

文章编号:1007-2780(XXXX)XX-0001-09

钾离子掺杂 CsPbCl₃: Mn 钙钛矿量子点的荧光性能研究

常鹏, 翟玥, 吴娜, 张宏, 郝强强, 王乐
(中国计量大学 光学与电子科技学院, 浙江 杭州 310018)

摘要: 锰(Mn²⁺)离子掺杂的全无机CsPbCl₃钙钛矿量子点具有独特的光学特性和纳米级颗粒尺寸,在Mini/Micro-LED显示器件中具有巨大的应用潜力。然而,当前CsPbCl₃:Mn²⁺钙钛矿量子点的荧光量子效率较低,无法满足实际应用需求。针对此问题,本文采用热注入法制备了钾(K⁺)离子和Mn²⁺离子共掺杂的CsPbCl₃钙钛矿量子点,合成的CsPbCl₃:(K⁺, Mn²⁺)钙钛矿量子点具有双光发射特性,其发光主要来源于钙钛矿激子和掺杂的Mn²⁺离子。通过优化K⁺离子的掺杂浓度,CsPbCl₃:(K⁺, Mn²⁺)钙钛矿量子点的荧光量子效率从原始的16.5%提高到了66.2%。同时研究了K⁺离子掺杂对CsPbCl₃:Mn²⁺钙钛矿量子点荧光性能的调控机制。研究结果表明,K⁺离子的掺杂能够有效抑制CsPbCl₃:(K⁺, Mn²⁺)钙钛矿量子点中本征缺陷态以及Mn-Mn二聚体或Mn相关缺陷态,进而增强了量子点中载流子的辐射复合发光。得益于异质离子掺杂的调控策略,此类掺杂型钙钛矿量子点有望应用于Mini/Micro-LED显示领域。

关键词: CsPbCl₃:Mn²⁺钙钛矿量子点;K⁺离子掺杂;双光发射;荧光量子效率

中图分类号:O482.31 文献标识码:A doi:10.37188/CJLCD.1-CJLCD2021-0161常鹏(彩)E

Fluorescence properties of potassium ions doped CsPbCl₃: Mn perovskite quantum dots

CHANG Peng, ZHAI Yue, WU Na, ZHANG Hong, ZHU Qiang-qiang, WANG Le

(College of Optical and Electronic Technology, China Jiliang University, Hangzhou 310018, China)

Abstract: Manganese (Mn²⁺) ion-doped all-inorganic CsPbCl₃ perovskite quantum dots have shown great potential for application in Mini/Micro-LED display devices due to their unique photoluminescence properties and nano-scale particle size. However, the current photoluminescence quantum yields of CsPbCl₃: Mn²⁺ perovskite quantum dots is low and cannot meet the needs of practical applications. Herein, the potassium (K⁺) and Mn²⁺ ions co-doped CsPbCl₃ perovskite quantum dots are synthesized via the hot injection method. The prepared CsPbCl₃:(K⁺, Mn²⁺) perovskite quantum dots present a dual-color emission, which can be assigned to the perovskite excitons emission and Mn²⁺ ions emission. The photoluminescence quantum yield of CsPbCl₃:(K⁺, Mn²⁺) perovskite quantum dots is improved from 16.5% of original to 66.2% through the optimization of K⁺ ions doping concentration. Meanwhile, the regulation mechanism

收稿日期:2021-06-17;修订日期:2021-07-19.

基金项目:浙江省省杰出青年基金项目(No. LR19F050001);国家自然科学基金项目(No. 62075203, No. 51832005, No. 51702339)

Supported by Preeminence Youth Science Funds of Zhejiang Province(No. LR19F050001) and National Natural Science Foundation of China

nism of K^+ ions doping on the photoluminescence properties of $CsPbCl_3:Mn^{2+}$ perovskite quantum dots are investigated. It is shown that the incorporation of K^+ ions can effectively inhibit the formation of intrinsic defect states and Mn-Mn dimers or Mn-related defects in $CsPbCl_3:(K^+, Mn^{2+})$ perovskite quantum dots, thus enhancing the radiative recombination luminescence of carriers in perovskite quantum dots. Benefiting from the strategy of hetero-ions doping, these doped perovskite quantum dots are expected to be applied in Mini/Micro-LED display fields.

Key words: $CsPbCl_3:Mn^{2+}$ perovskite quantum dots; K^+ ions doping; dual-color emission; photoluminescence quantum yields

1 引言

近年来, Mini/Micro-LED 以其高亮度、高分辨率、高响应速度和低功耗等优良的特性在显示行业得到了迅速的发展^[1-3]。当前, 采用“紫外光/蓝光 Micro-LED+量子点荧光转换材料”来实现全彩化显示的技术呈现出越来越多的潜力, 成为了当前的研究热点^[4]。在众多量子点材料中, 全无机铅卤 $CsPbX_3$ ($X=Cl, Br, I$) 钙钛矿量子点 (PQDs) 由于其高荧光量子效率、可调谐的窄荧光发射谱带、宽的色域范围和纳米级颗粒尺寸等优势, 在照明及显示、太阳能电池和光电探测器等光电领域受到了广泛的关注^[5-10]。然而, PQDs 组分中存在着大量的铅元素, 这些元素的毒性会对人体健康及环境造成不可逆转的危害, 进而严重限制了其大规模的商业化应用^[11-12]。因此, 为了满足实际应用的需求, 开发具有低毒性和高荧光性能的 PQDs 是十分必要的。

到目前为止, 大量的研究表明使用异质离子掺杂的策略是解决这一问题的一种有效手段^[13-15]。其中, 利用 Mn^{2+} 离子作为掺杂剂来改善 $CsPbX_3$ ($X=Cl, Br, I$) PQDs 光物理性能的研究受到了众多研究者的关注。2016年, Son 课题组首次提出 Mn^{2+} 离子掺杂能够提高 $CsPbX_3$ ($X=Cl, Br$) PQDs 的荧光性能, 同时通过激子和 Mn^{2+} 离子之间的能量传递可以敏化 Mn^{2+} 离子的发光^[16]。Yang 课题组采用高温热注入法制备了 Mn^{2+} 离子掺杂率高达 46% 的 $CsPb_xMn_{1-x}Cl_3$ PQDs^[17]。经优化实验条件, 他们发现 PQDs 最佳荧光量子效率可达 54%。近期, Zhao 课题组通过 Ni^{2+} 离子的掺杂显著提高了 $CsPbCl_3:Mn^{2+}$ PQDs 的荧光量子效率和 Mn^{2+} 离子的掺杂率^[18]。由于共掺杂 PQDs 中缺陷态的减少以及 Mn^{2+} 离

子掺杂率的提高, 量子点的荧光量子效率达到了 70%。随后, 该课题组成功将 Cu^{2+} 离子引入到 $CsPbCl_xBr_{3-x}:Mn^{2+}$ PQDs 中显著改善了其荧光性能并制备了显色指数为 85 的暖白光发光二极管^[19]。基于此, 我们有望通过 A-位阳离子掺杂来调控 $CsPbCl_3:Mn^{2+}$ PQDs 的荧光性能。

本文使用钾 (K^+) 离子作为掺杂剂合成了离子共掺杂的 $CsPbCl_3:(K^+, Mn^{2+})$ PQDs, 研究并分析了 K^+ 离子掺杂对 $CsPbCl_3:Mn^{2+}$ PQDs 荧光性能的影响。结果表明 K^+ 离子的掺杂不仅提高了激子的荧光发射, 同时也使得 Mn^{2+} 离子相关发射得到增强, 最终将 $CsPbCl_3:(K^+, Mn^{2+})$ PQDs 的荧光量子效率从原始的 16.5% 提高到 66.2%。荧光性能的改善与 PQDs 基质中非辐射复合途径的减少及 Mn-Mn 二聚体或 Mn 相关缺陷态间能量转移的抑制相关。

2 实验

2.1 样品制备

实验药品与试剂: 碳酸铯 (Cs_2CO_3 , 99.9%, 阿拉丁), 碳酸钾 (K_2CO_3 , 99.8%, 阿拉丁), 氯化锰 ($MnCl_2$, 99.99%, 阿拉丁), 氯化铅 ($PbCl_2$, 99.999%, 阿拉丁), 十八烯 (octadecene ODE, >90%, 阿拉丁), 油酸 (oleic acid OA, AR, 阿拉丁), 油胺 (oleylamine OAm, 80%-90%, 阿拉丁), 正己烷 (n-hexane, AR, 阿拉丁), 乙酸乙酯 (ethyl acetate, AR, 阿拉丁)。所有试剂均可直接使用, 无需进一步提纯。

油酸铯/钾 (Cs/K -Oleate) 混合前驱体的制备: 将总量为 0.625 mmol 的 Cs_2CO_3 和 K_2CO_3 粉末 (摩尔比分别为 1/0, 1/0.5, 1/1, 1/2 和 1/4), 10 mL ODE 以及 1 mL OA 依次装入 50 mL 三颈

瓶中。随后,在 N₂ 氛围下加热至 120℃ 并持续搅拌 1 h 至粉末完全溶解,即可获得澄清透明的 Cs/K-Oleate 混合前驱体。

CsPbCl₃: (K⁺, Mn²⁺) PQDs 的合成: 首先,将总量为 0.188 mmol 的 PbCl₂ 和 MnCl₂ 粉末(摩尔比为 1/1)放入 50 mL 三颈瓶中,依次加入 5 mL ODE、0.5 mL OA 和 0.5 mL OAm。随后,在 N₂ 氛围下加热搅拌并在 120℃ 保持 1 h,待粉末完全溶解后将温度提升并稳定至 210℃。最后,将加热好的 0.4 mL Cs/K-Oleate 混合前驱体溶液快速注入到三颈瓶中,30 s 后使用冰水浴将反应液快速冷却至室温,获得 CsPbCl₃: (K⁺, Mn²⁺) PQDs 粗液。

CsPbCl₃: (K⁺, Mn²⁺) PQDs 的提纯: 将获得的 PQDs 粗液放入离心管中,并加入 5 mL 的乙酸乙酯助沉淀。在 10 500 r/min 的转速下离心 10 min,离心结束后将上清液丢弃取沉淀。随后将沉淀分散于 2 mL 的正己烷中进行离心提纯,重复 2 遍,最终得到纯化后的 CsPbCl₃: (K⁺, Mn²⁺) PQDs 溶液。

2.2 测试与表征

使用普通/高分辨透射电子显微镜(TEM/HRTEM, JEM-1400 plash)获得了样品的形貌、尺寸和能量散射 X 射线(EDX)元素分布图。利用 X 射线衍射仪(XRD, D8-A25)表征了样品的晶体构型及结晶质量。使用 X 射线光电子能谱仪(XPS, AXIS-ULtral DLD)测试了样品的表面元素。采用日本岛津的 UV-3150 分光光度计测量了样品的紫外-可见吸收光谱。使用带有积分球的英国爱丁堡 FLS1000 荧光光谱仪获取了样品的荧光发射光谱、绝对荧光量子效率和时间分辨荧光光谱。

3 结果与讨论

3.1 CsPbCl₃: (K⁺, Mn²⁺) PQDs 的形貌尺寸及晶体结构分析

未掺杂和 K⁺ 离子掺杂的 CsPbCl₃: Mn²⁺ PQDs 的形貌及尺寸是通过 TEM 图像来确定的,如图 1 所示。从图中可以看到所制备的 PQDs 具有相似的正方形貌且分布较为均匀。粒径分布统计结果表明 CsPbCl₃: Mn²⁺ 和 CsPbCl₃: (K⁺, Mn²⁺) PQDs (Cs⁺/K⁺ 摩尔比为 1/1) 的平

均直径分别为 13.5±0.8 nm 和 16.5±0.9 nm, 如图 1(b,d) 所示。掺杂 K⁺ 离子

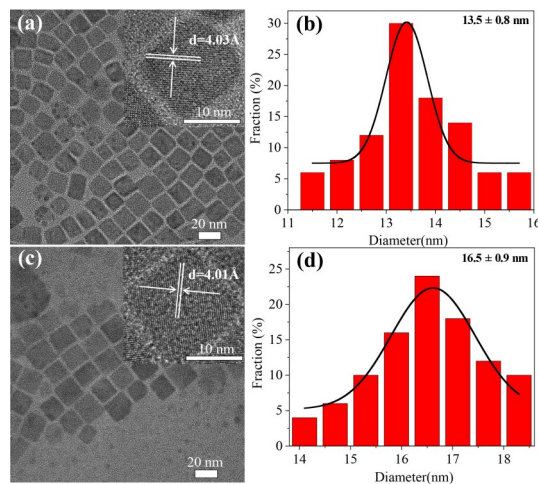


图 1 CsPbCl₃: Mn²⁺ 和 CsPbCl₃: (K⁺, Mn²⁺) PQDs (Cs⁺/K⁺ 摩尔进料比为 1/1) 的 TEM 图(插图为相应的 HR-TEM 图)(a, c) 及其粒径统计分布图(b, d)。

Fig. 1 TEM images (a, c) as well as the statistics on the dimensions (b, d) of CsPbCl₃: Mn²⁺ and CsPbCl₃: (K⁺, Mn²⁺) PQDs (Cs⁺/K⁺ molar feed ratio is 1/1). The inserts are the corresponding HR-TEM images.

后量子点尺寸变大,这是由于 K⁺ 离子的引入能够加快体系的反应速度,从而增大了 PQDs 的粒径,这与之前的报道类似^[20]。图 1(a, c) 中的插图是相应的 HR-TEM 图像,从中可以看到所制备的 PQDs 具有清晰的晶格条纹,且其晶格常数分别为 4.03 Å 和 4.01 Å,均对应于钙钛矿结构的(101)晶面(PDF#18-0366)。

随后,我们对未掺杂和 K⁺ 离子掺杂的 CsPbCl₃: Mn²⁺ PQDs 进行了 XRD 测试。如图 2 所示,所有的样品在 15.9°, 22.5°, 32.1°, 36.0° 和 39.5° 具有相似的衍射峰,分别对应于 CsPbCl₃ 钙钛矿结构的(100), (101), (200), (201) 和 (211) 晶面(PDF#18-0366)。当 Cs⁺/K⁺ 摩尔投料比达到 1/4 时,在 10.7° 和 13.2° 附近出现了 KCs 相关的衍射峰。值得注意的是 KCs 晶体并没有光致发光的性质,且其含量较少,对 CsPbCl₃: (K⁺, Mn²⁺) PQDs 的光学性质基本没有影响。此外,与未掺杂 PQDs 相比, K⁺ 离子掺杂的 CsPbCl₃: Mn²⁺ PQDs 的衍射峰向高角度方向有轻微的偏移,表

明 K^+ 离子掺杂引起了 PQDs 晶格的收缩。这一现象和 HR-TEM 图中晶格的变化一致, 可归因于部分具有较小离子半径的 K^+ 离子 (0.138 nm) 对较大离子半径的 Cs^+ 离子 (0.167 nm) 的取代。

3.2 $CsPbCl_3:(K^+, Mn^{2+})$ PQDs 的元素表征

为了验证 $CsPbCl_3:(K^+, Mn^{2+})$ PQDs 中 K^+

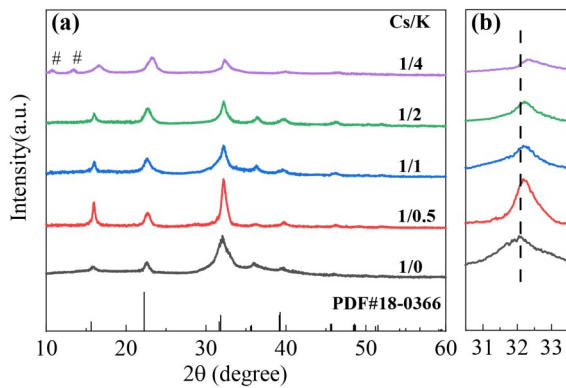


图2 (a)具有不同 Cs^+/K^+ 摩尔进料比的 $CsPbCl_3:(K^+, Mn^{2+})$ PQDs 的 XRD 图谱以及 (b) 局部放大衍射峰。# 表示 KCs 的衍射峰, PDF#18-0366 表示 $CsPbCl_3$ 钙钛矿的 XRD 标准卡片。

Fig. 2 (a) XRD patterns and (b) the local magnified diffraction peaks of $CsPbCl_3:(K^+, Mn^{2+})$ PQDs with different Cs^+/K^+ molar feed ratio. The # represents the diffraction peak of KCs . The PDF#18-0366 represents the XRD standard card of $CsPbCl_3$ perovskite.

离子的存在, 我们对样品进行了 EDX 测试, 如图 3 所示。EDX 谱图表明 PQDs 中含有 Cs 、 Pb 、 Mn 、 Cl 和 K 元素, 且其分布状态可以从相应的元素分布图中观察到。可以发现所有的元素都能在所选区域内很好的重合, 表明 K^+ 离子被成功引入到 $CsPbCl_3:(K^+, Mn^{2+})$ PQDs 中。

此外, XPS 表征进一步证实了 $CsPbCl_3:(K^+, Mn^{2+})$ PQDs 的形成。图 4(a) 为 $CsPbCl_3:(K^+, Mn^{2+})$ PQDs (Cs^+/K^+ 摩尔比为 1/1) 的 XPS 光谱, 从中可以清楚的看到 $Cs 3d$ 、 $Pb 4f$ 、 $Mn 2p$ 、 $Cl 2p$ 和 $K 2p$ 谱峰的存在, 且 $Cs/K/Pb/Mn/Cl$ 的原子比例可以确定为 0.3/0.6/1.0/0.2/3.0。对各元素的高分辨 XPS 光谱 (图 4(b-f)) 分析发现, $CsPbCl_3:(K^+, Mn^{2+})$ PQDs 中 $Pb 4f$ 、 $Mn 2p$ 和 $Cl 2p$ 的结合能与 $CsPbCl_3:Mn^{2+}$ PQDs 中的相比变化不大, 而 $Cs 3d_{3/2}$ 和 $Cs 3d_{5/2}$ 的结合能明显减小。同时, 位于 295.7 eV 和 293.2 eV 结合能处的 $K 2p_{1/2}$ 和 $K 2p_{3/2}$ 的光谱也被检测到。这些结果表明部分的 K^+ 离子被成功掺杂到 $CsPbCl_3:(K^+, Mn^{2+})$ PQDs 晶格中, 并且占据了 Cs^+ 离子位点。

3.3 $CsPbCl_3:(K^+, Mn^{2+})$ PQDs 的荧光性能分析

为了分析 K^+ 离子掺杂对 $CsPbCl_3:(K^+, Mn^{2+})$ PQDs 光学性能的调控作用, 我们首先在室温下对所制备的 PQDs 进行了吸收光谱和发射

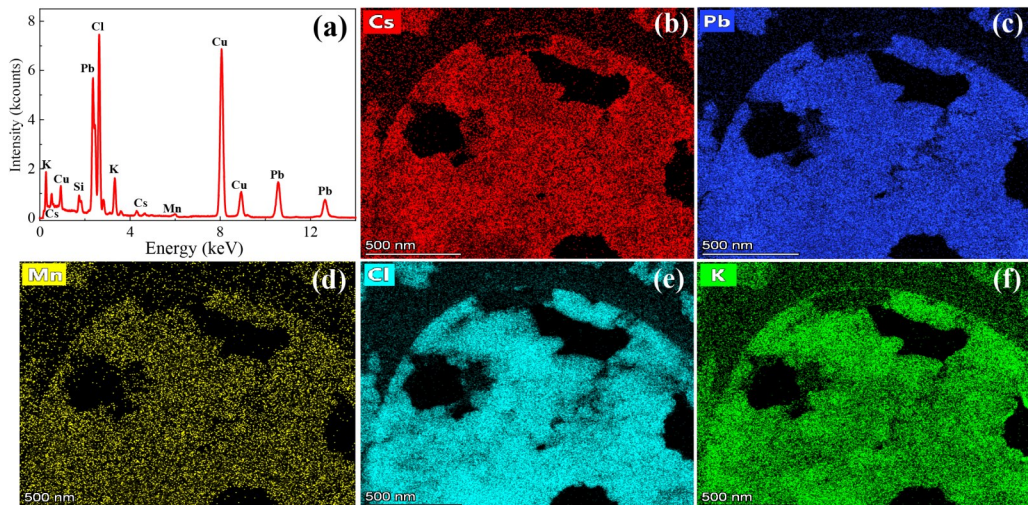


图3 (a) $CsPbCl_3:(K^+, Mn^{2+})$ PQDs (Cs^+/K^+ 摩尔进料比为 1/1) 的 EDX 谱图及 (b-f) 元素分布图。

Fig. 3 (a) EDX pattern and (b-f) element mapping images of $CsPbCl_3:(K^+, Mn^{2+})$ PQDs (Cs^+/K^+ molar feed ratio is 1/1).

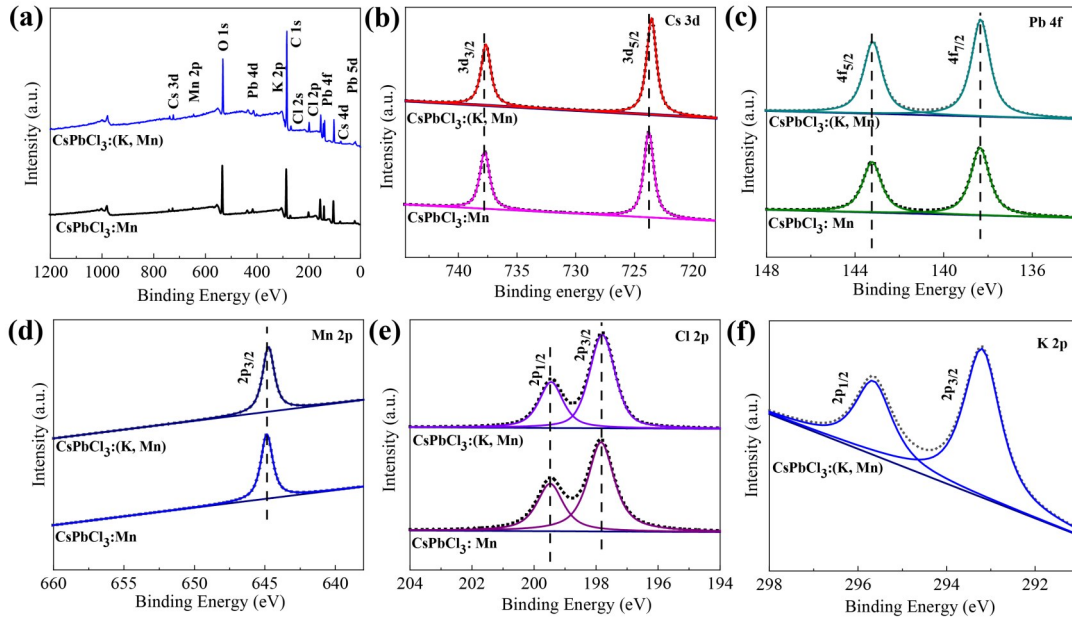


图4 CsPbCl₃:Mn²⁺和CsPbCl₃:(K⁺, Mn²⁺) PQDs(Cs⁺/K⁺摩尔比为1/1)的XPS光谱(a)及相应的Cs 3d(b)、Pb 4f(c)、Mn 2p(d)、Cl 2p(e)和K 2p(f)的高分辨XPS光谱。

Fig. 4 XPS spectra of CsPbCl₃:Mn²⁺ and CsPbCl₃:(K⁺, Mn²⁺) PQDs (Cs⁺/K⁺ molar feed ratio is 1/1) (a) as well as the high-resolution XPS spectra corresponding to Cs 3d (b), Pb 4f (c), Mn 2p (d), Cl 2p (e) and K 2p (f), respectively.

光谱的测试。图5(a)呈现了CsPbCl₃:Mn²⁺和CsPbCl₃:(K⁺, Mn²⁺) PQDs的特征激子吸收峰。从中发现随着K⁺离子掺杂浓度的增加,CsPbCl₃:(K⁺, Mn²⁺) PQDs的吸收峰位置较CsPbCl₃:Mn²⁺ PQDs相比没有发生明显的改变。而当Cs⁺/K⁺摩尔投料比达到1/4时,其吸收峰位置呈现出轻微的蓝移,这主要与K⁺离子掺杂引起的PQDs晶格收缩相关。图5(b)为在365 nm光激发下的CsPbCl₃:Mn²⁺和CsPbCl₃:(K⁺, Mn²⁺) PQDs的发射光谱图。所有的光谱均展现出明显的双光发射峰,其中位于约405 nm处的窄发射峰来源于PQDs基质的带边激子发射,而位于约600 nm处的宽发射带则与Mn²⁺离子的⁴T₁-⁶A₁跃迁相关,其发射主要来源于钙钛矿基质向Mn²⁺离子能级的有效能量传递^[21]。随着K⁺离子掺杂浓度的增加,激子发射峰强度先增大后减小,同时其发射峰位置在Cs⁺/K⁺摩尔投料比低于1/2时没有明显的改变,而当Cs⁺/K⁺摩尔投料比达到1/4时,发射峰出现轻微的蓝移,这与CsPbCl₃:(K⁺, Mn²⁺) PQDs的晶格收缩相关。而对于Mn²⁺离子相关的发射带来说,其荧光发射峰位置随着K⁺离子的掺杂呈现出从602 nm到589 nm

的蓝移,同时发射峰强度呈现出先增强后减弱的趋势。Mn²⁺离子相关发射峰的蓝移表明PQDs中Mn²⁺离子的掺杂量随着K⁺离子掺杂浓度的增加而逐渐减小。值得注意的是,当Cs⁺/K⁺摩尔投料比增加到1/4时,激子发射峰和Mn²⁺离子相关发射峰的强度都明显低于未掺杂PQDs,这可能是由于K⁺离子的过量掺杂引入了一些新的缺陷,从而降低了PQDs的荧光发射性能。为了证明Mn²⁺离子的发光来源以及钙钛矿基质向Mn²⁺离子能级的能量传递,我们对CsPbCl₃:Mn²⁺和CsPbCl₃:(K⁺, Mn²⁺) PQDs进行了激发光谱的测试,如图5(c)所示。当对405 nm处的激子发射峰进行监测时,CsPbCl₃:Mn²⁺和CsPbCl₃:(K⁺, Mn²⁺) PQDs的激发光谱几乎是相同的

,都呈现出从280 nm到390 nm的宽的谱带,这与文献所报道的CsPbCl₃ PQDs的激发光谱相一致^[17]。当对CsPbCl₃:Mn²⁺和CsPbCl₃:(K⁺, Mn²⁺) PQDs中的锰离子相关发射峰位置监测时,获得的激发光谱同样展现出从280 nm到390 nm的宽谱带,这一激发谱带与CsPbCl₃ PQDs主体的激子吸收密切匹配,表明CsPbCl₃:Mn²⁺和CsPbCl₃:(K⁺, Mn²⁺) PQDs中Mn²⁺离子的发光

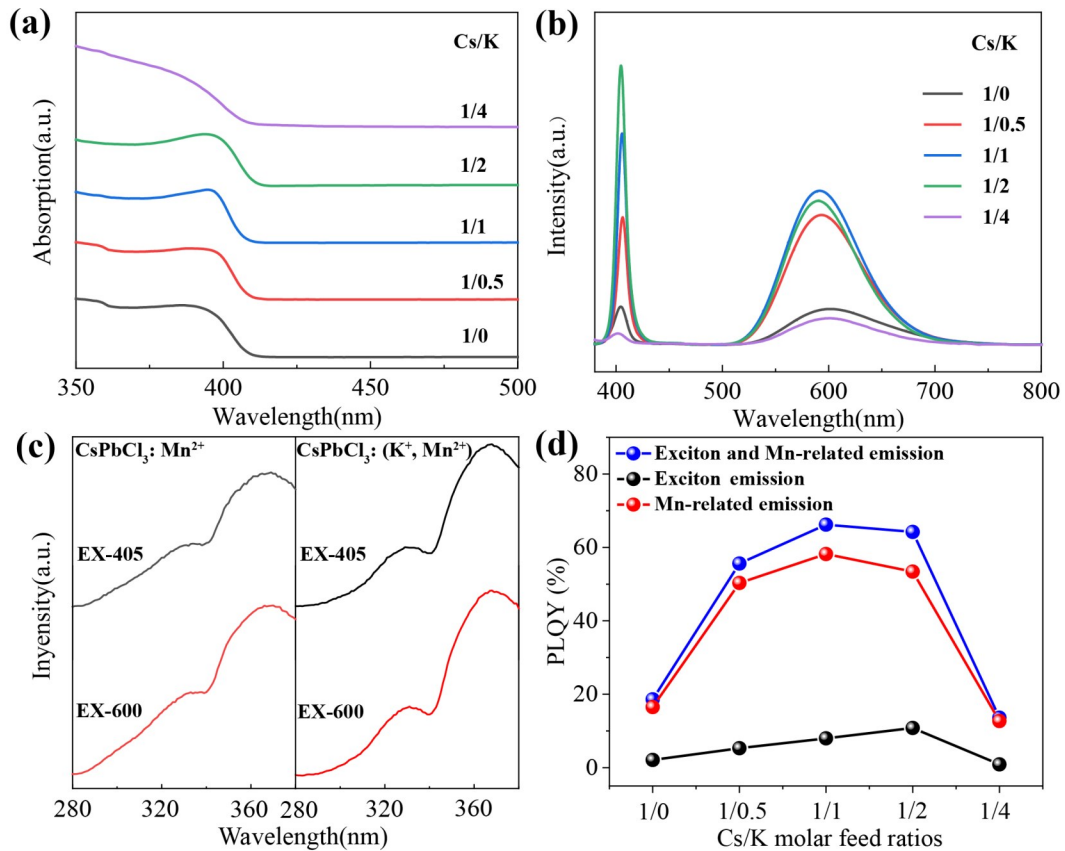


图5 具有不同 Cs^+/K^+ 摩尔进料比的 $\text{CsPbCl}_3:(\text{K}^+, \text{Mn}^{2+})$ PQDs的(a)吸收光谱、(b)发射光谱、(c)激发光谱和(d)荧光量子效率(PLQYs)。

Fig. 5 (a) Absorption spectra, (b) emission spectra, (c) excitation spectra and (d) photoluminescence quantum yields (PLQYs) of $\text{CsPbCl}_3:(\text{K}^+, \text{Mn}^{2+})$ PQDs with different Cs^+/K^+ molar feed ratios.

主要来源于基质对其的能量传递。

紧接着,我们在365 nm光激发下对 $\text{CsPbCl}_3:\text{Mn}^{2+}$ 和 $\text{CsPbCl}_3:(\text{K}^+, \text{Mn}^{2+})$ PQDs进行了荧光量子效率的测试,如图5(d)所示。 $\text{CsPbCl}_3:(\text{K}^+, \text{Mn}^{2+})$ PQDs整体荧光量子效率和 Mn^{2+} 离子相关发射荧光量子效率随着 K^+ 离子的掺杂先增加,在 Cs^+/K^+ 摩尔投料比为1/1时达到最佳值,然后随着 K^+ 离子掺杂浓度的进一步增加而开始下降。 Mn^{2+} 离子相关发射荧光量子效率的变化趋势可以通过消除浓度诱导的荧光猝灭现象来解释。也就是说, $\text{CsPbCl}_3:(\text{K}^+, \text{Mn}^{2+})$ PQDs中 Mn^{2+} 离子的含量随着 K^+ 离子的掺杂而降低,此时Mn-Mn二聚体或Mn相关缺陷态之间的能量转移受到抑制,从而使 $\text{CsPbCl}_3:(\text{K}^+, \text{Mn}^{2+})$ PQDs的荧光量子效率得到提高^[22-23]。而当 Mn^{2+} 离子的掺杂浓度降低到一定程度时, $\text{CsPbCl}_3:(\text{K}^+, \text{Mn}^{2+})$ PQDs的荧光量子效率相

应降低。然而,在 $\text{CsPbCl}_3:(\text{K}^+, \text{Mn}^{2+})$ PQDs荧光发射的过程中,尽管存在着激子能量向 Mn^{2+} 离子相关能级转移的过程,但激子的荧光发射量子效率也得到了增强。其量子效率随着 K^+ 离子掺杂浓度的增加呈现出先增强后减少的趋势,在 Cs^+/K^+ 摩尔投料比为1/2时达到最佳,为10.8%。根据之前的报道,我们知道 K^+ 离子的掺杂能够部分修饰 CsPbCl_3 PQDs的缺陷态,进而提高其荧光量子效率^[20]。在这里, $\text{CsPbCl}_3:(\text{K}^+, \text{Mn}^{2+})$ PQDs中激子荧光量子效率的提高一方面是由于 K^+ 离子掺杂减少了PQDs基质中部分非辐射复合途径,另一方面与PQDs中Mn-Mn二聚体或Mn相关缺陷态的减少相关。最终,在 Cs^+/K^+ 摩尔投料比为1/1时, $\text{CsPbCl}_3:(\text{K}^+, \text{Mn}^{2+})$ PQDs的最佳的荧光量子效率达到66.2%,此时,激子发射为8.0%, Mn^{2+} 离子相关发射为58.2%。

随后,在室温下进行了时间分辨荧光光谱的测试来验证上述的推测。图6(a)为对激子发射峰监测下的荧光衰减曲线。所有的荧光衰减曲线都可以使用双指数函数进行很好的拟合,其中较快的荧光衰减过程(τ_1)对应于电荷载流子的猝灭,而较慢的衰减过程(τ_2)则与自由载流子的辐射复合相关^[24],相关的寿命常量如表1所示。随着K⁺离子的掺杂,CsPbCl₃:(K⁺, Mn²⁺) PQDs 激子的荧光寿命呈现出先增加后减小的趋势,其平均寿命值分别为4.1,6.6,9.3,10.8和3.8 ns。拟合结果也表明,随着K⁺离子掺杂浓度的增加,长寿命组分是更加占据优势的,从Cs⁺/K⁺摩尔

投料比为1/0的22.3%增加到了1/2的40.9%,相应的短的荧光寿命成分占据的比例逐渐降低。同时,我们也根据量子点的荧光量子效率进行了非辐射复合速率的计算。所用公式为: $k_{nr}=(1-QY)/\tau_{avg}$,其中 k_{nr} 为非辐射复合速率^[25]。当Cs⁺/K⁺摩尔投料比从1/0增加到1/2时,非辐射复合速率值从 2.4×10^{-8} 减小到 0.8×10^{-8} 。这些结果表明钾离子的掺杂可以部分消除CsPbCl₃:(K⁺, Mn²⁺) PQDs中的非辐射复合途径,进而增强CsPbCl₃:(K⁺, Mn²⁺) PQDs中激子的荧光量子效率并延长荧光衰减寿命。

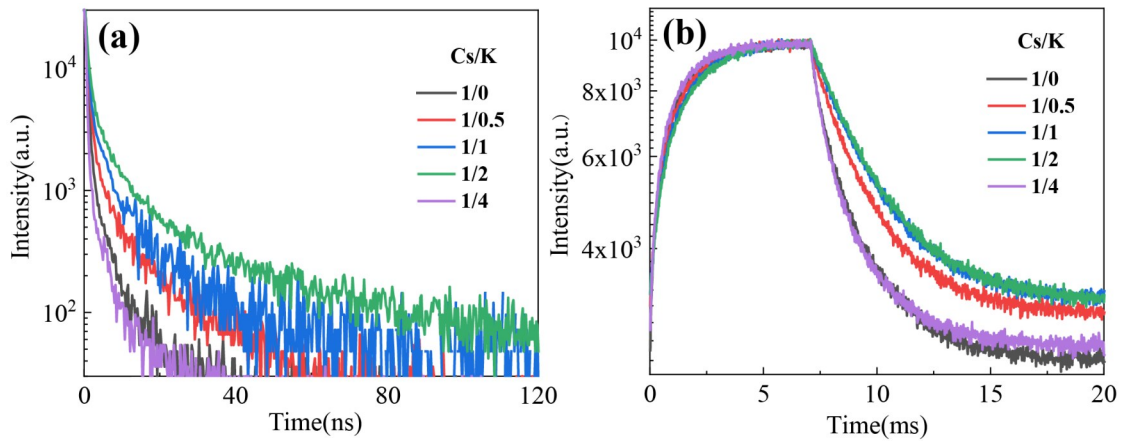


图6 具有不同Cs⁺/K⁺摩尔进料比CsPbCl₃:(K⁺, Mn²⁺) PQDs的时间分辨荧光光谱,监测波长分别为(a)405 nm和(b)600 nm。

Fig. 6 Time-resolved fluorescent spectra of CsPbCl₃:(K⁺, Mn²⁺) PQDs with different Cs⁺/K⁺ molar feed ratios, the monitored wavelength is located at (a) 405 nm and (b) 600 nm, respectively.

表1 在405 nm波长处监测的CsPbCl₃:(K⁺, Mn²⁺) PQDs(不同Cs⁺/K⁺摩尔进料比)的荧光衰减寿命值。

Tab. 1 The fluorescence decay lifetime value of CsPbCl₃:(K⁺, Mn²⁺) PQDs with different Cs⁺/K⁺ molar feed ratio monitored at 405nm.

	τ_1 (ns)	a_1 (%)	τ_2 (ns)	a_2 (%)	τ_{avg} (ns)	k_{nr} (s ⁻¹)
1/0	0.9	77.7	4.8	22.3	4.1	2.4×10^{-8}
1/0.5	1.2	72.6	8.6	27.4	6.6	1.4×10^{-8}
1/1	1.5	64.1	11.2	35.9	9.3	1.0×10^{-8}
1/2	1.7	59.1	12.6	40.9	10.8	0.8×10^{-8}
1/4	0.8	78.0	4.6	22.0	3.8	2.6×10^{-8}

图6(b)为对Mn²⁺离子相关发射峰监测下的荧光衰减曲线,可以发现所有的曲线都具有先缓慢上升后下降的趋势。上升阶段可认为是钙钛矿基质向Mn²⁺离子能级的能量传递和电子在能级上布局的过程,下降阶段则是Mn²⁺离子作为发光中心时的辐射复合过程^[26]。这里主要对研究了Mn²⁺离子相关辐射复合过程进行研究,我们可以看到该过程具有单指数衰减的特性。当Cs⁺/K⁺摩尔投料比为1/0,1/0.5,1/1,1/2和1/4时CsPbCl₃:(K⁺, Mn²⁺) PQDs的Mn²⁺离子相关荧光寿命值分别为1.6,2.3,2.7,2.7和1.6 ms。寿命的延长意味着CsPbCl₃:(K⁺, Mn²⁺) PQDs中Mn-Mn二聚体或Mn相关缺陷态随着K⁺离子掺杂浓度的增加而减少,从而提高了Mn²⁺离子

相关发射及PQDs整体荧光量子效率。以上结果表明 K^+ 离子的引入可以显著改善 $CsPbCl_3:Mn^{2+}$ PQDs的荧光性能。

4 结论

在本工作中,我们采用热注入法成功合成了 $CsPbCl_3:(K^+, Mn^{2+})$ PQDs,并详细研究了 K^+ 离子掺杂对其结构及荧光性能的影响。研究发现 K^+ 离子的掺杂不仅保留了原有 $CsPbCl_3:Mn^{2+}$ PQDs的晶体结构,还明显促进了PQDs的荧光

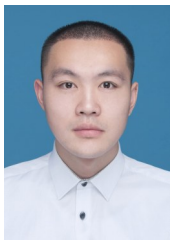
发射。获得的 $CsPbCl_3:(K^+, Mn^{2+})$ PQDs展现出来自激子和 Mn^{2+} 离子的双光特性。荧光量子效率及时间分辨荧光光谱测试结果表明随着 K^+ 离子的引入, $CsPbCl_3:(K^+, Mn^{2+})$ PQDs中本征缺陷态以及Mn-Mn二聚体或Mn相关缺陷态将会被消除,从而使其荧光量子效率从原始的16.5%提高到66.2%。上述研究表明通过异质离子共掺杂的策略可以获得用于Mini/Micro-LED的高效和低毒的钙钛矿量子点荧光转换材料。

参考文献:

- [1] WU T Z, SHER C W, LIN Y, *et al.* Mini-LED and Micro-LED: promising candidates for the next generation display technology [J]. *Appl. Sci.*, 2018, 8(9): 1557.
- [2] LEE V W, TWU N, KYMISSIS I. Micro-LED technologies and applications [J]. *Inf. Disp.*, 2016, 32(6): 16-23.
- [3] HUANG Y, HSIANG E L, DENG M Y, *et al.* Mini-LED, Micro-LED and OLED displays: present status and future perspectives [J]. *Light Sci. Appl.*, 2020, 9(1): 105.
- [4] ZHOU X J, TIAN P F, SHER C W, *et al.* Growth, transfer printing and colour conversion techniques towards full-colour micro-LED display [J]. *Prog. Quant. Electron.*, 2020, 71: 100263.
- [5] 范黎明,王时茂,叶雨琪,等. 卤化物钙钛矿微纳阵列的可控制备及应用[J]. *应用化学*, 2020, 37(4): 367-379.
FAN L M, WANG S M, YE Y Q, *et al.* Recent advances in rational synthesis and applications of halide Perovskite Micro/Nano-arrays [J]. *Chin. J. Appl. Chem.*, 2020, 37(4): 367-379.
- [6] 黄国斌,骆登峰,张茂升. 多色高发光效率 $CsPbX_3$ ($X=Cl, Br, I$)钙钛矿量子点的制备及其在发光二极管中的应用[J]. *应用化学*, 2019, 36(8): 932-938.
HUANG G B, LUO D F, ZHANG M S. Preparation of $CsPbX_3$ ($X=Cl, Br, I$) Perovskite quantum dots with multicolor and high luminescence efficiency and its application in light emitting diode devices [J]. *Chin. J. Appl. Chem.*, 2019, 36(8): 932-938.
- [7] CHEN C, XUAN T T, BAI W H, *et al.* Highly stable $CsPbI_3: Sr^{2+}$ nanocrystals with near-unity quantum yield enabling perovskite light-emitting diodes with an external quantum efficiency of 17.1% [J]. *Nano Energy*, 2021, 85: 106033.
- [8] XUAN T T, SHI S C, WANG L, *et al.* Inkjet-printed quantum dot color conversion films for high-resolution and full-color micro light-emitting diode displays [J]. *J. Phys. Chem. Lett.*, 2020, 11(13): 5184-5191.
- [9] 卜世啸,葛子义. 钙钛矿发光二极管的研究进展[J]. *液晶与显示*, 2021, 36(1): 105-112.
BU S X, GE Z Y. Research progress of perovskite light-emitting diodes [J]. *Chin. J. Liq. Cryst. Displays*, 2021, 36(1): 105-112. (in Chinese)
- [10] CHEN C, ZHENG S J, SONG H W. Photon management to reduce energy loss in perovskite solar cells [J]. *Chem. Soc. Rev.*, 2021, 50(12): 7250-7329, doi: 10.1039/d0cs01488e.
- [11] LI X, GAO X P, ZHANG X T, *et al.* Lead-Free halide perovskites for light emission: recent advances and perspectives [J]. *Adv. Sci.*, 2021, 8(4): 2003334.
- [12] JELICOE T C, RICHTER J M, GLASS H F J, *et al.* Synthesis and optical properties of lead-free cesium tin halide perovskite nanocrystals [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2016, 138(9): 2941-2944.
- [13] ZHAI Y, BAI X, PAN G C, *et al.* Effective blue-violet photoluminescence through lanthanum and fluorine ions co-doping for $CsPbCl_3$ perovskite quantum dots [J]. *Nanoscale*, 2019, 11(5): 2484-2491.

- [14] BI C H, WANG S X, LI Q, *et al.* Thermally stable copper (II)-doped cesium lead halide perovskite quantum dots with strong blue emission [J]. *J. Phys. Chem. Lett.*, 2019, 10(5): 943-952.
- [15] YONG Z J, GUO S Q, MA J P, *et al.* Doping-enhanced short-range order of perovskite nanocrystals for near-unity violet luminescence quantum yield [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2018, 140(31): 9942-9951.
- [16] PAROBK D, ROMAN B J, DONG Y T, *et al.* Exciton-to-dopant energy transfer in Mn-doped cesium lead halide perovskite nanocrystals [J]. *Nano Lett.*, 2016, 16(12): 7376-7380.
- [17] LIU H W, WU Z N, SHAO J R, *et al.* CsPb_xMn_{1-x}Cl₃ perovskite quantum dots with high Mn substitution ratio [J]. *ACS Nano*, 2017, 11(2): 2239-2247.
- [18] XING K, YUAN X, WANG Y, *et al.* Improved doping and emission efficiencies of Mn-doped CsPbCl₃ perovskite nanocrystals via nickel chloride [J]. *J. Phys. Chem. Lett.*, 2019, 10(15): 4177-4184.
- [19] ZHENG Y Z, YUAN X, YANG J, *et al.* Cu doping-enhanced emission efficiency of Mn²⁺ in cesium lead halide perovskite nanocrystals for efficient white light-emitting diodes [J]. *J. Lumin.*, 2020, 227: 117586.
- [20] LIU Y N, PAN G C, WANG R, *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.
- [21] GURIA A K, DUTTA S K, ADHIKARI S D, *et al.* Doping Mn²⁺ in lead halide perovskite nanocrystals: successes and challenges [J]. *ACS Energy Lett.*, 2017, 2(5): 1014-1021.
- [22] YUAN X, JI S H, DE SIENA M C, *et al.* Photoluminescence temperature dependence, dynamics, and quantum efficiencies in Mn²⁺-doped CsPbCl₃ perovskite nanocrystals with varied dopant concentration [J]. *Chem. Mater.*, 2017, 29(18): 8003-8011.
- [23] 陈肖慧,季思航,袁曦,等. Mn掺杂CsPbCl₃钙钛矿量子点的发光性质[J]. *发光学报*, 2018, 39(5): 609-614.
CHEN X H, JI S H, YUAN X, *et al.* Photoluminescence properties of Mndoped CsPbCl₃ perovskite quantum dots [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2018, 39(5): 609-614. (in Chinese)
- [24] PAN G C, BAI X, YANG D W, *et al.* Doping lanthanide into perovskite nanocrystals: highly improved and expanded optical properties [J]. *Nano Lett.*, 2017, 17(12): 8005-8011.
- [25] CARMINATI R, GREFFET J J, HENKEL C, *et al.* Radiative and non-radiative decay of a single molecule close to a metallic nanoparticle [J]. *Opt. Commun.*, 2006, 261(2): 368-375.
- [26] XU S, XU W, DONG B, *et al.* Downconversion from visible to near infrared through multi-wavelength excitation in Er³⁺/Yb³⁺ co-doped NaYF₄ nanocrystals [J]. *J. Appl. Phys.*, 2011, 110(11): 113113.

作者简介:



常鹏(1994-),男,安徽蚌埠人,硕士研究生,2018年于淮南师范学院获得学士学位,主要从事 Micro-LED 色转换材料用离子掺杂型钙钛矿量子点材料的研究。E-mail:978258488@qq.com



翟玥(1993-),女,内蒙古呼和浩特人,博士研究生,讲师,2020年于吉林大学获得博士学位,主要从事纳米荧光材

料的合成及器件研究。E-mail:zhaiy@cjlu.edu.cn



王乐(1981-),女,河南驻马店人,教授,硕士研究生导师,2012年于浙江大学获得博士学位,主要从事发光材料与器件、新型照明与显示技术、光谱分析与测试仪器研究。E-mail: calla@cjlu.edu.cn