

## 强电负性配体诱导CsPbBr<sub>3</sub>纳米晶蓝光出射

刘小冰 郭若彤 仲雨璇 赵丽新 史昊男 刘丽娟

### Ligand with strong electronegativity induced blue emitting of CsPbBr<sub>3</sub> nanocrystals

Liu Xiao-Bing Guo Ruo-Tong Zhong Yu-Xuan Zhao Li-Xin Shi Hao-Nan Liu Li-Juan

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 69, 158102 (2020) DOI: 10.7498/aps.69.20200261

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.69.20200261>

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

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>

基于缺陷态钝化的高效稳定蓝光钙钛矿发光二极管

Efficient and stable blue perovskite light emitting diodes based on defect passivation

物理学报. 2020, 69(13): 138502 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20200566>

蓝光钙钛矿发光二极管: 机遇与挑战

Blue perovskite light-emitting diodes: opportunities and challenges

物理学报. 2019, 68(15): 158503 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20190745>

钡作为掺杂元素调控铅基钙钛矿材料的毒性和光电特性

Barium as doping element tuning both toxicity and optoelectric properties of lead-based halide perovskites

物理学报. 2019, 68(15): 157101 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20190596>

无铅和少铅的有机-无机杂化钙钛矿太阳电池研究进展

Progress in Pb-free and less-Pb organic-inorganic hybrid perovskite solar cells

物理学报. 2018, 67(2): 028801 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20171956>

有机添加剂在金属卤化钙钛矿发光二极管中的应用

Applications of organic additives in metal halide perovskite light-emitting diodes

物理学报. 2019, 68(15): 158505 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20190307>

强电负性配体诱导 CsPbBr<sub>3</sub> 纳米晶蓝光出射\*

刘小冰 郭若彤 仲雨璇 赵丽新 史昊男 刘丽娟†

(曲阜师范大学物理工程学院, 曲阜 273165)

(2020年2月22日收到; 2020年4月21日收到修改稿)

全无机钙钛矿纳米晶因其出色的光学性能(量子产率高、发射带宽窄、吸收截面大等)与简单便利的制备过程等特点受到了各国研究人员的极大关注. 目前, 制备的无机钙钛矿纳米晶主要集中在绿光和红光波段, 蓝光无机钙钛矿纳米晶研究较少, 且存在荧光量子效率低、稳定性差的问题, 限制了其应用范围. 选用强电负性 2-丙烯酰胺-2-甲基丙磺酸作为配体, 采用热注入法制备无机钙钛矿纳米晶 CsPbBr<sub>3</sub>, 纳米晶呈片状, 尺寸均一, 结晶度好, 荧光峰位于 462 nm, 半高宽为 20 nm, 荧光量子产率可达 80%. 通过测量 CsPbBr<sub>3</sub> 纳米晶的时间分辨光致发光谱和瞬态吸收谱, 研究了 CsPbBr<sub>3</sub> 纳米晶产生蓝光的物理机理. 该研究丰富了配体对于纳米晶相互作用的研究内容, 极大地促进了无机钙钛矿纳米晶在光学器件中的应用.

关键词: 无机卤化铯铅, 纳米晶, 电负性配体, 蓝光

PACS: 81.07.-b, 81.07.Bc, 42.70.Qs

DOI: 10.7498/aps.69.20200261

## 1 引言

全无机卤化铯铅 (CsPbX<sub>3</sub>, X = Cl, Br, I) 钙钛矿纳米晶具有尺寸可调的光学带隙、高荧光量子产率和窄发射带宽等优异的物理光学性能<sup>[1-4]</sup>, 是下一代理想的发光材料. 自 2015 年 Kovalenko 团队<sup>[5]</sup>的开创性发明以来, 大量的钙钛矿纳米晶制备技术如热注入法<sup>[5,6]</sup>、溶剂热法<sup>[7]</sup>和室温合成法<sup>[8]</sup>已迅速发展起来, 并在发光二极管<sup>[9]</sup>、激光<sup>[10]</sup>、显示器<sup>[11,12]</sup>、单点光谱<sup>[13]</sup>等方面得到了广泛的应用.

目前, 制备的 CsPbX<sub>3</sub> 纳米晶主要集中在绿光和红光波段, 蓝光 CsPbX<sub>3</sub> 纳米晶的研究较少, 限制了其应用范围. 通常, 对于纯无机钙钛矿材料 CsPbX<sub>3</sub> 来说, 制备蓝光材料主要有两种途径: 一种是制备 CsPbCl<sub>3</sub> 纳米晶, 不管是直接制备还是通过卤化物离子交换得到 CsPbCl<sub>3</sub> 纳米晶<sup>[14,15]</sup>, 量子产率较低是最大的问题(通常低于 10%); 另

一种是制备尺寸在 2—3 nm 的 CsPbBr<sub>3</sub> 纳米晶, 由于尺寸太小, 制备的材料往往荧光不纯并且稳定性差<sup>[16]</sup>. 因此, 荧光量子效率高、稳定性好的蓝光 CsPbX<sub>3</sub> 纳米晶材料的获得显得尤为重要.

本文采用热注入法, 通过选用强电负性配体 2-丙烯酰胺-2-甲基丙磺酸 (AMPS) 制备无机钙钛矿 CsPbBr<sub>3</sub> 纳米晶, 制备出的纳米晶稳定性好, 发光峰为 462 nm, 荧光量子效率可达 80%. 同时, 对制备出的 CsPbBr<sub>3</sub> 纳米晶进行表征, 并利用时间分辨光致发光谱、飞秒瞬态光吸收谱深入研究了强电负性配体 AMPS 对 CsPbBr<sub>3</sub> 纳米晶光学性质影响的物理机理.

## 2 实验

2.1 CsPbBr<sub>3</sub> 纳米晶的制备

本文采用热注入法制备 CsPbBr<sub>3</sub> 纳米晶, 与以往研究不同的是<sup>[17-19]</sup>, 选用了一种电负性极强

\* 曲阜师范大学国家级大学生创新创业训练计划(批准号: 201910446006)资助的课题.

† 通信作者. E-mail: llj2007weihai@163.com

的 2-丙烯酰胺-2-甲基丙磺酸 (AMPS, 阿拉丁公司提供) 替代油酸制备前驱体溶液. 制备步骤如下: 1) 将 1 g 碳酸铯 ( $\text{Cs}_2\text{CO}_3$ , 由阿拉丁公司提供, 纯度 99.9%) 注入 100 mL 三口烧瓶, 加入 12 mL 十八烯 (由阿拉丁公司提供, 纯度 90%) 和 3 mL 油酸 (阿拉丁公司提供, 纯度 90%), 持续搅拌. 120 °C 下真空干燥 1 h, 然后通入氮气升温至 150 °C, 直至碳酸铯与油酸完全反应, 得到淡黄色透明的油酸铯溶液; 2) 将 0.06 mmol AMPS, 0.06 mmol 油胺, 0.06 mmol  $\text{PbBr}_2$  以及 3 mL 十八烯加入到三口烧瓶中, 在 120 °C 下真空干燥 30 min, 然后通入氮气保护, 搅拌直至溶液中的盐完全溶解, 升温至 150 °C, 即得到前驱体溶液; 3) 取油酸铯溶液 0.0375 mL 迅速加入到装有前驱体溶液的烧瓶中, 15 s 后将烧瓶置于冰水浴中冷却至室温; 4) 取出反应完毕的纳米晶进行分离提纯, 12000 转离心 6 min 并用甲苯清洗掉多余的杂质, 即得到均匀分散于甲苯中的  $\text{CsPbBr}_3$  纳米晶.

## 2.2 样品表征

所制备样品的物相结构利用 X 射线衍射仪 (XRD, PANalytical, Model X'pert3) Cu 靶产生的  $K\alpha$  X 射线 ( $\lambda = 1.54186 \text{ \AA}$ ) 在 40 kV 和 250 mA 下进行表征. 使用共聚焦显微拉曼光谱仪 (Horiba, LabRAM HR Evolution) 对  $\text{CsPbBr}_3$  纳米晶和配体的结构进行测定 (458 nm 激发). 利用透射电子显微镜 (TEM, Jeol, JEM-2100 PLUS) 在 200 kV 的加速电压下对制备的纳米晶进行尺寸和形貌的表征. 利用紫外-可见吸收光谱仪 (珀金埃尔默, Lambda1050) 对纳米晶胶体溶液进行吸收光谱测试. 样品的稳态荧光谱和瞬态荧光寿命谱利用多功能稳态瞬态荧光光谱仪 (Horiba, Fluorolog-3-21) 测试, 利用光谱仪自带的积分球测量样品的荧光量子效率 (400 nm 激发), 积分球内壁由具有高反射率的漫反射聚四氟乙烯材料制成, 先将装有甲苯溶液的荧光比色皿放置到积分球内的池架内, 测定其荧光光谱, 然后再将装有待测样品的比色皿放置到积分球内的池架内, 测量样品的荧光光谱, 单位时间内, 发射二次辐射荧光的光子数与吸收激发光初级辐射光子数之比即为荧光量子效率, 此荧光量子效率为外量子效率. 瞬态吸收光谱 (TAS) 由飞秒抽运探测系统测试, 激光脉冲 (800 nm, 35 fs, 1 kHz) 由钛宝石飞秒激光器 (Coherent, Legend Elite-USP)

产生, 利用 BBO ( $\beta\text{-BaB}_2\text{O}_4$ ) 晶体的二次调谐产生 400 nm 的激光脉冲作为抽运光, 用蓝宝石产生超连续白光作为探测光, 通过在抽运光束中放置一个 Berek 补偿装置, 将泵束和探针束之间的相互极化设置为 54.7°, 超连续白光在通过样品时被一束片分为两束光, 一束作为信号光经过样品被抽运光激发的区域进入探测器; 另一束作为参考光经过样品未被激发的区域进入探测器, 探测光进入光谱仪分光后由 CCD (TCD1208AP) 进行探测.

## 3 结果与讨论

图 1(a) 和图 1(b) 分别是  $\text{CsPbBr}_3$  纳米晶的低分辨率和高分辨率 TEM 照片, 可以看出, 利用热注入法合成的纳米晶呈片状, 长 6—8 nm, 宽 6—8 nm, 厚度为 1—2 nm, 尺寸相对均一. 从图 1(c) 的衍射环可以看出  $\text{CsPbBr}_3$  纳米晶结晶良好. 为了进一步确定纳米晶的物相, 测量了样品的 XRD 图, 如图 1(d) 所示, 所制备的样品具有与传统  $\text{CsPbBr}_3$  纳米晶相似的晶体结构, 位于 15.1°, 21.5°, 30.4°, 34.2°, 37.6° 处的特征峰分别对应正交相  $\text{CsPbBr}_3$  (JCPDF: 01-072-7929) 的 {001}, {110}, {002}, {210}, {211} 晶面, 其空间群是  $Pbnm$  (62).

采用常规制备方案制备出的蓝光  $\text{CsPbCl}_3$  纳米晶量子效率通常低于 10%<sup>[20,21]</sup>, 最新的研究主要集中在寻找合适的添加剂来提高蓝光纳米晶的量子效率上<sup>[22,23]</sup>, 比如, 使用苯甲酰氯时, 荧光量子效率增强到 65%<sup>[24]</sup>, 使用  $\text{CuCl}_2$  时, 荧光量子效率增强到 66%<sup>[25]</sup>. 本文无须任何添加剂, 只需将常规的油酸配体替换成腔电负性配体 AMPS, 即可制备出蓝光纳米晶. 图 2(a) 为  $\text{CsPbBr}_3$  纳米晶胶体溶液在室温光照和紫外灯下的照片, 可以看出溶液在室温光照下呈现淡黄色, 在紫外灯下呈青蓝色, 发光非常明亮, 经积分球测定其荧光量子效率为 80%. 图 2(c) 为  $\text{CsPbBr}_3$  纳米晶的能谱分析图, 除了来自纳米晶本身的 Cs, Pb, Br 元素外, 还可以观察到 C, O 和 S 的特征峰, 说明纳米晶合成完毕后 AMPS 作为配体仍附着在其表面.  $\text{CsPbBr}_3$  纳米晶的拉曼光谱如图 2(d) 所示, 样品在 42—102  $\text{cm}^{-1}$  范围内出现了  $[\text{PbBr}_6]^{4-}$  的八面体特征振动峰<sup>[26]</sup>, 在 380—1600  $\text{cm}^{-1}$  范围内出现了 AMPS 特有的  $-\text{CH}_2-\text{SO}_3\text{H}$  和  $-\text{CO}-\text{NH}-$  两种基团的特征振动峰, 同样说明了 AMPS 附着在其样品表面. 基于以

上分析,可以得到 CsPbBr<sub>3</sub> 纳米晶的结构示意图如图 2(b) 所示,该结构的单胞中, Cs 原子位于立

方体的顶点处,配位数为 12,每个角都有一个八面体结构 [PbBr<sub>6</sub>]<sup>4-</sup>, Pb 原子位于立方体的中心, Br

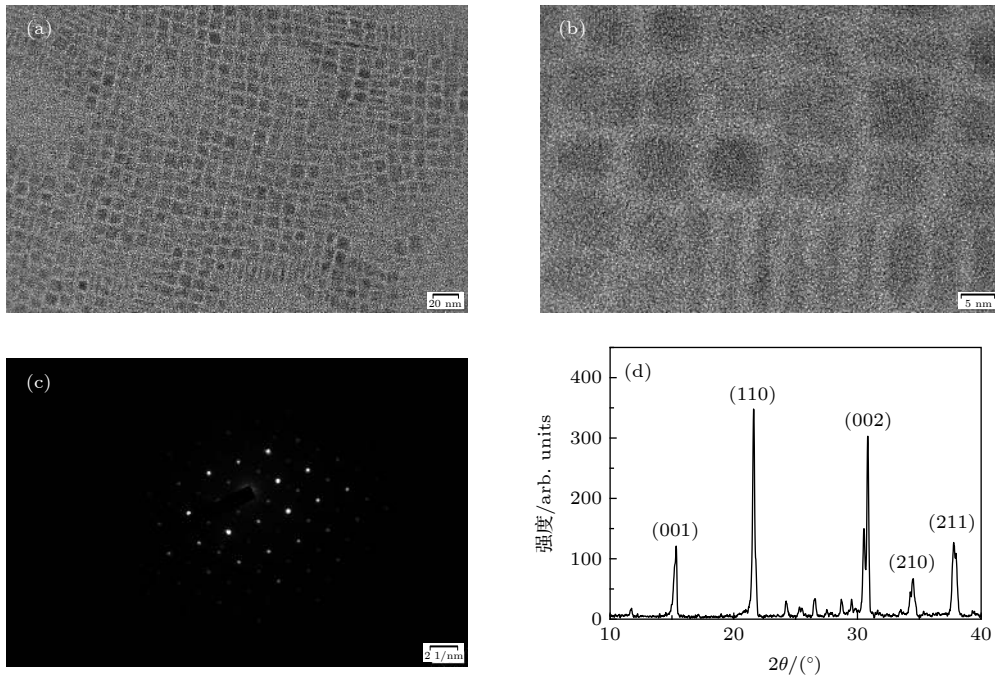


图 1 CsPbBr<sub>3</sub> 纳米晶的 (a) 低分辨率 TEM 照片, 比例尺为 20 nm; (b) 高分辨率 TEM 照片, 比例尺为 5 nm; (c) 快速傅里叶变换图; (d) XRD 图

Fig. 1. (a) Low- and (b) high-resolution TEM images of CsPbBr<sub>3</sub> nanocrystals, corresponding scale bars are 20 and 5 nm; (c) fast Fourier transform and (d) XRD patterns.

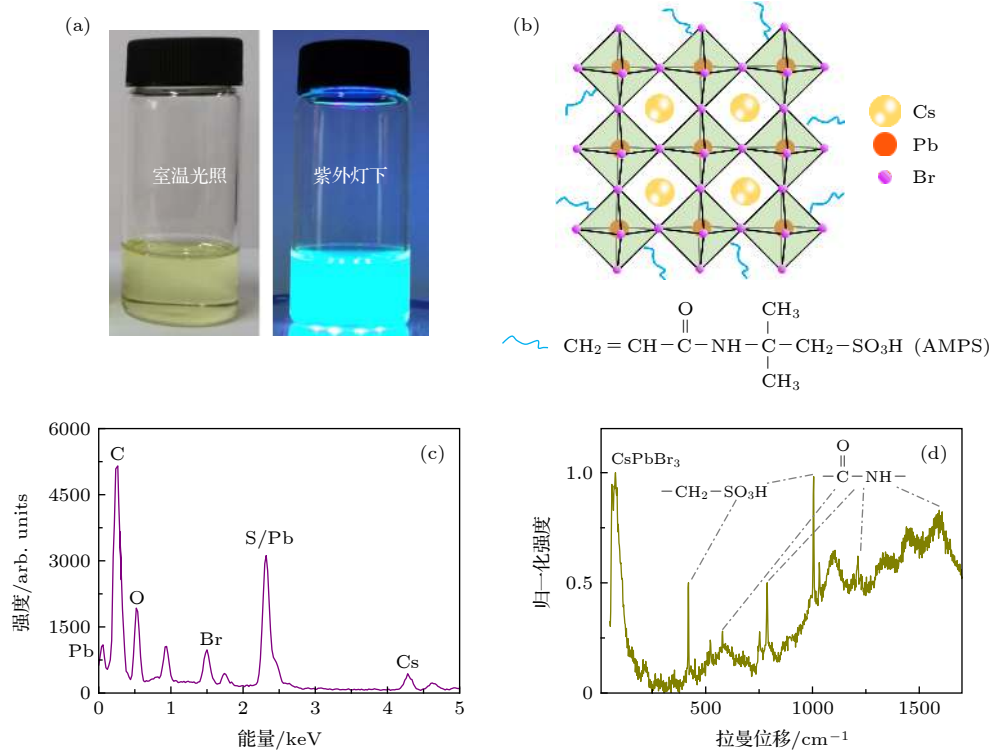


图 2 CsPbBr<sub>3</sub> 纳米晶的 (a) 室温光照和紫外灯下照片, (b) 分子结构示意图, (c) 能谱分析图和 (d) 拉曼光谱图

Fig. 2. (a) Photos of CsPbBr<sub>3</sub> solution under ambient room light and UV illumination; (b) schematic illustration, (c) energy-dispersive spectroscopy spectra and (d) Raman spectrum of CsPbBr<sub>3</sub> nanocrystals.

原子位于立方体的面心位置, Cs, Pb, Br 原子的比例为 1:1:3. Br 原子原子半径和钙钛矿八面体结构较匹配, 结构稳定, 电子跃迁过程中不易与晶格发生共振, 因而能量损失较少, 这是 CsPbBr<sub>3</sub> 纳米晶荧光量子产率高的一个原因.

图 3(a) 为 CsPbBr<sub>3</sub> 纳米晶激发谱, 可以看出, 400 nm 激发时强度最大, 因此测量样品的稳态及瞬态荧光光谱时, 激发波长均选为 400 nm. CsPbBr<sub>3</sub> 纳米晶的吸收谱和荧光发射谱如图 3(b), 吸收峰位于 450 nm, 明显可以观察到第一激子吸收峰. 荧光发射谱是由波长为 400 nm 的光激发, 荧光峰位于 462 nm 处, 半宽峰为 20 nm, 单色性好. 荧光峰与吸收峰存在 12 nm 的斯托克斯位移, 说明激发光到发射光之间的能量转化效率高, 因而在相同光子吸收的情况下发光能量更高. 为进一步理解制备的 CsPbBr<sub>3</sub> 纳米晶的发光过程, 测量了样品的时间分辨光致发光谱, 如图 3(c) 所示, 对时间分辨荧光衰减曲线进行了指数曲线拟合, 拟合公式为<sup>[27]</sup>

$$A(t) = \sum_{i=1,2,3,\dots} A_i \times \exp(-t/\tau_i), \quad (1)$$

其中  $A_i$  为第  $i$  项的指前因子. 拟合发现样品只有一个寿命, 为 222 ns. 根据以往的报道, CsPbBr<sub>3</sub> 纳米晶激发态电子与空穴间的带间辐射跃迁的典型

寿命为 1—40 ns<sup>[28]</sup>, 该样品的荧光寿命比 CsPbBr<sub>3</sub> 纳米晶的典型寿命高一个数量级, 推测其原因, 可能是由合成完成后附着在样品上的电负性配体 AMPS 所致. CsPbX<sub>3</sub> 纳米晶被激发后载流子能量弛豫、俄歇复合、激子分离、电荷转移等瞬态过程决定着它的光学性质, 但是这些过程错综复杂, 往往发生在几飞秒到几纳秒之间, 因此需要借助飞秒瞬态吸收光谱技术. 样品的飞秒瞬态吸收光谱如图 3(c) 所示, 图中的信号表示材料后一个时刻对抽运光的吸收与前一个时刻对抽运光的吸收的差值, 从图 3(c) 可以看出, 在极性强的 AMPS 配体中生长的 CsPbBr<sub>3</sub> 纳米晶无明显负信号, 即没有基态漂白 (GSB) 信号.

之前文献报道的采用没有电负性的油酸制备 CsPbBr<sub>3</sub> 纳米晶, 其荧光光谱峰值在 517 nm, 发光寿命为 18 ns<sup>[28]</sup>. 而采用电负性极强的 AMPS 作为配体时, 发光峰发生显著的蓝移, 为 462 nm. 综合以上的测试结果, 分析其原因主要有三个. 首先, 如图 4(a) 所示, 若制备 CsPbBr<sub>3</sub> 纳米晶时加入的是惰性配体 (例如油酸), 当样品受激发时, 电子从价带跃迁至导带, 随后激发态的电子弛豫到导带底部, 这时采集到的瞬态吸收谱会观察到 GSB 信号, 最后导带底的电子回到价带, 同时出射荧光. 当加

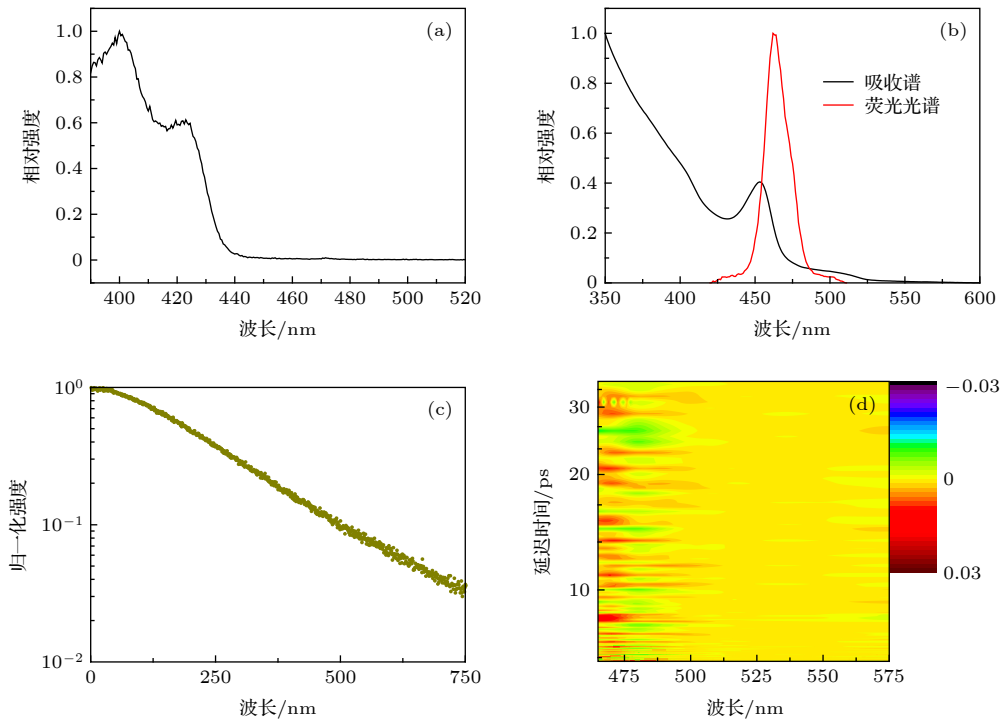


图 3 CsPbBr<sub>3</sub> 纳米晶的 (a) 激发谱、(b) 吸收谱和荧光光谱、(c) 光致发光衰减谱和 (d) 瞬态吸收谱

Fig. 3. (a) Excitation spectrum, (b) optical absorption and photoluminescence spectrum, (c) photoluminescence decay spectrum and (d) transient absorption spectrum of CsPbBr<sub>3</sub> nanocrystals.

入的配体为强电负性 AMPS 时, 如图 4(b) 所示, 样品受到激发后, 电子从价带跃迁至导带, 由于 AMPS 与电子之间的库仑作用力极强, 电子被束缚在高层能级的导带上 (并未冷却到导带底), 抽运光继续激发时, 这些电子可以继续产生吸收, 因此会对测试中的信号产生干扰, 导致没有观察到明显的 GSB 信号. 随后处于高层能级的电子跃迁至价带, 并产生荧光, 因此测得的 CsPbBr<sub>3</sub> 纳米晶荧光寿命增加了一个数量级, 同时荧光波长更短. 其次, 制备的 CsPbBr<sub>3</sub> 纳米晶呈片状, 相比于立方体, 量子限域作用更强, 因此荧光波长也更短. 最后, 强电负性配体 AMPS 中的 -SO<sub>3</sub>H 基团对 CsPbBr<sub>3</sub> 纳米晶有良好的钝化作用<sup>[29]</sup>, 制备出的纳米晶缺陷少, 减少了缺陷复合, 这也使得荧光波长变短, 同时这也是 CsPbBr<sub>3</sub> 纳米晶荧光量子效率高的另一个重要原因.

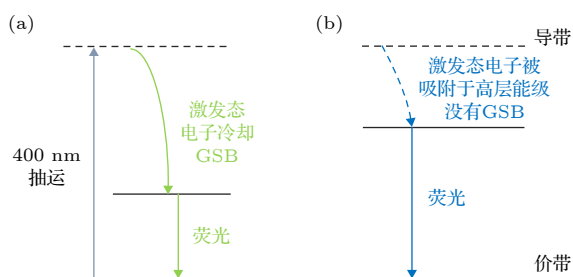


图 4 (a) 惰性配体或 (b) 强电负性配体 AMPS 对 CsPbBr<sub>3</sub> 纳米晶光学性质影响的模型

Fig. 4. A model of the effect of (a) inertia ligand or (b) strongly electronegative ligand AMPS on the optical properties of CsPbBr<sub>3</sub> nanocrystals.

本文实验中加入的电负性配体 AMPS 的量为 0.06 mmol, 制备出的样品荧光峰值为 462 nm, 当加入的电负性配体的量减少时, 制备出的纳米晶荧光峰会红移, 直至加入 AMPS 的量为零时, 制备出的 CsPbBr<sub>3</sub> 纳米晶荧光峰为 517 nm<sup>[28]</sup>. 此外, 配体的种类、反应温度等都会影响制备出的纳米晶的形貌和性能. 因此, 通过反应条件, 精准控制钙钛矿纳米晶的形貌和性能是目前的一个研究热点.

## 4 结 论

本文提供了一种利用强电负性配体制备高荧光量子效率蓝光 CsPbX<sub>3</sub> 纳米晶的方法. 这种方法制备简单、成本低, 极大地促进了 CsPbX<sub>3</sub> 纳米晶在光学器件中的应用发展. 同时通过瞬态荧光光

谱、飞秒瞬态吸收等分析手段解释了纳米晶发射蓝光的物理机理, 丰富了配体与纳米晶相互作用的研究内容. 此外, 这种新型配体分子末端携带的双键基团为纳米晶将来进行更为丰富的表面工程或功能化提供了更多的可能性.

## 参考文献

- [1] Cannavale A, Cossari P, Eperon G E, et al. 2016 *Energy Environ. Sci.* **9** 2682
- [2] Parola S, Julián-López B, Carlos L D, Sanchez C 2016 *Adv. Funct. Mater.* **26** 6506
- [3] Veldhuis S A, Boix P P, Yantara N, Li M, Sum T C, Mathews N, Mhaisalkar S G 2016 *Adv. Mater.* **28** 6804
- [4] Shao Y, Yuan Y, Huang J 2016 *Nat. Energy* **1** 15001
- [5] Protesescu L, Yakunin S, Bodnarchuk M I, et al. 2015 *Nano Lett.* **15** 3692
- [6] Zhang D, Yu Y, Bekenstein Y, Wong A B, Alivisatos A P, Yang P 2016 *J. Am. Chem. Soc.* **138** 13155
- [7] Chen M, Zou Y, Wu L, Pan Q, Yang D, Hu H, Tan Y, Zhong Q, Xu Y, Liu H 2017 *Adv. Funct. Mater.* **27** 1701121
- [8] Li X, Wu Y, Zhang S, Cai B, Gu Y, Song J, Zeng H 2016 *Adv. Funct. Mater.* **26** 2435
- [9] Li G, Rivarola F W R, Davis N J, et al. 2016 *Adv. Mater.* **28** 3528
- [10] Xu Y, Chen Q, Zhang C, et al. 2016 *J. Am. Chem. Soc.* **138** 3761
- [11] Wang H C, Lin S Y, Tang A C, et al. 2016 *Angew. Chem. Int. Ed.* **55** 7924
- [12] Wang Y, He J, Chen H, Chen J, Zhu R, Ma P, Towers A, Lin Y, Gesquiere A J, Wu S T 2016 *Adv. Mater.* **28** 10710
- [13] Swarnkar A, Chulliyil R, Ravi V K, Irfanullah M, Chowdhury A, Nag A 2015 *Angew. Chem. Int. Ed.* **54** 15424
- [14] Nedelcu G, Protesescu L, Yakunin S, Bodnarchuk M I, Grotevent M J, Kovalenko M V 2015 *Nano Lett.* **15** 5635
- [15] Akkerman Q A, D'Innocenzo V, Accornero S, et al. 2015 *J. Am. Chem. Soc.* **137** 10276
- [16] Grim J Q, Manna L, Moreels I 2015 *Chem. Soc. Rev.* **44** 5897
- [17] Yang D, Li X, Zeng H 2018 *Adv. Mater. Interfaces* **5** 1701662
- [18] Xu Y, Zhang Q, Lv L, et al. 2017 *Nanoscale* **9** 17248
- [19] Yang B, Chen J, Hong F, et al. 2017 *Angew. Chem. Int. Ed.* **56** 12471
- [20] Zheng X, Hou Y, Sun H T, Mohammed O F, Sargent E H, Bakr O M 2019 *J. Phys. Chem. Lett.* **10** 2629
- [21] Tong Y, Bladt E, Aygüler M F, et al. 2016 *Angew. Chem. Int. Ed.* **55** 13887
- [22] Mondal N, De A, Samanta A 2018 *ACS Energy Lett.* **4** 3239
- [23] Behera R K, Das Adhikari S, Dutta S K, Dutta A, Pradhan N 2018 *J. Phys. Chem. Lett.* **9** 6884
- [24] Imran M, Caligiuri V, Wang M, Goldoni L, Prato M, Krahn R, De Trizio L, Manna L 2018 *J. Am. Chem. Soc.* **140** 2656
- [25] Das Adhikari S, Behera R K, Bera S, Pradhan N 2019 *J. Phys. Chem. Lett.* **10** 1530
- [26] Akbali B, Topcu G, Guner T, et al. 2018 *Phys. Rev. Mater.* **2** 034601
- [27] Kong X, Xu F, Wang W, et al. 2019 *Appl. Phys. Lett.* **115** 153104
- [28] Sun S, Yuan D, Xu Y, Wang A, Deng Z 2016 *ACS Nano* **10** 3648
- [29] Yang D, Li X, Zhou W, et al. 2019 *Adv. Mater.* **31** 1900767

# Ligand with strong electronegativity induced blue emitting of CsPbBr<sub>3</sub> nanocrystals\*

Liu Xiao-Bing   Guo Ruo-Tong   Zhong Yu-Xuan   Zhao Li-Xin  
Shi Hao-Nan   Liu Li-Juan †

(College of Physics and Engineering, Qufu Normal University, Qufu 273165, China)

(Received 22 February 2020; revised manuscript received 21 April 2020)

## Abstract

All-inorganic cesium lead halide (CsPbX<sub>3</sub>, X = Cl, Br, I) perovskite nanocrystals (NCs) are promising candidates for the next-generation luminescent materials due to their fascinating physic-optical properties, such as size-tunable optical band gaps, high luminescent quantum yields, and narrow emissive bandwidths. At present, the prepared CsPbX<sub>3</sub> NCs are concentrated in the range of green and red. The research of blue CsPbX<sub>3</sub> NCs is lacking and these CsPbX<sub>3</sub> NCs still suffer problems of low quantum efficiency and poor stability, which limit their application areas. In this paper, 2-acrylamide-2-methyl-propionic sulfonic acid (AMPS) with strong electronegativity is used to prepare CsPbX<sub>3</sub> NCs by the thermal injection method. All CsPbBr<sub>3</sub> NCs each have a uniform size, good crystallization, and nanoplate morphology. The CsPbBr<sub>3</sub> NCs each exhibit an optical absorption at 450 nm and a photoluminescence (PL) emission at 462 nm with a full width of half maximum of 20 nm. To further investigate the physical mechanism of the PL shift and explore the effect of AMPS on the transient dynamics of the photocarriers in CsPbBr<sub>3</sub> NCs, we measure the time-resolved PL spectrum and transient absorption spectrum. It can be found that the CsPbBr<sub>3</sub> NCs have only one lifetime of 222 ns, which is one order of magnitude longer than that of the CsPbBr<sub>3</sub> NCs without AMPS. Meanwhile, there is no obvious transient absorption signal. Based on the above experimental results, this blue shift is caused by three reasons. Firstly, AMPS has a strong attraction to the excited electrons, which causes the electrons in the excited state to stay for a long time before returning to the ground state. Because of the relaxation behavior before the radiation transition, the energy released by the radiation transition is larger and the fluorescence wavelength is shorter. Secondly, the prepared CsPbBr<sub>3</sub> NCs have stronger quantum confinement than CsPbBr<sub>3</sub> NCs with cubic block morphology. Finally, AMPS can passivate the surface defects of CsPbBr<sub>3</sub> NCs more effectively. The prepared CsPbBr<sub>3</sub> NCs have less defects, which also causes the PL to be blue-shifted. This study provides not only a method of synthesizing the CsPbBr<sub>3</sub> NCs with blue emitting but also an insight into the surface engineering or physical functionalization of inorganic perovskite NCs.

**Keywords:** inorganic cesium lead halide perovskite, nanocrystals, ligand with electronegativity, blue emitting

**PACS:** 81.07.-b, 81.07.Bc, 42.70.Qs

**DOI:** 10.7498/aps.69.20200261

\* Project supported by the National Undergraduate Innovation and Entrepreneurship Training Program of Qufu Normal University, China (Grant No. 201910446006).

† Corresponding author. E-mail: [lj2007weihai@163.com](mailto:lj2007weihai@163.com)