第 1 章　引　　言

1.1　研 究 背 景

钙钛矿（perovskite）是碱性盐中的副产物，同时也是地球上含量最丰富的矿物。最早由德国科学家 Gustav Rose 于 1839 年在俄国乌拉尔山的变质岩中发现，并将其命名为“perovskite”，以纪念俄国地质学家 A. Von Perovski。1926 年，“钙钛矿”首次被 Vitor Goldschmidt 用于命名一系列具有类似结构的晶体[1-2]。在钙钛矿被发现的第一个 90 年中，关于它的研究论文不超过 100 篇，而今却成为自然界约 5000 种矿物中最为人熟知的矿物之一[3]。如今，钙钛矿材料因具有独特的介电、压电及光电性质，在诸多领域都获得了广泛应用。在自然界中，钙钛矿主要以氧化物的形式存在，但也存在氟化物、氯化物、氢氧化物和砷化物等。人工合成的钙钛矿物质则依据其元素组成的不同，几乎可以覆盖整个元素周期表，如金属钙钛矿、有机-无机杂化钙钛矿、无金属钙钛矿甚至包含惰性气体元素的钙钛矿[4]。

过去十年内，卤化钙钛矿纳米材料的研究得到了飞速发展：第一，研究者对钙钛矿纳米晶结构的研究不断细化，对各类组成的钙钛矿晶体都有了明确的定义；第二，钙钛矿的制备与调控方法不断升级，已经可以借助多种策略合成多种维度与尺寸的钙钛矿纳米晶，对其维度和尺寸依赖的光学性质认识也更加深入，基于微化工概念与人工智能相结合的自动优化工艺更是加速了对钙钛矿合成路径与材料性能的探索[5-6]；第三，以钙钛矿纳米晶作为发光或光吸收材料的各类光电显示器件与光伏器件的性能在不断被刷新，甚至已有商业化的样机面世。钙钛矿作为近年来备受关注的新型半导体材料，在光伏、探测、显示、照明等众多领域具备广

泛的应用前景，是当前最具潜力的光电材料之一[7]。

本书主要研究的钙钛矿亚群是 ABX_3 型无机金属卤化钙钛矿，其中卤族元素占据 X 离子位。A 位为具有大离子半径的一价碱金属阳离子（最常见的是 Cs^+），B 位主要为 2 价阳离子（如 Pb^{2+}，Sn^{2+} 等）。当 A 位离子被小的有机阳离子（如甲胺 MA^+ 或甲脒 FA^+）代替时，则被称为有机-无机杂化钙钛矿。1958 年，Møller 等首次报道了全无机钙钛矿的晶体结构[8]；1978 年，Weber 等又对有机铅卤钙钛矿材料进行了详细表征[9]。自 2014 年和 2015 年有机-无机杂化与全无机钙钛矿纳米晶体制备方法[10-11] 被提出后，越来越多的研究者将目光投向了这种具有优异的光学性能与光电性能的纳米材料。在 Web of Science 核心合集收录标题中包含“perovskite”的文章数量，在 2015 年后以每年 1000 篇左右的数量在增长。截至 2022 年，红光与绿光的钙钛矿纳米晶均可以得到接近 100%的量子产率，所制成的太阳能电池器件的光电转化效率已逼近 30%。其中，全无机钙钛矿纳米晶体由于其优异的光电性质和更高的稳定性而受到研究者的广泛关注。

对于反应特征时间为秒级的钙钛矿纳米晶来说，传统釜式热注入法操作复杂、产量低且配体使用量大，难以实现纳米晶的规模化生产。微反应器系统可以为此提出解决方案。微反应器概念源于 20 世纪 90 年代的微流控技术。由于其通道特征尺度微细化、低反应物持有量和模块化结构，具有多方面优势，在 2019 年的《全球工程前沿》中被评价为可实现化工过程高效和安全的变革性技术，适用于危险化学品与精细材料的合成[12]。因此，结合微反应技术发展高性能的钙钛矿纳米晶的制备工艺，设计规模化、智能化的钙钛矿纳米晶生产平台，对于发展新一代纳米材料合成工艺，推进钙钛矿纳米晶的器件化发展具有实际价值。相关研究工作对于发展具有我国自主知识产权的智能化微化工过程也具有战略性意义。

1.2 卤化钙钛矿纳米晶简介

金属卤化钙钛矿带隙处在可见光与红外光区域，主要应用于光伏器件与发光材料。但钙钛矿块体材料的发光效率并不高，不能满足激光、显示器等应用需求。与块体材料相比，钙钛矿纳米晶体具有明显的量子限

域效应、高缺陷容忍度、高量子产率及窄半峰宽，在新型显示设备应用领域展现出很大潜力。卤化钙钛矿纳米晶体属于胶体半导体纳米晶体中的一类，这一类纳米晶体在形貌上呈现点状、棒状、片状或立方形，特征尺寸一般小于 20 nm，在三个维度上均呈现出量子限域效应，因而也被称为钙钛矿量子点（quantum dots, QDs）。由于“量子点”多用于形容具有量子限域效应的 0 维材料，因此在本书中仍使用“纳米晶体”来指代钙钛矿纳米材料。

1.2.1 卤化钙钛矿纳米晶的性质与结构

卤化钙钛矿纳米晶之所以受到研究者们的青睐，是由于以铅基卤化钙钛矿为代表的纳米晶材料体现出的优异性能，具体表现为广泛可调谐的发光波长、极窄的发光半峰宽（12~42 nm）、超高的量子产率（最高可接近 100%）和较高的激子结合能[13]。这些优异性能对应到钙钛矿纳米晶本身的结构特性，可概括为卤化钙钛矿的多卤素组成策略、直接带隙结构与高缺陷容忍度。多样化的卤素组成直接决定了钙钛矿纳米晶禁带宽度的多变（2.82~1.44 eV）和广泛的发射光谱宽度（400~700 nm），如图 1.1 所示。

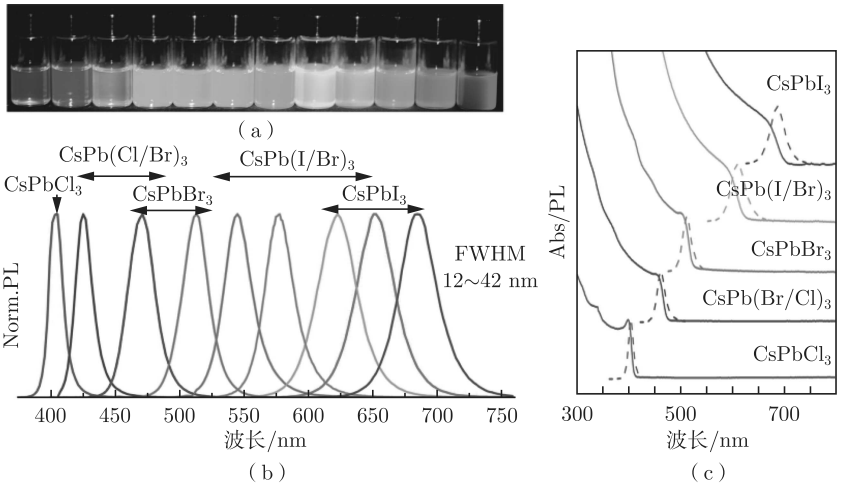


图 1.1 胶体 $CsPbX_3$ 展现出尺寸与组成依赖的禁带宽度与发光波长[11]

对于块体半导体而言，其导带和价带的能级处于连续状态。价带电子吸收光子后跃迁到导带，然后回落到价带并发射光子，如图 1.2（a）所示。当半导体的材料尺寸缩小到纳米级别时，原来连续的能带变成准分立的类分子能级[14]（图 1.2（b））。纳米晶的尺寸效应和量子约束效应使得半导体能级分裂加大，带隙加宽，其吸收光谱峰值波长及谱带向短波长区移动（蓝移）。吸收光谱峰值与发射光谱峰值之间的波长差被称为斯托克斯频移。

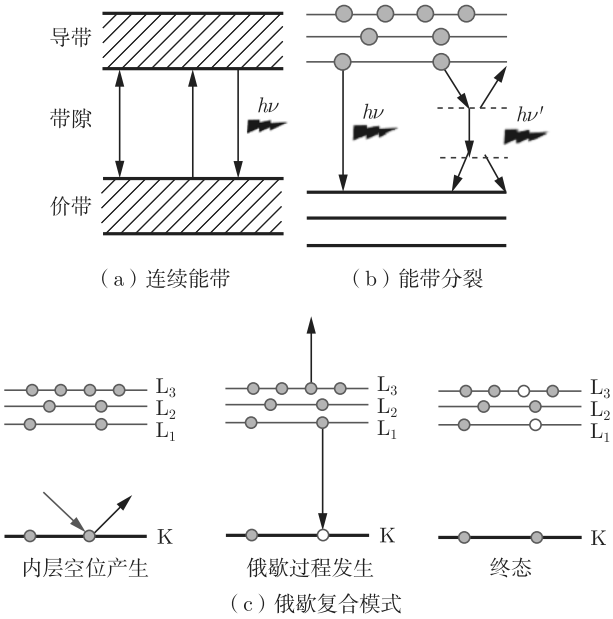


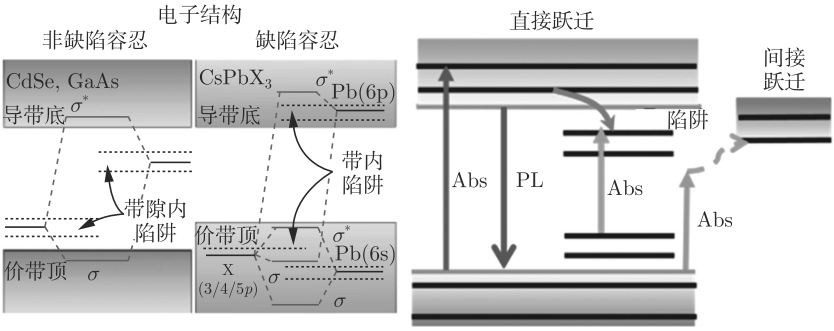
图 1.2　半导体纳米晶体发光模式与俄歇复合模式示意图

受激电子从激发态释放能量回到基态的过程被称为去活化的过程，按是否有光子发射可以分为辐射去活和非辐射去活[15]。其中，荧光发射就属于辐射去活过程，光生载流子（电子和空穴）直接复合放出光子，其他发光方式还包括表面缺陷态间接复合发光和杂质能级复合发光[14]。这几种发光过程互相竞争，当纳米晶体表面缺陷增多时，光生载流子一旦产生就被缺陷俘获，会显著降低纳米晶体的量子产率，进而降低输入能量的转化效率。为了增加纳米晶的量子产率，就需要尽量消除表面缺陷。

无辐射复合过程则包括多声子复合和俄歇复合（Auger recombina-

tion）等。俄歇效应 (Auger effect) 指在高能入射光子的作用下，原子内壳层上的输入电子被发射出来，在内壳层上出现空位。外壳层上高能态的电子向下跃迁填补低能态的空位，同时以发射光子或电子（称为俄歇电子，图 1.2（c））的形式向外释放能量。

铅基钙钛矿的高缺陷容忍度和直接带隙结构是这类半导体材料具有高量子产率的关键。传统的二元半导体晶体为了提高量子产率，需要形成类似于 CdSe/ZnS 的核壳型结构以达到钝化材料表面的目的[16]。而铅基卤化钙钛矿可以在没有核壳结构的包覆下达到 90%以上的量子产率。材料的成键与反键性质是其缺陷容忍度高的原因。铅基卤化钙钛矿的价带最高点具有 X(3/4/5p)-Pb(6s) 的反键特性，导带源于 Pb(6p) 的自旋轨道效应。图 1.3（a）对比了缺陷不耐受与缺陷容忍半导体材料的能带结构。悬键本质上是非成键的，处于成键与反键状态之间。但铅基钙钛矿中的成键轨道不能形成价带（VB）和导带（CB）[17]，因而悬键所产生的陷阱位处于价带与导带的带隙之外，在带隙间不存在深阱态，使铅基钙钛矿体现出缺陷容忍的特性。直接带隙的结构取决于导带最小值与价带最大值的相对晶体动量，如图 1.3（b）所示，直接带隙和间接带隙有明显的区别。对于直接带隙材料，吸收和复合过程仅由光子引发，可保证高量子产率。相比之下，在间接带隙材料中存在声子辅助的过程，在跃迁过程中，辅助声子会转化成热能来降低量子产率[18]。

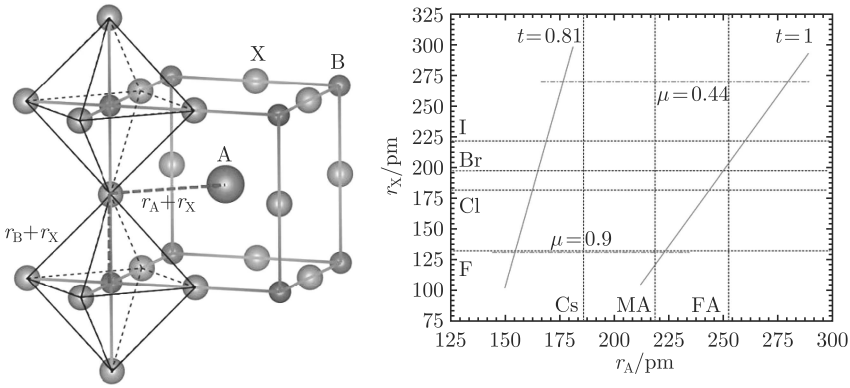


（a）缺陷容忍的能带结构（右）[2]　　（b）直接带隙与间接带隙示意图[18]

图 1.3　$CsPbX_3$ 纳米晶的缺陷容忍与直接带隙结构示意图

钙钛矿作为一类材料的统称，在铅基卤化钙钛矿外还包含多种元素组成的钙钛矿晶体。相较于经典的金属硫族纳米晶体，钙钛矿纳米晶体

具有更高的离子特性[2]，因而晶格结构更加丰富多变。典型的钙钛矿化合物一般用通式 ABX_3 表示，其晶格结构由角位共享的 BX_6 八面体连接而成，A 原子处于 BX_6 八面体之间。其中 A 原子与 12 个 X 原子配位，B 原子与 6 个 X 原子配位。对称性最高的钙钛矿为 $Pm\bar{3}m$ 立方晶系，如图 1.4（a）所示，也被认为是最主要的晶型。



（a）立方ABX_3钙钛矿标准结构[19]　　（b）铅卤钙钛矿稳定区间[20]

图 1.4　立方相钙钛矿结构与稳定性判据

为了判定不同原子所组成的钙钛矿晶体的稳定性，1926 年 Goldschmidt[21] 提出了容忍因子 t 的判据：

$$t = \frac{r_A + r_X}{\sqrt{2}(r_B + r_X)} \tag{1.1}$$

其中，r_A、r_B、r_X 分别为三种离子的离子半径。理想立方晶系钙钛矿的 $t = 1$，此时 A—X 和 B—X 的键长刚好等于 r_A 与 r_X、r_B 与 r_X 之和。然而仅有容忍因子还不足以判断钙钛矿结构能否形成。为进一步细化 ABX_3 型钙钛矿的稳定性判据，Li 等[22] 引入了 (t, μ) 构造图对卤化物钙钛矿的成形性进行了研究。其中 μ 为八面体因子，计算方式如下：

$$\mu = \frac{r_B}{r_X} \tag{1.2}$$

八面体因子是用于判断 BX_6 八面体的稳定性参数。基于已有的卤化钙钛矿种类，他们总结出稳定卤化钙钛矿的参数区间为 $0.813 < t < 1.107$

和 $0.377 < \mu < 0.895$。对于铅卤钙钛矿，依据 (t, μ) 判据划出的稳定区间如图 1.4（b）所示。然而 (t, μ) 的参数区间只是 ABX_3 型卤化钙钛矿成形性的必要不充分条件。于是 Sun 等[19] 于 2017 年又引入原子堆积率 η 来预测钙钛矿的热稳定性，定义为当将晶体的组成原子视为刚性球后，单个晶胞内原子所占体积分数，计算方法如式(1.3):

$$\eta = \frac{V_{\mathrm{A}} + V_{\mathrm{B}} + 3V_{\mathrm{X}}}{a^3} \tag{1.3}$$

其中，V 表示各原子（离子）的体积，a 为立方晶胞的晶胞常数。在引入原子堆积率后，对于两种钙钛矿之间相对稳定性的预测可以达到 90%。

虽然被人们所熟知的钙钛矿结构通式为 ABX_3，但并不代表以 ABX_3 为化学式的晶体都是钙钛矿，也不表示化学式不是 ABX_3 的晶体就一定不是钙钛矿。且由于晶格畸变，八面体畸变及有序存在的空位、有机阳离子和非金属离子簇等原因，大部分钙钛矿晶体的对称性会有所降低，转变成正交晶系或四方晶系等。为了清晰定义卤化钙钛矿的结构与分类，Akkerman 等[4] 在 2020 年针对卤化物钙钛矿的结构进行了详细的定义与说明。

卤化钙钛矿根据其组成与晶型的不同，可以分为无机金属卤化物钙钛矿（也称三元金属卤化物）、有机-无机杂化金属卤化物与 B 位卤化的反钙钛矿[4]。无机金属卤化物钙钛矿可以分为 ABX_3 型钙钛矿及其他变体。一般情况下，ABX_3 型钙钛矿的 A 位为大离子半径的一价碱金属离子，B 位为二价阳离子，X 为卤素离子，如图 1.5（a）所示。对于氟化钙钛矿而言，有时也会形成 A 位比 B 位具有更高氧化价态的逆钙钛矿（inverse perovskites）结构，如 $BaLiF_3$。这种情况仅发生在 A 位离子半径很大（如 Ba^{2+} 和 Sr^{2+}）而 B 位离子半径很小（如 Li^+）的时候，此时 B 位离子只能与 F^- 或 H^- 形成八面体结构。当晶体中包含两种价态的阴离子（卤族和硫族阴离子）和一价阳离子时，则会形成化学式为 A_3XY 的反钙钛矿（antiperovskites）结构，如图 1.5（b）所示。此时 A 位为一价阳离子，X、Y 则是两种阴离子，如 Li_3OBr 和 Ag_3SI。纯无机重金属钙钛矿由于离子之间的尺寸差距，在常温下一般难以形成对称性最高的立方钙钛矿结构，而是呈现正交晶系（orthorhombic）或四方晶系（tetregonal）的结构，如图 1.5（c）所示。在这种结构下，虽然对称性有

所降低，但钙钛矿的框架得以保留。其中一种典型的钙钛矿就是 $CsPbI_3$。已有研究表明，当温度从 370℃ 降低到 25℃ 时，$CsPbI_3$ 一共会经历四种晶型，分别是 α-$CsPbI_3$、β-$CsPbI_3$、γ-$CsPbI_3$ 和 δ-$CsPbI_3$[23]。其中只有 α-$CsPbI_3$ 是立方晶系，仅在 360℃ 以上的高温环境中存在。在 260℃ 会转晶成为空间群是 $P4/mbm$ 的 β-$CsPbI_3$ 晶型，在 175℃ 时则会转晶为空间群是 $Pbnm$ 的 γ-$CsPbI_3$。在 25℃ 下，钙钛矿结构彻底分解，变为黄色粉末 δ-$CsPbI_3$，空间群为 $Pnma$。

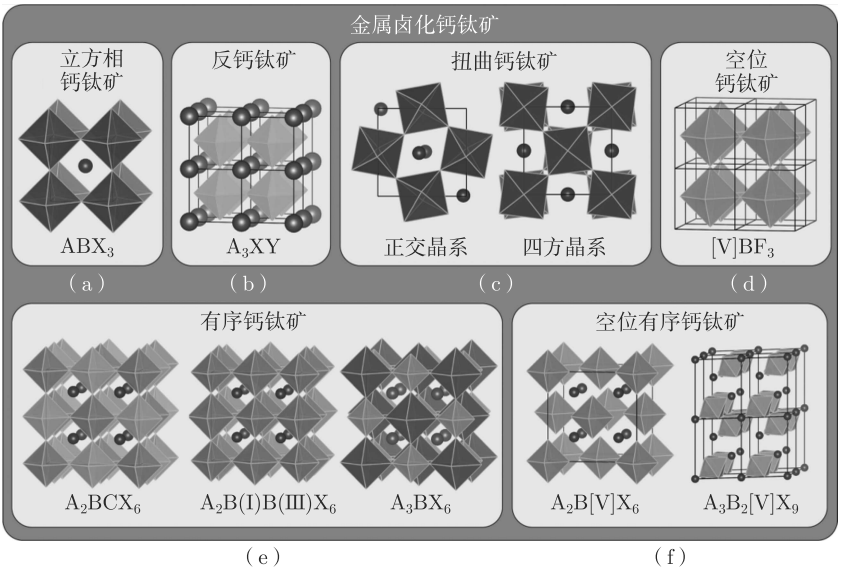


图 1.5　具有不同结构的无机金属卤化物钙钛矿[4]

无机金属卤化物钙钛矿的其他变体还包括 A 位空缺的 BX_3 晶体，如图 1.5（d）所示，在卤化物中只有氟化物才有类似结构，如 AlF_3、FeF_3 等。还有 B 位为多种价态的阳离子的双钙钛矿（double perovskites，图 1.5（e）），如 $Cs_2AgInCl_6$、$Cs_2AgBiBr_6$ 等，空间群为 $Fm\bar{3}m$。这种钙钛矿因具有更宽的发光带隙，而被作为无铅钙钛矿的研究对象。最后一种变体是空位有序的钙钛矿结构（vacancy ordered perovskites，图 1.5（f）），这种钙钛矿的部分 B 位阳离子被空位取代。最常见的是 Cs_2BX_6 结构，一半 B 位为 4 价阳离子，另一半是空位，表现为 $Fm\bar{3}m$ 空间群，如 Cs_2SnX_6。还有一种 B 位为 3 价阳离子（Bi^{3+}、Sb^{3+}）的钙钛矿，阳

离子与空位的比例是 2:1，化学式为 $A_3B_2[V]X_9$。这种钙钛矿材料的空位沿 (111) 平面排列，促使 BX_6 八面体呈现二维排列方式。对于空位有序的钙钛矿结构，由于空位的比例过高，会降低材料的电导率，因此材料的性能也会受限。

有一些无机金属卤化物虽然具有与钙钛矿类似的化学式，但并不具有钙钛矿的标准结构（BX_6 八面体通过共享角位互相连接，A 原子处在八面体之间）。这一类材料主要包含化学式为 ABX_3 的后钙钛矿（post-perovskites），如 δ-$CsPbI_3$、化学式为 A_4BX_6 或 AB_2X_5 的部分三元二价金属（如 Sn^{2+}，Pb^{2+}）的卤化物、有大尺寸阳离子的三元 Bi 基碘化物、形成四面体的过渡金属卤化物和非钙钛矿结构的层状金属卤化物等。以上卤化物部分因为 A 位离子尺寸太小或太大、超出了形成钙钛矿结构的容忍因子范围，部分不存在 BX_6 八面体结构或者已经被命名为其他晶体类型（如层状金属卤化物也被称为 Ruddlesden-Popper 相），均不能被定义为钙钛矿结构。

卤化钙钛矿的第二大类就是有机-无机杂化卤化钙钛矿（hybrid organic-inorganic perovskites, HOIPs），有时也简称为“杂化钙钛矿”。杂化钙钛矿的 A 位被小的有机阳离子占据，一般为烷基胺阳离子（如甲胺 MA^+ 或甲脒 FA^+），B 位为大半径二价阳离子（如 Pb^{2+}、Sn^{2+}），如图 1.6（a）所示。但也并非所有的杂化卤化物都能形成钙钛矿的晶型，有一些卤化物（如 $FAPbI_3$）只在高温的条件下稳定，因此在室温条件下只能形成后钙钛矿相[23]。由于有机阳离子的各向异性，HOIPs 晶体的对称性会进一步降低。当 A 位阳离子的直径逐渐增大时，ABX_3 型的杂化钙钛矿就会逐渐演变成为 A_2BX_4 或 ABX_4（当有机阳离子拥有两个氨基基团时）杂化金属卤化物（图 1.6（b））。在这种情况下，正八面体就会被有机碳链分割成角位共享的层状结构，因此也只能被定义成“层状杂化有机-无机金属卤化物”。此外，还有一些金属卤化由大分子量的有机阳离子或多氨基基团的阳离子组成，就会形成由链状八面体（图 1.6（c））或完全独立的八面体（图 1.6（d））形成的金属卤化物（也被称为“1 维”或“0 维”有机钙钛矿），但实际上这两种结构也不应被称为钙钛矿结构。

总之，虽然金属卤化物的种类不断增加，但被定义为钙钛矿材料的晶体一般应具有如 ABX_3 或与之等价的化学式和共享顶点的 BX_6 八面体，

除非有空位、有机小分子或无机团簇的存在，或可以形成反钙钛矿结构。随着围绕卤化钙钛矿纳米晶体展开的研究越来越多，研究者们更应该注意严谨地使用钙钛矿晶体的定义，仔细地辨析纳米晶体的结构。

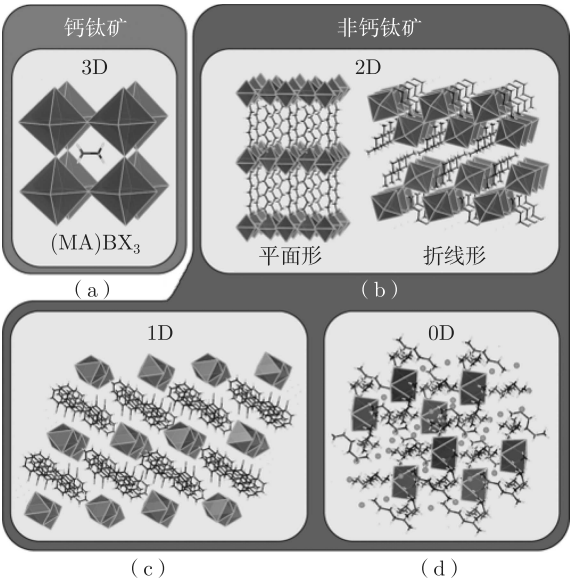


图 1.6　有机-无机杂化钙钛矿及非钙钛矿结构[4]

1.2.2　卤化钙钛矿纳米晶的釜式制备方法

钙钛矿材料发展如此迅速的原因之一是其简便多样的合成方式。相比于更坚硬、具有高度共价晶格的金属硫族纳米晶体，金属卤化钙钛矿则表现出更多的离子特性[2]。这种离子特性对金属卤化钙钛矿的合成与表面修饰产生了重要影响。传统量子点的制备需要升高反应温度来促进结晶过程。对于 CdS、PbS 和 InP 量子点，反应温度一般需要达到 100~350℃，对于 GaAs 量子点则可能需要高达 400℃。这些物质的前驱体还可能不耐空气、水分、高温或者难以制备。但对于金属卤化钙钛矿来说，由于其离子键的特性，在室温下就可以完成纳米晶体的制备，且原料来源广泛。

纳米材料的制备大多在烧杯或烧瓶中完成，也被称为釜式制备。金属卤化物钙钛矿纳米晶体的一步法制备可以分为高温法和室温法。高温法以热注入法（hot-injection）[11,24-25] 为代表，在几十到 200℃ 的温度