

引用格式: SHEN Yalong, CHEN Peng, HU Yinqian, et al. Room-temperature Massive Synthesis of High Quality Inorganic Perovskite Quantum Dots and Their Application in WLED[J]. Acta Photonica Sinica, 2023, 52(11):1116002

沈亚龙,陈鹏,胡殷茜,等. 室温批量合成高质量无机钙钛矿量子点及其 WLED 应用[J]. 光子学报, 2023, 52(11):1116002

室温批量合成高质量无机钙钛矿量子点及其 WLED 应用

沈亚龙^{1,2}, 陈鹏¹, 胡殷茜¹, 崔磊¹, 王跃²

(1 宿迁学院 材料工程系, 宿迁 223800)

(2 南京理工大学 材料科学与工程学院, 南京 210094)

摘要:为克服在大批量合成无机钙钛矿量子点(CsPbBr_3)时出现的材料光学性能下降的问题,提出了一种改进的室温溶液工艺,通过加入 HBr 促进前驱体的分散溶解,同时引入路易斯酸配体部分取代油胺,实现量子点表面的缺陷态有效钝化,合成出高质量的 CsPbBr_3 量子点材料。实验测试结果表明,合成出的 CsPbBr_3 量子点荧光发射峰位于 517 nm 处,发射峰半高宽仅有 17 nm,荧光量子效率高达 95%。利用制备出的绿光 CsPbBr_3 量子点和商用红色荧光粉混合,和以 GaN 为基底的蓝光芯片组装成一个白光 LED 器件,该器件在 20 mA 的工作电流下获得流明效率达 48.35 lm/W 的白光。这种高效白光 LED 展示出无机钙钛矿量子点在通用照明、背光显示和光通信等领域中具有很大的应用潜力。

关键词:钙钛矿量子点;室温溶液法;批量合成;白光 LED

中图分类号:O649.4

文献标识码:A

doi:10.3788/gzxb20235211.1116002

0 引言

量子点,又称为半导体纳米晶,是指内部电子在三维空间各个方向上的运动都受到限制的一种半导体纳米结构,一般尺寸在 1~100 nm。量子点是一种典型的零维纳米材料,具有很强的量子限域效应,这使得量子点拥有与体材料不同的电子结构和物理化学性质。与传统的体材料相比,量子点材料具有发射光谱范围宽、发射峰半高宽窄以及制备成本低等诸多优势,是新一代 LED 的理想发光层材料^[1-3]。自 20 世纪 90 年代首次合成出 CdSe 量子点以来,量子点材料在制备工艺、光学性质和器件应用等方面都经历了长足的发展。然而,传统的镉基量子点材料有两个缺点,一是镉作为一种高毒性的金属元素,使其应用在健康照明和高质量显示中受到了限制;二是制备出具有短波长发光的镉基量子点样品的可重复性较差,影响了其产品的生产设计^[4-7]。因此,迫切需要开发出相对低毒性、低成本和高质量的发光量子点材料。

近年来,全无机卤素钙钛矿 CsPbX_3 (X=Cl, Br, 和 I) 量子点材料因其荧光量子产率(Photoluminescence Quantum Yield, PLQY)高、载流子迁移率大、制备成本低、缺陷态密度低和带隙可调等优点而受到广泛关注,这些优异的性能使其成为当下最热门的发光材料之一^[8-13]。 CsPbX_3 量子点材料已经在发光二极管、太阳能电池、光电探测器以及半导体激光器等光电领域具有广泛应用^[14-17]。

目前,利用溶液工艺制备全无机钙钛矿 CsPbX_3 量子点的途径主要有高温热注入法和室温过饱和析晶法两种。高温热注入法制备出的量子点材料结晶性高,光学性质优异。然而,这种方法需要高温、惰性气体保护以及局部注射等严苛的条件,较难实现大批量生产应用^[18-19]。室温溶液析晶法相对于高温热注入法要简单很多,它是利用钙钛矿前驱体离子在非极性溶剂中具有很低的溶解度,离子注入到溶剂中后,溶解度迅速

基金项目:江苏省高等学校基础科学面上项目(No. 21KJB430011),宿迁市科技计划项目(No. K202126),宿迁学院博士科研启动项目(No. CK0004221),宿迁市高性能复合材料重点实验室基金(No. M202109)

第一作者:沈亚龙,shenyalong@njust.edu.cn

通讯作者:王跃,ywang@njust.edu.cn

收稿日期:2023-05-11; **录用日期:**2023-06-28

<http://www.photon.ac.cn>

下降达到过饱和状态,以致在短时间内结晶析出^[20-21]。2016年,南京理工大学曾海波教授团队^[22]首次提出一种在室温下无需惰性气体保护合成出全无机钙钛矿 CsPbX₃量子点的方法。2017年,WEI Song等^[23]通过在前驱液中加入四辛基溴化铵(TOAB)加速 PbBr₂的溶解,在室温下合成出一种高效发光的 CsPbBr₃量子点,并制备出相应的量子点发光二极管(Quantum Dot Light Emitting Diodes, QLED)器件。此后,研究者们通过调控表面活性剂的种类和用量,及控制反应的时间,制备出性能更加优异的全无机钙钛矿量子点材料^[24-25]。然而,CsPbX₃量子点在大批量制备的过程中,由于前驱体溶液溶解分散不均匀,会使合成出的量子点出现 PLQY降低以及发射峰半高宽变宽等现象,造成材料光学品质的下降。因此,如何保持大批量合成的 CsPbX₃量子点优良的光学性能,是材料从实验走向实际应用的关键一步。

本文在室温下通过改进的溶液过饱和和再结晶工艺,制备出一种发光性能优异的 CsPbBr₃量子点材料。此制备方法可以实现大批量、高质量 CsPbBr₃量子点材料的生产。大批量合成出的 CsPbBr₃量子点发光峰位于 517 nm,半高宽能够达到 17 nm,PLQY 高达 95%,光学性能和未放大合成前的量子点材料几乎保持一致。将制备的 CsPbBr₃量子点与购买的商用红色荧光粉进行混合,与 GaN 蓝光芯片进行组装得到背光型白光 LED 器件,该器件在 20 mA 的工作电流下获得流明效率达 48.35 lm/W 的白光。

1 实验

1.1 材料

主要材料有溴化铯(CsBr, 99.9%, 麦克林试剂)、溴化铅(PbBr₂, 99.9%, 麦克林试剂)、二甲基亚砜(DMSO, 99.8%, 麦克林试剂)、油酸(OA, 99%, 麦克林试剂)、油胺(OAm, 80%~90%, 麦克林试剂)、溴化氢(HBr, 48%, 麦克林试剂)、双十二烷基二甲基溴化铵(DDAB, 98%, 麦克林试剂)聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA, 分析纯, 麦克林试剂)、甲苯(分析纯, 国药集团化学试剂有限公司)、红色荧光粉(南京博瑞电子科技有限公司)。以上用到的所有原料均为分析纯,使用时均不需要进一步提纯。

1.2 材料的合成

CsPbBr₃量子点前驱体溶液的制备:将 0.5 mmol CsBr 和 0.4 mmol PbBr₂粉末溶于 10 mL 的二甲基亚砜(DMSO)溶剂中,随后,将一定量的 HBr 迅速地注入到溶液中以促进 CsBr 的溶解,持续搅拌 1 个小时直至 CsBr 和 PbBr₂粉末完全溶解。接着,向上述溶液中加入 1.0 mL 油酸(OA)和 0.2 mL 油胺(OAm),充分搅拌混合均匀,OA 和 OAm 作为表面配体用于保护后续过饱和析出的量子点。

CsPbBr₃量子点的合成:在室温下,量取 9 mL 甲苯作为溶剂,在剧烈搅拌下,取上述前驱体溶液 1 mL 快速地加入到的甲苯溶剂中,接着立即再向甲苯中加入 1 mL DDAB/甲苯(0.05 mmol/mL)溶液,充分搅拌;在很短的时间内, CsPbBr₃钙钛矿在非极性的甲苯溶剂中迅速反应结晶,同时观察到反应液中有颗粒状的胶体沉淀产生,即 CsPbBr₃量子点。溶液持续搅拌 15 min,通过离心将生成的 CsPbBr₃量子点提取出来,离心速率 8 000 r/min,离心时间 2 min。随后再用新鲜的甲苯离心清洗 CsPbBr₃量子点,离心清洗操作重复 3 次,最后将沉淀在底部的 CsPbBr₃钙钛矿分散在 5 mL 甲苯中备用。

WLED 器件的构筑:将 CsPbBr₃钙钛矿量子点溶液与的商业红色荧光粉按照一定比例混合。随后,再将混合物和一定质量的聚合物 PMMA 溶解在甲苯溶剂中,充分搅拌,并调节 PMMA/甲苯的浓度约为 0.15 g/mL。随后,将混合溶液均匀地涂覆在 LED 的帽扣上,真空干燥箱中 70 °C 下进行真空干燥除去甲苯,使 PMMA 层固化。再将帽扣安装在 GaN 蓝光 LED 芯片上,得到背光型 WLED 器件。

1.3 测试和表征

通过 X 射线衍射仪(Bruker-D8),在 40 kV 工作电压和 40 mA 工作电流下获得 CsPbBr₃量子点的 X 射线衍射(X Ray Diffraction, XRD)数据。使用透射电子显微镜(Tecnai-G20),在测试电压 80~120 kV 下,观测量子点的微观形貌。使用光致发光光谱仪(Varian-Cary Eclipse)记录 CsPbBr₃量子点的发光光谱(Photoluminescence, PL)。使用 X 射线光电子能谱(PHI-QUANTERA II)确定 CsPbBr₃量子点表面的元素组成和结合方式。

2 结果与讨论

图1是用室温过饱和结晶法合成CsPbBr₃钙钛矿量子点的示意图。如图1所示,首先将前驱体CsBr和PbBr₂作为离子源溶解在DMSO溶剂中,Cs⁺,Pb²⁺,Br⁻这些离子在DMSO中的浓度小于它们在DMSO中的溶解度,因此它们易溶于DMSO而不会出现沉淀。同时,在实验过程中加入一定量的HBr以加速CsBr和PbBr₂的溶解,使其分散均匀,以此配置的溶液作为前驱体溶液。甲苯作为典型的非极性溶剂,是上述钙钛矿前驱体离子源的不良溶剂。当将上述前驱体溶液注入到甲苯溶剂中时,由于DMSO和甲苯是互溶的,Cs⁺,Pb²⁺,Br⁻等离子在溶剂中的溶解度会急剧下降,处在一个过饱和的状态。在搅拌下,它们之间会迅速反应并结晶生产CsPbBr₃量子点,整个反应过程只有几秒钟便完成。反应方程式为



图1 室温过饱和和析晶法合成CsPbBr₃钙钛矿量子点示意图

Fig. 1 The schematic diagram for the supersaturated crystallization reaction procedure of CsPbBr₃ perovskite QDs

另外,在合成CsPbBr₃量子点的过程中还加入了少量的双十二烷基二甲基溴化铵(DDAB)以部分取代油胺配体。DDAB作为一种典型的路易斯酸配体,不仅可以提供充足的溴离子,减少量子点的表面缺陷,保证材料的高量子效率。并且,其较短的链长还能增强材料中载流子的传输能力^[26-27]。

上述所有操作均在室温下进行,实验结果清楚地证明,室温析晶合成法可以在室温下操作,无需密闭条件、惰性气体保护和高温注入操作等严苛的条件,并在短时间内完成,这保证了它们的高产率、高速度、低能耗的工业生产方式,在未来的实际应用方面具有极大的潜力。接着,实验进一步选择了在0℃的条件下实验,反应结果依旧基本不变,可证明温度不是必要条件,过饱和已经足以作为形成全无机钙钛矿量子点的驱动力。

图2(a)是全无机CsPbBr₃量子点在可见光和紫外光下的光学照片。从图中可以看到,CsPbBr₃量子点在可见光下显示出淡黄色,在紫外灯的照射下展示出明亮的绿光。实验对量子点的荧光量子效率(PLQY)进行了测试,结果显示此CsPbBr₃量子点的PLQY高达95%。接着,利用透射电子显微镜(Transmission Electron Microscope, TEM)观测其微观形貌,结果如图2(b)所示,CsPbBr₃量子点呈立方块状形貌,且展示出了结晶质量高、尺寸均一的特点。对图中的量子点进行了尺寸分布统计,结果显示量子点的平均颗粒尺寸约为10 nm,如图2(c)所示。图2(d)是CsPbBr₃量子点的高分辨透射电子显微镜(High-Resolution Transmission Electron Microscopy, HRTEM)图像,可以看出,CsPbBr₃量子点有很明显的晶格条纹,这说明其量子点具有很高的结晶性。所观察到CsPbBr₃量子点的晶面间距为0.58 nm,这和标准的单斜相CsPbBr₃钙钛矿(100)面的晶面结构特征高度吻合^[22]。

实验采用改进的室温析晶法制备出了光学性能优异的全无机钙钛矿量子点,制备过程简单易行。量子点的产业化性能标准一般要求量子点的PLQY大于80%,半高宽在20 nm左右或以内。基于实验情况,我们考虑是否可以扩大生产,从而满足产业化的需求。为了验证这种设想,实验通过将上述CsPbBr₃量子点的配方在相同条件下同比放大五十倍,即将原来10 mL的全无机钙钛矿量子点荧光墨水放大生产到500 mL。放大生产的CsPbBr₃量子点荧光墨水在紫外灯照射下仍可发出纯净耀眼的绿光,如图3(a)所示。同时,对放大前后的量子点进行光致发光性能的测试。图3(b)是原始的全无机钙钛矿量子点和批量生产的全无机钙钛矿量子点光致发光光谱对比结果。从图中可以看到,放大生产的全无机钙钛矿量子点的光学性质与未放大前的相比几乎不发生变化,发光光谱较之前只发生了微小的蓝移。通过荧光光谱可以观测到,放大生产后的CsPbBr₃量子点的发光峰位于516~517 nm之间,且发光峰半高宽(Full Width at Half Maxima, FWHM)

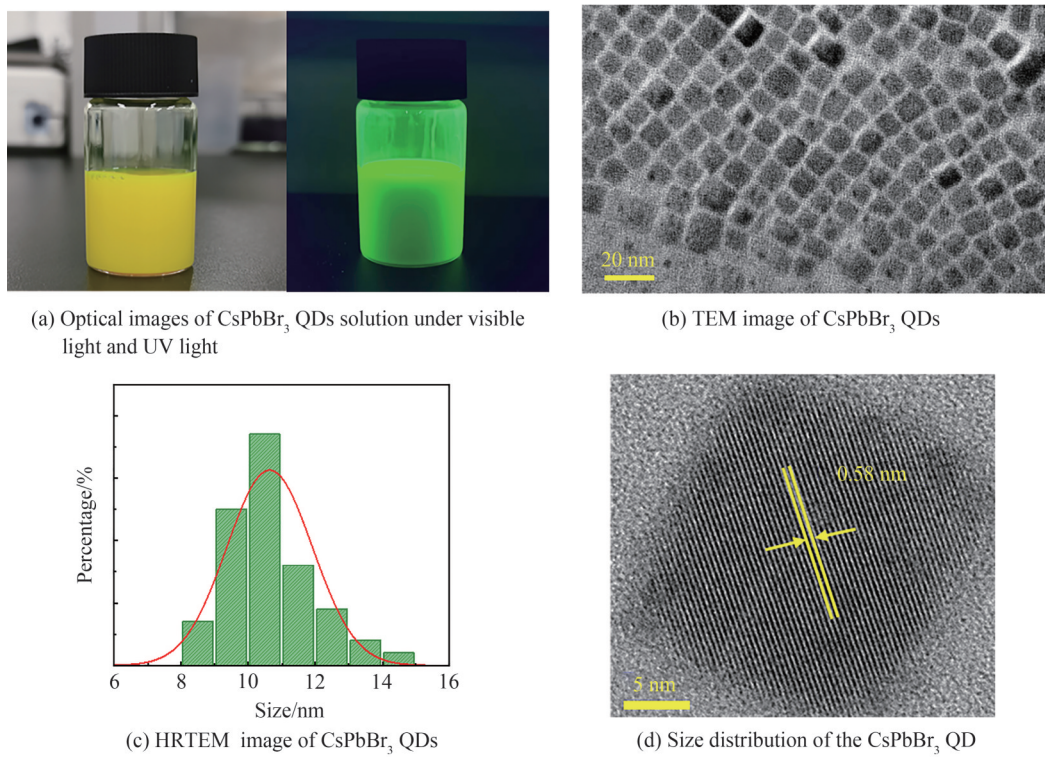


图2 CsPbBr₃钙钛矿量子点的微观形貌
Fig. 2 The morphology of the CsPbBr₃ QDs

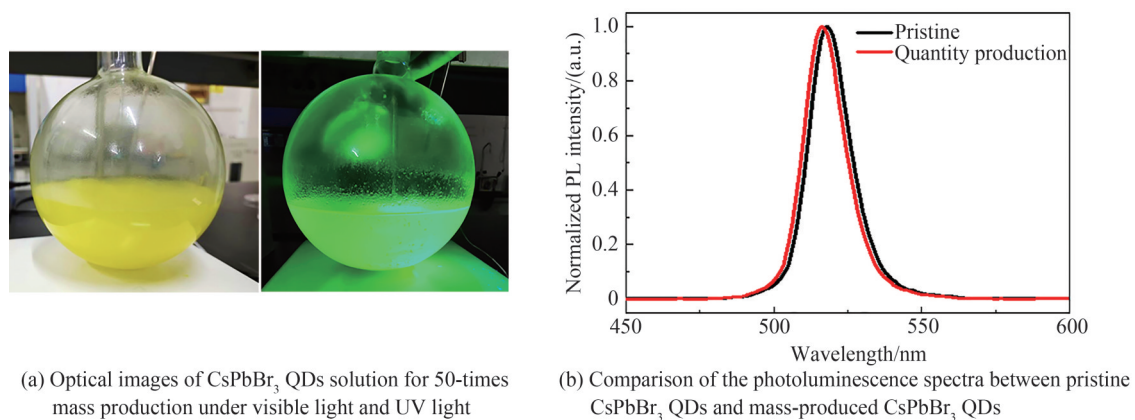


图3 放大50倍合成的CsPbBr₃钙钛矿量子点的光学性能
Fig.3 The optical property of CsPbBr₃ QDs solution for 50-times mass production

仅为17 nm,进一步对其进行PLQY测试,结果发现其PLQY依然维持在95%的效率值。以上结果表明,放大生产后CsPbBr₃量子点依旧保持着优良的光学性能,可以满足量子点的产业化要求。

对放大生产后的CsPbBr₃量子点进行结构和表面态的表征。如图4(a)所示,在CsPbBr₃量子点的XRD图谱中出现若干晶面的衍射特征峰,分别位于15.49°(100),21.85°(110),30.98°(200),38.17°(211),44.15°(220),出现的这些衍射峰和单斜相结构的CsPbBr₃(JCPDS No. 18-0346)衍射面——对应^[23,28],说明批量制备出的CsPbBr₃量子点是典型的单斜相晶体结构,结晶度很高。图4(b)是CsPbBr₃量子点的XPS测试结果,量子点表面的Cs, Pb, Br的原子比例约等于其化学计量比1:1:3,其中Br原子的比例要稍微高一点,这表明量子点表面有较为丰富的溴原子。通常来说,这些溴原子可以作为表面钝化剂来提高量子点的稳定性和光学性质^[29],这也是我们制备出的CsPbBr₃量子点具有优异光学性能的内在原因之一。

以上实验结果表明批量生产的全无机钙钛矿CsPbBr₃量子点具有窄的发光峰半高宽和高的PLQY。这些特点使得材料在通用照明和高清显示应用上有非常好的潜力。尤其在通用照明领域,CsPbBr₃量子点优

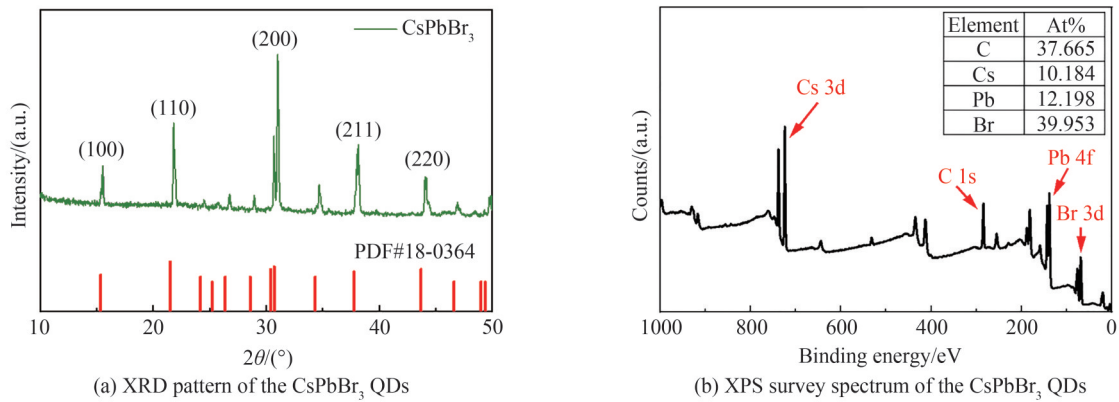


图4 全无机钙钛矿 CsPbBr₃量子点的元素表征
Fig. 4 Elemental analysis of the CsPbBr₃ QDs

异的发光特性为获得高的显色指数和适当的色温提供了可能性。

将 CsPbBr₃量子点和聚合物 PMMA 混合制备 CsPbBr₃/PMMA 复合薄膜,再将这种复合薄膜和商用红色荧光粉混合,并和以 GaN 为基底的蓝光芯片构筑成一个背光 WLED 器件,如图 5(a)所示,为了获得最好照明效果的 WLED 器件,实验调节绿光 CsPbBr₃量子点和红色荧光粉的加入量,确定最佳的加入比例。图 5(b) 是此器件在空闲和工作状态下的光学照片,从照片中可以看到,这种 WLED 在工作状态下展示出明亮的白光。图 5(c)是工作电压为 2.6 V、工作电流为 20 mA 时器件的电致发光光谱图,并测得此时器件的发光效率为 48.35 lm/W,这说明此 WLED 具有较高的发光效率。从图中可以看出,WLED 的光谱拥有三个发光峰,分别为 GaN 454 nm 的蓝色发光峰,CsPbBr₃量子点 517 nm 的绿色发光峰以及荧光粉 620 nm 的红色发光峰。将此光谱进行拟合,计算得到此 WLED 在色域图中的坐标位置为(0.30,0.31),非常接近标准白光(0.33,

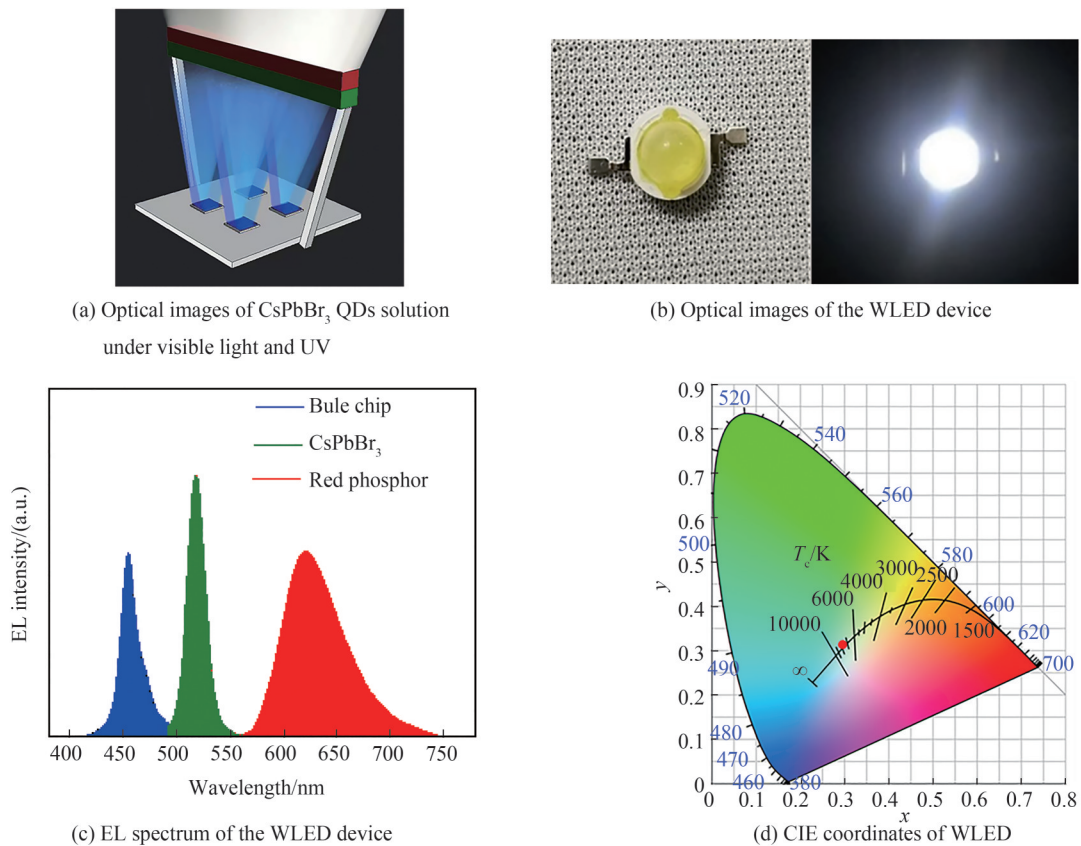


图5 WLED 器件
Fig. 5 WLED device

0.33)的坐标位置,如图5(d)所示。上述研究结果表明,放大生产后的CsPbBr₃量子点具有优异的光学性能,在下一代的背光显示和通用照明领域有着重大的应用潜力。

3 结论

本文改进了室温溶液过饱和再结晶工艺制备出一种光学性能优异的CsPbBr₃钙钛矿量子点,此合成方法可以实现大批量、高质量CsPbBr₃量子点材料的生产。实验结果表明,批量合成的CsPbBr₃量子点具有很高的PLQY(~95%),非常窄的发光峰半高宽(~17 nm),并且在常温下展现出单斜相的晶体结构特征。基于合成出的量子点,构筑的WLED器件所发出的白光在CIE坐标位置为(0.30, 0.31),非常接近标准白光坐标(0.33, 0.33)。本文工作证明了实验批量合成的CsPbBr₃量子点具有非常好的荧光发射特性,也为无机钙钛矿材料实现低成本、大批量的发光应用开辟了道路,同时也揭示了钙钛矿材料在下一代发光和显示中的潜在应用。

参考文献

- [1] ZHAO Tianshuo, NURI O, JISHKARIANI D, et al. General synthetic route to high-quality colloidal III-V semiconductor quantum dots based on pnictogen chlorides[J]. Journal of the American Chemical Society, 2019, 141(38): 15145-15152.
- [2] GAO Xiaoqin, ZHUO Ningze, WANG Haibo, et al. Application of semiconductor quantum dots to white-light-emitting diodes [J]. Acta Physical Sinica, 2015, 64(13): 137801.
高小钦,卓宁泽,王海波,等. 半导体量子点在白光LED器件上的应用研究[J]. 物理学报, 2015, 64(13): 137801.
- [3] JEONG K S, GUYOT-SIONNEST P. Mid-infrared photoluminescence of CdS and CdSe colloidal quantum dots [J]. ACS Nano, 2016, 10(2): 2225-2231.
- [4] PROTESESCU L, YAKUNIN S, BODNARCHUK M, 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.
- [5] LI Lingling, ZHANG Ziyi, CHEN Ying, et al. Sustainable and Self-Enhanced Electrochemiluminescent Ternary Suprastructures Derived from CsPbBr₃ Perovskite Quantum Dots [J]. Advanced Functional Materials, 2019, 29(32): 1902533.
- [6] ZHANG Yanxia, WANG Haiyu, ZHANG Zhenyu, et al. Photoluminescence quenching of inorganic cesium lead halides perovskite quantum dots (CsPbX₃) by electron/hole acceptor [J]. Physical Chemistry Chemical Physics, 2017, 19(3): 1920-1926.
- [7] MURRAY C B, NORRIS D J, BAWENDI M G. Synthesis and characterization of nearly monodisperse CdE (E=sulfur, selenium, tellurium) semiconductor nanocrystallites [J]. Journal of the American Chemical Society, 1993, 115(19): 8706-8715.
- [8] LIU Wangyu, CHEN Fei, KONG Shuqi, et al. Synthesis, properties and application of all-inorganic perovskite quantum dots[J]. Chinese Journal of Luminescence [J]. Chinese Journal of Luminescence, 2020, 41(2): 117-133.
刘王宇,陈斐,孔淑祺,等. 全无机钙钛矿量子点的合成、性质及发光二极管应用进展 [J]. 发光学报, 2020, 41(2): 117-133.
- [9] GUO Haiyan, PEI Yue, ZHANG Jing, et al. Doping with SnBr₂ in CsPbBr₃ to enhance the efficiency of all-inorganic perovskite solar cells [J]. Journal of Materials Chemistry C, 2019, 7(36): 11234-11243.
- [10] REN Yingke, HAO Yanzhong, ZHANG Ning, et al. Exploration of polymer-assisted crystallization kinetics in CsPbBr₃ all-inorganic solar cell [J]. Chemical Engineering Journal, 2020, 392: 123805.
- [11] MEI Anyi, LI Xiong, LIU Linfeng, et al. A hole-conductor-free, fully printable mesoscopic perovskite solar cell with high stability [J]. Science, 2014, 345(6194): 295-298.
- [12] NEJAND B A, NAZARI P, GHARIBZADEH S, et al. All-inorganic large-area low-cost and durable flexible perovskite solar cells using copper foil as a substrate [J]. Chemical Communications, 2017, 53(4): 747-750.
- [13] DONG Xue, CHENG Peng, GUO Peiyao, et al. Ion migration in perovskite field-effect transistors [J]. Acta Photonica Sinica, 2021, 50(10): 1016002.
董雪,程鹏,郭佩瑶,等. 钙钛矿场效应晶体管中的离子迁移 [J]. 光子学报, 2021, 50(10): 1016002.
- [14] RAMASAMY P, LIM D H, KIM B, et al. All-inorganic cesium lead halide perovskite nanocrystals for photodetector applications [J]. Chemical Communications, 2016, 52(10): 2067-2070.
- [15] LONGO G, MOMBLONA C, LA-PLACA M G, et al. Fully vacuum-processed wide band gap mixed-halide perovskite solar cells [J]. ACS Energy Letters, 2018, 3(1): 214-219.
- [16] SHEN Yalong, YU Dejian, WANG Xiong, et al. Two-dimensional CsPbBr₃/PCBM heterojunctions for sensitive, fast and flexible photodetectors boosted by charge transfer [J]. Nanotechnology, 2018, 29(8): 085201.

- [17] YU Binghai, YAN Caiman, RAO Longshi, et al. Study on fabrication technology and properties of high quality perovskite quantum dots film [J]. *Acta Photonica Sinica*, 2018, 47(2): 0231001.
余彬海, 颜才满, 饶龙石, 等. 高质量钙钛矿量子点薄膜制备及性能研究[J]. *光子学报*, 2018, 47(2): 0231001.
- [18] YAO Jisong, GE Jing, HAN Boning, et al. Ce^{3+} -doping to modulate photoluminescence kinetics for efficient CsPbBr₃ nanocrystals based light-emitting diodes [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2018, 140(10): 3626-3634.
- [19] HAN Boning, CAI Bo, SHAN Qingsong, et al. Stable, efficient red perovskite light-emitting diodes by $(\alpha-\delta)$ -CsPbI₃ phase engineering[J]. *Advanced Functional Materials*, 2018, 28(47): 1804285.
- [20] LI Wen, CHUN Fengjun, FAN Xiaoqiang, et al. Ethanol - water-assisted room temperature synthesis of CsPbBr₃/SiO₂ nanocomposites with high stability in ethanol [J]. *Journal of Materials Science*, 2019, 54(5): 3786-3794.
- [21] LI Yang, DONG Liubing, CHEN Nan, et al. Room-temperature synthesis of two-dimensional hexagonal boron nitride nanosheet-stabilized CsPbBr₃ perovskite quantum dots [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2019, 11(8): 8242-8249.
- [22] LI Xiaoming, WU Ye, ZHANG Shengli, et al. CsPbX₃ quantum dots for lighting and displays: room-temperature synthesis, photoluminescence superiorities, underlying origins and white light-emitting diodes[J]. *Advanced Functional Materials*, 2016, 26(15): 2435-2445.
- [23] WEI Song, YANG Yanchun, KANG Xiaojiao, et al. homogeneous synthesis and electroluminescence device of highly luminescent csPbBr₃ perovskite nanocrystals[J]. *Inorganic Chemistry*, 2017, 56(5): 2596-2601.
- [24] LI Jianhai, XU Leimeng, WANG Tao, et al. 50-fold EQE improvement up to 6.27% of solution-processed all-inorganic perovskite CsPbBr₃ QLEDs via surface ligand density control [J]. *Advanced Materials*, 2017, 29(5): 1603885.
- [25] DONG Yuhui, TANG Xiaoqian, ZHANG Zhaowei, et al. perovskite nanocrystal fluorescence-linked immunosorbent assay methodology for sensitive point-of-care biological test [J]. *Matter*, 2020, 3(1): 273-286.
- [26] YANG Dandan, LI Xiaoming, MENG Cuifang, et al. Research progress on the stability of CsPbX₃ nanocrystals [J]. *Journal of Inorganic Materials*, 2020, 35(10): 1088-1098.
杨丹丹, 李晓明, 孟翠芳, 等. CsPbX₃ 纳米晶稳定性的研究进展[J]. *无机材料学报*, 2020, 35(10): 1088-1098.
- [27] WU Hua, ZHANG Yu, LU Min, et al. Surface ligand modification of cesium lead bromide nanocrystals for improved light-emitting performance[J]. *Nanoscale*, 2018, 10(9): 4173-4178.
- [28] YANG Dandan, LI Xiaoming, ZHOU Wenhan, et al. CsPbBr₃ quantum dots 2.0: benzenesulfonic acid equivalent ligand awakens complete purification[J]. *Advanced Materials*, 2019, 31(30): 1900767.
- [29] ZHANG Xiaoyu, SUN Chun, ZHANG Yu, et al. Bright perovskite nanocrystal films for efficient light-emitting devices [J]. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2016, 7(22): 4602-4610.

Room-temperature Massive Synthesis of High Quality Inorganic Perovskite Quantum Dots and Their Application in WLED

SHEN Yalong^{1,2}, CHEN Peng¹, HU Yinqian¹, CUI Lei¹, WANG Yue²

(1 *Department of Materials Science and Engineering, Suqian University, Suqian 223800, China*)

(2 *College of Materials Science and Engineering, Nanjing University of Science and Technology, Nanjing 210094, China*)

Abstract: Over the past decades, big successful developments have been achieved in Quantum Dots (QDs) materials with unique photonic and electronic properties. In the QDs family, lead Halide Perovskites (HPs) QDs are especially recognized for excellent Photoluminescence Quantum Yield (PLQY, 70%~100%), ambipolar carrier transport, wide color gamut (150% NTSC) and low-cost solution synthesis process, making them as promising materials for Light-Emitting Diodes (LEDs) toward high-performance lighting and displays. Compared to the organic-inorganic lead HPs (MAPbX₃ and FAPbX₃, X=Cl, Br and I), all-inorganic cesium-lead HPs (CsPbX₃) possess relatively higher stability and comparable optical properties, are more promising to fabricate devices for practical application. Since the first LEDs using CsPbBr₃ Quantum Dots (QDs) emitters, the PLQY and stability of QDs have been continually increasing. Despite the rapid improvement in terms of PLQY and stability, the mass synthesis of perovskites QDs has been seldom studied but very crucial for applications. In order to overcome the performance degradation of inorganic perovskite (CsPbBr₃) QDs during materials preparation with large quantities, a modified supersaturated recrystallization solution-process was proposed to prepare high-

quality CsPbBr₃ QDs at room temperature. By adding hydrobromic acid (HBr) to accelerate the dissolution of the perovskite precursor, and introducing Lewis acid ligand to partially replace oleylamine (OAm), to realize the effective passivation of surface defect of CsPbBr₃ QDs. This method enables the synthesis of highly efficient luminescent CsPbBr₃ QDs with low cost and mass production. The experiment results show that the CsPbBr₃ QDs exhibit an emission peak at 517 nm with a narrow Full Width at Half Maximum (FWHM) of 17 nm. Meanwhile, the PLQY of the CsPbBr₃ QDs is measured to be as high as 95%. The X-Ray Diffraction (XRD) patterns of the CsPbBr₃ QDs show that its characteristic peaks located at 15.49°(100), 21.85°(110), 30.98°(200), 38.17°(211), 44.15°(220), which indicated the typical monoclinic structure of the CsPbBr₃ QDs (JCPDS No. 18-0364). The X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS) implied the CsPbBr₃ QDs showed Br-rich composition, which the rich Br in CsPbBr₃ QDs probably contributes to the excellent optical properties and good air-stability properties in the ambient environment. As a proof-of-concept device, a backlit White Light Emitting-Diode (WLED) was fabricated based on the CsPbBr₃ QDs. A mixture of the green CsPbBr₃ QDs and commercially available red phosphor functioned as the downconverters, and separated high-energy GaN blue light sources for photoexcitation, applied to emit white light. Consequently, the WLED device shows a luminous efficacy of 48.35 lm/W under an operating current of 20 mA. Meanwhile, the WLED exhibited a typical Electroluminescence (EL) spectra which contain three emission peaks, 454 nm peak of blue chip, 517 nm peak of green CsPbBr₃, and 620 nm peak of red phosphor, respectively. Furthermore, we obtained the device with a CIE coordinate value of (0.30, 0.31) in CIE 1931 color space, which is quite close to the standard white color (0.33, 0.33). The WLED with high efficiency demonstrated the promising potential of CsPbBr₃ QDs for domestic lighting, backlit display, and optical communication applications.

Key words: Perovskite quantum dots; Solution-process at room temperature; Mass synthesis; WLED

OCIS Codes: 160.4670;160.4760;310.6860