铯前体设计提升钙钛矿量子点ASE性能

作者：writer 来源：科学网

本文原地址：https://www.iikx.com/news/progress/33439.html

本文仅供学习交流之用，版权归原作者所有，请勿用于商业用途！

铯前体设计提升钙钛矿量子点ASE性能。 导读

自20世纪60年代初问世，半导体激光器凭借其体积小、使用寿命长、可靠性好的特点，朝着高度集成化和商业化的方向发展。在此背景下，作为可用于放大自发辐射（ASE）和激光器的新型增益介质的钙钛矿量子点，在小型化激光器件方面具有巨大的潜力。

卤化铅钙钛矿量子点（QDs）因其独特的发光性能而受到广泛的研究，如可调的发射波长、高的光学增益性能、高的光致发光量子产率、制备工艺简单经济又高效以及可用于溶液加工等。钙钛矿量子点通常是基于热注入工艺制备得到的，但这种方法还存在着许多问题。其中一个最明显的问题是在大批量多批次的制备过程中不同批次间的量子点产物质量和性能差异较大。即使不同批次间的合成条件与最优性能量子点的合成条件一致，但不同批次制备的量子点却难以保持同样优异的性能。其次，差的批次重复性会降低量子点的质量，导致其内部存在着缺陷诱导的非辐射复合过程以及俄歇复合过程，这会大大影响量子点的光学性能。更为重要的是，作为一种增益介质，低的增益阈值至关重要，但通常量子点内部存在的多激子俄歇复合与双激子受激发射存在着竞争关系，俄歇非辐射复合能在高激发密度下迅速消耗多激子，从而明显降低光增益的持续时间。碳酸铯（Cs2CO3）通常被用于制备油酸铯（CsOL）前驱体并参与整个反应过程，因此CsOL的溶解度和反应状态也会影响量子点的形核和生长过程。然而，Cs2CO3在OA和十八烯的环境下通常难以完全转化为CsOL前驱体，导致在低温下铯前驱体易析出，而在热注入的过程中难以一直保持铯前驱体的高温状态，这会导致部分铯无法参与量子点的合成。这也是导致量子点批次性较差的最重要的原因。因此，如果想要获得批次稳定的且具有优异的光学性能的钙钛矿量子点，铯源前驱体的质量至关重要。

针对以上难题，为了降低批量获取具有优秀性能的钙钛矿量子点的制备条件，哈尔滨工程大学的王文鑫团队设计了一种新型的铯源前驱体配方用于制备高质量的CsPbBr3量子点，该配方主要是使用双功能的醋酸根（AcO-）和短支链配体2-己基癸酸（2-HA）来对铯源前驱体进行优化，提高了钙钛矿量子点的批次重复性和光学性能，大大抑制了俄歇复合过程，明显降低了量子点的放大自发辐射的阈值，第一作者为陶亮、毕成浩，通讯作者为毕成浩，王文鑫。

该成果以High-quality perovskite quantum dots with excellent reproducibility and amplified spontaneous emission by optimization of cesium precursor为题发表于Light: Advanced Manufacturing。

双功能醋酸根离子的作用机制分析

首先我们验证了醋酸根离子在铯前驱体中的作用，我们分别使用好了两种铯盐（碳酸铯，醋酸铯

）制备了铯前驱体，图1a-b和表1共同展示了铯源在油胺油酸中的溶解度情况，可以明显的看出醋酸铯的溶解度大于碳酸铯。为了可以更好的展示铯源的溶解度的优化对量子点品质的影响，我们在不同的温度下基于两种铯源制备了多个批次的量子点并统计了不同批次下量子点的半峰宽、发光波长、尺寸分布和PLQY。如图1c-f所示，使用醋酸铯作为铯源来制备量子点具有更窄的半峰宽、更集中的峰位分布、更均匀的尺寸、更高的PLQY。图1g展示了不同铯源来合成量子点的机理。与传统的钙钛矿量子点使用碳酸铯作为铯源的配方相比，使用醋酸铯作为铯源在油酸油胺中的溶解度更大，从而铯源向铯前驱体的转化率得到了较大的提升，降低了量子点合成过程中各种副产物，提高了量子点的品质和性能。此外，100℃下使用醋酸铯制备的量子点与100℃下使用碳酸铯制备的量子点相比，其PLQY明显提升，且批次稳定性更好，这说明醋酸根也起到了类似配体的作用，可以充分钝化量子点的表面悬挂键，从而提高了量子点的光学批次稳定性。

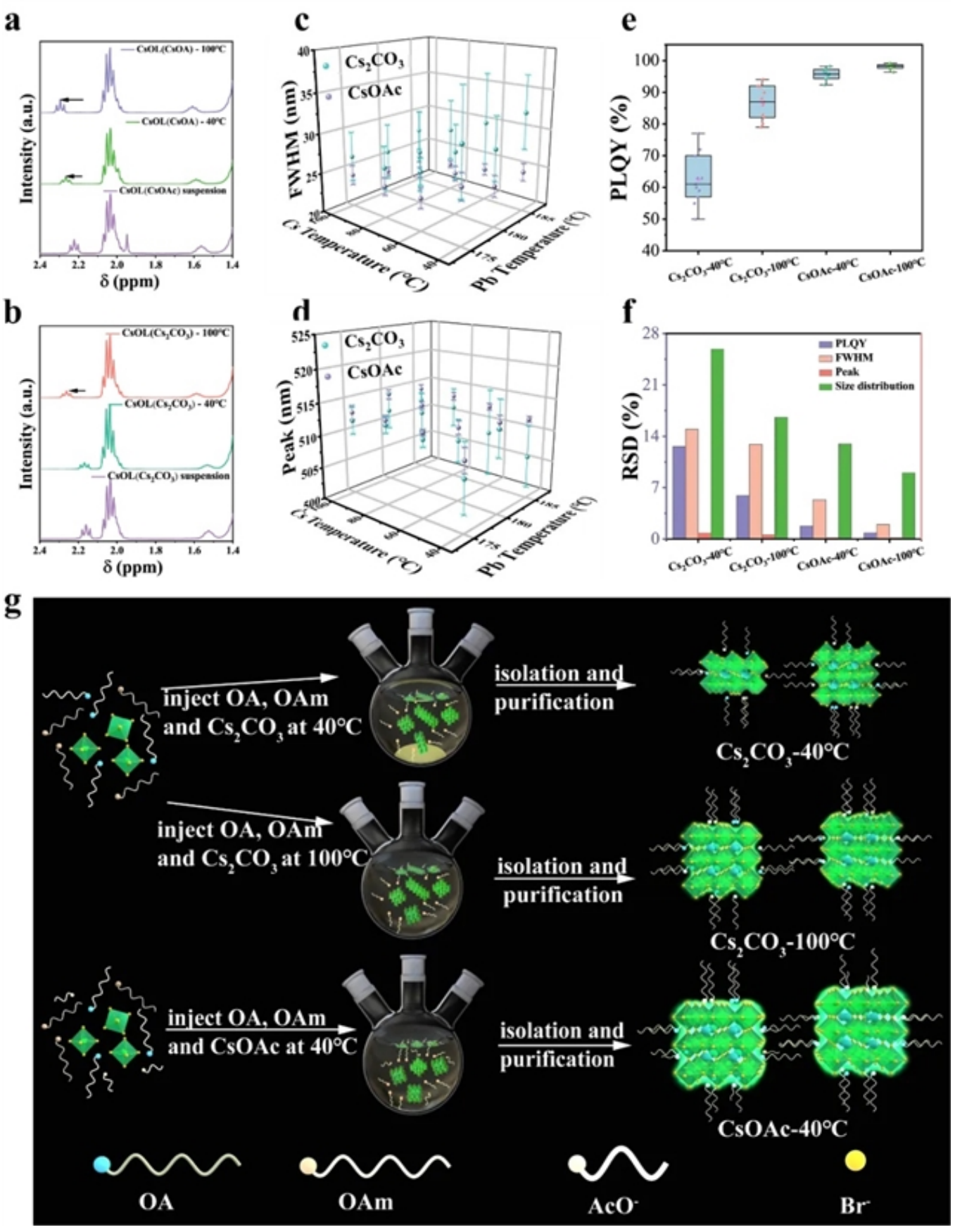


图1：使用（a）Cs2CO3和（b）CsOAc制备等浓度的饱和CsOL上清液在40和100°C下的1H NMR

光谱；多个批次的量子点的（c）半峰宽、（d）发光波长和（e）PLQY的误差柱状图；（f）量子点的PLQY、FWHM、发光波长和尺寸分布的RSD图；（g）AcO-
对量子点生长过程影响机制的示意图

表1：通过在不同温度下将Cs2CO3和CsOAc与ODE、OA或2-HA混合制成的各种铯源前体的Cs浓度的对比表

样品名称	待测溶液的 Cs 浓度 [ug/L]	样品中 Cs 的浓度 [ug/L]	Cs 浓度的转换率[%]
Cs_2CO_3-40 °C	315.23	788085.78	70.26
Cs_2CO_3-100 °C	448.67	1121680.26	100
CsOAc-40 °C	446.62	1116552.79	98.59
CsOAc-100 °C	452.99	1132479.71	100
CsOAc-2-HA-40 °C	445.84	1114612.32	98.51
CsOAc-2-HA-100 °C	452.51	1131287.50	100

短支链配体2-己基癸酸的作用机制分析

在钙钛矿量子点的传统合成配方中，OA和OAm被用作表面配体，但这些长链有机配体与量子点的结合力相对较弱，这降低了量子点的自发辐射复合速率。因此，本文进一步设计了一种由CsOAc和作为OA替代物的短支链配体2-HA制备的前体。图2a显示了由这种前驱体合成得到的量子点的具备窄的半峰宽（22nm）和均匀的尺寸。为了进一步研究各组量子点内部载流子复合能力的差异，通过时间分辨光谱来研究载流子动力学特征，即瞬态荧光光谱和瞬态吸收光谱。图2b-c初步探索了量子点表面缺陷与俄歇复合的关系。与CsOAc-OA量子点相比，CsOAc-2-HA量子点可以进一步钝化非辐射表面缺陷并减少非辐射表面缺陷中心，并且还有效地抑制了非辐射复合，提高了量子点的光学性能。为了进一步阐述CsOAc-2-HA量子点的如何增强放大自发发射性能，图2d-f通过分析量子点的激子结合能和双激子俄歇复合寿命的关系。俄歇非辐射复合在高载流子密度下会迅速耗尽多激子从而形成持续光学增益。但是双激子受激发射和俄歇非辐射复合之间的竞争关系，因此当延长量子点的双激子受激发射寿命，使用这一量子点制作激光的阈值越低。CsOAc-2-HA量子点具备的长双激子俄歇复合寿命和较小的激子结合能表明它能够有效抑制抑制非辐射陷阱辅助和俄歇复合，从而克服钙钛矿自发辐射率弱的问题，降低了ASE的阈值。图2g对2-HA和OA处理合成的量子点进行了比较分析。2-HA与量子点的紧密结构有助于与量子点表面形成较好的粘附结构。与OA的蓬松结构相比，2-HA与量子点的结合具有更高的稳定性和更少的表面缺

陷。因此，2-HA配体可以减弱量子点中俄歇复合的发生，从而提高放大自发发射速率。

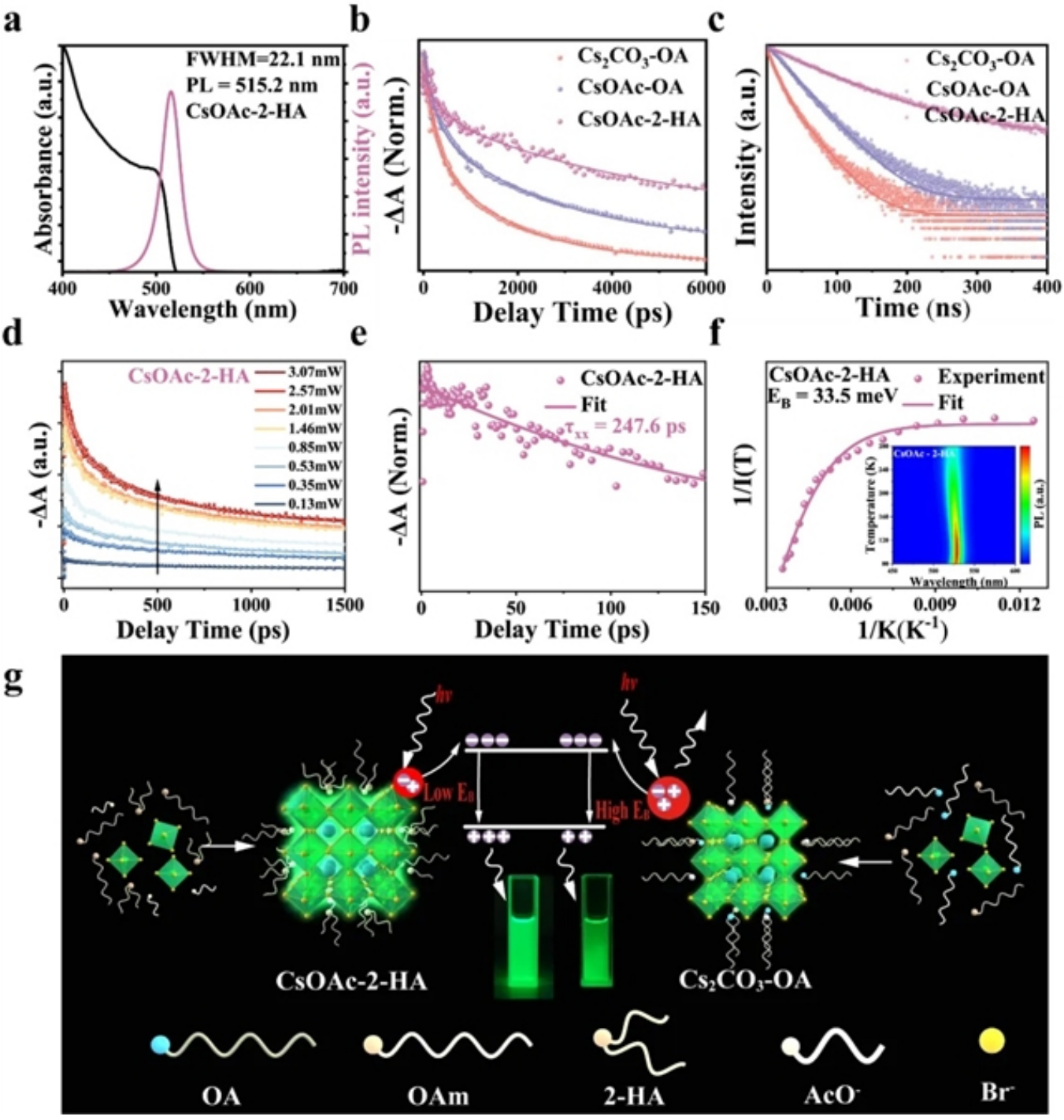


图2：（a）CsOAc-2-HA量子点的PL-UV谱线；Cs2CO3-OA，CsOAc-OA和CsOAc-2-HA量子点的（b）瞬态吸收光谱和（c）TRPL光谱；CsOAc-2-HA量子点的（d）基态漂白的功率依赖动力学轨迹、（e）双激子俄歇复合衰减曲线和（f）温度依赖PL光谱；（g）2-HA配体的钝化量子点的工艺示意图

量子点的放大自发辐射复合性能测试

鉴于量子点的优异稳定性和抑制的俄歇复合，本文测量了CsPbBr3量子点的放大自发辐射（ASE）性能。图3a是量子点ASE测量的光学装置。图3b描绘了在低泵浦激光激发下，所有量子点都表现出宽自发辐射（SE）现象。随着泵浦密度的增加，CsOAc-2-HA量子点在529 nm处出现新的窄ASE峰。图3c显示，随之CsOAc-2-HA量子点的半峰宽急剧降低，并伴随着量子点的发射强度迅速增加。CsOAc-2-HA量子点的初始半峰宽为23nm，当泵浦密度超过阈值时，它的半峰宽迅速降低到4nm。这一趋势表明ASE现象的发生。CsOAc-2-HA量子点的ASE阈值为0.54 μJ cm-2，这表明2-HA通过减少俄歇复合进一步提高了量子点的受激发射性能。因此，CsOAc-2-HA量子点有助于实现低阈值激光器。

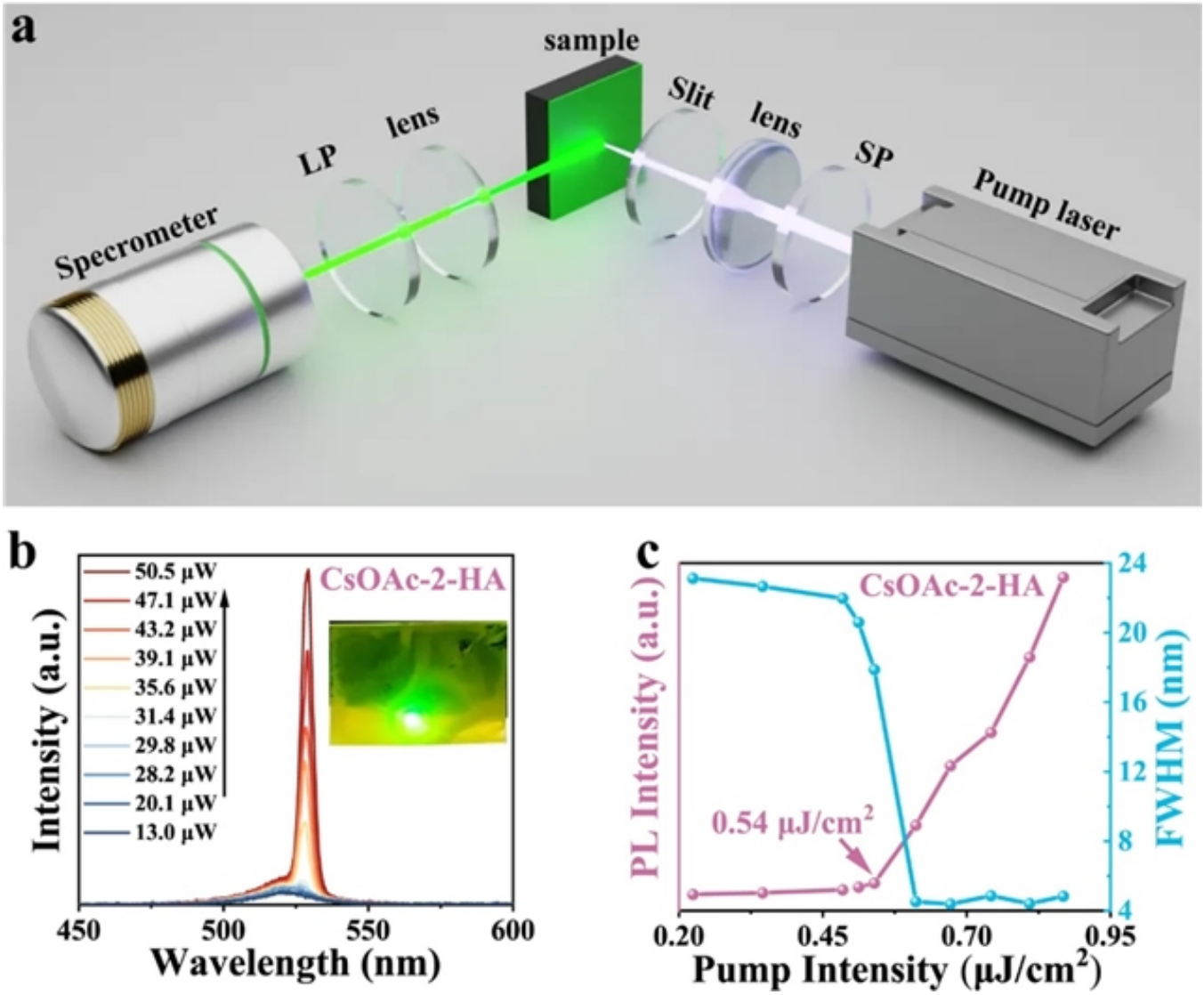


图3：（a）CsPbBr3量子点ASE测量的光学装置；（b）CsOAc-2-HA量子点的泵浦密度与发光强度的相关光谱；（c）CsOAc-2-HA量子点的发射强度和半峰宽与泵浦激光强度的关系。

总结与展望

本工作中使用了双功能的醋酸根（AcO-）和短支链配体2-己基癸酸（2-HA）对铯源前驱体进行了优化，一方面，利用醋酸根提高了铯源向油酸铯的转化率，并且它也可以作为表面配体来钝化量子点表面悬挂键，从而有效抑制了量子点的缺陷态密度，提高了量子点的光学性能和稳定性。

另一方面，2-HA对量子点表现出更强的结合力，这可以进一步地降低量子点表面的缺陷，从而有效抑制了缺陷诱导的双激子俄歇复合过程。在醋酸根和2-HA的共同作用下，优化的量子点表现出极好的批次重复性、均匀的尺寸分布、高光致发光量子产率（99%）、优异的稳定性和窄的半峰宽（22 nm）。基于这种优异性能的量子点的放大自发辐射的阈值降低至0.54 μJ cm-2，与未优化的量子点相比，降低了70%。（来源：先进制造微信公众号）

相关论文信息：https://doi.org/10.37188/lam.2025.012

作者：毕成浩等 来源：《光：先进制造》

更多 科学进展 请访问 https://www.iikx.com/news/progress/

本文版权归原作者所有，请勿用于商业用途，爱科学iikx.com转发