

# 辛胺和甲基苯烯酸甲酯对 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 纳米晶 稳定性的影响的研究

黄婧<sup>1</sup>, 吴益华<sup>1</sup>, 李丹<sup>1</sup>, 董志强<sup>1</sup>, 朱志刚<sup>1</sup>, 施惟恒<sup>2</sup>

(1. 上海第二工业大学 环境与材料工程学院, 上海 201209;  
2. 德雷克塞尔大学 材料科学与工程系, 美国费城 19104)

**摘要:** 有机-无机杂化钙钛矿材料  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  是一种具有量子阱结构的新型材料, 在发光二极管、场效应晶体管等诸多领域有着广泛的应用。在此类材料中, 封装分子的比例直接影响着钙钛矿纳米晶体的形态结构以及荧光特性。首先选定辛胺为  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  纳米晶所需的封装分子, 并确定辛胺的最佳用量, 然后重点考察甲基苯烯酸甲酯(MMA) 对  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  纳米晶稳定性的影响, 并采用紫外-可见吸收光谱法、光致发光光谱法、X射线衍射仪、扫描电子显微镜等手段对材料进行分析。研究表明, MMA 可以有效缓解  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  的分解, 添加量为 400  $\mu\text{L}$  时制得的  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  纳米晶稳定性最佳, 荧光持续时间由 5 d 增加到 9 d。

**关键词:** 辛胺; 甲基苯烯酸甲酯(MMA); 稳定性

中图分类号: TQ422

文献标志码: A

## The Stability Study of $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ Perovskite Nanocrystals Influenced by Methylmethacrylate and Octylamine

HUANG Jing<sup>1</sup>, WU Yihua<sup>1</sup>, LI Dan<sup>1</sup>, DONG Zhiqiang<sup>1</sup>, ZHU Zhigang<sup>1</sup>, SHIH Weiheng<sup>2</sup>

(1. School of Environmental and Materials Engineering, Shanghai Polytechnic University, Shanghai 201209, China;  
2. Department of Materials Science and Engineering, Drexel University, Philadelphia 19104, USA)

**Abstract:** Organic-inorganic hybrid perovskite based  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  is a type of material that contains quantum wells, and can be used to construct light-emitting diodes, field-effect transistors and many other devices with a wide range of applications. We firstly consider octylamine as the capping molecule for  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  nanocrystals, and find the best concentration. After that, the effects of methylmethacrylate (MMA) on morphology and fluorescence performance of  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  perovskite crystals were investigated. The UV-absorption spectra, Photoluminescence spectra, X-ray diffraction, scanning electron microscope were used to analyze the perovskite crystals. It is found that MMA is able to effectively alleviate the decomposition of  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ . Once the amount of MMA is 400  $\mu\text{L}$ , the  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  nanocrystals have the best life time and fluorescent duration was increased from 5 d to 9 d.

**Keywords:** octylamine; methylmethacrylate (MMA); stability

收稿日期: 2017-12-12

通信作者: 朱志刚 (1977-), 男, 江西景德镇人, 教授, 博士, 研究方向为智能传感材料与器件。E-mail: zgzhu@sspu.edu.cn

施惟恒 (1954-), 男, 福建福州人, 教授, 博士, 研究方向为光电材料和传感器。E-mail: shihwh@drexel.edu

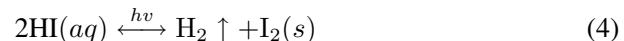
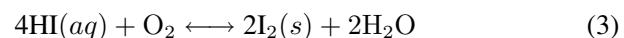
基金项目: 国家自然科学基金 (61471233), 上海第二工业大学校重点学科 (XXKZD1601), 上海第二工业大学研究生项目基金 (EGD16YJ024) 资助

## 0 引言

一般来讲, 钙钛矿晶体具有  $\text{ABX}_3$  结构<sup>[1-3]</sup>, 阳离子 B(Pb、Sn 等) 与 6 个卤素离子 X(Cl、Br、I) 构成八面体结构, 有机阳离子 A 位于八面体中心, 常见的是甲基胺<sup>[4]</sup>。含有不同卤素的有机 - 无机杂化钙钛矿 ( $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$ , X=Cl, Br, I) 纳米晶具有不同晶体结构, 分别为正交晶系, 立方晶系和四方晶系。由于有机 - 无机杂化钙钛矿材料独特的量子阱结构, 具有量子限域效应和介电限域效应, 表现出优异的光电特性, 在激光、发光二极管、太阳能电池等领域具有独特的应用价值<sup>[5-7]</sup>。对于钙钛矿材料的研究, 其电学性能最先被发掘应用, 并在太阳能电池领域取得不错的成果。2009 年, Kojima 等<sup>[8]</sup> 最先采用  $\text{TiO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{ZrO}_2$  介孔膜与钙钛矿相结合的方式得到  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$  (X=Cl, Br, I) 薄膜, 同时作为吸收层应用到太阳能电池中, 效率达到 3.8%; 2014 年, Yang 等<sup>[9]</sup> 研究的太阳能电池效率已经可以达到 20.1%。在短短的 5 年之内, 钙钛矿在太阳能电池领域得到迅猛的发展<sup>[10-14]</sup>。2014 年, Schmidt 等<sup>[15]</sup> 首次使用有机配体(辛基溴化胺)作为生长控制剂, 通过改变辛基溴化胺与钙钛矿的比例研究有机 - 无机杂化钙钛矿  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$  的量子尺寸效应<sup>[16]</sup>。研究发现随着辛基溴化胺在前驱溶液中比例的增加, 纳米晶体的尺寸逐渐减少, 荧光光谱蓝移, 符合量子限制效应。2015 年, Zhang 等<sup>[17]</sup> 进一步优化实验方案, 采用配体辅助再沉淀法合成  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$  (X=Br、I) 纳米晶体。结果显示,  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$  纳米晶的量子产率最高可以达到 70%, 但是  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  纳米晶体量子产率仅为 1.7%。

对于有机 - 无机杂化钙钛矿  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  而言, 它在空气中稳定性极差, 严重限制了其在光学领域的应用<sup>[18]</sup>。 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  的晶体结构会随着外界温度进行转变, 温度  $< -112^\circ\text{C}$ , 材料为正交晶系; 当温度  $> -112^\circ\text{C}$ , 材料转变为四方晶系; 当温度  $> 57^\circ\text{C}$ , 材料转变为对称性更高的立方相结构。所以, 在  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  的制备以及保存过程中, 温度直接影响着其稳定性; 其次, 水分子会促使  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  分解为  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$  和  $\text{PbI}_2$ , 最终分解为氢气和碘单质, 这是影响其稳定性的另一个重要因素。根据热力学分析, 该反应的标准吉布斯自由能

为负值, 表明该过程很容易自发进行。具体化学反应式如下<sup>[19]</sup>:



通过上述分析, 影响  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  稳定性的主要因素来自材料的制备、保存温度和空气中的水蒸气。所以, 制备  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  一般在手套箱中完成, 并在低温中进行保存。大量科研人员利用高分子聚合物对其进行包覆, 制备成薄膜, 应用于太阳能电池领域, 但是很难直接在光学领域应用<sup>[20-21]</sup>。

本文首先选择制备  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  纳米晶所需的最佳辛胺用量, 然后考察甲基苯烯酸甲酯(MMA)对  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  纳米晶形貌及荧光性能的影响。研究表明, 改变 MMA 的用量,  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  纳米晶的形貌、荧光衰减率、荧光光谱强度、以及量子效率都会有所变化。当选取一定量 MMA 时, 可以有效提高  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  纳米晶在空气中的稳定性。

## 1 实验部分

### 1.1 实验材料

甲基碘化铵和辛胺(质量分数均为 99.5%), 购于上海迈拓崴化工新材料科技有限公司, 提纯 2 次并做无水处理; 溴化铅(质量分数为 99.0%)购于阿拉丁试剂(上海)有限公司; 油酸、二甲基甲酰胺(DMF)、乙腈、甲苯、MMA 皆为分析纯, 购于国药集团化学试剂有限公司。

### 1.2 测试及表征

样品的紫外可见吸收光谱使用 UV-2550 分光光度计测得; 光致发光光谱使用 RF-5301 荧光分光光度计(日本岛津公司)测得; 绝对量子产率使用配有积分球的 FluoroSENS 9000 荧光分光光度计(英国 Gilden Photonics 公司)测得; X 射线衍射(X-ray diffraction, XRD)图由德国 Bruker D8/Advance 型 XRD 仪获得:  $\text{CuK}\alpha$  射线, Ni 滤波片滤波( $\lambda = 0.154\ 06\text{ nm}$ ), 管电流为 40 mA, 管电压为 40 kV; 采用日本 HITACHI 公司 S-4800 扫描电子显微镜(scanning electron microscope, SEM)观察样品的形貌和尺寸。

### 1.3 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 的制备

取 200  $\mu\text{L}$  DMF 加入烧瓶中, 将烧杯放到磁力搅拌器上搅拌, 通氮气; 称量 15  $\mu\text{L}$  辛胺、甲基碘化铵 159 mg (0.1 mmol) 和碘化铅 461 mg (0.1 mmol) 加入烧杯中, 待烧杯中颗粒全部溶解于 DMF 后, 加入 6.8 mL 乙腈和 1 mL 油酸, 该溶液作为前驱溶液进行接下来的实验。再取一只烧杯放至磁力搅拌器上搅拌, 加入 14 mL 甲苯和不同用量的 MMA, 量取上述前驱液 250  $\mu\text{L}$  注入该混合溶液中, 得到沉淀物, 然后采用 1000 r/min 的离心操作, 最后将离心得到的纳米颗粒分散保存在甲苯溶剂中。

## 2 结果与讨论

### 2.1 封装分子的选择

在  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  纳米晶制备过程中, 有机阳离子链(辛胺)不是直接加入钙钛矿晶体内部结构中, 而是向外悬挂着控制晶体的生长, 起到封装分子的作用, 所以辛胺的添加量直接决定着钙钛矿纳米晶体的形态结构和荧光光谱性质等。

图 1 为不同辛胺添加量条件下,  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  在甲苯溶剂中测量得到的荧光光谱图以及在紫外灯 ( $\lambda = 365 \text{ nm}$ ) 下的光学照片。辛胺用量分别为 10、15、20  $\mu\text{L}$ 。从图中可以看出, 随着辛胺用量的增

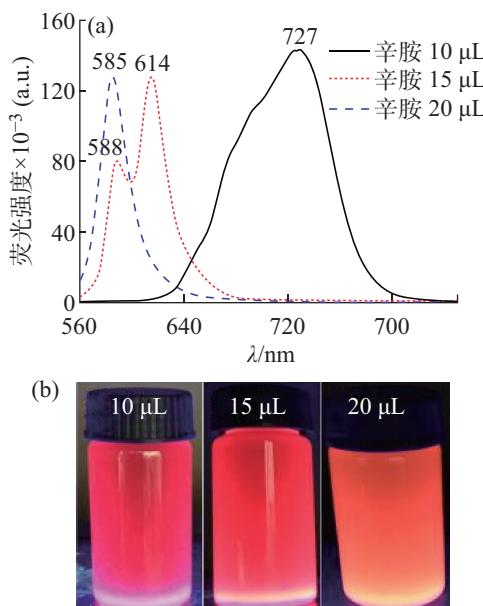


图 1 添加不同辛胺量时  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  的荧光光谱图 (a) 和紫外灯下光学照片 (b)

Fig. 1 Fluorescence spectra (a) and photos of  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  under UV light (b) after adding different amount of octylamine

加, 发光强度递减,  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  荧光颜色由红色递变为橘红色, 符合  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  纳米晶的量子限域效应: 随着辛胺量的增加, 发射峰波长由 727 nm 蓝移到 585 nm, 半峰宽减小, 晶粒尺度有所增加。

图 2 所示为不同辛胺量条件下制备得到的  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  纳米晶在甲苯溶剂中测试得到的紫外 - 吸收光谱图。随着辛胺添加量的增加, 吸收峰从 650 nm 蓝移到 510 nm, 与图 1 中的发射光谱图蓝移现象相一致。在相同样品浓度条件下, 辛胺添加量为 15  $\mu\text{L}$  时, 样品的吸光度最高, 荧光性能最佳, 后续实验全部采用辛胺添加量为 15  $\mu\text{L}$ 。

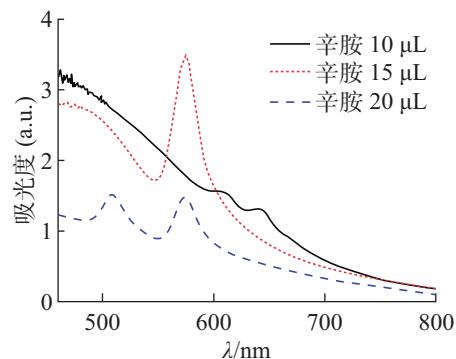


图 2 不同辛胺添加量时  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  的紫外 - 吸收光谱图  
Fig. 2 UV-absorption spectra of  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  with different amount of octylamine

### 2.2 MMA 对稳定性的影响

添加不同量 MMA 制备得到的  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  纳米晶, 在甲苯溶液中保存不同时间的荧光光谱图和紫外 - 吸收光谱图, 如图 3 所示。MMA 的添加量分别为 0, 200, 400, 600  $\mu\text{L}$ 。由图 3 可以看出, 第 1 天所有样品的荧光发射峰波长为 620 nm, 吸收峰波长为 520 nm 和 610 nm, 表明 MMA 的添加没有改变  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  纳米晶材料内部结构。样品放置 5 d 后, 不添加 MMA 制备得到的  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  纳米晶荧光强度由  $7 \times 10^5$  (a.u.) 下降到  $10^4$  (a.u.), 荧光衰减率达到 99%; 添加 200  $\mu\text{L}$  MMA 制备得到的纳米晶荧光强度由  $8 \times 10^5$  (a.u.) 下降到  $4 \times 10^4$  (a.u.), 荧光衰减率也达到 95%; 添加 400  $\mu\text{L}$  MMA 时, 制备得到的纳米晶荧光强度由  $10^6$  (a.u.) 下降到  $4 \times 10^4$  (a.u.), 荧光衰减率为 96%; 添加 600  $\mu\text{L}$  MMA, 此时纳米晶荧光强度由  $4 \times 10^5$  (a.u.) 下降到  $10^4$  (a.u.), 荧光衰减率为 97.5%。由上述数据分析, 添加 MMA 可以有效缓解荧光的衰减, MMA 添加量为 200 和 400  $\mu\text{L}$  条件下制备的样品荧光衰减率最低。

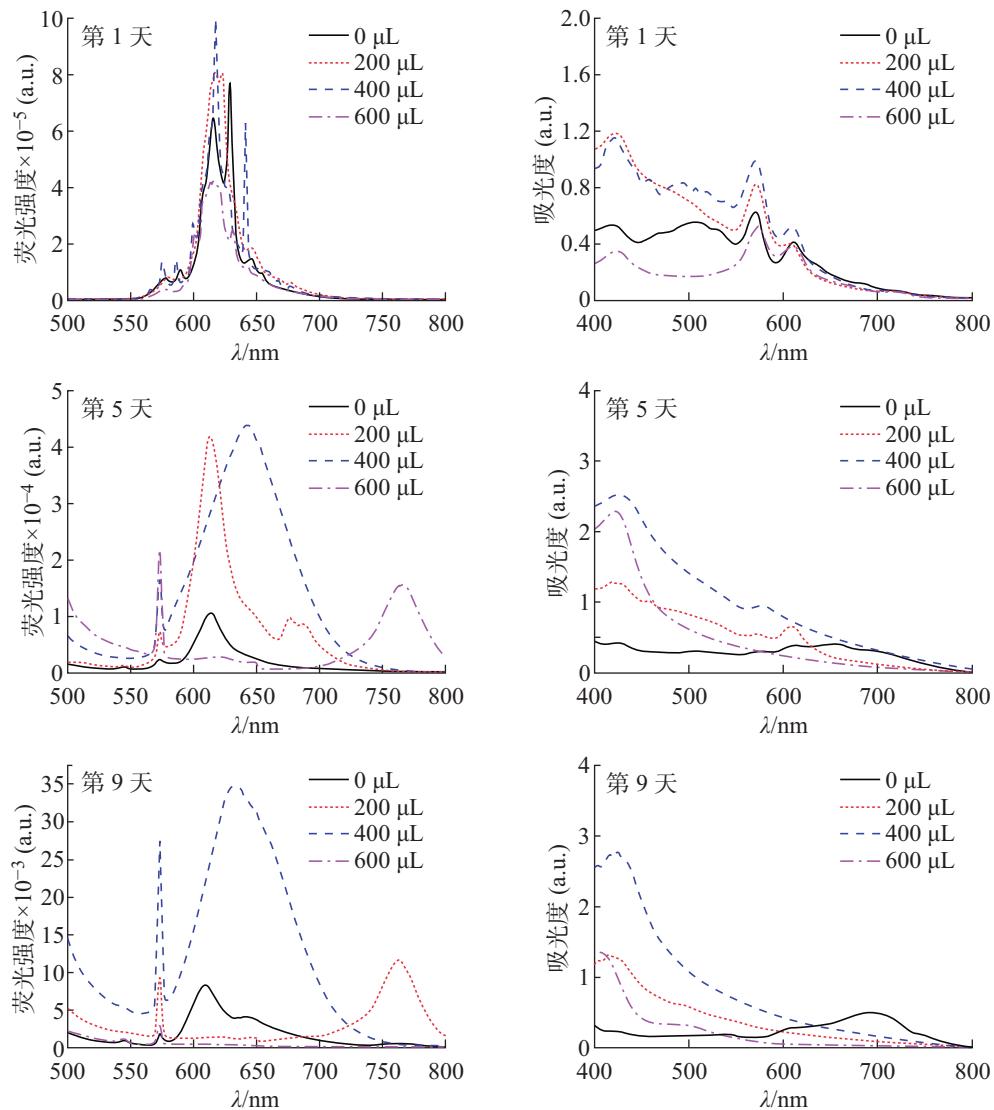


图 3 不同 MMA 添加量的  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  纳米晶, 放置不同时间的荧光光谱图(左列)和紫外 - 吸收光谱图(右列)  
Fig. 3 Fluorescence spectra (left) and UV-absorption spectra (right) of  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  nanocrystals at different days after adding MMA

样品放置 9 d 后, MMA 添加量为 0  $\mu\text{L}$  时,  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  纳米晶荧光强度已经降到  $5 \times 10^3$  (a.u.), 与放置 5 d 的样品相比, 荧光衰减率为 50%; 添加量为 200  $\mu\text{L}$  时, 纳米荧光强度由  $4 \times 10^4$  (a.u.) 下降到  $10^4$  (a.u.), 荧光衰减率为 75%; 添加量为 400  $\mu\text{L}$  时, 纳米晶荧光强度由  $4 \times 10^4$  (a.u.) 下降到  $35 \times 10^3$  (a.u.), 荧光衰减率仅为 12.5%; MMA 量为 600  $\mu\text{L}$  时, 纳米晶已经完全失去荧光, 荧光衰减率达到 100%, 这是因为过量的 MMA 溶剂会以杂质的形态与  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  纳米晶共存, 对样品荧光起到猝灭效应。图 3 右列的紫外 - 吸收光谱图与左列的荧光光谱图相对应, 与上述荧光结果分析基本一致。基于上述分析, 在室温条件下, 样品在甲苯中保存 9 d 后, MMA 添加量为 400  $\mu\text{L}$  时, 样品荧光衰减率最低, 仅为 12.5% (与保存 5 d 后的样品进行比较)。

图 4 为 MMA 添加量为 0 和 400  $\mu\text{L}$  时样品随时间变化的发射光谱图, 图 5 为 MMA 添加量分别为 0、200、400 和 600  $\mu\text{L}$  (从左到右), 放置不同时间的  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  在紫外灯 ( $\lambda = 365$  nm) 激发下的照片。由图分析, 不添加 MMA 制备的样品在第 5 天荧光已完全猝灭, 而 MMA 添加量为 400  $\mu\text{L}$  时, 样品的荧光可以一直保持到第 9 天, 荧光持续时间由 5 d 增加到 9 d, 第 12 天样品已完全失去荧光。9 d 内, MMA 添加量为 400  $\mu\text{L}$  时, 得到的  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  纳米晶荧光衰减率明显降低, 此时纳米晶稳定性最佳。

图 6 所示为不同 MMA 条件下制备得到  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  纳米晶的荧光量子产率。由图可知, 随着 MMA 添加量的增加, 量子产率逐渐下降。在 MMA 添加量为 600  $\mu\text{L}$  时样品的量子产率呈现出大幅度地降低。这是因为过多的 MMA 以杂质的形

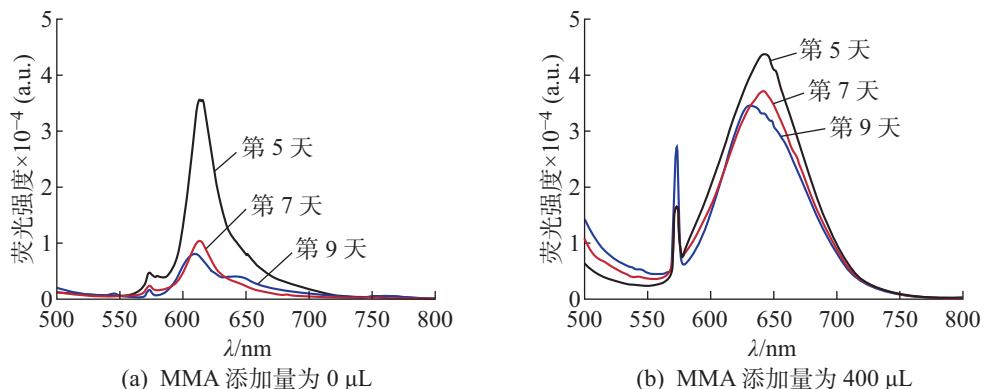


图 4  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  纳米晶随时间变化的荧光光谱图

Fig. 4 Fluorescence spectra of  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  nanocrystals at different days

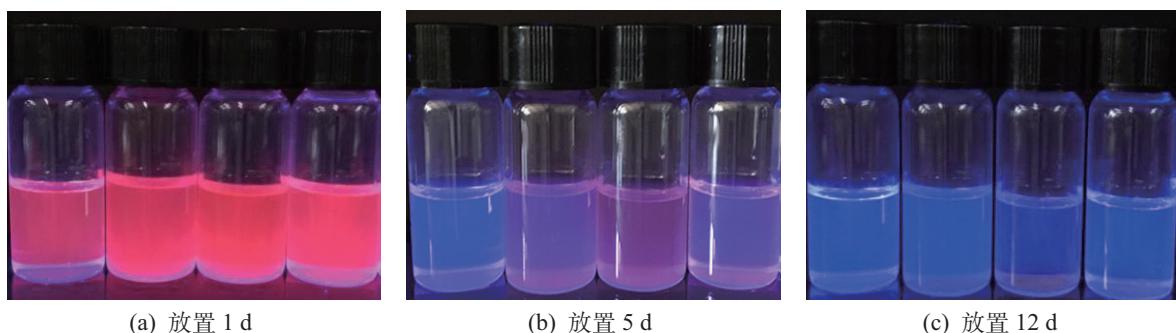


图 5 不同 MMA 添加量的  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  放置不同时间后的光学照片: 从左到右 MMA 添加量分别为 0、200、400 和 600  $\mu\text{L}$   
 Fig. 5 The photo of  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  under UV light at different days: the amount of MMA is 0, 200, 400 and 600  $\mu\text{L}$  (from left to right)

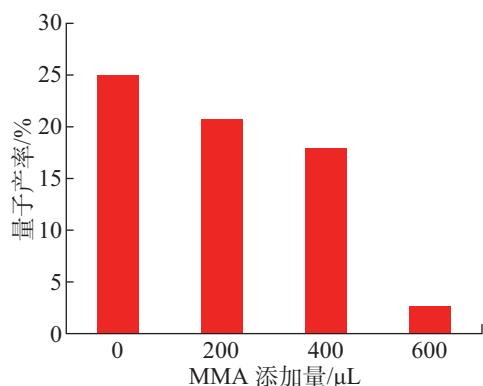


图 6 不同 MMA 量对  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  纳米晶的荧光量子产率的影响

Fig. 6 The influence of the amount of MMA on fluorescence quantum yield of  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  nanocrystals

态与  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  纳米晶共存，加速  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  纳米晶的团聚、失活。结果说明，适量的 MMA 对  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  纳米晶量子产率的影响比较小。

图 7 所示为不同 MMA 条件下制备得到的  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  纳米晶的 SEM 图。由图 7(a) 可见,  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  纳米晶为长条棒状, Sichert 等<sup>[13]</sup> 以

辛胺为封装分子制备的  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$  纳米晶呈现块体状, 因此, 根据晶系结构推测  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  为四方晶系, 晶胞参数  $a = b \neq c$ , 即与立方晶系相比四方晶系在  $c$  轴方向上长度增加, 四方相进行各向异性生长, 所以  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  纳米晶为长条棒状符合常理。

由图 7(a)~(c) 分析, 随着 MMA 添加量的增加,  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  纳米棒团聚现象加重, 在 MMA 量为 600  $\mu\text{L}$  条件下完全聚集。因为  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  在极性溶液中形成, 再利用甲苯的非极性特性促使溶解于极性溶剂的  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  析出, 而 MMA 是直接添加在甲苯溶剂中, 所以 MMA 不会参与到  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  的构造中, 与图 3 的分析结果相一致。 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  纳米棒在甲苯中析出的同时被 MMA 进行了包裹, MMA 越多, 被包裹的  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  数量越多, 同时 MMA 的包裹厚度也会增加, 论证了图 7 中显示的  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  纳米晶在 MMA 包裹的作用下相互粘连的现象, 图 7(d) 中的黑色物质为过量的 MMA。

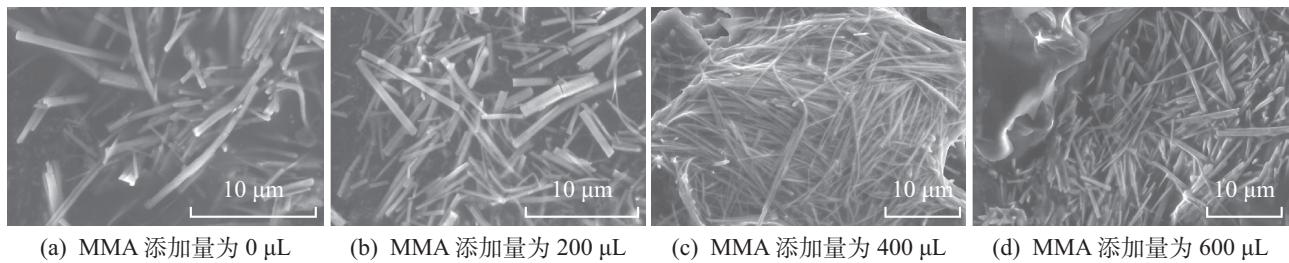


图 7 不同 MMA 添加量的样品的 SEM 图  
Fig. 7 SEM images for different amount of MMA

通过上述分析可以发现, 适量的 MMA 可以有效包裹  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  纳米晶, 增加密封性, 进而提高稳定性。但是被 MMA 包裹后的  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  荧光性能最多也只能延长到 12 d, 主要因为样品的分散性较差。结合图 3 分析, 样品随着保存时间的增加, 半峰宽有明显的宽化, 样品的晶粒尺寸有变小的趋势, 表明随着时间的继续延长, MMA 的存在会进一步促使  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  纳米晶细化并发生团聚, 最终导致失活。

通过 XRD 可以对  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  纳米晶的微观结构进行分析。图 8 为不同 MMA 添加量样品的 XRD 图谱。在 MMA 添加量为 0、200、600  $\mu\text{L}$  条件下制备得到的  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  纳米晶均有 9 个衍射峰, 衍射峰对称性较差, 表现出各向异性的特性; 当 MMA 添加量为 400  $\mu\text{L}$  时, 衍射峰减少为 7 个, 对称性增强, 衍射峰强度最强。表明 MMA 添加量为 400  $\mu\text{L}$  的样品与其他样品比较具有从各向异性转变为各向同性的趋势, 即从四方晶系向立方晶系的转变。

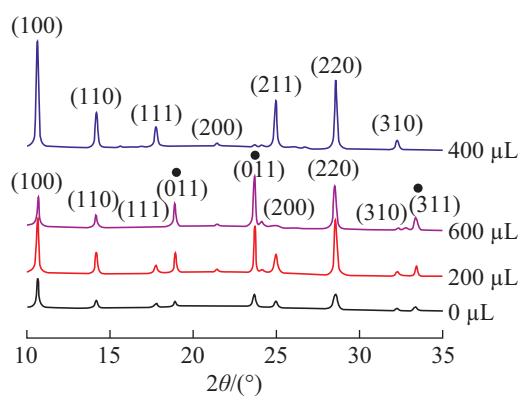


图 8 不同 MMA 添加量的  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  的 XRD 图谱  
Fig. 8 XRD patterns of  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  with different amount of MMA

### 3 结 论

本文首先对  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  纳米晶合成所需包封

分子辛胺添加量进行确定, 实验结果显示辛胺量为 15  $\mu\text{L}$  时,  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  纳米晶荧光强度高, 表面缺陷最少。在此基础上, 考察了 MMA 对  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  纳米晶稳定性的影响。研究表明, MMA 可以有效提高  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  纳米晶的稳定性, 在 MMA 添加量 400  $\mu\text{L}$  条件下制备得到的  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  纳米晶结晶度最好, 荧光衰减率最低, 荧光稳定时间由 5 d 增加到 9 d, 产物以立方相为主。

### 参 考 文 献 :

- [1] KIM Y H, CHO H, HEO J H, et al. Multicolored organic/inorganic hybrid perovskite light-emitting diodes [J]. *Advances Materials*, 2015, 27(7): 1248-1254.
- [2] LEMMERER A, BILLING D G. Lead halide inorganic-organic hybrids incorporating diammonium cations [J]. *CrystEngComm*, 2012, 14(6): 1954-1966.
- [3] TAN Z K, MOGHADDAM R S, LAI M L, et al. Bright light-emitting diodes based on organometal halide perovskite [J]. *Nature Nanotechnology*, 2014, 9(9): 687-692.
- [4] HUANG H, SUSA A S, KERSHAW S V, et al. Control of emission color of high quantum yield  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$  perovskite quantum dots by precipitation temperature [J]. *Advanced Science*, 2015, 2(9): 1500194.
- [5] SHEN H, CAO W, SHEWMON N T, et al. High-efficiency, low turn-on voltage blue-violet quantum-dot-based light-emitting diodes [J]. *Nano Letters*, 2015, 15(2): 1211-1216.
- [6] CHO H, JEONG S H, PARK M H, et al. Overcoming the electroluminescence efficiency limitations of perovskite light-emitting diodes [J]. *Science*, 2015, 350(6265): 1222-1225.
- [7] MILOT R L, EPERON G E, SNAITH H J, et al. Temperature-dependent charge-carrier dynamics in  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  perovskite thin films [J]. *Advanced Functional Materials*, 2015, 25(39): 6218-6227.
- [8] KOJIMA A, TESHIMA K, SHIRAI Y, et al. Organometal halide perovskites as visible-light sensitizers for photovoltaic cells [J]. *Journal of the American Chemical Society*,

- 2009, 131(17): 6050-6051.
- [9] ZHOU H, CHEN Q, YANG Y, et al. Photovoltaics. Interface engineering of highly efficient perovskite solar cells [J]. *Science*, 2014, 345(6196): 542-546.
- [10] KIM H S, LEE C R, IM J H, et al. Lead iodide perovskite sensitized all-solid-state submicron thin film mesoscopic solar cell with efficiency exceeding 9% [J]. *Scientific Reports*, 2012, 2: 591.
- [11] LEE M M, TEUSCHER J, SNAITH H J, et al. Efficient hybrid solar cells based on meso-superstructured organometal halide perovskites [J]. *Science*, 2012, 338(6107): 643-647.
- [12] PARK N G. Organometal perovskite light absorbers toward a 20% efficiency low-cost solid-state mesoscopic solar cell [J]. *Journal of Physical Chemistry Letters*, 2013, 4(15): 2423-2429.
- [13] BURSCHKA J, PELLET N, MOON S J, et al. Sequential deposition as a route to high-performance perovskite-sensitized solar cells [J]. *Nature*, 2013, 499(7458): 316-319.
- [14] LIU M, JOHNSTON M B, SNAITH H J. Efficient planar heterojunction perovskite solar cells by vapour deposition [J]. *Nature*, 2013, 501(7467): 395-398.
- [15] SCHMIDT L C, PERTEGÁS A, GONZÁLEZ-CARRERO S, et al. Nontemplate synthesis of  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$  perovskite nanoparticles [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2014, 136(3): 850-853.
- [16] SICHERT J A, TONG Y, MUTZ N, et al. Quantum size effect in organometal halide perovskite nanoplatelets [J]. *Nano Letters*, 2015, 15(10): 6521-6527.
- [17] HANG F, ZHONG H, CHEN C, et al. Brightly luminescent and color-tunable colloidal  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$  ( $\text{X}=\text{Br}, \text{I}, \text{Cl}$ ) quantum dots: Potential alternatives for display technology [J]. *ACS Nano*, 2015, 9(4): 4533-4542.
- [18] YANG S, ZHENG Y C, HOU Y, et al. Formation mechanism of freestanding  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  functional crystals: In situ transformation vs dissolution-crystallization [J]. *Chemistry of Materials*, 2014, 26(23): 6705-6710.
- [19] KULKARNI S A, BAIKIE T, BOIX P P, et al. Band-gap tuning of lead halide perovskites using a sequential deposition process [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2014, 2: 9221-9225.
- [20] LU C H, HU J, SHIH W Y, et al. Control of morphology, photoluminescence, and stability of colloidal methylammonium lead bromide nanocrystals by oleylamine capping molecules [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2016, 484: 17-23.
- [21] ZHU F, MEN L, GUO Y, et al. Shape evolution and single particle luminescence of organometal halide perovskite nanocrystals [J]. *ACS Nano*, 2015, 9(3): 2948-2959.