

## 铅基卤化物钙钛矿纳米晶掺杂研究进展

顾婉莹, 曾毅成, 李红博

(北京理工大学材料学院, 北京 100081)

**摘要:** 铅基卤化物钙钛矿  $\text{CsPbX}_3$  ( $X=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ) 半导体纳米晶由于具有窄半峰宽、可调发射波长、高荧光量子产率等优异的光电特性, 在发光二极管、激光器、太阳能电池等领域有很广阔的应用前景。通过化学掺杂的方法将掺杂原子引入到钙钛矿纳米晶中, 可以改变纳米晶的光电性质, 包括带隙宽度、光致发光强度、荧光量子产率和稳定性, 掺杂原子种类和浓度也会影响钙钛矿纳米晶的电子能带结构和荧光特性, 因此针对钙钛矿纳米晶的掺杂成为了近年来的研究热点。 $\text{ABX}_3$  型纳米晶的  $A/B/X$  位均可被杂质原子取代, 研究发现,  $B$  位掺杂对纳米晶性质的影响更为明显, 综述了铅基卤化物钙钛矿纳米晶的  $B$  位掺杂方法、机理及其对结构和光电性能的影响, 掺杂元素主要包括  $\text{Mn}$ ,  $\text{Ln}$ ,  $\text{Sn}$  和碱土金属等。掺杂上述离子可有效改善钙钛矿纳米晶光学性能和稳定性, 并进一步推动其实际应用。

**关键词:** 铅基卤化物钙钛矿; 半导体纳米晶; 掺杂; 荧光; 金属离子

**中图分类号:** TN304.2 **文献标识码:** A **文章编号:** 1674-3962(2023)10-0769-10

**引用格式:** 顾婉莹, 曾毅成, 李红博. 铅基卤化物钙钛矿纳米晶掺杂研究进展[J]. 中国材料进展, 2023, 42(10): 769-778.

GU W Y, ZENG Y C, LI H B. Research Progress on Doping for Lead Halide Perovskite Nanocrystals[J]. Materials China, 2023, 42(10): 769-778.

## Research Progress on Doping for Lead Halide Perovskite Nanocrystals

GU Wanying, ZENG Yicheng, LI Hongbo

(School of Materials Science & Engineering, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China)

**Abstract:** Lead halide perovskite  $\text{CsPbX}_3$  ( $X=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ) semiconductor nanocrystals have excellent photoelectric properties, such as narrow full width at half maximum, tunable emission wavelength and high photoluminescence quantum yield, which have great potentials for their applications in light-emitting diodes, lasers, solar cells. By introducing impurity atoms, the optoelectronic properties of perovskite nanocrystals, including the width of band gap, the intensity of photoluminescence and quantum yield can be adjusted and the stability of perovskite nanocrystals can be improved. The type and concentration of impurity also affect the electron band structure and photoluminescence properties of perovskite nanocrystals. Therefore, the doping of perovskite nanocrystals has become the focus of research in recent years. The  $A/B/X$  sites of  $\text{ABX}_3$  nanocrystals can be replaced by impurity atoms. The  $B$ -site ions have a significant effect on the properties of nanocrystals. In this paper, we review the doping methods, mechanism, and effects on the structure and photoelectric properties of perovskite nanocrystals on  $B$ -site. The doped elements mainly include manganese, lanthanide, tin and alkaline earth metals. Doping these ions in perovskite nanocrystals can effectively improve the optical performance and stability of perovskite nanocrystals, and further promote the practical application.

**Key words:** lead halide perovskite; semiconductor nanocrystal; doping; photoluminescence; metal ion

收稿日期: 2021-10-10 修回日期: 2022-03-04

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (22005034, 21701015, 21811530054)

第一作者: 顾婉莹, 女, 1999 年生, 硕士

通讯作者: 李红博, 男, 1982 年生, 教授, 博士生导师,

Email: hongbo.li@bit.edu.cn

DOI: 10.7502/j.issn.1674-3962.202110018

### 1 前言

21 世纪以来, 以纳米科技为重点的新兴产业蓬勃发展, 纳米材料已成功应用于催化、荧光显示等众多领域。其中, 铅基卤化物钙钛矿纳米晶 (perovskite nanocrystals, PNCs) 的发展尤为迅速, 它具有高荧光量子产率 (photoluminescence quantum yield, PLQY)、窄半峰宽、发射波

长可调和合成方法简单等许多优点,已成功应用于太阳能电池、发光二极管、激光器、光电检测器等多个领域<sup>[1-5]</sup>。PNCs 的结构简式为  $ABX_3$ ,  $A$  为一价阳离子(如  $Cs^+$ ),  $B$  为二价金属铅离子( $Pb^{2+}$ ),  $X$  为一价卤素阴离子( $Cl^-$ ,  $Br^-$ ,  $I^-$ ), 在  $ABX_3$  结构中, 1 个二价阳离子  $B$  和 6 个阴离子  $X$  构成八面体结构, 一价阳离子  $A$  位于  $BX_6$  八面体组成的立方八面体腔体内<sup>[6-8]</sup>。

随着研究的深入, 研究人员开发了 PNCs 的多种合成方法。根据“自下而上”的合成策略, 2015 年, Protesescu 等<sup>[9]</sup>首次利用热注入法在相对较高的温度(140~200 °C)下合成了  $CsPbX_3$  PNCs。该方法将油酸铯前驱体快速注入到  $PbX_2$  和十八烯(ODE)混合物中, 使晶体迅速成核, 当生长至某一尺寸时迅速降低温度以终止晶体生长, 快速注入油酸铯的目的是将 PNCs 的成核和生长分开, 以达到晶体尺寸均一分布的目的。通过改变热注入法中配体用量、前驱体浓度等可调整 PNCs 的形貌和尺寸。2016 年, Li 等<sup>[10]</sup>在室温下利用配体辅助再沉淀法制备了  $CsPbX_3$  PNCs。该法将  $CsX$ 、 $PbX_2$  溶解在良溶剂(如二甲基亚砷或 N-N 二甲基甲酰胺)中, 以油酸(OA)和油胺(OLA)为配体, 逐滴加入不良溶剂(如甲苯)以破坏溶液的溶解平衡状态, 使离子过饱和沉淀, 从而发生  $CsPbX_3$  PNCs 的成核和生长。与热注入法需要高温及惰性气氛的实验条件相比, 配体辅助再沉淀法可在室温空气的条件下合成 PNCs, 有易于产品的大规模制备。

尽管针对 PNCs 的研究正在逐渐走向成熟, 但仍存在合成的 PNCs 稳定性较差、易分解及有 Pb 毒性<sup>[11, 12]</sup>等问题, 实现其商业化应用一直面临着挑战。PNCs 的稳定性与  $A/B/X$  位的离子半径有关, 适当调整离子种类可提高其稳定性, 还可调节其带隙和发光波长<sup>[13-15]</sup>。近年来, 研究人员利用配体表面处理<sup>[16]</sup>、控制铅卤比例<sup>[17]</sup>、掺杂<sup>[18, 19]</sup>等方法来改善 PNCs 存在缺陷和结构稳定性差的问题。其中掺杂不仅可以提高 PNCs 稳定性, 还可有效调控 PNCs 物化性质。 $ABX_3$  型 PNCs 的  $A$  位、 $B$  位和  $X$  位都可被掺杂原子取代, 但在  $A$  位掺杂碱金属离子对 PNCs 的光电性能影响较小, 如  $Rb^+$  取代部分  $Cs^+$  只能在较窄范围内调节激子发光峰位, 略微提高 PNCs 的 PLQY<sup>[15]</sup>。调整  $X$  位上的卤素离子种类可改变 PNCs 的带隙宽度和发光峰位, 但无法降低 Pb 含量<sup>[20]</sup>。相对而言,  $Pb^{2+}$  的 6s 和 6p 轨道对 PNCs 能级影响很大, 比较理想的措施是进行  $B$  位掺杂, 从而达到调控性能、提高稳定性并降低 Pb 含量的目的。

近年来, 很多金属离子已经成功应用于 PNCs 的  $B$  位掺杂, 包括过渡金属离子( $Mn^{2+}$ 、 $Ni^{2+}$  和  $Zn^{2+}$  等)、镧系离子( $Ce^{3+}$ 、 $Tb^{3+}$  和  $Eu^{3+}$  等)以及碱土金属离子等。 $B$  位

点掺杂一般不会改变 PNCs 的相结构, 但会导致其晶格结构变化<sup>[21-23]</sup>。本文主要综述了 PNCs 的  $B$  位点掺杂研究进展, 包括掺杂方法、机理及对 PNCs 性能的影响等, 掺杂金属离子包括  $Mn^{2+}$ 、 $Ln^{3+}$ 、 $Sn^{2+}$  和碱土金属离子等。

## 2 离子掺杂研究进展

### 2.1 $Mn^{2+}$ 离子掺杂

Mn 是过渡金属元素, 常见的氧化态有 +2, +3, +4, +6 和 +7 价态, 其中 +2 价态最稳定。在晶体中  $Mn^{2+}$  为  $3d^5$  电子构型分布<sup>[24]</sup>, 具有相对较大的能隙( $>17\ 000\ cm^{-1}$ )<sup>[25]</sup>, 光致激发下, 电子通过无辐射复合从  $^4T_1$  激发态跃迁到  $^6A_1$  基态, 为可见光致发光, 发射波长位置依赖于主晶格。当  $Mn^{2+}$  被 6 个配体包围形成八面体配位时呈橙红色发射, 而  $MnX_4^{2-}$  四面体结构呈绿色发射, 配体场强较低<sup>[26, 27]</sup>。光电特性与  $Mn^{2+}$  浓度密切相关, 因此可以通过调节  $Mn^{2+}$  掺杂浓度来控制晶体发射峰位<sup>[28, 29]</sup>。与传统半导体相比, PNCs 具有高缺陷耐受性和带隙可调特性, 掺杂  $Mn^{2+}$  会使 PNCs 具有双峰发射、激子发光强度增强等特点。

Liu 等<sup>[19]</sup>在 2016 年首次利用热注入法在前驱体中加入  $MnCl_2$ , 合成了  $Mn^{2+}$  掺杂浓度达 9.6% 的  $CsPbCl_3$  PNCs, 该 PNCs 在 580 nm 处存在强光致发光且 PLQY 从 5% 提高到 27%。利用阳离子交换的后掺杂策略也可实现  $CsPbCl_3$  PNCs 的  $Mn^{2+}$  掺杂<sup>[30]</sup>。应用阳离子交换策略对  $CsPbBr_3$  PNCs 进行  $Mn^{2+}$  掺杂<sup>[31]</sup>, 在  $CsPbBr_3$  PNCs 中加入  $MnCl_2$  作为掺杂剂, 卤素交换的同时促进  $Mn^{2+}$  与部分  $Pb^{2+}$  的交换, 该法成功在室温下制备出 PLQY 达 56% 的 PNCs, 如图 1a 所示。2017 年, Li 等<sup>[32]</sup>通过将  $CsPbBr_3$  和  $CsPb_{1-x}Mn_xCl_3$  PNCs 混合在己烷中搅拌 1 h, 在保留  $Mn^{2+}$  掺杂的同时也改变了卤素组成, 制备了  $CsPb_{1-x}Mn_x(Cl, Br)_{3-y}$  PNCs 产物, 该产物带边发射在 402~514 nm 之间调节, 如图 1b 所示。将  $CsMnCl_3$  与  $CsPbCl_3$  混合,  $Pb^{2+}$  和  $Mn^{2+}$  也会直接发生交换<sup>[33]</sup>。

由于反应物的离子特性, PNCs 的合成速度很快, 这使得精准调控  $Mn^{2+}$  的掺入量变得困难, 有研究发现加入特殊的卤素前驱体可以解决这一问题。2017 年, Adhikari 等<sup>[34]</sup>将熔融  $RNH_3Cl$  (油胺和盐酸的混合物) 作为氯源合成  $CsPbCl_3$  PNCs, 如图 1c 所示。研究表明, 通过改变  $RNH_3Cl$  的量, 可精准调控  $Mn^{2+}$  的掺入量和发射强度。Xu 等<sup>[35]</sup>将少量浓盐酸作为氯源, 在甲苯中混合反应性强的乙酸铯、乙酸锰、乙酸铅前驱体在室温下利用配体辅助再沉淀法合成了 PLQY 高达 40% 的  $Mn^{2+}$  掺杂  $CsPbCl_3$  PNCs, 加入盐酸使 OA 配体的羧基质子化, 并提高了溶液中金属离子( $Cs^+$ 、 $Pb^{2+}$ 、 $Mn^{2+}$ )的化学势, 促进了  $CsPbCl_3$  PNCs 的生成。同时, 盐酸在 PNCs 表面提供

过剩的  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Cl}^-$  与  $\text{Mn}^{2+}$  结合并使其向内扩散, 增加了  $\text{Mn}^{2+}$  潜在结合位点的数量。2018 年, Parobek 等<sup>[36]</sup> 利用  $\text{HBr}$  驱动  $\text{Mn}^{2+}$  掺杂到  $\text{CsPbBr}_3$  PNCs 中, 加入  $\text{HBr}$  会在前驱体中产生含有  $\text{Mn}-\text{Br}$  键的中间体  $L_2[\text{Pb}_{1-x}\text{Mn}_x]\text{Br}_4$  (其中  $L$  为配体), 注入油酸铯后生成  $\text{Mn}^{2+}$  掺杂的  $\text{CsPbBr}_3$  PNCs。2019 年, Qiao 等<sup>[37]</sup> 利用  $\text{CH}_2\text{X}_2$  的光诱导效应辅助  $\text{Mn}^{2+}$  在  $\text{CsPbX}_3$  ( $X=\text{Cl}, \text{Br}$ ) PNCs 中的掺杂, 低极性的  $\text{CH}_2\text{X}_2$  能够在反应过程中保持  $\text{CsPbX}_3$  PNCs 的结构完整性, 并溶解足量的  $\text{Mn}^{2+}$  前驱体(如乙酸锰)。

$B$  位阳离子混合取代( $A_2B'B''X_6$ )双钙钛矿材料可有效解决 PNCs 中  $\text{Pb}$  毒性问题<sup>[38, 39]</sup>。为了取代 PNCs 中的  $\text{Pb}^{2+}$  并保持总电荷守恒,  $B'$  和  $B''$  位必须被一个一价阳离子和一个三价阳离子占据。Volonakis 等<sup>[40]</sup> 在 2017 年首次提出了  $\text{Cs}_2\text{AgInCl}_6$  双钙钛矿结构, 并利用第一性原理方法计算出该材料为直接带隙, 适合光电应用。Locardi 等<sup>[41]</sup> 利用热注入法合成了  $\text{Mn}^{2+}$  掺杂的  $\text{Cs}_2\text{AgInCl}_6$  PNCs。通过将金属羧酸前体和配体(OLA 和 OA)溶解在二苯醚中, 在  $105^\circ\text{C}$  温度下与苯甲酰氯反应, 生成了在空气中稳定, 并显示出宽光谱白色光致发光, PLQY 为  $(1.6 \pm 1)\%$  的  $\text{Cs}_2\text{AgInCl}_6$  PNCs。在前驱体中加入乙酸锰, 即可

对  $\text{Cs}_2\text{AgInCl}_6$  PNCs 进行  $\text{Mn}^{2+}$  掺杂, 掺杂后晶体结构如图 1d 所示, 经元素分析证实  $\text{Cs}_2\text{AgInCl}_6$  PNCs 中  $\text{Mn}^{2+}$  掺杂浓度高达 1.5%, PLQY 提高至 16%。

研究发现, 在各种  $\text{ABX}_3$  型 PNCs 中,  $\text{CsPbCl}_3$  PNCs 的带隙与自由激子到  $\text{Mn}^{2+}$  基转移的带隙相匹配。经元素分析发现,  $\text{CsPbCl}_3$  和  $\text{CsPb}(\text{Cl}/\text{Br})_3$  中  $\text{Mn}^{2+}$  掺杂浓度为 0.2%, 吸收光谱在掺杂后变化很小, 说明  $\text{Mn}^{2+}$  对该 PNCs 的电子结构影响相对较弱<sup>[29]</sup>。图 1e 比较了掺杂  $\text{Mn}^{2+}$  和未掺杂的 PNCs 在 365 nm 处激发的光致发光光谱。未掺杂的 PNCs 仅表现出窄的激子发光, 而掺  $\text{Mn}^{2+}$  的 PNCs 除本身激子发光外, 还表现出宽的发光, 这是由于 580 nm 处  $\text{Mn}^{2+}$  的配体场跃迁( ${}^4\text{T}_1 \rightarrow {}^6\text{A}_1$ )导致的。 $\text{Mn}^{2+}$  掺杂的 PNCs 在 2 个发射峰处存在不同的寿命(390 nm 时为 13.9 ns 和 580 nm 时为 1.6 ms), 当温度从室温降至  $-196.15^\circ\text{C}$  时, 对于掺杂  $\text{Mn}^{2+}$  的  $\text{CsPbCl}_3$  PNCs 而言, 390 nm 左右的发射峰位几乎固定, 但发射强度大大增加, 这是因为在 365 nm 光激发下,  $\text{CsPbCl}_3$  通过基态和激发态之间的激子辐射复合发射 390 nm 的光, 除辐射复合外还存在非辐射弛豫过程, 即空穴陷阱或电子陷阱俘获载流子导致能量损失, 而降低温度使  $\text{CsPbCl}_3$  PNCs 的

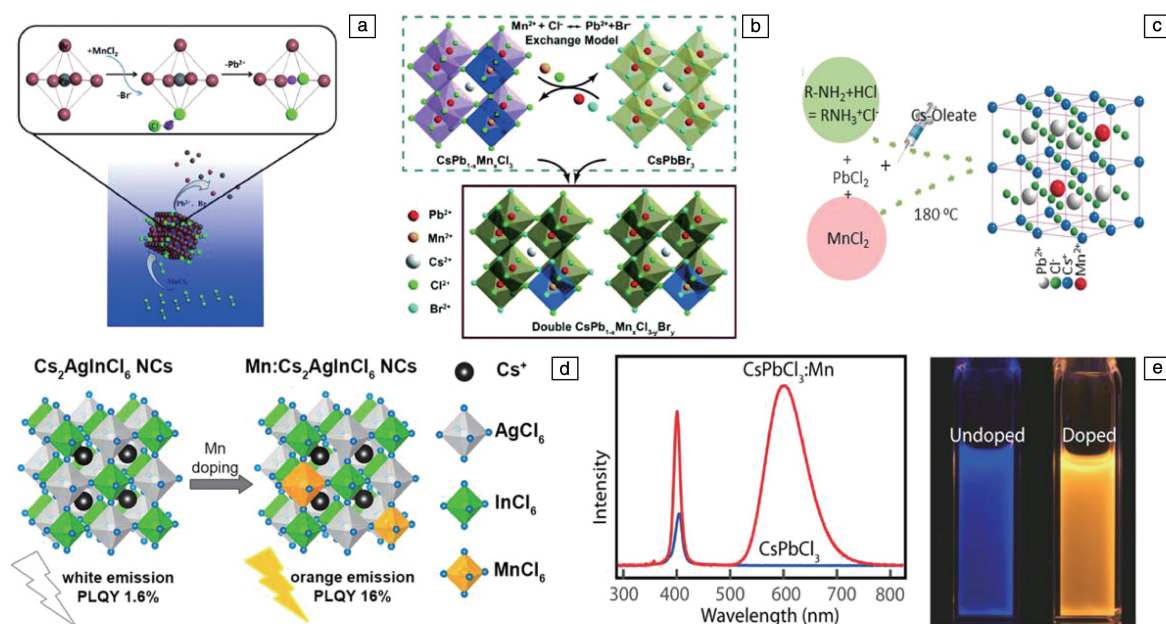


图 1 在  $\text{CsPbBr}_3$  钙钛矿纳米晶 (PNCs) 中添加  $\text{MnCl}_2$  的阳离子交换策略 (a)<sup>[31]</sup>,  $\text{CsPbBr}_3$  和  $\text{CsPb}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Cl}_3$  PNCs 的阴离子交换 (b)<sup>[32]</sup>, 以  $\text{RNH}_3\text{Cl}$  为氯源合成  $\text{Mn}^{2+}$  掺杂  $\text{CsPbCl}_3$  PNCs (c)<sup>[34]</sup>,  $\text{Cs}_2\text{AgInCl}_6$  和  $\text{Mn}^{2+}$  掺杂  $\text{Cs}_2\text{AgInCl}_6$  PNCs 的晶体结构 (d)<sup>[41]</sup>,  $\text{Mn}^{2+}$  掺杂和未掺杂  $\text{CsPbCl}_3$  PNCs 光致发光光谱 (e)<sup>[29]</sup>

Fig. 1 Sketch of halide exchange-driven cation exchange via adding  $\text{MnCl}_2$  into  $\text{CsPbBr}_3$  perovskite nanocrystals (PNCs) (a)<sup>[31]</sup>, schematic overview of divalent cation and anion co-substitution exchange between  $\text{CsPbBr}_3$  and  $\text{CsPb}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Cl}_3$  PNCs (b)<sup>[32]</sup>, synthesis of  $\text{Mn}^{2+}$ -doped  $\text{CsPbCl}_3$  PNCs using  $\text{RNH}_3\text{Cl}$  as the activating reagent (c)<sup>[34]</sup>, structure of double perovskite  $\text{Cs}_2\text{AgInCl}_6$  and  $\text{Mn}^{2+}$ -doped  $\text{Cs}_2\text{AgInCl}_6$  PNCs (d)<sup>[41]</sup>, photoluminescence of  $\text{Mn}^{2+}$ -doped and undoped  $\text{CsPbCl}_3$  PNCs (e)<sup>[29]</sup>



缺陷密度降低, 因此其发射强度升高。相比之下, 在 580 nm 左右的发射峰位出现红移, 发射强度略有下降, 解释为  $\text{Mn}^{2+}$  掺杂产生了一种新的激子复合途径, 即  ${}^4\text{T}_1 \rightarrow {}^6\text{A}_1$  跃迁。降低温度会略微降低  ${}^4\text{T}_1 \rightarrow {}^6\text{A}_1$  跃迁能级, 但会增强 Mn—Mn 相互作用, 因此, 与  $\text{Mn}^{2+}$  相关辐射呈红移, 且光致发光强度下降<sup>[23]</sup>。

在不同卤素  $\text{CsPbX}_3$  ( $X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ) PNCs 中进行  $\text{Mn}^{2+}$  掺杂的能带图不尽相同, 图 2 为  $\text{CsPbX}_3$  PNCs 离子交换过程中的能带变化示意图,  $\text{Mn}^{2+}$  掺杂  $\text{CsPbX}_3$  PNCs 的双峰发射强度与带边电子-空穴复合、 $\text{Mn}^{2+}$  的 d—d 态跃迁、本体材料和掺杂原子之间的正向能量传递和反向能量传递这几个过程有关<sup>[19]</sup>。 $\text{Mn}^{2+}$  掺杂  $\text{CsPbCl}_3$  PNCs 的  $\Delta E$  (能带

边和  $\text{Mn}^{2+}$  基跃迁之间的能量差) 为正值且较大, 能量从本体材料的导带转移至杂质原子, 发生正向传递, 产生强光致发光发射。而  $\text{CsPbCl}_3$  PNCs 与  $\text{PbBr}_2$  发生阴离子交换后, 生成  $\text{Mn}^{2+}$  掺杂的  $\text{CsPbBr}_3$  PNCs, 由于  $\text{CsPbBr}_3$  PNCs 的带隙小于  $\text{CsPbCl}_3$  PNCs,  $\Delta E$  相较之前也小了很多, 使得  $\text{CsPbBr}_3$  PNCs 的光致发光强度降低, 掺杂原子浓度的减少也会引起光致发光强度的降低。 $\text{CsPbBr}_3$  PNCs 进一步与  $\text{PbI}_2$  发生离子交换后, 本体材料  $\text{CsPbI}_3$  带隙较小导致能量反向传递, 因此  $\text{Mn}^{2+}$  掺杂的  $\text{CsPbI}_3$  PNCs 无  $\text{Mn}^{2+}$  基光致发光发射<sup>[19]</sup>。 $\text{CsPbCl}_3$  PNCs 的带隙很宽, 容易将能量转移至掺杂轨道, 呈现橙色发射, 因此针对于  $\text{Mn}^{2+}$  掺杂光致发光光谱的研究主要集中在  $\text{CsPbCl}_3$  PNCs 晶格上。

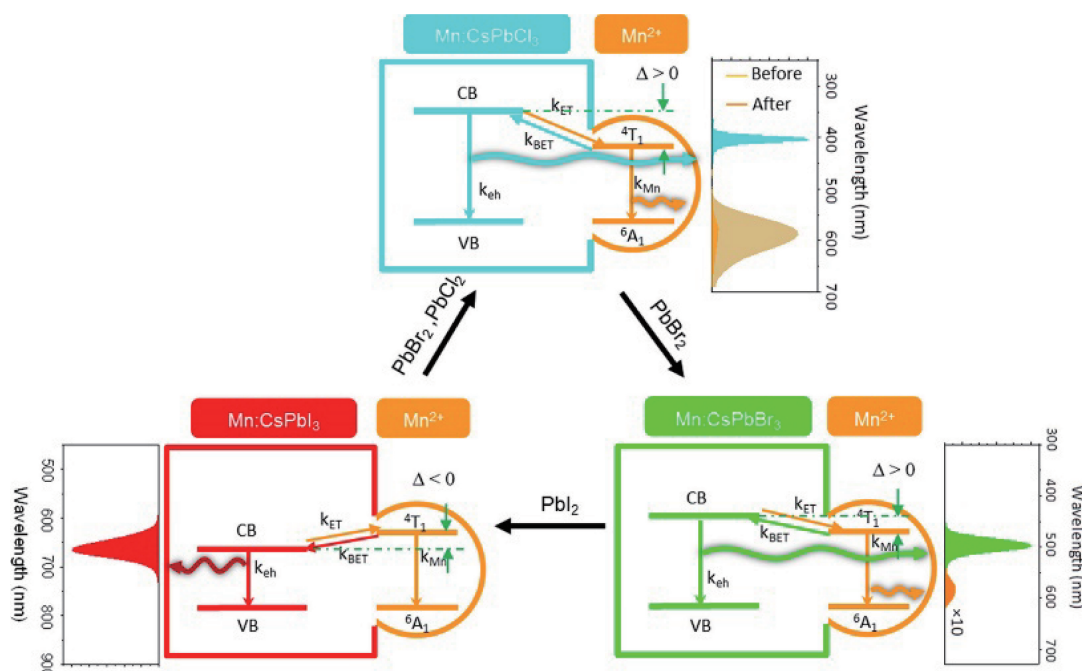


图 2 离子交换过程中  $\text{Mn}^{2+}$  掺杂  $\text{CsPbX}_3$  钙钛矿纳米晶(PNCs)能级图变化, 其中 CB 为导带, VB 为价带,  $\Delta E$  为能带边和  $\text{Mn}^{2+}$  基跃迁之间的能量差<sup>[19]</sup>

Fig. 2 The evolution of the energy level diagram of  $\text{Mn}^{2+}$ -doped  $\text{CsPbX}_3$  perovskite nanocrystals (PNCs) during forward and reverse anion exchange, CB is the conduction band, VB is the valence band, and  $\Delta E$  is the energy difference between the band edge and the  $\text{Mn}^{2+}$  base transition<sup>[19]</sup>

## 2.2 $\text{Ln}^{3+}$ 离子掺杂

镧系元素(Ln)的 4f 壳层被电子部分填充, 环境对其能级影响很弱, 这是由于宇称禁阻效应, 晶体场相互作用和相反宇称电子波函数允许 4f 轨道内部电子跃迁。镧系元素的发光寿命很长(在 ms 范围内)、线宽较窄, 掺杂镧系离子会在材料带隙内产生能级, 赋予材料独特的光电性能。由于 4f 轨道的屏蔽作用, 除了  $\text{Ce}^{3+}$  之外,  $\text{Ln}^{3+}$  在不同的本体材料中几乎都存在 4f—4f 能级跃迁<sup>[42]</sup>。 $\text{ABX}_3$  型 PNCs 中存在以  $\text{Pb}^{2+}$  为中心的八面体结构, 表现

出强烈的可见光吸收和发射特性, 电荷输运能力强, 是  $\text{Ln}^{3+}$  掺杂取代的理想本体材料<sup>[43-45]</sup>。将  $\text{Ln}^{3+}$  掺杂到 PNCs 中, 赋予了 PNCs 优异的电磁性能, 使 PNCs 实现了从可见光到近红外区域的高效、稳定和可调的发光。

由于具有较大的反斯托克斯位移、优异光稳定性、连续发射能力和尖锐的多线发射等独特光学特性,  $\text{Ln}^{3+}$  掺杂  $\text{ABX}_3$  型 PNCs 被广泛研究。2017 年, Zhou 等<sup>[46]</sup> 利用改进的热注入法, 将  $\text{LnX}_3$  与  $\text{PbX}_2$  共同溶解在 ODE、OA 和 OLA 中, 在 200 °C 高温下向上述溶液中注入油酸



铈生成  $\text{Ln}^{3+}$  ( $\text{Yb}^{3+}$ 、 $\text{Ce}^{3+}$ 、 $\text{Er}^{3+}$ ) 掺杂的红外发射性能良好、PLQY 最高为 146% 的  $\text{CsPbCl}_3$  和  $\text{CsPbCl}_{1.5}\text{Br}_{1.5}$  PNCs。随后, 该课题组<sup>[47]</sup>又通过同样的方法, 成功将更多的镧系离子( $\text{Sm}^{3+}$ 、 $\text{Eu}^{3+}$ 、 $\text{Tb}^{3+}$ 、 $\text{Dy}^{3+}$ ) 掺杂到  $\text{CsPbCl}_3$  PNCs 的晶格中,  $\text{Ln}^{3+}$  的引入不仅使  $\text{CsPbCl}_3$  PNCs 拥有了明亮丰富的发光性能, 而且大大提高了其 PLQY。

然而, 在合成  $\text{Yb}^{3+}$  掺杂的  $\text{CsPbCl}_3$  PNCs 时,  $\text{YbCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  前体的溶解性很差, Milstein 等<sup>[48]</sup>将在高沸点有机溶剂中具有较高溶解度的金属醋酸盐作为阳离子前体, 三甲基氯硅烷作为卤素前体合成了  $\text{Yb}^{3+}$  掺杂的  $\text{CsPbCl}_3$  PNCs, 该产物近红外 PLQY 达到 170%。同样利用醋酸盐或硝酸盐前体, 也可以合成  $\text{Ln}^{3+}$  掺杂的双钙钛矿 PNCs<sup>[49-53]</sup>。对于窄带隙  $\text{CsPbBr}_3$  和  $\text{CsPbI}_3$  PNCs 而言, 很难直接将镧系卤化物作为前体, 通过一步法进行掺杂, 因此利用后掺杂策略, Mir 等<sup>[30]</sup>将  $\text{Yb}(\text{NO}_3)_3$  溶解在丙酮/甲苯混合溶液中, 与预制的  $\text{CsPbX}_3$  ( $X = \text{Cl}, \text{Br}$ ) PNCs 混合, 实现了  $\text{Yb}^{3+}$  掺杂。利用阴离子交换法也可制备  $\text{Yb}^{3+}$  掺杂的  $\text{CsPb}(\text{Cl}_{1-x}\text{Br}_x)_3$  PNCs, Milstein 等<sup>[54]</sup>在低温

下在预制的  $\text{Yb}^{3+}$  掺杂  $\text{CsPbCl}_3$  PNCs 中加入三甲基溴硅烷进行阴离子交换, 实现了  $\text{Yb}^{3+}$  掺杂  $\text{CsPb}(\text{Cl}_{1-x}\text{Br}_x)_3$  PNCs ( $0 \leq x \leq 1$ ) 的制备。

$\text{Ln}^{3+}$  掺杂  $\text{CsPbCl}_3$  PNCs 的吸收光谱如图 3a 所示, 随着掺杂元素原子序数的增加, 钙钛矿主体材料的第一激发吸收峰发生蓝移, 即掺杂导致晶格收缩, 带隙增大, 如图 3b 所示。  $\text{Ln}^{3+}$  掺杂  $\text{CsPbCl}_3$  PNCs 的发射光谱和量子产率如图 3c 和 3d 所示, 在 365 nm 光激发下, 未掺杂和  $\text{Ln}^{3+}$  掺杂的  $\text{CsPbCl}_3$  PNCs 均在 410 nm 处表现出窄带边发射, 且发射峰随着原子序数的增加发生蓝移。此外, 掺杂  $\text{Ln}^{3+}$  的 PNCs 在 990 nm 处存在一个发射峰, 这意味着 PNCs 吸收 365 nm 的光后向  $\text{Ln}^{3+}$  发生了有效的能量转移, PLQY 超过了 100%<sup>[48]</sup>。在  $\text{CsPbCl}_3$  PNCs 中  $\text{Yb}^{3+}$  掺杂浓度最高可达 7.5%, PLQY 接近 170%, 几乎没有激发发光。PLQY 超过理想值 100% 的原因是发生了量子剪裁现象。如图 3e 所示, 能量大于等于 2.95 eV (波长小于等于 420 nm) 的吸收光子可将能量转移给 2 个  $\text{Yb}^{3+}$  离子, 产生 2 个能量为 1.25 eV (波长为 992 nm) 的光子, 这种现象叫

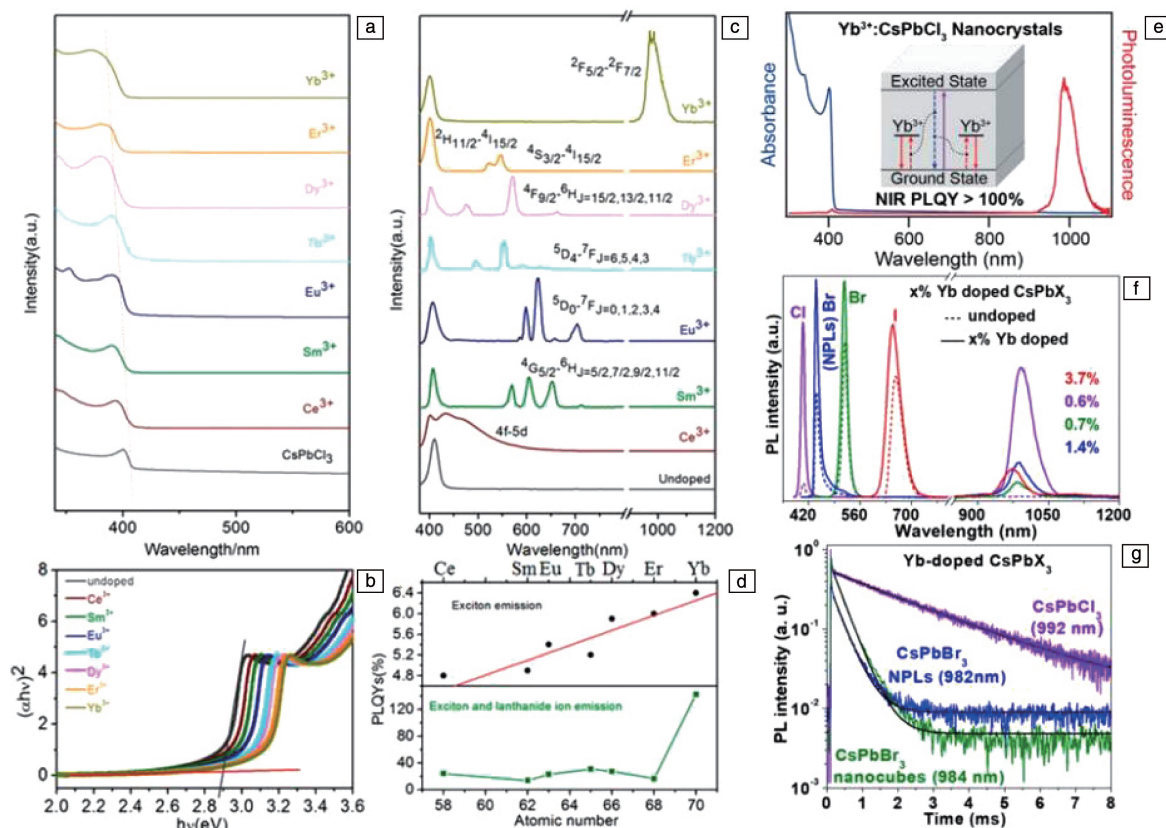


图 3 掺杂不同镧系离子的  $\text{CsPbCl}_3$  钙钛矿纳米晶 (PNCs) 的光学性质<sup>[48]</sup>: (a) 吸收光谱, (b) Tauc 图, (c) 发射光谱, (d) 量子产率;  $\text{Yb}^{3+}$  掺杂  $\text{CsPbCl}_3$  PNCs 的光谱图 (e)<sup>[49]</sup>; 不同  $\text{Yb}^{3+}$  掺杂浓度  $\text{CsPbX}_3$  PNCs 荧光光谱图 (f) 和瞬态荧光光谱图 (g)<sup>[30]</sup>

Fig. 3 Optical properties of  $\text{CsPbCl}_3$  perovskite nanocrystals (PNCs) doped with different lanthanide ions<sup>[48]</sup>: (a) absorption spectra, (b) Tauc plots, (c) emission spectra, (d) photoluminescence quantum yield; spectra of  $\text{Yb}^{3+}$ -doped  $\text{CsPbCl}_3$  PNCs (e)<sup>[49]</sup>; photoluminescence spectra (f) and transient photoluminescence spectra (g) of  $\text{CsPbX}_3$  PNCs with different  $\text{Yb}^{3+}$  doping concentration<sup>[30]</sup>

量子裁剪<sup>[49]</sup>。而传统的量子裁剪需要 2 种不同的镧系离子掺杂。材料光致发光特性的变化还可以利用能量逐步转移机制来解释,掺杂  $\text{Yb}^{3+}$  会在  $\text{CsPbCl}_3$  PNCs 中引入电荷补偿缺陷,在本体材料的带隙内产生缺陷能级,以此发生能量的逐步转移<sup>[55-57]</sup>。

Sun 等<sup>[55]</sup>利用扩展 X 射线吸收精细结构光谱分析,发现  $\text{Yb}^{3+}$  取代了  $\text{CsPbCl}_3$  中的  $\text{Pb}^{2+}$ 。与  $\text{Yb}^{3+}$  发射对应的  $^2\text{F}_{5/2}$ - $^2\text{F}_{7/2}$  能隙相比,  $\text{CsPbX}_3$  PNCs 的带隙足够大,因此任何卤素组分掺杂都会存在  $\text{Yb}^{3+}$  发射,使材料光致发光强度增强。用红外探测器检测  $\text{Yb}^{3+}$  发射强度,发现它与可见光区域的激子发射并不相关,但依赖于本体材料。研究表明,与掺杂 0.7%  $\text{Yb}^{3+}$  (质量分数,下同)的  $\text{CsPbBr}_3$  PNCs 相比,掺杂 0.6%  $\text{Yb}^{3+}$  的  $\text{CsPbCl}_3$  PNCs 带隙最大,  $\text{Yb}^{3+}$  发射强度最高,如图 3f 所示。 $\text{Yb}^{3+}$  掺杂的  $\text{CsPbBr}_3$  PNCs 寿命约 0.4 ms,而  $\text{Yb}^{3+}$  掺杂  $\text{CsPbCl}_3$  PNCs 寿命更长,为 2.4 ms,如图 3g 所示,  $\text{Yb}^{3+}$  发射的平均寿命超过 2 ms,接近辐射极限<sup>[30]</sup>。

异价掺杂引起的电荷不守恒会诱发缺陷态,对激子动力学影响很大。一般来说,缺陷态会捕获光生电子/空穴,导致主体材料激子光致发光的猝灭,而  $\text{Ce}^{3+}$  掺杂的  $\text{CsPbBr}_3$ <sup>[58]</sup> 则出现了相反的现象。这是因为  $\text{Ce}^{3+}$  与  $\text{Pb}^{2+}$  的离子半径相近,且形成的导带能级较高,不会引入缺陷态,从而保持了钙钛矿结构的完整性。另外,引入异价离子  $\text{Ce}^{3+}$  会提高  $\text{CsPbBr}_3$  PNCs 的导带电子密度,引起更多的带边光致发光发射,使光致发光强度提高。也就是说,  $\text{Ce}^{3+}$  掺杂诱导的近带边态具有辐射性质,能提供更多的发射位点,而不是非辐射捕获位点,使激子弛豫通道“展宽”。随着掺杂浓度的增加,  $\text{Ce}^{3+}$  掺杂  $\text{CsPbBr}_3$  的总光致发光强度显著增加, PLQY 从 41% 增加到 89%。

除上述镧系元素外,  $\text{Eu}^{3+}$  和  $\text{Tb}^{3+}$  还可共掺杂到  $\text{CsPbBr}_3$  PNCs 中,通过调节  $\text{Eu}^{3+}/\text{Tb}^{3+}$  的比例,掺杂后  $\text{CsPbBr}_3$  PNCs 可用于白光发光二极管的制备,其中  $\text{Tb}^{3+}$  跃迁发射绿光,  $\text{Eu}^{3+}$  跃迁发射红光<sup>[59]</sup>。

### 2.3 $\text{Sn}^{2+}$ 离子掺杂

由于 PNCs 中 Pb 的高毒性, Sn 作为与 Pb 同族的相邻元素,  $\text{Sn}^{2+}$  是取代  $\text{Pb}^{2+}$  的首选。尽管科学家们已经深入研究了 PNCs 体系中  $\text{Sn}^{2+}$  取代  $\text{Pb}^{2+}$ , 但与  $\text{PbI}_2$  诱导的潜在铅中毒相比,  $\text{SnI}_2$  对人体造成的危害更大<sup>[60]</sup>。

2016 年, Zhang 等<sup>[61]</sup>利用热注入法,将  $\text{PbBr}_2$  和  $\text{SnBr}_2$  溶于三辛基磷溶剂中,注入硬脂酸铯、OLA 和 OA,得到稳定的  $\text{CsPb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Br}_3$  PNCs,该产物发射性能显著依赖于  $\text{Sn}^{2+}$  的取代量。2018 年, Vitoreti 等<sup>[62]</sup>利用热注入法在 150 °C 溶有  $\text{PbBr}_2$  和  $\text{SnBr}_2$  的 ODE 溶液中注入油酸铯前驱体,在  $\text{Sn}^{2+}$  含量为 7% 时制备了 PLQY 高达 73.4% 的

$\text{CsPb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Br}_3$  PNCs,如图 4a 所示。反应温度、时间和原子数之比均影响产物的光学性能。研究发现,当 Pb 与 Sn 原子数之比为 1:1 或 1:2.5 时,产物为  $\text{CsPbBr}_3$  和  $\text{Cs}_4\text{PbBr}_6$  的混合物,当 Pb 与 Sn 原子数之比为 1:0 或 1:5 时,只生成了  $\text{Cs}_4\text{PbBr}_6$  PNCs。上述提到的  $\text{CsPb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Br}_3$  PNCs 均采用相对复杂的热注入法制备,反应温度较高,合成中还需要惰性气氛的保护,因此该方法成本较高,不适用于产物的大批量制备。

Deng 等<sup>[63]</sup>首次在室温下利用改进配体辅助再沉淀法合成了  $\text{CsPb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Br}_3$  PNCs,与采用热注入法相比,该方法合成的 PNCs 更稳定,且 PLQY 高达 91%,如图 4b 所示。2017 年, Stam 等<sup>[64]</sup>利用部分阳离子交换的方法,在室温下将纯化后的  $\text{CsPbBr}_3$  PNCs 和  $\text{MBr}_2$  ( $M = \text{Sn}^{2+}$ 、 $\text{Cd}^{2+}$ 、 $\text{Zn}^{2+}$ ) 混合在 OLA 中完成阳离子交换,反应时间较长,在保持高 PLQY (>50%) 和窄光致发光线宽 (80 meV) 的同时,产物吸收和发射光谱蓝移,这可归因于钙钛矿晶胞的收缩导致 Pb—Br 键变短,使得卤素八面体的配体场更强。Yang 等<sup>[65]</sup>在 2018 年提出卤素驱动  $\text{Pb}^{2+}$  和无毒的  $\text{Sn}^{2+}$  交换,即当  $\text{SnX}_2$  前驱体的卤素与  $\text{CsPbX}_3$  PNCs 的卤素不同时,卤素阴离子之间会发生交换反应以驱动阳离子交换。采用  $\text{SnI}_2$  进行阴离子交换反应会破坏八面体结构中的 Pb—Br 键,通过 X 射线光电子能谱分析离子交换后的 PNCs,发现八面体中的 Pb—Br 键的断裂及 Pb—OA 的形成。这种方法与  $\text{Mn}^{2+}$  掺杂中提到的阳离子交换原理相同<sup>[31]</sup>。

由于  $\text{Sn}^{2+}$  离子半径 (0.145 nm) 小于  $\text{Pb}^{2+}$  离子半径 (0.180 nm),  $\text{Sn}^{2+}$  取代  $\text{Pb}^{2+}$  会使 PNCs 的晶格收缩,带隙增大。利用热注入法合成  $\text{CsPb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Br}_3$  PNCs 时,随着  $\text{Sn}^{2+}$  取代量增加,  $\text{CsPb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Br}_3$  PNCs 吸收光谱的吸收边从 520 ( $x=0$ ) 蓝移到 496 nm ( $x=0.7$ ),带隙从 2.38 升高至 2.5 eV,光致发光峰向短波长方向移动,如图 4c 和 4d 所示,但  $\text{Sn}^{2+}$  在空气中不稳定,易氧化为  $\text{Sn}^{4+}$ ,使该产物 PLQY 由 71% 迅速降低至 37%<sup>[61]</sup>。而利用改进配体辅助再沉淀法合成  $\text{CsPb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Br}_3$  PNCs 时,  $x$  可实现从 0~0.7 调节,研究发现,  $\text{Sn}^{2+}$  掺杂量大于 10% 时,  $\text{CsPb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Br}_3$  PNCs 的光致发光强度开始下降,这是因为少量  $\text{Sn}^{2+}$  掺杂到  $\text{CsPbBr}_3$  PNCs 中会通过辐射复合提高光致发光强度,但进一步增加  $\text{Sn}^{2+}$  含量会产生大量的氧化缺陷态,导致  $\text{CsPbBr}_3$  PNCs 光致发光强度下降<sup>[63]</sup>。

由于  $\text{Sn}^{2+}$  容易被氧化成  $\text{Sn}^{4+}$ , Liu 等<sup>[66]</sup>利用热注入法直接合成了更稳定的掺杂  $\text{Sn}^{4+}$  的  $\text{CsPb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Br}_3$  PNCs,该产物 PL 强度显著高于  $\text{Sn}^{2+}$  掺杂的  $\text{CsPb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Br}_3$  PNCs。随着  $\text{Sn}^{4+}$  相对含量的增加,形成了  $\text{Cs}_2\text{SnBr}_6$  相,产物 PLQY 减小。研究发现,当  $\text{Sn}^{4+}$  取代  $\text{Pb}^{2+}$  的比例为 33% 时,  $\text{CsPb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Br}_3$  PNCs 的 PLQY 高达 83%。在热注入法

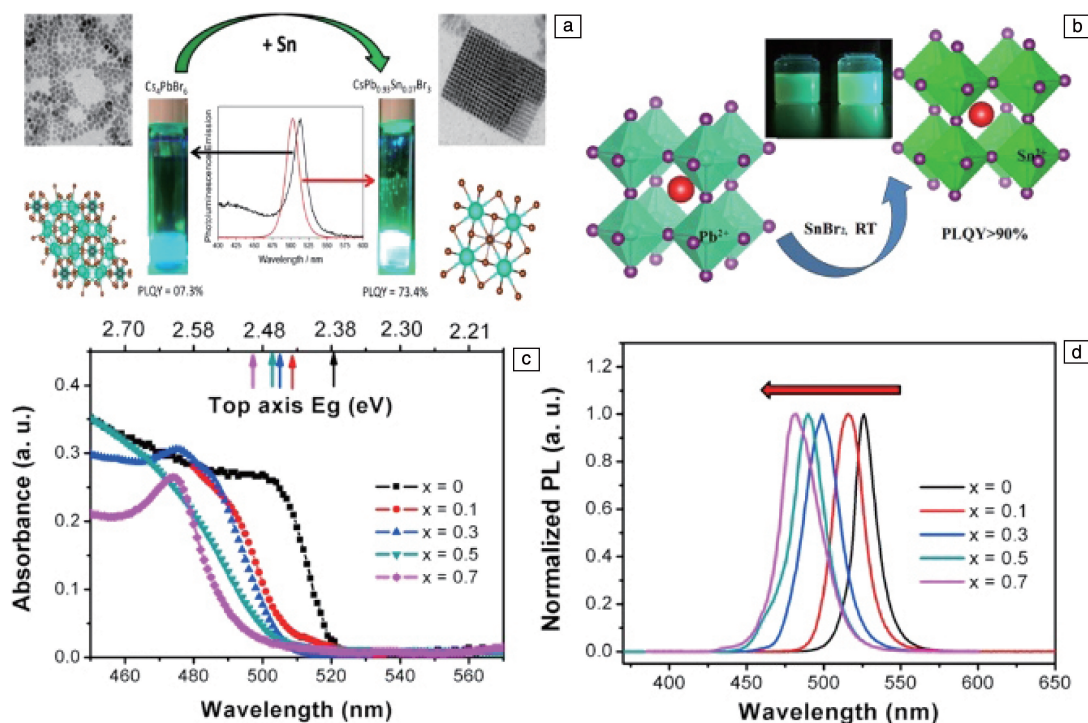


图 4 热注入法 (a) [62] 和改进配体辅助再沉淀法 (b) [63] 制备  $\text{CsPb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Br}_3$  钙钛矿纳米晶 (PNCs)；不同掺杂比例  $\text{CsPb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Br}_3$  PNCs ( $x=0, 0.1, 0.3, 0.5, 0.7$ ) 的吸收光谱 (c) 和荧光光谱 (d) [61]

Fig. 4 Preparation of  $\text{CsPb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Br}_3$  perovskite nanocrystals (PNCs) by hot injection method (a) [62] and improved ligand-assisted reprecipitation method (b) [63]; absorption spectra (c) and photoluminescence plots (d) of  $\text{CsPb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Br}_3$  PNCs as a function of Sn content ( $x=0, 0.1, 0.3, 0.5, 0.7$ ) [61]

合成  $\text{CsPbI}_3$  PNCs 时，将  $\text{SnCl}_2$  添加到前驱体中，利用  $\text{Cl}^-$  的钝化作用，可实现高稳定  $\text{CsPbI}_3$  PNCs 的合成。研究表明， $\text{Cl}^-$  作为表面改性离子在 PNCs 表面钝化缺陷，使  $\text{CsPbI}_3$  PNCs 的 PLQY 显著提高 [67]。

#### 2.4 其它离子掺杂

除了常见的过渡金属离子  $\text{Mn}^{2+}$ 、 $\text{Ln}^{3+}$  和  $\text{Sn}^{2+}$  掺杂之外，碱土金属离子 ( $\text{Ba}^{2+}$ 、 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Sr}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ ) 也成功掺杂进 PNCs 中。碱土金属是元素周期表中容易失去最外层的 2 个电子，形成带 2 个电荷的阳离子的化学元素。碱土金属的离子半径与  $\text{Pb}^{2+}$  的离子半径相当或相对较小，如  $\text{Sr}^{2+}$ 、 $\text{Ca}^{2+}$  和  $\text{Pb}^{2+}$  的离子半径分别为 0.118, 0.1 和 0.119 nm，基于戈德施密特法则和量子力学原理，碱土金属更适用于取代 PNCs 结构中的  $\text{Pb}^{2+}$  [68]。在 PNCs 中，紫光  $\text{CsPbCl}_3$  的 PLQY 最低，Chen 等 [69] 在前驱体中分别加入  $\text{BaCl}_2$ 、 $\text{CaCl}_2$ 、 $\text{SrCl}_2$  和  $\text{MgCl}_2$ ，利用热注入法合成了  $\text{Ba}^{2+}$ 、 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Sr}^{2+}$  和  $\text{Mg}^{2+}$  掺杂的  $\text{CsPbCl}_3$  PNCs，加入  $\text{CaCl}_2$  时所得产物的 PLQY 最高达 77.1%。根据光谱表征发现，未掺杂和  $\text{Ba}^{2+}$  掺杂的  $\text{CsPbCl}_3$  PNCs 具有极低的 PLQY，而  $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{Ca}^{2+}$  和  $\text{Sr}^{2+}$  掺杂的  $\text{CsPbCl}_3$  PNCs 的 PLQY 显著提高，如图 5a 所示。通过实验和理论计算发现，不同碱土金属离子对 PNCs 作用不同的原因是离子

掺杂位置的不同， $\text{Ba}^{2+}$  进入 PNCs 的核心位置，而  $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Sr}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$  则存在于 PNCs 的表面，形成钝化层，抑制原子空位的形成和非辐射复合，增强晶格的近程有序性，因此存在于 PNCs 表面的金属离子提高了  $\text{CsPbCl}_3$  PNCs 的 PLQY。与前文提到  $\text{Mn}^{2+}$  掺杂引起  $\text{CsPbCl}_3$  PNCs 的双发射峰不同，碱土金属离子掺杂不会改变  $\text{CsPbCl}_3$  PNCs 光谱的发射峰位，仅提高 PLQY。在合成  $\text{CsPbI}_3$  PNCs 时加入  $\text{SrCl}_2$ ，利用  $\text{Sr}^{2+}$  阳离子和表面  $\text{Cl}^-$  阴离子的钝化作用，可实现高稳定性  $\text{CsPbI}_3$  PNCs 的合成。研究表明，当  $\text{SrCl}_2$  掺杂量为 10% 时， $\text{CsPbI}_3$  PNCs 的 PLQY 由 65% 提高到 84%，在空气中 2 个月无降解 [70]。

掺杂  $\text{Ni}^{2+}$  也会提高  $\text{CsPbI}_3$  PNCs 的稳定性，图 5b 为立方  $\text{CsPbI}_3$  PNCs 中  $\text{Pb}^{2+}$  被  $\text{Ni}^{2+}$  取代的原子模型，图 5c 为未掺杂和  $\text{Ni}^{2+}$  掺杂的  $\text{CsPbI}_3$  PNCs 静置 5 和 60 d 后的照片，由此可见，掺杂  $\text{Ni}^{2+}$  后  $\text{CsPbI}_3$  PNCs 稳定性显著提高。通过比较不含  $\text{Ni}^{2+}$  和引入  $\text{Ni}^{2+}$  的  $\text{CsPbI}_3$  PNCs 的吸收光谱和光致发光光谱，发现掺杂后  $\text{CsPbI}_3$  PNCs 吸收边和 PL 峰位几乎没有变化，与  $\text{Mn}^{2+}$  掺杂对  $\text{CsPbI}_3$  PNCs 的影响相同，但其 PLQY 提高至 81%，如图 5d 所示。此外，图 5e 表明，未掺杂的 PNCs 静置 5 d 后发射淬灭，但掺杂  $\text{Ni}^{2+}$  的 PNCs 在 45 d 后仍保持一定的发射强度 [71]。



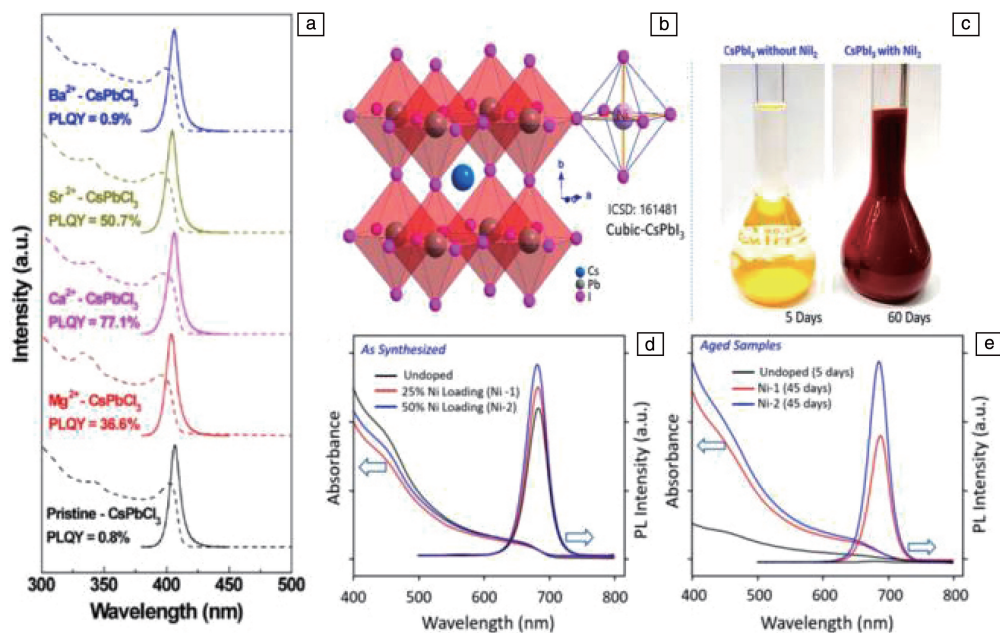


图 5 碱土金属离子 ( $\text{Ba}^{2+}$ 、 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Sr}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ ) 掺杂  $\text{CsPbCl}_3$  钙钛矿纳米晶 (PNCs) 的吸收光谱和荧光光谱 (a)<sup>[69]</sup>;  $\text{Ni}^{2+}$  掺杂  $\text{CsPbI}_3$  PNCs 的原子模型 (b), 未掺杂和  $\text{Ni}^{2+}$  掺杂  $\text{CsPbI}_3$  PNCs 静置 5 和 60 d 后的照片 (c), 不同  $\text{Ni}^{2+}$  掺杂浓度的  $\text{CsPbI}_3$  PNCs 的吸收光谱和荧光光谱 (d), 不同  $\text{Ni}^{2+}$  掺杂浓度的  $\text{CsPbI}_3$  PNCs 静置 5 和 45 d 后的荧光光谱 (e)<sup>[71]</sup>

Fig. 5 UV-vis absorption and photoluminescence spectra of pristine and  $\text{AE}^{2+}$  ( $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ) - $\text{CsPbCl}_3$  perovskite nanocrystals (PNCs) (a)<sup>[69]</sup>, atomic model showing  $\text{Ni}(\text{II})$  in the  $\text{Pb}$  site of the perovskite  $\text{CsPbI}_3$  PNCs (b), digital images of undoped and  $\text{Ni}(\text{II})$  doped  $\text{CsPbI}_3$  dispersed nanocrystal solution after 5 and 60 d, respectively (c), absorption and photoluminescence spectra of undoped and  $\text{Ni}^{2+}$  doped  $\text{CsPbI}_3$  PNCs (d), absorption and photoluminescence spectra of undoped and different  $\text{Ni}^{2+}$  doped  $\text{CsPbI}_3$  PNCs after 5 and 45 d, respectively (e)<sup>[71]</sup>

$\text{Bi}^{3+}$  和  $\text{Pb}^{2+}$  的电子数相等, 且离子半径也接近, 因此  $\text{Bi}^{3+}$  可用于取代 PNCs 的  $\text{Pb}^{2+}$ 。以  $\text{BiBr}_3$ 、 $\text{PbBr}_2$  和油酸铅为反应物, 利用热注入法在  $\text{CsPbBr}_3$  PNCs 中掺杂异价  $\text{Bi}^{3+}$  离子, 可有效改善  $\text{CsPbBr}_3$  PNCs 的表面电荷转移<sup>[72, 73]</sup>。时间分辨光致发光光谱和瞬态吸收光谱表明, 掺杂剂不仅引起 PNCs 的带隙发生变化, 也促进了 PNCs 与分子受体界面的电荷转移。Mondal 等<sup>[74]</sup> 在室温下用  $\text{CdCl}_2$  处理弱发光的  $\text{CsPbCl}_3$  PNCs, 在不影响光致发光峰位和半峰宽的情况下,  $\text{CsPbCl}_3$  PNCs 的 PLQY 从 3% 提高到  $(96 \pm 2)\%$ 。在热注入法前驱体中加入  $\text{CuCl}$  合成  $\text{Cu}^+$  掺杂的  $\text{CsPbCl}_3$  PNCs,  $\text{Cu}^+$  会钝化表面, 掺杂后  $\text{CsPbCl}_3$  PNCs 的 PLQY 最高可达 98%<sup>[75]</sup>。过渡金属元素  $\text{Cu}^{2+}$  半径较小, 是 PNCs 的另一种潜在掺杂剂。 $\text{Cu}^{2+}$  掺杂的混合卤化物  $\text{CsPb}_{1-x}\text{Cu}_x(\text{Br/Cl})_3$  PNCs 在 450~460 nm 范围内呈蓝色发射, PLQY 超过 80%, 由于  $\text{Cu}^{2+}$  离子半径小于  $\text{Pb}^{2+}$ , 导致掺杂后八面体收缩, 且  $\text{Cu}-\text{X}$  键生成能高于  $\text{Pb}-\text{X}$  键, 掺杂后形成更稳定的晶格结构, 使得  $\text{Cu}^{2+}$  掺杂的混合卤化物  $\text{CsPb}_{1-x}\text{Cu}_x(\text{Br/Cl})_3$  PNCs 热稳定性得到显著提高<sup>[76]</sup>。Chen 等<sup>[77]</sup> 在室温下利用  $\text{CuX}_2$  和油胺作为卤素前驱体, 与  $\text{CsPbX}_3$  PNCs 混合发生阴离子交换反应,

分别经  $\text{CuCl}_2$  或  $\text{CuBr}_2$  处理后,  $\text{CsPbX}_3$  PNCs 的 PLQY 从 2.7% 提高到 12.3% 和 92.6%。由于  $\text{Zn}^{2+}$  离子半径小于  $\text{Pb}^{2+}$ , 将  $\text{Zn}^{2+}$  引入  $\text{CsPbI}_3$  PNCs 会导致晶格收缩, 有效提高了  $\text{CsPbI}_3$  PNCs 的稳定性, 基于  $\text{Zn}^{2+}$  掺杂  $\text{CsPbI}_3$  PNCs 的发光二极管峰值外部量子效率达到了 15.1%<sup>[78]</sup>。

### 3 结 语

掺杂是在不改变本体材料结构和基本性质的同时将杂质原子引入目标晶格的过程。对半导体材料进行掺杂, 可对其物理化学性质进行修饰。对  $\text{ABX}_3$  型钙钛矿纳米晶 (perovskite nanocrystals, PNCs) 进行 B 位点掺杂, A 为一价阳离子 (如  $\text{Cs}^+$ ), B 为二价金属铅离子 ( $\text{Pb}^{2+}$ ), X 为一价卤素阴离子 ( $\text{Cl}^-$ 、 $\text{Br}^-$ 、 $\text{I}^-$ ), 掺杂后的 PNCs 光学性质和稳定性得到改善, 同时降低了 Pb 含量, 改善了毒性问题。本文综述了 PNCs 的研究背景, 并讨论了  $\text{ABX}_3$  型 PNCs 的 B 位掺杂合成方法及对材料性能的影响。利用  $\text{Mn}^{2+}$  和  $\text{Ln}^{3+}$  对 PNCs 的 B 位点进行掺杂, 掺杂后的 PNCs 均表现出多峰发射的特性, 且发射峰来源于掺杂离子的能级跃迁。 $\text{Mn}^{2+}$  掺杂的 PNCs 的发光峰位在 600 nm 左右,  $\text{Yb}^{3+}$  掺杂的 PNCs 的发光峰位在 1000 nm 左右, 由于  $\text{Yb}^{3+}$

掺杂具有量子裁剪现象, 故 PNCs 的荧光量子产率 (photoluminescence quantum yield, PLQY) 超过 100%。 $\text{Sn}^{2+}$  的泡利电负性高于  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Sn}^{2+}$  取代  $\text{Pb}^{2+}$  会使光谱红移, 但  $\text{Sn}^{2+}$  容易氧化成  $\text{Sn}^{4+}$ 。在合成  $\text{CsPbX}_3$  PNCs 的前驱体中添加金属卤化盐 (如  $\text{CaCl}_2$ 、 $\text{SrCl}_2$ 、 $\text{MgCl}_2$ 、 $\text{NiCl}_2$ 、 $\text{ZnCl}_2$ 、 $\text{CuCl}$  和  $\text{CuCl}_2$ ), 产物的 PLQY 得到了提高, 这归因于  $\text{Cl}^-$  的表面钝化作用。因此将金属卤化盐更换为金属醋酸盐,  $\text{CsPbX}_3$  PNCs 的 PLQY 并没有增加。

由于 PNCs 具有高 PLQY、合成方法简便、在室温下有大规模生产潜力等优点, 是下一代光电子器件的潜在候选材料之一。但实现 PNCs 的商业化应用仍存在一些挑战, 如提高稳定性、降低 Pb 含量、减少自吸收等。掺杂原子在 PNCs 中的存在位置也会影响 PNCs 的性能, 相关科研人员未来的研究目标则是利用更加先进的测试手段并结合理论计算, 实现对 PNCs 中掺杂原子的精准定位。对 PNCs 进行掺杂, 在降低其毒性的同时使其保持较高的 PLQY, 并且可将它包裹在耐水基体中, 以使掺杂后 PNCs 具有更好的稳定性, 是未来研究的主要方向。

#### 参考文献 References

- [1] FAN Q, BIESOLD G V, MA J, *et al.* *Angewandte Chemie International Edition*[J], 2020, 59(3): 1030–1046.
- [2] WANG S, BI C, YUAN J, *et al.* *American Chemical Society Energy Letters*[J], 2018, 3(1): 245–251.
- [3] SHI H, ZHANG X, SUN X, *et al.* *The Journal of Physical Chemistry C*[J], 2019, 123(32): 19844–19850.
- [4] DAI J, XI J, ZU Y, *et al.* *Nano Energy*[J], 2020, 70: 104467.
- [5] WU L, HU H, XU Y, *et al.* *Nano Letters*[J], 2017, 17(9): 5799–5804.
- [6] ZHANG Y, ZHU H, ZHENG J, *et al.* *The Journal of Physical Chemistry C*[J], 2019, 123(7): 4502–4511.
- [7] SETH S, SAMANTA A. *Scientific Reports*[J], 2016, 6: 37693.
- [8] UDAYABHASKARARAO T, KAZES M, HOUBEN L, *et al.* *Chemistry of Materials*[J], 2017, 29(3): 1302–1308.
- [9] PROTESCU L, YAKUNIN S, BODNARCHUK M I, *et al.* *Nano Letters*[J], 2015, 15(6): 3692–3696.
- [10] LI X, WU Y, ZHANG S, *et al.* *Advanced Functional Materials*[J], 2016, 26(15): 2435–2445.
- [11] AKKERMAN Q A, RAINO G, KOVALENKO M V, *et al.* *Nature Materials*[J], 2018, 17: 394–405.
- [12] RAINOE G, NEDELCO G, PROTESCU L, *et al.* *American Chemical Society Nano*[J], 2016, 10(2): 2485–2490.
- [13] ZHANG Q, CHANG C, ZHAO W, *et al.* *Optics Letters*[J], 2018, 43(24): 5925–5928.
- [14] KIM H P, KIM J, KIM B S, *et al.* *Advanced Optical Materials*[J], 2017, 5(7): 1600920.
- [15] SHI Y, XI J, LEI T, *et al.* *Applied Materials Interfaces*[J], 2018, 10(11): 9849–9857.
- [16] XU L J, WORKU M, HE Q Q, *et al.* *The Journal of Physical Chemistry Letters*[J], 2019, 10(19): 5836–5840.
- [17] ZHENG X, HOU Y, SUN H T, *et al.* *The Journal of Physical Chemistry Letters*[J], 2019, 10(10): 2629–2640.
- [18] LU M, ZHNAG X, BAI X, *et al.* *American Chemical Society Energy Letters*[J], 2018, 3(7): 1571–1577.
- [19] LIU W, LIN Q, LI H, *et al.* *Journal of the American Chemical Society*[J], 2016, 138(45): 14954–14961.
- [20] TRAVIS W, GLOVER E, BRONSTEIN H, *et al.* *Chemical Science*[J], 2016, 7: 4548–4556.
- [21] MIR W J, JAGADEESWAEAEAO M, DAS S, *et al.* *American Chemical Society Energy Letters*[J], 2017, 2(3): 537–543.
- [22] YONG Z J, GUO S Q, MA J P, *et al.* *Journal of the American Chemical Society*[J], 2018, 140(31): 9942–9951.
- [23] LIU H, WU Z, SHAO J, *et al.* *American Chemical Society Nano*[J], 2017, 11(2): 2239–2247.
- [24] YADAV R S, PANDEY S K, PANDEY A S, *et al.* *Journal of Luminescence*[J], 2011, 131(9): 1998–2003.
- [25] OZAROWSKI A, MCGARVEY B R, SARKAR A B, *et al.* *Inorganic Chemistry*[J], 1988, 27(4): 628–635.
- [26] LI G R, QU D L, ZHAO W X, *et al.* *Electrochemistry Communications*[J], 2007, 9(7): 1661–1666.
- [27] QUAN Z, WANG Z, YANG P, *et al.* *Inorganic Chemistry*[J], 2007, 46(4): 1354–1360.
- [28] SHARMA V K, GOKYAR S, KELESTEMUR Y, *et al.* *Small*[J], 2015, 10(23): 4961–4966.
- [29] PAROBEK D, ROMAN B J, DONG Y, *et al.* *Nano Letters*[J], 2016, 16(12): 7376–7380.
- [30] MIR W J, MAHOR Y, LOHAR A, *et al.* *Chemistry of Materials*[J], 2018, 30(22): 8170–8178.
- [31] HUANG G, WANG C, XU S, *et al.* *Advanced Materials*[J], 2017, 29(29): 1700095.
- [32] LI F, XIA Z, GONG Y, *et al.* *Journal of Materials Chemistry C*[J], 2017, 5: 9281–9287.
- [33] GAO D, QIAO B, XU Z, *et al.* *The Journal of Physical Chemistry C*[J], 2017, 121(37): 20387–20395.
- [34] ADHIKARI S D, DUTTA S K, DUAAT A, *et al.* *Angewandte Chemie International Edition*[J], 2017, 56(30): 8746–8750.
- [35] XU K, LIN C C, XIE X, *et al.* *Chemistry of Materials*[J], 2017, 29(10): 4265–4272.
- [36] PAROBEK D, DONG Y, QIAO T, *et al.* *Chemistry of Materials*[J], 2018, 30(9): 2939–2944.
- [37] QIAO T, PAROBEK D, DONG Y, *et al.* *Nanoscale*[J], 2019, 11: 5247–5253.
- [38] VOLONAKIS G, FILIP M R, HAGHIGHIRAD A A, *et al.* *The Journal of Physical Chemistry Letters*[J], 2016, 7(7): 1254–1259.
- [39] RAVI V K, SINGHAI N, NAG A. *Journal of Materials Chemistry A*[J], 2018, 6: 21666–21675.
- [40] VOLONAKIS G, HAGHIGHIRAD A A, MILOT R L, *et al.* *Journal of Physical Chemistry Letters*[J], 2017, 8(4): 772–778.
- [41] LOCARDI F, CIRRGANO M, BARANOV D, *et al.* *Journal of the*

- American Chemical Society[J], 2018, 140(40): 12989–12995.
- [42] MAHALINGAM V, VETRONE F, NACCACHE R, *et al.* Advanced Materials[J], 2009, 21(40): 4025–4028.
- [43] MOORE E G, SAMUEL A P, RAYMOND K N. Account of Chemical Research[J], 2009, 42(4): 542–552.
- [44] MIR W J, SHEIKH T, ARFIN H, *et al.* NPG Asia Materials[J], 2020, 12: 9.
- [45] HUDRY D, HOWARD I A, POPESCU P, *et al.* Advanced Materials[J], 2019, 31(26): 1900623.
- [46] ZHOU D, LIU D, PAN G, *et al.* Advanced Materials[J], 2017, 29(42): 1704149.
- [47] PAN G, BAI X, YANG D, *et al.* Nano Letters[J], 2017, 17(12): 8005–8011.
- [48] MILSTEIN T J, KROUPA D M, GAMELIN D R, *et al.* Nano Letters[J], 2018, 18(6): 3792–3799.
- [49] LEE W, HONG S, KIM S, *et al.* Journal of Physical Chemistry Letters C[J], 2019, 123(4): 2665–2672.
- [50] LUO B, LI F, XU K, *et al.* Journal of Materials Chemistry C[J], 2019, 7: 2781–2808.
- [51] MAHOR Y, MIR W J, NAG A. Journal of Physical Chemistry Letters C[J], 2019, 123(25): 15787–15793.
- [52] LOCARD F, SARTORI E, BUHA J, *et al.* American Chemical Society Energy Letters[J], 2019, 4(8): 1976–1982.
- [53] RAVI V K, SINGHAI N, NAG A, *et al.* Journal of Materials Chemistry A[J], 2018, 6: 21666–21675.
- [54] MILSTEIN T J, KLUHERZ K T, KROUPA D M, *et al.* Nano Letters[J], 2019, 19(3): 1931–1937.
- [55] MA J P, CHEN Y M, ZHANG L M, *et al.* Journal of Materials Chemistry C[J], 2019, 7: 3037–3048.
- [56] ENDE B M, AARTS L, MEIJERINK A. Advanced Materials[J], 2009, 21(30): 3073–3077.
- [57] LI X, DUAN S, LIU H, *et al.* Journal of Physical Chemistry Letters[J], 2019, 10(3): 487–492.
- [58] YAO J S, GE J, HAN B N, *et al.* Journal of the American Chemical Society[J], 2018, 140(10): 3626–3634.
- [59] CHENG Y, SHEN C, SHEN L, *et al.* American Chemical Society Applied Materials Interfaces[J], 2018, 10(25): 21434–21444.
- [60] BABAYIGIT A, THANH D D, ETHIRAJAN A, *et al.* Scientific Reports[J], 2016, 6: 18721.
- [61] ZHANG X, CAO W, WANG W, *et al.* Nano Energy[J], 2016, 30: 511–516.
- [62] VITORETI A B F, AGOURAM S, FUENTE M S, *et al.* Journal of Physical Chemistry Letters C[J], 2018, 122(25): 14222–14231.
- [63] DENG J, WANG H, XUN J, *et al.* Materials Design[J], 2020, 185: 108246.
- [64] STAM W, GEUCHIES J J, ALTANTZIS T, *et al.* Journal of the American Chemical Society[J], 2017, 139(11): 4087–4097.
- [65] LI M, ZHANG X, POSTOLEK K M, *et al.* Journal of Materials Chemistry C[J], 2018, 6: 5506–5513.
- [66] WANG H C, WANG W, TANG A C, *et al.* Angewandte Chemie[J], 2017, 56(44): 13650–13654.
- [67] LIU S, CHEN Y, ZHAO Y, *et al.* Materials Letters[J], 2020, 259: 126857.
- [68] SHANNON R D. Acta Crystallogr Section A Foundations and Advances[J], 1976, 32(5): 751–767.
- [69] CHEN J K, MA J P, GUO S Q, *et al.* Chemistry Materials[J], 2019, 31(11): 3974–3983.
- [70] LU M, ZHANG X, ZHANG Y, *et al.* Advanced Materials[J], 2018, 30(50): 1804691.
- [71] BEHERA R K, DUTTA A, GHOSH D, *et al.* Journal of Physical Chemistry Letters[J], 2019, 10(24): 7916–7921.
- [72] BEGUM R, PARIDA M R, ABDELHADY A L, *et al.* Journal of the American Chemical Society[J], 2017, 139(2): 731–737.
- [73] RAO L, DING X, DU X, *et al.* Beilstein Journal of Nanotechnology[J], 2019, 10: 666–676.
- [74] MONDAL N, DE A, SAMANTA A. American Chemical Society Energy Letters[J], 2019, 4(1): 32–39.
- [75] DE A, DAS S, MONDAL N, *et al.* American Chemical Society Materials Letters[J], 2019, 1(1): 116–122.
- [76] BI C, WANG S, LI Q, *et al.* Journal of Physical Chemistry Letters[J], 2019, 10(5): 943–952.
- [77] CHEN Y C, CHOU H L, LIN J C, *et al.* Journal of Physical Chemistry Letters C[J], 2019, 123(4): 2353–2360.
- [78] SHEN X, ZHANG Y, KERSHAW S V, *et al.* Nano Letters[J], 2019, 19(3): 1552–1559.

(编辑 费蒙飞)



特约撰稿人李红博

李红博:男,1982年生,北京理工大学材料学院教授、博士生导师,入选国家级高层次人才计划。2010年博士毕业于中国科学院理化技术研究所,2010~2017年先后在意大利理工学院和美国洛杉矶拉

莫斯国家实验室从事博士后研究。主要从事无机半导体纳米晶的可控合成,光谱性质研究以及光电器件的应用开发研究。任 *Energy Materials Advance*, *Rare Metals* 和《中国材料进展》期刊

青年编委;中国感光学会青年理事、副主任;中国材料研究学会纳米材料与器件分会青年理事。主持国家自然科学基金青年项目、面上项目和国际合作交流项目。在 *Nature Energy*, *Nature*

*Photonics*, *Advanced Materials*, *Advanced Energy Materials*, *Matter*, *Journal of the American Chemical Society*, *Nano Letters* 等国际顶级期刊上发表论文60余篇,被引5000余次, H 因子55。