



## 金属离子掺杂提高全无机钙钛矿纳米晶发光性质的研究进展

于鹏 曹盛 曾若生 邹炳锁 赵家龙

### Advances in improved photoluminescence properties of all inorganic perovskite nanocrystals via metal-ion doping

Yu Peng Cao Sheng Zeng Ruo-Sheng Zou Bing-Suo Zhao Jia-Long

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 69, 187801 (2020) DOI: 10.7498/aps.69.20200795

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.69.20200795>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn>

---

## 您可能感兴趣的其他文章

### Articles you may be interested in

#### 溶液法制备全无机钙钛矿太阳能电池的研究进展

Research progress of solution processed all-inorganic perovskite solar cell  
物理学报. 2019, 68(15): 158806 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20190355>

#### 有机铵盐表面稳定化CsPbI<sub>2</sub>Br全无机钙钛矿

Organic ammonium salt surface treatment stabilizing all-inorganic CsPbI<sub>2</sub>Br perovskite  
物理学报. 2019, 68(15): 158805 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20190303>

#### 基于N型纳米晶硅氧电子注入层的钙钛矿发光二极管

Perovskite light-emitting diodes based on n-type nanocrystalline silicon oxide electron injection layer  
物理学报. 2019, 68(12): 128103 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20190258>

#### 发光铅卤钙钛矿纳米晶稳定性的研究进展

Research progress of stability of luminous lead halide perovskite nanocrystals  
物理学报. 2020, 69(11): 118501 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20191767>

#### 有机金属卤化物钙钛矿中的离子迁移现象及其研究进展

Recent progress of ion migration in organometal halide perovskite  
物理学报. 2019, 68(15): 158801 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20190853>

#### 溶液法制备的金属掺杂氧化镍空穴注入层在钙钛矿发光二极管上的应用

Perovskite light-emitting diodes based on solution-processed metal-doped nickel oxide hole injection layer  
物理学报. 2020, 69(1): 018101 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20191269>

综述

# 金属离子掺杂提高全无机钙钛矿纳米晶发光性质的研究进展\*

于鹏<sup>1)</sup> 曹盛<sup>1)2)†</sup> 曾若生<sup>1)2)</sup> 邹炳锁<sup>1)2)</sup> 赵家龙<sup>1)2)‡</sup>

1) (广西大学物理科学与工程技术学院, 南宁 530004)

2) (广西大学, 广西有色金属及特色材料加工重点实验室, 南宁 530004)

(2020年5月26日收到; 2020年6月8日收到修改稿)

金属卤化物钙钛矿纳米晶由于其卓越的光电子性能, 在发光二极管、激光器、X射线成像、太阳能电池及光电探测等领域中受到了极大的关注. 与有机-无机杂化钙钛矿纳米晶相比, 全无机钙钛矿  $\text{CsPbX}_3$  ( $X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ) 纳米晶具有更优异的光电性能和更高的稳定性. 为进一步提高  $\text{CsPbX}_3$  纳米晶的光致发光量子效率和稳定性, 有研究已经着手调控纳米晶的微观结构, 减少作为非辐射复合中心的缺陷. 近年来, 在金属离子掺杂  $\text{CsPbX}_3$  纳米晶过程中, 发现不同种类和不同掺杂浓度的金属离子对其电子能带结构和光致发光性能有着巨大的影响, 基于金属离子掺杂取得了光致发光量子效率接近 100% 的  $\text{CsPbX}_3$  纳米晶. 本文综述了近年来在  $\text{CsPbCl}_3$ ,  $\text{CsPbBr}_3$ ,  $\text{CsPbI}_3$  和  $\text{Mn}^{2+}$  掺杂  $\text{CsPbX}_3$  ( $\text{Mn}^{2+}:\text{CsPbX}_3$ ) 四种体系中通过金属离子掺杂提高全无机钙钛矿纳米晶光学性能的研究进展及其性能提升的物理机制. 此外, 提出了下一步还需要深入研究的一些问题和策略, 通过这些问题的深入研究, 希望能促使全无机钙钛矿纳米晶在各种光电器件中得到更广泛的应用.

**关键词:** 金属离子, 掺杂, 全无机钙钛矿, 发光量子效率

**PACS:** 78.55.-m, 61.46.Df, 68.55.Ln

**DOI:** 10.7498/aps.69.20200795

## 1 引言

全无机卤化钙钛矿纳米晶  $\text{CsPbX}_3$  ( $X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ), 不仅具有较高的光致发光效率、发光波长可调谐、高色纯度、强光吸收、较低的激子结合能和载流子迁移率高等特点<sup>[1-10]</sup>, 而且与有机无机杂化的甲胺卤化铅钙钛矿  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$  (简称为  $\text{MAPbX}_3$ ) 相比, 具有更高的光/热稳定性和湿度稳定性<sup>[11,12]</sup>. 此外, 全无机卤化钙钛矿制备方法简单经济, 使得  $\text{CsPbX}_3$  纳米晶在太阳能电池<sup>[13-15]</sup>、发光二极管<sup>[7,8,16-19]</sup>、激光器<sup>[20]</sup>、光电探测器<sup>[21,22]</sup>、X射线闪烁器<sup>[23]</sup>、单光子源<sup>[24]</sup>、太赫兹辐射<sup>[25]</sup>等

方面得到了广泛的应用.

全无机卤化钙钛矿纳米晶具有高度的缺陷耐受性, 但研究表明, 溶液中合成的钙钛矿纳米晶内部及表面存在大量的非辐射复合缺陷, 包括点缺陷 (大量的 Pb 原子或卤化物空位) 和结构紊乱等会降低其光致发光效率 (photoluminescence quantum efficiency, PLQY) 及稳定性<sup>[26-28]</sup>. 在这种情况下, 控制全无机钙钛矿纳米晶中的微观结构和减少缺陷就变得非常重要. 近年来, 人们主要围绕如下几种策略开展研究工作: 1) 用不同的配体进行表面处理<sup>[29-32]</sup>; 2) 采用富卤化物的合成条件或控制铅和卤素的比例<sup>[30,33]</sup>; 3) 用金属卤化盐掺杂<sup>[34,35]</sup>. 这其中, 掺杂是调节半导体光电子特性的

\* 国家自然科学基金 (批准号: 11774134)、广西八桂学者专项和广西高校引进海外高层次人才“百人计划”专项资助的课题.

† 通信作者. E-mail: caosheng@gxu.edu.cn

‡ 通信作者. E-mail: zhaojl@ciomp.ac.cn

一种普遍而有效的方法, 研究发现少量杂质原子掺入半导体材料中就能引起稳定性和光电特性变化<sup>[35–37]</sup>. 同时, 相比于 II-VI 和 III-V 族的半导体, 全无机钙钛矿纳米晶特有的柔性结构使金属离子的掺杂更加容易实现<sup>[38]</sup>. 而且, 适当的掺杂不仅可以在不影响原材料晶体结构下增强其固有的光学特性, 也可以在原材料中掺入新的电子能级, 引入掺杂离子新的发光特性<sup>[39]</sup>. 因此, 科学家们就金属离子掺杂全无机钙钛矿纳米晶开展了大量研究.

目前, 全无机钙钛矿纳米晶的掺杂制备包括热注入法及室温合成法, 通过在纳米晶合成的前驱液中加入掺杂金属盐离子可以实现全无机钙钛矿纳米晶的掺杂<sup>[40–42]</sup>. 此外, 对已合成的钙钛矿纳米晶进行后处理实现阳离子交换也被证明是调节纳米晶结构及其光学性质的另一种有效的方法<sup>[43–45]</sup>. 至今, 大量的碱土金属离子、过渡金属离子都成功地掺入了钙钛矿纳米晶中, 极大地提升了钙钛矿纳米晶的光学性能, 并得到了近 100% 的 PLQY<sup>[37,46]</sup>. 此外, 稀土元素中的镧系金属离子如  $\text{Ce}^{3+}$  和  $\text{Gd}^{3+}$  等也成功地掺入到全无机钙钛矿晶格中, 并通过减少缺陷态密度提高了纳米晶的 PLQY 及其稳定性<sup>[47,48]</sup>.

本文将从  $\text{CsPbCl}_3$ ,  $\text{CsPbBr}_3$ ,  $\text{CsPbI}_3$  和  $\text{Mn}^{2+}$  掺杂  $\text{CsPbX}_3$  ( $\text{Mn}^{2+}:\text{CsPbX}_3$ ) 四种体系出发, 介绍金属离子掺杂钙钛矿纳米晶的最新研究成果和进展, 并综述掺杂离子对纳米晶光学性能的提升机制. 最后, 讨论目前在金属离子掺杂提高全无机钙钛矿光致发光性能研究领域尚存的问题和有待解决的挑战.

## 2 金属离子掺杂 $\text{CsPbCl}_3$ 纳米晶及其发光性质

$\text{CsPbCl}_3$  纳米晶具有较大的带隙 (约 3.0 eV), 是  $\text{CsPbX}_3$  钙钛矿中一种能够实现深蓝色发光的材料<sup>[3]</sup>. 然而, 由于  $\text{CsPbCl}_3$  带隙较宽, 更容易产生深能级缺陷, 像氯空位 ( $\text{V}_{\text{Cl}}$ ) 以及 Pb 的表面偏析等会影响晶格结构, 退化  $\text{CsPbCl}_3$  纳米晶的发光性能<sup>[33]</sup>. 为提高  $\text{CsPbCl}_3$  纳米晶的 PLQY 及其稳定性, 人们进行了大量的研究工作.

研究发现, 金属氯化盐对  $\text{CsPbCl}_3$  纳米晶进行掺杂, 可以减少 Pb 的表面偏析和  $\text{V}_{\text{Cl}}$  的产生, 大幅度地提高纳米晶的 PLQY. 例如, Das 等<sup>[49]</sup> 系统地研究了 Cu 在  $\text{CsPbCl}_3$  纳米晶中的掺杂, 通过在纳米晶合成前驱液中注入  $\text{CuCl}_2$ , 通过热注入法获得了 Cu 掺杂  $\text{CsPbCl}_3$  纳米晶. 透射电子显微镜 (transmission electron microscopy, TEM) 和 X 射线衍射 (X-ray diffraction, XRD) 图显示 Cu 掺杂并未导致  $\text{CsPbCl}_3$  纳米晶形貌的明显变化, 如图 1(a)–(c) 所示. 能量色散 X 射线衍射光谱 (energy dispersive X-ray diffraction spectrum, EDX) 证实了在掺杂后的纳米晶中存在 Cu 元素, 而电子顺磁共振谱没有显示出  $\text{Cu}^{2+}$  的信号, 表明  $\text{Cu}^{2+}$  被三正辛基磷还原为  $\text{Cu}^+$ . 掺杂  $\text{Cu}^+$  后, 纳米晶的发光效率增加了 120 倍, 如图 2(a) 所示, PLQY 从 0.5% 增大到 60%. Ahmed 等<sup>[28]</sup> 用  $\text{YCl}_3$  金属离子盐对合成后的  $\text{CsPbCl}_3$  纳米晶进行掺杂和钝化. 研究发现,  $\text{YCl}_3$  掺杂后的纳米晶 PLQY

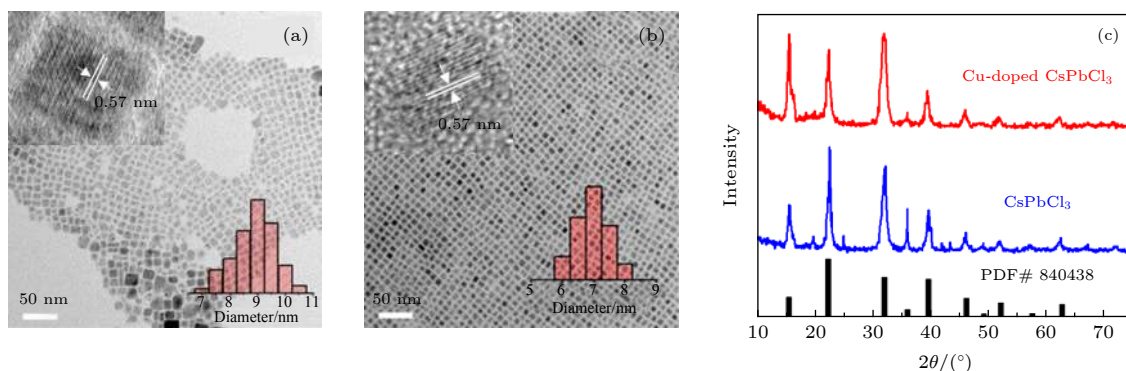


图 1 纳米晶的形貌和晶体结构 (a) 和 (b) 分别为 Cu 掺杂  $\text{CsPbCl}_3$  纳米晶前后的 TEM 图片, 插图为单个纳米晶的高分辨 TEM 图片<sup>[49]</sup>; (c) 为 Cu 掺杂  $\text{CsPbCl}_3$  纳米晶前后的 XRD 图谱<sup>[49]</sup>

Fig. 1. Morphology and crystal structure of nanocrystals (NCs): (a), (b) TEM images of  $\text{CsPbCl}_3$  and Cu doped  $\text{CsPbCl}_3$  NCs, the inset shows high resolution TEM images of a single NC<sup>[49]</sup>; (c) XRD patterns of  $\text{CsPbCl}_3$  and Cu doped  $\text{CsPbCl}_3$  NCs<sup>[49]</sup>.

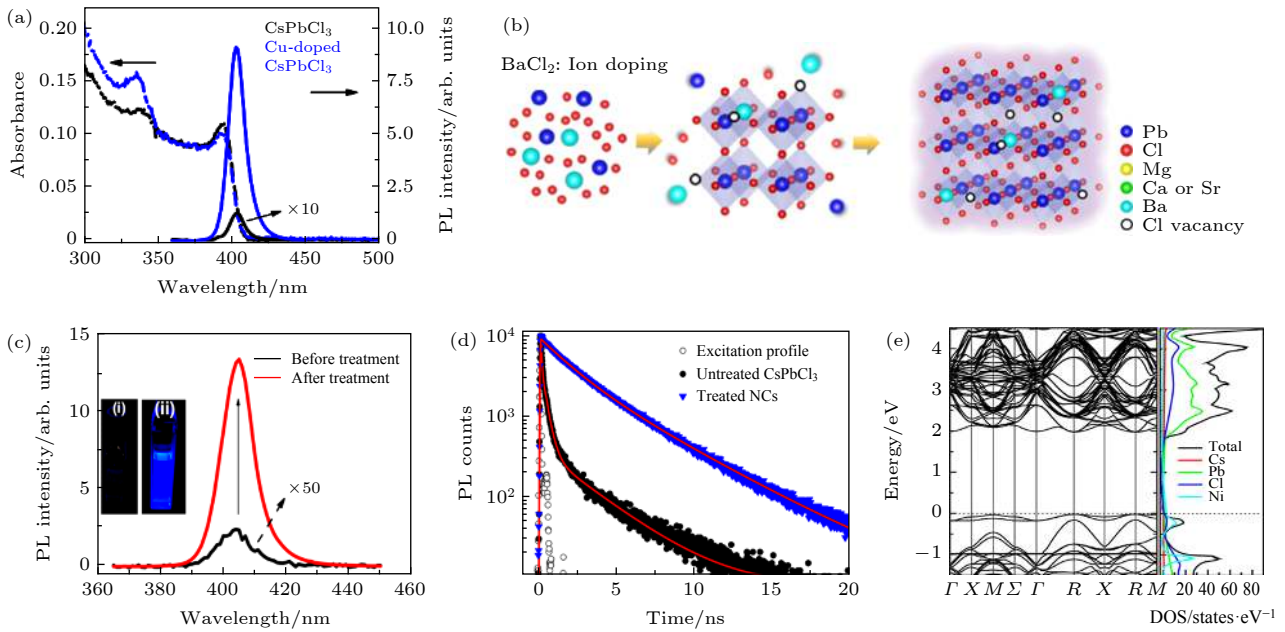


图 2 金属离子掺杂 CsPbCl<sub>3</sub> 纳米晶的光学性能和晶体结构 (a) Cu 掺杂 CsPbCl<sub>3</sub> 纳米晶的吸收光谱和 PL 光谱<sup>[49]</sup>; (b) BaCl<sub>2</sub> 掺杂 CsPbCl<sub>3</sub> 纳米晶示意图<sup>[50]</sup>; CdCl<sub>2</sub> 处理前后 CsPbCl<sub>3</sub> 纳米晶的 PL 光谱 (c) 和 PL 衰减曲线 (d), 图 (c) 的内插图为处理前后样品在紫外光激发下的数码照片<sup>[52]</sup>; (e) Ni<sup>2+</sup>掺杂 CsPbCl<sub>3</sub> 纳米晶的 DFT 计算掺杂能带结构和态密度图, 其中水平虚线表示费米能级<sup>[53]</sup>

Fig. 2. Optical properties and crystal structure of metal ion doped CsPbCl<sub>3</sub> NCs. (a) Absorption and PL spectra of CsPbCl<sub>3</sub> and Cu-doped CsPbCl<sub>3</sub> NCs<sup>[49]</sup>. (b) Schematic diagram of doping models for BaCl<sub>2</sub> doped CsPbCl<sub>3</sub><sup>[50]</sup>. PL spectra (c) and PL decay curves (d) of CsPbCl<sub>3</sub> NCs before and after CdCl<sub>2</sub> treatment. The inset in panel (c) shows the photos of untreated and treated samples under a UV lamp<sup>[52]</sup>. (e) Band structure and DOS of Ni<sup>2+</sup>:CsPbCl<sub>3</sub> by DFT calculation. The horizontal dotted line represents the Fermi level<sup>[53]</sup>.

显著增大, 表明其表面缺陷得到了有效的钝化, 非辐射复合得到了一定程度上的抑制. 密度泛函理论 (density functional theory, DFT) 计算表明, Y<sup>3+</sup>和 Cl<sup>-</sup>离子有效地取代了 Pb<sup>2+</sup>及表面 Cl 的空位缺陷, 因而用 YCl<sub>3</sub> 后处理掺杂后的 CsPbCl<sub>3</sub> 纳米晶发光效率得到了一定的提升.

此外, Chen 等<sup>[50]</sup> 尝试用碱土金属 Ba<sup>2+</sup>, Sr<sup>2+</sup>, Ca<sup>2+</sup>和 Mg<sup>2+</sup>掺入 CsPbCl<sub>3</sub> 纳米晶中. 他们发现, 掺入 Mg<sup>2+</sup>, Sr<sup>2+</sup>和 Ca<sup>2+</sup>后的 CsPbCl<sub>3</sub> 纳米晶的 PLQY 显著增大, 从 0.8% 分别增加至 36.6%, 50.7% 和 77%, 但是 Ba<sup>2+</sup>掺杂对 PLQY 的提升几乎没有贡献. 通过对比吡啶刻蚀前后 Ca<sup>2+</sup>和 Sr<sup>2+</sup>掺杂的 CsPbCl<sub>3</sub> 的 X 射线光电子能谱 (X-ray photoelectron spectrum, XPS), 发现纳米晶蚀刻后并未显示出 Ca<sup>2+</sup>和 Sr<sup>2+</sup>对应的信号峰, 表明 Ca<sup>2+</sup>和 Sr<sup>2+</sup>在掺杂 CsPbCl<sub>3</sub> 纳米晶的过程中, 均匀分布在纳米晶表面. 对于较大的碱土金属离子, 如 Ba<sup>2+</sup> (离子半径为 135 pm), 由于 Ba—Cl 键解离能较大 (443 kJ/mol), 在纳米晶生长的早期就进入到晶格当中. 同时, DFT 计算发现, Ba<sup>2+</sup>的离子半径大于

Pb<sup>2+</sup>的离子半径, 在掺杂过程中会使晶格中的缺陷增多, 如图 2(b) 所示, 这种结构缺陷可能会进一步使 Ba<sup>2+</sup>掺入晶格导致晶格膨胀产生更多的缺陷, 从而降低纳米晶的 PLQY.

最近, Das 等<sup>[51]</sup> 通过向分散在甲苯中的 CsPbCl<sub>3</sub> 纳米晶溶液中加入 MgCl<sub>2</sub> (溶于油胺), 将 Mg<sup>2+</sup>成功掺入 CsPbCl<sub>3</sub> 纳米晶中, 并获得了 PLQY 高达 79% 的蓝光发射纳米晶. Das 等<sup>[51]</sup> 认为与 Chen 等<sup>[50]</sup> 获得不同的结果的原因在于 Chen 等通过热注入进行 Mg<sup>2+</sup>掺杂时, 纳米晶的自净作用占主导地位, 而他们通过室温后处理进行 Mg<sup>2+</sup>的掺杂, 此时纳米晶的自净作用较弱, 因而 Mg<sup>2+</sup>可以更好地掺入纳米晶并有效地钝化纳米晶的缺陷, 获得了更高的 PLQY 和稳定性. 此外, 他们还将金属离子 Cd<sup>2+</sup>掺入 CsPbCl<sub>3</sub> 纳米晶<sup>[52]</sup>, 研究发现 Cd<sup>2+</sup>掺杂后, 纳米晶的 PLQY 从掺杂前的 32% 提升到了 96%, PL 寿命也明显增加, 如图 2(c) 和图 2(d) 所示. 同时, 还发现 Cd<sup>2+</sup>掺杂后 CsPbCl<sub>3</sub> 纳米晶在几个月后其 PLQY 仍保留在 70%—80%, 而且 PL 光谱没有产生峰位移动, 表明 Cd<sup>2+</sup>掺杂

不仅能提高 CsPbCl<sub>3</sub> 纳米晶的光学性能, 还能增强其稳定性. 理论研究表明, Cd<sup>2+</sup> 掺杂后钙钛矿的形成能要高于 CsPbCl<sub>3</sub> 的形成能, 这也是 Cd<sup>2+</sup> 掺杂后纳米晶的 PLQY 和稳定性极大提高的原因.

Yong 等<sup>[53]</sup> 通过热注入的方法在 CsPbCl<sub>3</sub> 纳米晶中掺入 Ni<sup>2+</sup>, 掺杂后纳米晶 PLQY 最高达到了 96.6%. 纳米晶的吸收光谱和 PL 光谱在 Ni<sup>2+</sup> 掺杂前后没有发生明显的变化, 而 PL 寿命增加. 通过比较 DFT 计算掺杂前后的能带结构和态密度, 发现 Ni<sup>2+</sup> 掺杂后, 能带结构并未发生改变, 如图 2(e) 所示, 从另一角度证明了 PL 光谱没有发生明显变化的原因. 此外通过计算还发现 CsPbCl<sub>3</sub> 纳米晶的带隙由铅原子和氯原子决定, 而铯原子没有贡献, 因为 Pb<sup>2+</sup> 空位的形成能远大于 Cl 和 Cs 空位的形成能, 表明纳米晶中主要缺陷为 V<sub>Cl</sub> 和 V<sub>Cs</sub>. 而 Ni<sup>2+</sup> 的有效掺入会增加各种空位的形成能, 抑制这些空位缺陷的产生, 提高了纳米晶的短程有序性, 因此使其 PLQY 增大.

### 3 金属离子掺杂 CsPbBr<sub>3</sub> 纳米晶及其发光性质

CsPbBr<sub>3</sub> 纳米晶是全无机钙钛矿体系中晶相稳定且 PLQY 较高的一种体系<sup>[29]</sup>. 然而, 由于其离子晶体特性, 对水或其他极性溶剂仍极不稳定, 阻碍了其在各种光电器件中的应用<sup>[54]</sup>. 关于采用金属离子提高 CsPbBr<sub>3</sub> 纳米晶 PLQY 的报道可以追溯到 2017 年. Liu 等<sup>[55]</sup> 用 Al<sup>3+</sup> 掺杂 CsPbBr<sub>3</sub> 纳米晶, 获得了 PLQY 为 42% 的蓝光发射纳米晶. 另外, 根据 DFT 理论计算了 Al<sup>3+</sup> 掺杂后的电子结构和态密度发现, 掺杂后由于 Al 的 s 轨道和 Pb 的 p 轨道杂化, 导致在带隙中引入了一个新的能级. Al<sup>3+</sup> 掺杂的 CsPbBr<sub>3</sub> 钙钛矿纳米晶所表现出的带隙的扩展与 DFT 计算后的结果相符. 通过对比 Al<sup>3+</sup> 掺杂 CsPb(Br/I)<sub>3</sub> 纳米晶的过程, 定性地给出了 Al<sup>3+</sup> 的掺杂路径, 即溴化铝以二聚体的形式存在于非配位溶液中, 直接以团簇的形式与宿主晶格成分结合. 与 Liu 的工作相比, van der Stam 等<sup>[56]</sup> 采用后合成阳离子交换法将 Cd<sup>2+</sup>, Sn<sup>2+</sup> 和 Zn<sup>2+</sup> 掺入 CsPbBr<sub>3</sub> 纳米晶. 他们发现, 三种金属离子均使原纳米晶的 PL 峰蓝移, 同时提升纳米晶的 PLQY. 他们认为掺入上述离子后晶格收缩是 PL 光谱蓝移的原因, 且 PL 光谱蓝移的能量与晶格常数呈线

性关系. 这一工作迅速引起了人们的注意, 并为进一步发展金属离子掺杂 CsPbBr<sub>3</sub> 纳米晶形成了示范.

Zhang 等<sup>[57]</sup> 报道了在室温下将 Sb<sup>3+</sup> (离子半径为 0.092 nm) 掺入到 CsPbBr<sub>3</sub> 纳米晶中获得了高效蓝光发射 (PLQY 约为 73.8%) 的纳米晶体的工作, 如图 3(a) 所示. 吸收光谱和 PL 光谱发现, Sb<sup>3+</sup> 离子掺杂后没有改变原来纳米晶的能带结构, 同时观察到掺杂后发射峰比以前更加尖锐, 意味着激子结合变强, 激子结合能增大. 同时, 他们发现掺杂后纳米晶的热稳定性也有所提高. 此外, 其发光波长非常接近 450 nm 的纯蓝色, 更避免了卤素离子掺杂相分离的缺点, 使得 Sb<sup>3+</sup> 离子掺杂的 CsPbBr<sub>3</sub> 成为制作蓝光发光二极管 (light emitting diode, LED) 器件非常有前景的材料. 此外, Li 等<sup>[58]</sup> 报道了向 CsPbBr<sub>3</sub> 纳米晶中掺入 Na<sup>+</sup> 的工作, 研究发现 Na<sub>Pb</sub> 的反占位缺陷的形成能最低, 促使 Na<sup>+</sup> 掺杂后的纳米晶 PLQY 达到了 85%. Shen 等<sup>[59]</sup> 通过熔融淬火法将 Ni<sup>2+</sup> 掺入到 CsPbBr<sub>3</sub> 纳米晶中, 研究发现, Ni<sup>2+</sup> 掺入后, 钙钛矿晶格中的缺陷很大程度上受到了抑制. 为克服钙钛矿纳米晶在潮湿、辐射光照和高温下不稳定的问题, 他们进一步在上述 Ni<sup>2+</sup> 掺杂的 CsPbBr<sub>3</sub> 纳米晶外包裹如氧化铝介孔聚合物薄膜, 获得了高度稳定的 PLQY 高达 84.3% 钙钛矿发光材料, 如图 3(b) 所示.

值得注意的是, Bi 等<sup>[60]</sup> 最近报道的将 Cu<sup>2+</sup> 掺入 CsPbBr<sub>3</sub> 纳米晶的工作, 获得了绿光发射近 100% 的 PLQY, 如图 3(c) 所示. X 射线吸收精细结构谱发现, Cu<sup>2+</sup> 离子掺入后, CsPbBr<sub>3</sub> 纳米晶在 R 空间中的不对称峰 (由 Pb-Br 八面体畸变引起) 变为对称峰, 这表明 Cu<sup>2+</sup> 离子的掺入可以改善 Pb 周围局域配位环境的有序性, 从而抑制晶格畸变. 此外, 观察到 Cu<sup>2+</sup> 掺杂后 PL 光谱逐渐蓝移, 通过 DFT 计算掺杂前后纳米晶的能带结构发现, Cu<sup>2+</sup> 的掺入会使纳米晶的带隙增大, 从而导致发光峰蓝移, 如图 3(d) 和图 3(e). 此外, Das 等<sup>[51]</sup> 通过离子交换法将 Mg<sup>2+</sup> 掺入 CsPbCl<sub>3</sub> 纳米晶的工作已在前文中进行了介绍, 他们通过类似的方法将 Mg<sup>2+</sup> 掺入 CsPbBr<sub>3</sub> 纳米晶, 使纳米晶的 PLQY 从 51% 极大地提升到 100%, 如图 3(f) 所示, 这一工作为高 PLQY 的蓝光和绿光发射材料提供了一种新途径.

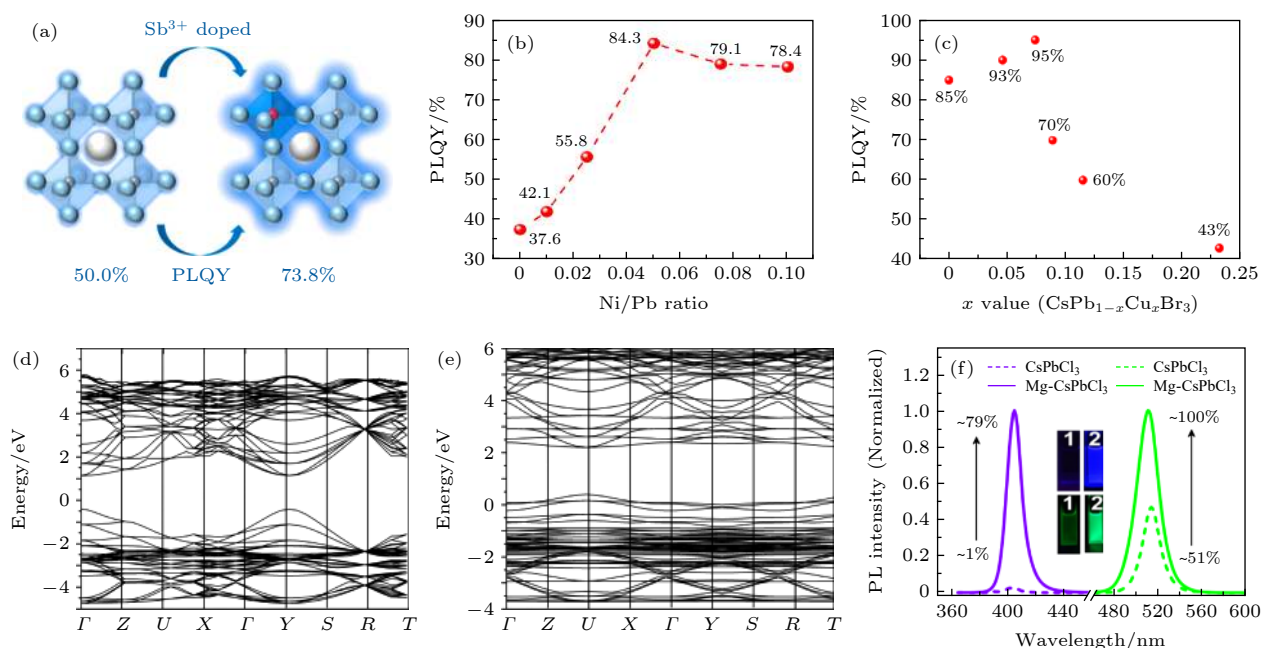


图3 金属离子掺杂 CsPbBr<sub>3</sub> 纳米晶的光学性能和晶体结构 (a) Sb<sup>3+</sup>掺杂 CsPbBr<sub>3</sub> 示意图<sup>[57]</sup>; (b) Ni<sup>2+</sup>掺杂 CsPbBr<sub>3</sub> 纳米晶掺杂浓度与 PLQY 间的关系图<sup>[59]</sup>; (c) Cu<sup>2+</sup>掺杂 CsPbBr<sub>3</sub> 纳米晶掺杂浓度与 PLQY 之间的关系图<sup>[60]</sup>; (d) 和 (e) 分别为 CsPbBr<sub>3</sub> 纳米晶在 Cu<sup>2+</sup>掺杂前后能隙结构<sup>[60]</sup>; (f) Mg<sup>2+</sup>掺杂 CsPbCl<sub>3</sub>, CsPbBr<sub>3</sub> 前后的 PL 谱及 PLQY<sup>[51]</sup>

Fig. 3. Optical properties and crystal structure of metal ion doped CsPbBr<sub>3</sub> NCs: (a) Schematic illustration of Sb<sup>3+</sup> doped CsPbBr<sub>3</sub><sup>[57]</sup>; (b) PLQY vs. Ni<sup>2+</sup> doping concentration of CsPbBr<sub>3</sub> NCs<sup>[59]</sup>; (c) PLQY vs. Cu<sup>2+</sup> doping concentration of CsPbBr<sub>3</sub> NCs; electronic band structures before (d) and after (e) of Cu<sup>2+</sup>-doped CsPbBr<sub>3</sub> NCs by DFT calculations<sup>[60]</sup>; (f) PL spectra and PLQYs before and after Mg<sup>2+</sup> doping of CsPbCl<sub>3</sub> and CsPbBr<sub>3</sub> NCs<sup>[51]</sup>.

#### 4 金属离子掺杂 CsPbI<sub>3</sub> 纳米晶及其发光性质

CsPbI<sub>3</sub> 纳米晶是 CsPbX<sub>3</sub> 钙钛矿纳米晶中最不稳定的成员. 根据钙钛矿结构稳定性的经验公式:  $t = \frac{(R_A + R_X)}{\sqrt{2}(R_B + R_X)}$ , (其中  $t$  为容忍因子;  $R_A$ ,  $R_B$  和  $R_X$  分别为  $A$  位、 $B$  位和卤素位原子半径), 据此计算出 CsPbI<sub>3</sub> 的容忍因子  $t$  为 0.8, 低于理想值 0.9—1.0 的区间, 造成其结构属性上的不稳定. 实验结果也表明, 具有高 PLQY 红色发光的  $\alpha$ -CsPbI<sub>3</sub> 相极不稳定, 在室温或潮湿的环境下, 很快转变为无辐射的  $\delta$ -CsPbI<sub>3</sub> 相, 极大地限制了 CsPbI<sub>3</sub> 在各种发光器件中的应用<sup>[61]</sup>. 为了提高 CsPbI<sub>3</sub> 纳米晶的发光性能和发光稳定性, 人们开展了大量金属离子掺杂的工作.

2018 年, Lu 等<sup>[34]</sup> 在合成 CsPbI<sub>3</sub> 纳米晶时添加了 SrCl<sub>2</sub>, 发现随着 SrCl<sub>2</sub> 掺杂浓度的逐渐增大, 掺杂后的 CsPbI<sub>3</sub> 纳米晶吸收光谱和 PL 光谱均出现轻微的蓝移, PLQY 从 65% 逐渐提升到 84%,

而后逐渐减小. 这表明, 掺入较小浓度的 SrCl<sub>2</sub> 时, 有效地减少了 CsPbI<sub>3</sub> 纳米晶的缺陷, 而随着掺杂浓度的增大, 这些缺陷又再次产生, 这可能是高浓度掺杂引起的表面偏析所导致的. 此外, Zhang 等<sup>[62]</sup> 进行了类似的工作, 他们在合成 CsPbBrI<sub>2</sub> 纳米晶的同时掺入 Cu<sup>2+</sup>, 获得了 PLQY 为 81.3% 的红光发射的 CsPbBrI<sub>2</sub> 纳米晶, 如图 4(a) 所示. 根据 DFT 计算结果, Cu<sup>2+</sup>掺入 CsPbBrI<sub>2</sub> 可以增大纳米晶的形成能和容忍因子, 使得掺杂后的纳米晶结构更加稳定.

然而, Lu 等<sup>[34]</sup> 和 Zhang 等<sup>[62]</sup> 的工作虽然提高了 CsPbI<sub>3</sub> 纳米晶的 PLQY 和稳定性, 但是卤素离子掺杂引起的相分离问题却是无法避免的. 为此, Yao 等<sup>[63]</sup> 将 Sr<sup>2+</sup>离子引入  $\alpha$ -CsPbI<sub>3</sub> 纳米晶中, 获得了小尺寸且具有高 PLQY 及稳定性的 CsPbI<sub>3</sub> 纳米晶, 如图 4(b) 所示. 通过控制合成温度、掺杂浓度等因素合成了纯相的 CsPbI<sub>3</sub> 纳米晶. Pradhan 课题组<sup>[64]</sup> 为获得稳定的  $\alpha$ -CsPbI<sub>3</sub> 相纳米晶, 向纳米晶中掺入 Ni<sup>2+</sup>, 掺杂后的纳米晶 PLQY 增大, 同时稳定性增强, 如图 4(c), 在室温下保持 45 天后纳米晶 PLQY 仍能保持在 81%. 同年, 他

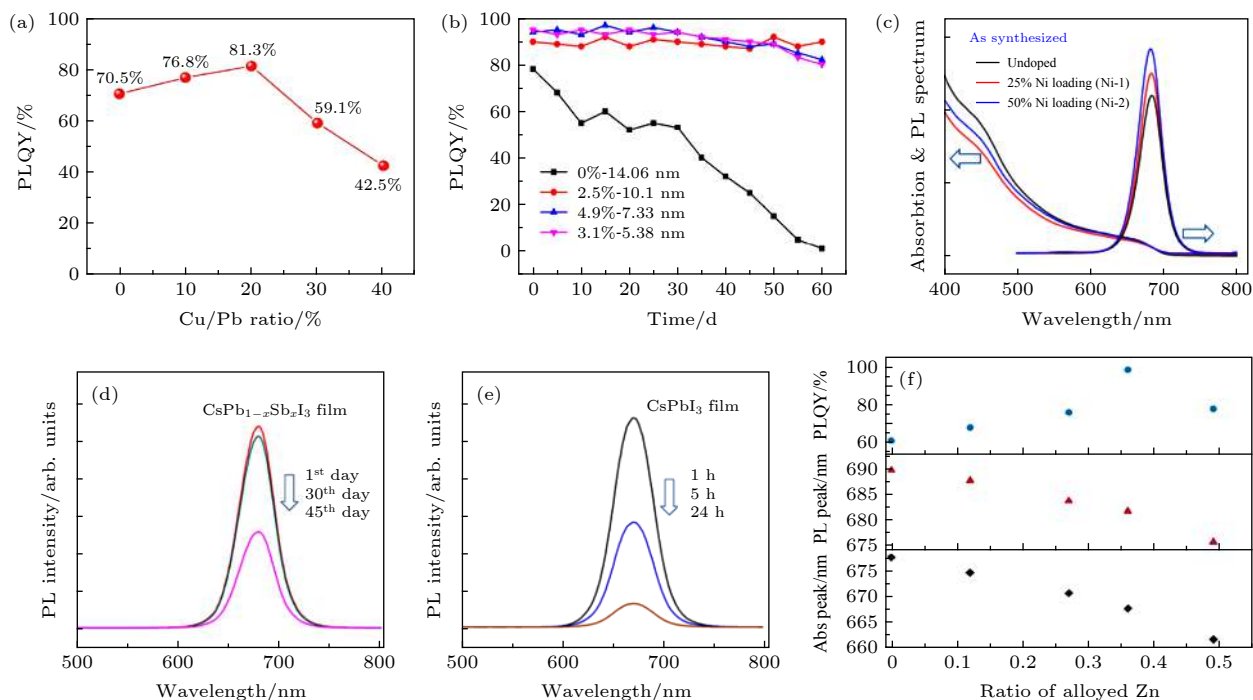


图 4 金属离子掺杂 CsPbI<sub>3</sub> 纳米晶的光学性能 (a) 不同 Cu<sup>2+</sup>浓度的 CsPbBr<sub>2</sub> 纳米晶 PLQY<sup>[62]</sup>; (b) 不同 SrI<sub>2</sub> 掺杂浓度的 CsPbI<sub>3</sub> 纳米晶 PLQY 随时间天数的变化<sup>[63]</sup>; (c) 不同 Ni<sup>2+</sup>掺杂浓度的吸收和 PL 光谱<sup>[64]</sup>; (d) Sb<sup>3+</sup>掺杂与 (e) 非掺杂 CsPbI<sub>3</sub> 纳米晶薄膜 PL 强度随时间的变化<sup>[65]</sup>; (f) 不同 Zn 掺杂浓度下 CsPbI<sub>3</sub> 纳米晶的吸收、PL 光谱和 PLQY<sup>[66]</sup>

Fig. 4. Optical properties of metal ion doped CsPbI<sub>3</sub> NCs: (a) PLQY of CsPbBr<sub>2</sub> NCs solution with different dopant concentration of Cu<sup>2+</sup><sup>[62]</sup>; (b) PLQY values as a function of aged days for unsubstituted and Sr<sup>2+</sup>-substituted CsPbI<sub>3</sub> NCs solutions<sup>[63]</sup>; (c) absorption and PL spectra of as-synthesized Ni (II) doped CsPbI<sub>3</sub> NCs<sup>[64]</sup>; successive PL spectra of Sb<sup>3+</sup> doped (d) and undoped (e) CsPbI<sub>3</sub> NCs<sup>[65]</sup>; (f) the absorption and PL peak maxima and PLQYs of CsPbI<sub>3</sub> NCs with different Zn-to-(Zn plus Pb) ratios<sup>[66]</sup>.

们又报道了将 Sb<sup>3+</sup>掺入 CsPbI<sub>3</sub> 纳米晶中的工作<sup>[65]</sup>. 他们发现, 随着掺杂浓度的逐渐增大, 纳米晶吸收峰和 PL 峰均发生明显的红移, PLQY 先逐渐增大而后逐渐减小. 在 Sb<sup>3+</sup>掺入浓度为 10% 时获得了掺杂后最大的 PLQY (约 83%), 掺杂后的薄膜相较于之前也更加稳定, 如图 4(d) 所示. 当实际掺杂 Sb<sup>3+</sup>浓度大于 10% 时, 掺杂的 Sb<sup>3+</sup>离子使 CsPbI<sub>3</sub> 纳米晶从立方形分解为片状, 导致荧光猝灭, 降低了 PLQY 及稳定性. DFT 计算发现, 掺杂 Sb<sup>3+</sup>后, 纳米晶的结合能增加, 带隙减小, 为掺杂后纳米晶红移及 PLQY 和稳定性的提升提供了有力的证据.

最近, Shen 等<sup>[66]</sup>用离子半径较小的 Zn<sup>2+</sup> (离子半径为 74 pm) 取代 CsPbI<sub>3</sub> 中的部分 Pb<sup>2+</sup>, 研究发现掺杂前后晶体结构没有产生明显的变化, 晶格常数明显变小. 通过对比 XPS 谱证明了 Zn<sup>2+</sup>的有效掺入. 由于晶格收缩和纳米晶尺寸减小, 掺杂后纳米晶的吸收光谱和 PL 峰值均出现了一定程度上的蓝移. 调整 Zn<sup>2+</sup>掺杂浓度, 获得了 PLQY 高达 98.5% 的 Zn<sup>2+</sup>掺杂 CsPbI<sub>3</sub> 纳米晶, 如图 4(e)

所示. 时间分辨光谱表明, Zn<sup>2+</sup>掺杂后的 CsPbI<sub>3</sub> 纳米晶辐射衰减增大了 4.1 倍, 非辐射复合的衰减下降了 10 倍, 这表明 Zn<sup>2+</sup>的掺入抑制了 CsPbI<sub>3</sub> 纳米晶的非辐射复合. 此外, 适当浓度的 Zn<sup>2+</sup>的掺入还增强了纳米晶的稳定性, 并将原 n 型纳米晶转变为近双极型纳米晶, 在构建量子点 LED 器件中, 消除了空穴的注入势垒, 使器件的外量子效率达到了 15.1%, 推进了铯铅卤化物钙钛矿在 LED 领域中的发展.

## 5 Mn 掺杂 CsPbX<sub>3</sub> 纳米晶及其发光性质

与碱土金属离子的掺杂相比, 过渡金属离子特有的光学、电学以及磁学性质受到了人们的重点关注, 本文重点介绍了具有优异光电性质的顺磁性金属 Mn<sup>2+</sup>对 CsPbX<sub>3</sub> 纳米晶掺杂的影响. Mn<sup>2+</sup>掺杂 CsPbX<sub>3</sub> (Mn<sup>2+</sup>:CsPbX<sub>3</sub>) 纳米晶的工作, 最早要追溯到 2016 年. Son 和 Klimov 课题组近乎在同一时间报道了 Mn<sup>2+</sup>:CsPbX<sub>3</sub> 纳米晶的工作<sup>[36,67]</sup>. 这两

项工作均采用热注入的方法, 通过在合成  $\text{CsPbCl}_3$  纳米晶时加入  $\text{MnCl}_2$ , 制备了  $\text{Mn}^{2+}:\text{CsPbX}_3$  纳米晶. 采用这种方法所得到纳米晶除了在蓝光区域观察到  $\text{CsPbCl}_3$  的激子发射, 同时还在 588 nm 观察到  $\text{Mn}^{2+}$  的 d—d 能级跃迁发射, 如图 5(a) 所示. 然而, 这些  $\text{Mn}^{2+}:\text{CsPbX}_3$  稳定性及 PLQY 并不十分理想, 为提高  $\text{Mn}^{2+}:\text{CsPbX}_3$  纳米晶的 PLQY 和稳定性, 进行了大量的研究工作.

2017 年 Yuan 等 [68] 在  $\text{Mn}^{2+}:\text{CsPbX}_3$  纳米晶的研究工作中发现, 随着  $\text{Mn}^{2+}$  的掺杂浓度的不断提升, 纳米晶 PLQY 呈现先增加后减少的趋势, 并在  $\text{Mn}^{2+}$  离子掺杂浓度为  $3\% \pm 1\%$  时得到了最大的 PLQY (约 60%). 当掺杂浓度较低时, 其 PL 衰

减曲线呈现单指数衰减, 而随着掺杂浓度的增大, 衰减变短, PL 衰减曲线呈现多指数衰减. 这主要与  $\text{Mn}^{2+}-\text{Mn}^{2+}$  二聚体的形成与新的非辐射复合途径的引入有关. 为进一步解释  $\text{Mn}^{2+}:\text{CsPbX}_3$  纳米晶的热降解机制, Ji 等 [69] 制备了低浓度的  $\text{Mn}^{2+}:\text{CsPbX}_3$  纳米晶, 通过对比不同温度下退火处理后纳米晶的光学性能发现, 随着热处理时间的延长,  $\text{Mn}^{2+}$  的 PL 寿命、PL 强度都下降, 但是在 340 K 热处理温度下纳米晶中  $\text{Mn}^{2+}$  的 PL 寿命没有发生明显的变化, 而在 360 K 的热处理的温度下, 随着退火时间的延长  $\text{Mn}^{2+}$  的 PL 寿命有显著的下降, 如图 5(b) 和图 5(c) 所示. 他们指出,  $\text{Mn}^{2+}$  PL 强度的降低是由于室温到热处理温度过程中产生的

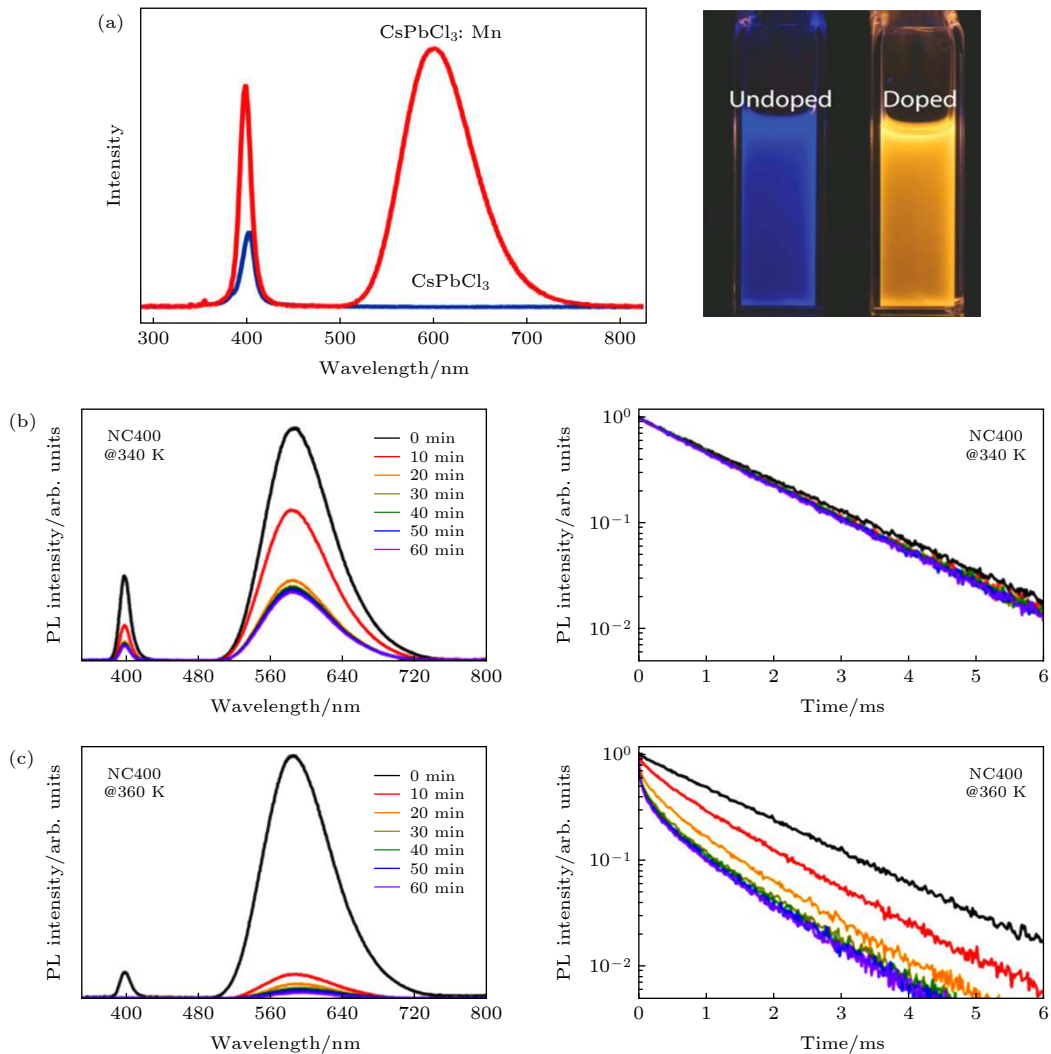


图 5  $\text{Mn}^{2+}$  掺杂  $\text{CsPbX}_3$  纳米晶光学性能 (a)  $\text{Mn}^{2+}$  掺杂前后  $\text{CsPbCl}_3$  纳米晶的 PL 光谱和 UV 光照下的数码照片 [67];  $\text{Mn}^{2+}$  掺杂  $\text{CsPbCl}_3$  纳米晶分别在 340 K (b) 和 360 K (c) 热处理下的 PL 强度及 PL 寿命随时间的变化 [69]

Fig. 5. Optical properties of  $\text{Mn}^{2+}$  doped  $\text{CsPbCl}_3$  NCs: (a) PL spectra and photographs under UV excitation of  $\text{CsPbCl}_3$  NCs before and after  $\text{Mn}^{2+}$  doping [67]; (b), (c) PL intensity and PL lifetime of  $\text{Mn}^{2+}:\text{CsPbCl}_3$  at different temperature (340 and 360 K) with different time [69].



表面缺陷, 这些形成的表面缺陷作为非辐射复合中心俘获载流子, 从而降低了 PL 强度. 在 340 K 热处理时,  $Mn^{2+}$  的 PL 寿命没有改变说明掺杂的纳米晶的尺寸没有发生变化. 在 360 K 的温度及 360 K 以上, PL 降低的原因是由于形成的表面缺陷的数量增大. 另外, 更多不在纳米晶表面的  $Mn^{2+}$  掺杂到晶格当中形成  $Mn^{2+}-Mn^{2+}$  二聚体, 导致  $Mn^{2+}$  发射红移及寿命缩短. 此外, Li 等<sup>[70]</sup> 还分析了  $Mn^{2+}:CsPbX_3$  纳米晶的光降解机制. 他们通过对比 UV 光照后掺杂纳米晶的稳态和时间分辨光谱发现, 随着紫外光照射时间的延长, 其 PL 强度逐渐下降, 表明紫外光照射导致了大量的缺陷态的产生. 此外, 在不同的紫外光照射时间下, Mn/Pb 比值较低的纳米晶寿命仍然为单指数衰减的趋势, 表明低浓度掺杂下,  $Mn^{2+}$  周围的局部环境是相对稳定的. 光照下高掺杂浓度的纳米晶中  $Mn^{2+}$  发射出现蓝移现象, 表明  $Mn^{2+}$  在纳米晶中进行扩散. Li 等<sup>[70]</sup> 还发现, 在  $Mn^{2+}:CsPbX_3$  纳米晶表面包覆  $Cs_4PbCl_6$  核壳, 可以有效地抑制 UV 光

降解, 提高掺杂后的光稳定性. 这些研究有利于更好地理解  $Mn^{2+}$  掺杂纳米晶的退化机理, 为制备高质量  $Mn^{2+}:CsPbX_3$  纳米晶提供了理论基础.

最近, Wang 等<sup>[71]</sup> 通过 B 位 Sn 替代  $Mn^{2+}:CsPbX_3$  纳米晶并调节  $Sn^{2+}$  的掺杂浓度, 成功地提高了纳米晶在紫外光下的稳定性, 并获得了 43% 的 PLQY. 为了进一步提高  $Mn^{2+}:CsPbX_3$  纳米晶的 PLQY, Xing 等<sup>[72]</sup> 在掺杂  $Mn^{2+}$  的同时引入  $Ni^{2+}$ . 通过改变不同  $Mn^{2+}$  浓度下  $Ni^{2+}$  的掺杂浓度发现, 随着  $Ni^{2+}$  的掺杂浓度的增大,  $Mn^{2+}$  的 PLQY 逐渐提高, 激子发光强度逐渐减弱. 在低  $Mn^{2+}$  浓度掺杂的  $CsPbCl_3$  纳米晶中, 随着  $Ni^{2+}$  掺杂浓度的增大,  $Mn^{2+}$  的 PLQY 先增大后减小, 如图 6(a). 而在高  $Mn^{2+}$  浓度掺杂的  $CsPbCl_3$  纳米晶中, 随着  $Ni^{2+}$  掺杂浓度的增大,  $Mn^{2+}$  的 PLQY 单调降低. 通过对  $Mn^{2+}$  和  $Ni^{2+}$  离子掺杂浓度的调控, 获得了  $Mn^{2+}$  在 600 nm 和 620 nm 处的 PLQY 分别达到了 70% 和 39%,  $Mn^{2+}$  发光效率的提高归因于  $Ni^{2+}$  对纳米晶中缺陷的抑制.

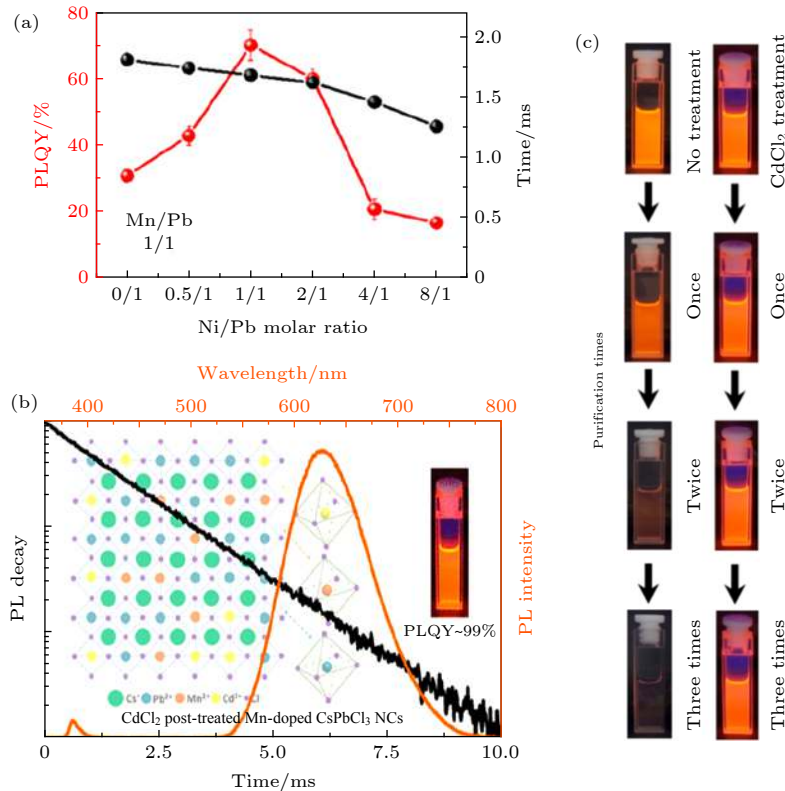


图 6 金属离子和  $Mn^{2+}$  掺杂  $CsPbX_3$  纳米晶的光学性能 (a)  $Mn^{2+}:CsPbX_3$  纳米晶的 PLQY 与不同 Ni/Pb 比间的关系<sup>[72]</sup>; (b)  $CdCl_2$  溶液处理后  $Mn^{2+}:CsPbX_3$  纳米晶的 PL 光谱和 PL 衰减曲线<sup>[73]</sup>; (c)  $CdCl_2$  溶液处理后  $Mn^{2+}:CsPbX_3$  纳米晶经过不同纯化次数在紫外激发下的数码照片<sup>[73]</sup>

Fig. 6. Optical properties of  $CsPbX_3$  NCs doped with metal ions and  $Mn^{2+}$ : (a) PLQY of  $Mn^{2+}$  doped  $CsPbX_3$  NCs vs. Ni/Pb ratios<sup>[72]</sup>; (b) PL spectrum and PL decay curve of  $Mn^{2+}$  doped  $CsPbX_3$  NCs after treatment with  $CdCl_2$  solution<sup>[73]</sup>; (c) digital photos of  $Mn^{2+}$  doped  $CsPbX_3$  NCs before and after treatment with  $CdCl_2$  solution under UV excitation with different purification times<sup>[73]</sup>.

Ji 等<sup>[73]</sup>最近采用 CdCl<sub>2</sub> 溶液对 Mn<sup>2+</sup>:CsPbX<sub>3</sub> 纳米晶做了后处理. 未做后处理的 Mn<sup>2+</sup>:CsPbX<sub>3</sub> 纳米晶在 404 nm 和 595 nm 有两个发射峰, 分别对应激子发射和 Mn<sup>2+</sup> d—d 跃迁发射. 用 CdCl<sub>2</sub> 溶液处理后发现, 对于 Mn<sup>2+</sup>掺杂浓度较低的纳米晶, 加入 CdCl<sub>2</sub> 溶液后激子 PL 的增强比 Mn<sup>2+</sup>的 PL 增强更加显著. 在高浓度 Mn<sup>2+</sup>掺杂的纳米晶中, 激子的 PL 寿命减小, 同时由于激子向 Mn<sup>2+</sup>能量的有效转移使得 Mn<sup>2+</sup>的发光得到显著增强而激子的发射带几乎消失. 稳态和时间分辨光谱表明, 采用 CdCl<sub>2</sub> 溶液对 Mn<sup>2+</sup>:CsPbX<sub>3</sub> 纳米晶发射峰位于红色区域 627 nm, 同时其 PL 寿命呈现近单指数衰减的趋势, 且其 PLQY 达到近 100%, 如图 6(b) 所示, 表明 Cd<sup>2+</sup>的引入有效地钝化了 Mn<sup>2+</sup>掺杂纳米晶的缺陷. 同时, CdCl<sub>2</sub> 溶液处理后的纳米晶经多次纯化后也表现出优异的稳定性, 如图 6(c) 所示. 这种近 100% PLQY 和高稳定的红光 Mn<sup>2+</sup>:CsPbX<sub>3</sub> 纳米晶为制备高效白光 LED 器件提供了潜在的可能.

## 6 总结与展望

钙钛矿在发光和光电领域中有着巨大的应用前景, 但如何提高钙钛矿纳米晶的发光效率和稳定性仍然是目前困扰人们的一个难题. 采用金属离子对纳米晶掺杂已被证明是解决该难题的可行办法, 在一些金属离子掺杂的情况下, 一些全无机钙钛矿纳米晶几乎获得了近 100% 的 PLQY, 并同时提升了纳米晶的稳定性. 本文综述了近年来在 CsPbCl<sub>3</sub>, CsPbBr<sub>3</sub>, CsPbI<sub>3</sub> 和 Mn<sup>2+</sup>掺杂 CsPbX<sub>3</sub> (Mn<sup>2+</sup>:CsPbX<sub>3</sub>) 四种纳米晶体系中, 通过金属离子掺杂提高全无机钙钛矿纳米晶的光学性能的研究进展, 并简要分析了其性能提升的机理. 需要指出的是, 对于一些金属离子, 如 Ni<sup>2+</sup>和 Cd<sup>2+</sup>掺入在上述四种纳米晶体系中均能有效地钝化纳米晶缺陷, 提高纳米晶的 PLQY 和稳定性, 获得光电性能优异的发光材料.

尽管目前金属离子掺杂全无机钙钛矿纳米晶提高光学性能的研究已经取得明显进展, 但是仍然有许多关键科学问题有待解决. 例如, 金属掺杂离子在钙钛矿纳米晶基体中是均匀分布还是偏析在纳米晶的内部或者表面, 这需要借助更高分辨的表征手段进行测试. 同时, 为了了解不同金属离子掺

杂对纳米晶发光性能的影响, 还需要深入研究掺杂钙钛矿纳米晶电子结构和态密度分布. 此外, 虽然在溶液中金属离子掺杂的全无机钙钛矿纳米晶已经有 100% 的 PLQY, 但如何获得高质量的钙钛矿纳米晶薄膜仍然有待解决.

总之, 通过金属离子掺杂全无机钙钛矿 CsPbX<sub>3</sub> 纳米晶的发展已经取得明显的进步, 但是仍然面临一些基础性的关键科学问题. 通过继续对金属离子掺杂钙钛矿纳米晶的详细研究, 将会从基本原理上揭示金属离子提高钙钛矿纳米晶 PLQY 和稳定性的科学本质, 促进全无机钙钛矿纳米晶在发光器件中的应用.

## 参考文献

- [1] Fan Q, Biesold McGee G V, Ma J, Xu Q, Pan S, Peng J, Lin Z 2020 *Angew. Chem. Int. Ed.* **59** 1030
- [2] Ma J, Yao Q, McLeod J A, Chang L Y, Pao C W, Chen J, Sham T K, Liu L 2019 *Nanoscale* **11** 6182
- [3] Protesescu L, Yakunin S, Bodnarchuk M I, Krieg F, Caputo R, Hendon C H, Yang R X, Walsh A, Kovalenko M V 2015 *Nano Lett.* **15** 3692
- [4] Wang S, Bi C, Yuan J, Zhang L, Tian J 2017 *ACS Energy Lett.* **3** 245
- [5] Yoo D, Woo J Y, Kim Y, Kim S W, Wei S H, Jeong S, Kim Y H 2020 *J. Phys. Chem. Lett.* **11** 652
- [6] Shi H, Zhang X, Sun X, Zhang X 2019 *J. Phys. Chem. C* **124** 1617
- [7] Shi Z, Li Y, Zhang Y, Chen Y, Li X, Wu D, Xu T, Shan C, Du G 2017 *Nano Lett.* **17** 313
- [8] Dai J, Xi J, Zu Y, Li L, Xu J, Shi Y, Liu X, Fan Q, Zhang J, Wang S, Yuan F, Dong H, Jiao B, Hou X, Wu Z 2020 *Nano Energy* **70** 104467
- [9] Pradhan N 2019 *J. Phys. Chem. Lett.* **10** 5847
- [10] Wu L, Hu H, Xu Y, Jiang S, Chen M, Zhong Q, Yang D, Liu Q, Zhao Y, Sun B, Zhang Q, Yin Y 2017 *Nano Lett.* **17** 5799
- [11] Wang D, Wu D, Dong D, Chen W, Hao J, Qin J, Xu B, Wang K, Sun X 2016 *Nanoscale* **8** 11565
- [12] Zhang Y, Zhu H, Zheng J, Chai G, Song Z, Chen Y, Liu Y, He S, Shi Y, Tang Y, Wang M, Liu W, Jiang L, Ruan S 2019 *J. Phys. Chem. C* **123** 4502
- [13] Jia X, Zuo C, Tao S, Sun K, Zhao Y, Yang S, Cheng M, Wang M, Yuan Y, Yang J, Gao F, Xing G, Wei Z, Zhang L, Yip H, Liu M, Shen Q, Yin L, Han L, Liu S, Wang L, Luo J, Tan H, Jin Z, Ding L 2019 *Sci. Bull.* **64** 1532
- [14] Zhang J, Hodes G, Jin Z, Liu S F 2019 *Angew. Chem. Int. Ed.* **58** 15596
- [15] Buin A, Pietsch P, Xu J, Voznyy O, Ip A H, Comin R, Sargent E H 2014 *Nano Lett.* **14** 6281
- [16] Song J, Li J, Li X, Xu L, Dong Y, Zeng H 2015 *Adv. Mater.* **27** 7162
- [17] Ma Z, Shi Z, Yang D, Zhang F, Li S, Wang L, Wu D, Zhang Y, Na G, Zhang L, Li X, Zhang Y, Shan C 2019 *ACS Energy Lett.* **5** 385
- [18] Yao E P, Yang Z, Meng L, Sun P, Dong S, Yang Y, Yang Y 2017 *Adv. Mater.* **29** 1606859

- [19] Wu Z, Wei J, Sun Y, Wu J, Hou Y, Wang P, Wang N, Zhao Z 2019 *J. Mater. Sci.* **54** 6917
- [20] Wang X, Shoaib M, Wang X, Zhang X, He M, Luo Z, Zheng W, Li H, Yang T, Zhu X, Ma L, Pan A 2018 *ACS Nano* **12** 6170
- [21] Liu H, Zhang X, Zhang L, Yin Z, Wang D, Meng J, Jiang Q, Wang Y, You J 2017 *J. Mater. Chem. C* **5** 6115
- [22] Tong G, Jiang M, Son D Y, Qiu L, Liu Z, Ono L K, Qi Y 2020 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **12** 14185
- [23] Birowosuto M D, Cortecchia D, Drozdowski W, Brylew K, Lachmanski W, Bruno A, Soci C 2016 *Sci. Rep.* **6** 37254
- [24] Raino G, Nedelcu G, Protesescu L, Bodnarchuk M I, Kovalenko M V, Mahrt R F, Stofler T 2016 *ACS Nano* **10** 2485
- [25] Ponceca C S, Arlauskas A, Yu H, Wang F, Nevinskas I, Du?da E, Vai?aitis V, Eriksson J, Bergqvist J, Liu X, Kemerink M, Krotkus A n, Inganas O, Gao F 2019 *ACS Photonics* **6** 1175
- [26] Akkerman Q A, Raino G, Kovalenko M V, Manna L 2018 *Nat. Mater.* **17** 394
- [27] Zhou Y Q, Xu J, Liu J B, Liu B X 2019 *J. Phys. Chem. Lett.* **10** 6118
- [28] Ahmed G H, El Demellawi J K, Yin J, Pan J, Velusamy D B, Hedhili M N, Alarousy E, Bakr O M, Alshareef H N, Mohammed O F 2018 *ACS Energy Lett.* **3** 2301
- [29] Dutta A, Dutta S K, Das Adhikari S, Pradhan N 2018 *ACS Energy Lett.* **3** 329
- [30] Seth S, Ahmed T, De A, Samanta A 2019 *ACS Energy Lett.* **4** 1610
- [31] Xu L J, Worku M, He Q, Lin H, Zhou C, Chen B, Lin X, Xin Y, Ma B 2019 *J. Phys. Chem. Lett.* **10** 5836
- [32] Yan D, Shi T, Zang Z, Zhou T, Liu Z, Zhang Z, Du J, Leng Y, Tang X 2019 *Small* **15** 1901173
- [33] Zheng X, Hou Y, Sun H T, Mohammed O F, Sargent E H, Bakr O M 2019 *J. Phys. Chem. Lett.* **10** 2629
- [34] Lu M, Zhang X, Zhang Y, Guo J, Shen X, Yu W W, Rogach A L 2018 *Adv. Mater.* **30** 1804691
- [35] Lu M, Zhang X, Bai X, Wu H, Shen X, Zhang Y, Zhang W, Zheng W, Song H, Yu W W, Rogach A L 2018 *ACS Energy Lett.* **3** 1571
- [36] Liu W, Lin Q, Li H, Wu K, Robel I, Pietryga J M, Klimov V I 2016 *J. Am. Chem. Soc.* **138** 14954
- [37] Begum R, Parida M R, Abdelhady A L, Murali B, Alyami N M, Ahmed G H, Hedhili M N, Bakr O M, Mohammed O F 2017 *J. Am. Chem. Soc.* **139** 731
- [38] Zhou Y, Chen J, Bakr O M, Sun H 2018 *Chem. Mater.* **30** 6589
- [39] Pradhan N, Das Adhikari S, Nag A, Sarma D D 2017 *Angew. Chem. Int. Ed.* **56** 7038
- [40] Yang Z, Wei M, Voznyy O, Todorovic P, Liu M, Quintero Bermudez R, Chen P, Fan J Z, Proppe A H, Quan L N, Walters G, Tan H, Chang J W, Jeng U S, Kelley S O, Sargent E H 2019 *J. Am. Chem. Soc.* **141** 8296
- [41] Liang J, Zhao P, Wang C, Wang Y, Hu Y, Zhu G, Ma L, Liu J, Jin Z 2017 *J. Am. Chem. Soc.* **139** 14009
- [42] Wang J T, Wang Z, Pathak S, et al. 2016 *Energy Environ. Sci.* **9** 2892
- [43] Huang G, Wang C, Xu S, Zong S, Lu J, Wang Z, Lu C, Cui Y 2017 *Adv. Mater.* **29** 1700095
- [44] Gao D, Qiao B, Xu Z, Song D, Song P, Liang Z, Shen Z, Cao J, Zhang J, Zhao S 2017 *J. Phys. Chem. C* **121** 20387
- [45] Mir W J, Mahor Y, Lohar A, Jagadeeswararao M, Das S, Mahamuni S, Nag A 2018 *Chem. Mater.* **30** 8170
- [46] Zhou Y, Zhao Y 2019 *Energy Environ. Sci.* **12** 1495
- [47] Yao J S, Ge J, Han B N, Wang K H, Yao H B, Yu H L, Li J H, Zhu B S, Song J Z, Chen C, Zhang Q, Zeng H B, Luo Y, Yu S H 2018 *J. Am. Chem. Soc.* **140** 3626
- [48] Guvenc C M, Yalcinkaya Y, Ozen S, Sahin H, Demir M M 2019 *J. Phys. Chem. C* **123** 24865
- [49] De A, Das S, Mondal N, Samanta A 2019 *ACS Mater. Lett.* **1** 116
- [50] Chen J, Ma J, Guo S, Chen Y, Zhao Q, Zhang B, Li Z, Zhou Y, Hou J, Kuroiwa Y, Moriyoshi C, Bakr O M, Zhang J, Sun H 2019 *Chem. Mater.* **31** 3974
- [51] Das S, De A, Samanta A 2020 *J. Phys. Chem. Lett.* **11** 1178
- [52] Mondal N, De A, Samanta A 2018 *ACS Energy Lett.* **4** 32
- [53] Yong Z J, Guo S Q, Ma J P, Zhang J Y, Li Z Y, Chen Y M, Zhang B B, Zhou Y, Shu J, Gu J L, Zheng L R, Bakr O M, Sun H T 2018 *J. Am. Chem. Soc.* **140** 9942
- [54] Zhao A, Zhang J, Di Y, Guo Y, Shan X, Zhou W, Gan Z 2020 *J. Alloys Compd.* **830** 154731
- [55] Liu M, Zhong G, Yin Y, Miao J, Li K, Wang C, Xu X, Shen C, Meng H 2017 *Adv. Sci.* **4** 1700335
- [56] van der Stam W, Geuchies J J, Altantzis T, van den Bos K H, Meeldijk J D, Van Aert S, Bals S, Vanmaekelbergh D, de Mello Donega C 2017 *J. Am. Chem. Soc.* **139** 4087
- [57] Zhang X, Wang H, Hu Y, Pei Y, Wang S, Shi Z, Colvin V L, Wang S, Zhang Y, Yu W W 2019 *J. Phys. Chem. Lett.* **10** 1750
- [58] Li S, Shi Z, Zhang F, Wang L, Ma Z, Yang D, Yao Z, Wu D, Xu T, Tian Y, Zhang Y, Shan C, Li X J 2019 *Chem. Mater.* **31** 3917
- [59] Shen C, Zhao Y, Yuan L, Ding L, Chen Y, Yang H, Liu S, Nie J, Xiang W, Liang X 2020 *Chem. Eng. J.* **382** 123005
- [60] Bi C, Wang S, Li Q, Kershaw S V, Tian J, Rogach A L 2019 *J. Phys. Chem. Lett.* **10** 943
- [61] Hu Y, Bai F, Liu X, Ji Q, Miao X, Qiu T, Zhang S 2017 *ACS Energy Lett.* **2** 2219
- [62] Zhang J, Zhang L, Cai P, Xue X, Wang M, Zhang J, Tu G 2019 *Nano Energy* **62** 434
- [63] Yao J S, Ge J, Wang K H, Zhang G, Zhu B S, Chen C, Zhang Q, Luo Y, Yu S H, Yao H B 2019 *J. Am. Chem. Soc.* **141** 2069
- [64] Behera R K, Dutta A, Ghosh D, Bera S, Bhattacharyya S, Pradhan N 2019 *J. Phys. Chem. Lett.* **10** 7916
- [65] Bera S, Ghosh D, Dutta A, Bhattacharyya S, Chakraborty S, Pradhan N 2019 *ACS Energy Lett.* **4** 1364
- [66] Shen X, Zhang Y, Kershaw S V, Li T, Wang C, Zhang X, Wang W, Li D, Wang Y, Lu M, Zhang L, Sun C, Zhao D, Qin G, Bai X, Yu W W, Rogach A L 2019 *Nano Lett.* **19** 1552
- [67] Parobek D, Roman B J, Dong Y, Jin H, Lee E, Sheldon M, Son D H 2016 *Nano Lett.* **16** 7376
- [68] Yuan X, Ji S, De Siena M C, Fei L, Zhao Z, Wang Y, Li H, Zhao J, Gamelin D R 2017 *Chem. Mater.* **29** 8003
- [69] Ji S, Yuan X, Li J, Hua J, Wang Y, Zeng R, Li H, Zhao J 2018 *J. Phys. Chem. C* **122** 23217
- [70] Li Q, Ji S, Yuan X, Li J, Fan Y, Zhang J, Zhao J, Li H 2019 *J. Phys. Chem. C* **123** 14849
- [71] Wang Y, Cao S, Li J, Li H, Yuan X, Zhao J 2019 *CrystEngComm* **21** 6238
- [72] Xing K, Yuan X, Wang Y, Li J, Wang Y, Fan Y, Yuan L, Li K, Wu Z, Li H, Zhao J 2019 *J. Phys. Chem. Lett.* **10** 4177
- [73] Ji S, Yuan X, Cao S, Ji W, Zhang H, Wang Y, Li H, Zhao J, Zou B 2020 *J. Phys. Chem. Lett.* **11** 2142

## REVIEW

# Advances in improved photoluminescence properties of all inorganic perovskite nanocrystals via metal-ion doping\*

Yu Peng<sup>1)</sup> Cao Sheng<sup>1)2)†</sup> Zeng Ruo-Sheng<sup>1)2)</sup>  
Zou Bing-Suo<sup>1)2)</sup> Zhao Jia-Long<sup>1)2)‡</sup>

1) (*School of Physical Science and Technology, Guangxi University, Nanning 530004, China*)

2) (*Guangxi Key Laboratory of Processing for Non-Ferrous Metal and Featured Materials, Guangxi University, Nanning 530004, China*)

( Received 26 May 2020; revised manuscript received 8 June 2020 )

## Abstract

Metal halide perovskite nanocrystals (NCs) have attracted great attention in the fields of light-emitting diodes, lasers, X-ray imaging, solar cells and photoelectric detectors due to their excellent optoelectronic properties. Compared with organic-inorganic hybrid perovskite NCs, all inorganic perovskite  $\text{CsPbX}_3$  ( $X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ) NCs have good photoelectric properties and high stability. To further improve the photoluminescence (PL) quantum yields (QYs) and stability of  $\text{CsPbX}_3$  NCs, researchers reduced the defects as nonradiative recombination centers in NCs by the following strategies: 1) surface treatment with different ligands; 2) control of synthesis conditions with halide rich compounds; 3) doping of metal ions. Among them, metal doping is considered as a universal and effective way to adjust the optoelectronic properties of semiconductors. It is found that the type and the concentration of metal ions have great influence on the electronic band structure and PL performance of NCs after the metal ions have been doped into  $\text{CsPbX}_3$  NCs. At the same time, compared with II-VI and III-V semiconductors, the unique structure of all inorganic perovskite NCs makes the doping of metal ions easier. Appropriate doping can not only enhance the intrinsic optical properties of the NCs without affecting their crystal structure, but also introduce new electronic energy levels into the NCs and new luminescent properties of doped metal ions. Based on metal ions doping strategy, the PLQYs of doped  $\text{CsPbX}_3$  NCs have been enhanced to nearly 100%. In this work, we summarize recent advances in metal doping of the four typical kinds of perovskite NCs, including  $\text{CsPbCl}_3$ ,  $\text{CsPbBr}_3$ ,  $\text{CsPbI}_3$ , and  $\text{Mn}^{2+}$  doped  $\text{CsPbX}_3$ , and discuss the physical mechanisms of the improved properties through doping metal ions. It should be pointed out that the doping of some metal ions such as  $\text{Ni}^{2+}$  and  $\text{Cd}^{2+}$  into the above four kinds of NC systems can effectively passivate NC defects, thus improving the PL QY and stability of NCs. In addition, we put forward some personal perspectives on the future research subjects of interest and directions of metal doping for enhanced PL of  $\text{CsPbX}_3$  NCs, which needs to be further explored in order to promote extensive application of perovskite NCs to various optoelectronic devices.

**Keywords:** metal ions, doping, inorganic perovskite, photoluminescence quantum yields

**PACS:** 78.55.-m, 61.46.Df, 68.55.Ln

**DOI:** 10.7498/aps.69.20200795

\* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 11774134), the Special Fund for “Guangxi Bagui Scholars”, China, and the “Guangxi Hundred-Talent Program”, China.

† Corresponding author. E-mail: [caosheng@gxu.edu.cn](mailto:caosheng@gxu.edu.cn)

‡ Corresponding author. E-mail: [zhaojl@ciomp.ac.cn](mailto:zhaojl@ciomp.ac.cn)