

研究与试制

DOI:10.19453/j.cnki.1005-488x.2023.04.007

# 基于复合配体改性的CsPbBr<sub>3</sub>钙钛矿量子点及其器件性能研究\*

周元庆<sup>1</sup>, 杨尊先<sup>1,2\*\*</sup>, 郭太良<sup>1,2</sup>

(1. 福州大学 物理与信息工程学院, 福州 350116;  
2. 福州大学 平板显示技术国家地方联合工程实验室, 福州 350108)

**摘要:** 量子点纯化工艺对铯铅溴(CsPbBr<sub>3</sub>)钙钛矿量子点(PQDs)光学和电学性能影响极其重要。提出一种简单可行的复合配体钝化策略, 用来修饰PQDs表面缺陷。溴化胍(GuaBr)和二癸基二甲基溴化铵(DDeAB)在纯化过程中被引入共同修饰钙钛矿量子点。这种配体钝化策略能够有效地抑制空位缺陷, 并提高胶体稳定性和电学性能。最终, 基于复合配体改性的量子点, 绿色的PeLED器件具有低的性能滚降和15 786 cd/m<sup>2</sup>的最大亮度。

**关键词:** 钙钛矿量子点; 溴化胍; 配体交换; 绿色发射; 卤素空位

**中图分类号:** TN383 **文献标志码:** A **文章编号:** 1005-488X(2023)04-0317-06

## Study on the Properties of CsPbBr<sub>3</sub> Perovskite Quantum Dots Modified by Complex Ligands

ZHOU Yuanqing, YANG Zunxian, GUO Tailiang

(1. School of Physical and Information Engineering, Fuzhou University, Fuzhou 350116, CHN;  
2. National & Local United Engineering Laboratory of Flat Panel Display Technology, Fuzhou University, Fuzhou 350108, CHN)

**Abstract:** Purification process of quantum dots could exert great effect on the optical and electrical properties of Cesium lead bromine (CsPbBr<sub>3</sub>) perovskite quantum dots (PQDs). In this paper, a simple and feasible complex ligand passivation strategy was proposed to modify the surface defects of PQDs. Guanidine bromide (GuaBr) and didecyl dimethyl ammonium bromide (DDeAB) were introduced to modify perovskite quantum dots in the purification process. This ligand passivation strategy could effectively suppress vacancy defects and improve its electrical performance. Finally, based on the quantum dots modified by complex ligands, the green PeLED device could show low performance roll and the maximum brightness of 15 786 cd/m<sup>2</sup>.

收稿日期: 2023-02-20

\* 基金项目: 国家自然科学基金项目(61574039); 福建省自然科学基金项目(2022J01078); 国家科技部重点研发计划项目(2016YFB0401503, 2016YFB0401305, 2016YFB0401103)

作者简介: 周元庆(1997—), 男, 硕士研究生, 研究方向为钙钛矿量子点发光与显示;

杨尊先(1972—), 男, 教授, 博导, 主要从事纳米材料与光电器件应用方面工作; (E-mail: yangzunxian@hotmail.com)

郭太良(1963—), 男, 教授, 博导, 长期从事新型显示技术领域的研究。

\*\* 通讯作者

**Key words:** perovskite quantum dots; guanidine bromide; ligand exchange; green emission; halogen vacancy

## 引 言

全无机钙钛矿量子点(PQDs)已成为非常优秀的光电材料,可应用于光电探测器<sup>[1,2]</sup>、太阳能电池<sup>[3,4]</sup>、存储器<sup>[5,6]</sup>和发光二极管<sup>[7-10]</sup>。它以优异的光学性能,包括高缺陷公差、窄半峰宽、高色纯度和低成本而被广泛认可。然而,油酸和油胺等长链有机物通常被用作辅助配体结合在表面,而它们的绝缘性质不利于电荷的传输过程,会导致器件性能的下降。

目前,研究人员已经提出了多种钝化策略来优化量子点的结构。最近,Chiba 课题组<sup>[11]</sup>报道使用双十二烷基二甲基溴化胺作为配体交换的辅助配体,通过改变配体的浓度和使用不同传输层,提高载流子的复合能力,并实现最佳的器件性能。然而,表面残留的大量绝缘有机分子仍然会影响器件的电学性能。为了解决这些问题,研究人员通过引入不同的溴化物( $\text{ZnBr}_2$ <sup>[12]</sup>、 $\text{CeBr}_3$ <sup>[13]</sup>、 $\text{KBr}$ <sup>[14]</sup>、 $\text{NaBr}$ <sup>[15]</sup>、 $\text{CaBr}_2$ <sup>[16]</sup>等)来改善器件性能。作为一种有效的钝化剂,胍离子已广泛用于太阳能电池和钙钛矿膜,如硫氰酸胍<sup>[17]</sup>、3-胍基丙酸<sup>[18]</sup>。胍处理在无机钙钛矿发光二极管中的应用仍然很少报道,特别是在器件性能研究方面<sup>[19]</sup>。

文中提出了一种在后处理中使用 GuaBr 和 DDeAB 的表面钝化策略,以修饰 PQDs 并制备高性能  $\text{CsPbBr}_3$  PeLED 器件。为了将溴化胍溶解在甲苯中,少量 DDeAB 有助于提高溴化胍在甲苯中的溶解度<sup>[20]</sup>。DDeAB 和 GuaBr 复合配体辅助修饰 PQDs 的表面,大大提高 PQDs 的胶体稳定性和薄膜的热稳定性。最后,获得高稳定性、高亮度的绿色发光二极管器件。

## 1 实 验

### 1.1 化学药品

溴化铅( $\text{PbBr}_2$ , 99%, 由上海阿拉丁公司购得),碳酸铯( $\text{Cs}_2\text{CO}_3$ , 99.99%, 由上海阿拉丁公司购得),油胺(OAm, 90%, 由上海阿拉丁公司购得),油酸(OA, 90%, 由 sigma Aldrich 公司购得),乙酸甲酯(methyl acetate, 99%, 由上海阿拉丁公司购得),甲苯(Toluene, 90%, 由国药基团购得),双十

烷基二甲基溴化胺(DDeAB, 98%, 由 sigma Aldrich 公司购得),溴化胍(GuaBr, 由西安宝莱特公司购得)。

### 1.2 $\text{CsPbBr}_3$ 量子点的合成

采用热注入方法合成制备了绿色发射的  $\text{CsPbBr}_3$  纳米晶。称量 0.101 7 g  $\text{Cs}_2\text{CO}_3$  于 50 ml 三口烧瓶中,并取 0.32 ml OA 和 5 ml ODE 分别注入到烧瓶中;在 120 °C 条件下抽真空 60 min,在氮气环境下升温到 150 °C 直到铯溶液完全溶解,之后将温度降低到 120 °C 待后续使用。在另一个烧瓶中,称取 0.367 g  $\text{PbBr}_2$  于 50 ml 三口烧瓶中,并取 2.5 ml OA 和 20 ml ODE 注入到烧瓶中。在 120 °C 抽真空处理 60 min,然后在氮气环境下注入 2.5 ml 油胺,之后将温度升高到 170 °C,此时取 2 ml 铯溶液快速注入到烧瓶中,反应 5~10 s 后,进行冰水浴冷却。将上述得到的量子点粗溶液进行纯化。首先将两倍体积的乙酸甲酯加入到粗溶液中并在 12 000 r/min 下离心 5 min,沉淀物分散在 3 ml 甲苯中。

### 1.3 复合配体后处理

DDeAB 和 GuaBr(0.05 mmol, 6.948 mg)溶解在 2 ml 甲苯中,剧烈搅拌 1 h。DDeAB-GuaBr 溶液添加到纯化的  $\text{CsPbBr}_3$  PQDs 甲苯溶液中,并充分搅拌 30 min。按甲苯:乙酸甲酯体积比 1:2 进行离心提纯(12 000 r/min, 5 min);最后将提纯得到的量子点沉淀物均匀分散到 1.5 ml 正辛烷中,并在氮气氛围的手套箱中密封保存。

### 1.4 QLED 器件制备

ITO 玻璃分别在去离子水、丙酮、异丙醇中超声清洗 20 min,然后 ITO 玻璃转移到烘箱中干燥 2 h。ITO 经过臭氧处理 15 min, PEDOT:PSS 水溶液以 4 000 r/min 旋涂到 ITO 片上保持 40 s,随后在 120 °C 热板上退火 20 min;接着 Poly-TPD 的氯苯溶液(8 mg/ml)以 4 000 r/min 旋涂在 PEDOT:PSS 层上,保持 40 s,并在 120 °C 下退火 15 min。在手套箱中将量子点辛烷溶液(15 mg/ml)以 2 000 r/min 旋涂上去,保持 40 s。最后通过蒸镀方式将 TPBi(40 nm)、LiF(1 nm)和 Al(100 nm)沉积在器件上,制得最终的 QLED 器件。

## 2 结果与讨论

### 2.1 复合配体 GuaBr-DDeAB 修饰后量子点结构和光学性能分析

为了探究复合配体 GuaBr-DDeAB 对量子点结构的影响,实验制备两组量子点进行对照,分别为未经后处理和 GuaBr-DDeAB 复合配体处理的量子点,并记作原始样品和改性后的样品。图 1 为不同量子点样品滴涂在硅片的 XRD 图谱结果。由图可以看出,通过复合配体(GuaBr-DDeAB)钝化处理之后,量子点依然保持原来的立方结构。同时,XRD 衍射光谱在 15.1°、21.3°、30.6°、34.3°、37.7°和 43.8°处具有六个主峰,对应于 CsPbBr<sub>3</sub> 立方结构的(100)、(110)、(100)、(200)、(210)、(211)和(220)面。改性后的样品在晶格取向上(100)和(200)峰中的强度明显增强,表明 GuaBr-DDeAB 的引入有利于促进其结晶。两种样品的 XRD 图谱都表明,CsPbBr<sub>3</sub> PQDs 的相结构没有明显变化,并且在后处理后保持相同的立方相结构。

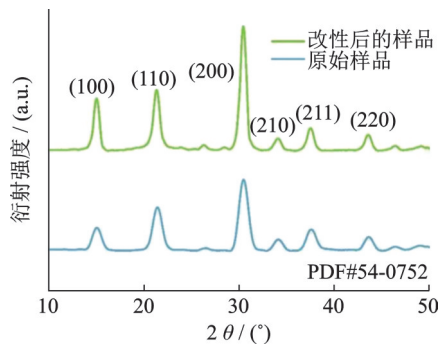


图1 原始和改性后样品的XRD的能谱图

Fig.1 XRD energy spectrum of original and modified sample

图 2(a)(b)显示了所有 CsPbBr<sub>3</sub> PQD 样品的光致发光(PL)光谱、紫外可见光(UV-visible)吸收光谱。原始样品和改性后的量子点均表现出强烈的 PL 发射,并且具有一致最大半峰宽。改性前后 PQDs 的 PL 和吸收峰位没有发生显著变化,其中发射峰的位置基本保持在 511 nm 左右。在图 2(a)中,与原始样品相比,改性后的量子点中的 PL 明显增强。这些结果证明,复合配体钝化有利于光生载流子的有效复合,并提高量子点的发光效率。

为了探究改性前后 CsPbBr<sub>3</sub> 量子点对纯水和极性溶剂(DMSO)的耐受性,原始的量子点和改性后的量子点分别被浸泡在相同体积比的纯水溶液中,

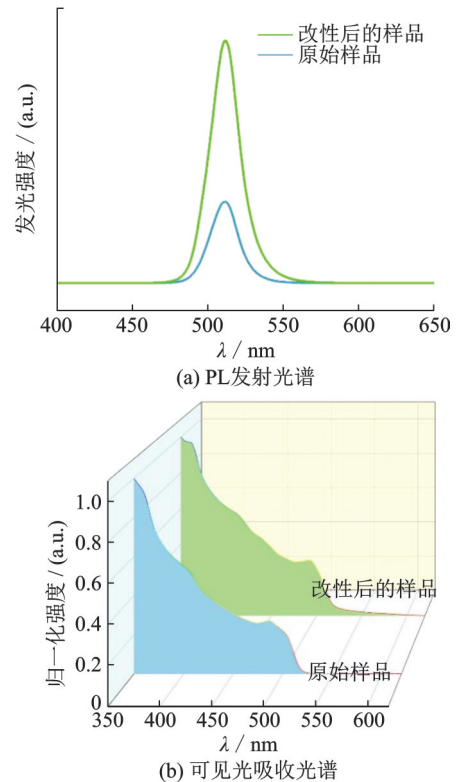


图2 原始样品和改性后量子点的光致发光光谱

Fig.2 Photo luminescence spectra of the original sample and modified quantum dots

并观察不同处理时间下(0 h、3 h 和 12 h)的量子点溶液的颜色变化,如图 3(a)所示。从图中可知,未经处理的量子点在室温条件下浸泡在纯水中 12 h 后,其胶体量子点已经完全分解;而改性后的量子点仍然能保持强烈的绿色发射,说明通过钝化处理后量子点的抗水能力明显提高。然后将处理温度保持在 80 °C 下进行实验,并观察量子点在纯水溶液的变化。在图 3(b)可以明显发现,高温处理加速了量子点在纯水中的分解速度;其中,未经处理的量子点在 80 °C 下处理 30 min 后,其量子点溶液从原来的绿色变为了黄色,并且大部分量子点已经在水中分解。然而,改性后的量子点溶液仍然保持了原来的绿色发射,并伴随少量的量子点降解,这充分说明表面改性后的量子点具有更强的抗水能力。

然后为了验证其在 DMSO 中也有相似的稳定性,改性前后的量子点溶液同样被浸泡在 DMSO 溶液中。从图 3(c)和图 3(d)可知,在浸泡 5 min 后,未改性的量子点迅速分解并在 UV 灯的照射下仅能发射极其微弱的绿光;相反,改性后的量子点依然可以保持原来的量子点形貌,并在 UV 灯照射下发出明亮的绿光。这些结果均说明在复合配体处理后,其量子点稳定性显著提高。

讨论完极性溶剂对改性后的PQDs发光情况的影响后,进一步研究了原始PQDs和改性后的PQDs薄膜在不同退火温度下(25 °C、60 °C、100 °C和150 °C)对PL强度的影响,图4(a)、图4(b)是原始PQDs和改性后的PQDs薄膜在不同退火温度下的PL曲线变化。PL曲线是在QDs浓度为15 mg/ml,

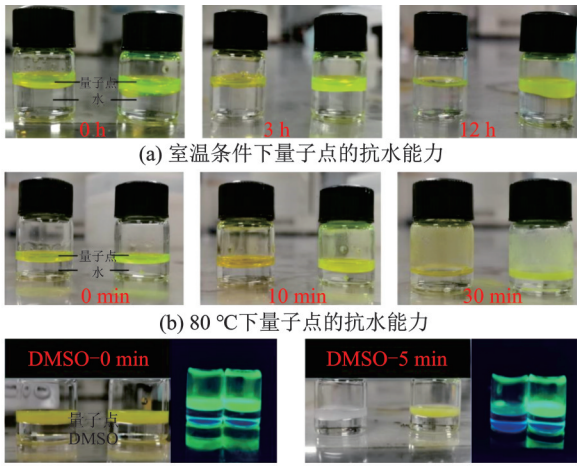


图 3 在不同条件下(室温、80 °C)下改性前后的量子点在纯水以及在DMSO中的抵抗能力的照片

Fig. 3 Photos of changes of quantum dots in pure water and DMSO before and after modification under different conditions (room temperature, 80 °C)

旋涂转速为2 000 rpm/min所获得的薄膜测试结果。在图4(a)中数据可以看到,随着退火温度的提高,原始的PQDs薄膜PL强度显著降低,在150 °C退火时的薄膜PL强度仅为25 °C时的6%左右,几乎没有PL发射。而在图4(b)中展示出改性后的PQDs薄膜在不同退火温度下的PL曲线,观察到尽管在150 °C退火温度下,依然保持较高的PL强度,其强度为25 °C时的85%左右,说明复合配体改性后的PQDs薄膜的热稳定性大大提高。同时,随着退火温度的提高,原始和复合配体改性后的PQDs薄膜的PL发射峰均发生红移。在60 °C和100 °C温度处理下使得表面配体脱落,量子点进一步长大而导致PL发生轻微的红移<sup>[21]</sup>。而在150 °C退火处理下显著的红移现象更可能是由于高温导致钙钛矿晶体结构崩塌,量子点团聚所致。

它们发射峰位的移动如图4(c)所示,在较高退火温度下,原始的PQDs薄膜的发射峰位移更大,在100 °C和150 °C时分别达到了3.2 nm和11.0 nm,而改性后PQDs薄膜的峰移仅为1.8 nm和8.4 nm,更低的薄膜PL发射峰位移也预示其更高的光谱稳定性。在图4(d)中,归一化的PL峰值图能够清楚的看到,随着退火温度的提高,原始的PQDs薄膜的PL下降迅速,并在紫外灯照射下几乎没有荧光发射,而改性后的PQDs薄膜保持稳定的PL强度。

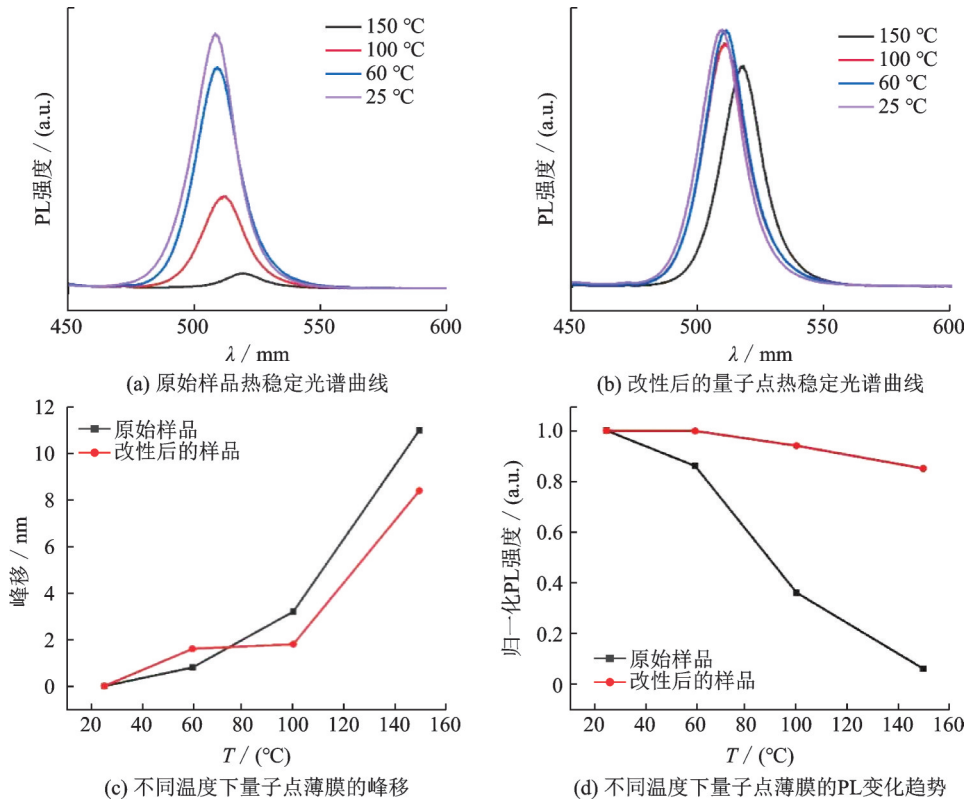


图 4 原始样品和改性后样品的薄膜热稳定性

Fig.4 Thermal stability of the films of the original sample and the modified sample



## 2.2 复合配体 GuaBr-DDeAB 修饰后量子点发光二极管器件性能分析

为了研究复合配体处理后的量子点对光电器件性能影响,实验制备的多层PeLED结构为ITO/PEDOT:PSS/Poly-TPD/Perovskite/TPBi/LiF/Al。图5(a)所示为整个PeLED的能级分布。其中,PEDOT:PSS和Poly-TPD作为空穴注入和传输层,而TPBi则作为电子传输层材料。根据国际照明委员会

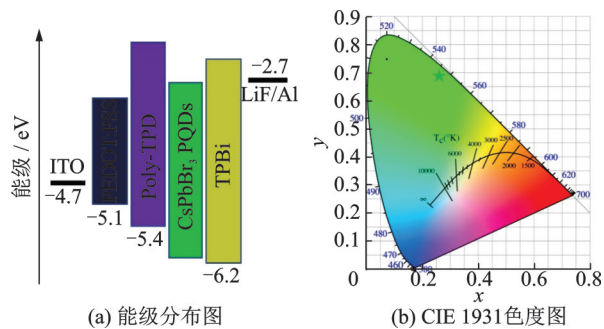


图5 改性后钙钛矿量子点的LED的器件结构和色度图

Fig.5 Device structure and chromaticity diagram of LEDs with modified chalcogenide quantum dots

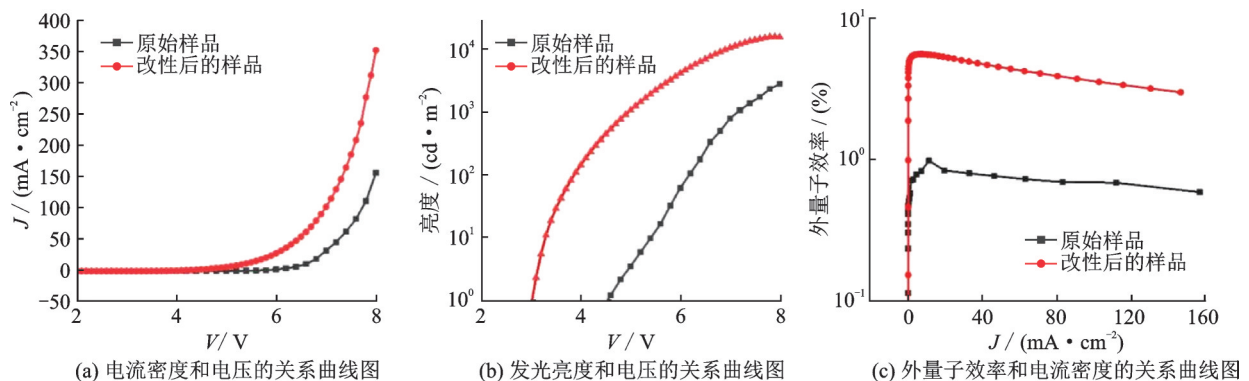


图6 原始样品和改性后量子点发光二极管的电学性能测试结果

Fig.6 Electrochemical performance of original and modified quantum dots LED

## 3 结论

综上所述,研究提出了一种简单的表面钝化策略,实现了高亮度、低滚降的CsPbBr<sub>3</sub> PeLED。结果表明,DDeAB和GuaBr复合配体可以与CsPbBr<sub>3</sub> PQDs的表面紧密结合,提高了CsPbBr<sub>3</sub> PQDs晶体结构的完整性。同时,其抗极性溶剂的热稳定性也得到大幅提升。此外,额外的Br阴离子可以有效地补偿由卤素空位引起的缺陷。最后,复合配体修饰的CsPbBr<sub>3</sub> PeLED的器件性能显著提高,具有5.5% EQE和15 786 cd/m<sup>2</sup>的最大亮度。这种复合

CIE 1931的标准,表面改性后的量子点器件的光谱色度图展示在图5(b)中。

图6(a)~图6(c)比较了原始样品和改性后样品QLED的外量子效率、亮度和电流密度的变化趋势。从图中可以看出,对比原始样品,改性后的QLED器件电流密度明显提升,电荷更容易被提取和复合,同时也说明其导电性得到提升。在图6(b)中,基于复合配体修饰的QLED器件的亮度得到显著提高,原始样品和改性后样品的最大亮度分别达到了2 799 cd/m<sup>2</sup>和15 786 cd/m<sup>2</sup>。同时,外量子效率也有所提高,改性后的器件外量子效率从原来的0.98%提升到5.50%。在高电流密度下,外量子效率仍然保持较高的水平并保持稳定。原始和改性后的器件开启电压分别为4.6 V和3.0 V,较低的开启电压表明电荷提取更容易。溴化胍的引入有助于增强DDeAB和PQDs之间的不稳定结合,并改善发光层的导电性,它同时抑制表面缺陷状态的形成,提供富溴表面。复合配体改性后的器件显示出优异的电荷转移效率和高发光亮度。

配体的后处理将有助于未来高亮度PeLED器件的研究。

## 参考文献

- [1] Bi Chenghao, Kershaw Stephen V, Rogach Andrey L, et al. Improved stability and photodetector performance of CsPbI<sub>3</sub> perovskite quantum dots by ligand exchange with aminoethanethiol [J]. *Advanced Functional Materials*, 2019, 29 (29) : 1902446.
- [2] Miao Jianli, Zhang Fujun. Recent progress on highly sensitive perovskite photodetectors [J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2019, 7(7): 1741-1791.
- [3] Huang Fei, Li Mengjie, Siffalovic Peter, et al. From scalable

- solution fabrication of perovskite films towards commercialization of solar cells[J]. *Energy & Environmental Science*, 2019, 12(2): 518-549.
- [4] Zhao Qian, Hazarika Abhijit, Chen Xihan, et al. High efficiency perovskite quantum dot solar cells with charge separating heterostructure[J]. *Nature Communications*, 2019, 10(1): 2842.
- [5] Wang Congyong, Sun Qisheng, Peng Gang, et al. CsPbBr<sub>3</sub> quantum dots/PDVT-10 conjugated polymer hybrid film-based photonic synaptic transistors toward high-efficiency neuromorphic computing[J]. *Science China-Materials*, 2022, 65(11): 3077-3086.
- [6] Wang Yan, Lv Ziyu, Zhou Li, et al. Emerging perovskite materials for high density data storage and artificial synapses[J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2018, 6(7): 1600-1617.
- [7] Ahmed Tasnim, Seth Sudipta, Samanta Anunay. Boosting the photoluminescence of CsPbX<sub>3</sub> (X = Cl, Br, I) perovskite nanocrystals covering a wide wavelength range by postsynthetic treatment with tetrafluoroborate salts[J]. *Chemistry of Materials*, 2018, 30(11): 3633-3637.
- [8] Ju An Hee, Sung Doo Baek, Hoon Kim Do, et al. Energy and charge dual transfer engineering for high-performance green perovskite light-emitting diodes[J]. *Advanced Functional Materials*, 2022, 32(21): 2112849.
- [9] Baek Seungmin, Kang Seokwoo, Son Chaeyeon, et al. Highly stable all-inorganic perovskite quantum dots using a ZnX<sub>2</sub>-triocetylphosphine-oxide: Application for high-performance full-color light-emitting diode[J]. *Advanced Optical Materials*, 2020, 8(8): 1901897.
- [10] Pan Jiangyong, Fang Fan, Xie Jing, et al. Synergistic effects of charge transport engineering and passivation enabling efficient inverted perovskite quantum-dot light-emitting diodes[J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2020, 8(16): 5572-5579.
- [11] Zheng Weilin, Wan Qun, Liu Mingming, et al. CsPbBr<sub>3</sub> nanocrystal light-emitting diodes with efficiency up to 13.4% achieved by careful surface engineering and device engineering[J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2021, 125(5): 3110-3118.
- [12] Bao Xuyuan, Li Mingze, Zhao Jing, et al. The postsynthetic anion exchange of CsPbI<sub>3</sub> nanocrystals for photoluminescence tuning and enhanced quantum efficiency[J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2020, 8(35): 12302-12307.
- [13] Yao Jisong, Zhang Jiachen, Wang Li, et al. Suppressing auger recombination in cesium lead bromide perovskite nanocrystal film for bright light-emitting diodes[J]. *Journal of Physical Chemistry Letters*, 2020, 11(21): 9371-9378.
- [14] Minh Tam Hoang, Amandeep Singh Pannu, Tang Cheng, et al. Potassium doping to enhance green photoemission of light-emitting diodes based on CsPbBr<sub>3</sub> perovskite nanocrystals[J]. *Advanced Optical Materials*, 2020, 8(18): 2000742.
- [15] Dong Yitong, Wang Ya-Kun, Yuan Fanglong, et al. Bipolar-shell resurfacing for blue LEDs based on strongly confined perovskite quantum dots[J]. *Nature Nanotechnology*, 2020, 15(8): 668-674.
- [16] Shen Wei, Zhang Jianbin, Dong Ruimin, et al. Stable and efficient red perovskite light-emitting diodes based on Ca<sup>2+</sup>-doped CsPbI<sub>3</sub> nanocrystals[J]. *Research*, 2022, 2022(1): 302-312.
- [17] Yang Liu, Xiao Yaoming, Han Gaoyi, et al. Synergistic effect of guanidine thiocyanate additive and dimethyl sulfoxide post-treatment towards efficient and stable perovskite solar cell[J]. *Thin Solid Films*, 2019, 689: 137495.
- [18] Yao Qin, Xue Qifan, Li Zhenchao, et al. Graded 2D/3D perovskite heterostructure for efficient and operationally stable ma-free perovskite solar cells[J]. *Advanced Materials*, 2020, 32(26): 2000571.
- [19] Gong Chengkai, Wang Xiaofeng, Xia Xuefeng, et al. In-situ guanidinium bromide passivation treatment of CsPbBr<sub>3</sub> perovskite quantum dots exhibiting high photoluminescence and environmental stability[J]. *Applied Surface Science*, 2021, 559: 149986.
- [20] Chiba Takayuki, Takahashi Yoshihito, Sato Jun, et al. Surface crystal growth of perovskite nanocrystals via postsynthetic lead (II) bromide treatment to increase the colloidal stability and efficiency of light-emitting devices[J]. *Acs. Applied Materials & Interfaces*, 2020, 12(40): 45574-45581.
- [21] Jodlowski A D, Roldan Carmona C, Grancini G, et al. Large guanidinium cation mixed with methylammonium in lead iodide perovskites for 19% efficient solar cells[J]. *Nature Energy*, 2017, 2(12): 972-979.