

文章编号: 1000-7032(2022)01-0008-18

稀土离子掺杂钙钛矿纳米晶的光学性质和应用

胡 强, 白 雪*, 宋宏伟*

(吉林大学电子科学与工程学院 集成光电子学国家重点实验室, 吉林 长春 130012)

摘要: 近年来, 钙钛矿纳米晶由于具有优异的光电性质, 在发光、光电转换等领域获得了广泛的研究, 已然成为科研界的“明星材料”。然而, 钙钛矿纳米晶存在一些不足之处(例如稳定性差、光谱仅限于可见光区等), 限制了其应用。稀土离子具有丰富的4f能级和特殊的电子构型, 因此, 将稀土离子掺杂到钙钛矿纳米晶中, 能够显著提升材料的光电性质, 并改善稳定性, 解决钙钛矿纳米晶面向实际应用需求的关键问题。本文详细介绍了稀土掺杂钙钛矿纳米晶的性质, 重点对材料在发光二极管、太阳能电池以及光电探测器等多个方面的应用实例进行了总结与展望。

关 键 词: 钙钛矿; 纳米晶; 稀土; 掺杂; 发光

中图分类号: O482.31 文献标识码: A DOI: 10.37188/CJL.20210330

Rare Earth Ion Doped Perovskite Nanocrystals

HU Qiang, BAI Xue*, SONG Hong-wei*

(State Key Laboratory of Integrated Optoelectronics, College of Electronic Science and Engineering, Jilin University, Changchun 130012, China)

* Corresponding Authors, E-mail: baix@jlu.edu.cn; songhw@jlu.edu.cn

Abstract: In recent years, due to their excellent photoelectric properties, perovskite nanocrystals have been extensively studied in the fields of luminescence and photoelectric conversion, and they have become “star materials” in scientific research circles. However, perovskite nanocrystals have some shortcomings(such as poor stability, the spectrum is limited to the visible light region, etc.), which limit their application. Rare earth ions have abundant 4f energy levels and special electronic configurations. Therefore, doping rare earth ions into perovskite nanocrystals can significantly improve the photoelectric properties of the material, improve the stability, and solve the key problem of the perovskite nanocrystals for practical application requirements. We introduce the properties of rare earth-doped perovskite nanocrystals, and focus on the application of materials in light-emitting diodes, solar cells, and photodetectors, respectively.

Key words: perovskite; nanocrystals; rare earth; doping; luminescence

1 引言

近几年, 卤化物钙钛矿纳米晶一直是光电材料领域研究的热点。由于其具有荧光量子产

率高、光谱在整个可见光区可调和谱线窄等优点, 在发光二极管(LED)、太阳能电池、激光器和光电探测器等方面被广泛应用^[1-12]。一般来说, 卤化物钙钛矿纳米晶为 ABX_3 的结构(其中,

收稿日期: 2021-10-23; 修定日期: 2021-11-12

基金项目: 国家自然科学基金-优秀青年科学基金项目(61822506); 国家自然科学基金-面上项目(11974142, 11874181)资助

Supported by National Natural Science Foundation of China(61822506, 11974142, 11874181)

A 位为 Cs^+ 等一价金属离子, *B* 位为 Pb^{2+} 等二价金属离子, *X* 位为 F^- 、 Cl^- 、 Br^- 和 I^-)。但是, 其本身具有一些不足, 例如, 稳定性差、含有毒元素等^[13-15]。因而, 为了克服这些缺点, 研究者们提出了一些解决办法: 调整 *X* 位元素的比例和成分^[16-20]、控制钙钛矿纳米晶的尺寸^[21-23]、在 *B* 位置引入稀土(*RE*)离子或过渡金属离子^[24-28]。其中, 过渡金属和稀土离子掺杂被认为是最有效调节卤化物钙钛矿纳米晶的电子结构和光学性能的方法^[29]。

稀土元素共包括 17 种元素, 由元素周期表中ⅢB 族的 15 种镧系元素以及同属ⅢB 族的钪(Sc)和钇(Y)组成。它们具有各种多价离子: Ln^{3+} ($n = 1 \sim 15$) 和 RE^{3+} 离子具有 $[\text{Xe}]4\text{f}^{n-1}$ 的电子构型, Sc^{3+} 和 Y^{3+} 分别具有 $[\text{Ar}]$ 和 $[\text{Kr}]$ 的电子构型, RE^{2+} (Sm^{2+} 、 Eu^{2+} 、 Yb^{2+}) 和 RE^{4+} (Ce^{4+} 、 Pr^{4+} 、 Nd^{4+} 、 Tb^{4+} 和 Dy^{4+}) 离子分别具有 $[\text{Xe}]4\text{f}^n$ 和 $[\text{Xe}]4\text{f}^{n-2}$ 的电子结构^[30-31]。稀土元素具有 4f 电子组态, 并且处于未充满的状态, 使其电子跃迁能级非常多, 可以发射紫外、可见到红外区多个波段的光, 激发寿命也很长, 可以达到毫秒量级^[32-34]。由于其电子结构以及可变价态, 稀土离子具有独特的发光、电磁特性以及氧化还原性质。

由于稀土离子丰富的 4f 能级和独特的电子排列, 稀土离子掺杂已成为改善钙钛矿纳米晶光电性能的有效方法^[35-40]。稀土离子内部存在的 $f \rightarrow f$ 和 $f \rightarrow d$ 电子跃迁过程能够增加钙钛矿纳米晶的发光强度和发光色纯度^[41-42]。此外, 稀土离子可以调节钙钛矿纳米晶的电学、光学和化学性质, 从而增加其在光电领域的可应用性。稀土离子掺杂后的钙钛矿纳米晶展现出了固有的、高效的 4f-4f 窄带发射, 同时也提高了钙钛矿纳米晶的光电性质以及稳定性。目前, 研究者们已经制备出稀土掺杂的钙钛矿纳米晶, 表现出优良的性能^[35, 43-45]。本文结合国内外最新研究进展, 对稀土离子掺杂钙钛矿纳米晶的基本性质以及应用进行了系统总结。

2 稀土离子掺杂钙钛矿纳米晶的性质

金属卤化物钙钛矿纳米晶稳定性差(对水、氧、热等), 其光学特性的可调性有限^[46-48]。掺杂稀土离子能够更为有效地调控钙钛矿纳米晶的光

学和电学特性。这些独特的性质主要是由于 4f 子壳层中的电子被外部 5s 和 5p 子壳层中的电子有效地屏蔽^[49]。在已经报道的稀土离子掺杂钙钛矿纳米晶的研究工作中, 掺杂稀土离子不仅拓宽了钙钛矿材料的光谱范围^[35, 50], 还极大地改善了金属卤化物钙钛矿纳米晶的发光效率和稳定性^[51-53]。

然而, 为了保证稀土离子能够有效掺入卤化物钙钛矿纳米晶晶格中, 获得结构稳定、性能优良的材料, 不仅需要选择合适的掺杂元素, 而且需要考虑合理的元素组成。元素周期表中很多元素都可以作为卤化物钙钛矿纳米晶的组成成分, 但是能够形成稳定结构的元素却不多。尤其是, 卤化物钙钛矿纳米晶的稳定性取决于材料本身的容忍因子 t 和八面体因子 μ ^[54-55], 这也决定了向卤化物钙钛矿体系中进行掺杂的难易程度。

2.1 卤化物钙钛矿纳米晶的晶体结构

卤化物钙钛矿满足 ABX_3 的结构(*A* 位为 Cs^+ 、 Rb^+ 、 FA^+ 等, *B* 位为 Pb^{2+} 等二价金属离子, *X* 位为 F^- 、 Cl^- 、 Br^- 和 I^-), 通常呈现被 *A* 位包围的八面体结构, 并且显示出 6 个 *B* 位与 *X* 配位^[56]。根据 *A* 位原子与八面体的排列方式, 把钙钛矿材料分为四种类型(如图 1 所示): 零维(0D)、一维(1D)、二维(2D) 和三维(3D) 钙钛矿^[57]。对于 3D 钙钛矿结构, BX_6 八面体在三维方向上与相邻的离子共享 *X* 位阴离子, 八面体之间相互连接^[58]。相比于 3D 钙钛矿结构, 2D 钙钛矿晶体中, BX_6 八面体仅在二维平面中与共享的 *X* 位阴离子连接^[59]。特别地, 当较大的基团占据 *A* 位时, 例如长链烷基胺阳离子, 典型的卤化铅钙钛矿结构将变成 2D Ruddlesden - popper(RP) 层状钙钛矿结构, 此时需要按照层数进行分类^[60]。同样, 在 1D 钙钛矿晶体结构中, BX_6 八面体之间呈现一维连接^[61]。0D 钙钛矿晶体比较特别, 其中过量的 *A* 位原子隔开了 BX_6 八面体, 八面体之间没有任何连接^[43]。卤化物钙钛矿纳米晶具有特定的卤素元素以及不同的配位模式。大多数卤化物钙钛矿纳米晶为 3D 结构, 而 2D、1D 和 0D 结构相对较少^[58, 61-62]。得益于多种类型和各种晶体结构, 钙钛矿的结构具有更高的可调节性。因此, 将稀土离子掺杂到钙钛矿结构中变得更加灵活^[43, 63-64]。

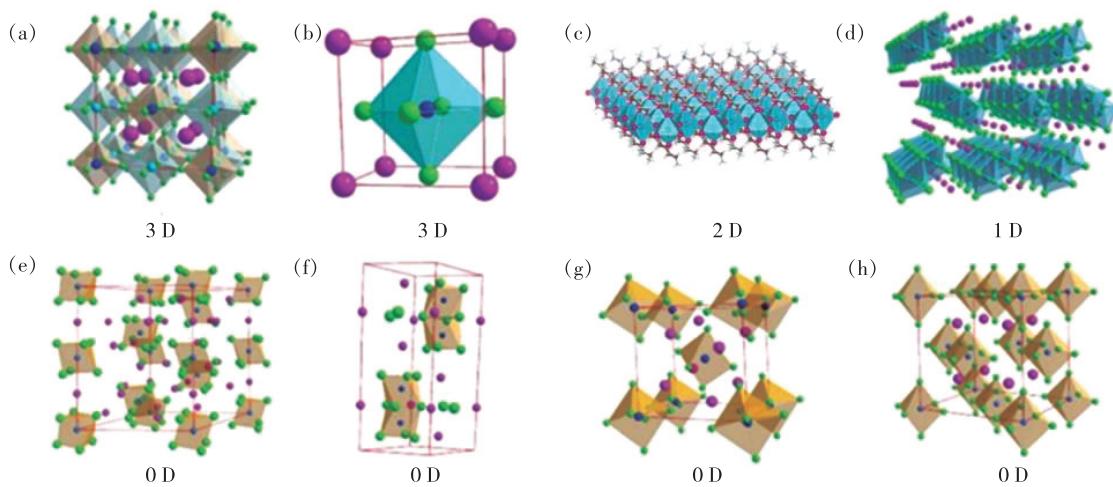


图1 钙钛矿的各种晶体结构。(a)3D 双钙钛矿;(b)3D 单钙钛矿;(c)2D 钙钛矿;(d)1D 钙钛矿;(e)~(h)0D 钙钛矿。

Fig. 1 Various crystal structures of perovskites. (a) 3D double perovskites. (b) 3D single perovskites. (c) 2D perovskites. (d) 1D perovskites. (e) ~ (h)0D perovskites.

2.2 容忍因子 t 和八面体因子 μ

理想钙钛矿体系中(满足 ABX_3 结构),阳离子(A 位、 B 位离子)和阴离子(X 位离子)的半径应满足容忍因子($t = \frac{(R_A + R_X)}{\sqrt{2}(R_B + R_A)}$)和八面体因子($\mu = \frac{R_B}{R_X}$),其中, R_A 、 R_B 和 R_X 分别指 A 位、 B 位和 X 位离子的半径^[55,65]。 t 值在 $0.81 \sim 1.11$ 之间变化^[66],如果超出该范围,立方相的晶体结构将发生扭曲,甚至被破坏。若 t 值较小,将会产生对称性较低的四方结构或正交结构。理想立方相结构中, t 值在 $0.89 \sim 1.0$ 之间变化^[65]。 μ 值在 $0.44 \sim 0.90$ 之间, μ 值不仅决定了钙钛矿八面体结构的稳定性,而且进一步影响了钙钛矿结构的稳定性^[67]。

对于卤化物钙钛矿纳米晶,可以根据容忍因子 t 和八面体因子 μ 来选择合适的稀土离子取代其中 B 位二价金属离子,从而获取不同结构和性能的钙钛矿纳米晶。

2.3 发光增强和光谱调控

卤化物钙钛矿纳米晶具有优良的发光特性,却存在一些不足。它们的发光波长仅能在可见光区域内调节,很难达到近红外区,并且发射峰半峰宽(FWHM)通常比较宽^[68-69]。而稀土离子具有特殊的发光特性:发射峰非常窄、FWHM 仅有几纳米、发光衰减时间比较长(可以达到几微秒)^[70-71]。最重要的是,稀土离子的发射光谱涵

盖了从紫外区到近红外区的较宽范围^[72-73]。通过掺杂稀土离子,可以实现卤化物钙钛矿纳米晶的发射光谱从可见光区到近红外区的调控。同时,稀土离子引入卤化物钙钛矿纳米晶后,不仅拓宽了钙钛矿材料的光谱范围(从可见光区拓宽到近红外区)^[35,50],而且显著地改善了钙钛矿纳米材料本身的发光效率^[53,74]。Pan 等首先制备出了一系列稀土离子掺杂的 CsPbCl_3 纳米晶,他们采用稀土卤化盐作为前驱体,在高温($200 \sim 240^\circ\text{C}$)下通过热注入将稀土离子引入钙钛矿纳米晶^[35]。荧光光谱表明,未掺杂样品仅有激子发射,而所有稀土掺杂样品均展现出掺杂稀土离子的发射和本身的激子发射,呈现多个发射峰。在各种稀土离子掺杂的 CsPbCl_3 纳米晶中, Yb^{3+} 掺杂的样品呈现出最高的光致发光量子产率(PLQY, 142.7%)。根据最早关于 Yb^{3+} 掺杂 CsPbCl_3 或 $\text{CsPb}(\text{Cl}/\text{Br})_3$ 纳米晶的工作报道^[35,44,75],掺杂后样品均呈现出超过 100% 的 PLQY。后续也有报道, Yb^{3+} 掺杂的 CsPbCl_3 薄膜和纳米晶均实现了~190% 的 PLQY^[76]。这样的高荧光量子产率源自于 Yb^{3+} 引入钙钛矿纳米晶后,产生的量子剪裁效应,这将在下一部分详细说明。另外,还有一些将稀土离子引入钙钛矿纳米晶中,实现了发光性能改善或是发光光谱调控,并未展现出量子剪裁效应。例如,Li 等通过对 $\text{CsPbCl}_{3-x}\text{Br}_x$ ($x = 0, 1, 1.5, 2, 3$) 进行 Eu^{3+} 掺杂实现了覆盖整个可见光谱的宽色域发射。如图 2(a)所示, CsPbX_3 纳米晶的可调激子光致发光

覆盖了蓝光到绿光范围($400 \sim 520$ nm)的发射^[77]。Yao 等通过简单的热注入将 Ce^{3+} 掺入 CsPbBr_3 纳米晶中, 通过引入 Ce^{3+} 显著调控了 PL 动力学, 提高了 CsPbBr_3 纳米晶的 PLQY(89%)

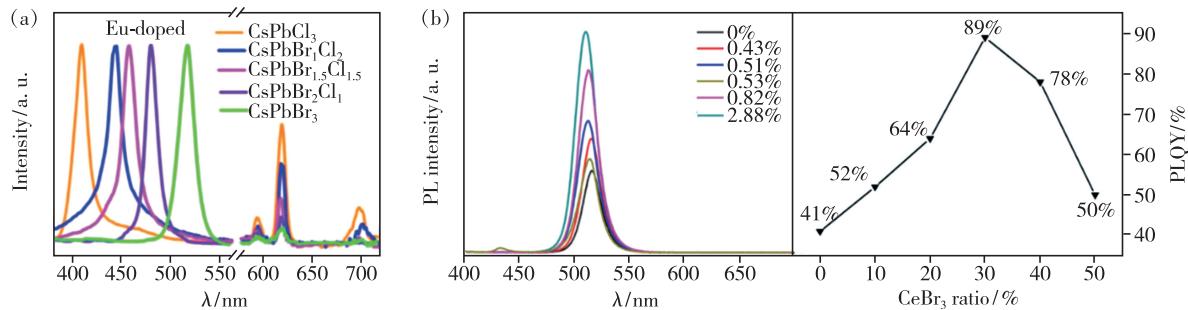


图 2 (a) $\text{CsPbCl}_{3-x}\text{Br}_x:\text{Eu}^{3+}$ ($x = 0, 1, 1.5, 2, 3$) 纳米晶的光致发光光谱^[77]; (b) 左图:未掺杂的和具有不同 Ce/Pb 掺杂的 CsPbBr_3 纳米晶的 PL 光谱(365 nm 激发), 右图: 不同 CeBr_3 ($0 \sim 50\%$) 浓度下的 PLQY^[53]。

Fig. 2 (a) PL spectra of $\text{CsPbCl}_{3-x}\text{Br}_x:\text{Eu}^{3+}$ ($x = 0, 1, 1.5, 2, 3$) NCs^[77]. (b) Left: the PL spectra (excitation at 365 nm) of undoped and doped CsPbBr_3 NCs with different Ce/Pb ratios. Right: the PLQY versus dopant concentration of CeBr_3 ($0 \sim 50\%$)^[53].

2.4 量子剪裁效应

量子剪裁是一种下转换发光过程, 其概念是 Dexter 在 1957 年提出的, 是指吸收一个高能量的光子(紫外或者蓝紫)转换为两个或者多个低能量的光子(可见或者红外)并发射出来的过程, 其 PLQY一般会超过 100%。2017 年, Pan 等首次发现 Yb^{3+} 离子掺杂 CsPbCl_3 纳米晶可以实现 PLQY 为 142.7% 的红外发光^[35](如图 3(a))。随后, Milstein 等提出了 Yb^{3+} 离子掺杂 CsPbCl_3 纳米晶的量子剪裁机制(如图 3(b))^[75]。他们指出, 电荷补偿形成的 $\text{Yb}^{3+}-\text{V}_{\text{pb}}-\text{Yb}^{3+}$ (V_{pb} : Pb^{2+} 离子空位)电荷中性对在量子剪裁过程中扮演至关重要的角色。在导带边缘以下, 该 $\text{Yb}^{3+}-\text{V}_{\text{pb}}-\text{Yb}^{3+}$ 对感应出

(图 2(b))^[53]。大部分稀土离子引入钙钛矿纳米晶中, 都会对发光性能或发光光谱产生影响, 可能是单一的光学特性增强, 也可能是改变发光光谱的同时敏化了钙钛矿纳米晶的发光。

较浅的缺陷能级, 这些缺陷能级与宿主材料的固有缺陷竞争来自于导带的皮秒量级非辐射能量转移, 随后在单个量子剪裁过程中, 几乎共振的能量转移至其中的两个 Yb^{3+} 离子。2017 年, Zhou 等报道了 Ce^{3+} 和 Yb^{3+} 掺杂的 $\text{CsPbCl}_{1.5}\text{Br}_{1.5}$ 体系中产生的量子剪裁效应(如图 3(c))^[44]。在该体系中, Ce^{3+} 充当能量供体, Yb^{3+} 充当能量受主。

2019 年, Li 等通过密度泛函理论(DFT)计算, 结合之前提出的量子剪裁机制, 提出了一种 Yb^{3+} 掺杂 CsPbCl_3 纳米晶的量子剪裁过程^[33]。他们发现稀土离子掺杂会导致原始 CsPbCl_3 纳米晶的价带发生变化, 而不是产生导带以下的浅缺陷能级, 并且独特的 $\text{Pb}(\text{RA})$ 原子具有捕获激发

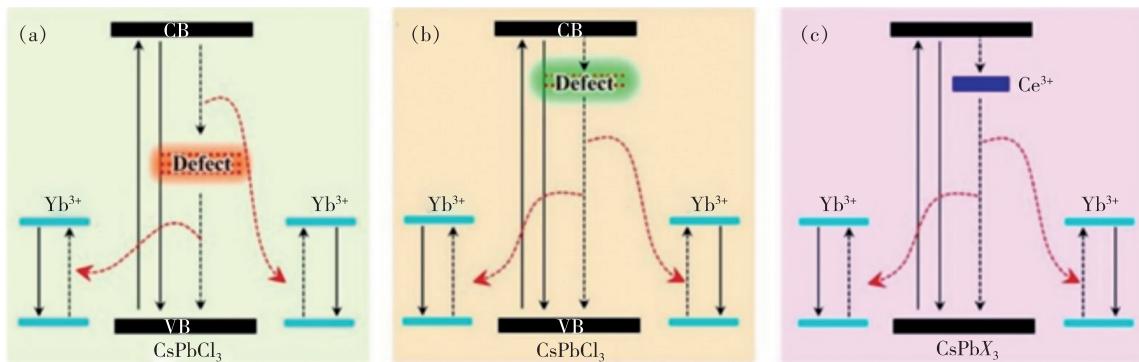


图 3 逐步能量转移机制(a)、掺杂 Yb^{3+} 的 CsPbCl_3 的量子剪裁机制(b)、将 $\text{Ce}^{3+}-\text{Yb}^{3+}$ 掺入无机 CsPbX_3 中的量子剪裁机制(c)示意图^[33]。

Fig. 3 Scheme of stepwise energy transfer mechanism(a), quantum cutting mechanism for Yb^{3+} -doped CsPbCl_3 (b), the conventional quantum cutting mechanism with $\text{Ce}^{3+}-\text{Yb}^{3+}$ incorporated into inorganic CsPbX_3 (c)^[33].

态,与 RA Yb³⁺-V_{Pb}-Yb³⁺对相关联,定位光生电子,进而实现量子剪裁过程(如图 4 所示)。在该种量子剪裁过程中,Yb³⁺-V_{Pb}-Yb³⁺的电荷中性对最可能存在于与 Pb(RA)原子相关的晶体基质中;具有捕获激发态的 Pb(RA)原子作为能量供体,在一个量子剪裁过程中激发两个 Yb³⁺离子。重要的是,由于 Yb³⁺-V_{Pb}-Yb³⁺电荷中性对与 Pb(RA)原子结合产生的自然接近,有利于从 Pb(RA)原子到两个相邻 Yb³⁺离子的能量转移,从

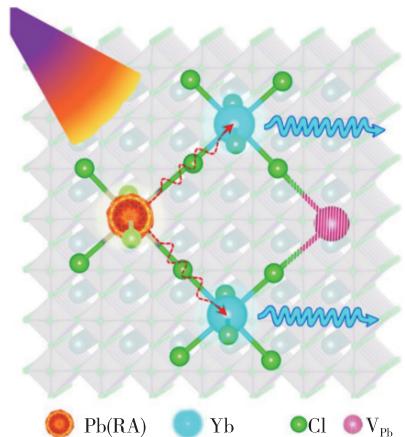


图 4 Yb³⁺掺杂立方相 CsPbCl₃ 量子剪裁机理示意图^[33]

Fig. 4 Scheme of proposed quantum cutting mechanism for Yb³⁺-doped CsPbCl₃ of cubic phase^[33]

而同时激发两者,有助于实现量子剪裁。然而,需要进一步深入的实验和理论研究来印证量子剪裁机制。

上述研究都是在带隙大于 2.88 eV(对应发光波长为 430 nm)的 CsPbCl₃ 或 CsPb(Cl/Br)₃ 纳米晶中掺杂 Yb³⁺ 离子。而研究者们发现,将 Yb³⁺ 掺杂到带隙更窄的钙钛矿纳米晶中,例如 CsPbBr₃ 和 CsPbI₃ 纳米晶,具有一定的挑战性。因此,调节主体钙钛矿纳米晶的带隙对于了解带隙在量子剪裁效应中的角色十分重要。研究者们提出了以下两种策略来解决将 Yb³⁺ 离子掺杂到更窄带隙纳米晶中的挑战:(1) 在合成后把 Yb³⁺ 掺杂到纳米晶中^[38]; (2) 对于掺杂 Yb³⁺ 的 CsPbCl₃ 纳米晶进行阴离子交换^[75]。将 Yb³⁺ 离子掺杂进入合成后的 CsPbX₃ 纳米晶(也掺入 CsPbBr₃ 纳米片)中,实现了近红外区的 Yb³⁺ 发射^[38](如图 5(a))。然而,在 CsPbBr₃ 和 CsPbI₃ 纳米晶中,Yb³⁺ 在近红外区的发射显著降低。在离子交换方法中,如果纳米晶带隙小于 2.5 eV,Yb³⁺ 的近红外光发射急剧下降^[75](图 5(b))。因此,将 2.5 eV 称为将 Yb³⁺ 掺杂进 CsPbCl_xBr_{1-x} 纳米晶实现量子剪裁效应的阈值,在带隙大于 2.5 eV 的钙钛矿纳米晶中才会实现量子剪裁效应。

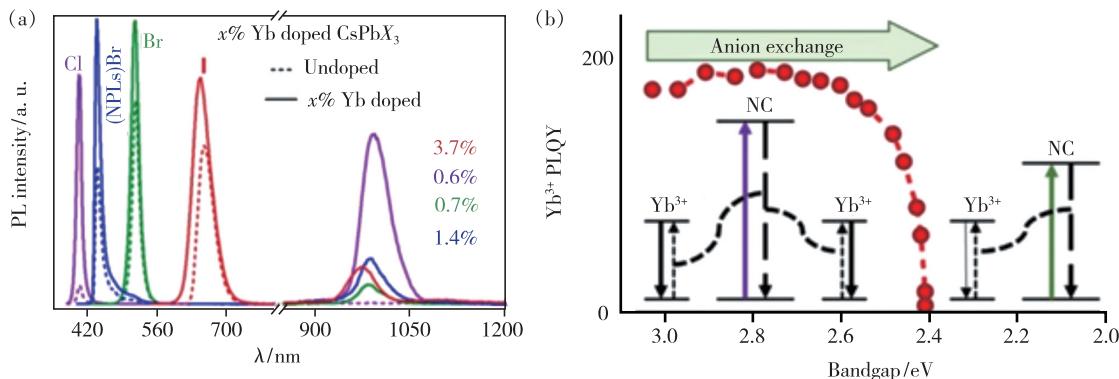


图 5 (a)通过合成后 Yb³⁺ 掺杂获得的未掺杂和 x% Yb³⁺ 掺杂的 CsPbX₃ (X = Cl, Br, I) 纳米晶以及 CsPbBr₃ 钙钛矿纳米片(蓝色光谱)的光致发光光谱^[38];(b)992 nm 处 Yb³⁺ 的 PLQY 随 CsPb(Cl_xBr_{1-x})₃ 纳米晶光学带隙的变化^[75]。

Fig. 5 (a) PL spectra of undoped and x% Yb³⁺-doped CsPbX₃ (X = Cl, Br, I) perovskite nanocrystals along with CsPbBr₃ perovskite nanoplatelets (NPLs, blue spectra) obtained through post synthesis Yb³⁺ doping^[38]. (b) PLQY of Yb³⁺ emission at 992 nm as a function of the optical band gap of CsPb(Cl_xBr_{1-x})₃ nanocrystals^[75].

3 应用

卤化物型稀土离子掺杂及稀土基钙钛矿纳米晶的应用主要集中在发光领域,利用稀土离子调节卤化物钙钛矿纳米晶的发光光谱是该领

域的研究热点。近几年,已经有系列工作报道了稀土离子掺杂卤化物钙钛矿纳米晶。对于发光二极管,掺杂稀土离子不仅提高了材料和器件的效率,拓宽了发光光谱范围,而且显著改善了材料和器件的稳定性^[52-53, 74, 78-79]。在太阳能

电池中, 基于稀土离子掺杂钙钛矿薄膜制备出的器件具有较高的光电转换效率和持久的稳定性^[40, 80]。

3.1 稀土离子掺杂卤化物钙钛矿纳米晶在发光领域的应用

钙钛矿纳米晶具有发光谱线窄和光谱范围可调等优异的光学性质, 在发光领域一直备受关注。对卤化物钙钛矿纳米晶进行稀土离子掺杂后, 能够将二者的发光特性结合, 改善卤化物钙钛矿纳米晶发光特性, 促进了卤化物钙钛矿纳米晶在LED领域的应用。由于稀土离子本身独特的电子结构, 引入钙钛矿纳米晶晶格后, 会对发光性能产生不同的影响, 主要包括:

(1)引入稀土离子仅敏化了钙钛矿纳米晶的发光, 提升了材料本身的发光性能, 而并未改变钙钛矿纳米晶本身的发光光谱, 进而使电致发光LED的性能得以显著提升。例如, Yao 等通过热注入方法将 Ce³⁺ 离子掺杂到 CsPbBr₃ 纳米晶中, 增强了 PLQY 并实现了高效的 LED 器件(图 6(a))^[53]。他们发现, 当 Ce³⁺ 掺杂量增加到 2.88% (Ce 与 Pb 的原子百分比), CsPbBr₃ 纳米晶的 PLQY 达到 89%; 并表明掺杂 Ce³⁺ 诱导的近带边缘态调节了 CsPbBr₃ 主体的 PL 动力学, 进而大幅度提升了光学性质。采用 Ce³⁺ 掺杂的 CsPbBr₃ 纳米晶作为发光层制备 LED, 其外量子效率(EQE)从 1.6% 提高到 4.4%。最近, Chiba 等报道了三价镧系元素卤化物氯化钕(NdCl₃)掺杂的钙钛矿纳米晶, 并制备了蓝色电致发光 LED^[79]。掺杂 NdCl₃ 后, 钙钛矿纳米晶在 478 nm 展现蓝光发射, 溶液 PLQY 高达 97%。基于 NdCl₃ 掺杂钙钛矿纳米晶研制的蓝光 LED 的外量子效率为 2.7% (图 6(b)), 器件性能显著提升。他们将这种性能提升归因于 Nd³⁺ 对非辐射复合的有效抑制。同样地, Xie 等通过向 CsPbBr₃ 纳米晶中掺杂 Nd³⁺ 离子^[81], 实现了中心波长为 459 nm、光致发光量子产率高达 90% 的蓝光纳米晶。对于光学性能的提升, 他们认为是由于 Nd³⁺ 掺杂时价带和导带变平导致的激子结合能增加以及掺杂引起的晶格收缩导致的激子振荡强度增强的结果。

(2)引入稀土离子不仅敏化了材料本身发光, 还改变了材料发光光谱, 使发光光谱覆盖整个可见光区, 进而产生白光发射。对于稀土离子掺

杂钙钛矿纳米晶产生白光发射的研究, 一直备受关注。2018 年, Pan 等成功制备了 Ce³⁺/Mn²⁺ 共掺杂的 CsPbCl₃ 钙钛矿纳米晶, 获得了单一成分的稳定白光发射。Ce³⁺ 离子的引入不仅补充了蓝光和绿光成分, 而且还敏化了 Mn²⁺ 离子的红光发射。最终, 采用 2.7% Ce³⁺ 和 9.1% Mn²⁺ 共掺杂的 CsPbCl_{1.8}Br_{1.2} 纳米晶实现了白光发射, PLQY 达到 75%^[74]。随后, 他们采用 365 nm GaN LED 芯片和共掺杂钙钛矿纳米晶制备了光致发光白光 LED, 器件发光效率为 51 lm/W, 显色指数为 89 (图 6(c))。通常, 采用近紫外芯片激发稀土离子掺杂氧化物制备的白光 LED 能够产生高达 94 的显色指数, 但是仅能实现 23 lm/W 的低流明效率^[82]。而对于近紫外光激发稀土离子掺杂的钙钛矿纳米晶却能在实现高显色指数的同时保持较高的器件流明效率。类似地, Cheng 等将 Eu³⁺ 和 Tb³⁺ 引入 CsPbBr₃ 纳米晶玻璃中, 并采用蓝光芯片激发, 在 20 mA 的电流下实现了 85.7 的显色指数和 63.21 lm/W 的发光效率(图 6(d))^[52]。以上两个报道证明了稀土离子掺杂钙钛矿纳米晶在白光发光二极管上的巨大应用潜力。

不同于 Pan 等采用近紫外芯片激发方式制备的光致发光 LED, Sun 等制备了电致发光白光 LED, 发光层材料采用 Sm³⁺ 掺杂的 CsPbCl₃ 纳米晶。首先, 她们通过一种改进的热注入方法制备了高效的 Sm³⁺ 离子掺杂 CsPbCl₃ 纳米晶, Sm³⁺ 掺杂 CsPbCl₃ 纳米晶的 PLQY 达到 85%。基于 Sm³⁺ 掺杂的 CsPbCl₃ 纳米晶制备出的电致 LED (如图 6(e)~(f) 所示) 展现了出色的白光电致发光特性^[78], 得益于从 CsPbCl₃ 纳米晶主体到 Sm³⁺ 的有效能量转移, 实现了色坐标为 (0.32, 0.31)、最大亮度为 938 cd/m²、外量子效率为 1.2%、显色指数为 93 的单组分白光钙钛矿电致 LED。这是首次实现单组分白光钙钛矿 LED, 消除了与多组分钙钛矿进行离子交换的麻烦和串联钙钛矿 LED 器件结构设计的困难, 具有重要意义。

将稀土离子引入钙钛矿纳米晶后, 无论是增强单色发光, 还是实现白光发射, 都能够有效地将钙钛矿纳米晶与稀土离子的优点充分地结合, 实现更佳的光学性能。将稀土离子与钙钛矿纳米晶结合, 促进了钙钛矿纳米晶今后在发光与显示领域的应用, 同时也展现了二者结合后的巨大发展前景。

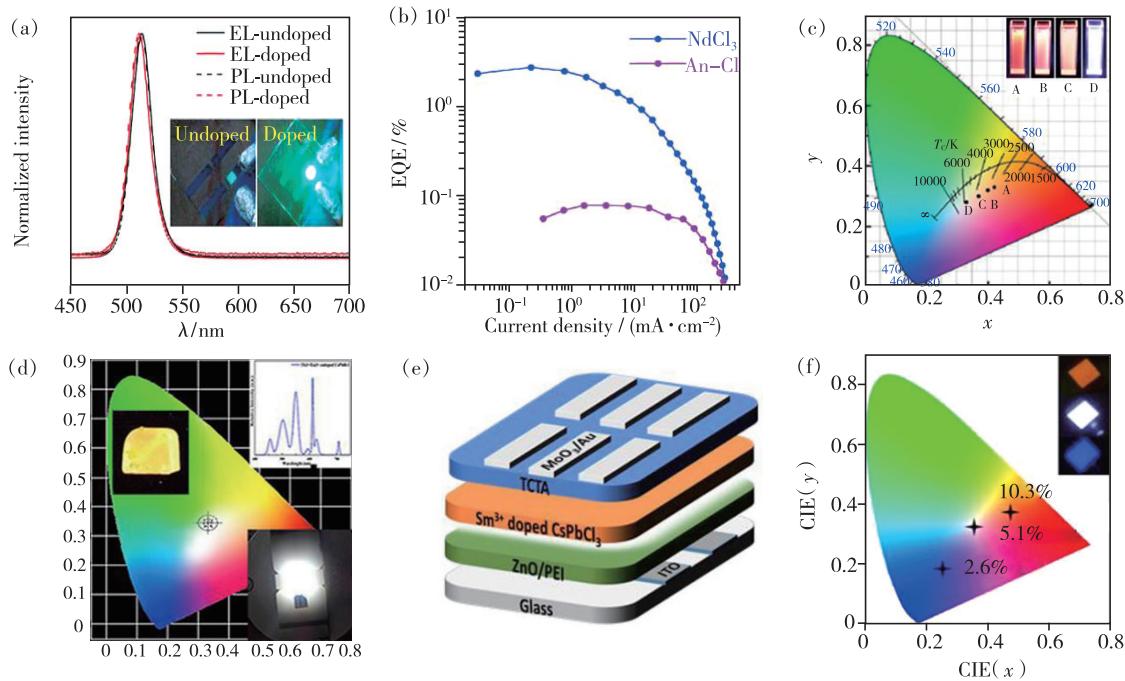


图6 (a) 分散在甲苯溶液中未掺杂的 CsPbBr_3 和掺杂 Ce^{3+} 的 CsPbBr_3 光致发光光谱及其在 5 V 电压下的电致发光光谱, 插图显示了在 5 V 电压下相应器件的照片^[53]; (b) 基于 Nd^{3+} 掺杂的钙钛矿纳米晶发光二极管的外量子效率-电流密度特性^[79]; (c) 基于 2.7% Ce^{3+} /9.1% Mn^{2+} 掺杂的 $\text{CsPbCl}_{x}\text{Br}_{3-x}$ 纳米晶 LED 的 CIE 色坐标 (A(0.42, 0.33)、B(0.39, 0.32)、C(0.37, 0.30) 和 D(0.33, 0.29)), 插图是在 365 nm 紫外灯下的 2.7% Ce^{3+} /9.1% Mn^{2+} 掺杂的 $\text{CsPbCl}_{x}\text{Br}_{3-x}$ 纳米晶的光致发光图^[74]; (d) 基于 Eu^{3+} 和 Tb^{3+} 共掺的 CsPbBr_3 纳米晶玻璃 LED 的 CIE 色坐标 (0.333 5, 0.341 3), 插图为 Tb^{3+} / Eu^{3+} 共掺杂 CsPbBr_3 纳米晶玻璃照片、制备出的 LED 发射光谱和发光照片^[52]; (e) 基于 Sm^{3+} 离子掺杂 CsPbCl_3 LED 器件结构示意图^[78]; (f) 基于具有不同掺杂浓度的 Sm^{3+} 离子掺杂 CsPbCl_3 纳米晶 LED 的 CIE 色坐标, 插图为具有不同 Sm^{3+} 离子掺杂浓度的钙钛矿 LED 照片^[78]。

Fig. 6 (a) EL spectra at an applied voltage of 5 V and their corresponding PL emission spectra for undoped CsPbBr_3 and Ce^{3+} -doped CsPbBr_3 when dispersed in toluene solution^[53]. (b) EQE-current density characteristics of perovskite LEDs^[79]. (c) CIE chromaticity coordinate of the LED from 2.7% Ce^{3+} /9.1% Mn^{2+} -codoped $\text{CsPbCl}_x\text{Br}_{3-x}$ nanocrystals (A(0.42, 0.33), B(0.39, 0.32), C(0.37, 0.30), and D(0.33, 0.29)). The inset is PL images of 2.7% Ce^{3+} /9.1% Mn^{2+} -codoped $\text{CsPbCl}_x\text{Br}_{3-x}$ nanocrystals under a 365 nm UV lamp^[74]. (d) CIE color coordinates based on Eu^{3+} and Tb^{3+} co-doped CsPbBr_3 nanocrystalline glass LED(0.333 5, 0.341 3). The illustration shows the photo of Tb^{3+} / Eu^{3+} co-doped CsPbBr_3 nanocrystalline glass, the emission spectrum of the prepared LED and the luminescence photo of the working LED^[52]. (e) Sm^{3+} ion-doped CsPbCl_3 LED device structure diagram^[78]. (f) CIE coordinates for the perovskite LED based on Sm^{3+} ion-doped CsPbCl_3 nanocrystals with different doping concentrations. Inserts: photographs of perovskite LEDs with different Sm^{3+} ion doping concentrations^[78].

3.2 稀土离子掺杂卤化物钙钛矿纳米晶在太阳能电池领域的应用

稀土离子掺杂钙钛矿纳米晶在太阳能电池方面的应用主要有以下三种:(1)采用稀土离子掺杂钙钛矿作为功能层的钙钛矿太阳能电池;(2)采用稀土离子掺杂钙钛矿纳米晶作为量子剪裁层的硅太阳能电池;(3)利用稀土掺杂钙钛矿纳米晶量子剪裁效应制备的太阳能发光集中器。

3.2.1 稀土掺杂钙钛矿太阳能电池(PSC)

在卤化物钙钛矿材料中, 铅基钙钛矿材料具有优秀的光伏性质, 已经有较多的文章报道了基于卤化铅钙钛矿材料的太阳能电池, 一直是研究热点。但是, 铅基的卤化物钙钛矿材料在潮湿、高温和氧化还原环境下容易分解, 导致器件性能显著下降, 同时基于卤化铅钙钛矿材料的太阳能电池的功率转换效率(PCE)远未达到其理论极限^[83-86]。掺入稀土离子是提高卤化铅钙钛矿材

料稳定性的重要手段^[40,87-88],也可以进一步提升钙钛矿太阳能电池的PCE以及器件稳定性。

例如,Duan等将一系列的稀土离子掺入CsPbBr₃薄膜中,并制备了太阳能电池^[40]。他们发现掺杂稀土离子后,延长了载流子迁移时间,显著抑制了钙钛矿膜表面的电子和空穴的复合。在

不使用金属电极和空穴传输层的情况下,器件获得了10.14%的PCE,开路电压也达到1.59 V。与此同时,电池表现出高稳定性,在80%相对湿度下存放110 d,器件的PCE基本没有变化。此外,电池在80 °C下工作60 d后仍保持高效率(如图7所示)。

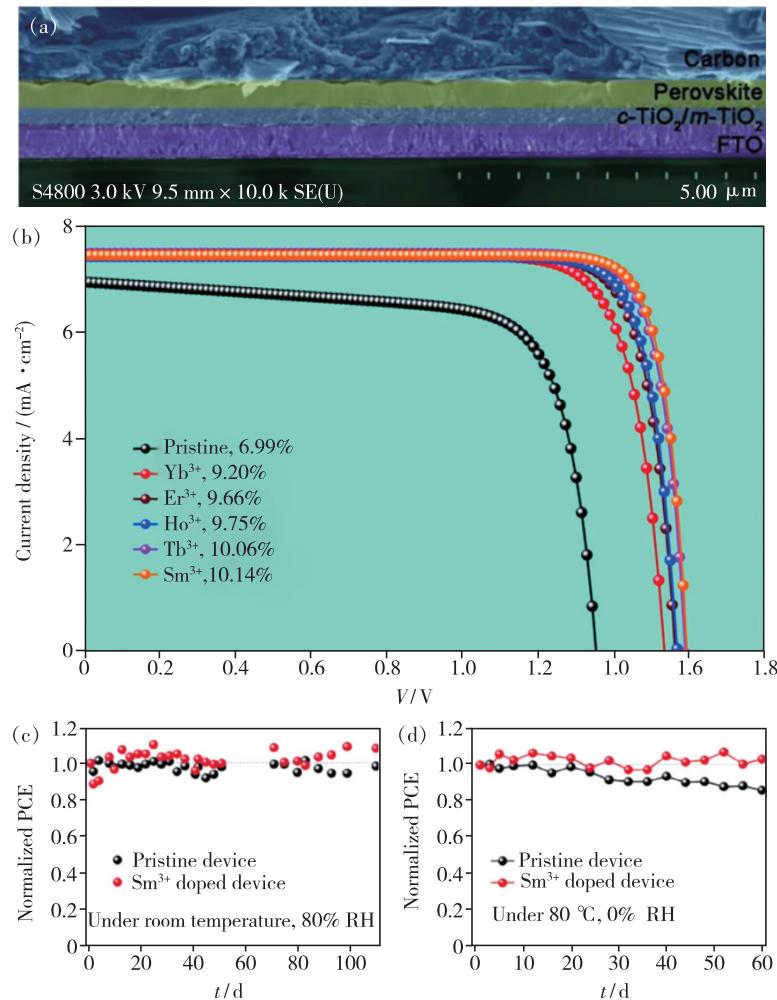


图7 (a)无空穴传输层、全无机PSC的横截面扫描电镜图像;(b)基于几种稀土离子掺杂的无机PSC特征电流-电压曲线;未封装的原始器件和Sm³⁺掺杂器件在25 °C和80% RH(c)、80 °C和0% RH(d)下的长期稳定性^[40]。

Fig. 7 (a) The cross-sectional SEM image of a HTM-free, all inorganic PSC. (b) Based on inorganic PSC doped with several rare earth ions J-V curves. Long-term stability of the pristine and Sm³⁺ doped devices without encapsulation under 25 °C and 80% RH (c), 80 °C and 0% RH(d)^[40].

在另外两个报道中,分别在卤化铅钙钛矿中进行了Nd³⁺和Yb³⁺掺杂。首先,Wang等制备了Nd³⁺掺杂MAPbI₃薄膜的PSC^[89]。与原始杂化钙钛矿材料相比,掺Nd³⁺杂化钙钛矿材料具有优异的薄膜质量,陷阱态密度大大降低,电荷载流子寿命明显延长,载流子迁移率提高,载流子传输更平衡。结果,由Nd³⁺掺杂的混合钙钛矿材料制成的平面异质结PSC表现出21.15%的高可重复PCE,并显著抑制了

光电流滞后。随后,Shi等通过在合成过程中进行原位(Yb³⁺)掺杂,合成了CsPbI₃纳米晶,并显示出优良的光电性能^[90]。实验结果表明,Yb³⁺可有效减少材料表面和晶格空位引起的缺陷数量和陷阱态密度,有助于改善钙钛矿纳米晶的结晶度、热稳定性和载流子传输速率。采用Yb³⁺掺杂CsPbI₃纳米晶制备的太阳能电池实现了13.12%的PCE(如图8(a)),器件稳定性明显得到改善(如图8(b))。

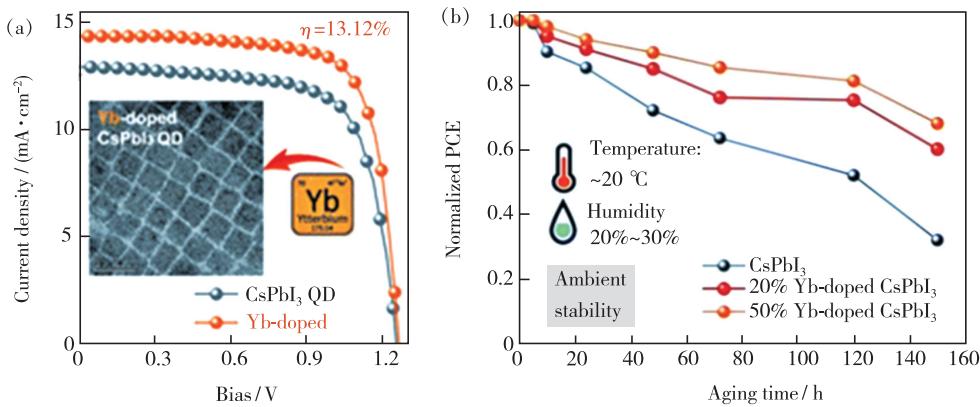


图8 (a) 基于Yb³⁺掺杂的CsPbI₃太阳能电池电流-电压特性曲线,插图为掺杂后样品的透射电镜图^[90]; (b) 无封装基于20%和50%Yb³⁺掺杂CsPbI₃纳米晶器件的环境存储稳定性^[90]。

Fig. 8 (a) The current-voltage characteristic curves of a solar cell based on Yb³⁺ doped CsPbI₃. The inset shows the TEM image of the sample after doping^[90]. (b) The ambient storage stability of the devices based on CsPbI₃, 20% Yb-doped and 50% Yb-doped CsPbI₃ nanocrystals without encapsulation^[90].

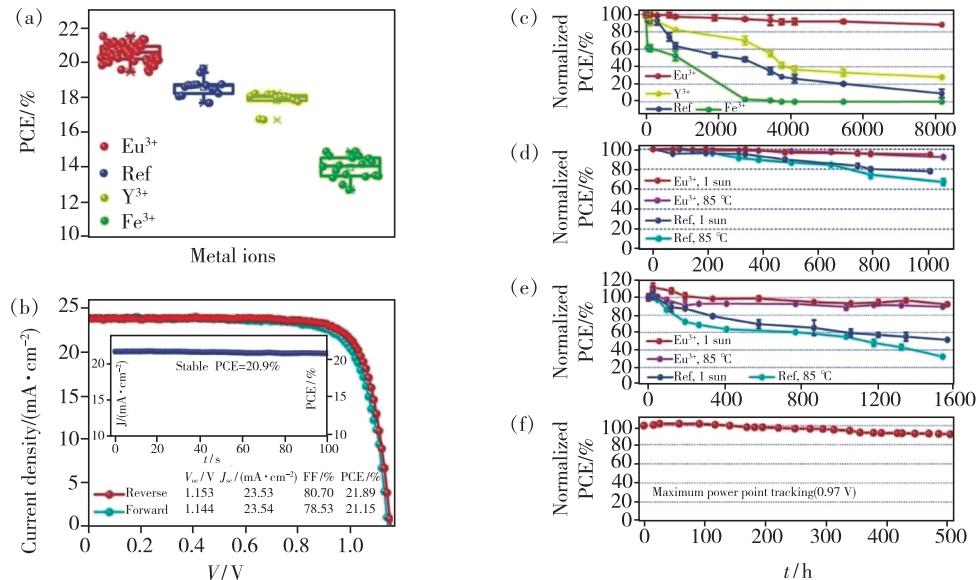


图9 (a) 基于掺杂0.15%不同 $M(\text{acac})_3$ ($M = \text{Eu}^{3+}, \text{Y}^{3+}, \text{Fe}^{3+}$)的(FA,MA,Cs)Pb(I,Br)₃(Cl)PSC的原始性能演变; (b) 电流密度-电压曲线,稳定的输出(在0.97V下测得)和掺有0.15%Eu³⁺器件的参数;(c)掺有0.15%[$M(\text{acac})_3$ ($M = \text{Eu}^{3+}, \text{Y}^{3+}, \text{Fe}^{3+}$)]MAPbI₃(Cl)制备PSC的长期稳定性(在惰性条件下保存),在1太阳光照射或85 °C老化条件下,掺入Eu³⁺-Eu²⁺的器件和参比器件的PCE演变;半个PSC(原始PCE:掺杂0.15%Eu³⁺的PSC,(19.21 ± 0.54)%;参比PSC,(18.05 ± 0.38)%)(d)和完整的PSC(原始PCE:掺杂0.15%Eu³⁺的PSC,(19.17 ± 0.42)%;参考PSC,(17.82 ± 0.30)%)(e),扫描速度为20 mV/s;(f)在0.97V和1太阳光照下测得的掺有0.15%Eu³⁺器件归一化PCE随时间的变化^[87]。

Fig. 9 (a) Original performance evolution based on (FA,MA,Cs)Pb(I,Br)₃(Cl) perovskite with the incorporation of 0.15% different $M(\text{acac})_3$ ($M = \text{Eu}^{3+}, \text{Y}^{3+}, \text{Fe}^{3+}$). (b) The J-V curve, stable output(measured at 0.97 V), and parameters of 0.15% Eu³⁺-incorporated champion devices. (c) Long-term stability of PSCs based on MAPbI₃(Cl) perovskite absorber with the incorporation of 0.15% different $[M(\text{acac})_3]$ ($M = \text{Eu}^{3+}, \text{Y}^{3+}, \text{Fe}^{3+}$), stored in inert condition. The PCE evolution of Eu³⁺-Eu²⁺-incorporated and reference devices under 1 sun illumination or 85 °C aging condition. Half PSCs(original PCE: 0.15% Eu³⁺ incorporated PSCs, (19.21 ± 0.54)% ; reference PSCs, (18.05 ± 0.38)%)(d) and full PSCs(original PCE: 0.15% Eu³⁺ incorporated PSCs, (19.17 ± 0.42)% ; reference PSCs, (17.82 ± 0.30)%)(e). Scanning speed is 20 mV/s. (f) Normalized PCE of of 0.15% Eu³⁺-incorporated device as a function of time, measured at 0.97 V and 1-sun illumination^[87].

由于起始原料中包含 PbI_2 , 制备出的 PSC 具有较高 PCE, 因此被广泛地研究。但是, 通常会在器件制造和操作过程中产生铅 (Pb^0) 和碘 (I^0) 缺陷, 这些缺陷不仅充当复合中心降低器件效率, 而且还会缩短器件的使用寿命。但是, 消除这种缺陷的研究并不多^[87]。Wang 等将离子对 Eu^{3+} - Eu^{2+} 引入 CsPbI_3 纳米晶中, 在 Eu^{3+} - Eu^{2+} 循环过渡过程中, 选择性氧化 Pb^0 和还原 I^0 缺陷, 巧妙地消除了缺陷。最终得到的器件实现了 21.52% (认证 20.52%) 的 PCE (如图 9(a)), 并大大提高了其长期稳定性。如图 9(c)~(f) 所示, 在 1 个太阳连续照射或在 850 °C 下加热 1 500 h 后, 这些器件分别保留了 92% 和 89% 的峰值 PCE, 在最大功率点跟踪 500 h 后, 保留了原始 PCE 的 91%。

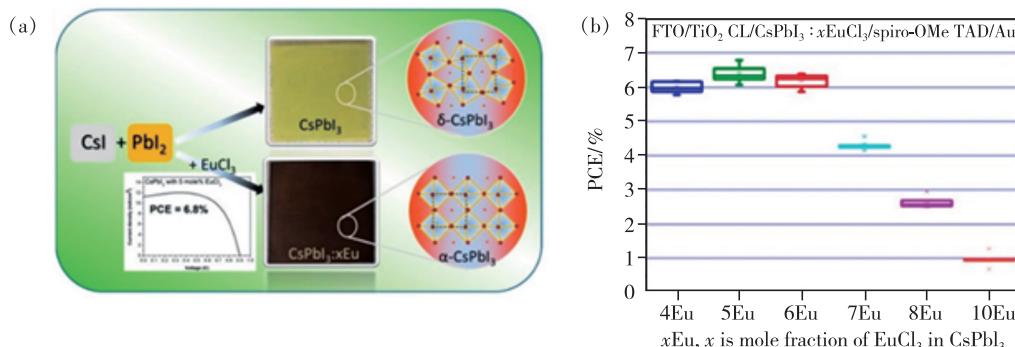


图 10 (a) 进行 Eu^{3+} 掺杂 CsPbI_3 晶体结构的变化, 插图为性能最优器件的外量子效率相对电压的曲线^[91]; (b) $\text{CsPbI}_3:x\text{Eu}$ (稳定的黑色相, $x=4\%, 5\%, 6\%, 7\%, 8\%, 10\%$ EuCl_3) 的 PCE (箱形图由每种掺杂量的 10 个电池得到)^[91]。

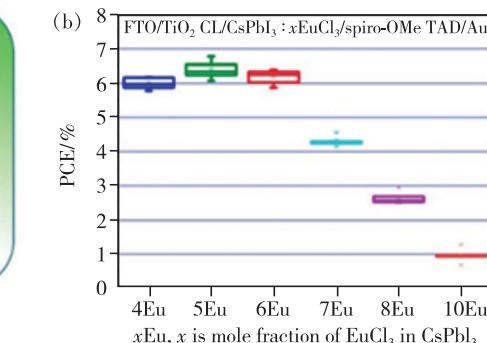
Fig. 10 (a) The change of the crystal structure of CsPbI_3 after Eu^{3+} doping. The inset is the curve of EQE versus voltage for the best performing device^[91]. (b) PCE (determined from backward scan) of $\text{CsPbI}_3:x\text{Eu}$ perovskite (Eu -stabilized black phase, $x=4\%, 5\%, 6\%, 7\%, 8\%, 10\%$ EuCl_3) solar cells (the box chart has been prepared from 10 cells of each condition)^[91].

3.2.2 基于稀土量子剪裁效应的硅太阳能电池

将稀土离子掺杂到钙钛矿纳米晶中, 材料展现出高效的量子剪裁效应, 如果可以加以利用, 能够显著提升太阳能转换器件性能。 Yb^{3+} 离子在 990 nm 附近的发光能够被商用硅太阳能电池吸收, 利用 Yb^{3+} 离子的量子剪裁效应, 有望提高硅太阳能电池效率并降低成本。

2017 年, Zhou 等在传统的硅太阳能电池中采用 Yb^{3+} (7.1%) - Ce^{3+} (2%) 共掺杂 $\text{CsPbCl}_{1.5}\text{Br}_{1.5}$ 纳米晶层, 将硅电池的效率从 18.1% 提高到 21.5%^[44]。他们使用热注入法合成 Yb^{3+} 掺杂、(Yb^{3+} , Er^{3+}) 和 (Yb^{3+} , Ce^{3+}) 共掺杂的 $\text{CsPb}-$

还有两个将铕离子引入卤化物钙钛矿材料中的报道, 但是两个工作所使用的铕离子为两种不同价态。Jena 等通过在 CsPbI_3 中掺入 Eu^{3+} , 在较低的退火温度 (85 °C) 下产生稳定的 $\alpha\text{-CsPbI}_3$, 该方法可防止在空气中黑相 ($\alpha\text{-CsPbI}_3$) 到黄相 ($\delta\text{-CsPbI}_3$) 的转变, 并且可以保持稳定的 $\alpha\text{-CsPbI}_3$ 超过 30 d^[91]。基于 Eu^{3+} 掺杂的 CsPbI_3 太阳能电池 PCE 超过 6%, 而未掺杂的 CsPbI_3 , 完全没有显示出光伏性能 (如图 10(a)~(b) 所示)。此外, Xiang 等将 Eu^{2+} 引入 $\alpha\text{-CsPbBrI}_2$, 并制备了 PSC, 其稳定 PCE 为 13.34%^[80]。他们认为 Eu^{2+} 掺杂 CsPbBrI_2 可以在室温下稳定该无机钙钛矿的 α 相, 因而制备出的太阳能电池的稳定性得以显著提升, 在 100 mW/cm² 的连续白光照射 370 h 后, 器件仍保留 93% 的初始效率。



$\text{Cl}_{x}\text{Br}_{3-x}$ 纳米晶, 并观察到了它们的激子发射以及 988 nm 处 Yb^{3+} 离子的红外发光。 Yb^{3+} 和 Ce^{3+} 共掺杂 $\text{CsPbCl}_{1.5}\text{Br}_{1.5}$ 纳米晶的 PLQY 达到 146%, 这是量子剪裁效应导致的。一般硅太阳能电池对小于 450 nm 的太阳光转换效率较低。如图 11(a) 所示, 他们采用液相沉积方法, 将钙钛矿纳米晶自组装在商用单晶硅太阳能电池的表面, 吸收太阳光中的高能光子 (< 450 nm) 并将其转换为 988 nm Yb^{3+} 发射 (PLQY > 100%), 再被硅太阳能电池吸收。如图 11(b)~(d), 添加量子剪裁层后, 硅太阳能电池在 350~450 nm 范围内的入射光子转换效率提高, 进一步提升了太阳能电池的效率。

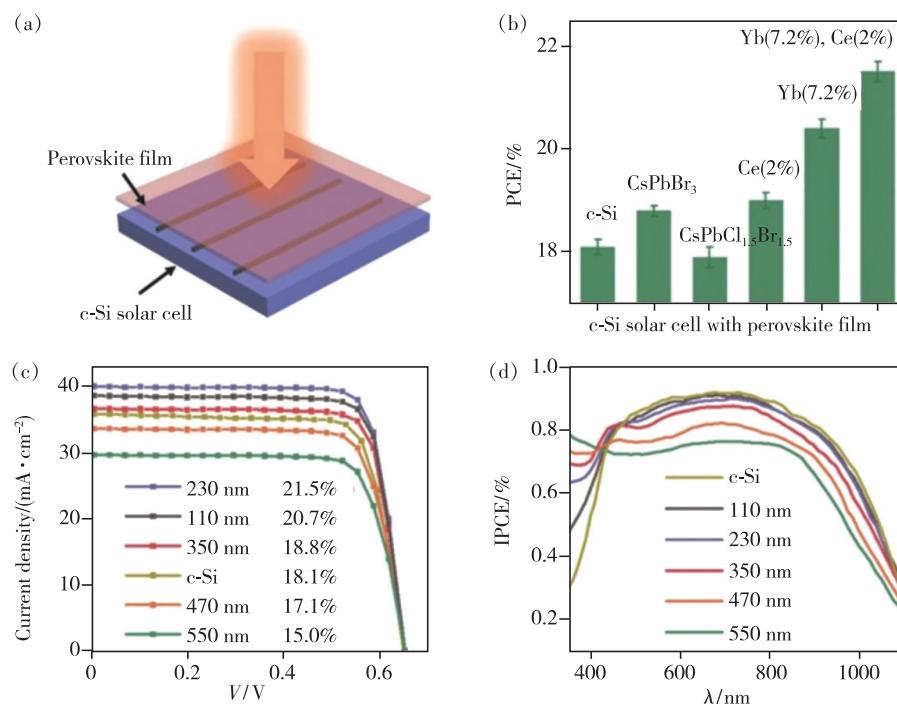


图 11 (a) 钙钛矿薄膜示意图, 用于增强硅太阳能电池的 PCE; (b) 涂有不同钙钛矿纳米晶硅太阳能电池的 PCE, 从左到右分别为: CsPbBr_3 , $\text{CsPbCl}_{1.5}\text{Br}_{1.5}$, $\text{CsPbCl}_{1.5}\text{Br}_{1.5}:\text{Ce}(2\%)$, $\text{CsPbCl}_{1.5}\text{Br}_{1.5}:\text{Yb}(7.1\%)$, $\text{CsPbCl}_{1.5}\text{Br}_{1.5}:\text{Yb}(7.1\%), \text{Ce}(2\%)$; (c) 涂覆不同厚度钙钛矿薄膜的硅太阳能电池电流-电压曲线(扫描速度为 0.1 V/s); (d) 涂覆不同厚度钙钛矿薄膜的硅太阳能电池入射光子转换效率曲线^[44]。

Fig. 11 (a) Schematic diagram of perovskite film to enhance the PCE of crystalline-silicon solar cells. (b) PCE of Si solar cells coated with different perovskite QDs. Left to right: CsPbBr_3 , $\text{CsPbCl}_{1.5}\text{Br}_{1.5}$, $\text{CsPbCl}_{1.5}\text{Br}_{1.5}:\text{Ce}(2\%)$, $\text{CsPbCl}_{1.5}\text{Br}_{1.5}:\text{Yb}(7.1\%)$, $\text{CsPbCl}_{1.5}\text{Br}_{1.5}:\text{Yb}(7.1\%), \text{Ce}(2\%)$. (c) I - V curves of the best Si solar cells coated with different thickness of perovskite film with scan speed 0.1 V/s. (d) IPCE curves of Si solar cells coated with different thickness of perovskite films^[44].

由于硅等太阳能电池材料的带隙远低于所吸收的蓝光以及紫外光所具有的能量, 导致多余的能量在热载流子弛豫到带边的过程中以热量的形式损失。在总能量损失中, 这种热量损失占据很大部分, 因而导致单结硅太阳能电池 PCE 的 Shockley-Queisser 热力学极限为 31%。采用引入量子剪裁层的方法将紫外光和蓝光转换为近红外光有可能减少热损失, 从而使单结太阳能电池的理论效率超过该极限^[92]。因此, 在减少热损失方面, 掺杂 Yb^{3+} 的量子剪裁纳米晶层的功效需要更多理论支持和实验工作来验证。

3.2.3 发光太阳能集中器(LSC)

发光太阳能集中器(LSC)首先吸收入射的太阳光, 然后通过全内反射的方式, 将发出的低能量光波导到设备边缘。连接在 LSC 边缘的光伏设备吸收了波导光, 并将其转换为可用能量。对于 LSC, 其内部光学效率(η_{int})是边缘发射光子与吸

收的太阳光子之比。为了提高 η_{int} , LSC 介质既需要高 PLQY, 又需要其对发出的光有最小的重吸收, 这样发出的光就可以传播到 LSC 的边缘而不会造成过多损失。掺 Yb^{3+} 的 CsPbX_3 纳米晶恰好能够满足这两个条件, 量子剪裁效应可以保证材料具有超过 100% 的高 PLQY 以及材料发射与吸收之间的大斯托克斯位移(如图 12(a)所示)。Wu 等使用 Yb^{3+} 掺杂的 CsPbCl_3 纳米晶作为发光体, 在 25 cm² 大小的 LSC 中实现了很高的 η_{int} ($118.1\% \pm 6.7\%$)^[36]。如图 12(b), 掺 Yb^{3+} 的 LSC 对可见光基本上是透明的, 这表明该类 LSC 可以用于建筑物的玻璃窗材料中, 下方插图表明 LSC 中产生的发光能够传播到其边缘。通过数据外推图(图 12(c))可以看出, 在大型 LSC 中使用 Yb^{3+} 掺杂的 CsPbCl_3 纳米晶可以产生高 η_{int} , 同等面积下, 掺 Yb^{3+} 样品的 η_{int} 约比掺 Mn^{2+} LSC 的 η_{int} 高 2 倍^[93]。对于 5 cm² 的 LSC 来说, 将 Yb^{3+} 掺杂

到窄带隙 $\text{CsPbCl}_x\text{Br}_{3-x}$ 纳米晶中, 实现了 7.6% 的太阳光子吸收效率(η_{abs}), 外部光学效率(η_{ext})提高了 9.0% (图 12(d))^[36]。因此, 基于量子剪裁

效应的稀土掺杂钙钛矿纳米晶是串联 LSC 中顶层材料的理想选择, 因为它们吸收非常有限的阳光, 但可以从吸收的光中提供最高的效率。

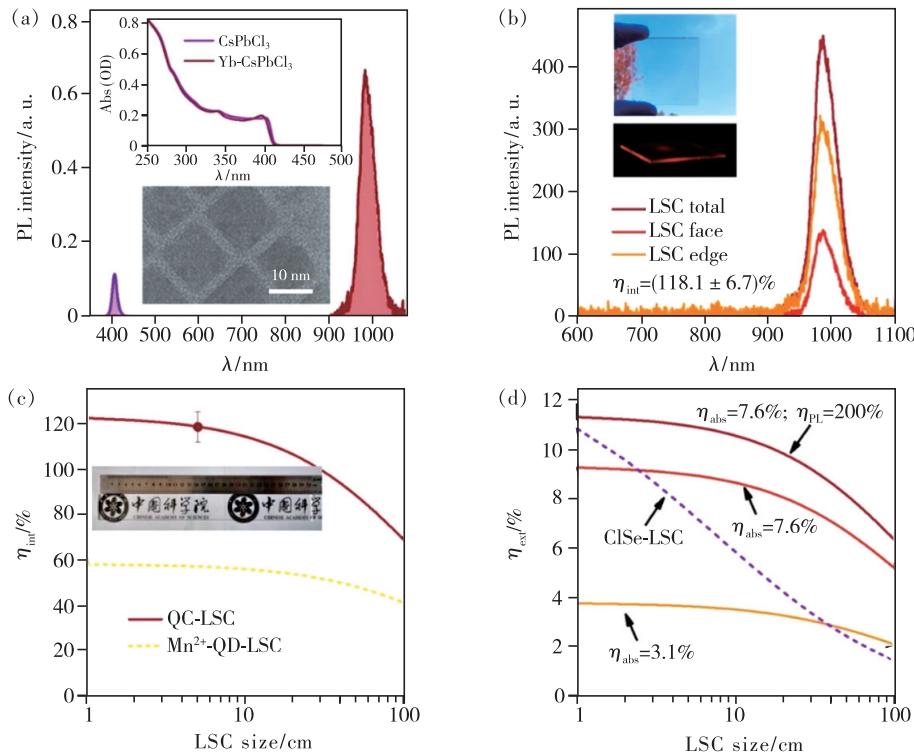


图 12 (a)用 365 nm 光源激发的未掺杂(紫色)和掺 Yb^{3+} (深红色)的 CsPbCl_3 纳米晶的光致发光光谱(带阴影的实线),顶部插图为它们的吸收光谱,底部插图是掺杂纳米晶的透射电镜图像;(b)使用掺杂 Yb^{3+} 的 CsPbCl_3 纳米晶对 5 cm × 5 cm 量子剪裁 LSC 测量的总(深红色)、顶部(浅红色)和边缘(橙色)光致发光,顶部插图是 LSC 在阳光下的照片,底部插图显示了 LSC 在 UV 照明下以及使用手机拍摄的 570 nm 长通滤光片的边缘发射;(c)边缘长度为 1~100 cm、厚度为 0.2 cm(深红色实线)的方形量子剪裁 LSC 的外推 η_{int} , 色圆圈是在图 1 中测得, 黄色虚线代表先前工作的 Mn^{2+} 掺杂 LSC 的 η_{int} , 插图是一个 30 cm 长的量子剪裁 LSC 平板;(d)太阳光子吸收效率(η_{abs})为 3.1% (橙色实线)、7.6% (浅红色实线) 和 η_{abs} 为 7.6%、光致发光效率(η_{PL})为 200% (深红色实线) 的方形量子剪裁 LSC(边缘长度为 1~100 cm)的外推 η_{ext} , 紫色虚线为与先前工作报道的 CuInSe_2 量子点 LSC 的 η_{ext} 进行的比较^[36]。

Fig. 12 (a) PL spectra (solid lines with shading) of undoped (purple) and Yb^{3+} -doped (dark red) CsPbCl_3 nanocrystals excited with a 365 nm light source. The top inset shows their absorption spectra. The bottom inset is a TEM image of doped nanocrystals. (b) Total (dark red), face (light red), and edge (orange) emissions measured for a 5 cm × 5 cm quantum cutting LSC using Yb^{3+} -doped CsPbCl_3 nanocrystals. The η_{int} of this LSC is measured to be $(118.1 \pm 6.7)\%$. The top inset is the picture of the LSC under sunlight, the bottom inset shows the edge emission from the LSC under UV illumination and with a 570 nm long-pass filter taken using a cell phone camera. (c) Extrapolated η_{int} for square-shaped quantum cutting LSCs with edge lengths from 1 to 100 cm and the same thickness of 0.2 cm (dark red solid line). The red circle is the one measured in Fig. 1. η_{int} for Mn^{2+} -doped quantum cutting LSCs adapted from previous work is also shown for comparison (yellow dashed line). The inset is a 30 cm long quantum cutting LSC slab. (d) Extrapolated η_{ext} for square-shaped quantum cutting LSCs with edge lengths from 1 to 100 cm for solar photon absorption efficiency (η_{abs}) of 3.1% (orange solid line), 7.6% (light red solid line) and for η_{abs} of 7.6% and η_{PL} of 200% (dark red solid line). η_{ext} for CuInSe_2 quantum dots LSCs adapted from previous work is also shown for comparison (purple dashed line)^[36].

3.3 稀土离子掺杂卤化物钙钛矿纳米晶在光电探测器领域的应用

基于钙钛矿纳米晶的光电探测器表现出优异

的光电探测能力, 这归因于其高吸收系数、高载流子迁移率、长载流子扩散长度和高缺陷耐受性^[94-96]。但是, 由于带隙的限制, 钙钛矿纳米晶

的光敏特性在 800 nm 附近截止。研究者发现,掺杂稀土离子的钙钛矿纳米晶可以实现近红外波长的窄带吸收^[35,44,97],进而制备出近红外响应的钙钛矿光电探测器。

2020 年,Ding 等首次开发出了 CsPbF₃ 纳米晶窄带近红外光电探测器^[98]。他们首先制备了基于 CsPbF₃: Zn²⁺-Yb³⁺-Tm³⁺/Er³⁺ 纳米晶的窄带近红外光电探测器,在 980 nm 处展现出超窄光谱响应。随后,在原有的纳米晶基础上,引入了金纳米棒(Au NRs),最终制备了基于 CsPbF₃: Zn²⁺-Yb³⁺-Tm³⁺/Er³⁺ 纳米晶/Au NRs 阵列的近红外光电探测器,其性能得到了显著提升,响应度为 106 A/W,检测度为 1.52×10^{12} Jones,外量子效率为 135%。这些优异的性能主要归因于:(1)直接光电子转换理论;(2)掺杂 Zn²⁺ 降低了捕获中心密度,提高了载流子迁移率,并提高了钙钛矿纳米晶对电子-空穴对的提取和分离效率;(3)局部表面等离子体激元的增强。该近红外光电探测器比之前的光电探测器灵敏得多,甚至可以与紫外可见光电探测器的光敏性相媲美。

4 总结与展望

本文介绍了稀土离子掺杂钙钛矿纳米晶的光电性质,讨论了引入稀土离子后钙钛矿纳米晶性能改善的原因,并对其在 LED、太阳能电池、光电探测器等方面的应用进行了总结,为今后设计和应用含稀土的新型功能材料提供了有价值的参考。尽管存在一些问题和挑战,但是稀土离子掺杂钙钛矿纳米晶的研究仍旧迅速发展。对于引入稀土离子的钙钛矿纳米晶,提供了一些新的挑战和发展机遇。主要挑战如下:

(1) 稳定性

稳定性差一直是铅基钙钛矿纳米晶面临的主要问题,因而无论是太阳能电池还是发光二极管在大气环境(潮湿、氧气等)下性能都会大幅下降。因此,改善钙钛矿纳米晶的稳定性就显得尤为重要。在钙钛矿纳米晶中引入稀土离

子后,能够大大提高钙钛矿纳米晶及其光电器件的稳定性。但是,相较于商用太阳能电池或者发光二极管仍远远不足,距离实际应用仍有一定距离。未来仍然需要在材料稳定性方面加大研究力度,使其能够克服大气环境的影响,进而实现商用化。

(2) 环境友好

尽管铅基钙钛矿纳米晶在发光和太阳能电池等领域展现出优异的性能,但铅元素是剧毒重金属元素,对于生态环境以及人体健康都有危害。因此,引入稀土元素替代重金属元素,对于未来的应用与发展都是相当有利的。一直以来,为了解决毒性问题,研究者们对无铅钙钛矿纳米晶进行了大量研究。尽管无铅钙钛矿纳米晶(例如 Cs₂AgInCl₆, Cs₂AgBiX₆ (X = Cl, Br) NCs 等)具有较高的稳定性,但大部分无铅钙钛矿纳米晶光电性能较差,与铅基钙钛矿纳米晶差距较大,更无法满足进一步的应用。同时,在无铅体系中掺杂稀土离子的报道非常少,主要由两方面原因导致:一是因为无铅体系本身光学性能较差;二是无铅体系中发光来自于缺陷发光,因而不能与稀土离子产生有效的能量传递,并不能像铅基钙钛矿纳米晶体系那样实现有效的调控。因此,在这方面的研究仍有很大的空间。

(3) 大量生产

实际应用往往需要量产稀土离子钙钛矿纳米材料。但是,在进行工业化批量生产过程中,材料生长动力学过程可能会发生变化,进而会影响材料本身的结晶性以及光电性能。并且在批量生产的过程中保证材料和器件的高效率,也是需要考虑的问题。因此,尽管稀土离子掺杂钙钛矿纳米晶在大量生产方面具有巨大潜力,但上述问题仍然需要大量的研究来解决,进而实现批量生产。

本文专家审稿意见及作者回复内容的下载地址:
<http://cjl.lightpublishing.cn/thesisDetails#10.37188/CJL.20210330>

参 考 文 献:

- [1] ZHANG X Y, LIN H, HUANG H, et al. Enhancing the brightness of cesium lead halide perovskite nanocrystal based green light-emitting devices through the interface engineering with perfluorinated ionomer [J]. *Nano Lett.*, 2016, 16(2):1415-1420.

- [2] ZHANG Y H,SUN R J,OU X Y,*et al.* Metal halide perovskite nanosheet for X-ray high-resolution scintillation imaging screens [J]. *ACS Nano*, 2019,13(2):2520-2525.
- [3] PAN J,SARMAH S P,MURALI B,*et al.* Air-stable surface-passivated perovskite quantum dots for ultra-robust, single- and two-photon-induced amplified spontaneous emission [J]. *J. Phys. Chem. Lett.*, 2015,6(24):5027-5033.
- [4] LU M,ZHANG X Y,ZHANG Y,*et al.* Simultaneous strontium doping and chlorine surface passivation improve luminescence intensity and stability of CsPbI_3 nanocrystals enabling efficient light-emitting devices [J]. *Adv. Mater.*, 2018,30(50):1804691-1-6.
- [5] PAN J,SHANG Y Q,YIN J,*et al.* Bidentate ligand-passivated CsPbI_3 perovskite nanocrystals for stable near-unity photoluminescence quantum yield and efficient red light-emitting diodes [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2018,140(2):562-565.
- [6] LU M,GUO J,SUN S Q,*et al.* Bright CsPbI_3 perovskite quantum dot light-emitting diodes with top-emitting structure and a low efficiency roll-off realized by applying zirconium acetylacetone surface modification [J]. *Nano Lett.*, 2020,20(4):2829-2836.
- [7] AKKERMAN Q A,RAINÒ G,KOVALENKO M V,*et al.* Genesis, challenges and opportunities for colloidal lead halide perovskite nanocrystals [J]. *Nat. Mater.*, 2018,17(5):394-405.
- [8] ISAROV M,TAN L Z,BODNARCHUK M I,*et al.* Rashba effect in a single colloidal CsPbBr_3 perovskite nanocrystal detected by magneto-optical measurements [J]. *Nano Lett.*, 2017,17(8):5020-5026.
- [9] LU M,GUO J,SUN S Q,*et al.* Surface ligand engineering-assisted CsPbI_3 quantum dots enable bright and efficient red light-emitting diodes with a top-emitting structure [J]. *Chem. Eng. J.*, 2021,404:126563-1-7.
- [10] GAO Y B,WU Y J,LU H B,*et al.* CsPbBr_3 perovskite nanoparticles as additive for environmentally stable perovskite solar cells with 20.46% efficiency [J]. *Nano Energy*, 2019,59:517-526.
- [11] CHEN Q S,WU J,OU X Y,*et al.* All-inorganic perovskite nanocrystal scintillators [J]. *Nature*, 2018,561(7721):88-93.
- [12] GAO Y B,WU Y J,LIU Y,*et al.* Interface and grain boundary passivation for efficient and stable perovskite solar cells:the effect of terminal groups in hydrophobic fused benzothiadiazole-based organic semiconductors [J]. *Nanoscale Horiz.*, 2020,5(12):1574-1585.
- [13] SAHA R,SUNDARESAN A,RAO C N R. Novel features of multiferroic and magnetoelectric ferrites and chromites exhibiting magnetically driven ferroelectricity [J]. *Mater. Horiz.*, 2014,1(1):20-31.
- [14] ZHANG Y,JIE W J,CHEN P,*et al.* Ferroelectric and piezoelectric effects on the optical process in advanced materials and devices [J]. *Adv. Mater.*, 2018,30(34):1707007-1-35.
- [15] 曾海波,董宇辉. 钙钛矿量子点:机遇与挑战 [J]. *发光学报*, 2020,41(8):940-944.
ZENG H B,DONG Y H. Perovskite quantum dots:opportunities and challenges [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2020,41(8):940-944. (in Chinese)
- [16] SWARNKAR A,MIR W J,NAG A. Can B-site doping or alloying improve thermal- and phase-stability of all-inorganic CsPbX_3 ($X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) perovskites? [J]. *ACS Energy Lett.*, 2018,3(2):286-289.
- [17] LI Y H,WANG Y,ZHANG T Y,*et al.* Li dopant induces moisture sensitive phase degradation of an all-inorganic CsPbI_2Br perovskite [J]. *Chem. Commun.*, 2018,54(70):9809-9812.
- [18] TANG X S,ZU Z Q,SHAO H B,*et al.* All-inorganic perovskite $\text{CsPb}(\text{Br/I})_3$ nanorods for optoelectronic application [J]. *Nanoscale*, 2016,8(33):15158-15161.
- [19] MIAO X L,QIU T,ZHANG S F,*et al.* Air-stable $\text{CsPb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{Br}_3$ ($0 < x < 1$) perovskite crystals:optoelectronic and photostriction properties [J]. *J. Mater. Chem. C*, 2017,5(20):4931-4939.
- [20] LIU C,LI W Z,LI H Y,*et al.* Structurally reconstructed CsPbI_2Br perovskite for highly stable and square-centimeter all-inorganic perovskite solar cells [J]. *Adv. Energy Mater.*, 2019,9(7):1803572-1-9.
- [21] BYUN J,CHO H,WOLF C,*et al.* Efficient visible quasi-2D perovskite light-emitting diodes [J]. *Adv. Mater.*, 2016,28(34):7515-7520.
- [22] SWARNKAR A,CHULLIYIL R,RAVI V K,*et al.* Colloidal CsPbBr_3 perovskite nanocrystals;luminescence beyond traditional quantum dots [J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2015,54(51):15424-15428.
- [23] SONG J Z,LI J H,LI X M,*et al.* Quantum dot light-emitting diodes based on inorganic perovskite cesium lead halides

- (CsPb_3) [J]. *Adv. Mater.*, 2015, 27(44):7162-7167.
- [24] XU K Y, MEIJERINK A. Tuning exciton- Mn^{2+} energy transfer in mixed halide perovskite nanocrystals [J]. *Chem. Mater.*, 2018, 30(15):5346-5352.
- [25] LIANG J, LIU Z H, QIU L B, et al. Enhancing optical, electronic, crystalline, and morphological properties of cesium lead halide by Mn substitution for high-stability all-inorganic perovskite solar cells with carbon electrodes [J]. *Adv. Energy Mater.*, 2018, 8(20):1800504-1-7.
- [26] GRANCINI G, ROLDAN-CARMONA C, ZIMMERMANN I, et al. One-year stable perovskite solar cells by 2D/3D interface engineering [J]. *Nat. Commun.*, 2017, 8:15684-1-8.
- [27] 郭洁, 陆敏, 孙思琪, 等. 基于 CsPbBr_3 钙钛矿量子点的高柔性绿光发光二极管 [J]. 发光学报, 2020, 41(3): 233-240.
- GUO J, LU M, SUN S Q, et al. Highly flexible green light-emitting diode based on CsPbBr_3 perovskite quantum dots [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2020, 41(3):233-240. (in Chinese)
- [28] SHEN X Y, ZHANG Y, KERSHAW S V, et al. Zn-alloyed CsPbI_3 nanocrystals for highly efficient perovskite light-emitting devices [J]. *Nano Lett.*, 2019, 19(3):1552-1559.
- [29] HE L J, MENG J L, FENG J, et al. Unveiling the mechanism of rare earth doping to optimize the optical performance of the CsPbBr_3 perovskite [J]. *Inorg. Chem. Front.*, 2020, 7(23):4669-4676.
- [30] ZHAO H Y, XIA J L, YIN D D, et al. Rare earth incorporated electrode materials for advanced energy storage [J]. *Coord. Chem. Rev.*, 2019, 390:32-49.
- [31] SUN C T, LI K Y, XUE D F. Searching for novel materials via 4f chemistry [J]. *J. Rare Earths*, 2019, 37(1):1-10.
- [32] MIR W J, SHEIKH T, ARFIN H, et al. Lanthanide doping in metal halide perovskite nanocrystals: spectral shifting, quantum cutting and optoelectronic applications [J]. *NPG Asia Mater.*, 2020, 12(1):9-1-9.
- [33] QIU J B, JIAO Q, ZHOU D C, et al. Recent progress on upconversion luminescence enhancement in rare-earth doped transparent glass-ceramics [J]. *J. Rare Earths*, 2016, 34(4):341-367.
- [34] WANG Y G, LI P, WANG S F, et al. Recent progress in luminescent materials based on lanthanide complexes intercalated synthetic clays [J]. *J. Rare Earths*, 2019, 37(5):451-467.
- [35] PAN G C, BAI X, YANG D W, et al. Doping lanthanide into perovskite nanocrystals: highly improved and expanded optical properties [J]. *Nano Lett.*, 2017, 17(12):8005-8011.
- [36] LUO X, DING T, LIU X, et al. Quantum-cutting luminescent solar concentrators using ytterbium-doped perovskite nanocrystals [J]. *Nano Lett.*, 2019, 19(1):338-341.
- [37] LI X Y, DUAN S, LIU H C, et al. Mechanism for the extremely efficient sensitization of Yb^{3+} luminescence in CsPbCl_3 nanocrystals [J]. *J. Phys. Chem. Lett.*, 2019, 10(3):487-492.
- [38] MIR W J, MAHOR Y, LOHAR A, et al. Postsynthesis doping of Mn and Yb into $\text{CsPb}_3(X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{or I})$ perovskite nanocrystals for downconversion emission [J]. *Chem. Mater.*, 2018, 30(22):8170-8178.
- [39] HU Q S, LI Z, TAN Z F, et al. Rare earth ion-doped CsPbBr_3 nanocrystals [J]. *Adv. Opt. Mater.*, 2018, 6(2):1700864-1-5.
- [40] DUAN J L, ZHAO Y Y, YANG X Y, et al. Lanthanide ions doped CsPbBr_3 halides for HTM-free 10.14% -efficiency inorganic perovskite solar cell with an ultrahigh open-circuit voltage of 1.594 V [J]. *Adv. Energy Mater.*, 2018, 8(31):1802346-1-9.
- [41] ZENG Z C, XU Y S, ZHANG Z S, et al. Rare-earth-containing perovskite nanomaterials: design, synthesis, properties and applications [J]. *Chem. Soc. Rev.*, 2020, 49(4):1109-1143.
- [42] ZHAO J, MEI D J, WANG W K, et al. Recent advances in nonlinear optical rare earth structures [J]. *J. Rare Earths*, 2021, 39(12):1455-1466.
- [43] SHEN Z H, QIAO B, XU Z, et al. The luminescence properties of $\text{CsPb}_x\text{M}_{1-x}\text{Br}_3$ perovskite nanocrystals transformed from Cs_4PbBr_6 mediated by various divalent bromide MBr_2 salts [J]. *Nanoscale*, 2019, 11(9):4008-4014.
- [44] ZHOU D L, LIU D L, PAN G C, et al. Cerium and ytterbium codoped halide perovskite quantum dots: a novel and efficient downconverter for improving the performance of silicon solar cells [J]. *Adv. Mater.*, 2017, 29(42):1704149-1-6.
- [45] 曾志超, 张宏图, 杜亚平. 稀土钙钛矿纳米材料的可控合成进展 [J]. 中国科学: 化学, 2020, 50(11):1486-1503.

- ZENG Z C,ZHANG H T,DU Y P. Progress of controllable synthesis of rare-earth containing perovskite nano-materials [J]. *Sci. Sinica Chim.*, 2020,50(11):1486-1503. (in Chinese)
- [46] WANG R,MUJAHID M,DUAN Y,*et al*. A review of perovskites solar cell stability [J]. *Adv. Funct. Mater.*, 2019,29(47):1808843-1-25.
- [47] 宋宏伟,徐文. 钙钛矿发光-光电器件中的光谱调控 [J]. *发光学报*, 2021,42(5):575-579.
- SONG H W,XU W. Spectra control of perovskite luminescence and optoelectronic devices [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2021,42(5):575-579. (in Chinese)
- [48] 练惠旺,康茹,陈星中,等. 全无机钙钛矿 CsPbX_3 热稳定性研究进展 [J]. *发光学报*, 2020,41(8):926-939.
- LIAN H W,KANG R,CHEN X Z,*et al*. Research progress on thermal stability of all inorganic perovskite CsPbX_3 [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2020,41(8):926-939. (in Chinese)
- [49] LIU X G,YAN C H,CAPOBIANCO J A. Photon upconversion nanomaterials [J]. *Chem. Soc. Rev.*, 2015,44(6):1299-1301.
- [50] ZHOU L,YU K,YANG F,*et al*. Insight into the effect of ligand-exchange on colloidal CsPbBr_3 perovskite quantum dot/mesoporous-TiO₂ composite-based photodetectors: much faster electron injection [J]. *J. Mater. Chem. C*, 2017,5(25):6224-6233.
- [51] ZHAI Y,BAI X,PAN G C,*et al*. Effective blue-violet photoluminescence through lanthanum and fluorine ions co-doping for CsPbCl_3 perovskite quantum dots [J]. *Nanoscale*, 2019,11(5):2484-2491.
- [52] CHENG Y Z,SHEN C Y,SHEN L L,*et al*. Tb³⁺, Eu³⁺ Co-doped CsPbBr_3 QDs glass with highly stable and luminous adjustable for white LEDs [J]. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2018,10(25):21434-21444.
- [53] YAO J S,GE J,HAN B N,*et al*. Ce³⁺-doping to modulate photoluminescence kinetics for efficient CsPbBr_3 nanocrystals based light-emitting diodes [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2018,140(10):3626-3634.
- [54] BARTEL C J,SUTTON C,GOLDSMITH B R,*et al*. New tolerance factor to predict the stability of perovskite oxides and halides [J]. *Sci. Adv.*, 2019,5(2):eaav0693-1-10.
- [55] TRAVIS W,GLOVER E N K,BRONSTEIN H,*et al*. On the application of the tolerance factor to inorganic and hybrid halide perovskites:a revised system [J]. *Chem. Sci.*, 2016,7(7):4548-4556.
- [56] YIN W J,WENG B C,GE J,*et al*. Oxide perovskites, double perovskites and derivatives for electrocatalysis, photocatalysis, and photovoltaics [J]. *Energy Environ. Sci.*, 2019,12(2):442-462.
- [57] ZHOU C K,LIN H R,NEU J,*et al*. Green emitting single-crystalline bulk assembly of metal halide clusters with near-unity photoluminescence quantum efficiency [J]. *ACS Energy Lett.*, 2019,4(7):1579-1583.
- [58] ROGHABADI F A,ALIDAEI M,MOUSAVI S M,*et al*. Stability progress of perovskite solar cells dependent on the crystalline structure:from 3D ABX_3 to 2D ruddlesden-popper perovskite absorbers [J]. *J. Mater. Chem. A*, 2019,7(11):5898-5933.
- [59] ETGAR L. The merit of perovskite's dimensionality; can this replace the 3D halide perovskite? [J]. *Energy Environ. Sci.*, 2018,11(2):234-242.
- [60] CHEN Y N,SUN Y,PENG J J,*et al*. 2D ruddlesden-popper perovskites for optoelectronics [J]. *Adv. Mater.*, 2018,30(2):1703487-1-15.
- [61] GRANCINI G,NAZEERUDDIN M K. Dimensional tailoring of hybrid perovskites for photovoltaics [J]. *Nat. Rev. Mater.*, 2019,4(1):4-22.
- [62] GUSOWSKI M A,DOMINIACK-DZIK G,SOLARZ P,*et al*. Luminescence and energy transfer in $\text{K}_3\text{GdF}_6:\text{Pr}^{3+}$ [J]. *J. Alloys Compd.*, 2007,438(1-2):72-76.
- [63] MOURE C,PEÑA O. Recent advances in perovskites:processing and properties [J]. *Prog. Solid State Chem.*, 2015,43(4):123-148.
- [64] ZHU Y L,ZHOU W,SHAO Z P. Perovskite/carbon composites:applications in oxygen electrocatalysis [J]. *Small*, 2017,13(12):1603793-1-25.
- [65] LI Z Z,XU Q C,SUN Q D,*et al*. Thermodynamic stability landscape of halide double perovskites *via* high-throughput computing and machine learning [J]. *Adv. Funct. Mater.*, 2019,29(9):1807280-1-9.
- [66] WEI Y,CHENG Z Y,LIN J. An overview on enhancing the stability of lead halide perovskite quantum dots and their

- applications in phosphor-converted LEDs [J]. *Chem. Soc. Rev.*, 2019, 48(1):310-350.
- [67] LIU X H, YU D J, SONG X F, et al. Metal halide perovskites: synthesis, ion migration, and application in field-effect transistors [J]. *Small*, 2018, 14(36):1801460-1-20.
- [68] YANG B, HONG F, CHEN J S, et al. Colloidal synthesis and charge-carrier dynamics of $\text{Cs}_2\text{AgSb}_{1-y}\text{Bi}_y\text{X}_6$ ($\text{X}:\text{Br}, \text{Cl}; 0 <= y <= 1$) double perovskite nanocrystals [J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2019, 58(8):2278-2283.
- [69] FAN Q Q, BIESOLD-MCGEE G V, MA J Z, et al. Lead-free halide perovskite nanocrystals: crystal structures, synthesis, stabilities, and optical properties [J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2020, 59(3):1030-1046.
- [70] DONG H, DU S R, ZHENG X Y, et al. Lanthanide nanoparticles: from design toward bioimaging and therapy [J]. *Chem. Rev.*, 2015, 115(19):10725-10815.
- [71] QIN X, LIU X W, HUANG W, et al. Lanthanide-activated phosphors based on 4f-5d optical transitions: theoretical and experimental aspects [J]. *Chem. Rev.*, 2017, 117(5):4488-4527.
- [72] AGBO P, ABERGEL R J. Ligand-sensitized lanthanide nanocrystals: merging solid-state photophysics and molecular solution chemistry [J]. *Inorg. Chem.*, 2016, 55(20):9973-9980.
- [73] DING S W, LU L F, FAN Y, et al. Recent progress in NIR-II emitting lanthanide-based nanoparticles and their biological applications [J]. *J. Rare Earths*, 2020, 38(5):451-463.
- [74] PAN G C, BAI X, XU W, et al. Impurity ions codoped cesium lead halide perovskite nanocrystals with bright white light emission toward ultraviolet-white light-emitting diode [J]. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2018, 10(45):39040-39048.
- [75] MILSTEIN T J, KROUPA D M, GAMELIN D R. Picosecond quantum cutting generates photoluminescence quantum yields over 100% in ytterbium-doped CsPbCl_3 nanocrystals [J]. *Nano Lett.*, 2018, 18(6):3792-3799.
- [76] KROUPA D M, ROH J Y, MILSTEIN T J, et al. Quantum-cutting ytterbium-doped $\text{CsPb}(\text{Cl}_{1-x}\text{Br}_x)_3$ perovskite thin films with photoluminescence quantum yields over 190% [J]. *ACS Energy Lett.*, 2018, 3(10):2390-2395.
- [77] LI Q Q, LIU Y F, CHEN P, et al. Excitonic luminescence engineering in tervalent-europium-doped cesium lead halide perovskite nanocrystals and their temperature-dependent energy transfer emission properties [J]. *J. Phys. Chem. C*, 2018, 122(50):29044-29050.
- [78] SUN R, LU P, ZHOU D L, et al. Samarium-doped metal halide perovskite nanocrystals for single-component electroluminescent white light-emitting diodes [J]. *ACS Energy Lett.*, 2020, 5(7):2131-2139.
- [79] CHIBA T, SATO J, ISHIKAWA S, et al. Neodymium chloride-doped perovskite nanocrystals for efficient blue light-emitting devices [J]. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2020, 12(48):53891-53898.
- [80] XIANG W C, WANG Z W, KUBICKI D J, et al. Europium-doped CsPbI_2Br for stable and highly efficient inorganic perovskite solar cells [J]. *Joule*, 2019, 3(1):205-214.
- [81] XIE Y J, PENG B, BRAVIĆ I, et al. Highly efficient blue-emitting CsPbBr_3 perovskite nanocrystals through neodymium doping [J]. *Adv. Sci.*, 2020, 7(20):2001698-1-9.
- [82] LI B, ANNADURAI G, SUN L L, et al. High-efficiency cubic-phased blue-emitting $\text{Ba}_3\text{Lu}_2\text{B}_6\text{O}_{15}:\text{Ce}^{3+}$ phosphors for ultraviolet-excited white-light-emitting diodes [J]. *Opt. Lett.*, 2018, 43(20):5138-5141.
- [83] EPERON G E, PATERNO G M, SUTTON R J, et al. Inorganic caesium lead iodide perovskite solar cells [J]. *J. Mater. Chem. A*, 2015, 3(39):19688-19695.
- [84] KULBAK M, CAHEN D, HODES G. How important is the organic part of lead halide perovskite photovoltaic cells? Efficient CsPbBr_3 cells [J]. *J. Phys. Chem. Lett.*, 2015, 6(13):2452-2456.
- [85] BEAL R E, SLOTCAVAGE D J, LEIJTENS T, et al. Cesium lead halide perovskites with improved stability for tandem solar cells [J]. *J. Phys. Chem. Lett.*, 2016, 7(5):746-751.
- [86] LV W Z, LI L, XU M C, et al. Improving the stability of metal halide perovskite quantum dots by encapsulation [J]. *Adv. Mater.*, 2019, 31(28):1900682-1-28.
- [87] WANG L G, ZHOU H P, HU J N, et al. A $\text{Eu}^{3+}-\text{Eu}^{2+}$ ion redox shuttle imparts operational durability to Pb-I perovskite solar cells [J]. *Science*, 2019, 363(6424):265-270.
- [88] ZHANG X T, ZHANG Y, ZHANG X Y, et al. Yb^{3+} and $\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ doping for near-infrared emission and improved stability of CsPbCl_3 nanocrystals [J]. *J. Mater. Chem. C*, 2018, 6(37):10101-10105.
- [89] WANG K, ZHENG L Y, ZHU T, et al. Efficient perovskite solar cells by hybrid perovskites incorporated with heterovalent

- neodymium cations [J]. *Nano Energy*, 2019, 61:352-360.
- [90] SHI J W, LI F C, YUAN J Y, et al. Efficient and stable CsPbI₃ perovskite quantum dots enabled by *in situ* ytterbium doping for photovoltaic applications [J]. *J. Mater. Chem. A*, 2019, 7(36):20936-20944.
- [91] JENA A K, KULKARNI A, SANEHIRA Y, et al. Stabilization of α -CsPbI₃ in ambient room temperature conditions by incorporating Eu into CsPbI₃ [J]. *Chem. Mater.*, 2018, 30(19):6668-6674.
- [92] CRANE M J, KROUPA D M, GAMELIN D R. Detailed-balance analysis of Yb³⁺:CsPb(Cl_{1-x}Br_x)₃ quantum-cutting layers for high-efficiency photovoltaics under real-world conditions [J]. *Energy Environ. Sci.*, 2019, 12(8):2486-2495.
- [93] WU K F, LI H B, KLIMOV V I. Tandem luminescent solar concentrators based on engineered quantum dots [J]. *Nat. Photonics*, 2018, 12(2):105-110.
- [94] LIU Y C, YE H C, ZHANG Y X, et al. Surface-tension-controlled crystallization for high-quality 2D perovskite single crystals for ultrahigh photodetection [J]. *Matter*, 2019, 1(2):465-480.
- [95] LI D Y, ZHOU D L, XU W, et al. Plasmonic photonic crystals induced two-order fluorescence enhancement of blue perovskite nanocrystals and its application for high-performance flexible ultraviolet photodetectors [J]. *Adv. Funct. Mater.*, 2018, 28(41):1804429-1-10.
- [96] ZOU T Y, LIU X Y, QIU R Z, et al. Enhanced UV-C detection of perovskite photodetector arrays via inorganic CsPbBr₃ quantum dot down-conversion layer [J]. *Adv. Opt. Mater.*, 2019, 7(11):1801812-1-8.
- [97] DING N, ZHOU D L, PAN G C, et al. Europium-doped lead-free Cs₃Bi₂Br₉ perovskite quantum dots and ultrasensitive Cu²⁺ detection [J]. *ACS Sustainable Chem. Eng.*, 2019, 7(9):8397-8404.
- [98] DING N, XU W, ZHOU D L, et al. Upconversion ladder enabled super-sensitive narrowband near-infrared photodetectors based on rare earth doped fluorine perovskite nanocrystals [J]. *Nano Energy*, 2020, 76:105103-1-9.



胡强(1997-),男,黑龙江鹤岗人,硕士研究生,2019年于吉林大学获得学士学位,主要从事钙钛矿纳米晶发光二极管的研究。



宋宏伟(1967-),男,黑龙江阿城人,博士,教授,博士生导师,1996年于中国科学院长春物理研究所获得博士学位,主要从事稀土离子光谱物理、光电子学及其应用的研究。

E-mail: songhw@jlu.edu.cn



白雪(1981-),女,吉林长春人,博士,教授,博士生导师,2008年于中国科学院长春光学精密机械与物理研究所获得博士学位,主要从事纳米光电材料与器件的研究。

E-mail: baix@jlu.edu.cn