综合评述　　特邀稿件

无机铅卤钙钛矿纳米晶的合成、性能及应用

楼孙棋　宣曈曈　郁彩艳　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　无机铅卤钙钛矿 $CsPbX_3$（X = Cl，Br，I）纳米晶因具有较高荧光量子效率（~90%）、发光波长覆盖整个可见光谱（400 ~ 700 nm）、半高宽相对较窄（12 ~ 42 nm）等诸多优点而备受关注，这些性能使之成为当前最具有潜在应用价值的发光材料之一。因此，近年来对该类无机铅卤钙钛矿材料的报道越来越多。本文主要介绍了无机铅卤钙钛矿发光材料的发展历程、结构、制备方法、生长机理及当前的主要应用领域等，最后概括了无机铅卤钙钛矿发光材料在当前研究背景下所面临的问题并展望了下一阶段的发展方向，为进一步提高其光学性能及开发新型高效的无机铅卤钙钛矿发光材料奠定基础。

关键词　无机铅卤钙钛矿；$CsPbX_3$（X = Cl，Br，I）；发光材料；纳米晶；光电器件
中图分类号：O613.4，O649.4　　文献标识码：A　　文章编号：1000-0518(2016)09-0977-17
DOI：10.11944/j.issn.1000-0518.2016.09.160212

20 世纪 90 年代，Mitzi 课题组[1]首次报道了有机-无机杂化钙钛矿材料，并对其光电性能进行了探究，发现其具有良好的电子迁移能力，在太阳能电池上具有潜在的应用价值。之后，具有钙钛矿结构的材料成为该领域的研究热点之一，一种基于钙钛矿结构的 $CH_3NH_3PbX_3$（X = Cl，Br，I）在太阳能电池上的应用得到了广泛关注。2009 年，Kojima 课题组[2]首次制备出以 $CH_3NH_3PbX_3$ 为阳极材料的光伏太阳能电池，其光伏转换效率只有 3.8%。随着研究的深入，目前有机-无机杂化钙钛矿太阳能电池的效率已高达 21%[3]，对整个太阳能电池的发展产生了巨大的推进作用。与此同时，伴随着其光学性能的发现，具有类似结构的全无机铅卤钙钛矿纳米晶材料 $CsPbX_3$（X = Cl，Br，I）也引起了发光材料领域相关科学工作者的兴趣。

1958 年，Møller 课题组[4]首次报道了 $CsPbX_3$（X = Cl，Br，I）无机铅卤钙钛矿材料的晶体结构，当时并未发现其荧光性质。直至 1997 年，科研工作者才开始了对 $CsPbX_3$ 发光性能的研究[5]，该报道中，由于采用退火方法合成材料，其颗粒尺寸和发光性能等与现阶段报道的 $CsPbX_3$ 纳米晶相差甚远。之后的近 10 年，基于 $CsPbX_3$ 发光材料的研究进展甚微，直至 2009 年，随着钙钛矿太阳能电池研究热潮的到来，带动了基于 $CsPbX_3$ 无机铅卤钙钛矿发光材料的迅速发展。研究者们通过液相合成工艺，得到了 $CsPbX_3$ 体系的纳米晶，通过精确控制反应的温度与时间，制备出了纳米线[6]、纳米片[7]、纳米棒[8]等不同形貌结构的纳米晶。

与传统纳米晶和有机染料相比，无机铅卤钙钛矿纳米晶具有显著的优点。Swarnkar 等[9]选取了具有代表性的 CdSe/CdS-ZnS 纳米晶和罗丹明 6G 与无机铅卤钙钛矿 $CsPbBr_3$ 纳米晶（尺寸在 ~ 11 nm）在发光性能上做了对比。在荧光量子效率方面，$CsPbBr_3$ 达到了约 90%，远高于罗丹明 6G 的约 54% 和 CdSe/CdS-ZnS 的约 65%。在发光色纯度（图 1(a)）和色彩稳定性（图 1(b)）上，$CsPbBr_3$ 纳米晶也表现出了明显的优势。由此可见，$CsPbX_3$（X = Cl，Br，I）纳米晶拥有更加出色的性能，其潜在的应用价值显而

2016-05-20 收稿，2016-06-20 修回，2016-06-23 接受
国家自然科学基金（51472087）和上海市教委科研创新资金（14ZZ050）资助项目
通讯联系人：李会利，研究员；Tel：021-62235465；Fax：021-62234321；E-mail：hlli@phy.ecnu.edu.cn；研究方向：无机发光材料及光电器件

易见。

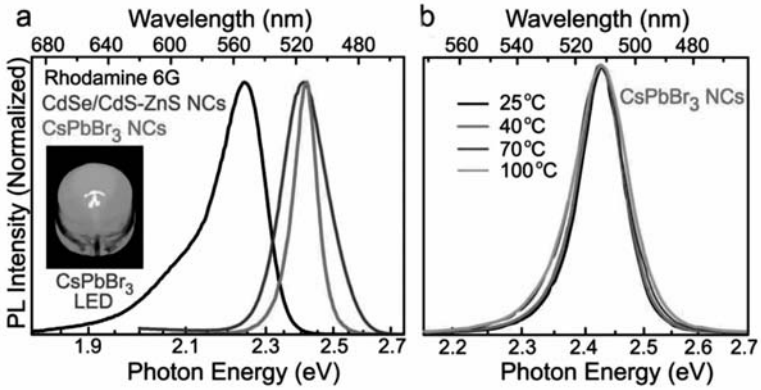

图 1 罗丹明 6G、CdSe/CdS-ZnS 纳米晶及 $CsPbBr_3$ 纳米晶的荧光光谱图(a),插图为在紫外激发下基于 $CsPbBr_3$ 纳米晶的 LED 器件;不同温度下,$CsPbBr_3$ 纳米晶的荧光光谱图(b)[9]

Fig. 1 PL spectral line widths obtained from a representative organic dye Rhodamine 6G, CdSe/CdS-ZnS core/hybrid-shell NCs, and $CsPbBr_3$ NCs(a). Inset: photograph of a green LED obtained after coating an UV-LED with $CsPbBr_3$ NCs. Variation in PL spectra of colloidal $CsPbBr_3$ NCs with measurement temperature(b)[9]

无机铅卤钙钛矿 $CsPbX_3$(X = Cl,Br,I)具有 ABX_3 的晶体结构,A 即为 Cs,B 为 Pb,X 为 Cl、Br 和 I 这 3 种元素。在不同的合成温度下,$CsPbX_3$ 会呈现不同的晶相。$CsPbI_3$ 在 328 ℃,从斜方晶系转变为立方晶系;同样,$CsPbBr_3$ 在 88 ℃开始从斜方晶系转变到正方晶系,130 ℃又转变为立方晶系;而 $CsPbCl_3$ 的晶系转变温度相对较低,在 37、42 和 47 ℃均有一个相变过程,由单斜晶系到斜方晶系再到正方晶系,最后转变为立方晶系[6]。不难发现,3 种无机铅卤钙钛矿随着温度的升高最后均稳定为立方晶系。图 2 为立方晶相 $CsPbX_3$ 的结构模型[10]和电子结构[11]。结合这两个模型,通过理论计算可以得到 $CsPbX_3$(X = Cl,Br,I)的禁带宽度分别是 1.46、1.12 和 1.11 eV[11]。这些理论数据可以很好地帮助我们理解钙钛矿材料的发光机理,为相关新材料体系的开发及揭示结构和光学性能之间的相互作用机制提供有力的理论支持。

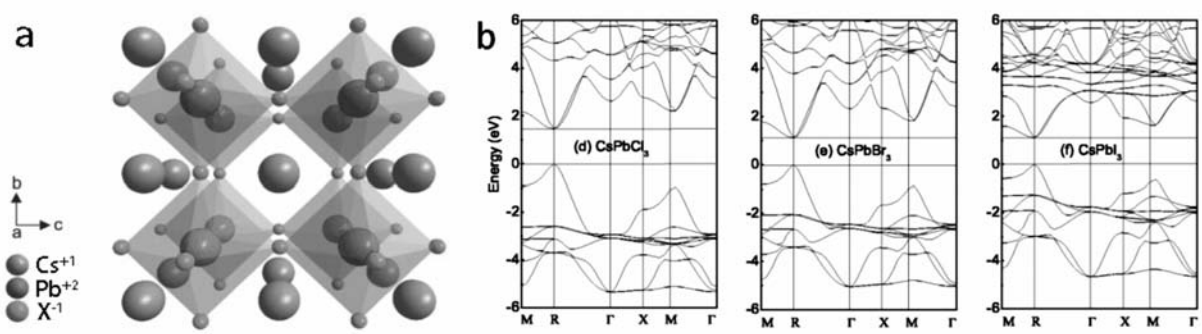

图 2 无机铅卤钙钛矿 $CsPbX_3$(X = Cl,Br,I)的原子结构模型(a)[10]和电子结构图(b)[11]

Fig. 2 The crystal structure(a)[10] and the electronic structures(b)[11] of the all-inorganic halide perovskite $CsPbX_3$ (X = Cl,Br,I)

关于无机铅卤钙钛矿在相关光电领域的应用,科研工作者们充分利用了其发光波长可以覆盖整个可见光光谱区域(400 ~ 700 nm)、荧光量子效率高(~ 90%)、半高宽较窄(12 ~ 42 nm)等优异性能,探讨了其在发光二极管(LED)[12-13]、量子点发光二极管(QLED)[14]、激光[15-17]、荧光探针[18]及太阳能电池[19]等方面的应用潜能,取得了良好的应用效果。本文主要介绍了近几年无机铅卤钙钛矿材料 $CsPbX_3$(X = Cl,Br,I)的研究进展,包括其发展历程、结构、制备方法、生长机理及当前性能下的应用前景等。最

后总结了无机铅卤钙钛矿发光材料在当前研究背景下所面临的问题和未来的发展方向,为进一步提高其光学性能及开发新型高效的无机铅卤钙钛矿发光材料奠定基础。

1　$CsPbX_3$(X = Cl,Br,I)纳米晶的合成、形貌调控及生长机理

1.1　液相合成 $CsPbX_3$(X = Cl,Br,I)纳米晶

目前,文献报道的 $CsPbX_3$(X = Cl,Br,I)纳米晶的合成,主要有两种工艺:高温热注入合成[6]和常温制备[8]。高温热注射,即以三颈烧瓶为反应容器,先合成 Cs-油酸前驱体,再制备 PbX_2反应溶液,将 PbX_2反应溶液的温度调控至反应温度后,注入一定量 100 ℃的 Cs-油酸前驱体,二者反应适当的时间后冰水浴冷却得到 $CsPbX_3$纳米晶;常温制备,同样是以三颈烧瓶为反应容器,利用 *N*,*N*-二甲基甲酰胺为溶剂,先将 PbX_2完全溶解后,再加入 Cs-油酸前驱体,室温下反应一段时间后即可得到$CsPbX_3$纳米晶。两种工艺所得的纳米晶产物通常都分散在甲苯或正己烷中保存。2016 年,Lignos 等[20]替换了高温热注入工艺中传统的三颈烧瓶反应容器,首次采用微流体平台合成了 $CsPbX_3$纳米晶,且纳米晶的光学性能良好。图 3(a)和 3(b)分别为高温热注入和微流体平台工艺合成 $CsPbX_3$的示意图,图 3(c)则为合成的$CsPbX_3$分散在正己烷溶液中,在 365 nm 激发下的荧光光谱和实物照片。从图中我们可以直观地看到,$CsPbX_3$量子点的发光覆盖了整个可见光谱区域。但是,仅仅依靠单一阴离子的$CsPbCl_3$、$CsPbBr_3$和$CsPbI_3$量子点并不能发出可见光范围任何一个波段的光,而需要通过不同卤素阴离子之间以合适的比例进行复合来调节其发光颜色。其中,调控光谱较简单的方法是从原料出发混合不同比例的 $PbCl_2$、$PbBr_2$、PbI_2与 Cs-油胺前驱体反应,或者在已得到$CsPbCl_3$、$CsPbBr_3$、$CsPbI_3$纯量子点溶液的基础上,按不同比例混合使其涵盖整个可见光谱[21-23];第 3 种方法也可通过阴离子交换来进行发光光谱的可控调节,该方法将在后面的 2.3 节进行详细介绍。

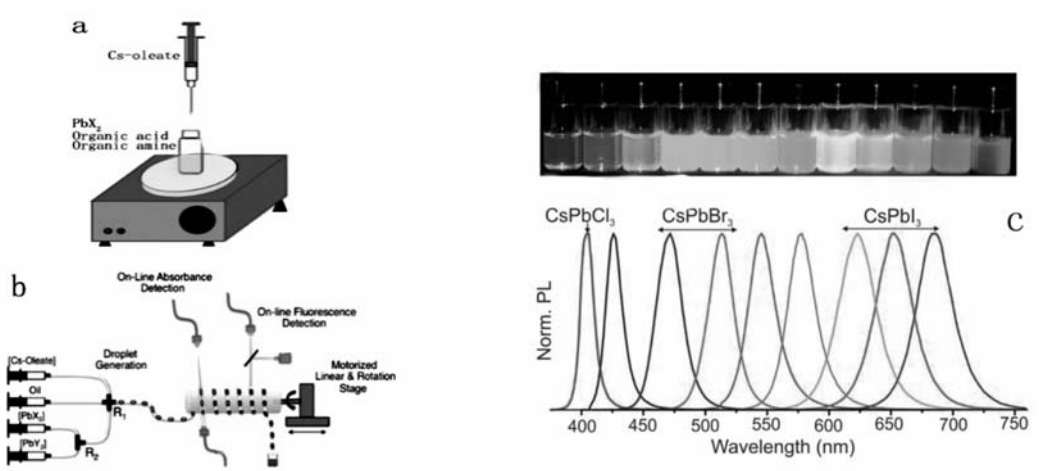

图 3　无机铅卤钙钛矿 $CsPbX_3$(X = Cl,Br,I)的反应合成示意图(a,b)[20,23];合成的 $CsPbX_3$纳米晶在 365 nm 波长激发下的荧光光谱图及实物图(c)[22]

Fig. 3　Schematic illustration of the reaction system(a,b) [20,23]; optical images of $CsPbX_3$ QDs under ambient light and a 365 nm UV lamp and the PL emission spectra of $CsPbX_3$ QDs(c)[22]

1.2　$CsPbX_3$(X = Cl,Br,I)纳米晶的形貌调控

对于无机铅卤钙钛矿纳米晶的形貌调控,目前主要有两种方法:一种就是改变反应体系中有机配体[8];另一种则是简单地控制反应时间,得到不同生长阶段、不同形貌的无机铅卤钙钛矿纳米晶体[6]。Sun 等[8]通过第一种方法,利用不同的有机酸和有机胺为表面活性剂,合成了不同形貌的$CsPbX_3$(X = Cl,Br,I)量子点。以$CsPbBr_3$为例,室温下,在 *N*,*N*-二甲基甲酰胺溶剂中加入正己酸和正辛胺时,得到的是球状量子点;加入油酸和十二胺时,得到的是纳米立方体形貌;加入醋酸和十二胺时,得到的是纳米棒;加入油酸和正辛胺时,得到的则是纳米片(图 4(a))。$CsPbX_3$纳米晶形貌随不同的有机配体而改变

的反应机理初步推测为典型的胶束跃迁机制,该机制和溶液中的离子、配位基团及溶剂之间的静电和疏水作用息息相关[24-25]。胶束的大小和形貌取决于与之复合的碳氢化合物尾部、极性的头基及配体中的平衡离子。假设超过严格的胶束浓度时可形成球形的纳米晶,在不同的溶剂和有机配体环境下,这些球形纳米晶则可自组装形成立方体、纳米棒、纳米片等不同形貌的 $CsPbX_3$ 量子点。Zhang 等[6]在 150 ℃的反应温度下,通过调控反应的时间,同样得到了纳米片、纳米线及亚微米级的大颗粒 $CsPbBr_3$ 纳米晶(图 4(b))。形貌变化的同时,无机铅卤钙钛矿纳米晶的发光性质也随之可调,可满足其在不同领域的应用需求。

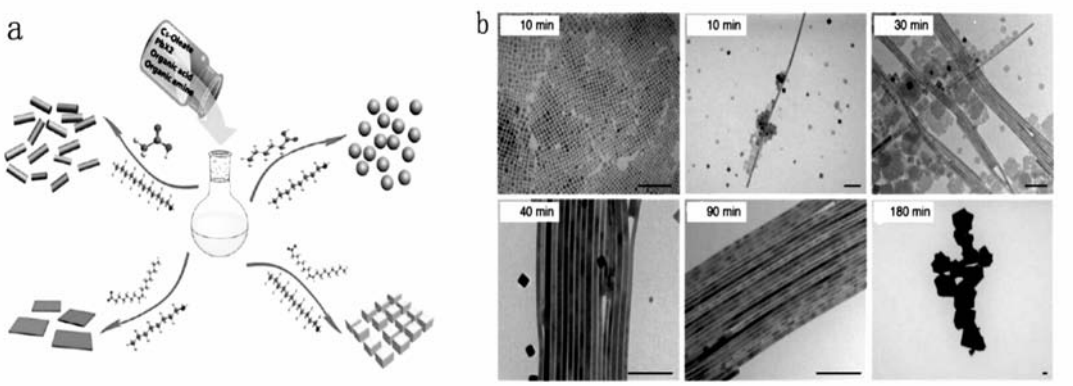

图 4 在室温下通过不同有机酸和有机胺调控 $CsPbX_3$ (X = Cl, Br, I) 纳米晶的形貌(a)[8];在不同反应时间下,$CsPbBr_3$ 的纳米结构,刻度为 100 nm(b)[6]

Fig. 4 Schematic illustrating the formation process for different $CsPbX_3$ (X = Cl, Br, I) nanocrystals mediated by organic acid and amine ligands at room temperature(a)[8]; Shape evolution of the as-prepared $CsPbBr_3$ nanostructures synthesized with different reaction times. Scale bar, 100 nm(b)[6]

1.3 $CsPbX_3$ (X = Cl, Br, I) 纳米晶的生长机理

对于每一种晶体材料,通过对其合成工艺的精确控制和性能总结都会发现其晶体生长的机理及其规律。同样的,研究者在大量实验数据的基础上,结合理论推测和验证,发现了无机铅卤钙钛矿 $CsPbX_3$ (X = Cl, Br, I) 纳米晶的生长机理:首先是量子点大小的晶粒成核,随着反应的进行,零维的量子点逐渐生长成为二维的纳米片,再通过纵向自组装形成尺寸稍大的三维晶体,之后就会有一个奥斯瓦尔德熟化的过程[7,26]。基于此,Koolyk 等[26]构建了一个无机铅卤钙钛矿生长过程的模型示意图(图 5),描述了其生长的 4 个阶段:①当两前驱体溶液混合后,迅速反应并生成大量的成核颗粒及尺寸比它或大或小的颗粒,单体浓度也非常高;②大量半径小于临界半径的颗粒溶解成为单体,成核颗粒快速生长,呈现一个颗粒尺寸归一化生长的过程;③随着单体浓度的减少,临界半径增加,成核颗粒也开始溶解,只有大颗粒在继续生长,呈现一个尺寸生长变乱的过程;④粒子半径低于临界半径的颗粒继续溶解,大颗粒继续生长且尺寸不断增大。

2 $CsPbX_3$ (X = Cl, Br, I) 纳米晶的光学性能

在 $CsPbCl_3$、$CsPbBr_3$ 及 $CsPbI_3$ 3 种无机铅卤钙钛矿中,$CsPbBr_3$ 的荧光量子效率最高约为 90%,且稳定性最好,而 $CsPbCl_3$ 与 $CsPbI_3$ 的效率相对较低。因此,对 $CsPbBr_3$ 纳米晶的生长具有较好的操作可控性,先前的报道也是将研究重心更多地放在 $CsPbBr_3$ 上。

2.1 温度和时间对 $CsPbX_3$ (X = Cl, Br, I) 纳米晶光学性能的影响

对于量子尺寸发光材料的制备,温度和时间是两个十分关键的影响因素。很多课题组针对这两个参数做了大量工作。Protesescu[22] 和 Bekenstein[7] 两个课题组研究了温度对 $CsPbBr_3$ 性能的影响。前者研究了 140 ~ 200 ℃ 的温度范围,后者则是研究了 90 ~ 150 ℃ 的温度段。由于两个小组实验方法并不相同,涉及到其它变量的影响,所以并不能将两个阶段的温度合在一起进行讨论,但可以肯定的是:

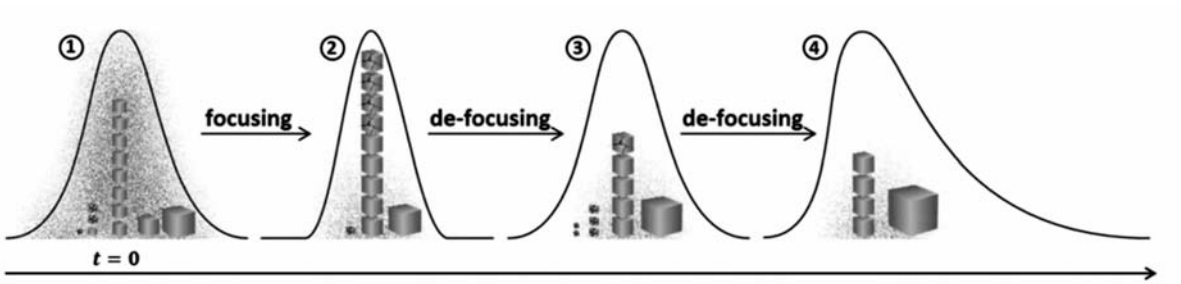

图 5　无机铅卤钙钛矿 $CsPbX_3$(X = Cl,Br,I)的生长过程示意图[26]

Fig. 5　Schematic illustration of the all-inorganic halide perovskite $CsPbX_3$ (X = Cl, Br, I) focusing and de-focusing processes[26]

$CsPbBr_3$纳米晶的尺寸和发光性质均随着合成温度的变化而改变。图 6(a)给出了不同尺寸$CsPbBr_3$纳米晶的吸收光谱与荧光光谱。随着$CsPbBr_3$纳米晶颗粒的长大,两个光谱均有着明显的红移。图 6(b)是 Sun 课题组[8]采用 *N*,*N*-二甲基甲酰胺为溶剂,在不同反应温度下合成的$CsPbBr_3$纳米晶的吸收、激发和发射光谱。同样可以发现,反应温度影响$CsPbBr_3$纳米晶的尺寸及光学性质。图 6(c)高分辨 TEM 的表征结果进一步证明了温度对$CsPbBr_3$纳米晶形貌的影响。同样地,反应时间也显著影响着$CsPbBr_3$纳米晶的生长。图 4(b)很清楚地展示了无机铅卤钙钛矿$CsPbBr_3$的生长过程,随着反应时间的增加,由纳米片聚集生长成纳米线,最后成长为亚微米尺寸的颗粒。通过探索温度和反应时间对无机铅卤钙钛矿生长的影响规律,研究人员可为接下来的后期工作选择性地制备理想尺寸的钙钛矿晶粒。

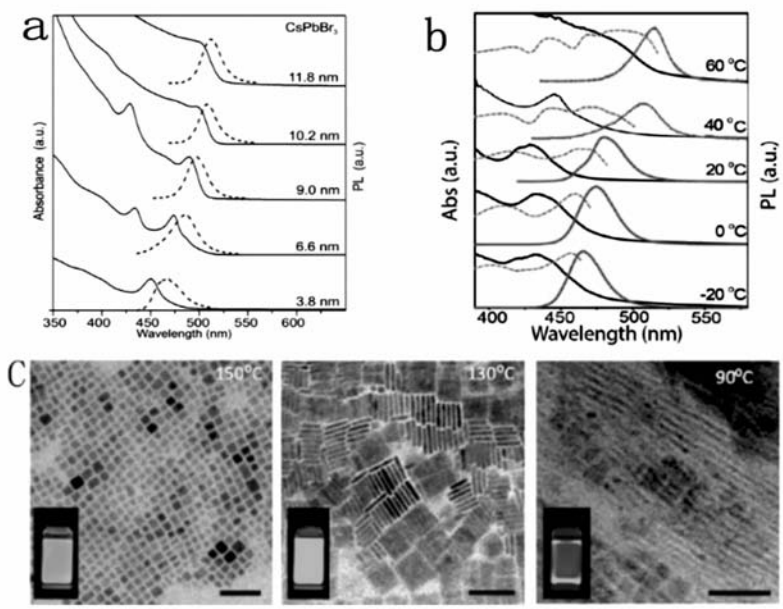

图 6　不同尺寸的 $CsPbBr_3$纳米晶荧光光谱图与吸收光谱(a);不同合成温度下的 $CsPbBr_3$纳米晶荧光光谱图与吸收光谱(b);不同温度下合成的 $CsPbBr_3$纳米晶的高分辨照片(c)[7,22]

Fig. 6　The PL and absorbance spectra of different size $CsPbBr_3$ NCs (a); absorption (black line), PL excitation (green dash line), and PL emission (red line) spectra of different sized spherical $CsPbBr_3$ quantum dots synthesized at −20, 0, 20, 40, and 60 ℃ (b); Study of the influence of reaction temperature in $CsPbBr_3$ colloidal synthesis (c)[7,22]

2.2　溶剂对 $CsPbX_3$(X = Cl,Br,I)纳米晶光学性能的影响

Kim 等[27]研究了不同极性的有机溶液对无机铅卤钙钛矿$CsPbBr_3$纳米晶光学性能的影响。将反应得到的$CsPbBr_3$纳米晶原溶液与不同极性的溶剂按体积比1∶1混合,经过离心处理后发现(图7),只有

极性较为温和的异丙醇、正丁醇、丙酮、乙腈溶剂可以通过离心将$CsPbBr_3$纳米晶沉淀下来。该研究小组还用己烷对$CsPbBr_3$纳米晶多次清洗,观察其发光光谱及表面基团的变化。图 8(a)是用己烷分别清洗 1 次、2 次和 3 次的$CsPbBr_3$纳米晶荧光光谱。可以明显地看到,发光峰位随清洗次数的增加逐渐红移。对 3 个样品进行红外测试(图 8(b)),发现$CsPbBr_3$纳米晶表面上来自于油胺、油酸、十八烯的有机基团随着清洗的次数增加越来越少,且样品的发光强度越来越低。综上可知:$CsPbBr_3$纳米晶表面的有机基团及溶剂对其稳定性和光学性质有很大的影响。

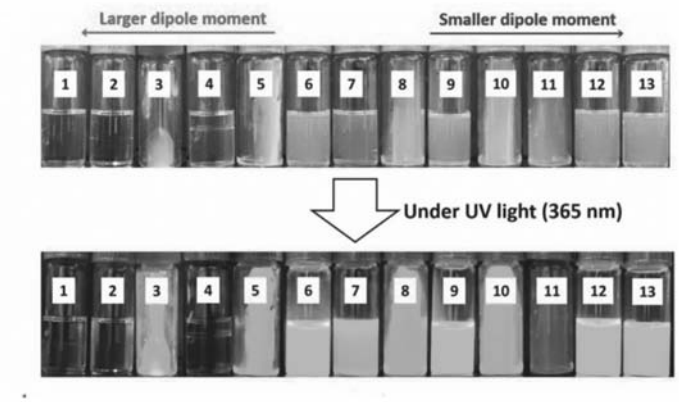

图 7 不同极性溶剂对 $CsPbBr_3$ 纳米晶的影响[27]

Fig. 7 Effect of polar solvents on crude solutions of as-synthesized $CsPbBr_3$ nanocrystals[27]

The solvents are arranged in order of increasing dipole moment: (1) dimethyl sulfoxide, (2) dimethylformamide, (3) acetonitrile, (4) methanol, (5) acetone, (6) ethyl acetate, (7) tert-butanol, (8) 1-butanol, (9) tetrahydrofuran, (10) isopropyl alcohol, (11) ethanol, (12) chloroform, and (13) dichloromethane, respectively

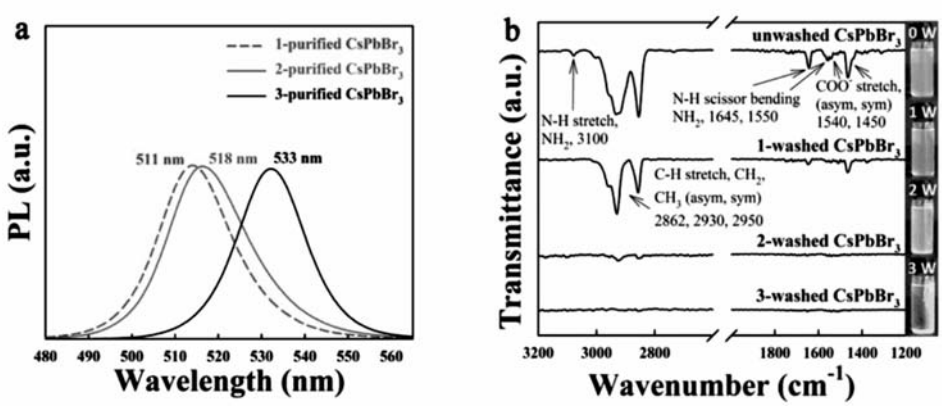

图 8 经过 1 次,2 次和 3 次清洗的 $CsPbBr_3$ 纳米晶溶液的荧光光谱图(a);红外光谱图及实物图(b)[27]

Fig. 8 PL spectra of 1-, 2-, and 3-purified $CsPbBr_3$ nanocrystal solutions (a), FTIR spectra and photo images of $CsPbBr_3$ perovskites as a function of the purification steps (b)[27]

2.3 $CsPbX_3$(X = Cl, Br, I)纳米晶的阴离子交换

Akkerman 等[21]利用四丁基氯化铵(TBA-Cl)、四丁基溴化铵(TBA-Br)、四丁基碘化铵(TBA-I)、油胺(OLAM)、烷基胺(ODA)等有机物,实现了以$CsPbBr_3$纳米晶为基准物质,通过阴离子交换获得$CsPbCl_3$、$CsPbI_3$纳米晶,并且使用 PbX_2 和 ODA-X(X = Cl, Br, I)还可实现可逆转换(图 9)。而对于TBA-X来讲,只能实现 $Br^{-1}\rightarrow Cl^{-1}$ 和 $I^{-1}\rightarrow Br^{-1}$ 的单向取代。主要原因归结为 TBA-X 酸性强弱的问题:四丁基铵(TBA)拥有 4 个丁基,不能够形成氢键,所以会更倾向于与酸性较弱的卤素形成更加稳定的配合物。而 TBA-Br 的酸性要比 TBA-Cl 的弱,所以 TBA 更倾向于与 Br^- 结合形成 TBA-Br。所以 $CsPbCl_3$ 纳米晶中的 Cl^- 不能够被 TBA-Br 中的 Br^- 取代,同样的 $CsPbBr_3$ 中的 Br^- 不能被 TBA-I 中的 I^- 取代。但是对于在反应体系中溶解性良好的 TBA-X 与 OLAM-X,在相同的反应条件下,他们的阴离子取代速度远比

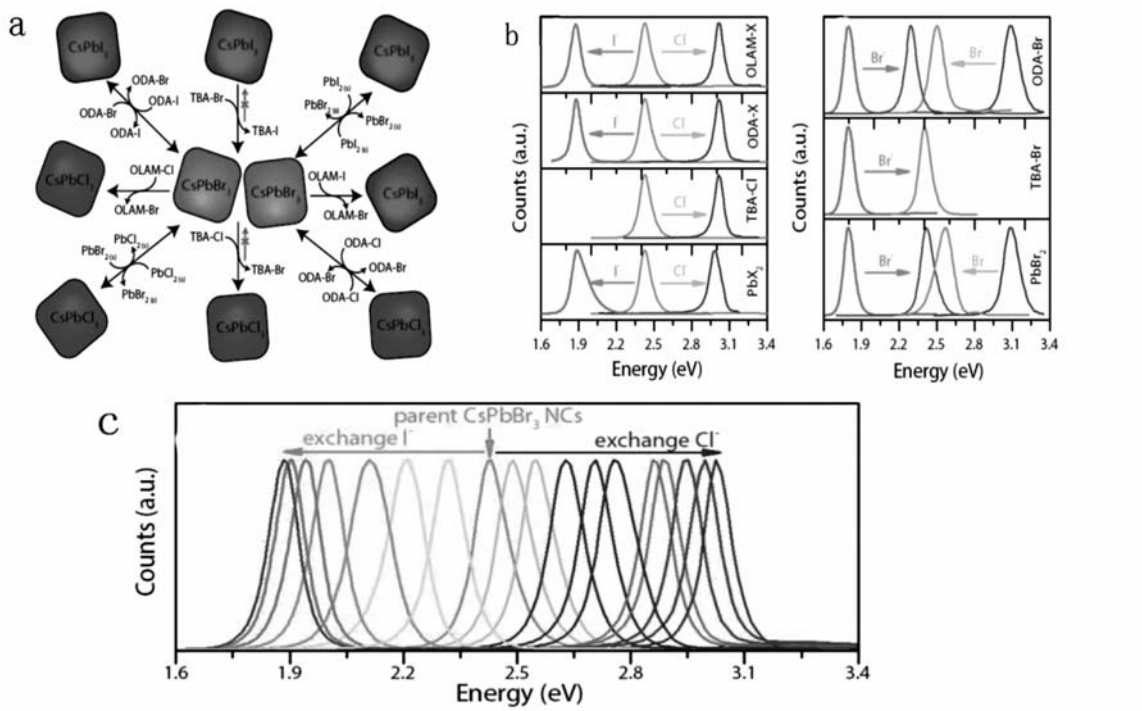

图 9　通过不同方法及前驱体实现无机铅卤钙钛矿 $CsPbX_3$(X = Cl,Br, I)纳米晶阴离子交换的示意图(a);离子交换的荧光谱图(b);无机铅卤钙钛矿 $CsPb(Br:X)_3$(X = Cl,I)的荧光光谱图(c)[27]

Fig. 9　Overview of the different routes and precursors for the anion exchange reactions on $CsPbX_3$ (X = Cl, Br, I) NCs (a); the left picture is the PL of the exchanged NCs obtained from $CsPbBr_3$ by adding (from top to bottom) OLAM-X, ODA-X, TBA-Cl and PbX_2 (X = I, Cl) and the right is the PL of the $CsPbBr_3$ NCs obtained starting from $CsPbCl_3$ and $CsPbI_3$ NCs using (from top to bottom) ODA-Br, TBA-Br and $PbBr_2$ (b); PL spectra of the $CsPb(Br:X)_3$ (X = Cl, I) NCs prepared by anion exchange from $CsPbBr_3$ NCs (c)[27]

PbX_2和 ODA-X 快。利用这个优势,OLAM-X 的取代为 Akkerman 小组开展后面的工作提供了极大的便利[28-29]。

Ramasamy 等[18]采用锂盐(LiX,X = I,Cl,Br)提供卤素元素来实现阴离子的交换。从$CsPbBr_3$纳米晶出发,利用 LiI 和 LiCl 与其反应形成$CsPbI_3$和$CsPbCl_3$,同时也能用 LiBr 进行逆反应。图 10 即为该反应的示意图。采用锂盐来实现阴离子交换反应速率也十分的高效,在室温的环境下,不到 5 s 就可以将 1 mL浓度为约 2 g/L $CsPbBr_3$溶液中的 Br^-完全取代。但是在利用 LiBr 取代$CsPbI_3$纳米晶中的 I^-时,也发现了一个明显的缺点,就是不能够完全取代,仍然会有部分 I^-留下,使得$CsPbBr_3$纳米晶的发光波长不能回到原来的纯相发光位置(485 nm)(图 11(a) ~ 11(b))。而这种离子残留现象在用 LiBr 取代$CsPbCl_3$纳米晶时则不会出现(图 11(c) ~ 11(d))。

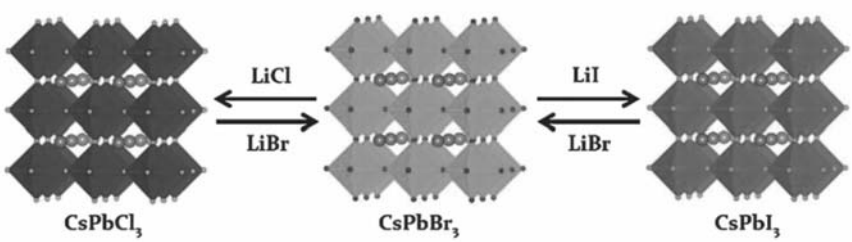

图 10　阴离子交换反应的示意图[18]

Fig. 10　Schematic of the anion exchange reactions in $CsPbX_3$ NCs[18]

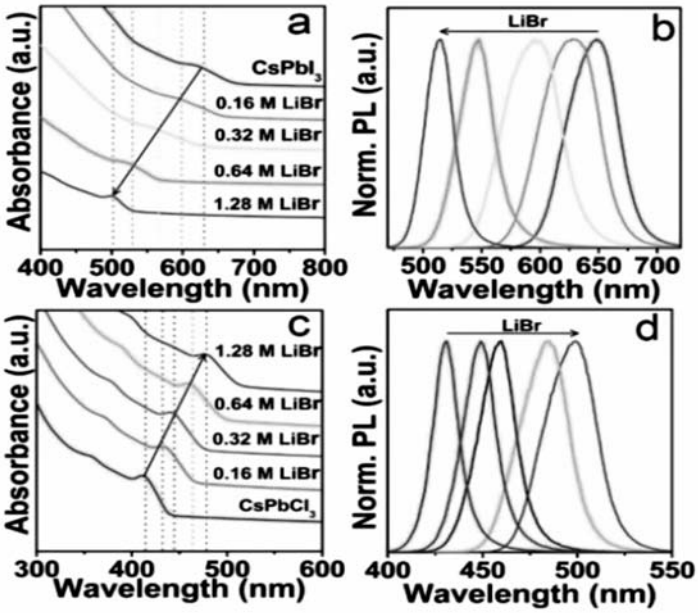

图 11 $CsPbI_3$-$CsPbBr_3$和 $CsPbCl_3$-$CsPbBr_3$离子交换的吸收光谱图(a,c)与荧光光谱图(b,d)[18]

Fig. 11 Absorption and PL spectra of the (a, b) $CsPbI_3$-$CsPbBr_3$ and (c, d) $CsPbCl_3$-$CsPbBr_3$ reverse halide exchange reactions[18]

同样的,其它新型方式的阴离子的交换也不断被报道[8,30-31]。Nedelcu 课题组[30]利用格氏试剂(MeMgX)在 40 ℃反应温度下成功进行了阴离子交换,实现了无机铅卤钙钛矿$CsPbX_3$(X = Cl, Br, I)在整个可见光谱区域的调控。Sun 等[8]利用 $ZnCl_2$和 ZnI_2同样也实现了发光波长的调控。

2.4 $CsPbBr_3$纳米晶高量子效率的原因

Wu 等[32]探究了无机铅卤钙钛矿$CsPbBr_3$纳米晶高量子效率的原因。利用对苯醌(BQ)和硫代二苯胺(PTZ)对$CsPbBr_3$量子点的激子传输进行了研究,发现$CsPbBr_3$量子点在受到激发发光时,电子和空穴的捕获这一过程大约有 94% 的最低态激子的衰减时间在(4.5 ± 0.2) ns(图 12)。利用苯醌作为电子受体,硫代二苯胺作为空穴制造剂,分别研究了$CsPbBr_3$量子点的电子传输和空穴迁移速率。用苯醌修饰$CsPbBr_3$量子点时,激子在电子传输时的半衰期为(65 ± 5) ps,电荷复合的半衰期为(2.6 ± 0.4) ns(式(1));用硫代二苯胺修饰时,空穴的半衰期为(49 ± 6) ps,电荷复合的半衰期为(1.0 ± 0.2) ns(式(2))。这些数据充分说明了 $CsPbBr_3$量子点的电子空穴传输的高效性,也进一步说明了它在光捕获

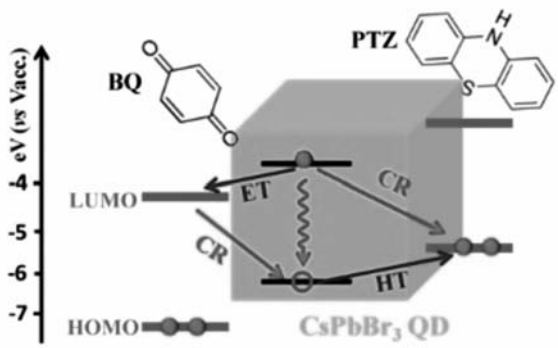

图 12 苯醌和硫代二苯胺修饰 $CsPbBr_3$量子点的能级及电荷分离和重组的示意图[32]

Fig. 12 Schematic energy level diagram of $CsPbBr_3$ QD-Benzoquinone and QD-Phenothiazine complexes and possible charge separation and recombination pathways[32]

与激发上有着良好的应用性。

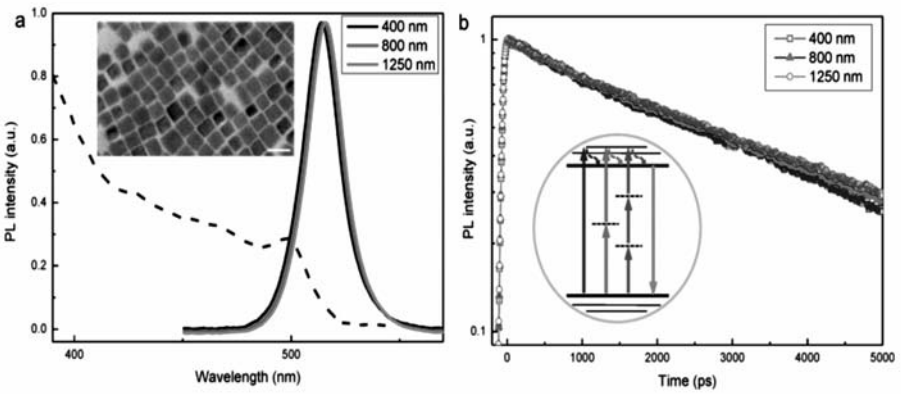

图 13　$CsPbBr_3$纳米晶的吸收光谱及用 1 个、2 个和 3 个光子激发的激发光谱;插图为 $CsPbBr_3$纳米晶的 TEM 图,刻度为 20 nm(a);在 3 种不同激发波长下的荧光衰减曲线,插图为激发的过程示意图(b)[33]

Fig. 13　Linear absorption spectrum and one-, two-, and three-photon excited PL spectra from solution of $CsPbBr_3$ nanocrystals. The inset shows the corresponding TEM image; the scale bar is 20 nm(a); PL decay traces of $CsPbBr_3$ nanocrystals based on one-, two-, and three-photon excitation. The inset illustrates the whole process of one-, two-, and three-photon excited PL for $CsPbBr_3$ nanocrystals(b)[33]

2.5　$CsPbBr_3$纳米晶的荧光寿命

对发光材料而言,荧光寿命是揭示其发光机理的一个重要参数。Wang 等[33]对$CsPbBr_3$的荧光寿命进行了研究。利用 1 个 400 nm、2 个 800 nm 及 3 个 1250 nm 波长的光子激发$CsPbBr_3$纳米晶,观察它的荧光强度和衰减曲线,图 13(a)给出了利用 3 种光子激发$CsPbBr_3$纳米晶的发光光谱。虽然激发的光子波长不一样,但是当激发的能量强度一样时,材料的发射峰强度保持一致。用 3 种光子激发后的荧光衰减曲线几乎完全一样(图 13(b))。该结果表明,$CsPbBr_3$纳米晶的光子激发主要是最低激发态的辐射复合造成的,不受吸收光子是线性还是双光子亦或是三光子等形式的影响,这一特点拓展了无机铅卤钙钛矿纳米晶作为非线性吸收器和发射器的潜在应用。对于类似的 2 光子或 3 光子吸收及荧光寿命的研究,其它多个课题组也在进行研究[34-37],这种异常的非线性光学性能的发现期望能够加快无机铅卤钙钛矿纳米晶在高分辨生物荧光成像领域的应用。

3　无机铅卤钙钛矿 $CsPbX_3$(X = Cl, Br, I)纳米晶的应用

3.1　在 QLED 上的应用

Song 等[14]采用合成的无机铅卤钙钛矿量子点封装了 QLED 器件。该器件由多层材料组成,由下至上有:ITO(氧化铟锡)玻璃,PEDOT:PSS(乙烯二氧噻吩和聚苯乙烯磺酸),PVK(聚(9-乙烯咔唑)),钙钛矿量子点,TPBi(1,3,5-三(1-苯基-1*H*-苯并咪唑-2-基)苯)及 LiF/Al 组成(图 14(a),14(b))。其中 ITO 和 LiF/Al 是器件的两个电极,起到导电及保护、封装器件的作用;TPBi 层是电子传输层;PEDOT:PSS 和 PVK 能够减少空穴注入的阻碍,阻止电子进入活性材料层,作为空穴传输和电子断流层;钙钛矿量子点层则是器件的发光层。随后,对器件的性能进行了一系列的表征。图 15(a)是在向器件施加不同电压时,器件的电流密度与发光亮度的变化;图 15(b)是尺寸为 2 mm × 2 mm 器件的发光波长及发射强度;图 15(c)和(d)为不同亮度下,器件的电流密度、外部量子效率及能量密度。这些性能充分地证明了无机铅卤钙钛矿纳米晶应用在 QLED 器件上的可行性。但最大 0.12% 的外量子效率和946 cd/m^2的亮度远远不能满足实际的应用需求。图 16(a)、16(b)和 16(c)为基于 3 种无机铅卤钙钛矿量子点的 QLED 器件实物图、发光的波长及其色坐标。在色坐标中,3 个器件所发出的蓝、绿、黄 3 种颜色均在 NTSC(National Television Standards Committee)颜色标准之外,从中我们可预测到基于无机铅卤钙钛矿的

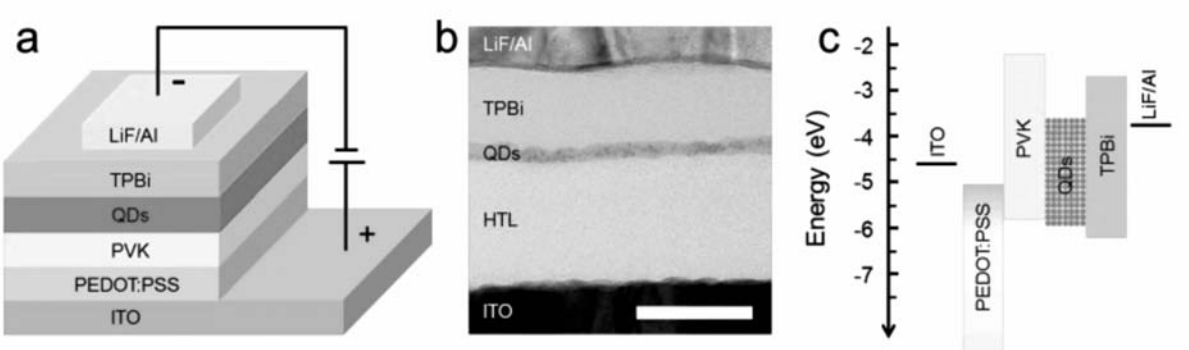

图14 层状QLED器件的示意图:器件结构(a);横断面材料的高分辨对比图,刻度为50 nm(b);平级能带图(c)[14]

Fig. 14 Illustration of multilayer perovskite QLED device. The device structure (a); Cross-sectional TEM image showing the multiple layers of material with distinct contrast. Scale bar, 50 nm (b); Flat-band energy level diagram (c)[14]

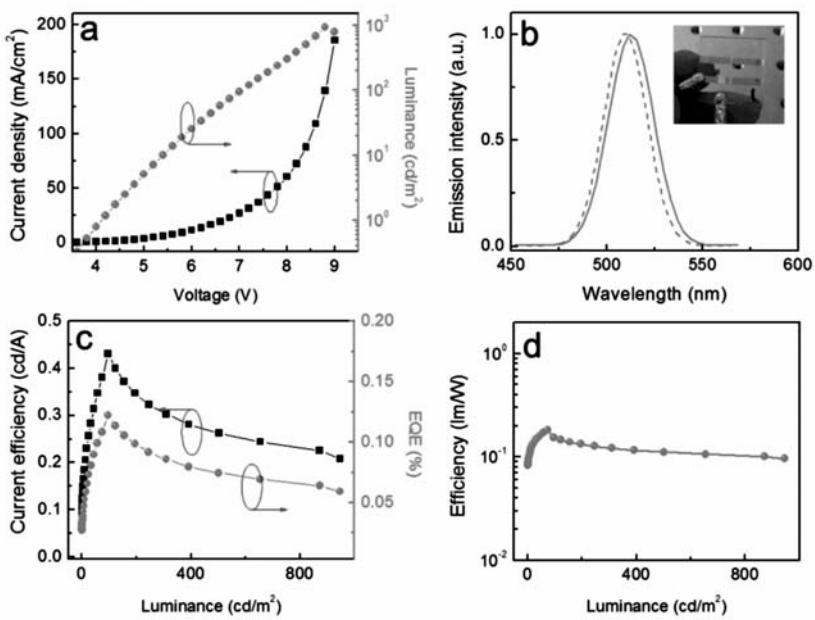

图15 QLED器件的性能表征:通过电压的调节,电流密度和亮度曲线(a);在5.5 V电压下的发射强度,插图为2×2 mm^2的器件实物图(b);不同亮度下的电流密度和外部量子效率(c);不同亮度下的能量密度(d)[14]

Fig. 15 Device performances. Current density and luminance versus driving voltage characteristics for the QLED device (a); EL spectrum at an applied voltage of 5.5 V and, inset, a photograph of a device with an active area of 2×2 mm^2 (b); Current density and external quantum efficiency as a function of luminance for the QLEDs (c); Power efficiency as a function of luminance for the QLEDs (d)[14]

QLED器件,在未来高显色和高色度显示领域有着很大的应用前景,极具市场竞争力。随后,Zhang等[38]采用尺寸在10~11 nm的$CsPbBr_3$纳米晶制备了结构相似的QLED器件,图17为相应器件的结构图、横断面SEM图及能带图。该报道中,通过在空穴传输层和钙钛矿纳米晶发射层之间引入一层全氟化的高聚物中间层,有效地使空穴传输层的价带提高了0.34 eV,同时维持了纳米晶发射层的电荷平衡和优异的发射性能,最终使QLED器件的亮度提升到1377 cd/m^2。最近,Li[39]和Zhang[40]等分别采用一种新的三甲基铝蒸发交联工艺和两相的$CsPbBr_3$-$CsPb_2Br_5$复合物取代$CsPbBr_3$纳米晶作为发射层,使基于$CsPbBr_3$的QLED器件亮度提升到了最大2335和3853 cd/m^2,大大加快了无机铅卤钙钛矿基QLED进入商业市场的步伐。尽管如此,基于无机铅卤钙钛矿纳米晶的QLED想要真正地进入市场,和Cd基纳米

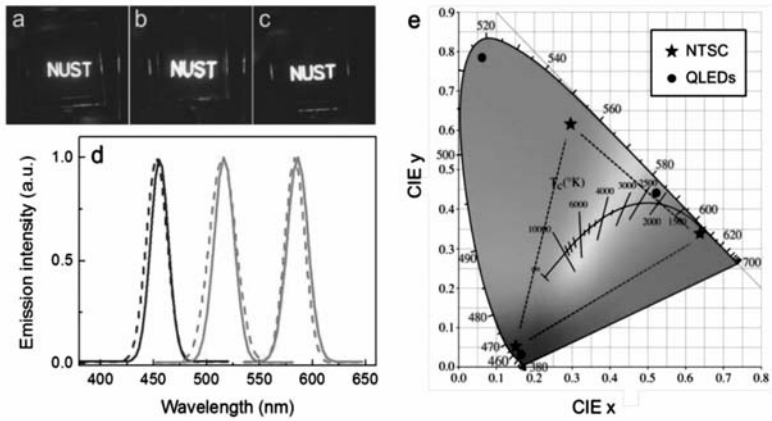

图 16　带有南京理工大学英文缩写字样的 QLED 器件照片(a ~ c);器件在 5.5 V 的外加电压下(实线)和分散在己烷中(虚线)荧光光谱图(d);3 个器件发光的色坐标与 NTSC 颜色标准的对比(e)[14]

Fig. 16　Photographs of QLED devices with the Nanjing University of Science and Technology(NUST) logo(a ~ c). The EL spectra(straight line) of sample shown in (a ~ c) under applied voltage of 5.5 V, and the PL spectra (dashed line) of QDs dispersed in hexane(d). CIE coordinates of the three color QLEDs(circular) compared to the NTSC color standards(stars)(e)[14]

晶 QLED 一决高下,还面临着诸多挑战,如 Pb 的毒性、钙钛矿量子点尤其$CsPbCl_3$和$CsPbI_3$量子效率的提高、量子点尤其$CsPbI_3$的稳定性、极小的斯托克斯位移导致不同颜色量子点之间的自吸收严重等,所有这些问题都是科研工作者未来努力的方向。

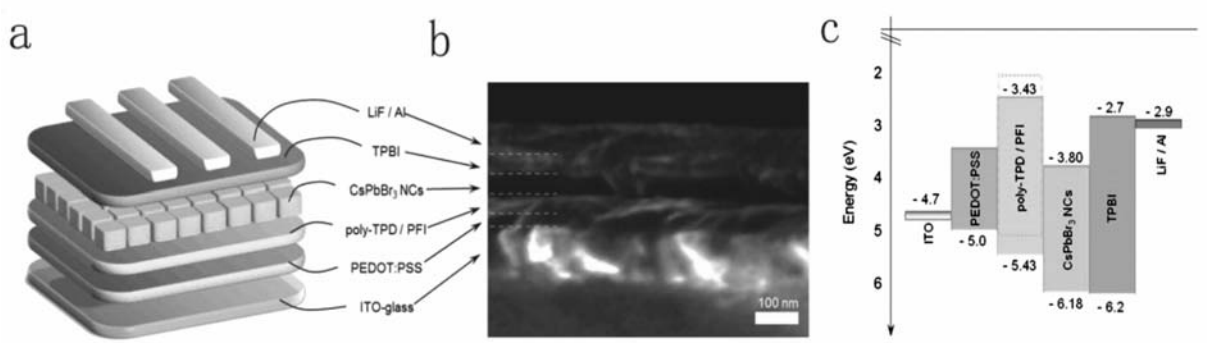

图 17　层状 LED 器件的示意图:器件结构(a);横断面材料的分辨对比图(b);能带图(c)[38]

Fig. 17　Device structure (a) and cross-sectional SEM image of the $CsPbBr_3$ NC LED(b); Overall energy band diagram of the LED structure(c)[38]

3.2　在光电探测器上的应用

Ramasamy 等[18]首次将 $CsPbI_3$无机铅卤钙钛矿纳米晶应用于光电探测器,该光电探测器表现出了良好的对光响应性能。图 18(a)为器件的结构示意图,$CsPbI_3$纳米晶生长在硅衬底上,N_2气保护下 200 ℃恒温 30 min,使材料与衬底紧密结合,硅衬底两边是金电极。在 3 种无机铅卤钙钛矿材料中,之所以选择$CsPbI_3$作为器件的材料而不是量子效率最高的$CsPbBr_3$,原因是红光相比于蓝、绿光,具有更长的荧光寿命,更适合作为探测器材料。对封装好的$CsPbI_3$纳米晶薄膜进行不同强度的光照射,电流与电压的变化如图 18(b)所示。随着光强的不断增加,在相同电压下的光电流强度越来越大;图 18(c)为光电流与光强的函数关系,在 1、2 和 3 V 这 3 个不同电压下进行测试,二者均呈现出了良好的线性关系;图 18(d)是在 1 V 电压下,测试器件对于不同波长光的吸收强度及在该波长处的光电流强度;图 18(e)为器件在光照和暗处的光电流-时间响应曲线,光源为发射波长为 405 nm 的半导体激光器,强度稳定在 1.98 mW/cm^2;图 18(f)为光电探测器的响应和衰退时间。这些数据充分说明基于无机铅卤钙钛矿材料

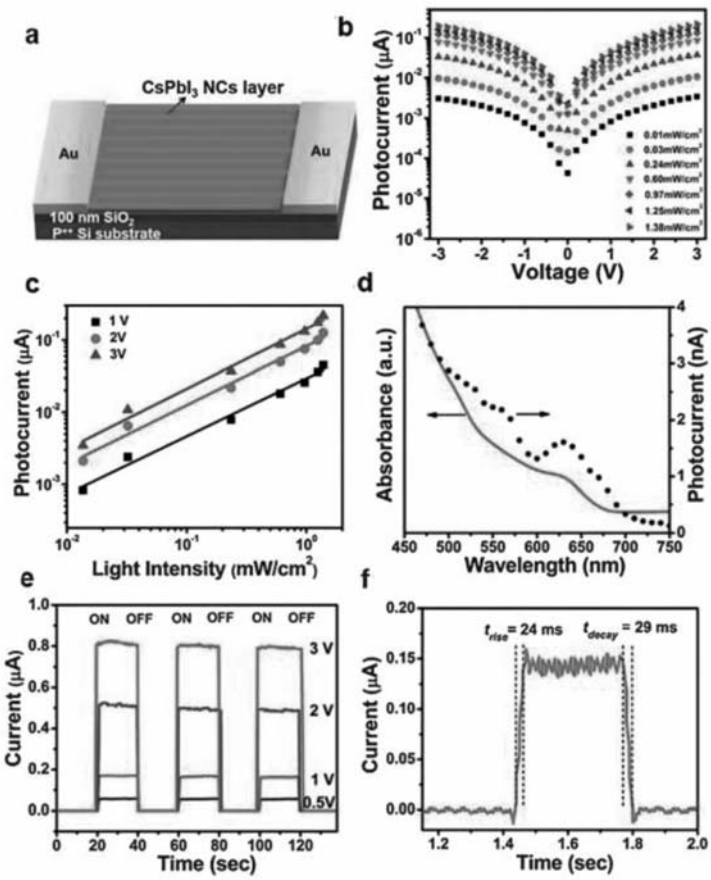

图 18 无机铅卤钙钛矿 $CsPbI_3$ 纳米晶的光电探测器的示意图(a);封装好的 $CsPbI_3$ 纳米晶薄膜在不同光强照射下的电流-电压函数(b);在 3 个不同电压下,光强对光电流的影响(c);在 1 V 的电压下,器件对于不同波长的吸收强度及在该波长处的光电流强度(d);器件在光照与暗处的光电流-时间响应曲线,光源为发射的 405 nm半导体激光器,强度稳定在 1.98 mW cm^2(e);光电探测器的响应和衰退时间(f)[18]

Fig. 18 Schematic of the $CsPbI_3$ NCs photodetector (L = 3 mm, W = 7800 mm) (a). *I-V* characteristics of close-packed $CsPbI_3$ NC films as a function of incident light intensity (b). Dependence of the photocurrent on the light intensity at different applied bias (c). Absorption and spectral dependence of the photocurrent measured at 1 V bias (d). Photocurrent time (I_{ph}-t) response measured in the dark and under illumination using a laser diode at 405 nm as a function of applied bias at a fixed light intensity (P_{in} = 1.98 mW/cm^2) (e). Rise and decay time of the photodetector device (f)[18]

的器件具有很灵敏的感光性及光强度感应能力,表明该材料在光电探测器上的应用有着良好的成效。

3.3 在太阳能电池上的应用

Beal 等[19]将制备的 $CsPb(Br_xI_{1-x})_3$ 无机铅卤钙钛矿材料应用到太阳能电池上。该太阳能电池器件的结构与上述的 QLED 比较类似,都是层状结构,如图 19 所示,从下至上依次是:玻璃,ITO,PEDOT:PPS,$CsPbBrI_2$,PCBM([6,6]-苯基-C61-丁酸甲酯),BCP(2,9-二甲基-4,7-二苯基-1,10-菲咯啉),Al。通过图 20 的吸收光谱不难发现,无机铅卤钙钛矿材料能够使电池的光吸收层拥有更好的光吸收性能及热稳定性。不足的是基于无机铅卤钙钛矿 $CsPb(Br_xI_{1-x})_3$ 的太阳能电池,其光电转换效率只有 6.5%,相比于有机-无机杂化钙钛矿的效率还有一定的差距,因此,要想获得实际应用还要不断地优化钙钛矿材料的性能进而提高电池转换效率。

3.4 在激光材料上的应用

Wang 等[15]利用无机铅卤钙钛矿 $CsPbX_3$ (X = Cl, Br, I) 的激发所需能量低,波长很宽范围内可调控

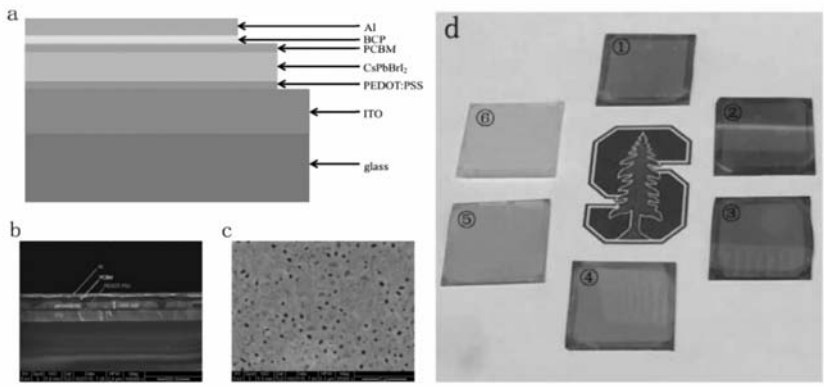

图 19　器件的示意图(a);横断面的电子显微镜扫描图(b);表面的电子显微镜扫描图(c);随着 x 的值由 0 变化到 1 的颜色变化(d)[19]

Fig. 19　Device structure shown in schematic(a) and cross-sectional SEM(b). Top-down SEM shows pin-holes on the device surface as large as 100 nm(c). The schematic of the color change in $CsPb(Br_xI_{1-x})_3$ for x increasing from $x=0$ to $x=1$(d)[19]

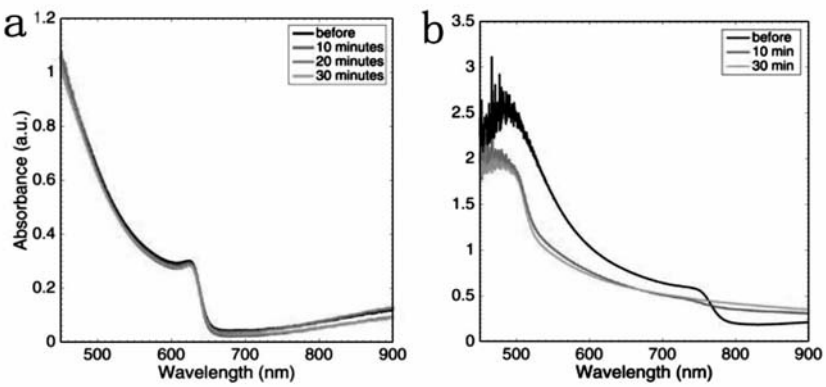

图 20　在 180 ℃加热下,吸光光谱随着时间变化曲线 $CsPbBrI_2$(a),$(MA)PbI_3$(b)[19]

Fig. 20　Absorption spectra for $CsPbBrI_2$(a) and $(MA)PbI_3$(b) after heating at 180 ℃ showing that the absorption onset for $CsPbBrI_2$ is stable on a time scale where the optical properties of $(MA)PbI_3$ degrade[19]

和发光稳定等性质,将其成功应用在微型激光器上。通过测试发现,当前应用在激光方面的量子点中,无机铅卤钙钛矿$CsPbBr_3$拥有最小的临界激发值,约22 μJ/cm^2。相比于传统的量子点,它的增益系数也是相对较高的,在57.0 μJ/cm^{2}的激发能量下,增益系数达到了 98 cm^{-1},而 CdSe/ZnCdS 量子点在 120 μJ/cm^{2}激发下却只有 95 cm^{-1}。图 21 为基于无机铅卤钙钛矿薄膜的激光器性能表征:通过对$CsPbBr_3$薄膜的临界激发能量测试(图 21(a))发现,当激光器能量达到22 μJ/cm^{2}时,$CsPbBr_3$薄膜就会发射出一个不同于自发发射峰的特征峰,波长位于 524.5 nm;随着激发能量的升高,该峰的强度越来越大,远高于自发发射峰,$CsPbBr_3$薄膜发光波峰的半峰宽急剧变窄,且激发强度在22 μJ/cm^{2}处出现阈值,自发发射峰位趋于饱和(图 21(b));当$CsPbBr_3$薄膜在57.0 μJ/cm^{2}的激发能量下激发时,其发射峰值强度随着激光脉冲数的增加略有衰减,总体上比较稳定(图 21(c))。

在 2016 年,杨培东课题组[16]也探讨了形貌为纳米线、纳米片的无机铅卤钙钛矿作为激光光源的应用潜能。图 22 为基于无机铅卤钙钛矿材料的激光器发光实物图。采用纳米线及纳米片这类相比于量子点更稳定的形貌作为激光光源,可使激光器使用寿命更加持久。无机铅卤钙钛矿材料因其无亏损的发光调控性能、较稳定的结构,在激光方面的应用越来越广泛。

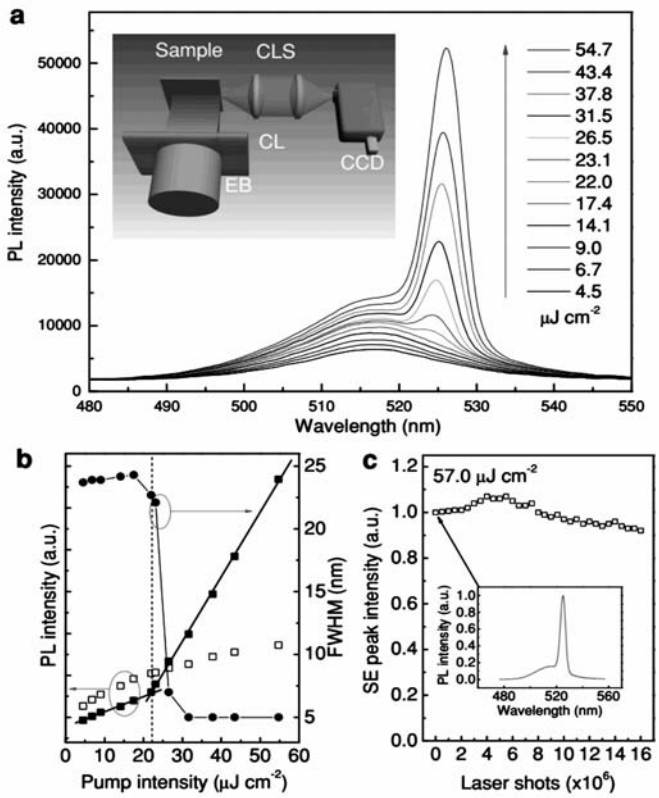

图21 不同激发能量下激发 $CsPbBr_3$ 量子点薄膜的荧光光谱图(a)。插图为测试时的结构装置(激光光斑(EB),柱面透镜(CL),集光器(CLS),电荷耦合装置(CCD))。不同能量激发下发光光谱的半峰宽(实心圆),发射强度(实心正方形)及自发发射峰变化(空心正方形)(b)。受激辐射峰值强度随激光脉冲数的变化曲线。插图为起点的荧光光谱图(c)[15]

Fig. 21 Pump intensity-dependent PL spectra from thin film of $CsPbBr_3$ IPQDs. The inset shows the stripe pumping configuration used in this measurement (excitation beam(EB), cylindrical lens(CL), collection lens set(CLS), charged coupled device(CCD))(a); The FWHM of the PL spectra(solid circles) shows abrupt narrowing and the spectrally integrated PL intensity of the sharp peak(solid squares) exhibits a threshold behavior with respect to pump intensity. The spontaneous emission peak (hollow squares) experiences saturation as the pump intensity increases(b); Plot of stimulated emission peak intensity as a function of laser shot. The inset shows the PL spectrum at beginning(c)[15]

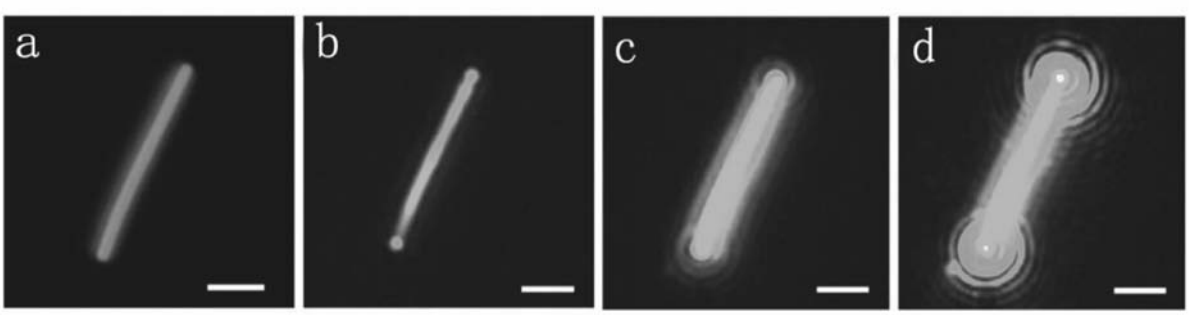

图22 暗场下 $CsPbBr_3$ 纳米线的图片(a)。随着飞秒脉冲激光器激发强度的增加(b~d),(a)图中 $CsPbBr_3$ 纳米线的发光变化,刻度为2 μm[16]

Fig. 22 Dark-field image of a $CsPbBr_3$ nanowire(a); The nanowire from a under excitation from a femtosecond pulsed laser with increasing excitation fluence(b~d)(Scale bar, 2 μm)[16]

4　结论与展望

无机铅卤钙钛矿发光材料发展现状良好,但仍有若干关键因素可能制约该类材料的发展:1)无机铅卤钙钛矿材料应用在各类器件上的稳定性还有待验证;2)无机铅卤钙钛矿 $CsPbX_3$(X = Cl,Br,I)中含有的可溶性重金属 Pb 对环境易造成污染;3)当前无机铅卤钙钛矿 $CsPbX_3$(X = Cl,Br,I)量子点的主要制备方法是利用三颈烧瓶,产量在克量级,很难应用在商业生产上[41];4)无机铅卤钙钛矿材料的发光机理研究还有待加强。

在面对挑战的同时,无机铅卤钙钛矿有着诸多优秀的性质,促使研究者们不断努力去探寻它更多的光学性能,寻找更多的方法解决现存的问题,放大它的优势。若将其制备工艺和性能稳定化,实现工业化量产,相信未来在 QLED、激光、太阳能电池等领域,无机铅卤钙钛矿 $CsPbX_3$(X = Cl,Br,I)材料均会占有一席之地。

参　考　文　献

[1] Kagan C R,Mitzi D B. Dimitrakopoulos C D. Organic-inorganic Hybrid Materials as Semiconducting Channels in Thin-film Field-effect Transistors[J]. *Science*,1999,**286**(5441):945-947.

[2] Kojima Akihiro, Kenjiro Teshima, Yasuo Shirai, *et al*. Organometal Halide Perovskites as Visible-light Sensitizers for Photovoltaic Cells[J]. *J Am Chem Soc*,2009,**131**(17):6050-6051.

[3] Werner J,Weng C H,Walter A,*et al*. Efficient Monolithic Perovskite/Silicon Tandem Solar Cell With Cell Area >1 cm^2 [J]. *J Phys Chem Lett*,2016,**7**(1):161-166.

[4] Møller C K. Crystal Structure and Photoconductivity of Caesium Plumbohalides[J]. *Nature*,1958,**182**:1436.

[5] Nikl M,Nitscha K,Poláka K,*et al*. Quantum Size Effect in the Excitonic Luminescence of CsPbX-like Quantum Dots in CsX(X = Cl,Br) Single Crystal Host[J]. *J Lumin*,1997,**72**(74):377-379.

[6] Zhang D D,Eaton S W,Yu Y,*et al*. Solution-Phase Synthesis of Cesium Lead Halide Perovskite Nanowires[J]. *J Am Chem Soc*,2015,**137**(29):9230-9233.

[7] Bekenstein Y,Koscher B A,Eaton S W,*et al*. Highly Luminescent Colloidal Nanoplates of Perovskite Cesium Lead Halide and Their Oriented Assemblies[J]. *J Am Chem Soc*,2015,**137**(51):16008-16011.

[8] 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):3648-3657.

[9] Swarnkar A,Chulliyil R,Ravi V K,*et al*. Colloidal $CsPbBr_3$ Perovskite Nanocrystals:Luminescence Beyond Traditional Quantum Dots[J]. *Angew Chem Int Ed*,2015,**54**(51):1-6.

[10] Raino G,Nedelcu G,Protesescu L,*et al*. Single Cesium Lead Halide Perovskite Nanocrystals at Low Temperature:Fast Single-Photon Emission, Reduced Blinking, and Exciton Fine Structure[J]. *ACS Nano*,2016,**10**(2):2485-2490.

[11] Chang Y H,Park C H. First-principles Study of the Structural and the Electronic Properties of the Lead-halide-based Inorganic-organic Perovskites (CH_3NH_3) PbX_3 and $CsPbX_3$(X = Cl,Br,I)[J]. *J Korean Phys Soc*,2004,**44**(4):889-893.

[12] Lin C C,Meijerink A,Liu R S. Critical Red Components for Next-Generation White LEDs[J]. *J Phys Chem Lett*,2016,**7**(3):495-503.

[13] Palazon F,Di Stasio F,Akkerman Q A,*et al*. Polymer-free Films of Inorganic Halide Perovskite Nanocrystals as UV-to-white Color-conversion Layers in LEDs[J]. *Chem Mater*,2016,**28**(9):2902-2906.

[14] Song J Z,Li J H,Li X M,*et al*. Quantum Dot Light-Emitting Diodes Based on Inorganic Perovskite Cesium Lead Halides ($CsPbX_3$)[J]. *Adv Mater*,2015,**27**(44):7162-7167.

[15] Wang Y,Li X,Song J,*et al*. All-Inorganic Colloidal Perovskite Quantum Dots:A New Class of Lasing Materials with Favorable Characteristics[J]. *Adv Mater*,2015,**27**(44):7101-7108.

[16] Eaton S W,Lai M,Gibson N A,*et al*. Lasing in Robust Cesium Lead Halide Perovskite Nanowires[J]. *Proc Natl Acad Sci*,2016,**113**(8):1993-1998.

[17] Xu Y,Chen Q,Zhang C,*et al*. Two-Photon-Pumped Perovskite Semiconductor Nanocrystal Lasers[J]. *J Am Chem Soc*,2016,**138**(11):3761-3768.

[18] Ramasamy P, Lim D H, Kim B, *et al*. All-inorganic Cesium Lead Halide Perovskite Nanocrystals for Photodetector Applications[J]. *Chem Commun*, 2016, **52**(10): 2067-2070.

[19] Beal R E, Slotcavage D J, Leijtens T, *et al*. Cesium Lead Halide Perovskites with Improved Stability for Tandem Solar Cells [J]. *J Phys Chem Lett*, 2016, **7**(5): 746-751.

[20] Lignos I, Stavrakis S, Nedelcu G, *et al*. Synthesis of Cesium Lead Halide Perovskite Nanocrystals in a Droplet-Based Microfluidic Platform: Fast Parametric Space Mapping[J]. *Nano Lett*, 2016, **16**(3): 1869-1877.

[21] Akkerman Q A, D′Innocenzo V, Accornero S, *et al*. Tuning the Optical Properties of Cesium Lead Halide Perovskite Nanocrystals by Anion Exchange Reactions[J]. *J Am Chem Soc*, 2015, **137**(32): 10276-10281.

[22] 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**(6): 3692-3696.

[23] Bai Z L, Zhong H Z. Halide Perovskite Quantum Dots: Potential Candidates for Display Technology[J]. *Sci Bull*, 2015, **60**(18): 1622-1624.

[24] Tanford C. Theory of Micelle Formation in Aqueous Solutions[J]. *J Phys Chem*, 1974, **78**(24): 2469-2479.

[25] Eastoe J, Hollamby M J, Hudson L. Recent Advances in Nanoparticle Synthesis with Reversed Micelles[J]. *Adv Colloid Interface Sci*, 2006, **128**: 5-15.

[26] Koolyk M, Amgar D, Aharon S, *et al*. Kinetics of Cesium Lead Halide Perovskite Nanoparticle Growth; Focusing and De-Focusing of Size Distribution[J]. *Nanoscale*, 2016, **8**(12): 6403-6409.

[27] Kim Y, Yassitepe E, Voznyy O, *et al*. Efficient Luminescence from Perovskite Quantum Dot Solids[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2015, **7**(45): 25007-25013.

[28] 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**(1): 1224-1230.

[29] Akkerman Q A, Motti S G, Kandada S A R, *et al*. Solution Synthesis Approach to Colloidal Cesium Lead Halide Perovskite Nanoplatelets with Monolayer-Level Thickness Control[J]. *J Am Chem Soc*, 2016, **138**(3): 1010-1016.

[30] 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**(8): 5635-5640.

[31] 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**(1): 1224-1230.

[32] Wu K F, Liang G J, Shang Q Y, *et al*. Ultrafast Interfacial Electron and Hole Transfer from $CsPbBr_3$ Perovskite Quantum Dots[J]. *J Am Chem Soc*, 2015, **137**(40): 12792-12795.

[33] Wang Y, Li X, Zhao X, *et al*. Nonlinear Absorption and Low-threshold Multi-photon Pumped Stimulated Emission from All-inorganic Perovskite Nanocrystals[J]. *Nano lett*, 2016, **16**(1): 448-453.

[34] Makarov N S, Guo S, Isaienko O, *et al*. Spectral and Dynamical Properties of Single Excitons, Biexcitons, and Trions in Cesium-Lead-Halide Perovskite Quantum Dots[J]. *Nano Lett*, 2016, **16**(4): 2349-2362.

[35] Raino G, Nedelcu G, Protesescu L, *et al*. Single Cesium Lead Halide Perovskite Nanocrystals at Low Temperature: Fast Single-Photon Emission, Reduced Blinking and Exciton Fine Structure[J]. *ACS Nano*, 2016, **10**(2): 2485-2490.

[36] Seth S, Mondal N, Patra S, *et al*. Fluorescence Blinking and Photo-activation of All-inorganic Perovskite Nanocrystals, $CsPbBr_3$ and $CsPbBr_2I$[J]. *J Phys Chem Lett*, 2016, **7**(2): 266-271.

[37] De Roo J, Ibáñez M, Geiregat P, *et al*. Highly Dynamic Ligand Binding and Light Absorption Coefficient of Cesium Lead Bromide Perovskite Nanocrystals[J]. *ACS Nano*, 2016, **10**(2): 2071-2081.

[38] Zhang X Y, 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 Per fluorinated Ionomer[J]. *Nano Lett*, 2016, **16**(2): 1415-1420.

[39] Zhang X L, Xu B, Zhang J B, *et al*. All-Inorganic Perovskite Nanocrystals for High-Efficiency Light Emitting Diodes: Dual-Phase $CsPbBr_3$-$CsPb_2Br_5$ Composites[J]. *Adv Funct Mater*, 2016, **26**(25): 4595-4600.

[40] Li G, Rivarola F W R, Davis N J L K, *et al*. Highly Efficient Perovskite Nanocrystal Light-Emitting Diodes Enabled by a Universal Crosslinking Method[J]. *Adv Mater*, 2016, **28**(18): 3528-3534.

[41] Wei S, Yang Y, Kang X, *et al*. Room-temperature and Gram-scale Synthesis of $CsPbX_3$ (X = Cl, Br, I) Perovskite Nanocrystals with 50 ~ 85% Photoluminescence Quantum Yields[J]. *Chem Commun*, 2016, **52**(45): 7265-7268.

Synthesis, Properties and Applications of Inorganic Halide Perovskite Nanocrystals

LOU Sunqi, XUAN Tongtong, YU Caiyan, LI Huili *

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

Abstract Inorganic halide perovskite $CsPbX_3$ (X = Cl, Br, I) nanocrystals (NCs) have been received much concern because it owns many excellent optical properties, such as high quantum yield (~90%), the emission wavelength covering the entire visible light region (400 ~ 700 nm), and the narrow full width at half maximum (12 ~ 42 nm). These advantages make it becomes one of the luminescence materials which have the most potential applications. Therefore, in recent years, reports involving inorganic halide perovskite materials become more and more. In this review, the development history, the synthetic routes, structures, growth mechanisms, and applications of inorganic halide perovskite NCs that make them excellent optoelectronic materials for various strategies are mainly discussed and highlighted. The existing problems of inorganic halide perovskite luminescence materials under the current research backgrounds are summarized. Finally, perspectives on future exploration of inorganic halide perovskite NCs for photoelectric devices are also given.

Keywords Inorganic halide perovskite; $CsPbX_3$ (X = Cl, Br, I); photoluminescent materials; nanocrystals; photoelectric devices

Received 2016-05-20; Revised 2016-06-20; Accepted 2016-06-23

Supported by National Natural Science Foundation of China (No. 51472087), Innovation Program of Shanghai Municipal Education Commission (No. 14ZZ050)

Corresponding author: LI Huili, professor; Tel: 021-62235465; Fax: 021-62234321; E-mail: hlli@phy.ecnu.edu.cn; Research interests: inorganic luminescent materials and optoelectronic devices.