

全无机铯铅卤钙钛矿稳定性的研究进展

徐妍 曹蒙蒙 夏超 李会利

(华东师范大学 物理与材料科学学院、纳光电集成与先进装备教育部工程研究中心,上海 200062)

摘要 全无机铯铅卤钙钛矿 CsPbX_3 ($X=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) 纳米晶具有荧光量子产率高、发射光谱范围窄、带隙可调、色域广及制备方法简单等一系列性能优势,因此,这类钙钛矿纳米晶在高色纯度的光电显示器件领域极具应用潜力,然而,该类纳米晶在加热、光照或与极性溶剂接触时极易发生聚集、分解而导致荧光淬灭,大大限制了其在光电器件方面的应用。所以,如何提高全无机铯铅卤钙钛矿纳米晶的光、热及在极性溶剂环境中的稳定性是目前该研究方向亟待解决的关键问题。基于此,已有许多科研工作者致力于该方面的工作,并获得了一些卓有成效的研究成果。本文将主要从二氧化硅包覆、表面处理、构建核壳结构、与聚合物复合、以及离子掺杂几个方面来对提高全无机铯铅卤钙钛矿纳米晶稳定性的研究进行简要的概括和综述。

关键词 全无机铯铅卤钙钛矿; 纳米晶; CsPbX_3 ; 发光材料; 稳定性

中图分类号 O614

文献标识码 A

0 引言

人类对低成本高转换效率光电器件的探索从没有止步,2009年,有机金属卤化物钙钛矿($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$ ($X=\text{I}, \text{Br}, \text{Cl}$))作为染料敏化太阳能电池的光敏材料被首先报道,kojima等^[1]率先制得了以介孔 TiO_2 为光电阳极, $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$ ($X=\text{I}, \text{Br}$) 为敏化剂的钙钛矿太阳能电池。当时得到的电池光电转换效率并不高,其性质在液态的电介质中也很不稳定,但此篇报道引起了国际学术界对钙钛矿太阳能电池的高度重视。目前,此类电池已然成为当今光电领域的重要研究热点之一。有机无机杂化铅卤钙钛矿 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$ 几乎拥有完美光吸收材料的所有特性:合适的直接带隙、高的吸收系数、优异的载流子输运性能以及高的缺陷容忍度等,作为直接带隙半导体, $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$ 对能量大于禁带宽度的光子表现出强烈的光吸收特性^[2]。此外,由于钙钛矿材料具有光致发光和电致发光的双重特性,其作为发光二极管、场效应管的有源层也被广泛研究^[3]。然而,环境稳定性和热稳定性差等问题制约了有机-无机杂化钙钛矿在光电领域的应用。

自2015年初,Protesescu等人报道了全无机铯铅卤钙钛矿(CsPbX_3 , $X=\text{Cl}, \text{Br}$ 和 I) 发光纳米晶以来,其优异的光学性质和低的合成成本引起了科研工作者对铯铅卤钙钛矿纳米晶的研究热潮^[4-6]。新兴的全无机 CsPbX_3 钙钛矿纳米晶在发光性能上与已报道的典型 CdSe 量子点(quantum dot, QD)相比拥有更高的荧光量子效率(PLQY)(最高可至 100%^[7])和更窄的发射线宽($<20\text{ nm}$)^[8]。 CsPbX_3 纳米晶在合成方法上也更加简单,在室温和空气气氛下即可实现^[3];而 CdSe 量子点则需要高温(280°C)和保护气氛下才能合成。在发光色彩方面,通过简单控制卤化物的成分即可实现 CsPbX_3 纳米晶的发射波长在整个可见光谱范围内的精确调节,从而达到宽色域^[4]。因此,全无机铯铅卤钙钛矿纳米晶在高效率 LED、高显色光电器件等领域有很大的潜在应用空间。然而,目前有关 CsPbX_3 纳米晶的研究仍然面临如下主要问题:(1) 聚集荧光淬灭:纳米晶溶液固化为粉末或与封装胶混合固化后荧光量子产率骤减;(2) 易分解:当纳米晶接触极性溶剂(例如水、甲醇、乙醇等)容易发生分解反应,导致其发光性能急剧下降;(3) 热淬灭严重:随着环境温度的升高,纳米晶的荧光强度急剧衰减,甚至发生热淬灭;(4) 光稳定性较差:随着紫外光或者蓝光照射时间的延长,纳米晶的发光性能逐渐变差。所以如何提高其在光照、温度以及极性溶剂下的稳定性是全无机铯铅卤钙钛矿纳

收稿日期:2018-10-18

基金项目:国家自然科学基金项目(51472087)资助

通讯作者:李会利,女,汉族,博士,教授,博士生导师,研究方向:新型发光材料、光催化材料,E-mail:hlli@phy.ecnu.edu.cn.

米晶在光电显示领域亟待解决的关键问题. 目前, 已有许多科研工作者致力于提高全无机铯铅卤钙钛矿纳米晶的稳定性研究, 并取得了一些卓有成效的成果. 本文将主要从二氧化硅包覆、表面处理、构建核壳结构、聚合物复合以及离子掺杂几个方面来对提高全无机铯铅卤钙钛矿纳米晶的稳定性进行研究进行系统的介绍和综述.

1 二氧化硅包覆

对于传统量子点, 通过二氧化硅包覆修饰来提高其稳定性是一种常见的手段. 由于基质体系的强离子性, 钙钛矿量子点在与极性溶剂接触时会迅速分解^[9], 所以 Zhang 等人选择(3-氨基丙基)三乙氧基硅烷(APTES)作为无机钙钛矿量子点的封端剂和二氧化硅介质层的前驱体, 制备了稳定性增强的 QD-SiO₂ 复合材料. 如图 1 所示, 在无水系统中通过一锅法混合形成钙钛矿量子点, 微量水蒸气与量子点表面接触之前, 率先与 APTES 反应, 促使其水解, 进而在钙钛矿量子点周围形成二氧化硅介质保护层; 同时, APTES 还可作为封端剂有助于 PbX₂ 的溶解并进一步稳定量子点, 来自 APTES 的氨基可以有效钝化量子点表面以保持其高的荧光量子效率^[9,10]. 图 2 为制备的 QD-SiO₂ 复合材料和未用二氧化硅包覆的钙钛矿纳米晶薄膜在空气中, 紫外灯照射下的光稳定性对比结果. 可以看出, 用 SiO₂ 包覆的铯铅卤钙钛矿纳米晶在空气环境下表现出更好的耐紫外光稳定性^[10].

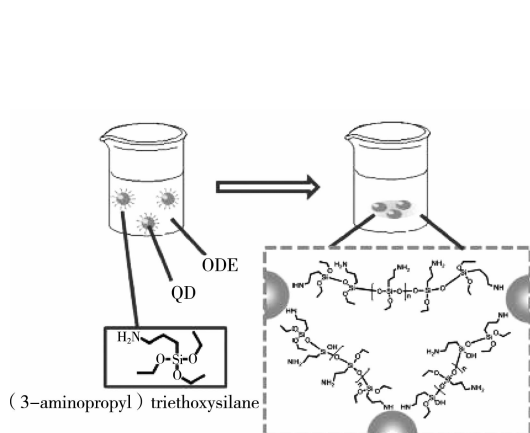


图 1 QD / 二氧化硅复合材料形成的示意图^[10]

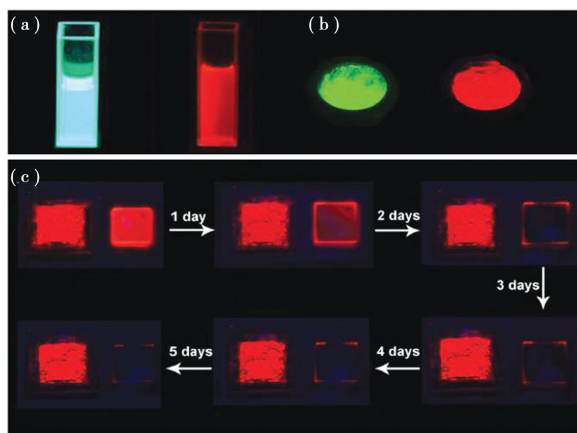


图 2 紫外线下红色 QD / SiO₂ 和红色 OLA-QD 薄膜的照片(每天拍一次)^[10]

随后, Dirin D N 等人将钙钛矿前驱体溶液渗入介孔二氧化硅的孔中, 干燥得到介孔二氧化硅包覆的钙钛矿纳米晶. 通过这种模板辅助法形成的钙钛矿纳米晶粉体保持了钙钛矿纳米晶溶液的高荧光强度和量子效率^[11], 避免了团聚引起的荧光淬灭现象. 与之类似, Liang 通过将介孔二氧化硅(MS)与 CsPbBr₃ 纳米颗粒在甲苯溶液中混合, 成功将 CsPbBr₃ 纳米颗粒(NCs)掺入介孔二氧化硅中, 获得了 NCs-MS 复合材料, 如图 3 所示. 得到的 NCs-MS 纳米复合材料在紫外光下照射 120 h 后, 仍然表现出优异的光学性能、良好的热稳定性和光稳定性^[12]. 因此, 采用 SiO₂ 包覆是一种改善 CsPbX₃ 纳米晶在空气气氛下稳定性的有效方式, 制备的 QD / SiO₂ 复合材料拥有窄的线宽和高的 PLQY. 但是, 该方法也存在着一一定的弊端, 在包覆过程中, 催化剂以及副产物的存在会对量子点产生损伤, 包覆后纳米晶颗粒尺寸的急剧增大也不利于其在生物成像领域的应用.

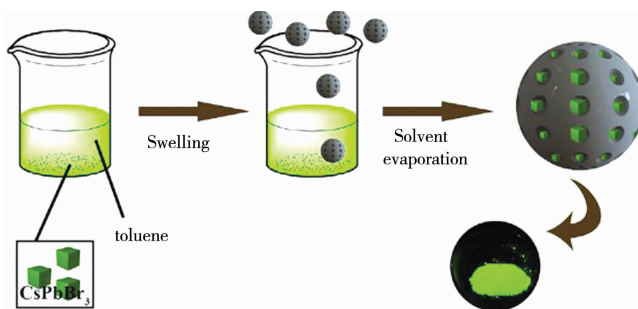


图 3 NCs-MS 纳米复合材料形成的示意图^[12]

2 表面处理

作为纳米材料合成的关键组分, 表面配体不仅可以控制纳米晶的成核和生长、防止其聚集, 还决定着它

们的物理、化学行为^[13]以及最终的纳米相组成^[14,15].因此,通过表面处理来提高钙钛矿纳米晶的稳定性,减缓其降解,也是一种常见的材料改性手段.

2.1 有机配体封装

油酸(OA)和油胺(OLA)被广泛用作封端配体以保护钙钛矿纳米晶^[16],然而,由于它们和 CsPbX₃ 纳米晶之间的相互作用并不是很强^[17],用其作为封端配体来提高钙钛矿纳米晶的稳定性,收效甚微.因此,科研工作者们不断探索其它类型的封端配体以期提高铯铅卤钙钛矿纳米晶的稳定性.

Luo Bin bin 等人使用(3-氨丙基)三乙氧基硅烷(APTES)和氨基-笼状倍半硅氧烷(NH₂-POSS)支链分子作为封装配体来提高钙钛矿量子点的稳定性.与直链配体 OA 相比,APTES 和 NH₂-POSS 可以更好的控制颗粒大小及其均匀性,提高纳米晶在极性溶剂中的稳定性^[18].考虑到 P=O 的强配位性,Wu 等人选择三甲基氧化磷(TOPO)作为封端配体来稳定无机钙钛矿纳米粒子.图 4 的实验结果证明,经过 TOPO 配体处理过的 CsPbBr₃ 纳米晶在极性溶剂乙醇中浸泡 100 min 后,仍能保持初始荧光强度的 95%^[19],而未经 TOPO 处理的纳米晶与乙醇溶剂一接触,荧光强度立刻下降 50%.因此,对于钙钛矿纳米晶,TOPO 是一种行之有效的提高其稳定性的有机封装配体.此外,在量子点合成工艺中,也可通过胶束形成脂质分子封装量子点进而提高其稳定性^[20,21].Leyre Gomez 等人针对钙钛矿纳米晶与极性溶剂不相容以及混合时会产生快速阴离子交换这两点不稳定现象进行了探索,提出将胶体钙钛矿纳米晶封装在固体脂质结构中(主要由硬脂酸组成)(如图 5 所示)以提高其稳定性.他们选择硬脂酸 C18 饱和脂肪酸作为固体脂质结构,表面活性剂泊洛沙姆 188(一种非离子三嵌段共聚物)作为乳化剂且不含其它辅助表面活性剂.先将硬脂酸在含有纳米晶体的甲苯溶液中溶解,再把混合物转移至乳化剂中水解,然后,将两相悬浮液在冷水浴中超声处理以产生乳液并固化硬脂酸,最后,将甲苯蒸发,样品被离心后重新分散在去离子水中,显示出不透明的白色.在紫外灯照射下,不透明的白色固体表现出钙钛矿纳米晶的特征发射.被固体脂质结构封装后的纳米晶在水中浸泡超过两个月仍保持着稳定的发光且没有发生阴离子交换.这种方法的发现极大的促进了无机钙钛矿纳米晶在油墨印刷中的潜在应用^[22].

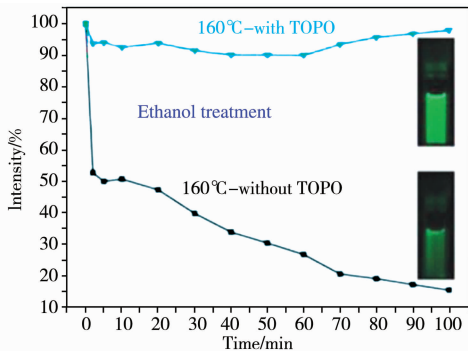


图 4 CsPbBr₃ 和用 TOPO 作配体封装的 CsPbBr₃ 纳米晶在乙醇中荧光强度随时间的变化^[19]

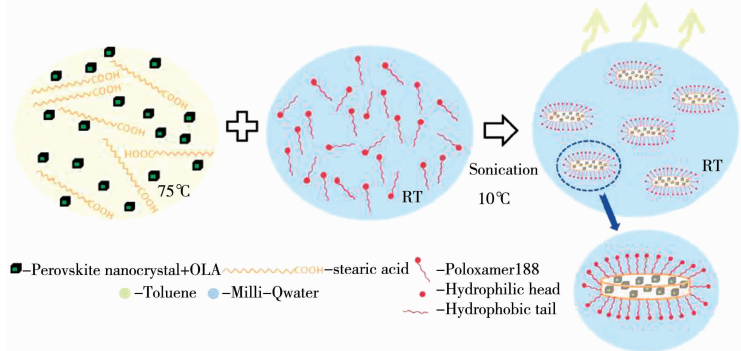


图 5 胶体钙钛矿纳米晶体封装在固体脂质结构中的合成示意图^[22]

2.2 表面钝化

由于铯铅卤钙钛矿的离子晶体特性,导致该体系纳米晶很容易出现降解和退化,直接影响其荧光量子效率和稳定性,因此,部分科研工作者通过表面钝化的方式来提高钙钛矿纳米晶的荧光量子效率和稳定性.潘等人通过引入无机-有机杂化离子对(S²⁻ DDA⁺)来钝化纳米晶,减缓其在空气中的降解.这种方法与使用 ASS³⁻ 双十二烷基二甲基铵(DDA)⁺ 离子对封装硫族量子点的原理相似^[23].如 2.1 部分所述,制备 CsPbX₃ 纳米晶的常用配体为油酸和油胺.有研究者提出,油胺、油卤化铵和油酸油烯酯是 CsPbX₃ 纳米晶的主要表面络合剂,其与油酸一起共同钝化表面.但是,这一说法仍处于争议之中^[9-24].Snaith 等人证实噻吩中的硫原子或吡啶中的氮原子通过配位键相互作用可钝化钙钛矿中未配位的铅离子缺陷位置,同时,噻吩和吡啶作为路易斯碱可显著降低钙钛矿结构中的非辐射复合速率^[25],提出了未配位铅离子的缺陷位置可以被有机羧酸配体有效钝化的钝化机制.在这之后,潘等人提出了后处理钝化过程的概念,用实验证明 2,2-亚氨基二苯甲酸配体可以与富含 PbI₂ 的表面结合^[26],并通过第一性原理计算证实双羧基团可以分别与两个暴露在表面的 Pb 原子相结合.这是因为与单一的羧基封端表面活性剂(油酸,1.14 eV)相比,双羧基封端的表面活性剂具有更大的结合能(1.4 eV),双齿配体钝化可以减少铯铅卤钙钛矿的表面陷阱,并向纳米晶中注入额外的电子.也有研究者通过从溶液中去除了过量的 OA 和油酸盐基前驱体证明不含 OA 的合成工艺可能更有助

于增强钙钛矿相的稳定性^[27]. 如 Jasieniak 使用二(2,2,4 三甲基戊基)次膦酸(TMPPA)替代 OA 钝化 CsPbI₃ 纳米晶表面, 发现用 TMPPA 作配体的 CsPbI₃ 纳米晶稳定性远远优于 CsPbI₃-OA(见图 6)^[28].

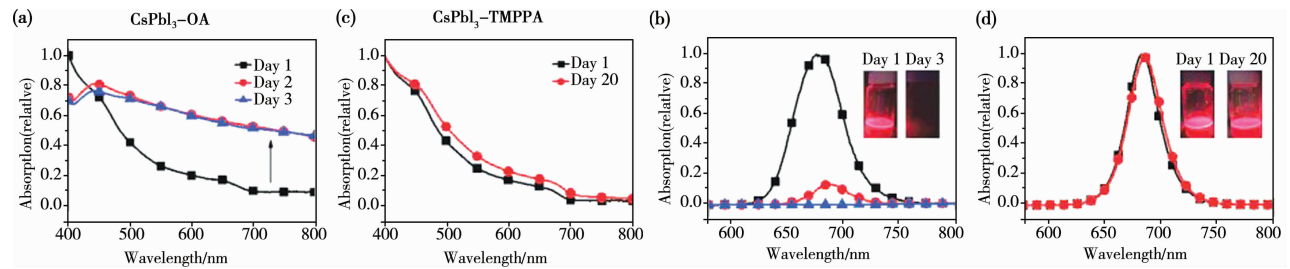


图 6 CsPbI₃-OA(a 和 b)和 CsPbI₃-TMPPA(c 和 d)纳米晶不同时间下的 UV-Vis 吸收和 PL 光谱.

(b 和 d)的插图:在合成不同时间后,钙钛矿溶液在 UV 光下的实物照片^[29]

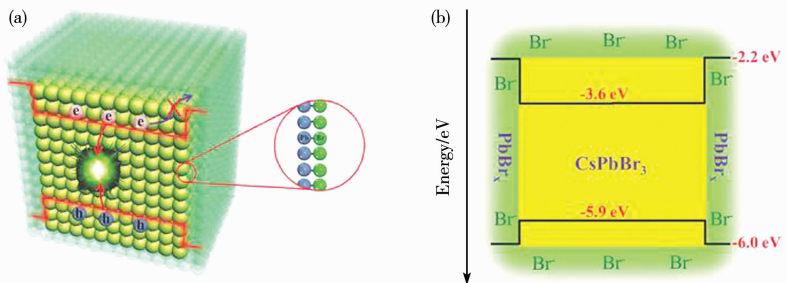


图 7 (a)过量溴离子钝化 CsPbBr₃ 表面示意图(绿色部分为 Br,蓝色部分为 Pb);(b)拟议量子阱的能级图^[28]

除了油胺、油酸作为配体影响铯铅卤钙钛矿纳米晶稳定性的研究报道之外,2016 年 Li 等人发现 CsPbBr₃ 纳米晶的高 PLQY 与 Br 原子的自钝化作用有关. 如图 7 所示,大量的 Br 离子可以钝化阳离子,抑制由表面缺陷引起的被激发电子的俘获,从而产生高的 PLQY^[29]. Liu 等人制备了富卤元素的 CsPbBr₃ 纳米晶,其中,用 PbO 和 NH₄Br 代替常用的反应前驱物 PbBr₂,通过调节 Pb 与 Br 的摩尔比获得了最佳发光性能的 CsPbBr₃^[30]. 如图 8 所示,富卤元素的反应环境钝化了纳米晶的表面电子陷阱,获得了高的量子效率,进而提高了铯铅卤钙钛矿材料在后处理和器件制造中的耐用性^[31]. 相类似地,Ju 通过引入金属卤化物 ZnBr,采用原位合成工艺,成功制备了卤离子钝化且极其稳定的 CsPbX₃ 纳米晶^[32].

除了常见的表面处理方法之外,Manna 小组还通过 X 射线照射开发了一种原位表面保护法.其钝化原理为:X 射线照射后,表面活性剂被碳化并涂覆在铯铅卤钙钛矿纳米晶表面,保护内部的纳米晶不会被有机溶剂和水冲走或溶解,而未被 X 射线照射的部分则易于被破坏.这种工艺处理后的纳米晶即使在生物缓冲液中也是稳定的,因此,通过这种方法可以绘制出不同形状的荧光图案,同时,也为铯铅卤钙钛矿在含水环境中的应用打开了一扇窗^[33].

通过表面处理的一些手段可以有效增强纳米晶与表面配体之间的相互作用,减少钙钛矿量子点的表面缺陷,降低其非辐射复合速率,从而提高其稳定性.但是,一些表面处理工艺较为繁琐,并且易引入杂质离子,同时被钝化后的表面会影响载流子传输,限制了其在光电子器件中的广泛应用.因此,提高钙钛矿量子点的稳定性的同时,又不影响载流子传输的表面处理工艺仍需研究者们进一步探索.

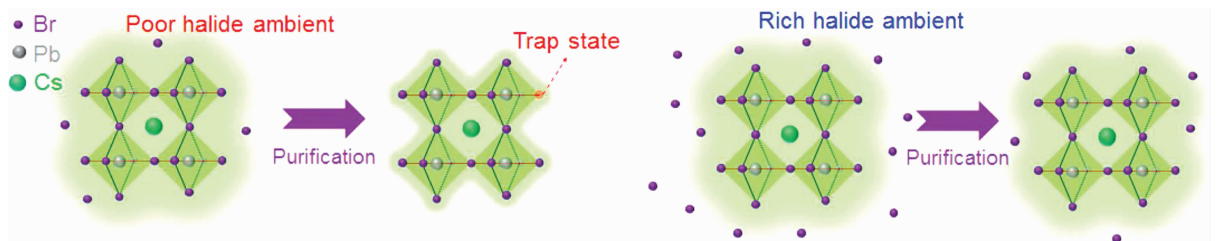


图 8 贫卤化物和富卤化物表面环境的示意图^[30]

3 构建复合框架结构或核-壳结构

在半导体工业中,两种或多种异质材料组合形成异质结构在光电子系统中得到了广泛应用,例如原型 p-n 结,金属半导体异质结构,AlGaIn/GaN 薄膜及最近提出的 CdSe/CdS 核-壳结构^[33-34]等,其中,该类结构

中所涉及到的电荷转移、界面间状态、能带偏移和载流子传输性质的变化等也已被系统研究^[35]. 因此,基于上述异质结构原理的基础上,通过合成具有较高稳定性的材料来作为卤化物钙钛矿量子点的连贯保护层也是提高铯铅卤钙钛矿稳定性的另一突破点. 该类结构的存在不仅可以减缓钙钛矿纳米晶的降解,而且还可有效地调节其电子性能.

Andrey 等人通过向制备好的钙钛矿纳米晶溶液中加入笼状倍半硅氧烷(POSS)并进行分散,成功把 CsPbX₃ (X=Br 或 I) 纳米晶嵌入 POSS 中,POSS 作为框架包覆着 CsPbX₃ 纳米晶进而提高了其稳定性. 同时,POSS 涂层还可有效防止水溶液中阴离子之间的交换,被其包覆的纳米晶在水中放置几个月仍能保持优异的发光性能^[36]. Zhou 采用简单的溶液相法合成了 CsPbX₃/ZnS 量子点异质结的新型结构,如图 9 所示. 显微结构和密度泛函理论(DFT)第一原理计算表明制备的 CsPbX₃/ZnS 具有高结晶度和化学稳定性. 由于界面结构作用,ZnS 在 CsPbX₃ 中形成诱导 n 型或 p 型掺杂,实现了 I 型和 II 型异质结,从而使钙钛矿纳米晶具有更加丰富的电子性质. 同时,光致发光测量结果显示随着硫化的增加,复合纳米晶的发射波长发生蓝移且荧光寿命减少,这有利于太阳能电池和光伏应用中的电荷扩散^[37].

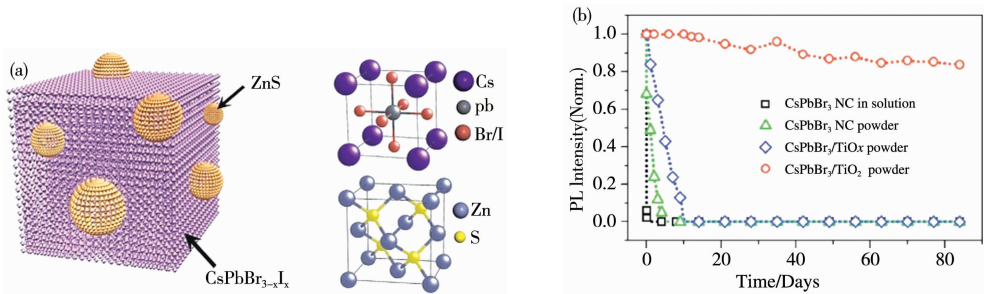


图 9 CsPbBr_{3-x}I_x/ZnS 异质结构成^[37]

虽然构建核壳结构是解决传统纳米材料稳定性问题的常见方案之一,如 II-VI, IV-VI 和 III-V 量子点^[38-40]等,然而,核和壳之间卤离子的存在使得在卤化物钙钛矿纳米晶中实现这种异质结构是困难的. 基于此,Edward 报道了一种通过六方相 Cs₄PbBr₆ 体材料作为框架包覆 CsPbBr₃ 纳米晶的方法. 这种方法不仅保持了 CsPbBr₃ 纳米晶的高量子产率,同时也通过零维宽带隙 ($E_g = 3.95$ eV) Cs₄PbBr₆ 纳米晶的钝化作用提高了 CsPbBr₃ 纳米晶的稳定性^[41]. 然而,该复合物的晶粒尺寸过大,大约 6 μ m,使得难以形成均匀的发光层,很大程度上限制了其在光伏器件上的应用,且将其置于水中之后会立刻发生荧光猝灭. 相似的,Qiao 用非化学计量溶液相法制备了 CsPb₂Br₅ 包覆的耐水、单分散、且发光稳定的铯铅溴钙钛矿纳米晶. CsPb₂Br₅ 二维层涂覆在 CsPbBr₃ 纳米晶的表面上,在合成过程中形成单分散的核-壳状结构. 宽带隙的 CsPb₂Br₅ 涂层大大增强了 CsPbBr₃ 纳米晶在水和乙醇等极性溶剂中的稳定性^[42]. 最近一项研究中,Li 将胶体 CsPbBr₃ 纳米粒子与铋前驱体包裹在一起,合成了 CsPbBr₃/TiO₂ 核壳纳米粒子^[43]. 图 10 是 CsPbBr₃ 纳米晶, CsPbBr₃/TiO_x 复合材料和 CsPbBr₃/TiO₂ 核壳纳米晶的耐水性测试. 可以看到,只有 CsPbBr₃/TiO₂ 核壳纳米晶在去离子水中浸泡 2 个多月仍保持着高的发光性能,而其它材料则很快分解进而出现荧光淬灭.

此外,我们小组利用 CsPbCl₃ 纳米晶和 NH₄Br 的简单离子交换(AE)反应,成功制备了优异发光性能的 CsPbBr₃-NH₄Br-AE(CPBr-NB-AE) 固态绿色复合发光材料^[44]. 图 11 是该反应的实验流程图, NH₄Br 加入到 CsPbCl₃ 纳米晶甲苯溶液中,固态的 NH₄Br 晶体慢慢释放出 Br⁻, 游离在 NH₄Br 晶体表面及甲苯溶液中的 Br⁻ 与 CsPbCl₃ 纳米晶发生离子交换反应,生成的 CsPbBr₃ 纳米晶沉积在未溶解的 NH₄Br 表面从而获

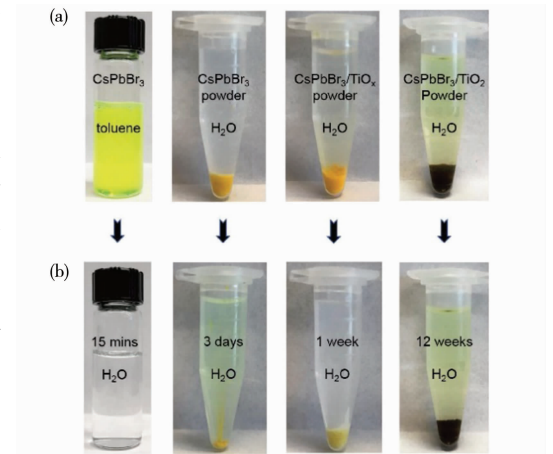


图 10 (a)CsPbBr₃ NCs 在甲苯中,干燥的 CsPbBr₃ NCs 粉末, CsPbBr₃/TiO_x 复合材料及 CsPbBr₃/TiO₂ NCs 在水中(上部)和样品在水中浸泡不同时间后(下部)的实物图;(b)浸入 Milli-Q 水中后 CsPbBr₃ NCs, 干燥的 CsPbBr₃ NC 粉末, CsPbBr₃/TiO_x 粉末和 CsPbBr₃/TiO₂ NCs 粉末的相对 PL 强度随时间的变化^[43]

得 CPBr-NB-AE 复合材料. 该复合材料具有典型的核壳结构, NH_4Br 晶体为核, CsPbBr_3 纳米晶为壳层. 在离子交换过程中, 附着在 NH_4Br 晶体表面的 CsPbBr_3 纳米晶被丰富的 Br^- 钝化, 这些过量的 Br^- 会吸引着阳离子, 抑制表面缺陷的产生的同时有效的储存了载流子, 促使材料具有一个高的量子产率以及相对较长的荧光寿命, 南京理工大学曾海波团队也已报道这一钝化现象^[29]. 同时, NH_4Br 晶体框架的存在也大大增强了 CsPbBr_3 纳米材料的耐水和耐热稳定性.

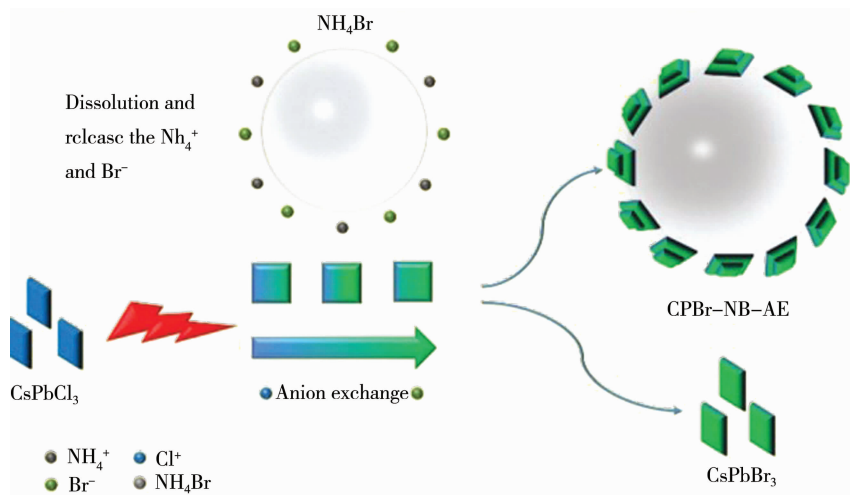


图 11 CPBr-NB-AE 纳米复合材料合成示意图^[44]

通过构建复合框架或者核壳结构可以有效合成具有较高稳定性的材料来作为卤化物钙钛矿量子点的连贯保护层, 该类结构的存在不仅可以减缓钙钛矿纳米晶的降解, 而且还有效地调节其电子性能. 但是由于包覆过程中催化剂以及副产物会对量子点有损伤, 且包覆后颗粒变大的特性, 所以, 该类结构不利于生物领域的应用.

4 聚合物复合

聚合物-纳米晶杂化材料因结合了有机和无机材料的优点受到了人们普遍的关注, 聚合物为纳米晶的形成与生长提供了优良的环境, 纳米晶的引入同样也增加和强化了聚合物的功能特性. 聚合物包覆钙钛矿纳米晶可阻隔水溶剂对纳米晶的分解进而提高其耐水稳定性. 如用聚偏氟乙烯(PVDF)^[45]、丙烯腈丁二烯苯乙烯(ABS)、乙酸纤维素(CA)^[46]、PDMS^[47]、聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)^[48]、聚乙烯吡咯烷酮(PVP)^[49]封装, 或是将无机钙钛矿纳米晶嵌入(聚马来酸酐-1-十八碳烯(PMA))^[50]的方法都可以来提高纳米晶的稳定性, 而且聚合物分子还可加强配体结合并限制纳米粒子表面与周围介质的相互作用.

Raja 等人通过将胶体 CsPbBr_3 量子点封装到匹配的疏水性宏观聚合物基质中, 增强了胶体钙钛矿纳米晶体的耐水和耐光稳定性. 他们将量子点与预合成的高分子量聚合物混合制成钙钛矿聚合物纳米复合薄膜, 将其连续浸入水中 4 个月以上, 复合薄膜的光致发光强度几乎无任何变化, 如图 12 所示. 此外, 被大规模聚合物包裹的钙钛矿纳米晶的光稳定性也大大增强, 高分子量聚合物不仅能够保护钙钛矿免受环境的影响, 而且在浸泡了数月的钙钛矿薄膜的水中也未检测到逃逸的铅^[51]. 这种钙钛矿-宏观聚合物复合材料为各种光电子应用提供了强大的平台.

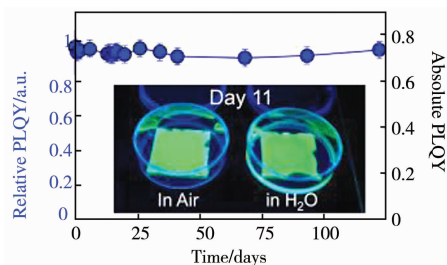


图 12 放置空气和水中钙钛矿-聚合物薄膜的相对荧光强度随时间的变化^[51]

将钙钛矿纳米颗粒转化为高性能的固态薄膜是一直以来的研究热点之一^[52,53]. CsPbBr_3 钙钛矿薄膜迄今为止最大的 PLQY 只能达到 18%^[54], 想要将其推广应用, 仍需进一步提高其光学性能. 转化为固态薄膜时, 纳米晶的聚集和聚集带来的荧光淬灭是阻碍其应用的主要原因之一^[55]. 采用聚合物封装钙钛矿纳米晶可以对这种荧光淬灭现象适度的改进. Dong 团队报道了一种非常简单的方法制备了一系列具有超强稳定性的高亮度有机无机钙钛矿-高分子聚合物复合薄膜. 如图 13(a)所示, 他们用高分子聚合物的溶胀-消胀效应, 将钙钛矿前驱体溶液渗透扩散进入聚合物, 以获得对钙钛矿纳米颗粒非常好的微尺度封装隔离. 采用该工艺

制作的复合薄膜具有超强的稳定性,四种高分子聚合物复合膜可以在水中放置两个月以上而发光没有明显降低.其中,钙钛矿-聚苯乙烯和钙钛矿-聚碳酸酯复合膜能够在不加任何外界条件保护的情况下,直接放入 100 °C 沸水中 30 min,取出后发光效率下降分别不超过 15% 和 7%^[56].

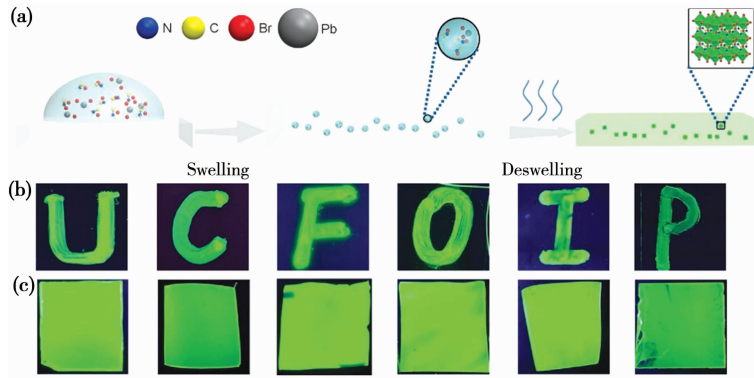


图 13 (a)通过膨胀-消溶胀形成 MAPbBr₃-聚合物复合膜的示意图,

(b)棉签涂漆或(c)旋涂制备的发光复合材料在 365 nm 激发下的图像^[56]

但是由于聚合物和纳米晶之间的弱化学键作用使得聚合物通常在纳米晶表面上,极易分离,这在实际应用中是极不希望看到的^[57]. Wang 等人在前人基础上进行了改进,采用聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)作为配体,利用配体辅助再沉淀实现了钙钛矿纳米晶的聚合物包裹,合成示意图如图 14 所示.利用聚甲基丙烯酸甲酯中的功能性酯羰基与钙钛矿表面铅化学键的作用,作为疏水性骨架覆盖了表面的铅位点,进而有效阻止该位点被水分子占据,形成了紧密的界面层.这种方法制备出的薄膜有着超高的耐水稳定性^[58].

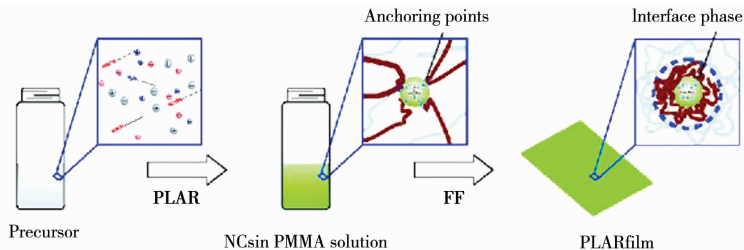


图 14 制备钙钛矿纳米晶嵌入 PMMA 的复合薄膜示意图^[58]

虽然聚合物封装大多数利用了聚合物的疏水性,但也阻碍了基本的光电子过程,例如在传统量子点中的高效光致发光、电荷产生、传输和分离^[59]等. Pan^[60]等人提出通过引入功能性阻挡层作为铯铅卤钙钛矿纳米晶的封装层,同时,还可以促进光电子分离和迁移,基于此合成了石墨烯纳米片与 CsPbX₃ 钙钛矿纳米晶的复合材料.为了增强纳米晶体与封装层之间的相互作用,将氧化石墨烯与聚(丙烯酸)聚合物(PAA)共价官能化形成混合复合材料 GO-g-PAA,同时也作为钙钛矿纳米晶的表面配体. GO-g-PAA 中的羧基与 PbBr₂ 配位促进纳米晶前驱体的生成,成为纳米晶体生长的有效成核点.图 15 是 NC-GO-g-PAA 复合材料的合成示意图,黄色代表游离的羧酸基团,红色波浪线代表 GO-g-PAA 复合材料,绿色立方体代表钙钛矿纳米晶.通过这种方式制备出的钙钛矿纳米材料在极性溶剂和高温条件下的稳定性都有很大的提高,同时由于羧酸配体的作用使得合成的复合材料分布均匀,且具有很好的电荷分离传输能力,在光电器件以及光催化中有着很好的应用前景.

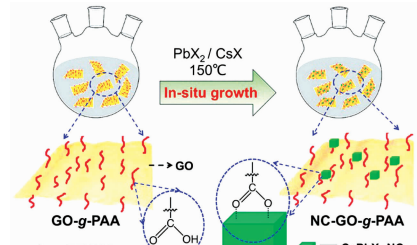


图 15 NC-GO-g-PAA 复合材料的合成示意图^[60]

5 离子掺杂

对于纳米材料的能带调控言,其中一个很重要的手段就是掺杂.通过掺杂不仅能够拓宽纳米材料的发光范围,还可减少自吸收和重吸收现象.掺杂发光是能级发光,受温度升高而导致的量子点晶格震动影响较小,所以,过渡金属离子(例如 Mn²⁺ 和 Cu²⁺)的掺杂发光具有较好的热稳定性^[61].

Zou 等人用更小尺寸的 Mn²⁺ 离子掺杂进入铯铅卤钙钛矿纳米晶,在提高 CsPbBr₃ 热稳定性的同时, Mn²⁺ 还可部分取代 Pb²⁺,稳定 CsPbBr₃ 的激子发射.他们通过第一性原理计算(如图 16)来进一步证实这

些实验观察结果,发现用 Mn^{2+} 、 Sr^{2+} 、 Sn^{2+} 、 Co^{2+} 、 Zn^{2+} 和 Cd^{2+} 这些二价金属离子取代 CsPbBr_3 钙钛矿中的 Pb^{2+} 可显著提高斜方相 CsPbBr_3 钙钛矿的热力学稳定性^[62]. 此后, Abhishek 等人也通过计算得出,采用掺杂部分取代 B 位 (Pb^{2+}) 阳离子(图 17)可减少 B 位阳离子和卤素原子之间的距离,从而提高全无机 CsPbX_3 钙钛矿的稳定性^[63]. 图 17(a)说明了容忍因子(τ)与 ABX_3 钙钛矿结构的 B-X-B 键角(θ)和半径的关系,(b)揭示了当 B 位 Pb^{2+} 部分被较小的阳离子取代时,通过减少 B-X 键长可限制 $[\text{BX}_6]^{4-}$ 八面体的旋转畸变. 较小的 B 位阳离子减小了 $[\text{BX}_6]^{4-}$ 八面体尺寸的同时,也反过来减小了 A 位阳离子的立方八面体空隙.(c)图体现了 B 位阳离子位于角落位置钙钛矿晶胞的中心和 $[\text{BX}_6]^{4-}$ 八面体(左图)的中心, $[\text{BX}_6]^{4-}$ 八面体由八个立方体共面(右图). 因此,图 17 进一步解释了可以通过变化一个 B 位阳离子的尺寸来减小 $[\text{BX}_6]^{4-}$ 八面体的尺寸,从而影响八个立方八面体空隙的尺寸来提高全无机 CsPbX_3 钙钛矿稳定性的原理.

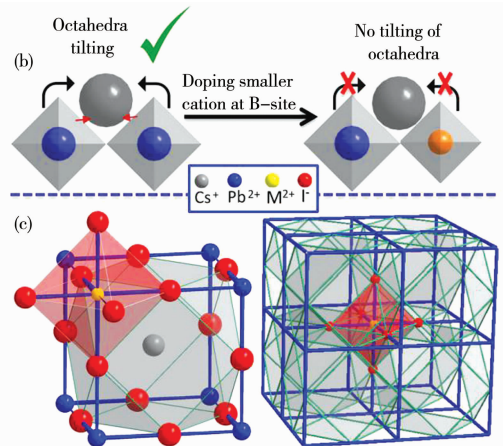
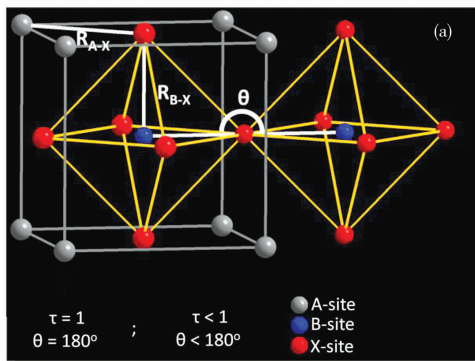


图 17 B 位阳离子位于钙钛矿晶胞中的结构示意图^[63]

此外,由于 K^+ 和 Cs^+ 具有相同的化合价和可比拟的离子半径^[64], Li liang 课题组通过掺杂 K^+ 离子部分取代表面 Cs^+ 离子来提高铯铅卤纳米晶稳定性. 他们将油酸钾添加到母体 CsPbBr_3 钙钛矿纳米晶溶液中,经过表征发现, K^+ 的引入可以钝化纳米晶表面从而减少了其表面缺陷. 如图 18 所示,经过后续的一系列检测,他们发现与未掺杂的纳米晶相比, K^+ 修饰后的 CsPbBr_3 钙钛矿纳米晶具有更好的光稳定性和热稳定性^[65].

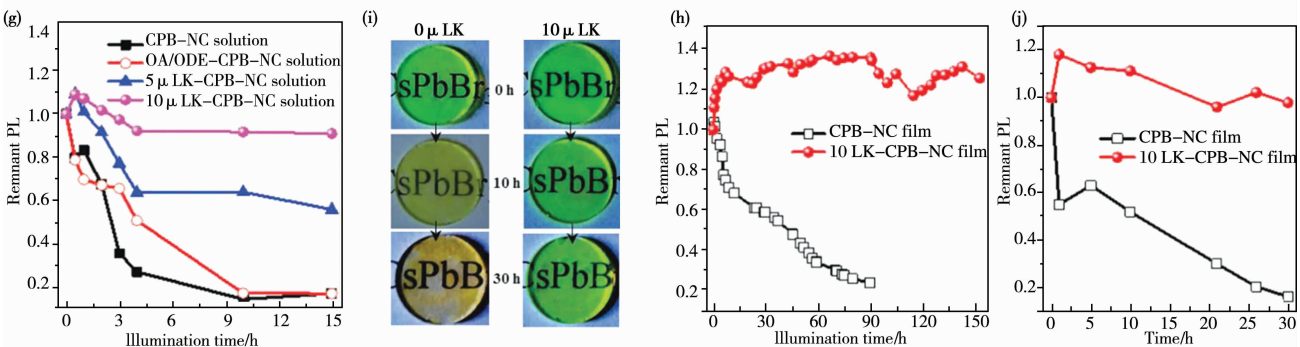


图 18 (g) 含有 2 mL 母体 CPB-NC, CPB-NC + 10 μ LOA/ODE(OA:ODE 体积比为 3:17), 5 μ LK-CPB-NC 和 10 μ LK 的四个样品在照明系统(450 nm, 30 mW cm^{-2})照射下,样品的相应残余 PL 强度随着照射时间的变化. CPB-NC 和 10 μ LK-CPB-NC 薄膜在照明系统(450 nm, 30 mW cm^{-2})照射下样品的 (h) 相应残余 PL 强度, (i) 光学图像和 (j) 在黑暗环境中(50 $^{\circ}$ C, 相对湿度 60%)残余 PL 强度随时间的变化^[65]

利用离子掺杂提高钙钛矿量子点稳定性的方法还在研究初期,很多结论都是理论计算得出,没有很充分的实验验证,想要大规模生产应用实际还需要人们进一步探索.

6 总结与展望

本文主要针对目前提高全无机铯铅卤钙钛矿稳定性的研究,从二氧化硅包覆、表面处理、构建核壳结构、

与聚合物复合以及离子掺杂几个方面做了一个简单的概括和综述,如表 1 所示. 尽管目前科研工作者们在提高钙钛矿纳米晶稳定性研究方面取得了显著成就,但仍然存在许多的问题和挑战. 由于自发的阴离子交换反应,金属硫属化合物量子点中绝大多数采用的核-壳结构不适用于卤化物钙钛矿纳米晶体系;对于构建包覆的复合框架结构,由于包覆过程中催化剂以及副产物会对量子点有损伤,且包覆后颗粒变大的特性,所以,该类结构不利于生物领域的应用;而聚合物封装在提高纳米晶水稳定性的同时,也阻碍了基本的光电子过程. 所以,如何在提高全无机钙钛矿 CsPbX_3 材料稳定性的同时,又不影响其在光电器件和生物领域的应用是该方向科研工作者接下来的研究重点.

表 1 不同处理方法全无机铯铅卤钙钛矿纳米晶的物理化学性质

处理方法	是否处理	荧光量子效率(PLQY)	极性溶剂中的稳定性	光稳定性
二氧化硅包覆	是	~90% ^[12]	水中浸泡 3 h 后保持初始荧光强度的 79% ^[9]	紫外灯照射六天后仍然保持高的荧光量子效率 ^[12]
	否	50~60% ^[12]	水中浸泡 20 s 后,几乎无荧光 ^[9]	紫外灯照射 30 min 后无荧光发射现象 ^[12]
表面处理	是	~70% ^[23]	在极性溶剂乙醇中浸泡 100 min 后,仍能保持初始荧光强度的 95% ^[16]	——
	否	49% ^[23]	与乙醇溶剂一接触,荧光强度立刻下降 50% ^[16]	——
构建复合框架结构或核-壳结构	是	~90% ^[36]	水中浸泡 3.5 h 后保持初始荧光强度的 40% ^[44]	紫外灯照射 24 h 后荧光量子效率为 75% ^[43]
	否	50% ^[36]	水中浸泡 3.5 h 后,保持初始荧光强度的 10% ^[44]	紫外灯照射 24 h 后荧光量子效率为 37% ^[43]
聚合物复合	是	~51% ^[48]	在异丙醇中浸泡 150 min 后,仍能保持保持初始荧光强度的 70% ^[45]	——
	否	5% ^[48]	在异丙醇中浸泡 150 min 后,几乎无荧光 ^[45]	——
离子掺杂	是	~83% ^[64]	——	——
	否	65% ^[64]	——	——

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(17): 6050-6051.
- [2] 张玮皓, 彭晓晨, 冯晓东. 钙钛矿太阳能电池的研究进展[J]. *电子元件与材料*, 2014, 33(8): 7-11.
- [3] Kitazawa N, Watanabe Y, Nakamura Y. Optical properties of $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}$ (X = halogen) and their mixed-halide crystals[J]. *J Mater Sci*, 2002, 37(17): 3585-3587.
- [4] Protesescu L, Yakunin S, Bodnarchuk M I, et al. Nanocrystals of cesium lead halide perovskites (CsPbX_3 , X = Cl, Br, and I): novel optoelectronic materials showing bright emission with wide color gamut[J]. *Nano Lett*, 2015, 15: 3692-3696.
- [5] Swarnkar A, Chulliyil R, Ravi V K, et al. Colloidal CsPbBr_3 perovskite nanocrystals: luminescence beyond traditional quantum dots[J]. *Angew Chem Int Edit*, 2016, 54(51): 15424-15428.
- [6] Li X, Wu Y, Zhang S, 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): 2584-2584.
- [7] Koscher B A, Swaback J K, Bronstein N D, et al. Essentially trap-free CsPbBr_3 colloidal nanocrystals by postsynthetic thiocyanate surface treatment[J]. *Am Chem Soc*, 2017, 139: 6566-6569.
- [8] Nedelcu G, Protesescu L, Yakunin S, et al. Fast anion-exchange in highly luminescent nanocrystals of cesium lead halide perovskites (CsPbX_3 , X = Cl, Br, I)[J]. *Nano Lett*, 2015, 15: 5635-5640.
- [9] 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: 2071-2081.
- [10] 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: 10088-10094.
- [11] Dirin D N, Protesescu L, Trummer D, et al. Harnessing defect-tolerance at the nanoscale: highly luminescent lead halide perovskite nanocrystals in mesoporous silica matrixes[J]. *Nano Lett*, 2016, 16(9): 5866-5874.

- [12] Di X, Shen L, Jiang J, et al. Efficient white LEDs with bright green-emitting CsPbBr₃ perovskite nanocrystal in mesoporous silica nanoparticles[J]. *J Alloy Compd*, 2017, 729: 526-532.
- [13] Boles M A, Ling D, Hyeon T, et al. The surface science of nanocrystals[J]. *Nat Mater*, 2016, 15: 141-153.
- [14] Sun Y, Chen Y, Tian L, et al. Controlled synthesis and morphology dependent upconversion luminescence of NaYF₄: Yb, Er nanocrystals[J]. *Nanotechnol*, 2007, 18(27): 447.
- [15] Nose K, Soma Y, Omata T, et al. Synthesis of ternary CuInS₂ nanocrystals phase determination by complex ligand species[J]. *Chem Mater*, 2009, 21(13): 2607-2613.
- [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] Huang H, Chen B, Wang Z, et al. Water resistant CsPbX₃ nanocrystals coated with polyhedral oligomeric silsesquioxane and their use as solid state luminophores in all perovskite white light-emitting devices[J]. *J Chem Sci*, 2016, 7(9): 5699-5703.
- [18] Luo B, Pu C D, Lindley S A, et al. Organolead halide perovskite nanocrystals; branched capping ligands control crystal size and stability[J]. *Angew Chem Int Edit*, 2016, 128(31): 9010-9014.
- [19] Wu L, Zhong Q, Yang D, et al. Improving the stability and Size tunability of cesium lead halide perovskite nanocrystals using trioctylphosphine oxide as the capping ligand[J]. *Langmuir*, 2017, 33(44): 12689-12696.
- [20] Dubertret B, Skourides P, Norris D J, et al. In vivo Imaging of quantum dots encapsulated in phospholipid micelles[J]. *Sci*, 2002, 298: 1759-1762.
- [21] Gao X, Cui Y, Levenson R M, et al. In vivo cancer targeting and imaging with semiconductor quantum dots[J]. *Nat Biotechnol*, 2004, 22: 969-976.
- [22] Gomez L, De W C, Hueso J L, et al. Color-stable water-dispersed cesium lead halide perovskite nanocrystals[J]. *Nanoscale*, 2016, 9(2): 631.
- [23] Pan J, Sarmah S P, Murali B, et al. Air-stable surface-passivated perovskite quantum dots for ultra-robust, single- and two-photon-Induced amplified spontaneous emission[J]. *J Phys Chem Lett*, 2015, 6: 5027.
- [24] Pan A, He B, Fan X, et al. Insight into the ligand-mediated synthesis of colloidal CsPbBr₃ perovskite nanocrystals; the role of organic acid, base, and cesium precursors[J]. *ACS Nano*, 2016, 10: 7943-7954.
- [25] Noel N K, Abate A, Stranks S D, et al. Enhanced photoluminescence and solar cell performance via Lewis base passivation of organic-inorganic lead halide perovskites[J]. *ACS Nano*, 2014, 8: 9815-9821.
- [26] Pan J, Shang Y, Yin J, et al. Bidentate ligand-passivated CsPbI₃ perovskite nanocrystals for stable near-unity photoluminescence quantum yield and efficient red light-emitting diodes[J]. *J Am Chem Soc*, 2017, 140(2): 9815-9821.
- [27] Swarnkar A, Marshall A R, Sanhira E M, et al. Quantum dot-induced phase stabilization of α -CsPbI₃ perovskite for high-efficiency photovoltaics[J]. *Sci*, 2016, 354: 92-95.
- [28] Wang C, Chesman A, Jasieniak S R, et al. Stabilizing the cubic perovskite phase of CsPbI₃ nanocrystals by using an alkyl phosphonic acid[J]. *Chem Commun*, 2017, 53: 232-235.
- [29] 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: 2584-2584.
- [30] Liu P, Chen W, Wang W G, et al. Halide-rich synthesized cesium lead bromide perovskite nanocrystals for light-emitting diodes with improved performance[J]. *Chem Mater*, 2017, 29(12): 103-108.
- [31] Brinck S T, Infante I. Surface termination, morphology, and bright photoluminescence of cesium lead halide perovskite nanocrystals[J]. *ACS Energy Lett*, 2016, 1(6): 1266.
- [32] Ju Y W, Kim Y, Bae J, et al. Highly stable cesium lead halide perovskite nanocrystals through in situ lead halide inorganic passivation[J]. *Chem Mater*, 2017, 29(17): 1266-1272.
- [33] 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: 1224-1230.
- [34] Ju Z G, Liu W, Zhang Z, et al. Advantages of the blue InGaN/GaN light-emitting diodes with an AlGaIn/GaN/AlGaIn quantum well structured electron blocking layer[J]. *ACS Photonics*, 2014, 1: 377-381.
- [35] Pu C, Peng X. To battle surface traps on CdSe/CdS core/shell nanocrystals; shell isolation versus surface treatment[J]. *J Am Chem Soc*, 2016, 138: 8134.
- [36] Qin H, Niu Y, Meng R, et al. Single-dot spectroscopy of zinc-blende CdSe/CdS Core/Shell nanocrystals; nonblinking and correlation with ensemble measurements[J]. *J Am Chem Soc*, 2014, 136(1): 179-187.
- [37] Chen W, Hao J, Hu W, et al. Enhanced stability and tunable photoluminescence in perovskite CsPbX₃/ZnS quantum dot heterostructure

- [J]. *Small*,2017,13(21):179-187.
- [38] Huang B,Dai Q,Zhuo N, et al. Bicolor Mn-doped CuInS₂/ZnS core/shell nanocrystals for white light-emitting diode with high color rendering index[J]. *J Appl Phys*,2014,116:1274.
- [39] Ivanov S A, Piryatinski A, Nanda J, et al. Type-II core/shell CdS/ZnSe nanocrystals: synthesis, electronic structures, and spectroscopic Properties[J]. *J Am Chem Soc*,2007,129(38):11708-19.
- [40] Cragg G E, Efros A L. Suppression of Auger Processes in Confined Structures[J]. *Nano Lett*,2010,10(1):313-317.
- [41] 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.
- [42] Qiao B, Song P, Cao J, et al. Water-resistant, monodispersed and stably luminescent CsPbBr₃/CsPb₂Br₅ core-shell like structure lead halide perovskite nanocrystals[J]. *Nanotechnol*,2017,28(44):445602.
- [43] 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):1704288.
- [44] Lou S, Xuan T, Yu C, et al. Nanocomposites of CsPbBr₃ perovskite nanocrystals in an ammonium bromide framework with enhanced stability[J]. *J Mater Chem C*,2017,5(30):7431-7440.
- [45] Zhou Q, Bai Z, Lu WG, et al. In situ fabrication of halide perovskite nanocrystal-embedded polymer composite films with enhanced photoluminescence for display backlights[J]. *Adv Mater*,2016,28(41):9163-9168.
- [46] Wang Y, He J, Chen H, et al. Ultrastable, highly luminescent organic-inorganic perovskite-polymer composite films[J]. *Adv Mater*,2016,28:10710-10717.
- [47] Chen K, Schünemann S, Tüysüz H. Preparation of waterproof organometal halide perovskite photonic crystal beads[J]. *Angew Chem Int Edit*,2017,129(23):6548-6552.
- [48] Hou S, Guo Y, Tang Y, et al. Synthesis and stabilization of colloidal perovskite nanocrystals by multidentate polymer micelles[J]. *Acs Appl Mater Inter*,2017,9(22):18417.
- [49] Hai J, Li H, Zhao Y, et al. Designing of blue, green, and red CsPbX₃ perovskite-codoped flexible films with water resistant property and elimination of anion-exchange for tunable white light emission[J]. *Chem Commu*,2017,53(39):5400-5403.
- [50] Meyns M, Peralvarez M, Heuer-Jungemann A, et al. Polymer-enhanced stability of inorganic perovskite nanocrystals and their application in color conversion LEDs[J]. *Acs Appl Mater Inter*,2016,8(30):19579.
- [51] Raja S N, Bekenstein Y, Koc M A, et al. Encapsulation of perovskite nanocrystals into macroscale polymer matrices: enhanced stability and polarization[J]. *Acs Appl Mater Inter*,2016,8:35523-35533.
- [52] Zhang X, Lin H, Huang H, et al. Enhancing the brightness of cesium lead halide perovskite nanocrystal based green light-emitting devices through the interface engineering with perfluorinated Ionomer[J]. *Nano Lett*,2016,16:1415.
- [53] Song J, Li J, Li X, et al. Quantum dot light-emitting diodes based on inorganic perovskite cesium lead halides (CsPbX₃) [J]. *Adv Mater*,2016,27(44):7162-7167.
- [54] Kim Y, Yassitepe E, Voznyy O, et al. Efficient luminescence from perovskite quantum dot solids[J]. *Acs Appl Mater Inter*,2015,7(45):25007-25013.
- [55] Loiodice A, Saris S, Oveisi E, et al. CsPbBr₃QD/AlOx inorganic nanocomposites with exceptional stability in water, light, and heat[J]. *Angew Chem Int Edit*,2017,129:10836-10841.
- [56] Wang Y N, He J, Chen H, et al. Ultrastable, highly luminescent organic-Inorganic perovskite-polymer composite films[J]. *Adv Mater*,2016,28(48):10710-10717.
- [57] Tannenbaum R, Zubris M, David K, et al. FTIR characterization of the reactive interface of cobalt oxide nanoparticles embedded in polymeric matrices[J]. *J Phys Chem B*,2006,110:2227-2232.
- [58] Li X, Xue Z, Luo D, et al. A stable lead halide perovskite nanocrystals protected by PMMA[J]. *Sci China Mater*,2018,61(3):1-8.
- [59] Hai J, Li H, Zhao Y, et al. Designing of blue, green, and red CsPbX₃ perovskite-codoped flexible films with water resistant property and elimination of anion-exchange for tunable white light emission[J]. *Chem Commu*,2017,53(39):5400-5403.
- [60] Pan A, Jurow M J, Qiu F, et al. Nanorod suprastructures from a ternary graphene oxide-polymer-CsPbX₃ perovskite nanocrystal composite that display high environmental stability[J]. *Nano Lett*,2017,17:6759-6765.
- [61] 陈旭. 卤化铅铯钙钛矿纳米晶的合成及其性质研究[D]. 长春:吉林大学,2017:10.
- [62] Zou S, Liu Y, Li J, 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.
- [63] 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.

- [64] Saliba M, Matsui T, Domanski K, et al. Incorporation of rubidium cations into perovskite solar cells improves photovoltaic performance[J]. *Sci*, 2016, 354(6309):206.
- [65] Huang S, Wang B, Zhang Q, et al. Postsynthesis potassium-modification method to improve stability of CsPbBr₃ perovskite nanocrystals [J]. *Adv Opt Mater*, 2018, 6(6):1701106.

Research Progress on the Stability of All-Inorganic CsPbX₃ Perovskites Nanocrystals

XU Yan CAO Meng-meng XIA Chao LI Hui-li

(Engineering Research Center for Nanophotonics and Advanced Instrument, Ministry of Education, School of Physics and Materials Science, East China Normal University, Shanghai 200062, China)

Abstract In recent years, the all inorganic caesium lead halide perovskite nanocrystals (NCs), namely CsPbX₃ (X = Cl, Br, I), have been successfully developed, because of their high photoluminescence quantum yield, narrow emission spectrum, adjustable emitting wavelength, and the advantages of wide color gamut. They have been received much attention from the global academic and industry researchers and have a great application prospect in the field of photoelectric display devices with high color purity. However, the fluorescence quenching usually occurs when CsPbX₃ NCs is heated, irradiated, or in contact with polar solvents because of aggregation and decomposition, which limits its application in photoelectric display devices. Therefore, it becomes a key research direction for scientists how to enhance thermal stability, photostability, and environmental stability for CsPbX₃ NCs. Many researchers have done a lot of works on this aspect, and have obtained some remarkable results. In this paper, a brief review for researches on improving the stability of inorganic perovskite nanocrystals will be given from the following aspects: silica coating, surface treatment, construction of core-shell structure, polymer composite and ion doping.

Key words all-inorganic perovskite; CsPbX₃; fluorescence; stability