

文章编号: 1000-7032(2018)04-0440-09

微通道反应器合成高质量的无机钙钛矿量子点及其 LED 应用

余彬海, 卢汉光, 饶龙石, 李宗涛*, 汤 勇, 颜才满

(华南理工大学 机械与汽车工程学院, 广东 广州 510641)

摘要: 提出一种快速、高效合成高质量无机钙钛矿量子点(CsPbBr_3)的微通道反应器,通过调节前驱体的浓度和流速,可实现荧光光谱绿色至蓝色的转变,波长范围为515~464 nm。利用合成的绿色 CsPbBr_3 量子点和红色荧光粉制备薄膜,覆盖在蓝色LED芯片表面上,在20 mA的驱动电流下获得流明效率最高可达62.93 lm/W的白光。这种高效的白光LED展示出钙钛矿量子点在低成本显示、照明和光通信等应用领域中巨大的潜力。

关键词: 微通道反应器; 无机钙钛矿量子点; 白光LED

中图分类号: O482.31

文献标识码: A

DOI: 10.3788/fjxb20183904.0440

Synthesis of High Quality Inorganic Perovskite Quantum Dots via Microchannel Reactor and Their Application in LED

YU Bin-hai, LU Han-guang, RAO Long-shi, LI Zong-tao*, TANG Yong, YAN Cai-man

(College of Mechanical & Automotive Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510641, China)

* Corresponding Author, E-mail: meztli@scut.edu.cn

Abstract: A microchannel reactor for rapid and efficient synthesis of high-quality inorganic perovskite quantum dot (CsPbBr_3) was proposed. By adjusting the concentration and flow rate of the precursor solution, the fluorescence spectrum can be green to blue and the corresponding wavelength is from 515 nm to 464 nm. The CsPbBr_3 NCs applied with red phosphor on a blue chip achieved a luminous efficacy of 62.93 lm/W under 20 mA current. The high efficient white LEDs demonstrated the promising potential of CsPbX_3 NCs for low-cost display, lighting, and optical communication applications.

Key words: microchannel reactor; inorganic perovskite quantum dots; white light LED

1 引 言

近年来,全无机钙钛矿 CsPbX_3 ($X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$)材料因其成本低、发射光谱窄(12~42 nm)、波长可调范围广(400~700 nm)、荧光效率高(90%)、光化学稳定性强及表面易被修饰等优点

而备受关注,这些性能使之成为当前最具有潜在应用价值的发光材料之一,在LED、光电传感器、太阳能电池、激光等领域展现出巨大的发展前景^[1-2]。1997年,Nikl等发现了具有荧光特性的无机钙钛矿 CsPbX_3 ,但其微粒尺寸和发光效率等性质与目前报道的 CsPbX_3 纳米晶相差甚远^[3]。

收稿日期: 2017-07-28; 修订日期: 2017-09-25

基金项目: 国家自然科学基金(51405161); 广东省科技计划(2015B010114003)资助项目

Supported by National Natural Science Foundation of China(51405161); Science & Technology Program of Guangdong Province (2015B010114003)

之后近 10 年的时间里,对 CsPbX_3 发光特性的研究进展缓慢,直至 2009 年,随着钙钛矿太阳能电池的研究兴起,带动了基于 CsPbX_3 无机铅卤钙钛矿发光材料研究的迅速发展。2015 年, Kovalenko 等提出利用碳酸铯 (Cs_2CO_3)、十八烯 (ODE)、油酸 (OA)、卤族铅化物 PbX_2 ($X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) 在氮气保护及高温下合成溶液型全无机钙钛矿量子点 CsPbX_3 ($X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$)^[4]。同年,曾海波团队提出一种在常温下无需惰性气体保护合成全无机钙钛矿量子点的方法^[5]。随后,研究者们采用液相合成工艺,通过精确控制反应的温度与时间,制备出了纳米线、纳米片、纳米棒等不同形貌结构的纳米晶。

目前,全无机钙钛矿量子点 CsPbX_3 ($X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) 的主要合成方法有两种:高温注入法和常温过饱和重结晶法。前者通过高温促进晶体的生长,反应时间长,需要较高温度的氮气保护,较难实现大规模生产应用^[5]。第二种方法利用极性分子在非极性溶剂内的溶解度急剧下降,达到较高过饱和度,在短时间内结晶得到量子点^[6],解决了高温注入法的惰性气体保护及反应时间过长等问题,但需要调节铯化物及铅化物的种类以获得不同波长的量子点,且传统的反应装置不能保证大规模合成时的混合效果,存在一定的局限性,因此需要寻求一种简单、快速合成不同发射光谱的无机钙钛矿量子点。

本文提出一种快速高效合成高质量 CsPbBr_3 的微通道反应器,在不改变反应试剂种类的前提下,通过调节前驱体的浓度和流速,可实现荧光光谱绿色至蓝色的转变,波长范围为 515 ~ 464 nm。利用合成的绿色 CsPbBr_3 量子点和红色荧光粉制备薄膜,覆盖在蓝色 LED 芯片表面上,在 20 mA 的驱动电流下获得了流明效率最高可达到 62.93 lm/W 的白光。

2 实 验

2.1 反应试剂

溴化铯 (CsBr)、溴化铅 (PbBr_2)、油酸 (OA)、油胺 (OAm)、N-N 二甲基甲酰胺 (DMF) 及甲苯均购自上海阿拉丁生化科技股份有限公司,试剂无需进一步处理。

2.2 CsPbBr_3 量子点的制备

本文结合蛇形通道,在 Mubashshir Ahmad

Ansari 等提出的非对称圆环形通道^[7]基础上进行错位改进,设计出如图 1(b) 的蛇形错位微通道。1、2、3 为反应试剂的入口,4 为生成物的出口,微通道整体由 4 组并列的环扣型通道组成,每组环扣型通道由 4 个圆环呈环环相扣连接构成,圆环通道则由两个宽度不相同的半圆环连接而成,且宽的一侧有一定的错开角度;每组环扣型通道之间由蛇形通道连接,1、2 两个入口与环扣型通道间以 T 型和蛇形通道的结合体相连。圆环一侧宽 0.5 mm,另一侧宽 1 mm,其余部分尺寸为 1.5 mm,通道深度 2 mm。

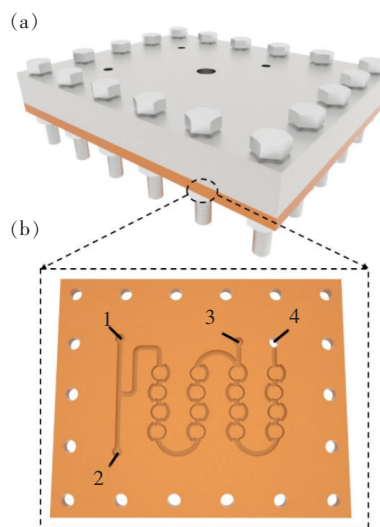


图 1 (a) 微通道反应器示意图;(b) 蛇形错位微通道放大图。

Fig. 1 (a) Schematic diagram of microchannel reactor. (b) Enlarged diagram of serpentine dislocated microchannel.

表 1 量子点制备参数

Tab. 1 Parameters of quantum dots synthesis

组别	CsBr 的量/ mmol	PbBr ₂ 的量/ mmol	前驱体流速/ (mL · h ⁻¹)
1	0.4	0.2	15
2	0.4	0.4	15
3	0.4	0.6	15
4	0.4	0.8	15
5	0.4	1	15
6	0.4	0.4	1
7	0.4	0.4	3
8	0.4	0.4	5
9	0.4	0.4	10
10	0.4	0.4	20
11	0.4	0.4	25

按照表 1 称取 CsBr 固体和 PbBr₂ 固体,分别溶解于 10 mL DMF,滴入 1 mL OA 和 0.5 mL OAm,得前驱体 A 和 B;针管吸取前驱体 A 和 B 以及甲苯分别装入注射泵中,注射泵设定甲苯流速为 300 mL/h,按照表 1 设定两种前驱体 A 和 B 的流速,分别从微通道的入口 1、2、3(图 1) 通入前驱体 A、B 和甲苯;得到的溶液经过离心后再重新溶解在甲苯中即得到 CsPbBr₃ 量子点溶液。

2.3 性能测试

量子点的吸收光谱采用普析 TU-1901 紫外分光光度计测量,光源采用单一波长 365 nm,间隔 1 nm;量子点的发射光谱采用岛津 RF-6000 荧光分光光度计测量,激发波长为 365 nm;使用 D8-Advance X 射线衍射仪($\lambda = 0.15418$ nm,扫描范围 $5^\circ \sim 80^\circ$)探究钙钛矿量子点的物相组成;使用 JEM-2100F(加速电压 200 kV)透射电子显微镜测量量子点的微观形貌。

3 结果与讨论

3.1 发射波长位置的比较

两种前驱体接触后在溶液中生成了 CsPbBr₃ 溶质分子,该分子在入口 3 与甲苯接触,通过通道的混合作用充分混合,其溶解度急剧下降带来极高过饱和度,从入口 3 到出口 4 这一段通道,在过饱和度的推动下析出晶体。在实验过程中发现,当改变前驱体 PbBr₂ 的量或者前驱体流速时,CsPbBr₃ 量子点发射光谱都出现了移动现象,如图 2 和图 3 所示。

如图 2 所示,在其他参数不变的情况下,当 PbBr₂ 的量为 0.2 ~ 0.4 mmol 时,CsPbBr₃ 量子点的发射波长位置没有明显的变化;当 PbBr₂ 的量大于 0.4 mmol 时,CsPbBr₃ 量子点的发射波长发生了明显的蓝移。如图 3 所示,在 CsBr 和 PbBr₂ 的量不变的情况下,当前驱体流速为 15 ~ 25 mL/h 时,量子点的发射波长位置没有明显的变化;当流速低于 15 mL/h 时,量子点的发射波长位置发生了明显的蓝移。

结晶需要经历两个阶段:晶核的形成与晶体的生长。过饱和度作为两阶段的推动力,直接影响着它们的快慢,也影响着所形成晶体的粒径和分布。过饱和度越高,晶核生成速度越快,生成量越多^[8],每个晶核用于堆积的溶质越少,整体呈现出晶体粒径越小的现象。而晶体生长过程主要

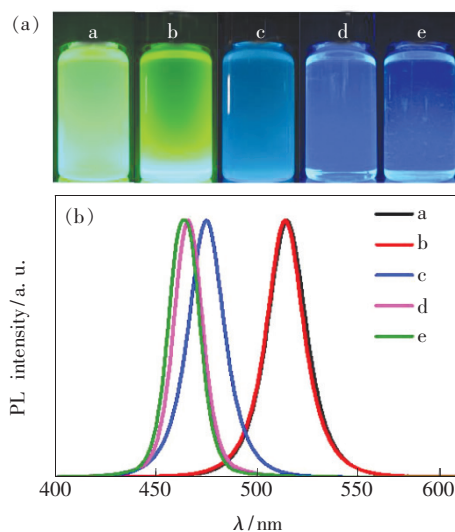


图 2 不同 PbBr₂ 的量下合成的 CsPbBr₃ 量子点在 365 nm 紫外照射下的实物图 (a) 和发射光谱图 (b), a、b、c、d、e 分别代表添加 PbBr₂ 的量为 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1.0 mmol。

Fig. 2 (a) Picture of CsPbBr₃ at 365 nm UV irradiation. (b) Emission spectra of CsPbBr₃ at 365 nm with different amount of PbBr₂. a, b, c, d, e represent the different amounts of PbBr₂: 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1.0 mmol, respectively.

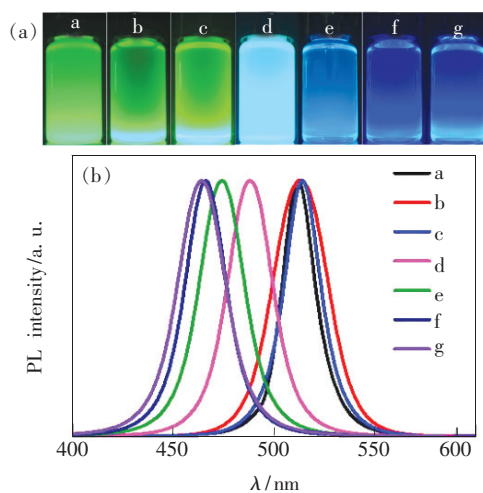


图 3 不同前驱体流速下制备的 CsPbBr₃ 量子点在 365 nm 紫外照射下的实物图 (a) 和发射光谱 (b), a、b、c、d、e、f、g 分别代表前驱体的流速为 25, 20, 15, 10, 5, 3, 1 mL/h。

Fig. 3 Picture (a) and emission spectra (b) of CsPbBr₃ at 365 nm UV irradiation with different velocity of the precursor solution. a, b, c, d, e, f, g represent the different velocity of the precursor solution: 25, 20, 15, 10, 5, 3, 1 mL/h, respectively.

分为两部分,分别是溶质向结晶界面上的传输和溶质在结晶界面上的沉积,如图4所示。前者发生在均匀溶液和扩散边界层之间,扩散速率由溶

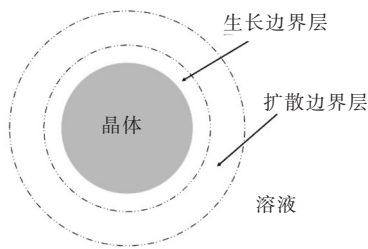


图4 晶体生长过程两边界层示意图

Fig. 4 Schematic diagram of the two boundary layers in crystal growth stage

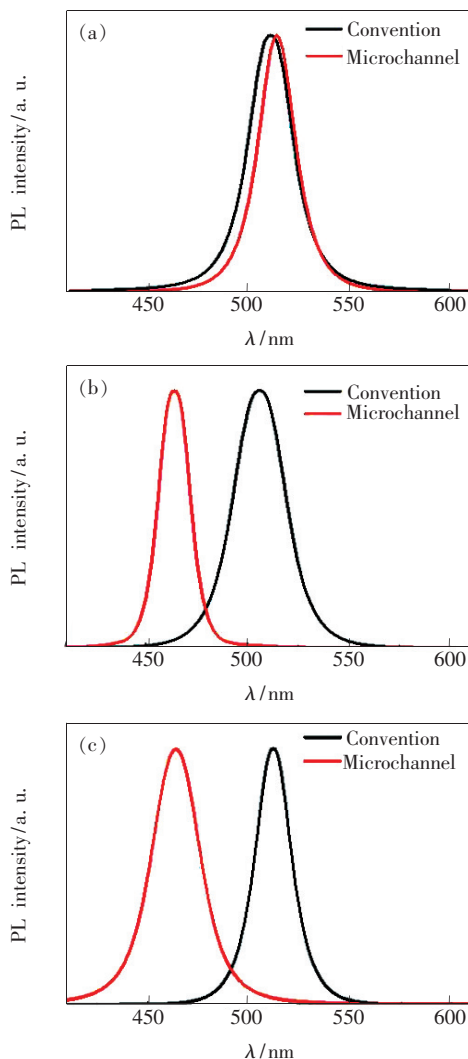


图5 组别2(a)、组别5(b)和组别6(c)常规方法与微通道法所制备的CsPbBr₃量子点发射光谱比较图。

Fig. 5 Comparison of emission spectra of CsPbBr₃ between conventional methods and microchannel in group 2 (a), group 5(b) and group 6(c).

液中的对流和扩散条件决定^[9],杂质的存在会降低速率;后者发生在结晶界面和生长边界层之间,其沉积速率与过饱和度成正比^[10]。

根据量子限域效应,量子点的发射光谱会随着粒径的增大而红移,或随粒径的减小而蓝移^[11-12],因此晶体的粒径对量子点的发射波长有重要作用。本文的CsBr保持0.4 mmol的用量。当PbBr₂超过0.4 mmol时,生成的CsPbBr₃的量不变,过饱和度及晶核的自发形成没有太大的变化;然而过多PbBr₂对CsPbBr₃溶质是非必要的杂质,其扩散受到阻碍,减慢晶体的生长速度,粒径减小造成发射波长蓝移。而过低的前驱体流速对应CsPbBr₃的量减小,过饱和度下降,溶液中溶质浓度降低,粒径变小,导致钙钛矿量子点的发射光谱蓝移。

微通道制备的钙钛矿量子点发射波长会随着PbBr₂的量或前驱体流速的变化而改变。为比较微通道与常规反应装置的不同,选取表1中组别2、5、6,计算对应的反应试剂比例后使用烧杯制备钙钛矿量子点,得到的发射光谱比较图及表格如图5和表2所示。可看出常规方法制备的钙钛矿量子点发射波长变化幅度为6 nm,而微通道制备的量子点发射波长变化幅度是前者的8倍以上,证明其实现了常规制备方法所不能实现的宽光谱,对实际大规模生产有着重要意义。

表2 两方法所制备的CsPbBr₃量子点发射波长比较表
Tab. 2 Comparison of emission wavelength of CsPbBr₃ with two methods

组别	PbBr ₂ 的量/ mmol	前驱体流速/ (mL · h ⁻¹)	常规法/ nm	微通道法/ nm
2	0.4	15	511	514
5	1.0	15	506	464
6	0.4	01	512	465

3.2 吸收光谱及发射光谱

图6为组别2、5和6对应的钙钛矿量子点在365 nm激发波长下的吸收光谱、发射光谱及实物图,三者的吸收峰分别为503,456,452 nm,发射峰分别为514,464,465 nm。从吸收光谱可看出蓝光量子点的吸收峰比绿光量子点的更明显,已报道的全无机钙钛矿量子点也呈现波长越短时吸收峰越明显的趋势^[2,13]。钙钛矿量子点对比传统荧光材料和碳量子点等具有半峰宽窄的优

势^[14-15],半峰宽越窄代表显色性能越好,图 3 的 3 组钙钛矿量子点半峰宽为 22, 19, 27 nm, 与以往全无机钙钛矿量子点的发射波长越短半峰宽越窄这一特点不同^[5,16],利用微通道制备的量子点半峰宽与发射波长没有太大的关系,这是由于常规方法(高温注入法、过饱和和结晶法)均通过调节铅化物和铯化物的卤族元素及比例来改变发射波长,本文则利用微通道的特性采用 CsBr 和 PbBr₂ 制备不同发射波长的钙钛矿量子点,半峰宽与卤族元素的种类没有太大的联系。结合吸收光谱及发射光谱,吸收峰与发射峰之间均有约 8 ~ 13 nm 的斯托克斯位移(Stokes shift)^[17],斯托克斯位移较大的量子点更适合应用在 LED 器件的发光层^[6]。

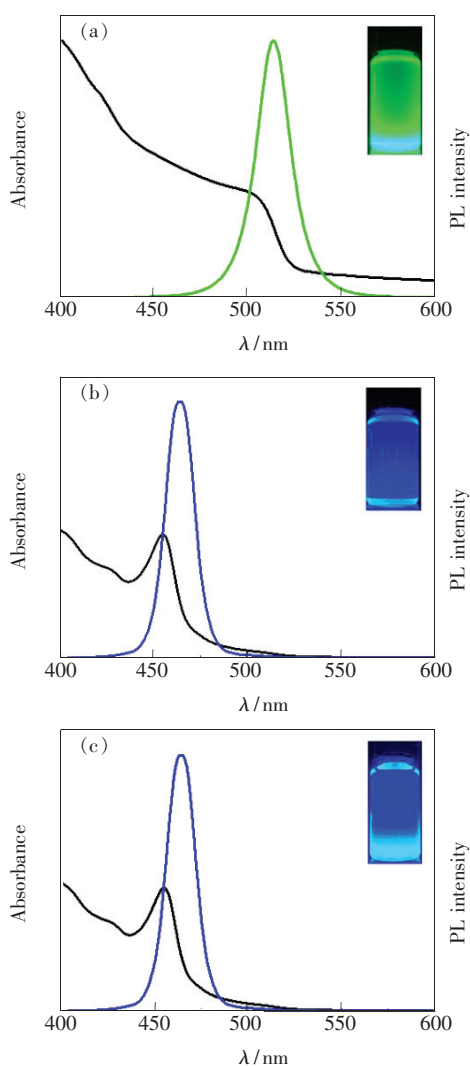


图 6 组别 2(a)、组别 5(b)和组别 6(c)的 CsPbBr₃ 量子点吸收发射光谱及实物插图(365 nm 激发)。

Fig. 6 Absorption spectra, emission spectra and picture of CsPbBr₃ in group 2 (a), group 5 (b) and group 6 (c) (at 365 nm excitation).

3.3 量子产率

测量量子产率的方法有两种:绝对法和参比法。绝对法是利用带有积分球的组件直接测试量子产率,但由于组件价格昂贵,目前还是以参比法为主流。参比法是利用已知量子产率的荧光材料作为参比,和未知量子产率的样品在同一波长下测量吸收光谱和发射光谱,以吸光度为横坐标、发射光谱的积分面积为纵坐标得到散点图,拟合得到一条通过原点的直线,如图 7(a)所示。

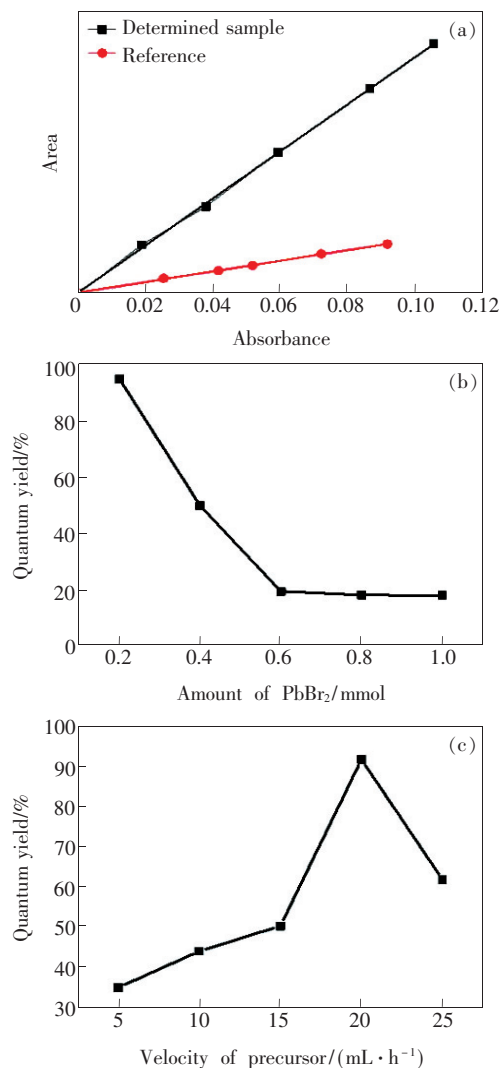


图 7 (a) 积分面积-吸光度直线拟合图; (b) 不同 PbBr₂ 的量制备的 CsPbBr₃ 量子点的量子产率统计图; (c) 不同前驱体流速所制备的 CsPbBr₃ 量子点的量子产率统计图。

Fig. 7 (a) Linear fitting figure of integral area-absorbance. (b) Statistical graph of CsPbBr₃ quantum yield with different amount of PbBr₂. (c) Statistical graph of CsPbBr₃ quantum yield with different velocity of the precursor solution.

根据以下公式计算样品的量子产率^[18-19]:

$$Q_x = Q_{st} \left(\frac{K_x}{K_{st}} \right) \cdot \left(\frac{n_x^2}{n_{st}^2} \right), \quad (1)$$

公式中的 Q 、 K 、 n 分别指量子产率、所拟合直线的斜率及对应的溶剂折射率,下标 x 代表样品, st 代表参比。计算得到的量子产率统计图如图 7(b)、(c)所示。

由统计图可以看出,使用甲苯所制备的钙钛矿量子点的量子产率最高能超过 90%。最高量子产率出现在 $PbBr_2$ 的量为 0.2 mmol 以及前驱体流速为 20 mL/h 时, $PbBr_2$ 的量高于 0.2 mmol、前驱体流速高于 20 mL/h 则会导致量子产率的下降,而 $PbBr_2$ 的量高于 0.6 mmol 后量子产率变化幅度较小。钙钛矿量子点较高的量子产率来自 3 个方面:一是高激子结合能保证了激子的聚集和辐射性结合;二是钙钛矿量子点表面大量卤素原子导致自钝化效应的产生,减少了非辐射陷阱的数量;三是钙钛矿量子点的量子阱价带对齐,能提高辐射结合的比例^[6]。结合光谱的移动,可知绿光的量子产率普遍比蓝光的高,不改变反应试剂情况下实现宽光谱则降低了量子产率,两者不能兼得。

3.4 X 射线衍射图(XRD)

X 射线的波长与晶体内原子间距的线度在同一个量级,当其通过晶体时产生可观测的衍射现象,因此可利用 X 射线分析晶体结构,利用已有标准样品的 X 射线衍射图,还可以得到未知样品的物相组成等多方面信息。钙钛矿量子点里加入乙酸乙酯经过离心、重溶解等操作制得粉末^[20],利用 X 射线衍射仪对粉末进行分析,图 8 为组别

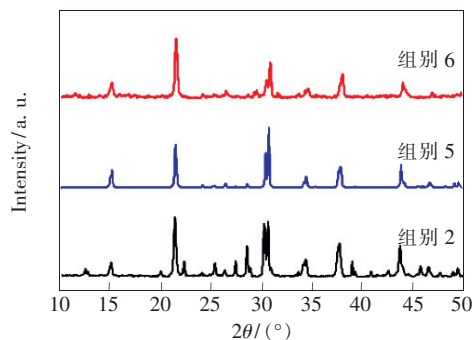


图 8 组别 2、组别 5 和组别 6 所制备的 $CsPbBr_3$ 量子点的 X 射线衍射图。

Fig. 8 X-ray diffraction patterns of $CsPbBr_3$ in group 2, group 5 and group 6.

2、组别 5 和组别 6 所制备的钙钛矿量子点的 X 射线衍射图。

标准样品在 X 射线衍射图上有固定位置的峰,这些衍射图称为标准卡片,对比标准卡片可以得知所测样品的物相组成。与组 2 量子点最贴近的标准卡片为 PDF#54-0752 ($CsPbBr_3$),对应的晶格常数(Lattice constant)为(0.583,0.583,0.583 nm)。与组 5 和组 6 量子点最贴近的标准卡片为 PDF#54-0751 ($CsPbBr_3$),对应的晶格常数分别为(0.984 3,0.412 7,0.687 4 nm)。以上 3 组 X 射线衍射图与已报道的钙钛矿量子点 X 射线衍射图较为相近^[21-22],说明所制备的钙钛矿量子点都与预想产物较为相符。

3.5 透射电镜图

图 9 为组别 2、5、6 的钙钛矿量子点电镜图,当 $PbBr_2$: $CsBr$ 比例为 1:1 且前驱体流速中等(组别 2)时,得到的量子点形状为立方体,且呈堆砌的形态,平均粒径为 13.25 nm。当 $PbBr_2$ 的量过多(组别 5)或者前驱体流速较低(组别 6)时,得

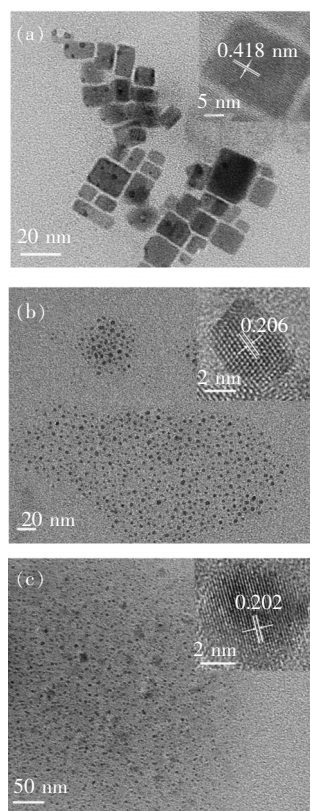


图 9 组别 2(a)、组别 5(b)和组别 6(c)所制备的 $CsPbBr_3$ 量子点的透射电镜图。

Fig. 9 TEM images of $CsPbBr_3$ in group 2(a), group 5(b) and group 6(c).

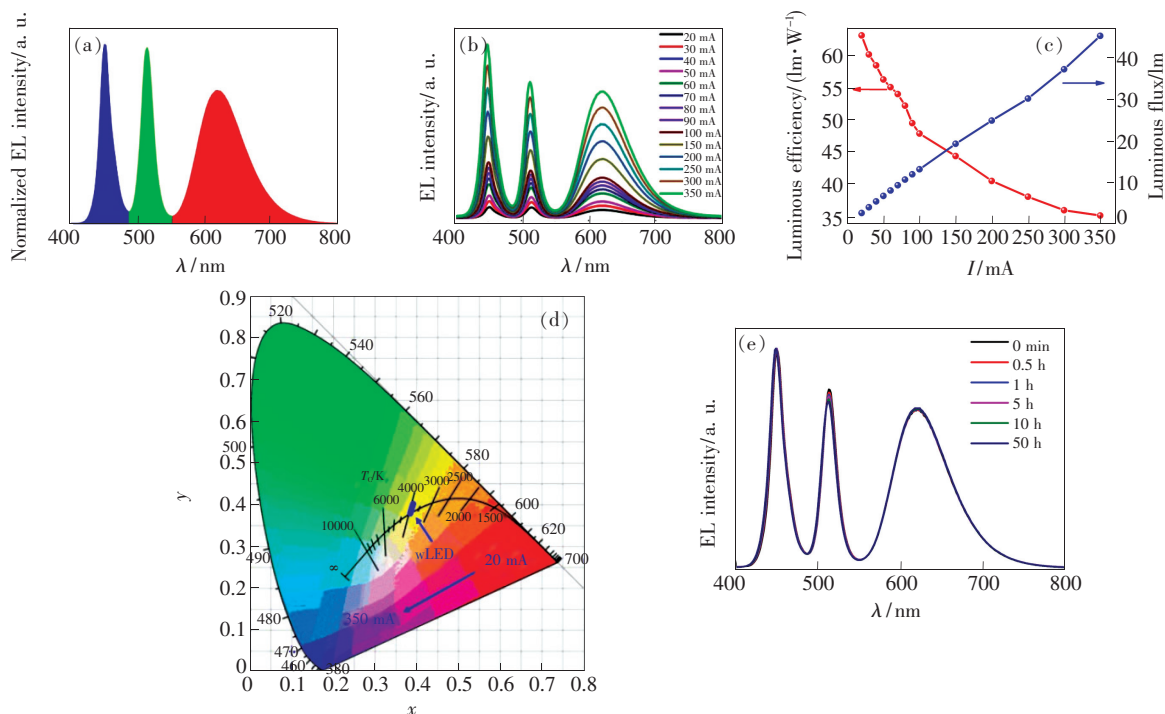


图 10 (a) 白光 LED 电致发光谱; (b) 白光 LED 在不同驱动电流下的电致发光谱; (c) 白光 LED 光通量和流明效率; (d) 白光 LED 在不同驱动电流下的色度坐标; (e) 白光 LED 在不同时间段内的电致发光谱。

Fig. 10 (a) EL spectra of the white LEDs devices. (b) Electroluminescence spectra of the white LED operated with different forward-bias currents. (c) Luminous efficiency and luminous flux of the white LEDs. (d) Corresponding color coordinates of the white LED in a CIE diagram at different forward currents. (e) EL spectra of the white LED measured at different working time.

到的量子点呈现类似球形向立方体过渡的形状,且分散性较好,平均粒径分别为 3.47 nm 和 2.23 nm。测得高倍透射电镜图(右上角)的晶面间距分别为 0.418, 0.206, 0.202 nm, 较低的晶面间距表明制备的钙钛矿量子点均具有良好的结晶度。组别 2 的量子点微观形貌与已报道的钙钛矿量子点相似^[23-26], 但组别 5 和 6 的量子点形貌却有一些差别, 这是由于 PbBr_2 的量过多或者流速降低导致晶核生长速度减小, 未能生长为较标准的立方体形态。对照发射光谱, 验证了粒径的减小会引起发射光谱蓝移这一现象, 同时也说明了利用微通道改变流速可获得不同粒径的量子点, 在不改变反应试剂的前提下实现宽光谱。

考虑到钙钛矿量子点在高温条件下不太稳定, 因此采用远程荧光层结构, 使得荧光层远离 LED 蓝光芯片, 从而避免了荧光层快速衰减。用旋涂法将绿色 CsPbBr_3 量子点做成薄膜, 结合红色荧光粉薄膜, 覆盖在蓝光 LED 表面, 获得白光, 如图 10(a) ~ (e) 所示。图 10 展示了 3 种典型的发射峰位: 460, 514, 630 nm 和在 20 ~ 350 mA 下

驱动电流的电致发光谱, 并揭示了 CsPbBr_3 量子点具有很窄的发射峰, 这符合背光显示的要求。通过优化荧光层厚度和浓度, 最终获得最大流明效率为 62.93 lm/W, 如图 10(c) 所示。随着电流的增加, 白光 LED 的色温仍在普朗克轨迹线上(图 10(e)), 这意味着这种白光 LED 适用于照明和背光显示。为了进一步测试这种远程荧光结构的稳定性, 白光 LED 在连续工作 50 h 之后, 仍然保持较高的效率, 为以后的商业化应用提供了一种可行的方法。

4 结 论

本文设计了一种混合性能良好的错位蛇形微通道, 利用微通道和过饱和和重结晶的原理, 通入溴化铅和溴化铯的前驱体和甲苯, 制备出半峰宽窄、显色性能高、一致性好、粒径可调的 CsPbBr_3 蓝光和绿光钙钛矿量子点, 发射波长在 515 ~ 464 nm 间变化, 粒径在 2.23 ~ 13.25 nm 间变化。通过调节反应试剂的比例和前驱体的流速, 在不改变反应试剂的前提下实现不同色光量子点的制备。利

用合成的绿色 CsPbBr₃ 量子点和红色荧光粉制备薄膜,覆盖在蓝色 LED 芯片表面上,在 20 mA 的驱动电流下获得流明效率最高可达 62.93 lm/W

的白光。同时,微通道制备的具有优异光学性能的钙钛矿量子点在其他 LED 光学器件、太阳能电池、生物医疗等方面也有着广阔的应用前景。

参 考 文 献:

- [1] LI C, ZANG Z, CHEN W, *et al.*. Highly pure green light emission of perovskite CsPbBr₃ quantum dots and their application for green light-emitting diodes [J]. *Opt. Express*, 2016, 24(13):15071.
- [2] DU X, WU G, CHENG J, *et al.*. High-quality CsPbBr₃ perovskite nanocrystals for quantum dot light-emitting diodes [J]. *RSC Adv.*, 2017, 7:10391-10396.
- [3] NIKL M, NITSCH K, POLÁK K, *et al.*. Quantum size effect in the excitonic luminescence of CsPbX₃-like quantum dots in CsX (X = Cl, Br) single crystal host [J]. *J. Lumin.*, 1997, 72-74(72):377-379.
- [4] PROTESESCU L, YAKUNIN S, BODNARCHUK M I, *et al.*. Nanocrystals of cesium lead halide perovskites (CsPbX₃, X = Cl, Br, and I): novel optoelectronic materials showing bright emission with wide color gamut [J]. *Nano Lett.*, 2015, 15(6):3692.
- [5] SONG J, LI J, LI X, *et al.*. Quantum dot light-emitting diodes based on inorganic perovskite cesium lead halides (CsPbX₃) [J]. *Adv. Mater.*, 2015, 27(44):7162.
- [6] LI X, WU Y, ZHANG S, *et al.*. CsPbX₃ quantum dots for lighting and displays: room-temperature synthesis, photoluminescence superiorities, underlying origins and white light-emitting diodes [J]. *Adv. Funct. Mater.*, 2016, 26(15):2435-2445.
- [7] ANSARI M A, KIM K Y, ANWAR K, *et al.*. A novel passive micromixer based on unbalanced splits and collisions of fluid streams [J]. *J. Micromech. Microeng.*, 2010, 20(5):055007.
- [8] LAL D P, MASON R E A, STRICKLAND-CONSTABLE R F. collision breeding of crystal nuclei [J]. *Trans. Faraday Soc.*, 1966, 62(1):506-509.
- [9] KOHL M, PUEL F, KLEIN J P, *et al.*. Investigation of the growth rate of β-cyclodextrin in water during both flow-cell and batch experiments [J]. *J. Cryst. Growth*, 2004, 270(3-4):633-645.
- [10] LIN H, ROSENBERGER F, ALEXANDER J I D, *et al.*. Convective-diffusive transport in protein crystal growth [J]. *J. Cryst. Growth*, 1995, 151(1-2):153-162.
- [11] HUANG H, SUSH A S, KERSHAW S V, *et al.*. Control of emission color of high quantum yield CH₃NH₃PbBr₃ perovskite quantum dots by precipitation temperature [J]. *Adv. Sci.*, 2015, 2(9):581-583.
- [12] PENG L, TANG A, YANG C, *et al.*. Size-controlled synthesis of highly luminescent organometal halide perovskite quantum dots [J]. *J. Alloys Compd.*, 2016, 687:506-513.
- [13] WANG D, WU D, DONG D, *et al.*. Polarized emission from CsPbX₃ perovskite quantum dots [J]. *Nanoscale*, 2016, 8(22):11565-11570.
- [14] 王莉, 吕婷, 阮枫萍, 等. 水热法制备的荧光碳量子点 [J]. *发光学报*, 2014, 35(6):706-709.
WANG L, LYU T, RUAN F P, *et al.*. Synthesis of photoluminescent carbon nanoparticles by hydrothermal method [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2014, 35(6):706-709. (in Chinese)
- [15] 王子儒, 张光华, 郭明媛. N 掺杂碳量子点光稳定剂的制备及光学性能 [J]. *发光学报*, 2016, 37(6):655-661.
WANG Z R, ZHANG G H, GUO M Y, *et al.*. Preparation and optical properties of n-doped carbon dots as light stabilizer [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2016, 37(6):655-661. (in Chinese)
- [16] SUN S, YUAN D, XU Y, *et al.*. Ligand-mediated synthesis of shape-controlled cesium lead halide perovskite nanocrystals via reprecipitation process at room temperature [J]. *ACS Nano*, 2016, 10(3):3648.
- [17] MARTIN B, RICHARDSON F S. Lanthanides as probes for calcium in biological systems [J]. *Q. Rev. Biophys.*, 1979, 12(02):181-209.
- [18] BOL A A, MEIJERINK A. Luminescence quantum efficiency of nanocrystalline ZnS: Mn²⁺. 2. enhancement by UV irradiation [J]. *J. Phys. Chem. B*, 2001, 105(42):10203-10209.

- [19] NARAYAN P, DAVID G, JASON T A, *et al.*. An alternative of CdSe nanocrystal emitters: pure and tunable impurity emissions in ZnSe nanocrystals [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2005, 127(50):17586.
- [20] LI J, XU L, WANG T, *et al.*. 50-fold EQE improvement up to 6.27% of solution-processed all-inorganic perovskite CsPbBr₃ QLEDs *via* surface ligand density control [J]. *Adv. Mater.*, 2016, 132:1367-1373.
- [21] CHEN L, LU C, PENG K, *et al.*. Non-injection gram-scale synthesis of cesium lead halide perovskite quantum dots with controllable size and composition [J]. *Nano Res.*, 2016, 9(7):1994-2006.
- [22] NEDELCU G, PROTESESCU L, YAKUNIN S, *et al.*. Fast anion-exchange in highly luminescent nanocrystals of cesium lead halide perovskites (CsPbX₃, X = Cl, Br, I) [J]. *Nano Lett.*, 2015, 15(8):5635-5640.
- [23] WEI S, YANG Y, KANG X, *et al.*. Room-temperature and gram-scale synthesis of CsPbX₃ (X = Cl, Br, I) perovskite nanocrystals with 50–85% photoluminescence quantum yields [J]. *Chem. Commun.*, 2016, 52(45):7265.
- [24] MAKAROV N S, GUO S, ISAIENKO O, *et al.*. Spectral and dynamical properties of single excitons, biexcitons, and triions in cesium-lead-halide perovskite quantum dots [J]. *Nano Lett.*, 2016, 16(4):2349.
- [25] RAMASAMY P, LIM D H, KIM B, *et al.*. All-inorganic cesium lead halide perovskite nanocrystals for photodetector applications [J]. *Chem. Commun.*, 2016, 52(10):2067.
- [26] 余彬海, 颜才满, 饶龙石, 等. 高质量钙钛矿量子点薄膜制备及性能研究 [J]. *光子学报*, 2018, 47(2):0231001. YU B H, YAN C M, RAO L S, *et al.*. Study on fabrication technology and properties of high quality perovskite quantum dots film [J]. *Acta Photon. Sinica*, 2018, 47(2):0231001. (in Chinese)



余彬海(1965 -),男,湖北鄂州人,博士,教授,1997年于华中理工大学获得博士学位,主要从事LED发光材料与器件设计、制备、检测等方面的研究。

E-mail: mebhaiyu@scut.edu.cn



李宗涛(1984 -),男,广东揭阳人,博士,副教授,2013年于华南理工大学获得博士学位,主要从事纳米光学材料、新型发光器件设计与制造等方面的研究。

E-mail: meztli@scut.edu.cn