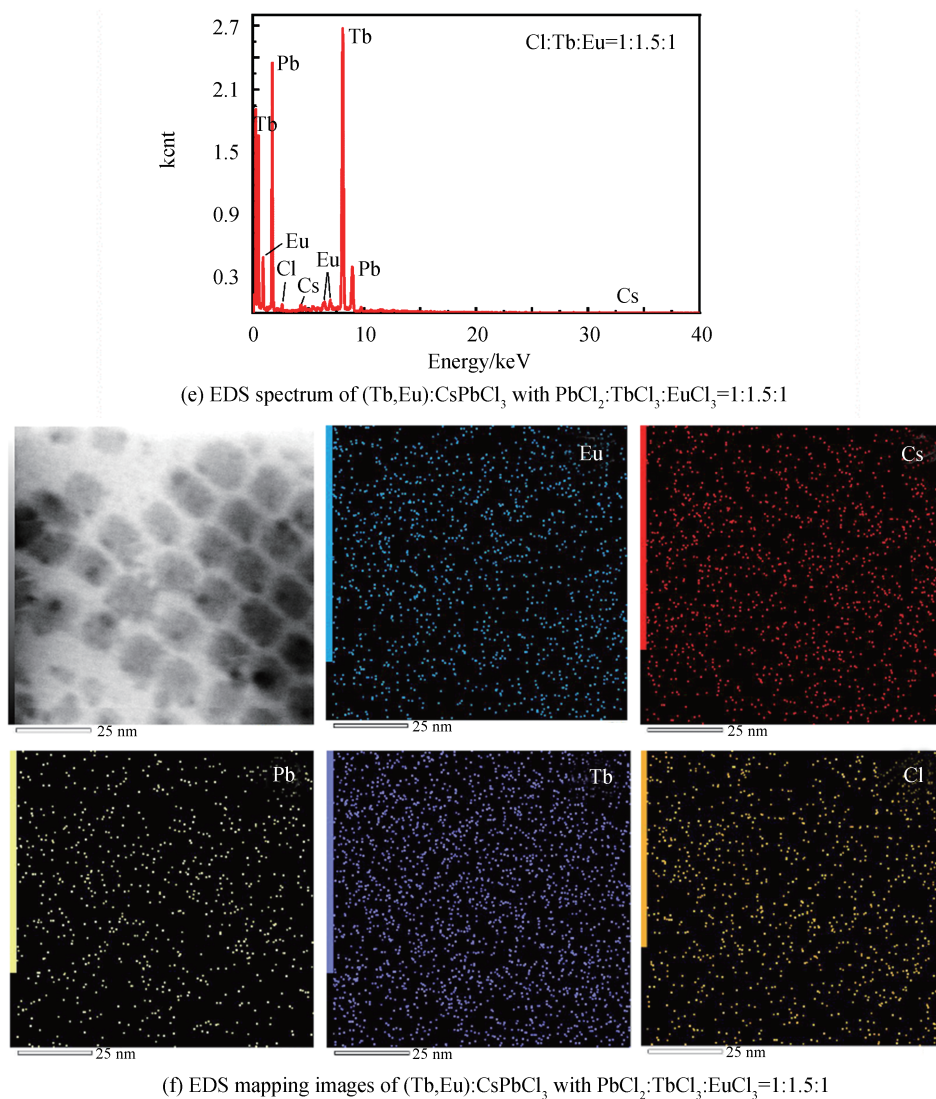


图1 分别为不同含量下 Tb、Eu 共掺杂 CsPbCl₃ 和 CsPb(Cl/Br)₃ 量子点的透射电子显微镜图片及其 EDS 能谱图
Fig. 1 TEM images of (Tb, Eu):CsPbCl₃, (Tb, Eu):CsPb(Cl/Br)₃ and EDS mapping images

子显微镜图片 (TEM), 相应的进料比 PbCl₂:TbCl₃:EuCl₃ 分别为 1:0.8:0.5 和 1:1.5:1。从图中可以看出, 量子点均显示出类似的立方体形状, 分散均匀。而且从各自相应的粒径统计分布图可以看出, (Tb, Eu):CsPbCl₃ 量子点的平均粒径尺寸随着掺杂含量的增加在减小, 分别为 9.5 nm 和 7.12 nm。究其原因, 认为是由于离子半径小的稀土离子 Tb³⁺, Eu³⁺ 掺杂进入主晶格, 替代部分 Pb²⁺ 离子位置, 导致了晶格收缩, 引起了量子点尺寸变小。同时, 也可以从它们各自右上角的插图——高分辨透射电子显微镜 (HRTEM) 看出, 随稀土离子掺杂含量的增加晶面间距由 0.41 nm 减小至 0.37 nm, 这也证实了因掺杂而引起的晶格收缩。从清晰可辨的晶格常数可以看出, 这相应于立方相钙钛矿的 (101) 晶面。相类似地, 如图 1(c)~(d) 所示, 为不同含量的 Tb³⁺/Eu³⁺ 共掺杂 CsPb(Cl/Br)₃ 量子点 (Tb, Eu):CsPb(Cl/Br)₃ 的透射电子显微镜图片, 相应的进料比 PbCl₂:PbBr₂:TbCl₃:EuCl₃ 分别为 1.5:1.5:1.2:1 和 1.5:1.5:1.5:1。同时观察 (b) 和 (d) 图可以发现, 在保持 Tb³⁺ 和 Eu³⁺ 掺杂含量相同的情况下, 因 Br 离子替代 Cl 离子, 而导致量子点平均粒径尺寸从 7.12 nm 增加至 8.85 nm。图 1(e) 显示进料比 PbCl₂:TbCl₃:EuCl₃ 为 1:1.5:1 时的 X 射线能量色散谱 (Energy Dispersive X-ray Spectroscopy, EDS), 在该能谱图上可以清晰可见 Cs, Pb, Tb, Eu, Cl 的信号峰, 进一步证明了 Tb³⁺ 和 Eu³⁺ 成功掺杂进去 CsPbCl₃ 量子点中。选取一部分量子点对其整体进行面扫描元素能谱 mapping, 其二次电子能谱及这几种元素的 mapping 也进一步证明了 Tb³⁺, Eu³⁺ 已经成功掺杂到量子点中。此外, 对不同进料比的样品采用电感耦合等离子体原子发射光谱 (ICP-OES) 测量其合成的量子点产物中 Tb³⁺/Eu³⁺ 含量。测量

发现,进料比分别为 $\text{PbCl}_2:\text{TbCl}_3:\text{EuCl}_3=1:0.8:0.5, 1:1.2:0.8, 1:1.5:1$ 中, Tb^{3+} 的含量分别为 0.7%, 0.86%, 0.83%, 同时, Eu^{3+} 的含量分别为 0.5%, 0.67%, 0.67%。

2.2 量子点的光谱分析

研究采用正辛烷(Octane)做溶剂,合成具有不同 $\text{Tb}^{3+}/\text{Eu}^{3+}$ 掺杂量(Tb, Eu): CsPbCl_3 量子点的吸收谱和荧光光谱图,如图 2(a)~(b)所示。在吸收谱上观察到,随着掺杂离子浓度增加,主晶格的激子发射峰发生蓝移,这表明主晶格的禁带宽度随掺杂浓度的增加在逐渐变宽,与我们的 TEM 图相吻合。在 365 nm 紫外光的激发下,测试 $\text{Tb}^{3+}/\text{Eu}^{3+}$ 共掺杂的荧光发射峰,发现在 405 nm 左右出现了窄的激子发射峰,相应于钙钛矿主晶格的带边发射,这与以前的报道也相吻合^[21]。另外,出现了明显位于红光区的 Eu^{3+} 特征发射峰 $[\text{}^5\text{D}_0-\text{}^7\text{F}_J (J=1, 2, 3, 4)]$, 以及隐约可见的 Tb^{3+} 离子特征发射峰 $[\text{}^5\text{D}_4-\text{}^7\text{F}_J (J=3, 4, 5, 6)]$ ^[22]。结合吸收谱发现,在钙钛矿量子点 CsPbCl_3 主晶格与 Eu^{3+} 和 Tb^{3+} 离子之间发生了有效的能量转移,这是因为在吸收谱上,只观察到位于紫外区与钙钛矿量子点 CsPbCl_3 主晶格相对应的吸收峰。

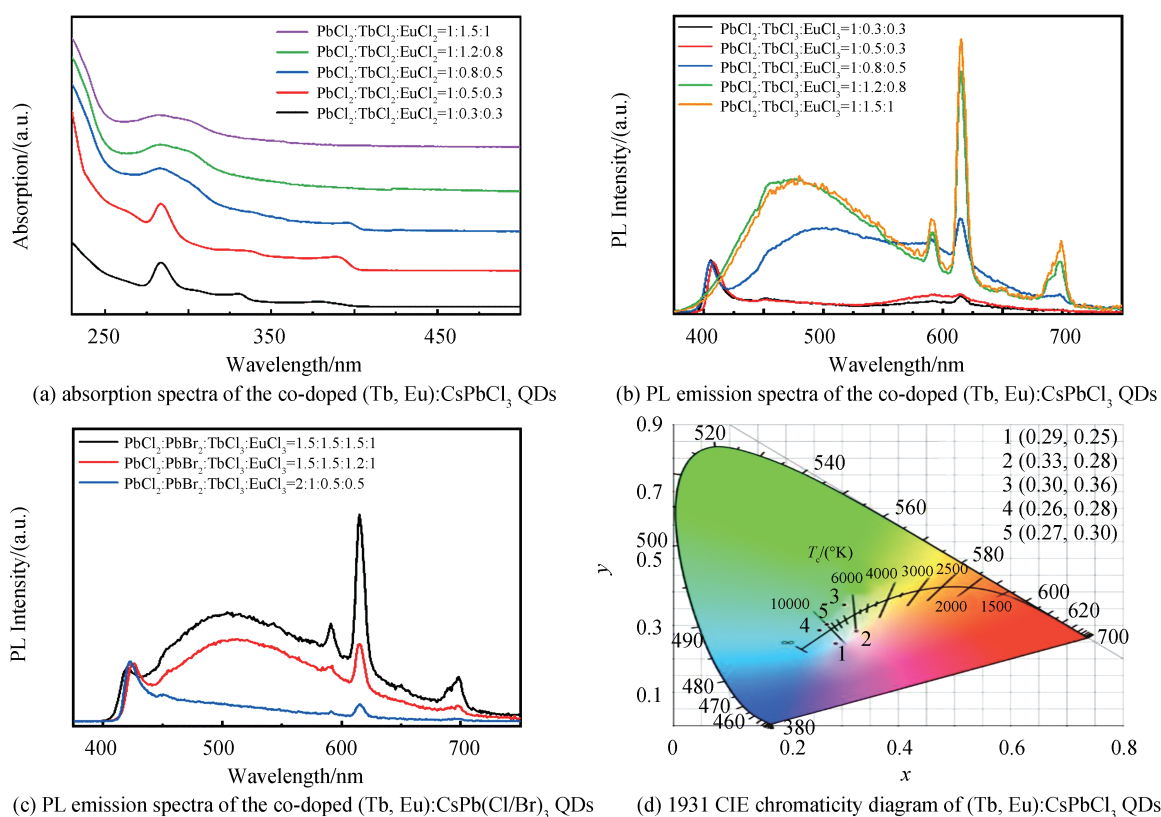


图2 采用正辛烷作为溶剂时,不同掺杂含量钙钛矿量子点的荧光光谱吸收谱及 1931 CIE 色度图
Fig.2 When octane is used as a solvent, the absorption and PL emission spectra and the 1931 CIE chromaticity diagram of the co-doped perovskite quantum dots with various doping concentration

图 2(c)为将 Br^- 离子引入钙钛矿量子点 (Tb, Eu): $\text{CsPb}(\text{Cl}/\text{Br})_3$ 中的荧光光谱,发现量子点主晶格的激子发射峰相比 (Tb, Eu): CsPbCl_3 量子点的激子发射峰有所红移,从 405 nm 左右移动至 425 nm 左右,这是由于 Br^- 离子和 Cl^- 离子发生了离子交换反应,部分 Cl^- 离子被 Br^- 离子取代。再者,发现随着 $\text{Tb}^{3+}, \text{Eu}^{3+}$ 离子掺杂浓度的增加,激子峰发生蓝移,这也是由于具有离子半径较小的 $\text{Tb}^{3+}, \text{Eu}^{3+}$ 离子取代部分 Pb^{2+} 离子,引起晶格收缩所致。在此,通过阴离子交换反应, Cl^- 离子和 Br^- 离子的摩尔比可以调节至 1.5:1.5,其中 Br^- 离子的比例不能过高。因为过高比例的 Br^- 离子会引起钙钛矿主晶格的禁带宽度变得很窄,不利于从主晶格到 $\text{Tb}^{3+}, \text{Eu}^{3+}$ 离子的能量转移。

如图 2(d)所示,在 365 nm 激光激发下, $\text{Tb}^{3+}/\text{Eu}^{3+}$ 共掺杂钙钛矿量子点 (Tb, Eu): CsPbCl_3 的色度图 (CIE 1931) 可以看出,不同含量 $\text{Tb}^{3+}, \text{Eu}^{3+}$ 掺杂的 CsPbCl_3 量子点,对应不同的色坐标位置,分别为 (0.29, 0.25), (0.33, 0.28), (0.30, 0.36), (0.26, 0.28), (0.27, 0.30), 相应的进料比 $\text{PbCl}_2:\text{TbCl}_3:\text{EuCl}_3$ 分别为 1:0.3:

0.3,1:0.3:0.5,1:0.8:0.5,1:1.2:0.8,1:1.5:1(对应黑点1~5所标识的位置)。这表明通过调节合适的 Tb³⁺, Eu³⁺掺杂比例,有可能实现单一组分的白光发射。

经过优化的 Tb³⁺, Eu³⁺离子掺杂浓度,本文测试了在进料比为 PbCl₂:TbCl₃:EuCl₃=1:1.5:1时,共掺杂 (Tb,Eu):CsPbCl₃量子点的量子产率为 3.59%,相比之下,纯 CsPbCl₃量子点的量子产率为 0.57%,提高了 6 倍,这说明通过镧系元素离子的掺杂可以提高量子产率。且通过观察发现,在空气中储存 2 个月之后,测量其量子产率为 3.63%。说明经过掺杂 Tb³⁺, Eu³⁺离子后的钙钛矿量子点,量子产率可以保持很好,稳定性很好。

2.3 量子点晶体结构分析

图 3 为 CsPbCl₃量子点,(Tb,Eu):CsPbCl₃(PbCl₂:TbCl₃:EuCl₃=1:1.5:1)量子点,(Tb,Eu):CsPb(Cl/Br)₃(PbCl₂:PbBr₂:TbCl₃:EuCl₃=2:1:0.5:0.5)量子点的 XRD 图。量子点在掺杂前后保持基本相同的四方晶相的晶格结构(PDF#18-0366)。与纯的 CsPbCl₃量子点相比,(Tb,Eu):CsPbCl₃的衍射峰稍微向大角度方向偏移,这是由于具有离子半径较小的 Tb³⁺, Eu³⁺离子取代部分 Pb²⁺离子,引起晶格收缩所致,这与 TEM 结果相吻合。同时出现了一些新的衍射峰,说明出现了一些新的晶向,可能为 Cs₄PbCl₆(PDF#78-1207)量子点。相比之下,掺杂后的 (Tb,Eu):CsPb(Cl/Br)₃量子点,其衍射峰位稍微向小角度偏移,这是由于发生了交换反应,Cl⁻离子部分被具有较大离子半径的 Br⁻离子替换。

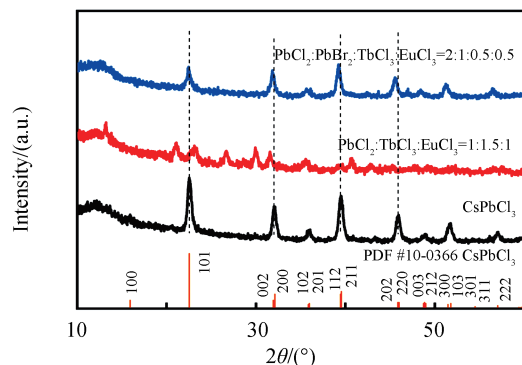


图 3 CsPbCl₃, (Tb,Eu):CsPbCl₃(PbCl₂:TbCl₃:EuCl₃=1:1.5:1), (Tb,Eu):CsPb(Cl/Br)₃(PbCl₂:PbBr₂:TbCl₃:EuCl₃=2:1:0.5:0.5)量子点的 XRD 图

Fig.3 XRD patterns of CsPbCl₃, (Tb,Eu):CsPbCl₃(PbCl₂:TbCl₃:EuCl₃=1:1.5:1), (Tb,Eu):CsPb(Cl/Br)₃(PbCl₂:PbBr₂:TbCl₃:EuCl₃=2:1:0.5:0.5) QDs

2.4 能量传递机理分析

在荧光光谱上,观察到随着掺杂浓度的增加,激子发射峰出现了蓝移,且 Eu³⁺的发射峰强度随浓度增加而增加,这表明发生了从 CsPbCl₃量子点到 Eu³⁺的能量转移。为了明确 Tb³⁺/Eu³⁺共掺杂 CsPbCl₃量子点的荧光发射机理,测试了 (Tb,Eu):CsPbCl₃量子点的激发光谱如图 4(a),监测发射峰分别位于 411 nm,545 nm,616 nm 处的激发光谱,实际上,这些峰位分别对应于 CsPbCl₃的激子发射峰、Tb³⁺离子以及 Eu³⁺离子的发射峰,这也与参考文献相吻合^[22]。结果发现,在 400 nm~600 nm 之间的区域,只出现了一个主峰位于 470nm 的宽发射带,即可说明 Tb³⁺, Eu³⁺的激发峰和钙钛矿 CsPbCl₃主晶格的激子发射峰完全匹配,这也表明可能存在从主晶格 CsPbCl₃到 Tb³⁺和 Eu³⁺离子的能量转移过程。图 4(b)为 (Tb,Eu):CsPbCl₃和 (Tb,Eu):CsPb(Cl/Br)₃的 XPS 光谱(其中进料比分别为 PbCl₂:TbCl₃:EuCl₃=1:0.8:0.5, PbCl₂:PbBr₂:TbCl₃:EuCl₃=1.5:1.5:1.2:1),可以隐约看到 Tb³⁺, Eu³⁺离子的信号峰,说明 Tb³⁺, Eu³⁺被成功掺入量子点中。

为了进一步说明能量传递过程,测试不同 Tb³⁺, Eu³⁺含量下,411 nm 处激子发射的寿命衰减图,如图 4(c)。从寿命谱上可以看出,未掺杂量子点的激子平均寿命为 2.99 ns,相比之下 Tb³⁺, Eu³⁺共掺杂量子点 (Tb,Eu):CsPbCl₃(进料比 PbCl₂:TbCl₃:EuCl₃为 1:0.8:0.5)的激子平均寿命减小了,为 2.04 ns。这表明发生了从主晶格到 Tb³⁺, Eu³⁺离子发射的能量转移。CsPbCl₃激子发射寿命谱可以通过双指数进行拟合,可表示为

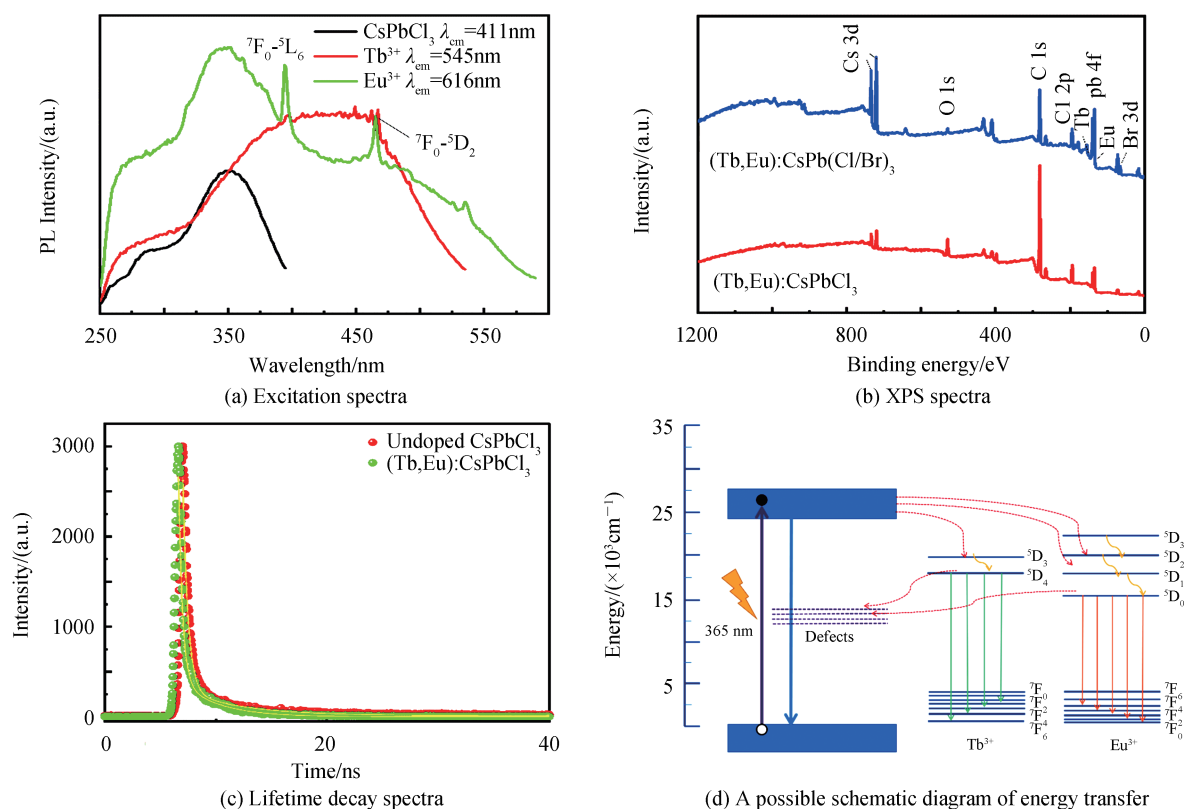


图4 Tb^{3+}/Eu^{3+} 共掺杂 $CsPbCl_3$ 量子点的能量转移过程
Fig. 4 Interpret the energy transfer process of Tb^{3+}/Eu^{3+} co-doped $CsPbCl_3$ QDs

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

$$\tau_{ave} = \frac{\sum A_i \tau_i^2}{\sum A_i \tau_i} \quad (2)$$

式中, τ_1 和 τ_2 分别代表快寿命和慢寿命的衰减过程,相应于电荷载流子的猝灭和自由电荷载流子的直接辐射复合^[21-22]。平均寿命用式(2)可以计算得到。随着 Tb^{3+} , Eu^{3+} 含量的增加,钙钛矿量子点的激子衰减常数开始增加而后又减小。这是因为衰减常数刚开始的增加推断是来自于Cl空位等缺陷因掺杂而得到了有效地钝化,而后衰减常数又下降可能是因为从主晶格到 Tb^{3+} , Eu^{3+} 离子发生了能量转移。由此看出,通过镧系离子的掺杂,一方面可以实现从钙钛矿主晶格到杂质离子的能量转移,引起主晶格激子发射的量子产率下降,另一方面通过掺杂可以钝化缺陷,减小非辐射复合通道,比如钝化Cl空位等。

为了解释上述能量转移过程,给出了 Tb^{3+}/Eu^{3+} 共掺杂 $CsPbCl_3$ 钙钛矿量子点的能量转移过程图,如图4(d)所示。在用365 nm激光器照射时,发出位于405 nm左右的紫光,这得益于 $CsPbCl_3$ 量子点的带边跃迁,通过激子的辐射复合而发光。此外,还有一部分能量从钙钛矿主晶格转移至 Tb^{3+} 和 Eu^{3+} 离子的激发态,经过迟豫后到达较低的激发能态,最终再跃迁到 Tb^{3+} 和 Eu^{3+} 离子的基态,同时发射出相应波长的光子。观察到通过 Tb^{3+}/Eu^{3+} 离子的共掺杂提高了钙钛矿量子点的稳定性,钝化了其中的缺陷,增加了能量转移效率,最终提高了 Tb^{3+} , Eu^{3+} 的发射效率。 Tb^{3+} , Eu^{3+} 离子都含有丰富的4f-4f能级,不仅可以压制缺陷态的产生,而且会提供足够的中间态,可以扮演敏化剂的作用,甚至会分别导致辐射复合跃迁 ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_J$ ($J=3, 4, 5, 6$)和 ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_J$ ($J=1, 2, 3, 4$),因此 Tb^{3+} , ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_J$ ($J=1, 2, 3, 4$)离子掺杂量子点的荧光效率相比未掺杂的量子点的要高^[22-23]。

2.5 溶剂对钙钛矿量子点的影响

为对比所用合成原料对合成钙钛矿量子点的影响,用十八烯(octadecene, ODE)作为溶剂进行相同比例的实验。如图5所示,发现出现了明显位于543 nm左右的 Tb^{3+} 离子发射峰,以及清晰的位于591.5 nm、616 nm、

699 nm 处的 Eu³⁺ 离子发射峰,但是没有出现明显的激子发射峰。即便如此,仍观察到与用正辛烷(octane)时相类似的现象,即随掺杂 Tb³⁺、Eu³⁺ 离子浓度增加,相应的发射峰增强,同时与激子峰相对应的主峰有所蓝移。在 365 nm 激光激发下,用十八烯合成的 Tb³⁺/Eu³⁺ 共掺杂钙钛矿量子点 (Tb, Eu):CsPbCl₃ 的色度图 (CIE 1931) 如图 5(b) 所示。从图中可以看出,不同含量 Tb³⁺、Eu³⁺ 掺杂的 CsPbCl₃ 量子点,对应不同的色坐标位置,分别为 (0.30, 0.42), (0.35, 0.46), (0.27, 0.37), (0.30, 0.41), (0.41, 0.48), (0.22, 0.25), 相应的进料比 PbCl₂:TbCl₃:EuCl₃ 分别为 1:0.3:0.3, 1:0.5:0.3, 1:0.8:0.3, 1:0.8:0.5, 1:1.2:0.8, 1:1.5:1 (对应黑点 1~6 所标识的位置)。

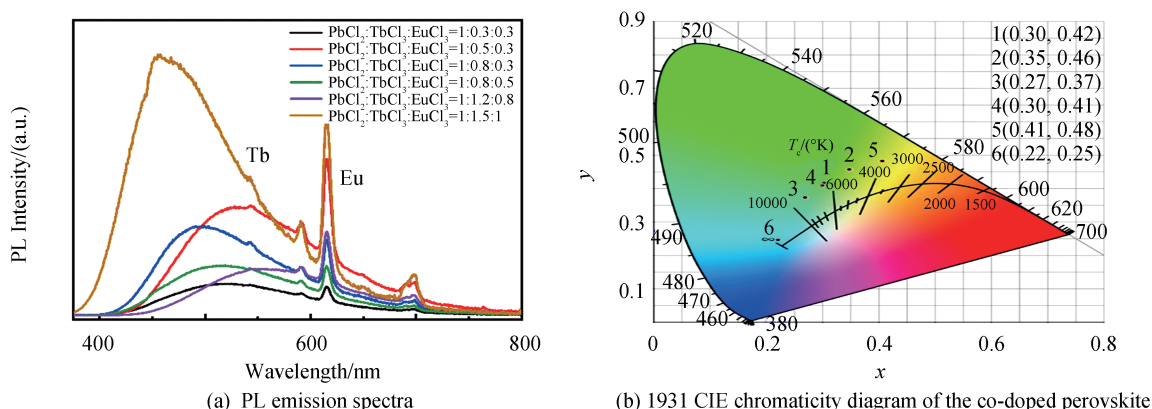


图 5 采用十八烯作为溶剂时,不同掺杂含量 (Tb, Eu):CsPbCl₃ 量子点的荧光光谱及其 1931 CIE 色度图
Fig. 5 When using ODE as a solvent, the PL emission spectra and the 1931 CIE chromaticity diagram of the co-doped (Tb, Eu):CsPbCl₃ QDs with various doping concentration

3 结论

成功在常压下合成 Tb³⁺/Eu³⁺ 共掺杂卤化物钙钛矿量子点 (Tb, Eu):CsPbCl₃ 以及 (Tb, Eu):CsPb(Cl/Br)₃。通过调节 Tb³⁺、Eu³⁺ 的掺杂比例,合成了单一组分、白光发射的钙钛矿量子点。而且通过调节离子的掺杂有效地钝化了量子点缺陷,有助于提高钙钛矿量子点的稳定性及量子产率。此外本文还研究了采用不同溶剂(正辛烷、十八烯)时合成铋铈共掺杂钙钛矿量子点的发光特性。

参考文献

- [1] 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.
- [2] YOSHIKIIISO, TETSUHIKIOISOB, Review—synthesis, propertiesluminescent, and stabilities of cesium lead halide perovskite Nanocrystals[J]. ECS Journal of Solid State Science and Technology, 2017, 7 (1): R3040-R3045.
- [3] LI Xiaoming, WU Ye, ZHANG Shengli, et al. CsPbX₃ quantum dots for lighting and displays: room-temperature synthesis, photoluminescence superiorities, nderlying origins and white light-emitting diodes [J]. Advanced Functional Materials, 2016, 26 (15): 2435-2445.
- [4] LIM E, ISMAIL R. Conduction Mechanism of valence change resistive switching memory: a survey [J]. Electronics, 2015, 4 (3): 586-613.
- [5] WEI Yi, CHEN Yeqing, CHENG Ziyong, et al. How to enhance the stability of lead halide perovskite quantum dots? [J]. Scientia Sinica Chimica, 2018, 48 (8): 771-789.
韦伟, 陈叶青, 程子泳, 等. 如何提升铅卤钙钛矿量子点的稳定性? [J]. 中国科学: 化学, 2018, 48 (8): 771-789.
- [6] ZHANG Rui, YUAN Yaoxin, LI Jinhong, et al. Ni and K ion doped CsPbX₃ NCs for the improvement of luminescence properties by a facile synthesis method in ambient air [J]. Journal of Luminescence, 2020, 221: 117044.
- [7] DAVIS N J, DE LA PENA F J, TABACHNYK M, et al. Photon reabsorption in mixed CsPbCl₃: CsPbI₃ perovskite nanocrystal films for light-emitting Diodes [J]. Journal of Physical Chemistry C, 2017, 121 (7): 3790-3796.
- [8] GONG M, SAKIDJA R, GOUL R, et al. High-performance all-inorganic CsPbCl₃ perovskite nanocrystal photodetectors with superior stability [J]. ACS Nano, 2019, 13 (2): 1772-1783.
- [9] HOU Shaocong, GANGISHETTY M K, QUAN Qimin, et al. Efficient blue and white perovskite light-emitting diodes via Manganese doping [J]. Joule, 2018, 2 (11): 2421-2433.

- [10] KWAK D H, LIM D H, RA H S, et al. High performance hybrid graphene - CsPbBr_{3-x}I_x perovskite nanocrystal photodetector[J]. RSC Advances, 2016, 6 (69): 65252-65256.
- [11] LI G, RIVAROLA F W, DAVIS N J, et al. Highly efficient perovskite nanocrystal light-emitting diodes enabled by a universal crosslinking method[J]. Materials, 2016, 28 (18): 3528-3534.
- [12] LIU Chongming, ZENG Qingsen, WEI Haotong, et al. Metal halide perovskite nanocrystal solar cells: progress and challenges[J]. Small Methods, 2020, 4(10):20200419.
- [13] GUO Pengfei, HOSSAIN M K, SHEN Xia, et al. Room-temperature red-green-blue whispering-gallery mode lasing and white-light emission from cesium lead halide perovskite (CsPbX₃, X = Cl, Br, I) microstructures[J]. Advanced Optical Materials, 2018, 6 (3):1700993.
- [14] LUO Chao, LI Wen, FU Ji, et al. Constructing gradient energy levels to promote exciton energy transfer for photoluminescence controllability of all-inorganic perovskites and application in single-component WLEDs[J]. Chemistry of Materials, 2019, 31 (15): 5616-5624.
- [15] GAN Weijiang, SI Shuaichen, WANG Jing. Ce/Tb/Mn Co-activated single matrix white light emitting rare earth lead-free double perovskite and its potential application in warm white LED[J]. Journal of the Chinese Society of Rare Earths, 2020, 38 (3): 397-404.
甘伟江, 司帅晨, 王静. Ce/Tb/Mn共激活单基质白光发射稀土无铅双钙钛矿与白光LED器件[J]. 中国稀土学报, 2020, 38 (3): 397-404.
- [16] LI Fei, XIA Zhiguo, PAN Caofeng, et al. High Br⁻ content CsPb(Cl_yBr_{1-y})₃ perovskite nanocrystals with strong Mn²⁺ emission through diverse cation/anion exchange engineering[J]. ACS Appl Mater Interfaces, 2018, 10 (14): 11739-11746.
- [17] WANG Pengchao, DONG Bohua, CUI Zhenjie, et al. Synthesis and characterization of Mn-doped CsPb(Cl/Br)₃ perovskite nanocrystals with controllable dual-color emission[J]. RSC Advances, 2018, 8 (4): 1940-1947.
- [18] SHAO He, BAI Xue, CUI Haining, et al. White light emission in Bi³⁺/Mn²⁺ ion co-doped CsPbCl₃ perovskite nanocrystals[J]. Nanoscale, 2018, 10 (3): 1023-1029.
- [19] LIU Huiwen., WU Zhennan, SHAO Jieren, et al. CsPb_xMn_{1-x}Cl₃ perovskite quantum dots with high Mn substitution Ratio [J]. ACS Nano, 2017, 11 (2): 2239-2247.
- [20] ZHOU Donglei, LIU Dali, PAN Gencai, et al. Cerium and ytterbium codoped halide perovskite quantum dots: a novel and efficient downconverter for improving the performance of silicon solar cells[J]. Advanced Materials, 2017, 29(42): 1704149.
- [21] PAN Gencai, BAI Xue, XU Wen, et al. Impurity ions codoped cesium lead halide perovskite nanocrystals with bright white light emission toward ultraviolet-white light-emitting diode [J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2018, 10 (45): 39040-39048.
- [22] PAN Gencai, BAI Xue, YANG Dongwen, et al. Doping lanthanide into perovskite nanocrystals: highly improved and expanded optical properties[J]. Nano Letters, 2017, 17 (12): 8005-8011.
- [23] LIU Yanan, PAN Gencai, WANG Rong, et al. Considerably enhanced exciton emission of CsPbCl₃ perovskite quantum dots by the introduction of potassium and lanthanide ions[J]. Nanoscale, 2018, 10 (29): 14067-14072.

Foundation item: National Natural Science Foundation of China (Nos. 51871158, 11705124), Scientific and Technological Innovation Programs of Higher Education Institutions in Shanxi (No. 2020L0335), Key Research and Development Program of Jiangxi Academy of Sciences (No. 2020-YZD-19), Fundamental Research Funds for the Central Universities (No. 2042020kf0002), Shanxi '1331 Project' Key Innovative Research Team (No.1331KIRT)