# 无机卤化铯铅钙钛矿量子点的研究进展

龚友丽，莫志宏

（重庆大学化学化工学院，重庆 401331）

**摘要**：近年来，无机卤化物钙钛矿量子点以其优异的发光性能和电学性质在各个领域得到了广泛的应用。本文首先介绍了无机卤化铯铅钙钛矿的晶体结构及组成成分；接着，归纳了该类纳米材料的不同制备方法；然后，根据无机卤化铯铅钙钛矿纳米材料所具有的优异的光化学性质、良好的电化学性质，将其在荧光分析检测领域、光电领域的应用进展进行了归纳总结；最后，简述该类纳米材料目前面临的稳定性不好、存在一定毒性的问题，并对无机卤化铯铅钙钛矿量子点材料的未来应用前景作出展望。

**关键词**：分析化学；无机卤化铯铅钙钛矿；综述；量子点；光电应用；荧光检测应用

**中图分类号**：O651　　**文献标识码**：A　　**文章编号**：1674-2850(2019)04-0589-08

# Research progress of inorganic halide cesium lead perovskite quantum dots

GONG Youli, MO Zhihong

(*School of Chemistry and Chemical Engineering*, *Chongqing University*, *Chongqing* 401331, *China*)

**Abstract:** In recent years, inorganic halide perovskite quantum dots have been widely used in various fields due to their excellent luminescence properties and electrical properties. In this paper, the crystal structure and composition of inorganic cesium halide lead perovskite are introduced firstly. Secondly, different preparation methods of these nanomaterials are summarized. Then, according to the excellent photochemical and electrochemical properties of inorganic cesium halide lead perovskite nanomaterials, the application progress in the corresponding fields of fluorescence analysis and detection, and photoelectric field is summarized. At the end of this paper, the problems of poor stability and certain toxicity of this kind of nanomaterials are briefly described, and the future application prospect of inorganic cesium halide lead perovskite quantum dots is prospected.

**Key words:** analytical chemistry; inorganic halide cesium lead perovskite; review; quantum dots; photoelectric applications; application of fluorescence detection

## 0 引言

量子点是对各维度尺寸在纳米级别范围内的半导体材料的统称，其粒径通常在 1～10 nm 之间。结合其独特的光学、电学性能，近几十年来科研人员对其展开了深入研究[1~2]。从生物诊断、光电探测器、太阳能电池、荧光分析检测到光催化，该类型的纳米材料都显示出良好的应用前景。直至 2015 年，NEDELCU 等[3]报道的无机金属卤化物钙钛矿纳米材料再次掀起了研究热潮，这种无机卤化钙钛矿量子点材料具有强于传统量子点材料的高荧光量子产率，能够实现高灵敏度检测；此外还具有较低的窄线宽、整个可见光区域可通过调节纳米材料中卤素的组成成分实现发光可调的优异性能。结合这些特殊的理化性质，基于无机卤化物钙钛矿量子点的研究愈发广泛。本文从晶体结构、制备方法及相关领域应用三个方面综述无机

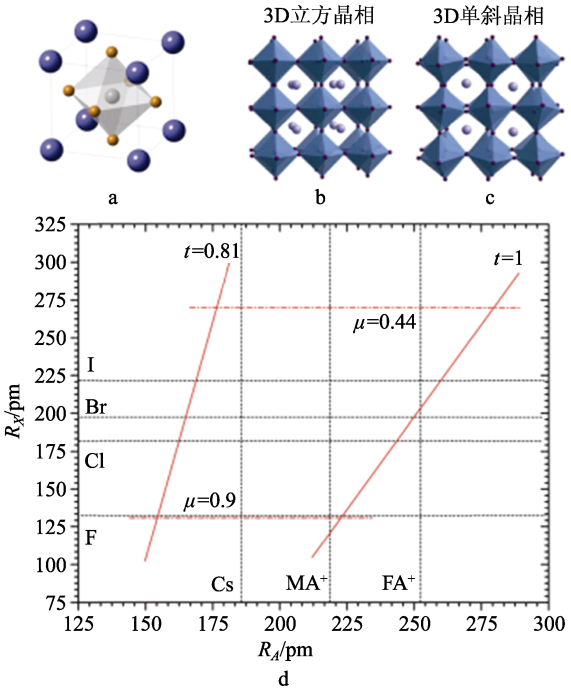
**作者简介**：龚友丽（1993—），女，硕士研究生，主要研究方向：纳米材料及其应用

**通信联系人**：莫志宏，教授，主要研究方向：纳米材料及其应用. E-mail: zhihmo@cqu.edu.cn

卤化钙钛矿纳米材料近段时间的研究进展。

## 1 无机卤化铯铅钙钛矿的晶体结构

钙钛矿原指发现于钙钛矿石中的钛酸钙化合物的氧化物，英文名称来源于俄罗斯地质学家 PEROVSKITE，其结构通式为 $ABO_3$. 现在，纯钙钛矿化合物一般指具有钙钛矿型结构的一类 $ABX_3$ 型化合物，其中 $A$ 和 $B$ 为两种不同大小的阳离子，$X$ 为阴离子。元素 $X$ 构成八面体结构，元素 $B$ 位于正八面体中心，元素 $A$ 则位于 8 个正八面体之间。对于无机卤化铯铅钙钛矿（$CsPbX_3$）而言，其结构简单，对称性高。Cs 离子位于八面体结构的顶点位置，Pb 离子和卤素离子则处于八面体框架的中间位置，$PbX_6$ 正八面体通过连续的角共享阵列形成一个三维框架钙钛矿结构。其晶体结构如图 1a～图 1c 所示[4]。




注：$\mu$为八面体因子；$MA^+$为甲基胺阳离子；$FA^+$为甲脒胺离子

图 1 $CsPbX_3$ 立方晶体结构图（a～c）[4]及容忍因子取值区间（d）

Fig. 1 Structure diagrams of $CsPbX_3$ cubic crystal (a-c)[4] and tolerance factor value interval (d)

然而，在实际情况中，钙钛矿偏离了理想的立方结构，由于 $PbX_6$ 八面体的倾斜，钙钛矿变成了不那么对称的正交晶相。分析导致 $PbX_6$ 八面体倾斜的因素后，不难发现，钙钛矿晶体结构的微小扭转并不会对钙钛矿的带隙、光学性质及电子性质产生明显影响，但是其物理性质却发生了很大变化，不可控的八面体倾斜对钙钛矿的进一步应用造成了严重阻碍[5]。直到 1924 年，GOLDSCHMIDT 等[6]首次提出容忍因子这一概念，并找到了容忍因子（$t$）与钙钛矿结构中一价阳离子（$A$）、二价阳离子（$B$）及阴离子（$X$）之间的数学关系[如式（1）所示]，并由此估算钙钛矿的结构稳定性及变形程度：

$$t=\frac{R_A+R_X}{\sqrt{2}(R_X+R_B)}, \tag{1}$$

其中，$R_A$ 为一价阳离子（$A$）的离子半径；$R_B$ 为一价阳离子（$B$）的离子半径；$R_X$ 为阴离子（$X$）的离子半径。在钙钛矿三维结构中，由于一价阳离子被 8 个 $PbX_6$ 八面体包围，填充在其间隙中，占据了高达 12 倍的配位点，故而一价阳离子受到三维 $PbX_6$ 框架的限制，使得大的阳离子不能被填充在此间隙中，但是填充过小的阳离子又会影响到钙钛矿的三维结构。因此，为使钙钛矿结构保持理想的立方形，$t$ 的取值范围应在 0.813～1.107 之间，如图 1d 所示。

## 2 无机卤化铯铅钙钛矿纳米材料的制备方法

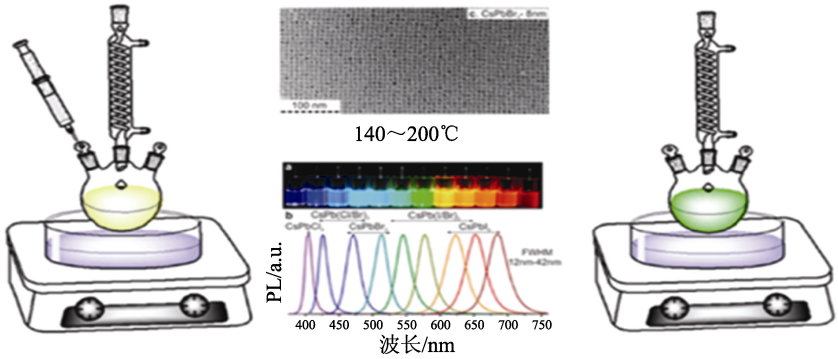
相较于体材料，纳米材料具有更优异的理化性质。当前，无机卤化钙钛矿纳米材料已经成功地通过多种方式合成，本文对该材料的合成方法进行了探究，旨在为进一步探究无机卤化铯铅钙钛矿纳米材料的结构性质奠定基础。这些方法大致可以分为两类：直接合成法和后处理合成法。

### 2.1 直接合成法

#### 2.1.1 高温热注射法

2015 年，NEDELCU 等[3]报道了高温热注射法合成全无机卤化铯铅钙钛矿纳米晶体。图 2 为该方法

制备 $CsPbX_3$ 纳米晶体的示意图。




注：PL 为光致发光（photoluminescence），下同

图 2 高温热注射法制备无机卤化铯铅钙钛矿纳米晶体的示意图[3]

Fig. 2 Schematic illustration of preparation of inorganic perovskite nanocrystal by hot injection method[3]

此法首先将 $Cs_2CO_3$ 加入到 1-十八碳烯（ODE）和油酸（OA）的混合物中，加热待其完全溶解以形成均匀的 Cs-OA 盐溶液。然后，将铅卤化物盐（$PbX_2$）、表面活性剂[油胺（OAm）、OA]溶解在热溶剂 ODE 中充分混合。接着，将预热好的油酸铯盐（Cs-OA）溶液快速注入到指定温度（140～200℃）下的铅卤化物前驱体溶液中，并立即用冰水浴进行冷却以终止反应，随即便得到了全无机卤化铯铅钙钛矿纳米晶体。

高温热注射法制备无机卤化铯铅钙钛矿纳米晶体的过程可以用下列反应方程式表示：

$$2\text{Cs-OA} + 3PbX_2 \longrightarrow 2CsPbX_3 + Pb(OA)_2$$

该合成方法可以通过对反应温度、前驱体浓度及反应时间的调节来合成具有不同尺寸大小的无机卤化铯铅钙钛矿纳米晶体。高温热注射法反应过程相对简单、耗时少，在表面活性剂的保护下，高温形成的无机卤化铯铅钙钛矿纳米晶体在形貌和尺寸大小上都非常均匀，但是这种制备方法需要高温条件以及惰性气体的保护，在实际生产中会大大提高成本。

### 2.1.2 室温下配体协助的再沉淀合成法

在探究出高温热注射法合成无机卤化铯铅钙钛矿纳米晶体后，科学家们为能够改善制备流程、克服高温热注射法的局限性做出了努力，随后提出了一些新的制备方法。LI 等[7]提出了室温下配体协助的再沉淀法合成全无机卤化铯铅钙钛矿纳米晶体。其主要合成过程如图 3 所示。

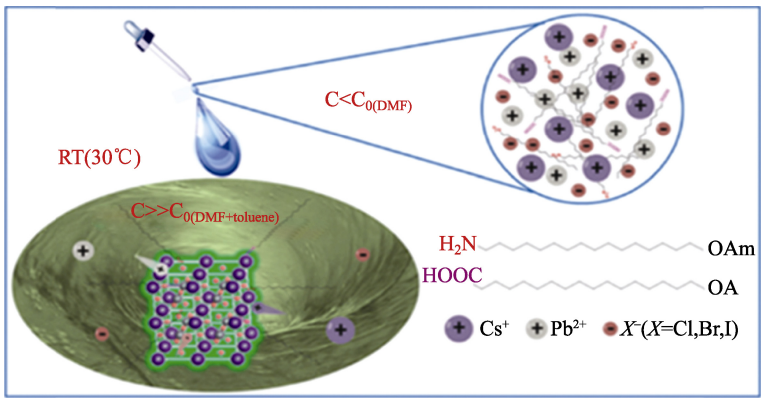



图 3 过饱和再沉淀法制备无机卤化铯铅钙钛矿量子点示意图[7]

Fig. 3 Schematic illustration of preparation of inorganic perovskite quantum dots by supersaturation reprecipitation method[7]

首先，将 Cs、Pb 和卤化物前驱体预先溶解在含有长链配体（OAm、OA）的极性溶剂[*N*,*N*-二甲基甲酰胺（DMF）或二甲亚砜（DMSO）]中，形成无机卤化铯铅钙钛矿前驱体。其次，取少量上述混合溶液快速注入到高速搅拌的非极性溶剂（甲苯）中，由于这些前驱体在非极性溶剂中的溶解度远低于极性溶剂中，导致溶解度急剧下降，但是甲苯和 DMF 或 DMSO 又能良好地互溶，所以在滴加钙钛矿前驱体的过程中混合溶液会立即形成过饱和状态，从而产生快速重结晶现象。该制备方法中有机配体作为表面活性剂填补了全无机钙钛矿纳米晶体表面的缺陷，在控制纳米材料尺寸及其在非极性溶剂甲苯中的分散性起着至关重要的作用。室温下过饱和重结晶法是合成全无机卤化铯铅钙钛矿纳米材料较为便捷的一种制备方法。

### 2.2 后处理合成法

#### 2.2.1 离子交换法

由于具有高载流子迁移率，金属卤化物 $CsPbBr_3$ 纳米晶体中卤化物阴离子易于提取或易与其他卤素进行替换[3, 8]。2015 年，NEDELCU 小组[3]首次证明，阴离子交换过程可以在室温下快速实现，如图 4a 所示。在 410～700 nm 的整个可见光谱区域内，带隙能量和荧光光谱可以很容易地进行调谐（如图 4b 所示）。在阴离子交换过程中，全无机钙钛矿纳米晶体的大小和形状得到了很好的保护。

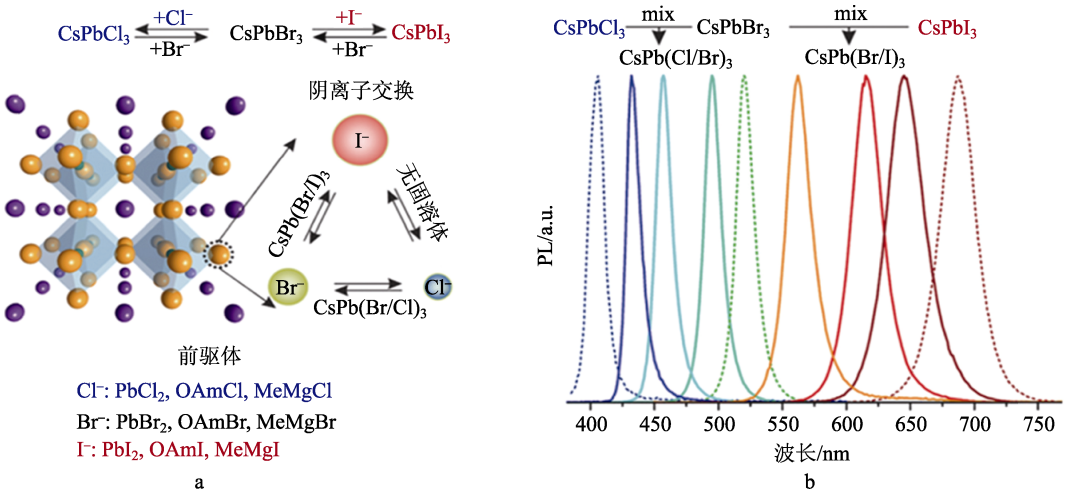



图 4 阴离子交换机制（a）与由阴离子交换法实现覆盖整个可见光区的光致发光发射（b）[3]

Fig. 4 Schematic of anion-exchange mechanism (a) and photoluminescence emission covering the entire visible spectral region realized through the anion-exchange approach (b)[3]

#### 2.2.2 相变合成法

除 $CsPbX_3$ 纳米晶体外，$Cs_4PbX_6$、$CsPb_2X_5$ 等其他卤化铯铅纳米晶体也受到了广泛关注。虽然它们拥有相同的元素组成部分，但它们的结构完全不同。不同于 $CsPbX_3$ 的结构，$[PbX_6]^{4-}$正八面体通过共享转角连接，$Cs_4PbX_6$ 中$[PbX_6]^{4-}$个八面体完全解耦，$Cs^+$填充 4 个相邻$[PbX_6]^{4-}$八面体形成的空穴。$CsPb_2X_5$ 是一种 Cs:Pb 比值为 1:2 的衍生物，它沿着晶体平面切片，将 $Cs^+$插入 $PbX_2$ 平面，形成二维结构。基于$[PbX_6]^{4-}$个八面体的网状结构，$CsPbX_3$、$CsPb_2X_5$ 和 $Cs_4PbX_6$ 可以分别命名为 3D、2D 和 0D 结构。

## 3 无机卤化铯铅钙钛矿的应用

### 3.1 无机卤化铯铅钙钛矿的光电应用

基于钙钛矿一系列优良的物理化学特性，在科研人员不断的探索中它们愈来愈广泛地被应用于电子

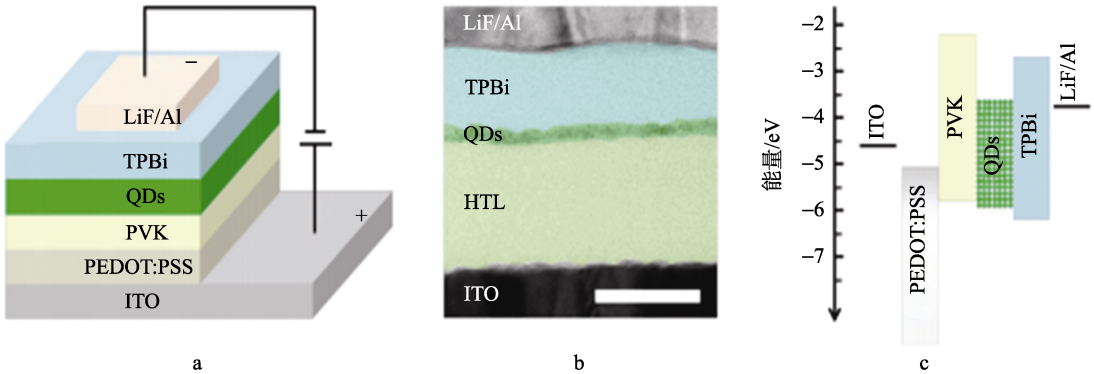
器件和光学等领域，其中包括发光二极管（light-emitting diode，LED）、激光及光电探测器（photodetector）等。2014 年，TAN 等[9]对钙钛矿材料在 LED 领域的应用进行了报道，随后钙钛矿应用于 LED 领域的报道呈现逐渐增长的态势，其性能也得到不断改善，出现了柔性衬底和大面积 LED 器件；量子点具备颜色可调的特征，因为决定发光颜色的带隙能够通过量子尺寸效应进行调控，故在液晶显示领域，基于高颜色纯度量子点荧光粉的 LED 背光技术得到了发展；在光电探测器领域，钙钛矿以其从紫外到红外如此宽的响应区间受到瞩目，成为光电探测核心器件的理想替代方案，其实际应用包括信号处理、生物成像等；在太阳能光伏发电领域，由于钙钛矿材料的引入，太阳能电池转化效率已经是目前市场上普通太阳能电池转化效率的两倍。

### 3.1.1 太阳能电池

近年来，以 $CsPbX_3$ 纳米晶体为活性层的太阳能电池研究取得了很大进展。KULBAK 等[10]首次对由 $CsPbBr_3$ 纳米晶体组装而成的太阳能电池进行了证实，他们采用了与混合太阳能电池相同的设备结构和制造工艺。与有机-无机杂化卤化铯铅钙钛矿相比，全无机卤化铯铅钙钛矿对温度的敏感性要高得多，明显提高了钙钛矿太阳能电池的稳定性。适当的带隙是实现高光伏电池效率的先决条件。基于有机-无机杂化钙钛矿太阳能电池的组装经验，立方相 $CsPbI_3$ 纳米晶体因其可以吸收长波长的光而具有窄带隙，故而它是最好的太阳能电池原料。然而，立方相 $CsPbI_3$ 纳米晶体只有在高温下（>320℃）[11~13]才能稳定，并且在室温下会变成正交相，导致太阳能电池的效率非常低（0.09%）[14]。

### 3.1.2 LED

自无机卤化物钙钛矿量子点的荧光量子产率能够达到 90%这一结果被证实以来，卤化物钙钛矿量子点在 LED 中得到了广泛的应用。SONG 等[15]报道了第一个无机卤化物钙钛矿（$CsPbX_3$）量子点 LED. 器件结构及全彩色发射如图 5a～图 5c 所示。尽管无机卤化物钙钛矿量子点表现出极高的荧光量子产率，但是以钙钛矿量子点为组件的 LED 显现出较低的光电性能，主要表现在外量子效率（external quantum efficiency，EQE）为 0.12%，最大亮度为 946 cd/m$^2$. 因此，要构建高效卤化物钙钛矿量子点 LED 器械除了要保证高荧光量子产率以外，还应将量子点组装成薄膜或去除其表面存在的有机配体考虑在内。SONG 等[15]采用三甲基铝（TMA）作为交联剂对无机卤化钙钛矿量子点层进行表面修饰，得到了高效的卤化物钙钛矿量子点 LED，EQE 增至 5.7%. ZHANG 等[16]采用了另一种策略，通过在 $FAPbBr_3$ 量子点中掺杂 $Cs^+$来提高卤化物钙钛矿 LED 的光电性能。实验结果表明，该器件的 EQE 值为 2.8%，发光强度为 55 005 cd/m$^2$.




注：TPBi 为电子传输层；QDs 为钙钛矿量子点；PVK 为聚乙烯基咔唑；PEDOT:PSS 为聚(3,4-乙烯二氧噻吩)-聚苯乙烯磺酸；ITO 为氧化铟锡

图 5 $CsPbX_3$ LED 器件结构（a，b）及全彩色发射（c）[15]

Fig. 5 Device structure (a, b) and full color emission (c) of $CsPbX_3$ LED[15]

### 3.2 无机卤化铯铅钙钛矿的荧光分析应用

无机卤化铯铅钙钛矿的荧光分析被认为是一种高灵敏的检测方法，其简单、快速的检测操作使之在各领域被广泛应用。近年来，无机卤化钙钛矿量子点作为“量子点家族”的新兴成员，其结合了卤化物钙钛矿及量子点的各项优异性能，包括稳定性强于有机-无机杂化钙钛矿、高荧光量子产率、低窄线宽、发光可调等光学特性，其中，无机卤化钙钛矿量子点超高的荧光量子产率对于灵敏度至关重要；再者，其荧光发射谱线宽在 12～42 nm 之间，窄线宽有利于选择性检测；结合荧光发射可调性质，该量子点纳米材料已被作为一种良好的功能型荧光基团用以构建荧光检测平台进行各类荧光检测。

#### 3.2.1 环境监测

CHEN 等[17]将 $CsPbBr_3$ 量子点作为荧光探针用以检测气态 HCl，最低检测限为 0.005‰. CHEN 的团队又采用静电纺丝法将 $CsPbBr_3$ 纳米晶体封装在聚甲基丙烯酸甲酯（PMMA）纤维基底中，进行表面功能化处理后，对水溶液中的胰蛋白酶、$Cu^{2+}$和 pH 值进行荧光检测[18]。然而，随着化工业的迅速发展，各类污染物的排放使得对有机相中存在的重金属的检测需求越来越高。基于量子点作为金属离子荧光探针良好检测性能的启发，LIU 等[19]开发了一种将 $CsPbX_3$ 量子点作为超敏检测的荧光探针用以检测有机相中的金属离子。该篇报道利用高温热注射法制备出全无机溴化钙钛矿量子点，在有机相己烷中对重金属离子 $Cu^{2+}$进行有效检测，该荧光探针对检测物质的响应时间快至 10 s，检测限低至 0.1 nmol/L，与此同时，还显示出超高的灵敏度，测试结果如图 6 所示。

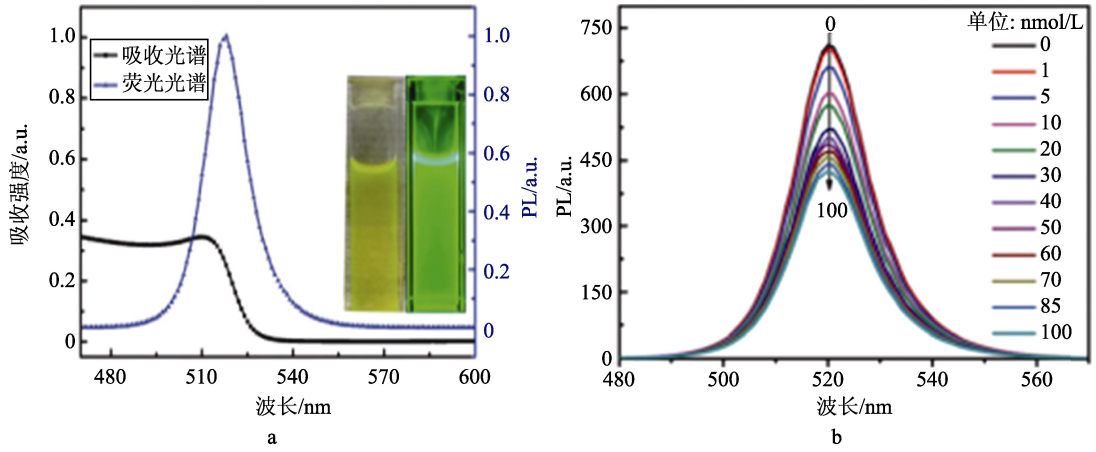



图 6 $CsPbX_3$ 量子点的紫外可见吸收光谱和光致发光光谱图（a）及其作为荧光探针检测 $Cu^{2+}$（b）[19]

Fig. 6 Ultraviolet-visible absorption spectra and photoluminescence spectra of $CsPbX_3$ quantum dots (a) and its detection of $Cu^{2+}$ as fluorescent probes (b)[19]

#### 3.2.2 食品安全

苏丹染料是工业上广泛应用的苯基偶氮化合物，被列为致癌物质，严禁在食品中使用；然而，一些不择手段的商人却将其用于食品着色。在此基础上，WU 等[20]研制了一种基于 $CsPbBr_3$ 量子点的简便有效的苏丹 I-IV 荧光检测平台，其反应机理如图 7a 所示。该研究结果表明，苏丹 I-IV 可以有效地抑制 $CsPbBr_3$ 量子点的荧光发射。图 7b 中 a 为 $CsPbBr_3$ 钙钛矿量子点的光致发光光谱，b～e 分别为添加苏丹 I-IV 之后 $CsPbBr_3$ 钙钛矿量子点的光致发光光谱。由图 7a 能够明显看出苏丹染料能够使 $CsPbBr_3$ 钙钛矿量子点的荧光发生一定程度的猝灭，也即是说可以利用 $CsPbBr_3$ 钙钛矿量子点作为荧光探针对苏丹染料进行定量、定性分析检测。该荧光检测平台具有简单、快速、成本低、灵敏度高、选择性强等优点，可

为 $CsPbX_3$（$X$ = Cl，Br，I 或混合卤化物体系 Cl/Br 和 Br/I）在荧光检测探究道路上开辟新径。

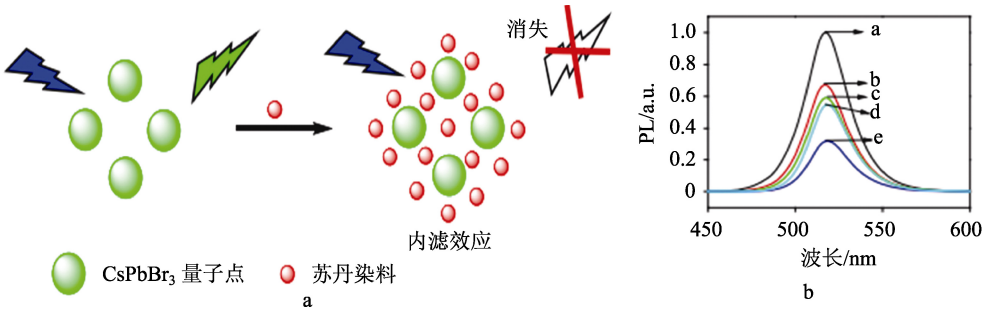



图 7 $CsPbBr_3$ 量子点检测苏丹染料反应机理（a）及荧光光谱（b）[20]

Fig. 7 Reaction mechanism (a) and fluorescence spectra (b) of Sudanese dyes detected by $CsPbBr_3$ quantum dots[20]

## 4 结论

本文介绍了无机卤化钙钛矿量子点的最新进展，从无机卤化钙钛矿的晶体结构、不同制备方法以及其在多领域的相关应用三个方面进行归纳，现阶段基于无机卤化钙钛矿的优异理化性质，其研究应用平台得以拓展。然而，尽管无机卤化物钙钛矿纳米材料在研究领域取得了突破性进展，但是仍然有许多问题没有彻底解决，尤其是无机卤化钙钛矿纳米材料的不稳定性，它对氧气和水分的极端敏感性给制备、存储、应用等多方面带来了不可忽视的影响。因此，需要通过聚合物、惰性材料和半导体对其进行封装[21~25]，使之与空气、水进行有效隔绝，并且防止其发生离子交换来提高光、热稳定性，进而增加其应用价值。此外，解决无机铅卤钙钛矿纳米材料的毒性问题也迫在眉睫，在今后的科研过程中，需要找到环境友好的、无毒性替代元素，将现有材料中的铅元素进行替换，在保证原有钙钛矿材料优异性能的基础上，制备出绿色纳米材料，以实现绿色化学的目的。

综上所述，无机卤化钙钛矿量子点是一种具有高效发光性能的新兴材料，其应用前景具有远瞻性，相信在未来，研究者会在其基础上探索出更深层次的科学意义。

### [参考文献] (References)

[1] TALAPIN D V, LEE J S, KOVALENKO M V, et al. Prospects of nanocrystal solids as electronic and optoelectronic materials[J]. Chem., Rev., 2010, 110(1): 389-458.

[2] KOVALENKO M V, MANNA L, CABOT A, et al. Prospects of nanoscience with nanocrystals[J]. ACS Nano, 2018, 9(2): 1012-1057.

[3] NEDELCU G, PROTESESCU L, YAKUNIN S, et al. Fast anion-exchange in highly luminescent nanocrystals of cesium lead halide perovskites ($CsPbX_3$, $X$=Cl,Br,I)[J]. Nano Letters, 2015, 15(8): 5635-5640.

[4] WEI Y, CHENG Z, LIN J. An overview on enhancing the stability of lead halide perovskite quantum dots and their applications in phosphor-converted LEDs[J]. Chemical Society Reviews, 2019, 48(1): 310-350.

[5] COLELLA S, MOSCONI E, FEDELI P, et al. $MAPbI_{3-x}Cl_x$ mixed halide perovskite for hybrid solar cells: the role of chloride as dopant on the transport and structural properties[J]. MRS Proceedings, 2014, 1667(22): 4613-4618.

[6] GOLDSCHMIDT V M, BESKOW G V M. Goldschmidt: geochemische verteilungsgesetze der elemente[J]. Geologiska Fã¶reningen I Stockholm Fã¶rhandlingar, 1924, 46(6-7): 738-743.

[7] LI X M, WU Y, ZHANG S L, et al. $CsPbX_3$ quantum dots for lighting and displays: room-temperature synthesis, photoluminescence superiorities, underlying origins and white light-emitting diodes[J]. Advanced Functional Materials, 2016, 26(15): 2435-2445.

[8] RAO L, TANG Y, YAN C, et al. Tuning the emission spectrum of highly stable cesium lead halide perovskite nanocrystals through poly (lactic acid)-assisted anion-exchange reactions[J]. Journal of Materials Chemistry C, 2018, 6(20): 5375-5383.

[9] 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.

[10] KULBAK M, CAHEN D, HODES G. How important is the organic part of lead halide perovskite photovoltaic cells? Efficient $CsPbBr_3$ cells[J]. The Journal of Physical Chemistry Letters, 2015, 6(13): 2452-2456.

[11] SHARMA S, WEIDEN N, WEISS A. Phase diagrams of quasibinary systems of the type: $ABX_3$-A′ $BX_3$; $ABX_3$-AB′ $X_3$, and $ABX_3$-$ABX'_3$; $X$=halogen[J]. Zeitschrift für Physikalische Chemie, 1992, 175(1): 63-80.

[12] WANG P, ZHANG X, ZHOU Y, et al. Solvent-controlled growth of inorganic perovskite films in dry environment for efficient and stable solar cells[J]. Nature Communications, 2018, 9(1): 2225-2231.

[13] SANEHIRA E M, MARSHALL A R, CHRISTIANS J A, et al. Enhanced mobility $CsPbI_3$ quantum dot arrays for record-efficiency, high-voltage photovoltaic cells[J]. Science Advances, 2017, 3(10): 1-8.

[14] CHOI H, JEONG J, KIM H B, et al. Cesium-doped methylammonium lead iodide perovskite light absorber for hybrid solar cells[J]. Nano Energy, 2014, 7: 80-85.

[15] SONG J Z, LI J H, LI X M, et al. Nanocrystals: quantum dot light-emitting diodes based on inorganic perovskite cesium lead halides (CsPbX3)[J]. Advanced Materials, 2015, 27(44): 7162-7167.

[16] ZHANG X, LIU H, WANG W, et al. Hybrid perovskite light-emitting diodes based on perovskite nanocrystals with organic-inorganic mixed cations[J]. Advanced Materials, 2017, 29(18): 1606405.

[17] CHEN X, HU H, XIA Z, et al. $CsPbBr_3$ perovskite nanocrystals as highly selective and sensitive spectrochemical probes for gaseous HCl detection[J]. Journal of Materials Chemistry C, 2017, 5(2): 309-313.

[18] WANG Y, ZHU Y, HUANG J, et al. Perovskite quantum dots encapsulated in electrospun fiber membranes as multifunctional supersensitive sensors for biomolecules, metal ions and pH[J]. Nanoscale Horizons, 2017, 2(4): 225-232.

[19] LIU Y, TANG X, ZHU T, et al. All-inorganic $CsPbBr_3$ perovskite quantum dots as a photoluminescent probe for ultrasensitive $Cu^{2+}$ detection[J]. Journal of Materials Chemistry C, 2018, 6(17): 4793-4799.

[20] WU C, LU Q, MIU X, et al. A simple assay platform for sensitive detection of Sudan I-IV in chilli powder based on $CsPbBr_3$ quantum dots[J]. Journal of Food Science and Technology, 2018, 55(7): 2497-2503.

[21] KIESLICH G, SUN S, CHEETHAM A K. Solid-state principles applied to organic-inorganic perovskites: new tricks for an old dog[J]. Chemical Science, 2014, 5(12): 4712-4715.

[22] ZHANG D, EATON S W, YU Y, et al. Solution-phase synthesis of cesium lead halide perovskite nanowires[J]. Journal of the American Chemical Society, 2015, 137(29): 9230-9233.

[23] SUN S, YUAN D, XU Y, et al. Ligand-mediated synthesis of shape-controlled cesium lead halide perovskite nanocrystals via reprecipitation process at room temperature[J]. ACS Nano, 2016, 10(3): 3648-3657.

[24] HU Z, LIU Z, BIAN Y, et al. Enhanced two-photon-pumped emission from *in situ* synthesized nonblinking $CsPbBr_3/SiO_2$ nanocrystals with excellent stability[J]. Advanced Optical Materials, 2018, 6(3): 1700997.

[25] GOMEZ L, de WEERD C, HUESO J L, et al. Color-stable water-dispersed cesium lead halide perovskite nanocrystals[J]. Nanoscale, 2017, 9(2): 631-636.

（责任编辑：段桃）