

硼掺杂控制陷阱密度及能级实现碳点的 余辉寿命调控与动态信息加密应用

李逢时, 蒋 凯, 童鑫园, 武永健, 林恒伟

(江南大学化学与材料工程学院, 光响应功能分子材料国际联合研究中心, 无锡 214122)

摘要 提出了一种通过硼(B)元素掺杂调控无基质复合的“纯”碳点(CDs)陷阱密度与能级和延长其余辉持续时间的方法. 研究表明, 在以1,4-苯二硼酸、氢氧化钠和三聚氰胺为原料制备的3种CDs中, 硼元素以B—N和B—C键的形式掺入到CDs的结构中, 且掺杂浓度随硼源(1,4-苯二硼酸)比例的增加而升高. 这既增加了CDs的陷阱密度, 也扩大了陷阱能级与激发三重态之间的能级差异. 此外, C=O和C=N键合的含量也随之增加, 促进了三重态激子的生成和系间窜跃. 利用陷阱捕获和存储三重态激子, 并使其缓慢释放, 可显著延长三重态激子的弛豫时间, 使CDs的余辉寿命从0.764 s延长至1.224 s, 余辉持续时间延长了4倍. 最后, 基于3种CDs余辉寿命的差异, 设计了一种基于CDs余辉强度随时间动态衰减的信息存储和加密方法.

关键词 碳点; 室温余辉; 陷阱; 元素掺杂; 动态信息加密

中图分类号 O631

文献标志码 A

doi: 10.7503/cjcu20240545

Regulating Trap Density and Energy Levels Through Boron Doping to Achieve Duration-tunable Afterglow from Carbon Dots for Dynamic Information Encryption

LI Fengshi, JIANG Kai*, TONG Xinyuan, WU Yongjian, LIN Hengwei*

(International Joint Research Center for Photo-responsive Molecules and Materials,
School of Chemical and Material Engineering, Jiangnan University, Wuxi 214122, China)

Abstract A method for regulating the trap levels of matrix-free carbon dots (CDs) through boron (B) doping is demonstrated, significantly prolonging their afterglow duration. Further studies reveal that B is incorporated into the CDs in the forms of B—N and B—C bonds when the CDs are synthesized from 1,4-phenylenediboronic acid, sodium hydroxide, and melamine. The B content increases with the proportion of the B source (*i.e.*, 1,4-phenylenediboronic acid). This process not only enhances the trap density in the CDs but also increases the energy level difference between the trap energy level and the excited triplet state. Moreover, the elevated levels of C=O and C=N bonds facilitate the generation of triplet excitons and intersystem crossing. As traps capture and store triplet excitons for gradual release, the afterglow lifetime of CDs is extended from 0.764 s to 1.224 s, effectively quadrupling the afterglow duration. Finally, based on variations in their afterglow durations, potential applications for information storage and encryption using these CDs are demonstrated.

Keywords Carbon dots; Room temperature afterglow; Traps; Element doping; Dynamic information encryption

信息的存储、加密与传输是人类智慧传承、情感交流和价值交换的重要形式. 为了增加信息传输

收稿日期: 2024-12-18. 网络首发日期: 2025-02-14.

联系人简介: 蒋 凯, 男, 博士, 教授, 主要从事碳基发光材料的制备及应用研究. E-mail: jiangkai@jiannan.edu.cn

林恒伟, 男, 博士, 教授, 主要从事光学功能材料的制备及应用研究. E-mail: linhengwei@jiannan.edu.cn

基金项目: 国家自然科学基金(批准号: 52372047)资助.

Supported by the National Natural Science Foundation of China(No.52372047).

的安全性,各种信息存储与加密技术应运而生^[1-4]。其中,基于光致发光材料的信息存储与加密技术因具有多样化的信号存储方法、丰富的刺激响应模式和可编程的信息解密机制而备受关注^[5-7]。然而,传统的光致发光材料主要集中于有机化合物和稀土掺杂的无机荧光粉等,普遍存在制备工艺复杂、制备过程能耗高、生产成本低以及潜在的生物毒性等缺点,严重制约了材料的实际应用^[8-10]。发展易于制备、环境友好且发光特性可调的新型光致发光材料,为信息的高效存储和加密传输提供新的选择,仍然是当前的热点研究方向。

作为一种新兴的发光纳米材料,碳点(CDs)兼具有荧光、磷光、延迟荧光和长余辉发光等多种光致发光性质以及发光波长可调、生物毒性低、耐光漂白和合成工艺简单等优点,广泛应用于生物成像、光学传感、信息加密和光学防伪等领域^[11-14]。特别地,相比于荧光、双光子发光等,CDs的余辉发射(如磷光、延迟荧光和长余辉)具有更长的发光持续时间。因此,可利用余辉波长和强度随时间变化的特点使所存储和加密的信号动态变化,一方面增加信息的存储量,另一方面丰富信息的解密机制,成为发展新型动态信息加密技术的理想选择^[15-19]。近年来,CDs的余辉发射仍然以磷光、延迟荧光为主,源自于CDs的激发三重态^[20-22]。然而,三重态激子对氧和水汽等异常敏感,极易受环境因素的影响而猝灭^[23,24]。因此,CDs的余辉发射特性普遍依赖于其与基质的特异性复合^[25,26],这在一定程度上限制了余辉性能在实际应用中的适用范围和灵活性。发展无基质复合的“纯”CDs余辉材料及其性能调控方法,对规避复合基质对材料应用模式和场景的限制、推动CDs余辉性质的广泛应用具有重要意义^[27-29]。当前,“纯”CDs的余辉性质,如发射波长、余辉寿命与持续时间等,可通过控制交联碳化程度和掺入重元素(如磷、氮和卤素元素)等方法调控,已实现覆盖全光谱范围发射、持续时间可控的“纯”CDs的制备^[30-33]。但是,这种通过增强自旋轨道耦合、提高系间窜越(ISC)效率和减少非辐射跃迁的调控方式并未改变余辉依赖激发三重态发射的本质,CDs的余辉发射仍然受环境因素的限制,且余辉持续时间的调控效率和范围仍然有限^[14,26,34]。发展新的余辉调控机制,抑制三重态激子猝灭、延长三重态激子的弛豫时间,实现“纯”CDs余辉性质的高效调控,仍是促进CDs余辉性质应用和推广的关键挑战。

无机长余辉材料利用稀土及过渡族金属元素掺杂后在基质中产生的缺陷态陷阱作用于受激电子,普遍具有超长的余辉寿命,其余辉持续时间可达数分钟甚至数十小时^[35,36]。当材料受到紫外光照射时,电子从价带(VB)被激发到导带(CB),在VB中形成空穴,在CB中累积激发电子,这些电子被陷阱捕获后缓慢释放而获得长余辉^[37]。特别地,改变掺杂元素的种类与浓度,可改变缺陷态陷阱的分布与能级^[38],利用不同能级的陷阱捕获和缓慢释放受激电子,可实现余辉寿命与持续时间的大范围调控^[39]。受无机长余辉材料余辉寿命的调控机理启发,Han等^[40]率先在“纯”CDs中引入了缺陷态陷阱,使三重态激子被捕获到陷阱中后再缓慢释放,将“纯”CDs的余辉持续时间延长至40 s。鉴于此,可以推测:通过杂原子掺杂浓度控制调控CDs内部缺陷态陷阱的分布与能级,能进一步调控三重态激子被陷阱捕获的数量与释放速率,或可实现CDs余辉寿命的高效、动态调控。

为了验证上述猜测,本文以1,4-苯二硼酸、氢氧化钠和三聚氰胺为原料制备了3种CDs,重点考察了硼(B)元素掺杂对“纯”CDs结构与余辉性质的影响。研究表明,随着B源(1,4-苯二硼酸)反应比例的增加,CDs中的C=O和C=N键合含量、B元素掺杂浓度逐渐增加且以B—N和B—C键合的形式掺入CDs的结构中。前者促进了系间窜跃和三重态激子的生成,后者既增加了CDs中的陷阱密度,也扩大了陷阱能级与激发三重态之间的能级差异。利用不同能级的陷阱捕获和存储三重态激子,并使其缓慢释放,可显著延长三重态激子的弛豫时间,使CDs的余辉寿命从0.764 s延长至1.224 s,余辉持续时间延长了4倍,实现了CDs余辉寿命的高效、动态调控。此外,利用3种CDs余辉寿命的差异,设计了一种基于CDs余辉强度随时间动态衰减的信息存储和加密方法,为后续发展可编程的信息存储技术和具有更高安全性的动态信息加密技术提供了参考。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

三聚氰胺和1,4-苯二硼酸,分析纯,上海阿拉丁生化科技股份有限公司;氢氧化钠,分析纯,上海

泰坦科技股份有限公司.

JEM-2100plus 型透射电子显微镜(TEM), 日本 JEOL 公司; D8 型 X 射线粉末衍射仪(XRD), 德国 Bruker AXS 公司; AXIS SUPRA 型 X 射线光电子能谱仪(XPS), 日本 Shimadzu 公司; Nicolet 6700 型红外光谱仪(FTIR), 美国 Thermo Fisher 公司; E500 型电子顺磁共振波谱仪(ESR), 德国 Bruker 公司; FLAME-XR1-ES 型光谱仪(TL), 美国 Ocean Optics 公司; UV-2600 型分光光度计(UV-Vis), 日本 Shimadzu 公司; F-7000 型分光光度计, 日本 Hitach 公司; FLS1000 型与 FS5 型荧光光谱仪, 英国 Edinburgh Instruments 公司; EOS 550 型相机, 日本 Canon 公司.

1.2 硼掺杂碳点(CDs-1, CDs-2和 CDs-3)的制备

CDs-1的制备: 将0.01 g 1,4-苯二硼酸、1.0 g 三聚氰胺和1.0 g 氢氧化钠混合均匀, 在研钵中研磨成粉末状后转移至坩埚中; 置于管式炉中加热至400 °C, 保温10 h后自然冷却至室温; 将所获得的粗产物充分分散在水中, 经过离心处理(1000 r/min, 5 min)移除不可分散的大颗粒; 将离心获得的上层澄清溶液转移至透析袋(截留分子量为500 Da)中, 经去离子水透析96 h后取出, 最后经过冷冻干燥得到粉末状样品.

CDs-2和 CDs-3的制备过程与 CDs-1 相同, 仅将1,4-苯二硼酸的质量分别调整为0.02 g和0.05 g.

2 结果与讨论

2.1 CDs-1, CDs-2和 CDs-3的合成与余辉性能调控

CDs的余辉性能调控方法包括: (1) 通过氢键、共价键和离子键等将CDs与刚性基质复合, 并辅以能量交换等形式来调控复合物的余辉性质^[41-43], 适用于需要基质辅助固定激发三重态的CDs; (2) 交联、碳化程度以及杂原子掺杂^[30-33], 适用于无需基质复合即可展现余辉发射性能的“纯”CDs. 本文采用杂原子掺杂的方式调控CDs的余辉持续时间, 如图1(A)所示, 以1,4-苯二硼酸、三聚氰胺和氢氧化钠为原料, 通过控制反应物中1,4-苯二硼酸、三聚氰胺以及氢氧化钠的比例, 实现了CDs-1, CDs-2和 CDs-3中硼(B)元素掺杂含量的调控. 随着B元素含量的增加, CDs的光学性能显著变化, 如图1(B)所示, 3种CDs在日光下均呈现自然的褐色; 在320 nm紫外灯激发下, 3种CDs发出明亮的蓝色荧光, 发光量子效率分别为1.63%, 1.74%和2.21%; 当紫外灯照射停止后, 3种CDs均发出绿色的余辉, 其肉眼可辨的余辉持续时间分别约为2, 4和8 s, 实现了CDs余辉持续时间的显著延长.

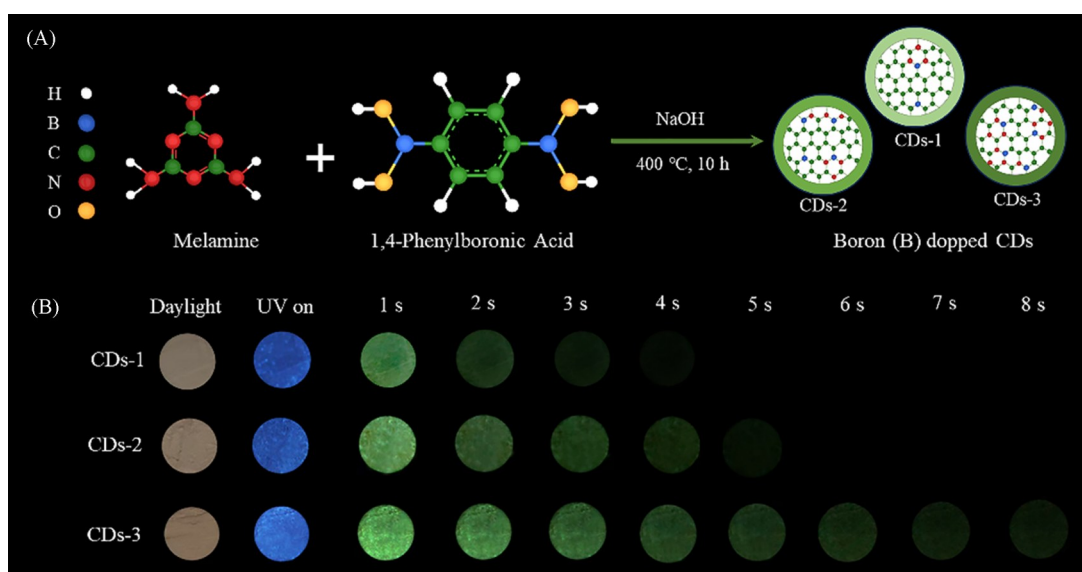


Fig. 1 Schematic illustration of the synthesis process for CDs-1, CDs-2 and CDs-3(A), photographs of the CDs-1, CDs-2 and CDs-3 powders under daylight, and images of these samples when excited by a 320 nm UV lamp and after the UV lamp was turned off(B)

2.2 CDs-1, CDs-2和 CDs-3的形貌与结构表征

首先通过形貌与物相表征验证了3种样品的“CDs”结构. 采用TEM对3种样品的形貌和尺寸进行表征, 如图2(A)~(C)所示, TEM照片显示, 3种样品均为单分散性的纳米颗粒, 其平均粒径分别为4.6, 4.4和3.8 nm. 高分辨TEM照片[见图2(A)~(C)插图]表明, 3种样品均含有高度结晶的内核, 晶格条纹间距约为0.21 nm, 与石墨碳(001)晶面的晶格间距相对应^[44], 表明3种样品具有相似的石墨碳核. XRD谱图[见图2(D)]显示, 3种CDs在26°处均有尖锐的衍射峰, 对应于石墨的(002)晶面^[44], 进一步证实了样品的高结晶性和石墨碳物相. 可见, 3种样品具有典型的CDs结构特征. 通过FTIR和XPS谱图分析了CDs的表面官能团和化学组成. 如图2(E)所示, 3种CDs的FTIR光谱在1661和1450 cm^{-1} 处具有突出的吸收峰, 分别对应于C=N和C=C的伸缩振动, 与3种CDs的高结晶性相对应. 此外, 3种CDs在3340, 3150和2943 cm^{-1} 处均具有较强的吸收峰, 分别对应于O—H, N—H和C—H的伸缩振动; 在1725, 1228和1050 cm^{-1} 处的吸收峰则分别对应于C=O, C—N和C—O的伸缩振动; 这表明3种CDs表面具有复杂的化学官能团, 如胺基、羧基、羟基和羰基等. XPS测试(见本文支持信息)结果[图2(F)]显示, 3种CDs均由B, C, N, O 4种元素组成. 实验中计算了各元素的相对含量, 如表S1显示(见本文支持信息), 3种CDs中B和O元素的含量逐渐增加, 表明逐渐增多的1,4-苯二硼酸作为B源参与了CDs的生成反应, 从而实现了B元素的掺杂, 并同时引入了更多含氧官能团(如羟基、羧基和羰基). CDs的高分辨XPS谱图如图2(G)~(I)所示, 高分辨 C_{1s} 谱可拟合为284.6, 285.4, 286.5, 287.2和288.6 eV 5个峰, 分别对应C=C/C—C, C—N, C—O, C=N和C=O键合^[40,45]; 高分辨

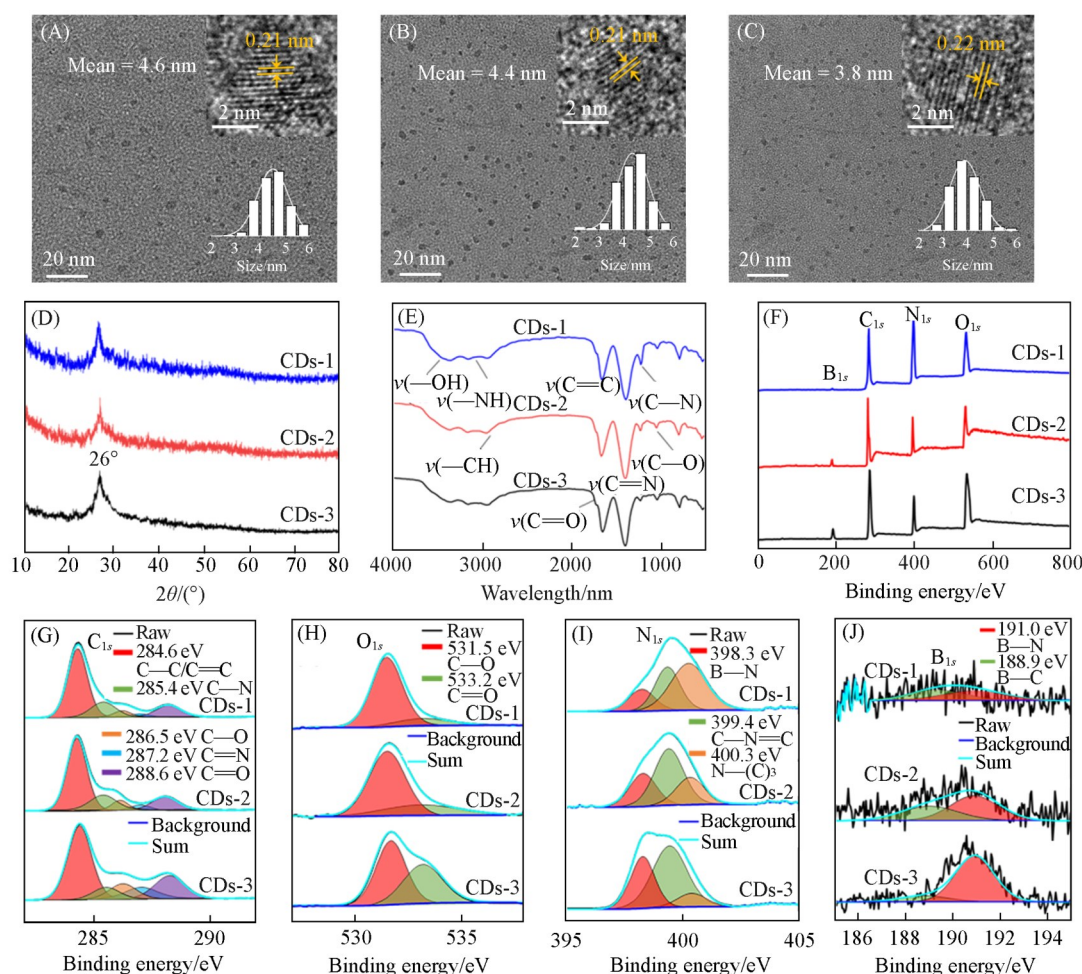


Fig. 2 TEM images of CDs-1(A), CDs-2(B) and CDs-3(C), and the related high-resolution TEM images and size distributions(insert), XRD patterns(D), FTIR spectra(E), and XPS spectra(F) of CDs-1, CDs-2, and CDs-3(D—F), high-resolution XPS spectra and the corresponding fitting curves of C_{1s} (G), O_{1s} (H), N_{1s} (I), and B_{1s} (J) spectra of CDs-1, CDs-2 and CDs-3

O_{1s} 谱拟合得到2个位于531.5和533.2 eV的峰, 分别对应C—O和C=O键合^[40,45]; 高分辨 N_{1s} 谱拟合得到位于398.3, 399.4和400.3 eV处的3个峰, 分别对应B—N、C=N—C与N—(C)₃结构^[40,45]. 上述键合类型的存在与FTIR分析所得官能团种类相符, 进一步表明3种CDs表面具有复杂的化学组成. 特别地, 高分辨 B_{1s} 谱[图2(J)]拟合得到188.9和191.0 eV两个峰, 分别对应B—C键和B—N键^[46], 表明B元素主要以前述两种键合状态掺杂入CDs的结构中. 分析各键合的相对含量, 如表S2所示(见本文支持信息), B_{1s} 中的B—N含量、 C_{1s} 中C=O键和C=N键的含量均随CDs-1至CDs-2和CDs-3逐渐增加, 表明1,4-苯二硼酸主要通过三聚氰胺之间的脱水反应向CDs中掺入B元素. 此外, C=O和C=N键合均具有较小的自旋轨道耦合常数^[24,47], 因此被认为是CDs具有长寿命余辉发射的关键因素之一^[21,48]. 因此, C=O和C=N键合含量的增加可视为促使CDs的余辉持续时间由CDs-1至CDs-2和CDs-3逐渐延长的原因之一.

2.3 CDs-1, CDs-2和CDs-3的光学性能表征

在确认了3种CDs的结构和化学组成后, 进一步探究了它们的光物理性质. 如图S1(见本文支持信息)所示, 3种CDs均表现出荧光(PL)激发波长的依赖性, 这与大多数CDs的特性相似. 3种CDs的PL最佳激发与发射波长均为320和360 nm; 在320 nm激发下的荧光衰减光谱均遵循三指数函数衰减规律(见支持信息图S2), 平均寿命分别为3.47, 3.54和5.21 ns(表S3, 见本文支持信息). 此外, 室温余辉光谱[图3(A)~(C)]显示, 3种CDs的余辉激发与发射波长相同. 其中, 余辉的最佳激发波长与PL发射

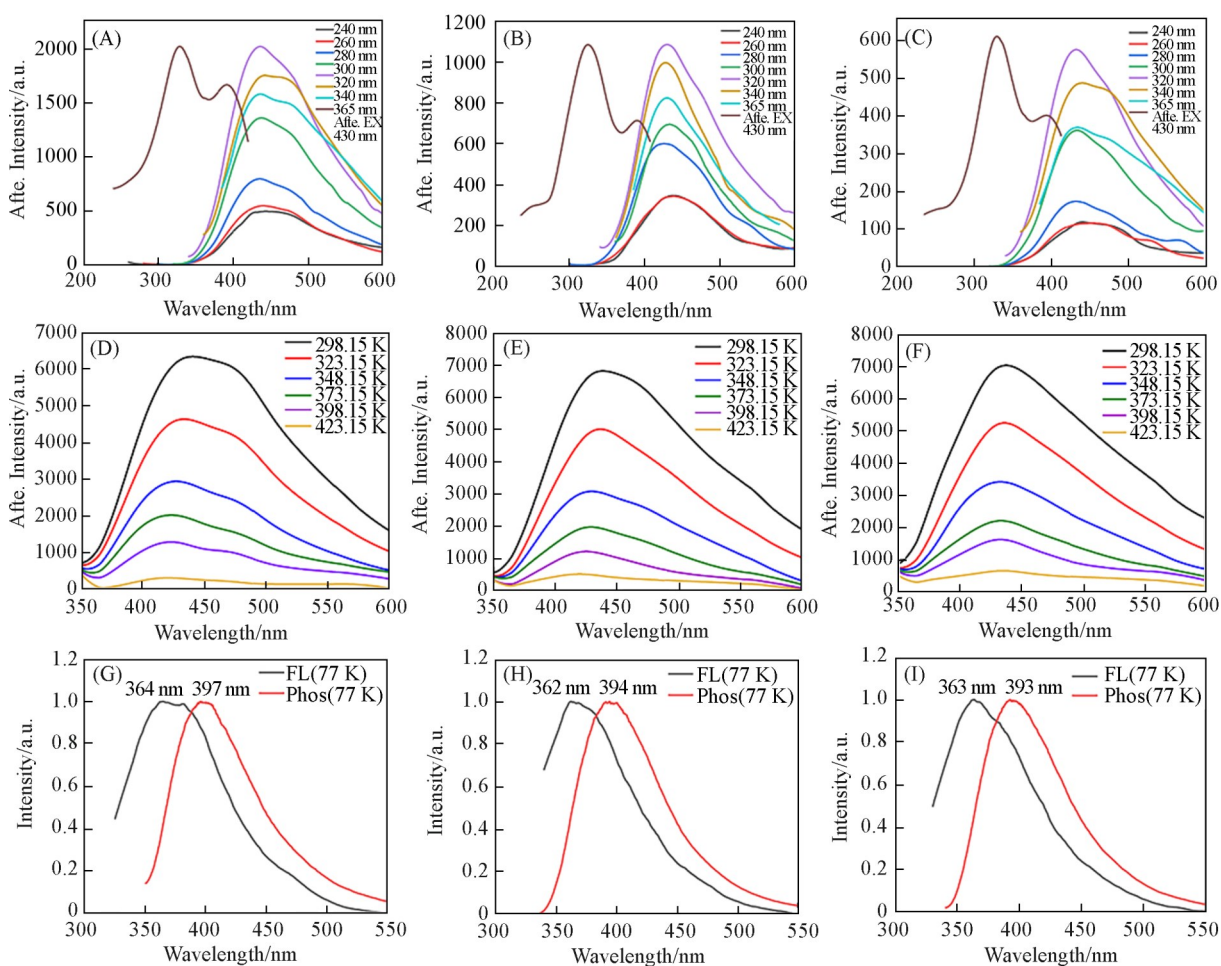


Fig. 3 Afterglow emission spectra at different excitation wavelengths and excitation spectra at 430 nm of CD-1(A), CD-2(B), and CD-3(C), afterglow spectra of CD-1(D), CD-2(E) and CD-3(F) obtained with varying temperatures(298.15—423.15 K) (λ_{ex} =320 nm), low-temperature(77 K) photoluminescence(PL) (black line) and phosphorescence(Phos) (red line) emission spectra of CD-1(G), CD-2(H) and CD-3(I)(λ_{ex} =320 nm)

相同,表明室温余辉的发射来源与PL一致.图S3(见本文支持信息)显示,3种CDs均具有以275 nm为中心和覆盖300~350 nm范围的两个吸收带,分别对应于CDs中C=C的 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁及C=N和C=O的 $n \rightarrow \pi^*$ 跃迁^[48,49].其中,300~350 nm的吸收带与3种CDs的PL及余辉激发光谱的一致性表明,CDs的PL与余辉发射主要来源于C=N和C=O的 $n \rightarrow \pi^*$ 跃迁.余辉的最佳发射波长为430 nm,比PL发射波长更长,可初步确认为室温磷光(RTP)发射^[11].变温余辉光谱[图3(D)~(F)]显示,随着温度的增加,余辉的发射位置不变,发射强度逐渐变弱,这与系间窜跃(ISC)以及辐射跃迁随温度升高而被抑制的规律相吻合^[50,51],证实了余辉的磷光(Phos)发射本质.基于低温(77 K)PL与Phos光谱[图3(G)~(I)]的最佳发射波长,可计算出3种CDs中激发单重态与激发三重态之间的能级带隙(ΔE_{ST})分别为0.283, 0.278和0.261 eV.特别地,3种CDs的室温余辉衰减光谱(图S4,见本文支持信息)同样遵循三指数函数衰减规律,其衰减寿命与相对比例如表S4(见本文支持信息)所示.由寿命计算公式

$$\tau_{\text{avg}} = \frac{\sum \alpha_i \tau_i^2}{\sum \alpha_i \tau_i} \quad (1)$$

式中: τ_{avg} 为平均寿命; τ_i 为电子经不同衰减通道发生辐射弛豫的衰减寿命; α_i 为电子经不同衰减通道发生辐射弛豫的相对比例.计算得出CDs-1, CDs-2和CDs-3的平均衰减寿命分别为0.764, 0.918和1.224 s,其变化规律与余辉发射图像相吻合.综上可知,B元素含量的增加并未引起CDs的激发与发射中心的变化,仅通过 ΔE_{ST} 和缺陷调控造成了辐射跃迁的速率变化,使PL与RTP的衰减寿命变长.

2.4 CDs-1, CDs-2和CDs-3的RTP机理分析

为了揭示3种CDs余辉寿命的调控机理,通过ESR测试考察了CDs中是否存在缺陷态陷阱.如图4(A)所示,3种CDs均具有明显的ESR振动信号,表明三者均含有缺陷态陷阱;由CDs-1至CDs-3,ESR共振信号的振幅逐渐增强,表明缺陷态的数量有所增加;3种CDs的ESR共振中心位置一致,对应的 g 值为2.003,这归因于N原子上的未配对电子^[52,53].随后,考察了3种CDs的热释(TL)发光光谱.如图4(B)显示,CDs-3在300~420 K范围内有明显的TL发光信号,其最佳TL激发温度位于316.15 K.根据以下公式:

$$E \approx 0.002 T_m \quad (2)$$

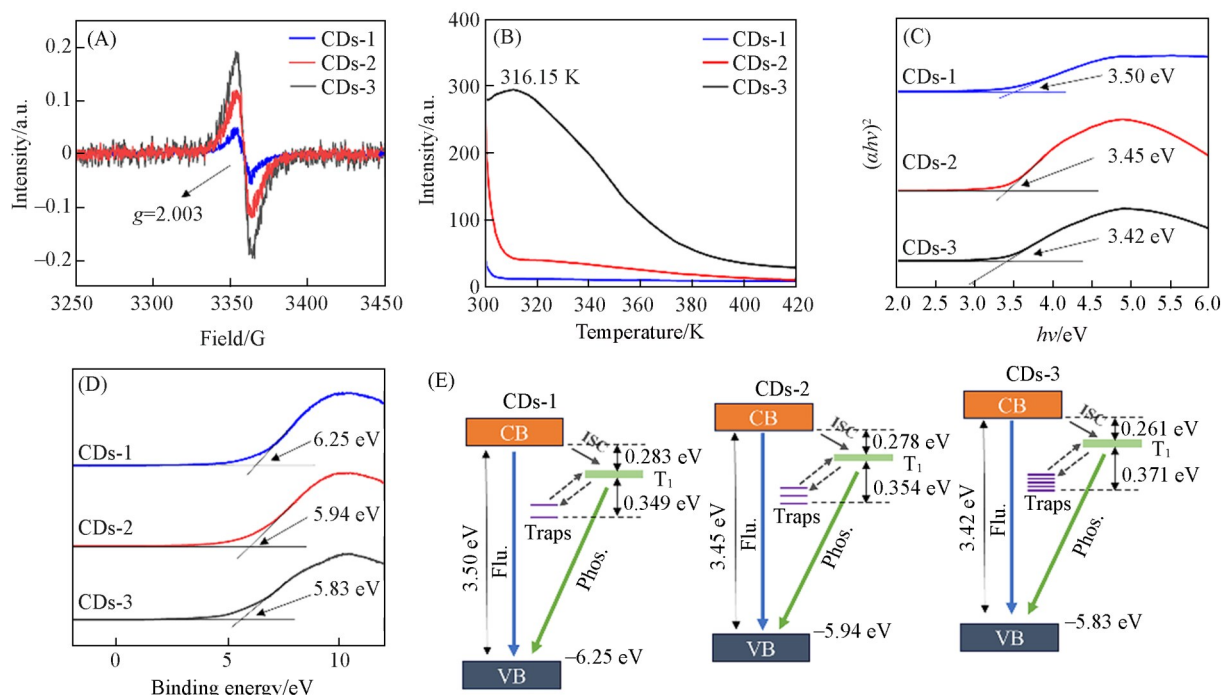


Fig. 4 ESR spectra of CD-1, CD-2 and CD-3(A), thermoluminescence(TL) spectra of CD-1, CD-2 and CD-3(B), the $(\alpha h\nu)^2$ versus $h\nu$ curves of CD-1, CD-2 and CD-3(C), the valence band XPS spectra of CD-1, CD-2 and CD-3(D), the proposed afterglow emission processes of CD-1, CD-2 and CD-3 have progressively extended durations(E)

式中: T_m 为 TL 峰值温度^[40,54], 可计算得出 CDs-3 的平均陷阱深度为 0.632 eV. 虽然, CDs-1 和 CDs-2 在 300~420 K 范围内未显示出明显的 TL 发光信号, 但随着序列的变化, CDs-1 至 CDs-3 的 TL 信号明显增强, 表明 3 种 CDs 具有相似的陷阱类型与平均深度, 并再次证明 3 种 CDs 中陷阱数量逐渐增加, 这可能是导致余辉持续时间由 CDs-1 至 CDs-3 逐渐延长的又一关键原因. 此外, 借助紫外漫反射(UV-DRS)光谱和 XPS 价带谱分析了 3 种 CDs 的能带结构. 如图 4(C)和(D)所示, CDs-1, CDs-2 和 CDs-3 对应的带隙(E_g)分别为 3.50, 3.45 和 3.42 eV; 其价带能量分别为 -6.25, -5.94 和 -5.83 eV. 价带能量决定了电子从价带跃迁到导带后的能量大小, 它和导带能量的差值(带隙)共同影响着材料的光学性能, 即带隙的大小直接决定了 CDs 吸收和发射光子的能量, 影响 CDs 的激发与发光波长. 在此, 3 种 CDs 的带隙虽然从 3.50 eV 略微降低 3.48~3.42 eV, 但因其变化很小, 故价带和带隙的变化对 3 种 CDs 的发光波长影响不明显, 3 种 CDs 拥有几乎相同的荧光和余辉发射波长. 最后, 综合 ΔE_{ST} , E_g 和价带测试结果绘制了 3 种 CDs 的激发态和陷阱能级分布图[图 4(E)], 3 种 CDs 的平均陷阱深度与激发三重态之间的能级差异由 0.349 eV 扩大至 0.354 和 0.371 eV. 结合结构与光学性能表征分析, 推测 3 种 CDs 的余辉调控机理如下: 3 种 CDs 的陷阱能级均低于其自身的激发三重态, 使得三重态激子能够有效地通过能量转移迁移至陷阱中. 当 CDs 受到紫外光激发时, 这些陷阱能够自发捕获并存储三重态激子. 当激发停止后, 存储在陷阱中的激子仍会在环境因素(如热量)的影响下缓慢释放并反向跃迁至激发三重态, 从而延长三重态激子的弛豫时间. 在相同的激发和环境条件下, 释放所有存储激子所需的时间因陷阱与激发三重态之间的能级差异增大而延长. 因此, 3 种 CDs 具有一致的余辉发射波长, 但余辉寿命由 CDs-1 的 0.764 s 延长至 CDs-3 的 1.224 s, 余辉持续时间可延长 4 倍.

2.5 CDs-1, CDs-2 和 CDs-3 的动态防伪应用

鉴于 B 掺杂的 CDs 具有余辉持续时间成倍延长的特质, 以及其易于制备、余辉性质稳定(见支持信息图 S5)等优点, 设计了一种基于 CDs 余辉强度随时间变化的动态信息存储或加密方法. 如图 5 所示, 将 3 种 CDs 作为荧光粉, 以余辉持续时间最长的 CDs-3 印制拟加密或存储的准确信息“17”, 分别利用余辉持续时间逐渐变短的 CDs-2 和 CDs-1 印制其它部位, 将加密或存储的信息分别改变为“69”和“88”. 加密完成的信息在日光下呈浅褐色, 当改用 365 nm 的紫外灯照射时, 因 3 种 CDs 发射相同颜色的荧光, 加密信息呈现蓝色的错误信息“88”. 这种现象与广泛应用的荧光加密方法相似, 存在易被窥探、加密信息单一及存储量少等缺陷^[55,56]. 当紫外激发停止后, 由于 3 种 CDs 的余辉持续时间不同, 错误信息“88”分别在 4 s 和 6 s 以后被解密为第二层干扰信息“69”和被加密的准确信息“17”. 这种基于余辉动态衰减实现信息加密的方法可通过丰富中间寿命余辉层等方式, 提高加密信息的隐蔽性, 并增加信息的存储量, 适用于发展可编程信息存储技术和具有更高安全性的动态信息加密应用.

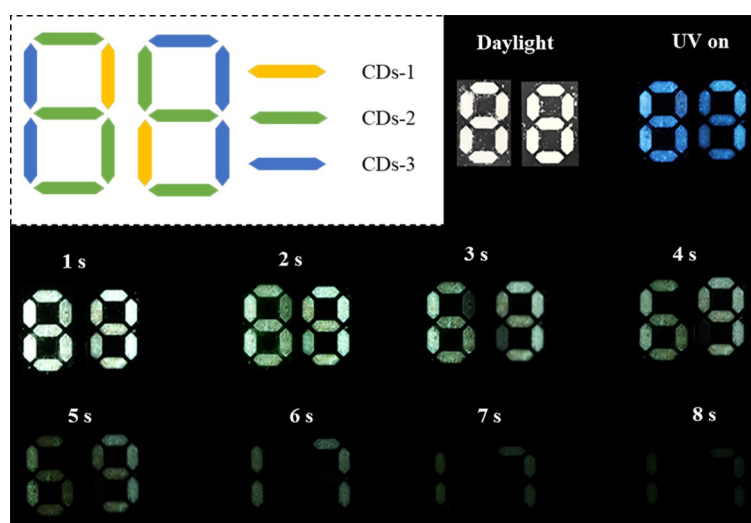


Fig. 5 A demonstration of a dynamic information storage or encryption method based on the duration tunable afterglow properties from CDs-1 to CDs-2 and CDs-3

3 结 论

提出了一种通过B元素掺杂调控无基质复合“纯”碳点(CDs)陷阱能级的方法,从而显著延长其余辉寿命与持续时间。B元素以B—N和B—C键的形式掺入CDs结构中,诱导缺陷态陷阱的产生。这些陷阱在CDs受到紫外光激发时能够捕获并存储三重态激子,使其在激发结束后缓慢释放,从而显著延长三重态激子的弛豫时间。随着B源(1,4-苯二硼酸)比例的增加,CDs中B元素的掺杂浓度逐渐上升,这既增加了CDs中的陷阱密度,也扩大了陷阱能级与激发三重态之间的能级差异。此外,C=O和C=N键含量的增加进一步促进了系间窜跃和三重态激子的生成。两种因素共同作用,使CDs的余辉寿命从0.764 s延长至1.224 s,余辉持续时间延长了4倍。这一结果验证了杂原子掺杂策略调控CDs内部缺陷态陷阱能级的可行性,为实现CDs余辉寿命的高效、动态调控提供了新思路。此外,还设计了一种基于CDs余辉强度随时间动态衰减的信息存储和加密方法,为后续发展可编程的信息存储技术和具有更高安全性的动态信息加密技术提供了参考。

参 考 文 献

- [1] Androutsellis-Theotokis S., Spinellis D., *ACM Comput. Surv.*, **2004**, 36(4), 335—371
- [2] Dong F. L., Chu W. G., *Adv. Mater.*, **2019**, 31(45), 1804921
- [3] Liu S. Y., Liu X. H., Yuan J. Y., Bao J., *Research*, **2021**, 2021, 7897849
- [4] Sun Y., Le X. X., Zhou S. Y., Chen T., *Adv. Mater.*, **2022**, 34(41), 2201262
- [5] Ren W., Lin G. G., Clarke C., Zhou J. J., Jin D. Y., *Adv. Mater.*, **2020**, 32(18), 1901430
- [6] Wang H., Ji X. F., Page Z. A., Sessler J. L., *Mater. Chem. Front.*, **2020**, 4(4), 1024—1039
- [7] Yu X. W., Zhang H. Y., Yu J. H., *Aggregate*, **2021**, 2(1), 20—34
- [8] Abdollahi A., Roghani-Mamaqani H., Razavi B., Salami-Kalajahi M., *ACS Nano*, **2020**, 14(11), 14417—14492
- [9] Wang Z. S., Yuan H., Zhang Y. Z., Wang D. D., Ju J. P., Tan Y. Q., *J. Mater. Sci. Technol.*, **2022**, 101, 264—284
- [10] Zhang J. W., Wang Z. J., Huo X. X., Meng X., Wang Y., Suo H., Li P. L., *Laser Photonics Rev.*, **2023**, 18(3), 2300751
- [11] Jiang K., Wang Y. H., Li Z. J., Lin H. W., *Mater. Chem. Front.*, **2020**, 4(2), 386—399
- [12] Liu Y. S., Yang H. Y., Huang T., Niu L., Liu S. X., *Nano Today*, **2024**, 56, 102257
- [13] Qureshi Z. A., Dabash H., Ponnamma D., Abbas M. K. G., *Heliyon*, **2024**, 10(11), e31634
- [14] Sun Y. Q., Zhang X. J., Zhuang J. L., Zhang H. R., Hu C. F., Zheng M. T., Lei B. F., Liu Y. L., *Carbon*, **2020**, 165, 306—316
- [15] Liu Y. P., Cheng D. K., Wang B. Z., Yang J. X., Hao Y. M., Tan J., Li Q. J., Qu S. N., *Adv. Mater.*, **2024**, 36(31), 2403775
- [16] Tan J., Li Q. J., Meng S., Li Y. C., Yang J., Ye Y. X., Tang Z. K., Qu S. N., Ren X. D., *Adv. Mater.*, **2021**, 33(16), 2006781
- [17] Wang K. T., Qu L. J., Yang C. L., *Small*, **2023**, 19(31), e2206429
- [18] Yang L., Zhang Q., Ma Y. T., Li H. J., Sun S. G., Xu Y. Q., *Chem. Eng. J.*, **2024**, 490, 151679
- [19] Zhang L. Y., Chen X. P., Xin M. Y., Yang H. L., Guo D. Y., Hu Y. P., *Small*, **2024**, 20(52), 2406596
- [20] Cao Q., Liu K. K., Liang Y. C., Song S. Y., Deng Y., Mao X., Wang Y., Zhao W. B., Lou Q., Shan C. X., *Nano Lett.*, **2022**, 22(10), 4097—4105
- [21] Deng Y. H., Zhao D. X., Chen X., Wang F., Song H., Shen D. Z., *Chem. Commun.*, **2013**, 49(51), 5751—5753
- [22] Song S. Y., Liu K. K., Mao X., Cao Q., Li N., Zhao W. B., Wang Y., Liang Y. C., Zang J. H., Li X., Lou Q., Dong L., Shan C. X., *Adv. Mater.*, **2023**, 35(21), e2212286
- [23] An Z., Zheng C., Tao Y., Chen R., Shi H., Chen T., Wang Z., Li H., Deng R., Liu X., Huang W., *Nat. Mater.*, **2015**, 14, 68
- [24] Zhao W. J., He Z. K., Lam Jacky W. Y., Peng Q., Ma H. L., Shuai Z. G., Bai G. X., Hao J. H., Tang B. Z., *Chem*, **2016**, 1(4), 592—602
- [25] Shi H. X., Wu Y., Xu J. H., Shi H. F., An Z. F., *Small*, **2023**, 19(31), e2207104
- [26] Zhang Y. Q., Chen L., Liu B., Yu S. P., Yang Y. Z., Liu X. G., *Adv. Funct. Mater.*, **2024**, 34(25), 2315366
- [27] Jiang K., Wang Y. H., Gao X. L., Cai C. Z., Lin H. W., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2018**, 57(21), 6216—6220
- [28] Shi H. X., Wu Y., Xu J. H., Zhou C. F., Xu H., Ye W. P., Yin Y. F., Wang Z. Y., Su R. F., An Z. F., Shi H. F., *Chem. Eng. J.*, **2023**, 476, 146524
- [29] Tao S. Y., Lu S. Y., Geng Y. J., Zhu S. J., Redfern S. A. T., Song Y. B., Feng T. L., Xu W. Q., Yang B., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2018**, 57(9), 2393—2398
- [30] Knoblauch R., Bui B., Raza A., Geddes C. D., *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2018**, 20(22), 15518—15527
- [31] Shi H. X., Niu Z. J., Wang H., Ye W. P., Xi K., Huang X., Wang H. L., Liu Y. F., Lin H. W., Shi H. F., *Chem. Sci.*, **2022**, 13(15), 4406—4412
- [32] Wang Z. F., Shen J., Sun J. Z., Xu B., Gao Z. H., Wang X., Yan L. T., Zhu C. F., Meng X. G., *J. Mater. Chem. C*, **2021**, 9(14),

- 4847—4853
- [33] Xia C. L., Zhu S. J., Zhang S. T., Zeng Q. S., Tao S. Y., Tian X. Z., Li Y. F., Yang B., *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2020**, *12*(34), 38593—38601
- [34] Li J. R., Wu Y. Z., Gong X., *Chem. Sci.*, **2023**, *14*(14), 3705—3729
- [35] Huang K., Le N., Wang J. S., Huang L., Zeng L., Xu W. C., Li Z. J., Li Y., Han G., *Adv. Mater.*, **2022**, *34*(14), e2107962
- [36] Van den Eeckhout K., Smet P. F., Poelman D., *Materials*, **2010**, *3*(4), 2536—2566
- [37] Zhang J. W., Song Z. L., Cai P. Q., Wang X. F., *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2023**, *25*(3), 1565—1587
- [38] Wang L. P., Tu D. T., Li C. L., Han S. Y., Wen F., Yu S. Q., Yi X. D., Xie Z., Chen X. Y., *Matter*, **2023**, *6*(12), 4261—4273
- [39] Yang L., Gai S. L., Ding H., Yang D., Feng L. L., Yang P. P., *Adv. Opt. Mater.*, **2023**, *11*(11), 2202382
- [40] Han B. Y., Lei X. S., Li D., Liu Q. D., Chen Y. J., Wang J., He G. H., *Adv. Opt. Mater.*, **2023**, *11*(8), 2202293
- [41] Fu Q., Lu K. Z., Sun S. H., Dong Z. H., *Nanoscale Horiz.*, **2024**, *9*(7), 1072—1098
- [42] Fu Q., Sun S. H., Dong Z. H., Yue M. B., *Nano Mater. Sci.*, **2024**, 2589—9651
- [43] Li J. Y., Wang B. L., Zhang H. Y., Yu J. H., *Small*, **2019**, *15*(32), e1805504
- [44] Pal A., Sk M. P., Chattopadhyay A., *Mater. Adv.*, **2020**, *1*(4), 525—553
- [45] Zhou J., Yang Y., Zhang C. Y., *Chem. Commun.*, **2013**, *49*(77), 8605—8607
- [46] Liu H., Liu Z. H., Zhang J. Q., Zhi L. J., Wu M. B., *New Carbon Mater.*, **2021**, *36*(3), 585—593
- [47] Bolton O., Lee K., Kim H. J., Lin K. Y., Kim J., *Nat. Chem.*, **2011**, *3*(3), 205—210
- [48] Li Q. J., Zhou M., Yang Q. F., Wu Q., Shi J., Gong A. H., Yang M. Y., *Chem. Mater.*, **2016**, *28*(22), 8221—8227
- [49] Ding H., Yu S. B., Wei J. S., Xiong H. M., *ACS Nano*, **2016**, *10*(1), 484—491
- [50] Liu J. C., Wang N., Yu Y., Yan Y., Zhang H. Y., Li J. Y., Yu J. H., *Sci. Adv.*, **2017**, *3*(5), e1603171
- [51] Uoyama H., Goushi K., Shizu K., Nomura H., Adachi C., *Nature*, **2012**, *492*(7428), 234—238
- [52] Pan L. L., Sun S., Zhang A. D., Jiang K., Zhang L., Dong C. Q., Huang Q., Wu A. G., Lin H. W., *Adv. Mater.*, **2015**, *27*(47), 7782—7787
- [53] Sun Y. P., Zhou B., Lin Y., Wang W., Fernando K. A. S., Pathak P., Meziani M. J., Harruff B. A., Wang X., Wang H. F., Luo P. G., Yang H., Kose M. E., Chen B., Veca L. M., Xie S. Y., *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**, *128*(24), 7756—7757
- [54] Shi W. Y., Yao J., Bai L. Q., Lu C., *Adv. Funct. Mater.*, **2018**, *28*(52), 1804961
- [55] Liang Y. C., Liu K. K., Wu X. Y., Lou Q., Sui L. Z., Dong L., Yuan K. J., Shan C. X., *Adv. Sci.*, **2021**, *8*(6), 2003433
- [56] Long X., Zhang Y. Y., Chen X., Zhong Y. Q., Wu S. U., Hao L., *Opt. Mater.*, **2022**, *132*, 112829

(Ed.: N, K)