



钙钛矿量子点:机遇与挑战

曾海波, 董宇辉

引用本文:

曾海波, 董宇辉. 钙钛矿量子点:机遇与挑战[J]. *发光学报*, 2020, 41(8): 940–944.

ZENG Hai-bo, DONG Yu-hui. Perovskite Quantum Dots: Opportunities and Challenges[J]. *Chinese Journal of Luminescence*, 2020, 41(8): 940–944.

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.37188/fgxb20204108.0940>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

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>

以硫氰酸亚铜作为空穴注入层的钙钛矿发光器件

Perovskite Light-emitting Devices Based on CuSCN Hole Injection Layer

发光学报. 2019, 40(4): 504–510 <https://doi.org/10.3788/fgxb20194004.0504>

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>

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>

纳米ZnO墨水的溶剂及浓度优化及其在钙钛矿太阳能电池中的应用

Solvent and Concentration Optimization of Nano-ZnO Inks and Their Application in Perovskite Solar Cells

发光学报. 2016, 37(3): 265–273 <https://doi.org/10.3788/fgxb20163703.0265>

文章编号: 1000-7032(2020)08-0940-05

钙钛矿量子点: 机遇与挑战

曾海波^{1,2*}, 董宇辉^{1,2}

(1. 纳米光电材料研究所 新型显示材料与器件工信部重点实验室, 江苏 南京 210094;

2. 南京理工大学 材料科学与工程学院, 江苏 南京 210094)

摘要: 近年来, 卤化物钙钛矿纳米材料因其优异的光电性能引起了国内外学者的广泛关注。本文回顾了钙钛矿量子点从材料到多功能应用发展中的多个“高光”时刻, 探讨了其快速发展过程中面临的机遇与挑战, 强调了该领域发展存在的瓶颈, 希望以此与广大同仁进行交流, 共同推进钙钛矿量子点的研究进程。

关键词: 卤化物钙钛矿; 量子点; 多功能应用

中图分类号: O482.31

文献标识码: A

DOI: 10.37188/fgxb20204108.0940

Perovskite Quantum Dots: Opportunities and Challenges

ZENG Hai-bo^{1,2*}, DONG Yu-hui^{1,2}

(1. Key Laboratory of Advanced Display Materials and Devices, Ministry of Industry and Information Technology,

Institute of Optoelectronics & Nanomaterials, Nanjing 210094, China;

2. College of Materials Science and Engineering, Nanjing University of Science and Technology, Nanjing 210094, China)

* Corresponding Author, E-mail: zeng.haibo@njust.edu.cn

Abstract: Halide perovskite nano materials have received wide attention in recent years due to their excellent photoelectric properties. This paper reviews the highlight moment of perovskite quantum dots during the development from materials to multi-functional applications. We then discuss the current situation of the coexistence of opportunities and challenges in the process of rapid development, and emphasize the bottleneck of this field. It is hoped to promote the development of perovskite quantum dots.

Key words: halide perovskite; quantum dots; multi-functional applications

1 引 言

基于有机-无机铅卤钙钛矿太阳能电池自2009年首次报道以来^[1], 卤化物钙钛矿可谓当之无愧的明星材料, 短短几年, 其电池验证效率已达25.2%。因其具有波长可调谐、高光吸收系数、超长载流子扩散长度等优势, 卤化物钙钛矿在包括光伏、光电探测、照明、显示、激光、闪烁体等多个光电子领域大放异彩^[2]。近年来, 通过国内外学

者们的共同努力, 钙钛矿材料在可控制备、光电性能调控、光电子领域甚至生物应用方面都取得了不错的进展。相较于其体相材料, 卤化物钙钛矿量子点的尺寸效应使其发光峰进一步窄化, 光致发光效率更高。其丰富的表面使得性能可调控范围大幅增加, 许多新颖的光学、电学性能等应运而生, 在高清显示、荧光生物标记、电化学等领域也展现出了巨大的应用潜力^[3]。本文将沿着钙钛矿量子点的发展脉络, 从基础到多功能应用展开

收稿日期: 2020-07-08; 修订日期: 2020-07-20

基金项目: 国家自然科学基金(61725402, 61904081)资助项目

Supported by National Natural Science Foundation of China(61725402, 61904081)

陈述, 并对其发展过程中的关键问题进行剖析, 希望以此助力该领域的蓬勃发展。

2 “登上神坛”的钙钛矿量子点

与传统的镉基量子点不同, 卤化物钙钛矿量子点不仅可通过改变尺寸实现发光峰位调控, 而且通过调节其卤素(即 Cl、Br、I)比例亦可实现覆盖可见光的大范围光谱移动。此外, 其合成原材料成本低廉, 制备简单, 无需包裹构筑核-壳结构, 对操作的要求相对较低, 且发光峰较其他量子点更窄^[4]。这些优点使得卤化物钙钛矿量子点迅速活跃于众多领域的应用中, 一时间可谓“登上神坛”。

基于卤化物钙钛矿量子点出色的发光特性, 将其应用于照明领域, 可实现较传统荧光粉更广的色域、更高的色纯度和显色指数。以全无机钙钛矿量子点为例, 笔者团队在室温下制备了大产率的多色量子点材料, 其红绿蓝三基色半峰宽分别为 35, 20, 18 nm, 并展示了广色域、色温可调的白光 LED^[5]。在此基础上, 为了减弱蓝光对人眼的伤害, 研究人员通过掺杂、自捕获(STE)等方法制备了单组分白光钙钛矿量子点^[6]。除了利用其优异的发光特性, 卤化物钙钛矿量子点作为电致发光层, 在高清显示中的应用与太阳能电池的发展进程可以说不相上下, 甚至更胜一筹^[7]。单看全无机钙钛矿 CsPbX₃ 量子点 LED 的发展, 自从 2015 年首次报道 LED 以来^[8], 笔者团队致力于从钙钛矿量子点材料本身出发, 对表面配体进行调控, 大幅提升了电荷注入与复合效率, 器件效率从不足 1% 快速提升至超过 16%, 屡创新高^[9-10]。经过学界同仁的努力, 综合利用活性层后处理以及器件结构改善等策略, 当前基于卤素钙钛矿量子点的红、绿 LED 器件的外量子效率已突破 20%, 蓝光也已超过 12%, 提升速度远远超过镉基及传统的有机 LED。与此同时, 卤化物钙钛矿基光电探测器也在包括响应度、探测率、响应速度在内的多方面取得了长足进步, 性能可与商用 Si 基探测器媲美, 甚至更优。鉴于卤化物钙钛矿量子点制备工艺与溶液法的兼容性, 其柔性、可弯曲光电子器件也在蓬勃发展。

而由于钙钛矿量子点的高量子产量、较低的阈值和稳定的受激辐射特性, 十分适宜于激光应用中, 引发了学界的广泛关注。在利用 CsPbBr₃

量子点作为增益介质的首次报道中, 其展现了极低的激发阈值(22 $\mu\text{J} \cdot \text{cm}^{-2}$), 比镉基量子点低一个数量级, 而增益系数相当^[11], 足见其“天赋”。在高能粒子或射线的吸收方面, 钙钛矿量子点也表现不俗。出色的吸收、光转换能力以及可见光范围可调, 使其成为了闪烁体的潜力材料。例如, Chen 等制备了一系列全无机钙钛矿量子点作为闪烁体材料, 对 X 射线进行探测, 探测限为 13 nGy \cdot s⁻¹, 远低于典型医学成像剂量。结合波长可调特性实现了多色 X 射线探测成像, 在超灵敏 X 射线探测及低剂量数字化 X 射线技术中具有广泛应用前景^[12]。笔者团队也报道了基于钙钛矿材料对核辐射的监控, 通过将核辐射中的 β 射线转换为可见光, 再利用光电效应分析可见光信号, 实现对核辐射的实时监控^[13]。

此外, 钙钛矿量子点还可在众多电化学反应中作为光催化剂材料, 如二氧化碳还原反应、析氢反应、光合作用以及废水处理等^[14]。而它迷人的光物理特性使其在电化学应用方面也屡受关注。不仅实现了稳定的强电化学发光, 而且通过添加共反应剂, 获得了高出经典的 Ru(bpy)₃²⁺/TPA 体系 10 倍的电化学发光效率^[15]。在生物领域的应用亦有所进展, 出色的发光特性使其在细胞成像中有了用武之地, 并用于体外肿瘤靶向成像^[16]。笔者团队在基于钙钛矿的免疫分析检测中亦有初步的应用研究。通过对钙钛矿进行表面功能化, 使其可在水溶液中分散, 并将其作为荧光探针进行免疫分析检测, 实现了对多种目标物的定量分析, 初步展示了钙钛矿在免疫检测中的应用潜力^[17]。

3 钙钛矿量子点发展中的“拦路虎”

由众多的应用研究报告可知, 卤化物钙钛矿量子点虽然快速发展时间不足十年, 但其应用研究早已遍地开花, 几乎可以说是“无所不能”。然而事实上, 想要实现钙钛矿量子点应用还有很多问题亟待解决, 这些问题都是横在其发展路上的“拦路虎”。从卤化物钙钛矿材料既有本征特性说起, 有三大弱点。

首当其冲的即为稳定性问题, 包括对光、氧气、湿度、热等多方面的稳定性。比如在光伏领域, 尽管其器件效率已逼近 Si 基太阳能电池, 然而实际工作时长却有很大差距。在长期光照暴晒下工作、经历风吹雨淋, 钙钛矿自身的不稳定性难

以满足应用需求,成为产业化面临的首要难题。笔者也从钙钛矿量子点的表面工程入手,提出了“等效配体”概念,利用强酸性的 4-十二烷基苯磺酸配体,有效解决了提纯与稳定性等问题,最终获得了高量子效率($>90\%$)的钙钛矿量子点,经过多次纯化后钙钛矿纳米晶仍可以保持 5 个月以上的储存稳定性^[18]。学界、产业界也通过封装、失效材料“修复”等确实大幅改善了稳定性问题,但距离应用还有漫长的路要走。在其他光电子器件领域的应用发展也或多或少受制于稳定性。这一问题在生物领域应用更加明显,生物体的水环境与其天生的“恐水”特性成了冤家。当前对于钙钛矿量子点在成像及免疫检测方面的应用报道,只是通过简单的表面功能化增强在水中的稳定性,或包裹两亲分子等隔离水分子来实现体外的检测研究,并未从根本上解决其稳定性问题。

其次,不同于传统量子点材料,钙钛矿具有离子化合物的特性,在极性溶剂中很容易离解,自身容易发生阴离子交换,具有突出的离子迁移问题。离子交换在量子点制备过程中是一把双刃剑,一方面使得钙钛矿光谱调谐变得容易,另一方面也导致混合卤素钙钛矿自身结构的不稳定性。而在器件应用中,这一特性导致的离子迁移问题,使得器件在服役时,混合卤素钙钛矿会因外加场作用产生相分离现象。即使是单一卤素成分,在场作用下,也会产生离子迁移,使得器件性能不稳定,例如,太阳能电池测试中著名的迟滞效应。针对如何抑制离子迁移现象已有不少研究,笔者团队也做了一些工作。例如,通过在 CsPbI₃ 体系中引入长链 NEA 阳离子,调控稳定 CsPbI₃ 晶相,在放置三个月后器件效率仍保持在 90%^[19],但距离实际应用还有不小差距。而离子迁移现象是由材料本征特性产生的,很难从根本上有效解决。

此外,近来对卤化物钙钛矿材料较多诟病的是其毒性。铅基钙钛矿是当前最炙手可热的研究对象,但铅对人体的神经系统、心血管系统、骨骼

系统等均有影响,并可以通过皮肤接触直接进入人体内,且铅的排出十分困难。因此对无铅钙钛矿的呼声越来越高,希望从根本上解决毒性问题。当前针对少铅、无铅钙钛矿的研究如火如荼。但截至目前,无铅钙钛矿材料的光学、电学等特性与铅基相比仍相去甚远。而铅在钙钛矿能带结构中的重要作用也在不断被验证,这一问题需要结合理论与实验共同研究推进。这里也牵扯出另一个技术实现上的难题,即如何实现钙钛矿量子点/纳米晶的包裹,继而有效抑制铅的泄露。笔者团队也将钙钛矿量子点镶嵌在单分散二氧化硅球表面,实现了在固体状态下的单分散量子点和超量子点薄膜发光,提升了其稳定性,并基于该量子点/硅球系统获得了低阈值、超窄的随机激射(发光峰半高宽仅为 5 nm)^[20]。Li 等也报道了 CsPbBr₃/TiO₂ 的核壳结构,实现了钙钛矿量子点稳定性的大幅提高^[21]。但通过 SiO₂ 等稳定物质对钙钛矿进行包裹的制备并不如报道中乐观,包裹并不完美,不能完全将其隔绝于外部环境不受影响。如能实现钙钛矿量子点的完美包覆,那么对于其表面的特定修饰等功能化问题将迎刃而解,到时,基于钙钛矿材料的生物应用、光电子器件等领域的研究将翻开新的篇章。

除了以上领域难题,针对钙钛矿量子点优异光电性能的光物理研究还十分缺乏,更深层次的机理探索还有待大家共同努力。

4 展 望

卤化物钙钛矿量子点无疑是领域内的热点材料,在材料可控制备、光电器件、电化学以及生物应用等长链条研究中遍地开花。但看似“无所不能”,实则“布满荆棘”。要想真正使其走向应用,从材料本征特性、器件性能到技术手段实现都有很大的提升空间。需要科研人员利用当前发展的红利期,继续脚踏实地、潜心钻研,解决领域内的“拦路虎”。相信在不远的将来,卤化物钙钛矿量子点的应用可以真正落到实处,而不仅仅是发表在期刊上的论文。

参 考 文 献:

- [1] KOJIMA A, TESHIMA K, SHIRAI Y, *et al.*. Organometal halide perovskites as visible-light sensitizers for photovoltaic cells [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2009, 131: 6050-6051.
- [2] 王恩胜, 余丽萍, 廉世勋, 等. 全无机钙钛矿量子点的研究进展 [J]. *材料导报*, 2019, 33(5): 777-783.
WANG E S, YU L P, LIAN S X, *et al.*. An overview on advances in all-inorganic perovskite quantum dots [J]. *Mater.*

- Rep.*, 2019, 33(5):777-783. (in Chinese)
- [3] CHEN D, CHEN X. Luminescent perovskite quantum dots: synthesis, microstructures, optical properties and applications [J]. *J. Mater. Chem. C*, 2019, 7(6):1413-1446.
- [4] LI X, CAO F, YU D, *et al.*. All inorganic halide perovskites nanosystem: synthesis, structural features, optical properties and optoelectronic applications [J]. *Small*, 2017, 13(9):1603996.
- [5] 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.
- [6] LUO J, WANG X, LI S, *et al.*. Efficient and stable emission of warm-white light from lead-free halide double perovskites [J]. *Nature*, 2018, 563(7732):541-545.
- [7] VELDHUIS S A, BOIX P P, YANTARA N, *et al.*. Perovskite materials for light-emitting diodes and lasers [J]. *Adv. Mater.*, 2016, 28(32):6804-6834.
- [8] 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):7162-7.
- [9] 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.*, 2017, 29(5):1603885.
- [10] SONG J, FANG T, LI J, *et al.*. Organic-inorganic hybrid passivation enables perovskite QLEDs with an EQE of 16.48% [J]. *Adv. Mater.*, 2018, 30(50):e1805409.
- [11] WANG Y, LI X, SONG J, *et al.*. All-inorganic colloidal perovskite quantum dots: a new class of lasing materials with favorable characteristics [J]. *Adv. Mater.*, 2015, 27(44):7101-8.
- [12] CHEN Q, WU J, OU X, *et al.*. All-inorganic perovskite nanocrystal scintillators [J]. *Nature*, 2018, 561(7721):88-93.
- [13] YU D, WANG P, CAO F, *et al.*. Two-dimensional halide perovskite as β -ray scintillator for nuclear radiation monitoring [J]. *Nat. Commun.*, 2020, 11(1):1-10.
- [14] ANH H K, TRI N D L, VAN-HUY N, *et al.*. Halide perovskite photocatalysis: progress and perspectives [J]. *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, 2020;doi.org/10.1002/jctb.6342.
- [15] LI L, ZHANG Z, CHEN Y, *et al.*. Sustainable and self-enhanced electrochemiluminescent ternary suprastructures derived from CsPbBr₃ perovskite quantum dots [J]. *Adv. Funct. Mater.*, 2019, 29(32):1902533.
- [16] YANG Z, XU J, ZONG S, *et al.*. Lead halide perovskite nanocrystals-phospholipid micelles and their biological applications: multiplex cellular imaging and *in vitro* tumor targeting [J]. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2019, 11(51):47671-47679.
- [17] DONG Y, TANG X, ZHANG Z, *et al.*. Perovskite nanocrystal fluorescence-linked immunosorbent assay methodology for sensitive point-of-care biological test [J]. *Matter*, 2020, 3(1):273-286.
- [18] YANG D, LI X, ZHOU W, *et al.*. CsPbBr₃ quantum dots 2.0: benzenesulfonic acid equivalent ligand awakens complete purification [J]. *Adv. Mater.*, 2019, 31(30):e1900767.
- [19] HAN B, CAI B, SHAN Q, *et al.*. Stable, efficient red perovskite light-emitting diodes by (α, δ)-CsPbI₃ phase engineering [J]. *Adv. Funct. Mater.*, 2018, 28(47):1804285.
- [20] LI X, WANG Y, SUN H, *et al.*. Amino-mediated anchoring perovskite quantum dots for stable and low-threshold random lasing [J]. *Adv. Mater.*, 2017, 29(36):1701185.
- [21] LI Z J, HOFMAN E, LI J, *et al.*. Photoelectrochemically active and environmentally stable CsPbBr₃/TiO₂ core/shell nanocrystals [J]. *Adv. Funct. Mater.*, 2018, 28(1):1705380.



曾海波(1977-),男,湖北鄂州人,博士,教授,南京理工大学材料学院院长,新型显示材料与器件工信部重点实验室创始人。国家杰出青年基金获得者,国家万人计划领军人才,英国皇家化学会会士,美国光学学会会士,科睿唯安全球高被引科学家(材料科学),爱思唯尔中国高被引学者(物理学和天文学)。长期从事纳米发光与光电子学研究,包括低维光电(显示、探测、能源)半导体材料的理论设计、可控合成及器件应用,尤其是聚焦新一代超高清及柔性显示需求,发展了全无机钙钛矿量子点室温合成方法及其发光器件体系、氧化锌蓝色发光机理、

锑烯二维电子材料。相应代表作单篇引用分别超过 1 000, 1 300, 1 400, 1 000 次, 被 *Nature*, *Nature Nanotechnology* 等专题评论为“first”, “initiated”, “opened”。发表 *Nature Photonics*, *Nature Communications*, *Advanced Materials* 等期刊论文 300 余篇, SCI 引用 30 000 余次, H 因子 85。获得安徽省科学技术奖一等奖、中国照明学会 LED 首创奖金奖。

E-mail: zeng. haibo@njust. edu. cn



董宇辉(1991 -), 女, 河南焦作人, 博士, 讲师。2018 年于南京理工大学获得材料科学与工程专业博士学位, 毕业后留校工作至今。目前主要从事溶液工艺构筑纳米光电子器件、无铅钙钛矿薄膜制备及其光电子器件等方面的研究。已在 *Nano Energy*, *Small* 等国际知名期刊发表 SCI 论文 20 余篇, SCI 他引 3 200 余次。目前主持国家自然科学基金委青年基金、江苏省自然科学基金委青年基金等项目。

E-mail: dong. yuhui@njust. edu. cn