

CsPbX₃ 纳米晶稳定性的研究进展

杨丹丹, 李晓明, 孟翠芳, 陈佳欣, 曾海波

(南京理工大学 材料科学与工程学院, 新型显示材料与器件工信部重点实验室, 南京 210094)

摘要: 全无机钙钛矿纳米晶具有窄发射、高量子效率及较高的载流子迁移率等优点, 在高清柔性显示器和太阳能电池等领域具有广泛的应用前景。然而, 钙钛矿纳米晶的表面配体处于高度动态结合的状态, 容易在分离和提纯等过程中造成大量配体缺失, 从而导致量子效率和稳定性下降。此外, 钙钛矿材料本身的离子晶体特性使其对极性溶剂非常敏感, 这些问题严重制约了钙钛矿纳米晶在光电器件中的实际应用。本文从钙钛矿纳米晶表面态出发, 结合国内外的研究工作, 分析了路易斯酸、路易斯碱及表面包覆策略对钙钛矿纳米晶光学性质和稳定性的影响, 并对进一步优化提升钙钛矿纳米晶的稳定性进行了展望。

关键词: 全无机钙钛矿纳米晶; 表面态; 表面钝化; 量子效率; 稳定性

中图分类号: TQ174 文献标识码: A

Research Progress on the Stability of CsPbX₃ Nanocrystals

YANG Dandan, LI Xiaoming, MENG Cuifang, CHEN Jiabin, ZENG Haibo

(MIT Key Laboratory of Advanced Display Materials and Devices, School of Materials Science and Engineering, Nanjing University of Science and Technology, Nanjing 210094, China)

Abstract: All inorganic perovskite nanocrystals with narrow-emission, high quantum efficiency and high carrier mobility have been widely applied in the fields of light emitting diodes and solar cells. However, present surface ligands of the perovskite nanocrystals are in a dynamic bonding state, which easily fall off during separation and purification processes, resulting in the deterioration of quantum efficiency and stability. Besides, the ionic characteristic of halide perovskites makes it extremely sensitive to polar solvents. These disadvantages severely restrict the practical application of perovskite nanocrystals in optoelectronic devices. In this review, based on the surface state of perovskite nanocrystals, the effects of passivation strategies with Lewis acid, Lewis base and surface coating on optical properties, and stability of CsPbX₃ perovskite nanocrystals are analyzed in detail combined with the domestic and abroad research work. Further optimization and improvement of the stability of CsPbX₃ are prospected.

Key words: all inorganic perovskite nanocrystals; surface state; surface passivation; quantum yield; stability

自 2009 年 MAPbI₃ (MA: 甲胺)作为一种可见光 吸收材料应用到染料敏化太阳能电池中之后^[1], 卤

收稿日期: 2019-11-09; 收到修改稿日期: 2020-02-04

基金项目: 中国科协“青年人才托举工程”(2018QNRC001); 国家自然科学基金(61874054, 51902160); 江苏省自然科学基金(BK20180489); 中央高校基本科研专项资金(30918011208); 国家杰出青年科学基金(61725402)
Young Elite Scientists Sponsorship Program by CAST (2018QNRC001); National Natural Science Foundation of China (61874054, 51902160); Natural Science Foundation of Jiangsu Province (BK20180489); Fundamental Research Funds for the Central Universities (30918011208); National Science Funds for Distinguished Young Scholars (61725402)

作者简介: 杨丹丹(1989-), 女, 博士研究生. E-mail: dandan.yang@njust.edu.cn

YANG Dandan (1989-), female, PhD candidate. E-mail: dandan.yang@njust.edu.cn

通讯作者: 李晓明, 教授. E-mail: lixiaoming@njust.edu.cn

LI Xiaoming, professor. E-mail: lixiaoming@njust.edu.cn

素钙钛矿材料以低廉的成本、多样性的结构及优异的光电性质迅速成为下一代太阳能电池材料的有力竞争者。早期, 卤素钙钛矿的研究主要集中在块体和薄膜材料, 2013 年 CH₃NH₃PbBr₃ 纳米晶虽然制备成功, 但量子效率(QY)只有 20%^[2]。随后, Kovalenko 课题组^[3]在 2015 年利用热注入方法首次合成了 CsPbX₃(X=Cl, Br, I)纳米晶, 其具有高量子效率(>90%)、窄发射(<30 nm)、较高的载流子迁移速率及广色域等特点, 有望成为下一代新型显示设备的关键材料。此外, 无机卤素钙钛矿纳米晶和有机无机杂化钙钛矿纳米晶相比, 还具有较高的稳定性。然而, 作为一种软晶格离子型半导体材料, CsPbX₃ 纳米晶在提纯时极易被极性溶剂破坏^[4]。钙钛矿纳米晶的离子特性也造成其与有机配体配位时有更多的配位形式, 使得钙钛矿纳米晶的光学特性及稳定性具有一定的特殊性^[5]。

2016 年曾海波课题组^[6]提出“钙钛矿纳米晶的表面富卤素自钝化效应”, 可以有效减少表面悬挂键以钝化表面缺陷, 量子效率提高到 90%以上。但是, “自钝化效应”并没有明确钙钛矿纳米晶的表面状态。随后, Roo 等^[7]指出钙钛矿纳米晶的表面与配体之间处于动态键合状态, 并发现 X-型有机胺配体与表面溴离子会形成氢键。与此同时, Ravi 等^[8]提出了“替代机理”, 即有机胺取代铯原子, 然而有机胺同时与表面卤素离子结合形成了氢键。氢键的结合方式会减弱铅与溴离子之间的库仑作用, 使得质子化的油胺配体带着溴离子从纳米晶的表面脱落, 形成卤素空位缺陷。在光、热和极性溶剂等外界作用下, 钙钛矿纳米晶表面卤素离子大量脱落, 使得纳米晶之间发生团聚, 导致其量子效率降低, 严重限制了 CsPbX₃ 在光电器件中的应用。因此, 钙钛矿表面卤素空位缺陷改性对提升 CsPbX₃ 的稳定性起着至关重要的作用, 这也是当前该领域的研究热点。

目前, 表面改性提升 CsPbX₃ 纳米晶稳定性的策略主要有三种(图 1): 1)路易斯酸表面钝化策略, 即无质子的季铵盐和两性铵盐配体完全取代纳米晶表面的直链配体, 形成强结合的壳层^[9]; 2)路易斯碱配体取代卤素空位策略。铅原子是相对较软的路易斯酸, 根据酸碱平衡理论, 软路易斯碱配体与中性 L 型配体可以有效地钝化未配位的铅离子^[10-11]; 3)表面包覆(核壳结构)策略。将钙钛矿纳米晶包覆在更加稳定的壳层内部以提高纳米晶对外界环境的抵抗能力, 壳层材料一般选择聚合物、氧化物或者硫化物。这些表面改性策略可以显著提高 CsPbX₃ 的各项稳定性, 为实现实用的 LED 器件打下坚实的基

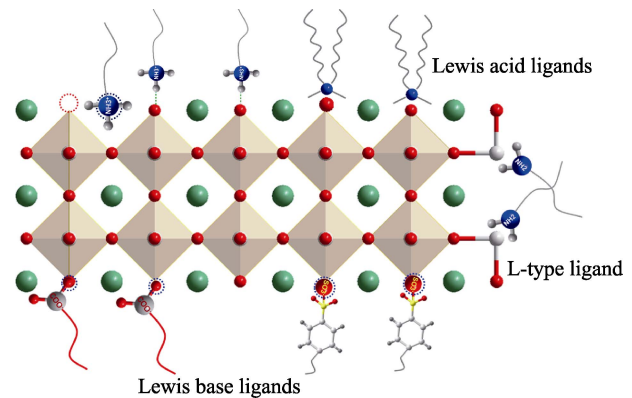


图 1 不同配体钝化 CsPbX₃ 纳米晶策略的示意图

Fig. 1 Schematic diagram of passivation strategies for different ligands on the surface of CsPbX₃ nanocrystals

础。需要强调的是, 讨论稳定性的前提是保证钙钛矿纳米晶具有良好的光学性质, 因此无论采用哪种策略, 都需要能同时实现对钙钛矿纳米晶表面缺陷的有效钝化。

1 无机钙钛矿晶体结构的不稳定性

无机钙钛矿的晶体结构有立方、正交和四方三种晶系, 戈尔德施密特容忍因子是衡量钙钛矿立方结构稳定性的关键参数, 其计算公式如下:

$$\tau = \frac{r_A + r_X}{\sqrt{2}(r_B + r_X)} \quad (1)$$

其中, r_A 、 r_B 和 r_X 分别指 A、B 和 X 离子的离子半径。无机钙钛矿纳米晶的通式为 ABX₃, 其中 A 为铯离子、铷离子等, B 为铅离子、锡离子等, X 为卤素离子。为了确保结构的高对称性, 容忍因子 τ 需在 0.875~1.107 范围内^[12-13]。B-X 形成的八面体结构使得 B 位的离子处于八面体的亚晶格中, 八面体因子(0.442~0.895)是用于衡量 B-X 八面体稳定性的重要参数^[14], 其计算公式如下:

$$\mu = r_B / r_X \quad (2)$$

对于 CsPbX₃ 纳米晶, 从 Pb-X 化学键强弱分析, 卤素的电负性大小(I<Br<Cl)影响了成键的强弱, 成键原子间的电负性相差越大, 结合方式越趋近于离子键。Pb-I 形成的化学键比 Pb-Br 和 Pb-Cl 化学键的结合力要弱, 造成 CsPbI₃ 的本征不稳定性, 导致 CsPbI₃ 纳米晶更容易发生相变, 产生黄相(δ -相)^[15]。

夏志国教授课题组^[16]认为, 表面卤素空位缺陷会极大地影响 CsPbX₃ 纳米晶的稳定性。在电子束作用下, 钙钛矿纳米晶的表面会发生分解, 形成溴化铅, 并随着辐照时间的延长, 逐渐形成铅原子(黑点)。他们利用 ZnX₂/己烷溶液后处理 CsPbX₃ 纳米晶, 有效填充了卤素空位, 从而使得 CsPbX₃ 纳米晶

的量子效率提高至接近 95%。而且,随着电子束辐照时间的延长,钙钛矿纳米晶仍能保持结构稳定性。胡劲松团队^[17]首次利用像差校正透射电镜技术从原子尺度上研究了极性溶剂诱导 CsPbI₃ 纳米晶发生晶格扭曲的现象,对理解立方相 CsPbI₃ 的不稳定机理提供了新的认识。在外界条件(温度,湿度,极性溶剂)的作用下,CsPbX₃ 纳米晶面临着相转化、分解、团聚和氧化等问题,尤其是 CsPbI₃ 纳米晶(α -相, $Pm\bar{3}m$)^[18-19](图 2)。

无机钙钛矿晶体的微观结构决定了其宏观性质。本文基于本征晶体结构,利用戈尔德施密特容忍因子和八面体因子,以及电负性和酸碱软硬理论,从微观上分析了 CsPbX₃ 纳米晶的表面状态对稳定性和光学性质的关键性作用。

2 CsPbBr₃ 纳米晶的稳定性

从钙钛矿的电子结构来看,激子的复合主要发生在 PbX_6^{4-} 八面体中,即 CsPbX₃ 纳米晶的光学性能主要受 Pb 和卤素原子状态的影响。因此,表面配体有效钝化 PbX_6^{4-} 八面体,是获得优异的光学性质和稳定性的关键。分析表面阳离子/阴离子与有机配

体之间的相互作用,有助于理清 CsPbX₃ 纳米晶的表面状态^[3, 8, 20],也为有效抑制 CsPbX₃ 在形核、生长和纯化过程中产生的空位缺陷提供参考^[21]。通常而言,纳米晶表面可能存在两种空位缺陷:铅空位和卤素空位。当表面存在铅空位时,由于晶体结构具有较高的对称性,铅溴八面体仍然是完整的,溴的悬挂键与有机胺配体的作用对整个钙钛矿电子结构影响很小。当表面存在卤素空位时,铅溴八面体变得不完整,导致禁带中缺陷能级的产生。因此,卤素空位是影响激子辐射复合的主要原因之一。虽然理论计算显示卤素空位主要形成潜缺陷能级,并使得块体钙钛矿材料具有高缺陷容忍度^[22-23],但是在具有量子效应的纳米晶体系中,CsPbX₃ 纳米晶的能级结构可能会发生改变^[24]。

对于油酸/油胺(OA/OAm)二元配体体系,配体之间容易发生可逆的质子转移,再加上表面配体的弱结合作用,导致在提纯和放置过程中表面配体大量脱落以及产生表面空位缺陷,而这些问题是影响钙钛矿纳米晶的稳定性和量子效率的主要原因。下面我们主要论述如何在利用路易斯酸配体和路易斯碱配体有效钝化钙钛矿纳米晶表面的同时提高其稳定性,此外,也简要探讨如何利用表面包覆来提高

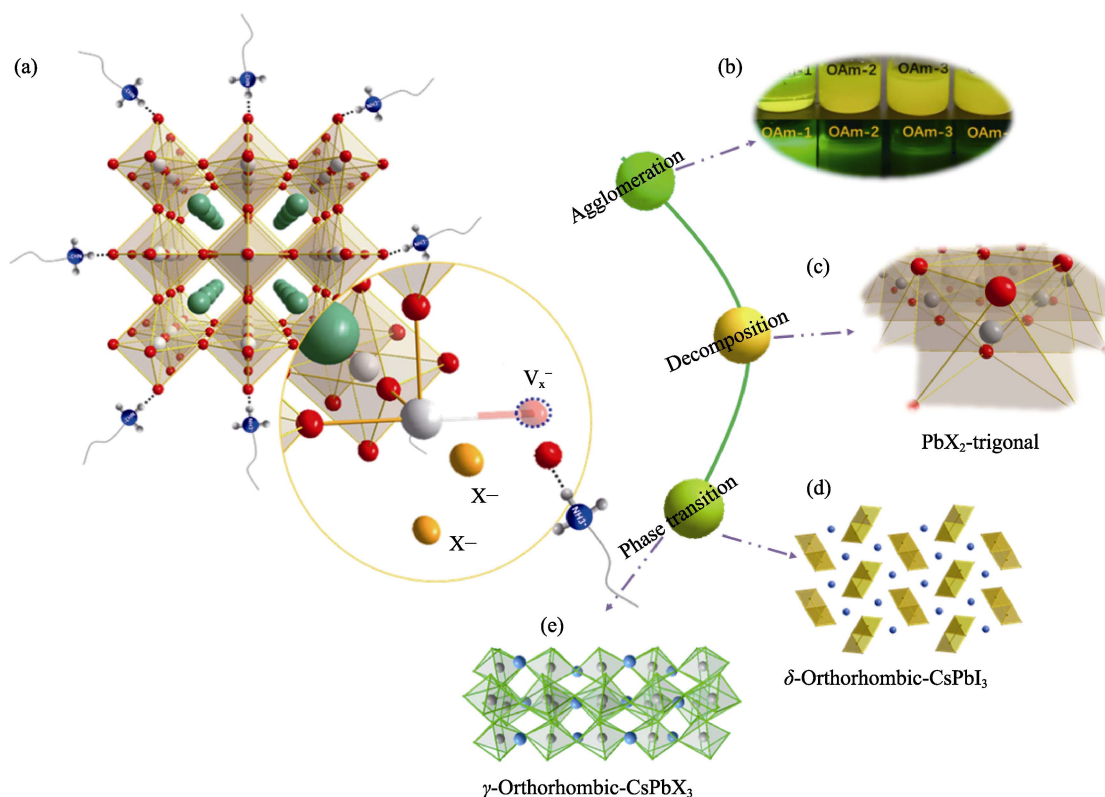


图 2 (a) CsPbX₃ 晶体结构不稳定性机理的示意图; (b) CsPbX₃ 纳米晶的团聚现象; (c) CsPbX₃ 纳米晶的分解产物; CsPbX₃ 纳米晶的(d)相转变(非钙钛矿相)和(e)相转变(钙钛矿相)示意图

Fig. 2 (a) Schematic diagram of instability mechanism of CsPbX₃ nanocrystals, (b) agglomeration and (c) decomposing product of CsPbX₃ nanocrystals, and schematic diagram of (d) phase transition (non-perovskite phase) and (e) phase transition (perovskite phase)

钙钛矿纳米晶的稳定性。

2.1 路易斯酸配体表面钝化策略

路易斯酸配体指主要基团具有接收电子的空轨道, 包括金属离子和氢离子等。曾海波教授课题组^[25]证明在钙钛矿纳米晶中, 表面卤素空位是重要的激子捕获态, 大大降低了钙钛矿纳米晶的量子效率。此外, 根据夏志国教授课题组^[16]的研究, 表面卤素空位是影响钙钛矿纳米晶稳定性的主要原因之一。因此, 消除表面卤素空位是提高钙钛矿纳米晶量子效率和稳定性的重要手段。由于铵根离子的化学性质类似于金属离子, 因此有机长链季胺盐、四氟硼酸铵盐及硫氰酸铵等可以看做是 CsPbX₃ 纳米晶主要的路易斯酸配体。它们在溶液中以有机铵离子的形式存在, 与表面卤素离子形成路易斯酸碱对, 可以在一定程度上抑制表面卤素离子的脱落, 减少表面卤素空位缺陷的产生, 从而在保证高量子效率的前提下提高钙钛矿纳米晶的稳定性。

曾海波教授课题组^[25]利用四辛基溴化铵(Tetra-*n*-octylammonium bromide, TOAB)原位钝化策略制备了具有高量子效率(95%)、单指数荧光衰减寿命的 CsPbBr₃ 纳米晶(图 3(a))。TOAB 在形核过程中作为溴源填充了卤素空位, 有效消除表面暴露的铅原子, 增强了铅溴八面体的完整性, 显著降低激子被俘获的几率, 实现了高量子效率和优良的稳定性。张宇

教授课题组^[26]在合成钙钛矿纳米晶时加入了少量双十二烷基二甲基溴化铵(Didodecyldimethylammonium bromide, DDAB)以部分取代油胺配体, 该配体不仅可以提供富余的溴离子, 减少钙钛矿纳米晶的表面缺陷, 较短的链长还能增强载流子的传输能力。钙钛矿纳米晶经过极性溶剂提纯等后处理过程, 表面配体大量缺失, 容易导致量子效率下降。针对这个问题, Samanta 教授课题组^[27]和 Alivisatos 教授课题组^[28]分别利用四氟硼酸铵盐(Ammonium tetrafluoroborate, NH₄BF₄)和硫氰酸铵(Ammonium thiocyanate, NH₄SCN)后处理 CsPbX₃ 纳米晶, 有效地去除了表面暴露的铅原子, 降低了非辐射复合的概率, 最终使钙钛矿纳米晶的量子效率接近 100%。

在上述例子中, OAm 和 OA 仍然是主要配体, 而铵根离子容易转换成中性配体(RNH₃X ↔ RNH₂+HX(g))且结合较弱, 稳定性有待进一步提高。针对这个问题, Manna 教授课题组^[9]将表面的油胺配体与多种季胺盐配体交换, 发现当无质子且空间位阻大的双十二烷基二甲基溴化铵大量代替 CsPbX₃ 纳米晶表面的油胺配体时, 钙钛矿纳米晶的稳定性得到了很大的提高。朱军教授课题组^[29]采用少量的三重阳离子 NH₃⁺C₂H₄NH₂⁺C₂H₄NH₃⁺(DETA³⁺)与[PbI₆]⁴⁻中的碘离子形成配位, 有效避免了八面体的自发倾斜。同时, 该配体还改善了钙钛矿层的疏水性, 进一

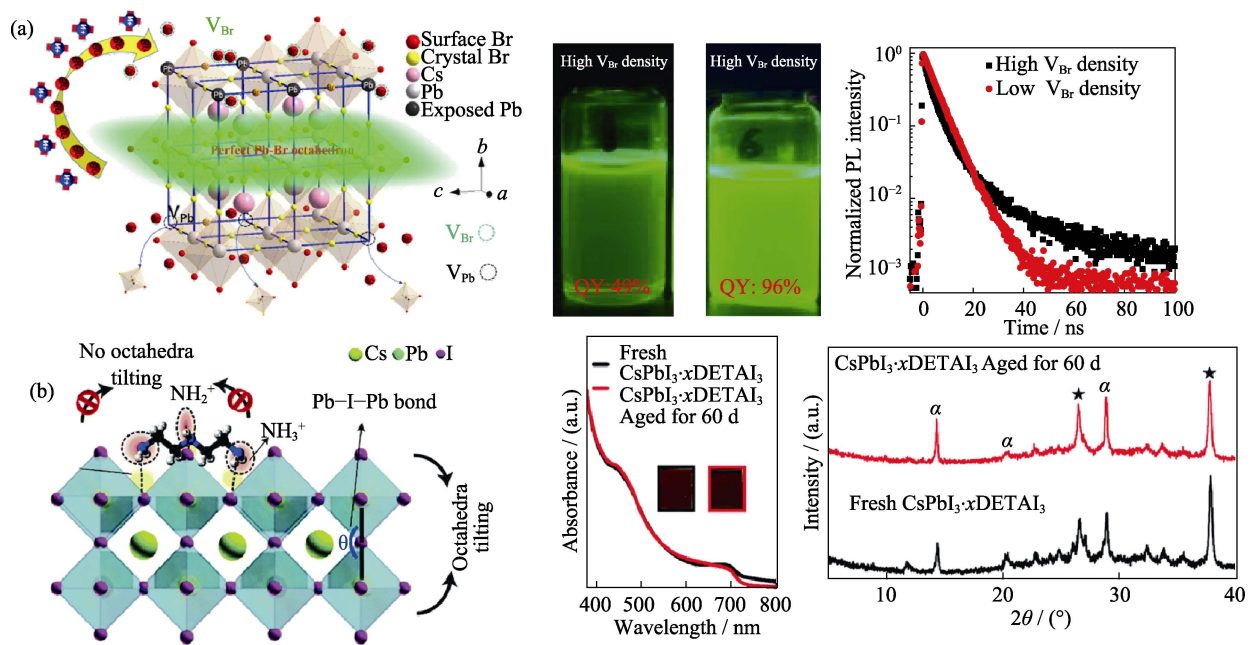


图 3 (a)硬路易斯酸配体表面钝化策略(左)、高和低缺陷密度纳米晶的发光照片(激发波长 365 nm, 中)和对应的荧光寿命曲线(右)^[25]; (b)DETA₃ 表面钝化策略的原理图(左)、CsPbI₃:xDETA₃ 薄膜和放置 60 d 后的紫外-可见吸收光谱图(中)、以及相应的 XRD 图谱(右)^[29]

Fig. 3 (a) Passivation strategy based on hard Lewis acid ligands (left), images under 365 nm UV light (middle), and photoluminescence decay curves (right) of nanocrystals with high and low defect densities^[25]; (b) Schematic diagram of DETA₃ surface passivation strategy (left), absorption curves (middle) and long-term phase stability (right) of CsPbI₃:xDETA₃ thin films^[29]

步提高了 α -CsPbI₃ 纳米晶的稳定性。采用该方法制备的 α -CsPbI₃ 钙钛矿薄膜在无封装的条件下有效存放时间长达 60 d (图 3(b))。

路易斯酸配体表面钝化策略(表 1)的主要作用可以总结为: 1)利用卤化铵盐的卤素离子补充卤素空位, 提高 CsPbX₃ 纳米晶的量子效率; 2)利用空间位阻大的配体取代 OAm 增强纳米晶的稳定性。但是, 这个体系没有脱离 OA 和 OAm, 由于与钙钛矿纳米晶表面的结合仍然较弱, 经过多次提纯后, 钙钛矿纳米晶仍然会发生团聚长大, 量子效率也会急

剧下降^[10]。此外, 钙钛矿纳米晶较弱的稳定性严重限制了其应用领域, 如果能提高纳米晶在溶液中的稳定性, 便可以构建核-壳结构, 从而大大拓宽钙钛矿纳米晶的应用范围。因此, 寻找更加有效的表面钝化策略, 实现钙钛矿纳米晶多次纯化以及改善其长期储存稳定性显得尤为重要。

2.2 路易斯碱配体表面钝化策略

路易斯碱配体可以在任何结合轨道中提供孤对电子, 主要包括卤素离子、NH₃、CH₃COO⁻及 SO₃⁻等。其中, 有机酸类配体(有机羧酸、磷酸、苯磺酸)作为路易斯碱配体与铅离子配位, 可以增大无机钙钛矿纳米晶的表面形成能, 从而大大改善纳米晶的稳定性(图 4(a))。Sargent 教授课题组^[33]采用全油酸策略制备了稳定的 CsPbX₃ 纳米晶, 他们选用四辛基卤化铵配体解决了 OAm 的质子化问题。由于巨大的空间位阻效应, 四辛基铵根离子从纳米晶表面完全脱离。而带负电荷的羧酸根基团与带正电的铅离子形成了良好的配位, 这从另一个角度说明羧酸的配位在钙钛矿纳米晶表面形成了大量的卤素空位。由于羧酸的酸性不够强, 其提供的孤对电子无法完全消除卤素空位的影响, 因此他们制备的钙钛矿纳米晶量子效率较低。此外, 硬羧酸根离子与软

表 1 路易斯酸型配体表面钝化策略
Table 1 Surface passivation strategies of Lewis acid ligands

Ligands	Treating agent	QY/%	Stability	Ref.
OA/OAm	DDDMAB	~100	21 d	[9]
OA/OAm	TOAB	95	-	[25]
OA/OAm	DDAB	96	-	[26,30]
OA/OAm	NH ₄ BF ₄	(95±2)	-	[27]
OA/OAm	NH ₄ SCN	(99±2)	-	[28]
OA/OAm	Trimethylsilyl iodine	85	105 d	[31]
OA/OAm	Oxalic acid	89	-	[32]

DDDMAB: Didodecyltrimethylammonium bromide

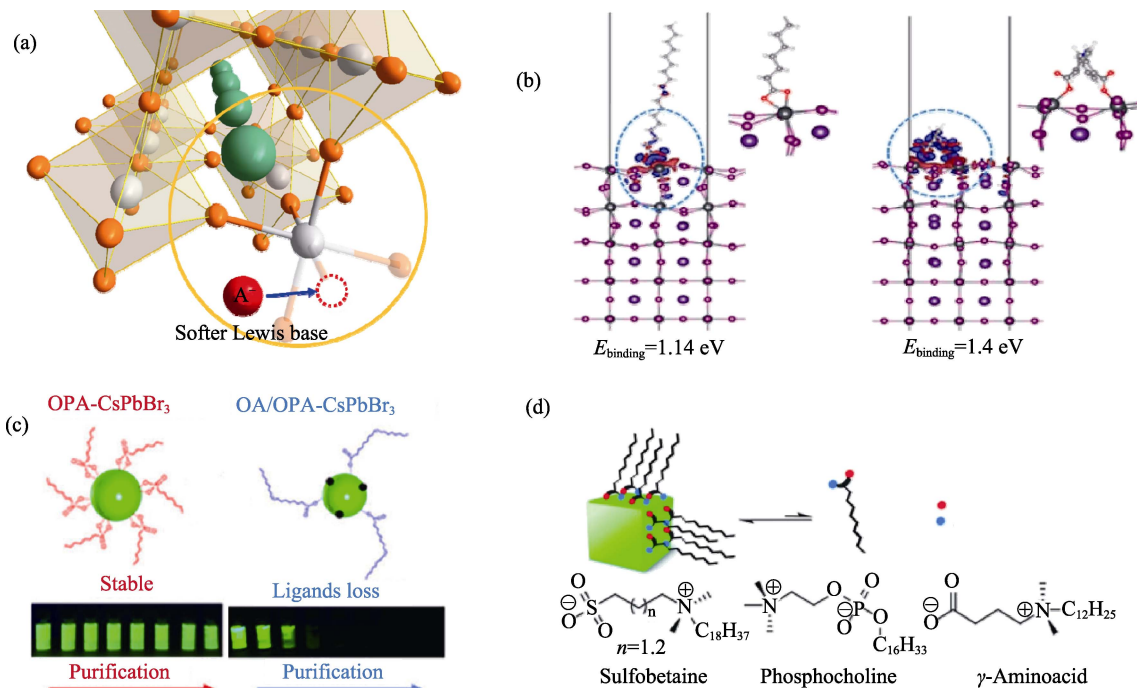


图 4 (a)路易斯碱表面钝化 CsPbX₃ 纳米晶的策略示意图; (b)理论计算单羧酸和双羧酸吸附在 CsPbI₃ 纳米晶表面的束缚能^[34]; (c)OPA 和 OAm-CsPbX₃ 纳米晶表面钝化策略的示意图和多次纯化后的发光照片^[35];
(d)两性离子(磺酸甜菜碱, 磷酸胆碱和 γ -氨基酸)表面钝化策略^[36]

Fig. 4 (a) Schematic diagram of Lewis base surface passivation strategy for CsPbX₃ nanocrystals; (b) Theoretical calculation of the binding energy of mono- and dicarboxylic acids on the surface of CsPbI₃ nanocrystals^[34]; (c) Schematic diagram of OPA and OAm-CsPbX₃ surface passivation strategies and photos after multiple purifications^[35]; (d) Surface passivation strategy with zwitterionic ligands (sulfobetaines, phosphocholines and γ -amino acids)^[36]

铅的结合作用力较弱, 在多次提纯和长时间存储后仍然会出现团聚长大的现象。不过, 选用路易斯碱配体来增强 CsPbX₃ 纳米晶的稳定性是行之有效的。例如, 潘军等^[34]报道了采用双齿配体 *N*-phenylanthranilic acid (IDA) 取代 OA 配体, 钝化 CsPbI₃ 纳米晶, 并结合理论计算分析了 OA 和 IDA 配体与 CsPbI₃ 纳米晶表面的配位模式。双羧基官能团与表面铅原子结合的束缚能(1.4 eV)比单羧基配体的束缚能(1.14 eV)大, 证明双齿羧基配体钝化的 CsPbI₃ 纳米晶具有较高的稳定性(图 4(b))。孙保全教授课题组^[35]选用辛基磷酸(Octylphosphonic acid, OPA)部分取代 OA 钝化 CsPbBr₃ 纳米晶(图 4(c)), 使 CsPbBr₃ 纳米晶多次钝化后仍然能保持较高的量子效率。但是, 该策略不可避免地引入大量的三正辛基氧磷(Trioctylphosphine oxide, TOPO)和 OA, 使得表面配体与纳米晶的配位机制变得非常复杂。

Kovalenko 教授课题组^[36]开发了一种双离子型甜菜碱配体钝化方案, 该配体中同时存在铵根离子和酸根离子, 可以起到双重钝化的作用(图 4(d))。但是, 该方案获得的纳米晶的量子效率只有 80%左右, 合成方法也比较复杂。

钙钛矿纳米晶的存储和钝化稳定性仍然面临艰巨的挑战, 探索一种全新的路易斯碱表面钝化策略对于提高钙钛矿纳米晶的量子效率和稳定性至关重要。为此, 曾海波教授课题组^[37]提出了“等效配体”的概念, 认为卤素离子转换自氢卤强酸, 因此, 具有类似强酸性质的有机长链链酸可以起到与卤素离子相当的钝化作用。同时该类配体结构简单, 可以和钙钛矿纳米晶表面实现强结合。他们采用强酸性的 4-十二烷基苯磺酸配体(4-Dodecylbenzenesulfonic acid, DBSA), 有效解决了钙钛矿纳米晶高度动态配体结合所导致的提纯与稳定性等问题(图 5(a))。

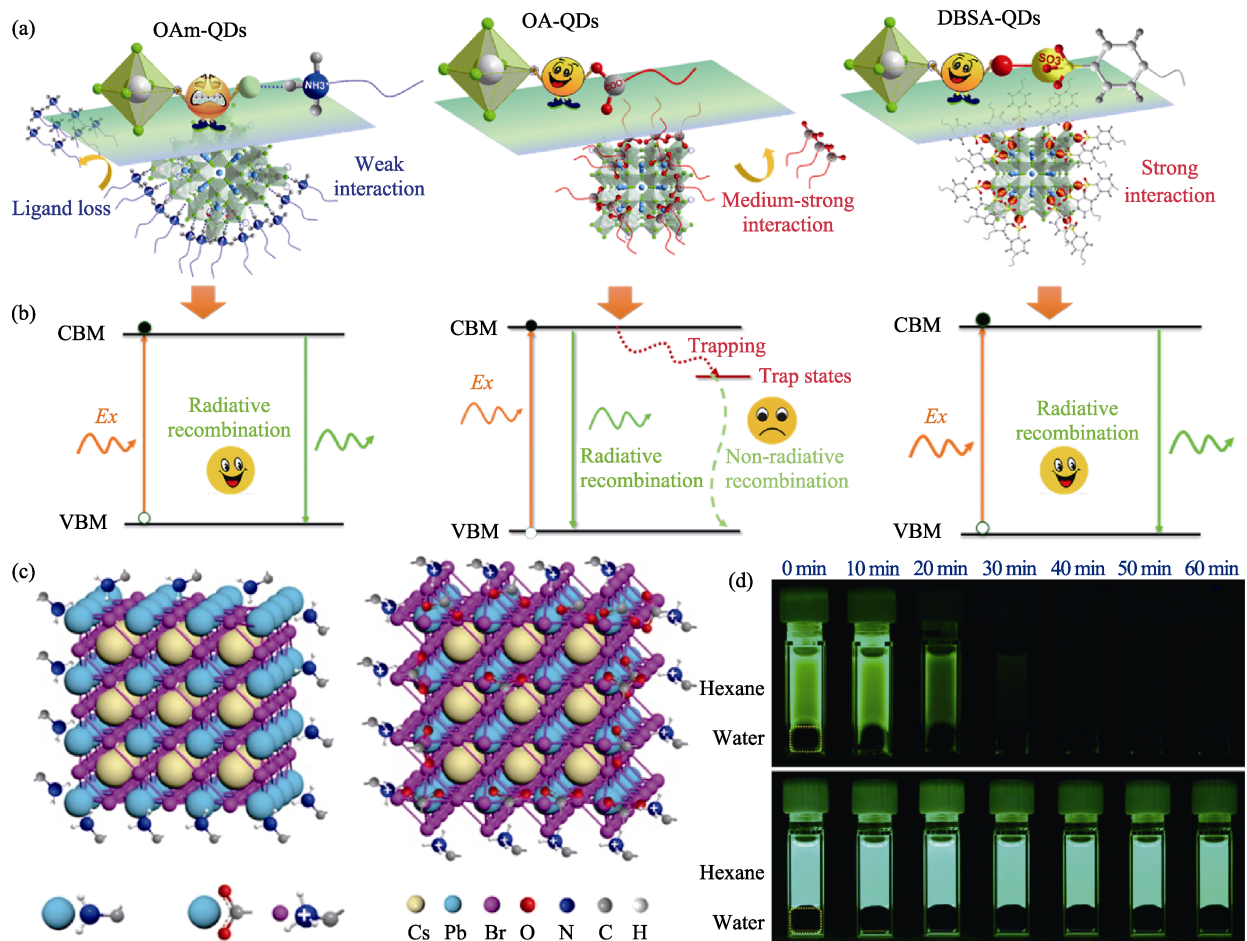


图 5 (a)不同配体(OAm, OA 和 DBSA)在 CsPbBr₃ 纳米晶表面的钝化策略和(b)对应的激子复合过程^[37]; (c) OAm-CsPbBr₃ 纳米晶表面富含 PbBr₃(左)和 OAm/OA-CsPbBr₃ 纳米晶表面富溴(右)的示意图^[11]; (d) OAm/OA-CsPbBr₃ 纳米晶(上)和 OAm-CsPbBr₃ 纳米晶(下)在水溶液中保持稳定的发光照片^[11]

Fig. 5 (a) Passivation strategies with different ligands (OAm, OA and DBSA) on the surface of CsPbBr₃ nanocrystals and (b) the corresponding exciton recombination processes^[37]; (c) Schematic diagram of PbBr₃-rich surface of OAm-CsPbBr₃ nanocrystals (left) and Br-rich surface of OAm/OA-CsPbBr₃ nanocrystals (right)^[11]; (d) Photographs showing the resistance of different samples against water treatment of OAm/OA-CsPbBr₃ nanocrystals (above) and OAm-CsPbBr₃ nanocrystals (below)^[11]

他们首先利用理论计算分析了铅原子和强配位的十二烷基苯磺酸根配体之间的电子结构变化。当钙钛矿纳米晶表面存在溴空位时, 铅外围电子的波函数会离域到外层空间, 导致铅的能级降低, 从而在导带附近形成缺陷能级。当表面的溴空位吸附十二烷基苯磺酸根离子之后, 原本铅原子附近离域的波函数被修正, 并伴随着缺陷能级消失, 说明该配体理论上可以实现良好的表面钝化。此外, 理论计算表明, 该配体和钙钛矿纳米晶表面的结合能要远远大于其他配体和纳米晶表面的结合能。这些理论预测均被实验结果所证明, DBSA 可以有效地钝化钙钛矿纳米晶的表面缺陷, 抑制非辐射复合, 从而获得了高量子效率(>90%)的钙钛矿纳米晶(图 5(b))。另一方面, 该配体与表面铅离子形成了强结合作用, 经过多次纯化后钙钛矿纳米晶仍可以保持高量子效率和 5 m 以上的储存稳定性。

伯铵是路易斯碱配体, 具有与表面阳离子配位的孤对电子。因此, 未质子化的 OAm 配体可能与铅离子形成强束缚作用(图 5(c)), 从而有效钝化 CsPbX₃ 纳米晶。张桥教授课题组^[11]采用单一的 L 型配体(OAm 或者十一胺), 利用室温共沉淀方法合成了只有 OAm 配体的高质量的 CsPbX₃ 纳米晶, 表现出了接近 100%的量子效率。随着在水溶液中放置时间的延长, 该 CsPbX₃ 纳米晶仍然保持较好的稳定性(1 h 后量子效率保持在 80%左右, 图 5(d)), 而且多次纯化后仍然可以保持较好的分散性。基于上述研究, 我们总结了路易斯碱表面钝化策略(表 2)及不同钝化策略的特点及优缺点(表 3)。从表中可以看出, 选择合适的 X 型配体(阴离子)或者中性配体占据表面卤素离子的位置, 与铅离子形成强结合, 可以有效提高 CsPbX₃ 纳米晶的稳定性并保持高的量子效率。

2.3 表面包覆(核壳结构)策略

提纯中使用的极性溶剂和湿度是钙钛矿纳米晶进一步发展的绊脚石, 因此, 采用不同材料, 比如空间位阻比较大的表面活性剂(3-氨基丙基三乙氧

表 2 路易斯碱表面钝化策略

Table 2 Surface passivation strategies of Lewis base ligands

Ligands	QY/%	Stability	Ref.
OAm	~100 %	–	[11]
OA	70	–	[33]
IDA/OAm	95	40 d	[34]
OPA/TOPO	>90	–	[35]
Zwitterion	>90	28 d	[36]
DBSA	95	5 m	[37]
TMPPA/OAm	90	28 d	[38]
OA/TOPO	90	–	[39]
TDPA/OAm	68	–	[40]
DA	94.3	70 d	[41]

TMPPA: Bis(6-methylheptyl)phosphinic acid; TDPA: Tetracyclphosphonic acid; DA: Hexyldecanoic acid

基硅烷, 多面体低聚倍半硅氧烷)^[42]包覆钙钛矿纳米晶以提高其稳定性迅速成为研究热点。将钙钛矿纳米晶封装在聚合物(聚甲基丙烯酸甲酯(Poly(methyl methacrylate, PMMA)或聚乙烯吡咯烷酮(Polyvinyl pyrrolidone, PVP))中可以有效抑制纳米晶表面与周围环境的相互作用^[43-47]。此外, 由于氧化物扩散速率很低, 氧化硅、氧化钛、三氧化二铝和氧化锆等氧化物经常作为阻挡层保护有机发光二极管、荧光粉和金属免受氧化和腐蚀^[48-49]。李良教授课题组^[50]利用简单的溶胶-凝胶法将 CsPbBr₃ 纳米晶封装在 SiO₂/TiO₂ 复合体(SAM)中, 有效地保持了 CsPbBr₃ 纳米晶的高量子效率, 获得了高效、超稳定的 CsPbBr₃ 纳米晶-SAM 复合物。朱俊杰教授课题组^[51]利用烷氧基硅烷原位水解, 促使 DBAE(2-(dibutylamino) ethanol, 2-(二丁氨基)乙醇)与 CsPbBr₃ 纳米晶嵌入硅基质中, 制备出稳定的 CsPbBr₃-DBAE@SiO₂ 纳米复合材料(图 6(a))。此外, 固体箔条^[52]、Rb₄PbBr₆^[53]、氟化钙^[54]、冠醚^[55]、SiN_x/SiN_xO_y/SiO_y^[56]、纳米管^[57]也可与 CsPbX₃ 纳米晶制成复合材料, 有效提高纳米晶的光、水和热等稳定性。但是, CsPbX₃ 纳米晶

表 3 不同钝化策略的特点及其优缺点

Table 3 Characteristics, advantages and disadvantages of different passivation strategies

Strategies		Characteristics	Advantages	Disadvantages	Ref.
Lewis acid ligands	Quaternary ammonium salt	Large steric hindrance	High QY*	Instable	[9,25-26,30]
	Carboxylic acids	Hard base, weak acid	Simple synthesis	Instable, low QY	[32-33]
	Phosphoric acid	Soft alkali, moderately strong acid	High QY, stable	TOPO assisted dissolution	[35]
Lewis base ligands	Zwitterionic ligands	Surfactant	High QY, stable	Complex process	[36]
	Sulfonic acid	Soft alkali, strong acid	High QY, stable	High temperature	[37]
	Neutral ligands	Lone pair electrons	High QY, stable	Room temperature	[11]

QY: Quantum yield

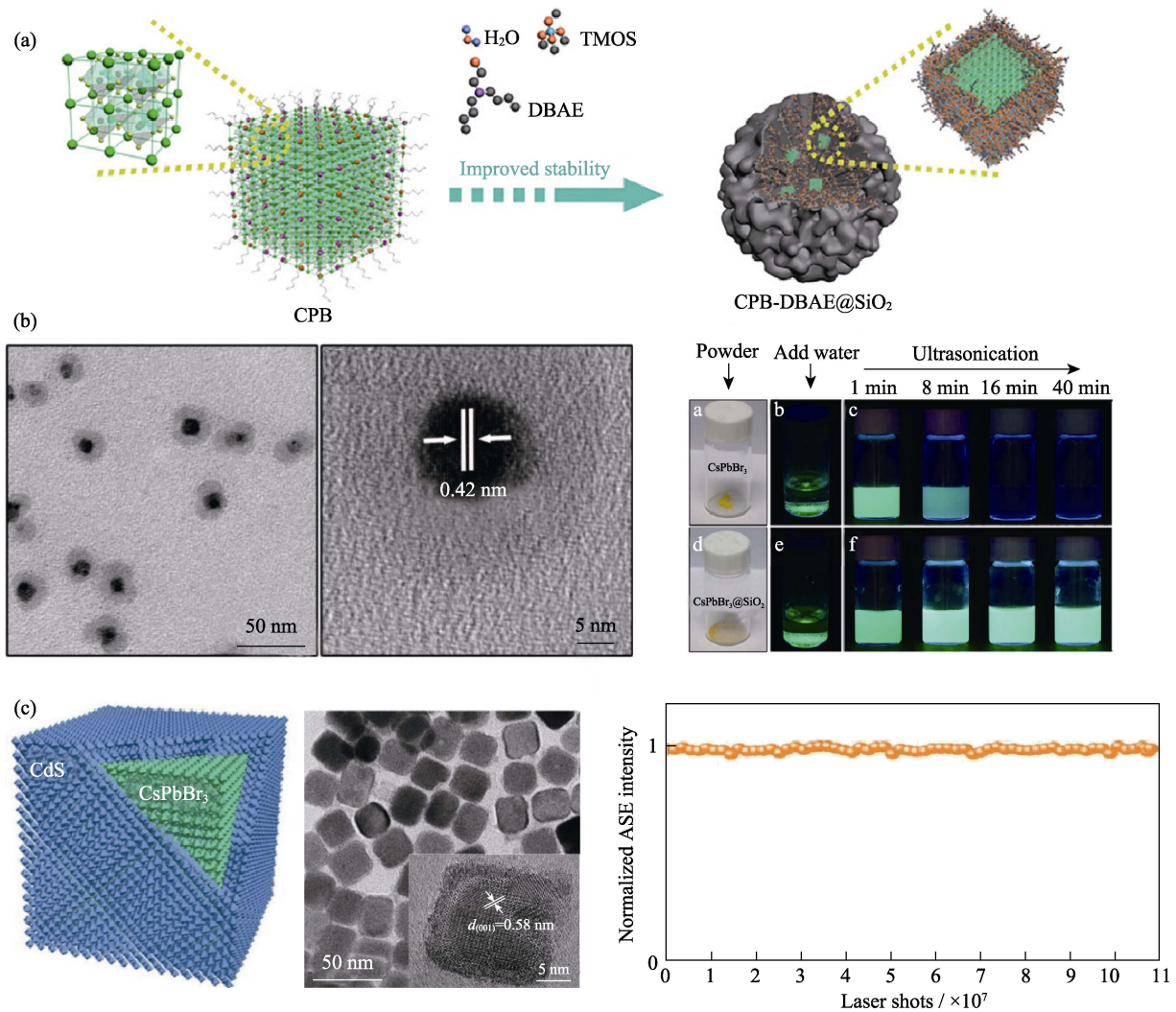


图 6 (a) CPB-DBAE@SiO₂ 纳米复合材料的制备过程示意图^[51]; (b) CsPbBr₃@SiO₂ 纳米晶的普通透射电镜照片(TEM)和高分辨透射电镜照片(HRTEM)以及水稳定性的实物照片^[60]; (c) CsPbBr₃/CdS 纳米晶的示意图(左)、HRTEM 照片(中)以及连续脉冲激光照射 CsPbBr₃/CdS 纳米晶的稳定性曲线(右)^[67]

Fig. 6 (a) Schematic diagram of CPB-DBAE@SiO₂ preparation process^[51]; (b) Transmission electron microscopy (TEM) and high resolution transmission electron microscopy (HRTEM) images of CsPbBr₃@SiO₂ nanocrystals and photographs of water stability^[60]; (c) Schematic representation (left), HRTEM image (middle), and plot of emission intensity under continuous pulsed laser irradiation (right) of CsPbBr₃/CdS nanocrystals^[67]

复合材料一般以大颗粒形式存在, 限制了其在生物诊疗和催化等领域中的应用。

钙钛矿纳米晶的单颗粒表面包覆仍然是一个富有挑战性的课题。张桥教授课题组^[58]提出水油界面转化合成单分散性且空气稳定的 CsPbX₃ 纳米晶。在水与己烷的界面转化过程中, 疏水性配体的脱离过程和氧化物水解过程同时在界面发生, 获得了 CsPbX₃/氧化物(SiO₂, Ta₂O₅)的“两面神”稳定结构^[59]。然而, “两面神”纳米颗粒无法实现单颗粒全包覆。随后, 他们利用一步法合成了部分单颗粒包覆的 CsPbBr₃@SiO₂ 核壳结构(图 6(b))^[60]。由于很难控制有机硅烷的水解速度及空气中的湿度等因素, 单颗粒全包覆还需要进一步的优化和探究。

传统的 II-VI 和 III-V 半导体纳米晶形成的核壳

结构不仅能够提高稳定性, 还能调节其光学特性。然而, 目前所报道的 CsPbX₃ 纳米晶的壳层材料主要是有机物或者无定型材料^[61-64]。为了在钙钛矿纳米晶表面实现金属氧化物全包覆, 张桥教授课题组^[65]提出在 CsPbX₃ 表面依次包覆超薄层和金属氧化物层的三明治核壳结构可能是一种合理的方案。通过优化中间层的厚度和组分可以改变相应的光物理和化学性质^[66]。唐孝生教授课题组^[67]利用硫化镉作为壳层材料与 CsPbBr₃ 纳米晶形成了单一的核壳结构(图 6(c))。CsPbBr₃/CdS 核壳结构可以减少传统结构中的电子缺陷, 提高材料的量子效率, 使得最终样品具有超高的化学稳定性和无闪烁的光致发光特性。与纯 CsPbBr₃ 纳米晶相比, CsPbBr₃/CdS 核壳结构的自发放大辐射在单光子和双光子激发下具有较

低的阈值,相对自发放大辐射效率提高了 130%以上。但是, CdS 壳层的厚度参数还需要进一步优化。表面包裹策略提高了 CsPbX₃ 的稳定性和光致发光特性,但是壳层厚度的不可控性和壳层的单一性在一定程度上限制了其应用和发展。

3 总结与展望

从微观结构上分析无机钙钛矿纳米晶的表面悬挂键、配体吸附行为和缺陷状态,有助于进一步理解表面钝化机理和钙钛矿纳米晶不稳定的影响因素和作用机理。导致无机钙钛矿纳米晶不稳定的因素主要有两个,即本征的 Pb-X 八面体构型不稳定性和表面配体的弱结合作用。良好的表面钝化与包覆策略有助于解决 CsPbX₃ 纳米晶稳定性差的问题,并能有效保持其优异的光学特性。表面钝化策略主要是利用强配位的配体替代弱结合配体(OA 和 OAm),在一定程度上改善传统的 OA 和 OAm 配体体系的动态吸附过程,有效填补表面卤素缺陷空位,使得钙钛矿纳米晶获得高量子效率和高稳定性。然而,如何使 CsPbX₃ 纳米晶保持长期的稳定性仍然任重而道远。CsPbX₃ 纳米晶未来面临的主要挑战总结如下:

1) Pb-X 化学键强弱和表面配体的结合强弱会严重影响无机钙钛矿晶体结构的稳定性,尤其对于纯碘体系,选用新型强配位的中性 L 型配体替代 I 离子,将为解决 CsPbI₃ 纳米晶相转化问题提供可能,并能进一步改善其储存及湿度稳定性;

2) 在表面包覆方面,单颗粒的有效致密包覆仍然是钙钛矿纳米晶领域最大的挑战之一,也在很大程度上限制了其应用的拓展。采用低温等离子烧结工艺构筑致密的表面包覆可能是未来重要的发展方向。此外,在异质包覆方面,立方结构的钙钛矿纳米晶与其他半导体(Fe₃O₄、CaF₂ 和 BaTiO₃ 等)的晶格常数差别较大,会引起晶格失配,极大限制了钙钛矿纳米晶的光学性质和稳定性。因此,我们需要尽可能选用晶格常数和晶体结构与钙钛矿匹配的功能层,或者选择中间过渡层生长功能氧化物来形成异质结或核壳多功能结构;

3) 混合卤素钙钛矿蓝光纳米晶由于其较低的量子效率及在外加条件下容易发生离子迁移的特性,使得钙钛矿蓝光 LED 的外量子效率很难突破 5%。因此,需要探究合适的表面配体来钝化混合卤素空位缺陷以提高其量子效率,并增加离子迁移的激活能。相比于混合卤素蓝光钙钛矿纳米晶,量子限域的二维钙钛矿蓝光纳米晶具有较高的量子效率,且

基于二维钙钛矿的蓝光 LED 器件的外量子效率已经超过了 9%。但是,二维钙钛矿蓝光纳米晶的稳定性是下一阶段亟需解决的关键问题。可以采用开发新合成策略、选择合适的表面配体、探索其表面状态、精确控制纳米片的生长取向等方法改善二维钙钛矿蓝光纳米片的稳定性。

参考文献:

- [1] KOJIMA A, TESHIMA K, SHIRAI Y, *et al.* Organometal halide perovskites as visible-light sensitizers for photovoltaic cells. *Journal of the American Chemical Society*, 2009, **131(17)**: 6050–6051.
- [2] SCHMIDT L C, PERTEGAS A, GONZALEZ-CARRERO S, *et al.* Nontemplate synthesis of CH₃NH₃PbBr₃ perovskite nanoparticles. *Journal of the American Chemical Society*, 2014, **136(3)**: 850–853.
- [3] PROTESESCU L, YAKUNIN S, BODNARCHUK M I, *et al.* Nanocrystals of cesium lead halide perovskites (CsPbX₃, X=Cl, Br, and I): novel optoelectronic materials showing bright emission with wide color gamut. *Nano Letters*, 2015, **15(6)**: 3692–3696.
- [4] DOU L, LAI M, KLEY C S, *et al.* Spatially resolved multicolor CsPbX₃ nanowire heterojunctions via anion exchange. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 2017, **114(28)**: 7216–7221.
- [5] ALMEIDA G, INFANTE I, MANNA L. Resurfacing halide perovskite nanocrystals. *Science*, 2019, **364(6443)**: 833–834.
- [6] 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. *Advanced Functional Materials*, 2016, **26(15)**: 2435–2445.
- [7] DE ROO J, IBANEZ M, GEIREGAT P, *et al.* Highly dynamic ligand binding and light absorption coefficient of cesium lead bromide perovskite nanocrystals. *ACS Nano*, 2016, **10(2)**: 2071–2081.
- [8] RAVI V K, SANTRA P K, JOSHI N, *et al.* Origin of the substitution mechanism for the binding of organic ligands on the surface of CsPbBr₃ perovskite nanocubes. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2017, **8(20)**: 4988–4994.
- [9] IMRAN M, IJAZ P, GOLDONI L, *et al.* Simultaneous cationic and anionic ligand exchange for colloiddally stable CsPbBr₃ nanocrystals. *ACS Energy Letters*, 2019, **4(4)**: 819–824.
- [10] NENON D P, PRESSLER K, KANG J, *et al.* Design principles for trap-free CsPbX₃ nanocrystals: enumerating and eliminating surface halide vacancies with softer Lewis bases. *Journal of the American Chemical Society*, 2018, **140(50)**: 17760–17772.
- [11] ZHONG Q, CAO M, XU Y, *et al.* L-type ligand-assisted acid-free synthesis of CsPbBr₃ nanocrystals with near-unity photoluminescence quantum yield and high stability. *Nano Letters*, 2019, **19(6)**: 4151–4157.
- [12] WEI Y, CHENG Z, LIN J. An overview on enhancing the stability of lead halide perovskite quantum dots and their applications in phosphor-converted LEDs. *Chemical Society Reviews*, 2019, **48(1)**: 310–350.
- [13] ZHAO Y, ZHU K. Organic-inorganic hybrid lead halide perovskites for optoelectronic and electronic applications. *Chemical Society Reviews*, 2016, **45(3)**: 655–689.
- [14] ZHOU Y, ZHAO Y. Chemical stability and instability of inorganic halide perovskites. *Energy & Environmental Science*, 2019, **12(5)**: 1495–1511.
- [15] DUTTA A, PRADHAN N. Phase-stable red-emitting CsPbI₃ nanocrystals: successes and challenges. *ACS Energy Letters*, 2019,

- 4(3): 709–719.
- [16] LI F, LIU Y, WANG H, *et al.* Postsynthetic surface trap removal of CsPbX₃ (X=Cl, Br, or I) quantum dots via a ZnX₂/hexane solution toward an enhanced luminescence quantum yield. *Chemistry of Materials*, 2018, **30(23)**: 8546–8554.
- [17] SUN J K, HUANG S, LIU X Z, *et al.* Polar solvent induced lattice distortion of cubic CsPbI₃ nanocubes and hierarchical self-assembly into orthorhombic single-crystalline nanowires. *Journal of the American Chemical Society*, 2018, **140(37)**: 11705–11715.
- [18] HOU Y, ZHOU Z R, WEN T Y, *et al.* Enhanced moisture stability of metal halide perovskite solar cells based on sulfur-oleylamine surface modification. *Nanoscale Horizons*, 2019, **4(1)**: 208–213.
- [19] ZHOU W, SUI F, ZHONG G, *et al.* Lattice dynamics and thermal stability of cubic-phase CsPbI₃ quantum dots. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2018, **9(17)**: 4915–4920.
- [20] RUAN L, SHEN W, WANG A, *et al.* Stable and conductive lead halide perovskites facilitated by X-type ligands. *Nanoscale*, 2017, **9(21)**: 7252–7259.
- [21] YANG D, LI X, and ZENG H. Surface chemistry of all inorganic halide perovskite nanocrystals: passivation mechanism and stability. *Advanced Materials Interfaces*, 2018, **5(8)**: 1701662.
- [22] KANG J, WANG L W. High defect tolerance in lead halide perovskite CsPbBr₃. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2017, **8(2)**: 489–493.
- [23] RAN C, XU J, GAO W, *et al.* Defects in metal triiodide perovskite materials towards high-performance solar cells: origin, impact, characterization, and engineering. *Chemical Society Reviews*, 2018, **47(12)**: 4581–4610.
- [24] LI X, CAO F, YU D, *et al.* All inorganic halide perovskites nanosystem: synthesis, structural features, optical properties and optoelectronic applications. *Small*, 2017, **13(9)**: 1603996.
- [25] YANG D, LI X, WU Y, *et al.* Surface halogen compensation for robust performance enhancements of CsPbX₃ perovskite quantum dots. *Advanced Optical Materials*, 2019, **7(11)**: 1900276.
- [26] WU H, ZHANG Y, LU M, *et al.* Surface ligand modification of cesium lead bromide nanocrystals for improved light-emitting performance. *Nanoscale*, 2018, **10(9)**: 4173–4178.
- [27] AHMED T, SETH S, SAMANTA A. Boosting the photoluminescence of CsPbX₃ (X=Cl, Br, I) perovskite nanocrystals covering a wide wavelength range by postsynthetic treatment with tetrafluoroborate salts. *Chemistry of Materials*, 2018, **30(11)**: 3633–3637.
- [28] KOSCHER B A, SWABECK J K, BRONSTEIN N D, *et al.* Essentially trap-free CsPbBr₃ colloidal nanocrystals by postsynthetic thiocyanate surface treatment. *Journal of the American Chemical Society*, 2017, **139(19)**: 6566–6569.
- [29] DING X, CHEN H, WU Y, *et al.* Triple cation additive NH³⁺C²H⁴NH²⁺C₂H₄NH³⁺-induced phase-stable inorganic α -CsPbI₃ perovskite films for use in solar cells. *Journal of Materials Chemistry A*, 2018, **6(37)**: 18258–18266.
- [30] PAN J, QUAN L N, ZHAO Y, *et al.* Highly efficient perovskite quantum dot light-emitting diodes by surface engineering. *Advanced Materials*, 2016, **28(39)**: 8718–8725.
- [31] ZHU J, ZHU Y, HUANG J, *et al.* Synthesis of CsPbBr₃ perovskite nanocrystals with the sole ligand of protonated (3-aminopropyl) triethoxysilane. *Journal of Materials Chemistry C*, 2019, **7(24)**: 7201–7206.
- [32] WANG S, SHEN X, ZHANG Y, *et al.* Oxalic acid enabled emission enhancement and continuous extraction of chloride from cesium lead chloride/bromide perovskite nanocrystals. *Small*, 2019, **15(34)**: 1901828.
- [33] YASSITEPE E, YANG Z, VOZNY O, *et al.* Amine-free synthesis of cesium lead halide perovskite quantum dots for efficient light-emitting diodes. *Advanced Functional Materials*, 2016, **26(47)**: 8757–8763.
- [34] 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. *Journal of the American Chemical Society*, 2018, **140(2)**: 562–565.
- [35] TAN Y, ZOU Y, WU L, *et al.* Highly luminescent and stable perovskite nanocrystals with octylphosphonic acid as a ligand for efficient light-emitting diodes. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2018, **10(4)**: 3784–3792.
- [36] KRIEG F, OCHSENBEIN S T, YAKUNIN S, *et al.* Colloidal CsPbX₃ (X=Cl, Br, I) nanocrystals 2.0: zwitterionic capping ligands for improved durability and stability. *ACS Energy Letters*, 2018, **3(3)**: 641–646.
- [37] YANG D, LI X, ZHOU W, *et al.* CsPbBr₃ quantum dots 2.0: benzenesulfonic acid equivalent ligand awakens complete purification. *Advanced Materials*, 2019, **31(30)**: 1900767.
- [38] WANG C, CHESMAN A S, JASINIENIAK J J. Stabilizing the cubic perovskite phase of CsPbI₃ nanocrystals by using an alkyl phosphinic acid. *Chemical Communications*, 2016, **53(1)**: 232–235.
- [39] ALMEIDA G, ASHTON O J, GOLDONI L, *et al.* The phosphine oxide route toward lead halide perovskite nanocrystals. *Journal of the American Chemical Society*, 2018, **140(44)**: 14878–14886.
- [40] XUAN T, YANG X, LOU S, *et al.* Highly stable CsPbBr₃ quantum dots coated with alkyl phosphate for white light-emitting diodes. *Nanoscale*, 2017, **9(40)**: 15286–15290.
- [41] YAN D, SHI T, ZANG Z, *et al.* Ultrastable CsPbBr₃ perovskite quantum dot and their enhanced amplified spontaneous emission by surface ligand modification. *Small*, 2019, **15(23)**: 1901173.
- [42] WU L Z, ZHONG Q X, YANG D, *et al.* Improving the stability and size tunability of cesium lead halide perovskite nanocrystals using trioctylphosphine oxide as the capping ligand. *Langmuir*, 2017, **33(44)**: 12689–12696.
- [43] HOU S, GUO Y, TANG Y, *et al.* Synthesis and stabilization of colloidal perovskite nanocrystals by multidentate polymer micelles. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2017, **9(22)**: 18417–18422.
- [44] 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. *Chemical Communications*, 2017, **53(39)**: 5400–5403.
- [45] MEYNS M, PERALVAREZ M, HEUER-JUNGEMAN A, *et al.* Polymer-enhanced stability of inorganic perovskite nanocrystals and their application in color conversion LEDs. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2016, **8(30)**: 19579–19586.
- [46] RAJA S N, BEKENSTEIN Y, KOC M A, *et al.* Encapsulation of perovskite nanocrystals into macroscale polymer matrices: enhanced stability and polarization. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2016, **8(51)**: 35523–35533.
- [47] LOIUDICE A, SARIS S, OVEISI E, *et al.* CsPbBr₃ QD/AlOx inorganic nanocomposites with exceptional stability in water, light, and heat. *Angewandte Chemie-International Edition*, 2017, **56(36)**: 10696–10701.
- [48] LI Z J, HOFMAN E, LI J, *et al.* Photoelectrochemically active and environmentally stable CsPbBr₃/TiO₂ core/shell nanocrystals. *Advanced Functional Materials*, 2018, **28(1)**: 1704288.
- [49] HU Z, LIU Z, BIAN Y, *et al.* Enhanced two-photon-pumped emission from *in situ* synthesized nonblinking CsPbBr₃/SiO₂ nanocrystals with excellent stability. *Advanced Optical Materials*, 2018, **6(3)**: 1700997.
- [50] LI Z, KONG L, HUANG S, *et al.* Highly luminescent and ultrastable CsPbBr₃ perovskite quantum dots incorporated into a silica/alumina monolith. *Angewandte Chemie International Edition*,

- 2017, **56(28)**: 8134–8138.
- [51] LI L, ZHANG Z, CHEN Y, *et al.* Sustainable and self-enhanced electrochemiluminescent ternary suprastructures derived from CsPbBr₃ perovskite quantum dots. *Advanced Functional Materials*, 2019, **29(32)**: 1902533.
- [52] WU H, LIN S, WANG R, *et al.* Water-stable and ion exchange-free inorganic perovskite quantum dots encapsulated in solid paraffin and their application in light emitting diodes. *Nanoscale*, 2019, **11(12)**: 5557–5563.
- [53] WANG B, ZHANG C, HUANG S, *et al.* Postsynthesis phase transformation for CsPbBr₃/Rb₄PbBr₆ core/shell nanocrystals with exceptional photostability. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2018, **10(27)**: 23303–23310.
- [54] WEI Y, XIAO H, XIE Z, *et al.* Highly luminescent lead halide perovskite quantum dots in hierarchical CaF₂ matrices with enhanced stability as phosphors for white light-emitting diodes. *Advanced Optical Materials*, 2018, **6(11)**: 1701343.
- [55] VELDHUIS S A, NG Y F, AHMAD R, *et al.* Crown ethers enable room-temperature synthesis of CsPbBr₃ quantum dots for light-emitting diodes. *ACS Energy Letters*, 2018, **3(3)**: 526–531.
- [56] CHEN Y, YU M, YE S, *et al.* All-inorganic CsPbBr₃ perovskite quantum dots embedded in dual-mesoporous silica with moisture resistance for two-photon-pumped plasmonic nanolasers. *Nanoscale*, 2018, **10(14)**: 6704–6711.
- [57] HAO J, QU X, QIU L, *et al.* One-step loading on natural mineral halloysite nanotube: an effective way to enhance the stability of perovskite CsPbX₃ (X=Cl, Br, I) quantum dots. *Advanced Optical Materials*, 2019, **7(4)**: 1801323.
- [58] WU L, HU H, XU Y, *et al.* From nonluminescent Cs₄PbX₆ (X=Cl, Br, I) nanocrystals to highly luminescent CsPbX₃ nanocrystals: water-triggered transformation through a CsX-stripping mechanism. *Nano Letters*, 2017, **17(9)**: 5799–5804.
- [59] HU H, WU L, TAN Y, *et al.* Interfacial synthesis of highly stable CsPbX₃/oxide Janus nanoparticles. *Journal of the American Chemical Society*, 2018, **140(1)**: 406–412.
- [60] ZHONG Q, CAO M, HU H, *et al.* One-pot synthesis of highly stable CsPbBr₃@SiO₂ core-shell nanoparticles. *ACS Nano*, 2018, **12(8)**: 8579–8587.
- [61] ZHANG X, LU M, ZHANG Y, *et al.* PbS capped CsPbI₃ nanocrystals for efficient and stable light-emitting devices using p-i-n structures. *ACS Central Science*, 2018, **4(10)**: 1352–1359.
- [62] ZHANG D, ZHOU W, LIU Q, *et al.* CH₃NH₃PbBr₃ perovskite nanocrystals encapsulated in lanthanide metal-organic frameworks as a photoluminescence converter for anti-counterfeiting. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2018, **10(33)**: 27875–27884.
- [63] ZHANG C, WANG B, LI W, *et al.* Conversion of invisible metal-organic frameworks to luminescent perovskite nanocrystals for confidential information encryption and decryption. *Nature Communications*, 2017, **8(1)**: 1138.
- [64] ZHANG D, XU Y, LIU Q, *et al.* Encapsulation of CH₃NH₃PbBr₃ perovskite quantum dots in MOF-5 microcrystals as a stable platform for temperature and aqueous heavy metal ion detection. *Inorganic Chemistry*, 2018, **57(8)**: 4613–4619.
- [65] ZHANG Q, YIN Y. All-inorganic metal halide perovskite nanocrystals: opportunities and challenges. *ACS Central Science*, 2018, **4(6)**: 668–679.
- [66] CHEN W, HAO J, HU W, *et al.* Enhanced stability and tunable photoluminescence in perovskite CsPbX₃/ZnS quantum dot heterostructure. *Small*, 2017, **13(21)**: 1604085.
- [67] TANG X, YANG J, LI S, *et al.* Single halide perovskite/semiconductor core/shell quantum dots with ultrastability and nonblinking properties. *Advanced Science*, 2019, **6(18)**: 1900412.