

蓝光发射CsPbBr₃纳米晶的制备及其光学性质

邱洋¹, 曲哲¹, 许碧瑶¹, 段默含¹, 马永富², 陈瑞^{1*}

(1. 信阳师范大学物理电子工程学院, 河南信阳 464000; 2. 江苏科技大学理学院, 江苏镇江 212100)

摘要: 蓝光CsPbBr₃量子点因其发光量子产率高而受到广泛关注。通过两步过饱和再结晶的方式,在常温条件下合成了高效蓝光发射的CsPbBr₃纳米晶量子点。该方法可将粒径控制在5 nm左右,从而使得产物具有较强的量子限域效应。通过透射电子显微镜、X射线衍射仪、紫外-可见分光光度计和荧光光谱仪,对样品的形貌、结构和基本光学性质进行了表征。结果表明:添加不同比例的氯苯溶剂,可调节量子点尺寸,进而调控其发光带隙。本工作制备的量子点具有优异的光学性能,利用其组装的蓝色发光二极管(LED)显示出较高的光致发光强度,在光电器件中具有良好的应用前景。

关键词: CsPbBr₃; 纳米晶; 量子点; 光致发光

中图分类号: TN383+.2

文献标志码: A

开放科学(资源服务)标识码(OSID):



Preparation and optical properties of blue-emitting CsPbBr₃ nanocrystals

QIU Yang¹, QU Zhe¹, XU Biyao¹, DUAN Mohan¹, MA Yongfu², CHEN Rui^{1*}

(1. College of Physics and Electronic Engineering, Xinyang Normal University, Xinyang 464000, China;

2. College of Science, Jiangsu University of Science and Technology, Zhenjiang 212100, China)

Abstract: Blue luminescent CsPbBr₃ quantum dots have attracted much attention due to their high quantum yield. CsPbBr₃ quantum dots with highly efficient blue-emitting were synthesized by two-step supersaturated recrystallization at room temperature. The proposed method could control the particle size within 5 nm, resulting in strong quantum confinement effect of the product. The morphology, structure and basic optical properties of the samples were studied by transmission electron microscope, X-ray diffractometer, ultraviolet visible fluorescence graduator and fluorescence spectrometer. The results showed that the size of quantum dots can be adjusted by adding different proportions of chlorobenzene solvent, and then the band gap can be adjusted. The prepared CsPbBr₃ quantum dots had excellent optical properties, and the blue light-emitting diodes made from CsPbBr₃ quantum dots exhibited high photoluminescence intensity, which has a good application prospect in optoelectronic devices.

Key words: CsPbBr₃; nanocrystals; quantum dots; photoluminescence

0 引言

全无机卤化铅钙钛矿纳米材料具有带隙可调^[1]、较高的表面缺陷耐受性^[2-3]和高光致发光量子产率(PLQY)^[4-5]等诸多优点,被广泛应用于激光器、光电探测器、发光二极管^[6-7]等光学器件领域。在众多纳米材料中,CsPbBr₃纳米材料因具有

极高的发光效率、放大的自发辐射、丰富的形态特征和可控的生长过程^[8-11],引起研究者的关注,并在许多领域具有潜在的应用前景,如高质量LED、稳定的太阳能电池等^[12-14]。由于显示和照明等一些特殊应用的需求,最近的研究重点集中在蓝色发光的CsPbBr₃纳米材料^[15]。为了满足这些应用的需要,经过不断地尝试,一些调节CsPbBr₃

收稿日期:2024-07-01;修回日期:2024-11-12;*.通信联系人,E-mail:chenrui@xynu.edu.cn

基金项目:国家自然科学基金项目(12104388);信阳师范大学研究生科研创新基金项目(2024KYJJ066)

作者简介:邱洋(1988—),男,河南信阳人,副教授,博士,主要从事低维材料的制备、表征与物性调控研究;陈瑞(1991—),男,河南信阳人,讲师,博士,主要从事凝聚态物理研究。

引用格式:邱洋,曲哲,许碧瑶,等.蓝光发射CsPbBr₃纳米晶的制备及其光学性质[J].信阳师范大学学报(自然科学版),2025,38(4):476-480.

QIU Yang, QU Zhe, XU Biyao, et al. Preparation and optical properties of blue-emitting CsPbBr₃ nanocrystals[J]. Journal of Xinyang Normal University (Natural Science Edition), 2025, 38(4):476-480.

纳米材料形状尺寸的方法已经陆续被发现。例如, 采用形状控制合成方法合成二维 CsPbBr₃ 纳米薄片^[16]; 采用自组装法制备了 CsPbBr₃ 量子棒、超小纳米带和二维纳米立方等^[17-19]。近年来, 继 LI 等^[20] 开发出过饱和结晶技术 (SR) 后, 不同研究小组又利用该技术合成了 CsPbBr₃ 纳米材料。但大多数样品仅发绿光, 直到 SHAO 等^[21] 在低温 (-20 °C) 下合成出可发蓝光的 CsPbBr₃ 纳米晶体引起了研究热潮。虽然利用 SR 法合成的绿色发光 CsPbBr₃ 纳米材料的 PLQY 可达到 95%^[20], 但该方法获得的蓝色发光 CsPbBr₃ 纳米晶体的 PLQY 却远低于 75%^[21]。为了提升 PLQY, SHU 等^[22] 对实验方法进行了改进, 设计一种替代性的两步法 SR 路线, 用于合成具有高效量子产率的蓝色发光 CsPbBr₃ 纳米材料。这种两步 SR 路线的合成方法不仅可以在室温下进行, 而且可降低 CsPbBr₃ 纳米材料的尺寸, 甚至可将其控制在 CsPbBr₃ 玻尔激子半径 (7 nm) 以内。因此, 该方法合成的 CsPbBr₃ 量子点可兼具明亮的蓝光发射和高 PLQY 的出色光学特性。

本文通过两步过饱和结晶法成功合成了小尺寸的 CsPbBr₃ 纳米晶量子点, 并利用 X 射线衍射仪、透射电子显微镜、紫外-可见分光光度计对样品的结构、形貌和基本光学性质进行了表征。把 CsPbBr₃ 纳米晶量子点溶液均匀涂覆在商业发光二极管上, 对其光学性能进行测量, 实验结果表明利用该量子点组装的发光二极管具有较强的蓝光发射效率。

1 实验部分

1.1 样品合成

采用两步过饱和结晶法, 即通过在两个不同阶段添加氯苯的用量来控制 CsPbBr₃ 结晶的方式, 进行 CsPbBr₃ 纳米晶量子点的合成。合成过程伴随化学反应:



详细实验步骤如下:

第一步, 取 PbBr₂ (0.04 mmol, 99.0%, 阿拉丁)、CsBr (0.04 mmol, 99.9%, 阿拉丁)、油酸 (0.1 mL, AR, 阿拉丁)、油胺 (0.05 mL, 80%~90%, 阿拉丁) 依次加入二甲基甲酰胺 DMF (1 mL, 99.8%, 阿拉丁) 中搅拌均匀, 制得前驱体溶液。随后, 在前驱体溶液中加入 1 mL 氯苯快速

搅拌得到混合溶液。

第二步, 取 100 μL 混合溶液注射到装有 1 mL、3 mL 和 5 mL 氯苯的 3 支试管中充分混合, 混合溶液和氯苯体积比 (*v/V*) 分别为 1:10、1:30、1:50。此时, CsPbBr₃ 纳米晶开始大量形成。通过 365 nm 紫外灯定性测试, 若发现溶液呈现蓝光, 则表明 CsPbBr₃ 蓝色发光量子点成功合成。

为提纯合成的量子点, 将上述溶液置于 60 °C 真空烘箱中保持 4 h, 并利用乙酸甲酯进行纯化。之后, 使用离心机对溶液进行离心即可分离出 CsPbBr₃ 量子点。

1.2 物性表征及器件组装

通过场发射透射电镜 (TEM, Tecnai G2 F 20) 获得 TEM 和高分辨率透射电镜 (HRTEM) 图像; 采用粉末 X 射线衍射仪器 (XRD, Smartlab 9) 对样品的结构进行表征; 利用紫外-可见分光光度计 (UV-Vis, U-3900H) 和荧光光谱仪 (FS, F-7000) 分别测量得到 UV-Vis 吸收光谱和光致发光 (PL) 光谱。为组装蓝光发光二极管, 将 CsPbBr₃ 量子点与聚甲基丙烯酸甲酯 (Polymethyl Methacrylate, PMMA) 混合后, 均匀沉积在 365 nm 紫外光芯片上。将铜芯漆包线焊接在芯片电极两端并接上电源即组装成可测试的蓝光发光二极管。

2 结果与讨论

图 1 为混合前驱体溶液与氯苯体积比 *v/V* = 1:10、1:30 和 1:50 合成的 CsPbBr₃ 纳米晶量子点的 TEM 和相应的 HRTEM 图。观察图 1(a)~(c) 的 TEM 图可知, 制备的量子点均呈现出方形颗粒状。随着实验第二步过程中氯苯添加量 (体积) 的增加, 从 TEM 图中可观察到样品尺寸略微减小, 且分散度和晶型无序度增强, 表明过量的氯苯能够在某种程度上促进晶种的形成, 或抑制晶体的持续生长, 如图 1(d)~(e) 所示。从相应的 HRTEM 图像中可发现, 量子点尺寸均在 5 nm 左右, 且呈现出清晰的晶格条纹, 表明合成的量子点纳米晶结晶质量较高。

图 2 为所合成量子点的 XRD 谱图。从 *v/V* = 1:10 的量子点 XRD 谱中可以发现, 2θ 在 15.2°、21.6° 和 30.6° 处出现衍射峰, 这些峰位与 CsPbBr₃ 标准卡 (PDF 卡号: 54-0752) 的 (100)、(110) 和 (200) 相对应, 表明合成的纳米晶为 CsPbBr₃。随

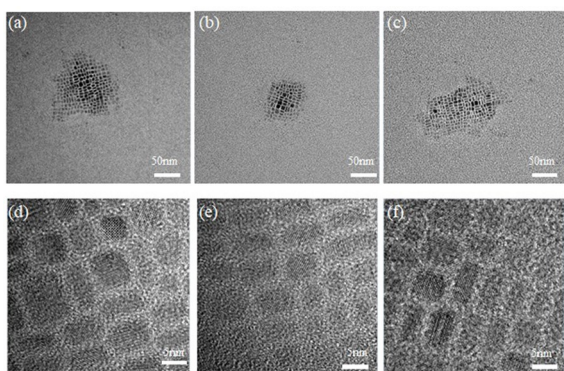


图 1 CsPbBr₃量子点的TEM(a,b,c)和HRTEM(d,e,f)图

$v/V=1:10$ (a,d)、 $1:30$ (b,e)和 $1:50$ (c,f)

Fig. 1 TEM (a,b,c) and HRTEM (d,e,f) images of the CsPbBr₃ quantum dots

$v/V=1:10$ (a, d), $1:30$ (b, e) and $1:50$ (c, f)

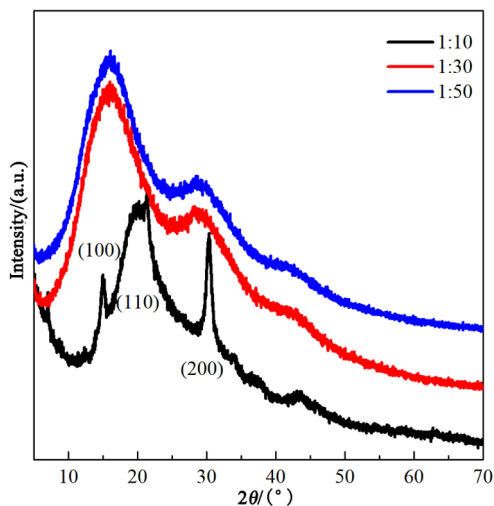


图 2 蓝光发射 CsPbBr₃量子点的XRD图谱

$v/V=1:10$ 、 $1:30$ 和 $1:50$

Fig. 2 XRD patterns of blue-emitting CsPbBr₃ quantum dots

$v/V=1:10$, $1:30$ and $1:50$

着 v/V 的减小,即氯苯量的增加,XRD谱中峰宽逐渐变宽,且伴随着(100)特征峰的消失。

根据谢乐公式,当X射线入射晶体时,随着晶体尺寸的减小,其衍射条纹将逐渐宽化,晶体尺寸越小,宽化越明显^[23]。这表明随 v/V 减小时合成的纳米晶尺寸减小,与图1 TEM图中氯苯添加量增加时CsPbBr₃尺寸减小、分散度和晶型无序度增强相对应。

图3和图4分别为体积比 $v/V=1:10$ 、 $1:30$ 和 $1:50$ 的CsPbBr₃量子点的UV-Vis和PL发光谱。随着氯苯添加比例的增加,CsPbBr₃量子点的吸收

峰和发射峰都出现了轻微的蓝移,意味着CsPbBr₃量子点的带隙增大。尽管三个样品粒径差异较小,在TEM图像中不具有特别明显的区分度。但由于微小的尺寸变化在光学测量中可以被放大,因此在UV-Vis和PL谱中观察到的蓝移变化进一步验证了随加入氯苯量的增加,CsPbBr₃量子点尺寸的减小。

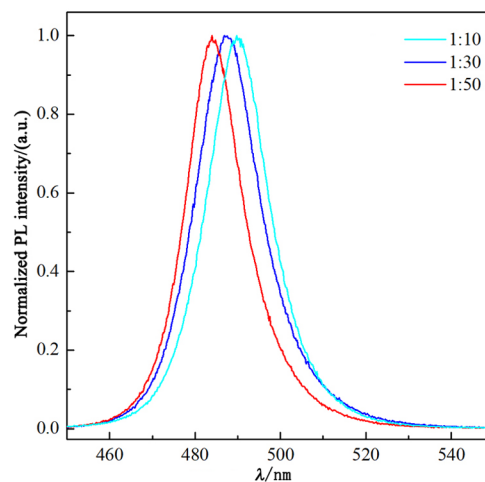


图 3 蓝光发射 CsPbBr₃量子点的室温光致发光谱

$v/V=1:10$ 、 $1:30$ 和 $1:50$

Fig. 3 PL spectra of blue-emitting CsPbBr₃ quantum dots obtained at room temperature

$v/V=1:10$, $1:30$ and $1:50$

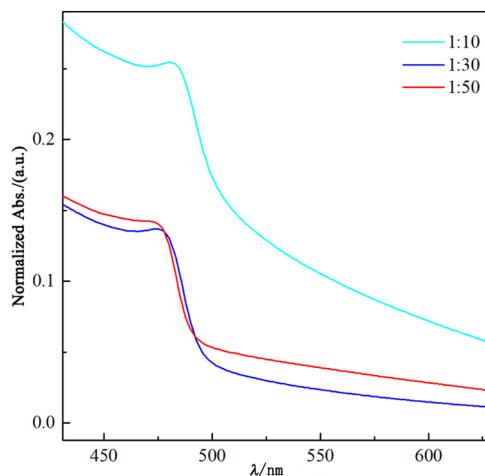


图 4 蓝光发射 CsPbBr₃量子点的室温吸收谱图

$v/V=1:10$ 、 $1:30$ 和 $1:50$

Fig. 4 Absorption spectra of blue-emitting CsPbBr₃ quantum dots obtained at room temperature

$v/V=1:10$, $1:30$ and $1:50$

根据文献[20],采用一步SR法合成的CsPbBr₃量子点尺寸约为11 nm,其发光为绿色。而只有当CsPbBr₃量子点的尺寸控制在玻尔激子

半径尺度以内或更小时,由于CsPbBr₃量子限制效应更强,才有可能使CsPbBr₃量子点的PL峰发生蓝移,甚至发出蓝光。本工作通过两步合成工艺,通过氯苯的分批次加入,有效地将合成的CsPbBr₃量子点尺寸控制在5 nm左右,低于CsPbBr₃量子点的玻尔激子半径(7 nm)^[24],并实现了光致蓝光发射现象。

对比一步法和两步法SR合成工艺,本研究经过大量实验探索,发现虽然同样是添加氯苯,一步SR法合成的量子点尺寸很难达到10 nm以下,由于量子点尺寸高于CsPbBr₃玻尔激子半径,使用365 nm的光激发只发绿光。而当分两个阶段添加氯苯时,却能有效地降低量子点尺寸。

实验发现,两步法中每一步都非常重要,且发挥不同作用。由于PbBr₂和CsBr易溶于DMF却难溶于氯苯,第一步加入少量氯苯快速搅拌是为了增强氯苯、CsBr和PbBr₂的混合均匀度,同时在溶液中大量产生CsPbBr₃晶核分散性的混合溶液。此时,利用紫外光照射,由于晶核小,无法产生光致发光。在第二步中,再次加入氯苯,促进反应进行,使得晶核长大,形成一定尺寸的量子点。但当氯苯过量时,混合溶液的反应物较分散,因此晶核生长尺寸受限,而过量的氯苯导致产生更小尺寸量子点。

图5是将CsPbBr₃量子点涂敷在紫外光芯上所组装的蓝光发光二极管的发光光谱测试结果和该器件的实物照片。显然,通电后在紫外光的激发下,该器件发出明亮的蓝光。发光光谱在365 nm和484 nm均呈现较强的发光峰,其中,365 nm处峰位与紫外光波长对应,是紫外光芯片发出的光被仪器接收而产生;484 nm处的高强度

峰位对应于蓝光波长,是CsPbBr₃量子点涂层的光致发光所导致的。此外,蓝色发光峰(484 nm)明显强于紫外发光峰(365 nm),与文献[22]利用原始CsPbBr₃量子点制备的蓝光LED相比,本研究中的蓝光LED具有更强的发光(EL)强度。

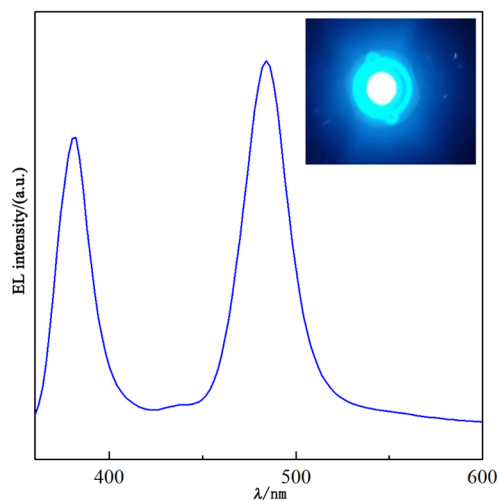


图5 蓝光LED的发光(EL)光谱

插图为组装的蓝光LED灯点亮的照片

Fig. 5 The EL spectrum of the blue LED

The inset is the digital photo of the blue LED

3 结论

通过室温条件下的两步SR法合成了高发光率的蓝光发射CsPbBr₃纳米晶量子点。该量子点尺寸在5 nm左右,小于CsPbBr₃的玻尔激子半径,使得材料具有很强的量子限域效应,展现出良好的光学性能。利用该量子点组装的发光二极管展示了远超传统一步SR法合成样品的蓝光发射强度,具有较好的应用价值。

参考文献:

- [1] SUTTON R J, EPERON G E, MIRANDA L, et al. Bandgap-tunable cesium lead halide perovskites with high thermal stability for efficient solar cells[J]. *Advanced Energy Materials*, 2016, 6(8): 1502458.
- [2] KANG Jun, WANG Linwang. High defect tolerance in lead halide perovskite CsPbBr₃[J]. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2017, 8(2): 489-493.
- [3] SETH S, AHMED T, DE A, et al. Tackling the defects, stability, and photoluminescence of CsPbX₃ perovskite nanocrystals[J]. *ACS Energy Letters*, 2019, 4(7): 1610-1618.
- [4] SHI Shasha, WANG Yong, ZENG Siyuan, et al. Surface regulation of CsPbBr₃ quantum dots for standard blue-emission with boosted PLQY[J]. *Advanced Optical Materials*, 2020, 8(12): 2000167.
- [5] BI Chenghao, WANG Shixun, WEN Wen, et al. Room-temperature construction of mixed-halide perovskite quantum dots with high photoluminescence quantum yield[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2018, 122(9): 5151-5160.
- [6] WANG Yue, LI Xiaoming, SONG Jizhong, et al. All-inorganic colloidal perovskite quantum dots: A new class of lasing materials with favorable characteristics[J]. *Advanced Materials*, 2015, 27(44): 7101-7108.

- [7] LEUNG S F, HO K T, KUNG P K, et al. A self-powered and flexible organometallic halide perovskite photodetector with very high detectivity[J]. *Advanced Materials*, 2018, 30(8): 1704611.
- [8] CHEN Min, HU Huicheng, TAN Yesu, et al. Controlled growth of dodecapod-branched CsPbBr₃ nanocrystals and their application in white light emitting diodes[J]. *Nano Energy*, 2018, 53: 559-566.
- [9] CHENG Lipeng, HUANG Jingsheng, SHEN Yang, et al. Efficient CsPbBr₃ perovskite light-emitting diodes enabled by synergetic morphology control[J]. *Advanced Optical Materials*, 2019, 7(4): 1801534.
- [10] CHEN Haitao, GUO Anqi, GU Xieyang, et al. Highly luminescent CsPbX₃ (X=Cl, Br, I) perovskite nanocrystals with tunable photoluminescence properties[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2019, 789: 392-399.
- [11] MO Qionghua, SHI Tongchao, CAI Wensi, et al. Room temperature synthesis of stable silica-coated CsPbBr₃ quantum dots for amplified spontaneous emission[J]. *Photonics Research*, 2020, 8(10): 1605-1612.
- [12] GAO Yanbo, WU Yanjie, LU Hongbin, et al. CsPbBr₃ perovskite nanoparticles as additive for environmentally stable perovskite solar cells with 20.46% efficiency[J]. *Nano Energy*, 2019, 59: 517-526.
- [13] GUAN Hongling, ZHAO Shuangyi, WANG Huaxin, et al. Room temperature synthesis of stable single silica-coated CsPbBr₃ quantum dots combining tunable red emission of Ag-In-Zn-S for high-CRI white light-emitting diodes [J]. *Nano Energy*, 2020, 67: 104279.
- [14] YAN Dongdong, ZHAO Shuangyi, WANG Huaxin, et al. Ultrapure and highly efficient green light emitting devices based on ligand-modified CsPbBr₃ quantum dots[J]. *Photonics Research*, 2020, 8(7): 1086.
- [15] FANG Tao, ZHANG Fengjuan, YUAN Shichen, et al. Recent advances and prospects toward blue perovskite materials and light-emitting diodes[J]. *InfoMat*, 2019, 1(2): 211-233.
- [16] LIANG Zhiqin, ZHAO Suling, XU Zheng, et al. Shape-controlled synthesis of all-inorganic CsPbBr₃ perovskite nanocrystals with bright blue emission[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2016, 8(42): 28824-28830.
- [17] RAVI V K, SWARNKAR A, CHAKRABORTY R, et al. Excellent green but less impressive blue luminescence from CsPbBr₃ perovskite nanocubes and nanoplatelets[J]. *Nanotechnology*, 2016, 27(32): 325708.
- [18] XU Yibing, ZHANG Qiang, LYU Longfei, et al. Synthesis of ultrasmall CsPbBr₃ nanoclusters and their transformation to highly deep-blue-emitting nanoribbons at room temperature [J]. *Nanoscale*, 2017, 9(44): 17248-17253.
- [19] MEHETOR S K, GHOSH H, PRADHAN N. Blue-emitting CsPbBr₃ perovskite quantum rods and their wide-area 2D self-assembly[J]. *ACS Energy Letters*, 2019, 4(6): 1437-1442.
- [20] 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.
- [21] SHAO He, BAI Xue, PAN Gencai, et al. Highly efficient and stable blue-emitting CsPbBr₃@SiO₂ nanospheres through low temperature synthesis for nanoprining and WLED[J]. *Nanotechnology*, 2018, 29(28): 285706.
- [22] SHU Bowang, CHANG Yajing, XU Enze, et al. Highly efficient and blue-emitting CsPbBr₃ quantum dots synthesized by two-step supersaturated recrystallization[J]. *Nanotechnology*, 2021, 32(14): 145712.
- [23] MA Yongfu, GAO Han, ZHANG Qinyuan, et al. Magnetic modulation of low-temperature exciton-phonon coupling in ZnO nanowires[J]. *Journal of Luminescence*, 2020, 225: 117393.
- [24] XIAO Xiaolin, LI Ye, XIE Rongjun. Blue-emitting and self-assembled thinner perovskite CsPbBr₃ nanoplates: Synthesis and formation mechanism[J]. *Nanoscale*, 2020, 12(16): 9231-9239.

责任编辑:张伟博