



全无机钙钛矿 CsPbX_3 热稳定性研究进展

练惠旺, 康茹, 陈星中, 李杨

引用本文:

练惠旺, 康茹, 陈星中, 等. 全无机钙钛矿 CsPbX_3 热稳定性研究进展[J]. *发光学报*, 2020, 41(8): 926–939.

LIAN Hui-wang, KANG Ru, CHEN Xing-zhong, et al. Research Progress on Thermal Stability of All Inorganic Perovskite CsPbX_3 [J]. *Chinese Journal of Luminescence*, 2020, 41(8): 926–939.

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.37188/fgxb20204108.0926>

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>

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>

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-x}CsxPbI₃光电探测器

High-performance Photodetectors Based on Cs-doped(NH₂CH=NH₂)_{1-x}CsxPbI₃ Thin Film

发光学报. 2018, 39(11): 1613–1620 <https://doi.org/10.3788/fgxb20183911.1613>

广色域钙钛矿量子点/荧光粉转换白光LED

Perovskite Quantum Dot/Powder Phosphor Converted White Light LEDs with Wide Color Gamut

发光学报. 2018, 39(5): 627–632 <https://doi.org/10.3788/fgxb20183905.0627>

文章编号: 1000-7032(2020)08-0926-14

全无机钙钛矿 CsPbX_3 热稳定性研究进展

练惠旺, 康茹, 陈星中, 李杨*

(广东工业大学 物理与光电工程学院, 广东 广州 510006)

摘要:凭借高量子效率、带隙可调、制备简单、高吸光系数和高耐缺陷性的优点,全无机钙钛矿(CsPbX_3 , $X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$)材料在光电和光伏器件领域展现出较出色的应用前景。然而,现有材料热稳定性的不足降低了这些应用的耐久性和可靠性。本综述从全无机钙钛矿材料温度相关的热分解过程入手,有针对性地阐述了全无机钙钛矿热稳定性增强策略,并展示了迄今报道的高可靠性全无机钙钛矿光电和光伏器件的性能参数和应用领域。最后对今后发展热稳定全无机钙钛矿材料存在的机遇进行了展望。

关 键 词:全无机钙钛矿; 热稳定性; CsPbX_3

中图分类号: O482.31 文献标识码: A DOI: 10.37188/fgxb20204108.0926

Research Progress on Thermal Stability of All Inorganic Perovskite CsPbX_3

LIAN Hui-wang, KANG Ru, CHEN Xing-zhong, LI Yang*

(School of Physics and Optoelectronic Engineering, Guangdong University of Technology, Guangzhou 510006, China)

* Corresponding Author, E-mail: lychristina@sina.com

Abstract: In virtue of the high photoluminescence quantum yield(PLQY), tunable bandgap, facile synthesis, strong light-absorption ability and high defect tolerance, all inorganic perovskites CsPbX_3 ($X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) hold a great promise in optoelectronic and photovoltaic fields, such as solid-state lighting, lasing, solar cell, and display etc. Despite the impressive achievements, the existing inorganic perovskites still receive strong criticism for the lack of thermal stability. This is because their poor thermal stability will observably reduce the durability, reliability, and long-term stability of optoelectronic devices. Herein, in this review, the influence of temperature on the stability of inorganic perovskites is discussed. The reasons behind the thermal decomposition of inorganic perovskites including the desorption of the surface ligands and phase transition under high temperatures are analyzed as well. Subsequently, the recent strategies towards enhancing the thermal stability of CsPbX_3 , such as ions doping, surface passivation, and composite structure, are emphatically reviewed. Furthermore, the performance parameters of optoelectronic perovskites-devices with high reliability reported so far are presented. Finally, we summarize and prospect the challenge and opportunity for future development of thermally stable inorganic perovskite CsPbX_3 .

Key words: all inorganic perovskite; thermal stability; CsPbX_3

收稿日期: 2020-05-15; 修訂日期: 2020-06-04

基金项目: 国家自然科学基金(51602063); 广东省自然科学基金(2019A030310444); 广州市科技计划(2019A1515011688)资助项目

Supported by National Natural Science Foundation of China(51602063); Natural Science Foundation of Guangdong Province(2019A030310444); Science and Technology Program of Guangzhou(2019A1515011688)

1 引言

全无机钙钛矿 (CsPbX_3 , $X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) 由于具有高吸光系数、高耐缺陷性、高荧光量子效率(最高可达 95% 以上)、窄半峰宽(12~42 nm)、可调谐全可见光谱(410~700 nm)以及简单全溶液处理的优势^[1-8], 在光电和光伏器件领域具有广阔的应用前景^[9-19]。但是, 这些优良的光学性能具有温度依赖性: 即在常温工作条件时, 全无机钙钛矿材料和光电器件具有高达 90% 的量子效率、15.14% 的功率转换效率以及稳定的工作时间, 但是当温度高于 80 °C 或当功率密度高于 1 700 mW/cm² 时, 他们仅表现出小于 1% 的量子效率、6.2% 的光电转换效率以及小于 20 h 的工作时间^[20-22]。

这些明显的光电性能降低源于全无机钙钛矿材料的低热稳定性。进一步来说, 全无机钙钛矿的低热稳定性主要因为表面配体脱落和结构相变形成非钙钛矿相所致。例如, Sargent 等^[23] 就曾提出油酸与油胺表面的质子转移过程会导致全无机钙钛矿表面的长链配体丢失。最近, Liao 等^[24] 通过研究 CsPbX_3 纳米晶体的低温-高温原位光谱, 指出钙钛矿温度猝灭与温度变化的连续相变过程有关。

为解决 CsPbX_3 热稳定性问题, 国内外研究学者提出了若干方法, 总体可概括为离子掺杂、表面钝化和复合结构。通过上述方法, 全无机钙钛矿材料的热稳定性和可靠性得到了不断增强, 如 $\text{CsPbBr}_3/\text{Cs}_4\text{PbBr}_6$ 复合物在 150 °C 的温度下加热 22 h 并冷却至室温后, 量子效率依然可以保持 70% 以上^[19]; 在 200 °C 高温加热后可以维持超过 30% 的量子效率^[22]。随着材料热稳定性增强, 钙钛矿光电器件的可靠性也不断提升。最近报道的钙钛矿白光 LED 在 20 mA 工作电流下, 能稳定工作超过 1 100 h^[19]; 发光二极管在高功率密度(1.7×10^3 mW/cm⁻²) 激发条件下稳定工作超过 400 h^[22]。

本综述从低热稳定性起源、已有的热稳定性改善策略及全无机钙钛矿器件的可靠性进展三个方面展开论述, 最后对全无机钙钛矿材料未来发展作出了展望。

2 全无机钙钛矿低热稳定性起源

2.1 表面配体脱落

全无机钙钛矿结构通常用 ABX_3 表示, 其中 A 位主要是 Cs^+ , 满足形成稳定钙钛矿相的晶体容许因子(0.8~1.0)要求^[5]。B 位是二价阳离子

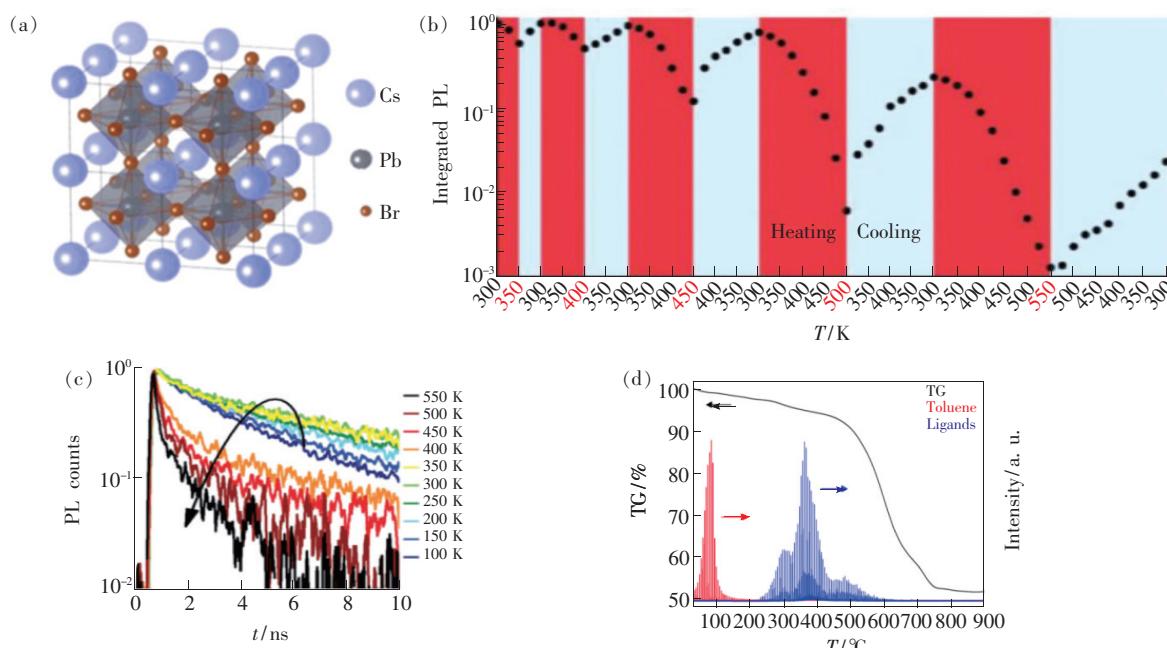


图 1 (a) CsPbBr_3 的理想晶体结构^[5]; (b) CsPbBr_3 的热循环测试, 图中高温区域以红色突出显示; (c) CsPbBr_3 的荧光寿命随温度变化曲线^[25]; (d) 热重曲线^[26]。

Fig. 1 (a) Idealized crystal structure of CsPbBr_3 ^[5]. (b) Thermal cycling measurements of CsPbBr_3 PL. High set point temperatures are highlighted in red for clarity. (c) Normalized streak camera TRPL traces as a function of temperature for the same CsPbBr_3 ^[25]. (d) TG curve^[26].

(主要是 Pb^{2+})。 X 位是卤素阴离子 (Cl^- 、 Br^- 或 I^-)。以 CsPbBr_3 为例, 阳离子 Cs^+ 占据单位晶胞 8 个顶点, 二价阳离子 Pb^{2+} 占据单位晶胞体心, 阴离子 Br^- 占据单位晶胞的 6 个面心位置(图 1(a))。

由于钙钛矿表面配体的高度动态性, CsPbBr_3 合成后常温下就表现出不良的存储稳定性^[6]。在高温下, CsPbBr_3 会表现出更明显的荧光猝灭现象。如根据热循环测试(图 1(b)), CsPbBr_3 在 450 K 以下的荧光猝灭很大程度上是可逆的, 但是在较高的温度下表现出不可逆的荧光猝灭。此外, 随着温度升高, CsPbBr_3 的荧光寿命大幅下降(图 1(c)), 在所测得的最高温度下(550 K), 激发态寿命变得相对短暂(小于 1 ns)。这可解释为 CsPbBr_3 的固有辐射跃迁几率随温度升高而降低。在高于阈值温度时, 无辐射跃迁的几率增加, 表现出不可逆的荧光猝灭^[25]。

实际上, 在传统无机钙钛矿材料的制备策略

中, 通常用油酸和油胺配体作为封端剂来钝化钙钛矿表面^[7]。这些有机配体在高温下容易脱落, 导致表面缺陷增多, 最终导致无辐射跃迁几率增加和量子效率降低, 这就是全无机钙钛矿低热稳定性的原因之一^[26]。图 1(d)展示了无机钙钛矿的热重曲线。在 300 ~ 400 °C 范围内钙钛矿的重量损失了一部分, 该重量损失可归因于油酸和油胺配体的解吸附, 说明在高温下, 配体会从钙钛矿表面脱落。

2.2 高温相变

全无机钙钛矿热稳定性低的另一个原因是高温容易导致钙钛矿发生相变。Liao 等^[24]研究了 CsPbX_3 低温-高温原位光谱, 分析了钙钛矿随温度变化的连续相变过程。 CsPbX_3 具有 3 个不同的结构相(图 2(a)), 分别是立方相($Pm\bar{3}m$)、四方相($P4/mbm$)和正交相($Pnma$)。通过改变温度, CsPbX_3 会在立方、四方和正交相之间转变。

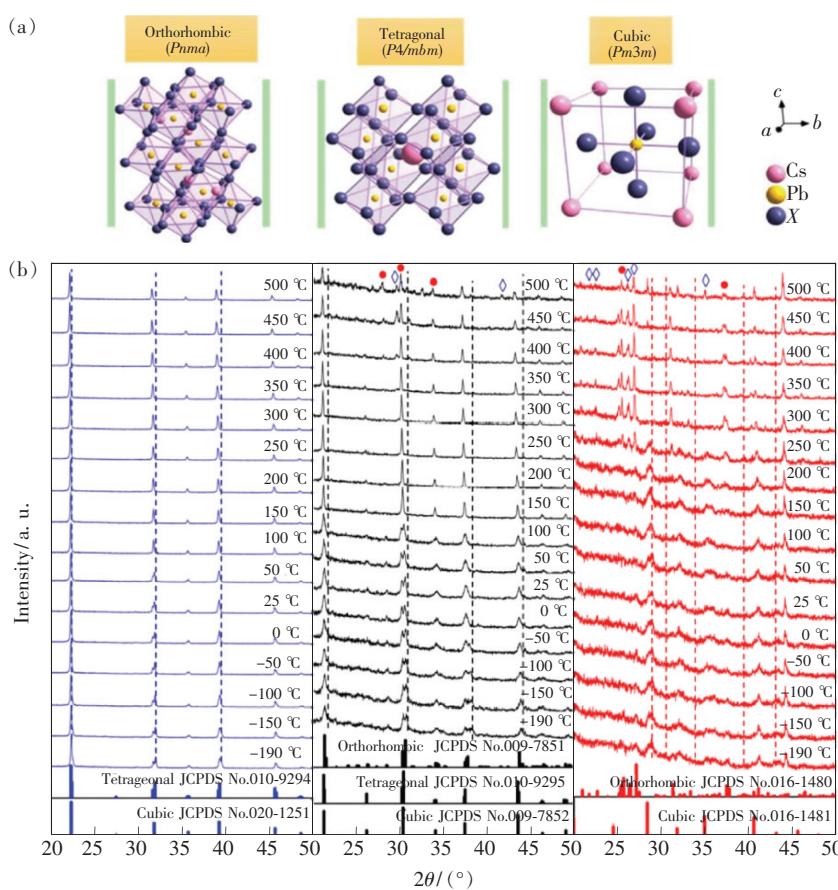


图 2 (a) CsPbX_3 的正交、四方和立方相结构示意图;(b) CsPbX_3 在 $-190 \sim 500$ °C 不同温度下的原位 XRD 图谱, 从左到右依次为 CsPbCl_3 、 CsPbBr_3 、 CsPbI_3 。红色圆圈和蓝色菱形表示分解产物 PbX_2 和 CsX (或 CsX_3)^[24]。

Fig. 2 (a) Schematic illustration of structures of orthorhombic, tetragonal and cubic CsPbX_3 . (b) *In situ* powder XRD patterns of CsPbCl_3 , CsPbBr_3 , and CsPbI_3 (left→right) under the temperature $-190 \sim 500$ °C. The red circles and blue diamond indicate the decomposed products PbX_2 and CsX (or CsX_3)^[24].

图 2(b)展示了 CsPbCl_3 、 CsPbBr_3 和 CsPbI_3 的 XRD 衍射峰随温度变化的规律。由图 2(b)看出, 在 25 °C 下, CsPbCl_3 、 CsPbBr_3 和 CsPbI_3 分别被标为四方相、正交相和立方相。当温度高于 50 °C 时, CsPbCl_3 四方相会转变为立方相; 当温度高于 100 °C 时, CsPbBr_3 正交相会转变为立方相。尽管 CsPbI_3 的热力学稳定性较高, 但在温度超过 200 °C 时, 也会发生立方相到正交相的转变。此外, 当温度超过 400 °C 和 200 °C 时, CsPbBr_3 和 CsPbI_3 会分解成 PbX_2 和 CsX (或 CsX_3), 转变成非钙钛矿相。而光电和光伏器件在运行过程中, 尤其是在高电流或高电压环境下长时间工作时, 难免会伴随高温环境, 这就会产生钙钛矿相到非钙钛矿相的转变。而这种高温相变进而会影响器件寿命^[24]。

3 全无机钙钛矿热稳定性优化策略

3.1 离子掺杂

离子掺杂可有效改善 CsPbX_3 晶体结构稳定

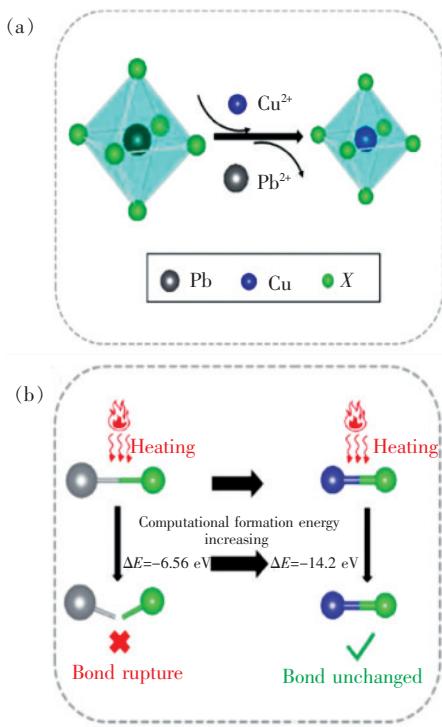


图 3 (a) 图解说明形成 $\text{CsPb}_{1-x}\text{Cu}_x\text{X}_3$ 晶格结构; (b) Cu 掺杂 CsPbX_3 提高热稳定性的机理^[32]。

Fig. 3 (a) Schematic diagram illustrating the possible mechanism of the formation of Cu-doped CsPbX_3 . (b) Schematic diagram of the suggested mechanism responsible for the increase of the thermal stability of Cu-doped perovskite^[32].

性、表面缺陷和载流子运输能力^[27]。其中, 以掺杂较小的二价阳离子进入钙钛矿晶格以取代 Pb^{2+} 阳离子的方法最常见, 这可以增强晶格形成能和调制激子动力学弛豫^[28]。例如, 在 CsPbCl_3 晶体结构中掺杂 Mn^{2+} , 可实现稳定的包含 Mn^{2+} 特征发射的双色光谱, 且量子效率从 5% 提高到 54%^[29-30]。Stam 等^[31]通过阳离子交换法, 把 Pb^{2+} 替换为其他二价阳离子, 合成了稳定的 $\text{CsM}_{x}\text{Pb}_{1-x}\text{Br}_3$ ($M = \text{Sn}^{2+}, \text{Cd}^{2+}, \text{Zn}^{2+}$)。最近, Rogach 等^[32]把 Cu^{2+} 掺入 CsPbX_3 晶格中合成了 $\text{CsPb}_{1-x}\text{Cu}_x\text{X}_3$ 。如图 3(a)所示, Cu^{2+} 掺杂后, 离子半径较小的 Cu^{2+} 离子(73 pm)会取代半径较大的 Pb^{2+} 离子(119 pm), 导致八面体收缩, 进而导致 $\text{Cu}-\text{X}$ 键长度收缩。新形成的 $\text{Cu}-\text{X}$ 键比 $\text{Pb}-\text{X}$ 键具有更高的晶格形成能, 进一步稳定晶格, 因此 Cu^{2+} 掺杂 CsPbX_3 热稳定性得到增强(图 3(b))。经过 250 °C 退火后, Cu^{2+} 掺杂 CsPbX_3 量子效率仅略有下降(从 53% 降至 40%), 未掺杂的 CsPbX_3 量子效率则降为零^[32]。

3.2 表面钝化

表面钝化改善热稳定性的方法主要包括表面配体钝化和表面卤素钝化^[33-34]。

通常在 CsPbX_3 表面附着的配体是长链油酸和油胺, 但 Jasieniak 等^[35]提出, CsPbI_3 的相不稳定性正是因为油酸配体的离子对与 CsPbI_3 表面之间的相互作用。因此, 对 CsPbX_3 表面进行不同配体钝化可改善稳定性。Yan 等^[36]提出了简单有效的配体修饰策略, 即把具有分支短链的 2-己基癸酸(DA)配体取代长链油酸(图 4(a))。由于分支短链配体具有更高的结合能, 因此合成的无机钙钛矿稳定性更高。Chen 等^[37]提出短链配体钝化 CsPbI_3 表面策略, 引入短链辛酸(吸附能为 2.993 eV)和辛胺(吸附能为 5.022 eV), 分别比长链油酸(2.449 eV)和油胺(4.599 eV)的吸附能更高, 因此短链钝化后的 CsPbI_3 具有更高的稳定性(图 4(b))。

除了配体钝化, 还可以采用表面卤素钝化方法来增强稳定性。Cai 等^[38]用三甲基甲硅烷基碘(TMSI)合成了具有高碘含量表面的 CsPbI_3 。图 5(a)展示了富含碘表面的 CsPbI_3 结构示意图。X 射线光电子能谱结果表明, 这种具有高碘含量表面的 CsPbI_3 , 其 I/Pb 原子比高达 4.4(图 5(b))。

表面富含卤素原子可以引起表面应变并增加相变需要克服的能量,从而提高了热稳定性和量子效率。130 °C高温退火后,常规 CsPbI_3 转变为黄色产物,并且在 395 nm 光激发下没有红色荧光发射。而

含碘量高的 TMSI- CsPbI_3 仍为黑红色,在相同的激发条件下发出强烈的红色荧光发射(图 5(c))。热猝灭测量曲线也清楚地表明,相比于常规 CsPbI_3 ,TMSI- CsPbI_3 具有增强的热稳定性(图 5(d)~(f))。

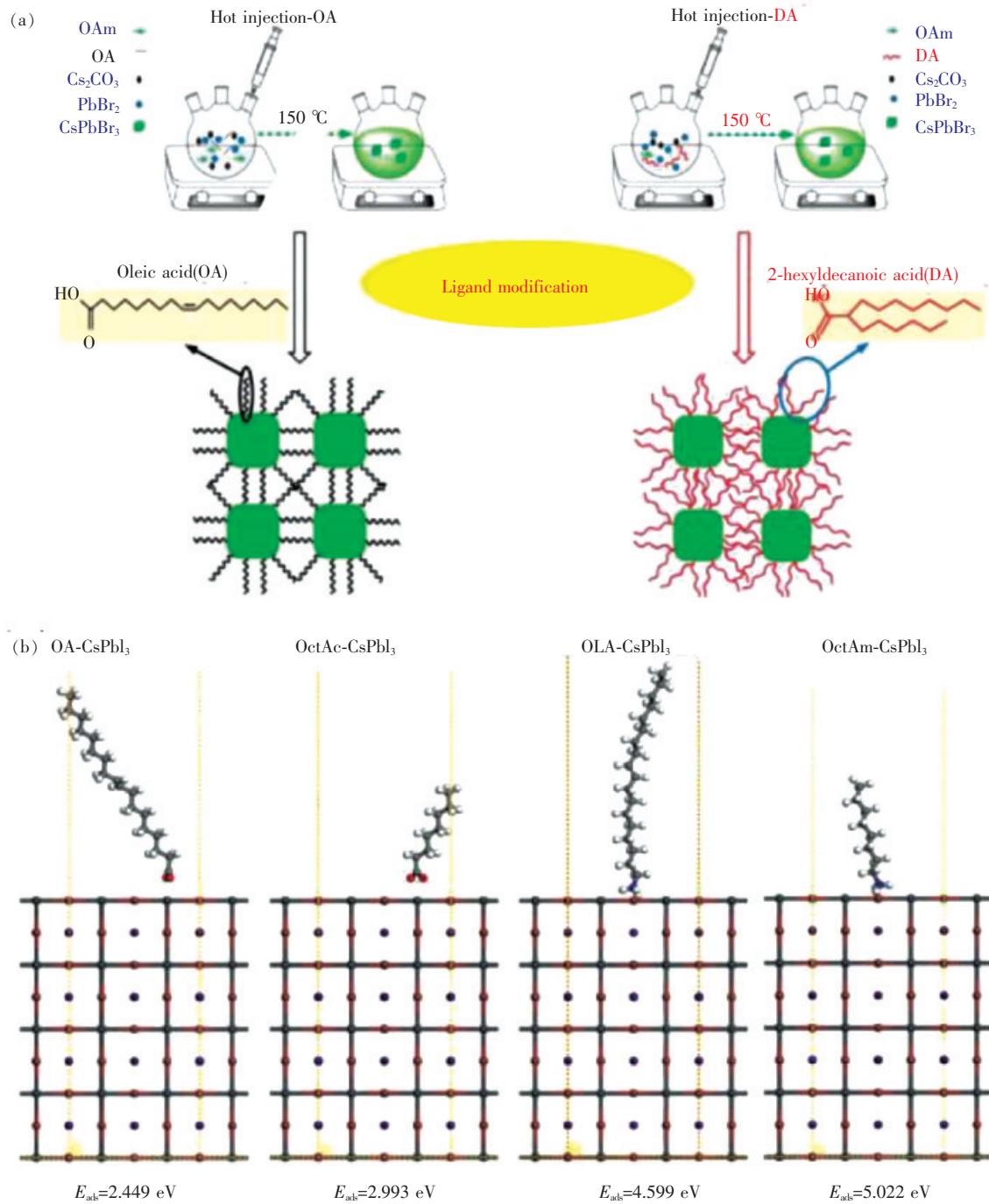


图 4 (a) 配体辅助合成示意图,油酸(OA)配体和2-己基癸酸(DA)结合 CsPbBr_3 的模型^[36]; (b) 计算油酸、辛酸、油胺、辛胺配体表面吸附能的理论模型^[37]。

Fig. 4 (a) Schematic diagram illustration, OA ligand binding sites on the CsPbBr_3 surface like building blocks and DA ligand binding sites on the CsPbBr_3 surface like a web interlaced together^[36]. (b) Theoretical model for various ligands adsorbed on the surface of α - CsPbI_3 : OA, OctAc, OLA and OctAm^[37].

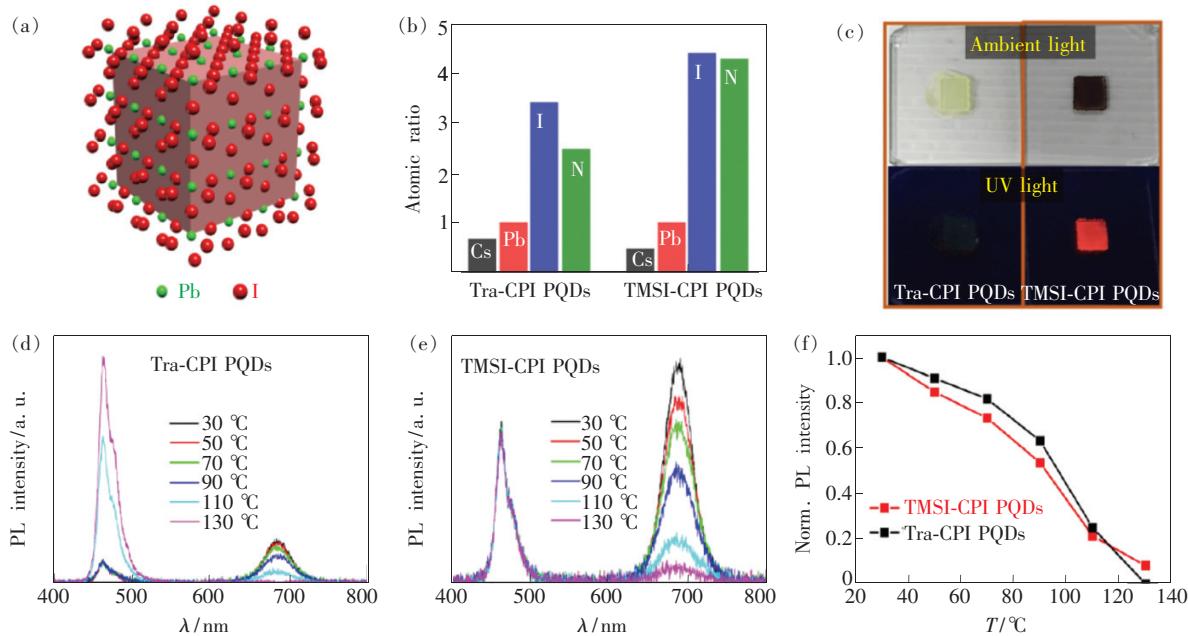


图 5 (a) 富含碘的 CsPbI_3 表面示意图;(b) 高分辨率 XPS 结果计算的原子比;(c) 高温退火后常规 $\text{Tra}-\text{CsPbI}_3$ 和含碘量高的 $\text{TMSI}-\text{CsPbI}_3$ 薄膜的荧光亮度; $\text{Tra}-\text{CsPbI}_3$ (d) 和 $\text{TMSI}-\text{CsPbI}_3$ (e) 随温度变化的荧光发射光谱(460 nm 光作为激发源);(f) $\text{Tra}-\text{CsPbI}_3$ 和 $\text{TMSI}-\text{CsPbI}_3$ 的荧光发射强度与温度的关系^[38]。

Fig. 5 (a) Schematic diagram of the iodine rich surface. (b) Atomic ratio (relative to Pb atoms for each sample) calculated based on the high resolution XPS results. (c) Photographs of $\text{Tra}-\text{CsPbI}_3$ film and $\text{TMSI}-\text{CsPbI}_3$ film after experiencing the whole temperature-dependent PL measurement. Temperature dependent PL spectra of $\text{Tra}-\text{CsPbI}_3$ (d), $\text{TMSI}-\text{CsPbI}_3$ (e) using 460 nm UV light as an excitation source. (f) Relative PL intensity of $\text{TMSI}-\text{CsPbI}_3$ and $\text{Tra}-\text{CsPbI}_3$ as a function of temperature^[38].

3.3 复合结构

3.3.1 有机聚合物包覆

近年来,国内外研究者已经提出了许多有效的策略来提高 CsPbX_3 热稳定性^[39-46]。其中之一就是有机聚合物包覆。Liao 等^[47]在聚苯乙烯聚合物纤维中原位生长 CsPbX_3 (图 6(a)),通过调整前驱体溶液中的原料比例,合成了覆盖全可见光谱的 CsPbX_3 @聚苯乙烯(图 6(b))。 CsPbBr_3 @聚苯乙烯表现出增强的热稳定性,其量子效率为 48%,并在 80 °C 下加热 120 min 后,荧光发射强度基本不变(图 6(c))。He 等^[48]提出配体辅助的溶胀-消溶胀策略(图 6(d)),将 CsPbX_3 均匀分散在聚合物基质(如聚苯乙烯、醋酸纤维素和丙烯腈丁二烯苯乙烯)中,并旋涂在基片上,实现全可见光谱覆盖(图 6(e))。将具有不同卤化物成分和发光颜色的钙钛矿聚合物薄膜加热到 80 °C,然后冷却至室温,荧光发射强度依然保持不变(图 6(f)~(h))。

3.3.2 无机氧化物包覆

氧化物,例如氧化硅(SiO_2)、氧化钛(TiO_2)、

氧化铝(Al_2O_3)、氧化锌(ZnO)和氧化锆(ZrO_2)是绝缘体,其离子或原子的固态扩散率非常低,因此它是保护钙钛矿免受氧化、热腐蚀或其他化学侵蚀的有效保护层^[49-54]。特别地, SiO_2 作为最具吸引力的透明氧化物材料之一,可以通过有效阻止热渗透来保护无机钙钛矿。Hu 等^[55]通过溶胶凝胶法,在环己烷和水界面中合成单分散的 $\text{CsPbX}_3/\text{SiO}_2$ 纳米材料(图 7(a))。相比于未包覆的 CsPbBr_3 , $\text{CsPbX}_3/\text{SiO}_2$ 表现出增强的稳定性(图 7(b))。

3.3.3 多相复合

零维 Cs_4PbBr_6 由于其更强的稳定性,逐渐受到国内外研究者的重点关注^[56-63]。2016 年,Sargent 等^[64]通过固溶体相合成方法(图 8(a)),把 CsPbBr_3 嵌入到稳定的菱形六溴化棱晶(Cs_4PbBr_6),并合成量子效率高达 92% 的钙钛矿固体。由于 Cs_4PbBr_6 具有复杂的晶体结构,其晶格间距可以匹配立方 CsPbBr_3 晶格常数的倍数,同时在 3 个维度上满足这种晶格匹配,具有更强

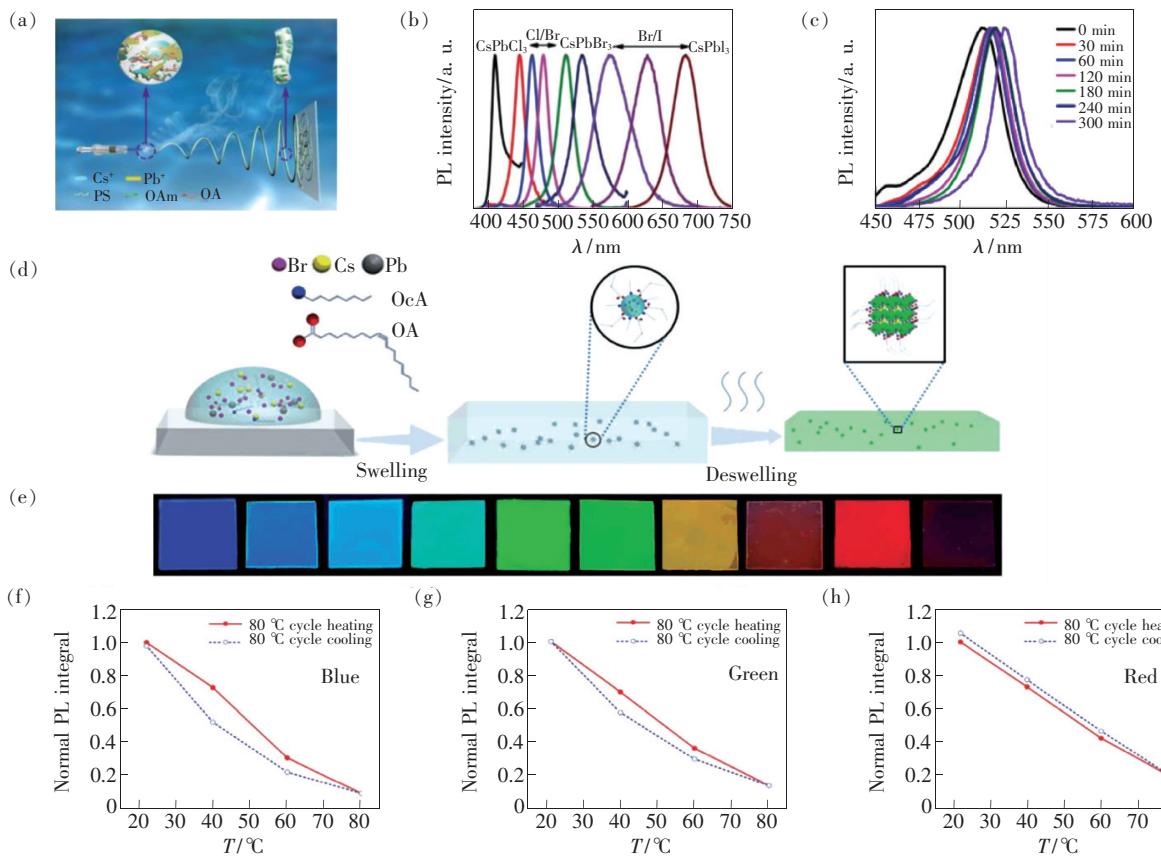


图6 (a) 在聚合物中原位生长全无机 CsPbX_3 的示意图;(b) CsPbX_3 @聚苯乙烯的荧光发射光谱;(c) CsPbBr_3 @聚苯乙烯在 80 °C、经过不同退火时间的归一化发射光谱^[47];(d) 配体辅助的溶胀-消溶胀合成示意图;(e) CsPbX_3 -聚合物样品旋涂在基片上的发光图片(380 nm 光作激发光源);蓝光 CsPbClBr_2 -聚苯乙烯(f)、绿光 CsPbBr_3 -聚苯乙烯(g) 和红光 CsPbBrI_2 -聚苯乙烯(h)随温度变化的荧光发射强度^[48]。

Fig. 6 (a) Schematic illustration for *in situ* growth of all-inorganic CsPbX_3 nanocrystals in the polymers. (b) Their corresponding normalized PL spectra. (c) Normalized PL spectra of CsPbBr_3 @PS fibers with different annealing times at 80 °C^[47]. (d) Schematic illustration of the ligand assisted swelling-deswelling microencapsulation (LASDM) strategy. (e) Photographs of spin-coated luminescent perovskite-polymer composite samples under UV excitation (380 nm). Temperature-dependent PL intensities of blue (CsPbClBr_2 -PS) (f), green (CsPbBr_3 -PS) (g) and red (CsPbBrI_2 -PS) (h) composites^[48].

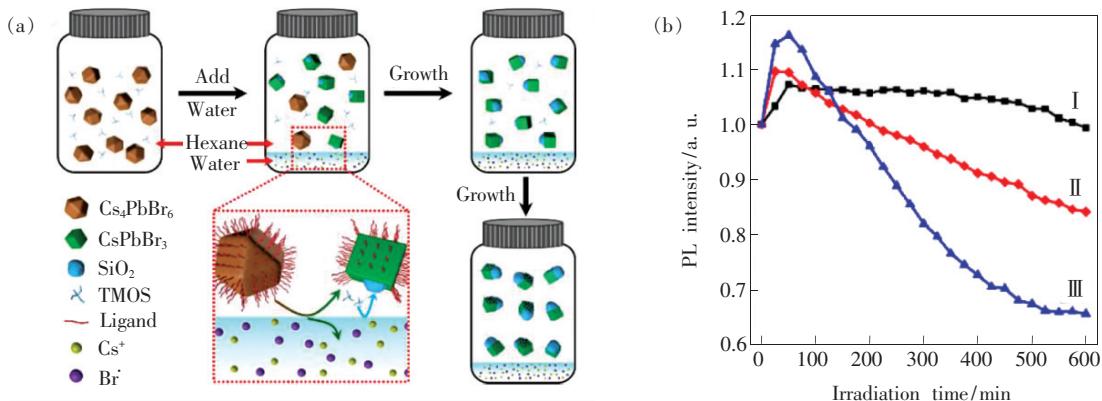


图7 (a) $\text{CsPbBr}_3/\text{SiO}_2$ 合成示意图;(b) $\text{CsPbBr}_3/\text{SiO}_2$ (I)、WT- CsPbBr_3 (II) 和 HI- CsPbBr_3 (III) 稳定性测试(375 nm 光作为激发源)^[55]。

Fig. 7 (a) Schematic illustration of the whole formation process of $\text{CsPbBr}_3/\text{SiO}_2$. (b) Photostability of $\text{CsPbBr}_3/\text{SiO}_2$ (I), WT- CsPbBr_3 (II) and HI- CsPbBr_3 (III) under irradiation of 375 nm UV light^[55].

的稳定性(图8(b))。Chen等^[65]开发了一种HBr辅助的缓慢冷却方法(图8(c)),用于生长厘米级别的 $\text{CsPbBr}_3/\text{Cs}_4\text{PbBr}_6$ 单晶。这种单晶展现出强绿色荧光(图8(d)),荧光量子效率高达97%。经过350 °C高温热处理后, $\text{CsPbBr}_3/\text{Cs}_4\text{PbBr}_6$ 单晶的XRD衍射峰基本不变,这证实了 $\text{CsPbBr}_3/\text{Cs}_4\text{PbBr}_6$ 单晶增强的热稳定性(图8(e))。

Zeng等^[66]通过再沉淀方法合成了两相结构

$\text{CsPbBr}_3 @ \text{Cs}_4\text{PbBr}_6$ 纳米复合材料,然后将其均匀封装到二氧化硅微球中,形成 $\text{CsPbBr}_3 @ \text{Cs}_4\text{PbBr}_6/\text{SiO}_2$ 纳米复合材料(图9(a))。 $\text{CsPbBr}_3 @ \text{Cs}_4\text{PbBr}_6/\text{SiO}_2$ 固体颗粒、墨水和薄膜均表现出强烈的绿光发射(图9(b))。在30~150 °C和60~150 °C温度范围内进行连续10次加热-冷却处理后, $\text{CsPbBr}_3 @ \text{Cs}_4\text{PbBr}_6/\text{SiO}_2$ 荧光发射强度依然保持不变,展现出良好的荧光可逆性和增强的热稳定性,结果如图9(c)~(e)所示。

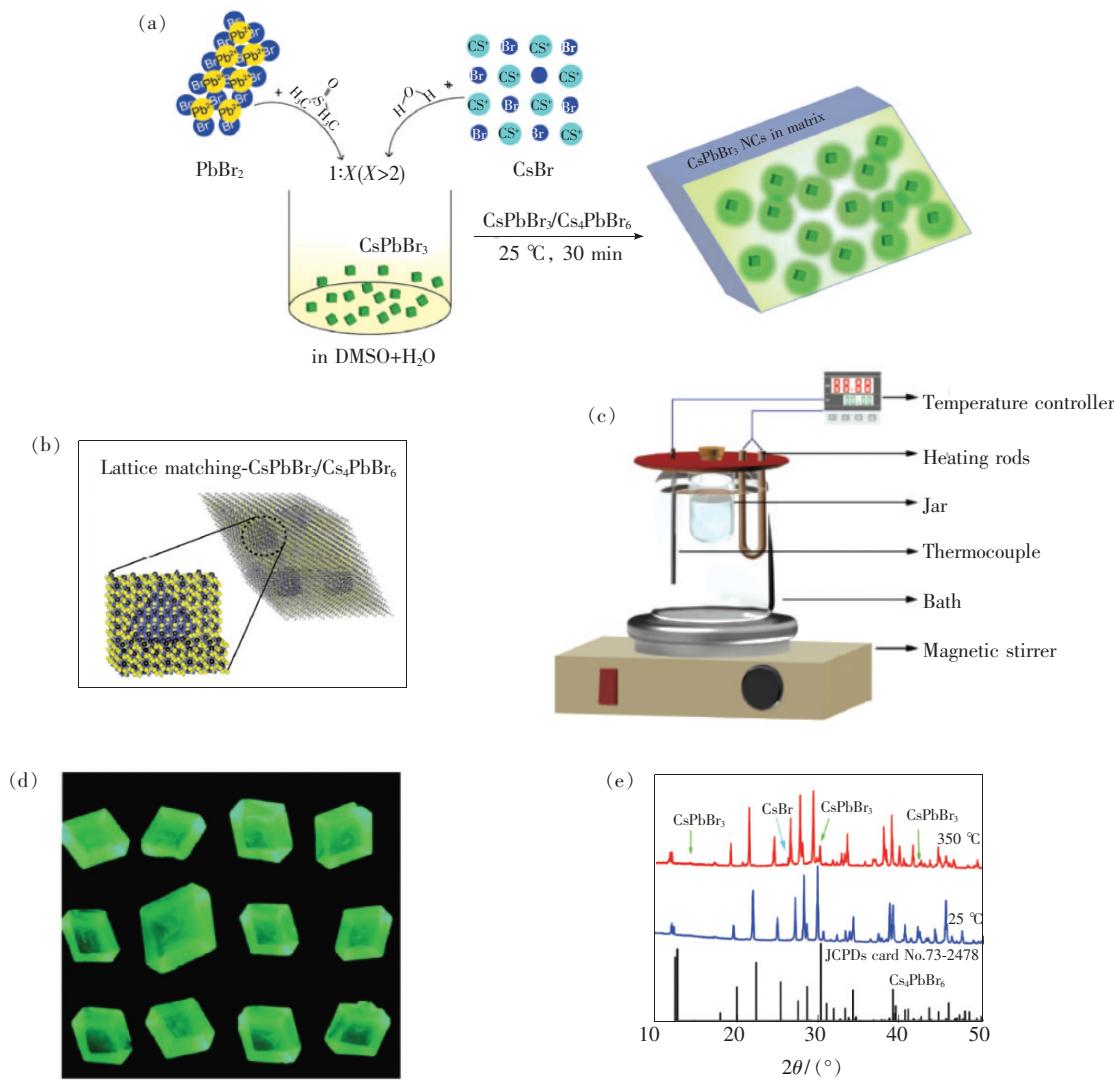


图8 (a) $\text{CsPbBr}_3/\text{Cs}_4\text{PbBr}_6$ 材料合成示意图;(b)每个菱形 Cs_4PbBr_6 矩阵中内嵌有立方 CsPbBr_3 的理论模型^[64];(c) $\text{CsPbBr}_3/\text{Cs}_4\text{PbBr}_6$ 单晶生长装置示意图;(d) $\text{CsPbBr}_3/\text{Cs}_4\text{PbBr}_6$ 单晶的荧光亮度;(e) $\text{CsPbBr}_3/\text{Cs}_4\text{PbBr}_6$ 单晶在25 °C和350 °C加热后的XRD图谱^[65]。

Fig. 8 (a) Graphical representation of the synthesis of perovskite CsPbBr_3 -in- Cs_4PbBr_6 microcrystals. (b) Theoretical model for the material with various cubic perovskite inclusions in each rhombic prism matrix^[64]. (c) Schematic illustration of the setup for crystal growth. (d) Optical images of $\text{CsPbBr}_3/\text{Cs}_4\text{PbBr}_6$ crystal. (e) XRD patterns of Cs_4PbBr_6 crystals with embedded CsPbBr_3 at 25 °C and 350 °C^[65].

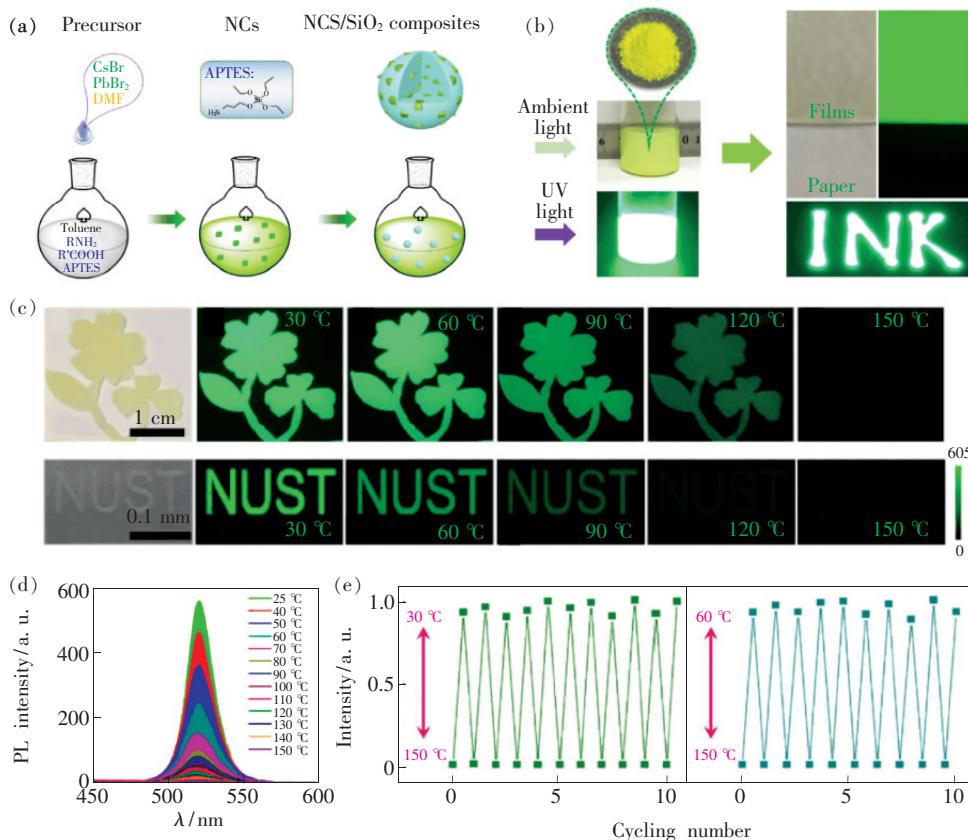


图9 (a) $\text{CsPbBr}_3 @ \text{Cs}_4\text{PbBr}_6 / \text{SiO}_2$ 纳米复合材料的合成示意图;(b) $\text{CsPbBr}_3 @ \text{Cs}_4\text{PbBr}_6 / \text{SiO}_2$ 粉末、凝胶和旋涂膜的荧光亮度;(c)复合薄膜在 30~150 °C 的温度范围的荧光亮度;(d) $\text{CsPbBr}_3 @ \text{Cs}_4\text{PbBr}_6 / \text{SiO}_2$ 在 25~150 °C 下的荧光发射光谱;(e)在 30~150 °C 和 60~150 °C 下连续 10 个循环的可逆荧光响应^[66]。

Fig. 9 (a) Schematic illustration of the formation of $\text{CsPbBr}_3 @ \text{Cs}_4\text{PbBr}_6 / \text{SiO}_2$ composites. (b) Photograph of the $\text{CsPbBr}_3 @ \text{Cs}_4\text{PbBr}_6 / \text{SiO}_2$ composites powder, PDMS gel and spin coated films under ambient and UV light. (c) PL photographs of the films at various temperatures range from 30 to 150 °C. (d) PL spectra of $\text{CsPbBr}_3 @ \text{Cs}_4\text{PbBr}_6 / \text{SiO}_2$ composite films at various temperatures range from 25 to 150 °C. (e) Reversible fluorescent response of 10 consecutive cycles at 30–150 °C and 60–150 °C, respectively^[66].

4 全无机钙钛矿应用进展

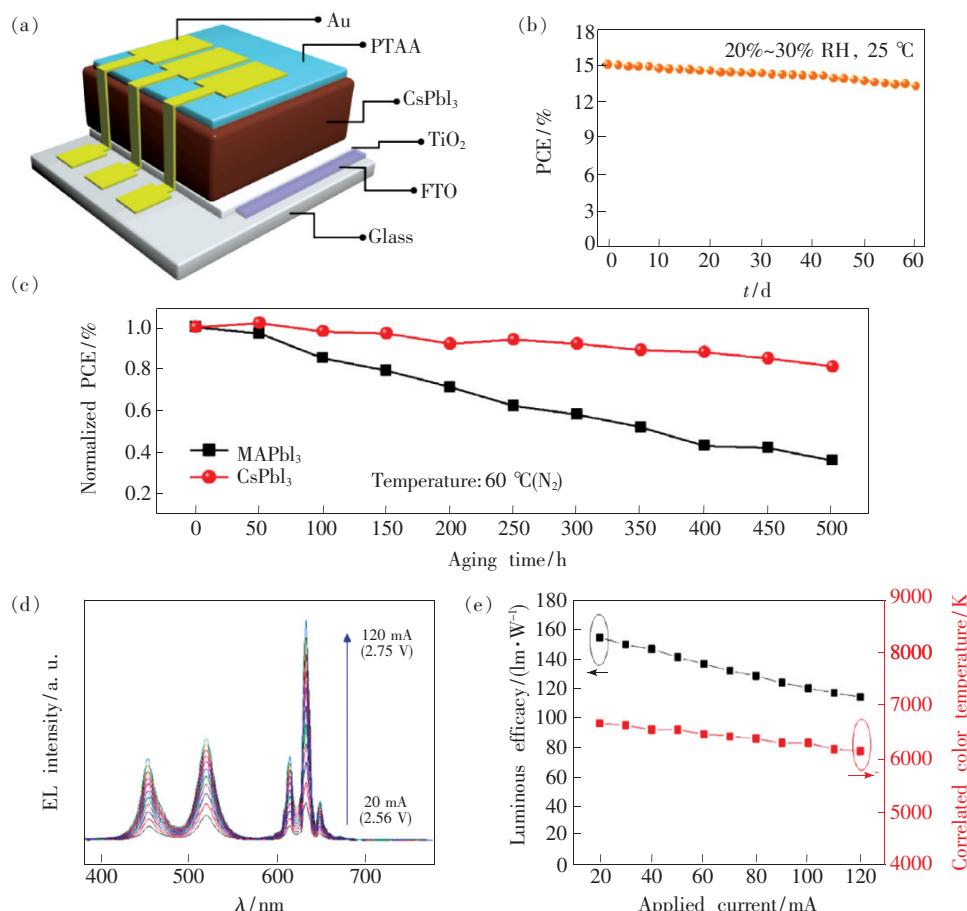
表1总结了不同优化策略改善全无机钙钛矿量子效率、热稳定性和器件性能(功率转换效率、发光效率及其工作环境)。Wang等^[75]参考传统钙钛矿电池的制备策略,利用氢碘酸和苯乙基碘化铵添加剂的协同作用合成了稳定的黑色 $\alpha\text{-CsPbI}_3$ 薄膜,优化了薄膜的结晶度,即使在360 °C高温下, $\alpha\text{-CsPbI}_3$ 钙钛矿相依然保持稳定。经过优化,太阳能电池功率转换效率高达15.07%,太阳能电池结构见图10(a)。即使存放2个月后,该设备仍可保持其初始电池光电转换效率的92%(图10(b))。Li等^[67]使用乙烯基吡咯烷酮(PVP)聚合物来钝化 CsPbI_3 ,合成了可长期稳定工作的太阳能电池。如图10(c)

所示,太阳能电池在60 °C下,可稳定工作超过500 h。Yoon等^[74]使用聚硅氮烷(PSZ)来钝化 CsPbBr_3 表面,增强了热稳定性。 $\text{CsPbBr}_3/\text{PSZ}$ 在60 °C下热处理5 h后,荧光强度基本不变。增强的热稳定性扩大了可工作电流和电压,封装的白光LED可稳定工作在电流120 mA和电压2.75 V模式下,发光效率为138.6 lm/W(图10(d)、(e))。

到目前为止,关于 CsPbX_3 热稳定性的研究已经取得了一定的进展,这些研究策略能够显著提高 CsPbX_3 的量子效率和热稳定性。国内外科研工作者对 CsPbX_3 热降解机理的不断深入探索和对稳定性改善方法的不断完善,必将持续拓展全无机钙钛矿的应用领域,进一步推动全无机钙钛矿光电和光伏器件的商业化进程。

表 1 不同优化策略改善 CsPbX_3 量子效率、稳定性和器件性能总结Tab. 1 Summary of different strategies toward improving the quantum efficiency, stability and device performance of CsPbX_3

材料组成	量子效率/%	稳定性	器件性能	Ref.
$\text{CsPbBr}_3/\text{Cs}_4\text{PbBr}_6$	84	80% (150 °C, 22 h)	1 100 h, 20 ~ 300 mA	[19]
$\text{CsPbBr}_3/\text{PSZ}$	81.7	66.3% (140 °C, 5 h)	138.6 lm/W (120 mA, 2.75V)	[41]
$\text{CsPbI}_3\text{-PVP}$	-	90% (80 °C)	10.74% (500 h, 60 °C)	[67]
CsPbX_3/PS	48	50% (80 °C, 2 h)	-	[68]
$\text{CsPb}(\text{Br/I})_3$ @ anthracene	41.9	50% (100 °C)	-	[69]
$\text{CsPbBr}_3\text{-SiO}_2$	71.8	63.5% (80 °C)	35.4 lm/W (20 mA)	[70]
$\text{CsPbBr}_3\text{-MP}$	55	60% (100 °C)	30 lm/W	[71]
CsPbBr_3 @ NH_4Br	64.21	96% (100 °C)	-	[72]
$\text{CsPbBr}_3/\text{TDPA}$	68	59% (100 °C)	63 lm/W (15 h)	[73]
$\text{CsPbI}_2\text{Br-ER}$	71.2	87.4% (90 °C, 500 h)	42.12 lm/W (90 °C, 500 h)	[74]

图 10 (a) 太阳能电池装置结构图;(b) 钙钛矿太阳能电池的长期稳定性^[75]; (c) 太阳能电池在 60 °C 氮气环境下的稳定性测试^[67]; (d) 钙钛矿白光 LED 的电致发光光谱;(e) 发光效率以及色温随工作电流的变化^[74]。Fig. 10 (a) Schematic device structure. (b) Long-term stability of the best performing device^[75]. (c) Efficiency evolution of the cells in a nitrogen atmosphere at 60 °C during 500 h^[67]. Spectra (d), LE ($\text{lm} \cdot \text{W}^{-1}$) and CCT (K) (e) of green PeQD/PSZ and red KSF based single-package DC-WLED as a function of the applied current (20 mA to 120 mA)^[74].

5 总结和展望

总之,全无机钙钛矿 CsPbX_3 由于其带隙可调、简易合成、高吸收系数、高耐缺陷性和高量子

效率的优点,在光电和光伏器件应用方面取得了快速的进展。但是, CsPbX_3 低热稳定性限制了其进一步的发展。本文介绍了全无机钙钛矿热分解过程,包括表面配体脱落和高温相变,并针对性地

介绍了增强 CsPbX_3 热稳定性的策略,包括离子掺杂、表面钝化和复合结构。随着全无机钙钛矿热稳定性的不断提高,其光电和光伏器件的长期稳定性和性能参数也将得到很大的优化。

尽管 CsPbX_3 热稳定性的提高有着如此迅速的发展,但仍有许多问题亟待解决。目前全无机钙钛矿的主要研究方向是其光学性能及其应用拓展,而 CsPbX_3 作为一种离子晶体,其本质的晶体结构性质

却少有研究者去涉及。深入了解 CsPbX_3 相变机理、发光机理、耐缺陷机理、载流子传输、量子限域效应等,建立一套完整的理论体系,对于未来有针对性地提高 CsPbX_3 热稳定性有很重要的意义。全无机钙钛矿 CsPbX_3 的发展已经取得了长足的进步,但是仍处于发展阶段,其不断优化的光学性能和不断增强的稳定性,尤其是热稳定性,将会继续对半导体行业产生重大影响,为光电子领域注入新的活力。

参考文献:

- [1] AKKERMAN Q A, RAINÒ G, KOVALENKO M V, et al. Genesis, challenges and opportunities for colloidal lead halide perovskite nanocrystals [J]. *Nat. Mater.*, 2018, 17(5):394-405.
- [2] PROTEDESCU L, YAKUNIN S, BODNARCHUK M I, et al. Nanocrystals of cesium lead halide perovskites (CsPbX_3 , $X = \text{Cl}, \text{Br}$, and I): novel optoelectronic materials showing bright emission with wide color gamut [J]. *Nano Lett.*, 2015, 15(6):3692-3696.
- [3] DE ROO J, IBÁÑEZ M, GEIREGAT P, et al. Highly dynamic ligand binding and light absorption coefficient of cesium lead bromide perovskite nanocrystals [J]. *ACS Nano*, 2016, 10(2):2071-2081.
- [4] NEDELCU G, PROTEDESCU L, YAKUNIN S, et al. Fast anion-exchange in highly luminescent nanocrystals of cesium lead halide perovskites (CsPbX_3 , $X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) [J]. *Nano Lett.*, 2015, 15(8):5635-5640.
- [5] 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.
- [6] YANG D D, LI X M, ZHOU W H, et al. CsPbBr_3 quantum dots 2.0: benzenesulfonic acid equivalent ligand awakens complete purification [J]. *Adv. Mater.*, 2019, 31(30):1900767.
- [7] LI X M, WU Y, ZHANG S L, et al. CsPbX_3 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.
- [8] LI X M, CAO F, YU D J, et al. All inorganic halide perovskites nanosystem: synthesis, structural features, optical properties and optoelectronic applications [J]. *Small*, 2017, 13(9):1603996-1-24.
- [9] GU H, ZHAO C, ZHANG Y Q, et al. Stable high-performance perovskite solar cells based on inorganic electron transporting bi-layers [J]. *Nanotechnology*, 2018, 29(38):385401-1-9.
- [10] CHRISTODOULOU S, DI STASIO F, PRADHAN S, et al. High-open-circuit-voltage solar cells based on bright mixed-halide CsPbBrI_2 perovskite nanocrystals synthesized under ambient air conditions [J]. *J. Phys. Chem. C*, 2018, 122(14):7621-7626.
- [11] HE X H, QIU Y C, YANG S H. Fully-inorganic trihalide perovskite nanocrystals: a new research frontier of optoelectronic materials [J]. *Adv. Mater.*, 2017, 29(32):1700775-1-27.
- [12] NIEZGODA J S, FOLEY B, CHEN A Z, et al. Improved charge collection in highly efficient CsPbBrI_2 solar cells with light-induced dealloying [J]. *ACS Energy Lett.*, 2017, 2(5):1043-1049.
- [13] LIU C, LI W Z, ZHANG C L, et al. All-inorganic CsPbI_2Br perovskite solar cells with high efficiency exceeding 13% [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2018, 140(11):3825-3828.
- [14] YANG Z B, YU Z H, WEI H T, et al. Enhancing electron diffusion length in narrow-bandgap perovskites for efficient monolithic perovskite tandem solar cells [J]. *Nat. Commun.*, 2019, 10(1):4498.
- [15] JIA Y L, WANG R, ZHANG Y, et al. Large current efficiency enhancement in the CsPbBr_3 perovskite light-emitting diodes assisted by an ultrathin buffer layer [J]. *J. Lumin.*, 2019, 209:251-257.
- [16] XU Y, LOU S Q, XIA C, et al. Controllable synthesis of all inorganic lead halide perovskite nanocrystals and white light-emitting diodes based on CsPbBr_3 nanocrystals [J]. *J. Lumin.*, 2020, 222:117132.
- [17] LI G R, RIVAROLA F W R, DAVIS N J L K, et al. Highly efficient perovskite nanocrystal light-emitting diodes enabled by a universal crosslinking method [J]. *Adv. Mater.*, 2016, 28(18):3528-3534.

- [18] 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.
- [19] LIAN H W, LI Y, SHARAFUDEEN K, et al. . Highly thermotolerant metal halide perovskite solids [J]. *Adv. Mater.* , 2020,doi:10.1002/adma.202002495.
- [20] XUAN T T, YANG X F, LOU S Q, et al. . Highly stable CsPbBr_3 quantum dots coated with alkyl phosphate for white light-emitting diodes [J]. *Nanoscale* , 2017,9(40):15286-15290.
- [21] CHEN W T, ZHANG S S, LIU Z H, et al. . A tailored nickel oxide hole-transporting layer to improve the long-term thermal stability of inorganic perovskite solar cells [J]. *Solar RRL* , 2019,3(11):1900346.
- [22] SU M, FAN B, LI H Y, et al. . Hydroxyl terminated mesoporous silica-assisted dispersion of ligand-free $\text{CsPbBr}_3/\text{Cs}_4\text{PbBr}_6$ nanocrystals in polymer for stable white LED [J]. *Nanoscale* , 2019,11(3):1335-1342.
- [23] YASSITEPE E, YANG Z Y, VOZNYY O, et al. . Amine-free synthesis of cesium lead halide perovskite quantum dots for efficient light-emitting diodes [J]. *Adv. Funct. Mater.* , 2016,26(47):8757-8763.
- [24] LIAO M L, SHAN B B, LI M. *In situ* Raman spectroscopic studies of thermal stability of all-inorganic cesium lead halide (CsPbX_3 , $X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) perovskite nanocrystals [J]. *J. Phys. Chem. Lett.* , 2019,10(6):1217-1225.
- [25] DIROLL B T, NEDELCU G, KOVALENKO M V, et al. . High-temperature photoluminescence of CsPbX_3 ($X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) nanocrystals [J]. *Adv. Funct. Mater.* , 2017,27(21):1606750.
- [26] PALAZON F, URSO C, DE TRIZIO L, et al. . Postsynthesis transformation of insulating Cs_4PbBr_6 nanocrystals into bright perovskite CsPbBr_3 through physical and chemical extraction of CsBr [J]. *ACS Energy Lett.* , 2017,2(10):2445-2448.
- [27] LIU W Y, LIN Q L, LI H B, et al. . Mn^{2+} -doped lead halide perovskite nanocrystals with dual-color emission controlled by halide content [J]. *J. Am. Chem. Soc.* , 2016,138(45):14954-14961.
- [28] 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.
- [29] LIU H W, WU Z N, SHAO J R, et al. . $\text{CsPb}_x\text{Mn}_{1-x}\text{Cl}_3$ perovskite quantum dots with high Mn substitution ratio [J]. *ACS Nano* , 2017,11(2):2239-2247.
- [30] MIR W J, JAGADEESWARARAO M, DAS S, et al. . Colloidal Mn-doped cesium lead halide perovskite nanoplatelets [J]. *ACS Energy Lett.* , 2017,2(3):537-543.
- [31] VAN DER STAM W, GEUCHIES J J, ALTANTZIS T, et al. . Highly emissive divalent-ion-doped colloidal $\text{CsPb}_{1-x}\text{M}_x\text{Br}_3$ perovskite nanocrystals through cation exchange [J]. *J. Am. Chem. Soc.* , 2017,139(11):4087-4097.
- [32] BI C H, WANG S X, LI Q, et al. . Thermally stable copper(II)-doped cesium lead halide perovskite quantum dots with strong blue emission [J]. *J. Phys. Chem. Lett.* , 2019,10(5):943-952.
- [33] WU Y, WEI C T, LI X M, et al. . *In situ* passivation of PbBr_6^{4-} octahedra toward blue luminescent CsPbBr_3 nanoplatelets with near 100% absolute quantum yield [J]. *ACS Energy Lett.* , 2018,3(9):2030-2037.
- [34] LIU F, ZHANG Y H, DING C, et al. . Highly luminescent phase-stable CsPbI_3 perovskite quantum dots achieving near 100% absolute photoluminescence quantum yield [J]. *ACS Nano* , 2017,11(10):10373-10383.
- [35] WANG C J, CHESMAN A S R, JASIENIAK J J. Stabilizing the cubic perovskite phase of CsPbI_3 nanocrystals by using an alkyl phosphinic acid [J]. *Chem. Commun.* , 2017,53(1):232-235.
- [36] YAN D D, SHI T C, ZANG Z G, et al. . Ultrastable CsPbBr_3 perovskite quantum dot and their enhanced amplified spontaneous emission by surface ligand modification [J]. *Small* , 2019,15(23):1901173-1-11.
- [37] CHEN K Q, ZHONG Q H, CHEN W, et al. . Short-chain ligand-passivated stable $\alpha\text{-CsPbI}_3$ quantum dot for all-inorganic perovskite solar cells [J]. *Adv. Funct. Mater.* , 2019,29(24):1900991.
- [38] CAI Y T, WANG H R, LI Y, et al. . Trimethylsilyl iodine-mediated synthesis of highly bright red-emitting CsPbI_3 perovskite quantum dots with significantly improved stability [J]. *Chem. Mater.* , 2019,31(3):881-889.
- [39] MA K Z, DU X Y, ZHANG Y W, et al. . *In situ* fabrication of halide perovskite nanocrystals embedded in polymer composites via microfluidic spinning microreactors [J]. *J. Mater. Chem. C* , 2017,5(36):9398-9404.
- [40] ZENG Q S, ZHANG X Y, FENG X L, et al. . Polymer-passivated inorganic cesium lead mixed-halide perovskites for stable and efficient solar cells with high open-circuit voltage over 1.3 V [J]. *Adv. Mater.* , 2018,30(9):1705393-1-9.
- [41] LIU S J, HE M L, DI X X, et al. . CsPbX_3 nanocrystals films coated on YAG: Ce^{3+} PiG for warm white lighting source [J].

- Chem. Eng. J.*, 2017, 330:823-830.
- [42] LI Y, KRENTZ T M, WANG L, et al. Ligand engineering of polymer nanocomposites: from the simple to the complex [J]. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2014, 6(9):6005-6021.
- [43] JIANG B B, PANG X C, LI B, et al. Organic-inorganic nanocomposites via placing monodisperse ferroelectric nanocrystals in direct and permanent contact with ferroelectric polymers [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2015, 137(36):11760-11767.
- [44] BALAZS A C, EMRICK T, RUSSELL T P. Nanoparticle polymer composites: where two small worlds meet [J]. *Science*, 2006, 314(5802):1107-1110.
- [45] MEYNS M, PERÁLVAREZ M, HEUER-JUNGEMANN A, et al. Polymer-enhanced stability of inorganic perovskite nanocrystals and their application in color conversion LEDs [J]. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2016, 8(30):19579-19586.
- [46] SONG Y H, YOO J S, KANG B K, et al. Long-term stable stacked CsPbBr₃ quantum dot films for highly efficient white light generation in LEDs [J]. *Nanoscale*, 2016, 8(47):19523-19526.
- [47] LIAO H, GUO S B, CAO S, et al. A general strategy for in situ growth of all-inorganic CsPbX₃ (X = Br, I, and Cl) perovskite nanocrystals in polymer fibers toward significantly enhanced water/thermal stabilities [J]. *Adv. Opt. Mater.*, 2018, 6(15):1800346-1-8.
- [48] HE J, HE Z Q, TOWERS A, et al. Ligand assisted swelling-deswelling microencapsulation (LASDM) for stable, color tunable perovskite-polymer composites [J]. *Nanoscale Adv.*, 2020, 2(5):2034-2043.
- [49] LI Z C, YAO W, KONG L, et al. General method for the synthesis of ultrastable core/shell quantum dots by aluminum doping [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2015, 137(39):12430-12433.
- [50] SEO S W, JUNG E, LIM C, et al. Moisture permeation through ultrathin TiO₂ films grown by atomic layer deposition [J]. *Appl. Phys. Express*, 2012, 5(3):035701.
- [51] DO Y R, PARK D H, KIM Y S. Al₂O₃ nanoencapsulation of BaMgAl₁₀O₁₇: Eu²⁺ phosphors for improved aging properties in plasma display panels [J]. *J. Electrochem. Soc.*, 2004, 151(10):H210-H212.
- [52] PAREJA R R, IBÁÑEZ R L, MARTÍN F, et al. Corrosion behaviour of zirconia barrier coatings on galvanized steel [J]. *Surf. Coat. Technol.*, 2006, 200(22-23):6606-6610.
- [53] LONGO G, PERTEGÁS A, MARTÍNEZ-SARTI L, et al. Highly luminescent perovskite-aluminum oxide composites [J]. *J. Mater. Chem. C*, 2015, 3(43):11286-11289.
- [54] KOJIMA A, IKEGAMI M, TESHIMA K, et al. Highly luminescent lead bromide perovskite nanoparticles synthesized with porous alumina media [J]. *Chem. Lett.*, 2012, 41(4):397-399.
- [55] HU H C, WU L Z, TAN Y S, et al. Interfacial synthesis of highly stable CsPbX₃/oxide Janus nanoparticles [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2018, 140(1):406-412.
- [56] BILLSTRAND B, BIAN K F, KARLER C, et al. Solution based synthesis of Cs₄PbBr₆ perovskite particles with high luminescence and stability [J]. *MRS Adv.*, 2018, 3(45-46):2825-2831.
- [57] UDAYABHASKARARAO T, HOUBEN L, COHEN H, et al. A mechanistic study of phase transformation in perovskite nanocrystals driven by ligand passivation [J]. *Chem. Mater.*, 2018, 30(1):84-93.
- [58] QIN Z J, DAI S Y, HADJIEV V G, et al. Revealing the origin of luminescence center in 0D Cs₄PbBr₆ perovskite [J]. *Chem. Mater.*, 2019, 31(21):9098-9104.
- [59] ZHANG Y H, SINATRA L, ALAROUSU E, et al. Ligand-free nanocrystals of highly emissive Cs₄PbBr₆ perovskite [J]. *J. Phys. Chem. C*, 2018, 122(11):6493-6498.
- [60] ZHANG Y H, SAIDAMINOV M I, DURSUN I, et al. Zero-dimensional Cs₄PbBr₆ perovskite nanocrystals [J]. *J. Phys. Chem. Lett.*, 2017, 8(5):961-965.
- [61] AKKERMAN Q A, ABDELHADY A L, MANNA L. Zero-dimensional cesium lead halides: history, properties, and challenges [J]. *J. Phys. Chem. Lett.*, 2018, 9(9):2326-2337.
- [62] SAIDAMINOV M I, ALMUTLAQ J, SARMAH S, et al. Pure Cs₄PbBr₆: highly luminescent zero-dimensional perovskite solids [J]. *ACS Energy Lett.*, 2016, 1(4):840-845.
- [63] YIN J, ZHANG Y H, BRUNO A, et al. Intrinsic lead ion emissions in zero-dimensional Cs₄PbBr₆ nanocrystals [J]. *ACS Energy Lett.*, 2017, 2(12):2805-2811.
- [64] QUAN L N, QUINTERO-BERMUDEZ R, VOZNYY O, et al. Highly emissive green perovskite nanocrystals in a solid state

- crystalline matrix [J]. *Adv. Mater.*, 2017, 29(21):1605945-1-6.
- [65] CHEN X M,ZHANG F,GE Y,*et al.*. Centimeter-sized Cs_4PbBr_6 crystals with embedded CsPbBr_3 nanocrystals showing superior photoluminescence:nonstoichiometry induced transformation and light-emitting applications [J]. *Adv. Funct. Mater.*, 2018, 28(16):1706567.
- [66] XU L M,CHEN J W,SONG J Z,*et al.*. Double-protected all-inorganic perovskite nanocrystals by crystalline matrix and silica for triple-modal anti-counterfeiting codes [J]. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2017, 9(31):26556-26564.
- [67] LI B,ZHANG Y N,FU L,*et al.*. Surface passivation engineering strategy to fully-inorganic cubic CsPbI_3 perovskites for high-performance solar cells [J]. *Nat. Commun.*, 2018, 9(1):1076.
- [68] SHI J,GE W,GAO W,*et al.*. Enhanced thermal stability of halide perovskite CsPbX_3 nanocrystals by a facile TPU encapsulation [J]. *Adv. Opt. Mater.*, 2020, 8(4):1901516.
- [69] SHEN X Y,SUN C,BAI X,*et al.*. Efficient and stable $\text{CsPb}(\text{Br}/\text{I})_3$ @anthracene composites for white light-emitting devices [J]. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2018, 10(19):16768-16775.
- [70] PARK D H,HAN J S,KIM W,*et al.*. Facile synthesis of thermally stable CsPbBr_3 perovskite quantum dot-inorganic SiO_2 composites and their application to white light-emitting diodes with wide color gamut [J]. *Dyes Pigm.*, 2018, 149:246-252.
- [71] WANG H C,LIN S Y,TANG A C,*et al.*. Mesoporous silica particles integrated with all-inorganic CsPbBr_3 perovskite quantum-dot nanocomposites (MP-PQDs) with high stability and wide color gamut used for backlight display [J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2016, 55(28):7924-7929.
- [72] LOU S Q,XUAN T T,YU C Y,*et al.*. Nanocomposites of CsPbBr_3 perovskite nanocrystals in an ammonium bromide framework with enhanced stability [J]. *J. Mater. Chem. C*, 2017, 5(30):7431-7435.
- [73] DI X,HU Z,JIANG J,*et al.*. Use of long-term stable CsPbBr_3 perovskite quantum dots in phospho-silicate glass for highly efficient white LEDs [J]. *Chem. Commun.*, 2017, 53(80):11068-11071.
- [74] YOON H C,LEE S,SONG J K,*et al.*. Efficient and stable CsPbBr_3 quantum-dot powders passivated and encapsulated with a mixed silicon nitride and silicon oxide inorganic polymer matrix [J]. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2018, 10(14):11756-11767.
- [75] WANG K,JIN Z W,LIANG L,*et al.*. Publisher correction:all-inorganic cesium lead iodide perovskite solar cells with stabilized efficiency beyond 15% [J]. *Nat. Commun.*, 2018, 9(1):4935.



练惠旺(1996-),男,广东惠州人,硕士研究生,2019年于广东工业大学获得学士学位,主要从事钙钛矿水热稳定性方面的研究。

E-mail: hwlian@sina.cn



李杨(1984-),男,山东淄博人,博士,教授,博士研究生导师,2014年于华南理工大学获得博士学位,主要从事无机固体发光材料缺陷调控,特别是长余辉材料的设计、机理及应用的研究。

E-mail: lychris@sina.com

青年编委介绍:

李杨,《发光学报》第一届青年编委,教授/博士研究生导师。2014年于华南理工大学获得工学博士学位。自2014年起先后在华南理工大学、美国麻省大学医学院开展博士后和访问学者研究。2016年加入广东工业大学,2020年至今就职于广州医科大学担任特聘教授。开展科研工作以来,已在*Adv. Mater.*,*Chem. Soc. Rev.*,*Nano Today*等国际学术期刊上发表SCI论文60余篇,研究成果被*Nature*等SCI期刊引用超过1300次,2篇论文引用超过100次,单篇论文引用次数最高349次,封面及封底论文5篇,授权发明专利21项。作为负责人已主持及完成省部及国家级课题6项,并先后入选全国博士后国际交流计划、广东省高层次人才特支计划等人才项目。研究方向:无机固体发光材料缺陷调控,特别是长余辉材料的设计、机理及应用。学术成果:提出了多种近红外余辉活性中心来调制长余辉材料的发射特性;通过研究晶体场稳定能、缺陷形成能与余辉时间的构效关系,构建了余辉时间调制的新策略;开发了缺陷多级反向充电技术,制备了高效长波激发的长余辉材料。