

## 高效稳定的CsPbBr<sub>3</sub>-Cs<sub>4</sub>PbBr<sub>6</sub>混合相钙钛矿纳米晶的制备及形成过程

陈雪莲 焦琥珀 申岩冰 潘喜强

### Preparation and formation process of high efficient and stable CsPbBr<sub>3</sub>-Cs<sub>4</sub>PbBr<sub>6</sub> nanocrystals with mixed phase

Chen Xue-Lian Jiao Hu-Po Shen Yan-Bing Pan Xi-Qiang

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 72, 097801 (2023) DOI: 10.7498/aps.72.20230066

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.72.20230066>

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

形貌可控的CsPbBr<sub>3</sub>钙钛矿纳米晶的制备及其形成动力学的原位光致发光研究

Preparation of CsPbBr<sub>3</sub> perovskite nanocrystals with controllable morphology and *in-situ* photoluminescence of formation kinetics

物理学报. 2022, 71(9): 096802 <https://doi.org/10.7498/aps.71.20212228>

多步旋涂过程中CsPbBr<sub>3</sub>无机钙钛矿成膜机理

Formation mechanism of CsPbBr<sub>3</sub> in multi-step spin-coating process

物理学报. 2022, 71(15): 158101 <https://doi.org/10.7498/aps.71.20220171>

强电负性配体诱导CsPbBr<sub>3</sub>纳米晶蓝光出射

Ligand with strong electronegativity induced blue emitting of CsPbBr<sub>3</sub> nanocrystals

物理学报. 2020, 69(15): 158102 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20200261>

采用PEABr添加剂获得高效且稳定的碳基CsPbBr<sub>3</sub>太阳能电池

Efficient and stable carbon-based CsPbBr<sub>3</sub> solar cells added with PEABr additive

物理学报. 2022, 71(2): 028101 <https://doi.org/10.7498/aps.71.20211344>

发光铅卤钙钛矿纳米晶稳定性的研究进展

Research progress of stability of luminous lead halide perovskite nanocrystals

物理学报. 2020, 69(11): 118501 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20191767>

高压下非铅双钙钛矿Cs<sub>2</sub>TeCl<sub>6</sub>的结构和光学性质

Evolutions of structural and optical properties of lead-free double perovskite Cs<sub>2</sub>TeCl<sub>6</sub> under high pressure

物理学报. 2020, 69(21): 218801 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20200988>

# 高效稳定的 CsPbBr<sub>3</sub>-Cs<sub>4</sub>PbBr<sub>6</sub> 混合相 钙钛矿纳米晶的制备及形成过程\*

陈雪莲<sup>1)†</sup> 焦琥珀<sup>1)</sup> 申岩冰<sup>1)</sup> 潘喜强<sup>2)‡</sup>

1) (西安石油大学材料科学与工程学院, 西安 710065)

2) (西安石油大学化学化工学院, 西安 710065)

(2023年1月12日收到; 2023年3月22日收到修改稿)

通过配体后处理法向 CsPbBr<sub>3</sub> 钙钛矿纳米晶中加入油胺-十四烷基膦酸 (OLA-TDPA) 的混合配体获得了 CsPbBr<sub>3</sub>-Cs<sub>4</sub>PbBr<sub>6</sub> 混合材料. 在最佳比例下 (CsPbBr<sub>3</sub>, TDPA 与 OLA 的物质的量的比为 1:1:15) 制备的 CsPbBr<sub>3</sub>-Cs<sub>4</sub>PbBr<sub>6</sub> 钙钛矿纳米晶混合相的光致发光量子产率可达 78%, 荧光寿命长达 476 ns, 且在室温环境下保持稳定性至少 25 d, 在 293 K 和 328 K 之间的 5 个加热-冷却循环中具有良好的热稳定性. 混合纳米晶的形成经历了表面钝化/溶解和重结晶两个阶段: 在第 1 阶段 ( $t \leq 1$  h), OLA-TDPA 混合配体形成了 (RNH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> PO<sub>3</sub> X 型配体与纳米晶表面发生配体交换, 交换后的新配体能与纳米晶表面的 Pb<sup>2+</sup> 紧密的结合且含量较高, 降低了纳米晶表面的缺陷态密度, 提高了 CsPbBr<sub>3</sub> 类球形钙钛矿纳米晶的量子产率和荧光寿命; 在第 2 阶段, 由于部分 PbBr<sub>2</sub> 脱离 CsPbBr<sub>3</sub> NCs 而使其发生了重结晶, 生成了少量六方相 Cs<sub>4</sub>PbBr<sub>6</sub> 纳米晶, 最终获得 CsPbBr<sub>3</sub> 和 Cs<sub>4</sub>PbBr<sub>6</sub> 双相共存的纳米晶, 从而提高了纳米晶的稳定性. 本工作对推动高效稳定的钙钛矿纳米晶的应用具有一定参考价值.

**关键词:** 钙钛矿纳米晶, CsPbBr<sub>3</sub>-Cs<sub>4</sub>PbBr<sub>6</sub> 混合相, 高效稳定, 配体交换, 溶解重结晶

**PACS:** 78.67.Bf, 68.60.Dv, 68.55.A-

**DOI:** 10.7498/aps.72.20230066

## 1 引言

金属卤化物钙钛矿纳米晶拥有优异的性质, 如长的载流子扩散长度、高的吸收系数、窄的光致发光, 以及高的荧光量子效率<sup>[1]</sup>和在可见光谱内的可调节带隙<sup>[2,3]</sup>, 使其在发光二极管<sup>[4-6]</sup>、太阳能电池<sup>[7,8]</sup>、激光器<sup>[9]</sup>等领域展现出极大的应用潜力.

铯铅卤钙钛矿纳米晶 (CsPbX<sub>3</sub> ( $X = \text{Br}, \text{Cl}, \text{I}$ ) NCs) 的合成主要依赖于油胺和油酸作为表面活性剂, 它们分别与纳米晶表面的 Br 和 Cs 原子结合形成配合物. 众多研究表明<sup>[10-12]</sup>, 由于弱相互作用

用这种配合物不能紧密地结合在纳米晶表面, 处于高度表面吸脱附状态, 从而使纳米晶易团聚, 导致钙钛矿纳米晶较差的稳定性. 此外, 钙钛矿材料属于离子型晶体, 其晶体结构对极性溶剂非常敏感, 极易在水气的作用下被破坏, 而且紫外光照、温度以及氧的存在都会使晶体结构遭到破坏. 这些都成为制约钙钛矿纳米晶商业化应用的主要因素.

为了解决 CsPbX<sub>3</sub> NCs 稳定性差的问题, 组分工程、配体工程、表面包覆、器件封装等策略被相继提出和报道, 其中配体工程策略不仅能减少纳米晶的表面缺陷<sup>[13-17]</sup>且能通过发生相变来显著提高纳米晶的稳定性<sup>[18-21]</sup>. 例如 Liang 等<sup>[22]</sup>通过改

\* 国家自然科学基金 (批准号: 62104191) 和西安石油大学研究生创新与实践能力培养计划 (批准号: YCS21112073) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: chenxl@xpsu.edu.cn

‡ 通信作者. E-mail: pxq2336@163.com

变前驱体中油胺的量直接合成了 CsPbBr<sub>3</sub> 和 Cs<sub>4</sub>PbBr<sub>6</sub> NCs 纳米晶. Peng 等<sup>[23]</sup> 通过高温热注射法 (Hot Injection, HI) 法合成得到了 CsPbBr<sub>3</sub> 和 Cs<sub>4</sub>PbBr<sub>6</sub> NCs 共存的混合纳米晶, 与 CsPbBr<sub>3</sub> NCs 相比, CsPbBr<sub>3</sub>-Cs<sub>4</sub>PbBr<sub>6</sub> NCs 具有更高的荧光产率. 然而, 通过一步合成法制备纳米晶时前驱体的化学计量比通常难以控制. 因而, Su 等<sup>[24]</sup> 采用后处理法等向制备好的 CsPbBr<sub>3</sub> NCs 中加入 ZnBr<sub>2</sub> 获得了 CsPbBr<sub>3</sub> 和 Cs<sub>4</sub>PbBr<sub>6</sub> NCs 共存的混合纳米晶, 最终获得的 CsPbBr<sub>3</sub>-Cs<sub>4</sub>PbBr<sub>6</sub> NCs 具有接近 100% 的高荧光量子效率. 研究表明六方相的 Cs<sub>4</sub>PbX<sub>6</sub> NCs 在晶格中具有完全分离单个 [PbBr<sub>6</sub>]<sup>4-</sup> 八面体, 从而具有优越的稳定性<sup>[25]</sup>. 且理论计算也表明 CsPbBr<sub>3</sub> 和 Cs<sub>4</sub>PbBr<sub>6</sub> NCs 共存时的性能要优于 CsPbBr<sub>3</sub> NCs<sup>[26]</sup>. 可见, 通过在 CsPbBr<sub>3</sub> NCs 后处理过程中引入 Cs<sub>4</sub>PbBr<sub>6</sub> 纳米晶, 会对钙钛矿纳米晶的光电性能和稳定性产生显著影响, 但有关于这种材料的简单合成以及形成过程的研究仍然较少.

基于此, 本文采用配体后处理法在 CsPbBr<sub>3</sub> NCs 中加入十四烷基磷酸 (tetradecylphosphonic acid, TDPA) 和油胺 (oleylamine, OLA) 的混合配体 (OLA-TDPA), 获得了 CsPbBr<sub>3</sub>-Cs<sub>4</sub>PbBr<sub>6</sub> 混合相纳米晶 (OLA-TDPA-PNCs), 系统研究了纳米晶的相组成、形貌、光学性质、稳定性, 解释了纳米晶光学性质和稳定性提升原因, 并对形成过程进行探讨.

## 2 实验部分

### 2.1 药品与试剂

溴化铯 (CsBr, 99.9%)、溴化铅 (PbBr<sub>2</sub>, 99%)、十四烷基磷酸 (C<sub>14</sub>H<sub>31</sub>O<sub>3</sub>P, 98%)、N, N-二甲基甲酰胺 (DMF, 99.9%)、油胺 (OLA, 80%—90%) 均采购于 Aladdin 公司; 油酸 (oleic acid, OA, 90%) 采购于 Sigma-Aldrich 公司; 甲苯、乙酸乙酯采购于国药集团化学试剂有限公司.

### 2.2 CsPbBr<sub>3</sub> NCs 的合成

称取 0.4 mmol 的 CsBr 和 0.4 mmol 的 PbBr<sub>2</sub> 加入到搅拌的 10 mL DMF 溶液中, 随后加入 0.5 mL OLA 和 1 mL OA 作为稳定剂和表面活性剂, 将其在一定温度下进行搅拌直至药品完全溶解

即可获得前驱体. 后取 0.1 mL 前驱体快速注入到剧烈搅拌的 1 mL 甲苯溶液中. 待反应 10 s 后, 溶液表现出了强烈的绿色荧光, 停止搅拌即获得 CsPbBr<sub>3</sub> NCs. 后再将钙钛矿纳米晶进行纯化, 向 CsPbBr<sub>3</sub> NCs 溶液中加入 3 倍体积的反溶剂乙酸乙酯, 在 7000 r/min 下离心 4 min 后倒掉上清液, 收集所得沉淀物, 将其在室温真空条件下干燥 12 h.

### 2.3 OLA-TDPA-PNCs 的制备

将干燥的 CsPbBr<sub>3</sub> NCs 重新分散在甲苯相中, 取 0.5 mL 的分散液 (1.72×10<sup>-3</sup> mol/L 的 Pb) 与 0.5 mL 的混合配体溶液 (将 TDPA 和无水 OLA 分散在甲苯溶液中, CsPbBr<sub>3</sub>, TDPA 与 OLA 的物质的量的比为 1:1:15), 混合物在室温下搅拌 1 min, 后静置 24 h, 获得的样品命名为 OLA-TDPA-PNCs. 为了对比配体的影响, 其他实验条件不变, 仅在 CsPbBr<sub>3</sub> NCs 甲苯溶液中加入等物质的量的单一 TDPA 配体和单一 OLA 配体, 样品分别命名为 TDPA-PNCs 和 OLA-PNCs. 然后加入 3 mL 的乙酸乙酯, 在 7000 r/min 下离心 4 min 后倒掉上清液, 收集所得沉淀物, 将其重新分散在甲苯中进行进一步表征.

### 2.4 样品的表征与性能测试

采用 X 射线衍射仪 (XRD, 德国布鲁克, D8 discover) 对样品的晶体结构表征; 采用透射电子显微镜 (TEM, 美国, FEI Talos F200x) 进行表面形貌表征; 通过紫外-可见分光光度计 (UV-vis, 日本岛津, UV-2700) 测量样品的吸收光谱; 利用稳态荧光测试系统 (PL, 美国, Maya 2000Pro) 测量纳米晶的稳态荧光光谱; 采用瞬态稳态荧光光谱仪 (英国爱丁堡, FLS1000) 测得荧光寿命和荧光量子产率 (PL QY); 利用傅里叶变换红外光谱仪 (FTIR, 德国布鲁克, VERTEX 70) 进行红外光谱测试; 采用 X 射线光电子能谱仪 (XPS, 美国赛默飞, ESC-ALAB 250Xi) 测试得到 XPS 图谱.

## 3 结果与讨论

### 3.1 OLA-TDPA-PNCs 的晶体结构和形貌

本文利用配体辅助再沉淀 (ligand-assisted reprecipitation, LARP) 法以 OA 和 OLA 为表面配体合成 CsPbBr<sub>3</sub> 纳米晶. 合成的原始溶液用乙

酸乙酯洗涤去除多余的配体和反应副产物,干燥后再分散在甲苯相中获得 CsPbBr<sub>3</sub> NCs,紧接着在室温下引入 TDPA 与 OLA 的混合配体进行后处理,获得 OLA-TDPA-PNCs.

图 1 为 CsPbBr<sub>3</sub> NCs 和 OLA-TDPA-PNCs 的 XRD 图谱, CsPbBr<sub>3</sub> NCs 和 OLA-TDPA-PNCs 在相同的衍射角上出现了衍射峰,其特征峰位于  $2\theta = 15.2^\circ, 21.4^\circ, 30.4^\circ, 34.2^\circ$  和  $37.6^\circ$ , 分别对应于单斜相 CsPbBr<sub>3</sub> NCs 的 (001), (100), (200), (120) 和 (211) 衍射面. 而 OLA-TDPA-PNCs 样品,除了存在上述的衍射峰外,在  $2\theta = 12.8^\circ, 22.4^\circ, 25.6^\circ, 27.7^\circ, 28.8^\circ, 31.2^\circ$  和  $39.1^\circ$  处还出现了新的衍射峰,与标准 PDF 卡片进行比对,发现这些峰归属于六方相的 Cs<sub>4</sub>PbBr<sub>6</sub> NCs 的特征衍射峰,分别对应于 (110), (113), (300), (024), (131), (223) 和 (134) 的衍射面. 采用面积法计算出 Cs<sub>4</sub>PbBr<sub>6</sub> NCs 的相含量占总相的 8%. 总的来说, XRD 图谱的结果确定了 OLA-TDPA-PNCs 样品存在两种不同的相结构,分别为单斜相的 CsPbBr<sub>3</sub> NCs 和六方相的 Cs<sub>4</sub>PbBr<sub>6</sub> NCs. 而混合配体的存在诱导了 Cs<sub>4</sub>PbBr<sub>6</sub> NCs 的生成.

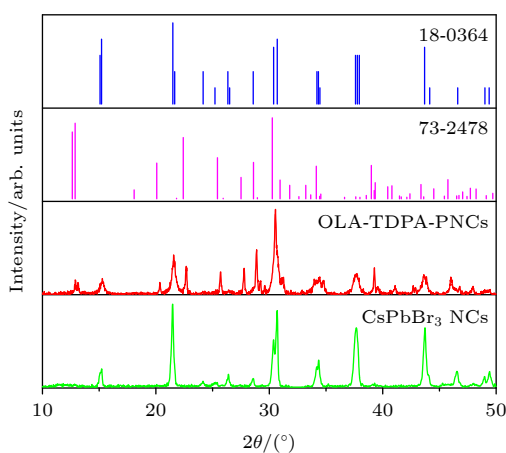


图 1 CsPbBr<sub>3</sub> NCs 和 OLA-TDPA-PNCs 的 X 射线衍射图  
Fig. 1. X-ray diffraction patterns of CsPbBr<sub>3</sub> NCs and OLA-TDPA-PNCs.

为了探究 OLA-TDPA 混合配体对 CsPbBr<sub>3</sub> NCs 的形貌和尺寸影响,利用 TEM 对所得纳米晶样品进行了表征,结果如图 2 所示.从图 2(a) 可以看出, CsPbBr<sub>3</sub> NCs 的主要形貌为纳米立方体,其平均尺寸在 16 nm 左右(见补充材料图 S1 (online)).图 2(b) 所示为 CsPbBr<sub>3</sub> NCs 的高分辨透射电子显微镜图(HRTEM),其晶格条纹间距为 0.29 nm,对应于纳米晶的 (200) 晶面.

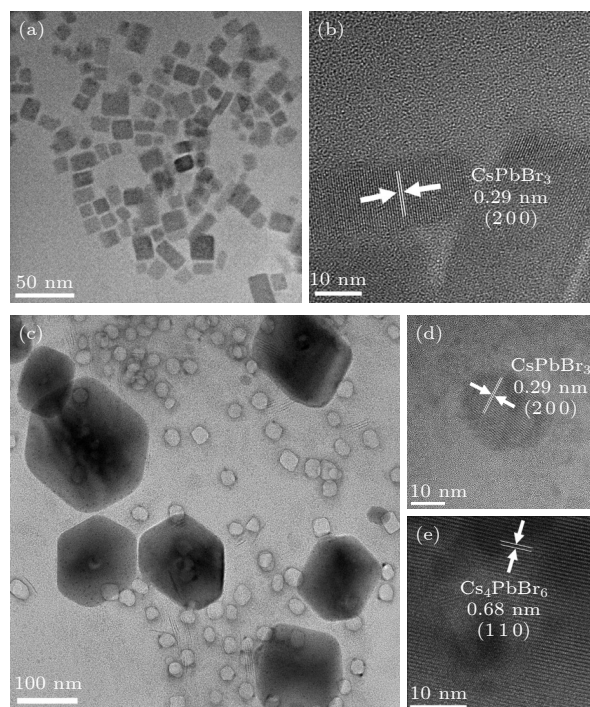


图 2 CsPbBr<sub>3</sub> NCs 的 TEM 图像 (a) 及其对应的 HRTEM 图 (b); OLA-TDPA-PNCs 的 TEM 图像 (c) 及其对应的 HRTEM 图 (d) 和 (e)

Fig. 2. TEM image of CsPbBr<sub>3</sub> NCs (a) and the corresponding HRTEM image (b); TEM image of OLA-TDPA-PNCs (c) and the corresponding HRTEM images (d) and (e).

当加入 OLA-TDPA 配体后, OLA-TDPA-PNCs 样品中出现了类球形形状纳米晶(如图 2(c) 所示),平均尺寸略有增大,主要集中在 19 nm 左右(见补充材料图 S2 (online)).通过图 2(d) 的 HRTEM 结果显示,球形纳米晶的晶格条纹间距为 0.29 nm,与 CsPbBr<sub>3</sub> NCs 的 (200) 晶面相一致,说明这些纳米晶源于 CsPbBr<sub>3</sub>. 而形貌从立方体转变为类球形,主要是由于双配体的出现对纳米晶表面进行了刻蚀,且优先刻蚀溶解立方体的棱角所致[27]. OLA-TDPA-PNCs 样品中还出现了尺寸约为 130 nm、且具有六边形形状的纳米晶(如图 2(c) 所示).据文献[28]报道,六边形的纳米晶为 Cs<sub>4</sub>PbBr<sub>6</sub> NCs. 为了进一步验证,对六边形纳米晶进行了 HRTEM 测试,如图 2(e) 所示.图中显示,六边形纳米晶的晶面间距为 0.68 nm,与 Cs<sub>4</sub>PbBr<sub>6</sub> NCs 的 (110) 晶面相一致.在 OLA-TDPA-PNCs 样品中还出现了一些小黑点,经测量小黑点的尺寸为 3.53 nm,晶面间距为 0.29 nm,如补充材料图 S3 (online) 所示.据文献[29]报道,这些小黑点很可能源于反应产物 PbBr<sub>2</sub>. TEM 结果表明, OLA-TDPA-PNCs 样品中存在两种不同的相结构,与 XRD 结果相一致.

说明通过配体后处理获得了  $\text{CsPbBr}_3$  和  $\text{Cs}_4\text{PbBr}_6$  NCs 双相混合的纳米晶。

### 3.2 OLA-TDPA-PNCs 的光学性质

采用紫外-可见分光光度计 (UV-vis)、稳态荧光光谱仪 (PL)、PLQY 和瞬态荧光光谱仪对 OLA-TDPA-PNCs 样品的光学性质进行了表征, 如图 3 所示. 图 3(a) 显示了  $\text{CsPbBr}_3$  NCs 和 OLA-TDPA-PNCs 分别在日光下和紫外灯照下的荧光发射实物照片. 在普通日光照射下,  $\text{CsPbBr}_3$  NCs 溶液的颜色略偏黄, 而 OLA-TDPA-PNCs 的溶液颜色更加翠绿; 当在紫外灯照射下, OLA-TDPA-PNCs 的荧光颜色相比  $\text{CsPbBr}_3$  NCs 要更加的刺眼, 说明荧光强度很高. 图 3(b) 的 PL 实验表明,  $\text{CsPbBr}_3$  NCs 的荧光发射峰位于 516 nm 处, 半高峰宽 (FWHM) 为 22 nm; 相比而言, OLA-TDPA-PNCs 的荧光发射峰位略有红移, 位于 517 nm, FWHM 值也有所下降, 为 20.6 nm (图 3(b)); 此外还发现, 与  $\text{CsPbBr}_3$  NCs 相比, OLA-TDPA-PNCs 的荧光

强度提高了 2.7 倍. 从溶液态下样品的绝对荧光量子效率 (photoluminescence quantum yield, PLQY) 测试也发现, OLA-TDPA-PNCs 样品的绝对 PLQY 值从 15% ( $\text{CsPbBr}_3$  NCs) 显著提高到 78%. 为了明确荧光强度和 PLQY 的显著提升与添加配体的关系, 在  $\text{CsPbBr}_3$  NCs 中分别加入单一的 OLA 和 TDPA (分别记为 OLA-PNCs 和 TDPA-PNCs), 样品的紫外吸收 (UV-vis) 光谱图和荧光发射 (PL) 图谱如补充材料图 S4(a) 和 S4(b) (online) 所示. 从图 S4(a) 可知,  $\text{CsPbBr}_3$  NCs 在 504 nm 左右出现了带边吸收峰, 该信号为  $\text{CsPbBr}_3$  NCs 的特征吸收. 对比发现, 分别在  $\text{CsPbBr}_3$  NCs 中单独引入 OLA 配体和 TDPA 配体并没有影响相结构, 样品仍保持单斜相, 而同时添加 OLA 和 TDPA 混合配体后, 除了在 504 nm 左右出现明显的  $\text{CsPbBr}_3$  NCs 吸收信号外, 在 315 nm 处出现了新的吸收峰, 该信号的出现表明样品中存在一定量的  $\text{Cs}_4\text{PbBr}_6$  NCs<sup>[30]</sup>(图 3(c)), 现象与 XRD 和 TEM 的结果相一致. 此外, OLA 和 TDPA 这两种配体的单独出

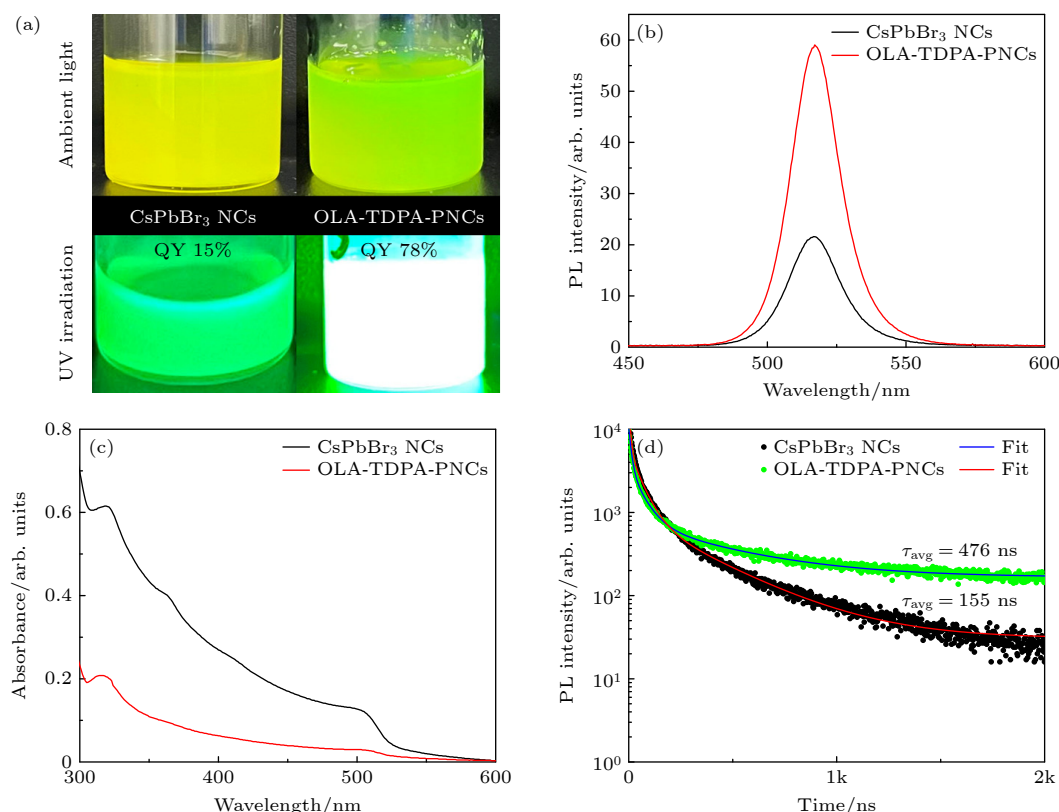


图 3 (a)  $\text{CsPbBr}_3$  NCs 和 OLA-TDPA-PNCs 在日光照射 (上) 和 365 nm 紫外照射下 (下) 的实物照片;  $\text{CsPbBr}_3$  NCs 和 OLA-TDPA-PNCs 的 PL 图谱 (b)、UV-vis 图谱 (c) 和时间衰减曲线 (d)

Fig. 3. (a) Photographs of  $\text{CsPbBr}_3$  NCs and OLA-TDPA-PNCs under ambient light (top) and 365 nm UV irradiation (bottom); PL spectra (b), UV-vis absorption spectra (c), and time-resolved PL decay curves (d) of pristine  $\text{CsPbBr}_3$  NCs and OLA-TDPA-PNCs in hexane.

现对 CsPbBr<sub>3</sub> NCs 的荧光强度和 PLQY 影响行为明显不同, 如补充材料图 S4(b) (online) 所示, OLA 的出现会使得 CsPbBr<sub>3</sub> NCs 的荧光强度稍显增强, 同时 PLQY 提高了 39%; 而 TDPA 的引入会导致荧光强度明显下降, 同时 PLQY 下降了 40%. 因此实验表明, 只有两种配体同时存在才能显著提高钙钛矿纳米晶的荧光强度和 PLQY 值.

为了探讨 OLA-TDPA 配体引入后纳米晶荧光量子产率提高的原因, 采用瞬态荧光光谱仪对 CsPbBr<sub>3</sub> NCs 和 OLA-TDPA-PNCs 进行表征, 获得了时间分辨 PL 衰减曲线, 结果如图 3(d) 所示. 通过三指数函数拟合了 TRPL 衰减曲线, 得到了钙钛矿纳米晶的平均 PL 寿命和拟合参数, 结果如表 1 所列. 拟合函数为<sup>[31]</sup>

$$I(t) = A_1 \exp\left(-\frac{t}{\tau_1}\right) + A_2 \exp\left(-\frac{t}{\tau_2}\right) + A_3 \exp\left(-\frac{t}{\tau_3}\right), \quad (1)$$

其中  $I$ ,  $A_1$ ,  $A_2$  和  $A_3$  是常数;  $\tau_1$  代表本征激子弛豫, 与晶体内部的辐射复合相关;  $\tau_2$  和  $\tau_3$  分别代表激子和声子之间的相互作用、激子和表面缺陷之间的相互作用, 与来自于表面的非辐射复合相关. 纳米晶的平均寿命可表示为

$$\tau_{\text{ave}} = \frac{A_1 \tau_1^2 + A_2 \tau_2^2 + A_3 \tau_3^2}{A_1 \tau_1 + A_2 \tau_2 + A_3 \tau_3}. \quad (2)$$

对于未经配体处理的 CsPbBr<sub>3</sub> NCs 样品, 获得 3 个  $\tau$  值,  $\tau_1$ ,  $\tau_2$  和  $\tau_3$  的对应值为 6.83 ns, 42.13 ns 和 277.42 ns, 平均寿命为 155 ns, 较长的平均寿命 ( $\gg 10$  ns) 表示纳米晶的结晶质量较高, 晶界较少. 与 CsPbBr<sub>3</sub> NCs 相比, OLA-TDPA 混合配体的引入使得 OLA-TDPA-PNCs 样品的平均 PL 寿命延长至 476 ns. 根据 PLQY 和平均 PL 寿命计算了样品的辐射复合衰减常数  $K_r$  和非辐射复合衰减常数  $K_{\text{nr}}$ <sup>[32]</sup>, 如表 1 所示, CsPbBr<sub>3</sub> NCs 的  $K_r$  和  $K_{\text{nr}}$  分别为  $0.97 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$  和  $5.48 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$ , 而 OLA-TDPA-PNCs 的  $K_r$  和  $K_{\text{nr}}$  分别为  $1.64 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$  和  $0.47 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$ . 对比发现, 纳米晶经过双配体处理

后,  $K_r$  值增大近 1 倍, 同时  $K_{\text{nr}}$  值约减小 10/11, 说明新配体能有效钝化表面缺陷, 阻碍载流子的非辐射复合, 从而提高纳米晶的荧光寿命.

此外, 本工作还对 OLA-PNCs 和 TDPA-PNCs 样品进行了 TRPL 测试并获得了时间分辨 PL 衰减曲线, 需要说明的是, OLA-PNCs 和 TDPA-PNCs 样品所使用的初始纳米晶来源于不同批次, 其 TRPL 结果略有不同, 因而分别放置在补充材料图 S4(c) 和 S4(d) (online) 中. 同样采用 (1) 式对曲线进行了三阶拟合, 拟合参数如补充材料表 S1 和 S2 (online) 所列. 与未经处理的 CsPbBr<sub>3</sub> NCs 相比, TDPA-PNCs 样品的平均 PL 寿命约降低 2/3,  $K_{\text{nr}}$  值增大 3 倍, 说明 TDPA 配体的出现导致 CsPbBr<sub>3</sub> NCs 表面的非辐射复合现象更明显; 而 OLA-PNCs 样品的平均 PL 寿命约变大 1 倍,  $K_{\text{nr}}$  值减小 50%. 虽然 OLA 的出现使得纳米晶的非辐射现象有所抑制, 但与 OLA-TDPA-PNCs 样品相比, 当同时添加两种配体时, 钝化效果更为显著. 因此可以初步判定 OLA-TDPA 配体的同时引入能很好地覆盖 CsPbBr<sub>3</sub> NCs 的表面缺陷, 使陷阱态密度明显减小, 有效降低非辐射复合, 显著提高纳米晶的 PLQY.

### 3.3 OLA-TDPA-PNCs 的稳定性研究

钙钛矿纳米晶的稳定性直接影响器件的质量和使用寿命. 众所周知, CsPbBr<sub>3</sub> NCs 具有离子特性, 当处于极端的光照、温度和湿度等环境时, 纳米晶体结构会遭到破坏, 严重影响纳米晶的稳定性. 所以本文通过荧光光谱仪研究了 CsPbBr<sub>3</sub> NCs 和 OLA-TDPA-PNCs 的光稳定性、储存稳定性和热稳定性, 结果如图 4 所示.

图 4(a) 所示为 CsPbBr<sub>3</sub> NCs 和 OLA-TDPA-PNCs 在 365 nm 紫外灯的连续光照下 PL 相对强度随时间变化的曲线 (相对 PL 强度等于  $I_0/I$ , 其中  $I_0$  指纳米晶在某一时刻的 PL 强度,  $I$  指纳米晶的初始 PL 强度). 实验发现, 在紫外灯的连续照射

表 1 CsPbBr<sub>3</sub> NCs 和 OLA-TDPA-PNCs 的荧光寿命拟合

Table 1. Lifetime and fractional contribution of different decay channels for samples of CsPbBr<sub>3</sub> NCs and OLA-TDPA-PNCs.

Sample	$\tau_1/\text{ns}$	$\tau_2/\text{ns}$	$\tau_3/\text{ns}$	$K_{\text{nr}}/(10^6 \text{ s}^{-1})$	$K_r/(10^6 \text{ s}^{-1})$	$K_{\text{nr}}/K_r$	$\tau_{\text{avg}}/\text{ns}$	PLQY/%
CsPbBr <sub>3</sub> NCs	6.83	42.13	277.42	5.48	0.97	5.65	155	15
OLA-TDPA-PNCs	12.56	79.07	824.81	0.47	1.64	0.29	476	78

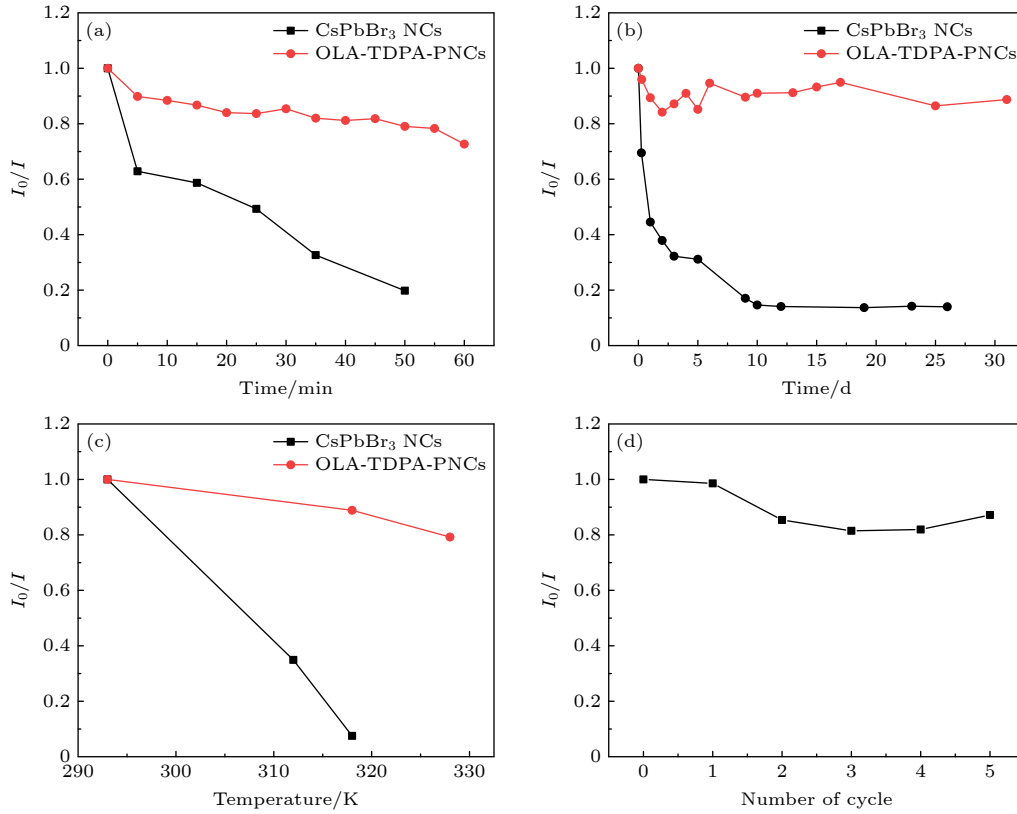


图 4 (a) 在紫外灯的连续照射下, CsPbBr<sub>3</sub> NCs 和 OLA-TDPA-PNCs 的相对 PL 强度随光照时间的变化; (b) 在常温密封条件下连续监测 CsPbBr<sub>3</sub> NCs 和 OLA-TDPA-PNCs 的相对 PL 强度, 持续时间长达 26 d; (c) CsPbBr<sub>3</sub> NCs 和 OLA-TDPA-PNCs 在 298—328 K 时的相对 PL 强度变化; (d) OLA-TDPA-PNCs 在经历 5 次加热-冷却循环的相对 PL 强度变化

Fig. 4. Variations of relative PL intensity of pristine CsPbBr<sub>3</sub> NCs and OLA-TDPA-PNCs under continuous UV 365 nm illumination (a); and stored under ambient conditions with sealing (b). Change of relative PL intensity of CsPbBr<sub>3</sub> NCs and OLA-TDPA-PNCs between 298 and 328 K (c); change of relative PL intensity of OLA-TDPA-PNCs recorded during 5 heating-cooling cycles between 298 and 328 K (d).

下, 甲苯中原始 CsPbBr<sub>3</sub> NCs 的 PL 强度在 60 min 后快速下降到初始强度的 19%, 而 OLA-TDPA-PNCs 的 PL 强度在 60 min 后仍能保持初始强度的 72%, 表现出较好的光稳定性。图 4(b) 所示为样品在常温下存储了 1 个月的 PL 强度变化规律图, 可以看出, OLA-TDPA-PNCs 的 PL 强度在第 10 天和 31 天仍能分别保持在 91% 和 88%, 且第 31 天后 OLA-TDPA-PNCs 的 PL 峰位和 FWHM 分别在 517 nm 和 21 nm 处, 几乎保持不变 (补充材料图 S5 所示 (online))。与此相反的是, CsPbBr<sub>3</sub> NCs 则在第 1 天其荧光强度就下降至初始强度的 44%, 到第 26 天时仅有原始的 14%。结果表明, OLA-TDPA 混合配体对 CsPbBr<sub>3</sub> NCs 表面起到了很好的钝化作用, 使得纳米晶无论在离心前还是离心后其长期稳定性都有显著提高。

图 4(c) 给出了 CsPbBr<sub>3</sub> NCs 和 OLA-TDPA-PNCs 的 PL 强度与温度的依赖性。可以看出, CsPb

Br<sub>3</sub> NCs 的相对 PL 强度在温度从 293 K 升高到 318 K 时出现了荧光猝灭, 而 OLA-TDPA-PNCs 在温度升高至 328 K 时仍可保持初始 PL 强度的 79%。在经历了从 293 K 升高至 328 K 的加热-冷却 5 次循环后, OLA-TDPA-PNCs 的相对 PL 强度在每次加热-冷却循环中平均下降 3.64%, 如图 4(d) 所示。实验表明, OLA-TDPA 混合配体的引入使得 CsPbBr<sub>3</sub> 纳米晶能在 293—328 K 的温度范围时, 保持了较好的热稳定性。此外, 还研究 OLA-TDPA-PNCs 在更大的工作温度范围内 PL 强度的变化。当将样品进一步升温至 383 K 时, OLA-TDPA-PNCs 样品的 PL 强度几乎消失, 荧光完全猝灭 (补充材料图 S6 (online)), 但有趣的是, 当将样品冷却至室温后, 其荧光强度又可恢复至初始的 85%, PL 峰位和 FWHM 均变化不大。OLA-TDPA-PNCs 的高温稳定性可能是因为 TDPA 在纳米晶表面的密度增大, 而形成的保护屏障 [33]。

总体而言, OLA-TDPA-PNCs 样品在甲苯相中具有良好的热稳定性, 且具有较高的耐高温性。

### 3.4 钙钛矿纳米晶性能提升的探讨

为了阐明 OLA-TDPA-PNCs 光学性能和稳定性提升的原因, 采用 FTIR 表征了不同配体与 CsPbBr<sub>3</sub> NCs 之间的相互作用. 如图 5 所示, CsPbBr<sub>3</sub> NCs 样品在 2854 cm<sup>-1</sup> 和 2919 cm<sup>-1</sup> 的振动峰对应 CH<sub>2</sub> 的对称和不对称伸缩振动, 1573 cm<sup>-1</sup> 峰对应 NH<sub>2</sub> 的剪切振动<sup>[34]</sup>, 然而与纯 OLA 相比, 3350 cm<sup>-1</sup> 的 N—H 伸缩振动峰消失, 这与文献<sup>[35]</sup>中观察到 CsPbBr<sub>3</sub> NCs 表面形成 (RNH<sub>3</sub>)<sup>+</sup>Br<sup>-</sup> X 型 NC(X)<sub>2</sub> 配体一致. 在 TDPA-PNCs 中, 出现了 P=O 峰 (V P=O, 1213 cm<sup>-1</sup>), 在 1070 cm<sup>-1</sup> 和 999 cm<sup>-1</sup> 出现不对称和对称的 P—O—(H) 峰 (V<sub>as</sub> P—O—(H) 和 V<sub>s</sub> P—O—(H)), 与纯 TDPA 一系列的特征峰位置相同但强度较低<sup>[36,37]</sup>, 说明 TDPA 与 CsPbBr<sub>3</sub> NCs 无相互作用, TDPA-PNCs 谱图中显示的是清洗过程中残留的少量纯 TDPA 分子.

与纯 TDPA 特征峰相比, 混合配体 OLA-TDPA 谱图中 V P=O(1213 cm<sup>-1</sup>) 完全消失, V<sub>as</sub> P—O—(H) (1070 cm<sup>-1</sup>) 和 V<sub>s</sub> P—O—(H) (999 cm<sup>-1</sup>) 峰变得非常弱, 表明 OLA 和 TDPA 之间发生了相互作用, 可能形成了 PO<sub>3</sub><sup>2-</sup>. 在 OLA-TDPA-PNCs 谱图中, V P=O 信号也完全消失, 在 1002—1083 cm<sup>-1</sup> 范围内出现 V<sub>as</sub> P—O—(H), V<sub>s</sub> P—O—(H) 和 P—O—M 峰, 表明 TDPA 可能与 CsPbBr<sub>3</sub> NCs 表面形成了单齿或多齿磷酸盐配合物. 由 FTIR 结果

可推断, 原始 CsPbBr<sub>3</sub> NCs 表面形成了 [RNH<sub>3</sub>]<sup>+</sup>[RCOO]<sup>-</sup> X 型 NC(X)<sub>2</sub> 配体, 单独加入 TDPA 时无法改变酸碱平衡反应, 不能生成磷酸根, 无法成为表面配体, 而同时加入 OLA 和 TDPA 后, OLA 的质子化导致形成了 PO<sub>3</sub><sup>2-</sup>, 形成的 (RNH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>PO<sub>3</sub> 也属于 X 型 NC(X)<sub>2</sub> 配体, 其具备了表面配体交换的能力.

CsPbBr<sub>3</sub> NCs 以及 TDPA-PNCs 和 OLA-TDPA-PNCs 的 X 射线光电子能谱 (XPS) 如图 6 所示. 从图 6(a) 的 XPS 全谱分析可知, 所有纳米晶除了所含的 Cs, Pb, Br 元素外, 还有相应的配体元素出现, 其中主要元素的物质的量的比如下: CsPbBr<sub>3</sub> NCs 的 Cs/Pb/Br/N 物质的量的比为 1/0.94/3.9/0.58, TDPA-PNCs 的 Cs/Pb/Br/N/P 物质的量的比为 1/1.08/2.43/0.26/0.49, OLA-TDPA-PNCs 的 Cs/Pb/Br/N/P 物质的量的比为 1/1.48/3.24/7.7/5.75. 由表面元素可看出, OLA-TDPA-PNCs 表面的 N 和 P 元素含量明显高于 CsPbBr<sub>3</sub> NCs 和 TDPA-PNCs, 说明油胺和十四烷基磷酸配体含量较高. 同时, 通过对比 3 个样品的高分辨率 XPS 发现 (图 6(b)—(f)), CsPbBr<sub>3</sub> NCs 样品中的 Br 3d 峰分别在 68.36 和 69.49 eV (图 6(d)), N 1s 峰在 401.58 eV (图 6(e)) (源于合成过程中的 OLA 配体); 单独引入 TDPA 配体后, Br 3d 峰移至 68.01 和 69.01 eV, N 1s 峰几乎保持不变, 新出现了 P 2p 峰, 其位置在 133.49 eV, 在纳米晶表面的含量较低, 说明该配体与表面的相互作用较弱; 而 OLA-TDPA-PNCs 样品中的 Br 3d 峰进一步

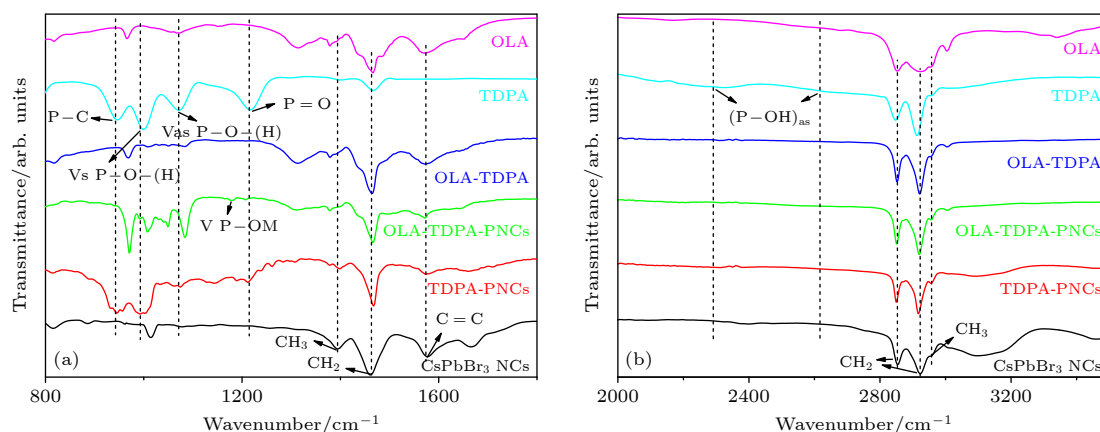


图 5 OLA, TDPA, OLA-TDPA, OLA-TDPA-PNCs, TDPA-PNCs 和 CsPbBr<sub>3</sub> NCs 的 FTIR 光谱 (a) 800—1800 cm<sup>-1</sup>; (b) 2000—3500 cm<sup>-1</sup>

Fig. 5. FTIR spectra of OLA, TDPA, OLA-TDPA, OLA-TDPA-PNCs, TDPA-PNCs and CsPbBr<sub>3</sub> NCs at 800—1800 cm<sup>-1</sup> (a) and (b) 2000—3500 cm<sup>-1</sup>.



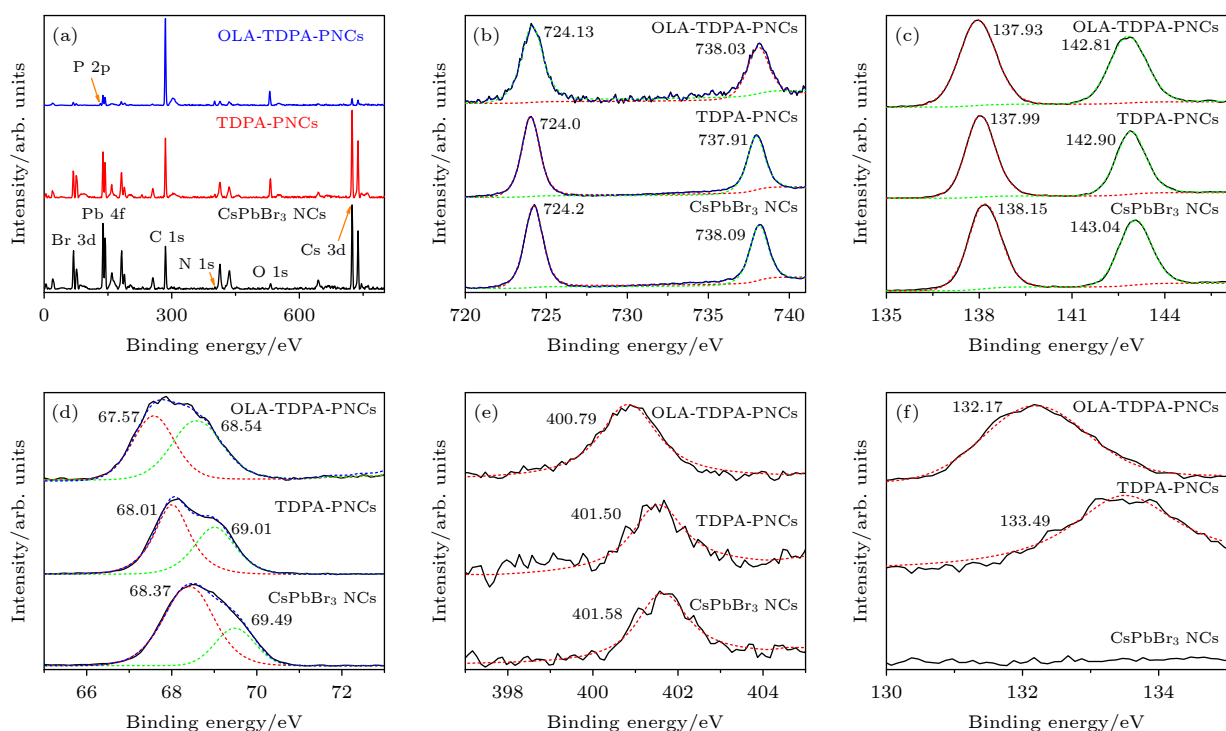


图6 OLA-TDPA-PNCs (上), TDPA-PNCs (中) 和 CsPbBr<sub>3</sub> NCs (下) 的 XPS 光谱图全谱 (a), 以及 Cs 3d (b), Pb 4f (c), Br 3d (d), N 1s (e), P 2p (f) 的 XPS 核级谱

Fig. 6. Survey XPS spectra (a), XPS core level spectra of Cs 3d (b), Pb 4f (c), Br 3d (d), N 1s (e) and P 2p (f) of OLA-TDPA-PNCs (top), TDPA-PNCs (middle) and CsPbBr<sub>3</sub> NCs (bottom).

移至 67.57 和 68.54 eV, N 1s 峰负移至 400.79 eV, 同时 P 2p 峰发生了明显负移, 其位置为 132.17 eV. 这 3 个元素的明显负移 (结合能降低), 说明 OLA 和 TDPA 发生了明显相互作用, 结合 FTIR 分析, 进一步证明通过酸碱平衡反应生成了磷酸盐配体, 该配体属于 X 型配体, 与纳米晶表面具有较高的结合能, 能与原纳米晶表面的配体进行交换, 较高的配体浓度可有效钝化纳米晶表面未配位的 Pb<sup>2+</sup>, 使得表面缺陷态密度明显降低, 从而提高纳米晶的光学特性 [38]. 同时, 由于新配体较为紧密的覆盖在纳米晶表面, 能较好地保护纳米晶不与光、热、水等接触, 显著提高纳米晶的稳定性. 此外, 生成的少量六方相 Cs<sub>4</sub>PbBr<sub>6</sub> NCs 属于零维纳米晶, 也具有较好的稳定性, 对混合纳米晶的稳定性提升也起到促进作用 [39].

### 3.5 混合钙钛矿纳米晶形成过程

采用紫外吸收光谱和荧光光谱仪实时跟踪监测了 CsPbBr<sub>3</sub> 纳米晶原液在 OLA-TDPA 混合配体后处理过程中的变化情况, 结果如图 7 所示. 在 CsPbBr<sub>3</sub> NCs 甲苯溶液中注入 OLA-TDPA 混合

配体 1 h 内 (图 7(a)), OLA-TDPA-PNCs 的吸光度在整个光谱范围内快速下降, 位于 320 nm 的吸收峰逐渐宽化, 而源于 Cs<sub>4</sub>PbBr<sub>6</sub> NCs 的 313 nm 左右的特征峰并未出现. 同时位于 516 nm 的 CsPbBr<sub>3</sub> NCs 的荧光强度逐渐提升约 3 倍, 而峰位仅有轻微的红移, FWHM 由初始的 22 nm 下降至 20.6 nm. 说明在此阶段 OLA-TDPA 混合配体与原有纳米晶表面的配体进行交换, 交换后的新配体含量较高且与纳米晶表面的 Pb<sup>2+</sup> 结合较为紧密, 能有效钝化纳米晶的表面缺陷, 降低缺陷态密度. 同时, 新配体与 PbBr<sub>2</sub> 的强相互作用, 使 PbBr<sub>2</sub> 脱离 CsPbBr<sub>3</sub> NCs, 从而导致六方相 Cs<sub>4</sub>PbBr<sub>6</sub> NCs 的逐渐形成, 然而在此阶段, Cs<sub>4</sub>PbBr<sub>6</sub> NCs 的浓度较低并未被探测到 [40]. 随着反应的进一步进行, 504 nm 处的 CsPbBr<sub>3</sub> NCs 吸收强度变化不大, 对应于 [PbBr<sub>3</sub>]<sup>-</sup> 基团的 320 nm 左右的峰完全消失, 取而代之的是 315 nm 处的吸收峰, 此吸收峰在 2 d 时强度不再变化, 说明六方相 Cs<sub>4</sub>PbBr<sub>6</sub> NCs 已完全生成. 从图 6(b) 的 PL 光谱可知, Cs<sub>4</sub>PbBr<sub>6</sub> NCs 的生成并未导致荧光强度明显下降. 最终使得 OLA-TDPA-PNCs 成为 CsPbBr<sub>3</sub> 和 Cs<sub>4</sub>PbBr<sub>6</sub> NCs 双相共存的纳米晶.

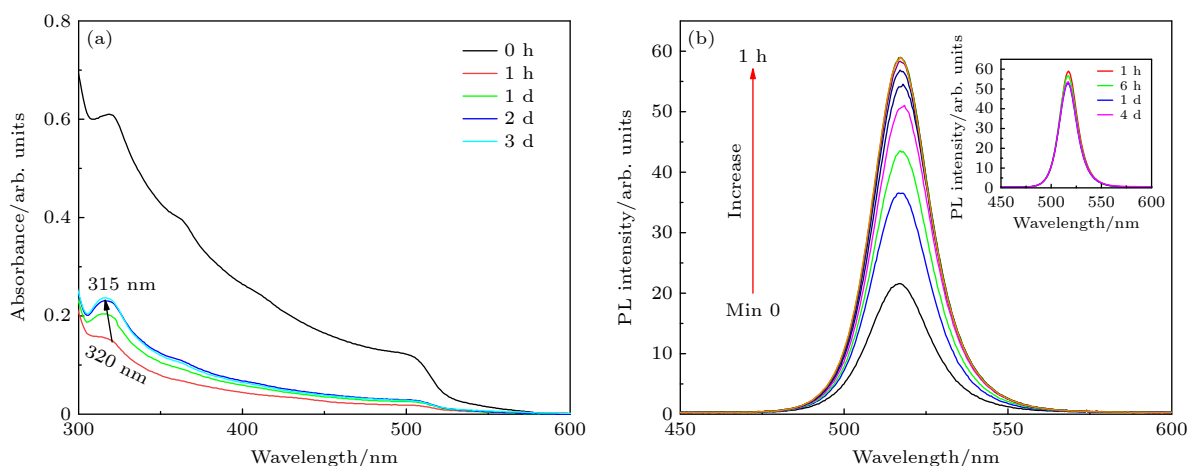


图7 OLA-TDPA-PNCs 随时间变化的光学监测 (a) UV-vis 吸收光谱; (b) 荧光光谱, 内插图为纳米晶在 1—96 h 间的荧光光谱图  
Fig. 7. Optical monitoring of the OLA-TDPA-PNCs over time: (a) UV-vis absorption spectra; (b) PL spectra, inset shows the PL spectra of OLA-TDPA-PNCs between 1 and 96 h.

## 4 结 论

通过在 CsPbBr<sub>3</sub> NCs 后处理过程中添加 OLA-TDPA 混合配体获得了高效稳定的 CsPbBr<sub>3</sub>-Cs<sub>4</sub>PbBr<sub>6</sub> 混合相钙钛矿纳米晶. 混合相纳米晶的形成经历了表面钝化/溶解和重结晶生成混合相钙钛矿纳米晶两个阶段. 在第 1 阶段 ( $\leq 1$  h), OLA 配体与 TDPA 配体混合后形成 (RNH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>PO<sub>3</sub> X 型配体, 然后与 CsPbBr<sub>3</sub> NCs 表面的原配体相互交换, 交换过程中与 Pb<sup>2+</sup> 发生强相互作用, 交换后的新配体密度较高且与纳米晶表面结合较为紧密, 使得纳米晶表面的缺陷有效钝化, 从而使得 OLA-TDPA-PNCs 的荧光强度达到最高, 随着反应的进行, 强相互作用使得部分 PbBr<sub>2</sub> 从晶体表面溶解下来, 逐渐转变为 [PbBr<sub>4</sub>]<sup>2-</sup> 中间态; 在第 2 阶段, 当体系中中间态浓度较高时, 逐渐生成 Cs<sub>4</sub>PbBr<sub>6</sub> NCs. 由于较好的表面缺陷钝化和生成了 CsPbBr<sub>3</sub>-Cs<sub>4</sub>PbBr<sub>6</sub> 混合相钙钛矿纳米晶, OLA-TDPA-PNCs 的光学性质和稳定性都有了显著提高, 与未处理的 CsPbBr<sub>3</sub> NCs 相比, PLQY 从 15% 提高到 78%, 荧光寿命延长至 476 ns, 在普通环境下储存 1 个月其荧光强度仍保持 89%, 以及在经历 298—328 K 的 5 次加热-冷却循环后良好的热稳定性和较高的抗高温性.

## 参考文献

[1] Uddin M A, Mobley J K, Masud A A, Liu T, Calabro R L, Kim D Y, Richards C I, Graham K R 2019 *J. Phys. Chem. C*

- 123 18103
- [2] Nedelcu G, Protesescu L, Yakunin S, Bodnarchuk M I, Grotevent M J, Kovalenko M V 2015 *Nano Lett.* **15** 5635
- [3] Chen X L, Ju B, Jiao H P, Li Y, Zhong Y J 2022 *Acta Phys. Sin.* **71** 096802 (in Chinese) [陈雪莲, 巨博, 焦琥珀, 李燕, 钟玉洁 2022 *物理学报* **71** 096802]
- [4] Meyns M, Peralvarez M, Heuer-Jungemann A, Hertog W, Ibanez M, Nafria R, Genc A, Arbiol J, Kovalenko M V, Carreras J, Cabot A, Kanaras A G 2016 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **8** 19579
- [5] Liu P Z, Chen W, Wang W G, Xu B, Wu D, Hao J J, Cao W Y, Fang F, Li Y, Zeng Y Y, Pan R K, Chen S M, Cao W Q, Sun X W, Wang K 2017 *Chem. Mater.* **29** 5168
- [6] Li S, Shi Z F, Zhang F, Wang L T, Ma Z Z, Yang D W, Yao Z Q, Wu D, Xu T T, Tian Y T, Zhang Y T, Shan C X, Li X J 2019 *Chem. Mater.* **31** 3917
- [7] Wang Y R, Zhang M, Xiao K, Lin R X, Luo X, Han Q L, Tan H R 2020 *J. Semicond.* **41** 051201
- [8] Lin M Y, Ju B, Li Y, Chen X L 2021 *Acta Phys. Sin.* **70** 128803 (in Chinese) [林月明, 巨博, 李燕, 陈雪莲 2021 *物理学报* **70** 128803]
- [9] Li J Z, Dong H X, Xu B, Zhang S F, Cai Z P, Wang J, Zhang L 2017 *Photonics Res.* **5** 457
- [10] Sun S B, Yuan D, Xu Y, Wang A F, Deng Z T 2016 *ACS Nano* **10** 3648
- [11] De Roo J, De Keukeleere K, Hens Z, Van Driessche I 2016 *Dalton Trans.* **45** 13277
- [12] Xiao M, Hao M, Lyu M, Moore E G, Zhang C, Luo B, Hou J, Lipton-Duffin J, Wang L 2019 *Adv. Funct. Mater.* **29** 1905683
- [13] Han D B, Imran M, Zhang M J, Chang S, Wu X G, Zhang X, Tang J L, Wang M S, Ali S, Li X G, Yu G, Han J B, Wang L X, Zou B S, Zhong H Z 2018 *ACS Nano* **12** 8808
- [14] Krieg F, Ochsenbein S T, Yakunin S, Ten Brinck S, Aellen P, Suess A, Clerc B, Guggisberg D, Nazarenko O, Shynkarenko Y, Kumar S, Shih C J, Infante I, Kovalenko M V 2018 *ACS Energy Lett.* **3** 641
- [15] Pan J, Shang Y, Yin J, De Bastiani M, Peng W, Dursun I, Sinatra L, El-Zohry A M, Hedhili M N, Emwas A H, Mohammed O F, Ning Z, Bakr O M 2018 *J. Am. Chem. Soc.* **140** 562
- [16] Bi C H, Kershaw S V, Rogach A L, Tian J J 2019 *Adv. Funct. Mater.* **29** 1902446

- [17] Park S, Cho H, Choi W, Zou H, Jeon D Y 2019 *Nanoscale Adv.* **1** 2828
- [18] Li Z J, Hofman E, Li J, Davis A H, Tung C H, Wu L Z, Zheng W 2017 *Adv. Funct. Mater.* **28** 1704288
- [19] Qiao B, Song P J, Cao J, Zhao S L, Shen Z, Di G, Liang Z Q, Xu Z, Song D, Xu X R 2017 *Nano Energy* **28** 445602
- [20] Quan L N, Quintero-Bermudez R, Voznyy O, Walters G, Jain A, Fan J Z, Zheng X, Yang Z, Sargent E H 2017 *Adv. Mater.* **29** 1605945
- [21] Palazon F, Dogan S, Marras S, Locardi F, Nelli I, Rastogi P, Ferretti M, Prato M, Krahne R, Manna L 2017 *J. Phys. Chem. C* **121** 11956
- [22] Liang W C, Li T, Zhu C C, Guo L D 2022 *Optik* **267** 169705
- [23] Peng X G, Chen J, Wang F C, Zhang C Y, Yang B B 2020 *Optik* **208** 164579
- [24] Su Y, Zeng Q H, Chen X J, Ye W G, She L S, Gao X M, Ren Z Y, Li X M 2019 *J. Mater. Chem. C* **7** 7548
- [25] Akkerman Q A, Abdelhady A L, Manna L 2018 *J. Phys. Chem. Lett.* **9** 2326
- [26] Nie Z H, Gao X Z, Ren Y J, Xia S Y, Wang Y H, Shi Y L, Zhao J, Wang Y 2020 *Nano Lett.* **20** 4610
- [27] Natalia R, Mingrui Y, Paul G, Natalia K, Pavel M, Eckard H, Luis R R, Dmitriy P, Dmitriy K, Zamkov M 2018 *Chem. Mater.* **30** 1391
- [28] Akkerman Q A, Park S, Radicchi E, Nunzi F, Mosconi E, De Angelis F, Brescia R, Rastogi P, Prato M, Manna L 2017 *Nano Lett.* **17** 1924
- [29] Li F, Liu Y, Wang H L, Zhan Q, Liu Q L, Xia Z G 2018 *Chem. Mater.* **30** 8546
- [30] Wang L, Liu H, Zhang Y, Mohammed O F 2020 *ACS Energy Lett.* **5** 87
- [31] Liang Z Q, Zhao S L, Xu Z, Qiao B, Song P J, Gao D, Xu X R 2016 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **8** 28824
- [32] Vallés-Pelarda M, Gualdrón-Reyes A F, Felip-León C, Angulo-Pachón C A, Agouram S, Muñoz-Sanjosé V, Miravet J F, Galindo F, Mora-Seró I 2021 *Adv. Opt. Mater.* **9** 2001786
- [33] Xuan T T, Yang X F, Lou S Q, Huang J J, Liu Y, Yu J B, Li H L, Wong K L, Wang C X, Wang J 2017 *Nanoscale* **9** 15286
- [34] Zhang C, Lian L Y, Zhang J B, Su X M, Liu S S, Gao Y L, Lian Z Y, Sun D Z, Luo W, Zheng H M, Zhang D L 2022 *J. Phys. Chem. C* **126** 4172
- [35] De Roo J, Ibanez M, Geiregat P, Nedelcu G, Walravens W, Maes J, Martins J C, Van Driessche I, Kovalenko M V, Hens Z 2016 *ACS Nano* **10** 2071
- [36] Lushtinets R, Seifert G, Jaehne E, Adler H J P 2007 *Macromol. Symp.* **254** 248
- [37] Son J G, Choi E, Piao Y, Han S W, Lee T G J N 2016 *Nanoscale* **8** 4573
- [38] Sun W, Yun R, Liu Y, Zhang X, Yuan M, Zhang L, Li X 2023 *Small* **19** 2205950
- [39] Wei Y, Cheng Z, Lin J 2019 *Chem. Soc. Rev.* **48** 310
- [40] Liu Z, Bekenstein Y, Orcid X Y, Nguyen S C, Orcid J S, Orcid D Z, Lee S T, Orcid P Y, Orcid W M, Alivisatos A P 2017 *J. Am. Chem. Soc.* **139** 5309

# Preparation and formation process of high efficient and stable CsPbBr<sub>3</sub>-Cs<sub>4</sub>PbBr<sub>6</sub> nanocrystals with mixed phase\*

Chen Xue-Lian<sup>1)†</sup> Jiao Hu-Po<sup>1)</sup> Shen Yan-Bing<sup>1)</sup> Pan Xi-Qiang<sup>2)‡</sup>

1) (*School of Materials Science and Engineering, Xi'an Shiyou University, Xi'an 710065, China*)

2) (*College of Chemistry and Chemical Engineering, Xi'an Shiyou University, Xi'an 710065, China*)

( Received 12 January 2023; revised manuscript received 22 March 2023 )

## Abstract

CsPbBr<sub>3</sub>-Cs<sub>4</sub>PbBr<sub>6</sub> dual-phase nanocrystals are prepared by adding the mixture ligand of oleylamine and tetradecyl-phosphonic acid (OLA-TDPA) to CsPbBr<sub>3</sub> perovskite nanocrystals through ligand post-treatment. The structure, the morphology, optical property and the stability of CsPbBr<sub>3</sub>-Cs<sub>4</sub>PbBr<sub>6</sub> dual-phase nanocrystals are characterized by X-ray diffraction, transmission electron microscopy (high-resolution TEM), UV-vis spectrophotometer, fluorescence spectrophotometer, and transient fluorescence spectrophotometer. The as-obtained nanocrystals have a high photoluminescence quantum yield of 78% and long fluorescence lifetime of 476 ns when prepared at the optimal molar ratio of CsPbBr<sub>3</sub>, TDPA and OLA (1:1:15). Moreover, the nanocrystal is quite stable at room temperature for at least 25 days, and has a good thermal stability in five heating-cooling cycles at temperature in a range between 293 K and 328 K. The formation of dual-phase nanocrystals go through two stages of surface passivation/dissolution and recrystallization to generate CsPbBr<sub>3</sub>-Cs<sub>4</sub>PbBr<sub>6</sub> nanocrystals. In the first stage ( $t \leq 1$  h), the m OLA-TDPA mixing ligand can form (RNH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>PO<sub>3</sub> X type ligand and exchanges with [RNH<sub>3</sub>]<sup>+</sup>-[RCOO]<sup>-</sup> at the surface of CsPbBr<sub>3</sub> nanocrystals, which can effectively passivate surface defects by strong interaction with Pb<sup>2+</sup> and high ligand content at surface, thus improving the quantum yield and fluorescence life of CsPbBr<sub>3</sub> nanocrystals with spherical shape. In the second stage, with the increase of reaction time, PbBr<sub>2</sub> partially dissolves from the surface of CsPbBr<sub>3</sub> nanocrystals, then some CsPbBr<sub>3</sub> nanocrystals transform into lead-depleted Cs<sub>4</sub>PbBr<sub>6</sub> nanocrystals with hexagonal phase, thus improving the stability of nanocrystals. This work has a certain reference value for promoting the applications of high efficient and stable perovskite nanocrystals.

**Keywords:** perovskite nanocrystals, CsPbBr<sub>3</sub>-Cs<sub>4</sub>PbBr<sub>6</sub> mixture, highly efficient and stable, ligand exchange, dissolution-recrystallization

**PACS:** 78.67.Bf, 68.60.Dv, 68.55.A-

**DOI:** 10.7498/aps.72.20230066

\* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 62104191) and the Postgraduate Innovation and Practical Ability Training Program of Xi'an Shiyou University, China (Grant No. YCS21112073).

† Corresponding author. E-mail: [chenxl@xsyu.edu.cn](mailto:chenxl@xsyu.edu.cn)

‡ Corresponding author. E-mail: [pxq2336@163.com](mailto:pxq2336@163.com)