

鹵化物鈣鈦礦量子點之合成及特性改善

吳沁霖、曾湧棠、李展榮、黃俊元*

國立臺東大學應用科學系

摘要

本論文針對鹵化物鈣鈦礦合成過程中兩個部分進行調整，首先是摻雜金屬鹽類去填補鈣鈦礦不足的鹵素離子，主要使用了 $ZnBr_2$ 去進行空缺填補，將鹵化鈣鈦礦量子點合成時容易出現的缺陷填補後，就可以使該材料擁有更良好的壽命，並且在光致發光上有更好的表現，另外也使用了對應鹵酸去進行鹵素填補，並且在同時使用對應鹵酸及金屬鹽類之後在各項表現又有一步突破，未來或許會有更多不同的方式去進行缺陷填補，使這個材料可以有更好的特性表現。

關鍵字: 鹵化物鈣鈦礦、量子點、金屬鹽類摻雜、穩定性、光激發光

Synthesis and characteristic improvement of halide perovskite quantum dots

Chin-Lin Wu, Zhan-Rong Li, Yong-Tang Zeng, and Chun-Yuan Huang*

Department of Applied Science, National Taitung University

Abstract

In recent decade, halide perovskites have been widely adopted in optoelectronic devices such as solar cells, photovoltaic cells, and light-emitting diodes and been greatly successful. Halide perovskites possessed excellent size- and composition-tunable emission wavelength and superior photoluminescence quantum yield (PLQY), which makes them a promising candidate in optoelectronic applications. However, there is a fatal drawback for the halide perovskites toward being commercialization. Due to its salt nature, the halide perovskite tends to easily decompose in ambient environment and at high temperature. In this article, we have adopted ZnBr doping and HBr addition to improve the stability of $CsPbBr_3$ perovskite quantum dots (QDs) with emission wavelength of ~ 514 nm. For ZnBr doping, the Br^{2-} ions tended to occupy the Br vacancies and thus reduce the nonradiative defects to increase the stability. On the other hand, by HBr addition during synthesis, the QDs are with higher PL intensity without degrading their dispersivity in hexane. Also, it was demonstrated that by ZnBr doping and HBr addition, QD films with high emission intensity and high environmental stability are readily deposited on ITO/glass substrates.

Keywords: Halide perovskites, quantum dots, metal-salt doping, stability, photoluminescence

吳沁霖，國立臺東大學應用科學系學生。

曾湧棠，國立臺東大學應用科學系學生。

李展榮，國立臺東大學應用科學系學生。

黃俊元 (通訊作者)，國立臺東大學應用科學系教授。Email: laputa@nttu.edu.tw

壹、前言

鹵化物鈣鈦礦量子點(Perovskite Quantum Dots, PeQDs)因合成方式簡單，螢光效率優異且相容於溶液製程，在太陽能電池和發光二極體上已有大量的研究成果和豐富的論文發表(Green et al. 2014; Meyns et al. 2016)，然而鹵化物鈣鈦礦量子點在大氣環境下極易受到水氧而分解，其不穩定性主要來自於表面的配位基，配位基無法完整包覆，或者是過度包覆，都可能導致我們的材料沒有辦法有非常良好的表現，並且除了配位基之外表面也很容易出現缺陷，只要這兩者有其中之一沒有處理好，材料壽命就會大幅下降。

關於配位基之討論可分為兩個重點，第一是配位基的使用，大部分關於鈣鈦礦量子點的研究所使用的配位基都是油酸(Oleic acid, OA)以及油胺(Oleylamine, OAm)，在鈣鈦礦量子點的合成中兩者被廣泛應用，而使用不同的配位基也會影響到合成的結果，使用不同長短碳鏈的酸類及胺類在不同的環境反應下都會有不同的結果(Pan et al. 2016; Sun et al. 2016)，第二是純化的次數，當純化次數越多表面包覆的配位基也會跟著被清洗掉(Li et al. 2017)，並且作為表面的保護作用，配位基被清洗掉後就更容易導致材料團聚，進而使鈣鈦礦量子點失去原本的發光特性。

另一部分是在合成後，表面出現缺陷，而這些缺陷主要來源是來自於鹵化物的空缺，因在反應時沒有給予足夠的鹵化物，而產生這樣的缺陷，讓材料沒有辦法維持好的穩定性，而我們這次的研究提出了兩種填補缺陷的方法，第一是摻雜鹵化金屬鹽類(ZnX_2)，以及對應的鹵酸(HX)，透過這兩種材料來進行鹵化物的填補。

這次的研究所使用的鹵化鈣鈦礦為 $CsPbBr_3$ ，此材料的主要發光波段為綠光，並且在摻雜鹵化金屬鹽類及鹵酸進行填補後可以提高鈣鈦礦本身的發光效率，以及增加其壽命，且也同時保存鹵化鈣鈦礦本身非常窄的半高寬，僅有 17~20 nm。

在這次研究中，我們也確實證明了使用 $ZnBr_2$ 可以大幅度的提高材料的穩定性，並且也嘗試在摻雜 $ZnBr_2$ 的同時一起使用 HBr 進行摻雜，控制 $PbBr_2:ZnBr_2+HBr$ 在 1:1 的環境下，在單純摻雜 $ZnBr_2$ 的可以有更好的壽命，同時摻雜 HBr 及 $ZnBr_2$ 之鈣鈦礦量子點可提高亮度，但是晶體的懸浮穩定性稍微降低了，目前也還在積極尋找能夠同時提高壽命跟亮度的方法。

貳、實驗方法

CsOA(Cs-oleate)之合成：首先將 17mg 的 Cs_2CO_3 及 5ml 的十八烯(Octadecene, ODE)加入三頸燒瓶中加熱脫氧，並通入氮氣使其處於氮氣環境下，再注入 125 μ l 的油酸並加熱至 180 $^{\circ}C$ 一小時。

$CsPbBr_3$ 奈米晶體之合成：將 39 mg (0.17mmol) 之 $ZnBr_2$ (zinc bromide)和 62 mg (0.17mmol) 的 $PbBr_2$ (lead bromide)與 10ml ODE 置於三頸燒瓶中，並且灌入氮氣持續 30 分鐘，再加熱至 150 $^{\circ}C$ 後再加入油酸及油胺並再加熱 1 小時，使其完全溶解後快速注入上述合成的 CsOA 溶液 1.5 ml，靜置五秒後冰浴使其快速回到常溫。

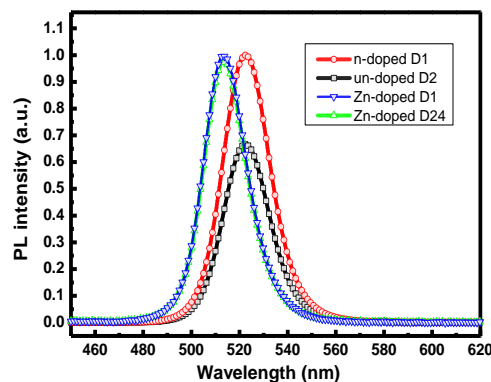
回到常溫後使用兩種不同的方式進行純化(Roo et al. 2016; Huang et al. 2017)，一是早期大部分人使用的純化方式，使用 10000 rpm 離心將大分子離心出來，再分散於正己烷(n-hexane)，反覆數次後最後使用 3000 rpm 離心取上清液，第二種是加入體積比 2:1(QD 溶劑:乙酸乙酯)的乙酸乙酯進行溶膠凝膠法純化，沉澱後使用離心機，使用 10000 rpm 進行離心 10 分鐘，離心後將上清液倒出，並將沉澱物分散於 3ml 正己烷(n-hexane)中。

參、結果與討論

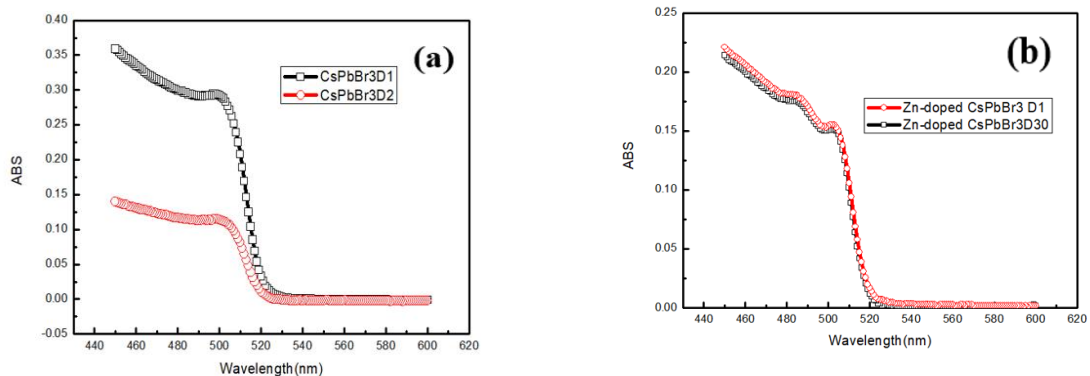
從本實驗結果得知，有摻雜 ZnBr_2 的 CsPbBr_3 較之無任何摻雜的奈米晶體擁有更好的表現，並在進一步使用抗溶劑沉澱法純化後可以讓鈣鈦礦的材料純度提高，讓鈣鈦礦量子點可以有更進一步的表現。

這篇論文中我們使用了許多方式來證明材料的穩定，第一是吸收值波峰高度的變化及背景值的大小，當使用同樣的樣品濃度進行量測，波峰的數值越低及背景越大，就代表著樣品已經開始團聚甚至沉澱，第二是量測樣品的光致發光，從光致發光的衰減或是波峰的位移就可以再次證明材料穩定性，並且因為材料如果用於製作元件，所以也有對該材料進行熱穩定性的量測，也可以看到加熱後再降溫也仍然能夠維持有良好的表現。

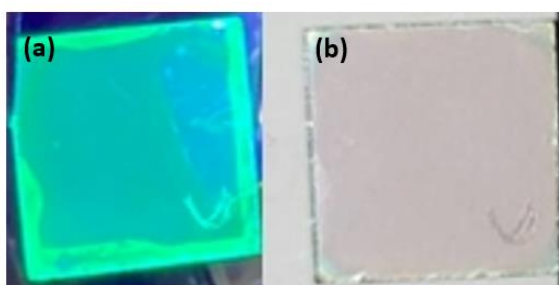
綜合以上的分析，我們將分析分成以下幾個部分，第一是有摻雜 ZnBr_2 以及未摻雜 ZnBr_2 ，摻雜與未摻雜的量子點吸收波峰/半高寬分別是 $514\text{nm}/19\text{nm}$ 和 $523/20\text{nm}$ ，這個部分可以從中看到沒有參雜 ZnBr_2 的 CsPbBr_3 不論是光致發光(圖一)或是吸收(圖二)都可以看到明顯的變化且這個變化大致上在 24 小時內就會發生，以肉眼可見的變化開始沉澱，溶液同時逐漸呈現混濁，而我們摻雜入 ZnBr_2 之後，樣品不但亮度得到了顯著的提升，並且在穩定度上也有非常好的表現，即使經過了三週(樣品 Zn-doped D24)也幾乎沒有產生任何變化，並且為了用於製作元件，我們嘗試使用旋轉塗佈的方式製作量子點薄膜，從結果中發現，沒有摻雜的量子點無法很好的塗佈在 ITO 玻璃基板上，但是使用摻雜後的量子點溶液卻可以非常完整的塗佈在基板，如圖三(a)，接著針對量子點薄膜再進行熱穩定性量測，可以發現該材料即使在薄膜型態下也可以維持著非常好的發光表現(圖四)。最後，薄膜暴露在大氣中也完全不會對材料產生任何影響，也可以從此處看出該材料在進行缺陷填補之後在水氧穩定性上也有大幅度的改善。



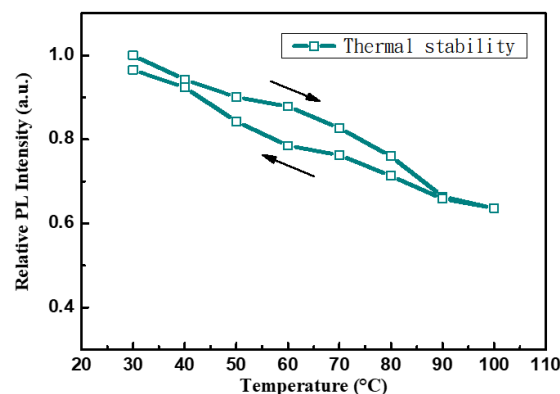
圖一、有無摻雜 ZnBr_2 的 CsPbBr_3 量子點之光激光譜比較



圖二、(a)沒有使用 ZnBr_2 填補缺陷，(b)使用 ZnBr_2 填補缺陷後的鈣鈦礦量子點

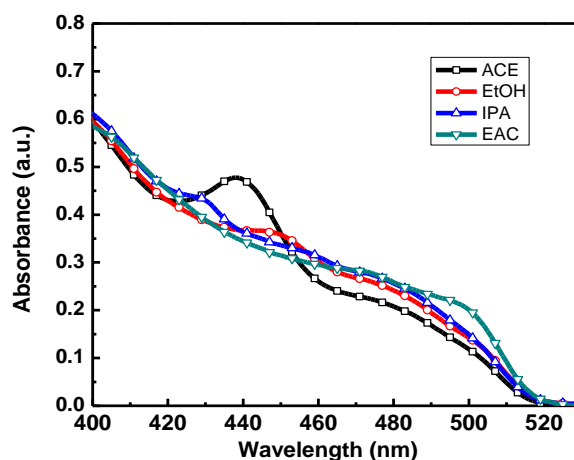


圖三、將鈣鈦礦量子點塗佈於 ITO 上(a)在紫光燈下和(b)在日光燈下



圖四、將鈣鈦礦量子點塗佈於 ITO 上並且進行熱穩定性分析

傳統上，因為鈣鈦礦奈米晶體溶於非極性溶劑時沒有適當的方式將奈米晶體純化，所以高溫合成的奈米晶體僅能使用高速離心將奈米晶體分離，沒有辦法進行完整的材料純化，參考文獻中使用抗溶劑沉澱法(Xiao et al. 2020)可以明顯的看到純化不完全導致的缺陷吸收波峰減弱，證實其方式確實可行，因此本論文中，也有使用各種不同的有機溶劑來進行抗溶劑沉澱法的純化，包含丙酮(ACE)、異丙醇(IPA)、乙酸乙酯(EAC)、乙醇(EtOH)等四種有機溶劑來進行量子點沉澱，結果顯示使用乙酸乙酯是能夠讓鈣鈦礦量子點獲得最大量的沉澱(產量最高)，CsPbBr₃ 量子點的第一吸收峰應在~500 nm 處，但使用丙酮純化會導致缺陷波峰(~440 nm)表現最為明顯(圖五)，反向提高缺陷的數量，所以本次研究也發現確實使用乙酸乙酯進行抗溶劑沉澱法純化的效果是最好的。



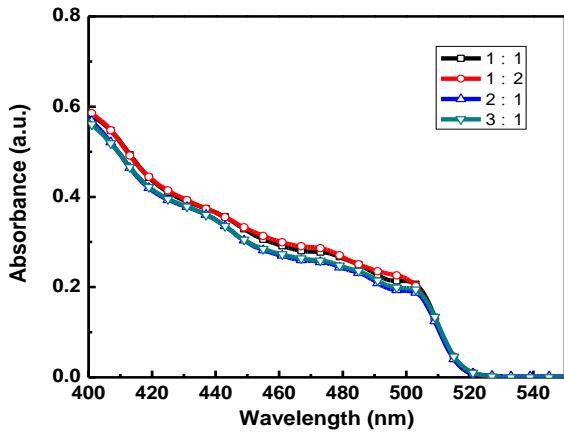
圖五、從該圖中可以發現使用不同溶劑會讓材料有不同表現

透過上述發現使用抗溶劑沉澱法純化的效果最好，所以以下為使用不同比例的方式進行沉澱，我們使用體積比 1:1、1:2、2:1、3:1(PeQD:EAC)(圖六)，並且我們從中可以發現剛合成出來的時候不管使用甚麼比例合成的結果都相當接近，但是亮度跟穩定性的表現還是比沒有使用抗溶劑沉澱法純化的結果更好，因此推測乙酸乙酯進行純化只需要少量的使用就可以使其有完整的純化效果。

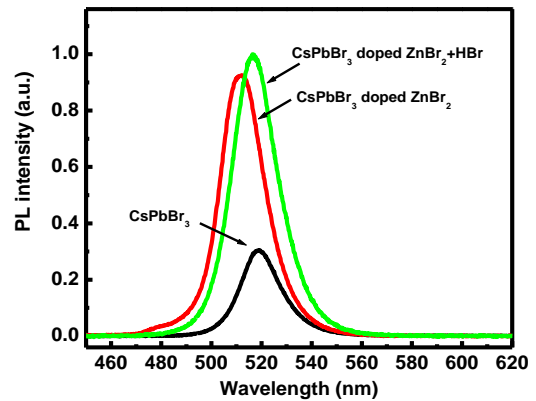
本研究除了摻雜 ZnBr₂ 外，因部分參考文獻提及 HBr 也可以填補鈣鈦礦的表面鹵素缺陷(Yang et al. 2020)，所以我們嘗試同時使用 ZnBr₂ 以及 HBr 去進行填補，發現同時使用 ZnBr₂ 及 HBr 確實可以提高亮度，如圖七，但是也導致了穩定性降低了一些，雖然在穩定性上的表現上，仍然比完全沒有摻雜的來的好，但是顯然單純使用金屬鹽類進行摻雜比

同時使用，在穩定性上有著更好的表現。另外，紫外光光電子能譜(UPS)分析顯示出該材料的價帶能量約為 6.33 eV，如圖八，並且結合吸收光譜的結果，使用 $E=hc/\lambda$ (E :光子能量; h :普朗克常數; λ :波長)的公式可將吸收光譜之橫軸改為能量標示，將吸收光譜轉換成 Tauc's plot 形式就可以擬合出發生吸收訊號的最小光子能量，即得出 CsPbBr₃ 量子點材料能隙約為 2.4 eV，最後使用價帶的能量加上能隙的大小，就可以推得導帶為 3.93 eV。

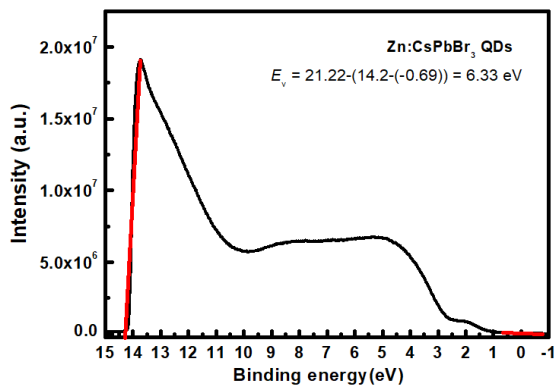
最後也對量子點薄膜進行了原子力顯微鏡(Atomic Force Microscope)表面分析，如圖十，結果顯示表面非常平整，表面形貌與底層的 ITO 極為相似，但粗糙度僅為 1.96 nm，量子點並無團聚現象。



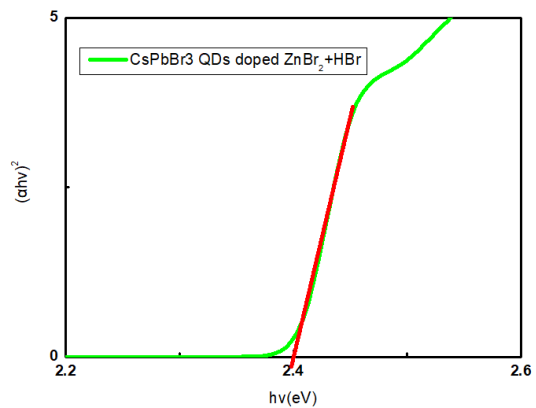
圖六、使用不同乙酸乙酯比例進行純化的吸收比較



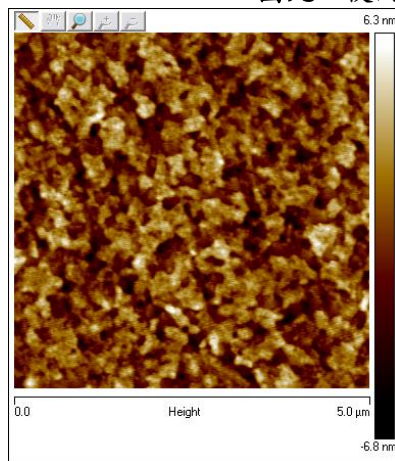
圖七、使用同時摻雜 HBr 及 ZnBr₂ 進行鹵素填補使 PL 強度增加



圖八、CsPbBr₃ 量子點之紫外光光電子能譜(UPS)



圖九、使用 Tauc's plot 計算出的能隙大小



圖十、CsPbBr₃ 摻雜 ZnBr₂ 及 HBr 的鈣鈦礦量子點塗佈於 ITO 基板之上之原子力顯微鏡照片

肆、結論

我們使用了多種的方式來提高穩定性及放光表現，第一是摻雜金屬鹽類及對應鹵酸來填補鈣鈦礦量子點的缺陷空缺，第二是使用抗溶劑沉澱法進行純化，光特性結果顯示材料穩定性大幅改善，鈣鈦礦量子點可靠度及表現有顯著提升，更因為上述的合成法改良後能夠讓鈣鈦礦量子點成功的塗佈形成量子點薄膜，薄膜後可長時間暴露在大氣之中，亮度幾乎沒有衰退，也再次證明了其經過改善後不只是基本的穩定性改善，包含水氧的穩定性也有大幅度的改善。

伍、參考資料

- [1] M. A. Green, A. Ho-Baillie, H. J. Snaith, “*The emergence of perovskite solar cells,*” *Nature Photon.*, vol. 8, pp. 506-514, 2014.
- [2] M. Meyns, M. Perálvarez, A. Jungemann, and W. Hertog, “*Polymer-Enhanced Stability of Inorganic Perovskite Nanocrystals and Their Application in Color Conversion LEDs,*” *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 8, pp. 19579-19586, 2016.
- [3] A. Pan, B. He, X. Fan, Z. Liu, J. J. Urban, A. P. Alivisatos, L. He, Y. Liu, “*Insight into the Ligand-Mediated Synthesis of Colloidal CsPbBr₃ Perovskite Nanocrystals: The Role of Organic Acid, Base, and Cesium Precursors,*” *ACS Nano*, vol. 10, p 7943, 2016.
- [4] S. Sun, D. Yuan, Y. Xu, A. Wang, Z. Deng, “*Ligand-Mediated Synthesis of Shape-Controlled Cesium Lead Halide Perovskite Nanocrystals via Reprecipitation Process at Room Temperature,*” *ACS Nano*, vol. 10, p. 3648, 2016.
- [5] J. Li, L. Xu, T. Wang, J. Song, J. Chen, J. Xue, Y. Dong, B. Cai, Q. Shan, B. Han, H. Zeng, “*50-Fold EQE Improvement up to 6.27% of Solution-Processed All-Inorganic Perovskite CsPbBr₃ QLEDs via Surface Ligand Density Control,*” *Adv. Mater.*, vol. 29, p.1603885, 2017.
- [6] J. D. Roo, M. Ibáñez, P. Geiregat, M. V. Kovalenko, Z. Hens, “*Highly Dynamic Ligand Binding and Light Absorption Coefficient of Cesium Lead Bromide Perovskite Nanocrystals,*” *ACS Nano*, vol. 10, p. 2071, 2016.
- [7] C. Y. Huang, S. J. Huang, M. H. M. Liu, “*Hybridization of CsPbBr_{1.5}I_{1.5} perovskite quantum dots with 9,9-dihexylfluorene co-oligomer for white electroluminescence,*” *Org. Electron.*, vol. 44, pp. 6-10, 2017.
- [8] X. Xiao, Y. Li, R. J. Xie, “*Blue-emitting and self-assembled thinner perovskite CsPbBr₃ nanoplates: synthesis and formation mechanism,*” *Nanoscale*, vol. 16, p. 9231, 2020.
- [9] H. X. Yang, W. X. Yin, W. Dong, L. Gao, C. H. Tan, W. Li, X. Zhang, J. Zhang, “*Enhancing the light-emitting performance and stability in CsPbBr₃ perovskite quantum dots via simultaneous doping and surface passivation,*” *J. Mater. Chem. C*, vol. 41, p. 14439, 2020.