如何提升铅卤钙钛矿量子点的稳定性?

韦祎^{1,3}, 陈叶青², 程子泳^{1*}, 林君^{1,2*}

1. 中国科学院长春应用化学研究所, 稀土资源利用国家重点实验室, 长春 130022

2. 五邑大学应用物理与材料学院, 江门 529020

3. 中国科学技术大学, 合肥 230026

*通讯作者, E-mail: zycheng@ciac.ac.cn; jlin@ciac.ac.cn

收稿日期: 2018-03-24; 接受日期: 2018-04-23; 网络版发表日期: 2018-07-03

国家自然科学基金(编号: 51772288, 51750110511, 21521092)、中国科学院前沿科学重点研究项目(编号: YZDY-SSW-JSC018)、国家重点基础研究发展计划(编号: 2014CB643803)、江门市创新科研团队引进资助项目和广东省基础研究及应用研究重大项目(编号: 2017KZDXM083)资助

摘要 钙钛矿量子点因其优越的光电性能(如可调节的发光、窄的发光谱线、高的量子效率以及方便制备等)成为半导体发光领域的研究热点之一。虽然钙钛矿量子点在发光二极管方面具有良好的应用前景,但要想实现其商业化,仍然面临着很多问题。首先是稳定性较差,钙钛矿量子点在光、热、空气中会发生不可逆转的降解,进而导致严重的荧光猝灭,这一缺点严重地阻碍了其在实际中的应用。铅卤钙钛矿较差的稳定性也受到了研究者的广泛关注,近年来,许多工作报道了提升钙钛矿量子点稳定性的有效方法。本文详细分析了铅卤钙钛矿量子点不稳定性的来源,包括钙钛矿结构的不稳定性以及环境应力诱导下的降解,总结了近年来关于提升钙钛矿量子点稳定性的基本方法,并提出了改善铅卤钙钛矿量子点稳定性的一些建议。

关键词 钙钛矿, 量子点, 提升稳定性, 发光二极管

1 引言

胶体量子点因其高的量子效率、易调谐的发光和窄的发射谱线而受到广泛关注^[1-4]。由于其独特的量子限域效应,研究者可以通过对其尺寸的调控,实现带隙的调谐。由于这些优异的光电性质,量子点在太阳能电池、激光、发光二极管(LED)、生物成像方面有着广泛的应用^[5,6]。钙钛矿的发现可以追溯到19世纪,研究者对钙钛矿的研究已有一百多年历史。近年来,铅卤钙钛矿在太阳能电池方面的光电转换效率由3.81%快速攀升至22.1%^[7,8],实现这项突破只用了短短三年时

间。铅卤钙钛矿在光伏产业收获的巨大成功也推动了研究人员对于铅卤钙钛矿在其他相关领域的应用探索。

纳米尺度的钙钛矿量子点(perovskite quantum dots, PQDs)作为钙钛矿最具代表性的形式,在光电器件方面显示出巨大的应用潜力^[9-14]。PQDs具有很高的发光效率,通过改变成分或尺寸,可以实现发光波长的精确调控,调谐范围可以轻易地覆盖整个可见光区域^[15-19]。更重要的是, PQDs具有非常窄的发射谱线(12~40 nm),由钙钛矿制备而成的LED具备较广的色域(~140%),这一特性甚至超过了已经商业化的OLED

引用格式: Wei Y, Chen Y, Cheng Z, Lin J. How to enhance the stability of lead halide perovskite quantum dots? *Sci Sin Chim*, 2018, 48: 771-789, doi: 10.1360/N032018-00058

图 1 不同组分铅卤钙钛矿量子点的荧光光谱(a)和对应的同时在紫外光和日光下的照片(b)^[9]. (c) 不同组分钙钛矿CsPbX₃ (X=Cl, Br, I)与二氧化硅的复合物在日光(上)和紫外光(下)照射下的照片^[22]. (d) 液晶显示器(LCD)、有机发光二极管(OLED)、量子点型液晶显示器(QD-LCD)和钙钛矿量子点发光二极管(QLED)的色坐标(CIE)及其构成的色域图^[23] (网络版彩图)

Figure 1 (a) PL spectra of lead halide perovskite quantum dots with different component and (b) the corresponding photographs under UV and daylight irradiation [9]. (c) Photographs of CsPbX₃-SiO₂ (X=Cl, Br, I) composites under daylight (upper) and UV (bottom) irradiation [22]. (d) CIE coordinates and the corresponding color gamut of liquid crystal display (LCD), organic light emitting diode (OLED), quantum dots-type liquid crystal display (QD-LCD), and perovskite quantum dot light emitting diode (QLED) [23] (color online).

(图1)^[20-22]. 正是由于这些迷人的特性, 使得PQDs在下一代显示方面展示出巨大的应用价值^[23].

尽管PQDs在LED方面具有优越的表现, 但要实现PQDs的商业化, 仍然存在很多问题. 首先是稳定性较差^[24]. 量子点在光、热、空气中发生不同程度的降解, 导致严重的荧光猝灭, 进而导致器件光电转换效率降低^[25,26]. 而且铅卤钙钛矿具有离子交换的特性, 混合两种不同组分、不同发光颜色的PQDs不能得到复合光, 而是得到一种新型的混合组分的PQDs, 在光谱上表现出中间色, 其易变的化学组分也进一步揭示了钙钛矿不稳定的特性^[27-29].

铅卤钙钛矿的不稳定性成为其实际应用的最大障碍, 为此, 广大的研究人员投入了巨大努力. 短短几年内, 许多关于提升PQDs稳定性的方法被报道. 本文系统地总结了各种类型铅卤钙钛矿在不同条件下降解的机制以及近些年关于提升量子点稳定性的相关工作, 并依据不同的保护方法进行了较为细致的分类, 最后还给出了提升PQDs稳定性的建议. 值得注意的是, 本文旨在总结钙钛矿发光层的稳定性, 关于通过改善器件结构提升电子/空穴传输层的稳定性从而提升器件稳定性等相关工作不在本文的讨论范围.

2 钙钛矿不稳定的根源

2.1 结构稳定性

钙钛矿(CaTiO₃)的发现最早可以追溯到1839年, 后来研究者对于具有相似于CaTiO₃晶体结构, 并可被描述为通用化学式AMX₃的物质统称为钙钛矿^[30-32]. 在钙钛矿发现的早期, A离子通常为二价的金属阳离子, 而M离子为四价金属离子, X为氧离子, 因此也通常称其为钙钛矿氧化物^[33]. 目前成为研究热点的钙钛矿中, A离子通常为一价阳离子, M离子通常为二价的金属离子(本文中专指Pb²⁺), X为卤素阴离子^[34].

2.1.1 3D结构铅卤钙钛矿

一个最简单、最典型的钙钛矿结构如图2(a)所示, M离子(Pb²⁺)占据立方晶胞的体心, A离子占据晶胞顶点, X离子占据晶胞的面心. M离子和6个X离子构成一个典型的八面体结构, 这些八面体通过顶角共享, 进一步形成具有3D网络结构的钙钛矿, 这样可以看作A离子占据了八面体的间隙. 理想的3D立方相结构的钙钛矿如图2(b)所示, 然而这样的立方结构多数需要在高温下反应才能得到, 甚至许多材料, 在温度降低后会

图 2 (a) CsPbX_3 晶体的结构示意图^[11]. 立方相(b)和正交相(c)的铅卤钙钛矿^[9]. (d) 由于八面体扭转造成的 $\delta\text{-CsPbI}_3$ ^[10]. 由于八面体共面连接(e)和共棱连接(f)所形成的 1D 结构的钙钛矿^[9] (网络版彩图)

Figure 2 (a) Crystal structure of CsPbX_3 [11]. Crystal structures of lead halide perovskite with (b) cubic and (c) orthorhombic phase [9]. (d) Crystal structure of $\delta\text{-CsPbI}_3$ caused by octahedral tilting [10]. Crystal structures of 1D perovskites with (e) face-shared and (f) edge-shared octahedral network [9] (color online).

发生相变, 由立方相转变为正交相(图2(c)). 虽然化学组成没有改变, 但相变后的钙钛矿电子结构和光电性能随之改变. 这种相变的根本原因是 MX_6 八面体的扭转(图2(d)). 造成扭转的原因可以分为以下几种^[35]: 姜-泰勒效应、八面体金属M离子的中心偏移效应(该效应是钙钛矿铁电性能的基础)、占据八面体间隙的A离子半径较小所致.

合理地利用八面体的扭转可以有效调控钙钛矿的物理化学性质, 但不可控的八面体扭转也为钙钛矿的实际应用带来一定的困扰^[36-39].

对于钙钛矿结构而言, A离子必须与4个临近的八面体空隙相匹配, 每一个A离子被12个相邻的X离子包围, 构成一个12配位的结构, 如果A离子太大, 则不能进入八面体堆积的间隙中, 若A离子过小, 则会直接导致钙钛矿结构塌缩. 对于一个理想立方相的钙钛矿, 空间群为 $Pm\bar{3}m$, 各个离子理想的半径应满足下列关系式:

$$r_A + r_X = \sqrt{2}(r_M + r_X) \quad (1)$$

其中 r_A , r_M , r_X 分别代表A离子、M离子和X离子的半径. 为了研究具有三维网状结构钙钛矿晶体的稳定性, Goldschmidt^[40]在20世纪20年代早期就提出了容忍因

子(tolerance factor) t 的概念, 其定义如下:

$$t = \frac{(r_A + r_X)}{\sqrt{2}(r_M + r_X)} \quad (2)$$

该半经验式在预测钙钛矿结构稳定性方面取得了极大的成功, 即使到现在, 该公式仍被研究者广为认可和利用. 通常来说, 当 $t \approx 0.813 \sim 1.107$ 时, 最有可能形成 3D 结构的钙钛矿^[41]. 近期有文献指出, 当 $0.9 \leq t \leq 1$ 时, 八面体相互连接具有形成立方相结构的倾向; 而当 $0.71 \leq t \leq 0.9$ 时, 这些八面体扭转相连, 倾向形成正交相或三方晶系结构; 而当容忍因子条件不能得到满足时, 顶角共享空间上无限延伸的八面体框架会发生坍塌. 例如, 当 $t \geq 1$ 时, 会倾向形成共面连接的六方相 CsNiBr_3 结构(图2(e)), 而当 $t \leq 0.71$ 时, 则会形成像 NH_4CdCl_3 这样共棱连接的晶体结构(图2(f)). 这样的 1D 结构带隙较大, 几乎脱离了半导体的范围, 导电性能很差^[42]. 一些常见的铅卤钙钛矿 t 值如图3所示. 从图中可以看出, 由于Cs离子半径较小, 其八面体相互扭转的倾向相对较大, 但是这并不意味着所有的 CsPbX_3 都是正交相^[43,44]. 以 CsPbI_3 为例, 块状的 CsPbI_3 晶体立方相仅在大于 320°C 时才能稳定存在, 室温下块状的 CsPbI_3 确实有变成正交相的趋势, 但量子点的界面能大, CsPbI_3 以量子点的形式存在时能够帮助其稳定立方晶相结构, 因此经过适当纯化处理的 CsPbI_3 量子点能以立方相形式在室温下稳定存在^[45].

2.1.2 2D 钙钛矿

如上文所言, 绝大多数的有机铵盐离子半径较大, 很大部分的无机碱金属离子半径又太小, 对于 3D 结构的钙钛矿而言, A 位阳离子的选择十分有限. 如果使用有机链较长的铵盐取代A原子的格位, 长的有机链会“裁剪”钙钛矿三维方向无限延伸的 MX_6 八面体框架结构, 从而形成 2D 结构的钙钛矿, 而调节长链的铵离子和短链的铵离子的比例, 可得到不同维度(纯 2D 到 3D 可调的)的钙钛矿. 不同维度的钙钛矿物理化学性质差异较大, 通过调节维度来调节带隙/发光也成为一种有效的手段(图4)^[46-49].

稳定性方面, 相对于 3D 结构钙钛矿而言, 2D 层状结构因其量子阱结构中体相烷基胺阳离子具有一定的疏水性和较高的结合能, 从而表现出相对较高的稳定性^[50].

二维钙钛矿种类繁多, 但总体而言其较长的有机

图 3 一些常见的铅卤钙钛矿的容忍因子, 浅黄色区域的钙钛矿表明八面体框架具有扭转的趋势, 淡粉色区域表明钙钛矿具有接近完美的高度对称的立方相结构(网络版彩图)

Figure 3 Tolerance factors of some common lead halide perovskites. Light yellow regions present that octahedral network of perovskites tend to tilt away from the perfect angle, while the pale pink regions show that the perovskites tend to have a cubic phase with perfect symmetry (color online).

链会极大地阻碍电子和空穴的注入, 因此如果只从效率方面考虑, 纯的二维钙钛矿或许并不是最理想的吸光或发光材料。不过研究低维钙钛矿材料有助于我们更为深入地解析材料中潜在的物理机制, 如光与物质相互作用以及光电转换机制等基础性科学问题; 另一方面, 由于低维钙钛矿材料独特的结构特征与量子限域效应, 有助于进一步开发出具有高性能的光电子器件。此外在体相钙钛矿中引入适量长链胺离子, 获得的2D~3D的复合材料通常能够兼顾稳定性和效率, 这也成为了光伏和光电领域研究的一大热门。

2.2 界面稳定性

动态的界面可谓PQDs最独特的特点了, Kovalenko等^[51]通过二维核磁共振谱发现, 吸附在PQDs表面的有机配体是动态平衡的, 配体不断地从量子点表面脱附下来, 又不断从环境中吸附上去, 从而达到动态平衡, 而且其表面扩散系数达到了 $166 \mu\text{m}^2 \text{s}^{-1}$ 。质子化的油胺配体脱离量子点表面时, 为了保持电中性, 会带走表面的卤素阴离子 X^- 或油酸(图5(a))。一方面这意味着配体很容易被有机溶剂(尤其是极性较大的有机溶剂)从量子点表面“拔掉”, 从而降低胶体稳定性, 变得更加容易团聚。另一方面, 由于离子的扩散, 使得纳米晶表面发生“表面溶解”-“再结晶”过程, 最终导致量子点相互溶变成体积更大的纳米晶; 最后, 由于动态的界面效应, 混合两种不同组分的钙钛矿, 将会发生快速的离子交换, 最终形成一种混合组分的钙钛矿, 其发光颜色也发生较大的改变(图5(b))。

PQDs快速的离子交换为后合成的颜色调控提供了新思路(图5(c)), 但是这样快速的离子交换效应, 也为PQDs在白光LED方面的应用带来了极大的挑战^[27,29]。

2.3 环境稳定性

虽然很多钙钛矿相关的器件仅能在氮气中才能相对稳定的工作, 但对于一个实用的器件而言, 它们将无可避免地与空气接触, 面临着光、热、水汽和氧气的考验, 以下将分别展开具体描述。

图 4 不同厚度(层数) n 的层状钙钛矿(a)及其荧光光谱(b)。 (c) 维度调控的发光关系图^[47] (网络版彩图)

Figure 4 Depiction (a) and photoluminescence spectra (b) of different thickness (n) nanoplatelets. (c) Representation of the nanoplatelets thickness-dependent emission peak energy ^[47] (color online).

图 5 (a) CsPbBr₃量子点动态界面的示意图^[51]; (b) 在环氧树脂中封装红色量子点和绿量子点得到黄光^[52]; (c) 利用离子交换调控钙钛矿量子点发光的颜色^[27] (网络版彩图)

Figure 5 (a) Schematic representation of the dynamic surface of CsPbBr₃ PQDs [51]. (b) PL spectra of green and red emissive PQDs mixing in resin [52]. (c) Tuning the optical properties by anion exchange reactions [27] (color online).

2.3.1 光稳定性

材料的光稳定性对于实用性的器件非常重要, 尤其是对于光致发光的LED, 钙钛矿的光稳定性直接决定了器件的实用价值. 以在光致发光LED方面被广泛使用的CsPbBr₃量子点为例, Li等^[26]发现隔绝了水和氧气的CsPbBr₃量子点在小功率密度蓝光的照射下8 h后, 仍然具有较好的量子效率, 而高功率密度蓝光照射下, 其荧光会快速猝灭. 造成量子点荧光猝灭的原因是光诱导量子点的团聚, 进而引起PQDs的自发生长, 最终形成体积较大的纳米晶, 而这些体积较大的纳米晶表面缺陷较高, 导致量子效率急剧下降(图6(a)). 该课题组通过电子透射显微镜(TEM, 图6(b))证实了这一观点, 并且在空气中(没有隔绝水和氧气的条件下)(图6(c)), 蓝光诱导的CsPbBr₃量子点自生长会显著加速. 关于光照下, 钙钛矿与空气中氧气等的化学反应在下一小节中详细讨论.

2.3.2 氧气环境下的稳定性

目前已有许多报道正面证明了铅卤钙钛矿材料单在氧气的环境下非常稳定^[53,54]. 例如, Park等^[53]展示

图 6 CsPbBr₃量子点在惰性气体中和空气中蓝光照射下变化的示意图(a)和TEM图片(b, c)^[26] (网络版彩图)

Figure 6 (a) Schematic representation and (b, c) TEM evolution of the CsPbBr₃ PQDs in inert conditions upon illumination [26] (color online).

了使用MAPbI₃作为敏化层得到的太阳能电池在干燥氧气中避光较长时间后, 其光电转换效率几乎没有任何改变. 很多研究者也证实了这一结果的可重复性, 这进一步表明了钙钛矿材料是会被氧气快速氧化的. 类似的, Li等^[26]将CsPbBr₃量子点避光保存在干燥的氧气中, 一段时间后, 其量子效率也没有任何变化.

虽然这些结果都表明基态的钙钛矿具有较高的抗氧化能力, 但这并不代表氧气在任何情况都不会对钙钛矿造成不利的影响. 事实上, 铅卤钙钛矿作为一种典型的半导体, 光照下会产生自由电子和空穴, 具有这样载流子的钙钛矿具有很强的反应活性^[55,56]. 以MAPbI₃为例, 其光照下的氧化过程如下所示:

氧气首先扩散进入MAPbI₃晶体中, 光照下钙钛矿产生光生载流子, 氧气与电子复合, 形成超氧化合物O₂^{•-}, 进而促使MAPbI₃降解为PbI₂、I₂、H₂O和CH₃NH₂气体(图7), 通过X射线衍射(XRD)和气相色谱验证了这些分解产物的存在, 证实了该降解机制的可靠性^[57]. 对于全无机的钙钛矿CsPbX₃而言, A原子由无机原子

构成, 不可再被降解, Li等^[26]通过实验对比发现, 当CsPbBr₃量子点暴露在氧气氛下光照一段时间后, 荧光猝灭现象相对于惰性气体中, 在光照下更加明显, 氧气也扮演着重要的角色. 他们认为, (1) 氧气促进粒径小的CsPbBr₃量子点团聚生成尺寸大的纳米晶; (2) 氧气能够刻蚀PQDs表面不稳定的晶核(unstable nuclei), 带来更多的表面缺陷; (3) 通过光电子能谱(XPS)发现, 光照下, 氧气与CsPbBr₃发生氧化反应, 并且有氧化产物PbO生成.

2.3.3 湿度环境下的稳定性

由于钙钛矿离子晶体的本性, 钙钛矿在水中快速分解, 在空气中也会迅速潮解. 钙钛矿见水“死”这一缺点也使得钙钛矿的实用性饱受争议^[7,58,59]. 了解钙钛矿在水中的分解机制, 能够帮助研究者游刃有余地设计材料和器件, 从而阻止或减缓钙钛矿在水中分解.

得益于MAPbI₃在太阳能电池方面取得的巨大成功, 研究者已经较为深入地了解水对MAPbI₃的影响. Barnes等^[60]使用椭偏仪(ellipsometry)和XRD研究了MAPbI₃在潮湿的空气氛中物相的演变过程, 他们发现4个MAPbI₃分子会首先吸收一个水分子形成单水水合物, 接着再吸收一个水分子形成二水水合物(图8), 此时并伴有PbI₂的生成. 这两个过程都是较为缓慢的可逆反应, 但由于PbI₂容易从钙钛矿晶体上脱离下来, 形成相分离, 最终促使反应向正向进行(吸水方向).

图7 氧气诱导下的光降解示意图. (a) 氧气扩散进入MAPbI₃晶体中; (b) 光照下钙钛矿产生光生载流子; (c) 氧气与电子复合, 形成O₂⁻; (d) 进一步反应降解为PbI₂、I₂、H₂O和CH₃NH₂^[57] (网络版彩图)

Figure 7 Schematic representation of oxygen-induced decomposition. (a) Oxygen diffusion and incorporation into the lattice; (b) photoexcitation of CH₃NH₃PbI₃ to create electrons and holes; (c) superoxide formation from O₂, and (d) reaction and degradation to PbI₂, I₂, H₂O and CH₃NH₂^[57] (color online).

水合物的生成量取决于湿度水平和MAPbI₃在潮气中的暴露时间. 值得注意的是, 在一般条件下(湿度<60%), 只有极少量的钙钛矿会发生这样的转变, 所以绝大多数实验室无法观测到这样的结果, 也无法进行相关的表征.

关于全无机钙钛矿的研究起步稍晚, 目前CsPbX₃在水中详细且确切的降解过程还未见报道. Li等^[26]提出, 在潮湿的空气氛中水分子吸附在量子点的表面, 其作用类似于黏合剂, 界面的CsPbBr₃少量溶解, 并通过离子迁移, 促使PQDs直接形成体积较大、荧光效率较低的纳米晶.

2.3.4 热稳定性

对于无机-有机杂化钙钛矿而言, 温度过高会使有机组分直接分解为有机胺气体(MAPbI₃ 150~200℃分解; FAPbI₃ 290~300℃分解), 而对于全无机的钙钛矿CsPbX₃而言, 如果只在惰性气体中加热它们, CsPbX₃不会降解, 只在温度高于500℃时会发生PbX₆八面体塌缩^[61].

值得注意的是, 温度升高时, 化学反应速率上升, 上文中描述的所有导致钙钛矿降解的化学反应都将显著加速. 不仅局限于化学速率方面, 对于无机-有机杂化钙钛矿而言, 其一水合物在加热时容易分解成甲胺气体, HI气体, 进一步促使反应向钙钛矿分解的方向倾斜^[62]. 如式(4)所示:

3 提升量子点的稳定性

为了利用高量子效率的PQDs, 在不牺牲量子效率

图8 MAPbI₃的两个吸水过程及结构演变过程^[60] (网络版彩图)

Figure 8 Depicts the two hydrated structures of the MAPbI₃ perovskite and the structural evolutions^[60] (color online).

的前提下, 提升量子点稳定性极其重要. 我们总结了近年来提升钙钛矿稳定性的一些方法, 大致可以分为以下3类: 离子掺杂、表面钝化和表面包覆.

3.1 离子掺杂

离子掺杂是调控半导体光电性能的有效手段之一^[63-66]. 对于铅卤钙钛矿而言, 离子掺杂不仅能赋予钙钛矿新颖的性能(如新的能级), 而且能够有效提升其稳定性^[67].

将 Mn^{2+} 离子引入 CsPbCl_3 量子点的晶格中^[68-71], 由于钙钛矿基质的能量向 Mn^{2+} 离子 $^4\text{T}_1$ 和 $^6\text{A}_1$ 能级传递, 进而实现了 Mn^{2+} 在580 nm附近的发光(图9(a)). $\text{CsPbCl}_3:\text{Mn}$ 相对于未掺杂的量子点而言, 其发光效率由5%提升至27%, 而且将 $\text{CsPbCl}_3:\text{Mn}$ PQDs存储于空气中三个月后, 其物相也没有发生改变.

Akkerman等^[72]制备了合金型 $\text{CsPb}_x\text{Mn}_{1-x}\text{I}_3$ 量子点, Mn^{2+} 离子的掺杂能够有效稳定量子点. 红光的 $\alpha\text{-CsPbI}_3$ PQDs在5 d内转变为不能发光的 $\delta\text{-CsPbI}_3$, 而 $\text{CsPb}_x\text{Mn}_{1-x}\text{I}_3$ 量子点即使储存一个月仍然保留最初的立方相结构. 基于密度泛函(DFT)的理论计算表明, 掺锰后钙钛矿的容忍因子和结合能(cohesive energy)提升, 进而提升了 $\text{CsPb}_x\text{Mn}_{1-x}\text{I}_3$ 量子点的稳定性.

Zou等^[71]提出了钙钛矿的稳定性差与其较低的形成能有关, 适当的掺杂能够有效提升PQDs的形成能. 该课题组通过理论计算得出掺杂 Mn^{2+} 、 Sn^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Co^{2+} 、 Zn^{2+} 和 Sr^{2+} 能够分别将钙钛矿的形成能由-6.45 eV提升至-6.77、-6.85、-6.84、-6.81、-6.86和-6.93 eV (掺杂比例为2.08%), 详细研究了掺杂不同比例的 $\text{CsPbBr}_3:\text{Mn}$ 量子点的稳定性, 掺锰后PQDs的热稳定性和环境稳定性都显著提高.

3.2 表面钝化

高密度的表面缺陷态引起非辐射跃迁, 进而导致严重的荧光猝灭, 因此寻求合适的表面配体钝化量子点的表面是非常必要的. 合适的表面配体不仅能减少表面缺陷、增强光学性能, 同时能够抑制量子点表面被水、氧气侵蚀.

Huang等^[52]使用巯基修饰的笼状倍半硅氧烷(polyhedral oligomeric silsesquioxane, POSS)钝化量子点的表面. POSS具有类似笼状的分子结构(图10(a)), 在可见光区没有吸收且具有高的化学稳定性和光稳定

性. 用POSS修饰后的量子点能有效阻挡不同组分钙钛矿之间的离子交换, 同时表现出较高的耐水性.

Luo等^[73]用枝状氨基修饰的POSS和APTES分子(图10(b))取代了传统的油酸配体, 由于这样的枝状分子具有较大的空间位阻和疏水性质, 因此被APTES包覆的 CsPbBr_3 量子点表现出较高的稳定性, 而被 NH_2 -POSS钝化的 CsPbBr_3 虽然稳定性有所提升, 但量子效率稍有下降, 这可能是因为由于配体空间位阻大, 量子点表面未被充分钝化所致.

Pan等^[79]用离子型的 $\text{S}^{2-}\text{DDA}^+$ (didodecyl dimethylammonium sulfide)作为 CsPbBr_3 配体钝化其表面缺陷. 经过处理后的 CsPbBr_3 量子点效率由49%提升至70%, 并且SDDA- CsPbBr_3 在34 h的高强度激光辐照下仍具有较高的光稳定性.

Gonzalez-Carrero等^[74]发现以氨基化的金刚烷(2-

图9 (a) 掺锰与不掺锰的 CsPbCl_3 量子点在紫外光下激发的荧光光谱以及照片^[68]; (b) 覆盖着不同掺杂浓度的 $\text{CsPbBr}_3:\text{Mn}$ (0~6.2 mol%)的玻璃片在放置了0、30、120 d后在紫外光激发下的照片^[71] (网络版彩图)

Figure 9 (a) PL spectra of undoped and Mn-doped CsPbCl_3 PQDs and the corresponding photographs under UV irradiation^[68]. (b) PL emission photographs for $\text{CsPbBr}_3:\text{Mn}$ QDs coated on the surface of a glass slide with different Mn^{2+} contents from 0 to 6.2 mol% taken under UV irradiation after storage for 0, 30, 120 d^[72] (color online).

图 10 用于钝化钙钛矿量子点的有机分子. (a) POSS^[52], (b) APTES和NH₂-POSS^[73], (c) 氨基化的金刚烷^[74], (d) TOPO^[75], (e) IDA^[76], (f) TDPA^[77], (g) -SH-Pb-SH^[78] (网络版彩图)

Figure 10 Organic molecules used to passivate the PQDs. (a) POSS^[52], (b) APTES and NH₂-POSS^[73], (c) 2-adamantylammonium (AD)^[74], (d) TOPO^[75], (e) IDA^[76], (f), TDPA^[77], (g) -SH-Pb-SH^[78] (color online).

adamantylammonium, AD)作为MAPbBr₃量子点的唯一配体时(图10(c)), 其量子产率可达近乎100%. 此外, 在长时间的光照下, AD修饰的量子点仍然具有超高的光稳定性.

Liu等^[80]使用三正辛基膦(trioctylphosphine, TOP)溶解PbI₂, 最后合成得到TOP钝化的CsPbI₃量子点. 通过这种方法合成的量子点具有近乎100%的量子效率. 此外在使用溶剂纯化量子点时, 量子点表面油酸/油胺配体也极易被洗掉, 从而失去其在非极性溶剂中良好的分散性(胶体稳定性), 而该课题组发现制备的TOP-CsPbI₃无论经过何种有机溶剂纯化后, 仍然具备较高的胶体稳定性, 甚至在开放环境下储存一个月以后仍然没有团聚.

Koscher等^[81]使用硫氰酸盐如NH₄SCN、NaSCN处理CsPbBr₃量子点, 指出通过硫氰酸盐的处理, CsPbBr₃量子点的富铅表面能被有效修复, 从而减少非辐射跃迁的途径, 进而提升钙钛矿量子点的量子效率和稳定性.

Wu等^[75]在PQDs制备的过程中额外加入一定量的TOPO, 得到TOPO钝化的CsPbBr₃ (图10(d)). 使用传统方法制备的油酸/油胺包覆的量子点经过乙醇处理后会快速猝灭, 而TOPO-CsPbBr₃在经过相同条件的处理后荧光强度只是稍有下降.

Pan等^[76]合成了配位能力更强的双齿配体IDA (2,2'-iminodibenzoic acid, 图10(e))并用于替代油酸配体. IDA处理后的CsPbI₃量子点具有超过95%的荧光效率, 并且通过加强配体与量子点之间的电子耦合作用, 量子点的稳定性得以有效提升.

Wang等^[82]用烷基次膦酸(alkyl phosphinic acid)替代油酸, 合成的量子点在溶液中能较长时间地维持其立方相结构. 该课题组提出油酸分子孤电子对与CsPbI₃量子点的相互作用是量子点相不稳定的根源, 而使用烷基次膦酸替换传统的油酸配体后, CsPbI₃的相稳定性有了极大的提升.

Xuan等^[77]在合成CsPbBr₃量子点的过程中加入了十四烷基磷酸(tetradecylphosphonic acid, TDPA,

图10(f)), 由于TDPA能有效钝化量子点表面, 所得CsPbBr₃-TDPA的耐水性和热稳定性均有所提升.

Ruan等^[78]通过多步处理的方法制备了CsPbBr₃-SH-Pb-SH的量子点(图10(g)), 后引入的铅源填补了CsPbBr₃表面的铅空穴, 减少了钙钛矿的表面猝灭. 此外由于额外引入了Pb-S键, 处理后的复合物展现出对乙醇等极性溶剂较强的抵抗性.

Woo等^[83]在高温合成CsPbBr₃时加入了不溶于油酸油胺的ZnBr₂, 因此合成得到的量子点表面具有少量的ZnBr₂, 这种简单高效的原位钝化有效地提升了量子点的稳定性, 同时ZnBr₂钝化后的量子点自生长效应也得到了明显抑制.

Palazon等^[84,85]将预制备的PQDs制成薄膜, 利用不同强度的X射线照射量子点薄膜, 使PQDs表面配体在高能射线辐照交联, 交联后的量子点配体之间的相互作用力大大增加, 离子交换现象得以有效阻挡. 此外, 受X射线辐照后, 其光稳定性、耐水性都大大增加. X射线交联配体为提升钙钛矿稳定性提供了新的思路.

3.3 表面包覆

由于光照下氧气和水对PQDs造成了不同程度的破坏, 为了防止钙钛矿的降解、团聚造成的效率降低, 表面包覆成为提升量子点稳定性最有效的方式.

3.3.1 高分子包覆

高分子通常可形成致密的网状结构. 致密的高分子链包覆量子点, 能够有效隔离环境对量子点的降解以提升量子点的稳定性. 然而传统的高分子聚合过程大多涉及水、极性较强的有机溶剂、自由基引发剂或加热等因素, 而这些因素都会不同程度地导致量子点荧光效率降低. 因此, 实现高分子对钙钛矿的包覆具有一定的难度. 以下我们会从研究者的方法和实验思路等来解析高分子对PQDs的包覆.

本课题组利用交联的高分子在良溶剂中溶胀、在不良溶剂中收缩的原理, 将预制备的PQDs与交联的聚苯乙烯(PS)小球在良溶剂中混合, 充分溶胀后转入不良溶剂中, 纯化后即得到PQDs@PS的复合物(图11(a, b)). 由于整个制备过程仅使用了两种非极性有机溶剂且在室温中进行, 因此PQDs优异的光学性能得以较好的保留. 通过PS小球对量子点的包覆, 有效

阻挡了不同组分钙钛矿之间的离子交换, 因此在蓝光芯片上用将红、绿发光的钙钛矿复合物与硅胶树脂简单混合, 即可得到白光LED器件(图11(c)). 此外, 由于PS小球良好的疏水性, 所得的PQDs@PS复合物不仅在水中具有较好的稳定性, 甚至浸泡在强酸、强碱、磷酸缓冲液(PBS)以及细胞培养基(DMEM)中, 复合物均展现出高的稳定性, 因此PQDs@PS复合物在生物成像方面表现出一定的应用价值(图11(d~g))^[86].

Pathak等^[87]将PQDs与PS或聚丙烯酸甲酯(PMMA)的甲苯溶液混合, 通过离心的方法制备了钙钛矿量子点的蓝光、绿光、红光的发光薄膜. 通过该结构有效阻挡了不同组分钙钛矿之间的离子交换, 并实现了钙钛矿在白光LED方面的应用.

Raja等^[88]制备了3种钙钛矿-高分子复合物, 即聚甲基丙烯酸月桂酯(poly(lauryl methacrylate, PLMA)、苯乙烯-乙烯-丁烯-苯乙烯嵌段共聚物(poly(styrene-ethylene-butylene-styrene/SEBS)和PS. 该课题组详细测试了3种高分子包覆后复合物的耐水性和抗氧化性能. 这三种复合物耐水性: PS>SEBS>PLMA, 氧气在三种高分子中的扩散速率为: PLMA>SEBS>PS, 其中SEBS展现出较好的耐水性和耐氧性.

Zhou等^[89]使用了聚偏氟乙烯(polyvinylidene fluoride, PVDF)为高分子基质包覆MAPbBr₃量子点, 将钙钛矿前驱体和PVDF溶于N,N'-二甲基甲酰胺(dimethyl formamide, DMF), 将所得混合的前驱体溶液滴在玻璃板上, 高真空低温下移除溶剂DMF, PVDF先形成无色透明的薄膜, 接下来MAPbBr₃钙钛矿量子点会成核生长, 得到由75.5% PVDF、8.5% MAPbBr₃和16% DMF(质量比)构成的绿色发光薄膜(图12(a)). 由于-CF₂-基团与MA⁺存在强烈的化学作用力, MAPbBr₃-PVDF薄膜尺寸均一且具有良好的空间分散性, 此外, MAPbBr₃-PVDF薄膜还具有94.6%±1%的量子效率和高的光稳定性和耐水性.

Meyns等^[90]在制备量子点的过程中加入了PMA(poly(maleic anhydride-alt-1-octadecene)), 由于PMA加强了量子点配体之间的相互作用, CsPbX₃量子效率和稳定性均得到了提升.

Ren等^[91]使用Ergo胶直接与量子点混合, 并用紫外线使封装胶交联固化形成CsPbX₃/Ergo复合物. 所制备的复合物在水中浸泡数周, 或在空气中放置数月后, 仍然具有较强的荧光性能.

图 11 (a) 利用溶胀原理制备PQRs@PS复合物的流程图; (b) PQRs@PS复合微球的扫描电子显微镜图; (c) 用绿光的CsPbBr₃@PS复合物和红光的CsPb(I_{0.6}Br_{0.4})₃量子点制备的WLED器件光谱. 插图所示WLED的色域图. (d~f) CsPbBr₃@PS复合物与HeLa细胞共培养6 h后拍摄的荧光显微镜图片, 从左往右分别为: 明场, CsPbBr₃@PS, 被DAPI所染的细胞核, 三场叠加图片^[86] (网络版彩图)

Figure 11 (a) Schematic illustration of the preparation process of PQRs@PS composites via swelling-shrinking strategy. (b) SEM image of PQRs@PS composites. (c) The electroluminescence spectra of a white LED fabricated from a single layer of mixed green CsPbBr₃@PS and red CsPb(I_{0.6}Br_{0.4})₃ QDs. The inset shows the color gamut of the white LED systems in CIE 1931. (d~f) The inverted fluorescence microscope images of HeLa cells incubated with CsPbBr₃@PS composites for 6 h. Each series can be divided into the bright-field image, CsPbBr₃@PS luminescence image, nuclei of cells (dyed in blue by DAPI for visualization), and the overlay of three above, respectively (color online).

Wang等^[92]将MAPbBr₃量子点前驱体溶于DMF中, 再将此溶液分别旋涂在PS、聚碳酸酯(polycarbonate, PC)、丙烯腈丁二烯苯乙烯(acrylonitrile butadiene styrene, ABS)、纤维素乙酸酯(cellulose acetate, CA)、聚氯乙烯(polyvinyl chloride, PVC)和PMMA薄膜上, 这些高分子薄膜在DMF的作用下溶胀, 使钙钛矿前驱体进入到高分子薄膜中, 通过热引发结晶, 形成钙钛矿-高分子的复合物(图12(b)). 所得的复合薄膜具有超高的耐水性能, 在水中浸泡60 d后, 仍然具有较高的亮度。

Xu等^[93]将预制备的PQRs与苯甲酸(carboxybenzene, CB)的甲苯溶液加热混合, 再缓慢冷却至室温, 得到MAPbBr₃-CB晶体, CB晶体能够有效地保护量子点。

Cha等^[94]将聚二甲硅氧烷(polydimethylsiloxane, PDMS)前驱体与金纳米粒子(AuNP)混合, 加入合适的交联剂后得到红色的AuNP/PDMS薄膜, 该课题组使用王水刻蚀掉薄膜中的AuNP, 从而得到了无色透明多孔

的PDMS薄膜, PQRs在孔中生长, 最终得到有颜色的PQRs/PDMS薄膜(图12(c)), 通过调节金纳米粒子的大小, 还可以一定程度地调控钙钛矿量子点的粒径. 所得到的复合薄膜在空气中存放7个月后, 仍然具有超高的亮度。

Zhang等^[95]将钙钛矿的前驱体溶解于DMF中, 将此溶液滴入到溶有PVP (PVP作为量子点保护层)和PS的二氯甲烷(dichloromethane, DCM)溶液中, 可控地将混合溶剂缓慢蒸发, 形成耐水的PS半球(microhemispheres, MHSs), 最后得到的CsPbX₃ NCs@MHSs具有良好的生物相容性和高的稳定性, 在生物成像方面具有潜在的应用价值。

Hou等^[96]将嵌段共聚物聚苯乙烯-聚乙烯基吡啶(polystyrene-block-poly-2-vinylpyridine, PS-b-P2VP)和PbBr₂在甲苯中混合形成高分子胶束, PbBr₂通过配位作用被P2VP吸收, 该课题组再加入等化学计量比的CsBr并将体系升温至合适温度, 纯化后即得到

图 12 (a) MAPbBr₃-PVDF 复合薄膜的制备流程图^[89]. (b) 利用溶胀原理制备钙钛矿-高分子复合薄膜^[92]. (c) 以金纳米粒子为模版合成 QDs/PDMS 薄膜^[94]. (d) CsPbBr₃@PS-b-P2VP 复合物^[96]和 (e) NC-GO-g-PAA 的复合材料^[98]的制备流程图 (网络版彩图)

Figure 12 (a) Schematic illustration of the preparation process of MAPbBr₃-PVDF composite films^[89]. (b) Swelling-deswelling microencapsulation strategy to perovskite-polymer composite films^[92]. (c) Fabrication of QDs/PDMS films by Au nanoparticles as template^[94]. Schematic illustration of the preparation process of (d) CsPbBr₃@PS-b-P2VP composites^[96] and (e) NC-GO-g-PAA composites^[98] (color online).

CsPbBr₃@PS-b-P2VP 复合物(图12(d)).

Sun等^[97]合成了可以引发聚合的小分子V18 (4-vinylbenzyl-dimethyloctadecylammonium chloride), 并在合成过程中与MAPbBr₃量子点前驱体溶于DMF中, 形成V18分子修饰的MAPbBr₃量子点, 最后将苯乙烯单体与量子点和引发剂混合, 在低温下引发聚合, 得到MAPbBr₃-V18-polymer的复合物, 而且所得产物即使在水中浸泡90 d后, 从光谱上仍监测不到荧光强度的变化.

Pan等^[98]将氧化石墨烯接枝上富羧基的聚丙烯酸 (polyacrylic acid-grafted graphene oxide, GO-g-PAA),

在CsPbX₃的制备过程中加入GO-g-PAA, 羧酸配体能够通过配位作用“抓取”PbBr₂, 并形成晶核, 钙钛矿晶核进一步生长, 形成NC-GO-g-PAA的复合材料(图12(e)). 但在石墨烯表面生长钙钛矿量子点并不能对其实现完美的封装, 对稳定性方面没有很大的贡献, 该课题组进一步将CsPbBr₃ NC-GO-g-PAA的甲苯溶液滴入到正己烷中, 复合物会自组装形成纳米棒, 自组装后的量子点被石墨烯有效包覆, 对环境甚至极性溶剂都展示出较高的稳定性.

3.3.2 无机物包覆

致密的高分子框架通常能够较好地提升PQDs的耐水性能, 但氧气在多数高分子中扩散速率较高, 导致较差的光氧化性, 更重要的是, 由碳链构成的高分子框架热稳定性较差. 综合以上观点, 高分子或许并不是包覆钙钛矿最佳的选择. 而绝大多数的无机材料都是非常稳定的, 且氧气很难扩散到无机材料中. 因此使用无机物包覆钙钛矿也引起了研究者的广泛关注.

在此方面, 本课题组^[99]利用了水热法得到的CaF₂微米球包覆PQDs, 水热法得到的分级结构CaF₂微米球由小的CaF₂纳米晶组装而成, 细小的纳米晶相互堆积且有较大的间隙. 在有机溶剂中混合CaF₂微米球与PQDs, 纯化后得到封装着量子点的CaF₂复合微球. 由于CaF₂的封装, 有效地避免了钙钛矿与环境的直接接触, 减少了环境对钙钛矿量子点的侵蚀从而提升了钙钛矿的稳定性(图13).

(1) 硅包覆. 为了提升材料的稳定性, 硅包覆被认为是一种通用且有效的手段之一. 此外硅是一种透明的材料, 对发光材料的光学性能没有任何影响, 包硅能极大地提升材料的稳定性, 硅包覆也常用于金纳米粒子、镉基量子点(Cd-based QDs)、氧化铁(Fe₂O₃)等纳米粒子的包覆. 但是传统包硅的方法如Stöber法^[100]和反相微乳液法(reverse microemulsion)^[101]等都以原硅酸四乙酯(tetraethyl orthosilicate, TEOS)作为硅的前驱体在强碱的环境下缓慢水解得到, 而在此环境下将会导致钙钛矿量子点荧光猝灭.

为了解决上述问题, Wang等^[102]将预制备的PQDs与介孔硅在非极性溶剂中搅拌, 纯化后即得到介孔硅包覆的钙钛矿量子点复合物(图14(a)). 与原材料相比, 复合物展示出较高的热稳定性. Malgras等^[103]以介孔氧化硅为模版, 将MAPbBr₃量子点的前驱体溶液灌入

图 13 利用分级结构CaF₂微球封装PQDs以提升量子点稳定性^[99] (网络版彩图)

Figure 13 Improving the stability by encapsulating PQDs into hierarchical CaF₂ microspheres ^[99] (color online).

不同大小的硅孔道中, 真空下热引发结晶, 得到包硅的量子点复合物。介孔硅不仅能够有效提升量子点的稳定性, 而且通过模版的大小调控量子点的粒径, 进而通过量子限域效应调控荧光颜色。Dirin等^[104]将预制备的CsPbBr₃量子点以甲基甲酰胺(*N*-methylformamide, MFA)为溶剂溶解后灌入介孔硅的孔道中, 真空热引发结晶后得到CsPbBr₃@SiO₂的纳米复合物。

为了解决传统包硅方法中钙钛矿在强碱环境下的快速降解。Huang等^[105]使用了正硅酸甲酯(tetramethyl orthosilicate, TMOS)代替了传统使用的TEOS作为硅前驱体, TMOS能够在一定的潮湿度下缓慢水解。该课题组将MAPbBr₃量子点与TMOS混合于含有少量水的甲苯中, 在潮湿度为60%的开放环境中搅拌一定时间, 纯化后可得MAPbBr₃@SiO₂的纳米球(图14(b))。Park等^[106]使用一种新型的全氢聚硅氮烷(perhydropolysilazane, PHPS)作为SiO₂的前驱体, 在潮湿的空气中缓慢水解得到CsPbX₃-SiO₂稳定的复合物。

Sun等^[107]以APTES ((3-aminopropyl)triethoxysilane)作为CsPbX₃的配体以交联量子点, 在合成过程中加入了APTES, 得到的PQDs再在开放的空气环境中搅拌已形成QD/silica复合物(图14(c))。Li等^[22]将实心SiO₂小球表面通过APTES修饰上氨基, 再在CsPbX₃量子点合成的过程中加入NH₂-SiO₂, 由于氨基对钙钛矿前期成核有着非常重要的作用, 钙钛矿会在表面氨基的地方成核、生长, 进而得到铆钉在SiO₂小球表面的CsPbX₃@SiO₂的复合物(图14(d)), 铆钉在表面的PQDs相互分离, 很难再团聚形成大的纳米晶, 因此所得复合物具有很高的稳定性, 在紫外光照下较长时间也检测

图 14 (a) 介孔硅包覆钙钛矿量子点^[101]; (b) MAPbBr₃@SiO₂的纳米球制备机理^[105]; (c) APTES交联量子点^[107]; (d) 铆钉在SiO₂小球表面的CsPbX₃量子点^[22]; (e) CsPbBr₃/SiO₂双面神纳米粒子制备流程图^[108] (网络版彩图)

Figure 14 (a) Mesoporous silica coated PQDs ^[101]; (b) schematic of the MAPbBr₃@SiO₂ formation process ^[95]; (d) depicts the anchoring PQDs onto the surfaces of SiO₂ ^[22]; (e) schematic illustration of the preparation process of CsPbBr₃/SiO₂ Janus nanoparticles ^[108] (color online).

不到荧光强度的减弱。

但以上所制备的复合物都是体积较大的纳米材料, 较多数量的量子点嵌入到了硅纳米粒子中, 硅虽然能够有效隔绝环境对量子点的破坏, 但较难阻挡钙钛矿量子点相互之间的自生长而导致的荧光猝灭。最近, Hu等^[108]巧妙地利用油水界面效应实现了单颗粒级别的量子点保护, 合成了不发光的Cs₄PbX₆纳米晶并和TMOS混合于非极性的正己烷中, 随后往体系中加入水, 在油水界面处, 由于CsX在水中具有较高的溶解

度, 富CsX的 Cs_4PbX_6 中的CsX溶于水中, 不发光的 Cs_4PbX_6 纳米晶在油水界面处形成了高量子效率的 CsPbX_3 量子点并分散到了油相. 同时TMOS在油相缓慢水解最终形成 $\text{CsPbBr}_3/\text{SiO}_2$ 双面神纳米粒子(Janus NCs, 图14(e)). 由于 SiO_2 的修饰, PQDs对空气、水、光的稳定性都大大加强.

(2) 无机盐包覆. 除了硅包覆以外, 将钙钛矿量子点嵌入到离子型无机盐基质中, 同样能够显著提升其稳定性. 虽然使用无机盐保护量子点的报道并不多, 但却为提升量子点的稳定性提供了新的思路.

Yang等^[109]在 MAPbBr_3 前驱体溶液中加入一定量的 NaNO_3 晶体, 再将前驱体溶液转入甲苯中, 量子点快速析出的同时, NaNO_3 晶体也会同时析出, 纯化后即可得到 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3/\text{NaNO}_3$ 复合物(图15(a)), 复合物表现出较高的热稳定性和光稳定性.

溴化钾(KBr)因为在红外区($4000\sim 400\text{ cm}^{-1}$)没有吸收而被广泛用于红外测试中, Guhrenz等^[110]将制备的 CsPbX_3 量子点与大量的KBr混合, 压片得到 $\text{CsPbBr}_3/\text{KBr}$ 的复合物, 而且通过使用不同的KX ($\text{X}=\text{Cl}$ 、 Br 、 I)能有效地调节复合物的发光颜色, 得到多种发光颜色的稳定的复合物.

Lou等^[111]利用离子交换法, 将制备的 CsPbCl_3 量子点与 NH_4Br 混合, 经过快速地离子交换后, 得到了 $\text{CsPbBr}_3@/\text{NH}_4\text{Br}$ 微米尺度的复合材料(图15(b)). 这种独特的核壳结构有效地保护了钙钛矿量子点, 并展现出优秀的耐水性和较高的热稳定性.

(3) AlO_x 包覆. 氧化铝作为一种稳定的氧化物是保护量子点的最佳选择之一.

Guarnera等^[112]先在太阳能电池器件中旋涂一层多孔的 Al_2O_3 缓冲层, 再在此缓冲层上旋涂 MAPbI_3 , 提升了太阳能电池的填充因子, 同时也有效缓解了钙钛矿层的降解, 提升了器件的稳定性.

Loidice等^[113]先将制备的钙钛矿 CsPbX_3 量子点旋涂在玻璃板上, 再在此基础上利用原子层沉积(atomic layer deposition, ALD)技术镀上一层致密的 AlO_x 薄膜, 所得的 $\text{CsPbBr}_3/\text{AlO}_x$ 复合物即使浸泡在水中或经过高温热处理后, 在紫外光照下仍具有超高的亮度. 经过ALD处理后量子点的光学性能几乎不变, 同时其稳定性显著增加, 更重要的是, 极薄的氧化铝薄膜具有一定的导电性, 该方法可能为实现钙钛矿商业化带来希望.

图 15 (a) $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3/\text{NaNO}_3$ 复合物^[109]和(b) $\text{CsPbBr}_3@/\text{NH}_4\text{Br}$ 复合物^[111]的制备流程图(网络版彩图)

Figure 15 Schematic illustration of the preparation process of (a) $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3/\text{NaNO}_3$ composites ^[109] and (b) $\text{CsPbBr}_3@/\text{NH}_4\text{Br}$ composites ^[111] (color online).

(4) 同质异壳结构. Cs_4PbX_6 跟铅卤钙钛矿 CsPbX_3 由相同的化学元素构成, 却是不同的晶体结构(Cs_4PbX_6 是六方相), 且 Cs_4PbX_6 在空气中具有超高的稳定性, 以 $\text{X}=\text{I}$ 为例, CsPbI_3 在空气中存放短短数天即会分解, 而 Cs_4PbI_6 在室温中存放数月仍不会发生变化^[114].

Quan等^[115]通过三相图发现立方相的 CsPbBr_3 钙钛矿和六方相的 Cs_4PbBr_6 可以落在 PbBr_2 和 CsBr 的同一条连线上, 并通过理论计算进一步说明了两者的晶面间距是匹配的. 最后该课题组结合理论, 进一步验证了 $\text{CsPbBr}_3/\text{Cs}_4\text{PbBr}_6$ 复合物(图16(a))高的稳定性. 由于该结构高的量子效率和稳定性, Xu等^[116]和Wang等^[117]也实现了这样的结构.

(5) 其他方法. Chen等^[118]使用了金属有机框架(MOF)作为基质稳定钙钛矿, 首先将 PbI_2 溶液灌入预制备的MOF薄膜中, 除去未进入框架中的前驱体后再加入MAX, 充分反应后得到 $\text{MAPbI}_2\text{X}@/\text{HKUST-1}$ 复合物.

Zhang等^[119]合成了Pb-MOF, 并将其作为铅源置于甲胺气体中, 一段时间后可将Pb-MOF转变成为具有

图 16 (a) $\text{CsPbBr}_3/\text{Cs}_4\text{PbBr}_6$ 复合物^[115], (b) MAPbBr_3 @Pb-MOF 复合物^[119], (c) $\text{CsPbX}_3/\text{ZnS}$ 异质结^[120]的结构示意图. (d) 量子点-沸石复合物^[121]和 $\text{CsPbBr}_3/\text{TiO}_2$ 核壳结构^[124] 纳米粒子的制备流程图(网络版彩图)

Figure 16 Structural diagram of (a) $\text{CsPbBr}_3/\text{Cs}_4\text{PbBr}_6$ composites^[115], (b) MAPbBr_3 @Pb-MOF composites^[119], (c) $\text{CsPbX}_3/\text{ZnS}$ heterojunction^[120]. Schematic illustration of the preparation process of (d) PZDs-zeolite composites^[121] and core-shell type $\text{CsPbBr}_3/\text{TiO}_2$ nanoparticles^[124] (color online).

明亮绿光的钙钛矿(图16(b)). 这种方法得到的PQDs不仅具有较高的稳定性, 而且通过MeOH/MABr气体中的可逆转变, 可实现防伪荧光墨水的可循环的隐形/显形应用.

Chen等^[120]将ZnS装饰在钙钛矿量子点表面形成了具有高结晶度的 $\text{CsPbX}_3/\text{ZnS}$ 异质结结构(图16(c)). 表面引入ZnS不仅能够有效提升钙钛矿量子点的光稳定性和化学稳定性, 同时可以调节荧光性能和载流子寿命.

Sun等^[121]用 Cs^+ 替换沸石中的原有的 Na^+ , 再与 PbBr_2 反应生成沸石孔道中的PQDs (图16(d)), 使用不同的 PbX_2 前驱体可以有效调控沸石中PQDs的发光颜色.

Di等^[122]将 CsPbBr_3 量子点嵌入到磷硅酸玻璃中, 通过控制温度, 可以在一定程度上调控量子点的大小, 进而调控发射波长. 更重要的是, 由于氧气和水都难以侵入玻璃中, 因此所得复合物在空气中放置很长一段时间仍然具有强烈的荧光.

Liu等^[123]通过熔融猝火技术(melting-quenching technique)将 CsPbI_3 量子点嵌入到硼硅酸锌玻璃中. 所制备得到的 CsPbI_3 量子点玻璃具备与 CsPbI_3 量子点溶液相同的光学性质, 在显示、固相暖白光照明中都具有潜在的应用价值.

Li等^[124]通过溶胶-凝胶法制备了近乎单分散的 $\text{CsPbBr}_3/\text{TiO}_2$ 核壳结构纳米粒子(图16(e)). 由于 TiO_2 具有致密的结构和高的化学稳定性, 制备得到的纳米粒子也具有极高的耐水性和化学稳定性. 此外, 该方法也解决了钙钛矿量子点之间的自生长导致的荧光猝灭问题.

3.3.3 多重保护

钙钛矿量子点的稳定性可以通过多重保护的方法得以进一步提升, 即多重包覆法或先表面充分钝化后再进行进一步包覆的方法.

Zhang等^[125]对 CsPbBr_3 量子点进行了三步处理. 首先使用SDDA钝化量子点, 有效地增加了其量子效率; 接下来通过与介孔二氧化硅小球粉末混合使其进入到介孔孔道中, 以增加其热稳定性; 最后将得到的粉末与PMMA混合, 以高分子层作为隔绝层, 阻挡空气中的水和氧气. 得到的终产物对于水、氧气、热都具有优越的抵抗性.

Li等^[126]将预制备的 CsPbBr_3 量子点制备成膜, 再使用溶胶-凝胶法在量子点薄膜上面后覆盖了 SiO_2 、 Al_2O_3 两层薄膜. 两层致密的无机薄膜有效地降低了针孔缺陷, 减少了水和氧气渗透进入钙钛矿层的通路, 进而显著提升了其稳定性.

Xu等^[127]先制备了同质异壳的 CsPbBr_3 @ Cs_4PbBr_6 纳米粒子, 并在此基础上包覆一层 SiO_2 , 最后得到双重保护的、高效稳定的 CsPbBr_3 @ Cs_4PbBr_6 @ SiO_2 复合物, 在防伪、墨水等方面具有潜在的应用价值.

4 结论与展望

钙钛矿量子点具有优异的光电性能, 在各类光电器件方面均有良好的表现, 但其较差的稳定性也一定程度地制约了其在光电器件中的实际应用. 本文总结了钙钛矿在不同条件下的降解机理, 包括钙钛矿在蓝光LED芯片上的降解、氧气和水诱导的钙钛矿降解、离子转移所致的量子点的自生长效应等, 并对近些年关于提升量子点稳定性的相关工作进行了分类和总结, 基于目前的研究成果有以下3点.

(1) 量子点的表面不仅影响发光性能, 同时极大地影响其稳定性. 有机小分子钝化量子点表面能有效减少量子点表面缺陷, 减少氧气和水等进入钙钛矿晶格的通道. 更重要的是, 小分子的修饰不会影响钙钛矿的导电性, 合理控制钙钛矿的表面态能够同时兼顾发光效率和稳定性. 深入了解钙钛矿的表界面性能, 能促进钙钛矿在光电方面的应用.

(2) 高分子种类繁多, 虽然高分子材料多数难以阻

止氧气的扩散, 所得复合材料光稳定性往往较差. 但高分子具有致密的网状结构, 水难以透过高分子疏水层, 高分子封装的钙钛矿复合物具有较高的耐水性能, 因此开发新型的钙钛矿-高分子复合物仍具有重要意义和价值.

(3) 无机物框架能有效阻碍氧气和水分子扩散, 无机物的封装能极大地提升钙钛矿量子点的光稳定性、热稳定性、耐水性等. 但多数无机物的合成温度较高、结晶条件相对复杂, 而目前无机物的封装多是利用多孔无机材料, 这些孔的存在导致一部分量子点暴露环境中. 寻求新颖的、合成条件温和且稳定的无机物基质包覆钙钛矿量子点值得研究者投入更多的精力.

近年来, 钙钛矿量子点的稳定性有了显著的提高, 但这样的提高也仅是局限于实验室水平的提升. 为了促进钙钛矿的实际应用, 钙钛矿还要经受更多的考验, 量子点的稳定性需要进一步提升, 也值得研究者投入更多的精力.

参考文献

- Chen O, Zhao J, Chauhan VP, Cui J, Wong C, Harris DK, Wei H, Han HS, Fukumura D, Jain RK, Bawendi MG. *Nat Mater*, 2013, 12: 445–451
- Talapin DV, Lee JS, Kovalenko MV, Shevchenko EV. *Chem Rev*, 2010, 110: 389–458
- Tamang S, Lincheneau C, Hermans Y, Jeong S, Reiss P. *Chem Mater*, 2016, 28: 2491–2506
- McDonald SA, Konstantatos G, Zhang S, Cyr PW, Klem EJD, Levina L, Sargent EH. *Nat Mater*, 2005, 4: 138–142
- Michalet X, Pinaud FF, Bentolila LA, Tsay JM, Dooze S, Li JJ, Sundaresan G, Wu AM, Gambhir SS, Weiss S. *Science*, 2005, 307: 538–544
- Grundmann M, Richter U, Ustinov VM, Kop'ev PS, Kirstaedter N, Bimberg D, Werner P, Ruvimov SS, Ledentsov NN, Gösele U, Alferov ZI, Heydenreich J, Maximov MV. *Electron Lett*, 1994, 30: 1416–1417
- Kojima A, Teshima K, Shirai Y, Miyasaka T. *J Am Chem Soc*, 2009, 131: 6050–6051
- Yang WS, Park BW, Jung EH, Jeon NJ, Kim YC, Lee DU, Shin SS, Seo J, Kim EK, Noh JH, Seok SI. *Science*, 2017, 356: 1376–1379
- Kovalenko MV, Protesescu L, Bodnarchuk MI. *Science*, 2017, 358: 745–750
- Manser JS, Christians JA, Kamat PV. *Chem Rev*, 2016, 116: 12956–13008
- Li X, Cao F, Yu D, Chen J, Sun Z, Shen Y, Zhu Y, Wang L, Wei Y, Wu Y, Zeng H. *Small*, 2017, 13: 1603996
- Liu X, Li Z, Zhang F, Pi X. *Semiconduct Tech*, 2016, 4: 249–260 (in Chinese) [刘翔凯, 李泽华, 张发焕, 皮孝东. 半导体技术, 2016, 4: 249–260]
- Wang HC, Bao Z, Tsai HY, Tang AC, Liu RS. *Small*, 2018, 14: 1702433
- Ha ST, Su R, Xing J, Zhang Q, Xiong Q. *Chem Sci*, 2017, 8: 2522–2536
- Protesescu L, Yakunin S, Bodnarchuk MI, Krieg F, Caputo R, Hendon CH, Yang RX, Walsh A, Kovalenko MV. *Nano Lett*, 2015, 15: 3692–3696
- Tong Y, Bladt E, Aygüler MF, Manzi A, Milowska KZ, Hintermayr VA, Docampo P, Bals S, Urban AS, Polavarapu L, Feldmann J. *Angew Chem Int Ed*, 2016, 55: 13887–13892
- Chen M, Zou Y, Wu L, Pan Q, Yang D, Hu H, Tan Y, Zhong Q, Xu Y, Liu H, Sun B, Zhang Q. *Adv Funct Mater*, 2017, 27: 1701121
- Tong Y, Bohn BJ, Bladt E, Wang K, Müller-Buschbaum P, Bals S, Urban AS, Polavarapu L, Feldmann J. *Angew Chem Int Ed*, 2017, 56: 13887–

13892

- 19 Minh DN, Kim J, Hyon J, Sim JH, Sowlih HH, Seo C, Nam J, Eom S, Suk S, Lee S, Kim E, Kang Y. *Chem Mater*, 2017, 29: 5713–5719
- 20 Zhang F, Zhong H, Chen C, Wu X, Hu X, Huang H, Han J, Zou B, Dong Y. *ACS Nano*, 2015, 9: 4533–4542
- 21 Li X, Wu Y, Zhang S, Cai B, Gu Y, Song J, Zeng H. *Adv Funct Mater*, 2016, 26: 2435–2445
- 22 Li X, Wang Y, Sun H, Zeng H. *Adv Mater*, 2017, 29: 1701185
- 23 Dai X, Deng Y, Peng X, Jin Y. *Adv Mater*, 2017, 29: 1607022
- 24 Juarez-Perez EJ, Hawash Z, Raga SR, Ono LK, Qi Y. *Energy Environ Sci*, 2016, 9: 3406–3410
- 25 Conings B, Drijkoningen J, Gauquelin N, Babayigit A, D’Haen J, D’Olieslaeger L, Ethirajan A, Verbeeck J, Manca J, Mosconi E, Angelis FD, Boyen HG. *Adv Energy Mater*, 2015, 5: 1500477
- 26 Huang S, Li Z, Wang B, Zhu N, Zhang C, Kong L, Zhang Q, Shan A, Li L. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2017, 9: 7249–7258
- 27 Nedelcu G, Protesescu L, Yakunin S, Bodnarchuk MI, Grotevent MJ, Kovalenko MV. *Nano Lett*, 2015, 15: 5635–5640
- 28 Wang KH, Wu L, Li L, Yao HB, Qian HS, Yu SH. *Angew Chem Int Ed*, 2016, 55: 8328–8332
- 29 Akkerman QA, D’Innocenzo V, Accornero S, Scarpellini A, Petrozza A, Prato M, Manna L. *J Am Chem Soc*, 2015, 137: 10276–10281
- 30 Knittle E, Jeanloz R. *Science*, 1987, 235: 668–670
- 31 Cheng Z, Lin J. *CrystEngComm*, 2010, 12: 2646–2662
- 32 Papavassiliou GC. *Mol Cryst Liq Cryst*, 1996, 286: 231–238
- 33 Glazer AM. *Acta Crystallogr B Struct Crystallogr Cryst Chem*, 1972, 28: 3384–3392
- 34 Scaife DE, Weller PF, Fisher WG. *J Solid State Chem*, 1974, 9: 308–314
- 35 Megaw HD. *Crystal Structures—A Working Approach*. Philadelphia: Saunders Limited, 1973
- 36 Prasanna R, Gold-Parker A, Leijtens T, Conings B, Babayigit A, Boyen HG, Toney MF, McGehee MD. *J Am Chem Soc*, 2017, 139: 11117–11124
- 37 Filip MR, Eperon GE, Snaith HJ, Giustino F. *Nat Commun*, 2014, 5: 5757
- 38 McMeekin DP, Sadoughi G, Rehman W, Eperon GE, Saliba M, Hörantner MT, Haghighirad A, Sakai N, Korte L, Rech B, Johnston MB, Herz LM, Snaith HJ. *Science*, 2016, 351: 151–155
- 39 Page K, Siewenie JE, Quadrelli P, Malavasi L. *Angew Chem*, 2016, 128: 14532–14536
- 40 Goldschmidt V. *Akad Oslo I Mat-Nat Kl*, 1926, 8: 112–117
- 41 Li C, Lu X, Ding W, Feng L, Gao Y, Guo Z. *Acta Crystallogr B Struct Sci*, 2008, 64: 702–707
- 42 Ju MG, Dai J, Ma L, Zeng XC. *J Am Chem Soc*, 2017, 139: 8038–8043
- 43 Travis W, Glover ENK, Bronstein H, Scanlon DO, Palgrave RG. *Chem Sci*, 2016, 7: 4548–4556
- 44 Kieslich G, Sun S, Cheetham AK. *Chem Sci*, 2015, 6: 3430–3433
- 45 Swarnkar A, Marshall AR, Sanehira EM, Chernomordik BD, Moore DT, Christians JA, Chakrabarti T, Luther JM. *Science*, 2016, 354: 92–95
- 46 Pedesseau L, Saporì D, Traore B, Robles R, Fang HH, Loi MA, Tsai H, Nie W, Blancon JC, Neukirch A, Tretiak S, Mohite AD, Katan C, Even J, Kopenekian M. *ACS Nano*, 2016, 10: 9776–9786
- 47 Weidman MC, Goodman AJ, Tisdale WA. *Chem Mater*, 2017, 29: 5019–5030
- 48 Jagielski J, Kumar S, Yu WY, Shih CJ. *J Mater Chem C*, 2017, 5: 5610–5627
- 49 Kumar S, Jagielski J, Kallikounis N, Kim YH, Wolf C, Jenny F, Tian T, Hofer CJ, Chiu YC, Stark WJ, Lee TW, Shih CJ. *Nano Lett*, 2017, 17: 5277–5284
- 50 Tsai H, Nie W, Blancon JC, Stoumpos CC, Asadpour R, Harutyunyan B, Neukirch AJ, Verduzco R, Crochet JJ, Tretiak S, Pedesseau L, Even J, Alam MA, Gupta G, Lou J, Ajayan PM, Bedzyk MJ, Kanatzidis MG, Mohite AD. *Nature*, 2016, 536: 312–316
- 51 De Roo J, Ibáñez M, Geiregat P, Nedelcu G, Walravens W, Maes J, Martins JC, Van Driessche I, Kovalenko MV, Hens Z. *ACS Nano*, 2016, 10: 2071–2081
- 52 Huang H, Chen B, Wang Z, Hung TF, Susha AS, Zhong H, Rogach AL. *Chem Sci*, 2016, 7: 5699–5703
- 53 Kim HS, Lee CR, Im JH, Lee KB, Moehl T, Marchioro A, Moon SJ, Humphry-Baker R, Yum JH, Moser JE, Grätzel M, Park NG. *Sci Rep*, 2012, 2: 591–597
- 54 Lee MM, Teuscher J, Miyasaka T, Murakami TN, Snaith HJ. *Science*, 2012, 338: 643–647
- 55 Abdou MSA, Orfino FP, Son Y, Holdcroft S. *J Am Chem Soc*, 1997, 119: 4518–4524

- 56 Kautsky H. *Trans Faraday Soc*, 1939, 35: 216–219
- 57 Aristidou N, Eames C, Sanchez-Molina I, Bu X, Kosco J, Islam MS, Haque SA. *Nat Commun*, 2017, 8: 15218
- 58 Noh JH, Im SH, Heo JH, Mandal TN, Seok SI. *Nano Lett*, 2013, 13: 1764–1769
- 59 Christians JA, Miranda Herrera PA, Kamat PV. *J Am Chem Soc*, 2015, 137: 1530–1538
- 60 Leguy AMA, Hu Y, Campoy-Quiles M, Alonso MI, Weber OJ, Azarhoosh P, van Schilfgaarde M, Weller MT, Bein T, Nelson J, Docampo P, Barnes PRF. *Chem Mater*, 2015, 27: 3397–3407
- 61 Huang H, Bodnarchuk MI, Kershaw SV, Kovalenko MV, Rogach AL. *ACS Energy Lett*, 2017, 2: 2071–2083
- 62 Frost JM, Butler KT, Brivio F, Hendon CH, van Schilfgaarde M, Walsh A. *Nano Lett*, 2014, 14: 2584–2590
- 63 Mocatta D, Cohen G, Schattner J, Millo O, Rabani E, Banin U. *Science*, 2011, 332: 77–81
- 64 Luther JM, Jain PK, Ewers T, Alivisatos AP. *Nat Mater*, 2011, 10: 361–366
- 65 Santra PK, Kamat PV. *J Am Chem Soc*, 2012, 134: 2508–2511
- 66 Archer PI, Santangelo SA, Gamelin DR. *Nano Lett*, 2007, 7: 1037–1043
- 67 Swarnkar A, Mir WJ, Nag A. *ACS Energy Lett*, 2018, 3: 286–289
- 68 Liu W, Lin Q, Li H, Wu K, Robel I, Pietryga JM, Klimov VI. *J Am Chem Soc*, 2016, 138: 14954–14961
- 69 Parobek D, Roman BJ, Dong Y, Jin H, Lee E, Sheldon M, Son DH. *Nano Lett*, 2016, 16: 7376–7380
- 70 Liu H, Wu Z, Shao J, Yao D, Gao H, Liu Y, Yu W, Zhang H, Yang B. *ACS Nano*, 2017, 11: 2239–2247
- 71 Zou S, Liu Y, Li J, Liu C, Feng R, Jiang F, Li Y, Song J, Zeng H, Hong M, Chen X. *J Am Chem Soc*, 2017, 139: 11443–11450
- 72 Akkerman QA, Meggiolaro D, Dang Z, De Angelis F, Manna L. *ACS Energy Lett*, 2017, 2: 2183–2186
- 73 Luo B, Pu YC, Lindley SA, Yang Y, Lu L, Li Y, Li X, Zhang JZ. *Angew Chem*, 2016, 128: 9010–9014
- 74 Francés-Soriano L, Gonzalez-Carrero S, Navarro-Raga E, Galian RE, González-Béjar M, Pérez-Prieto J. *Adv Funct Mater*, 2016, 26: 5131–5138
- 75 Wu L, Zhong Q, Yang D, Chen M, Hu H, Pan Q, Liu H, Cao M, Xu Y, Sun B, Zhang Q. *Langmuir*, 2017, 33: 12689–12696
- 76 Pan J, Shang Y, Yin J, De Bastiani M, Peng W, Dursun I, Sinatra L, El-Zohry AM, Hedhili MN, Emwas AH, Mohammed OF, Ning Z, Bakr OM. *J Am Chem Soc*, 2018, 140: 562–565
- 77 Xuan T, Yang X, Lou S, Huang J, Liu Y, Yu J, Li H, Wong KL, Wang C, Wang J. *Nanoscale*, 2017, 9: 15286–15290
- 78 Ruan L, Shen W, Wang A, Zhou Q, Zhang H, Deng Z. *Nanoscale*, 2017, 9: 7252–7259
- 79 Pan J, Sarmah SP, Murali B, Dursun I, Peng W, Parida MR, Liu J, Sinatra L, Alyami N, Zhao C, Alarousu E, Ng TK, Ooi BS, Bakr OM, Mohammed OF. *J Phys Chem Lett*, 2015, 6: 5027–5033
- 80 Liu F, Zhang Y, Ding C, Kobayashi S, Izuishi T, Nakazawa N, Toyoda T, Ohta T, Hayase S, Minemoto T, Yoshino K, Dai S, Shen Q. *ACS Nano*, 2017, 11: 10373–10383
- 81 Koscher BA, Swabeck JK, Bronstein ND, Alivisatos AP. *J Am Chem Soc*, 2017, 139: 6566–6569
- 82 Wang C, Chesman ASR, Jasieniak JJ. *Chem Commun*, 2017, 53: 232–235
- 83 Woo JY, Kim Y, Bae J, Kim TG, Kim JW, Lee DC, Jeong S. *Chem Mater*, 2017, 29: 7088–7092
- 84 Palazon F, Di Stasio F, Akkerman QA, Krahne R, Prato M, Manna L. *Chem Mater*, 2016, 28: 2902–2906
- 85 Palazon F, Akkerman QA, Prato M, Manna L. *ACS Nano*, 2015, 10: 1224–1230
- 86 Wei Y, Deng X, Xie Z, Cai X, Liang S, Ma P, Hou Z, Cheng Z, Lin J. *Adv Funct Mater*, 2017, 27: 1703535
- 87 Pathak S, Sakai N, Wisnivesky Rocca Rivarola F, Stranks SD, Liu J, Eperon GE, Ducati C, Wojciechowski K, Griffiths JT, Haghighirad AA, Pellaroque A, Friend RH, Snaith HJ. *Chem Mater*, 2015, 27: 8066–8075
- 88 Raja SN, Bekenstein Y, Koc MA, Fischer S, Zhang D, Lin L, Ritchie RO, Yang P, Alivisatos AP. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2016, 8: 35523–35533
- 89 Zhou Q, Bai Z, Lu WG, Wang Y, Zou B, Zhong H. *Adv Mater*, 2016, 28: 9163–9168
- 90 Meyns M, Perálvarez M, Heuer-Jungemann A, Hertog W, Ibáñez M, Nafria R, Genç A, Arbiol J, Kovalenko MV, Carreras J, Cabot A, Kanaras AG. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2016, 8: 19579–19586
- 91 Ren J, Dong X, Zhang G, Li T, Wang Y. *New J Chem*, 2017, 41: 13961–13967
- 92 Wang Y, He J, Chen H, Chen J, Zhu R, Ma P, Towers A, Lin Y, Gesquiere AJ, Wu ST, Dong Y. *Adv Mater*, 2016, 28: 10710–10717
- 93 Xu W, Cai Z, Li F, Dong J, Wang Y, Jiang Y, Chen X. *Nano Res*, 2017, 10: 2692–2698
- 94 Cha W, Kim HJ, Lee S, Kim J. *J Mater Chem C*, 2017, 5: 6667–6671

- 95 Zhang H, Wang X, Liao Q, Xu Z, Li H, Zheng L, Fu H. *Adv Funct Mater*, 2017, 27: 1604382
- 96 Hou S, Guo Y, Tang Y, Quan Q. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2017, 9: 18417–18422
- 97 Sun H, Yang Z, Wei M, Sun W, Li X, Ye S, Zhao Y, Tan H, Kynaston EL, Schon TB, Yan H, Lu ZH, Ozin GA, Sargent EH, Seferos DS. *Adv Mater*, 2017, 29: 1701153
- 98 Pan A, Jurow MJ, Qiu F, Yang J, Ren B, Urban JJ, He L, Liu Y. *Nano Lett*, 2017, 17: 6759–6765
- 99 Wei Y, Xiao H, Xie Z, Liang S, Liang S, Cai X, Huang S, Al Kheraif AA, Jang HS, Cheng Z, Lin J. *Adv Opt Mater*, 2018, 6: 1701343
- 100 Stöber W, Fink A, Bohn E. *J Colloid Interface Sci*, 1968, 26: 62–69
- 101 Ziegler J, Xu S, Kucur E, Meister F, Batentschuk M, Gindele F, Nann T. *Adv Mater*, 2008, 20: 4068–4073
- 102 Wang HC, Lin SY, Tang AC, Singh BP, Tong HC, Chen CY, Lee YC, Tsai TL, Liu RS. *Angew Chem Int Ed*, 2016, 55: 7924–7929
- 103 Malgras V, Tominaka S, Ryan JW, Henzie J, Takei T, Ohara K, Yamauchi Y. *J Am Chem Soc*, 2016, 138: 13874–13881
- 104 Dirin DN, Protesescu L, Trummer D, Kochetygov IV, Yakunin S, Krumeich F, Stadie NP, Kovalenko MV. *Nano Lett*, 2016, 16: 5866–5874
- 105 Huang S, Li Z, Kong L, Zhu N, Shan A, Li L. *J Am Chem Soc*, 2016, 138: 5749–5752
- 106 Park DH, Han JS, Kim W, Jang HS. *Dyes Pigments*, 2018, 149: 246–252
- 107 Sun C, Zhang Y, Ruan C, Yin C, Wang X, Wang Y, Yu WW. *Adv Mater*, 2016, 28: 10088–10094
- 108 Hu H, Wu L, Tan Y, Zhong Q, Chen M, Qiu Y, Yang D, Sun B, Zhang Q, Yin Y. *J Am Chem Soc*, 2017, 140: 406–412
- 109 Yang G, Fan Q, Chen B, Zhou Q, Zhong H. *J Mater Chem C*, 2016, 4: 11387–11391
- 110 Guhrenz C, Benad A, Ziegler C, Haubold D, Gaponik N, Eychmüller A. *Chem Mater*, 2016, 28: 9033–9040
- 111 Lou S, Xuan T, Yu C, Cao M, Xia C, Wang J, Li H. *J Mater Chem C*, 2017, 5: 7431–7435
- 112 Guarnera S, Abate A, Zhang W, Foster JM, Richardson G, Petrozza A, Snaith HJ. *J Phys Chem Lett*, 2015, 6: 432–437
- 113 Loiudice A, Saris S, Oveisi E, Alexander DTL, Buonsanti R. *Angew Chem Int Ed*, 2017, 56: 10696–10701
- 114 Akkerman QA, Park S, Radicchi E, Nunzi F, Mosconi E, De Angelis F, Brescia R, Rastogi P, Prato M, Manna L. *Nano Lett*, 2017, 17: 1924–1930
- 115 Quan LN, Quintero-Bermudez R, Voznyy O, Walters G, Jain A, Fan JZ, Zheng X, Yang Z, Sargent EH. *Adv Mater*, 2017, 29: 1605945
- 116 Xu J, Huang W, Li P, Onken DR, Dun C, Guo Y, Ucer KB, Lu C, Wang H, Geyer SM, Williams RT, Carroll DL. *Adv Mater*, 2017, 29: 1703703
- 117 Wang Y, Yu D, Wang Z, Li X, Chen X, Nalla V, Zeng H, Sun H. *Small*, 2017, 13: 1701587
- 118 Chen Z, Gu ZG, Fu WQ, Wang F, Zhang J. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2016, 8: 28737–28742
- 119 Zhang C, Wang B, Li W, Huang S, Kong L, Li Z, Li L. *Nat Commun*, 2017, 8: 1138
- 120 Chen W, Hao J, Hu W, Zang Z, Tang X, Fang L, Niu T, Zhou M. *Small*, 2017, 13: 1604085
- 121 Sun JY, Rabouw FT, Yang XF, Huang XY, Jing XP, Ye S, Zhang QY. *Adv Funct Mater*, 2017, 27: 1704371
- 122 Di X, Hu Z, Jiang J, He M, Zhou L, Xiang W, Liang X. *Chem Commun*, 2017, 53: 11068–11071
- 123 Liu S, Luo Y, He M, Liang X, Xiang W. *J Eur Ceramic Soc*, 2018, 38: 1998–2004
- 124 Li ZJ, Hofman E, Li J, Davis AH, Tung CH, Wu LZ, Zheng W. *Adv Funct Mater*, 2018, 28: 1704288
- 125 Zhang X, Wang HC, Tang AC, Lin SY, Tong HC, Chen CY, Lee YC, Tsai TL, Liu RS. *Chem Mater*, 2016, 28: 8493–8497
- 126 Li Z, Kong L, Huang S, Li L. *Angew Chem*, 2017, 129: 8246–8250
- 127 Xu L, Chen J, Song J, Li J, Xue J, Dong Y, Cai B, Shan Q, Han B, Zeng H. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2017, 9: 26556–26564

How to enhance the stability of lead halide perovskite quantum dots?

Yi Wei^{1,3}, Yeqing Chen², Ziyong Cheng^{1*}, Jun Lin^{1,2*}

¹ State Key Laboratory of Rare Earth Resource Utilization, Changchun Institute of Applied Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Changchun 130022, China

² School of Applied Physics and Materials, Wuyi University, Jiangmen 529020, China

³ University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China

*Corresponding authors (email: zycheng@ciac.ac.cn; jlin@ciac.ac.cn)

Abstract: Lead halide perovskite quantum dots (PQDs) have attracted plenty of attention in light-emitting diodes (LEDs) applications owing to their tunable bandgap, narrow bandwidth, high photoluminescence quantum yields (PL QYs), and facile fabrication. Despite applying PQDs in LEDs has found huge success, the poor stability greatly hampered their commercialization. The irreversible degradation driven by light, heat and open air leads to severely PL quenching, and then decreasing the electro-optical conversion efficiency of devices. The poor stability has attracted intense attention. Within a few years, a lot of interesting results have been published, and the reported stability of PQDs was greatly enhanced. This review describes some of the recent advances made in this area, and their applications in LED are summarized.

Keywords: perovskite, quantum dots, enhanced stability, light-emitting diodes

doi: [10.1360/N032018-00058](https://doi.org/10.1360/N032018-00058)