

文章编号: 1007-2780(2022)07-0787-10

聚合物钝化钙钛矿量子点的红光 放大自发辐射性能

张思健, 胡建, 吕梅, 朱俊*, 陆红波*

(合肥工业大学光电技术研究院特种显示技术国家工程实验室,
测量理论与精密仪器安徽省重点实验室, 安徽合肥 230009)

摘要:全无机 CsPbX₃ (X = Cl, Br, I) 钙钛矿量子点具有优异的发光性能, 是一种极具应用潜力的新型显示材料及激光增益介质。本文制备了发光峰位于 640 nm 的 CsPbBr_{1.2}I_{1.8} 红光量子点, 在该量子点薄膜表面分别涂覆聚甲基丙烯酸甲酯 (PMMA)、聚甲基丙烯酸异丁酯 (PIBMA)、聚苯乙烯 (PS) 3 种带不同功能基团的聚合物, 制备了 CsPbBr_{1.2}I_{1.8}/PMMA、CsPbBr_{1.2}I_{1.8}/PIBMA、CsPbBr_{1.2}I_{1.8}/PS 复合薄膜, 研究它们的放大自发辐射性能。结果表明, 聚合物钝化一方面提升了量子点的水稳定性, 另一方面, PMMA 和 PIBMA 中的 C=O 钝化了量子点表面未配位的 Pb²⁺, 增强了量子点薄膜的光致发光强度。进一步的, 在 532 nm 的纳秒激光泵浦下, CsPbBr_{1.2}I_{1.8}/PIBMA 薄膜放大自发辐射阈值可低至 81 μJ·cm⁻², 稳定性也得到提升, 展现了作为新型增益介质的潜力。

关键词: 钙钛矿量子点; 聚合物钝化; 放大自发辐射; 稳定性

中图分类号: O482.31; TN383 **文献标识码:** A **doi:** 10.37188/CJLCD.2022-0127

Red amplified spontaneous emission of polymer passivated perovskite quantum dots

ZHANG Si-jian, HU Jian, LÜ Mei, ZHU Jun*, LU Hong-bo*

(National Engineering Laboratory of Special Display Technology, Anhui Province Key Laboratory of
Measuring Theory and Precision Instrument, Academy of Opto-electric Technology,
Hefei University of Technology, Anhui 230009, China)

Abstract: All-inorganic CsPbX₃ (X = Cl, Br, I) perovskite quantum dots have excellent luminescence properties and are a new kind of display material and laser gain medium with great application potential. In this paper, CsPbBr_{1.2}I_{1.8} red quantum dots with luminescence peak at 640 nm were prepared and the CsPbBr_{1.2}I_{1.8} quantum dot films were coated with three kinds of polymers with different functional groups: polymethyl methacrylate (PMMA), polyiso-butyl methacrylate (PIBMA) and polystyrene (PS). The amplified spontaneous emission performance of CsPbBr_{1.2}I_{1.8}/PMMA, CsPbBr_{1.2}I_{1.8}/PIBMA and CsPbBr_{1.2}I_{1.8}/PS composite films were studied. The results show that the polymer passivation improves

收稿日期: 2022-04-15; 修订日期: 2022-04-23.

基金项目: 国家重点研发计划项目 (No. 2019YFE0101300); 合肥市自然科学基金 (No. 2021040)

Supported by National Key Research and Development Program (No. 2019YFE0101300); Natural Science Foundation of Hefei (No. 2021040)

*通信联系人, E-mail: jzhu@hfut.edu.cn; bozhilu@hfut.edu.cn

the water stability of quantum dot films. Moreover, the C=O in PMMA and PIBMA passivates the uncoordinated Pb^{2+} on the surface of quantum dots, enhancing the photoluminescence intensity of QD films. Furthermore, the amplified spontaneous emission threshold of $\text{CsPbBr}_{1.2}\text{I}_{1.8}$ /PIBMA film is as low as $81 \mu\text{J}\cdot\text{cm}^{-2}$ under nanosecond laser pumping at 532 nm. The stability is improved, demonstrating its potential as a novel gain medium.

Key words: CsPbX_3 quantum dots; polymer passivation; amplified spontaneous emission; stability

1 引言

激光显示技术被称作第四代显示技术,具有颜色饱和度高、色域广以及寿命长等多种优点,目前国内外都在积极推进其产业化进程^[1]。半导体激光器因尺寸小、制备成本低,有利于器件的高度集成以及商业化,因此被视为激光光源模组的重要选择^[2-3]。

CsPbX_3 ($X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$)量子点(QDs)因具有高光致发光量子产率(PLQY)^[4-5]、高光学增益系数和发光光谱可调^[6]等优点在半导体显示和激光领域受到广泛关注^[7],已有许多报道研究其放大自发辐射(Amplified Spontaneous Emission, ASE)性能,探究其作为增益介质的潜力^[8-10]。2015年, Yakunin等^[11]首次探究了 CsPbX_3 量子点的ASE性能和激光应用,发现 CsPbBr_3 量子点的ASE的阈值可低至 $(5 \pm 1) \mu\text{J}\cdot\text{cm}^{-2}$,将 CsPbBr_3 量子点涂覆在二氧化硅微球表面后,实现了以微球为谐振腔的回音壁模式激光。同年, Wang等^[12]使用800 nm以及1 250 nm的激光泵浦 CsPbBr_3 量子点薄膜分别实现了双光子以及三光子的绿色ASE,阈值分别为 $2.5 \text{ mJ}\cdot\text{cm}^{-2}$ 和 $5.2 \text{ mJ}\cdot\text{cm}^{-2}$,另外他们还通过逐渐增加量子点中 Cl^- 的比例,实现了双光子泵浦下的蓝色ASE。

尽管 CsPbX_3 量子点具有优异的光学性能,但是其在空气环境、水、光照下稳定性差,使得 CsPbX_3 量子点的实际应用受到了限制^[13]。2019年, Yan等^[14]在合成过程中引入较短的2-己基癸酸(DA)配体来替代油酸配体。根据理论计算,相比于传统的配体油酸,2-己基癸酸配体和量子点之间的结合更紧密,具有更好的保护作用,因此, CsPbBr_3 -DA量子点薄膜表现出更高的稳定性和荧光寿命,同时 CsPbBr_3 -DA量子点薄膜的ASE阈值($89.76 \mu\text{J}\cdot\text{cm}^{-2}$)相较于使用油酸配体的 CsPbBr_3 量子点薄膜($193.5 \mu\text{J}\cdot\text{cm}^{-2}$)降

低了约50%。2021年, Li等^[15]以 CsBr 、 PbBr_2 和含有硅树脂的钛酸盐分子筛(TS-1)为原料,通过简单的一步旋涂制备了 CsPbBr_3 量子点/TS-1薄膜,由于钛酸盐分子筛的中空结构和疏水性,量子点的水稳定性和热稳定性得到显著提高。此外, CsPbBr_3 量子点/TS-1薄膜在室温环境下实现了阈值为 $0.138 \text{ mJ}\cdot\text{cm}^{-2}$ 的ASE,在高能量密度的激光照射下,仍然保持了稳定的ASE。但到目前为止,大多数相关研究都集中在 CsPbBr_3 量子点的ASE性能和激光应用^[16-17],因为与其他量子点相比, CsPbBr_3 量子点具有较高的荧光量子产率和更好的稳定性。但对于激光显示,实现多色发光十分重要,红色的 CsPbI_3 量子点由于其相位不稳定而面临更多的挑战^[18],因此,实现稳定和低阈值的红色ASE仍然是一个亟需解决的难题。

本文为获得稳定的红色ASE,首先制备了发光峰位于640 nm的 $\text{CsPbBr}_{1.2}\text{I}_{1.8}$ 量子点,再分别将聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)、聚甲基丙烯酸异丁酯(PIBMA)、聚苯乙烯(PS)3种聚合物涂覆在 $\text{CsPbBr}_{1.2}\text{I}_{1.8}$ 量子点薄膜表面进行钝化。量子点薄膜在聚合物的保护下,水稳定性得到了大幅度提升。在532 nm的纳秒激光泵浦下, $\text{CsPbBr}_{1.2}\text{I}_{1.8}$ 量子点薄膜的ASE阈值为 $138 \mu\text{J}\cdot\text{cm}^{-2}$,而 $\text{CsPbBr}_{1.2}\text{I}_{1.8}$ /PIBMA薄膜可降低至 $81 \mu\text{J}\cdot\text{cm}^{-2}$,将薄膜样品在空气中保存30天后, $\text{CsPbBr}_{1.2}\text{I}_{1.8}$ 量子点薄膜不再有ASE现象,但复合薄膜均能保持一定阈值的ASE。

2 实验

2.1 样品制备

油酸铯前驱体的制备:称取0.602 4 g的 Cs_2CO_3 ,量取2 mL的油酸和30 mL的十八烯加入单颈烧瓶中,在120 °C下抽真空搅拌30 min,

再在氮气气氛下升至 150 °C 继续搅拌,直到固体完全溶解获得油酸铯前驱体。

CsPbBr₃量子点的制备:称量 0.320 g 的 PbBr₂ 和 30 mL 的十八烯加入三颈烧瓶中,120 °C 抽真空搅拌 30 min,将油酸和油胺在氮气气氛下依次注入烧瓶中,真空脱气 10 min 加热至 165 °C,将 3 mL 油酸铯迅速注入三颈烧瓶中,5~10 s 后,立即将三颈烧瓶浸入冰水中并快速摇晃,约 30 s 后得到 CsPbBr₃量子点的粗溶液。

提纯:将粗溶液以等体积分入 3 个离心管中,在离心管中加入 3 倍体积的乙酸乙酯,8 500 r/min 离心 3 min,倒出上清液,将沉淀分散在 5 mL 己烷中,再 7 000 r/min 离心 3 min,保留上清液。

CsPbBr_{1.2}I_{1.8}量子点的制备:首先称取 96 mg 的 ZnI₂,量取 0.4 mL 的油胺和 10 mL 的己烷加入样品瓶中,搅拌 30 min 后获得 ZnI₂己烷溶液。再将约 1.8 mL ZnI₂己烷溶液加入到 2 mL 的 CsPbBr₃量子点溶液中,搅拌 10 min 左右,获得 CsPbBr_{1.2}I_{1.8}量子点粗溶液。经过提纯后得到 CsPbBr_{1.2}I_{1.8}量子点。

量子点薄膜的制备:以 3 000 r/min 的旋涂速度,30 s 的旋涂时间,在 1.5 cm × 1.5 cm 的玻璃片上旋涂浓度为 70 mg·mL⁻¹ 的量子点溶液制备量子点薄膜。

量子点/聚合物薄膜的制备:在制备好的 CsPbBr_{1.2}I_{1.8}量子点薄膜上,旋涂浓度为 50 mg·mL⁻¹ 的聚合物(PMMA、PIBMA、PS)甲苯溶液,转速

为 3 000 r/min,时间为 30 s,待自然干燥后得到聚合物层为钝化涂覆层的复合薄膜(本文使用的聚 PMMA 的重均分子量约为 12~15 万,PIBMA 约为 6.5~12 万,PS 为 17~19 万)。

2.2 测试与表征

用 Thermo Scientific ESCALAB 250Xi X 射线光电能谱仪测试量子点的卤素比例,用 Horiba FluoroMax-4 荧光光谱仪测定稳态光致发光光谱,用 Shimadzu UV-2550 紫外-可见分光光度计测定吸收光谱,用 Thermo Nicolet iS50 型号的傅里叶变换红外光谱仪探究聚合物与样品之间的作用,用 Malvern PANalytical X-Pert PRO MPD 型号 X 射线衍射仪探究样品的晶体结构,用 Bruker Dimension Icon 型号原子力显微镜测试样品粗糙度,用 Quantel Q-Smart 850 型号纳秒激光器(波长:532 nm;脉宽:10 ns;频率:10 Hz)泵浦样品,并采用海洋光学 QE65Pro 光谱仪收集样品的发光光谱,使用 Ophir Vega 型号能量计进行激光能量测试。ASE 测试光路:激光经过格兰泰棱镜组经由会聚透镜,聚焦在薄膜样品,被泵浦后的样品发射出激发光,使用方向垂直于样品的光纤探头对前方激发光谱数据进行捕捉,并通过光谱仪收集光谱。

3 结果与讨论

3.1 光学性质

实验流程如图 1 所示,本文通过热注入法制

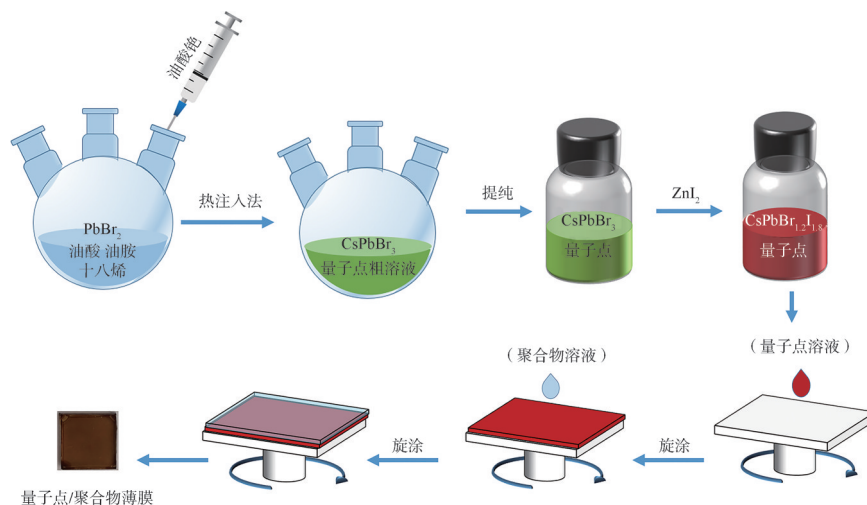


图1 实验流程图

Fig. 1 Schematic diagram of experimental procedure

备了 CsPbBr₃ 量子点,之后在 CsPbBr₃ 量子点中加入 ZnI₂ 溶液制备了红色 CsPbBr_{3-x}I_x 量子点,并使用 X 射线光电子能谱对其卤素成分进行定量分析,图 2(a) 给出了测试谱图,并根据测试结果将其命名为 CsPbBr_{1.2}I_{1.8} 量子点,再分别将聚甲基丙烯酸甲酯 (PMMA)、聚甲基丙烯酸异丁酯 (PIBMA)、聚苯乙烯 (PS) 3 种聚合物涂覆在 CsPbBr_{1.2}I_{1.8} 量子点薄膜表面,制备了 CsPbBr_{1.2}I_{1.8}、CsPbBr_{1.2}I_{1.8}/PMMA、CsPbBr_{1.2}I_{1.8}/PIBMA 和 CsPbBr_{1.2}I_{1.8}/PS 薄膜。

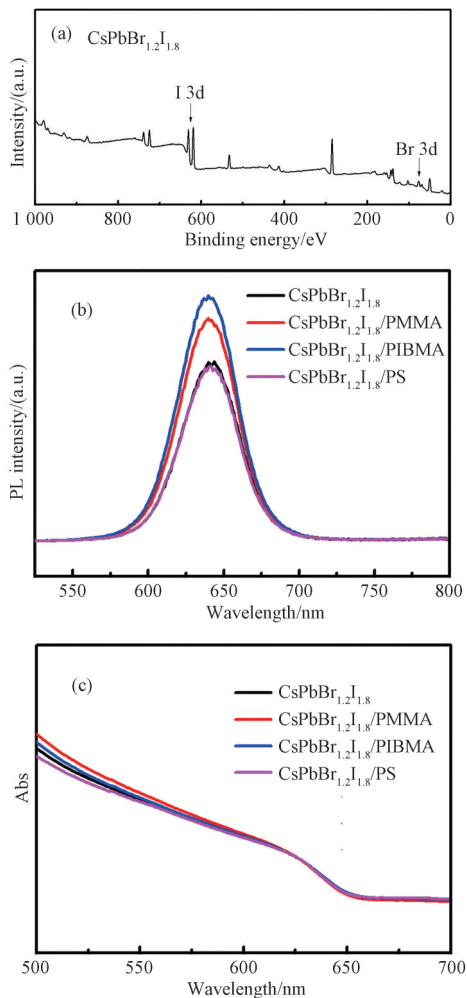


图 2 (a) CsPbBr_{1.2}I_{1.8} 的 X 射线光电子能谱; CsPbBr_{1.2}I_{1.8}、CsPbBr_{1.2}I_{1.8}/PMMA、CsPbBr_{1.2}I_{1.8}/PIBMA 和 CsPbBr_{1.2}I_{1.8}/PS 薄膜的 PL 光谱 (b) 和紫外可见吸收光谱 (c)。

Fig. 2 (a) X-ray photoelectron spectroscopy of CsPbBr_{1.2}I_{1.8}; (b) PL spectra and (c) UV-Vis spectra of CsPbBr_{1.2}I_{1.8}, CsPbBr_{1.2}I_{1.8}/PMMA, CsPbBr_{1.2}I_{1.8}/PIBMA and CsPbBr_{1.2}I_{1.8}/PS films.

图 2(b) 和图 2(c) 分别给出了 CsPbBr_{1.2}I_{1.8}、CsPbBr_{1.2}I_{1.8}/PMMA、CsPbBr_{1.2}I_{1.8}/PIBMA 和 CsPbBr_{1.2}I_{1.8}/PS 薄膜的光致发光 (PL) 光谱和紫外可见 (UV-Vis) 吸收光谱。通过 PL 光谱可以发现 CsPbBr_{1.2}I_{1.8} 量子点薄膜的发光峰位为 640 nm, 在涂覆了不同的聚合物后发光峰位和吸收峰位均没有明显的移动。此外, 可以发现 CsPbBr_{1.2}I_{1.8}/PS 薄膜的 PL 强度与纯量子点薄膜的强度相近, 但是量子点薄膜在旋涂了 PMMA 和 PIBMA 后, 其 PL 强度明显增大, 说明这两种聚合物对量子点薄膜有一定的钝化效果, 经过钝化处理的复合薄膜相对于 CsPbBr_{1.2}I_{1.8} 量子点薄膜有着更少的缺陷, 减少了材料内部的非辐射复合^[19]。并且 CsPbBr_{1.2}I_{1.8}/PIBMA 的 PL 强度要明显高于 CsPbBr_{1.2}I_{1.8}/PMMA, 说明 PIBMA 对量子点薄膜有着更加显著的钝化作用。

3.2 傅里叶变换红外光谱

通过傅里叶变换红外光谱, 进一步探究聚合物对于量子点的钝化作用。表征结果如图 3(a)~(c) 所示, 为了更清楚地观察光谱的细节, 将红外光谱的局部放大图展示在图 3(d)~(f) 中。由图 3(d) 和 (e) 可以清楚发现, 纯 PMMA 和纯 PIBMA 在 1 723 cm⁻¹ 处有着较为明显的 C=O 吸收峰, 而 CsPbBr_{1.2}I_{1.8}/PMMA 和 CsPbBr_{1.2}I_{1.8}/PIBMA 的 C=O 吸收峰分别出现在 1 731 cm⁻¹、1 729 cm⁻¹ 处。这可能是由聚合物中的 C=O 双键与量子点表面的未配位的 Pb²⁺ 进行了配位引起的^[20]。图 3(f) 没有明显吸收峰, 是因为 PS 不存在相应的功能基团。根据以往的报道, 在钙钛矿材料的多种缺陷中, 由于未配位的 Pb²⁺ 其形成能相对较低, 成为了钙钛矿材料主要缺陷之一, 这种缺陷可能会俘获载流子导致出现非辐射复合。而 PMMA 和 PIBMA 中均存在着 C=O 双键, 由于双键有着电负性较强的氧原子, 使得 C=O 双键相对于 Pb²⁺ 如同一个“富电子”基团, 因此 C=O 双键可以与量子点表面未配位的 Pb²⁺ 进行配位作用, 从而达到钝化量子点表面缺陷的效果^[21-22]。因此当在量子点薄膜表面旋涂了 PMMA 或 PIBMA 时, 其 PL 强度会有一些的提升。

3.3 晶体结构

为了进一步探究旋涂聚合物层对量子点薄膜的影响, 对 CsPbBr_{1.2}I_{1.8} 量子点薄膜和复合薄

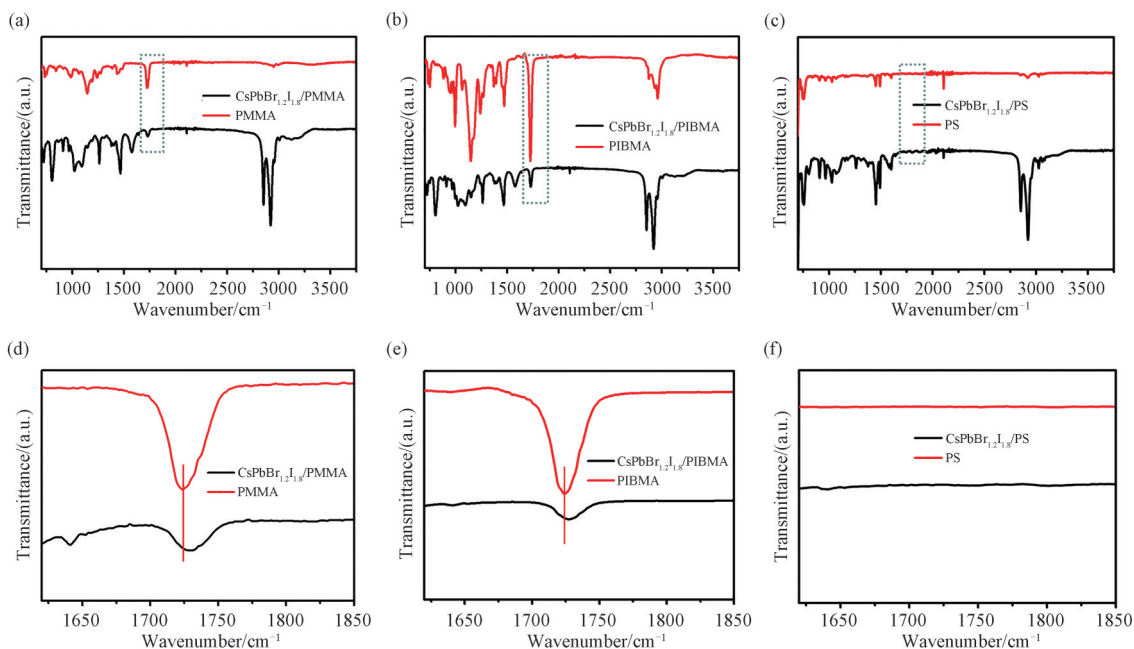


图 3 CsPbBr_{1.2}I_{1.8}/PMMA 和 PMMA (a)、CsPbBr_{1.2}I_{1.8}/PIBMA 和 PIBMA (b)、CsPbBr_{1.2}I_{1.8}/PS 和纯 PS(c) 的傅里叶变换红外光谱。CsPbBr_{1.2}I_{1.8}/PMMA 和 PMMA (d)、CsPbBr_{1.2}I_{1.8}/PIBMA 和 PIBMA (e)、CsPbBr_{1.2}I_{1.8}/PS 和 PS(f) 的傅里叶变换红外光谱的局部放大图。

Fig. 3 FTIR spectra of CsPbBr_{1.2}I_{1.8}/PMMA and pure PMMA (a), CsPbBr_{1.2}I_{1.8}/PIBMA and pure PIBMA (b), CsPbBr_{1.2}I_{1.8}/PS and pure PS (c). Partial enlargement of FTIR spectra of CsPbBr_{1.2}I_{1.8}/PMMA and pure PMMA (d), CsPbBr_{1.2}I_{1.8}/PIBMA and pure PIBMA (e), CsPbBr_{1.2}I_{1.8}/PS and pure PS (f).

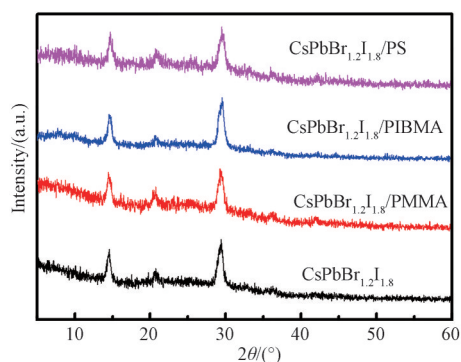


图 4 CsPbBr_{1.2}I_{1.8}、CsPbBr_{1.2}I_{1.8}/PMMA、CsPbBr_{1.2}I_{1.8}/PIBMA 和 CsPbBr_{1.2}I_{1.8}/PS 薄膜的 X 射线衍射图谱。

Fig. 4 XRD patterns of CsPbBr_{1.2}I_{1.8}, CsPbBr_{1.2}I_{1.8}/PMMA, CsPbBr_{1.2}I_{1.8}/PIBMA and CsPbBr_{1.2}I_{1.8}/PS films on glass substrates.

膜进行了 X 射线衍射表征,并在图 4 中给出了表征结果。通过观察图 4 可以发现,4 种样品的 X 射线衍射图谱均在 14.6°、20.7° 和 29.5° 附近出现衍射峰,并且不同样品间衍射峰形状也没有明显变化,表明旋涂聚合物层并没有改变钙钛矿量子点的晶体结构。此外,由于 PMMA、PIBMA 和

PS 三种材料均是非结晶性质的聚合物,因此除了钙钛矿量子点的特征峰,在相应的 X 射线衍射图谱上并没有观察到其他尖锐的结晶衍射峰。

3.4 水稳定性测试

为了探究聚合物对量子点薄膜水稳定性的影响,将 CsPbBr_{1.2}I_{1.8} 量子点薄膜和复合薄膜不经处理直接浸没在水中,随后每 2 min 测试一次薄膜样品的 PL 强度,测试的结果展示在图 5(a)中,而图 5(b)给出了在水中浸泡 0, 8, 14 min 后的不同薄膜样品的实物照片。从图 5(a)中可以发现,CsPbBr_{1.2}I_{1.8} 量子点薄膜的 PL 强度在浸泡水中 8 min 中时几乎降低至零,这主要是因为量子点接触水后快速分解,发光性能急剧下降。从图 5(b)看出浸泡 8 min 的 CsPbBr_{1.2}I_{1.8} 量子点薄膜出现了大面积的分解。而 CsPbBr_{1.2}I_{1.8}/PMMA、CsPbBr_{1.2}I_{1.8}/PIBMA 和 CsPbBr_{1.2}I_{1.8}/PS 薄膜由于存在聚合物的保护,在水中浸泡了 2 min 后并没有出现明显的 PL 强度下降,且在水中浸泡了 14 min 后,PL 强度仍然分别保留了初始值的 53%、50%、68%。其中 CsPbBr_{1.2}I_{1.8}/PS 薄膜显示了最

优的水稳定性,主要是因为PS具有较高的疏水性,有效阻挡了水分对量子点薄膜的侵蚀。此外,从图5(b)中也可以观察到,在14 min后复合

薄膜才出现部分量子点的分解。以上结果说明,涂覆聚合物薄膜的策略显著地提升了量子点的水稳定性。

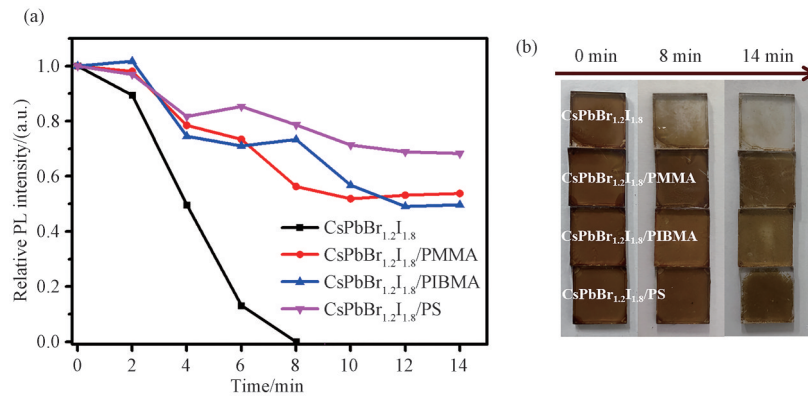


图5 (a)在水中浸泡0~14 min薄膜的相对PL强度变化;(b)在水中浸泡0,8,14 min后的薄膜样品图片(薄膜从上到下依次为CsPbBr_{1.2}I_{1.8}、CsPbBr_{1.2}I_{1.8}/PMMA、CsPbBr_{1.2}I_{1.8}/PIBMA和CsPbBr_{1.2}I_{1.8}/PS薄膜)。

Fig. 5 (a) Relative PL intensity variation of films after soaking in water for 1~14 min; (b) Images of film samples soaked in water for 0, 8, 14 min (Samples from top to bottom: CsPbBr_{1.2}I_{1.8}, CsPbBr_{1.2}I_{1.8}/PMMA, CsPbBr_{1.2}I_{1.8}/PIBMA and CsPbBr_{1.2}I_{1.8}/PS films).

3.5 薄膜粗糙度测试

当使用激光对薄膜样品进行泵浦时,粗糙度大的薄膜表面可能出现一些光损失,比如在薄膜与空气的界面处发生散射、反射等现象。因此,在使用激光对样品进行泵浦时,粗糙度低的薄膜样品由于存在较少的光损失,可以更大程度地吸收来自光源的光子,更有可能在低能量密度激光下获得ASE^[14, 23]。为了探究聚合物对于量子点

薄膜表面粗糙度的影响,对不同薄膜样品进行了原子力显微镜测试,结果如图6所示。其中CsPbBr_{1.2}I_{1.8}、CsPbBr_{1.2}I_{1.8}/PMMA、CsPbBr_{1.2}I_{1.8}/PIBMA和CsPbBr_{1.2}I_{1.8}/PS薄膜的表面均方粗糙度分别为7.6, 4.9, 1.8, 10.2 nm,在引入PMMA和PIBMA涂层后,复合薄膜的粗糙度相对于CsPbBr_{1.2}I_{1.8}薄膜得到了明显改善。因此PMMA和PIBMA不仅对量子点的缺陷进行了钝化,还有效地改善了量子点薄膜的表面形貌,有利于CsPbBr_{1.2}I_{1.8}/PMMA和CsPbBr_{1.2}I_{1.8}/PIBMA薄膜实现低阈值的ASE。

3.6 ASE性能测试

为了探讨聚合物钝化层对量子点的ASE性能的影响,在室温空气环境中(湿度30%~40%),采用纳秒激光器(532 nm, 10 ns, 10 Hz)作为泵浦光源,在不同泵浦能量密度下,对4种样品薄膜进行泵浦并采集相应的发射光谱。CsPbBr_{1.2}I_{1.8}、CsPbBr_{1.2}I_{1.8}/PMMA、CsPbBr_{1.2}I_{1.8}/PIBMA和CsPbBr_{1.2}I_{1.8}/PS薄膜的发射光谱如图7(a)~(d)所示。当泵浦光能量密度较低时,所有样品都只能观察到较宽的自发辐射峰,并且所有自发辐射峰的峰位均在646 nm附近,此后随着泵浦光能量密度的增加,直到增加到某一能量密度时,较窄的发

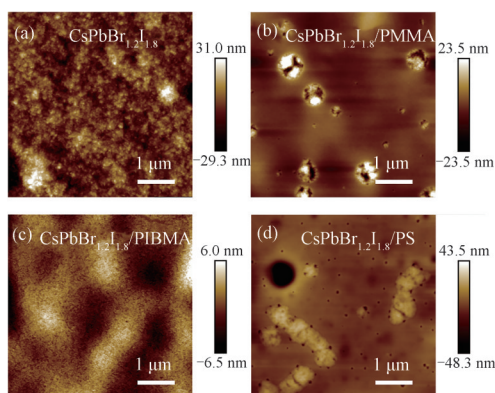


图6 CsPbBr_{1.2}I_{1.8} (a)、CsPbBr_{1.2}I_{1.8}/PMMA (b)、CsPbBr_{1.2}I_{1.8}/PIBMA (c)、CsPbBr_{1.2}I_{1.8}/PS (d)薄膜的原子力显微镜图像。

Fig. 6 AFM height images of CsPbBr_{1.2}I_{1.8} (a), CsPbBr_{1.2}I_{1.8}/PMMA (b), CsPbBr_{1.2}I_{1.8}/PIBMA (c) and CsPbBr_{1.2}I_{1.8}/PS films (d).

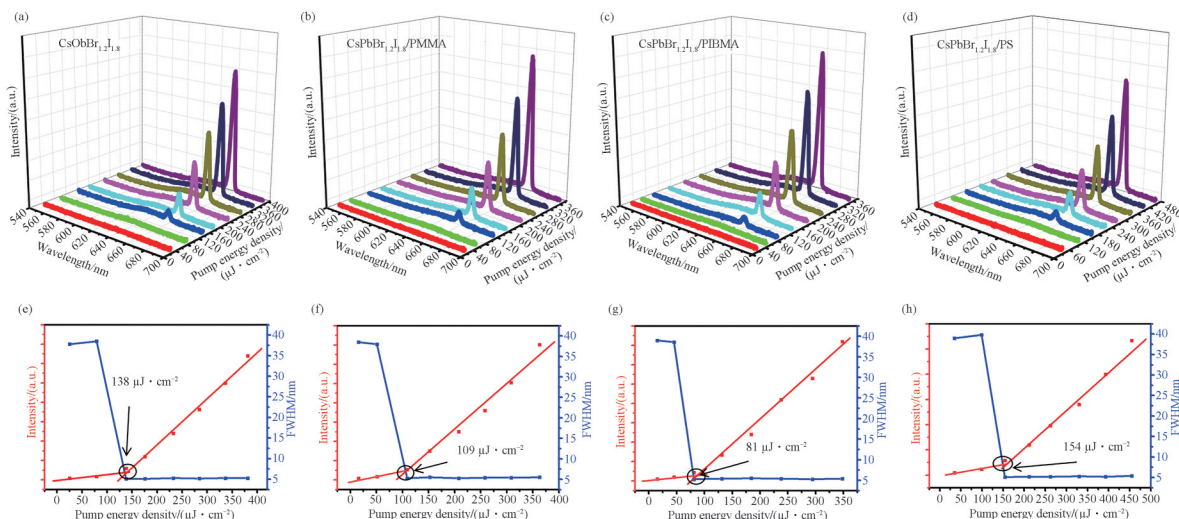


图 7 CsPbBr_{1.2}I_{1.8} (a)、CsPbBr_{1.2}I_{1.8}/PMMA (b)、CsPbBr_{1.2}I_{1.8}/PIBMA (c)、CsPbBr_{1.2}I_{1.8}/PS 薄膜(d)在不同泵浦能量密度激光泵浦下的发射光谱。峰值强度(红色)和半峰宽(蓝色)作为 CsPbBr_{1.2}I_{1.8} (e)、CsPbBr_{1.2}I_{1.8}/PMMA (f)、CsPbBr_{1.2}I_{1.8}/PIBMA (g)、CsPbBr_{1.2}I_{1.8}/PS (h)薄膜的泵浦能量的函数。

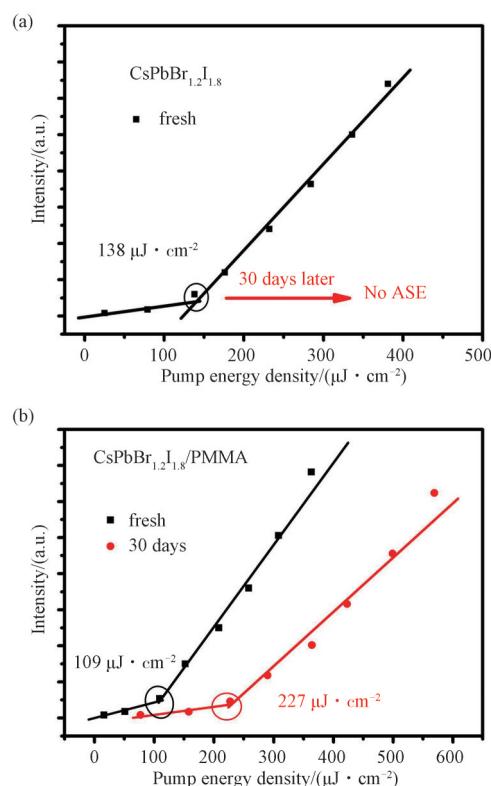
Fig. 7 Emission spectra from (a) CsPbBr_{1.2}I_{1.8}, (b) CsPbBr_{1.2}I_{1.8}/PMMA, (c) CsPbBr_{1.2}I_{1.8}/PIBMA, (d) CsPbBr_{1.2}I_{1.8}/PS films under a 532 nm nanosecond laser excitation with different pump energy densities. Emission intensity (red) and linewidth (blue) as functions of pump energy for (e) CsPbBr_{1.2}I_{1.8}, (f) CsPbBr_{1.2}I_{1.8}/PMMA, (g) CsPbBr_{1.2}I_{1.8}/PIBMA and (h) CsPbBr_{1.2}I_{1.8}/PS films.

射峰会分别出现在光谱中的 668 nm 处,并取代了较宽的自发辐射峰而占据主导地位,与此同时,如图 7(e)~(h)所示,发射峰的发射强度迅速增加,发射峰的半峰宽发生大幅度下降,这意味着量子点出现了从自发辐射过程到 ASE 过程的转变。通常,ASE 的阈值被认为是光谱发射强度或半峰宽发生大幅度突变时泵浦光的能量密度^[24-25],通过观察图 7(e)~(h)可知,CsPbBr_{1.2}I_{1.8}、CsPbBr_{1.2}I_{1.8}/PMMA、CsPbBr_{1.2}I_{1.8}/PIBMA 和 CsPbBr_{1.2}I_{1.8}/PS 薄膜的 ASE 阈值分别为 138, 109, 81, 154 μJ·cm⁻²。因为 PMMA 或者 PIBMA 中 C=O 双键对量子点表面的 Pb²⁺ 的钝化效应,经过钝化处理后的量子点薄膜具有相对较少的缺陷,并且降低了发生非辐射复合的概率,可以更大程度地以辐射跃迁的状态发光,因而促进了量子点薄膜在激光泵浦下产生 ASE,并获得了较低的阈值^[26-28]。由 PL 光谱可知 PIBMA 的钝化作用更强,因此 CsPbBr_{1.2}I_{1.8}/PIBMA 获得了较 CsPbBr_{1.2}I_{1.8}/PMMA 更低的 ASE 阈值。

3.7 ASE 储存稳定性测试

为了测试薄膜的空气稳定性,将所有样品在室温的空气环境中(湿度为 30%~40%)放置 30 天后,再次测试薄膜样品 ASE 阈值,并与放置前的

ASE 阈值进行比较,结果展示在图 5 中。从图 8(a)中可知,在空气保存 30 天后,CsPbBr_{1.2}I_{1.8} 量子点薄膜已经无法在激光泵浦下实现 ASE,这主要是



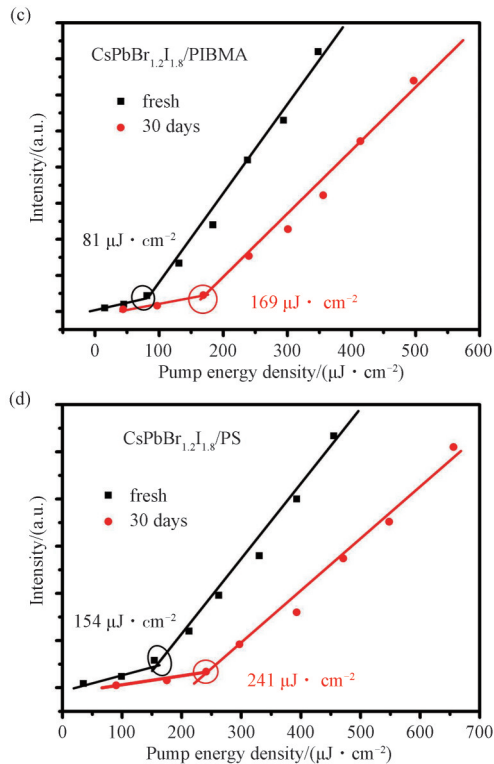


图 8 空气环境中储存 30 天后 ASE 阈值的变化。(a) CsPbBr_{1.2}I_{1.8}; (b) CsPbBr_{1.2}I_{1.8}/PMMA; (c) CsPbBr_{1.2}I_{1.8}/PIBMA; (d) CsPbBr_{1.2}I_{1.8}/PS 薄膜。

Fig. 8 Variation in ASE thresholds after 30 days of storage in air environment. (a) CsPbBr_{1.2}I_{1.8}; (b) CsPbBr_{1.2}I_{1.8}/PMMA; (c) CsPbBr_{1.2}I_{1.8}/PIBMA; (d) CsPbBr_{1.2}I_{1.8}/PS films.

由于空气中的水氧对量子点有较大的损害,造成其发光性能下降。而 CsPbBr_{1.2}I_{1.8}/PMMA、CsPbBr_{1.2}I_{1.8}/PIBMA 和 CsPbBr_{1.2}I_{1.8}/PS 薄膜由于存在聚合物涂覆层的保护,物理隔绝了空气中的水氧与量子点的接触,在保存 30 天后,仍然可以实现 ASE, 阈值分别为 227, 169, 241 $\mu\text{J} \cdot \text{cm}^{-2}$ 。

参 考 文 献:

- [1] 李继军, 聂晓梦, 甄威, 等. 显示技术比较及新进展[J]. 液晶与显示, 2018, 33(1): 74-84.
LI J J, NIE X M, ZHEN W, *et al.* New developments and comparisons in display technology[J]. *Chinese Journal of Liquid Crystals and Displays*, 2018, 33(1): 74-84. (in Chinese)
- [2] 颜博霞, 王延伟, 元岩, 等. 激光显示光源颜色配比和色温研究[J]. 中国激光, 2018, 45(4): 0401004.
YAN B X, WANG Y W, QI Y, *et al.* Study of color proportion and color temperature in laser display[J]. *Chinese Journal of Lasers*, 2018, 45(4): 0401004. (in Chinese)
- [3] 孟雪, 宁永强, 张建伟, 等. 面向激光显示的红光半导体激光器的研究进展[J]. 激光与光电子学进展, 2019, 56(18): 180001.
MENG X, NING Y Q, ZHANG J W, *et al.* Research progress of red semiconductor laser diodes for laser display[J].

虽然相对于初始阈值均有一定程度的增长,但是较于 CsPbBr_{1.2}I_{1.8} 量子点薄膜,复合薄膜的储存稳定性都得到了明显提升。

4 结 论

本文制备了 CsPbBr_{1.2}I_{1.8} 量子点薄膜以及 CsPbBr_{1.2}I_{1.8}/PMMA、CsPbBr_{1.2}I_{1.8}/PIBMA、CsPbBr_{1.2}I_{1.8}/PS 三种复合薄膜。聚合物 PMMA 和 PIBMA 中的 C=O 双键可以同量子点表面的未配位的 Pb²⁺ 进行配位,钝化了量子点表面缺陷,降低了非辐射复合。相对于 CsPbBr_{1.2}I_{1.8} 量子点薄膜,复合薄膜的水稳定性也得到了显著提升,在引入 PMMA 和 PIBMA 涂层后,CsPbBr_{1.2}I_{1.8} 量子点薄膜的粗糙度得到了有效改善。

此外,在 CsPbBr_{1.2}I_{1.8}、CsPbBr_{1.2}I_{1.8}/PMMA、CsPbBr_{1.2}I_{1.8}/PIBMA 和 CsPbBr_{1.2}I_{1.8}/PS 复合薄膜中都观测到 ASE 现象, 阈值分别为 138, 109, 81, 154 $\mu\text{J} \cdot \text{cm}^{-2}$, 其中 PIBMA 具有相对最佳的钝化效果以及较低的薄膜粗糙度,获得了最低的 ASE 阈值。将 4 种薄膜在空气环境中放置 30 天后, CsPbBr_{1.2}I_{1.8} 量子点薄膜未观察到 ASE 现象,而在聚合物的保护下, CsPbBr_{1.2}I_{1.8}/PMMA、CsPbBr_{1.2}I_{1.8}/PIBMA 和 CsPbBr_{1.2}I_{1.8}/PS 薄膜仍具有 227, 169, 241 $\mu\text{J} \cdot \text{cm}^{-2}$ 的 ASE 阈值,这主要是因为聚合物钝化层阻挡了空气中的水分对量子点的损害。综上所述,对于提升量子点的增益性能,在量子点薄膜表面涂覆具有合适功能基团的聚合物是一种简便有效的手段,为获得低阈值稳定的 ASE 以及实现半导体激光应用提供了一个新思路。

- Laser & Optoelectronics Progress*, 2019, 56(18): 180001. (in Chinese)
- [4] 刘玉宇,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.
LIU W Y, CHEN F, KONG S Q, *et al.* Synthesis, properties and application of all-inorganic perovskite quantum dots[J]. *Chinese Journal of Luminescence*, 2020, 41(2): 117-133. (in Chinese)
- [5] LIU H W, YAO D, LIU Y, *et al.* Mn²⁺-doped CsPbX₃ (X=Cl, Br and I) perovskite nanocrystals and their applications[J]. *Chinese Optics*, 2019, 12(5): 933-951.
- [6] 常鹏,翟玥,吴娜,等. 钾离子掺杂 CsPbCl₃:Mn 钙钛矿量子点的荧光性能[J]. *液晶与显示*, 2021, 36(10): 1352-1361.
CHANG P, ZHAI Y, WU N, *et al.* Fluorescence properties of potassium ions doped CsPbCl₃: Mn perovskite quantum dots[J]. *Chinese Journal of Liquid Crystals and Displays*, 2021, 36(10): 1352-1361. (in Chinese)
- [7] ZHANG H L, YUAN L, CHEN Y, *et al.* Amplified spontaneous emission and random lasing using CsPbBr₃ quantum dot glass through controlling crystallization[J]. *Chemical Communications*, 2020, 56(19): 2853-2856.
- [8] XIONG Q, HUANG S H, DU J, *et al.* Surface ligand engineering for CsPbBr₃ quantum dots aiming at aggregation suppression and amplified spontaneous emission improvement [J]. *Advanced Optical Materials*, 2020, 8(20): 2000977.
- [9] 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.
- [10] LI S Q, LEI D Y, REN W, *et al.* Water-resistant perovskite nanodots enable robust two-photon lasing in aqueous environment[J]. *Nature Communications*, 2020, 11(1): 1192.
- [11] YAKUNIN S, PROTESESCU L, KRIEG F, *et al.* Low-threshold amplified spontaneous emission and lasing from colloidal nanocrystals of caesium lead halide perovskites[J]. *Nature Communications*, 2015, 6: 8056.
- [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] HUANG S Q, WANG B, ZHANG Q, *et al.* Postsynthesis potassium-modification method to improve stability of CsPbBr₃ perovskite nanocrystals[J]. *Advanced Optical Materials*, 2018, 6(6): 1701106.
- [14] YAN D D, SHI T C, ZANG Z G, *et al.* Ultrastable CsPbBr₃ perovskite quantum dot and their enhanced amplified spontaneous emission by surface ligand modification[J]. *Small*, 2019, 15(23): 1901173.
- [15] LI J M, LIU J M, MEI E R, *et al.* Low threshold amplified spontaneous emission in ultrastable CsPbBr₃-TS-1 nanocomposite films under two-photon excitation[J]. *Applied Physics Letters*, 2021, 119(9): 091102.
- [16] DE GIORGI M L, PERULLI A, YANTARA N, *et al.* Amplified spontaneous emission properties of solution processed CsPbBr₃ Perovskite thin films[J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2017, 121(27): 14772-14778.
- [17] TANG X S, YANG J, LI S Q, *et al.* Single halide perovskite/semiconductor core/shell quantum dots with ultrastability and nonblinking properties[J]. *Advanced Science*, 2019, 6(18): 1900412.
- [18] DUTTA A, PRADHAN N. Phase-stable red-emitting CsPbI₃ nanocrystals: successes and challenges[J]. *ACS Energy Letters*, 2019, 4(3): 709-719.
- [19] QAID S M H, GHAITHAN H M, AL-ASBAHI B A, *et al.* Investigation of the surface passivation effect on the optical properties of CsPbBr₃ perovskite quantum dots[J]. *Surfaces and Interfaces*, 2021, 23: 100948.
- [20] GU X J, XIANG W C, TIAN Q W, *et al.* Rational surface-defect control via designed passivation for high-efficiency inorganic perovskite solar cells[J]. *Angewandte Chemie-International Edition*, 2021, 60(43): 23164-23170.
- [21] HUANG Z Q, HU X T, LIU C, *et al.* Water-resistant and flexible perovskite solar cells via a glued interfacial layer[J]. *Advanced Functional Materials*, 2019, 29(37): 1902629.
- [22] LIU G L, LIU C, LIN Z J, *et al.* Regulated crystallization of efficient and stable tin-based perovskite solar cells via a self-sealing Polymer[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2020, 12(12): 14049-14056.
- [23] WANG D, LIU R Q, TAN X, *et al.* Amplified spontaneous emission properties of solution processed CsPbBr₃ perovskite thin films doped with large-group ammonium cations [J]. *Optical Materials Express*, 2020, 10(4): 981-997.

- [24] LI J, ZHOU W, JIANG L, *et al.* Highly compact and smooth all-inorganic perovskite films for low threshold amplified spontaneous emission from additive-assisted solution processing[J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2019, 7(48): 15350-15356.
- [25] SHE C X, FEDIN I, DOLZHIKOV D S, *et al.* Low-threshold stimulated emission using colloidal quantum wells [J]. *Nano Letters*, 2014, 14(5): 2772-2777.
- [26] WU X, JIANG X F, HU X W, *et al.* Highly stable enhanced near-infrared amplified spontaneous emission in solution-processed perovskite films by employing polymer and gold nanorods[J]. *Nanoscale*, 2019, 11(4): 1959-1967.
- [27] LI J, SI J J, GAN L, *et al.* Simple approach to improving the amplified spontaneous emission properties of perovskite films[J]. *Acs Applied Materials & Interfaces*, 2016, 8(48): 32978-32983.
- [28] TIAN K, LU Y N, LIU R Q, *et al.* Low-threshold amplified spontaneous emission from air-stable CsPbBr₃ perovskite films containing trace amounts of polyethylene oxide[J]. *ChemPlusChem*, 2021, 86(11): 1537-1543.

作者简介:



张思健(1996—),男,安徽六安人,硕士研究生,2018年于安徽工程大学获得学士学位,主要从事CsPbX₃量子点的合成及放大自发辐射性能研究。E-mail: zsj67638585@163.com



陆红波(1979—),男,安徽合肥人,博士,研究员,2006年于中国科学技术大学获得博士学位,主要从事新型液晶材料及器件方面的研究。E-mail: bozhilu@hfut.edu.cn



朱俊(1979—),男,江苏靖江人,博士,研究员,2005年于中国科学技术大学获得博士学位,主要从事量子点发光显示研究。E-mail: jzhu@hfut.edu.cn