金属离子掺杂全无机铅卤钙钛矿CsPbX₃纳米晶

贺香红^{1*}, 傅瑜¹, 李中春¹, 张雅珩¹, 连宁¹, 夏志国^{2*}

1. 江苏理工学院化学与环境工程学院, 常州 213001

2. 北京科技大学材料科学与工程学院, 北京 100083

*通讯作者, E-mail: hexh@jst.edu.cn; xiazg@ustb.edu.cn

收稿日期: 2018-09-05; 接受日期: 2018-10-10; 网络版发表日期: 2018-12-24

国家自然科学基金(编号: 51872129, 51722202)资助项目

摘要 无机铅卤钙钛矿CsPbX₃(X=Cl、Br、I或混合卤素)半导体纳米晶具有优异的光学和光电特性, 是构筑照明、显示、光探测和光伏等多种光电器件颇有潜力的核心材料。这类材料在应用中存在的主要问题是协同调控或改善性能、提升稳定性并降低有毒铅的量。Pb²⁺所在格位在决定其电子结构乃至光学和光电性能方面起着重要的作用。因此, 最理想的方法是在Pb²⁺的格位上有效且可控掺杂合适的金属离子。近年来, 许多工作报道了CsPbX₃纳米晶的金属离子掺杂特性研究。为了更好地了解掺杂机制, 未来开发出性能更优异的掺杂型钙钛矿材料, 本文从掺杂离子、驱动力、掺杂策略及掺杂机理4个方面, 分别总结了掺杂金属离子的种类及对光学和光电性能的影响, 分析了掺杂剂中的阴离子和驱动力的作用, 概述了主要的掺杂策略, 系统阐述了后合成掺杂机理的核心思想, 并指出了它们的不足之处, 最后展望了今后在有效可控掺杂研究方面的一些挑战。

关键词 金属离子掺杂, CsPbX₃纳米晶, 离子交换, 掺杂驱动力, 光电性能

1 引言

因具有优异的光学和光电性质、广阔的应用前景及简便的制备工艺, 全无机铅卤钙钛矿CsPbX₃(X为卤素Cl、Br、I或混合卤素)纳米晶自2015年1月首次成功合成以来备受关注^[1~7], 被誉为“明星”半导体光电材料。相关研究如雨后春笋般涌现并呈现急剧增长的状态, 正在成为化学和材料科学领域一个“新兴前沿”^[2,3]。作为一种“处于起步阶段”的新型半导体材料^[4], CsPbX₃纳米晶在应用中面临的挑战主要集中在以下3方面^[2,4~8](图1(a)): (1) CsPbX₃系离子型化合物, 在极性溶剂中不稳定, 且其容易发生相变, 于是, 提高其稳定

性迫在眉睫; (2) 除了调节纳米晶的尺寸及形貌外, 设法调控或改善其性能(尤其是光学性能)以适应其光电应用或扩大其应用范围; (3) 少铅或无铅化, 即在保持性能不变的前提下, 设法减少其中有有毒铅的量或开发不含铅的新型钙钛矿材料。针对上述问题, 目前人们已提出了一些相应的对策。例如, 在其外表面包覆高分子材料(如聚甲基丙烯酸甲酯^[1]、2,5-呋喃二酮与1-十八烯的聚合物^[9]等)或无机保护层(如SiO₂^[10~13]、Al₂O₃^[14]和TiO₂^[15]等); 形成异质结构^[16,17]或复合结构^[18,19]; 表面钝化^[20,21]或加工成玻璃复合材料^[22,23]; 进行阴离子交换^[1,24~26]; 以近红外光引发镧系离子激活的纳米粒子的上转换光输出敏化CsPbX₃量子点发光^[27]。很显

引用格式: He X, Fu Y, Li Z, Zhang Y, Lian N, Xia Z. Doping of metal ions in CsPbX₃ all inorganic lead trihalide perovskite nanocrystals. *Sci Sin Chim*, 2019, 49: 821–831, doi: 10.1360/N032018-00205

图1 (a) 新型“明星”半导体材料——CsPbX₃纳米晶当前在应用中面临的主要挑战; (b) Pb²⁺所在格位掺杂金属离子(ME²⁺)相关研究的关键问题(网络版彩图)

Figure 1 (a) The current challenges for novel superstar semiconductor CsPbX₃ nanocrystals; (b) the key issues related to investigation on doping of metal ions (ME²⁺) into Pb²⁺ site (color online).

然, 这些措施大多作用单一. 而新开发的无铅钙钛矿材料(如Cs₃Bi₂X₉ (X=Cl, Br, I)^[28]、Cs₃Sb₂Br₉^[29]及Cs₂Ag-BiBr₆^[30]等)的发光量子效率^[28,31]或光电转换效率较低^[29,30]. 于是, 人们希望找到一举三得的策略——既可调控或改善其性能、又可增加其稳定性、还能减少铅的量.

掺杂是调节半导体纳米晶的化学组成、能带结构和光电性能的重要手段^[2,3,32-37]. CsPbX₃属于化合物半导体材料, 其晶格中有Cs⁺、X⁻以及Pb²⁺ 3种不同格位. 与X⁻及Pb²⁺格位相比, 在Cs⁺格位掺杂其他碱金属离子对其光电性能影响较小^[38-41]. 例如, 铷离子替换部分Cs⁺只能在较窄范围内调节激子发光峰位^[39,40], 或稍稍提高发光量子效率^[41]. 尽管调节X⁻格位上的卤素离子可改变CsPbX₃的带隙和发光颜色^[1,2], 但无法降低铅含量. Pb²⁺的6s和6p轨道对形成价带顶和导带底的贡献很大, Pb²⁺所在的格位在决定其光电性质上起着重要的作用^[42]. 所以, 欲实现上述一举三得之目的, 最理想的做法是在Pb²⁺所在格位上掺杂合适的金属离子^[43]. 在Pb²⁺格位上进行有效掺杂(即掺杂金属离子替代部分Pb²⁺而不是吸附在纳米晶的表面), 通常必须考虑掺杂离子(包括阳离子和阴离子)、驱动力、掺杂策略及掺杂机理等关键问题(图1(b)). 目前相关综述主要集中在CsPbX₃纳米晶的制备、性能和应用^[3,5-8,31,44,45], 或稳定性提升方面^[46]. 本课题组前期梳理了无机铅卤钙钛矿纳米晶的可控液相合成策略、形貌/尺寸调控、结构与相变、可调谐的光电性质、稳定性问题以及光电与光伏应用等关键问题^[2]. 最近, Sun等^[47]概述了掺杂型三维有机-无机杂化和全无机铅卤钙钛矿的合成、性能及光电应用. 本文则从掺杂离子、驱动力、掺杂策略及掺杂机理等方面总结了国内外CsPbX₃纳米晶

掺杂研究现状, 并提出了今后的研究展望.

2 主要掺杂策略与机理

2.1 掺杂离子对光学和光电性能以及有效掺杂的影响

掺杂剂一般由阳离子和阴离子组成. 一方面, 从掺杂金属离子的种类来看, 既有与Pb²⁺具有相同电荷的金属离子(如Zn²⁺^[48]、Cd²⁺^[48]、Sr²⁺^[49]、Ni²⁺^[50]、Sn²⁺^[48,51-53]和Mn²⁺^[33,43,49,54-72]等), 也有异价离子(如Bi³⁺^[73]、Al³⁺^[74]、三价镧系离子^[23,75-78]和Sn⁴⁺^[34]等)(表1). 其中最受关注的是Mn²⁺. 其主要原因有: (1) 它与被替代的Pb²⁺的电荷数相同、离子半径相近, 有利于掺杂; (2) Mn²⁺在CsPbX₃纳米晶中还可起到探针离子或示踪离子的作用——既可借助其发射光谱得知是否成功掺杂(图2(a)), 也可通过其电子顺磁共振波谱来确定其掺杂位点(图2(b)); (3) 它是一个分立发光中心, 其d轨道不易受颗粒尺寸引起的量子限域效应的影响, 发光斯托克斯(Stokes)位移比较大, 自吸收效应小, Mn²⁺掺杂纳米晶的荧光寿命比较长(ms级), 有利于提高太阳能电池的效率^[72,79]; (4) Mn²⁺的⁴T₁和⁶A₁能级高低与CsPbX₃纳米晶的能带结构匹配^[54,67,82](CsPbI₃除外, 图3(a)), 保证了从基质激子到Mn²⁺的能量转移, 为发光调谐奠定了基础^[49,67].

当其他金属离子替代Pb²⁺时, 除了可提升稳定性^[49,64], 并降低铅含量外^[55,61,62], 还可能产生新的深能级缺陷(deep defect states), 这些缺陷可充当陷阱和散射中心, 从而影响其光电性能^[42](表1). 研究发现, 在CsPbBr₃纳米晶中掺杂Bi³⁺能调节和加快纳米晶界面的电荷转移^[73]; 而引入Sn⁴⁺能有效抑制三激子(trion)的形成从而增强发光、提高量子效率^[34]; 掺杂Al³⁺(或Sn²⁺、Cd²⁺及Zn²⁺等)则导致激子发射峰蓝移^[48,51,74]; 掺入Ni²⁺能明显减少CsPbCl₃纳米晶晶格中卤素空位等缺陷、增加晶格的短程有序度, 从而大幅度提高其蓝紫光的量子效率^[50]. 引入Ce³⁺、Sm³⁺、Eu³⁺、Tb³⁺、Dy³⁺、Er³⁺以及Yb³⁺能产生从可见光区到近红外光区的多色发射^[75,76]. Ce³⁺的掺杂还能大幅度提高CsPbBr₃纳米晶的发光量子效率, 也能提高其电致发光外量子效率^[77]. Yb³⁺和Ce³⁺共掺杂CsPb(Cl,Br)₃量子点能明显提高硅太阳能电池效率^[78]. 在紫外光激发下, Mn²⁺掺杂的CsPbCl₃(记作CsPbCl₃:Mn²⁺, 下同)和

表 1 CsPbX₃ 纳米晶中 Pb²⁺ 格位上掺杂的金属离子Table 1 Metal ions doped into Pb²⁺ site of CsPbX₃ nanocrystals

掺杂类型	掺杂金属离子	所属元素类别	离子半径(六配位) (pm) ^{[79] a)}	是否光活性 ^[80]	最高掺杂量 (mol%)	改善的性能指标	参考文献
等价掺杂	Zn ²⁺	过渡金属	74	否	5% ^[47]	使激子发射峰蓝移、增强激子发光	[48,49]
	Cd ²⁺	过渡金属	95	否	16%	使激子发射峰蓝移	[48]
	Co ²⁺	过渡金属	88.5	否	—	增强激子发光	[49]
	Ni ²⁺	过渡金属	69	否	13.8%	大幅度提高发光量子效率	[50]
	Mn ²⁺	过渡金属	97	是	46% ^[55]	(1) 呈现双发射峰, 调节发光颜色; (2) 使激发峰蓝移, 还可提高基质CsPbCl ₃ 的量子效率; (3) 增加多晶硅太阳能电池的短路电流密度, 并提升光电转换效率	[33,43,49,54–72]
	Sr ²⁺	主族金属	132	否	—	增强激子发光	[49]
	Sn ²⁺	主族金属	118	是	4.3% ^[49]	使激子发射峰蓝移、增强激子发光	[48,49,51–53]
异价掺杂	Sn ⁴⁺	主族金属	83	是	67%	抑制三激子的形成, 增强发光, 大幅度提高量子效率	[34]
	Bi ³⁺	主族金属	117	是	8.7% ^[68]	调节和加快纳米晶界面的电荷转移	[68,73]
	Al ³⁺	主族金属	67.5	否	~0.2%	使激子发射峰蓝移	[72]
	Ce ³⁺	镧系金属	103	是	7.2% ^[75]	(1) 呈现双发射峰(即CsPbCl ₃ 纳米晶和Ce ³⁺ 的4f→5d跃迁两者的发射); (2) 能大幅度提高纳米晶的发光强度和量子效率; (3) 能提高其电致发光量子效率	[75–77]
	Sm ³⁺	镧系金属	96.4	是	7.3%	(1) 新增Sm ³⁺ 的 ⁴ G _{5/2} → ⁶ H ₅ (J=5/2,7/2,9/2,11/2)跃迁产生的橙红光发射; (2) 较大幅度提高了CsPbCl ₃ 发光量子效率	[75]
	Eu ³⁺	镧系金属	95	是	7.8% ^[75]	(1) 新增Eu ³⁺ 的 ⁵ D ₀ → ⁷ F _J (J=0,1,2,3,4)跃迁产生的橙红光发射; (2) 较大幅度提高了CsPbCl ₃ 发光量子效率	[23,75,76]
	Tb ³⁺	镧系金属	92.3	是	7.6% ^[75]	(1) 新增Tb ³⁺ 的 ⁵ D ₄ → ⁷ F _J (J=6,5,4,3)跃迁产生的橙红光发射; (2) 较大幅度提高了CsPbCl ₃ 发光量子效率	[75,76]
	Dy ³⁺	镧系金属	90.8	是	7.4%	(1) 新增Dy ³⁺ 的 ⁴ F _{9/2} → ⁶ H _J (J=15/2,13/2,11/2)跃迁产生的白光发射; (2) 较大幅度提高了CsPbCl ₃ 发光量子效率	[75]
	Er ³⁺ 及Yb ³⁺	镧系金属	Er ³⁺ : 88.1; Yb ³⁺ : 85.8	是	Er ³⁺ : 7.8%; Yb ³⁺ : 9.1% ^[75]	(1) 新增Yb ³⁺ 的 ⁴ F _{5/2} → ² F _{7/2} 跃迁产生的980 nm近红外发射, 或Er ³⁺ 的 ⁴ H _{11/2} → ⁴ I _{15/2} 和 ⁴ S _{3/2} → ⁴ I _{15/2} 跃迁产生的绿光发射; (2) 较大幅度提高发光量子效率; (3) Yb ³⁺ +Ce ³⁺ 共掺的纳米晶能明显提高硅太阳能电池光电转换效率	[75,78]

a) Pb²⁺离子半径(六配位)为119 pm.

CsPb(Cl,Br)₃:Mn²⁺ 纳米晶呈现双发射峰: 钙钛矿的激子发光(又称带边发光)和Mn²⁺的⁴T₁→⁶A₁跃迁发光(图2(a))^[54,55,61,67,68]. 于是, 调节Mn²⁺的掺杂量, 便可调谐发光颜色^[33,49,54,55,62,64]. 而且, 掺杂Mn²⁺也可使激发峰蓝移^[62,67], 还可提高基质CsPbCl₃的量子效率. 从本质上说, Mn²⁺的发光是钙钛矿基质敏化的结果, 即基于CsPbX₃→Mn²⁺能量转移产生的(图3(b)). 欲提升纳米晶的发光量子效率, 必须增加能量转移效率. 但是, 目

前观察到其中的能量转移的效率很低^[61]. 共掺入Bi³⁺作为敏化剂对提高能量转移效率有一定的帮助^[68]. 总之, Pb²⁺格位上掺杂合适的金属离子, 确实可同时实现调控或改善性能、增加其稳定性并降低铅含量的目的.

另一方面, 掺杂剂的阴离子(例如, 当以氯化锰(MnCl₂)为掺杂剂时, 其中的Cl⁻即为掺杂剂的阴离子)是影响有效掺杂的又一个因素. 研究发现, CsPbBr₃纳

图2 (a) CsPbCl₃:Mn²⁺纳米晶的发射光谱^[65]; (b) CsPbX₃:Mn²⁺ (X=Cl、Br、I)量子点室温下的电子顺磁共振波谱^[49](网络版彩图)

Figure 2 Photoluminescence emission spectrum of CsPbCl₃:Mn²⁺ nanocrystals [65]; (b) electron paramagnetic resonance spectra of CsPbX₃:Mn²⁺ (X=Cl, Br, I) quantum dots at room-temperature [49] (color online).

图3 CsPbX₃纳米晶: (a) 价带和导带及Mn²⁺的3d能级位置示意图^[82]; (b) 激子弛豫途径及掺Mn²⁺后发光机理示意图(网络版彩图)

Figure 3 Schematic diagrams of (a) valence band and conduction band of CsPbX₃ host and 3d energy level of Mn²⁺ ion [82], and (b) exciton relaxation and photoluminescent mechanism of CsPbX₃:Mn²⁺ (X=Cl, Br and their mixture) nanocrystals (color online).

米晶中可掺入MnCl₂却无法掺入醋酸锰(Mn(ac)₂)^[59]. Li等^[53]发现, CsPbBr₃纳米晶与SnI₂反应生成CsSnI₃, 与SnBr₂却不反应. 这说明I⁻可驱动Sn²⁺进入CsPbBr₃纳米晶中, 而Br⁻却无法驱动Sn²⁺进入CsPbBr₃纳米晶. Liu等^[43]发现, 采用热注射法以MnCl₂、PbCl₂以及油酸铯为反应物可获得CsPbCl₃:Mn²⁺纳米晶. 而用Mn(ac)₂、乙酰丙酮锰(Mn(acac)₂)或油酸锰(Mn(oleate)₂)代替MnCl₂时, 并未出现Mn²⁺的发光, 说明Mn²⁺并未有效进入CsPbCl₃晶格中. 在类钙钛矿CsPb₂Br₅中掺入Mn²⁺时, 以溴化锰(MnBr₂)和Mn(ac)₂为锰源时均无法掺入, 而MnCl₂为锰源则能成功掺入^[83]. 上述结果说明, CsPbX₃纳米晶掺入Mn²⁺等金属离子时, 掺杂剂的阴离子的作用非常关键.

对于此问题, Zhu等^[62]认为, 以MnCl₂为锰源在CsPbX₃纳米晶中引入Mn²⁺时, Mn²⁺和Cl⁻可能是同时进入基质中的. 他们在采用室温过饱和和结晶法以CsBr、PbBr₂和MnCl₂为反应物在空气中合成Mn²⁺掺杂CsPbX₃纳米晶时发现, 随着MnCl₂与PbBr₂的投料摩

尔比从2.0:1增至7.5:1, 吸收峰发生蓝移^[62]. 蓝移的原因是掺杂Mn²⁺的同时带入的卤素离子调节了基质中的卤素组成, 因而改变了基质的带隙. 这间接证明了纳米晶中Cl⁻含量增加了, 也证明掺杂时Mn²⁺和Cl⁻可能是同时进入基质中的. 在研究Mn²⁺掺杂量(*x*)对CH₃NH₃(Pb_{1-x}Mn_x)Br_{3-(2x+1)}Cl_{2x+1}量子点的发光性能的影响时, Arunkumar等^[84]发现, 随着Mn²⁺掺杂量的增大, 来自基质的激子发光带发生蓝移, 说明其中Cl⁻含量增大了. 这也佐证了在相似结构的有机-无机杂化三卤钙钛矿中以MnCl₂形式掺杂Mn²⁺时, Mn²⁺和Cl⁻是同时进入基质晶格中的.

此外, 也有人提出, 掺杂时游离的Cl⁻驱动Mn²⁺进入CsPbCl₃纳米晶晶格中^[56-58]. Gao等^[65]发现, 当CsPbCl₃和CsMnCl₃纳米晶共存于己烷中时, Pb²⁺和Mn²⁺之间发生交换生成了Mn²⁺掺杂的CsPbCl₃纳米晶. 然而, 按照上述“游离的Cl⁻驱动Mn²⁺掺杂”的机理^[56-58], 此时该体系中并无游离的Cl⁻, 那么Mn²⁺又是如何进入CsPbCl₃晶格中的呢?

总的来讲, 尽管已发现掺杂剂的阴离子对成功掺杂也起着重要的作用, 但其作用机理还不清楚, 有待后续进一步的实验和理论研究.

2.2 掺杂驱动力

除掺杂离子外, 驱动力是影响有效掺杂的又一个重要因素. 如前所述, Liu等^[43]发现以油酸铯、 PbCl_2 以及 MnCl_2 为反应物可获得 $\text{CsPbCl}_3:\text{Mn}^{2+}$ 纳米晶. 他们从化学键角度解释了其中成功掺杂的原因: 掺杂剂中 $\text{Mn}-\text{Cl}$ 键的离解能(338 kJ/mol)与基质中 $\text{Pb}-\text{Cl}$ 键的离解能(301 kJ/mol)相近, 这有利于 Mn^{2+} 的成功掺杂. 同理, $\text{Mn}-\text{Br}$ 键的离解能(314 kJ/mol)和 $\text{Pb}-\text{Cl}$ 键的离解能(301 kJ/mol)也相近, 所以在 CsPbCl_3 中也能成功掺入 MnBr_2 而获得 $\text{CsPb}(\text{Cl}, \text{Br})_3:\text{Mn}^{2+}$ 纳米晶^[43]. 我们注意到: $\text{Mn}-\text{Cl}$ 键的离解能为338 kJ/mol, $\text{Pb}-\text{Br}$ 键的离解能为249 kJ/mol, 前者比后者大36%. 根据上述“键能相近有利于掺杂”的原则可预测: 在 CsPbBr_3 基质中可能无法成功掺入 MnCl_2 . 然而, 文献^[18,59,62,63]却相继发现了相反的结果. 由此可知, 挖掘掺杂驱动力对于理解和实现 CsPbX_3 纳米晶的有效掺杂非常重要. 简单来讲, 掺杂驱动力可分为外部驱动力和内部驱动力. 掺杂驱动力至少有两方面的作用: 一是打断 CsPbX_3 晶格中部分 $\text{Pb}-\text{X}$ 键, 二是推动掺杂离子(如 Mn^{2+} 等)向内扩散, 最终占据晶格中部分 Pb^{2+} 的格位.

对于 CsPbX_3 纳米晶, 掺杂既可在较高的温度下进行, 也可在室温下发生. 目前, CsPbX_3 纳米晶中实现掺杂最常见的外部驱动力是热^[33,34,43,54,55,61,67,73,74]. 此外, 微波、超声或施压等也可驱动杂质离子进入 CsPbX_3 晶格中^[63,69,76]. 例如, Liu等^[69]采用微波法获得了 $\text{CsPbCl}_3:\text{Mn}^{2+}$ 纳米晶. Hu等^[76]利用超声手段在 CsPbX_3 纳米晶中掺入了稀土离子 Eu^{3+} 和 Tb^{3+} . Xu等^[63]以 MnCl_2 、预先制好的 CsPbBr_3 纳米晶和 KCl 粉末为起始原料, 采用“冷压”和超声辅助法获得了 $\text{CsPbCl}_3:\text{Mn}@\text{KCl}$ 片. 显然, 外部驱动力的可控可调为探寻驱动当量(即温度、微波或超声功率以及压力大小等)与进入晶格中的金属离子的量之间的联系或关系提供了很大的方便, 有助于人们从这些联系或关系中找出研究掺杂机理的“蛛丝马迹”! 研究发现, 随着温度的升高, $\text{CsPbCl}_3:\text{Mn}^{2+}$ 纳米晶中 Mn^{2+} 的含量增大^[55,61], 同时 Mn^{2+} 与激子发光的发射峰的强度比随之增大^[61]. 然而, 至今尚不清楚非热驱动及其驱动当量大小对 CsPbX_3

中掺杂金属离子的影响. 另外, 卤素空位和形成掺杂纳米晶带来的熵增(Entropic gain)^[48], 均可看作是内部驱动力. 探究它们的作用对提高掺杂效果将大有益处.

2.3 掺杂策略

Pb^{2+} 所在格位的掺杂策略主要有合成时掺杂和后合成掺杂两种. 前者是将掺杂剂与 Cs^+ 源、 Pb^{2+} 源一起加到反应体系中^[43,54,55,58,60,62,73,82], 属于成核掺杂(nucleation doping); 后者则是以掺杂剂和预先制好的 CsPbX_3 纳米晶为起始原料, 经处理获得掺杂 CsPbX_3 纳米晶^[48,59], 属于生长掺杂(growth doping). 热驱动下成核掺杂形成 $\text{CsPbCl}_3:\text{Mn}^{2+}$ 纳米晶的过程很快(约5 s内完成), 而后合成掺杂策略形成 $\text{CsPbCl}_3:\text{Mn}^{2+}$ 纳米晶的过程较慢, 便于控制^[65]. 因此, 后者更便于研究 CsPbX_3 纳米晶的掺杂机理. 目前普遍采用合成时掺杂策略制备 $\text{CsPbX}_3:\text{ME}^{Z+}$ (ME^{Z+} 代表掺杂的金属离子)纳米晶^[43,54,55,58,60,62,73].

最近也有采用后合成掺杂策略制备 $\text{CsPbX}_3:\text{ME}^{Z+}$ 纳米晶的报道. 例如, van der Stam等^[48]在室温下将掺杂剂 MBr_2 ($\text{M}=\text{Zn}^{2+}$ 、 Cd^{2+} 、 Sn^{2+})和 CsPbBr_3 纳米晶的苯的分散液混合后, 持续搅拌合成了 $\text{CsPbBr}_3:\text{M}^{2+}$ 纳米晶; 类似地, 室温下将 ZnBr_2 和 $\text{CsPbCl}_3:\text{Mn}^{2+}$ 纳米晶的己烷分散液混合搅拌, 可生成 $\text{Cs}(\text{Pb}, \text{Zn})(\text{Cl}, \text{Br})_3:\text{Mn}^{2+}$ 纳米晶^[70]; Gao等^[65]发现, 将 MnCl_2 分散液(分散在1-十八烯、油胺和油酸中)与 CsPbCl_3 纳米晶于150℃混合后搅拌可形成 $\text{CsPbCl}_3:\text{Mn}^{2+}$ 纳米晶; 20℃下将 MnCl_2 的 N,N -二甲基甲酰胺分散液同 CsPbBr_3 纳米晶的苯分散液混合后剧烈搅拌, 可形成 Mn^{2+} 掺杂的纳米晶^[59]; 同样, 把 CsPbBr_3 和 $\text{CsPbCl}_3:\text{Mn}^{2+}$ 纳米晶的己烷分散液在室温下混合搅拌, 得到了 $\text{CsPb}(\text{Cl}, \text{Br})_3:\text{Mn}^{2+}$ 纳米晶^[66]. 目前, 施压、超声或微波驱动下的后合成掺杂研究依然匮乏^[63,69,76].

欲在钙钛矿 CsPbX_3 纳米晶(基质)中掺杂 Mn^{2+} , 通常是选择含锰的化合物(如 MnCl_2)为掺杂剂. 然而, Fang等^[85]却提出了一种逆向后合成掺杂策略, 即以含锰的钙钛矿 CsMnCl_3 纳米晶为基质, 以 PbCl_2 为掺杂剂, 经室温离子交换反应形成 $\text{Cs}(\text{Pb}_x\text{Mn}_{1-x})(\text{Cl}, \text{Br})_3$ 纳米晶.

利用前驱体转化策略也可间接获得掺杂 CsPbX_3 纳米晶. 例如, Pradhan等^[86]以含锰、铅和氯的层状钙钛矿 $\text{L}_2(\text{Pb}_{1-x}\text{Mn}_x)\text{Cl}_4$ (L 为正丁胺离子或油胺离子)为前驱体, 经热分解生成 $\text{CsPbCl}_3:\text{Mn}^{2+}$.

2.4 掺杂机理

研究CsPbX₃的掺杂机理, 自然而然联想到II-VI和III-V族等经典半导体纳米晶的掺杂问题. 对于后者, 迄今已开展了20多年的研究, 对其中的掺杂策略与机理(如自清洁机制、杂质捕获机制等)有了比较清晰的认识^[37,87-91]. 但是, 与缺陷不容忍的上述经典半导体纳米晶不同, CsPbX₃纳米晶缺陷容忍度高^[92], 其中的卤素组分容易替换, 而且可在较低温度下形成^[3]. 所以CsPbX₃纳米晶的掺杂机理很可能与II-VI和III-V族纳米晶不同^[82,93]. 下面结合上述掺杂策略着重阐述后合成掺杂机理的研究动态.

一方面, 热驱动下CsPbCl₃量子点中合成时掺杂Mn²⁺是一个热力学控制的过程^[55]. 合成温度越高, 进入晶格中的Mn²⁺量越多^[55,61]. 例如, 当合成温度从150升至210℃, CsPbCl₃:Mn²⁺量子点中Mn²⁺的浓度则从22%增至46%^[55]. 研究也发现, 采用合成时掺杂策略即使在室温下也能获得Mn²⁺掺杂的CsPbCl₃和CsPb(Cl, Br)₃纳米晶^[60,62]. 此时CsPb(Cl, Br)₃:Mn²⁺纳米晶中Mn²⁺的浓度甚至可达37.73%^[62]. 从进入基质中Mn²⁺的量来看, 较高温度时与室温下的掺杂效果几乎相当. 其中的原因至今不明, 有赖于人们揭示CsPbX₃纳米晶的掺杂机理^[35].

另一方面, 在CsPbX₃晶格中, 相对于Pb²⁺格位, 卤素空位的形成和扩散的活化能较低^[48](特别是在胺类有机物(如油胺)存在下), 因此它容易产生. 于是, van der Stam等^[48]基于CsPbBr₃中掺杂二价金属离子(M=Sn²⁺、Cd²⁺或Zn²⁺)形成了CsPb_{1-y}M_yBr₃ (0<y≤0.1)纳米晶, 率先提出了卤素空位辅助迁移的阳离子交换后合成掺杂机制, 简称为卤素空位辅助掺杂机制. 如图4所示, 首先, CsPbBr₃晶格与油胺(OLAM)分子作用形成表面卤素空位; 接着, [OLAM-MBr₂]单元中的Br⁻占据卤素空位; 然后, 结合态的油胺分子抽取一个[PbBr₂]单元, 留下的一个阳离子和一个卤素空位被结合态的MBr₂占据; 最后, Pb²⁺向外扩散, M²⁺扩散进入钙钛矿晶格中, 在纳米晶表面留下一个卤素空位, 以备后续Pb²⁺与M²⁺之间的交换^[48].

如前所述, 20℃下MnCl₂与CsPbBr₃纳米晶反应获得了Mn²⁺掺杂纳米晶. 基于该实验发现, Huang等^[59]提出了卤素交换驱动的阳离子交换掺杂后合成掺杂机制(图5), 简称为卤素交换驱动掺杂机制. 该机制的主要

图4 卤素空位辅助掺杂机制示意图(OLAM代表油胺, M代表Sn²⁺、Cd²⁺或Zn²⁺)^[48](网络版彩图)

Figure 4 Schematic diagrams of halide-vacancies-assisted doping mechanism (Oleyamine: OLAM; M=Sn²⁺, Cd²⁺ and Zn²⁺)^[48] (color online).

图5 卤素交换驱动掺杂机制示意图^[59](网络版彩图)

Figure 5 Schematic diagrams of halide-exchange-driven doping mechanism^[59] (color online).

前提是: (1) MnCl₂分子扩散进入基质的晶格; (2) MnCl₂分子同CsPbBr₃纳米晶之间的卤素交换及阳离子交换同时发生在同一晶格里进行^[59]. 此外, 该机制还认为, 掺杂剂是以MnCl₂分子整体而不是Mn²⁺与Cl⁻进入基质晶格的, 属于分子掺杂(molecular doping)^[59]. 换言之, MnCl₂是以分子单元(molecular unit)的形式进入晶格中^[71].

Xia等^[66]在室温下将Cs(Pb_{1-x}Mn_x)Cl₃和CsPbBr₃纳米晶的己烷分散液混合搅拌得到了CsPb(Cl, Br)₃:Mn²⁺

纳米晶, 由此提出了阴阳离子共取代交换掺杂机制. 该机制强调的是二价阳离子(Mn^{2+} 和 Pb^{2+})之间及阴离子(Cl^- 和 Br^-)之间同步发生交换(图6).

Gao等^[65]基于 MnCl_2 与 CsPbCl_3 纳米晶在 150°C 下反应获得了 $\text{Cs}(\text{Pb}_{1-x}\text{Mn}_x)\text{Cl}_3$ 纳米晶的发现, 提出了表面活性剂辅助下的基于动态平衡的阳离子交换掺杂机制(图7). 简称为动态平衡掺杂机制. 该机制认为, 在油酸-油胺体系中获得的全无机三卤钙钛矿纳米晶表面具有高度动态变化的配体. 这些配体较易在结合态和自由态之间转变. 如图7中(I)式所示, 开始时在表面配体(油酸和油胺)的作用下 Mn^{2+} 与 Pb^{2+} 及 Cl^- 反应形成 CsPbCl_3 纳米晶达到动态平衡; 一旦加入 MnCl_2 , 新增的 Mn^{2+} 和 Cl^- 将打破该平衡, 这时反应向右进行, 结果是 Mn^{2+} 进入基质晶格中, 形成 $\text{Cs}(\text{Pb}_{1-x}\text{Mn}_x)\text{Cl}_3$ 纳米晶(图7中(II)式). 此外, 该机制也可用来解释 CsMnCl_3 与 PbCl_2 反应形成 $\text{Cs}(\text{Pb}_{1-x}\text{Mn}_x)\text{Cl}_3$ 纳米晶的过程(图7中(III)和(IV)式)^[65].

对于前述逆向后合成掺杂而言, 其中的机理主要包括两步, 即先从六方相的 CsMnCl_3 转变成菱方相的 $\text{Cs}_4(\text{Pb}_x\text{Mn}_{1-x})\text{Cl}_6$, 然后变成立方相的 $\text{Cs}(\text{Pb}_x\text{Mn}_{1-x})\text{Cl}_3$. 该转变过程取决于 CsMnCl_3 与 PbCl_2 的投料比以及两者的反应时间^[85]. 必须注意的是, CsMnCl_3 与 PbCl_2 的反应形成 $\text{Cs}(\text{Pb}_{1-x}\text{Mn}_x)\text{Cl}_3$ 纳米晶的过程也是在表面配体(如油酸和油胺)存在下进行的^[85]. 这预示着表面配体对有效掺杂也起着重要的作用.

上述前3种后合成掺杂机制是基于卤素离子的协同作用, 动态平衡掺杂机制则是基于表面活性剂的参与, 而逆向后合成掺杂机制则强调物相转变和离子交换同时发生. 这些机理的核心思想列于表2中. 它们都

图6 阴阳离子共取代交换掺杂机制示意图^[66](网络版彩图)
Figure 6 Schematic diagrams of cation-anion co-substitution exchange doping mechanism ^[66] (color online).

图7 Mn^{2+} 与 Pb^{2+} 之间离子交换形成 $\text{Cs}(\text{Pb}_{1-x}\text{Mn}_x)\text{Cl}_3$ 纳米晶的反应示意图^[65](网络版彩图)

Figure 7 Schematic diagrams for formation of $\text{Cs}(\text{Pb}_{1-x}\text{Mn}_x)\text{Cl}_3$ nanocrystals via ion exchange between Mn^{2+} and Pb^{2+} ^[65] (color online).

是热驱动下的掺杂机制. 这些机制忽视了外部驱动力、掺杂剂的阴离子和基质结构等因素的影响. 其实, 驱动力不同、纳米晶的表面配体不同或基质结构不同, 乃至掺杂剂的阴离子不同, 相应的掺杂机制也各异. 所以上述交换掺杂机制可能不适用于微波、超声及压力等非热驱动下的掺杂, 有必要发展或提出新的

表2 CsPbX_3 纳米晶后合成掺杂机理比较

Table 2 Comparison of various post-synthetic doping mechanisms

机理名称	核心思想	参考文献
1. 卤素空位辅助掺杂机制	CsPbBr_3 晶格与油胺分子作用形成卤素空位. 掺杂剂 MBr_2 与溴空位键合, 该键合过程所释放的能量可打断 $[\text{PbBr}_6]^{4-}$ 单元与纳米晶之间的成键, 这两个过程的能量平衡接近零, 以致 MBr_2 进入晶格最终形成掺杂纳米晶—— $\text{Cs}(\text{Pb,M})\text{Br}_3$	[48]
2. 卤素交换驱动掺杂机制	室温下掺杂剂 MnCl_2 的阴阳离子与基质钙钛矿中的 $[\text{PbBr}_6]^{4-}$ 亚晶格结构在同时间、同位点的同步取代, 导致 Mn^{2+} 进入 CsPbBr_3 或 $\text{CsPb}(\text{Cl,Br})_3$ 晶格	[59]
3. 阴阳离子共取代交换掺杂机制	室温下 $\text{Cs}(\text{Pb}_{1-x}\text{Mn}_x)\text{Cl}_3$ 纳米晶的 Mn^{2+} 与 CsPbBr_3 纳米晶中的 Pb^{2+} 之间的交换反应和 Cl^- 与 Br^- 之间的交换反应, 同时发生, 形成 $\text{Cs}(\text{Pb,Mn})(\text{Cl,Br})_3$ 纳米晶	[66]
4. 动态平衡掺杂机制	Mn^{2+} 与 Pb^{2+} 之间离子交换是一个表面活性剂辅助下动态平衡过程	[65]
5. 逆向后合成掺杂机制	物相转变和离子交换同时发生	[85]

后合成掺杂机制. 此外, 上述机制都是基于同价离子掺杂建立的, 目前尚未提出异价离子掺杂时的机制.

3 总结与展望

总之, 本文从掺杂离子、驱动力、掺杂策略及掺杂机理等方面综述了CsPbX₃纳米晶的掺杂研究现状; 着重分析了各种后合成掺杂策略及机理; 比较了各种机理的核心思想; 也指出了它们的不足之处. 为了进一步提高掺杂效果和调控掺杂, 也为了开发性能更好的掺杂型钙钛矿纳米材料, 今后可在以下方面继续展开研究: (1) CsPbX₃纳米晶中卤素组分易替换、缺陷容忍度高, 故其掺杂机理与广泛研究、缺陷不容忍的II-VI和III-V族半导体纳米晶不同, 因此, 对比研究这两类半导体纳米晶的掺杂策略及机理, 对于完善和发

展钙钛矿纳米晶的掺杂机制大有裨益; (2) 为了更好地理解掺杂过程从而建立普适的后合成掺杂机制, 仔细考察占据CsPbX₃中Pb²⁺格位的金属离子周围的局域结构和晶场环境非常有用; (3) 从提高CsPbX₃到Mn²⁺能量转移效率以及获得白光发射角度来看, 可以考虑共掺杂其他金属离子如Ce³⁺或Eu²⁺等; (4) 尽管人们已经尝试引入异价离子, 而异价掺杂常常会产生各种晶体缺陷, 但至今尚未提出异价离子掺杂时的机制; (5) 有必要对掺杂剂的阴离子究竟是起协同还是其他作用(如掺杂桥梁等)进行探究; (6) 从掺杂的外部驱动力角度来看, 非热驱动下的后合成掺杂策略与机制也值得关注; (7) 结合密度泛函量子化学计算进一步证明所提出的掺杂机制. 期待在不久的将来建立起一套相对完善的、可预判结果的普适性掺杂理论, 为定向合成掺杂型钙钛矿纳米材料提供有力的指导.

参考文献

- Protesescu L, Yakunin S, Bodnarchuk MI, Krieg F, Caputo R, Hendon CH, Yang RX, Walsh A, Kovalenko MV. *Nano Lett*, 2015, 15: 3692–3696
- He XH, Qiu YC, Yang SH. *Adv Mater*, 2017, 32: 1700775
- Kovalenko MV, Protesescu L, Bodnarchuk MI. *Science*, 2017, 358: 745–750
- Buriak JM, Kamat PV, Schanze KS, Alivisatos AP, Murphy CJ, Schatz GC, Scholes GD, Stang PJ, Weiss PS. *Chem Mater*, 2017, 29: 8915–8917
- Li X, Cao F, Yu D, Chen J, Sun Z, Shen Y, Zhu Y, Wang L, Wei Y, Wu Y, Zeng H. *Small*, 2017, 13: 1603996
- Huang H, Polavarapu L, Sichert JA, Susha AS, Urban AS, Rogach AL. *NPG Asia Mater*, 2016, 8: e328
- Zhang Y, Liu J, Wang Z, Xue Y, Ou Q, Polavarapu L, Zheng J, Qi X, Bao Q. *Chem Commun*, 2016, 52: 13637–13655
- Lou S, Xuan T, Yu C, Li H. *Chin J Appl Chem*, 2016, 33: 977–993 (in Chinese) [楼孙棋, 宣瞳瞳, 郁彩艳, 李会利. 应用化学, 2016, 33: 977–993]
- Meyns M, Perálvarez M, Heuer-Jungemann A, Hertog W, Ibáñez M, Nafria R, Genç A, Arbiol J, Kovalenko MV, Carreras J, Cabot A, Kanaras AG. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2016, 8: 19579–19586
- Sun C, Zhang Y, Ruan C, Yin C, Wang X, Wang Y, Yu WW. *Adv Mater*, 2016, 28: 10088–10094
- Dirin DN, Protesescu L, Trummer D, Kochetygov IV, Yakunin S, Krumeich F, Stadie NP, Kovalenko MV. *Nano Lett*, 2016, 16: 5866–5874
- Wang HC, Lin SY, Tang AC, Singh BP, Tong HC, Chen CY, Lee YC, Tsai TL, Liu RS. *Angew Chem Int Ed*, 2016, 55: 7924–7929
- Liu Y, Li F, Liu Q, Xia Z. *Chem Mater*, 2018, 30: 6922–6929
- Li Z, Kong L, Huang S, Li L. *Angew Chem Int Ed*, 2017, 56: 8134–8138
- Li ZJ, Hofman E, Li J, Davis AH, Tung CH, Wu LZ, Zheng W. *Adv Funct Mater*, 2018, 28: 1704288
- Chen W, Hao J, Hu W, Zang Z, Tang X, Fang L, Niu T, Zhou M. *Small*, 2017, 13: 1604085
- Wei Y, Xiao H, Xie Z, Liang S, Liang S, Cai X, Huang S, Al Kheraif AA, Jang HS, Cheng Z, Lin J. *Adv Opt Mater*, 2018, 6: 1701343
- Tang X, Zu Z, Zang Z, Hu Z, Hu W, Yao Z, Chen W, Li S, Han S, Zhou M. *Sensor Actuat B-Chem*, 2017, 245: 435–440
- Xuan T, Lou S, Huang J, Cao L, Yang X, Li H, Wang J. *Nanoscale*, 2018, 10: 9840–9844
- Woo JY, Kim Y, Bae J, Kim TG, Kim JW, Lee DC, Jeong S. *Chem Mater*, 2017, 29: 7088–7092
- Abdi-Jalebi M, Andaji-Garmaroudi Z, Cacovich S, Stavrakas C, Philippe B, Richter JM, Alsari M, Booker EP, Hutter EM, Pearson AJ, Lilliu S, Savenije TJ, Rensmo H, Divitini G, Ducati C, Friend RH, Stranks SD. *Nature*, 2018, 555: 497–501
- Ai B, Liu C, Wang J, Xie J, Han J, Zhao X. *J Am Ceram Soc*, 2016, 99: 2875–2877
- Yuan R, Shen L, Shen C, Liu J, Zhou L, Xiang W, Liang X. *Chem Commun*, 2018, 54: 3395–3398

- 24 Nedelcu G, Protesescu L, Yakunin S, Bodnarchuk MI, Grotevent MJ, Kovalenko MV. *Nano Lett*, 2015, 15: 5635–5640
- 25 Akkerman QA, D’Innocenzo V, Accornero S, Scarpellini A, Petrozza A, Prato M, Manna L. *J Am Chem Soc*, 2015, 137: 10276–10281
- 26 Zhang D, Yang Y, Bekenstein Y, Yu Y, Gibson NA, Wong AB, Eaton SW, Kornienko N, Kong Q, Lai M, Alivisatos AP, Leone SR, Yang P. *J Am Chem Soc*, 2016, 138: 7236–7239
- 27 Zheng W, Huang P, Gong Z, Tu D, Xu J, Zou Q, Li R, You W, Bünzli JCG, Chen X. *Nat Commun*, 2018, 9: 3462
- 28 Yang B, Chen J, Hong F, Mao X, Zheng K, Yang S, Li Y, Pullerits T, Deng W, Han K. *Angew Chem Int Ed*, 2017, 56: 12471–12475
- 29 Zuo C, Ding L. *Angew Chem Int Ed*, 2017, 56: 6528–6532
- 30 Wu C, Zhang Q, Liu Y, Luo W, Guo X, Huang Z, Ting H, Sun W, Zhong X, Wei S, Wang S, Chen Z, Xiao L. *Adv Sci*, 2017, 5: 1700759
- 31 Zhang Q, Yin Y. *ACS Cent Sci*, 2018, 4: 668–679
- 32 Mocatta D, Cohen G, Schattner J, Millo O, Rabani E, Banin U. *Science*, 2011, 332: 77–81
- 33 De A, Mondal N, Samanta A. *Nanoscale*, 2017, 9: 16722–16727
- 34 Wang HC, Wang W, Tang AC, Tsai HY, Bao Z, Ihara T, Yarita N, Tahara H, Kanemitsu Y, Chen S, Liu RS. *Angew Chem Int Ed*, 2017, 56: 13650–13654
- 35 Swarnkar A, Ravi VK, Nag A. *ACS Energy Lett*, 2017, 2: 1089–1098
- 36 Wang Q, Zhang X, Jin Z, Zhang J, Gao Z, Li Y, Liu SF. *ACS Energy Lett*, 2017, 2: 1479–1486
- 37 Li J, Gai Y, Kang J, Li SS, Xia JB. *Chin Sci Bull*, 2018, 63: 365–370 (in Chinese) [李京波, 盖艳琴, 康俊, 李树深, 夏建白. 科学通报, 2018, 63: 365–370]
- 38 Yang Y, You J. *Nature*, 2017, 544: 155–156
- 39 Amgar D, Binyamin T, Uvarov V, Etgar L. *Nanoscale*, 2018, 10: 6060–6068
- 40 Wu H, Yang Y, Zhou D, Li K, Yu J, Han J, Li Z, Long Z, Ma J, Qiu J. *Nanoscale*, 2018, 10: 3429–3437
- 41 Baek S, Kim S, Noh JY, Heo JH, Im SH, Hong KH, Kim SW. *Adv Opt Mater*, 2018, 6: 1800295
- 42 Swarnkar A, Mir WJ, Nag A. *ACS Energy Lett*, 2018, 3: 286–289
- 43 Liu W, Lin Q, Li H, Wu K, Robel I, Pietryga JM, Klimov VI. *J Am Chem Soc*, 2016, 138: 14954–14961
- 44 Bai S, Yuan Z, Gao F. *J Mater Chem C*, 2016, 4: 3898–3904
- 45 Ji T, Tian Y. *Chem J Chin Univ*, 2018, 39: 1113–1120 (in Chinese) [嵇天浩, 田颜清. 高等学校化学学报, 2018, 39: 1113–1120]
- 46 Wei Y, Chen Y, Cheng Z, Lin J. *Sci Sin Chim*, 2018, 48: 771–789 (in Chinese) [韦祎, 陈叶青, 程子泳, 林君. 中国科学: 化学, 2018, 48: 771–789]
- 47 Zhou Y, Chen J, Bakr OM, Sun HT. *Chem Mater*, 2018, 30: 6589–6613
- 48 van der Stam W, Geuchies JJ, Altantzis T, van den Bos KHW, Meeldijk JD, van Aert S, Bals S, Vanmaekelbergh D, de Mello Donega C. *J Am Chem Soc*, 2017, 139: 4087–4097
- 49 Zou S, Liu Y, Li J, Liu C, Feng R, Jiang F, Li Y, Song J, Zeng H, Hong M, Chen X. *J Am Chem Soc*, 2017, 139: 11443–11450
- 50 Yong ZJ, Guo SQ, Ma JP, Zhang JY, Li ZY, Chen YM, Zhang BB, Zhou Y, Shu J, Gu JL, Zheng LR, Bakr OM, Sun HT. *J Am Chem Soc*, 2018, 140: 9942–9951
- 51 Zhang X, Cao W, Wang W, Xu B, Liu S, Dai H, Chen S, Wang K, Sun XW. *Nano Energy*, 2016, 30: 511–516
- 52 Vitoreti ABF, Agouram S, Solis de la Fuente M, Muñoz-Sanjósé V, Schiavon MA, Mora-Seró I. *J Phys Chem C*, 2018, 122: 14222–14231
- 53 Li M, Zhang X, Matras-Postolek K, Chen HS, Yang P. *J Mater Chem C*, 2018, 6: 5506–5513
- 54 Parobek D, Roman BJ, Dong Y, Jin H, Lee E, Sheldon M, Son DH. *Nano Lett*, 2016, 16: 7376–7380
- 55 Liu H, Wu Z, Shao J, Yao D, Gao H, Liu Y, Yu W, Zhang H, Yang B. *ACS Nano*, 2017, 11: 2239–2247
- 56 Lin CC, Xu KY, Wang D, Meijerink A. *Sci Rep*, 2017, 7: 45906
- 57 Xu K, Lin CC, Xie X, Meijerink A. *Chem Mater*, 2017, 29: 4265–4272
- 58 Das Adhikari S, Dutta SK, Dutta A, Guria AK, Pradhan N. *Angew Chem Int Ed*, 2017, 56: 8746–8750
- 59 Huang G, Wang C, Xu S, Zong S, Lu J, Wang Z, Lu C, Cui Y. *Adv Mater*, 2017, 29: 1700095
- 60 Mir WJ, Jagadeeswararao M, Das S, Nag A. *ACS Energy Lett*, 2017, 2: 537–543
- 61 Yuan X, Ji S, De Siena MC, Fei L, Zhao Z, Wang Y, Li H, Zhao J, Gamelin DR. *Chem Mater*, 2017, 29: 8003–8011
- 62 Zhu J, Yang X, Zhu Y, Wang Y, Cai J, Shen J, Sun L, Li C. *J Phys Chem Lett*, 2017, 8: 4167–4171
- 63 Xu W, Li F, Lin F, Chen Y, Cai Z, Wang Y, Chen X. *Adv Opt Mater*, 2017, 5: 1700520

- 64 Akkerman QA, Meggiolaro D, Dang Z, De Angelis F, Manna L. *ACS Energy Lett*, 2017, 2: 2183–2186
- 65 Gao D, Qiao B, Xu Z, Song D, Song P, Liang Z, Shen Z, Cao J, Zhang J, Zhao S. *J Phys Chem C*, 2017, 121: 20387–20395
- 66 Li F, Xia Z, Gong Y, Gu L, Liu Q. *J Mater Chem C*, 2017, 5: 9281–9287
- 67 Chen D, Fang G, Chen X. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2017, 9: 40477–40487
- 68 Shao H, Bai X, Cui H, Pan G, Jing P, Qu S, Zhu J, Zhai Y, Dong B, Song H. *Nanoscale*, 2018, 10: 1023–1029
- 69 Liu H, Wu Z, Gao H, Shao J, Zou H, Yao D, Liu Y, Zhang H, Yang B. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2017, 9: 42919–42927
- 70 Li F, Xia Z, Pan C, Gong Y, Gu L, Liu Q, Zhang JZ. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2018, 10: 11739–11746
- 71 Usman MHP, Bakthavatsalam R, Kundu J. *ChemistrySelect*, 2018, 3: 6585–6595
- 72 Wang F, Yang M, Ji S, Yang L, Zhao J, Liu H, Sui Y, Sun Y, Yang J, Zhang X. *J Power Sources*, 2018, 395: 85–91
- 73 Begum R, Parida MR, Abdelhady AL, Murali B, Alyami NM, Ahmed GH, Hedhili MN, Bakr OM, Mohammed OF. *J Am Chem Soc*, 2017, 139: 731–737
- 74 Liu M, Zhong G, Yin Y, Miao J, Li K, Wang C, Xu X, Shen C, Meng H. *Adv Sci*, 2017, 4: 1700335
- 75 Pan G, Bai X, Yang D, Chen X, Jing P, Qu S, Zhang L, Zhou D, Zhu J, Xu W, Dong B, Song H. *Nano Lett*, 2017, 17: 8005–8011
- 76 Hu Q, Li Z, Tan Z, Song H, Ge C, Niu G, Han J, Tang J. *Adv Opt Mater*, 2018, 6: 1700864
- 77 Yao JS, Ge J, Han BN, Wang KH, Yao HB, Yu HL, Li JH, Zhu BS, Song JZ, Chen C, Zhang Q, Zeng HB, Luo Y, Yu SH. *J Am Chem Soc*, 2018, 140: 3626–3634
- 78 Zhou D, Liu D, Pan G, Chen X, Li D, Xu W, Bai X, Song H. *Adv Mater*, 2017, 29: 1704149
- 79 Atkins PW, Overton T, Rourke J, Weller M, Armstrong F. *Shriver & Atkins' Inorganic Chemistry*. 5th Ed. Oxford: Oxford University Press, 2010
- 80 Jüstel T, Nikol H, Ronda C. *Angew Chem Int Ed*, 1998, 37: 3084–3103
- 81 Santra PK, Kamat PV. *J Am Chem Soc*, 2012, 134: 2508–2511
- 82 Guria AK, Dutta SK, Adhikari SD, Pradhan N. *ACS Energy Lett*, 2017, 2: 1014–1021
- 83 Wu H, Xu S, Shao H, Li L, Cui Y, Wang C. *Nanoscale*, 2017, 9: 16858–16863
- 84 Arunkumar P, Gil KH, Won S, Unithrattil S, Kim YH, Kim HJ, Im WB. *J Phys Chem Lett*, 2017, 8: 4161–4166
- 85 Fang G, Chen D, Zhou S, Chen X, Lei L, Zhong J, Ji Z. *J Mater Chem C*, 2018, 6: 5908–5915
- 86 Das Adhikari S, Dutta A, Dutta SK, Pradhan N. *ACS Energy Lett*, 2018, 3: 1247–1253
- 87 Erwin SC, Zu L, Haftel MI, Efros AL, Kennedy TA, Norris DJ. *Nature*, 2005, 436: 91–94
- 88 Norris DJ, Efros AL, Erwin SC. *Science*, 2008, 319: 1776–1779
- 89 Pradhan N, Das Adhikari S, Nag A, Sarma DD. *Angew Chem Int Ed*, 2017, 56: 7038–7054
- 90 Zhang J, Di Q, Liu J, Bai B, Liu J, Xu M, Liu J. *J Phys Chem Lett*, 2017, 8: 4943–4953
- 91 Buonsanti R, Milliron DJ. *Chem Mater*, 2013, 25: 1305–1317
- 92 Huang H, Bodnarchuk MI, Kershaw SV, Kovalenko MV, Rogach AL. *ACS Energy Lett*, 2017, 2: 2071–2083
- 93 Akkerman QA, Rainò G, Kovalenko MV, Manna L. *Nat Mater*, 2018, 17: 394–405

Doping of metal ions in CsPbX_3 all inorganic lead trihalide perovskite nanocrystals

Xianghong He^{1*}, Yu Fu¹, Zhongchun Li¹, Yaheng Zhang¹, Ning Lian¹, Zhiguo Xia^{2*}

¹*School of Chemistry and Environmental Engineering, Jiangsu University of Technology, Changzhou 213001, China*

²*School of Materials Science and Engineering, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China*

*Corresponding authors (email: hexh@jsut.edu.cn; xiazg@ustb.edu.cn)

Abstract: Fully inorganic lead trihalide perovskite CsPbX_3 nanocrystals (NCs) have attracted significant attention over the past three years owing to excellent optical and optoelectronic properties, facile synthesis processes, and great potentials for a broad range of applications. As a new class of superstar semiconductors, CsPbX_3 NCs are essential materials for novel lighting, display, photodetector and photovoltaics devices. The simultaneous realization of property control, improving stability and reducing the content of toxic lead remains open questions. Pb^{2+} -site of CsPbX_3 host lattices is of extreme importance to determine its optoelectronic properties. Hence, introducing proper ions in Pb^{2+} -site via an effective and controllable strategy is the best way to solve these problems. In this review, we overview recent progress in understanding and controlling the doping of CsPbX_3 NCs. Firstly, the effects of metal ions doping on its optical and electrical properties are summarized. Then, the roles of anions of dopant and driving forces in dopant incorporation are discussed. In addition, various post-synthetic doping techniques and related mechanisms are highlighted. Finally, we provide suggestions for further research and potential development of doped- CsPbX_3 NCs in the future.

Keywords: metal ions doping, CsPbX_3 nanocrystals, ion exchange, doping driving force, optoelectronic properties

doi: [10.1360/N032018-00205](https://doi.org/10.1360/N032018-00205)