

# 简便合成相可调的 CsPbBr<sub>3</sub>-Cs<sub>4</sub>PbBr<sub>6</sub> 复合纳米晶及相转变过程的原位研究\*

陈雪莲<sup>1)†</sup> 申岩冰<sup>1)</sup> 袁芝聪<sup>1)</sup> 李恺瑞<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) (西安石油大学化学与化工学院, 西安 710065)

(2024 年 2 月 4 日收到; 2024 年 3 月 5 日收到修改稿)

通过改变四正辛基溴化铵 (TOABr) 用量和 Cs/Pb 摩尔比, 在室温下采用一步单溶剂法成功制备出单斜相 CsPbBr<sub>3</sub> 和六方相 Cs<sub>4</sub>PbBr<sub>6</sub> 两种相结构可调的钙钛矿纳米晶. 研究发现, 当 TOABr 浓度较低时 (Cs/Pb/Br = 1:1:4), 体系中主要生成了单斜相的 CsPbBr<sub>3</sub> 纳米立方块, 该立方块主要经历了快速成核、尺寸分布聚焦生长和 Ostwald 熟化生长 3 个阶段, 最终尺寸为 (11.8 ± 1.6) nm. 随着 TOABr 用量的增加, Br<sup>-</sup> 与 Pb<sup>2+</sup> 结合形成 [PbBr<sub>3</sub>]<sup>-</sup> 和少量的 [PbBr<sub>4</sub>]<sup>2-</sup> 络合物, 两种络合物相互竞争. 在成核期和生长早期体系中 [PbBr<sub>3</sub>]<sup>-</sup> 占主导, 因而形成大量的 CsPbBr<sub>3</sub> 纳米晶, 随着反应的进行, 体系中过量的 Br<sup>-</sup> 会与纳米晶中的 Pb 相互作用, 导致 CsPbBr<sub>3</sub> 纳米晶部分转变为具有六边形形状的 Cs<sub>4</sub>PbBr<sub>6</sub> 纳米晶, 同时 [PbBr<sub>4</sub>]<sup>2-</sup> 络合物的存在使得 Cs<sub>4</sub>PbBr<sub>6</sub> 纳米晶继续长大, 最终形成以 CsPbBr<sub>3</sub> 为发光中心的 CsPbBr<sub>3</sub>-Cs<sub>4</sub>PbBr<sub>6</sub> 复合纳米晶. 只有当 TOABr 用量为 0.32 mmol 时所得的 CsPbBr<sub>3</sub>-Cs<sub>4</sub>PbBr<sub>6</sub> 复合纳米晶其光学性能和稳定性表现最佳. 在此浓度下改变 Cs/Pb 摩尔比只影响 CsPbBr<sub>3</sub> 纳米晶和 Cs<sub>4</sub>PbBr<sub>6</sub> 纳米晶在体系中的相对含量, 当 Cs<sub>4</sub>PbBr<sub>6</sub> 纳米晶含量较高时其荧光强度和稳定性相对较差. 该工作对低温可控合成高效稳定的钙钛矿纳米晶提供一定思路.

**关键词:** CsPbBr<sub>3</sub>-Cs<sub>4</sub>PbBr<sub>6</sub> 复合纳米晶, 原位研究, 相转变, 形成动力学

**PACS:** 68.55.A-, 78.47.jd, 78.67.Bf

**DOI:** 10.7498/aps.73.20240247

## 1 引言

全无机钙铅卤钙钛矿纳米晶 (CsPbX<sub>3</sub> (X = Cl, Br, I)PNCs) 具有优异的光学性质<sup>[1-3]</sup>, 如长的载流子扩散长度、高的吸收系数、窄的光致发光、高的荧光量子效率和在可见光谱内的可调节带隙, 使其在光伏、照明、探测和新一代显示领域展现出极大的应用潜力, 也成为科研工作者关注的焦点材料.

自从 2015 年 Protesescu 等<sup>[4]</sup>首次报道采用高温热注入 (hot injection, HI) 法成功合成出 4—15 nm 尺寸可调的 (CsPbX<sub>3</sub> (X = Cl, Br, I)PNCs

纳米立方块, 其发射线宽仅为 12—42 nm、量子产率最高可达 90%, 荧光寿命为 1—29 ns. 随后, 各种制备 CsPbX<sub>3</sub> 纳米晶的方法被相继报道, 如室温配体辅助再沉淀法<sup>[5-7]</sup>、溶剂热法<sup>[8]</sup>、微波辅助法<sup>[9,10]</sup>、超声法<sup>[11,12]</sup>等. 在采用这些方法合成 CsPbX<sub>3</sub> 纳米晶时, 往往会添加有机配体-油酸和油胺作为纳米晶的表面稳定剂, 由于 CsPbX<sub>3</sub> 纳米晶的较强离子特性以及配体与金属离子的弱相互作用, 使得配体在纳米晶表面一直处于高度表面吸附状态, 从而使纳米晶易团聚, 导致钙钛矿纳米晶较差的稳定性<sup>[13-15]</sup>. 此外, 在光、热、空气和极性溶剂存在下纳米晶的结构易遭到破坏发生分解, 造成荧光猝灭.

\* 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: YCS23113077) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: chenxl@xsyu.edu.cn

这些都严重阻碍了纳米晶在光电和光伏领域的工业化应用进程. 因此, 如何提高纳米晶的稳定性成为了目前亟待解决的重要难题.

围绕  $\text{CsPbX}_3$  纳米晶稳定性差的问题, 研究者们开展了大量研究工作, 提出了稳定性提升策略, 如配体的表面钝化<sup>[16-21]</sup>、无机物和高聚物的表面包覆<sup>[22-24]</sup>. 然而这些方法存在操作复杂、制备成本高和难以大规模生产的缺点. 随着研究的不断深入,  $\text{CsPbX}_3$  PNCs 衍生物—“零维”(0D) 铯铅卤双钙钛矿纳米晶 ( $\text{Cs}_4\text{PbX}_6(X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I})\text{PNCs}$ ) 进入了人们的视野. 与  $\text{CsPbBr}_3$  PNCs 相结构不同的是,  $\text{Cs}_4\text{PbBr}_6$  材料中相邻  $[\text{PbBr}_6]^{4-}$  八面体被  $\text{Cs}^+$  完全隔离, 彼此互相独立, 没有电子轨道的耦合作用. 由于  $\text{Cs}_4\text{PbBr}_6$  与  $\text{CsPbBr}_3$  的晶格匹配良好,  $\text{CsPbBr}_3$  能原位转化成  $\text{Cs}_4\text{PbBr}_6$ , 其余  $\text{CsPbBr}_3$  可较好地嵌入在  $\text{Cs}_4\text{PbBr}_6$  基质中而形成  $\text{CsPbBr}_3$ - $\text{Cs}_4\text{PbBr}_6$  NC 复合结构, 由于其独特的嵌入式结构, 纳米晶的稳定性得到了有效提升<sup>[25-27]</sup>. Xu 等<sup>[28]</sup>报道了在采用阴-阳离子交换反应法制备过程中改变温度可获得一系列相占比不同的  $\text{CsPbBr}_3$ - $\text{Cs}_4\text{PbBr}_6$  复合纳米晶. 研究发现, 光致发光量子产率 (PLQY) 会随着立方相  $\text{CsPbBr}_3$  纳米晶含量的增加而提高. Zhao 等<sup>[29]</sup>以  $\text{P}_2\text{O}_5$  为成核剂, 在碲锗酸盐玻璃里采用高温熔融淬火法制备了 0-D  $\text{Cs}_4\text{PbBr}_6$  和 3-D  $\text{CsPbBr}_3$  相结构可调的复合纳米晶, 不仅提高了纳米晶的储存稳定性, 还有效提高了其光、热和水相稳定性. 近期, Wang 等<sup>[30]</sup>报道了将不同浓度的四正辛基溴化铵 (TOABr) 添加到溴化铯和溴化铅的前驱体溶液中, 在室温下制备了相占比可调的  $\text{CsPbBr}_3$ - $\text{Cs}_4\text{PbBr}_6$  复合纳米晶. 研究发现, 复合纳米晶的荧光强度较  $\text{CsPbBr}_3$  纳米晶有了明显提升. 然而, 目前的研究主要聚焦在  $\text{CsPbBr}_3$ - $\text{Cs}_4\text{PbBr}_6$  复合纳米晶的制备及性能方面, 对其形成过程和相结构调控机制报道较少.

基于此, 本文将分别以碳酸铯 ( $\text{CsCO}_3$ )、氧化铅 ( $\text{PbO}$ ) 和四正辛基溴化铵 (TOABr) 作为独立的铯源、铅源和溴源, 在只有油酸 (OA) 作为唯一配体的合成条件下, 通过调节 TOABr 的用量和 Cs/Pb 摩尔比, 成功在甲苯溶剂中制备出单斜相  $\text{CsPbBr}_3$  和六方相  $\text{Cs}_4\text{PbBr}_6$  NCs 占比可调的  $\text{CsPbBr}_3$ - $\text{Cs}_4\text{PbBr}_6$  复合纳米晶. 采用本课题组搭建的具有超高时间分辨能力的原位光致发光 (PL) 测试平台实时监测纳米晶的 PL 光谱随时间

变化曲线, 剖析  $\text{CsPbBr}_3$  NCs 的峰位、峰强、半峰宽的时间演变规律, 对钙钛矿纳米晶的相结构调控机理进行初步探讨.

## 2 实验部分

### 2.1 药品与试剂

碳酸铯 ( $\text{Cs}_2\text{CO}_3$ , 99.9 %)、氧化铅 ( $\text{PbO}$ , 99%)、四正辛基溴化铵 (TOABr, 98%) 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 铯铅溴钙钛矿纳米晶的合成

首先, 将 0.2 mmol  $\text{Cs}_2\text{CO}_3$ , 0.4 mmol  $\text{PbO}$  和 2 mL OA 分别加入到样品瓶中, 在磁力搅拌器上通过加热搅拌使得溶液变为透明. 然后, 称取一定量的 TOABr 粉末, 通过超声将其溶于 2 mL 的甲苯溶剂中, 配置出摩尔量分别为 0.16 mmol, 0.24 mmol, 0.32 mmol, 0.4 mmol 的 TOABr 前驱体溶液. 取 0.2 mL 的含有  $\text{Cs}^+$  和  $\text{Pb}^{2+}$  的前驱体溶液加入到快速搅拌 2 mL 的 TOABr-甲苯溶液中, 经过数秒反应后形成绿色溶液. 为了去除多余的反应副产物及未反应的前驱体, 向合成后的钙钛矿纳米晶中加入 2 倍的乙酸乙酯反溶剂并在 8000 r/min 下离心纯化, 收集所得沉淀物, 并将其分散在 1 mL 甲苯中.

此外, 将溴离子浓度固定为 0.32 mmol 的条件下, 进一步考察了 Cs/Pb 的摩尔比 (2:1, 1:1, 2:3) 对纳米晶的结构、形貌和光学性质的影响, 纳米晶的制备过程同上, 唯一不同的是  $\text{PbO}$  的摩尔量 (0.2 mol, 0.4 mol 和 0.6 mol).

### 2.3 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) 对样品的晶体结构进行表征; 采用透射电子显微镜 (TEM, 日本电子, JEM-2100) 进行样品形貌和尺寸表征; 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 2000 Pro) 测量纳米晶的稳态荧光光谱. 利用本实验室搭建的原位光致发光装置<sup>[21]</sup>监测了纳米晶的荧光光谱随反应时间的变化规律. 每个光谱的时间间隔设置为

100 ms, 在连续监测 80 s 后, 停止搅拌, 原位监测转为离线监测, 继续连续监测 72 h.

### 3 结果与讨论

#### 3.1 Br<sup>-</sup>对纳米晶光学性质、相结构和形貌的影响

首先考察了 Br 的用量对产物光学性质的影响, 将 Cs/Pb 的摩尔比固定为 1:1, 通过改变 Br<sup>-</sup> 的摩尔浓度为 0.16 mmol, 0.24 mmol, 0.32 mmol 和 0.4 mmol 来合成钙钛矿纳米晶. 随后, 结合 PL 和 UV-vis 探究了不同溴用量对反应 80 s 后的纳米晶光学性质的影响, 结果如图 1 所示. 图 1(a) 是对其进行荧光测试得到的 PL 谱图, 对数据进行归一化处理后可以清楚地看到, 除 Br 的摩尔量为 0.4 mmol 时合成的样品其荧光峰出现在 513 nm 且峰形不对称外, 其余溴用量下样品的荧光峰均表现出尖锐且对称的特点, 这 3 组样品随着溴用量的增加, 荧光峰峰位依次为 514 nm, 516 nm 和 516 nm. 从未归一化的 PL 谱图可以看出 (见补充材料图 S1(a) (online)), 样品的荧光强度随着 Br<sup>-</sup> 摩尔浓度的增大出现先上升后明显下降的现象, 当浓度为 0.32 mmol 时荧光强度值最高. 这 4 个样品在自然光和紫外灯照射下的光学照片也显示 (图 S1(b) (online)), 当浓度为 0.16 mmol 时, 样品在自然光下为浅黄色, 紫外灯照射后发出淡淡的绿色荧光; 随着 Br 浓度的增大 (0.24 mmol 和 0.32 mmol), 自然光下样品的黄颜色加深, 而在紫外灯照射下发出亮绿色, 0.32 mmol 时亮绿色更明显; 当 Br<sup>-</sup> 浓度进一步提高到 0.4 mmol 时, 样品在自然光下的

颜色接近乳白色, 紫外灯照射下的荧光非常弱. 通过对样品进行量子产率 (PLQY) 测试发现, 纳米晶的 PLQY 值可从 Br 浓度为 0.16 mmol 时的 9% 明显提高到 Br 浓度为 0.32 mmol 时的 58%, 然后显著降低到 2% (0.4 mmol). 说明 Br<sup>-</sup> 浓度在 0.32 mmol 时样品呈现出较好的光学性能.

图 1(b) 为纳米晶样品的 UV-vis 吸收光谱图, 4 组样品均在 510 nm 左右出现 CsPbBr<sub>3</sub> NCs 的特征吸收峰, 但随着溴用量增加该吸收峰变得越来越不明显; 与此同时, 在 314 nm 处出现典型的 Cs<sub>4</sub>PbBr<sub>6</sub> NCs 特征吸收峰. 这说明当 Br<sup>-</sup> 的用量  $\geq 0.32$  mmol 时, 同时存在 CsPbBr<sub>3</sub> 和 Cs<sub>4</sub>PbBr<sub>6</sub> 两种纳米晶的特征吸收信号, 且随着溴用量的增加, 源于 Cs<sub>4</sub>PbBr<sub>6</sub> 相的 314 nm 的吸收信号会明显增强, 表明体系中生成的 Cs<sub>4</sub>PbBr<sub>6</sub> 相的数量明显增加. 已有大量文献报道 [31,32], 零维的 Cs<sub>4</sub>PbBr<sub>6</sub> 材料自身在绿光区无荧光发射, 而 PL 光谱观察到在 516 nm 左右的发光可能源于零维六方相中的发射中心, 也可能源于体系中存在的少量单斜相纳米晶.

随后, 对 4 个样品进行 TEM 表征, 以确定在不同溴用量下所得纳米晶的形貌, 结果如图 2 所示. 图 2(a) 为溴用量 0.16 mmol 时样品的 TEM 结果, 图中只呈现出单一的 CsPbBr<sub>3</sub> 纳米立方块形貌, 尺寸为  $(11.8 \pm 1.6)$  nm; 当溴用量增加到 0.24 mmol 时 (图 2(b)), 其样品形貌依旧为纳米立方块型, 但尺寸减小到  $(9.6 \pm 2.1)$  nm. 而随着溴用量的继续增加 (0.32 mmol 和 0.4 mmol), 图中以六边形形貌为主, 表明有大量的 Cs<sub>4</sub>PbBr<sub>6</sub> 纳米晶生成 [33], 其六边形尺寸为  $(23.7 \pm 2.3)$  nm, 结果

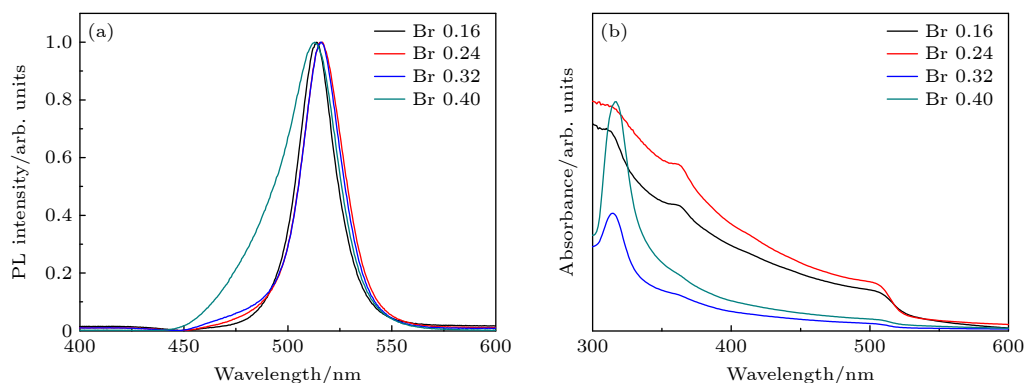


图 1 不同 TOABr 用量下所得铯铅溴纳米晶溶液的 PL 光谱 (a) 和 UV-vis 吸收光谱 (b)

Fig. 1. (a) PL spectra (a) and UV-vis absorption spectra (b) of cesium lead bromide nanocrystal suspension at different dosages of TOABr.



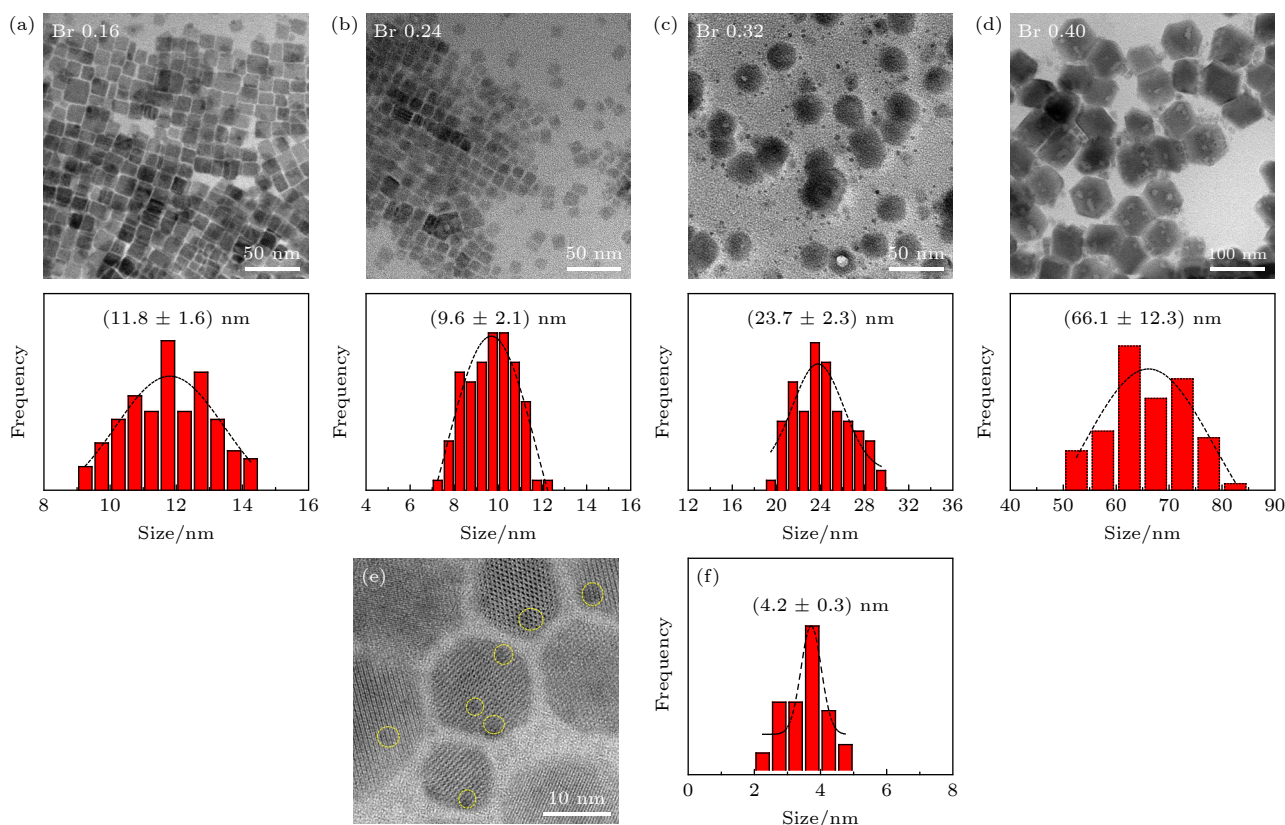


图2 (a)–(d) 不同 TOABr 用量下所得铯铅溴纳米晶的 TEM 表征和晶粒尺寸统计结果, 其中 (a) Br 0.16 mmol; (b) Br 0.24 mmol; (c) Br 0.32 mmol; (d) Br 0.4 mmol; (e) 为图 (c) 中选择的任意样品区域的 HRTEM 图 (黄色线圈为出现小黑点区域), (f) 为小黑点晶粒的尺寸分布图

Fig. 2. TEM images and the corresponding histograms of cesium lead bromide nanocrystals synthesized at different dosages of TOABr: (a) Br 0.16 mmol, (b) Br 0.24 mmol, (c) Br 0.32 mmol, and (d) Br 0.4 mmol. (e) HRTEM image of sample in panel (c) (the yellow circles represent the small black dots); (f) size distribution of the small black dots from panel (e).

与 UV-vis 相一致. 仔细观察发现, 六边形表面可清楚看见有较多小黑点分布 (图 2(c)); 而图 2(d) 中的六边形表面小黑点数量明显减小, 六边形尺寸高达  $(66.1 \pm 12.3)$  nm, 尺寸均匀性也明显变差. 为了明确这些小黑点的来源, 对溴用量为 0.32 mmol 的样品进行 HRTEM 表征, 结果如图 2(e) 所示, 这些黑点并不具备明显的衍射条纹. 随后通过对它们的尺寸进行测量, 如图 2(f) 显示其尺寸为  $(4.2 \pm 0.3)$  nm, 这与 Wang 等<sup>[31]</sup> 报道结果基本一致. 因此, 确定这些小黑点主要是源于体系中的 CsPbBr<sub>3</sub> 钙钛矿纳米晶 (图中黄色圆圈区域), 起到 Cs<sub>4</sub>PbBr<sub>6</sub> NCs 发射中心的角色, 这也解释了溴用量为 0.32 mmol 时样品的荧光发射能力较强的主要原因.

通过 XRD 对纳米晶的相结构进行了表征分析, 结果如图 3 所示, 最顶部为 Cs<sub>4</sub>PbBr<sub>6</sub> NCs 的六方相标准卡片 (JCPDS No.73-2487), 最底部为 CsPbBr<sub>3</sub> NCs 的单斜相标准卡片 (JCPDS No.18-0364), 随着溴用量的增加, 衍射峰的位置发生明显

变化. 在溴用量分别为 0.16 和 0.24 mmol 时, 样品中仅能观察到单斜相 CsPbBr<sub>3</sub> NCs 的特征衍射峰, 分别为  $2\theta = 15.2^\circ, 21.2^\circ, 24.2^\circ, 30.4^\circ, 34.2^\circ, 37.6^\circ, 43.6^\circ$ , 依次归属于 (001), (100), (110), (200), (120), (211) 和 (202) 的衍射晶面. 而在溴用量为 0.4 mmol 的样品中, 分别在  $2\theta$  为  $12.8^\circ, 20.2^\circ, 22.5^\circ, 25.4^\circ, 27.5^\circ, 28.7^\circ, 30.4^\circ, 34.2^\circ, 39.1^\circ$  出现明显的衍射信号, 与六方相的特征衍射峰相吻合, 说明此时主要以 Cs<sub>4</sub>PbBr<sub>6</sub> NCs 为主, 这些峰被归属于六方相的 (110), (202), (113), (300), (024), (131), (214), (223) 和 (134) 衍射晶面. 但在溴用量为 0.32 mmol 的样品中, 同时出现单斜相和六方相的衍射信号, 说明样品中同时存在两种相结构. 为了更直观比较溴用量对所得纳米晶的相结构影响, 对 XRD 衍射峰采用面积法进行了计算<sup>[28]</sup>, 分别获得了 CsPbBr<sub>3</sub> 和 Cs<sub>4</sub>PbBr<sub>6</sub> 相的相对含量, 结果如表 1 所列. 从表 1 可以看到, 随着溴用量的增加, CsPbBr<sub>3</sub> 相占比从 96% 逐渐减小到 17%, 而 Cs<sub>4</sub>PbBr<sub>6</sub> 相的占比逐渐

增大到 83%. 更有趣的是, 我们发现只有在溴用量分别为 0.32 和 0.4 mmol 的样品中出现了不属于单斜相  $\text{CsPbBr}_3$  NCs 和六方相  $\text{Cs}_4\text{PbBr}_6$  NCs 的衍射峰, 其峰位位于  $23.8^\circ$ . 经过与标准卡片进行对比, 发现该峰属于  $\text{PbBr}_2$  (JCPDS No.31-0679) 的特征衍射峰. 这说明, 随着溴用量增大而出现的  $\text{Cs}_4\text{PbBr}_6$ , 很可能是因为  $\text{Pb}^{2+}$  与体系中  $\text{Br}^-$  结合引起  $\text{Pb}^{2+}$  被带出使体系成为贫铅环境所致.

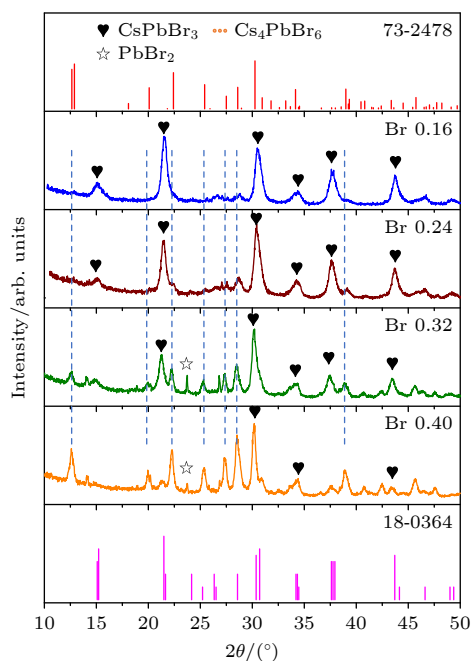


图 3 不同 TOABr 用量下所得铯铅溴钙钛矿纳米晶的 XRD 图谱

Fig. 3. X-ray diffraction patterns of cesium lead bromide nanocrystals synthesized at different dosages of TOABr.

表 1 不同 TOABr 用量下所得纳米晶中单斜相  $\text{CsPbBr}_3$  和六方相  $\text{Cs}_4\text{PbBr}_6$  的相占比

Table 1. Proportion of  $\text{CsPbBr}_3$  and  $\text{Cs}_4\text{PbBr}_6$  in nanocrystals synthesized at different dosages of TOABr.

	溴用量/mmol			
	0.16	0.24	0.32	0.4
$\text{CsPbBr}_3$ 相占比/%	96	89	58	17
$\text{Cs}_4\text{PbBr}_6$ 相占比/%	4	11	42	83

为了验证这一猜想, 通过 UV-vis 和 PL 对体系中  $\text{Pb}^{2+}$  与  $\text{Br}^-$  的结合情况进行了考察. 首先将 0.4 mmol 的  $\text{PbO}$  单独溶于油酸 (OA), 随后将  $\text{Pb-OA}$  前驱体按制备纳米晶所需的相同量加入到 TOABr-甲苯溶液中, 充分搅拌混合后得到了  $\text{Br}^-$  含量不同的 4 组溶液, 颜色均表现出淡黄色. PL 结果显示, 这些溶液都不具备荧光特性. 随后, 对

这些溶液进行了 UV-vis 测试, 结果如图 4 所示. 可以看出, 甲苯相的 TOAB 溶液不存在吸收信号. 而 4 组溶液均在 310 nm 出现明显的吸收峰, 并且吸收峰强度出现明显不同, 溴用量为 0.16 mmol 的溶液吸收值最高, 其余 3 组溶液吸收值按从大到小依次为 0.4 mmol, 0.32 mmol 和 0.24 mmol 的. 同时, 这 3 组溶液在 355 nm 左右还存在明显的凸起, 其凸起程度会随着溴用量的增大而变强. 结合文献 [34,35] 报道, 确定了 310 nm 处的吸收峰源于  $\text{Pb}^{2+}$  与  $\text{Br}^-$  结合产生的  $[\text{PbBr}_3]$  络合物, 而 355 nm 处的峰则源于  $[\text{PbBr}_4]^{2-}$  络合物的吸收信号. 该吸收信号变强反映了  $[\text{PbBr}_4]^{2-}$  络合物的含量会随着溴用量的增加而提高. 实验结果表明,  $\text{PbO}$  与 TOABr 混合后非常容易结合, 再结合 XRD 中六方相样品中出现的  $\text{PbBr}_2$  衍射峰现象, 证明溴含量增加所导致的零维钙钛矿纳米晶生成, 主要是  $\text{PbO}$  与过量的 TOABr 形成了  $\text{PbBr}_2$  及铅溴络合物所致.

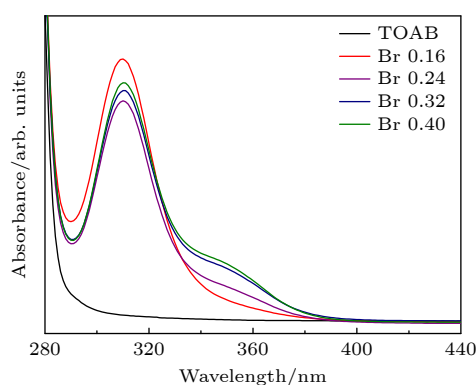


图 4 不同浓度的 TOABr 前驱体与  $\text{Pb-OA}$  前驱体混合所得溶液的 UV-vis 图

Fig. 4. UV-vis absorption spectra of the solution obtained by mixing  $\text{Pb-OA}$  precursor and different concentration of TOABr precursor.

### 3.2 Cs/Pb 摩尔比对纳米晶光学性质、相结构和形貌的影响

通过改变 TOABr 用量的实验发现, TOABr 的浓度对钙钛矿纳米晶的相结构有显著调节作用, 当 TOABr 用量为 0.32 mmol 时, 生成的  $\text{CsPbBr}_3$ - $\text{Cs}_4\text{PbBr}_6$  纳米复合结构中单斜相和六方相的占比分别为 58% 和 42%, 此时样品的荧光强度较强, PLQY 值最高, 展现出较好的荧光特性. 将溴的用量固定在 0.32 mmol, 进一步考察了 Cs/Pb 摩尔比对纳米晶相结构及光学性质的影响.

图 5 给出了不同 Cs/Pb 摩尔比下合成的钙钛矿纳米晶的 PL 光谱和 UV-vis 吸收光谱. 从图 5(a) 的 PL 谱图可以看出, 随着 Cs/Pb 摩尔比从 2:1 逐渐增加到 2:3, 所有样品均能观察到尖锐的荧光发射峰, 峰位从 517 nm 蓝移到 512 nm 处, 且荧光强度呈现出先增加后明显下降的现象, 当 Cs/Pb 摩尔比为 2:2 时荧光强度最高. 不同 Cs/Pb 摩尔比对钙钛矿纳米晶的吸收光谱也有显著影响 (图 5(b)). 当 Cs/Pb 摩尔比  $< 1$  时, 其吸收峰在 314 nm 处出现, 随后出现较长的拖尾, 在 510 nm 附近并未出现较为明显的  $\text{CsPbBr}_3$  NCs 吸收峰; 当 Cs/Pb 摩尔比为 1 时, 除在 314 nm 处存在  $\text{Cs}_4\text{PbBr}_6$  相吸收峰外, 还在 510 nm 左右出现较为明显的  $\text{CsPbBr}_3$  结构的吸收信号; 而当 Cs/Pb 摩尔比  $> 1$  时, 其 314 nm 处的吸收峰较为尖锐且强度较高, 但在 510 nm 左右的吸收峰信号较弱. 补充材料图 S2 (online) 展示了不同 Cs/Pb 摩尔比下合成的纳米晶液体样品在自然光下和紫外灯照射下颜色变化的光学图片. 结果显示, Cs/Pb 摩尔比为 2:1 的样品接近乳白色, 紫外灯照射下的荧光表现也相对较

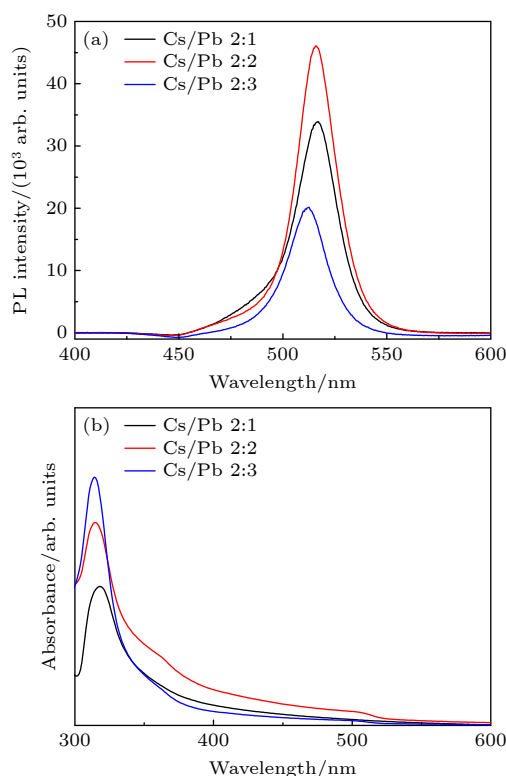


图 5 不同 Cs/Pb 摩尔比下所得铯铅溴纳米晶溶液的 (a) PL 光谱和 (b) UV-vis 吸收光谱

Fig. 5. (a) PL spectra and (b) UV-vis absorption spectra of cesium lead bromide nanocrystal suspension at different molar ratio of Cs/Pb.

弱, 而 Cs/Pb 摩尔比为 2:2 的样品其颜色呈现出亮绿色, 紫外灯照射下荧光颜色也很强, 当 Cs/Pb 摩尔比为 2:3 时样品的颜色介于两者之间, 这些变化规律与 PL 结果相一致.

图 6 为不同 Cs/Pb 摩尔比下钙钛矿纳米晶的 XRD 谱图. 谱图中同样给出了单斜相钙钛矿 (JCPDS No.18-0364) 的标准卡片和六方相  $\text{Cs}_4\text{PbBr}_6$  型 (JCPDS No.73-2478) 的标准卡片. 当 Cs/Pb 摩尔比为 2:2 时, 3.1 节已讨论过, 此时存在单斜相和六方相共存, 且两相之比为 6:4. 当 Cs/Pb 摩尔比为 2:1 时, 分别在  $2\theta = 12.8^\circ, 20.2^\circ, 22.5^\circ, 25.4^\circ, 27.5^\circ, 28.7^\circ, 30.4^\circ, 34.2^\circ$  和  $39.1^\circ$ , 这些峰被归属于六方相的 (110), (202), (113), (300), (024), (131), (214), (223) 和 (134) 晶面, 确定其相结构主要为六方相. 而当 Cs/Pb 摩尔比为 2:3 时, 两种相结构的特征衍射峰均存在, 除上面提到的六方相的特征衍射峰外, 还包括单斜相的  $2\theta = 21.2^\circ, 30.4^\circ, 37.6^\circ$  和  $43.6^\circ$  的衍射峰, 依次归属于 (100), (200), (211) 和 (202) 晶面. 与 Cs/Pb 比为 2:2 时的结果相比, 在相同测试条件下单斜相衍射峰的强度相对降低. 为此, 对不同 Cs/Pb 摩尔比下所得纳米晶的相结构占比进行了研究, 通过采用同样的面积法计算得到  $\text{CsPbBr}_3$  和  $\text{Cs}_4\text{PbBr}_6$  相的相对含量, 结果如表 2 所列. 这些现象说明, 当 Cs/Pb 摩尔比  $< 1$  时,

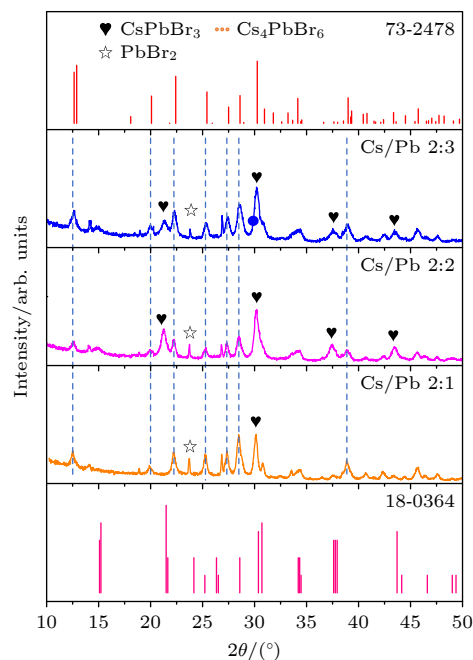


图 6 不同 Cs/Pb 摩尔比下所得铯铅溴纳米晶的 XRD 图

Fig. 6. X-ray diffraction patterns of cesium lead bromide nanocrystals synthesized at different molar ratio of Cs/Pb.



纳米晶更倾向于生成双钙钛矿相, 而当 Cs/Pb 摩尔比  $\geq 1$  时, 单钙钛矿相逐渐出现, 相结构呈现出一种单斜相和六方相混合的结构, 且当 Cs/Pb 摩尔比为 1:1 时, 单斜相的量最多、光学性能最好.

表 2 不同 Cs/Pb 摩尔比下所得纳米晶中 CsPbBr<sub>3</sub> 相和 Cs<sub>4</sub>PbBr<sub>6</sub> 相的占比情况

Table 2. Proportion of CsPbBr<sub>3</sub> and Cs<sub>4</sub>PbBr<sub>6</sub> in nanocrystals synthesized at different molar ratio of Cs/Pb.

	Cs/Pb 摩尔比		
	2:1	2:2	2:3
CsPbBr <sub>3</sub> 相占比/%	15	58	28
Cs <sub>4</sub> PbBr <sub>6</sub> 相占比/%	85	42	72

此外, 还发现 3 组样品中都存在源于 PbBr<sub>2</sub> 的 23.8°衍射峰, 为了验证 Cs/Pb 摩尔比对 Pb<sup>2+</sup> 和 Br<sup>-</sup> 结合情况产生的影响, 同样采用 UV-vis 对 Pb-OA 和 TOABr-甲苯的混合溶液的吸收行为进行表征, 结果如补充材料图 S3 (online) 所示. 3 组溶液均出现 [PbBr<sub>3</sub>]<sup>-</sup> 络合物的 310 nm 吸收峰, 且随着铅量的增加, 吸收值逐渐增大. 而 355 nm 处 [PbBr<sub>4</sub>]<sup>2-</sup> 络合物的吸收峰则呈现相反的规律, 随着 Pb 量的增大, 吸收峰逐渐不明显.

图 7 给出了不同 Cs/Pb 摩尔比下合成的纳米晶样品的微观形貌图. 其中图 7(a) 为 Cs/Pb 比为 2:1 时所对应的 TEM 图, 样品的形貌主要为六边形的 Cs<sub>4</sub>PbBr<sub>6</sub> NCs, 其尺寸为  $(9.8 \pm 1.4)$  nm. 当 Cs/Pb 摩尔比为 2:2 时, 如图 7(b) 所示, 样品的形

貌依旧为六边形 Cs<sub>4</sub>PbBr<sub>6</sub> NCs, 但尺寸增大到  $(23.7 \pm 2.3)$  nm, 还观察到 Cs<sub>4</sub>PbBr<sub>6</sub> NCs 上分布着较多小黑点. 而当 Cs/Pb 摩尔比为 2:3 时, 其形貌如图 7(c) 所示, 虽仍保持六边形但却出现明显的团聚现象, 尺寸为  $(22.5 \pm 3.1)$  nm, 小黑点数目明显较少.

### 3.3 不同 Br<sup>-</sup>用量和 Cs/Pb 摩尔比对纳米晶生长动力学的影响

3.1 和 3.2 节系统研究了 TOABr 用量和 Cs/Pb 摩尔比对纳米晶的光学性质、相结构和形貌的影响, 研究表明, 调节 Br<sup>-</sup>用量和 Cs/Pb 摩尔比可以实现单斜相 CsPbBr<sub>3</sub> NCs 和六方相 Cs<sub>4</sub>PbBr<sub>6</sub> 纳米晶间的相转变, 当单斜相 CsPbBr<sub>3</sub> NCs 占比为 58% 时样品的光学性能最优. 为了深入理解纳米晶相转变机理, 采用实验室搭建的原位 PL 测试平台, 实时跟踪了不同溴用量和 Cs/Pb 摩尔比下所得纳米晶快速形成过程中 PL 光谱的演变过程, 将在线监测时间设置为 80 s, 每个样品点采集的时间间隔为 100 ms, 反应进行到 80 s 后采用离线模式跟踪监测到 72 h.

图 8 为不同 TOABr 用量下制备的纳米晶的原位 PL 光谱, 其中图 8(a), (b) 分别为 TOABr 用量为 0.16 和 0.24 mmol 时合成的 CsPbBr<sub>3</sub> 纳米晶的原位 PL 光谱 ( $t < 80$  s) 和离线 PL 光谱 (插图). 从图 8(a), (b) 可以看出, 在 0.1 s 时两样品都出现峰形对称的荧光发射峰, 峰位分别在 472 nm 和

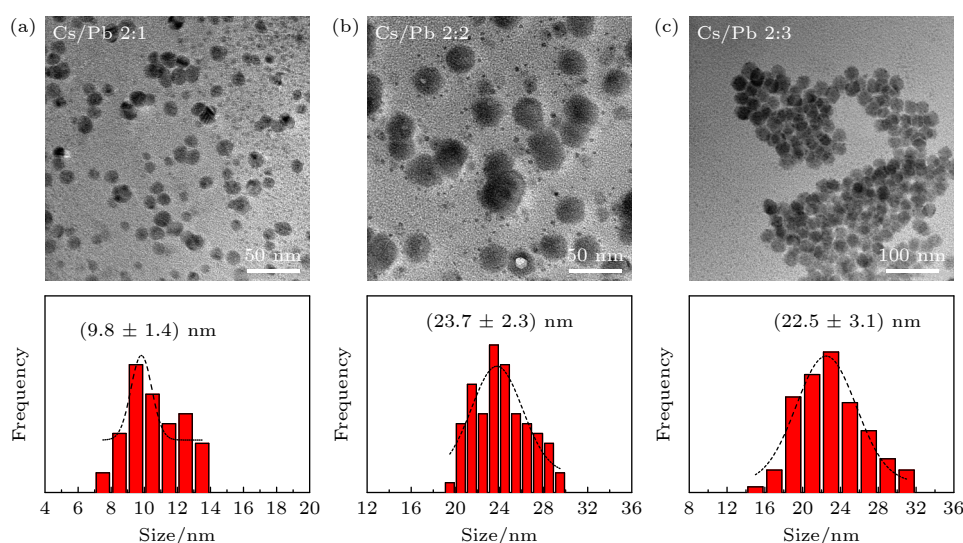


图 7 不同 Cs/Pb 摩尔比下所得铯铅溴纳米晶的 TEM 表征结果和尺寸分布图 (a) 2:1; (b) 2:2; (c) 2:3

Fig. 7. TEM images and the corresponding histograms of cesium lead bromide nanocrystals synthesized at different molar ratio of Cs/Pb: (a) 2:1; (b) 2:2; (c) 2:3.

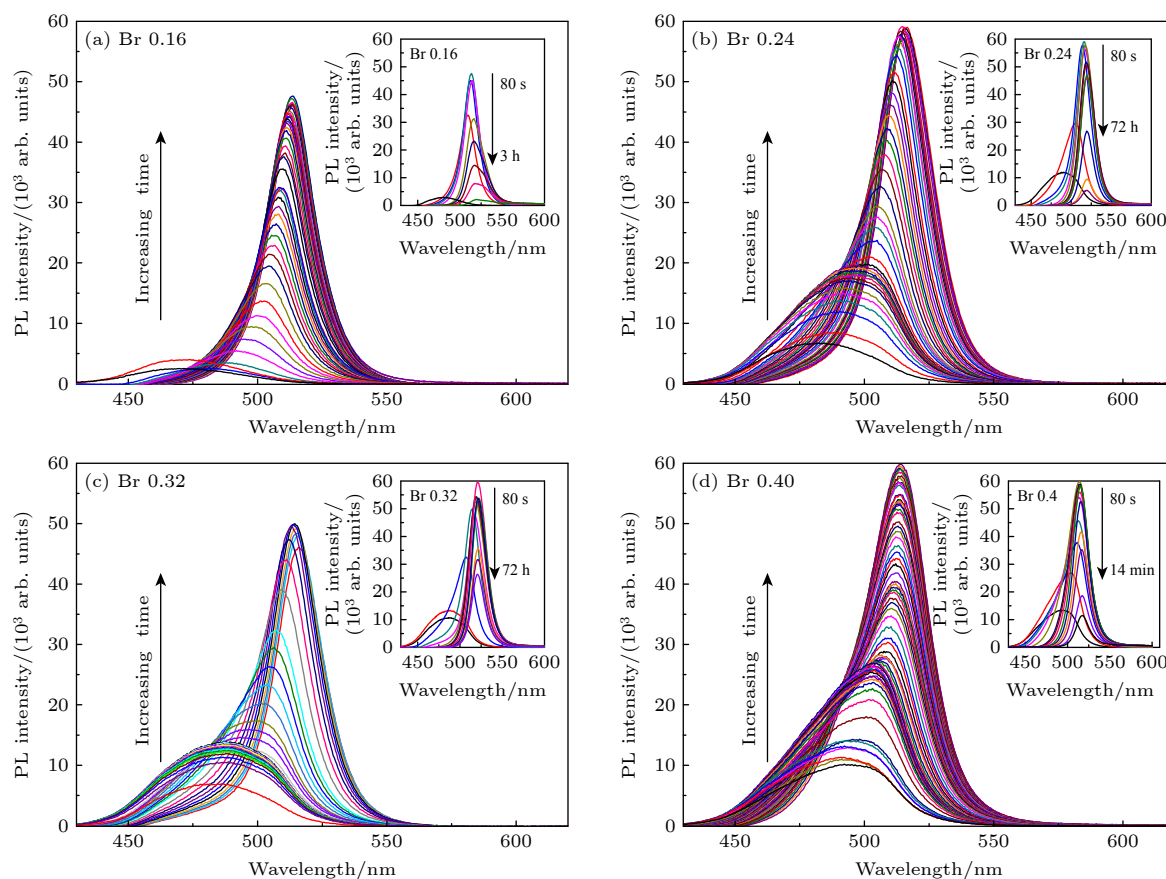


图 8 不同溴用量下所得铯铅溴纳米晶在 80 s 内的原位 PL 光谱图, 插图为纳米晶在 80 s 后的离线 PL 光谱图

Fig. 8. *In-situ* PL spectra of cesium lead bromide nanocrystals synthesized at different dosages of bromide ions within 80 s. The inset shows the *ex-situ* PL spectra of nanocrystals at reaction time after 80 s.

482 nm, 此时荧光峰的强度较弱; 随着反应的进行 (0.1—80 s 之间), 两个实验条件下荧光峰峰位逐渐红移到 513 nm 和 517 nm, 同时荧光强度显著上升, 而 PL 峰峰形由不对称变得较为对称; 随着反应时间的进一步延长 ( $t > 80$  s), 峰位缓慢增大而峰强逐渐降低. 当溴用量为 0.32 mmol 时, 如图 8(c) 所示, 在  $t < 80$  s 内, 起始荧光峰位及峰位的红移规律与溴用量为 0.24 mmol 时的相同; 不同的是, 当  $t > 80$  s 时, PL 峰的峰位几乎保持不变且峰强下降较为缓慢. 当 TOABr 用量提高到 0.4 mmol 时 (图 8(d)), 纳米晶的起始荧光峰峰位值较大 (490 nm) 且峰形不对称, 随后出现较快的荧光强度上升和峰位变化, 在 80 s 时峰位为 513 nm, 峰形仍旧不对称, 直到 420 s 后才呈现出对称性, 而荧光强度则在较短的时间内迅速降低直至消失.

为了深入揭示不同实验条件对 CsPbBr<sub>3</sub> 和 CsPbBr<sub>3</sub>-Cs<sub>4</sub>PbBr<sub>6</sub> 纳米晶的形成动力学过程影响, 对图 8 的 PL 谱图进行定量分析, 分别获得了不同 TOABr 用量下纳米晶样品的峰位、半高峰

宽 (FWHM) 和峰强随反应时间的变化关系图, 如图 9(a)—(c) 所示. 根据荧光峰峰位、FWHM 和峰强随反应时间的变化规律划分为 3 个阶段: 第 1 阶段为刚开始出现的平稳期阶段, 第 2 阶段为峰位快速增大的阶段, 第 3 阶段为峰位几乎保持不变的阶段. 在第 1 阶段主要发生了前驱体的形核过程, 通常晶核尺寸较小, 数量少, 会导致荧光强度较弱. 结果显示溴用量不同会导致平稳期时间存在明显差异. 其中在 TOABr 用量为 0.16 mmol 的条件下, 铯、铅、溴三者的比值最接近 1:1:3, 此时纳米晶为单斜相 CsPbBr<sub>3</sub> 结构, 在晶核快速生成的过程中, 峰位与 FWHM 几乎保持不变. 平稳期在 4 个样品中保持的最短, 在稳定 1 s 后, 纳米晶的形成进入第 2 阶段, 荧光峰从 472 nm 快速红移到 511 nm, 直到 13 s 后才出现缓慢增长的趋势; 同时 FWHM 从 42 nm 减小到 22 nm, 峰强也显著上升. 这些现象表明晶核经历了快速长大的过程, 且在该过程中立方块的尺寸分布迅速下降, 说明 CsPbBr<sub>3</sub> 纳米晶在形成过程中经历了尺寸聚焦生



长<sup>[36]</sup>. 随着时间的继续延长 ( $t > 13$  s), 峰位会从 511 nm 缓慢增至 517 nm, 反应进入到第 3 阶段. FWHM 从 22 nm 逐渐上升到 28 nm, 说明 CsPbBr<sub>3</sub> 纳米晶生长后期发生了 Ostwald 熟化现象, 使得纳米晶继续生长, 尺寸分布明显下降, 导致纳米晶的荧光强度出现明显衰减.

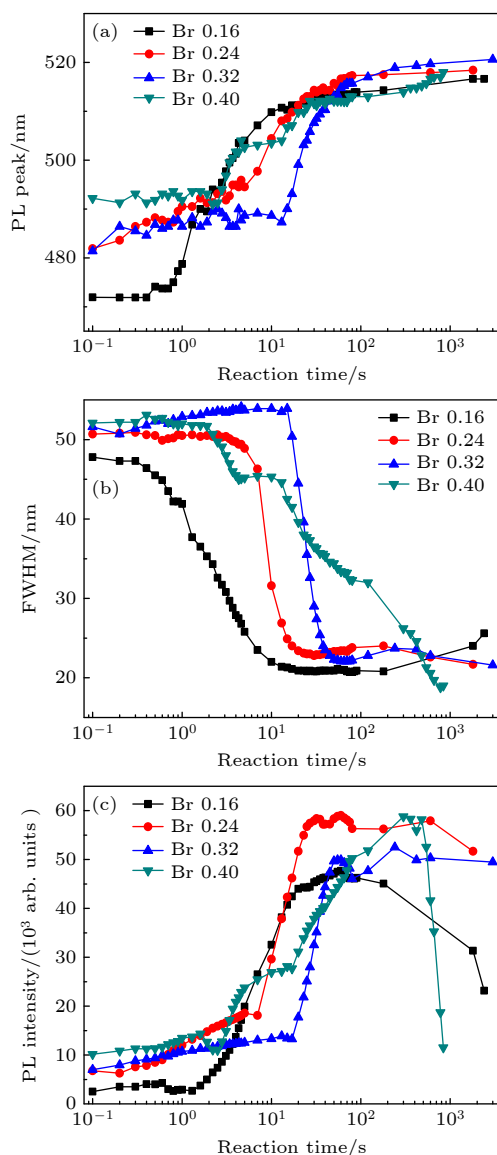


图 9 不同溴用量下所得铯铅溴纳米晶的 PL 峰峰位 (a)、半峰宽 (b) 及峰强 (c) 随反应时间的变化规律图

Fig. 9. Changes in PL peak position (a), FWHM (b), peak intensity (c) of cesium lead bromide nanocrystals synthesized at different dosages of Br<sup>-</sup> as a function of reaction time.

当 TOABr 用量为 0.24 mmol 时 (Cs/Pb/Br 的摩尔比为 1:1:6), XRD, TEM 和 UV-vis 表征分析得知此条件下纳米晶样品主要为单斜相 CsPbBr<sub>3</sub> 结构, 在第 1 阶段 ( $t \leq 10$  s), 与 0.16 mmol 条件下

不同的是, 晶核形成过程中峰位值在缓慢增加, 说明形核和生长过程在同时进行, 以形核过程为主; 随后峰位开始快速上升, 荧光峰从 487 nm 逐渐红移到 514 nm, 在此过程中 FWHM 从 50 nm 快速减小到 23 nm, 同时峰强出现明显上升现象. 当  $t > 25$  s 时, 荧光峰峰位、FWHM 和峰强几乎保持不变. 这些现象表明, 随着 TOABr 用量的增大, 在第 1 阶段 CsPbBr<sub>3</sub> 晶核的形成所需时间相对较长, 同时伴有晶核长大现象; 在第 2 阶段 ( $10 < t \leq 25$ ), 晶核会快速长大, 纳米晶尺寸分布也更为均匀, 纳米晶主要经历了尺寸分布聚焦生长模式; 在第 3 阶段 ( $t > 25$  s), 没有发生 Ostwald 熟化现象, 说明 TOABr 用量的增大提高了纳米晶的稳定性, 抑制其继续生长, 因而在反应结束后纳米晶的荧光强度值相对较高.

当 TOABr 用量  $\geq 0.32$  mmol 时 (Cs/Pb/Br 的摩尔比为 1:1:8), 经实验证实最终产物中会有六方相 Cs<sub>4</sub>PbBr<sub>6</sub> NCs 的生成, 且含量会随着 TOABr 用量的增加而显著增加. 六方相 Cs<sub>4</sub>PbBr<sub>6</sub> NCs 是如何形成的, 对单斜相 CsPbBr<sub>3</sub> 纳米晶的形成过程有何影响? 随后分别对溴用量为 0.32 mmol 和 0.4 mmol 条件下合成的样品其峰位、FWHM 及峰强的时间演变规律图进行分析. 结果发现, 当溴用量为 0.32 mmol 时, 晶核出现的起始峰位位于 482 nm, 与溴用量为 0.24 mmol 时的值相同, 该峰位在 13 s 内一直处于一个平稳期, 其 FWHM 值和峰强在平稳期略微上升, 说明在此阶段有大量晶核形成且形核时间较长. 由图 4 可知, 在反应初期, 体系中同时出现了可形成单斜相的 [PbBr<sub>3</sub>]<sup>-</sup> 络合物和形成六方相的 [PbBr<sub>4</sub>]<sup>2-</sup> 络合物, 两种络合物会相互竞争, 导致 CsPbBr<sub>3</sub> 晶核形成时间较长. 随后 ( $13 < t < 50$  s), CsPbBr<sub>3</sub> 纳米晶的生长过程和生长路径与 0.24 mmol 时较为相似, 只经历了尺寸分布聚焦生长, 但生长过程持续到 50 s. 在 CsPbBr<sub>3</sub> 纳米晶生长过程中, 由于 TOABr 过量, 其表面会出现 TOABr 与 Pb<sup>2+</sup> 结合而生成 PbBr<sub>2</sub>, 因而会出现以 CsPbBr<sub>3</sub> 纳米晶为晶核而生长成复合型 CsPbBr<sub>3</sub>-Cs<sub>4</sub>PbBr<sub>6</sub> 纳米晶.

当溴用量为 0.4 mmol 时, 最终纳米晶产物中主要以六方相 Cs<sub>4</sub>PbBr<sub>6</sub> 结构为主 (相占比为 83%). 此时, CsPbBr<sub>3</sub> 晶核的荧光峰峰位变化过程与前 3 个实验条件下的略有不同, 其起始峰位高达 492 nm, 说明 TOABr 用量的增大导致 CsPbBr<sub>3</sub> 纳米晶的

晶核尺寸显著增大, 但形成晶核所需时间很短, 仅约为 2 s, 略长于溴用量为 0.16 mmol 条件下的成核时间. 这可能是因为, 在反应初期大量的 TOABr 与  $\text{Pb}^{2+}$  结合形成  $\text{PbBr}_2$ , 使体系处于贫铅状态, 体系中主要存在形成六方相的  $[\text{PbBr}_4]^{2-}$  络合物, 而用以形成单斜相的  $[\text{PbBr}_3]$  络合物量较少. 在第 2 阶段 ( $2 \text{ s} < t \leq 30 \text{ s}$ ),  $\text{CsPbBr}_3$  纳米晶晶核在逐渐长大, 峰位会从 492 nm 红移到 510 nm, 峰强也呈现逐渐上升趋势, 上升趋势较慢, 同时 FWHM 值则从 50 nm 减小到 35 nm, 也呈现出缓慢下降的趋势; 随着反应时间的继续进行 ( $t > 30 \text{ s}$ ), 峰位会继续增加到 517 nm, 而 FWHM 从 35 nm 继续下降到 20 nm 以下, 未出现平衡阶段, 荧光强度则在达到峰值后突然消失. 结合 XRD 和 TEM 表征, 确定了体系中最终产物主要为六方相  $\text{Cs}_4\text{PbBr}_6$  纳米晶, 其尺寸高达  $(66.1 \pm 12.3) \text{ nm}$ . 结合图 9(b) 的 FWHM 变化可知, 过高的 TOABr 浓度导致纳米晶的成核时间较短 ( $\sim 2 \text{ s}$ ), 消耗掉的  $\text{Cs}_4[\text{PbBr}_6]$  单体量相对较少, 更多的单体用于  $\text{Cs}_4\text{PbBr}_6$  纳米晶生长, 较长的生长过程使得六方相纳米晶的最终尺寸较大. 在最终产物中,  $\text{CsPbBr}_3$  纳米晶的含量较低, 当反应结束后荧光全部消失.

不同 Cs/Pb 摩尔比下所得纳米晶的 PL 光谱的时间演变关系图如补充材料图 S4 所示 (online). 所有条件下,  $\text{CsPbBr}_3$  纳米晶的 PL 光谱的时间演变规律较为相似. 在反应时间为 0.1 s 时, 当 Cs/Pb 摩尔比分别为 2:1, 2:2 和 2:3 时,  $\text{CsPbBr}_3$  纳米晶的荧光峰起始峰位分别出现在 474 nm, 481 nm 和 476 nm; 随着反应的进行峰位分别红移至 517 nm, 516 nm 和 519 nm, 同时强度逐渐上升, FWHM 明显变窄. 对比发现, 只有 Cs/Pb 摩尔比为 2:2 时,  $\text{CsPbBr}_3$  纳米晶的最终荧光强度最高, 为 Cs/Pb 摩尔比为 2:1 时的 1.6 倍, 2:3 时的 2.5 倍.

同样, 对图 S4 的在线 PL 谱图进行定量分析, 获得了 3 组不同 Cs/Pb 摩尔比下纳米晶样品的峰位、FWHM 和峰强随反应时间变化的关系图, 如图 10(a)–(c) 所示.  $\text{CsPbBr}_3$  纳米晶的形成过程依旧可以划分为 3 个阶段: 平稳期阶段 (晶核形成期), 峰位快速增加阶段 (晶核生长期), 峰位恒定阶段 (停止生长期). 当 Cs/Pb 的摩尔比为 2:1 时, 合成处于贫铅环境, 更有利于六方相  $\text{Cs}_4\text{PbBr}_6$  结构的生成, 晶核形成持续了约 4 s, 随后峰位开始增加, 最后趋于平缓, 整个变化规律与 Cs/Pb 的摩尔

比为 2:2 时的较为相似. 不同的是, 荧光峰的起始峰位位于 474 nm 明显小于 Cs/Pb 的摩尔比为 2:2 时的 481 nm, 且 FWHM 值为 40 nm 明显低于 Cs/Pb 的摩尔比为 2:2 时的 51 nm, 说明此条件下形成了尺寸较为均一的小晶核. 但随着反应的进行, 在 Cs/Pb 摩尔比为 2:1 的样品里 FWHM 又出现了短暂的上升后保持平稳. 这种反常现象可能是在成核早期体系中生成了  $[\text{PbBr}_3]$  络合物和  $[\text{PbBr}_4]^{2-}$  络合物, 但因体系中铅量较少, 此时前体中还有大量的溴离子未被消耗, 这些溴离子将会

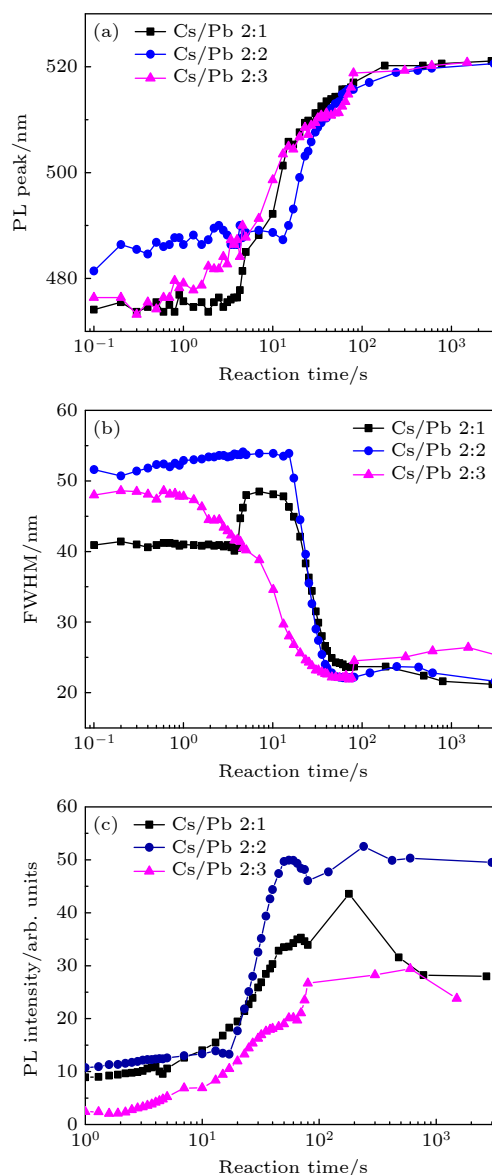


图 10 不同 Cs/Pb 摩尔比下所得铯铅溴纳米晶的 PL 峰峰位 (a)、半峰宽 (b) 及峰强 (c) 随反应时间的变化规律图

Fig. 10. Changes in PL peak position (a), FWHM (b), peak intensity (c) of cesium lead bromide nanocrystals synthesized at different molar ratio of Cs/Pb as a function of reaction time.

与  $[\text{PbBr}_3]^-$  络合物发生作用, 产生  $[\text{PbBr}_3]^- + \text{Br}^- = [\text{PbBr}_4]^{2-}$  的转换过程, 当溴离子被消耗的差不多时, 这种转换将会停止. 同时, 体系中的  $[\text{PbBr}_4]^{2-}$  络合物已经占据主导地位, 将在  $\text{Cs}_4\text{PbBr}_6$  纳米晶表面继续沉积生长, 同时 FWHM 值也将持续下降, 使纳米晶尺寸趋向于均一化. 当与 Cs/Pb 的摩尔比为 2:2 样品的荧光强度进行对比时, 发现虽然两者的最终荧光峰峰位保持一致, 但 Cs/Pb 的摩尔比为 2:1 的样品的荧光强度明显偏弱, 且在反应 150 s 后出现下降现象, 说明体系中的  $\text{CsPbBr}_3$  含量明显低于后者, 且随着反应时间的进行,  $\text{CsPbBr}_3$  纳米晶不稳定, 会逐渐转变为  $\text{Cs}_4\text{PbBr}_6$  结构.

当 Cs/Pb 的摩尔比为 2:3 时, 体系处于富铅条件,  $\text{CsPbBr}_3$  纳米晶晶核的形成时间最短, 仅为 1 s, 随后出现持续上升, 直至达到最终稳定状态; 而 FWHM 在第 2 阶段呈现的下降趋势较为缓慢, 说明尺寸分布聚焦过程进行缓慢; 在较长时间监测下 ( $t \geq 80$  s), FWHM 值反而增大, 说明纳米晶在此时出现了明显的 Ostwald 熟化现象, 最终产物的荧光强度在 3 个样品中最弱. 结合 TEM, XRD 和 UV-vis 表征结果, 此时纳米晶主要为类六边形的  $\text{Cs}_4\text{PbBr}_6$  NCs, 其尺寸较大, 且出现了明显团聚现象, 因而导致荧光强度最弱.

### 3.4 $\text{CsPbBr}_3$ - $\text{Cs}_4\text{PbBr}_6$ NCs 纳米晶形成机理的探讨

当 Cs, Pb 和 Br 三种前驱体同时存在时, 根据化学键理论, Cs—Br 键的键能为 389.1 kJ/mol, Pb—Br 键的键能为 248.5 kJ/mol, 显然 Pb—Br 键更容易生成 [35,37]. 将 TOABr-甲苯溶液与 Pb-

OA 前驱体混合后, 通过对  $\text{Pb}^{2+}$  和 Br 结合分析也发现了 Pb—Br 键更易形成. 随着 Br 浓度的增大, 溶液中除了生成  $[\text{PbBr}_3]^-$  络合物外, 还会生成  $[\text{PbBr}_4]^{2-}$  络合物. 根据文献 [35,38] 报道,  $[\text{PbBr}_3]^-$  络合物是  $\text{CsPbBr}_3$  结构的基本骨架, 最终产物  $\text{CsPbBr}_3$  NCs 会由  $[\text{PbBr}_6]^{4-}$  八面体组成, 它们通过在 3 个正交方向上共享角来生成无限三维 (3D) 的  $[\text{PbBr}_3]^-$  框架; 而  $[\text{PbBr}_4]^{2-}$  络合物则充当构成  $\text{Cs}_4\text{PbBr}_6$  NCs 的基本骨架. 因此, 结合实验结果, 我们提出了不同合成条件下所得  $\text{CsPbBr}_3$  NCs 和复合  $\text{CsPbBr}_3$ - $\text{Cs}_4\text{PbBr}_6$  NCs 相应的生长机理 (如图 11 所示).

1) 当 TOABr 用量较低时 ( $\leq 0.24$  mmol), 体系中主要出现了大量的  $[\text{PbBr}_3]^-$  络合物, 这些络合物会作为  $\text{CsPbBr}_3$  的框架而快速形核, 随后经历尺寸分布聚焦生长得到 9—12 nm 的  $\text{CsPbBr}_3$  NCs; 随着 TOABr 用量的逐渐增加, Pb—Br 键的结合越来越容易, 在溶液中不仅会形成  $[\text{PbBr}_3]^-$  络合物, 还会形成少量的  $[\text{PbBr}_4]^{2-}$  络合物, 在纳米晶成核阶段, 单斜相  $\text{CsPbBr}_3$  的形核占主导, 随着反应的进行, 由于 TOABr 与  $\text{Pb}^{2+}$  的持续作用, 使得  $\text{PbBr}_2$  不断脱出纳米晶, 最后形成  $\text{CsPbBr}_3$ - $\text{Cs}_4\text{PbBr}_6$  复合纳米晶, 六方相  $\text{Cs}_4\text{PbBr}_6$  纳米晶的占比会随 TOABr 用量的增加而提高.

2) 当改变 Cs/Pb 摩尔比时, 体系中 TOABr 的用量为 0.32 mmol, 过量的 TOABr 使得 Pb—Br 键更易生成. 当 Cs/Pb 摩尔比  $> 1$  时, 体系处于贫铅环境, 在前驱体加入早期体系会生成  $[\text{PbBr}_3]^-$  和  $[\text{PbBr}_4]^{2-}$  基本骨架, 但因为此条件下  $\text{Pb}^{2+}$  含量较少, 大量未被消耗的  $\text{Br}^-$  会使  $[\text{PbBr}_3]^-$  向  $[\text{PbBr}_4]^{2-}$

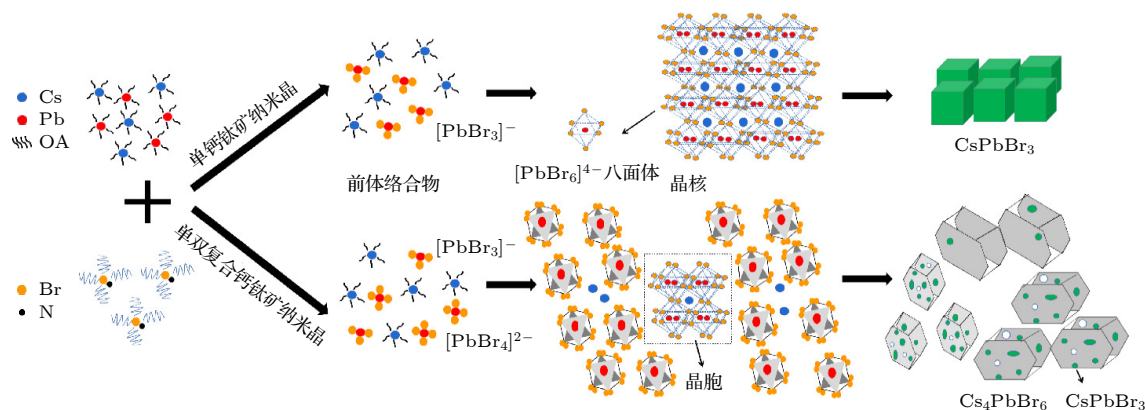


图 11  $\text{CsPbBr}_3$  纳米晶和  $\text{CsPbBr}_3$ - $\text{Cs}_4\text{PbBr}_6$  复合纳米晶的生长机理图

Fig. 11. Schematic presentation of growth mechanisms of  $\text{CsPbBr}_3$  NCs and  $\text{CsPbBr}_3$ - $\text{Cs}_4\text{PbBr}_6$  composite NCs.



基本骨架转变,使得  $\text{Cs}_4\text{PbBr}_6$  晶核在成核阶段占据主导,在经历生长阶段后最终获得了六方相  $\text{Cs}_4\text{PbBr}_6$  纳米晶,导致绿色荧光峰很快消失;当  $\text{Cs}/\text{Pb}$  摩尔比  $\leq 1$  时,体系不再具备贫铅环境,在纳米晶成核阶段同时出现  $[\text{PbBr}_3]^-$  和  $[\text{PbBr}_4]^{2-}$  基本骨架,两种络合物相互竞争,在形核期,  $[\text{PbBr}_3]^-$  占主导,形成了单斜相  $\text{CsPbBr}_3$  NCs,随着  $\text{PbBr}_2$  的不断形成和脱出,单斜相  $\text{CsPbBr}_3$  NCs 会逐渐转变为六方相  $\text{Cs}_4\text{PbBr}_6$  NCs,使得最终所得纳米晶为  $\text{CsPbBr}_3$  NCs 内嵌入在  $\text{Cs}_4\text{PbBr}_6$  NCs 中的复合  $\text{CsPbBr}_3$ - $\text{Cs}_4\text{PbBr}_6$  NCs.

## 4 结 论

在室温采用单溶剂法在甲苯相合成了相可调的铯铅溴钙钛矿纳米晶,通过调节 TOABr 的用量和  $\text{Cs}/\text{Pb}$  摩尔比系统研究了纳米晶的相结构、形貌、光学性质和结晶/相转变动力学过程. 结果表明,当 TOABr 浓度为 0.16 mmol 时,在反应初期体系中存在大量的  $[\text{PbBr}_3]^-$  络合物,促使单斜相  $\text{CsPbBr}_3$  晶核的快速形成,随后晶核经历了尺寸分布聚焦生长和 Ostwald 熟化生长后生成尺寸为  $\sim 12$  nm 的  $\text{CsPbBr}_3$  纳米立方块,然而立方块的 PLQY 值仅有 9% 且稳定性较差. 随着 TOABr 浓度的增大,体系中还会出现  $[\text{PbBr}_4]^{2-}$  络合物,并与  $[\text{PbBr}_3]^-$  络合物相互竞争,在反应早期,  $[\text{PbBr}_3]^-$  络合物占主导,生成了大量单斜相  $\text{CsPbBr}_3$  纳米晶,随着反应的进行,过量的  $\text{Br}^-$  会与  $\text{CsPbBr}_3$  纳米晶中  $\text{Pb}^{2+}$  相互作用,使得  $[\text{PbBr}_4]^{2-}$  络合物量逐渐增大,最终形成以  $\text{CsPbBr}_3$  为发光中心的  $\text{CsPbBr}_3$ - $\text{Cs}_4\text{PbBr}_6$  复合纳米晶. 当 TOABr 用量为 0.32 mmol 时,两相的相对含量分别为 58% 和 42%, PLQY 值高达 58%,稳定性较好. 在此浓度下进一步调节了  $\text{Cs}/\text{Pb}$  的摩尔比 (2:1, 2:2 和 2:3),结果显示,摩尔比的改变只影响  $\text{CsPbBr}_3$ - $\text{Cs}_4\text{PbBr}_6$  复合纳米晶中两相的相对含量,当六方相  $\text{Cs}_4\text{PbBr}_6$  纳米晶含量较高时,复合材料的稳定性和光学性能较差.

## 参考文献

- [1] Peng C, Zhang R, Chen H, Liu Y, Zhang S L, Fang T, Guo R, Zhang J, Shan Q, Jin Y, Wang L, Hou L, Zeng H B 2023 *Adv. Mater.* **35** 2206969
- [2] Kim Y H, Kim S, Kakekhani A, et al. 2021 *Nat. Photonics* **15** 148
- [3] Liu X K, Xu W, Bai S, Jin Y, Wang J, Friend R H, Gao F 2021 *Nat. Mater.* **20** 10
- [4] Protesescu L, Yakunin S, Bodnarchuk M I, Krieg F, Caputo R, Hendon C H, Yang R X, Walsh A, Kovalenko M V 2015 *Nano Lett.* **15** 3692
- [5] Li X M, Wu Y, Zhang S L, Cai B, Gu Y, Song J Z, Zeng H B 2016 *Adv. Funct. Mater.* **26** 2435
- [6] Ng C K, Wang C, Jasieniak J J 2019 *Langmuir* **35** 11609
- [7] Ng C K, Yin W, Li H, Jasieniak J J 2020 *Nanoscale* **12** 4859
- [8] Chen M, Zou Y T, Wu L Z, Pan Q, Yang D, Hu H C, Tan Y S, Zhong Q X, Xu Y, Liu H Y, Sun B Q, Zhang Q 2017 *Adv. Funct. Mater.* **27** 1701121
- [9] Long Z, Ren H, Sun J H, Ouyang J, Na N 2017 *Chem. Commun.* **53** 9914
- [10] Liu W, Zheng J, Cao S, Wang L, Gao F, Chou K C, Hou X, Yang W 2018 *Inorg. Chem.* **57** 1598
- [11] Tong Y, Bladt E, Aygüler M F, Manzi A, Milowska K Z, Hintermayr V A, Docampo P, Bals S, Urban A S, Polavarapu L, Feldmann J 2016 *Angew. Chem. Int. Ed.* **55** 13887
- [12] Tong Y, Yao E P, Manzi A, Bladt E, Wang K, Döblinger M, Bals S, Müller-Buschbaum P, Urban A S, Polavarapu L, Feldmann J 2018 *Adv. Mater.* **30** 1801117
- [13] De Roo J, Ibáñez 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
- [14] Wang Y, Yuan J Y, Zhang X L, Ling X F, Larson B W, Zhao Q, Yang Y G, Shi Y, Luther J M, Ma W L 2020 *Adv. Mater.* **32** 2000449
- [15] Shankar H, Ghosh S, Kar P 2022 *J. Mater. Chem. C* **10** 11532
- [16] Chen X L, Jiao H P, Shen Y B, Pan X Q 2023 *Acta Phys. Sin.* **72** 097801 (in Chinese) [陈雪莲, 焦琥珀, 申岩冰, 潘喜强 2023 物理学报 **72** 097801]
- [17] Scharf E, Krieg F, Elimelech O, Oded M, Levi A, Dirin D N, Kovalenko M V, Banin U 2022 *Nano Lett.* **22** 4340
- [18] 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
- [19] Grisorio R, Fasulo F, Muñoz-García A B, Pavone M, Conelli D, Fanizza E, Striccoli M, Allegretta I, Terzano R, Margiotta N, Vivo P, Suranna G P 2022 *Nano Lett.* **22** 4437
- [20] Song S, Lv Y C, Cao B Q, Wang W Z 2023 *Adv. Funct. Mater.* **33** 2300493
- [21] Chen X L, Jiao H P, Shen Y B, Pan X Q 2022 *Acta Phys. Sin.* **71** 096802 (in Chinese) [陈雪莲, 焦琥珀, 申岩冰, 潘喜强 2022 物理学报 **71** 096802]
- [22] Su Y C, Jing Q, Xu Y, Xing X, Lu Z D 2019 *ACS Omega* **4** 22209
- [23] Li X W, Cai W S, Guan H L, Zhao S Y, Cao S L, Chen C, Liu M, Zang Z G 2021 *Chem. Eng. J.* **419** 129551
- [24] Zhang J B, Jiang P F, Wang Y, Liu X F, Ma J M, Tu G L 2020 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **12** 3080
- [25] Cho H B, Min J W, Kim H J, Viswanath N S M, Samanta T, Han J H, Park Y M, Jang S W, Im W B 2023 *ACS Appl. Electron. Mater.* **5** 66
- [26] Kim H, Park J H, Kim K, Lee D, Song M H, Park J 2022 *Adv. Sci.* **9** 2104660
- [27] Bao Z, Chiu H D, Wang W G, Su Q, Yamada T, Chang Y C, Chen S M, Kanemitsu Y, Chung R J, Liu R S 2020 *J. Phys. Chem. Lett.* **11** 10196
- [28] Xu L M, Li J H, Fang T, Zhao Y L, Yuan S C, Dong Y H, Song J Z 2019 *Nanoscale Adv.* **1** 980
- [29] Zhao X, Shen S L, Gan L, Zhang J L, Zhou W L, Yu L P, Lian S X 2023 *J. Lumin.* **261** 119909

- [30] Wang C F, Zhang C Y, Wang F C, Chen J, Ren E L, Kong J F, Li L, Xu J Y, Zhang Y 2022 *Opt. Mater.* **128** 112444
- [31] Wang X J, Liu Y Q, Liu N Q, Sun R J, Zheng W, Liu H, Zhang Y H 2021 *J. Mater. Chem. A* **9** 4658
- [32] Balakrishnan S K, Kamat P V 2018 *Chem. Mater.* **30** 74
- [33] Qiao Z, Wang X, Zhai Y F, Yu R Z, Fang Z, Chen G 2023 *Nano Lett.* **23** 10788
- [34] Yoon S J, Stampelcoskie K G, Kamat P V 2016 *J. Phys. Chem. C* **7** 1368
- [35] Hui J, Jiang Y N, Gökçinar Ö Ö, Tang J B, Yu Q Y, Zhang M, Yu K 2020 *Chem. Mater.* **32** 4574
- [36] Montanarella F, Akkerman Q A, Bonatz D, van der Shuijs M M, van der Bok J C, Prins P T, Aebli M, Mews A, Vanmaekelbergh D, Kovalenko M V 2023 *Nano Lett.* **23** 667
- [37] Xu Z S, Yang Y J, Wang P, Liu X F, Qiu J R 2024 *Ceram. Int.* **50** 8952
- [38] Kovalenko M V, Protesescu L, Bodnarchuk M I 2017 *Science* **358** 745

# Facile synthesis of phase-adjustable CsPbBr<sub>3</sub>-Cs<sub>4</sub>PbBr<sub>6</sub> composite nanocrystals and *in-situ* study of phase transformation process\*

Chen Xue-Lian<sup>1)†</sup> Shen Yan-Bing<sup>1)</sup> Yuan Zhi-Cong<sup>1)</sup>

Li Kai-Rui<sup>1)</sup> Pan Xi-Qiang<sup>2)</sup>

<sup>1)</sup> (School of Materials Science and Engineering, Xi'an Shiyou University, Xi'an 710065, China)

<sup>2)</sup> (College of Chemistry and Chemical Engineering, Xi'an Shiyou University, Xi'an 710065, China)

( Received 4 February 2024; revised manuscript received 5 March 2024 )

## Abstract

All-inorganic cesium lead halide perovskites have shown great potential applications in optoelectronic field due to their fascinating optical properties. Although perovskite materials have achieved great success in various fields, their inherent ionic properties and high dynamic surface properties have led to their poor stability, hindering their applications. The preparation of CsPbBr<sub>3</sub>-Cs<sub>4</sub>PbBr<sub>6</sub> nanocrystals has proven to be an effective strategy to enhance their photoluminescence properties and stability. Herein, we report an easy synthesis of CsPbBr<sub>3</sub>-Cs<sub>4</sub>PbBr<sub>6</sub> nanocrystals with a diphasic structure at room temperature by using Cs-OA, Pb-OA and TOABr as precursors in toluene. It is found that the phase transformation and the relative composition between CsPbBr<sub>3</sub> and Cs<sub>4</sub>PbBr<sub>6</sub> are dependent on the concentration of TOABr and the ratio of Cs/Pb. The *in-situ* PL experiments reveal that the formation of ~12 nm CsPbBr<sub>3</sub> nanocubes experiences the fast nucleation, the focusing growth of size-distribution in early growth stage and Ostwald ripening growth in the later stage at a TOABr concentration of 0.16 mmol. With the increase of concentration of TOABr or molar ratio of Cs/Pb > 1 (Cs/Pb < 1), [PbBr<sub>4</sub>]<sup>2-</sup> complex and [PbBr<sub>3</sub>]<sup>-</sup> complex can coexist and compete with each other in toluene, and the CsPbBr<sub>3</sub> nucleations dominate in the early stage, then CsPbBr<sub>3</sub>-Cs<sub>4</sub>PbBr<sub>6</sub> nanocomposites are gradually formed on CsPbBr<sub>3</sub> nucleations as photoluminescence centers due to the continuous generation of [PbBr<sub>4</sub>]<sup>2-</sup> complex between TOABr and Pb<sup>2+</sup>. The relative composition of Cs<sub>4</sub>PbBr<sub>6</sub> in CsPbBr<sub>3</sub>-Cs<sub>4</sub>PbBr<sub>6</sub> nanocomposites can be improved from 4% to 85% with the concentration of TOABr increasing or Cs/Pb < 1. The optimized CsPbBr<sub>3</sub>-Cs<sub>4</sub>PbBr<sub>6</sub> composite nanocrystals possess high PLQY and stability. Our work provides an understanding of the mechanism of phase transformation in cesium lead halide perovskite materials.

**Keywords:** CsPbBr<sub>3</sub>-Cs<sub>4</sub>PbBr<sub>6</sub> composite nanocrystals, *in-situ* study, phase transformation, formation kinetic

**PACS:** 68.55.A-, 78.47.jd, 78.67.Bf

**DOI:** 10.7498/aps.73.20240247

\* 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. YCS23113077).

† Corresponding author. E-mail: chenxl@xsyu.edu.cn

## 简便合成相可调的CsPbBr<sub>3</sub>-Cs<sub>4</sub>PbBr<sub>6</sub>复合纳米晶及相转变过程的原位研究

陈雪莲 申岩冰 袁芝聪 李恺瑞 潘喜强

## Facile synthesis of phase-adjustable CsPbBr<sub>3</sub>-Cs<sub>4</sub>PbBr<sub>6</sub> composite nanocrystals and *in-situ* study of phase transformation process

Chen Xue-Lian Shen Yan-Bing Yuan Zhi-Cong Li Kai-Rui Pan Xi-Qiang

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 73, 096801 (2024) DOI: 10.7498/aps.73.20240247

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.73.20240247>

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>

#### 金属基复合材料原位反应相场模型

A phase-field model for *in-situ* reaction process of metal-matrix composite materials

物理学报. 2022, 71(9): 096401 <https://doi.org/10.7498/aps.71.20211737>

#### 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>

#### 单晶铁沿[101]晶向冲击过程中面心立方相的形成机制

Formation mechanism of face-centered cubic phase in impact process of single crystal iron along [101] direction

物理学报. 2020, 69(13): 130202 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20191877>

#### 原位电阻测试分析Mg(BH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>制备MgB<sub>2</sub>的成相过程

*In situ* resistance analysis of MgB<sub>2</sub> formation process from Mg(BH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>

物理学报. 2021, 70(19): 197401 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20210620>