

发光铅卤钙钛矿纳米晶稳定性的研究进展

樊钦华 祖延清 李璐 代锦飞 吴朝新

Research progress of stability of luminous lead halide perovskite nanocrystals

Fan Qin-Hua Zu Yan-Qing Li Lu Dai Jin-Fei Wu Zhao-Xin

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 69, 118501 (2020) DOI: 10.7498/aps.69.20191767

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.69.20191767>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

有机金属卤化物钙钛矿中的离子迁移现象及其研究进展

Recent progress of ion migration in organometal halide perovskite

物理学报. 2019, 68(15): 158801 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20190853>

铅卤钙钛矿的光稳定性研究进展

Recent advances in photo-stability of lead halide perovskites

物理学报. 2019, 68(15): 157102 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20190324>

高效绿光钙钛矿发光二极管研究进展

Research progress of efficient green perovskite light emitting diodes

物理学报. 2019, 68(15): 158504 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20190647>

基于N型纳米晶硅氧电子注入层的钙钛矿发光二极管

Perovskite light-emitting diodes based on n-type nanocrystalline silicon oxide electron injection layer

物理学报. 2019, 68(12): 128103 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20190258>

异质结构在光伏型卤化物钙钛矿光电转换器件中的应用

Application of heterostructures in halide perovskite photovoltaic devices

物理学报. 优先发表 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20200591>

综述

发光铅卤钙钛矿纳米晶稳定性的研究进展*

樊钦华^{1) #} 祖延清^{2) #} 李璐²⁾ 代锦飞²⁾ 吴朝新^{1) 2) †}

1) (宁波激智新材料研究院有限公司, 宁波 315000)

2) (西安交通大学电子与信息学部, 陕西省信息光子技术重点实验室, 西安 710049)

(2019年11月20日收到; 2020年3月9日收到修改稿)

相比传统的 II-VI 或 III-V 族半导体纳米晶 (NCs), 铅卤钙钛矿 NCs 具有窄发射线宽、高光致发光量子产率、可调光谱和易制备等优异特性, 因此被当作是一种更理想的发光材料. 然而, 当钙钛矿 NCs 在遇到光、热和极性溶剂等条件时, 将会发生快速且不可逆的降解, 从而表现出差的稳定性. 因此, 提高钙钛矿 NCs 的稳定性是目前该研究方向亟待解决的关键问题. 本文详细总结了近年来关于提高钙钛矿 NCs 稳定性的常见方法, 并展望了未来的研究方向.

关键词: 钙钛矿, 纳米晶, 发光, 表面修饰, 稳定性

PACS: 85.60.Jb, 81.07.Ta, 68.65.Hb

DOI: 10.7498/aps.69.20191767

1 引言

铅卤钙钛矿 ($APbX_3$, 其中 A 为 Cs^+ , $CH_3NH_3^+$ (MA^+), $(NH_2)_2CH^+$ (FA^+) 等离子, X 为 Cl^- , Br^- , I^- 等离子) 具有高光吸收系数、超长的载流子扩散距离、高载流子迁移率、高发光效率和可见光谱的全覆盖等特性, 因此成为当前光电领域的热点材料^[1-5]. 该材料的发现可追溯到 1958 年, Møller^[6] 首次报道了全无机钙钛矿 $CsPbX_3$ 的晶体结构. 1978 年, Weber 等^[7] 报道了有机铅卤钙钛矿材料. 目前, 以钙钛矿材料制备的发光二极管 (LED) 器件的外量子效率 (EQE) 已经突破 20.7%^[8], 这已经与传统半导体 LED 和商用有机 LED 的性能接近.

量子点, 又可称为纳米晶 (NCs). 它是一种零维半导体材料, 其 3 个维度上的尺寸均不大于对应半导体材料激子玻尔半径的 2 倍, 因此表现出强的量子限域效应. 与荧光粉块体材料相比, 它们表现

出更高的色纯度和可调的光谱等特性^[9,10]. 众所周知, 传统的 II-VI 或 III-V 族半导体 NCs 常被用作发光材料. 但是这两类材料具有相对较宽的半峰宽, 一般为 25—35 nm^[11]. 此外, 对于含铬的 II-VI 族 NCs 而言, 欧盟限制用于电子显示器件铬的浓度需低于 100 ppm, 因此这将阻碍其进一步的使用^[12]. 对于非铬的 III-V 族 NCs 而言, 由于其内部含有高密度的深能级缺陷和氧化缺陷, 因此需要复杂的和高成本的包壳钝化处理^[13]. 自 2015 年以来, 铅卤钙钛矿 NCs 的出现, 迅速引起科研人员的广泛兴趣, 由于其具有窄的发射半峰宽 (< 25 nm) 和高的光致发光量子产率 (PLQY) 和可调的发射光谱 (图 1), 更易达到 Rec.2020 标准的精准色调. 因此, 它们被认为是下一代发光体, 并有望用于未来的显示领域^[14,15].

尽管钙钛矿 NCs 是一种优异的发光体, 但其差的稳定性仍是限制其商业应用的瓶颈之一^[16-18]. 当经历热、光、氧气和极性溶剂等条件时, 它们将面临如下问题: 1) 300 °C 以下的温度就会造成有

* 国家重点研发计划 (批准号: 2016YFB0400702) 和国家自然科学基金 (批准号: 61875161, 11574248, 61505161) 资助的课题.

共同第一作者.

† 通信作者. E-mail: zhaoxinwu@mail.xjtu.edu.cn

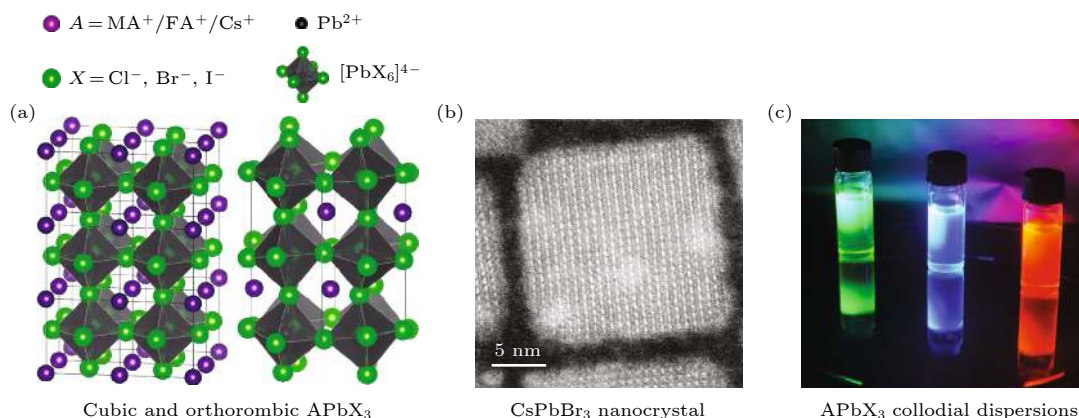


图1 胶体铅卤钙钛矿 NCs (a) APbX₃ 钙钛矿结构, 具有三维共角八面体, 左侧为立方结构 (MAPbX₃, FAPbX₃; 显示了两个晶胞), 右侧为正交结构 (CsPbX₃); (b) 单个立方 CsPbBr₃ NCs 大角度环形暗场扫描透射电子显微照片, 边缘长度为 15 nm; (c) 高发光胶体 NCs 的照片, 从左至右, CsPbBr₃ 的发射峰为 520 nm, CsPb(Cl/Br)₃ 的发射峰为 450 nm, FAPb(Br/I)₃ 的发射峰为 640 nm^[15]

Fig. 1. Colloidal lead halide perovskite NCs: (a) The APbX₃ perovskite structure with 3D-corner-sharing octahedra. (Cubic (MAPbX₃, FAPbX₃; two unit cells shown) on the left and orthorhombic (CsPbX₃) on the right); (b) high-angle annular dark-field scanning transmission electron micrograph (HAADF-STEM) of a single, cube-shaped CsPbBr₃ NCs, with 15 nm edge length; (c) photograph of highly luminescent colloidal NCs, from left to right, CsPbBr₃ with emission peak at 520 nm, CsPb(Cl/Br)₃ emitting at 450 nm and FAPb(Br/I)₃ emitting at 640 nm^[15].

机无机杂化钙钛矿如 MAPbX₃ 和 FAPbX₃ 发生分解并产生有机胺气体. 此外, 更高的温度 (400—500 °C) 会促使全无机钙钛矿 CsPbX₃ 的 PbX₆ 发生八面体塌缩. 这些材料结构的破坏将导致其发光强度的降低^[19,20]; 2) 钙钛矿 NCs 的光稳定性比较差. 随着光辐照时间的增加, 它们将会发生明显的团聚, 最终造成其荧光急剧衰减^[21]; 3) 目前的研究表明, 氧气对钙钛矿 NCs 的发光强度没有明显的影响^[22]; 4) 钙钛矿 NCs 遇到极性溶剂极易溶解, 尤其是水. 当极性溶剂扩散到 NCs 表面时, 两者的界面处就会发生少量的溶解, 最终导致其荧光猝灭^[23].

本文概述了近年来关于提高钙钛矿 NCs 稳定性的常见方法如表面钝化、离子掺杂和表面包覆, 最后提出了改善 NCs 稳定性的一些建议.

2 提高纳米晶稳定性的方法

2.1 表面钝化

钙钛矿 NCs 的表面化学性质不同于传统半导体 NCs. 钙钛矿属于离子晶体, 因此配体与 NCs 的结合力比较弱, 这将导致配体容易从 NCs 表面脱离, 从而表现出差的稳定性^[24–26].

传统“两元配体”如油酸和油胺通常被用来原位合成和钝化钙钛矿 NCs, 发现将其中的油酸替

换为其他结合能力更强的配体后, NCs 的稳定性得到显著的提高. 例如, Du 等^[27] 采用 2-己基癸酸 (DA) 和油胺配体制备了高发光的 CsPbBr₃ NCs, 放置 70 d 后, 它们仍具有好的胶体稳定性. Wang 等^[28] 利用双 (2, 4, 4-三甲基戊基) 膦酸 (TMPPA) 和油胺配体合成出 CsPbI₃ NCs. 经过长时间的放置后, 仍能保持立方相结构, 其相稳定性有了极大的提升.

随后, “三元配体”策略被用于 NCs 的表面钝化, 也能提高 NCs 的稳定性. Xu 等^[29] 报道了油酸、油胺和 Al(NO₃)₃·9 H₂O (ANN) 配体来合成 CsPbBr₃ NCs, 得到的材料表现出良好的耐水性能. Wang 等^[30] 提出油酸、油胺和三 (二乙氨基) 膦 (TDP) 配体来制备 CsPbBr₃ NCs. 这种树枝状的 TDP 配体不仅与 NCs 有较强的结合, 而且其大的空间位阻能显著提高 NCs 的耐水性能和热稳定性, 将 NCs 薄膜浸入水中 30 min 后和加热到 120 °C 后, 其发光强度分别能保持原始强度的 80% 和 60%.

以上的“两元配体”和“三元配体”中均含有油酸和油胺, 这两种配体容易发生质子化和去质子化过程, 因此它们在 NCs 表面是不稳定的. 基于此, “一元配体”策略被认为可以避免配体间复杂的键合过程和提升钙钛矿 NCs 的稳定性. Yassitepe 等^[31] 利用单一油酸配体成功制备了 CsPbX₃ NCs. 油酸

包覆的 NCs 不仅具有 70% 的 PLQY, 而且表现出好的胶体稳定性及耐有机极性溶剂稳定性. Tan 等^[32] 采用单一的正辛基膦酸 (OPA) 配体合成了高稳定性的 CsPbX₃ NCs. 胶体 NCs 经过 8 次清洗后, 仍表现出好的稳定性. NCs 薄膜旋涂乙醇溶剂后, 仍保持高达 80% 的原始发光强度. Imran 等^[33] 报道了一种配体交换策略, 即用双十二烷基二甲基溴化铵 (DDDMAB) 配体去完全交换 CsPbBr₃ NCs 表面的油酸铯配体. 放置 21 d 后, DDDMAB 包裹的 NCs 仍能保持高的 PLQY 和好的胶体稳定性. Yang 等^[34] 提出“溴-等同”配体策略, 即十二烷基苯磺酸 (DBSA) 配体中的磺酸基团能与暴露的铅离子形成稳定的结合态, 可以有效地钝化溴空位缺陷 (图 2(a)—(d)). 胶体 NCs 经历 5 次清洗后, 依旧能保持稳定的发射峰. NCs 薄膜在 60 °C 下加热 150 h 后, 仍能保持 89% 的原始发光强度. NCs 薄膜在强蓝光 (405 nm, 820 mW·cm⁻²) 照射 400 min 后, 保留了 68% 的原始发光强度.

Zhong 等^[35] 报道油胺可以作为单一的配体用于 CsPbBr₃ NCs 的合成. 油胺包裹的 NCs 具有近 100% 的 PLQY 和好的耐水性能. Krieg 等^[36] 采用成本低的、天然的大豆卵磷脂 (Soy-lecithin) 配体成功制备了超高浓度的 (> 400 mg/mL) 和超稀释 (4 ng/mL) 的 CsPbBr₃ NCs. 高浓度的胶体 NCs 在放置 1 个月后, 没有发现明显的团聚现象, 表现出超高的稳定性. 本课题组^[37] 利用单一的两性离子配体即 N, N-二甲基-N-(3-磺丙基)-1-十八烷铵内盐 (SBE-18) 来合成 FAPbBr₃ NCs. SBE-18 包裹的 NCs 不仅具有 90% 以上的 PLQY, 并且表现出高的胶体稳定性.

以上的配体大都是被用于钙钛矿 NCs 的原位表面钝化. 但是, 配体与 NCs 表面所有的原子不易完全配位, 表面会存在大量的悬挂键和缺陷态, 这将不利于 NCs 的稳定性^[38,39]. 因此, NCs 合成后的表面配体交换或钝化也被证实有利于其稳定性的提高. Zhao 等^[40] 采用 1-十四烷基-3-甲基咪唑溴

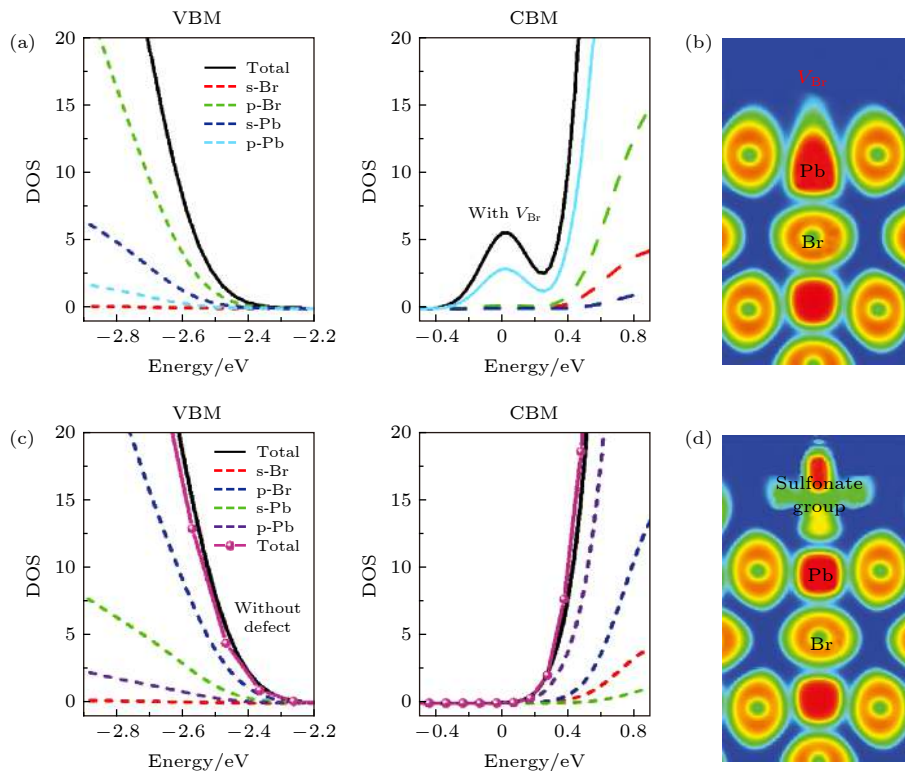


图 2 磺酸基团的理论钝化效应 (a) CsPbBr₃ 存在 V_{Br} 的价带最大值和导带最小值的电子 DOS 曲线; (b)CsPbBr₃ 存在 V_{Br} 的电子离域结果; (c) 磺酸基团钝化 CsPbBr₃ 中 V_{Br} 后的价带最大值和导带最小值的电子 DOS 曲线; (d) 磺酸基团钝化 CsPbBr₃ 中 V_{Br} 后的电子离域结果^[34]

Fig. 2. Theoretical sulfonate passivation effect: (a) Electronic DOS curves of valence band maximum (VBM) and conduction band minimum (CBM) of CsPbBr₃ with V_{Br}; (b) electron localization function results of CsPbBr₃ with V_{Br}; (c) electronic DOS curves of valence band maximum (VBM) and conduction band minimum (CBM) of CsPbBr₃ with V_{Br} passivated by the sulfonate group; (d) electron localization function results of CsPbBr₃ with V_{Br} passivated by the sulfonate group^[34].

盐离子液体去部分交换 CsPbBr₃ NCs 表面的油酸配体后, 获得了高稳定性的 NCs 胶体. 这些 NCs 在紫光 LED 芯片 (150 mA) 下辐照 36 h 后, 仍能保持 60.8% 的原始荧光强度. Bi 等^[41] 采用 2-氨基硫醇 (AET) 配体部分交换 CsPbI₃ NCs 表面的油酸和油胺配体. AET 的引入不仅可以钝化 NCs 表面的缺陷态, 而且能够显著地提高其稳定性. NCs 薄膜在水中浸泡 60 min 后或在紫外灯照射 120 min 后, 仍能保持超过 95% 的初始发光强度. Li 等^[42] 报道用三辛基膦银 (Ag-TOP) 后处理油酸和油胺包覆的 CsPbBr₃ NCs. Ag-TOP 的引入可以改善 NCs 的发光特性, 将其 PLQY 提高到 90% 以上. 此外, NCs 的光稳定性也得到显著提高, 在紫外灯下辐照 5 d 后, 仍能保持 80% 的初始荧光强度. Zheng 等^[43] 采用可溶于非极性溶剂的有机盐即 1-巯代氰酸十二烷酯 (DAT) 去后处理油酸和油胺包覆的 CsPb(Br_xCl_{1-x})₃ NCs. 经过 DAT 钝化处理后, 不仅可以将其 PLQY 从 83% 升高至 100%, 而且 NCs 薄膜表现出更好的光谱稳定性.

2.2 离子掺杂

离子掺杂不仅会对钙钛矿 NCs 的晶体结构、光学带隙、电子结构、光致发光强度和载流子动力学产生影响, 而且能够有效提升钙钛矿 NCs 稳定性^[44,45].

全无机钙钛矿中的 Cs⁺ 被其他的离子部分取代后, 可以提高其稳定性. Protesescu 等^[46] 通过 FA⁺ 掺杂 CsPbI₃ 的方式获得了稳定的、红色发光的 FA_{0.1}Cs_{0.9}PbI₃ NCs. 保存 6 个月后, 胶体 NCs 的荧光性能没有发生衰减, 仍表现出高达 70% 的 PLQY. 随后, Li 等^[47] 合成了 Na⁺ 掺杂的 CsPbBr₃ NCs. 钠离子的引入能够有效地提高 NCs 的热稳定性、光稳定性和耐水稳定性.

此外, 全无机钙钛矿中的 Pb²⁺ 被其他的离子部分取代后也能提高其稳定性. Shen 等^[48] 利用 ZnI₂ 对 CsPbI₃ NCs 进行后处理, CsPb_{0.64}Zn_{0.36}I₃ NCs 具有高达 98.5% 的 PLQY. 同时, 它们还表现出高的稳定性. 随后, Mir 等^[49] 采用 MnI₂ 后处理 CsPbI₃ NCs, Mn²⁺ 的掺杂不仅让 NCs 具有高的荧光强度, 而且能明显提升胶体 NCs 的稳定性, 最终抑制 CsPbI₃ 黑相向黄相的转变. 随后, Mondal 等^[50] 采用 CdCl₂ 后处理紫色发光的 CsPbCl₃ NCs (图 3),

发现 Cd²⁺ 离子会部分取代 Pb²⁺ 离子, 可以将其 PLQY 从 3% 提高到 98%. 保存两个月后, NCs 仍能保持 95% 的初始发光强度. 经过紫外辐照 260 h 后, 其保持了 60% 的原始发光强度. 随后, Yao 等^[51] 报道了一种原位的铈掺杂策略来稳定 CsPbI₃ NCs 的立方相的方法, NCs 保存两个月后仍能保持高的 PLQY (> 80%). Sr²⁺ 的掺杂可以显著地提高 CsPbI₃ NCs 的形成能, 从而降低结构畸变来稳定立方相, 最后表现出较高的稳定性. 随后, Zhang 等^[52] 采用 Sb³⁺ 来原位掺杂超小尺寸的 CsPbBr₃ NCs. 这有助于 NCs 表面能的降低、晶格能的提高和缺陷态的钝化, 最终将其 PLQY 从 50.0% 提高到 73.8%. NCs 薄膜加热温度为 40—100 °C 时, 仍能保持光谱的稳定性.

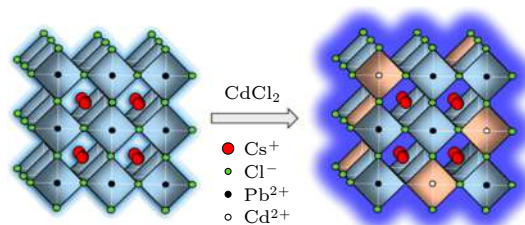


图 3 CsPbCl₃ NCs 中 Pb²⁺ 被 Cd²⁺ 取代的示意图^[50]

Fig. 3. Representative scheme for exchange of Pb²⁺ by Cd²⁺ in CsPbCl₃ NCs^[50].

2.3 表面包覆

表面包覆被认为是一种提高钙钛矿 NCs 稳定性的有效方法^[53,54]. 最常用的包覆材料一般为无机氧化物、钙钛矿材料、无机盐、多孔材料和高分子材料等.

2.3.1 无机氧化物包覆

2019 年, Liu 等^[55] 成功制备了 CsPbX₃/ZrO₂ 异质结构. 这种包壳的表面钝化不仅能够提高 NCs 的 PLQY, 而且可以明显改善其耐极性溶剂和抗紫外光辐照性能. 2020 年, Zhang 等^[56] 利用多孔的 MCM-41 分子筛在高温下的特定崩塌行为, CsPbBr₃ NCs 在高温下原位生长并成功地将封装到致密的 SiO₂ 基质中, 为 CsPbBr₃ NCs 提供了类陶瓷般的稳定性 (图 4). CsPbBr₃-SiO₂ 复合物在蓝光 LED 芯片 (20 mA, 2.7 V) 上照射 1000 h 后, 其发光强度仍为初始值的 100%. 同时, 这种复合物也表现出优异的耐水/酸性. 随后, Zhou 等^[57] 通

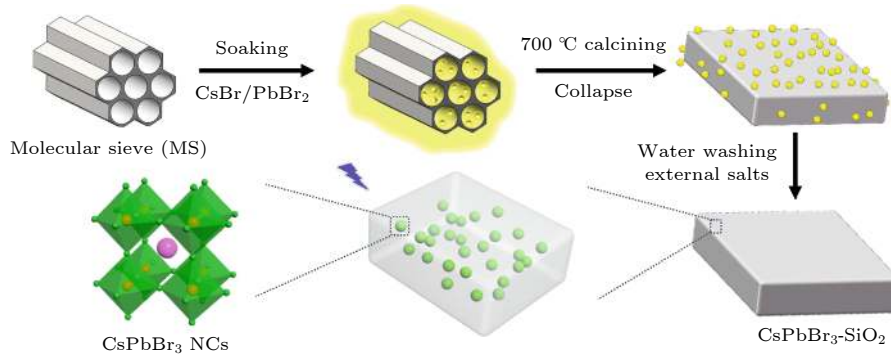

 图 4 CsPbBr₃ NCs 被嵌于 SiO₂ 的示意图^[56]

 Fig. 4. The schematic diagram of synthesis CsPbBr₃ NCs into SiO₂^[56].

过吸附和顺序氧化处理将 NiO_x 直接修饰于 CsPbBr₃ NCs 表面. 这些氧化镍修饰的 NCs 具有 82% 的 PLQY. 此外, 基于氧化镍修饰的 CsPbBr₃ NCs 发光器件表现出更长的工作寿命. 随后, Zheng 等^[58] 通过简单的原位吸附策略成功地制备了一种高稳定性 CsPbBr₃@Al₂O₃ 复合材料. 在分层氧化铝上锚定的 CsPbBr₃ NCs 不仅保持了 80% 的 PLQY, 而且表现出很高的耐水稳定性.

2.3.2 钙钛矿材料包覆

2018 年, Wang 等^[59] 成功制备了一种核壳结构 CsPbBr₃@CsPbBr_x 复合 NCs. 该材料具有 84% 的 PLQY, 其高于无壳包覆 CsPbBr₃ NCs 的 PLQY (54%). 非晶态外壳 CsPbBr_x 可以保护 CsPbBr₃ NCs 不受辐照刻蚀, 从而可以提高复合 NCs 的稳定性. 随后, Li 等^[60] 报道了一个在氟碳试剂的辅助下, 简单的水相合成 CsPbBr₃/Cs₄PbBr₆ 复合 NCs 的方法. 这种两相共存的方式可以显著

地钝化复合 NCs 表面缺陷, 复合 NCs 的 PLQY 可达 80%, 并且在水中可以稳定数周. 随后, Wang 等^[61] 提出由油酸铷后处理介导的 CsPbBr₃ 向 CsPbBr₃/Rb₄PbBr₆ 的转变. 此核/壳结构的 NCs 无论以胶态还是以芯片上的固态粉末都表现出优异的光稳定性. 在 (450 nm, 175 mW/cm²) 强度下辐照 42 h 后, CsPbBr₃/Rb₄PbBr₆ 的溶液可以保持 90% 以上的初始 PLQY 值. 这甚至优于传统的 CdSe/CdS NCs, 其在相同条件下照射 18 h 后发光强度下降到 50%. 这种异质结构的复合材料之所以具有超高的光稳定性, 这是由于 Rb₄PbBr₆ 壳层可以保护 CsPbBr₃ NCs 所致. 2019 年, Wang 等^[62] 通过简单的水辅助化学转化方法成功地合成了 CsPbBr₃/CsPb₂Br₅ 复合 NCs (图 5). 其中水在 NCs 合成过程中起到以下两个关键作用: 1) 从 CsPbBr₃/Cs₄PbBr₆ 中溶解 CsBr 并进行剥离; 2) 改变 Pb²⁺ 的配位数 (从 CsPbBr₃ 和 Cs₄PbBr₆

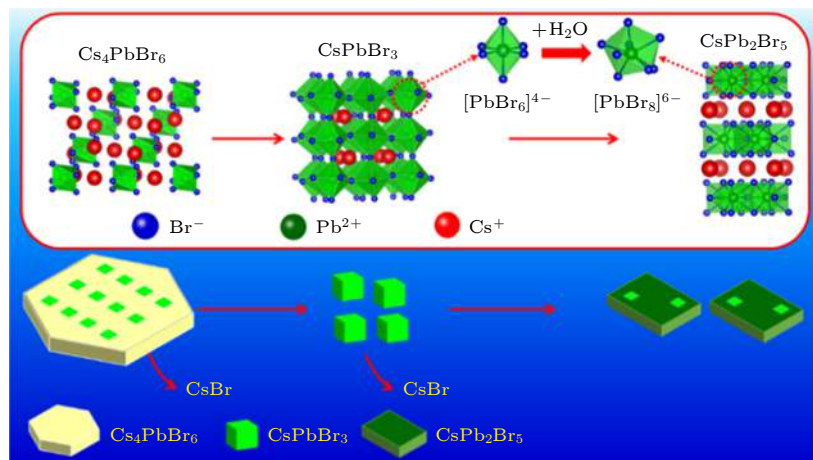

 图 5 水辅助使 CsPbBr₃/Cs₄PbBr₆ 复合 NCs 向 CsPbBr₃/CsPb₂Br₅ 复合 NCs 转化过程的示意图^[62]

 Fig. 5. Schematic illustration of the water-assisted transformation process from CsPbBr₃/Cs₄PbBr₆ composite NCs to CsPbBr₃/CsPb₂Br₅ composite NCs^[62].

中的 6 个变为 CsPb_2Br_5 中的 8 个). $\text{CsPbBr}_3/\text{CsPb}_2\text{Br}_5$ 复合 NCs 不仅保持了高达 80% 的 PLQY, 而且表现出优异的耐水稳定性.

2.3.3 无机盐包覆

2016 年, Yang 等^[63] 将 NaNO_3 晶体加入到用于制备 MAPbBr_3 NCs 的前驱体溶液中, 接着将以上混合溶液滴加到甲苯反溶剂中, MAPbBr_3 NCs 和 NaNO_3 晶体立即同时析出, 得到的 $\text{MAPbBr}_3/\text{NaNO}_3$ 复合材料展现出了良好的光和热稳定性. 2017 年, Lou 等^[64] 将 NH_4Br 加入到 CsPbCl_3 NCs 的甲苯溶液中, NH_4Br 会快速地溶解并解离出 NH_4^+ 和 Br^- 离子, Br^- 离子与 Cl^- 离子可以发生很快的离子交换, 形成的 $\text{CsPbBr}_3@/\text{NH}_4\text{Br}$ 复合物具有很好的耐水性和热稳定性. 2018 年, Ravi 等^[65] 提出用 PbSO_4 分别来包覆 CsPbBr_3 和 CsPbI_3 NCs, 将两者的胶体混合后仍能保持各自的发射光谱, 表明 PbSO_4 的保护能够抑制卤素离子的交换反应. 2019 年, Dirin 等^[66] 采用无机材料作为载体来辅助包覆钙钛矿 NCs, 成功合成了 $\text{FAPbBr}_3@/\text{NaBr}$ 或 $\text{CsPbBr}_3@/\text{RbBr}$ 等材料. 这些复合物在极性溶剂中, 如: γ -丁内酯、乙腈、*N*-甲基吡咯烷酮和三甲胺, 表现出良好的化学稳定性. 同时热稳定性也得到显著提高, 在 120 °C 高温条件下, 其发光强度下降不超过 40%. 2020 年, Liu 等^[67] 发现所制备的 MAPbBr_3 在遇到水之后形成了一种新的晶体 MAPbBr_3 NCs@ $\text{PbBr}(\text{OH})$, 其 PLQY 由原来的 2.50% 提升到 71.54% (图 6). MAPbBr_3 NCs@ $\text{PbBr}(\text{OH})$ 在水中浸泡 1 年后, 仍然能够保持超高的发光稳定性.

2.3.4 高分子材料包覆

2016 年, Raja 等^[68] 通过将 CsPbBr_3 NCs 与

疏水的聚合物混合后可以明显提高 NCs 的耐水性和光稳定性. 采用的 3 种聚合物分别为聚苯乙烯 (PS)、聚甲基丙烯酸月桂酯 (PLMA) 和苯乙烯-乙烯-丁烯-苯乙烯 (SEBS) 嵌段共聚物. 他们首次对 NCs/聚合物复合薄膜在水浸泡后的发光效率进行了测试, 发现在水中浸泡超过 4 个月后, 薄膜的发光强度没有明显变化. 此外, 结果表明这 3 种聚合物耐水性的顺序为: $\text{PS} > \text{SEBS} > \text{PLMA}$. 2019 年, Wu 等^[69] 采用了一种简单的后合成处理策略, 利用长疏水性烷基链的厚聚 (马来酸酐-*alt*-1-十八烯) (PMAO) 作为保护层来包覆 CsPbBr_3 NCs, 可以有效地防止钙钛矿 NCs 从外部环境中降解 (图 7). 在 144 h 的连续紫外光照下, PMAO 包覆的 NCs 保持其初始发光强度的 90% 以上; 在空气中暴露 40 d 后, PMAO 包覆的 NCs 的发光强度没有明显的下降; 在水中浸泡 24 h 后, PMAO 包覆的 NCs 保持其初始发光强度的 60%. 随后, Zhang 等^[70] 通过将简单的光聚合与室温的原位共沉淀方法相结合, 得到了高稳定性的、发亮光的 MAPbBr_3 NCs@有机凝胶. 即使将其浸入水中超过 110 d 后, 仍能保持高的 PLQY 和超高的稳定性. 2020 年, Zhang 等^[71] 通过原位法制备了聚酰亚胺 (PI) 包覆 CsPbBr_3 NCs. 由于厚 PI 层的表面钝化和保护, 这些 PI 包覆的 CsPbBr_3 NCs 不仅具有较高的 PLQY, 而且在水、热、氧和光作用下也表现出良好的稳定性. 随后, Kim 等^[72] 将含有甜菜碱或乙酰胆碱两性离子基团的功能聚合物 (PBMA-SB) 用于包覆 CsPbBr_3 NCs, 这些 PBMA-SB 包覆的 NCs 具有优异的分散性、光学透明性和耐水稳定性.

2.3.5 多孔材料包覆

2016 年, Wang 等^[73] 将 CsPbX_3 NCs 与孔径为 12—14 nm 的多孔二氧化硅在正己烷溶剂中混

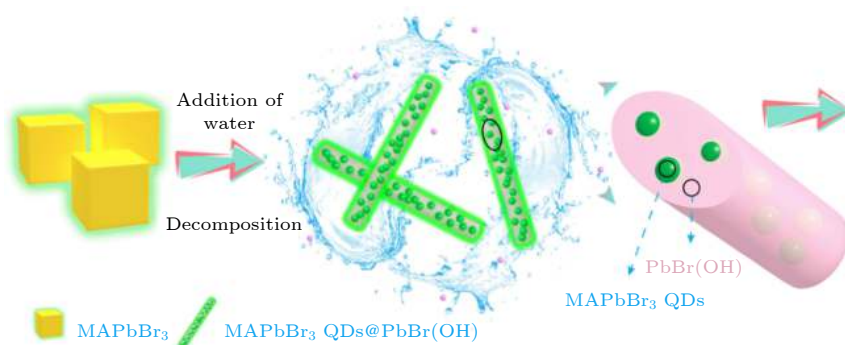


图 6 MAPbBr_3 形貌变化的示意图^[67]

Fig. 6. Schematic illustration of the morphology evolution of MAPbBr_3 ^[67].

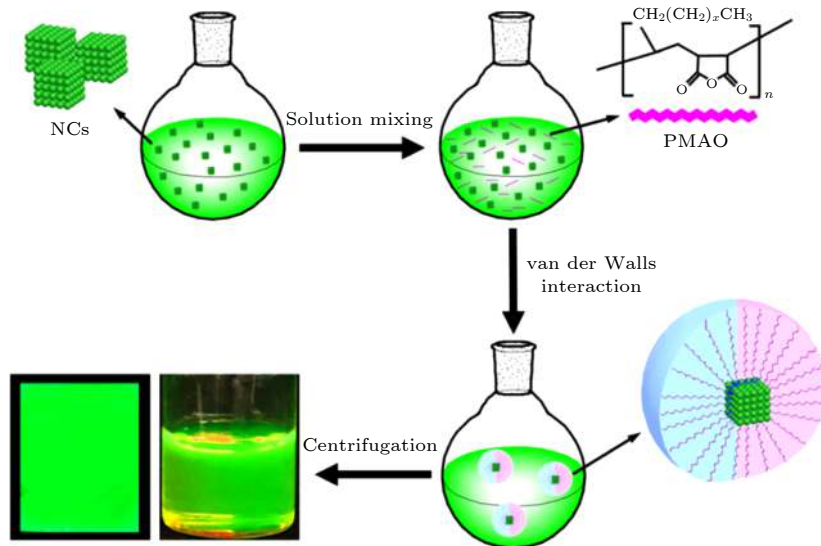


图 7 厚 PMAO 聚合物层包覆钙钛矿 NCs 的后合成处理示意图^[69]

Fig. 7. Schematic illustration of postsynthetic treatment for obtaining perovskite NCs with a thick PMAO polymer coating layer^[69].

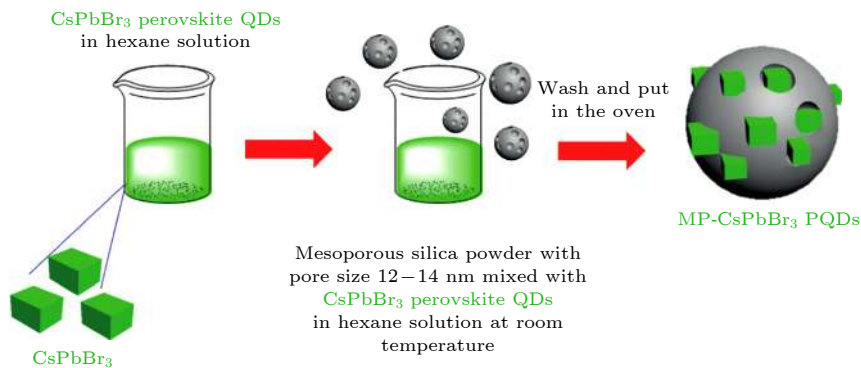


图 8 CsPbX₃/介孔二氧化硅复合物的制备过程示意图^[73]

Fig. 8. The synthesis process of CsPbX₃/mesoporous silica nanocomposite^[73].

合, 超小的 NCs 可以吸附于二氧化硅的孔中 (图 8). 这种复合材料表现出良好的光稳定性, 在紫外灯下 (365 nm, 6 W) 照射 96 h 后, 其发光强度为初始强度的 80%. 2017 年, Sun 等^[74] 报道了一种简便的两步合成方法, 可以将钙钛矿 NCs 包裹于多孔沸石基质中, 形成发光颜色可调的 CsPbBr₃ NCs/沸石复合荧光粉. 首先, 利用 Cs⁺ 替换 Y 型沸石中原有的 Na⁺ 离子. 其次, 通过扩散与溶液中的 PbBr₂ 反应形成 CsPbBr₃ NCs. 沸石包裹的 NCs 表现出超高的光稳定性. 随后, Zhang 等^[75] 使用铅基金属有机框架 (Pb-MOF) 作为一个前驱体模板, 然后再与 MABr/正丁醇溶液反应, 实现了 MAPbBr₃ NCs@Pb-MOF 的制备. 由于 Pb-MOF 的保护, MAPbBr₃ NCs 在空气中表现出良好的稳定性.

2.3.6 双重材料包覆

2019 年, Liang 等^[76] 利用乙醇溶剂去沉淀 3-胺丙基三乙氧基硅烷 (APTES) 包覆的 CsPbBr₃ NCs, 随后将其在空气中放置一段时间, 空气中少量的水分可以水解掉 NCs 表面的部分 APTES 配体, 成功获得了 CsPbBr₃@SiO₂. 利用溶剂的溶胀溶缩原理, 再将 CsPbBr₃@SiO₂ NCs 环己烷溶液与聚苯乙烯 (PS) 乙醇溶液混合, 最终得到了 CsPbBr₃@SiO₂@PS 复合物. 此材料在保存 60 d 后, 仍能保持 50% 的 PLQY. 随后, He 等^[77] 报道了一种非常规的方法来制备了两种复合材料即 (MAPbBr₃ NCs@SiO₂@聚 (4-乙烯基吡啶))-嵌段聚 (丙烯酸叔丁酯)-嵌段聚 (环氧乙烷) (PEO) 或 (MAPbBr₃ NCs@SiO₂@聚 (4-乙烯基吡啶))-嵌段聚 (丙烯酸叔丁酯)-嵌段聚苯乙烯 (PS) (图 9). 其

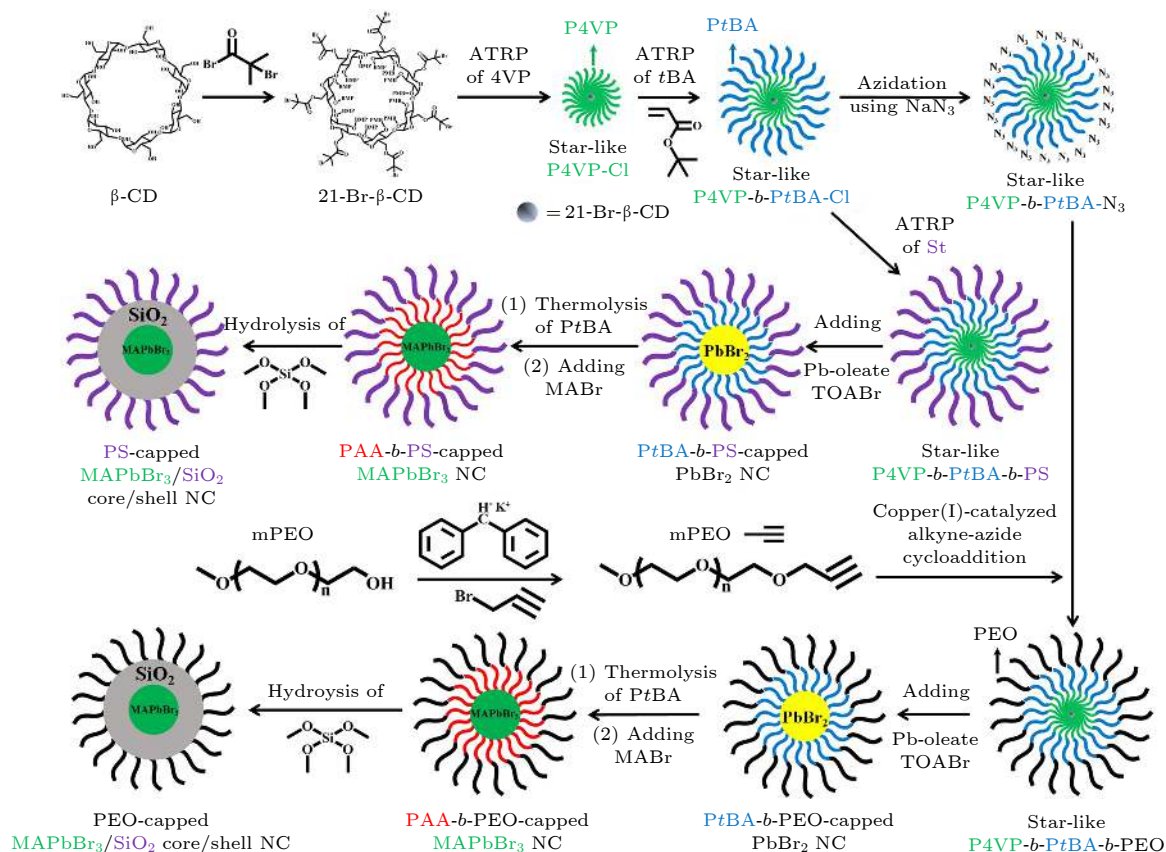


图9 分别以星形 P4 VP-*b*-PtBA-*b*-PS 和 P4 VP-*b*-PtBA-*b*-PEO 为纳米反应器逐步合成 PS 包覆 MAPbBr₃/SiO₂ 核/壳 NCs 和 PEO 包覆 MAPbBr₃/SiO₂ 核/壳 NCs 的路线. CD 表示环糊精; BMP 表示 2-溴-2-甲基丙酸盐; TOABr 表示四辛基溴化铵^[77]

Fig. 9. Stepwise representation of the synthetic route to PS-capped MAPbBr₃/SiO₂ core/shell NCs and PEO-capped MAPbBr₃/SiO₂ core/shell NCs by exploiting star-like P4 VP-*b*-PtBA-*b*-PS and P4 VP-*b*-PtBA-*b*-PEO as nanoreactors, respectively. CD, cyclodextrin; BMP, 2-bromo-2-methylpropionate; and TOABr, tetraoctylammonium bromide^[77].

中星形聚合物作为纳米反应器可以控制核/壳 NCs 的生长, 包括 MAPbBr₃ 核直径和 SiO₂ 壳层厚度. 结果表明, MAPbBr₃@SiO₂@PEO 或 PS 表现出超高的胶体稳定性、化学组成稳定性、光稳定性和耐水稳定性. 2020 年, You 等^[78]成功地合成了超稳定的和单分散的 CsPbBr₃-SiO₂@AlO_x 纳米复合物. 它们可以在极性溶剂 (包括煮沸的水) 中保持较高的稳定性. 将其置于水中浸泡 90 d 后, 仍可保持 20% 以上的原始发光强度.

3 结论与展望

钙钛矿 NCs 作为一种新型的半导体发光材料, 其未来有望被用于照明和显示领域. 然而, 在光、热和极性溶剂等作用下, 它们往往表现出差的稳定性, 难以满足实际应用的要求. 本文对近些年关于提升钙钛矿 NCs 稳定性的相关工作做了一个简单的概括和综述, 并对未来该领域的研究提供一些

思路.

1) 表面钝化能极大地影响钙钛矿 NCs 的稳定性和发光性能. 一般而言, 表面配体如长链配体能充分地钝化 NCs 的表面缺陷态, 因此它们表现出高的发光效率和稳定性. 然而, 这些配体往往呈现绝缘性, 不利于电荷的注入和传输, 将阻碍其在光电领域的应用. 因此, 在兼具 NCs 稳定性的同时, 选择导电性更好的短链或芳环配体去进行 NCs 的合成或进行合成后的配体交换, 这将是未来一个重要的研究方向; 除此之外, NCs 在紫外光或蓝光照射下的稳定性依然没有得到很好的解决. 这是由于 NCs 与配体之间的结合力比较弱, 高能量的外界光子通常会导致表面配体的脱落或者化学键的断裂, 长时间暴露在紫/蓝光环境下会导致 NCs 发生团聚和荧光猝灭. 因此, 开发分散性好的、多配位基团的表面配体将是未来另外的一个研究方向.

2) 离子掺杂不仅可以调控钙钛矿 NCs 的能带, 而且还能拓宽其发光范围. 最重要的是, 这种

方式有利于提高钙钛矿 NCs 的稳定性. 但是, 离子掺杂对钙钛矿晶体结构及稳定性影响的理论机制仍旧不清楚, 未来仍需进一步的探索.

3) 表面包覆被认为是一种提高钙钛矿 NCs 稳定性的有效策略. 但是, 包覆后的 NCs 往往表现出不理想的稳定性, 主要受以下因素和条件限制: 外壳或基质材料不能够完全而均匀地包覆 NCs, 将无法隔绝 NCs 与氧气和水分接触; 外壳或基质材料本身不稳定, 如无机盐和钙钛矿材料仍对水氧敏感; 外壳或基质材料如无机氧化物是稳定的, 若包覆密度不够, 外部的水和氧将会从少许的孔隙中透过; 外壳或基质材料如无机氧化物实现较高的包覆密度, 但往往需要苛刻的高温退火过程. 因此, 如何通过简单的方式来获得具有均匀又致密的稳定壳层包覆的 NCs, 这将是未来急需解决的问题.

总之, 本文介绍的方法能在一定程度上提高钙钛矿 NCs 的稳定性, 但其目前的性能仍难以满足商业化的要求, 仍需投入更多的精力进行研究.

参考文献

- Ni Z Y, Bao C X, Liu Y, Jiang Q, Wu W Q, Chen S S, Dai X Z, Chen B, Hartweg B, Yu Z S, Holman Z, Huang J S 2020 *Science* **367** 1352
- Quan L, Rand B, Friend R, Mhaisalkar S, Lee T, Sargent E 2019 *Chem. Rev.* **119** 7444
- Levchuk I, Osvet A, Tang X, Brandl M, Perea J, Hoegl F, Matt G, Hock R, Batentschuk M, Brabec C 2017 *Nano Lett.* **17** 2765
- Lee T 2019 *Adv. Mater.* **31** 1905077
- Smock S, Williams T, Brutchey R 2018 *Angew. Chem. Int. Ed.* **57** 11711
- Møller C 1958 *Nature* **182** 1436
- Weber D 1978 *Zeitschrift für Naturforschung B* **33** 862
- Qu Z H, Chu Z M, Zhang X W, You J B 2019 *Acta Phys. Sin.* **68** 158504 (in Chinese) [瞿子涵, 储泽马, 张兴旺, 游经碧 2019 物理学报 **68** 158504]
- Pu C, Dai X, Shu Y, Zhu M, Deng Y, Jin Y, Peng X 2020 *Nat. Commun.* **11** 937
- Reiss P, Carriere M, Lincheneau C, Vaure L, Tamang S 2016 *Chem. Rev.* **116** 10731
- Kumar S, Jagielski J, Kallikounis N, Kim Y, Wolf C, Jenny F, Tian T, Hofer C, Chiu Y, Stark W, Lee T, Shih C 2017 *Nano Lett.* **17** 5277
- He J, Chen H, Chen H, Wang Y, Wu S, Dong Y 2017 *Opt. Express* **25** 12915
- Won Y, Cho O, Kim T, Chung D, Kim T, Chung H, Jang H, Lee J, Kim D, Jang E 2019 *Science* **575** 634
- Yu D, Cao F, Gao Y, Xiong Y, Zeng H 2018 *Adv. Funct. Mater.* **28** 1800248
- Akkerman Q, Raino G, Kovalenko M, Manna L 2018 *Nat. Mater.* **17** 394
- Zu Y, Dai J, Li L, Yuan F, Chen X, Feng Z, Li K, Song X, Yun F, Yu Y, Jiao B, Dong H, Hou X, Ju M, Wu Z 2019 *J. Mater. Chem. A* **7** 26116
- Lv W, Li L, Xu M, Hong J, Tang X, Xu L, Wu Y, Zhu R, Chen R, Huang W 2019 *Adv. Mater.* **31** 1900682
- Duan C C, Cheng L, Yin Y, Zhu L 2019 *Acta Phys. Sin.* **68** 158503 (in Chinese) [段聪聪, 程露, 殷垚, 朱琳 2019 物理学报 **68** 158503]
- Wei Y, Chen Y Q, Cheng Z R, Lin J 2018 *Sci. Sin. Chim.* **48** 771 (in Chinese) [韦祎, 陈叶青, 程子泳, 林君 2018 中国科学: 化学 **48** 771]
- Niu G, Guo X, Wang L 2015 *J. Mater. Chem. A* **3** 8970
- Xie Q F, Wang X Z, Li Y, Ma Y H 2018 *Journal of Shenzhen Institute of Information Technology* **16** 56 (in Chinese) [谢启飞, 王新中, 李玥, 马艳红 2018 深圳信息职业技术学院学报 **16** 56]
- Wang E S, Yu L P, Lian S X, Zhou W L 2019 *Materials Reports* **33** 777 (in Chinese) [王恩胜, 余丽萍, 廉世勋, 周文理 2019 材料导报 **33** 777]
- Xu Y, Cao M M, Xia C, Li H L 2019 *Journal of Liaocheng University* **32** 69 (in Chinese) [徐妍, 曹蒙蒙, 夏超, 李会利 2019 聊城大学学报 **32** 69]
- Krieg F, Ochsenbein S, Yakunin, S, Brinck S, Aellen P, Stüess A, Clerc B, Guggisberg D, Nazarenko O, Shynkarenko Y, Kumar S, Shih C, Infante I, Kovalenko M 2018 *ACS Energy Lett.* **3** 641
- 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 2017 *ACS Nano* **11** 10373
- Seth S, Ahmed T, De A, Samanta A 2019 *ACS Energy Lett.* **4** 1610
- Yan D, Shi T, Zang Z, Zhou T, Liu Z, Zhang Z, Du J, Leng Y, Tang X 2019 *Small* **15** 1901173
- Wang C, Chesman A, Jasieniak J 2017 *Chem. Commun.* **53** 232
- Xu K, Allen A, Luo B, Vickers E, Wang Q, Hollingsworth W, Ayzner A, Li X, Zhang J 2019 *J. Phys. Chem. Lett.* **10** 4409
- Wang S, Yu J, Zhang M, Chen D, Li C, Chen R, Jia G, Rogach A, Yang X 2019 *Nano Lett.* **19** 6315
- Yassitepe E, Yang Z, Voznyy O, Kim Y, Walters G, Castañeda J, Kanjanaboos P, Yuan M, Gong X, Fan F, Pan J, Hoogland S, Comin R, Bakr O, Padilha L, Nogueira A, Sargent E 2016 *Adv. Funct. Mater.* **26** 8757
- Tan Y, Zou Y, Wu L, Huang Q, Yang D, Chen M, Ban M, Wu C, Wu T, Bai S, Song T, Zhang Q, Sun B 2018 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **10** 3784
- Imran M, Ijaz P, Goldoni L, Maggioni D, Petralanda U, Prato M, Almeida G, Infante I, Manna L 2019 *ACS Energy Lett.* **4** 819
- Yang D, Li X, Zhou W, Zhang S, Meng C, Wu Y, Wang Y, Zeng H 2019 *Adv. Mater.* 1900767
- Zhong Q, Cao M, Xu Y, Li P, Zhang Y, Hu H, Yang D, Xu L, Wang L, Li Y, Zhang X, Zhang Q 2019 *Nano Lett.* **19** 4151
- Krieg F, Ong Q, Burian M, Rainò G, Naumenko D, Amenitsch H, Stüess A, Grotevent M, Krumeich F, Bodnarchuk M, Shorubalko I, Stellacci F, Kovalenko M 2019 *J. Am. Chem. Soc.* **141** 19839
- Zu Y, Xi J, Li L, Dai J, Wang S, Yun F, Jiao B, Dong H, Hou X, Wu Z 2020 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **12** 2835
- Koscher B, Swabeck J, Bronstein N, Alivisatos A 2017 *J. Am. Chem. Soc.* **139** 6566
- Ahmed T, Seth S, Samanta A 2018 *Chem. Mater.* **30** 3633
- Zhao Y, Yang R, Wan W, Jing X, Wen T, Ye S 2020 *Chem. Eng. J.*
- Bi C, Kershaw S, Rogach A, Tian J 2019 *Adv. Funct. Mater.* **29** 1902446

- [42] Li H, Qian Y, Xing X, Zhu J, Huang X, Jing Q, Zhang W, Zhang C, Lu Z 2018 *J. Phys. Chem. C* **122** 12994
- [43] Zheng X, Yuan S, Liu J, Yin J, Yuan F, Shen W, Yao K, Wei M, Zhou C, Song K, Zhang B, Lin Y, Hedhili M, Wehbe N, Han Y, Sun H, Lu Z, Anthopoulos T, Mohammed O, Sargent E, Liao L, Bakr O 2020 *ACS Energy Lett.* **5** 793
- [44] Zhou Y, Chen J, Bakr O, Sun H 2018 *Chem. Mater.* **30** 6589
- [45] Xu L, Yuan S, Zeng H, Song J 2019 *Materials Today Nano* **6** 100036
- [46] Protesescu L, Yakunin S, Kumar S, Bar J, Bertolotti F, Masciocchi N, Guagliardi A, Grotevent M, Shorubalko I, Bodnarchuk M, Shih C, Kovalenko M 2017 *ACS Nano* **11** 3119
- [47] Li S, Shi Z, Zhang F, Wang L, Ma Z, Yang D, Yao Z, Wu D, Xu T, Tian Y, Zhang Y, Shan C, Li X 2019 *Chem. Mater.* **31** 3917
- [48] Shen X, Zhang Y, Kershaw S, Li T, Wang C, Zhang X, Wang W, Li D, Wang Y, Lu M, Zhang L, Sun C, Zhao D, Qin G, Bai X, Yu W, Rogach A 2019 *Nano Lett.* **19** 1552
- [49] Mir W, Swarnkar A, Nag A 2019 *Nanoscale* **11** 4278
- [50] Mondal N, De A, Samanta A 2019 *ACS Energy Lett.* **4** 32
- [51] Yao J, Ge J, Wang K, Zhang G, Zhu B, Chen C, Zhang Q, Luo Y, Yu S, Yao H 2019 *J. Am. Chem. Soc.* **141** 2069
- [52] Zhang X, Wang H, Hu Y, Pei Y, Wang S, Shi Z, Colvin V, Wang S, Zhang Y, Yu W 2019 *J. Phys. Chem. Lett.* **10** 1750
- [53] Moon H, Lee C, Lee W, Kim J, Chae H 2019 *Adv. Mater.* **31** 1804294
- [54] Wei Y, Cheng Z, Lin J 2019 *Chem. Soc. Rev.* **48** 405
- [55] Liu H, Tan Y, Cao M, Hu H, Wu L, Yu X, Wang L, Sun B, Zhang Q 2019 *ACS Nano* **13** 5366
- [56] Zhang Q, Wang B, Zheng W, Kong L, Wan Q, Zhang C, Li Z, Cao X, Liu M, Li L 2020 *Nat. Commun.* **11** 31
- [57] Zhou W, Zhao Y, Wang E, Li Q, Lou S, Wang J, Li X, Lian Q, Xie Q, Zhang R, Zeng H 2020 *J. Phys. Chem. Lett.* **11** 3159
- [58] Zheng W, Wan Q, Zhang Q, Liu M, Zhang C, Wang B, Kong L, Li L 2020 *Nanoscale* **12** 8711
- [59] Wang S, Bi C, Yuan J, Zhang L, Tian J 2018 *ACS Energy Lett.* **3** 245
- [60] Li Z, Hu Q, Tan Z, Yang Y, Leng M, Liu X, Ge C, Niu G, Tang J 2018 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **10** 43915
- [61] Wang B, Zhang C, Huang S, Li Z, Kong L, Jin L, Wang J, Wu K, Li L 2018 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **10** 23303
- [62] Lou S, Zhou Z, Xuan T, Li H, Jiao J, Zhang H, Gautier R, Wang J 2019 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **11** 24241
- [63] Yang G, Fan Q, Chen B, Zhou Q, Zhong H 2016 *J. Mater. Chem. C* **4** 11387
- [64] Lou S, Xuan T, Yu C, Cao M, Xia C, Wang J, Li H 2017 *J. Mater. Chem. C* **5** 7431
- [65] Ravi V, Scheidt R, Nag A, Kuno M, Kamat P 2018 *ACS Energy Lett.* **3** 1049
- [66] Dirin D, Benin B, Yakunin S, Krumeich F, Raino G, Frison R, Kovalenko M 2019 *ACS Nano* **13** 11642
- [67] Liu K, Liu Q, Yang D, Liang Y, Sui L, Wei J, Xue G, Zhao W, Wu X, Dong L, Shan C 2020 *Light.: Sci. Appl.* **9** 44
- [68] Raja S, Bekenstein Y, Koc M, Fischer S, Zhang D, Lin L, Ritchie R, Yang P, Alivisatos A 2016 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **8** 35523
- [69] Wu H, Wang S, Cao F, Zhou J, Wu Q, Wang H, Li X, Yin L, Yang X 2019 *Chem. Mater.* **31** 1936
- [70] Zhang Y, Zhao Y, Wu D, Xue J, Qiu Y, Liao M, Pei Q, Goorsky M, He X 2019 *Adv. Mater.* **31** 1902928
- [71] Zhang J, Jiang P, Wang Y, Liu X, Ma J, Tu G 2020 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **12** 3080
- [72] Kim H, Hight-Huf N, Kang J, Bisnoff P, Sundararajan S, Thompson T, Barnes M, Hayward R, Emrick T 2020 *Angew. Chem. Int. Ed.* **59** 1
- [73] Wang H, Lin S, Tang A, Singh B, Tong H, Chen C, Lee Y, Tsai T, Liu S 2016 *Angew. Chem. Int. Ed.* **55** 7924
- [74] Sun J, Rabouw F, Yang X, Huang X, Jing X, Ye S, Zhang Q 2017 *Adv. Funct. Mater.* **27** 1704371
- [75] Zhang C, Wang B, Li W, Huang S, Kong L, Li Z, Li L 2017 *Nat. Commun.* **8** 1138
- [76] Liang X, Chen M, Wang Q, Guo S, Yang H 2019 *Angew. Chem. Int. Ed.* **58** 2799
- [77] He Y, Yoon Y, Harn Y, Biesold-McGee G, Liang S, Lin C, Tsukruk V, Thadhani N, Kang Z, Lin Z 2019 *Sci. Adv.* **5** 4424
- [78] You C, Li F, Lin L, Lin J, Chen Q, Radjenovic P, Tian Z, Li J 2020 *Nano Energy* **71** 104554

REVIEW

Research progress of stability of luminous lead halide perovskite nanocrystals*

Fan Qin-Hua^{1) #} Zu Yan-Qing^{2) #} Li Lu²⁾ Dai Jin-Fei²⁾ Wu Zhao-Xin^{1) 2) †}1) (*Ningbo Exciton Innovation Materials Research Institute Co., Ltd., Ningbo 315000, China*)2) (*Key Laboratory of Photonics Technology for Information of Shaanxi Province, School of Electronic and Information Engineering, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China*)

(Received 20 November 2019; revised manuscript received 9 March 2020)

Abstract

The lead halide perovskite nanocrystals (NCs) have become more ideal luminescent materials due to the excellent properties such as narrow emission linewidth, photoluminescence quantum yield (PLQY), adjustable spectrum and facile preparation in comparison with traditional II-VI or III-V group semiconductor NCs. Until now, the external quantum efficiency (EQE) of light-emitting diode (LED) devices using perovskite NCs as emitting layers, has reached $> 20\%$. This optical performance is close to that of the commercially available organic LED, which shows their great potential applications in solid state lighting and panel displaying. However, when perovskite NCs suffer light, heat and polar solvent, they exhibit the poor stability owing to the intrinsic ion properties of perovskite, and highly dynamic interface between NCs and ligands as well as the abundant defects on the surface of NCs. Therefore, how to elevate their stability is a key and urgent problem. In this review, three methods to improve the stability of NCs are summarized: 1) *In situ* surface passivation with tight-binding or protonation-free sole ligands such as oleic acid (OA), oleamine (OAM), dodecyl benzene sulfonic acid, octylphosphonic acid, sulfobetaines, lecithin and two ligands such as 2-hexyldecanoic acid/OAM, bis-(2,2,4-trimethylpentyl)phosphinic acid/OAM as well as three ligands such as OA/OAM/ $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, OA/OAM/tris(diethylamino)phosphine); the postsynthetic ligand exchange or passivation with 1-tetradecyl-3-methylimidazolium bromide, 2-aminoethanethiol, silver-trioctylphosphine complex and n-dodecylammonium thiocyanate; 2) the doping of Cs^+ by FA^+ , Na^+ and the doping of Pb^{2+} by Zn^{2+} , Mn^{2+} , Cd^{2+} , Sr^{2+} , Sb^{3+} in perovskite NCs; 3) the surface coating with inorganic oxides (SiO_2 , ZrO_2 , Al_2O_3 , NiO_x), inorganic salts (NaNO_3 , NH_4Br , PbSO_4 , NaBr , RbBr , $\text{PbBr}(\text{OH})$), porous materials (mesoporous silica, zeolite-Y, lead-based metal-organic frameworks), polymer materials (polystyrene, poly(styrene-ethylene-butylene-styrene), poly(laurylmethacrylate), poly(maleic anhydride-alt-1-octadecene), polyimide, poly(n-butyl methacrylate-co-2-(methacryloyloxy)ethyl-sulfobetaine)). Besides, we make some suggestions to further improve the stability of NCs as follows: 1) Developing the surface ligands with good dispersity and multi-coordination groups; 2) theoretically studying the influence of ion doping on the structure and stability; 3) realizing the stable and conductive metal oxides shell for uniform and compact encapsulation of NCs core. In a word, these conventional methods can enhance the stability of NCs to a certain extent, which fail to meet the requirements for practical application, so more efforts will be needed in the future.

Keywords: perovskite, nanocrystals, luminescence, surface modification, stability**PACS:** 85.60.Jb, 81.07.Ta, 68.65.Hb**DOI:** 10.7498/aps.69.20191767

* Project supported by the National Key Research and Development Program of China (Grant No. 2016YFB0400702) and the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 61875161, 11574248, 61505161).

These authors contributed equally.

† Corresponding author. E-mail: zhaoxinwu@mail.xjtu.edu.cn