

全无机钙钛矿量子点的合成、性质及发光二极管应用进展

刘王宇, 陈斐, 孔淑祺, 唐爱伟

引用本文:

刘王宇, 陈斐, 孔淑祺, 等. 全无机钙钛矿量子点的合成、性质及发光二极管应用进展[J]. 发光学报, 2020, 41(2): 117–133. LIU Wang-yu, CHEN Fei, KONG Shu-qi, et al. Synthesis, Properties and Application of All-inorganic Perovskite Quantum Dots[J]. *Chinese Journal of Luminescence*, 2020, 41(2): 117–133.

在线阅读 View online: https://doi.org/10.3788/fgxb20204102.0117

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

基于钙钛矿量子点荧光太阳集光器的蒙特卡洛光子追踪模拟

Monte-Carlo Ray-tracing Simulations of Perovskite Quantum Dots-based Luminescent Solar Concentrators 发光学报. 2019, 40(4): 484-490 https://doi.org/10.3788/fgxb20194004.0484

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

Synthesis of High Quality Inorganic Perovskite Quantum Dots via Microchannel Reactor and Their Application in LED 发光学报. 2018, 39(4): 440-448 https://doi.org/10.3788/fgxb20183904.0440

CsPbBr3钙钛矿量子点微晶的制备及发光性能

Preparation and Luminescence Properties of CsPbBr3 Perovskite Quantum Dot Microcrystals 发光学报. 2019, 40(9): 1073-1078 https://doi.org/10.3788/fgxb20194009.1073

基于全无机钙钛矿量子点辐致荧光效应的同位素电池研究

Study on All-inorganic Perovskite Quantum Dot Radioluminescence Isotope Batteries 发光学报. 2019, 40(3): 326-333 https://doi.org/10.3788/fgxb20194003.0326

Cs掺杂的高性能(NH2CH=NH2)1-xCsxPbI3光电探测器

High-performance Photodetectors Based on Cs-doped(NH2CH—NH2)1-xCsxPbI3 Thin Film 发光学报. 2018, 39(11): 1613-1620 https://doi.org/10.3788/fgxb20183911.1613

文章编号:1000-7032(2020)02-0117-17

全无机钙钛矿量子点的合成、性质及发光二极管应用进展

刘王宇,陈 斐,孔淑祺,唐爱伟* (北京交通大学 理学院,北京 100044)

摘要:近年来,全无机铯铅卤素钙钛矿(CsPbX₃,X = Cl,Br,I)量子点由于其色纯度高、具有可调谐的发射波 长(410~760 nm)、窄的半峰宽(12~42 nm)和较高的荧光量子产率(最高可达 95%以上)以及可全溶液处理 等优势而受到人们的高度关注,在显示和照明领域有着较为广阔的应用前景。本文首先介绍了近年来发展 起来的全无机钙钛矿量子点的液相合成方法,如高温热注射法、一步反应法、阴离子交换法和过饱和重结晶 法等;其次介绍了全无机钙钛矿量子点的形貌、尺寸和晶型调控及材料组分、反应温度和杂质离子对其发光 性能的影响,进而总结了无铅全无机钙钛矿量子点的研究进展;然后介绍了全无机钙钛矿量子点在发光二极 管方面的应用进展;最后概述了全无机钙钛矿量子点在未来发展中存在的挑战和机遇。

关 键 词: 全无机钙钛矿; 量子点; 合成方法; 光电性能; 发光二极管 中图分类号: TP394.1; TH691.9 **文献标识码:** A **DOI**: 10.3788/fgxb20204102.0117

Synthesis, Properties and Application of All-inorganic Perovskite Quantum Dots

LIU Wang-yu, CHEN Fei, KONG Shu-qi, TANG Ai-wei^{*} (School of Science, Beijing Jiaotong University, Beijing 100044, China)

* Corresponding Author, E-mail: awtang@ bjtu. edu. cn

Abstract: In recent years, all-inorganic cesium lead halide ($CsPbX_3$, X = Cl, Br, I) perovskite quantum dots have attracted much attention due to their high color purity, tunable emission wavelength (410 – 760 nm), narrow full width at half maximum (12 – 42 nm), high photoluminescence quantum yield (up to 95% or more) and solution process ability. They have exhibited promising potential applications in displays and lightening. In this review, we firstly introduce the developing liquid-phase synthetic methods of all-inorganic cesium lead halide, such as high-temperature injection strategy, one-pot method, anion exchange approach, supersaturated re-crystallization method, and so on. Secondly, we present the influencing factors, such as size, morphology and crystal tailoring as well as the effects of composition, reaction temperature and dopants, on the photoluminescence properties, and the progress on all-inorganic lead-free perovskite quantum dots. We also summarize the advances in the light-emitting diodes based on all-inorganic quantum dots. Finally, the challenges and opportunities in the future are also highlighted.

Key words: all-inorganic perovskites; quantum dots; synthetic methods; optoelectronic properties; light-emitting diodes

收稿日期: 2019-09-29;修订日期: 2019-10-27

基金项目:北京交通大学中央高校基本科研业务费人才项目(2019RC020);国家级大学生创新创业训练计划(200910004089)资助项目

Supported by Fundamental Research Funds for The Central Universities (2019RC020); National Training Program of Innovation and Entrepreneurship for Undergraduates (200910004089)

1引言

半导体纳米晶,又称为量子点(Quantum dots,QDs),是一种纳米材料,其载流子运动在空 间的三个维度上都会受到限制。当尺寸减小到与 其激子玻尔半径相当甚至更小时,其电子结构从 体相的连续结构变成类似于分子的准分裂能级, 具有非常明显的量子限域效应。与有机染料相 比,传统Ⅱ-Ⅳ族半导体量子点的荧光光谱半峰宽 更小,在显示和照明中可以发挥更好的性能,然而 该材料的缺点在于:(1)只有当量子点的尺寸与 其激子玻尔半径相当或者是更小时才能表现出较 强的荧光;(2)这种小尺寸的要求会产生大量的 表面缺陷,同时由于福斯特共振能量转移效应和 自吸收作用,量子点膜的荧光量子产率大幅下降; (3)当传统的镉基量子点应用于发光二极管时, 量子点的带隙会随温度的升高而减小,对色纯度 将产生一定的影响。因此,寻找新材料予以代替 是迫在眉睫的事情。相比传统的镉基量子点[1] 来说, $CsPbX_3(X = Cl, Br, I)$ 量子点显示出了更好 的光学特性。尺寸约为10 nm 的钙钛矿量子点拥 有窄的半峰宽(约为86 meV)以及高的荧光量子 产率(>90%),并且单个晶体和整体的光谱宽度 几乎相同,说明自吸收作用和福斯特共振能量转 移效应的影响可忽略不计。此外,全无机钙钛矿 发光二极管电致发光光谱的峰位置在 25~100 ℃ 内不随测量温度的变化而改变,因此该材料受到 了研究者们的广泛关注。

1958年,Müller^[2]发现CsPbX₃(X = Cl,Br,I) 具有钙钛矿的结构。由于当时没有合适的研究手 段,直至1997年,Nikl等^[3]才开始研究CsPbX₃的 光学特性。由于当时实验技术的局限性,材料的 粒径分布、尺寸以及发光等各项性能都不是很理 想,导致在那之后的相关发展也微乎其微。直到 近几年,钙钛矿电池的研究进入热潮,人们又开始 将目光投向了全无机钙钛矿材料。2015年,Protesescu等^[4]采用一种简便的热注射和快速冷却 方法,用Cs⁺ 替代有机组分,首次制备出单分散的 胶体CsPbX₃纳米立方块,荧光量子产率高达 90%,通过改变晶体大小和卤素的种类可以在 380~780 nm 范围内调节其发射光谱,同时还具 有更窄的半峰宽和可调谐的发射波长。受这项工 作的启发,通过改变反应条件,还可以获得不同形

貌的全无机钙钛矿纳米材料,如盘状、片状、棒状、 线状、点状等二维至零维材料,且均具有优异的光 电性质。2019年,Liao等^[5]利用原位拉曼光谱测 试了钙钛矿随着温度变化时所发生的连续相转变 过程,为钙钛矿的热降解提供了深入的见解。另 外,通过选择合适的配体以及对量子点进行表面 包覆,钙钛矿量子点的光电性能也得到了显著的 提高。例如, Wei 等^[6]在 CsPbBr, 表面包覆一层 MABr,形成准核壳结构 CsPbBr₃/MABr。MABr 能 够钝化 CsPbBr, 表面,提高其荧光量子产率。因 此基于 CsPbBr₃/MABr 薄膜的荧光量子产率在 80% 以上, 而 CsPbBr, 的却小于 1%, MABr 的包 覆显著提升了钙钛矿量子点的稳定性。由于全无 机钙钛矿量子点具有以上优良的光学性质,基于 有机-无机复合钙钛矿量子点在诸多领域内的成 功应用,全无机钙钛矿量子点材料也被采纳作为 发光源。2015年,南京理工大学 Zeng 等^[7]首次 报道了基于全无机钙钛矿的量子点发光二极管 (QLED),具有色纯度高的优势,为未来制造颜色 鲜艳的显示设备提供了保证。2019年, Xu 等^[8] 报道了一种使用橄榄油代替油胺作为表面配体来 合成立方型钙钛矿量子点的方法,该量子点具有 较高的荧光量子产率(高达93%)。将该材料应 用于白光发光二极管,达到了 NTSC(国家电视标 准委员会)118%的标准。这种材料具有良好的 光学特性,使得全无机钙钛矿材料更适合应用在 下一代光电器件上。

本文主要介绍了全无机钙钛矿的液相合成方 法、基本性质及其在发光二极管应用方面的研究 进展。

2 全无机钙钛矿量子点的合成方法

量子点的制备需要量子点成核和生长所需的 前驱体,还需要表面配体,用于提供稳定的反应体 系。这样一方面能够防止量子点团聚,另一方面 能够抑制表面缺陷,减少电子和空穴的非辐射复 合。在合成过程中,可以通过改变离子型前驱体 和配体的种类、用量以及反应条件来制备尺寸均 匀、分散性好、光学性能强的量子点。目前常见的 钙钛矿量子点的合成方法有以下几种。

2.1 高温热注射法

2015年, Protesescu等^[4]首次报道了利用高温热注射法合成了全无机钙钛矿量子点

(CsPbX₃,X=Cl, Br, I)。首先合成油酸铯(Cs-oleate)前躯体,随后将油酸铯前驱体快速注入到含 有卤化铅盐(PbX,)及配体的十八烯高温溶液中, 反应一定时间后用冰水浴进行冷却,最后得到 $CsPbX_3(X = Cl, Br, I)$ 量子点胶体。通过改变卤 离子的种类、比例以及反应温度(140~200 ℃), 可以获得从近紫外到近红外(410~700 nm)连续 可调的荧光光谱,并且荧光量子产率在50%~ 90%之间,还具有较窄的半峰宽 12~42 nm(如图 1)。由于钙钛矿的带隙主要是由 Pb 的 4f 轨道和 卤素的3d轨道共同决定,因此通过改变卤离子的 种类和比例很容易调节其荧光光谱。另外,钙钛 矿为离子型晶体,缺陷密度较低,且浅缺陷一般集 中在导带里,因此具有较高的荧光量子产率[9-11]。 当把这些量子点与聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)混 合时,可以获得红、黄、绿、蓝等不同颜色的发光二 极管,并且其色域覆盖 NTSC 标准的 140%。另 外.Zhang 等^[12]采用同样的方法通过调节反应时 间研究了 CsPbBr, 的形貌随时间的变化过程,随 着时间的延长,量子点逐渐减少,纳米线逐渐增 多,还伴随有纳米片的形成;当时间延长至40~ 90 min,纳米片消失,形成直径 12 nm、长 5 μm 的 纳米线;随着时间向后推移,纳米线消失,形成大 尺寸的量子点。



图 1 高温热注射法合成钙钛矿的荧光照片(a)及荧光光 谱(b)

Fig. 1 Photographs under UV lamp(a) and PL spectra(b) of perovskite synthesized by hot-injection method

2.2 一步反应法

2016年, Chen 等^[13]在高温热溶液注射法的 基础上进行改进,首先合成油酸铯前驱体和卤化 铅盐前驱体,将两种前驱体混合加热至不同温度 (50~170℃),反应一定时间后冰水浴冷却至室 温,通过离心分离得到量子点。通过改变反应温 度以及阴离子的种类和配比可以得到 360~700 nm不同波长范围的量子点,并且荧光量子产率高 达 87%(图 2(a))。在工业生产中通常需要大批 量合成,这种方法由于不需要高温注射,因此可以 将原材料的用量成倍扩增,实现批量生产。Chen 等将反应物的量提高 20 倍进行测试,合成出了高 荧光量子产率的绿光和红光钙钛矿量子点(如图 2(b)),这种方法为工业化生产打下了坚实的 基础。



- 图 2 (a) CsPbX₃ 量子点(X = Cl, Br, I, Cl/Br, I/Br)的荧光光谱;(b)一步反应法合成的绿光和红光钙钛矿量子点照片。
- Fig. 2 (a) PL spectra of the obtained colloidal perovskite CsPbX₃ quantum dots (X = Cl, Br, I, Cl/Br and I/ Br) with emission wavelengths spanning from the UV to the NIR region. (b) Photographs of green- and red-emitting quantum dots prepared in a single batch reaction.

2.3 阴离子交换法

获得不同带隙宽度和改变吸收光谱的一种有 效方法是改变钙钛矿中的卤素成分。Protesescu 等^[4]将铅的卤化物溶解到十八碳烯(ODE)中,然 后将另一种已经合成好的钙钛矿甲苯溶液注入到 上述溶液中进行阴离子交换,从而获得不同阴离 子组分的全无机钙钛矿。另外,Nedelcu等^[14]采 用同样的方法通过调整卤化物比例,可以在整个 可见光谱区域(410~700 nm)有效地调节荧光光谱, 同时还能够保持20%~80%的高荧光量子产率和 10~40 nm 的窄半峰宽(从蓝色到红色)。另外通 过将含有不同卤离子的量子点按适当比例进行混 合,就可以得到均匀的 CsPb(Cl/Br),或 CsPb-(Br/I), 组分。Akkerman 等^[15]提出阴离子交换 法来调控胶体 $C_{sPb}X_{3}(X = Cl, Br, I)$ 的光学性质。 将合成好的钙钛矿量子点与不同种类的卤化铅盐 混合(如图3),经过快速的卤离子交换以后,即 可获得可见光谱中任意波长的 CsPbX, 量子点, 且晶型和形貌仍保持不变。同时通过荧光光谱 证明,阴离子交换过程并没有破坏初始量子点 的结构和整体稳定性。此外,还证明了不同的 卤化物离子钙钛矿之间也可以发生快速的离子 交换,且卤离子在晶格中有着均匀的组成,卤化 物的比例由初始混合的量子点中离子的相对比 例决定。这种方法制备的钙钛矿材料的荧光光 谱可以覆盖整个可见光区域,并且峰位置可以 通过改变卤素离子的比例进行调控。但是该方 法唯一不足的是当 Br⁻被 Cl⁻或 I⁻取代后荧光 量子产率有所下降。



- 图 3 使用不同反应路径和前驱体并利用阴离子交换法 合成 CsPbX₃ 量子点
- Fig. 3 Overview of different routes and precursors for the anion exchange reactions on CsPbX₃ quantum dots

2.4 过饱和重结晶法

2016年,南京理工大学 Zeng 等^[16] 首次提出 过饱和重结晶法制备钙钛矿量子点(如图4)。以 CsPbBr₃为例,把 CsBr 和 PbBr₂ 作为离子源溶解 在 DMF 或 DMSO 中,加入油胺和油酸作为表面配 体,利用 CsPbBr₃ 在甲苯溶液中较低的溶解度,将 上述前驱体溶液加入到甲苯中,即可在几秒钟后 获得绿光量子点。通过改变卤离子的种类和比 例,可以获得红、绿、蓝钙钛矿量子点,其荧光量子 产率分别为80%、95%、70%,半峰宽分别为35, 20,18 nm,并且有着较高的稳定性,在室温下存放 30 d,荧光量子产率仅下降10%。随后,Sun 等^[17]采用同样的方法合成出荧光量子产率高达 80%以上的CsPbX₃量子点,通过改变卤离子的种 类和比例以及沉淀剂的温度可使荧光峰从380 nm调节至693 nm;另外选用不同的有机酸和胺 的种类以及沉淀过程可以制备出不同形貌的纳米 粒子,如纳米立方体、一维纳米棒、二维纳米片等 (如图5)。



- 图4 室温下,钙钛矿量子点(CsPbX₃(X = Cl,Br,I))形成 示意图。(a)在室温条件下,将Cs⁺、Pb²⁺、X⁻离子 从可溶性溶剂转移到不溶性溶剂中,不需要保护气 和加热,反应可以在10 s内完成。C:不同溶剂中 的离子浓度。C₀:DMF、甲苯或混合溶剂(DMF + 甲 苯)中的饱和溶解度。(b)紫外线照射下的甲苯溶 液。不同颜色的样品在加入前驱体离子溶液3 s 后 的发光照片,蓝色(c,Cl:Br = 1:1),绿色(d,纯 Br),黄色(e,I:Br = 1:1),红色(f,I:Br = 1:1.5)。
- Fig. 4 Schematic of room-temperature formation of inorganic perovskite quantum dots (CsPbX₃(X = Cl, Br, I)).
 (a) The reaction can be finished within 10 s through transferring the Cs⁺, Pb²⁺, and X⁻ ions from the soluble to insoluble solvents at room temperature without any protecting atmosphere and heating. C: ion concentration in different solvents. C₀: saturated solubilities in DMF, toluene, or mixed solvents (DMF + toluene). (b) Clear toluene under a UV light. Snapshots of four typical samples after the addition of precursor ion solutions for 3 s, blue(c, Cl: Br = 1:1), green(d, pure Br), yellow(e, I: Br = 1:1), and red(f, I: Br = 1:1.5), respectively.



图 5 不同形貌的钙钛矿量子点 Fig. 5 Perovskite quantum dots with different morphologies

2.5 微波合成法

物体吸收微波能量将其转换为热能,使自身 整体同时升温。这种方法可以通过实现均匀的加 热,从而控制结晶速率,实现高温热注射法所达不 到的量产。Long 课题组^[18]首次采用这种方法合 成了钙钛矿量子点,如图6所示。晶体生长过程 包括以下步骤:在微波辐射之前,由于固体前驱体 的溶解度较小,液相中前驱体浓度也非常低;在微 波的辐射下,固体前驱体开始在液-固界面附近溶 解,伴随着 CsPbX₃ 量子点成核并形成晶种;随后, 在封端配体和连续溶解的前驱体存在下,将获得 的晶种暴露以进一步促进晶体生长,生长速度可 以通过前驱体的溶解速度来控制,这对于获得纳 米级别的 CsPbX₃ 量子点非常重要;最后,停止微 波辐射,通过热猝灭终止反应,可以在容器底部获 得发光的 CsPbX₃ 量子点。



图 6 微波辐射法合成胶体 CsPbX,钙钛矿量子点工艺示意图

Fig. 6 Schematic illustration of the synthetic process of colloidal CsPbX₃ perovskite quantum dots by microwave irradiation

此外,室温注入法、静电纺丝法、溶剂热法及 气相沉积法等方法也可以成功制备出各种尺寸及 形貌的全无机钙钛矿量子点,目前仍以高温热注 射法为主。

3 全无机钙钛矿量子点基本性质

3.1 形貌与尺寸调控

钙钛矿的性质在一定程度上取决于其结构, 探究钙钛矿量子点纳米结构与其性能之间的关系 至关重要。钙钛矿量子点不同的形貌决定了不同 的性能,因此研究者们已致力于合成不同形貌的 钙钛矿,如纳米立方体、纳米球、纳米片、纳米棒、 纳米线等。例如,对于有机-无机复合铅卤钙钛矿 来说, CH₃NH₃PbBr₃纳米线可以生长到 900 nm, 宽度可以通过改变反应时间来调节,在较短的反 应时间形成蓝色的发光,而延长反应时间则会形 成绿色的发光。而全无机钙钛矿相比前者更不易 受到水分的影响,是更优的选择。之前所报道的 全无机钙钛矿纳米线的长度可以达到5 µm,但是 宽度方面达不到量子限域效应的要求。因此,在 2016年, Imran 等^[19]采用烷基胺和短链羧酸作为 生长介质,通过调节辛胺和油胺的比例以及反应 时间(30~50 min)合成出了宽度为10~20 nm 的 纳米线。通过增加短链酸和胺配体的比例,纳米 线的宽度可以从(10±1) nm 变化至(3.4±0.5) nm,具有较强的量子限域效应,对应的 STEM 图 像、TEM 图像及粒径分布见图 7。对于长度≥10 nm 的纳米线,120~130 ℃是最佳的选择;对于长 度≤10 nm 的纳米线,120~130 ℃或者更高的温 度不仅能产生纳米线,还能产生其他的形貌,如纳 米管等;当反应温度低于 70 ℃,纳米线的生长会 比较缓慢,这更有利于提高纳米线的尺寸均匀性,

减少副产物的生成。

Pb 元素的毒性是限制钙钛矿实际应用的关键问题,因此在 2018 年,Du 等^[20]首先采用溶剂 热方法合成出高产量和高纯度的单晶 CsPbI₃ 纳 米带,通过 Sn 元素的引入,合成出了具有较低毒 性和较高稳定性的 CsPb_{0.922} Sn_{0.078} I₃ 晶体(如图 8)。经验证,合成的纳米带可以在空气中稳定保 持超过 15 d,表现出了较好的稳定性。

与零维和一维钙钛矿量子点相比,二维钙钛 矿纳米片有着独特的性质,如吸收和发射光谱较 窄、电荷传输效率更高、以及可以更容易地集成到 光学或电子设备上。最近,研究者们致力于二维 CsPbBr₃纳米片的生长。2016年,Shamsi等^[21]报 道了单晶 CsPbBr₃钙钛矿纳米薄片的非模板胶体 合成,其长度可达几微米,厚度仅为几个晶胞(即 低于 5 nm)。长度可以通过改变短链配体与长链 配体的比例来调节;而厚度不受该参数的影响,可 通过在合成过程中引入短链配体(辛酸和辛胺) 和长链配体(油酸和油胺)进行调节。在短链配 体和长链配体体积比低于 0.67 的合成中,厚度实 际上恒定在 3 nm,超过该比例,就失去了对厚度 的控制,并可以观察到一个多峰的厚度分布,如图 9 所示。



图 7 增加短链羧酸与胺配体的比例对 CsPbBr₃ 纳米线宽度的影响。宽度分别为 10 nm(a,d)、5.1 nm(b,f)和 3.4 nm (c,h)的纳米线的 BF-TEM 和 HAADF-STEM 图像以及所对应的直方分布图(e,g,i)。

Fig. 7 Effects of increasing the ratio of short chain carboxylic acid to amine ligands on controlling the width of the CsPbBr₃ nanowires. Representative BF-TEM and HAADF-STEM images for 10 nm(a, d), 5.1 nm(b, f) and 3.4 nm(c, h) width nanowires and their respective size distributions(e, g, i). Short chain carboxylic acid to alkyl amines volume ratios are 0(a), 0.1(b), 0.3(c), respectively. Scale bars are 200 nm in all images.



图 8 不同放大倍数下 CsPb_{1-x}Sn_xI₃ 纳米带的 SEM 图 Fig. 8 Typical SEM images of CsPb_{1-x}Sn_xI₃ nanoribbon at different magnification



- 图 9 增加短链配体与长链配体的比例对 CsPbBr₃ 纳米片宽度的影响。短链配体与长链配体的量比分别为 *X* = 0.33(a, e, f)、*X* = 0.40(b,g,h)、*X* = 0.52(c,i,j)、*X* = 0.67(d,k,l)的 TEM 图、宽度分布图以及荧光光谱。比例尺在所有 TEM 图像中均为 1 μm。
- Fig. 9 Effect of increasing the ratio of short to long ligands on controlling the lateral size of CsPbBr₃ nanoplates. Representative TEM images(a d), lateral size distribution(e, g, i, k), and emission spectra(f, h, j, l) of CsPbBr₃ nanosheets prepared with short-to-long ligands molar ratios equal to X = 0.33(a, e, f), X = 0.40(b, g, h), X = 0.52(c, i, j), and X = 0.67(d, k, l). Scale bars in all TEM images are 1 μm.

Yang 等^[22]研究了 CsPbBr₃ 纳米立方体向纳 米棒和方形纳米片的混合物生长的过程,发现随 着时间的延长,纳米片的数量逐渐增多。虽然二 维 CsPbBr₃ 纳米片的形成取得了成功,但 Cl 和 I 作为卤原子只能通过阴离子交换获得^[21,23]。因 此,2018 年,Li 等^[24]报道了两步法合成一系列二 维 CsPbX₃(X = Cl,Br,I),该二维材料的厚度在 3~6 nm 之间,长度在 100 nm ~1 μ m 之间。首先,以 ODE 作为反应介质,在短链配体和长链配体存在的条件下,油酸铯和 Pb X_2 在 80 ~ 120 ℃下反应合成出一维 CsPb X_3 (X = Cl,Br,I)。随后把反应合成的一维材料 放入密闭的反应釜中,采用溶剂热法,在 160 ℃反应 即可获得二维纳米材料。图 10 展示了形成不同维 度的 CsPbBr₃ 和 CsPbCl₃ 的 TEM 图像。



- 图 10 (a)通过 CsPbX₃ 纳米棒的定向生长形成二维 CsPbX₃ 纳米盘(NPLs)和纳米片(NSs)的原理图。(b)、(f)分别为常压下三颈瓶中合成的 CsPbCl₃ 和 CsPbBr₃ 纳米棒的 TEM 图。160 ℃下 2.0 h(c)(纳米盘)、2.5 h(d)(大尺寸纳米盘)和 3.0 h(e)(纳米片)合成出的二维 CsPbCl₃ 量子点的 TEM 图。160 ℃下 3.0 h(g)(纳米盘)、4.0 h(h)(大尺寸纳米盘)和 5.0 h(i)(纳米片)合成出的 CsPbBr₃ 量子点的 TEM 图。
- Fig. 10 (a)Schematic of the formation of 2-D CsPbX₃ nanoplates(NPLs) and nanosheets(NSs) by the oriented attachment of CsPbX₃ nanorods. TEM images of CsPbCl₃(b) and CsPbBr₃(f) nanorods synthesized in three-neck round bottom flasks under atmospheric pressure. TEM image of 2-D CsPbCl₃quantum dots grown at 160 °C for 2.0 h(c)(NPLs), 2.5 h (d)(large NPLs), and 3.0 h(e)(NSs). TEM images of CsPbBr₃ quantum dots grown at 160 °C for 3.0 h(g) (NPLs), 4.0 h(h)(large NPLs), and 5.0 h(i)(NSs).

此外,Chen 等^[25]研究了反应温度对量子点 尺寸的影响,并进而探究了不同尺寸时钙钛矿量 子点的光学性能。研究结果表明,随着反应温度 从 100 ℃增加到 180 ℃,样品的平均尺寸明显增 加(如图 11)。相应地,其发光波长随着量子点尺 寸的增加从 493 nm 红移到 531 nm,发光颜色从 蓝色变化为绿色。除了反应温度的影响,不同沉 淀剂也对量子点尺寸产生影响,进而改变了量子 点的光学特性。如 Yuan 等^[26]研究了不同的沉淀 剂对钙钛矿量子点 CsPb(Br_{0.5}I_{0.5})₃尺寸的影响, 他们发现虽然刚合成的样品与经过异丙醇、丁醇 和丙酮纯化的量子点的平均尺寸有稍许变化,但 其吸收和荧光光谱发生了明显变化,这主要是由 于在纯化过程中卤素离子的变化造成的。



- 图 11 120(a),140(b),160(c),180(d) ℃下合成的胶体 CsPbBr₃ 量子点的 TEM 图像及其尺寸直方分布图。(d)中的 插图为 CsPbBr₃ 量子点的 HRTEM 图。
- Fig. 11 Four typical TEM images of colloidal CsPbBr₃ quantum dots synthesized at 120(a), 140(b), 160(c), 180(d) °C and their corresponding size distribution. Inset of (d) is HRTEM image of one typical CsPbBr₃ quantum dots.

3.2 晶体结构调控

传统半导体材料多为原子晶体,与它们不同 的是,卤化物钙钛矿材料是一种离子晶体。钙钛 矿的结构通式是 AMX,,其中 A 和 M 是不等价的 阳离子,X是阴离子。目前研究比较多的卤素钙 钛矿半导体材料主要包括两大类:有机-无机复合 钙钛矿(A为有机一价离子,如甲胺离子)和全无 机钙钛矿(A主要是铯离子)。其主要结构为:一 个 M 位离子与6个卤离子形成八面体单元,这种 八面体单元共顶相接无限延伸形成框架结构,而 A 位的一价阳离子嵌在八面体围成的空隙中,主 要起稳定结构的作用(如图 12)。本文主要研究 全无机钙钛矿。根据环境温度和体系总能量的不 同,CsPbX,材料具有斜方相(Orthorhombic)、四方 相(Tetragonal)和立方相(Cubic)3种晶型结构, 且立方相为高温下稳定存在的结构^[27-29]。而绝 大多数实验结果表明,通过高温注射法所得到的 全无机钙钛矿量子点均具有立方相结构,这可归

因于高的合成温度和表面效应的共同作用^[4]。 而尺寸的减小有利于提高立方相结构的稳定性, 因此室温下,不同组分的 CsPb X_3 量子点也均以立 方相结构稳定存在。但对于 CsPbI₃ 量子点来说, 立方相为亚稳态,当尺寸较大时,立方相 CsPbI₃ 量子点会逐渐转变为斜方相,禁带宽度(E_s)增 大,光学性能减退。但尺寸为4~15 nm 的立方相 CsPbI₃ 量子点通常可以稳定存在数月^[4]。



图 12 钙钛矿的晶体结构 Fig. 12 Crystal structure of perovskite

根据早期报道, CsPbBr₃量子点具有两个相 变温度,正交相低于 88 °C,立方相高于 133 °C。 然而, Chen 等^[25]研究了不同温度下钙钛矿的晶 相,观察到当温度从 100 °C 升高到 180 °C 时不发 生相变,分别为(100)、(110)、(111)、(200)、 (210)、(211)、(220)和(300)晶面;另一个明显 的现象是随着温度升高(≥150 °C),一些峰变得 更尖锐,说明相比低温,高温下的结晶度更高。另 外, Nedelcu 等^[14]探究了阴离子交换对钙钛矿晶 型的影响,发现随着阴离子交换,晶型没有发生变 化,均为立方相,但峰位呈现线性的偏移(如图 13),符合 Vegard 定律,这表明经离子交换后形成 了均匀的固溶体。



- 图 13 CsPbBr₃ 量子点及与 PbCl₂ 和 PbI₂ 进行阴离子交 换之后的 CsPbCl₃ 和 CsPbI₃ 的 XRD 图
- Fig. 13 Powder X-ray diffraction(XRD) patterns of the parent CsPbBr₃ quantum dots and anion-exchanged samples(using PbCl₂ and PbL₃ as halide sources)

3.3 钙钛矿量子点的发光性能

3.3.1 阴离子类型对发光性能的影响

钙钛矿量子点具有元素可调的光致发光特 性,通过把卤化物原料 Pb X_2 和 CsPb X_3 混合或改 变 CsPb X_3 量子点中卤素 X 的种类和比例,可以实 现其发光特性的调节。将 CsPbBr₃ 调节为 CsPbI₃, 其离子交换机制受表面反应限制,其交换可以发 生在钙钛矿所有的卤素阴离子位点上。固体中也 可以发生 CsPb X_3 的离子交换反应,只要将干燥的 CsPb X_3 量子点嵌入到卤化盐(KCl,KBr 或 KI)中 即可实现。2015年,Protesescu 课题组^[4]采用混 合原料 Pb X_2 的方法首次合成出了发光性质随卤 离子种类改变而改变的 CsPb X_3 量子点。在 CsPb X_3 量子点中的卤素可以是单一的 Cl、Br、I, 或是 Cl_xBr_yI_{1-x-y},(0 $\leq x, y \leq 1$)。通过控制其卤 素类型就可以得到从近紫外到近红外的发光光 谱。当 Cl_xBr_yI_{1-x-y}中 Cl 元素成分较多时所得波
长较短,当 I 元素成分较多时所得波长较长,而
CsPbBr₃通常发绿光。根据国际照明委员会
(CIE)的色度图显示,所得到的色域达到 40%,优
于国家电视标准委员会(NTSC)的标准值。另外,
无需壳层保护和特殊的表面钝化处理,全无机
CsPbX₃钙钛矿的荧光量子产率就可以达到 90%
以上并且具有较窄的半峰宽,这使得其在光学以
及光电器件方面有着非常广阔的应用前景。
3.3.2 温度对发光性能的影响

Shi 等^[30]发现 CsPbX₃ 量子点的发光性质会 受温度的影响(如图 14)。当温度从 10 K 升高至 300 K 时, CsPbBr₃ 量子点的发射光谱发生蓝移。 且有实验证明这种发光特性随温度变化的现象只 发生在低温区域,在温度较高(300~373 K)时, 其发光并不受温度影响。同样地,为了确认发光 性质, Yuan 等^[31]研究了温度对发射光谱的影响, 探究了温度从 80 K 变化到 310 K 光谱的移动,与 Shi 等的报道结果一致。



- 图 14 CsPbBr₃ 量子点的荧光光谱温度在 10~300 K 之 间的变化图
- Fig. 14 Temperature-dependent PL spectra of the CsPbBr₃ quantum dots taken from 10 K to 300 K

3.3.3 杂质离子对发光性能的影响

在半导体晶格中通过掺杂的方式引入杂质能 够有效改变半导体的性质,极大地影响半导体的 性能。例如,Son、Sheldon 和 Zhang 研究组^[32-34]证 明了 Mn^{2+} 可以引入到钙钛矿 CsPb X_3 量子点的晶 格中,掺锰前后晶体的结构如图 15 所示。与 CsPb X_3 晶体相比,掺 Mn^{2+} 后的晶体具有更高的 稳定性。Zou 等^[35]对掺 Mn^{2+} 后的稳定性进行了 系统的研究(如图 16(a)),对 $Mn^{2+}(4.3\%)$ 掺杂 的 CsPb X_3 和纯 CsPb X_3 进行不同温度下的热稳定 性测试。结果表明,CsPb X_3 虽然在低温下能够保 持一定的稳定性,但是 $Mn^{2+}(4.3\%)$ 掺杂的 CsPb X_3



图 15 (a) 立方钙钛矿 CsPbX₃ 和 CsMnX₃ 的晶体结构示意图; (b) 用较小的 Mn²⁺ 取代 Pb²⁺ 后立方钙钛矿 CsPbX₃ 晶体 晶格收缩示意图。

Fig. 15 (a) Schematic illustration showing the crystal structures of cubic perovskite $CsPbX_3$ and $CsMnX_3$. (b) Schematic illustration showing the lattice contraction in cubic perovskite $CsPbX_3$ crystal after the substitution of Pb^{2+} with smaller Mn^{2+} .



- 图 16 (a)在 100,150,200 ℃下通过加热/冷却 3 次,循环探讨 CsPbBr₃: Mn(4.3%)和 CsPbBr₃ 量子点的荧光强度随温度变化情况;(b)把不同 Mn²⁺掺杂量的 CsPbBr₃ 量子点旋涂在载玻片表面,在紫外灯照射下其荧光照片随时间的变化情况。
- Fig. 16 (a) Temperature-dependent PL intensities for excitonic luminescence of $CsPbBr_3$: Mn (4.3%) and pure $CsPbBr_3$ quantum dots *via* three heating/cooling cycles at 100, 150, 200 °C, respectively. (b) PL emission photographs for $CsPbBr_3$: Mn quantum dots coated on the surface of a glass slide with different Mn^{2+} contents from 0 to 6.2% taken at daylight or under UV irradiation at indicated time period.

不仅在低温下能够保持一定的稳定性,在高温下 也能够很好地保持稳定。另外,纯 CsPbX, 膜在室 温空气环境中保存 30 d 之后,已经几乎没有了发 光,而所有的 Mn²⁺掺杂的 CsPbX, 膜保存 120 d 后,发光强度仍能保持在原来的 60% 以上(如图 16(b))。

另外, Chen 等^[36]制备了不同锰/铅含量比的 锰掺杂的 CsPbBr, 钙钛矿量子点并研究了其光致 发光性质,发现随着 Mn/Pb 比例的增加, CsPbBr₃: Mn 量子点的荧光量子产率逐渐增加。当 Mn/Pb 比例为 2:1时其荧光量子产率最大,达到 62%,且 随着温度的升高,发光强度逐渐增大,峰位发生 蓝移。

除了 Mn²⁺离子外, Sn²⁺和 Al³⁺的掺杂也受到 了研究者们的关注。例如, 2017 年, Wang 等^[37] 使用稳定性更高的 Sn 元素部分取代 Pb,并采用 常用的一步反应法,得到了荧光量子产率高达 83%的 CsPb_{1-x}Sn_xBr₃量子点,并把这些量子点作 为发光材料用在了发光二极管中。

另外, Al³⁺的掺杂还能使 CsPbBr₃ 量子点的 光致发光光谱发生蓝移,得到稳定的蓝光发射^[38] (如图 17)。这可能是由于:(1) Al³⁺的掺杂引入 了新的带隙,颗粒尺寸的改变引起的量子限域效 应使发射光谱发生蓝移;(2) AlBr₃ 的引人会形成二 聚体,引起钙钛矿光谱的蓝移。Al³⁺掺杂的蓝光 CsPbBr₃ 量子点膜比绿光 CsPbBr₃ 量子点膜表现出 更高的热稳定性,当温度降至室温时,蓝光 CsPbBr₃ 量子点膜的发光强度与热处理前的几乎相同。Al³⁺ 掺杂的蓝光 CsPbBr₃ 量子点不仅表现出更好的稳定



图是样品在紫外线照射下的照片;(d)铝与钙钛矿晶格结合的结构示意图。

Fig. 17 Absorption spectra(a) , photoluminescence spectra(b) and temperature-dependent PL intensities(c) of Al-doped and undoped CsPbBr₃ and CsPb(Br/I)₃ quantum dots. Insets of (b) are photographs of the sample under UV excitation.
(d) Schematics showing the Al bound to host lattice constituents in cluster form.

性,而且避免了由于不同卤化物量子点的混合物 中的阴离子交换引起的颜色漂移问题。

3.4 无铅全无机钙钛矿量子点

目前研究较为广泛的全无机钙钛矿量子点是 CsPbX,,并且在光电性能和应用方面取得了突 破。然而铅元素的毒性制约了该材料的进一步推 广应用,因此发展无铅全无机钙钛矿量子点也成 为了广大科学工作者关注的焦点。在 $CsPbX_3$ 结 构中,Cs元素可被 Rb元素替代,Pb元素可被 Sb、 Bi、Sn 等元素替代,由这些元素组合的钙钛矿纳 米材料取得了一定的进展^[3945]。如 Lou 等^[43]采 用高温热注入法合成出了 Cs₃Bi₂Br_a纳米材料,通 过调控表面配体种类可有效改善其发光性能,其 荧光量子产率为 22%;通过调控卤素离子的种 类,其发光波长可从380 nm 调节到526 nm,荧光 量子产率可在2.3%~62%范围内进行调控。另 外,该量子点粉末在180 ℃下加热1h,其发光性 能变化较小,说明该量子点材料具有较好的热稳 定性。除了对 Pb 离子进行取代,用其他离子对 Cs离子进行取代在一定程度上也增加了钙钛矿 纳米材料的稳定性,例如,2018年,Wang等^[45]提

出用油酸铷进行阳离子交换制备钙钛矿纳米材料, 由于油酸铯的存在,使得钙钛矿材料由 CsPbBr₃向 CsPbBr₃/Rb₄PbBr₆核壳结构纳米晶转变,壳层材料 的包覆提高了该材料的光学稳定性,在二极管(450 nm,175 mW·cm²)照射 42 h 后,CsPbBr₃/Rb₄PbBr₆ 纳米晶溶液的荧光强度仍然能够保持原来的 90%, 甚至比相同条件下的传统 CdSe/CdS 量子点稳定(在 相同条件下照射 18 h 之后,荧光强度已经下降了 50%),这一方法为制备高效、高稳定性的钙钛矿光 电器件提供了坚实的基础。虽然无铅钙钛矿量子点 材料在合成上取得了一定的进展,但其与铅基钙钛 矿量子点材料相比在光学性能和光电应用方面还有 一定的差距,因此无铅钙钛矿量子点材料的研究还 有较大的空间。

4 钙钛矿量子点发光二极管研究进展

2015年,南京理工大学 Zeng 等^[7] 首次报道 了基于全无机 CsPbX₃ 量子点的发光二极管,以 PEDOT: PSS 和 PVK 为空穴注入/传输层材料、以 TPBi 为电子传输层材料构筑了橙、绿、蓝三色量 子点发光二极管。但是当时器件性能较差,最大 外量子效率不到1%,最大亮度不到1000 cd·m⁻², 并且开启电压也较高,均在4V以上。经过近几 年的努力,研究者们通过改进CsPbX,量子点合成 方法、表面配体、界面修饰以及改善发光二极管器 件结构等方式,大幅度提升了器件的性能。例如, 在CsPbBr,量子点表面包覆一层薄的长链氨基 PPABr,使表面缺陷得到了有效抑制,荧光量子产 率高达85%;把该材料应用于量子点发光二极管 中,制备出的器件的最大外量子效率达到了15.7%, 最大亮度达到了 18 600 cd · m^{-2[46]}。对 CsPbI₃ 量子点进行苯乙胺配体交换,使红光 CsPbI,量子 点的荧光量子产率高达95%,基于该材料的发光 二极管的最大外量子效率高达 14.08% [47]。此 外,2018年,Wei 等^[6] 在已合成的 CsPbBr, 钙钛矿 中加入 MABr 添加剂(其中 MA 为甲胺 CH₃NH₃),由 于其在溶剂中溶解度的不同将会形成 CsPbBr₄/ MABr 准核/壳结构。MABr 壳层的形成能够使 CsPbBr, 晶体表面的缺陷得到一定程度的钝化, 提高了光致发光量子效率,另外 MABr 壳层的形 成还有利于平衡量子点发光二极管中的电荷的注 入,因此,以该量子点为发光材料所构筑的发光二 极管的最大外量子效率高达 20.3% (如图 18)。 同年, Chiba 等^[48]用碘化油酸铵和芳基苯胺氢碘 酸对 CsPbBr, 进行阴离子交换, 使得荧光光谱红 移至649 nm,基于该量子点构筑的量子点发光二 极管的最大外量子效率高达21.31%。尽管全无 机钙钛矿发光二极管的效率和亮度都得到了较大 程度的提升,但是器件的稳定性还有待进一步提 高。之前所报道的量子点发光器件在初始亮度为 100 cd · m²时的寿命不超过 50 h,这可能是由于 钙钛矿膜中含有较大的颗粒,从而存在较多的界 面缺陷态,引起不必要的非辐射复合,降低了量子 点的发光效率,进而影响了发光二极管的寿命。 为了解决这一问题,2019年,Wang等^[49]通过引 人三氟乙酸根离子有效地钝化钙钛矿量子点的表 面缺陷,在此基础之上制备出了无孔的小晶粒全 无机钙钛矿薄膜,其荧光量子产率达到了57%, 基于该材料制备的发光二极管的最大电流效率和 外量子效率分别达到了 32 cd · A⁻¹和 10.5%。 更重要的是该器件具有很长的寿命,在初始亮度 为100 cd · m⁻²时,器件寿命超过了 250 h,是目 前最高的器件寿命。然而相对于镉基发光二极管 的寿命,全无机钙钛矿发光二极管的寿命仍然较 短,不能够满足显示和照明的商业化要求,还有待 进一步的提高。



- 图 18 (a)器件结构图示意图;(b)性能最佳的量子点发 光二极管的最大外量子效率随亮度变化曲线;(c) 量子点发光二极管的电致发光照片。
- Fig. 18 (a) Configuration of the perovskite QLEDs. (b) EQE-L characteristics of the best-performing perovskite LEDs. (c) Photographs of perovskite LED devices.

白光发光二极管(WLED)由于功耗低、寿命长、 响应快、尺寸紧凑,在显示和照明方面有着广阔的发 展空间。而全无机钙钛矿由于具有良好的光电性 能,被广泛应用于构筑白光发光二极管。然而,尽管 钙钛矿量子点的亮度很高,但它们较差的稳定性以 及不同卤化物量子点粒子间的阴离子交换反应仍然 是阻碍它们实际应用的主要问题。根据 Palazon 等^[50]的研究,用 X 射线照射 CsPbX₃ 可以使包覆在 量子点表面的有机配体分子间形成 C — C 键,从而 增强稳定性。Sun 等^[51]选择(3-氨基丙基)三乙氧基 硅烷(APTES)作为全无机钙钛矿量子点的封端剂和 SiO₂ 基质的前驱体, APTES 不仅有利于 PbX₂ 的溶 解,还能加快量子点的表面钝化,通过原位缓慢水解 有机硅封端剂形成交联介质覆盖在量子点表面进而 形成钙钛矿量子点/二氧化硅复合材料。这种材料 能够保持较窄的半峰宽和较高的荧光量子产率,把 红光和绿光量子点/二氧化硅复合材料与蓝光基片 混合构筑白光发光二极管,其功率效率达到了 61.2 lm·W⁻¹。以上结果表明表面包覆聚合物是提高钙 钛矿量子点稳定性的一种有效方式。2019 年, Wu 等^[52]在不稳定的 CsPbBr₃ 量子点表面包覆一层疏水 性长链聚马来酸酐-十八烷(PMAO)作为包覆层,显 著提高了该材料的稳定性。在紫外光照射 144 h 后, 该材料的荧光强度仍能保持 90% 以上;在空气中暴 露 40 d 后,荧光强度仅下降了很小一部分;把该材料放入水中 24 h,材料的荧光强度仍能保持原来的60%。把这种材料与市场上售卖的红光荧光粉和蓝光 hrGaN 基片混合构筑白光发光二极管,器件的功率效率达到了56.6 lm · W⁻¹(如图 19)。Qiu 等^[53]报道了采用一步反应法直接将 CsPbX₃量子点均匀生长在二维六方氮化硼纳米片(h-BN NSs)上形成一种原 CPX@h-BN(X = Cl, Br, I)纳米片复合材料,这种材料即使在高温下也能保持较高的稳定性,把该材料加热至 120 ℃高温时,其发光强度仍可以保持室温下的 80%,约为纯钙钛矿的 6 倍。利用所制备的蓝、绿、红三色 CPX@ BN-E 粉末构筑了白光 LED器件,具有良好的热白光发射性能。



图 19 (a) 正向偏压电流为 20 mA 时白光发光二极管的电致发光光谱;(b) CIE1931 色度坐标;(c) 器件的功率效率和亮度随电流的变化曲线;(d) 在 20 mA 电流下器件的发光照片。

Fig. 19 (a) White emission spectrum at a forward-bias current of 20 mA. (b) Color coordinate in CIE1931 diagram. (c) Characteristics of power efficiency and luminance under different forward-bias currents. (d) Photograph of a working WLED at 20 mA current.

5 结论与展望

总之,自2015年开始,全无机钙钛矿量子点受 到了世界范围内广大科学工作者的关注。经过三四 年的努力,无论在光学性质研究方面还是在光电器 件应用方面都取得了快速发展。本文系统描述了全 无机钙钛矿的多种液相合成方法,介绍其形貌、尺 寸、晶体结构的调控及不同反应参数对发光性能的 影响,最后概述了钙钛矿量子点发光二极管方面的 应用进展。然而,尽管全无机钙钛矿量子点有着如 此迅速的进展,但仍有许多问题亟待解决:

(1)目前钙钛矿的主要研究对象集中在含铅 材料,但是铅元素的毒性限制了其进一步发展。 而对于无铅钙钛矿量子点的研究仍然处于一个萌 芽阶段,其光电性质与铅基钙钛矿量子点还有较 大差距。尽管在不同的卤化物钙钛矿中,人们已 经成功地实现用锡、铋、锰、镉等金属元素取代铅 元素^[54],在一定程度上降低了钙钛矿的毒性,并 改善了钙钛矿的光学性质,但是这种无铅钙钛矿 量子点材料仍然存在一定的问题,例如:锡基钙钛 矿的光学带隙比铅基钙钛矿更窄,并且由于其较 差的稳定性及自掺杂效应的影响,使其光学性能 受到了严重限制^[45]。虽然铋基及其他过渡元素 相关的钙钛矿稳定性有了较大改善,但它们的光 学带隙通常较大,影响其光伏性能^[54]。

(2)离子掺杂的研究为钙钛矿量子点的光学性 能及对阴离子交换的影响提供了一些新的解释。而 与锰掺杂的II-IV族半导体量子点相比,锰掺杂钙钛矿 量子点需要相对较高浓度的前驱体,这不仅会干扰 锰离子掺杂浓度的精确计算,也会增加提纯过程的 复杂性,因此需要进一步优化其掺杂过程。

(3)在有关钙钛矿最初的研究中,薄膜质量 限制了其在光电器件中的应用,近年来国内外科 学工作者通过各种方法来提高钙钛矿薄膜的质 量,从而提高了其光电器件性能。目前钙钛矿薄 膜的质量较高,基于钙钛矿薄膜的发光二极管的 最大外量子效率已经高达 20% 以上,可以与有机 发光二极管及镉基量子点发光二极管相媲美,但 是其稳定性及器件寿命仍然远远低于有机发光二 极管及镉基量子点发光二极管,因此进一步改善 全无机钙钛矿薄膜稳定性并进而提高其发光二极 管的寿命是亟待解决的事情。

(4)随着全无机钙钛矿研究的快速发展,双钙 钛矿的研究也逐渐走进人们的视野,并合成出了不 同类型的双钙钛矿材料,构成一个庞大的新型无铅 双钙钛矿家族^[55]。根据第一性原理,其中有11种化 合物的带隙适合太阳能电池应用^[56]。与铅离子相 比,铋离子与锑离子的尺寸更小,可以在晶格中采用 更小的无机阳离子来使其稳定,为获得稳定性较好 的无机卤化物双钙钛矿开辟了道路。然而,获得高 质量的双钙钛矿薄膜仍然面临着巨大的挑战,有关 其光电器件的性能还有待进一步优化。

(5)任何的实验研究都需要理论基础的支持,而钙钛矿在理论基础方面的研究仍然很薄弱,因此应进一步加深钙钛矿理论方面的计算,并分析其物理特性,为实验研究提供可靠的理论支撑。

参考文献:

- SWARNKAR A, CHULLIYIL R, RAVI V K, et al. Colloidal CsPbBr₃ perovskite nanocrystals: luminescence beyond traditional quantum dots [J]. Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 2015,54(51):15424-15428.
- [2] MÜLLER C K. Crystal structure and photoconductivity of cæsium plumbohalides [J]. Nature, 1958, 182(4647): 1436.
- [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., 1997,72-74:377-379.
- [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); 3692-3696.
- [5] LIAO M L, SHAN B B, LI M. In situ Raman spectroscopic studies of thermal stability of all-inorganic cesium lead halide (CsPbX₃, X = Cl, Br, I) perovskite nanocrystals [J]. J. Phys. Chem. Lett., 2019,10(6):1217-1225.
- [6] LIN K B,XING J,QUAN L N, et al. Perovskite light-emitting diodes with external quantum efficiency exceeding 20 percent [J]. Nature, 2018,562(7726):245-248.
- [7] SONG J Z, LI J H, LI X M, et al. Quantum dot light-emitting diodes based on inorganic perovskite cesium lead halides (CsPbX₃) [J]. Adv. Mater., 2015,27(44):7162-7167.
- [8] XU H W, WANG J, XUAN T T, et al. Convenient and large-scale synthesis of high-quality, all-inorganic lead halide perovskite nanocrystals for white light-emitting diodes [J]. Chem. Eng. J., 2019, 364:20-27.
- [9] HUANG H, BODNARCHUK M I, KERSHAW S V, et al. Lead halide perovskite nanocrystals in the research spotlight: stability and defect tolerance [J]. ACS Energy Lett., 2017,2(9):2071-2083.
- [10] SWARNKAR A, MIR W J, NAG A. Can B-site doping or alloying improve thermal-and phase-stability of all-inorganic CsPbX₃(X = Cl, Br, I) perovskites? [J]. ACS Energy Lett., 2018,3(2):286-289.
- [11] WANG S, YU J H, ZHANG M Y, et al. Stable, strongly emitting cesium lead bromide perovskite nanorods with high optical gain enabled by an intermediate monomer reservoir synthetic strategy [J]. Nano Lett., 2019,19(9):6315-6322.
- [12] ZHANG D D, EATON S W, YU Y, et al. Solution-phase synthesis of cesium lead halide perovskite nanowires [J]. J. Am. Chem. Soc., 2015,137(29):9230-9233.

- [13] CHEN X, PENG L C, HUANG K 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.
- [14] 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.
- [15] AKKERMAN Q A, D'INNOCENZO V, ACCORNERO S, et al. . Tuning the optical properties of cesium lead halide perovskite nanocrystals by anion exchange reactions [J]. J. Am. Chem. Soc., 2015,137(32):10276-10281.
- [16] LI X M, WU Y, ZHANG S L, 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.
- [17] SUN S B, 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):3648-3657.
- [18] LONG Z, REN H, SUN J H, et al. High-throughput and tunable synthesis of colloidal CsPbX₃ perovskite nanocrystals in a heterogeneous system by microwave irradiation [J]. Chem. Commun., 2017,53(71):9914-9917.
- [19] IMRAN M, DI STASIO F, DANG Z Y, et al. Colloidal synthesis of strongly fluorescent CsPbBr₃ nanowires with width tunable down to the quantum confinement regime [J]. Chem. Mater., 2016,28(18):6450-6454.
- [20] DU Z T, FU D F, YANG T, et al. Photo detectors with ultra-high detectivity based on stabilized all-inorganic perovskite CsPb_{0.922}Sn_{0.078}I₃ nanobelts [J]. J. Mater. Chem. C, 2018,6(23):6287-6296.
- [21] SHAMSI J, DANG Z Y, BIANCHINI P, et al. Colloidal synthesis of quantum confined single crystal CsPbBr₃ nanosheets with lateral size control up to the micrometer range [J]. J. Am. Chem. Soc., 2016,138(23):7240-7243.
- [22] YUAN Y, LIU Z, LIU Z, et al. Photoluminescence and self-assembly of cesium lead halide perovskite nanocrystals: effects of chain length of organic amines and reaction temperature [J]. Appl. Surf. Sci., 2017,405:280-288.
- [23] BEKENSTEIN Y, KOSCHER B A, EATHON S W, et al. Highly luminescent colloidal nanoplates of perovskite cesium lead halide and their oriented assemblies [J]. J. Am. Chem. Soc., 2015,137(51):16008-16011.
- [24] LI Z J, HOFMAN E, DAVIS A H, et al. General strategy for the growth of CsPbX₃ (X = Cl, Br, I) perovskite nanosheets from the assembly of nanorods [J]. Chem. Mater., 2018, 30(11):3854-3860.
- [25] CHEN W W,XIN X,ZANG Z G, et al. . Tunable photoluminescence of CsPbBr₃ perovskite quantum dots for light emitting diodes application [J]. J. Solid State Chem., 2017,255:115-120.
- [26] YUAN L, PATTERSON R, WEN X M, et al. Investigation of anti-solvent induced optical properties change of cesium lead bromide iodide mixed perovskite (CsPbBr_{3-x}I_x) quantum dots [J]. J. Colloid Interface Sci., 2017,504;586-592.
- [27] SHARMA S, WEIDEN N, WEISS A. Phase diagrams of quasibinary systems of the type: ABX_3 - $A'BX_3$; ABX_3 - ABX_3 , and ABX_3 - ABX_3' ; X = halogen [J]. Z. Phys. Chem., 1992,175(1):63-80.
- [28] TROTS D M, MYAGKOTA S V. High-temperature structural evolution of caesium and rubidium triiodoplumbates [J]. J. Phys. Chem. Solids, 2008,69(10):2520-2526.
- [29] STOUMPOS C C, MALLIAKAS C D, KANATZIDIS M G. Semiconducting tin and lead iodide perovskites with organic cations: phase transitions, high mobilities, and near-infrared photoluminescent properties [J]. Inorg. Chem., 2013,52(15):9019-9038.
- [30] SHI Z F, LI Y, ZHANG Y T, et al. . High-efficiency and air-stable perovskite quantum dots light-emitting diodes with an all-inorganic heterostructure [J]. Nano Lett., 2017,17(1):313-321.
- [31] YUAN S, WANG Z K, ZHUO M P, et al. Self-assembled high quality CsPbBr₃ quantum dot films toward highly efficient light-emitting diodes [J]. ACS Nano, 2018, 12(9):9541-9548.
- [32] LIU W Y, LIN Q L, LI H B, et al. Mn²⁺-doped lead halide perovskite nanocrystals with dual-color emission controlled by halide content [J]. J. Am. Chem. Soc., 2016,138(45):14954-14961.
- [33] PAROBEK D, ROMAN B J, DONG Y T, et al. Exciton-to-dopant energy transfer in Mn-doped cesium lead halide perovskite nanocrystals [J]. Nano Lett., 2016,16(12):7376-7380.
- [34] LIU H W, WU Z N, SHAO J R, *et al.* CsPb_xMn_{1-x}Cl₃ perovskite quantum dots with high Mn substitution ratio [J]. ACS Nano, 2017, 11(2):2239-2247.
- [35] ZOU S H, LIU Y S, LI J H, et al. Stabilizing cesium lead halide perovskite lattice through Mn(II) substitution for air-stable light-emitting diodes [J]. J. Am. Chem. Soc., 2017,139(33):11443-11450.
- [36] 陈肖慧,季思航,袁曦,等. Mn 掺杂 CsPbCl₃ 钙钛矿量子点的发光性质 [J]. 发光学报, 2018,39(5):609-614. CHEN X H,JI S H,YUAN X,*et al.*. Photoluminescence properties of Mn doped CsPbCl₃ perovskite quantum dots [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2018,39(5):609-614. (in Chinese)

- [37] WANG H C, WANG W G, TANG A C, et al. High-performance CsPb_{1-x}Sn_xBr₃ perovskite quantum dots for light-emitting diodes [J]. Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 2017,56(44):13650-13654.
- [38] LIU M, ZHONG G H, YIN Y M, et al. Aluminum-doped cesium lead bromide perovskite nanocrystals with stable blue photoluminescence used for display backlight [J]. Adv. Sci., 2017,4(11):1700335-1-8.
- [39] WANG X T, ZHANG T Y, LOU Y B, et al. All-inorganic lead-free perovskites for optoelectronic applications [J]. Mater. Chem. Front., 2019,3(3):365-375.
- [40] KRISHNAMOORTHY T, DING H, YAN C, et al. Lead-free germanium iodide perovskite materials for photovoltaic applications [J]. J. Mater. Chem. A, 2015,3(47):23829-23832.
- [41] NELSON R D, SANTRA K, WANG Y, et al. Synthesis and optical properties of ordered-vacancy perovskite cesium bismuth halide nanocrystals [J]. Chem. Commun., 2018,54(29):3640-3643.
- [42] PARK B W, PHILIPPE B, ZHANG X L, et al. Bismuth based hybrid perovskites A₃Bi₂I₉ (A: methylammonium or cesium) for solar cell application [J]. Adv. Mater., 2015, 27(43):6806-6813.
- [43] LOU Y B, FANG M Y, CHEN J X, et al. Formation of highly luminescent cesium bismuth halide perovskite quantum dots tuned by anion exchange [J]. Chem. Commun., 2018,54(30):3779-3782.
- [44] CHUNG I, LEE B, HE J Q, et al. All-solid-state dye-sensitized solar cells with high efficiency [J]. Nature, 2012, 485 (7399):486-489.
- [45] WANG B,ZHANG C Y, HUANG S Q, et al. Postsynthesis phase transformation for CsPbBr₃/Rb₄PbBr₆ core/shell nanocrystals with exceptional photostability [J]. ACS Appl. Mater. Interface, 2018, 10(27):23303-23310.
- [46] 余彬海, 卢汉光, 饶龙石, 等. 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 [J]. 发光学报, 2018, 39(4):440-448.

YU B H, LU H G, RAO L S, *et al.*. Synthesis of high quality inorganic perovskite quantum dots *via* microchannel reactor and their application in LED [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2018, 39(4):440-448. (in Chinese)

- [47] LI G P, HUANG J S, ZHU H W, et al. Surface ligand engineering for near-unity quantum yield inorganic halide perovskite QDs and high-performance QLEDs [J]. Chem. Mater., 2018, 30(17):6099-6107.
- [48] CHIBA T, HOSHI K, PU Y J, et al. . High-efficiency perovskite quantum-dot light-emitting devices by effective washing process and interfacial energy level alignment [J]. ACS Appl. Mater. Interfaces, 2017,9(21):18054-18060.
- [49] WANG H R, ZHANG X Y, WU Q Q, et al. Trifluoroacetate induced small-grained CsPbBr₃ perovskite films result in efficient and stable light-emitting devices [J]. Nat. Commun., 2019,10:665-1-10.
- [50] PALAZON F, AKKERMAN Q A, PRATO M, et al. X-Ray lithography on perovskite nanocrystals films: from patterning with anion-exchange reactions to enhanced stability in air and water [J]. ACS Nano, 2016,10(1):1224-1230.
- [51] SUN C, ZHANG Y, RUAN C, et al. Efficient and stable white LEDs with silica-coated inorganic perovskite quantum dots [J]. Adv. Mater., 2016,28(45):10088-10094.
- [52] WU H, WANG S, CAO F, et al. Ultrastable inorganic perovskite nanocrystals coated with thick long-chain polymer for efficient white light-emitting diodes [J]. Chem. Mater., 2019,31(6):1936-1940.
- [53] QIU L, HAO J R, FENG Y X, et al. One-pot in situ synthesis of CsPbX₃@ h-BN(X = Cl, Br, I) nanosheet composites with superior thermal stability for white LEDs [J]. J. Mater. Chem. C, 2019,7(14):4038-4042.
- [54] XIANG W C, TRESS W. Review on recent progress of all-inorganic metal halide perovskites and solar cells [J]. Adv. Mater., 2019,31(44):1902851.
- [55] GIUSTINO F, SNAITH H J. Toward lead-free perovskite solar cells [J]. ACS Energy Lett., 2016,1(6):1233-1240.
- [56] ZHAO X G, YANG J H, FU Y H, et al. Design of lead-free inorganic halide perovskites for solar cells via cation-transmutation [J]. J. Am. Chem. Soc., 2017,139(7):2630-2638.



刘王宇(1999 -),女,山西太原人, 在读本科生,主要从事全无机钙钛 矿量子点的研究。 E-mail: 17271126@ bjtu. edu. cn



唐爱伟(1981 -),男,山东临沂人,博 士,教授,博士研究生导师,2009 年于 北京交通大学获得博士学位,主要从 事光电功能纳米材料的构筑及光电应 用的研究。

E-mail: awtang@ bjtu. edu. cn.