



学校要闻

- 中国共产党南京理工大学第...
- 中国共产党南京理工大学第...
- 校党委理论学习中心组举行...
- 学校举行党的十九届四中全...
- 王泽山院士在“奋斗的我...
- 第二届兵器工程大会在宁召...
- 校党委理论学习中心组举行...
- 学校领导班子召开对照党章...

综合新闻

- 法国梅斯市市长代表团来校...
- 新型显示重点实验室在X射...
- 我校三名博士研究生入选中...
- 2019年度全省新材料产业...
- 第十一届江苏省MBA发展...
- 赵永好教授当选玄武区侨联...
- 我校民盟副主委沈家聪教授...
- 造就高端交通工具设计人才...

南理工报



南京理工大学

首页 综合新闻

《先进材料》报道曾海波团队第二代全无机钙钛矿发光量子点成果

2019-06-21 来源: 材料科学与工程学院 作者: 李晓明 杨丹丹 审核人: 徐宁 编辑: 阅读: 1789

随着半导体行业日新月异的发展,全无机钙钛矿材料以结构的多样性及其优异的光电性能迅速成为下一代新型显示发光材料。全无机钙钛矿量子点由于窄发射,广色域,高量子效率及较高的载流子迁移率,使其在发光二极管和太阳能电池领域迅速发展。近几年,钙钛矿量子点LED和太阳能电池的器件效率迅速突破了20%。与此同时,科研工作者利用薄膜的界面修饰,器件钝化,维度工程调控等方法一直致力于解决器件的稳定性。但是要真正实现工业化应用,钙钛矿量子点的稳定性有待解决。

近期,我校材料学院新型显示材料与器件工信部重点实验室提出了全无机钙钛矿量子点的表面钝化新策略,解决了发光性能的提纯和存储稳定性问题,发展了该体系新一代量子点。相关研究成果“CsPbBr₃ Quantum Dots 2.0: Benzenesulfonic AcidEquivalent Ligand Awakens Complete Purification”为题,于2019年6月在线发表在材料科学领域重要期刊《Advanced Materials》(Adv. Mater. 2019, 1900767;DOI:10.1002/adma.201900767, IF=21.95)。曾海波教授和青年教授李晓明为通讯作者,第一作者为博士生杨丹丹。

全无机钙钛矿量子点是离子型晶体,钙钛矿量子点与表面配体之间处于高度动态的过程,在形核和纯化过程卤素离子会部分缺失,从而导致表面形成卤素空位缺陷。经过多次纯化,存储,光照和加热下,量子点颗粒尺寸会聚集长大,最终影响CsPbBr₃钙钛矿量子点的纯化,存储,光和热稳定性。因此,卤素空位缺陷是制约钙钛矿量子点荧光量子效率和稳定性的一个关键性科学问题。

近期,该团队针对以上科学问题取得了系列研究成果:采用原位和后处理钝化卤素空位策略,构筑了完整的Pb-X八面体,减少了载流子缺陷俘获状态,提高了CsPbX₃量子点的荧光量子效率(Adv. Optical Mater. 2019, 1900276, DOI:10.1002/adom.201900276),实现了接近理论极限的近100%荧光量子效率(ACS Energy Lett. 2018, 2030-2037, DOI:10.1021/acsenergylett.8b01025, 图1),受邀在ACS Energy Lett.发表了领域展望文(ACS Energy Lett. 2019, 4, 673-681, DOI: 10.1021/acsenergylett.8b02100)。

最近,该领域很多研究人员选用羧酸、磷酸等空间位阻较大的配体代替油酸或油胺增强CsPbX₃量子点稳定性。但是,以上的钝化策略没有完全脱离油酸和油胺配体,在合成和纯化过程会造成部分配体的缺失,使得更多的铅原子裸露在量子点的表面,在多次钝化和长期存储过程,量子点会发生团聚长大。过量的配体和新产生的缺陷严重影响了载流子的注入效率与有效复合,从而大大阻碍了器件性能和稳定性的进一步提高。如何解决多次纯化保持高量子效率及储存稳定性成为一个迫在眉睫的问题,改革性的技术势必成为新一轮的竞争力。

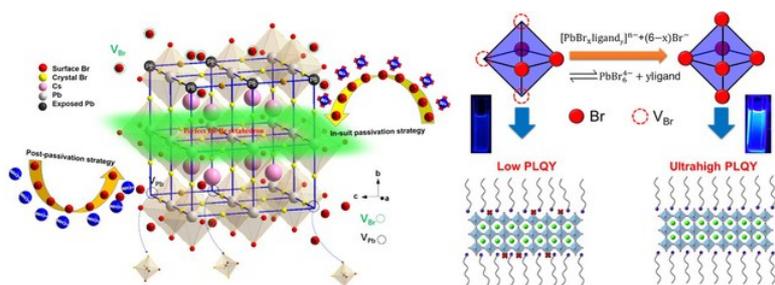


图1钙钛矿量子点表面因素空位的相关研究和原位因素钝化策略

从油酸和油胺的表面态分析,由于氮的电负性比较强,溴元素的电子云会被吸引到远离铅的位置,降低了铅与溴元素之间的静电相互作用,导致有机胺与溴元素一起从表面脱落,形成卤素空位缺陷,从而降低量子点的量子效率和稳定性。从纯油酸体系的表面态分析,可以有效避免油酸和油胺配体之间的质子转移,减少表面配体的损失,从而提高钙钛矿量子点的稳定性。但是,大部分的油酸配体吸附在量子点的表面,油酸根基团需要与带正电的铅离子配位,易于形成不完整铅溴八面体,从而产生大量的溴空位,这将导致钙钛矿量子效率的降低。针对平衡稳定性和量子效率的问题,迫切需要一种强配位的酸性配体钝化卤

素空位，即可以提高钙钛矿量子点的稳定性，又保留了高量子效率（图2）。

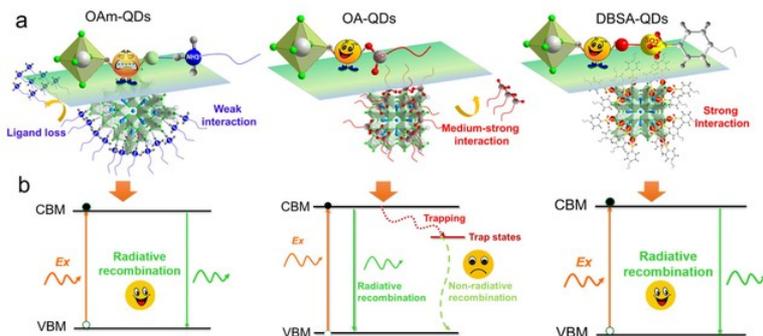


图2不同配体下CsPbBr₃量子点的配位示意图

设想这种等效配体即能起到溴离子的作用，又具有独立的结构，同时保证钙钛矿量子点的高荧光量子效率和提纯稳定性。张胜利教授对其进行理论计算，有助于研究十二烷基苯磺酸配体对钙钛矿电子结构的影响，以及十二烷基苯磺酸配体与钙钛矿量子点表面相互作用的强弱。从电子结构分析，钙钛矿量子点卤素原子的4p和铅原子的6p轨道位于带边，主要形成空位缺陷。铯原子对带边的电子结构影响比较小，使得激子的复合主要在Pb-Br八面体中产生。进一步说明，铅和溴原子态的变化主要影响钙钛矿纳米晶的光学性能。当量子点表面存在溴空位时，铅外围电子的波函数离域到外层空间，铅的能级降低，从而在导带附近形成缺陷能级。当表面的溴空位吸附十二烷基苯磺酸之后，伴随着缺陷能级的消失。由此可以推断十二烷基苯磺酸配体有效的钝化表面卤素空位缺陷，并且与量子点表面具有强配位作用，可能获得高效稳定的量子点。¹H NMR和DOSY等关键数据表明十二烷基苯磺酸与量子点表面具有较强的配位作用，经过多次纯化和存储，仍然保持高量子效率 (> 90%) 和5个月的存储稳定性，在光和热的作用下，DBSA合成的量子点保持400 min (405 nm, 820 mW cm⁻²) 的光稳定性和10000 min (60°C) 的热稳定性。除此之外，短链且配位能力较强的十二烷基苯磺酸为后续核—壳结构的构筑提供理论和实验基础，从而拓宽钙钛矿量子点的应用前景。

该工作得到了国家自然科学基金，中国科学技术学会，江苏省自然科学基金等项目的资助。