

東海大學化學系

碩士論文

Tunghai University

Department of Chemistry

Master Thesis

利用  $\text{Cu}^{2+}$  輔助陰離子交換反應增強  $\text{CsPbX}_3$  鈣鈦礦奈米  
晶體之螢光與穩定性

Study of Enhanced Luminescence and Stability of  
Cesium Lead Halide Perovskite  $\text{CsPbX}_3$  Nanocrystals by  
 $\text{Cu}^{2+}$ -Assisted Anion Exchange Reactions

研究生: 陳奕嘉 (Yi-Chia Chen)

指導教授: 王迪彥 博士

中華民國 108 年 6 月

東海大學碩士班研究生  
論文指導教授推薦書

化學系 碩士班 陳奕嘉 君所提之論文

利用  $\text{Cu}^{2+}$  輔助陰離子交換反應增強  $\text{CsPbX}_3$  鈣鈦礦奈米  
晶體之螢光與穩定性

Study of Enhanced Luminescence and Stability of  
Cesium Lead Halide Perovskite  $\text{CsPbX}_3$   
Nanocrystals by  $\text{Cu}^{2+}$ -Assisted Anion Exchange  
Reactions

係由本人指導撰述，同意提付審查。

指導教授  (簽章)

108 年 06 月 21 日

東海大學碩士班研究生

論文口試委員審定書

化學系 碩士班 陳奕嘉 君所提之論文

利用  $\text{Cu}^{2+}$  輔助陰離子交換反應增強  $\text{CsPbX}_3$  鈣鈦  
礦奈米晶體之螢光與穩定性

Study of Enhanced Luminescence and Stability of  
Cesium Lead Halide Perovskite  $\text{CsPbX}_3$   
Nanocrystals by  $\text{Cu}^{2+}$ -Assisted Anion Exchange  
Reactions

論文口試委員會 召集人 賴英煌 (簽章)

委員 沈朝文

張海杰

王世川

郭聰榮

中華民國 108 年 06 月 21 日

## 謝誌

我要感謝我的指導教授王迪彥老師給予我們充裕的實驗資源和實驗上的意見，讓我們能夠順利地完成實驗；感謝賴英煌老師、靜宜大學應用化學系的陸勤偉老師和臺北醫學大學奈米醫學工程研究所的郭聰榮老師給予實驗與研究方向上的建議並提供我們運用實驗室的儀器設備。在此還要感謝台灣科技大學應用科技研究所的周宏隆老師協助我們完成理論計算的實驗結果。

感謝柔均學姊帶領我學習實驗並給予實驗上的意見，幫助我順利完成實驗；感謝台大材料系的川育學長、少谷學長和靜宜大學應化系的芮語學姊幫助我完成實驗上的量測，協助我順利完成實驗；謝謝實驗室的學長姊(柔均、斯坦、延根、天生、毓斌、Shivaraj、Swathi)、同學(嘉哲、政男、新仁)、學弟妹們(于婷、紀堯、浩平、家銘)，謝謝你們在給予實驗幫助與鼓勵之餘也給實驗室帶來許多歡樂。

最後我要感謝我的家人，感謝你們默默給予我支持，總是尊重我的決定，讓我無後顧之憂地完成碩士學位。

## 摘要

全無機鈣鈦礦奈米晶體  $\text{CsPbX}_3$  ( $X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ) 因具有可調整的放光波段和高光致發光量子產率等良好的光學性質，使其在太陽能電池和 LED 等光電元件上有良好的應用，故成為備受矚目的發光材料之一。但因為其晶體結構上的不穩定性，導致其難以維持此良好的光學性質，加上其製備需在高溫下進行且過程較繁瑣，故本實驗在室溫下利用簡單的離子交換的方式來得到不同放光波長的  $\text{CsPbX}_3$  鈣鈦礦奈米晶體，並藉以觀察其經離子交換後之穩定性以及光學性質上之改變。本實驗在室溫下利用鹵化銅及鹵化亞銅分別與油胺所形成之前驅物對  $\text{CsPbCl}_3$  奈米晶體進行陰離子交換之反應，從實驗中觀察到，經置換後其奈米晶體放光波長皆有位移的現象，而經  $\text{CuX}_2$  及  $\text{CuX}$  的置換之奈米晶體，不論是光致發光量子產率還是穩定性，均是藉由  $\text{CuX}_2$  置換過後的產物較佳。此外，本實驗也藉由 *in-situ* 的 PL 以及 *in-situ* 的 XRD 實驗中探討在離子交換的過程中其光學性質和晶相上如何改變，並從  $\text{CsPbCl}_3$  經  $\text{CuCl}_2$  置換的 *in-situ* PL 和 *in-situ* XRD 實驗結果得知，該離子交換的機制是本身有缺陷之  $\text{CsPbCl}_3$  的結構先被破壞後再重組形成更加完整的晶體結構。而本研究結果已發表於國際期刊 *The Journal of Physical Chemistry C*。

關鍵字：全無機鈣鈦礦奈米晶體；陰離子交換；*In-situ* XRD 量測

## Abstract

All inorganic CsPbX<sub>3</sub> (X = Cl, Br, I) perovskite nanocrystals (NCs) have good application for optoelectronic devices such as solar cell and LEDs due to their excellent optical properties such as tunable emission wavelength, bright PL emission, and high photoluminescence quantum yield (PLQY). However, owing to its unstable crystal structure, it cannot maintain the great optical properties, and its synthesis process is too cumbersome. Here, we used a simple anion exchange reaction of CsPbCl<sub>3</sub> perovskite NCs to obtain CsPbCl<sub>3</sub> and CsPbBr<sub>3-x</sub>Cl<sub>x</sub> NCs, which treated by CuX<sub>2</sub>-OLA and CuX-OLA (X = Cl, Br), respectively. We observed that the optical properties such as PLQY and stability of CsPbCl<sub>3</sub> and CsPbBr<sub>3-x</sub>Cl<sub>x</sub> treated by CuX<sub>2</sub>-OLA complex are better than those treated by CuX-OLA. Furthermore, we also used *in-situ* PL and *in-situ* XRD to investigate the mechanism of anion exchange. At the *in-situ* PL measurement of CsPbCl<sub>3</sub> treated by CuCl<sub>2</sub>-OLA, we observed that the PL intensity decrease sharply when CuCl<sub>2</sub>-OLA was added, and then gradually rise again in a short time. And a similar phenomenon was also observed in the *in-situ* XRD measurement. Therefore, we infer that the mechanism of anion exchange involved structural destruction and recrystallization. This work is already published in *The Journal of Physical Chemistry C*.

**Keywords :** all inorganic perovskite NCs, anion exchange, *in-situ* XRD

# 目錄

謝誌.....	I
摘要.....	II
Abstract.....	III
目錄.....	IV
圖目錄.....	VII
表目錄.....	XII
<b>第一章 緒論</b> .....	<b>1</b>
1-1 奈米材料的介紹.....	1
1-2 量子侷限效應.....	3
1-3 小尺寸效應.....	4
1-4 表面效應.....	5
<b>第二章 文獻回顧</b> .....	<b>6</b>
2-1 鈣鈦礦材料的介紹.....	6
2-1-1 有機無機混和鈣鈦礦.....	7
2-1-2 全無機鈣鈦礦.....	10
2-2 CsPbX <sub>3</sub> (X = Cl, Br, I)鈣鈦礦奈米晶體的發展.....	14

2-2-1 CsPbX <sub>3</sub> 鈣鈦礦奈米晶體的研究與發展 .....	14
2-2-2 CsPbX <sub>3</sub> 鈣鈦礦奈米晶體之光學性質與結構穩定性改善 .....	15
2-2-3 CsPbX <sub>3</sub> 鈣鈦礦奈米晶體的陰離子交換 .....	19
2-3 研究動機 .....	24
<b>第三章 儀器設備 .....</b>	<b>25</b>
3-1 紫外光/可見光/近紅外光光譜儀 .....	25
3-2 螢光光譜儀 .....	26
3-3 穿透式電子顯微鏡 .....	27
3-4 X-光粉末繞射儀 .....	28
3-5 時間解析之光激螢光光譜儀 .....	30
3-6 X-射線光電子能譜 .....	30
3-7 X-射線吸收光譜 .....	31
<b>第四章 實驗藥品與步驟 .....</b>	<b>32</b>
4-1 實驗藥品 .....	32
4-2 實驗流程架構圖 .....	33
4-3 合成 CsPbX <sub>3</sub> (X = Cl, Br) 奈米晶體 .....	34
4-3-1 製備 Cs-Oleate 前驅液之步驟 .....	34



4-3-2 合成 CsPbCl <sub>3</sub> 奈米晶體之步驟 .....	35
4-3-3 合成 CsPbBr <sub>3</sub> 奈米晶體之步驟 .....	36
4-4 CuX <sub>n</sub> -OLA 對 CsPbCl <sub>3</sub> 進行陰離子交換步驟 .....	37
4-5 陰離子交換所得之奈米晶體純化步驟.....	38
<b>第五章 實驗結果與討論 .....</b>	<b>39</b>
5-1 陰離子交換前後之 CsPbX <sub>3</sub> 鈣鈦礦奈米晶體的鑑定與比較 .....	39
5-2 陰離子交換反應之反應機制的探討.....	47
5-3 陰離子交換反應中 Cu 離子所扮演之角色的探討 .....	52
5-4 陰離子交換前後之鈣鈦礦奈米晶體的穩定度比較.....	59
<b>第六章 結論 .....</b>	<b>65</b>
<b>第七章 參考文獻 .....</b>	<b>66</b>

# 圖目錄

圖 1-1 不同維度材料的能階狀態密度與能量變化關係圖 <sup>2</sup> .....	2
圖 1-2 不同維度之奈米材料(a)零維 CdSe 量子點 <sup>3</sup> (b)一維銀奈米線 <sup>4</sup> (c)二維 CsPbBr <sub>3</sub> 奈米片 <sup>5</sup> .....	2
圖 1-3 塊材與奈米粒子的能階密度分佈圖 <sup>8</sup> .....	3
圖 1-4 塊材與不同尺寸量子點之能隙大小示意圖 <sup>9</sup> .....	4
圖 1-5 不同大小之奈米粒子的表面積與體積比示意圖 <sup>12</sup> .....	5
圖 2-1 ABX <sub>3</sub> 鈣鈦礦晶體結構 <sup>13</sup> .....	6
圖 2-2 CH <sub>3</sub> NH <sub>3</sub> PbI <sub>3</sub> 鈣鈦礦的結構 <sup>17</sup> .....	7
圖 2-3 (a)不同鹵素比例之 MAPbX <sub>3</sub> 鈣鈦礦奈米材料以及其(b)吸收光 譜圖和(c)螢光光譜圖 <sup>20</sup> .....	8
圖 2-4 MAPbBr <sub>3</sub> 和 MAPbI <sub>3</sub> 太陽能電池元件(a)元件 SEM 圖(b)元件材 料之能階示意圖(c)太陽能電池元件電流密度-電壓曲線圖(d) 太陽能電池元件 EQE 圖 <sup>27</sup> .....	9
圖 2-5 具可調波長的 CsPbX <sub>3</sub> (X = Cl, Br, I)鈣鈦礦奈米晶體 <sup>30</sup> .....	10
圖 2-6 CsPbX <sub>3</sub> (X = Cl, Br, I)鈣鈦礦奈米晶體 LED 元件(a) LED 元件 示意圖(b) LED 元件材料的能階示意圖(c) CsPbX <sub>3</sub> 電致發光光 譜圖(d) LED 元件影像圖 <sup>31</sup> .....	11
圖 2-7 有鉛與無鉛鈣鈦礦材料的比較 <sup>34</sup> .....	12

圖 2-8 CsSnX <sub>3</sub> 鈣鈦礦奈米晶體(a)XRD 圖(b)吸收與螢光光譜圖(c) TEM 圖 <sup>32</sup> .....	12
圖 2-9 Cs <sub>2</sub> SnI <sub>6</sub> 鈣鈦礦奈米晶體 <sup>35</sup> .....	13
圖 2-10 Double Perovskites 的結構示意圖 <sup>37</sup> .....	13
圖 2-11 CsPbI <sub>3</sub> 奈米晶體結構(a)具光學活性的立方晶相(b)不具光學活性的斜方晶相 <sup>43</sup> .....	15
圖 2-12 以 IDA 修飾 CsPbI <sub>3</sub> 奈米晶體前後之(a) XRD 圖(b)吸收與螢光光譜圖(c)螢光穩定性變化圖(d)修飾前後與穩定性觀察照片 <sup>47</sup> .....	16
圖 2-13 利用 NaBF <sub>4</sub> 或 NH <sub>4</sub> BF <sub>4</sub> 來增強 CsPbX <sub>3</sub> 的螢光強度 <sup>48</sup> .....	17
圖 2-14 在 CsPbCl <sub>3</sub> 奈米晶體中摻雜 Ni 以增強其螢光強度(a)吸收與螢光光譜圖(b)-(c) PL 衰變曲線圖(d)摻雜 11.9% Ni 之 CsPbCl <sub>3</sub> 的不同天數之 PLQY 變化圖(e)摻雜 11.9% Ni 之 CsPbCl <sub>3</sub> 之 TEM 圖 <sup>49</sup> .....	18
圖 2-15 添加不同鹵素前驅物對 CsPbX <sub>3</sub> 奈米晶體進行陰離子交換反應(a)反應示意圖(b) CsPbBr <sub>3</sub> 奈米晶體置換前後之 XRD 圖(c) CsPbBr <sub>3</sub> 奈米晶體置換前後之 TEM 影像圖和樣品照片 <sup>53</sup> .....	20
圖 2-16 CsPbBr <sub>3</sub> 與 KI 進行固態陰離子交換反應示意圖 <sup>55</sup> .....	21
圖 2-17 利用在室溫下混和 CsPbX <sub>3</sub> 奈米晶體的方式進行陰離子交換	

反應(A)實驗示意圖(B)-(C)鈣鈦礦奈米晶體分別在肉眼以及 UV 燈下的照片(D)吸收光譜圖(E)螢光光譜圖 <sup>42</sup> .....	22
圖 2-18 混和鹵素之 CsPb(XY) <sub>3</sub> 鈣鈦礦奈米晶體的 LED 元件(A)元件 示意圖(B)-(E)不同光色之 LED 元件照片(F) CIE 色度圖 (G)LED 元件之螢光穩定度變化 <sup>42</sup> .....	23
圖 3-1 紫外光/可見光/近紅外光光譜儀.....	26
圖 3-2 螢光光譜儀.....	27
圖 3-3 穿透式電子顯微鏡.....	28
圖 3-4 Rigaku Miniflex 600 X-射線粉末繞射儀.....	29
圖 5-1 CsPbCl <sub>3</sub> 鈣鈦礦奈米晶體分別由(a) CuCl-OLA、CuCl <sub>2</sub> -OLA 和 (b) CuBr-OLA、CuBr <sub>2</sub> -OLA 置換前後之螢光光譜圖 .....	39
圖 5-2 CsPbCl <sub>3</sub> 奈米晶體以及其分別經 CuCl <sub>2</sub> -OLA、CuCl-OLA、 CuBr <sub>2</sub> -OLA、CuBr-OLA 置換後所得之奈米晶體和 CsPbBr <sub>3</sub> 奈 米晶體之吸收光譜圖 .....	41
圖 5-3 置換前後的 CsPbCl <sub>3</sub> 和 CsPbBr <sub>3-x</sub> Cl <sub>x</sub> 奈米晶體之 TEM 比較(a) CsPbCl <sub>3</sub> (b) CsPbCl <sub>3</sub> + CuCl <sub>2</sub> (c) CsPbCl <sub>3</sub> + CuCl (d) CsPbCl <sub>3</sub> + CuBr <sub>2</sub> (e) CsPbCl <sub>3</sub> + CuBr (f) CsPbCl <sub>3</sub> 經 CuCl <sub>2</sub> -OLA 置換後之 HR-TEM 圖 .....	42
圖 5-4 CsPbCl <sub>3</sub> 奈米晶體分別經 CuCl <sub>2</sub> 、CuCl、CuBr、CuBr <sub>2</sub> 置換前後 以及 CsPbBr <sub>3</sub> 奈米晶體的 X-光粉末繞射分析圖.....	44

圖 5-5 CsPbBr <sub>3</sub> 奈米晶體、CsPbCl <sub>3</sub> 奈米晶體以及 CsPbCl <sub>3</sub> 奈米晶體分別經 CuCl <sub>2</sub> 、CuCl、CuBr、CuBr <sub>2</sub> 置換後所得之奈米晶體的時 間解析螢光光譜圖 .....	45
圖 5-6 CsPbCl <sub>3</sub> 奈米晶體分別經(a) CuCl <sub>2</sub> 和(b) CuBr <sub>2</sub> 置換之 in-situ PL .....	47
圖 5-7 CsPbCl <sub>3</sub> 奈米晶體與 CuCl <sub>2</sub> 進行離子交換反應的 in-situ XRD	
圖 5-8 CsPbBr <sub>3</sub> 奈米晶體與 CuBr <sub>2</sub> 進行離子交換反應的 in-situ XRD .....	51
圖 5-9 CsPbCl <sub>3</sub> 奈米晶體經 CuCl <sub>2</sub> 進行陰離子交換反應之反應機制示 意圖.....	51
圖 5-10 CsPbCl <sub>3</sub> 奈米晶體和分別經 CuCl <sub>2</sub> 和 CuCl 置換後所得之 CsPbCl <sub>3</sub> 奈米晶體的 X-射線光電子能譜圖 .....	52
圖 5-11 CsPbCl <sub>3</sub> 奈米晶體和 CsPbCl <sub>3</sub> 奈米晶體分別經 CuCl <sub>2</sub> 和 CuBr <sub>2</sub> 置換後所得之奈米晶體的 XAS 圖譜(a) Pb L <sub>3</sub> -edge 的 XANES 圖 (b) <i>k</i> <sup>2</sup> -weighted Pb L <sub>3</sub> -edge 之 EXAFS (c) Cu K-edge XANES 圖譜 (d) <i>k</i> <sup>2</sup> -weighted Cu K-edge 之 EXAFS .....	55
圖 5-12 (a)-(c) CsPbCl <sub>3</sub> (100)模型 (d)-(e) CsPbCl <sub>3</sub> (100)缺陷系統模型 .....	57
圖 5-13 CuCl <sub>2</sub> 分子吸附在缺陷 CsPbCl <sub>3</sub> (100)表面之模型 (a)沿 y 軸方 向之視角 (b)俯視圖 (c)側視圖。 .....	58
圖 5-14 CsPbCl <sub>3</sub> 奈米晶體以及經過 CuX <sub>n</sub> -OLA 置換後所得到之奈米	

晶體於 30 周內的螢光強度變化圖 .....	59
圖 5-15 分別經 $\text{CuCl}_2$ 和 $\text{CuBr}_2$ 置換後所得之鈣鈦礦奈米晶體之不同 周次的螢光光譜圖 .....	61
圖 5-16 $\text{CsPbCl}_3$ 奈米晶體以及分別經 $\text{CuCl}$ 和 $\text{CuBr}$ 置換後所得之鈣 鈦礦奈米晶體之不同周次的螢光光譜圖 .....	62
圖 5-17 (a) $\text{CsPbCl}_3$ 奈米晶體以及分別經 (b) $\text{CuBr}$ (c) $\text{CuBr}_2$ (d) $\text{CuCl}$ (d) $\text{CuCl}_2$ 置換後所得之奈米晶體放置 20 周以後之 TEM 影像 圖 .....	63
圖 5-18 經置換前後之 $\text{CsPbCl}_3$ 奈米晶體保存 20 周後之 XRD .....	64



## 表目錄

表 2-1 利用不同方法合成之 $\text{CsPb}(\text{XY})_3$ 混和鹵素鈣鈦礦奈米晶體的 光學性質比較 <sup>42</sup> .....	23
表 5-1 $\text{CsPbBr}_3$ 奈米晶體、 $\text{CsPbCl}_3$ 奈米晶體以及 $\text{CsPbCl}_3$ 奈米晶體分 別經 $\text{CuCl}_2$ 、 $\text{CuCl}$ 、 $\text{CuBr}$ 、 $\text{CuBr}_2$ 置換後所得之奈米晶體的螢 光生命週期比較表.....	46
表 5-2 $\text{CuCl}$ 和 $\text{CuCl}_2$ 分別吸附在 $\text{CsPbCl}_3(100)$ 表面和具缺陷之 $\text{CsPbCl}_3(100)$ 表面的吸附能比較表.....	56



# 第一章 緒論

## 1-1 奈米材料的介紹

奈米材料定義為材料的三維空間中至少有一個維度的尺度介於 1~100 nm 之間我們則稱其為奈米材料。當材料的尺寸小至奈米等級時，會使材料本身的物理性質、化學性質、光學性質、電性、磁性等性質產生改變，而展現出不同於宏觀材料的性質或效應，例如：小尺寸效應、量子侷限效應、表面效應等等<sup>1</sup>。

奈米材料可依據不同維度和形狀分成零維(0D)、一維(1D)和二維(2D)奈米材料，其中零維奈米材料指材料中的三個空間維度(長、寬、高)都在奈米尺度內，形狀通常為點狀，而常見的零維奈米材料有量子點(quantum dot, QD)、奈米粒子(nanoparticle)等。一維奈米材料指材料中的三維空間維度中有兩個維度(寬、高)是奈米尺度，其形狀為線狀或長條狀，奈米線(nanowire)、奈米管(nanotube)、奈米棒(nanorod)、奈米桿、奈米柱等屬於一維奈米材料。二維奈米材料則是指材料的三個空間維度中只有一個維度(高度)是奈米尺度，形狀為平面或片狀，奈米版(nanoplate)、奈米片(nanosheet)、量子薄膜(quantum film)等屬於二維奈米材料。而一般所說之材料屬於塊材(bulk)，其三維空間的維度都不在奈米尺度內，屬於巨觀世界的材料<sup>1</sup>。



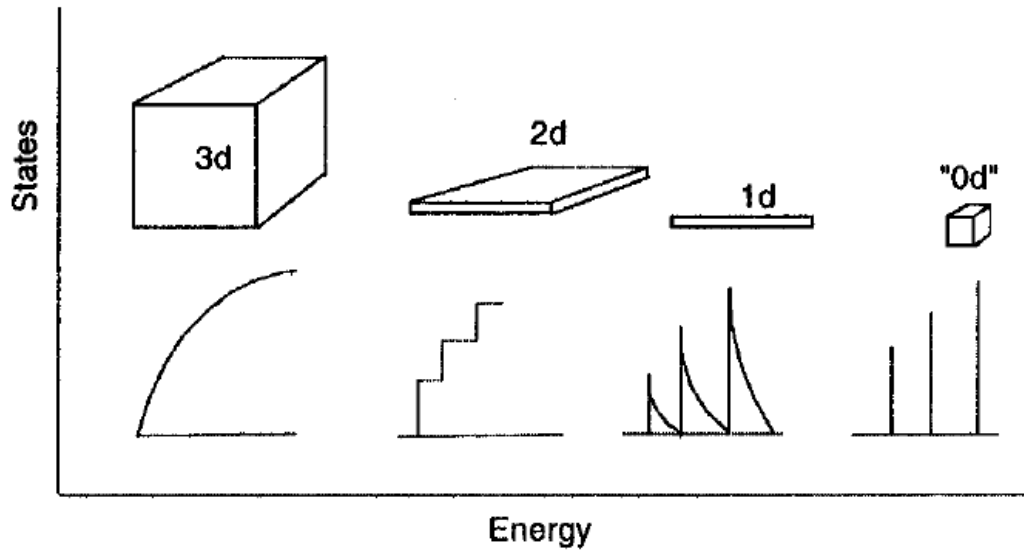


圖 1-1 不同維度材料的能階狀態密度與能量變化關係圖<sup>2</sup>

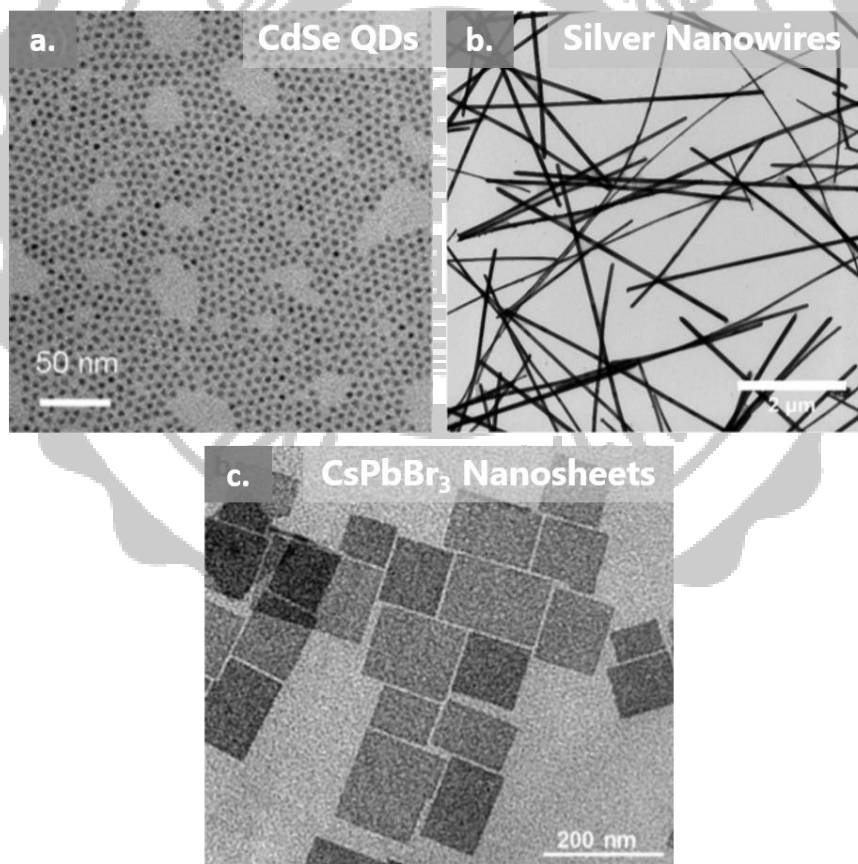


圖 1-2 不同維度之奈米材料(a)零維 CdSe 量子點<sup>3</sup> (b)一維銀奈米線<sup>4</sup>  
(c)二維 CsPbBr<sub>3</sub> 奈米片<sup>5</sup>

## 1-2 量子侷限效應

量子侷限效應(Quantum Confinement Effect)指奈米材料的尺寸小於其材料本身的激子波耳半徑(Exciton Bohr Radius)時，使得其電子電洞對被侷限在很小的範圍內，此時的能帶(Energy band)不再是連續性能帶，而是不連續性的能階。於此，當奈米材料的顆粒大小變得越小時，因不連續性能階的形成使能隙(Band gap，指價帶與導帶之間的能量差)變大，進而導致奈米材料的光電性質發生改變且此變化會與塊材有很大的差異<sup>6</sup>。從光學角度來看，受量子侷限效應影響的奈米粒子，隨著其顆粒尺寸的變小，使其能隙變大，放光波長相對變短而有藍位移(blue shift)的現象<sup>7</sup>。

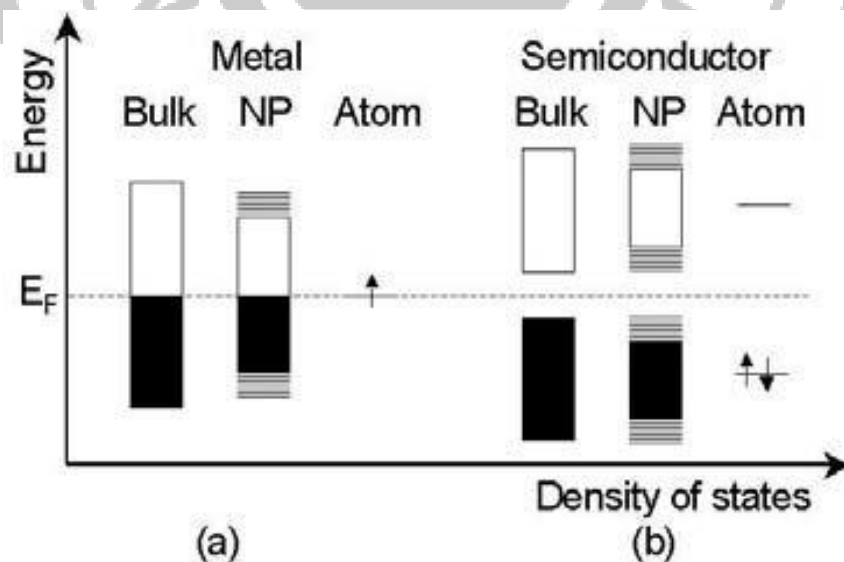


圖 1-3 塊材與奈米粒子的能階密度分佈圖<sup>8</sup>

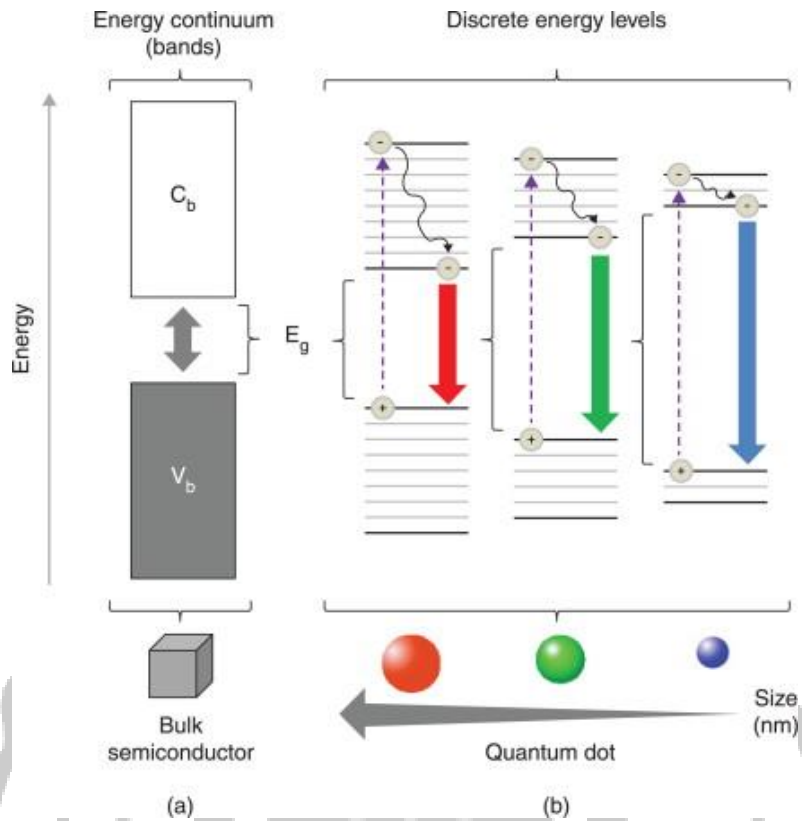


圖 1-4 塊材與不同尺寸量子點之能隙大小示意圖<sup>9</sup>

### 1-3 小尺寸效應

小尺寸效應(Small Scale Effect)指材料的尺寸小至與光波長或德布羅意波長(de Broglie wavelength，即物質波波長)相當或更小時，會使材料之晶體週期性邊界遭到破壞和材料表層附近的原子密度變小，導致材料的光學、電性、磁性、熱力學等物理性質以及化學性質的改變，形成小尺寸效應<sup>10</sup>。

## 1-4 表面效應

表面效應(Surface Effect)指當材料的粒徑大小變小時，其表面積與體積比(surface-to-volume ratio)會變大，使得表面積、表面原子數以及表面位能增加，導致材料的反應活性增加以及材料在化學性質、熱力學性質、超導性質和磁性等性質上的改變<sup>10-12</sup>。

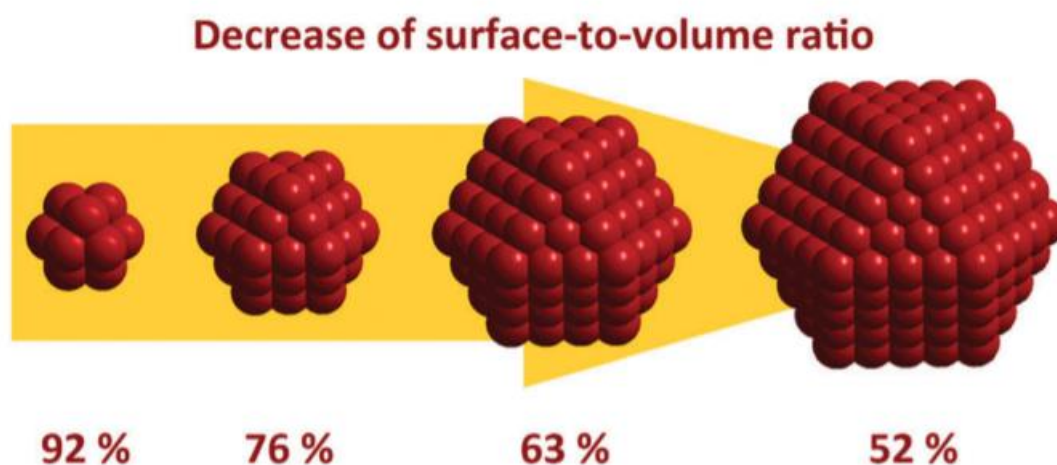


圖 1-5 不同大小之奈米粒子的表面積與體積比示意圖<sup>12</sup>

## 第二章 文獻回顧

### 2-1 鈣鈦礦材料的介紹

鈣鈦礦最早在 1839 年由礦物學家 Gustav Rose 發現，後來以俄羅斯礦物學家 Lev Perovski 之名將該材料命名為 Perovskite。最早被發現的鈣鈦礦為由鈣、鈦、氧三種元素所組成的  $\text{CaTiO}_3$  礦物，化學通式寫為  $\text{ABX}_3$  (或  $\text{AMX}_3$ )，其中 A 為帶+1 價的陽離子(如： $\text{Cs}^+$ 、 $\text{CH}_3\text{NH}_3^+$ )，B 為帶+2 價的金屬陽離子(如： $\text{Pb}^{2+}$ 、 $\text{Sn}^{2+}$ )，而 X 通常為鹵素( $\text{Cl}^-$ 、 $\text{Br}^-$ 、 $\text{I}^-$ )，其結構為以 B 陽離子為中心被 6 個 X 陰離子包圍形成  $\text{BX}_6$  八面體(octahedron)，接著由 8 個  $\text{BX}_6$  八面體以 A 陽離子為中心圍繞所形成的  $\text{ABX}_3$  結構為最基本的鈣鈦礦晶體結構，如圖 2-1 所示<sup>13</sup>，而目前常見的鈣鈦礦晶體結構可分為有機無機鈣鈦礦(如： $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$ )以及全無機鈣鈦礦(如： $\text{BaTiO}_3$ 、 $\text{CsPbX}_3$ 、 $\text{CsSnX}_3$ )<sup>13-16</sup>。

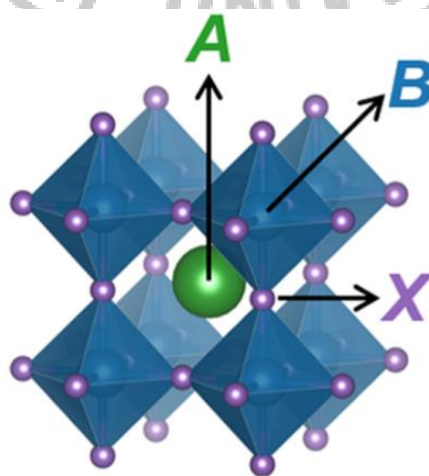


圖 2-1  $\text{ABX}_3$  鈣鈦礦晶體結構<sup>13</sup>

## 2-1-1 有機無機混和鈣鈦礦

有機無機混和鈣鈦礦(hybrid organic-inorganic perovskite)結構中的 A 位置為有機陽離子，而有機陽離子則以有機胺類為主，例如： $\text{CH}_3\text{NH}_3^+$  (methylammonium,  $\text{MA}^+$ )、 $\text{CH}(\text{NH}_2)_2^+$  (formamidinium,  $\text{FA}^+$ )。B 位置為帶+2 價的金屬陽離子(如： $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Sn}^{2+}$ )，X 位置為鹵素( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$ )，結構如圖 2-2 所示<sup>17</sup>，目前常見且廣泛研究的有機無機混和鈣鈦礦材料有  $\text{MAPbX}_3$ 、 $\text{FAPbX}_3$  等。

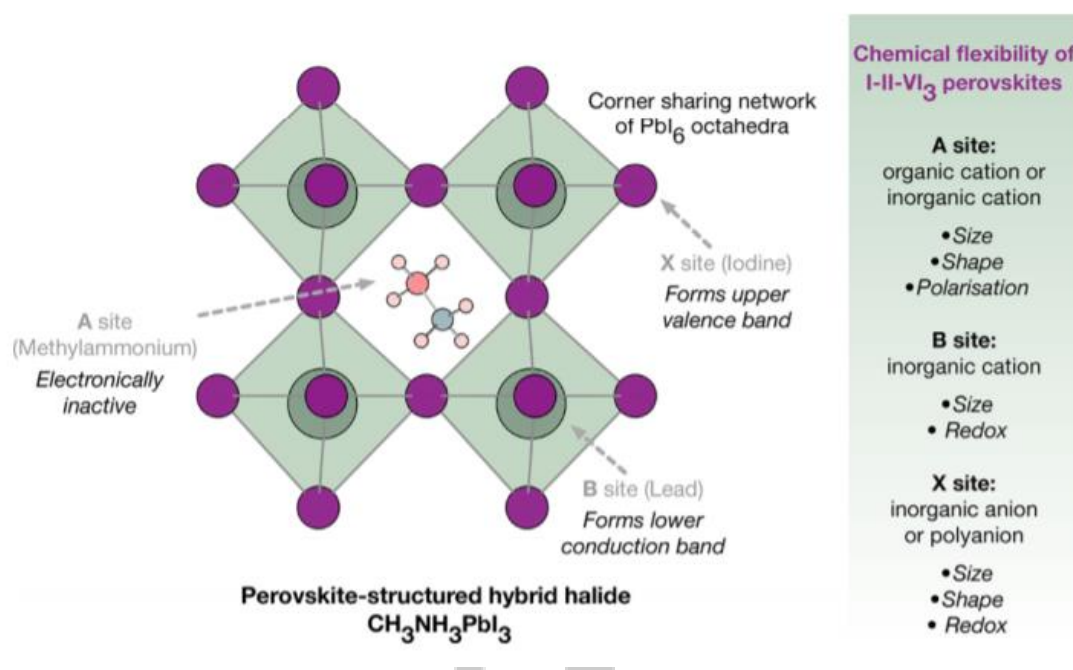


圖 2-2  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  鈣鈦礦的結構<sup>17</sup>

以常見的  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$  ( $\text{MAPbX}_3$ ) 鈣鈦礦奈米材料為例，該材料具有良好的光學活性、吸收係數、絕對光致發光量子產率(PLQY)可高達 70% 等優點<sup>18-19</sup>，以及其放光的波段可依不同鹵素之間的組成比例不

同而改變其放光波長，且放光的波長範圍在可見光範圍內<sup>18,20</sup>，例如：

2015 年，Park 團隊以陰離子交換反應的方式來得到不同鹵素組成比

例且放光波長不同之  $\text{MAPbX}_3$  鈣鈦礦奈米晶體，如圖 2-3 所示<sup>20</sup>。

$\text{MAPbX}_3$  鈣鈦礦奈米材料因前述所說之優點，使得此材料可應用於太

陽能電池(solar cell)、發光二極體(light-emitting diode, LED)、感測器

(如：光感測器、濕度感測器等)、雷射等光電元件上<sup>21-26</sup>，例如：Zheng、

Zhu 以及 Priya 的團隊在 2016 年時提出將  $\text{MAPbBr}_3$  和  $\text{MAPbI}_3$  應用

到太陽能電池上，且電池效率分別可達到 7.1%和 15.5%，如圖 2-4 所

示<sup>27</sup>。

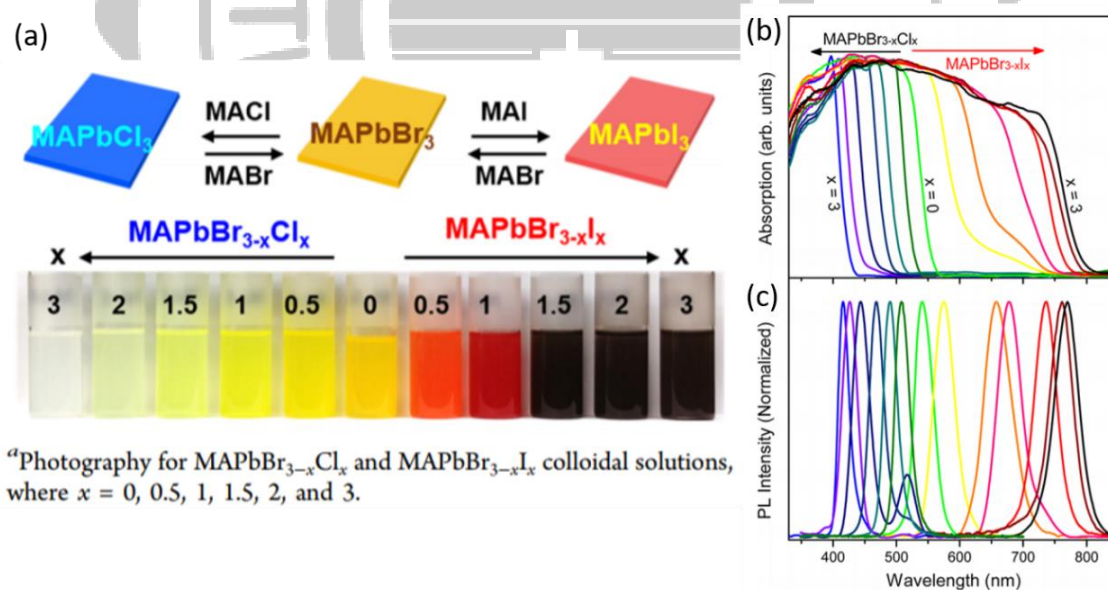


圖 2-3 (a)不同鹵素比例之  $\text{MAPbX}_3$  鈣鈦礦奈米材料以及其(b)吸收光

譜圖和(c)螢光光譜圖<sup>20</sup>

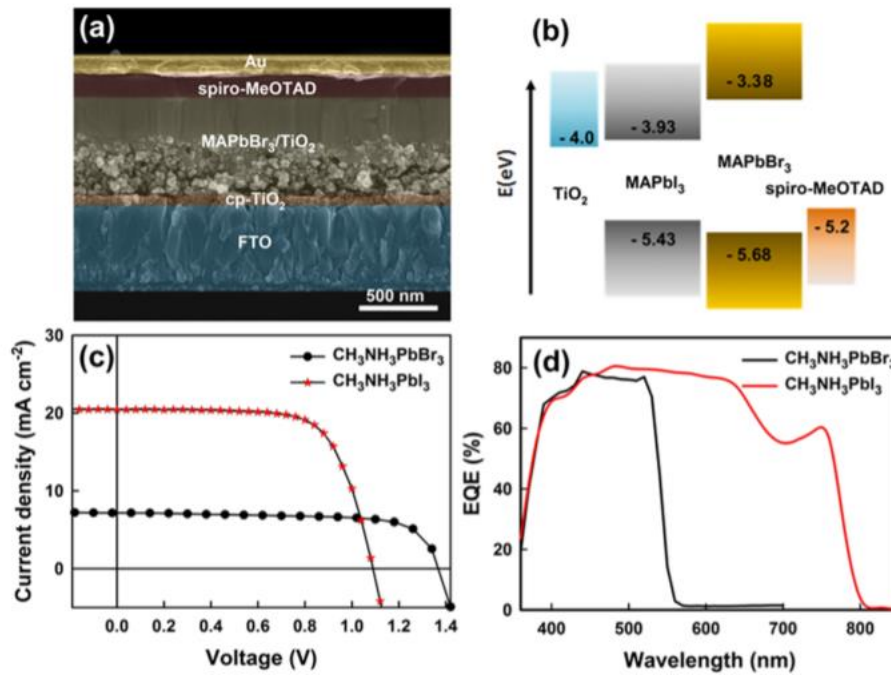


圖 2-4 MAPbBr<sub>3</sub> 和 MAPbI<sub>3</sub> 太陽能電池元件(a)元件 SEM 圖(b)元件材料之能階示意圖(c)太陽能電池元件電流密度-電壓曲線圖(d)太陽能電池元件 EQE 圖<sup>27</sup>

雖然有機無機混和鈣鈦礦材料在光電元件上有良好的應用，但材料在水氧環境下會使材料的結構改變並失去光學活性，因此材料在水氧環境下的穩定性不佳且熱穩定性也不好<sup>28-29</sup>，使其在光電元件的應用與發展上有一很大的障礙需要解決。



## 2-1-2 全無機鈣鈦礦

全無機鈣鈦礦的研究與發展以鈉鉛鈣鈦礦  $\text{CsPbX}_3$  ( $X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ) 奈米材料為主流，其結構中以鈉取代了有機無機混和鈣鈦礦結構中的有機胺類，使得材料的穩定度有明顯的提升。如圖 2-5 所示<sup>30</sup>，鈉鉛鈣鈦礦材料除了保有有機無機混和鈣鈦礦材料的特性與優點外，其光致發光量子產率(PLQY)更可提升至 90%甚至是更高，且放光半高寬比有機無機混和鈣鈦礦更窄，在性質表現與應用性上又更勝一籌<sup>30</sup>，因此使成為學者們爭相研究的對象之一，像是 Greenham 和 Tan 的團隊就將  $\text{CsPbX}_3$  奈米晶體應用於發光二極體(LED)上，如圖 2-6，其中由  $\text{CsPbI}_3$  奈米晶體所製得之元件的光致發光量子效率 (Photoluminescence quantum efficiency, PLQE)可達 85%<sup>31</sup>。

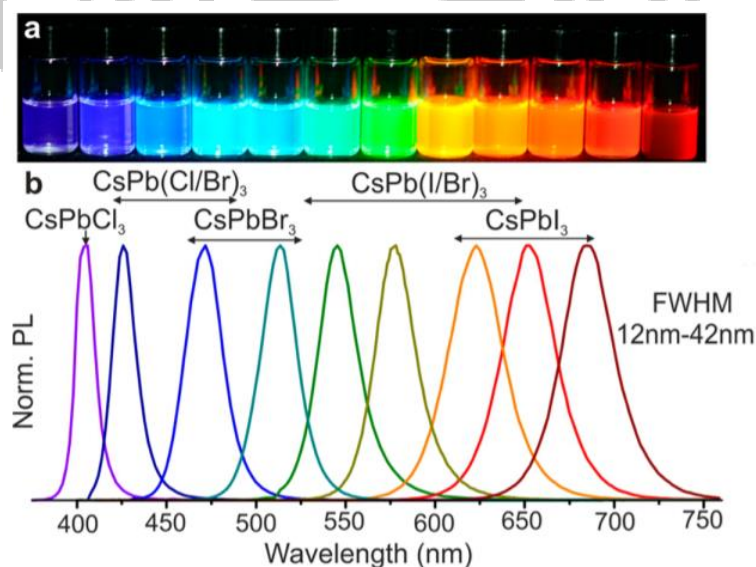


圖 2-5 具可調波長的  $\text{CsPbX}_3$  ( $X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ )鈣鈦礦奈米晶體<sup>30</sup>

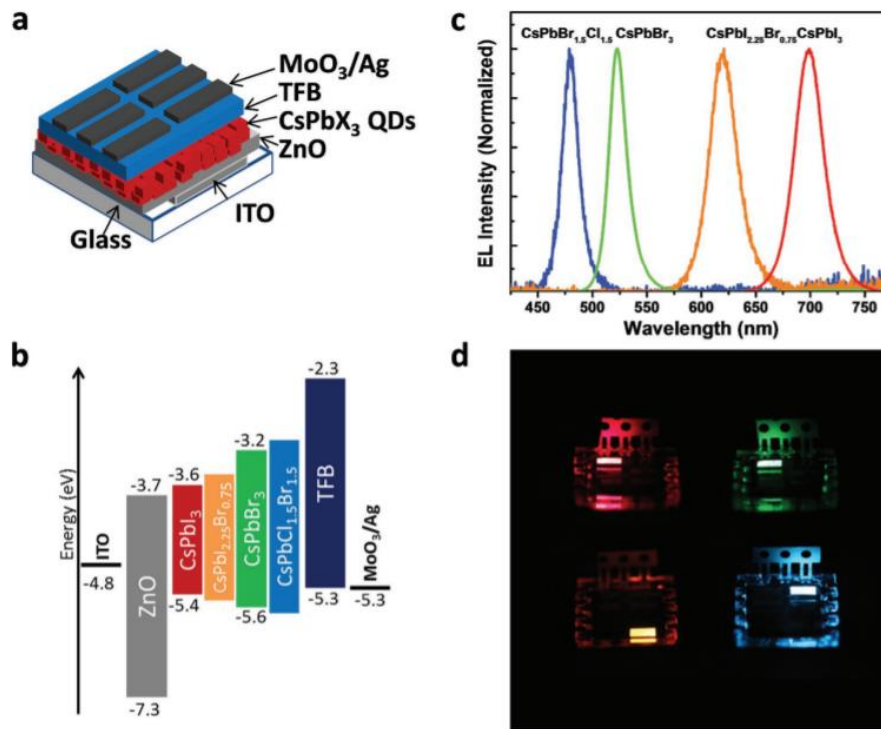


圖 2-6 CsPbX<sub>3</sub> (X = Cl, Br, I)鈣鈦礦奈米晶體 LED 元件(a) LED 元件示意圖(b) LED 元件材料的能階示意圖(c) CsPbX<sub>3</sub> 電致發光光譜圖(d) LED 元件影像圖<sup>31</sup>

雖然全無機鈉鉛系統的鈣鈦礦奈米材料有優異的特性與應用性，但由於材料中含有鉛，而鉛的毒性不論是對於人體還是環境都有極高的危害<sup>32-33</sup>，故陸續有研究提出無鉛系統的鈣鈦礦奈米材料，圖 2-7 為有鉛與無鉛系統之鈣鈦礦材料的比較<sup>34</sup>，無鉛系統的鈣鈦礦材料中有鈉錫系統的鈣鈦礦奈米材料，例如：2016 年 Böhm 團隊所提出的 CsSnX<sub>3</sub> 鈣鈦礦奈米材料，如圖 2-8 所示<sup>32</sup>，而 2016 年 Wang 和 Deng 的團隊則提出透過控制合成的方式來製備不同晶體形狀的 Cs<sub>2</sub>SnI<sub>6</sub> 奈

米晶體，如圖 2-9 所示<sup>35</sup>。

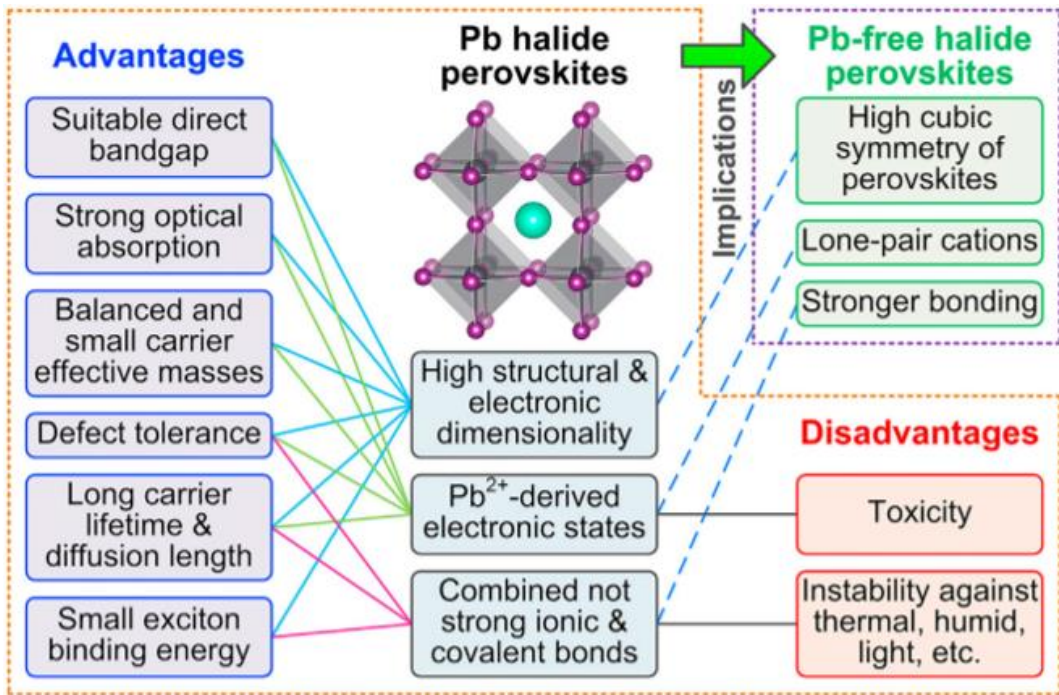


圖 2-7 有鉛與無鉛鈣鈦礦材料的比較<sup>34</sup>

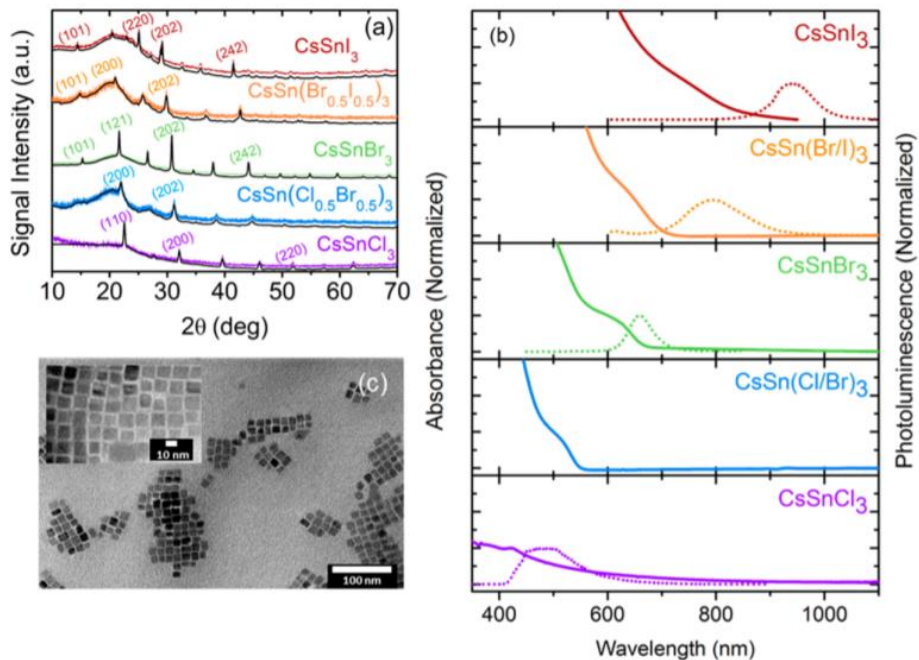


圖 2-8 CsSnX<sub>3</sub> 鈣鈦礦奈米晶體(a)XRD 圖(b)吸收與螢光光譜圖(c)

TEM 圖<sup>32</sup>

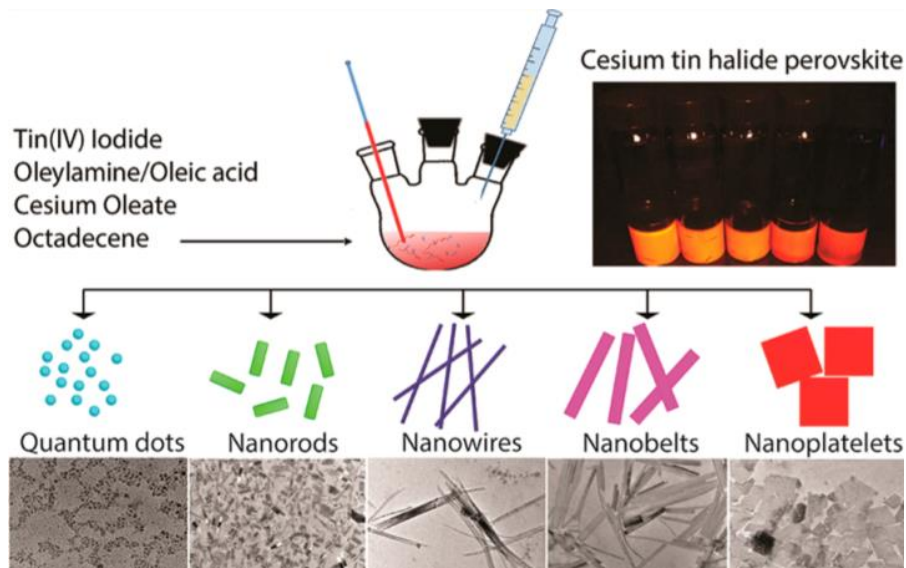


圖 2-9  $\text{Cs}_2\text{SnI}_6$  鈣鈦礦奈米晶體<sup>35</sup>

另一種無鉛系統的鈣鈦礦奈米材料為一種稱為 Double Perovskite (DP)的鈣鈦礦奈米材料(例如： $\text{Cs}_2\text{AgBiX}_6$ 、 $\text{Cs}_2\text{AgInX}_6$ )<sup>34,36-37</sup>，圖 2-10 為其結構示意圖<sup>37</sup>。雖然鉍錫系統的鈣鈦礦以及 Double Perovskites 材料具有無鉛的優點，但是在光學性質和穩定性上的表現沒有比鉍鉛系統的鈣鈦礦好，尤其是錫系統鈣鈦礦的穩定性特別差，使得無鉛系統的鈣鈦礦材料在研究發展上還有很大的進步空間<sup>32,36-38</sup>。

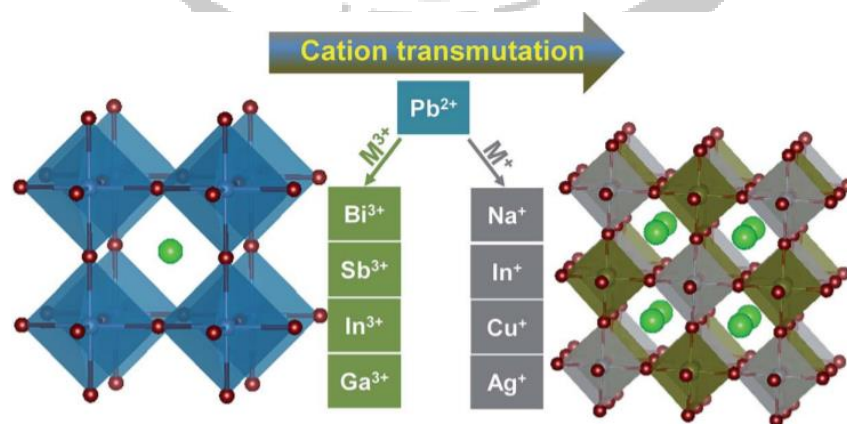


圖 2-10 Double Perovskites 的結構示意圖<sup>37</sup>

## 2-2 CsPbX<sub>3</sub> (X = Cl, Br, I)鈣鈦礦奈米晶體的發展

### 2-2-1 CsPbX<sub>3</sub> 鈣鈦礦奈米晶體的研究與發展

全無機 CsPbX<sub>3</sub> (X = Cl, Br, I)鈣鈦礦奈米晶體(nanocrystals, NCs) 因具有可調性的放光波段、半高寬窄、高光致發光量子產率等優點，使其在光電元件上有良好的應用<sup>30, 39-40</sup>。雖然 CsPbX<sub>3</sub> 鈣鈦礦奈米晶體在性質與穩定性上優於有機無機混和鈣鈦礦奈米材料，但還是存在著結構不穩定的問題，像是對水氧、光、熱的不穩定性<sup>34</sup>，除了環境上的影響外，在純化的過程當中也會使材料的結構被破壞而使其光學與結構穩定度下降(例如：洗劑的添加或是離心所帶來的破壞)，以及其晶體結構本身所帶有的表面缺陷的問題，導致光學性質與結構穩定性下降<sup>41</sup>，因此有許多針對改善 CsPbX<sub>3</sub> 鈣鈦礦奈米晶體的光學性質或結構穩定性的研究陸續被發表出來。除了穩定性的問題外，在製備上，CsPbX<sub>3</sub> 鈣鈦礦奈米晶體的合成方法主要是以熱注射法(hot-inject method)為主，但若要以此方法來製備 CsPb(XY)<sub>3</sub> (XY 為 Cl 和 Br 或 Br 和 I 的混合)之混和鹵素的鈣鈦礦奈米晶體是耗時費力且高成本的<sup>42</sup>，故為了簡化此繁瑣的製備方式並減低成本，利用陰離子交換反應來得到 CsPb(XY)<sub>3</sub> 之混和鹵素鈣鈦礦奈米晶體的研究相繼發表而出。

## 2-2-2 CsPbX<sub>3</sub> 鈣鈦礦奈米晶體之光學性質與結構穩定性改善

相較於有機無機混和鈣鈦礦奈米晶體，雖然 CsPbX<sub>3</sub> (X = Cl, Br, I) 鈣鈦礦奈米晶體的光學性質更好穩定性也有增加，但仍然沒有完全解決前述的缺點，若不能解決這些問題，CsPbX<sub>3</sub> 鈣鈦礦奈米晶體在應用發展上會受到一定的限制。從晶體穩定性的角度來看，以 CsPbI<sub>3</sub> 奈米晶體的表現最差，該晶體結構會從原本具光學活性的立方晶相(cubic phase)結構相轉變形成不具光學活性的斜方晶相結構(orthorhombic phase)，如圖 2-11<sup>43</sup>，進而使得元件的效率或壽命減低<sup>43-44</sup>。

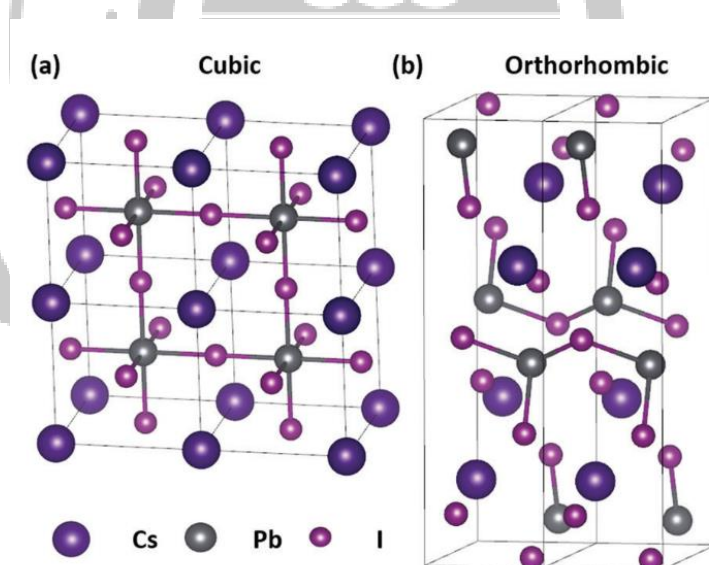


圖 2-11 CsPbI<sub>3</sub> 奈米晶體結構(a)具光學活性的立方晶相(b)不具光學活性的斜方晶相<sup>43</sup>

針對晶體結構穩定性的問題，有許多研究提出以改變有機配體來取代傳統所使用的油胺和油酸或是額外添加有機配體等方式來解決穩定性不佳的問題<sup>43,45-47</sup>，例如：Bakr 和 Ning 團隊提出添加一種雙齒配體(bidentate ligand)，2,2'-iminodibenzoic acid (IDA)，作為表面鈍化劑以鈍化 CsPbI<sub>3</sub> 奈米晶體表面可增強其螢光強度並改善穩定性，如圖 2-12 所示<sup>47</sup>。

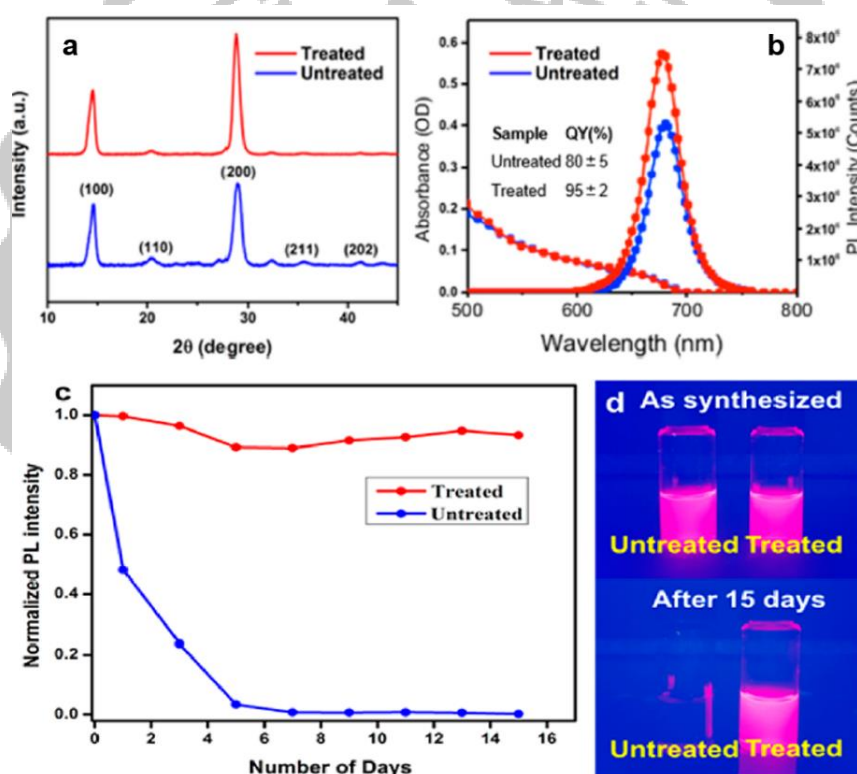


圖 2-12 以 IDA 修飾 CsPbI<sub>3</sub> 奈米晶體前後之(a) XRD 圖(b)吸收與螢光光譜圖(c)螢光穩定性變化圖(d)修飾前後與穩定性觀察照片<sup>47</sup>

CsPbX<sub>3</sub> 鈣鈦礦奈米晶體具有良好的光學性質，但此良好的光學特性卻會因為其晶體結構的表面缺陷而影響材料的光學性質。而此影響在 CsPbCl<sub>3</sub> 奈米晶體上特別明顯，因為 CsPbCl<sub>3</sub> 奈米晶體的結構本身具有缺陷，使得其光致發光量子產率低，一般而言不超過 10%，因此有研究提出了可透過添加有機或無機鹽類、摻雜金屬等方式來增強 CsPbX<sub>3</sub> 奈米晶體的螢光<sup>48-51</sup>，例如：Samanta 團隊提出，在 CsPbX<sub>3</sub> 奈米晶體中添加 NaBF<sub>4</sub> 或 NH<sub>4</sub>BF<sub>4</sub> 可增強其螢光強度，如圖 2-13 所示<sup>48</sup>，而 Sun 團隊則提出可利用摻雜 Ni 的方式來增強 CsPbX<sub>3</sub> 的螢光強度，其中摻雜 11.9% Ni 的 CsPbCl<sub>3</sub> 奈米晶體的量子產率可從原來的 2.4% 增強至 96.5%，如圖 2-14 所示<sup>49</sup>。

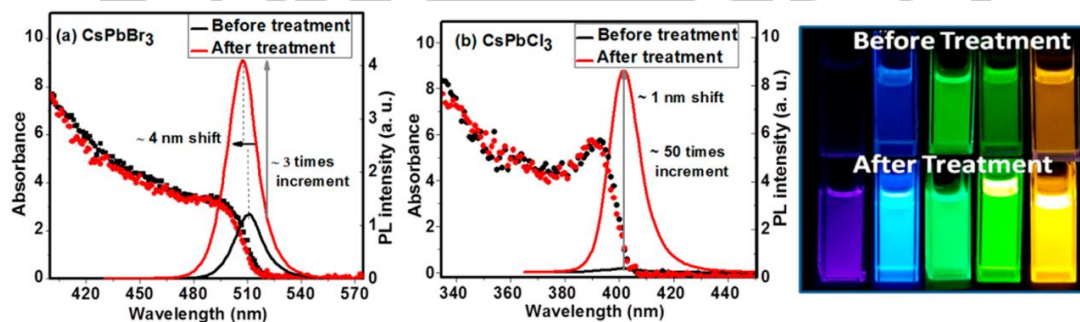


圖 2-13 利用 NaBF<sub>4</sub> 或 NH<sub>4</sub>BF<sub>4</sub> 來增強 CsPbX<sub>3</sub> 的螢光強度<sup>48</sup>



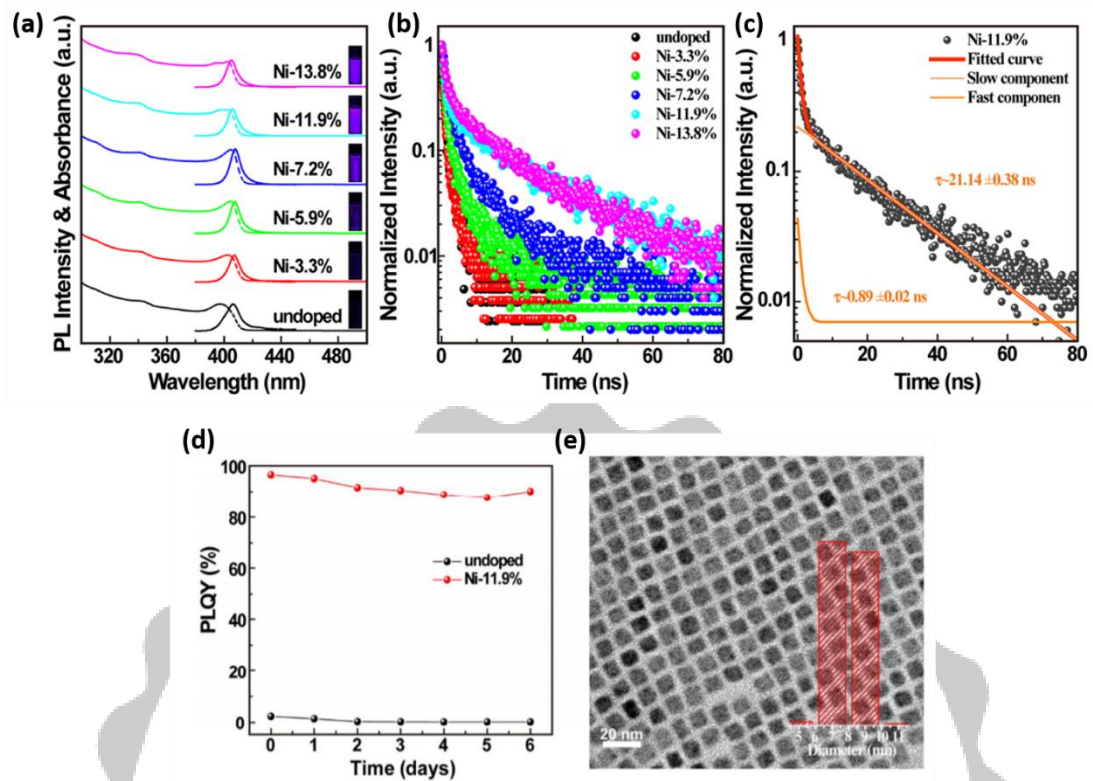


圖 2-14 在 CsPbCl<sub>3</sub> 奈米晶體中摻雜 Ni 以增強其螢光強度(a)吸收與螢光光譜圖(b)-(c) PL 衰變曲線圖(d)摻雜 11.9% Ni 之 CsPbCl<sub>3</sub> 的不同天數之 PLQY 變化圖(e)摻雜 11.9% Ni 之 CsPbCl<sub>3</sub> 之 TEM 圖<sup>49</sup>

### 2-2-3 CsPbX<sub>3</sub> 鈣鈦礦奈米晶體的陰離子交換

由於利用傳統的熱注射法(hot-inject method)來製備 CsPb(XY)<sub>3</sub> (XY 為 Cl 和 Br 或 Br 和 I 的混合)之混和鹵素的鈣鈦礦奈米晶體是相對耗時費力且耗成本的<sup>42</sup>，且若要以此方法合成出性質表現良好的 CsPbCl<sub>3</sub>(藍光)和 CsPbI<sub>3</sub>(紅光)奈米晶體是相對不易的<sup>52</sup>，故為了簡化繁瑣的製備方法並降低成本以得到不同組成且性質表現良好的鈣鈦礦奈米晶體，許多對 CsPbX<sub>3</sub> 進行陰離子交換反應的研究陸續發表而出。一般陰離子交換反應所使用的方法為在室溫下利用後合成法(post-synthesis method)來進行陰離子交換反應，此方法相較於熱注射法是相對容易操作的。而陰離子交換反應可以直接混和兩種 CsPbX<sub>3</sub> (X = Cl 和 Br 或 Br 和 I)奈米晶體以得到混和鹵素之鈣鈦礦奈米晶體<sup>42</sup>，或者是額外添加鹵素離子到鈣鈦礦奈米晶體中，其中所添加的鹵素來源可以是有機鹵化物，例如：tetrabutylammonium halide (TBA-X)、oleylammonium halide (OLAM-X or OAmX)、Octadecylammonium halide (ODA-X)等<sup>53-54</sup>，或是無機鹵化物像是 ZnX<sub>2</sub>、PbX<sub>2</sub>、KX 等鹽類<sup>52-53, 55</sup>。

2015 年，Kovalenko 團隊提出利用後合成法的方式，分別添加不同鹵素來源的鹽類(PbX<sub>2</sub>、OAmX、MeMgX, X = Cl, Br, I)對 CsPbX<sub>3</sub> 奈米晶體進行陰離子交換反應，並得到不同鹵素組成比例之 CsPb(XY)<sub>3</sub>

混和鹵素鈣鈦礦奈米晶體，且置換前後奈米晶體的晶體結構不變，量子產率也不遜於直接用熱注射法合成出的鈣鈦礦奈米晶體，如圖 2-15 所示<sup>53</sup>。

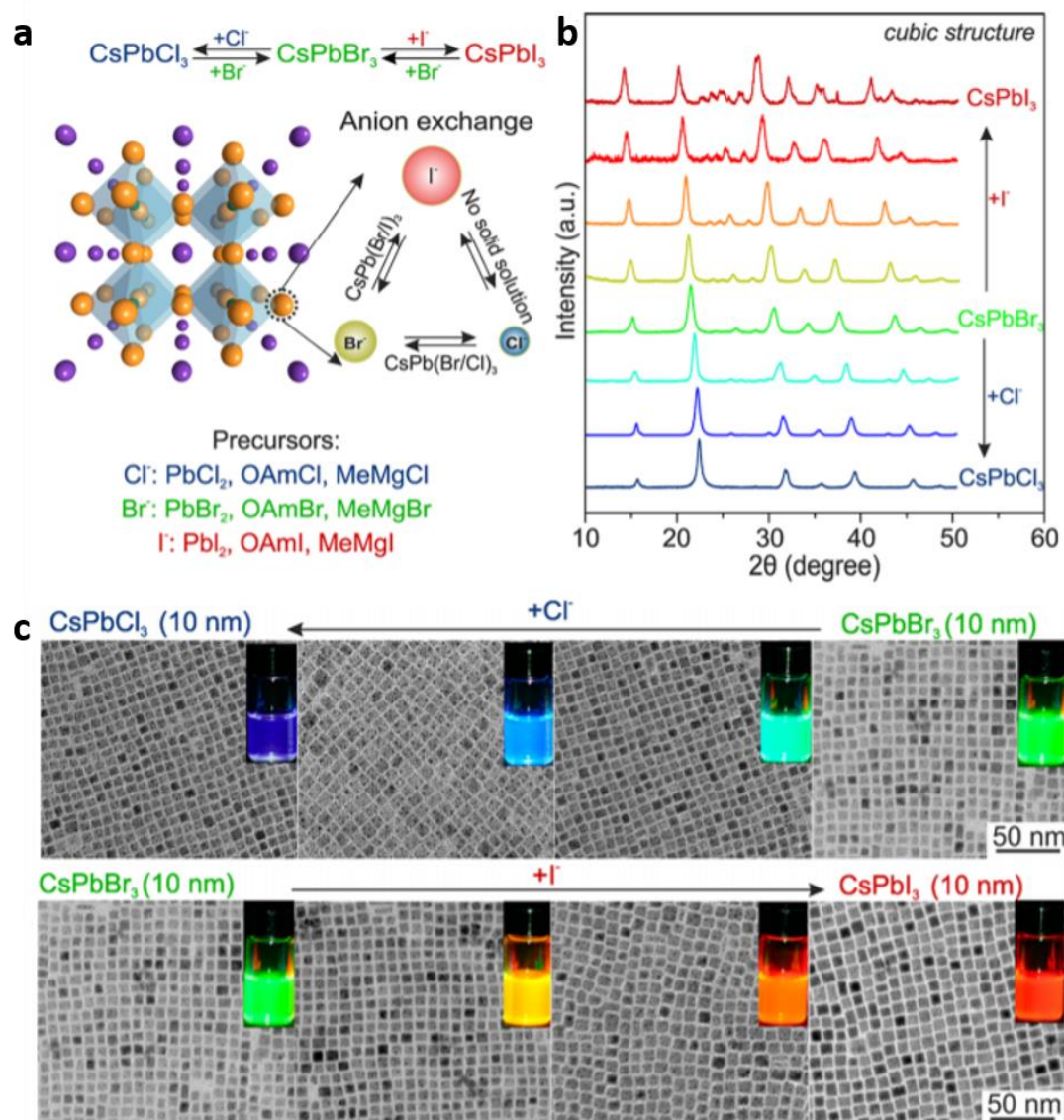


圖 2-15 添加不同鹵素前驅物對 CsPbX<sub>3</sub> 奈米晶體進行陰離子交換反應(a)反應示意圖(b) CsPbBr<sub>3</sub> 奈米晶體置換前後之 XRD 圖(c) CsPbBr<sub>3</sub> 奈米晶體置換前後之 TEM 影像圖和樣品照片<sup>53</sup>

2016 年，Gaponik 團隊則使用  $KX$  ( $X = Cl, Br, I$ ) 對  $CsPbX_3$  奈米晶體進行固態陰離子交換反應，他們利用  $KX$  鹽類在壓力下具有 “cold flow” 行為的特性，來進行固態的陰離子交換反應，且所得之奈米晶體仍保有使用傳統的熱注射法製備出之鈣鈦礦奈米晶體的優良性質，如圖 2-16 所示<sup>55</sup>。

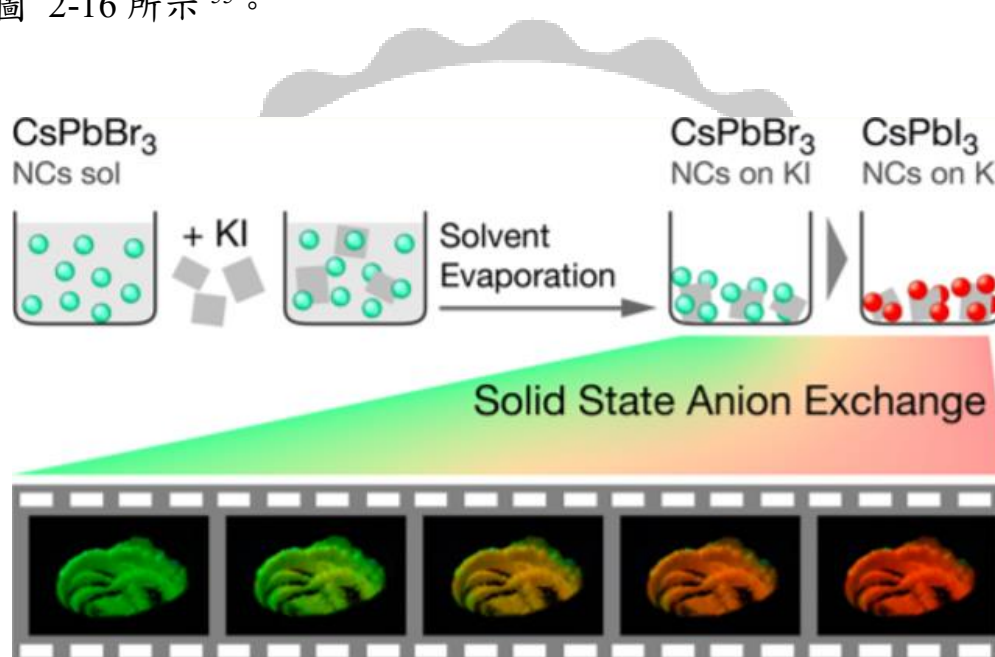


圖 2-16  $CsPbBr_3$  與 KI 進行固態陰離子交換反應示意圖<sup>55</sup>

2018 年，Cao 和 Tian 的團隊則是以後合成的方式在室溫下直接混和利用熱注射法所合成出的  $CsPbX_3$  奈米晶體以得到混和鹵素之鈣鈦礦奈米晶體，如圖 2-17，且利用後合成法得到的混和鹵素鈣鈦礦奈米晶體光學性質不比使用熱注入法直接合成出的混和鹵素鈣鈦礦奈米晶體差，如表 2-1 所示，而他們藉由 *in-situ* PL 的實驗發現陰離子交換反應中涉及了陰離子交換以極晶格破壞與重組的過程，並不是單

純只有陰離子交換的過程，除此之外，他們也將利用陰離子交換反應得到的混和鹵素鈣鈦礦奈米晶體製備成 LED 元件，且所製備之 LED 元件的色彩純度佳，螢光穩定性在平均濕度 60% 的環境下可長達 3600 小時，如圖 2-18 所示<sup>42</sup>。

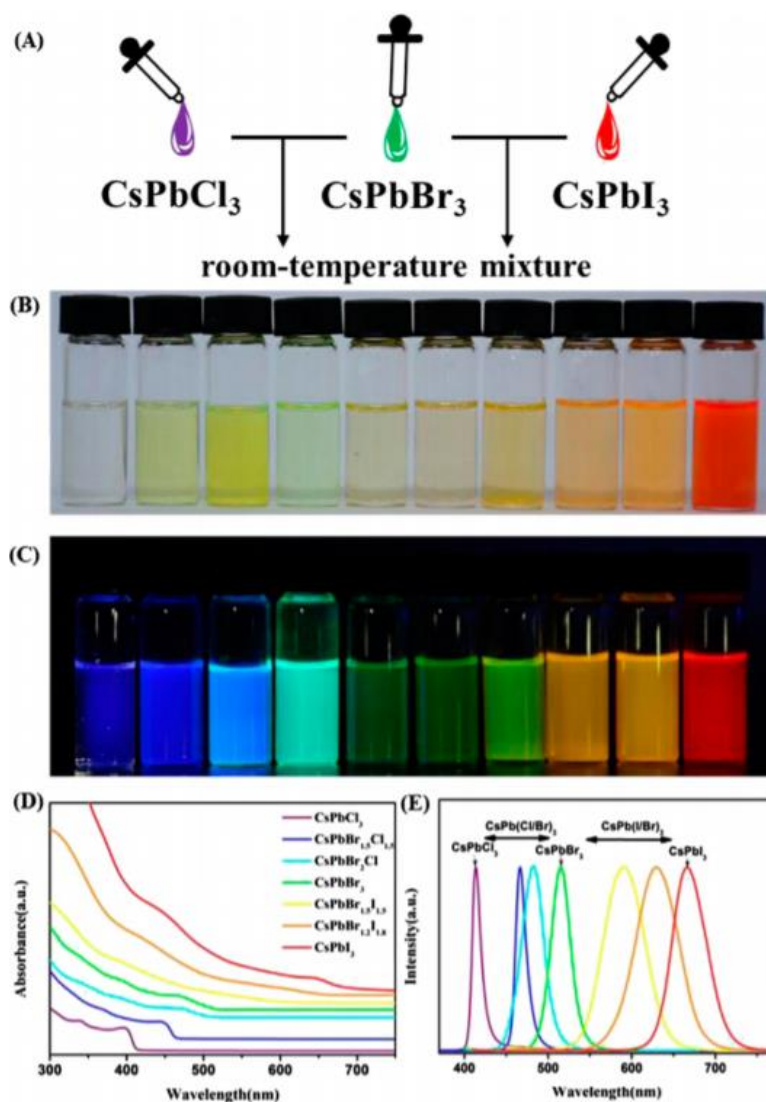


圖 2-17 利用在室溫下混和 CsPbX<sub>3</sub> 奈米晶體的方式進行陰離子交換反應(A)實驗示意圖(B)-(C)鈣鈦礦奈米晶體分別在肉眼以及 UV 燈下的照片(D)吸收光譜圖(E)螢光光譜圖<sup>42</sup>

表 2-1 利用不同方法合成之  $\text{CsPb}(\text{XY})_3$  混和鹵素鈣鈦礦奈米晶體的  
光學性質比較<sup>42</sup>

sample	method	emission peak [nm]	fwhm [nm]	PLQY [%]
<b><math>\text{CsPbCl}_3</math></b>	hot-injection	410	12	7
<b><math>\text{CsPbBr}_{1.5}\text{Cl}_{1.5}</math></b>	postsynthesis	467	14	23
	hot-injection	460	12	30
<b><math>\text{CsPbBr}_3</math></b>	hot-injection	515	22	93
<b><math>\text{CsPbBr}_{1.5}\text{I}_{1.5}</math></b>	postsynthesis	591	57	70
	hot-injection	594	43	65
<b><math>\text{CsPbI}_3</math></b>	hot-injection	667	47	83

<sup>a</sup>The stock QDs are shown in bold test in the table.

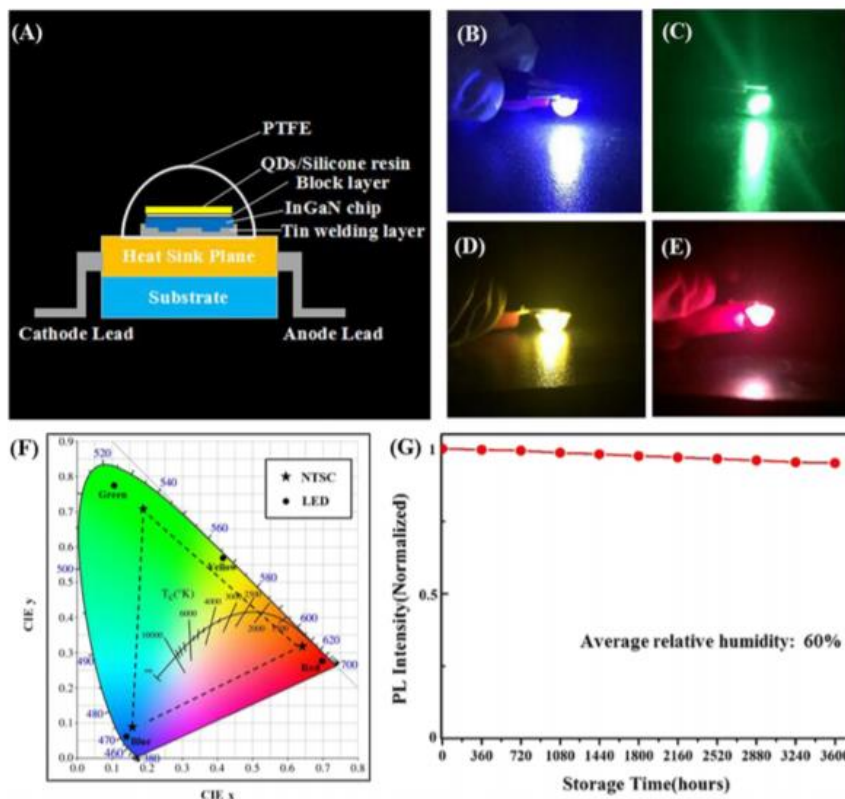


圖 2-18 混和鹵素之  $\text{CsPb}(\text{XY})_3$  鈣鈦礦奈米晶體的 LED 元件(A)元件  
示意圖(B)-(E)不同光色之 LED 元件照片(F) CIE 色度圖(G)LED 元件  
之螢光穩定度變化<sup>42</sup>

## 2-3 研究動機

$\text{CsPbX}_3$  ( $X = \text{Cl, Br, I}$ ) 鈣鈦礦奈米晶體具有良好的光學性質，使其在光電元件(如：太陽能電池、發光二極體)的應用與發展上是具有潛力的材料之一，但鈣鈦礦奈米晶體的穩定性不佳以及因其晶體本身所具有的缺陷導致光學性質減弱的問題，使其在未來商業化的發展上受到了限制，故有許多學者紛紛提出如何改善鈣鈦礦奈米晶體的穩定性以及修飾晶體缺陷的問題。除了上述的問題外，在製備上若要利用熱注射法來得到混和鹵素之鈣鈦礦奈米晶體是耗時費力且耗成本的，所以陸續有許多有關利用後合成法的方式來對鈣鈦礦奈米晶體進行陰離子交換反應以得到不同鹵素組成之鈣鈦礦奈米晶體的研究被發表出來，雖然藉由陰離子交換反應的方式可容易的得到不同組成分之鈣鈦礦奈米晶體，且所得之奈米晶體在光學性質上的表現也很好，但是在長時間穩定性的探討上是相對較少的，且該陰離子交換反應的反應機制尚不明確，雖然有文獻利用 *in-situ* PL 的實驗發現並闡述了陰離子交換反應中涉及的晶格重組的過程<sup>42</sup>，但並沒有更直接的證據能夠證明此說法，故本研究希望透過簡單的陰離子交換反應來得到具優良光學性質的鈣鈦礦奈米晶體，並深入探討陰離子交換反應的反應機制。

## 第三章 儀器設備

本研究所用到的分析儀器包含了紫外光/可見光/近紅外光光譜儀、螢光光譜儀、穿透式電子顯微鏡、X-光粉末繞射儀、時間解析之光激螢光光譜儀、X-射線光電子能譜以及 X-射線吸收光譜等設備。

### 3-1 紫外光/可見光/近紅外光光譜儀

紫外光/可見光/近紅外光光譜儀(UV-Vis-NIR Spectrometer)用於偵測樣品之分子軌域被紫外光、可見光和近紅外光的波長激發產生能量躍遷的過程，藉此得到待測樣品之穿透光譜和吸收光譜，並利用 Beer's Law 的公式得到樣品濃度與吸收度的線性關係。

$$A = -\log \frac{I_t}{I_0} = \epsilon b c$$

(A 為待測物之吸收度； $I_t$  為穿透光強度； $I_0$  為入射光強度； $\epsilon$  為消光係數或稱吸收係數；b 為光通過樣品的路徑長；c 為待測物的濃度)

#### 樣品製備：

將待測樣品稀釋至幾乎透明並取 3 mL 之稀釋溶液放入兩面透光的石英槽(Cuvette)中，設定掃描波長範圍 1100 nm 至 300 nm 進行量測。本實驗所使用的儀器型號為 Jasco V-770，如圖 3-1 所示。



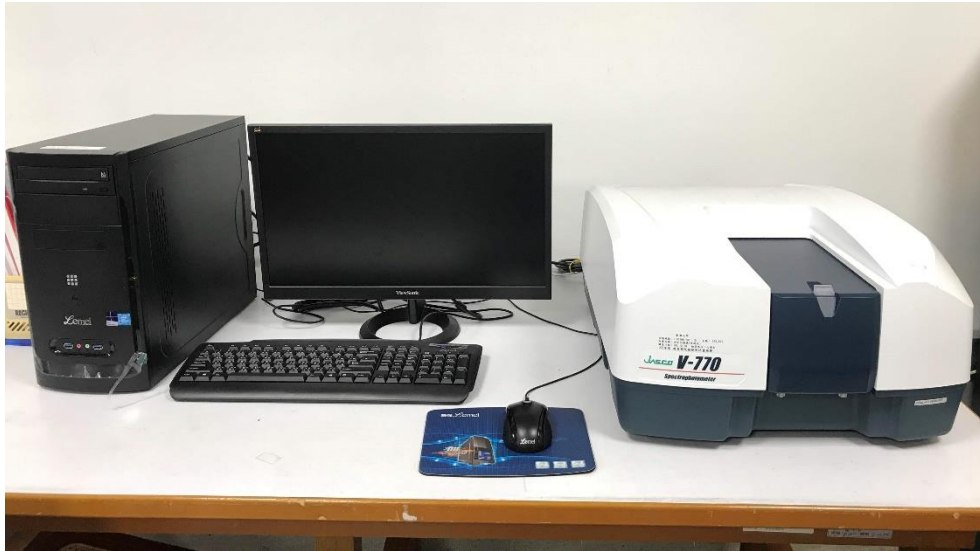


圖 3-1 紫外光/可見光/近紅外光光譜儀

### 3-2 螢光光譜儀

螢光光譜儀(Fluorescence Spectrophotometer)以入射光源激發樣品，當樣品吸收入射光會使處於基態的電子躍遷至激發態，躍遷至激發態的電子會以不同路徑釋放能量回到基態，而其中一種途徑是以光子的形式釋放出能量，即以放光的形式釋出能量回到基態，一般來說此處所放的光可分為螢光和磷光，螢光為樣品吸收第一次光子與釋出第二次光子間的時間差為  $10^{-5}$  秒以下，而磷光的時間差則為  $10^{-4}$  秒以上，螢光光譜儀即用於偵測此類螢光訊號。

#### 樣品製備：

將待測樣品稀釋至幾乎透明並取 1mL 的稀釋溶液置於四面透光的石英槽中，設定掃描波長範圍 350 nm 至 580 nm、激發波長設為 300

nm。本實驗使用之螢光光譜型號為 HITACHI F-4500，如圖 3-2 所示。



圖 3-2 螢光光譜儀

### 3-3 穿透式電子顯微鏡

穿透式電子顯微鏡(Transmission Electron Microscope, TEM)是將經過加速和聚集的高能穿透電子束打在處於高度真空環境下非常薄的樣品試片上，當電子與樣品中的原子碰撞後會改變方向並產生不同的立體角散射，因樣品的厚度、密度的不同而產生具明暗對比的影像，影像在經過放大、聚焦後顯示在成像器件上。

#### 樣品製備：

將樣品以高揮發性溶液稀釋至透明並帶有一點點溶液顏色後，利用超音波震盪器震盪約 3 分鐘，以微量吸管取 7.5  $\mu\text{L}$  的稀釋樣品溶液並滴於鍍有碳膜的銅網上，待溶液揮發後抽真空乾燥至少 30 分鐘。

本實驗所使用的儀器機型為 HITACHI HT7700，如圖 3-3 所示。



圖 3-3 穿透式電子顯微鏡

### 3-4 X-光粉末繞射儀

X-光粉末繞射儀(X-ray Powder Diffraction, XRD)常用於鑑定樣品之晶體結構，其原理主要是利用電子撞擊銅靶( $K_{\alpha}=1.54059 \text{ \AA}$ )所產生之 X-射線作為入射光源打在待測樣品上，經由偵測器接受樣品的繞射訊號，再根據布拉格定律(Bragg's Law)公式  $n\lambda = 2d \sin \theta$  (其中  $n$  為正整數，通常為 1； $\lambda$  為 X-射線之波長； $d$  為晶體之晶格間距； $\theta$  為 X-射線的繞射角度)來了解 X-射線繞射角度與晶體晶格間距之間的關係，並透過數據分析來鑑定樣品的晶體結構。本實驗所使用的 X-

射線粉末繞射儀包含了 Rigaku Miniflex 600 (圖 3-4)以及國家同步輻射研究中心(NSRRC)的 TLS BL01C2、TLS BL23A1 和 TPS 09A 光束線。

### 樣品製備：

將純化後之固體樣品溶於 10~20  $\mu\text{L}$  的高揮發性溶劑中，將樣品滴在面積約為 0.5 cm $\times$ 0.5 cm 的矽基板(Si-wafer)上，抽真空乾燥一個晚上；若為使用於國家同步輻射中心之樣品，則將前述之樣品溶液滴在膠帶(隱形膠帶或 kapton)上，待其乾燥後將膠帶對摺黏好且樣品處應保持平整不留有氣泡。製備好的樣品在測量前應保存於乾燥環境下。



圖 3-4 Rigaku Miniflex 600 X-射線粉末繞射儀

### 3-5 時間解析之光激螢光光譜儀

時間解析之光激螢光光譜儀(Time-Resolved Photoluminescence, TRPL)利用脈衝雷射光源激發樣品使其產生螢光，偵測器偵測電子被激發到導帶後與電洞結合時的每個光子的放光時間，藉此測量樣品的螢光生命週期(Lifetime)。

#### 樣品製備：

將樣品稀釋至透光並取 3 mL 的稀釋溶液置於四面透光的石英槽中，以 365 nm 之雷射作為激發光源激發樣品。本實驗使用配有 Jasco ILF-835 積分球(Integrating Sphere)之 FP-8500 Jasco Spectrophotometer。

### 3-6 X-射線光電子能譜

X-射線光電子能譜(X-ray Photoelectron Spectroscopy, XPS)也可稱為化學分析影像能譜(Electron Spectroscopy for Chemical Analysis, ESCA)，XPS 可用於分析材料表面的化學組成以及元素的化學態和電子態，其原理是以 X-射線為光源照射材料激發原子的內層電子和價電子，測量激發出之光電子的動能，再利用公式 $E_k = h\nu - E_b - \Phi_{sp}$  (其中  $E_k$  為被偵測之光電子動能；  $h\nu$  為 X-射線的光子能量；  $E_b$  為電子束縛能；  $\Phi_{sp}$  為能譜儀之功函數)得到元素的電子束縛能。

### 樣品製備：

將純化後之固體樣品溶於 10~20  $\mu\text{L}$  的高揮發性溶劑中，接著將樣品點在面積小於 0.5 cm $\times$ 0.5 cm 的矽基板上，抽真空乾燥一個晚上並在測量前保存於乾燥環境下。本實驗使用國立臺灣大學貴重儀器中心之化學分析影像能譜儀(ESCA)，廠牌型號為英國 VG Scientific ESCALAB 250。

### 3-7 X-射線吸收光譜

X-射線吸收光譜(X-ray Absorption Spectroscopy, XAS)是一種可用於分析樣品的化學組成、電子狀態以及結構資訊的技術，且因各種元素的吸收能量少有重疊，加上待測樣品可以是固體、液體甚至是氣體，使其應用範圍相當廣泛。

### 樣品製備：

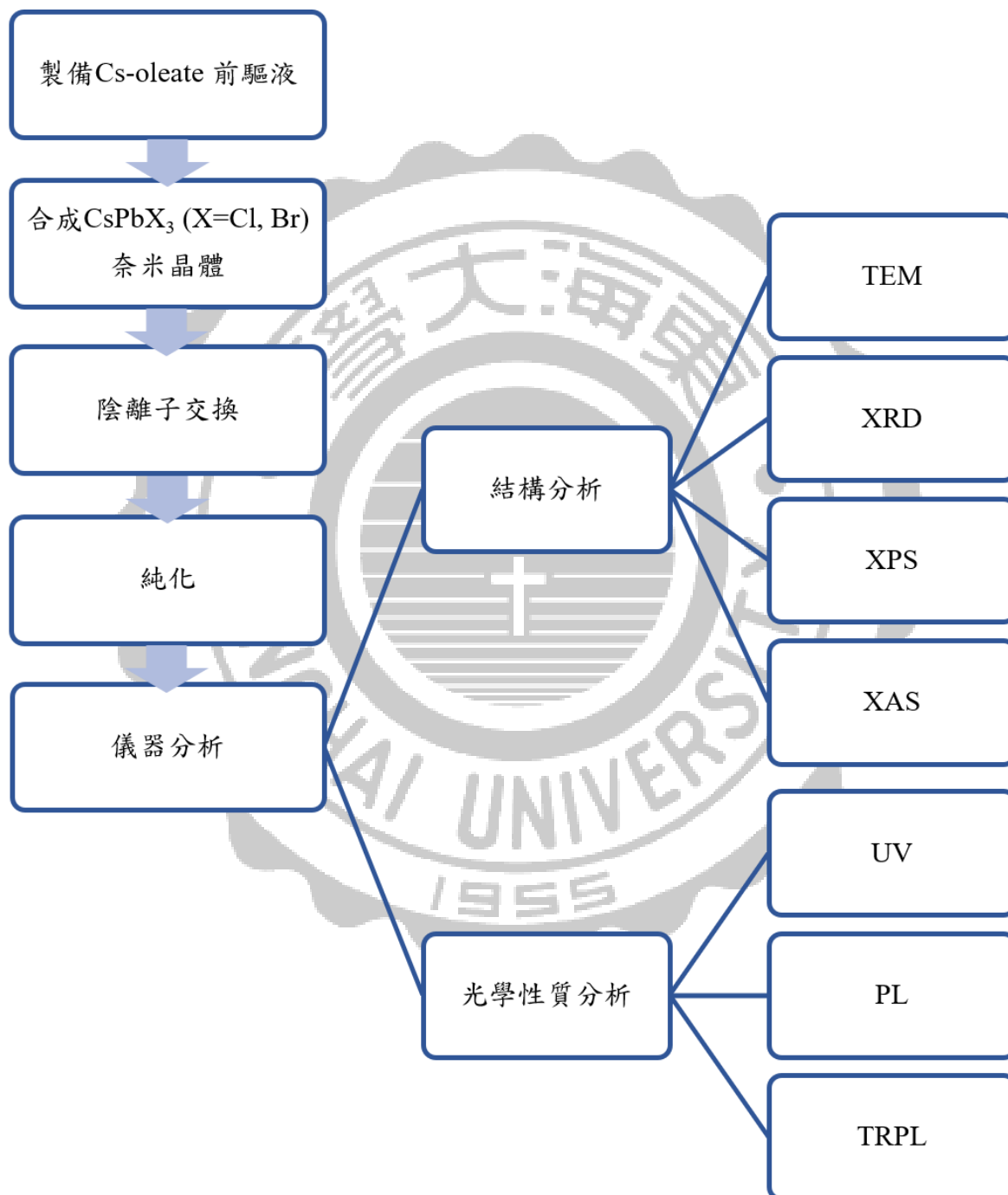
將純化後之固體樣品溶於 10~20  $\mu\text{L}$  的高揮發性溶劑中，接著將樣品點在膠帶(隱形膠帶或 kapton)上，待其乾燥後將膠帶對摺黏貼且樣品處應保持平整並不留有氣泡，於測量前保存於乾燥環境下。本實驗使用國家同步輻射中心的 TPS 44A 光束線。

## 第四章 實驗藥品與步驟

### 4-1 實驗藥品

藥品名稱	化學式	規格	供應商
1-Octadecene (ODE)	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{15}\text{CH}=\text{CH}_2$	90%	Acros
Cesium carbonate	$\text{Cs}_2\text{CO}_3$	99.9%, 60-80 mesh	AK Sci
Copper( I ) bromide	$\text{CuBr}$	98%	Acros
Copper( I ) chloride	$\text{CuCl}$	99%	Acros
Copper( II ) bromide	$\text{CuBr}_2$	99+%	Acros
Copper( II ) chloride	$\text{CuCl}_2$	99%	Acros
Hexane	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CH}_3$	99%	Duksan
Lead( II ) bromide	$\text{PbBr}_2$	98+%	Acros
Lead( II ) chloride	$\text{PbCl}_2$	99%	Alfa
Methyl acetate (MeOAc)	$\text{CH}_3\text{COOCH}_3$	99.5%, anhydrous	Aldrich
Nitrogen gas	$\text{N}_2$	99.9+%	東洋氣體
n-Trioctylphosphine (TOP)	$\text{P}(\text{C}_8\text{H}_{17})_3$	tech. 90%	Acros
Oleic acid (OA)	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$	extra pure	Alfa
Oleylamine (OLA)	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{CH}_2\text{NH}_2$	80-90%	Acros
<i>tert</i> -Butanol ( <i>t</i> BuOH)	$\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$	99.50%	Acros
Toluene	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$	$\geq 99.8\%$ , HPLC grade	Fisher

## 4-2 實驗流程架構圖





## 4-3 合成 $\text{CsPbX}_3$ ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ ) 奈米晶體

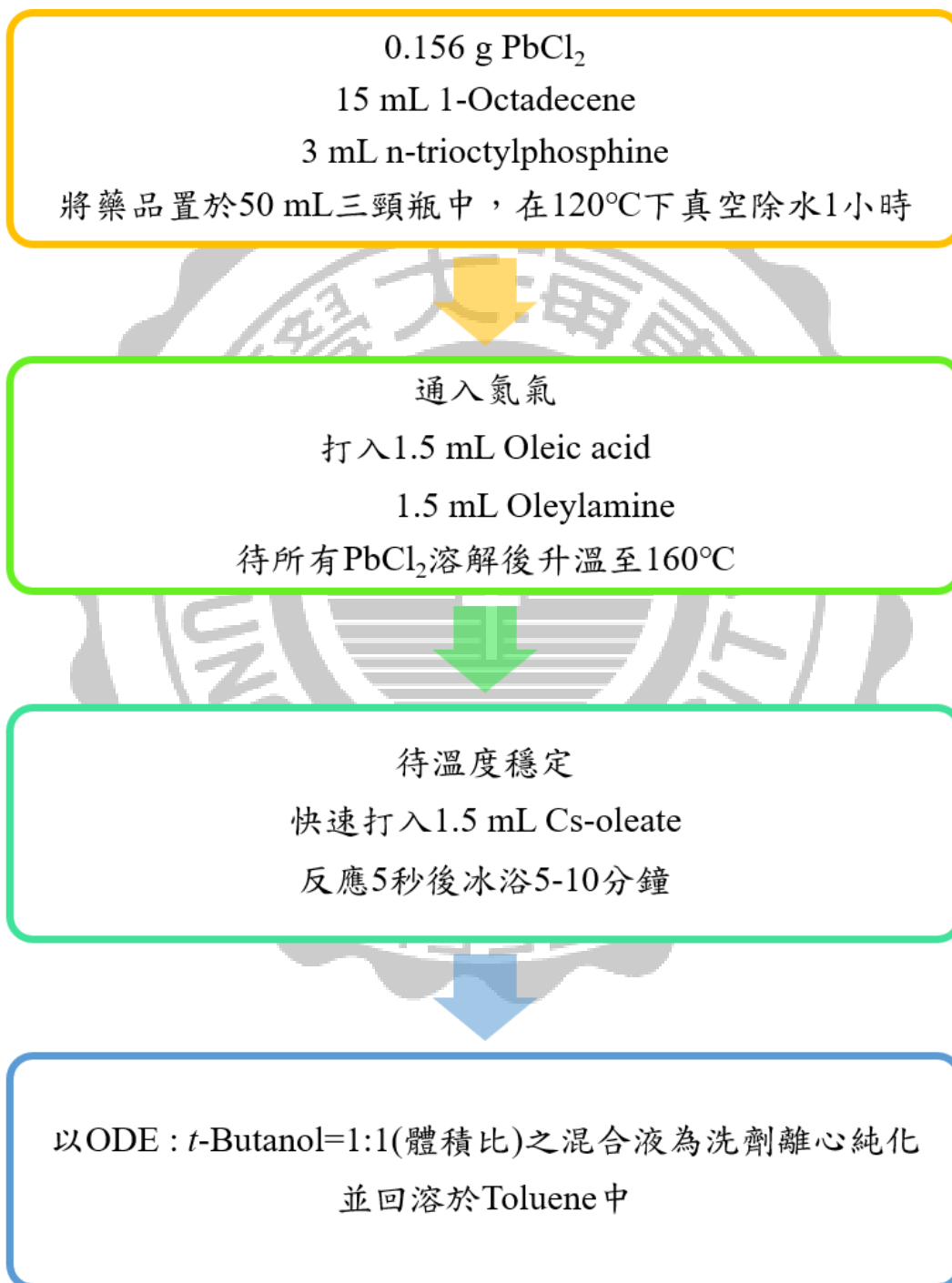
### 4-3-1 製備 Cs-Oleate 前驅液之步驟

0.814 g  $\text{Cs}_2\text{CO}_3$   
40 mL 1-Octadecene  
2.5 mL Oleic acid  
將藥品置於100 mL三頸瓶中  
在120°C下真空除水1小時

通入氮氣並升溫到150°C  
加熱至所有 $\text{Cs}_2\text{CO}_3$ 溶解

將所製備之溶液室溫保存於氮氣下  
合成 $\text{CsPbX}_3$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ )時重新加熱至150°C

### 4-3-2 合成 CsPbCl<sub>3</sub> 奈米晶體之步驟



### 4-3-3 合成 CsPbBr<sub>3</sub> 奈米晶體之步驟

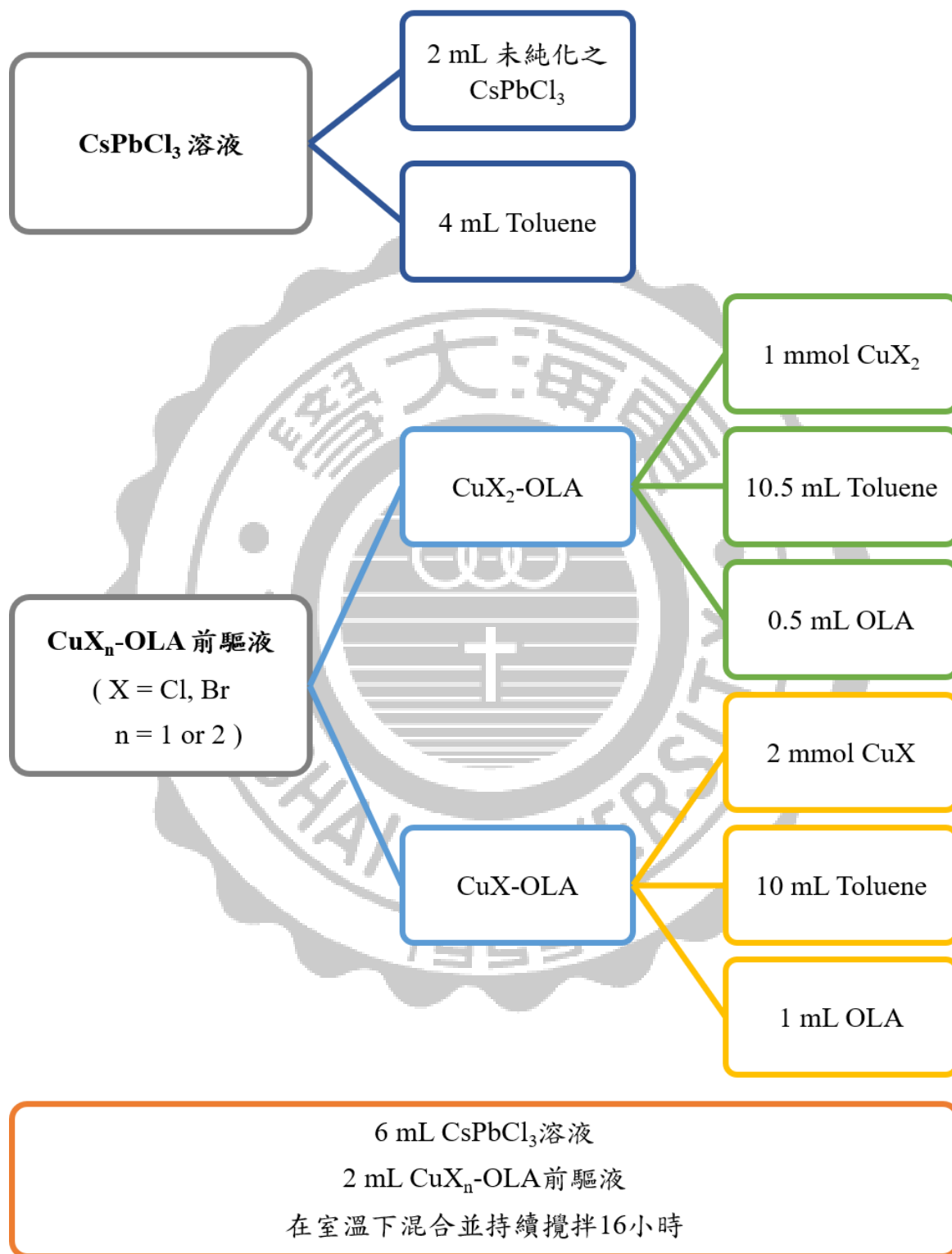
0.207 g PbBr<sub>2</sub>  
15 mL 1-Octadecene  
將藥品置於50 mL三頸瓶中，在120°C下真空除水1小時

通入氮氣  
打入1.5 mL Oleic acid  
1.5 mL Oleylamine  
待所有PbBr<sub>2</sub>溶解後升溫至180°C

待溫度穩定  
快速打入1.5 mL Cs-oleate  
反應5秒後冰浴5-10分鐘

以ODE : *t*-Butanol=1:1(體積比)之混合液為洗劑離心純化  
並回溶於Toluene中

#### 4-4 $\text{CuX}_n\text{-OLA}$ 對 $\text{CsPbCl}_3$ 進行陰離子交換步驟



## 4-5 陰離子交換所得之奈米晶體純化步驟

1 mL 陰離子交換所得之奈米晶體  
0.5 mL Methyl acetate  
將混合液以13,000 rpm 離心30分鐘



1 mL 離心後之上層液  
1 mL Methyl acetate  
將混合液以13,000 rpm 離心30分鐘



將沉澱物回溶於Hexane或Toluene中



HR-TEM、XRD、XPS、XAS之鑑定

## 第五章 實驗結果與討論

### 5-1 陰離子交換前後之 $\text{CsPbX}_3$ 鈣鈦礦奈米晶體的鑑定與比較

本實驗在室溫下利用鹵化銅( $\text{CuX}_2$ )和鹵化亞銅( $\text{CuX}$ )分別與油酸(Oleylamine, OLA)形成之前驅物對  $\text{CsPbCl}_3$  進行陰離子交換反應，其置換結果之螢光光譜如圖 5-1 所示。

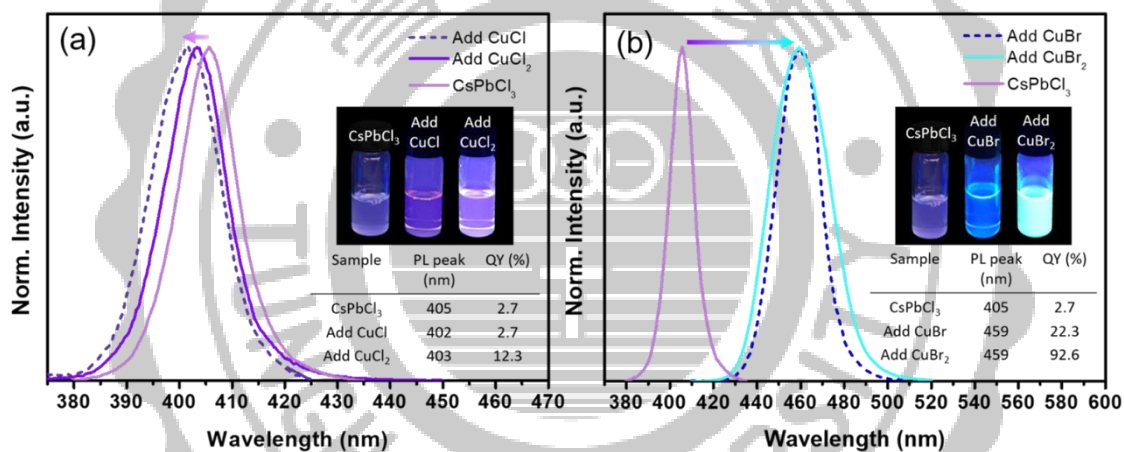


圖 5-1  $\text{CsPbCl}_3$  鈣鈦礦奈米晶體分別由(a)  $\text{CuCl}$ -OLA、 $\text{CuCl}_2$ -OLA 和 (b)  $\text{CuBr}$ -OLA、 $\text{CuBr}_2$ -OLA 置換前後之螢光光譜圖

可從圖 5-1-a 中看到  $\text{CsPbCl}_3$  分別由  $\text{CuCl}_2$ -OLA 和  $\text{CuCl}$ -OLA 錯合物置換後，其放光波長僅有些微的藍位移，而此位移的現象可由置換後之  $\text{CsPbCl}_3$  的介電常數改變來解釋，因為  $\text{Cu}^{2+}$  或  $\text{Cu}^+$  的存在改變了未經置換之  $\text{CsPbCl}_3$  周圍的環境，使得介電常數產生變化進而影響

了放光波長的位移。從光致發光量子產率(Quantum Yield, QY)來看，經 CuCl-OLA 置換前後之 CsPbCl<sub>3</sub> 的量子產率皆為 2.7% 兩者並無明顯差異，而經由 CuCl<sub>2</sub>-OLA 置換後之 CsPbCl<sub>3</sub> 的量子產率則提高至 12.3%，如圖 5-1-a。再由 CsPbCl<sub>3</sub> 分別經 CuBr<sub>2</sub>-OLA 和 CuBr-OLA 置換後所得之 CsPbBr<sub>3-x</sub>Cl<sub>x</sub> 之螢光光譜圖來看，兩者置換後之放光波長均由 405 nm 位移至 459 nm，這代表了我們成功的對 CsPbCl<sub>3</sub> 進行了陰離子交換，表示 CsPbCl<sub>3</sub> 中有部分的 Cl 被置換為 Br，使其組成變為 CsPbBr<sub>3-x</sub>Cl<sub>x</sub>，因組成的不同而改變了其放光波長的位置，以及由所得之光致發光量子產率的結果來看，經置換後所得之 CsPbBr<sub>3-x</sub>Cl<sub>x</sub> 的量子產率皆高於未經置換的 CsPbCl<sub>3</sub>，其中由 CuBr-OLA 置換後所得之 CsPbBr<sub>3-x</sub>Cl<sub>x</sub> 由原來的 2.7% 增加為 22.3%，而經 CuBr<sub>2</sub>-OLA 置換後所得之 CsPbBr<sub>3-x</sub>Cl<sub>x</sub> 的量子產率則由 2.7% 增強至 92.6%，展現了其優異性，如圖 5-1-b。比較上述所得之結果可知，藉由 CuX<sub>2</sub>-OLA 置換所得之 CsPbCl<sub>3</sub> 以及 CsPbBr<sub>3-x</sub>Cl<sub>x</sub> 奈米晶體之光致發光量子產率皆高於經 CuX-OLA 置換所得之奈米晶體產物，這表示了 Cu<sup>2+</sup> 在輔助修飾晶體結構並使光致發光量子產率提高的陰離子交換反應過程中扮演了很重要的角色。

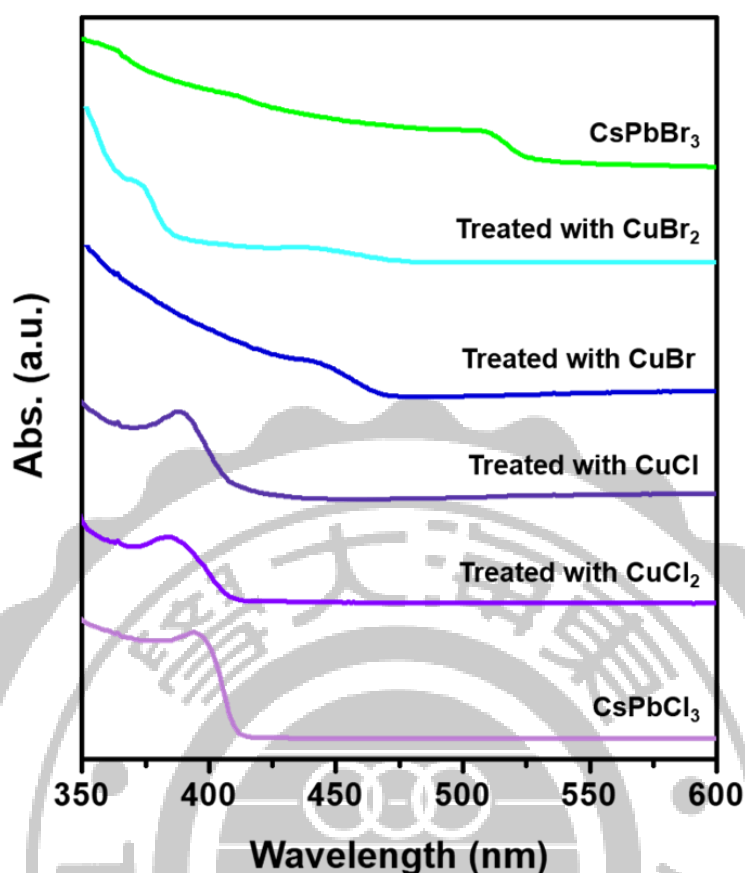


圖 5-2 CsPbCl<sub>3</sub> 奈米晶體以及其分別經 CuCl<sub>2</sub>-OLA、CuCl-OLA、CuBr<sub>2</sub>-OLA、CuBr-OLA 置換後所得之奈米晶體和 CsPbBr<sub>3</sub> 奈米晶體之吸收光譜圖

由吸收光譜圖所測得之結果來看，如圖 5-2，未經置換之 CsPbCl<sub>3</sub> (吸收峰約為 390 nm) 在置換後之吸收峰均有位移的現象，分別經 CuCl<sub>2</sub>-OLA 和 CuCl-OLA 置換後所得之 CsPbCl<sub>3</sub> 的吸收峰皆藍位移至約 385 nm，此吸收峰之位移現象可由介電常數的改變來解釋，因 Cu<sup>2+</sup> 或 Cu<sup>+</sup> 的存在使得 CsPbCl<sub>3</sub> 溶液內之環境改變，進而改變其介電常數



以及吸收峰值。而分別由  $\text{CuBr}_2\text{-OLA}$  和  $\text{CuBr-OLA}$  置換後所得之  $\text{CsPbBr}_{3-x}\text{Cl}_x$  之吸收峰則紅位移至約 450 nm，此結果表示  $\text{CsPbCl}_3$  上部分的 Cl 成功地被取代為 Br，形成不同化學組成之  $\text{CsPbBr}_{3-x}\text{Cl}_x$  奈米晶體，且該奈米晶體具有不同的光學特性。此結果與圖 5-1 所得之結果相互符合。

我們使用穿透式電子顯微鏡(TEM)來觀察  $\text{CsPbCl}_3$  鈣鈦礦奈米晶體在經由不同的鹵化銅( $\text{CuX}_2$ ,  $X = \text{Cl}, \text{Br}$ )和鹵化亞銅( $\text{CuX}$ ,  $X = \text{Cl}, \text{Br}$ )反應後之結構上的變化，如圖 5-3 所示。

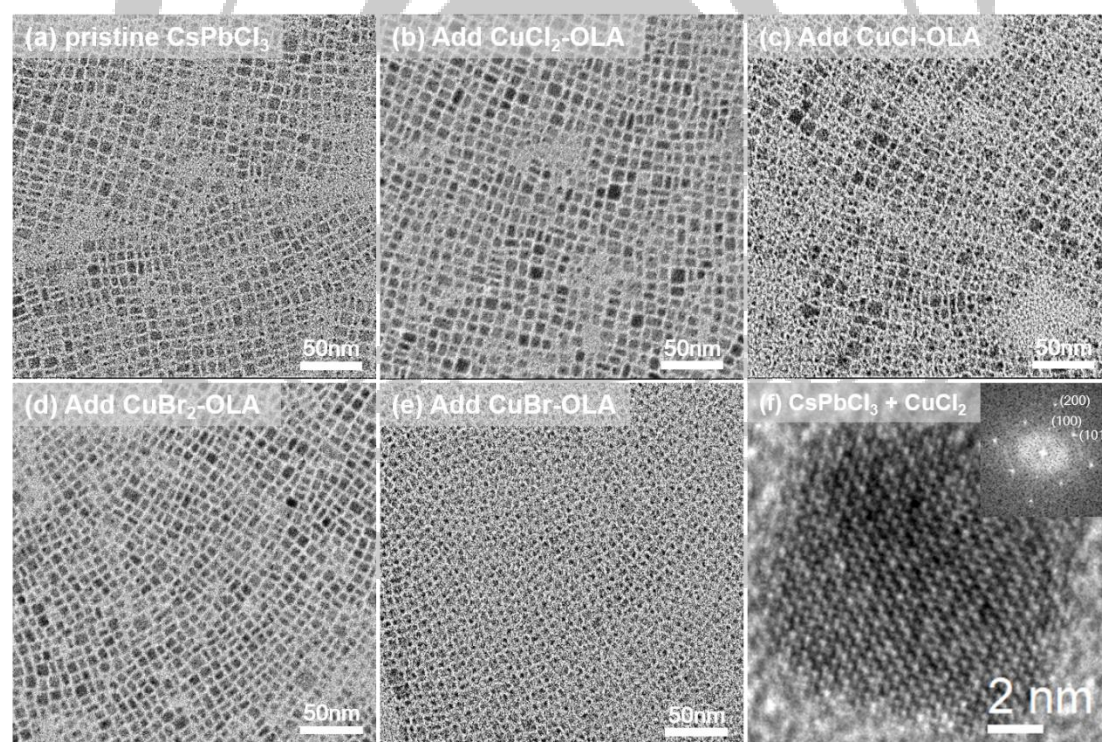


圖 5-3 置換前後的  $\text{CsPbCl}_3$  和  $\text{CsPbBr}_{3-x}\text{Cl}_x$  奈米晶體之 TEM 比較(a)  $\text{CsPbCl}_3$  (b)  $\text{CsPbCl}_3 + \text{CuCl}_2$  (c)  $\text{CsPbCl}_3 + \text{CuCl}$  (d)  $\text{CsPbCl}_3 + \text{CuBr}_2$  (e)  $\text{CsPbCl}_3 + \text{CuBr}$  (f)  $\text{CsPbCl}_3$  經  $\text{CuCl}_2\text{-OLA}$  置換後之 HR-TEM 圖

由圖 5-3-a 可看到未經置換的  $\text{CsPbCl}_3$  奈米晶體的結構為較不完整的立方晶相(cubic phase)且尺寸( $10 \pm 3 \text{ nm}$ )和形狀也不均勻。分別經由  $\text{CuCl}_2\text{-OLA}$  和  $\text{CuCl-OLA}$  置換後之  $\text{CsPbCl}_3$  奈米晶體的尺寸為  $10 \pm 1 \text{ nm}$ ，與未經置換的  $\text{CsPbCl}_3$  奈米晶體之大小相似，經由  $\text{CuCl}_2\text{-OLA}$  置換後之  $\text{CsPbCl}_3$  奈米晶體的結構仍為立方晶相，且其晶體結構變得較為完整(圖 5-3-b)，而經  $\text{CuCl-OLA}$  置換後之  $\text{CsPbCl}_3$  奈米晶體的結構則變得較為破碎且不完整，但晶體結構上仍為立方晶相(圖 5-3-c)。接著看分別經由  $\text{CuBr}_2\text{-OLA}$  和  $\text{CuBr-OLA}$  置換後之  $\text{CsPbBr}_{3-x}\text{Cl}_x$  奈米晶體的 TEM 圖，如圖 5-3-d – e，經置換後所得之  $\text{CsPbBr}_{3-x}\text{Cl}_x$  奈米晶體仍為立方晶相的結構，尺寸則為  $12 \pm 2 \text{ nm}$ ，有些微的變大，因為 Br 原子較 Cl 原子大，故當  $\text{CsPbCl}_3$  經置換後變為  $\text{CsPbBr}_{3-x}\text{Cl}_x$  時，奈米晶體的晶格間距會因 Br 的摻雜而變大，故使整個奈米晶體的尺寸變大。如圖 5-3-d，經  $\text{CuBr}_2\text{-OLA}$  置換後所得之  $\text{CsPbBr}_{3-x}\text{Cl}_x$  奈米晶體在結構上變得較為完整，而經  $\text{CuBr-OLA}$  置換後所得之  $\text{CsPbBr}_{3-x}\text{Cl}_x$  奈米晶體的結構則變得較為破碎，如圖 5-3-e。比較上述所得之結果可知，經  $\text{CuX}_2\text{-OLA}$  置換所得之奈米晶體的結構比經由  $\text{CuX-OLA}$  置換所得之奈米晶體的結構完整。圖 5-3-f 所示為  $\text{CsPbCl}_3$  奈米晶體經  $\text{CuCl}_2\text{-OLA}$  錯合物置換後之高解析穿透式電子顯微鏡(HR-TEM)圖，由圖中的分析結果得知該奈米晶體的晶格間距為  $0.31$

nm，且其所對應的晶面為立方晶相的(200)面。

接著利用 X-光粉末繞射(XRD)來比較 CsPbCl<sub>3</sub> 分別經 CuX<sub>n</sub>-OLA (X = Cl, Br; n = 1 or 2) 置換前後的晶體結構變化，如圖 5-4。

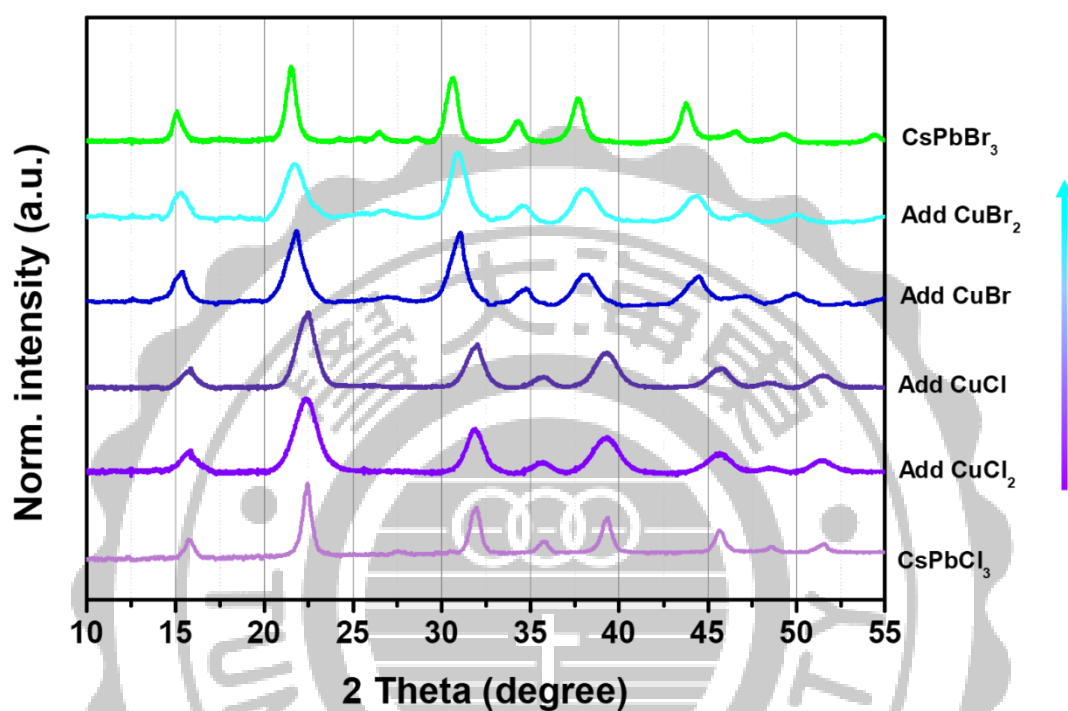


圖 5-4 CsPbCl<sub>3</sub> 奈米晶體分別經 CuCl<sub>2</sub>、CuCl、CuBr、CuBr<sub>2</sub> 置換前後以及 CsPbBr<sub>3</sub> 奈米晶體的 X-光粉末繞射分析圖

由圖中的分析結果可看到 CsPbCl<sub>3</sub> 奈米晶體在置換前後的結構都是立方晶相(cubic phase)，這表示此離子交換反應並不會改變 CsPbCl<sub>3</sub> 奈米晶體原有的晶體結構，而分別經 CuBr<sub>2</sub> 和 CuBr 置換後的奈米晶體的訊號位置有往左位移到小角度的現象，這表示 CsPbCl<sub>3</sub> 奈米晶體中有部分的 Cl 離子成功地被 Br 離子取代而形成了晶格間距較大的

CsPbBr<sub>3-x</sub>Cl<sub>x</sub> 奈米晶體，再根據布拉格定律的公式  $n\lambda = 2d \sin \theta$  可知，當晶格間距  $d$  較大時，繞射角度  $\theta$  則會相對較小，由此可知置換後所得之 CsPbBr<sub>3-x</sub>Cl<sub>x</sub> 奈米晶體的 XRD 訊號峰往小角度位移的現象與理論相符。

藉由時間解析螢光光譜(TRPL)來測量並比較 CsPbCl<sub>3</sub> 奈米晶體和其經置換後所得之奈米晶體產物的螢光生命週期(Lifetime)，我們以 365 nm 的雷射作為激發光，分別對 CsPbBr<sub>3</sub> 奈米晶體、CsPbCl<sub>3</sub> 奈米晶體以及 CsPbCl<sub>3</sub> 奈米晶體分別經 CuCl<sub>2</sub>、CuCl、CuBr、CuBr<sub>2</sub> 置換後所得之奈米晶體作時間解析螢光光譜的量測，如圖 5-5。

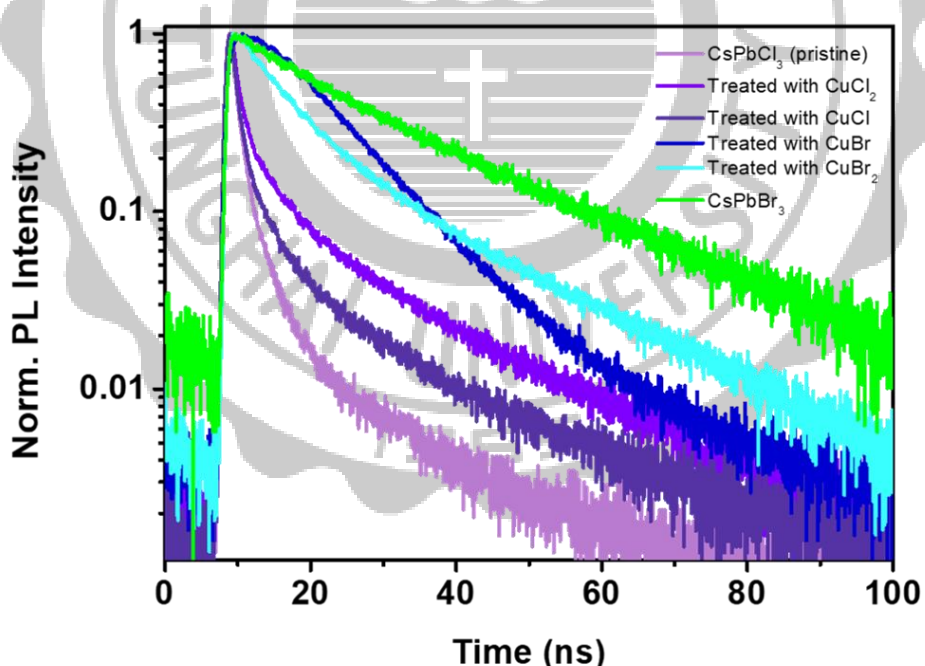


圖 5-5 CsPbBr<sub>3</sub> 奈米晶體、CsPbCl<sub>3</sub> 奈米晶體以及 CsPbCl<sub>3</sub> 奈米晶體分別經 CuCl<sub>2</sub>、CuCl、CuBr、CuBr<sub>2</sub> 置換後所得之奈米晶體的時間解析螢光光譜圖

再根據表 5-1 的螢光生命週期比較表可知，CsPbCl<sub>3</sub> 奈米晶體分別經 CuX<sub>n</sub>-OLA (X = Cl, Br ; n = 1 or 2) 置換後所得之奈米晶體的生命週期都較未經置換的 CsPbCl<sub>3</sub> 奈米晶體長，而且分別經過 CuCl<sub>2</sub> 和 CuBr<sub>2</sub> 置換後的奈米晶體的生命週期都較分別由 CuCl 和 CuBr 置換後的奈米晶體之生命週期長，表示相對於經 Cu<sup>+</sup> 輔助置換後的奈米晶體，經由 Cu<sup>2+</sup> 輔助置換後的奈米晶體的結構較為完整且表面缺陷較少，使其生命週期較長。

表 5-1 CsPbBr<sub>3</sub> 奈米晶體、CsPbCl<sub>3</sub> 奈米晶體以及 CsPbCl<sub>3</sub> 奈米晶體分別經 CuCl<sub>2</sub>、CuCl、CuBr、CuBr<sub>2</sub> 置換後所得之奈米晶體的螢光生命週期比較表

Sample	Lifetime (ns)	
CsPbCl <sub>3</sub> (Pristine)	4.78	
Treated with	CuCl <sub>2</sub>	11.79
	CuCl	7.76
	CuBr	13.61
	CuBr <sub>2</sub>	15.04
CsPbBr <sub>3</sub>	24.01	

由以上之鑑定結果可知，不論是結構還是光學性質，經過 CuX<sub>2</sub>-OLA 置換後所得到之奈米晶體表現都優於經 CuX-OLA 置換所得的奈米晶體，故後續實驗的探討將以 CsPbCl<sub>3</sub> 奈米晶體加入 CuX<sub>2</sub>-OLA 的置換為主。

## 5-2 陰離子交換反應之反應機制的探討

為了探討該陰離子交換反應的反應機制，我們利用 *in-situ* PL 來探討 CsPbCl<sub>3</sub> 奈米晶體在分別經由 CuCl<sub>2</sub> 和 CuBr<sub>2</sub> 置換時的光致發光螢光光譜(PL)之變化，如圖 5-6。首先，將 2.4 mL 的 CsPbCl<sub>3</sub> 溶液置於四面透光的石英槽(cuvette)中，調整適當測量參數並以 300 nm 作為激發波長測量未加入 CuX<sub>2</sub>-OLA 之前的 CsPbCl<sub>3</sub> 奈米晶體溶液之螢光光譜圖，且後續的測量皆使用相同參數。接著將 0.8 mL 的 CuCl<sub>2</sub>-OLA 或 CuBr<sub>2</sub>-OLA 前驅液加入前述裝有 CsPbCl<sub>3</sub> 奈米晶體溶液的石英槽中並同時計時，快速混和後馬上放入 PL 中量測，然後每隔一定的時間間隔測量一次螢光光譜圖，以上為本實驗測量 *in-situ* PL 所採用的實驗方式。

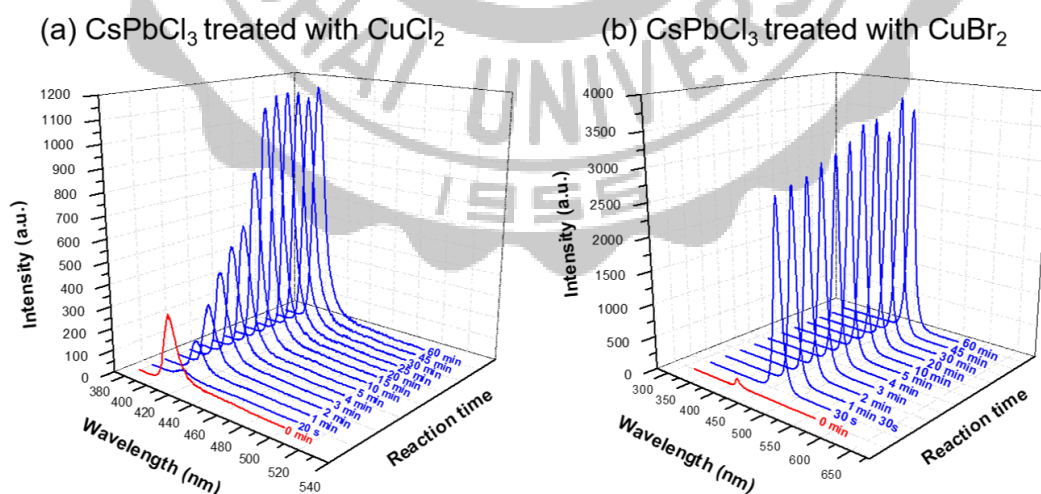


圖 5-6 CsPbCl<sub>3</sub> 奈米晶體分別經(a) CuCl<sub>2</sub> 和(b) CuBr<sub>2</sub> 置換之 *in-situ* PL

從  $\text{CsPbCl}_3$  經  $\text{CuCl}_2$ -OLA 置換的 *in-situ* PL 圖來看，當加入  $\text{CuCl}_2$ -OLA 前驅液後 20 秒所量測到的螢光光譜有明顯減弱的情形，隨著反應時間的增加，其螢光有逐漸增強並達成平衡的趨勢，根據所觀察到之螢光瞬間驟減然後有逐漸增強的現象，我們推測  $\text{CsPbCl}_3$  奈米晶體在加入  $\text{CuCl}_2$ -OLA 前驅液的瞬間，因結構被破壞，故在 20 秒時所量測到的螢光光譜有大幅度減弱的現象，而後續螢光強度的遞增則是因為被破壞的結構經過重組形成新的  $\text{CsPbCl}_3$  奈米晶體結構，且因新生成之結構的缺陷較少、結構較為完整，故最後所得之奈米晶體的螢光強度較原來的  $\text{CsPbCl}_3$  奈米晶體強，如圖 5-6-a。但是從圖 5-6-b 來看， $\text{CsPbCl}_3$  奈米晶體經  $\text{CuBr}_2$ -OLA 置換之 *in-situ* PL 的結果中並沒有觀測到和圖 5-6-a 相似的結果。 $\text{CsPbCl}_3$  奈米晶體溶液在加入  $\text{CuBr}_2$ -OLA 之後的 PL 直接從波長 410 nm 處位移至約 460 nm 的位置，此位移的現象是因為  $\text{CsPbCl}_3$  奈米晶體中有部分的 Cl 離子被 Br 離子取代形成  $\text{CsPbBr}_{3-x}\text{Cl}_x$  奈米晶體，且此奈米晶體的螢光強度明顯高於原先的  $\text{CsPbCl}_3$  奈米晶體。然而從圖 5-6-b 中並沒有看到像圖 5-6-a 中的螢光驟減然後逐漸增強的現象，此結果可依據生成  $\text{CsPbCl}_3$  和  $\text{CsPbBr}_3$  奈米晶體的活化能來解釋，因形成  $\text{CsPbBr}_3$  奈米晶體的活化能(0.25 eV)較生成  $\text{CsPbCl}_3$  奈米晶體的活化能(0.29 eV)低<sup>53</sup>，故  $\text{CsPbCl}_3$  與 Br 離子進行陰離子交換的速度會快於與 Cl 離子進行陰離子交換的速度，

且因速度太快所以在 *in-situ* PL 的測量中無法量到螢光驟減的現象。

為了能更加直接地證明前述所推測之  $\text{CsPbCl}_3$  奈米晶體在置換過程中晶體結構被破壞然後再重組的現象，我們利用 *in-situ* XRD 來探討  $\text{CsPbCl}_3$  奈米晶體對  $\text{CuCl}_2\text{-OLA}$  進行離子交換時的反應機制。我們從 *in-situ* PL 的實驗結果知道  $\text{CsPbCl}_3$  奈米晶體進行陰離子交換的反應時間很快，所以我們利用變溫的方式來進行 *in-situ* XRD 的測量，先將  $\text{CsPbCl}_3$  奈米晶體溶液小心裝入內徑 1 mm 的毛細管中並將毛細管黏在 XRD 的載台上後先測量一次純  $\text{CsPbCl}_3$  奈米晶體的 XRD 訊號，接著利用通有液態氮的氣槍對著樣品處持續噴液氮，待樣品凝固後將  $\text{CuCl}_2\text{-OLA}$  溶液加入毛細管中(此時兩溶液尚未混和)，接著設定好控溫系統，使溫度逐漸升溫至室溫，當溫度上升時會使毛細管中的  $\text{CsPbCl}_3$  奈米晶體和  $\text{CuCl}_2\text{-OLA}$  兩溶液混和，並在兩溶液混和的瞬間和反應 60 分鐘後測量，以上為進行 *in-situ* XRD 量測的流程。測量結果如圖 5-7 所示，當  $\text{CuCl}_2$  與  $\text{CsPbCl}_3$  奈米晶體反應的瞬間並沒有測量到 XRD 的訊號，這表示  $\text{CsPbCl}_3$  奈米晶體的結構被破壞以至於沒有結晶性所以沒有 XRD 的訊號，而在室溫下反應 60 分鐘後又可測量到 XRD 的訊號，且置換後所得之  $\text{CsPbCl}_3$  奈米晶體的訊號與未置換的  $\text{CsPbCl}_3$  奈米晶體所測得的結構一樣仍為 cubic phase 的結構，這表示  $\text{CsPbCl}_3$  奈米晶體的結構再次進行了重組形成新的  $\text{CsPbCl}_3$  奈米



晶體結構，而新組成的結構仍保持著 cubic phase 的晶相，說明了這個過程成沒有涉及相轉變的情形。

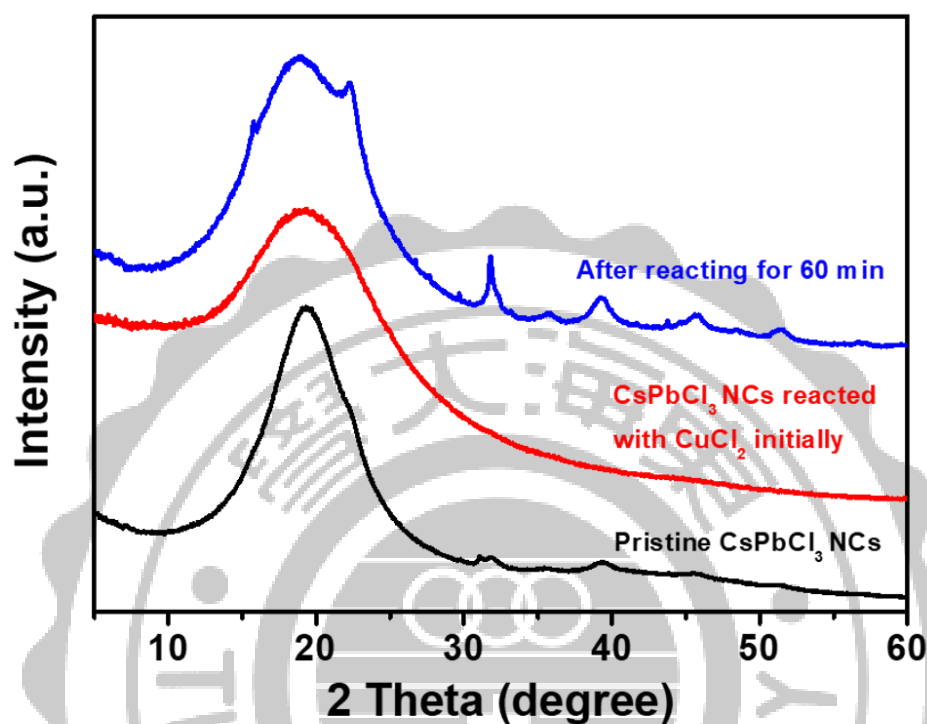


圖 5-7 CsPbCl<sub>3</sub> 奈米晶體與 CuCl<sub>2</sub> 進行離子交換反應的 in-situ XRD

同樣地，我們也做了 CsPbBr<sub>3</sub> 對 CuBr<sub>2</sub>-OLA 進行陰離子交換之 *in-situ* XRD 的實驗，而且亦得到相同的實驗結果，如圖 5-8 所示，CsPbBr<sub>3</sub> 奈米晶體在與 CuBr<sub>2</sub> 混合的瞬間，因為 CsPbBr<sub>3</sub> 奈米晶體本身的結構被瓦解而失去結晶性，故沒有測得 XRD 的訊號，而在反應 1 小時後，因新的 CsPbBr<sub>3</sub> 奈米晶體結構的生成，故可再測得 XRD 的訊號，且該陰離子交換的過程也沒有涉及相轉變，CsPbBr<sub>3</sub> 奈米晶體在置換前後都維持著 cubic phase 的晶體結構。

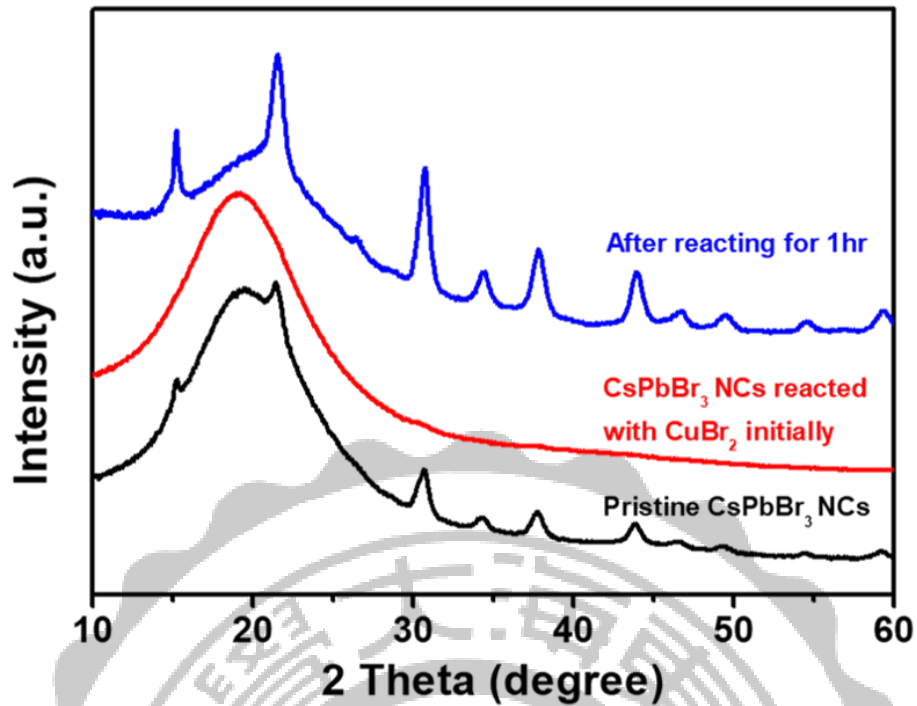


圖 5-8 CsPbBr<sub>3</sub> 奈米晶體與 CuBr<sub>2</sub> 進行離子交換反應的 in-situ XRD

由以上之 *in-situ* XRD 的實驗結果，我們能夠證明前述所說之 CsPbCl<sub>3</sub> 奈米晶體的陰離子交換反應的反應機制是 CsPbCl<sub>3</sub> 奈米晶體的結構先被破壞然後進行再重組形成新的奈米晶體結構，該機制之示意圖如圖 5-9 所示。

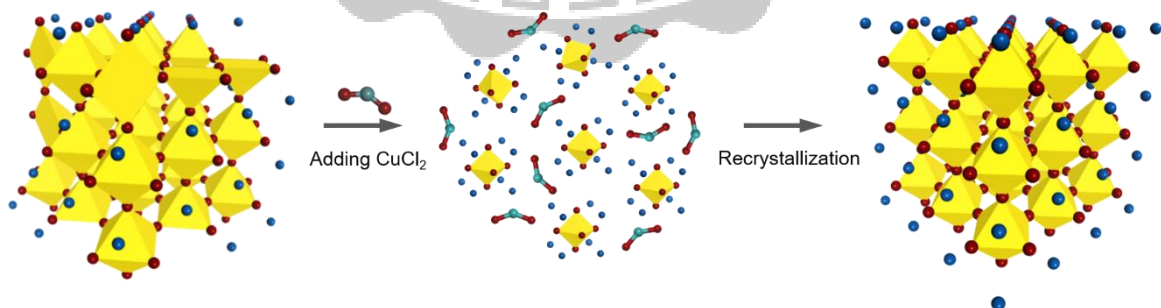


圖 5-9 CsPbCl<sub>3</sub> 奈米晶體經 CuCl<sub>2</sub> 進行陰離子交換反應之反應機制示意圖

### 5-3 陰離子交換反應中 Cu 離子所扮演之角色的探討

為了探討 Cu 離子在經過離子交換後是否有摻雜到奈米晶體的結構中，本實驗利用 X-射線光電子能譜(XPS)和 X-射線吸收光譜(XAS)來鑑定與探討在經過 CsPbCl<sub>3</sub> 奈米晶體的陰離子交換反應後，Cu 離子是否會進入置換後所得到之奈米晶體的結構中。

本實驗先利用 X-射線光電子能譜來檢測分別經過 CuCl<sub>2</sub> 和 CuCl 置換後所得之 CsPbCl<sub>3</sub> 奈米晶體的結構中是否有 Cu 的存在，其結果如圖 5-10 所示。

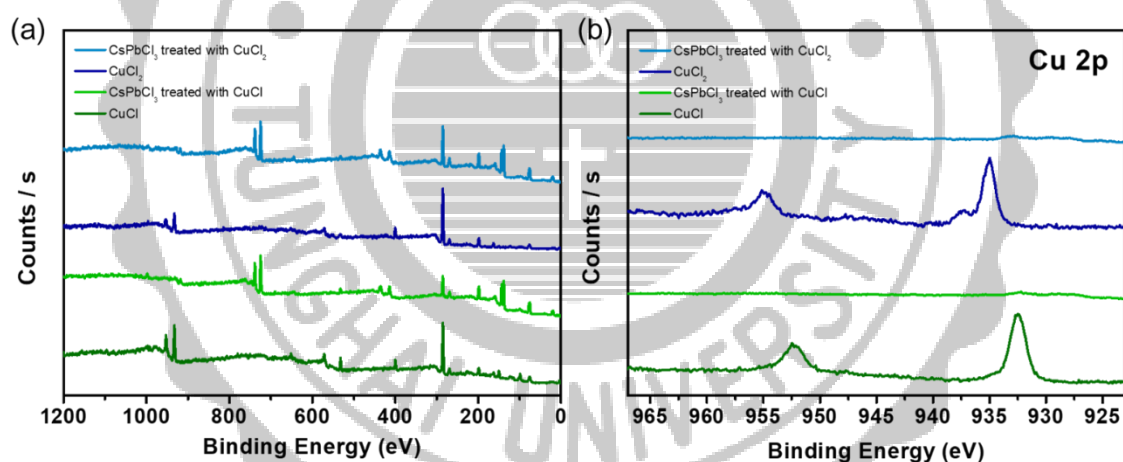


圖 5-10 CsPbCl<sub>3</sub> 奈米晶體和分別經 CuCl<sub>2</sub> 和 CuCl 置換後所得之 CsPbCl<sub>3</sub> 奈米晶體的 X-射線光電子能譜圖

圖 5-10-a 中分別為 CsPbCl<sub>3</sub> 奈米晶體分別經 CuCl<sub>2</sub>-OLA 和 CuCl-OLA 置換後所得之 CsPbCl<sub>3</sub> 奈米晶體還有作為 Cu 的標準品比較之 CuCl<sub>2</sub>-OLA 和 CuCl-OLA 的 XPS 全譜圖。圖 5-10-b 為樣品之 Cu 2p

的 XPS 圖譜，與作為標準品之  $\text{CuCl}_2\text{-OLA}$  和  $\text{CuCl-OLA}$  所測得的訊號相比，不論是藉由  $\text{CuCl}_2\text{-OLA}$  置換還是藉由  $\text{CuCl-OLA}$  置換所得到的  $\text{CsPbCl}_3$  奈米晶體，其 X-射線光電子能譜中均無  $\text{Cu } 2p$  的訊號，而在分別藉由  $\text{CuCl}_2\text{-OLA}$  和  $\text{CuCl-OLA}$  置換後所得之  $\text{CsPbCl}_3$  奈米晶體的圖譜中，約位於 930-935 eV 處的訊號峰為 Cs 的 Auger 訊號，由此鑑定結果可知， $\text{CsPbCl}_3$  奈米晶體在經過  $\text{CuX}_n$  ( $X = \text{Cl, Br}$ ；  $n = 1 \text{ or } 2$ ) 的置換反應後 Cu 離子並不會進入到鈣鈦礦奈米晶體的結構中。

為了更進一步的確信 Cu 離子在經過離子交換後沒有進入到鈣鈦礦奈米晶體的結構中，本實驗採用 X-射線吸收光譜(XAS)中的 X-射線吸收近邊緣結構(XANES)和延伸 X-射線吸收精細結構(EXAFS)分別研究  $\text{CsPbCl}_3$  奈米晶體以及  $\text{CsPbCl}_3$  奈米晶體分別經過  $\text{CuCl}_2\text{-OLA}$  和  $\text{CuBr}_2\text{-OLA}$  置換後所得之  $\text{CsPbCl}_3$  奈米晶體還有  $\text{CsPbBr}_{3-x}\text{Cl}_x$  奈米晶體的 Cu *K*-edge 和 Pb *L*<sub>3</sub>-edge 以探討 Cu 及 Pb 原子周圍的鍵結環境。圖 5-11-a 為未置換的  $\text{CsPbCl}_3$  奈米晶體和分別經過  $\text{CuCl}_2$  跟  $\text{CuBr}_2$  置換後所得之  $\text{CsPbCl}_3$  奈米晶體以及  $\text{CsPbBr}_{3-x}\text{Cl}_x$  奈米晶體的 Pb *L*<sub>3</sub>-edge 之 X-射線吸收近邊緣結構圖譜，從圖譜中的解析結果可知所有鈣鈦礦奈米晶體中的 Pb 的氧化態皆為+2。如圖 5-11-b 所示，藉由  $\text{CuCl}_2\text{-OLA}$  置換前後的  $\text{CsPbCl}_3$  奈米晶體之圖譜的振盪幅度相似，這表示純的  $\text{CsPbCl}_3$  奈米晶體與經過  $\text{CuCl}_2$  置換後所得之  $\text{CsPbCl}_3$  奈米

晶體中，Pb 原子周圍的局部配位環境(local coordination environment)以及局部秩序(local order)相似，且此結果也顯示了鈣鈦礦奈米晶體在經過晶體重組的過程後仍保持著良好的晶體結構，而此結果也符合 XRD 的分析結果，而圖 5-11-b 中經過  $\text{CuBr}_2$ -OLA 置換後所得的奈米晶體的振盪幅度與  $\text{CsPbCl}_3$  奈米晶體不同，表示  $\text{CsPbCl}_3$  奈米晶體中 Pb 周圍部分的 Cl 離子成功地被 Br 取代，故形成了不同組成之  $\text{CsPbBr}_{3-x}\text{Cl}_x$  奈米晶體。本實驗再從 Cu *K*-edge 的 XAS 圖譜中分析  $\text{Cu}^{2+}$  離子是否存在於經  $\text{CuBr}_2$  置換後所得之  $\text{CsPbBr}_{3-x}\text{Cl}_x$  奈米晶體中，藉由螢光法有量測到置換後之奈米晶體的 Cu *K*-edge 訊號，這表示經過純化後的奈米晶體上仍殘留一些 Cu 離子，但含量非常稀少(少於 10 ppm)，如圖 5-11-c。再從 Cu *K*-edge EXAFS 的圖譜分析結果得知，經過  $\text{CuBr}_2$  置換後所得之  $\text{CsPbBr}_{3-x}\text{Cl}_x$  奈米晶體圖譜的振盪幅度明顯與其 Pb *L*<sub>3</sub>-edge EXAFS 圖譜的振盪幅度不同，這說明了  $\text{CsPbCl}_3$  奈米晶體在經過  $\text{CuBr}_2$  置換後所得到的奈米晶體結構中並沒有  $\text{Cu}^{2+}$  離子的摻雜，也就是說晶體中的  $\text{Pb}^{2+}$  離子並沒有被  $\text{Cu}^{2+}$  離子取代，而所測得的  $\text{Cu}^{2+}$  離子的訊號則是來自於吸附在鈣鈦礦奈米晶體表面的  $\text{Cu}^{2+}$  離子，如圖 5-11-d。

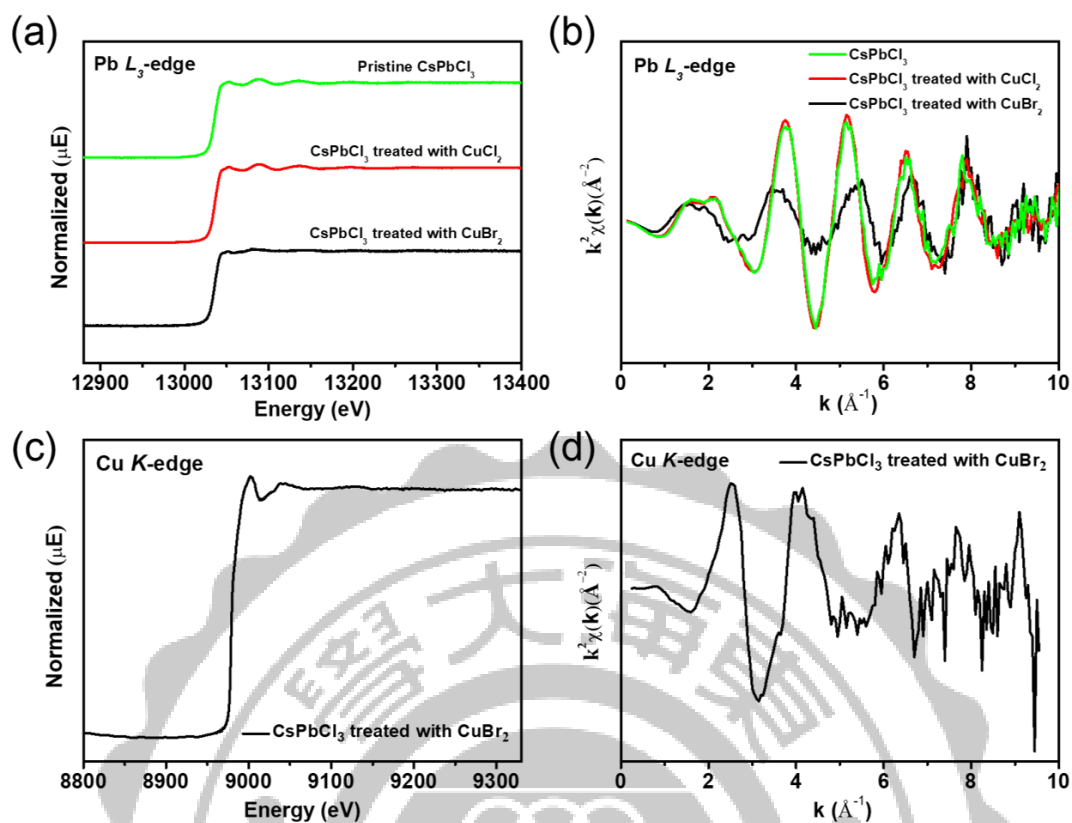


圖 5-11 CsPbCl<sub>3</sub> 奈米晶體和 CsPbCl<sub>3</sub> 奈米晶體分別經 CuCl<sub>2</sub> 和 CuBr<sub>2</sub> 置換後所得之奈米晶體的 XAS 圖譜 (a) Pb L<sub>3</sub>-edge 的 XANES 圖 (b)  $k^2$ -weighted Pb L<sub>3</sub>-edge 之 EXAFS (c) Cu K-edge XANES 圖譜 (d)  $k^2$ -weighted Cu K-edge 之 EXAFS

本實驗也藉由理論計算來了解吸附在奈米晶體表面之 Cu 離子的作用。由理論計算的結果可得知 CuCl 和 CuCl<sub>2</sub> 分別吸附在具缺陷之 CsPbCl<sub>3</sub> 奈米晶體(100)面以及 CsPbCl<sub>3</sub> 奈米晶體(100)面的之吸附能 (Adsorption energy,  $E_{ads}$ )，如表 5-2 所示。由表 5-2 可知，CuCl<sub>2</sub> 在 CsPbCl<sub>3</sub> 奈米晶體(100)面的 Pb 位點之吸附能為 -0.40 eV，在 CsPbCl<sub>3</sub>

奈米晶體 (100)面的 Cs 位點之吸附能為-0.53 eV; CuCl 在 CsPbCl<sub>3</sub>(100) 的 Cs 位點的吸附能為-0.22 eV，在 CsPbCl<sub>3</sub>(100)的 Pb 位點的吸附能為-0.38 eV。而 CuCl<sub>2</sub> 在 CsPbCl<sub>3</sub> 奈米晶體(100)面的缺陷位點之吸附能為-3.60 eV，相較之下，CuCl 則不能吸附在缺陷位點上。根據上述結果可知，CsPbCl<sub>3</sub>(100)面與 CuCl<sub>2</sub> 間的作用力較 CsPbCl<sub>3</sub>(100)面與 CuCl 間的作用力強，此外，因為較佳的吸附能使得 CuCl<sub>2</sub>-CsPbCl<sub>3</sub>(100) 生成，故能夠使表面系統之 CsPbCl<sub>3</sub>(100)的缺陷位點被 CuCl<sub>2</sub> 穩定。

表 5-2 CuCl 和 CuCl<sub>2</sub> 分別吸附在 CsPbCl<sub>3</sub>(100)表面和具缺陷之 CsPbCl<sub>3</sub>(100)表面的吸附能比較表

	E <sub>ads</sub> (eV)	
	CuCl <sub>2</sub>	CuCl
Cs site-CsPbCl <sub>3</sub> (100)	-0.53	-0.22
Pb site-CsPbCl <sub>3</sub> (100)	-0.40	-0.38
defect-CsPbCl <sub>3</sub> (100)	-3.60	--

此結果的發現也可從軟硬酸鹼之相互作用力的觀點來理解，在軟硬酸金屬離子的排序中，Cu<sup>2+</sup>離子屬於臨界硬酸(borderline hard acid) 而 Cu<sup>+</sup>離子則為軟酸(soft acid)，因此可以生成較強的 Cu<sup>2+</sup>離子與 CsPbCl<sub>3</sub> 或 CsPbBr<sub>3-x</sub>Cl<sub>x</sub> 奈米晶體表面之硬鹵素陰離子之間的作用力，以防止奈米晶體表面的鹵素離子與溶液中的有機陽離子(如：油胺)反

應。總而言之，吸附在鈣鈦礦奈米晶體表面的  $\text{Cu}^{2+}$  離子可以改善鈣鈦礦奈米晶體之晶體結構的穩定度。理論計算之模型圖如圖 5-12 和錯誤! 找不到參照來源。所示，圖 5-12 為  $\text{CsPbCl}_3(100)$  模型以及  $\text{CsPbCl}_3(100)$  缺陷系統模型，錯誤! 找不到參照來源。為  $\text{CuCl}_2$  分子吸附在缺陷  $\text{CsPbCl}_3(100)$  表面之模型。

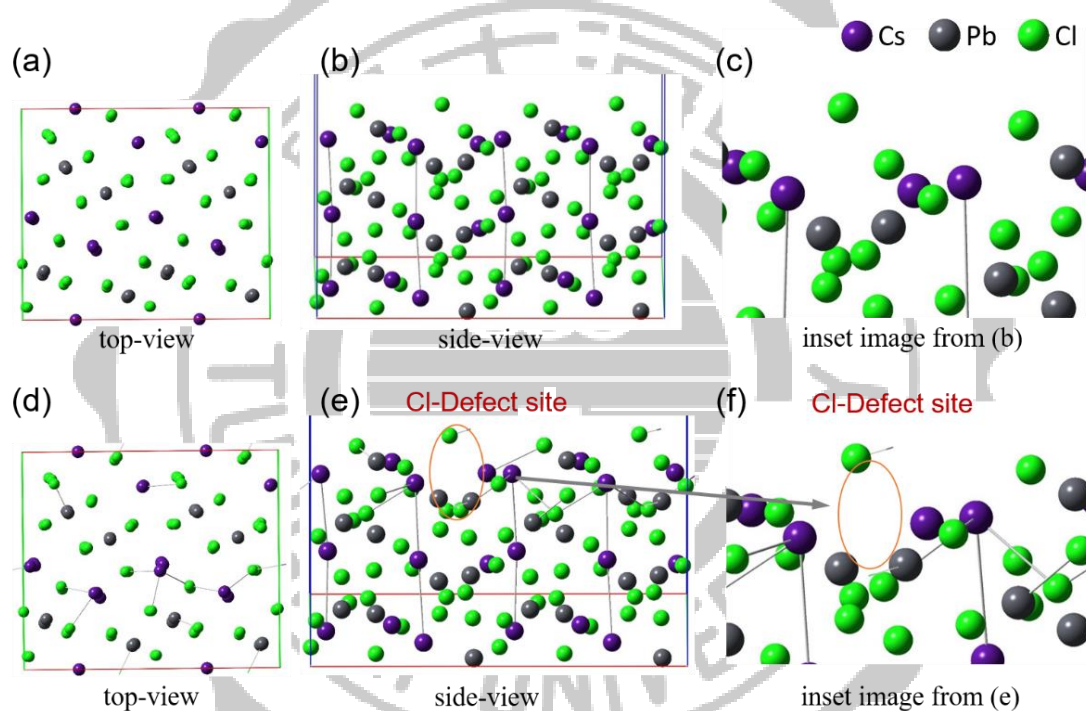


圖 5-12 (a)-(c)  $\text{CsPbCl}_3(100)$  模型 (d)-(e)  $\text{CsPbCl}_3(100)$  缺陷系統模型



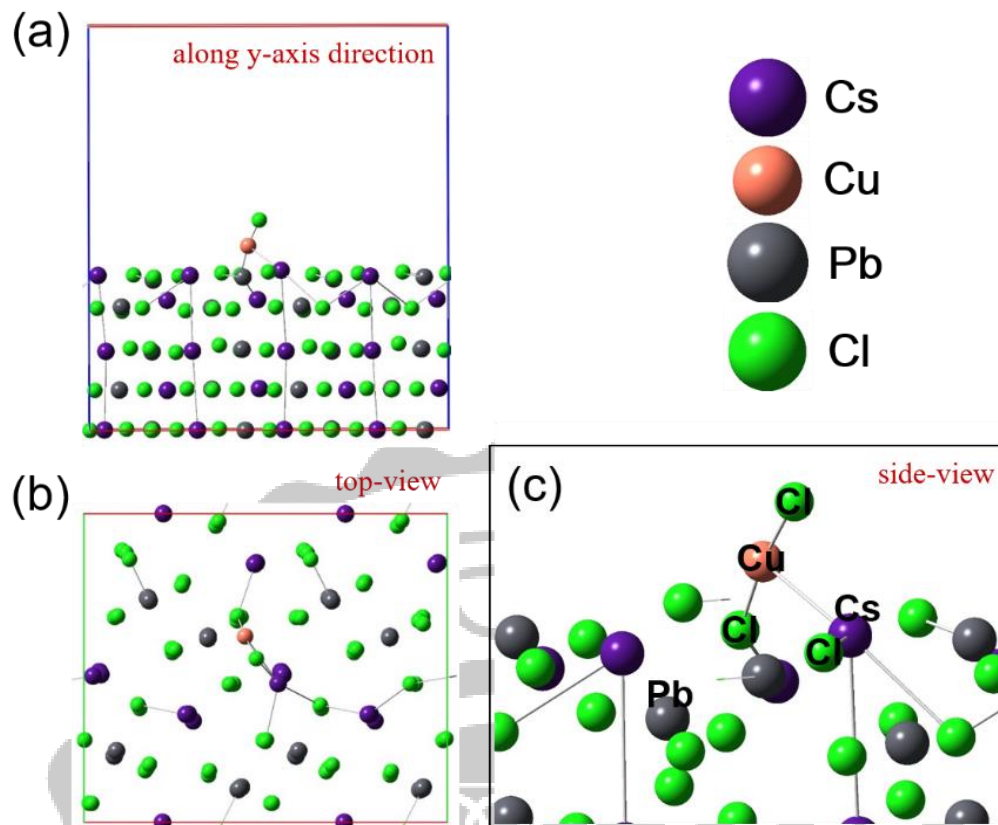


圖 5-13  $\text{CuCl}_2$  分子吸附在缺陷  $\text{CsPbCl}_3(100)$  表面之模型 (a)沿 y 軸方向之視角 (b)俯視圖 (c)側視圖。

以上理論計算的結果由台灣科技大學應用科技研究所的周宏隆老師協助完成。

## 5-4 陰離子交換前後之鈣鈦礦奈米晶體的穩定度比較

為了解分別經過鹵化銅和鹵化亞銅置換後所之鈣鈦礦奈米晶體的穩定性，本實驗將未純化的置換後之鈣鈦礦奈米晶體溶液保存於冰箱中，每隔一定的時間點測量螢光光譜、TEM 以及 XRD，觀察鈣鈦礦奈米晶體在置換前後的光學和結構變化，藉此比較各鈣鈦礦奈米晶體的穩定性。

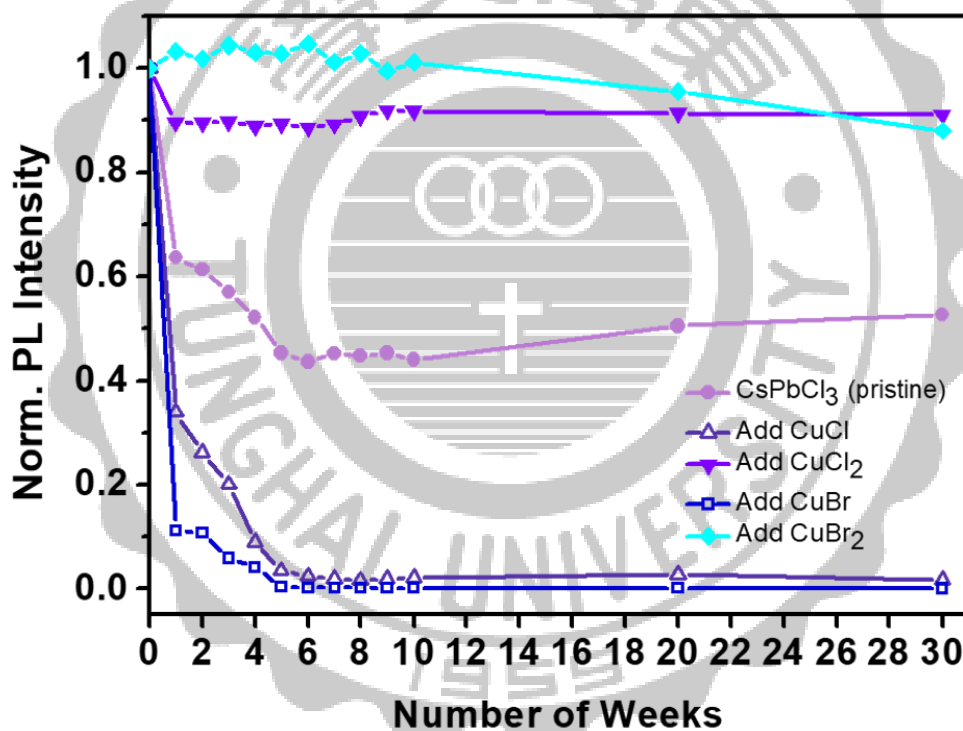


圖 5-14 CsPbCl<sub>3</sub> 奈米晶體以及經過 CuX<sub>n</sub>-OLA 置換後所得到之奈米晶體於 30 周內的螢光強度變化圖

圖 5-14 為 CsPbCl<sub>3</sub> 奈米晶體和分別經過 CuCl<sub>2</sub>、CuCl、CuBr<sub>2</sub> 以及 CuBr 置換後所得之奈米晶體在 30 周內的螢光強度變化，由圖中

的結果可知，未置換之  $\text{CsPbCl}_3$  奈米晶體的螢光強度在一周後就減弱至原來的~60%的強度，在 10 周甚至到 30 周的強度則減弱並維持在~50%的強度，相較之下，經過  $\text{CuCl}_2$ -OLA 置換後所得之  $\text{CsPbCl}_3$  奈米晶體的螢光強度在經過 30 周的保存後，其螢光仍有~90%的強度，而經過  $\text{CuBr}_2$ -OLA 置換後所得之  $\text{CsPbBr}_{3-x}\text{Cl}_x$  奈米晶體在 20 周內的螢光強度平均維持在~99%，直到 30 周才稍微減弱至~90%。不過經由  $\text{CuX}$ -OLA 置換後之奈米晶體的螢光穩定性很差，從圖中可看到經過  $\text{CuCl}$ -OLA 置換後所得之  $\text{CsPbCl}_3$  奈米晶體的螢光強度在一周後即減弱至原來的~35%，5 周以後則減弱至~5%，幾乎沒有螢光；經過  $\text{CuBr}$ -OLA 置換後所得之  $\text{CsPbBr}_{3-x}\text{Cl}_x$  奈米晶體的螢光強度在一周後則減弱至原來的~10%，5 周以後近乎沒有螢光，只剩下原來的~3%的螢光強度。由以上結果可知，經過  $\text{CuX}_2$ -OLA 置換後所得之奈米晶體的螢光穩定性明顯較好，在經過 30 周的保存後其螢光強度至少都還有 90%，表現出其優異的螢光穩定性。

圖 5-15 為  $\text{CsPbCl}_3$  奈米晶體分別經過  $\text{CuCl}_2$  和  $\text{CuBr}_2$  置換後所得之鈣鈦礦奈米晶體分別在第 0、1、5、10、20、30 周的螢光光譜圖，由圖中可看到，經  $\text{CuX}_2$  置換後所得之奈米晶體的螢光光譜在 30 周內無明顯變化，而經  $\text{CuBr}_2$  置換後所得之  $\text{CsPbBr}_{3-x}\text{Cl}_x$  奈米晶體的放光波長在 30 周內有些許的位移，此位移現象是因為溶液中過量的  $\text{Br}^-$

離子逐漸取代  $\text{CsPbBr}_{3-x}\text{Cl}_x$  奈米晶體中的  $\text{Cl}^-$  離子，而造成放光波長位移的現象。

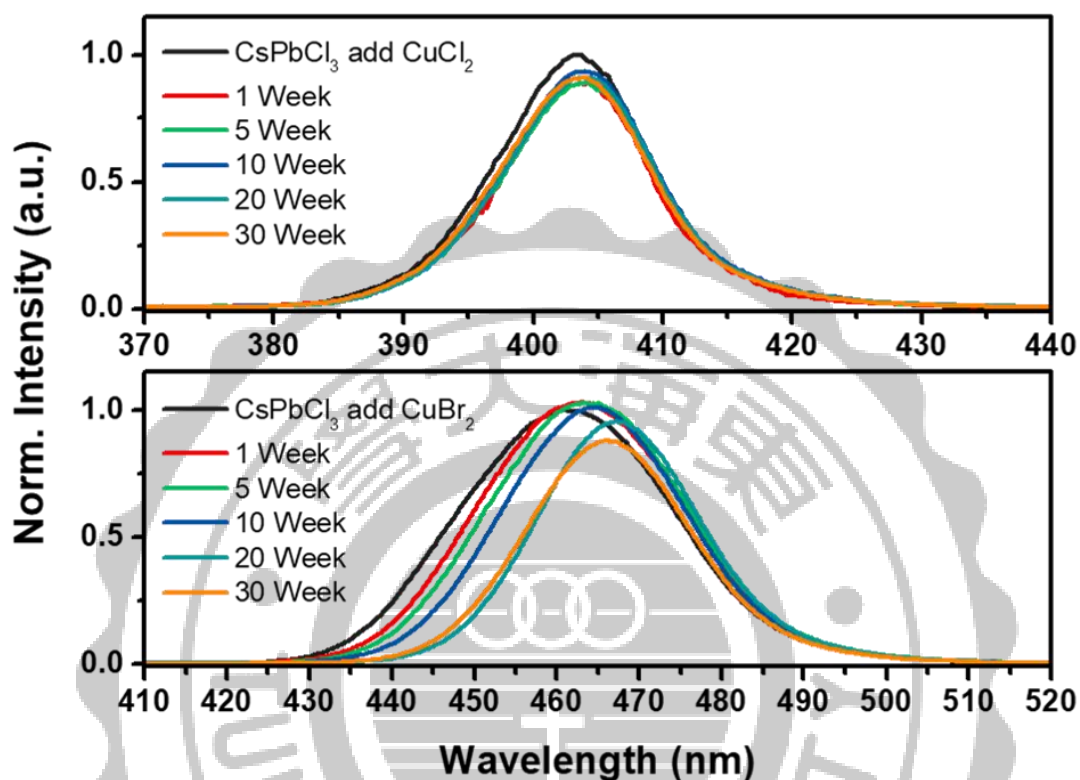


圖 5-15 分別經  $\text{CuCl}_2$  和  $\text{CuBr}_2$  置換後所得之鈣鈦礦奈米晶體之不同周次的螢光光譜圖

而圖 5-16 為  $\text{CsPbCl}_3$  奈米晶體以及經  $\text{CuX}$  置換後所得之鈣鈦礦奈米晶體之不同周次的螢光光譜圖，從圖中可觀察到， $\text{CsPbCl}_3$  奈米晶體在 30 周內的螢光強度有逐漸減弱的趨勢，而分別經由  $\text{CuCl}$  和  $\text{CuBr}$  置換後所得之鈣鈦礦奈米晶體的螢光強度在第一周就有明顯減弱的現象，5 周後則幾乎沒有螢光，表示經過  $\text{CuX}$  置換後所得之奈米

晶體的螢光穩定性非常差。

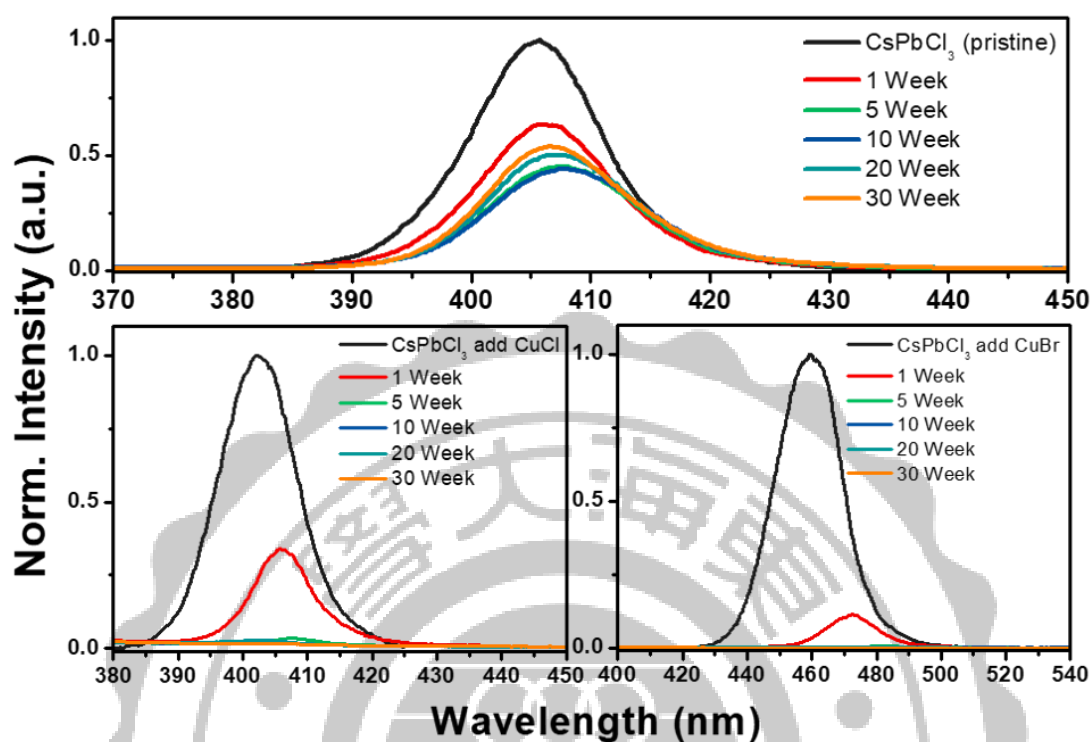


圖 5-16 CsPbCl<sub>3</sub> 奈米晶體以及分別經 CuCl 和 CuBr 置換後所得之鈣鈦礦奈米晶體之不同周次的螢光光譜圖

除了利用螢光光譜來測量並探討鈣鈦礦奈米晶體的光學穩定性外，本實驗亦使用了 TEM 和 XRD 來觀察鈣鈦礦奈米晶體的結構穩定性。圖 5-17 為 CsPbCl<sub>3</sub> 奈米晶體以及其經置換後所得之鈣鈦礦奈米晶體放置 20 周以後之穿透式電子顯微鏡影像圖，從圖中的結果可知，在經過 20 周的保存後，因奈米晶體聚集的關係，使得所有鈣鈦礦奈米晶體的晶體形狀變得較為完整且晶體邊界變得較為明顯，而 CsPbCl<sub>3</sub> 奈米晶體以及經 CuBr-OLA 置換後所得之 CsPbBr<sub>3-x</sub>Cl<sub>x</sub> 奈米

晶體的晶體大小有明顯變大，尤其是經 CuBr 置換後所得之  $\text{CsPbBr}_3-x\text{Cl}_x$  奈米晶體，其晶體除了因聚集變大外，晶體形狀上也有所改變，不再是原先的 Cubic phase 的晶體結構。

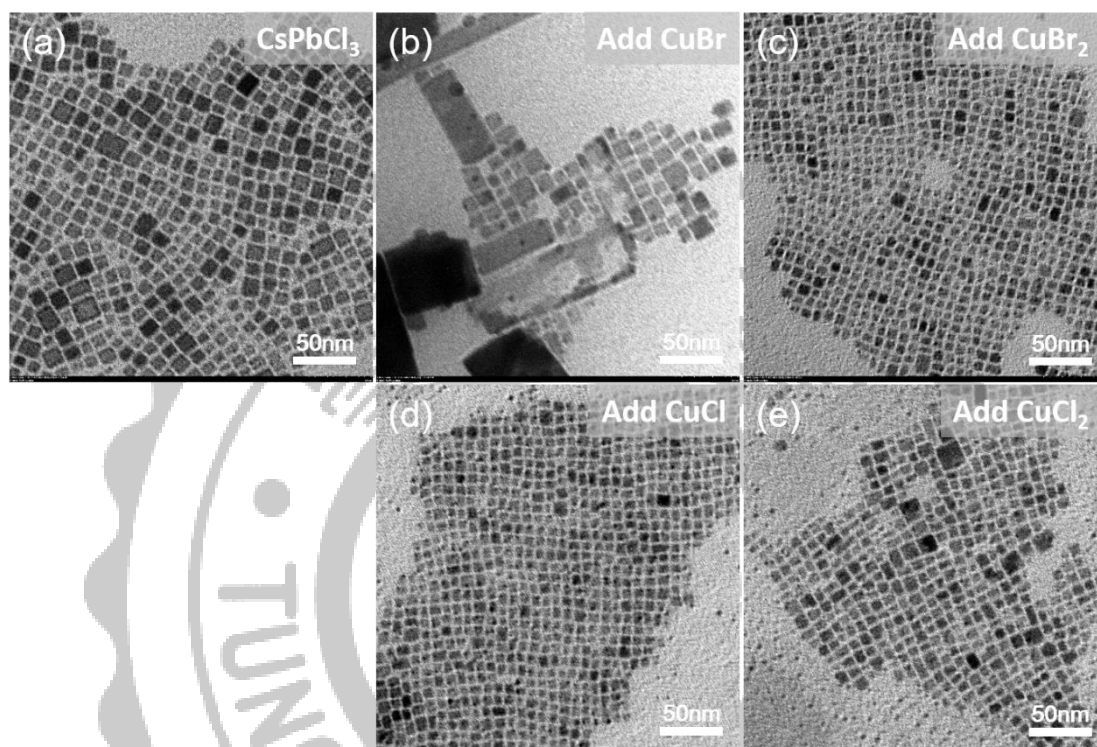


圖 5-17 (a)  $\text{CsPbCl}_3$  奈米晶體以及分別經 (b) CuBr (c)  $\text{CuBr}_2$  (d) CuCl (e)  $\text{CuCl}_2$  置換後所得之奈米晶體放置 20 周以後之 TEM 影像圖

圖 5-18 為置換前後之  $\text{CsPbCl}_3$  奈米晶體經 20 周保存後之 XRD，從圖中的結果可知，置換後所得之  $\text{CsPbCl}_3$  奈米晶體在長時間的保存下，其結構仍可以維持在 Cubic phase 的晶體結構，表示其晶體結構穩定，不會因為長時間的保存而有明顯相轉變的情況發生。

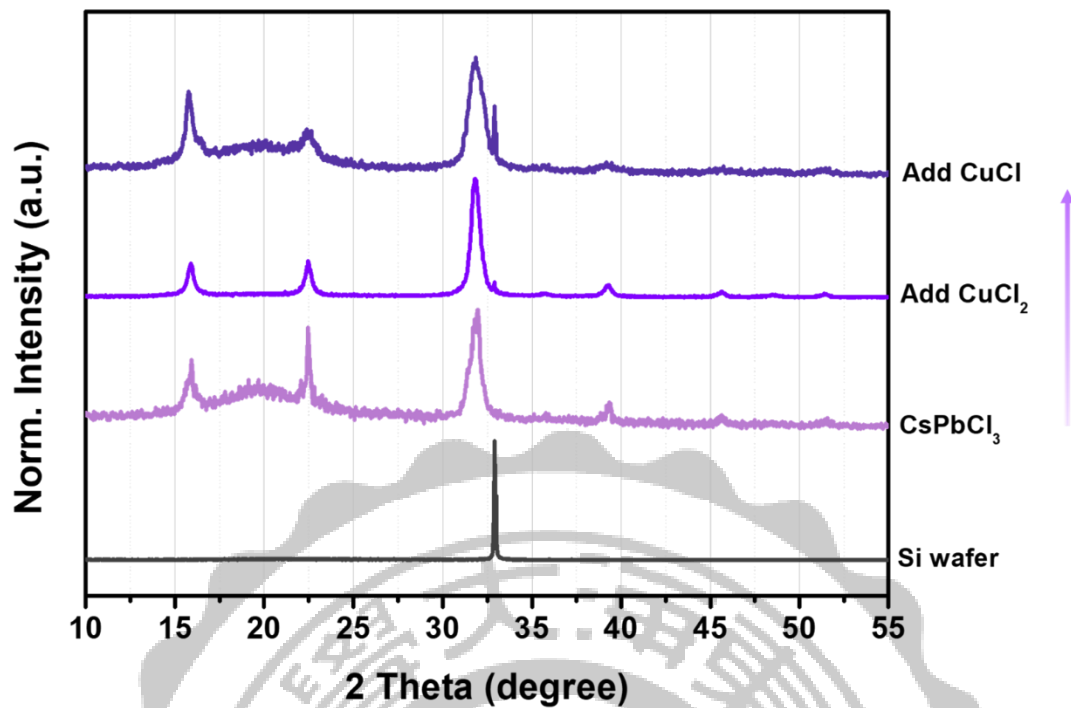


圖 5-18 經置換前後之 CsPbCl<sub>3</sub> 奈米晶體保存 20 周後之 XRD

本文之研究成果已發表於國際期刊 *The Journal of Physical Chemistry C*<sup>56</sup>。

## 第六章 結論

本研究成功地使用  $\text{CuX}_2$  ( $X = \text{Cl}, \text{Br}$ ) 對  $\text{CsPbCl}_3$  奈米晶體進行陰離子交換反應，且經過陰離子交換後所得之  $\text{CsPbCl}_3$  奈米晶體以及  $\text{CsPbBr}_{3-x}\text{Cl}_x$  奈米晶體的螢光強度和穩定性都有明顯的增強與改善，並從 *in-situ* PL 與 *in-situ* XRD 的實驗結果得知該陰離子交換反應的反應機制是  $\text{CsPbCl}_3$  奈米晶體的晶體結構經過破壞後再進行再重組的過程以形成新的鈣鈦礦奈米晶體的結構，且此晶體重組的過程並不會造成鈣鈦礦奈米晶體的相轉變。本研究也藉由 XAS 的分析結果得知  $\text{Cu}^{2+}$  離子在經過陰離子交換反應後只會吸附在鈣鈦礦奈米晶體的表面，並不會摻雜或進入到鈣鈦礦奈米晶體的晶體結構中，並從理論計算的分析結果了解吸附在鈣鈦礦奈米晶體表面的  $\text{Cu}^{2+}$  離子有助於穩固奈米晶體的結構，藉此增加鈣鈦礦奈米晶體的穩定性。



## 第七章 參考文獻

1. 馬遠榮, 低維奈米材料. *科學發展* **2004**, (第 382 期), 72-75.
2. Alivisatos, A. P., Perspectives on the Physical Chemistry of Semiconductor Nanocrystals. *J. Phys. Chem.* **1996**, 68 (18), 2574-2576.
3. Chena, L.-Y.; Chou, H.-L.; Chenc, C.-H.; Tseng, C.-H., Surface modification of CdSe and CdS quantum dots-experimental and density function theory investigation. In *Nanocrystals-Synthesis, Characterization and Applications*, IntechOpen: **2012**.
4. Rothe, M.; Zhao, Y.; Kewes, G.; Kočovski, Z.; Sigle, W.; van Aken, P. A.; Koch, C.; Ballauff, M.; Lu, Y.; Benson, O., Silver nanowires with optimized silica coating as versatile plasmonic resonators. *Scientific Reports* **2019**, 9 (1), 3859.
5. Lv, L.; Xu, Y.; Fang, H.; Luo, W.; Xu, F.; Liu, L.; Wang, B.; Zhang, X.; Yang, D.; Hu, W.; Dong, A., Generalized colloidal synthesis of high-quality, two-dimensional cesium lead halide perovskite nanosheets and their applications in photodetectors. *Nanoscale* **2016**, 8 (28), 13589-13596.
6. 王迪彥; 廖湘如; 陳奕嘉; 林柔均, 鈣鈦礦螢光奈米晶體在光電領域之應用. *科學月刊* **2018**, 第四十九卷第三期 (第 579 期), 190-193.
7. Koole, R.; Groeneveld, E.; Vanmaekelbergh, D.; Meijerink, A.; de Mello Donegá, C., Size effects on semiconductor nanoparticles. In *Nanoparticles*, Springer: **2014**; pp 13-51.
8. Minelli, C. *Bottom-up approaches for organizing nanoparticles with polymers*; EPFL: **2004**.
9. Bentolila, L., Photoluminescent quantum dots in imaging, diagnostics and therapy. In *Applications of Nanoscience in Photomedicine*, Elsevier: **2015**; pp 77-104.
10. 賴炤銘; 李錫隆, 奈米材料的特殊效應與應用. *CHEMISTRY (THE*

*CHINESE CHEM. SOC., TAIPEI* **2003**, *61* (4), 585-597.

11. Issa, B.; Obaidat, I.; Albiss, B.; Haik, Y., Magnetic nanoparticles: surface effects and properties related to biomedicine applications. *Int. J. Mol. Sci.* **2013**, *14* (11), 21266-21305.
12. Sonström, P.; Bäumer, M., Supported colloidal nanoparticles in heterogeneous gas phase catalysis: on the way to tailored catalysts. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2011**, *13* (43), 19270-19284.
13. Bartel, C. J.; Sutton, C.; Goldsmith, B. R.; Ouyang, R.; Musgrave, C. B.; Ghiringhelli, L. M.; Scheffler, M., New tolerance factor to predict the stability of perovskite oxides and halides. *Sci. Adv.* **2019**, *5* (2), eaav0693.
14. Christians, J. A.; Miranda Herrera, P. A.; Kamat, P. V., Transformation of the excited state and photovoltaic efficiency of CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub> perovskite upon controlled exposure to humidified air. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137* (4), 1530-1538.
15. Green, M. A.; Ho-Baillie, A.; Snaith, H. J., The emergence of perovskite solar cells. *Nat. Photonics* **2014**, *8* (7), 506.
16. Huang, H.; Polavarapu, L.; Sichert, J. A.; Susha, A. S.; Urban, A. S.; Rogach, A. L., Colloidal lead halide perovskite nanocrystals: synthesis, optical properties and applications. *NPG Asia Mater.* **2016**, *8* (11), e328.
17. Walsh, A., Principles of chemical bonding and band gap engineering in hybrid organic–inorganic halide perovskites. *J. Phys. Chem. C* **2015**, *119* (11), 5755-5760.
18. Zhang, F.; Zhong, H.; Chen, C.; Wu, X.-g.; Hu, X.; Huang, H.; Han, J.; Zou, B.; Dong, Y., Brightly luminescent and color-tunable colloidal CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbX<sub>3</sub> (X= Br, I, Cl) quantum dots: potential alternatives for display technology. *ACS Nano* **2015**, *9* (4), 4533-4542.
19. Lee, M. M.; Teuscher, J.; Miyasaka, T.; Murakami, T. N.; Snaith, H. J., Efficient hybrid solar cells based on meso-superstructured organometal halide perovskites. *Science* **2012**, *338* (6107), 643-647.
20. Jang, D. M.; Park, K.; Kim, D. H.; Park, J.; Shojaei, F.; Kang, H. S.; Ahn, J.-P.; Lee, J. W.; Song, J. K., Reversible halide exchange reaction of organometal trihalide perovskite colloidal nanocrystals for full-range band gap tuning. *Nano Lett.* **2015**, *15* (8), 5191-5199.

21. Xu, W.; Li, F.; Cai, Z.; Wang, Y.; Luo, F.; Chen, X., An ultrasensitive and reversible fluorescence sensor of humidity using perovskite  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ . *J. Mater. Chem. C* **2016**, *4* (41), 9651-9655.
22. Ding, J.; Cheng, X.; Jing, L.; Zhou, T.; Zhao, Y.; Du, S., Polarization-Dependent Optoelectronic Performances in Hybrid Halide Perovskite  $\text{MAPbX}_3$  (X= Br, Cl) Single-Crystal Photodetectors. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2017**, *10* (1), 845-850.
23. Baikie, T.; Fang, Y.; Kadro, J. M.; Schreyer, M.; Wei, F.; Mhaisalkar, S. G.; Graetzel, M.; White, T. J., Synthesis and crystal chemistry of the hybrid perovskite  $(\text{CH}_3\text{NH}_3)\text{PbI}_3$  for solid-state sensitised solar cell applications. *J. Mater. Chem. A* **2013**, *1* (18), 5628-5641.
24. Lian, Z.; Yan, Q.; Lv, Q.; Wang, Y.; Liu, L.; Zhang, L.; Pan, S.; Li, Q.; Wang, L.; Sun, J.-L., High-performance planar-type photodetector on (100) facet of  $\text{MAPbI}_3$  single crystal. *Sci. Rep.* **2015**, *5*, 16563.
25. Liu, P.; He, X.; Ren, J.; Liao, Q.; Yao, J.; Fu, H., Organic–inorganic hybrid perovskite nanowire laser arrays. *ACS Nano* **2017**, *11* (6), 5766-5773.
26. Gong, X.; Yang, Z.; Walters, G.; Comin, R.; Ning, Z.; Beauregard, E.; Adinolfi, V.; Voznyy, O.; Sargent, E. H., Highly efficient quantum dot near-infrared light-emitting diodes. *Nat. Photonics* **2016**, *10* (4), 253.
27. Zheng, X.; Chen, B.; Yang, M.; Wu, C.; Orlor, B.; Moore, R. B.; Zhu, K.; Priya, S., The controlling mechanism for potential loss in  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$  hybrid solar cells. *ACS Energy Lett.* **2016**, *1* (2), 424-430.
28. Conings, B.; Drijkoningen, J.; Gauquelin, N.; Babayigit, A.; D'Haen, J.; D'Olieslaeger, L.; Ethirajan, A.; Verbeeck, J.; Manca, J.; Mosconi, E.; Angelis, F. D.; Boyen, H.-G., Intrinsic thermal instability of methylammonium lead trihalide perovskite. *Adv. Energy Mater.* **2015**, *5* (15), 1500477.
29. Al Mamun, A.; Mohammed, Y.; Ava, T. T.; Namkoong, G.; Elmustafa, A. A., Influence of air degradation on morphology, crystal size and mechanical hardness of perovskite film. *Mater. Lett.* **2018**, *229*, 167-170.
30. Protesescu, L.; Yakunin, S.; Bodnarchuk, M. I.; Krieg, F.; Caputo, R.; Hendon, C. H.; Yang, R. X.; Walsh, A.; Kovalenko, M. V., Nanocrystals of cesium lead halide perovskites ( $\text{CsPbX}_3$ , X= Cl, Br, and I): novel

optoelectronic materials showing bright emission with wide color gamut. *Nano Lett.* **2015**, *15* (6), 3692-3696.

31. Li, G.; Rivarola, F. W. R.; Davis, N. J.; Bai, S.; Jellicoe, T. C.; de la Peña, F.; Hou, S.; Ducati, C.; Gao, F.; Friend, R. H.; Greenham, N. C.; Tan, Z.-K., Highly efficient perovskite nanocrystal light-emitting diodes enabled by a universal crosslinking method. *Adv. Mater* **2016**, *28* (18), 3528-3534.

32. Jellicoe, T. C.; Richter, J. M.; Glass, H. F.; Tabachnyk, M.; Brady, R.; Dutton, S. n. E.; Rao, A.; Friend, R. H.; Credgington, D.; Greenham, N. C.; Böhm, M. L., Synthesis and optical properties of lead-free cesium tin halide perovskite nanocrystals. *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138* (9), 2941-2944.

33. Chen, L.-J.; Lee, C.-R.; Chuang, Y.-J.; Wu, Z.-H.; Chen, C., Synthesis and optical properties of lead-free cesium tin halide perovskite quantum rods with high-performance solar cell application. *J. Phys. Chem. Lett.* **2016**, *7* (24), 5028-5035.

34. Zhao, X.-G.; Yang, D.; Ren, J.-C.; Sun, Y.; Xiao, Z.; Zhang, L., Rational design of halide double perovskites for optoelectronic applications. *Joule* **2018**, *2* (9), 1662-1673.

35. Wang, A.; Yan, X.; Zhang, M.; Sun, S.; Yang, M.; Shen, W.; Pan, X.; Wang, P.; Deng, Z., Controlled synthesis of lead-free and stable perovskite derivative Cs<sub>2</sub>SnI<sub>6</sub> nanocrystals via a facile hot-injection process. *Chem. Mater.* **2016**, *28* (22), 8132-8140.

36. McClure, E. T.; Ball, M. R.; Windl, W.; Woodward, P. M., Cs<sub>2</sub>AgBiX<sub>6</sub> (X= Br, Cl): new visible light absorbing, lead-free halide perovskite semiconductors. *Chem. Mater.* **2016**, *28* (5), 1348-1354.

37. Ravi, V. K.; Singhal, N.; Nag, A., Initiation and future prospects of colloidal metal halide double-perovskite nanocrystals: Cs<sub>2</sub>AgBiX<sub>6</sub> (X= Cl, Br, I). *J. Mater. Chem. A* **2018**, *6* (44), 21666-21675.

38. Yang, B.; Mao, X.; Hong, F.; Meng, W.; Tang, Y.; Xia, X.; Yang, S.; Deng, W.; Han, K., Lead-Free Direct Band Gap Double-Perovskite Nanocrystals with Bright Dual-Color Emission. *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140* (49), 17001-17006.

39. Song, J.; Li, J.; Li, X.; Xu, L.; Dong, Y.; Zeng, H., Quantum dot light-

emitting diodes based on inorganic perovskite cesium lead halides (CsPbX<sub>3</sub>). *Adv. Mater.* **2015**, *27* (44), 7162-7167.

40. Chen, C. Y.; Lin, H. Y.; Chiang, K. M.; Tsai, W. L.; Huang, Y. C.; Tsao, C. S.; Lin, H. W., All-Vacuum-Deposited Stoichiometrically Balanced Inorganic Cesium Lead Halide Perovskite Solar Cells with Stabilized Efficiency Exceeding 11%. *Adv. Mater.* **2017**, *29* (12), 1605290.

41. Behera, R. K.; Das Adhikari, S.; Dutta, S. K.; Dutta, A.; Pradhan, N., Blue-Emitting CsPbCl<sub>3</sub> Nanocrystals: Impact of Surface Passivation for Unprecedented Enhancement and Loss of Optical Emission. *J. Phys. Chem. Lett.* **2018**, *9* (23), 6884-6891.

42. Bi, C.; Wang, S.; Wen, W.; Yuan, J.; Cao, G.; Tian, J., Room-Temperature Construction of Mixed-Halide Perovskite Quantum Dots with High Photoluminescence Quantum Yield. *J. Phys. Chem. C* **2018**, *122* (9), 5151-5160.

43. Wang, C.; Chesman, A. S.; Jasieniak, J. J., Stabilizing the cubic perovskite phase of CsPbI<sub>3</sub> nanocrystals by using an alkyl phosphinic acid. *Chem. Commun.* **2017**, *53* (1), 232-235.

44. Swarnkar, A.; Marshall, A. R.; Sanhira, E. M.; Chernomordik, B. D.; Moore, D. T.; Christians, J. A.; Chakrabarti, T.; Luther, J. M., Quantum dot-induced phase stabilization of  $\alpha$ -CsPbI<sub>3</sub> perovskite for high-efficiency photovoltaics. *Science* **2016**, *354* (6308), 92-95.

45. Lu, C.; Li, H.; Kolodziejski, K.; Dun, C.; Huang, W.; Carroll, D.; Geyer, S. M., Enhanced stabilization of inorganic cesium lead triiodide (CsPbI<sub>3</sub>) perovskite quantum dots with tri-octylphosphine. *Nano Res.* **2018**, *11* (2), 762-768.

46. Liu, F.; Zhang, Y.; Ding, C.; Kobayashi, S.; Izuishi, T.; Nakazawa, N.; Toyoda, T.; Ohta, T.; Hayase, S.; Minemoto, T.; Yoshino, K.; Dai, S.; Shen, Q., Highly luminescent phase-stable CsPbI<sub>3</sub> perovskite quantum dots achieving near 100% absolute photoluminescence quantum yield. *ACS Nano* **2017**, *11* (10), 10373-10383.

47. 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., Bidentate ligand-passivated CsPbI<sub>3</sub> perovskite nanocrystals for stable near-unity photoluminescence quantum yield and

efficient red light-emitting diodes. *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *140* (2), 562-565.

48. Ahmed, T.; Seth, S.; Samanta, A., Boosting the Photoluminescence of CsPbX<sub>3</sub> (X= Cl, Br, I) Perovskite Nanocrystals Covering a Wide Wavelength Range by Postsynthetic Treatment with Tetrafluoroborate Salts. *Chem. Mater.* **2018**, *30* (11), 3633-3637.

49. Yong, Z.-J.; Guo, S.-Q.; Ma, J.-P.; Zhang, J.-Y.; Li, Z.-Y.; Chen, Y.-M.; Zhang, B.-B.; Zhou, Y.; Shu, J.; Gu, J.-L.; Zheng, L.-R.; Bakr, O. M.; Sun, H.-T., Doping-enhanced short-range order of perovskite nanocrystals for near-unity violet luminescence quantum yield. *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140* (31), 9942-9951.

50. Ahmed, G. H.; El-Demellawi, J. K.; Yin, J.; Pan, J.; Velusamy, D. B.; Hedhili, M. N.; Alarousu, E.; Bakr, O. M.; Alshareef, H. N.; Mohammed, O. F., Giant Photoluminescence Enhancement in CsPbCl<sub>3</sub> Perovskite Nanocrystals by Simultaneous Dual-Surface Passivation. *ACS Energy Lett.* **2018**, *3* (10), 2301-2307.

51. Yang, D.; Li, X.; Wu, Y.; Wei, C.; Qin, Z.; Zhang, C.; Sun, Z.; Li, Y.; Wang, Y.; Zeng, H., Surface Halogen Compensation for Robust Performance Enhancements of CsPbX<sub>3</sub> Perovskite Quantum Dots. *Adv. Optical Mater.* **2019**, 1900276.

52. Zhang, T.; Li, G.; Chang, Y.; Wang, X.; Zhang, B.; Mou, H.; Jiang, Y., Full-spectra hyperfluorescence cesium lead halide perovskite nanocrystals obtained by efficient halogen anion exchange using zinc halogenide salts. *CrystEngComm* **2017**, *19* (8), 1165-1171.

53. Nedelcu, G.; Protesescu, L.; Yakunin, S.; Bodnarchuk, M. I.; Grotevent, M. J.; Kovalenko, M. V., Fast Anion-Exchange in Highly Luminescent Nanocrystals of Cesium Lead Halide Perovskites (CsPbX<sub>3</sub>, X = Cl, Br, I). *Nano Lett.* **2015**, *15* (8), 5635-5640.

54. Akkerman, Q. A.; D'Innocenzo, V.; Accornero, S.; Scarpellini, A.; Petrozza, A.; Prato, M.; Manna, L., Tuning the optical properties of cesium lead halide perovskite nanocrystals by anion exchange reactions. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137* (32), 10276-10281.

55. Guhrenz, C.; Benad, A.; Ziegler, C.; Haubold, D.; Gaponik, N.; Eychmüller, A., Solid-state anion exchange reactions for color tuning of

CsPbX<sub>3</sub> perovskite nanocrystals. *Chem. Mater.* **2016**, *28* (24), 9033-9040.

56. Chen, Y.-C.; Chou, H.-L.; Lin, J.-C.; Lee, Y.-C.; Pao, C.-W.; Chen, J.-L.; Chang, C.-C.; Chi, R.-Y.; Kuo, T.-R.; Lu, C.-W.; Wang, D.-Y., Enhanced Luminescence and Stability of Cesium Lead Halide Perovskite CsPbX<sub>3</sub> Nanocrystals by Cu<sup>2+</sup>-Assisted Anion Exchange Reactions. *J. Phys. Chem. C* **2019**, *123* (4), 2353-2360.

