

文章编号: 1000-7032(2023)03-0387-26

稀土掺杂铅卤钙钛矿发光、光电材料与器件研究进展

宋宏伟*, 周东磊*, 白雪, 徐文, 董彪, 徐琳

(吉林大学 电子科学与工程学院, 吉林 长春 130012)

摘要: 铅卤化物钙钛矿作为一类新兴的光电子材料表现出了卓越的光学、电学性能,在太阳能电池、发光二极管、光电探测器以及激光等领域产生了广泛而重要的应用,引起万众瞩目。稀土是元素周期表里一类特殊材料,从57号到71号元素,具有 $4f^n$ 和 $4f^{n-1}5d$ 电子组态。如果将稀土和钙钛矿材料以及器件相结合,会孕育出怎样的新生儿呢? 本文旨在结合作者在相关领域开展的工作及取得的经验,简单梳理该领域近年来取得的进展,剖析未来所面临的问题和挑战。本文不以总结纷繁复杂的个性化现象为要扼,而以探讨具有普遍意义的共性问题为宗旨。在资料选取上,或许失之偏颇,有严重的“王婆卖瓜”之嫌,请读者慎思明辨。

关键词: 稀土发光; 铅卤化物钙钛矿; 光电探测器; 太阳能电池

中图分类号: O482.31 文献标识码: A DOI: 10.37188/CJL.20220391

Advances in Rare Earth Doped Lead Halide Perovskite Luminescence, Optoelectronic Materials and Devices

SONG hongwei*, ZHOU donglei*, BAI Xue, XU Wen, DONG Biao, XU Lin

(College of Electronic Science and Engineering, Jilin University, Changchun 130012, China)

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

Abstract: Lead halide perovskite, as a new class of optoelectronic materials, has demonstrated excellent optical and electrical properties, extensive and important applications in solar cells, light-emitting diodes, photodetectors, lasers and so on, attracting great attention. Rare earth is a special kind of material in the periodic table of elements, ranging the elements from 57 to 71, with $4f^n$ and $4f^{n-1}5d$ electronic configurations. What kind of new baby will be born if rare earth combines with perovskite materials and devices? This paper aims to combine the author's work and experience in related fields, briefly review the progress made in this field in recent years, and search for the problems and challenges faced in the future. This article is not to summarize the complex individual phenomenon to be brief, but to explore the common problems of universal significance for the purpose. In the selection of data and information, it may be biased, and there is a serious suspicion of "Every potter praises his pot", please think carefully.

Key words: rare earth luminescence; lead halide perovskite; photodetectors; solar cells

1 引 言

我们现在要探讨的铅卤化物钙钛矿材料用一个统一的分子式来表达,可以写为 $APbX_3$ 。其中A

位的原子既可以是一价的第一主族原子 K^+ 、 Na^+ 、 Li^+ 、 Rb^+ 、 Cs^+ (以Cs为代表),又可以是一些一价的有机官能团,如 MA^+ 、 FA^+ 等;X则是卤族元素F、Cl、Br、I的统称,这是一类具有卓越物理性能的光

收稿日期: 2022-11-16; 修订日期: 2022-12-13

基金项目: 国家科技部重点专项(2021YFB3500400); 吉林省省校共建计划专项(SXGJXX2017-3); 吉林省自然科学基金(202513JC01027746, 20190201307JC)

Supported by The National Key R&D Program of China(2021YFB3500400); The Special Project of The Province-University Co-constructing Program of Jilin Province(SXGJXX2017-3); Jilin Province Natural Science Foundation of China(202513JC01027746, 20190201307JC)

电材料。如果更广义地谈论钙钛矿,则不得不提到自然界当中存在的一类氧化物矿石, CaTiO_3 。这种材料由来已久,是 1839 年由俄罗斯化学家古斯塔夫·罗斯(Gustav·Rose)在乌拉尔山脉最早发现的,比门捷列夫发现元素周期律还早了 30 年,是以俄罗斯贵族列夫·佩罗夫斯基(Lev·Perovskite)的名字命名的,所以钙钛矿的英文名字叫 Perovskite。恐怕 Gustav 也没曾想到大约 200 年前的发现,会是下一个太阳能电池革命的关键吧。2009 年,日本科学家 Tsutomu Miyasaka 最早报道了基于有机铅卤钙钛矿的太阳能电池,光电效率仅为 3.8%^[1]。2012 年,英国牛津大学的 Henry Snaith 取得了突破性进展,将铅卤钙钛矿太阳能电池的效率提升到 15% 以上,远远超过了比它发展时间更长的有机太阳能电池和染料敏化太阳能电池,被评选为 2013 年的全球十大科学进展之一^[2]。2022 年,在短短十几年的时间里,单结钙钛矿太阳电池的效率已经提升到了 25.7%^[3],而基于钙钛矿与 Si 电池的杂化电池器件,效率已经超过了 31%;基于钙钛矿的叠层电池,效率超过了 27%^[4-5]。铅卤钙钛矿材料具有吸收截面大、光谱响应范围宽、波长易于调控、载流子迁移率高等优点,同时也可以实现柔性器件以及低温廉价的光伏器件制备。受钙钛矿电池迅速发展的启发与激励,钙钛矿量子点发光方面的研究也取得了惊人的进展。在发光方面,钙钛矿量子点材料拥有窄的谱线宽度、高的发光量子效率、可调控的发射波长和大的色域范围,因此成为高分辨信息显示领域的新宠。无机铅卤钙钛矿量子点的发光是 2015 年最初报道的^[6],迄今为止,所报道的红、绿、蓝等不同颜色的光致发光外量子效率均已超过 90%^[7-10],基于 CsPbBr_3 绿光发射的电光转换效率已经达到 23.4%^[11-13],基于 CsPbI_3 量子点红光发射的器件外量子效率也超过了 20%^[14-16]。此外,在光电检测和激光应用等方面,铅卤钙钛矿材料也表现出了卓尔不群的非凡才能^[17-19]。

尽管如此,铅卤钙钛矿材料也不是尽善尽美的。首先,由于铅卤钙钛矿能带的限制,这类材料的发射波长一般在 400~800 nm 范围内,难于实现更短波与更长波范围的发射。其次,铅卤钙钛矿材料在结构稳定性、光照稳定性和水氧稳定性等方面,与实现各种实际应用还有很大的距离。稀土是自然界里存在的一类重要的元素,稀土离子

具有 $4f^n$ 和 $4f^{n-1}5d$ 电子组态,由此产生了丰富的跃迁,可以覆盖从深紫外到中红外的光谱范围,同时也赋予了它窄谱线、长寿命、大 Stokes 位移等发光学特征,是照明与显示家族里最古典美女之一。那么,如果让稀土这位古典美女与钙钛矿这个现代土豪相结合,会产生什么样的遗传学奇效呢? 2017 年,我们在国际上最早报道了 $\text{CsPbCl}_3:\text{RE}$ (稀土)量子点的发光,观察到了来自稀土离子和钙钛矿激子的“双壁”发光^[20],成为稀土与钙钛矿结合最初的见证者之一。现在,5 年的时间过去了,这种结合在哪些方面给人们制造了惊喜呢? 本篇综述将从量子点发光、太阳能电池和光电探测器应用等三个角度来进行介绍。

2 稀土掺杂铅卤素钙钛矿量子点、薄膜发光

2.1 稀土掺杂铅卤钙钛矿的光致发光

2017 年,本课题组报道了热注入法制备的 $\text{CsPbCl}_3:\text{RE}$ ($\text{RE}=\text{Ce}^{3+}, \text{Tb}^{3+}, \text{Eu}^{3+}, \text{Pr}^{3+}, \text{Er}^{3+}, \text{Tm}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$) 系列稀土掺杂钙钛矿量子点的发光(图 1(a))^[20]; 2018 年,唐江课题组报道了 $\text{CsPbBr}_3:\text{Eu}^{3+}$ 量子点的光致发光(图 1(b))^[21],曾海波课题组报道了 $\text{CsPbBr}_3:\text{Ce}^{3+}$ 量子点的光致与电致发光(图 1(c)),这些工作成为稀土掺杂铅卤钙钛矿发光最早的报道^[22]。此后,一些稀土离子掺杂的 CsPbI_3 基发光材料也相继被报道,如 $\text{CsPbI}_3:\text{Pr}^{3+}$ ^[23-24]。总体来说,在各种掺杂钙钛矿量子点发光材料中,以稀土掺杂 CsPbCl_3 量子点发光材料最具有代表性。首先,我们需要清楚一个最基本的问题,在稀土掺杂钙钛矿材料中,稀土离子占据怎样的晶格位置? 为此,我们根据第一性原理对稀土离子在钙钛矿晶格中三种可能的占据位置进行了理论计算,包括替代 Pb^{2+} 位、替代 Cs^+ 位以及占据间隙的位置。计算结果表明,当稀土离子替代 Pb^{2+} 的位置时,势能最低,说明 RE^{3+} 离子倾向于占据 Pb^{2+} 的格位(图 1(d))。这一理论预测也得到了 XPS 等结构表征手段的支持。因为 RE^{3+} 稀土离子的半径小于 Pb^{2+} 的离子半径,稀土离子的引入会导致钙钛矿晶格间距变小,同时在材料成核过程中尺寸略有收缩。这种变化是随着镧系元素原子序数的增大而呈现周期律的变化的^[20]。

$\text{CsPbCl}_3:\text{RE}$ 量子点发光最典型的特征就是呈现钙钛矿激子与稀土离子 $4f-4f$ 或 $4f-5d$ 跃迁的

双色发射(图1(a))。通过不同稀土离子的选择,其发射可以在紫外到近红外的范围内进行调控,为拓展铅卤钙钛矿材料的光学性能提供了新视角。在各种不同的基质材料中,CsPbCl₃量子点最容易实现对稀土离子的有效掺杂以及稀土离子跃迁,这主要是CsPbCl₃的能带更宽,可以使稀土离子的分立能级处于钙钛矿的能带间隙,产生跃迁。在最初的工作中,CsPbCl₃:RE中稀土离子的发光总的量子效率一般可达到为30%~40%,比非掺杂CsPbCl₃量子点的效率提高了接近一个数量级,激子跃迁的发射效率也有所提升。这主要是引入稀

土离子之后,钙钛矿材料中的非辐射俘获中心减少所导致的^[20,25]。后来,针对一些具有可见发射的离子,通过合成方法与组分的调控,如Sm³⁺、Eu³⁺发射的离子,光致发光的外量子效率可以达到80%以上^[26]。另外,研究表明,在CsPbBr₃和CsPbI₃量子点中,通过掺杂或者利用稀土离子进行表面修饰可以大幅度提高其激子发射的量子效率,同时也可以改善量子点材料的结构稳定性^[27-28]。稀土离子掺杂的钙钛矿不仅仅可以产生可见发射,也可以产生红外发射,除Yb³⁺的⁷F_{5/2}-⁷F_{7/2}跃迁外,一些其他离子的红外发射,如Er³⁺的1540 nm发

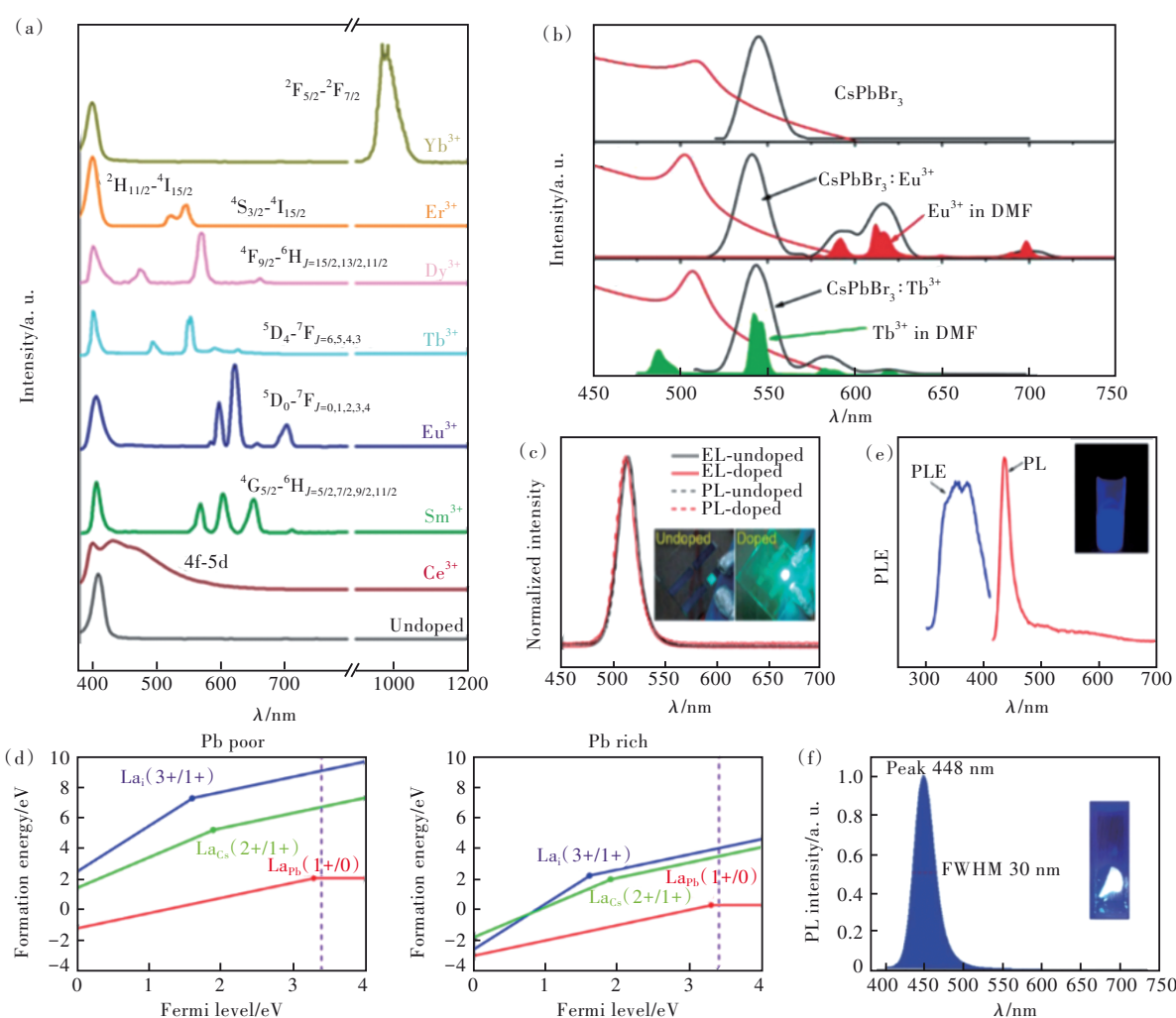


图1 (a)稀土离子掺杂CsPbCl₃钙钛矿纳米晶的发射谱^[20]; (b)CsPbBr₃:Eu³⁺的吸收谱(红线)和发射谱(黑线)^[21]; (c)未掺杂CsPbBr₃和Ce³⁺掺杂CsPbBr₃的电致发光光谱及其对应的光致发光发射光谱^[22]; (d)La_{pb}、La_i和La_c的形成能(ΔH)随费米能级的变化; (e)CsEuCl₃的激发谱(蓝线)和发射谱(红线)^[31]; (f)365 nm紫外光激发下,CsEuBr₃晶体在室温下的光致发光光谱^[32]。

Fig. 1 (a)The emission spectra of rare earth ion-doped CsPbCl₃ perovskite nanocrystals^[20]. (b)Absorption spectrum(red line) and emission spectrum(black line) of CsPbBr₃:Eu³⁺^[21]. (c)Electroluminescence spectra of undoped CsPbBr₃ and Ce³⁺-doped CsPbBr₃ and their corresponding photoluminescence emission spectra^[22]. (d)The formation energy (ΔH) of La_{pb}、La_i and La_c with Fermi energy level. (e)Excitation spectrum(blue line) and emission spectrum(red line) of CsEuCl₃^[31]. (f)Photoluminescence spectrum of CsEuBr₃ crystals at room temperature under 365 nm UV excitation^[32].

射、 Pr^{3+} 的 1 300 nm 发射, 都可以实现; 其发光量子效率可以达到 30%~40%, 在光通讯、第二生物窗口成像等领域展示了广阔的应用前景^[29-30]。

除了稀土掺杂钙钛矿之外, 基于稀土作为主体的钙钛矿材料最近也得到了一些研究, 如杨培东课题组所报道的 CsEuCl_3 材料, 其蓝光发射归因于自由载流子的复合; 唐江课题组报道了 CsEuBr_3 材料, 观察到 440~450 nm 的蓝光发射(图 1(e)~

(f)), 将其主要归因于二价 Eu 离子的 d-f 跃迁^[31-32]。事实上, 系统的研究表明, 这类材料的蓝光发射位置几乎不会随着稀土离子的改变和阴离子的变化而产生显著的变化, 尽管材料的带隙已经发生了大幅度的改变。因此, 该类材料的发光不仅与激子跃迁相关, 而且可能与表面配体的影响有很大的关联, 其发光机理尚待深入揭示^[33]。关于稀土离子掺杂钙钛矿发光材料的典型例子见表 1。

表 1 稀土离子掺杂钙钛矿发光材料的典型例子

Tab. 1 Typical examples of rare earth ion doped perovskite luminescent materials

年份	激发波长/ nm	宿主	掺杂离子	PLQY/%	激子寿命/ ns	稀土寿命/ μs	能量传递 效率/%	参考 文献
2018	365	$\text{CsPbBr}_{2.54}\text{Cl}_{0.46}$	Eu^{3+}	89.90	—	—	—	[34]
2021	350	$\text{NMA}_2\text{PbBr}_4$	Eu^{3+}	9.00	—	—	—	[35]
2021	335	$\text{Cs}_2\text{NaEr}_{1-x}\text{In}_x\text{Cl}_6$	Er^{3+}	0.26	—	119.1	—	[36]
2022	280	Cs_3TbCl_6	Tb^{3+}	43.34	2.16	5 530	—	[37]
	350	Cs_3EuCl_6	Eu^{3+}	54.16	25.79	3 990	—	
2022	355	CsMnBr_3	$\text{Nd}^{3+}, \text{Tm}^{3+},$ $\text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$	0.41, 0.63, 1.10, 0.24	235 000	810, 730, 1 400 Nd, Yb, Tm	—	[38]
2020	350	CsPbCl_3	$\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$	6.00	—	790, 2 760	54.40	[39]
2019	365	$\text{Cs}_2\text{AgBiX}_6$	$\text{Yb}^{3+}/\text{Mn}^{2+}$	—	26	1 440 Yb	—	[40]
2019	375	$\text{CsPb}(\text{Cl}_{1-x}\text{Br}_x)_3$	Yb^{3+}	—	—	—	—	[41]
2018	365	$\text{CsPbX}_3(X=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I})$	$\text{Yb}^{3+}/\text{Mn}^{2+}$	—	—	—	—	[42]
2023	365	CsPbCl_3	$\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$	30.12	—	621	63.55	[43]

目前, 掺杂钙钛矿量子点方面的研究还有待深入。最初的研究是在一大片荒野上的圈地运动, 而现在的研究应该采取钻井式的深入挖掘。如何减少非辐射复合中心并实现钙钛矿基质向稀土离子有效的能量传递, 从而获得高效率的稀土离子发光, 依然应该是该领域的主题。通过对钙钛矿材料尺寸、结构、维度和缺陷态的调控以及对每一种稀土离子个性化的设计策略, 相信在这一片土地上, 我们还会找到丰富的宝藏。因为我们以往揭示的只是冰山上的一角而已。

2.2 量子剪裁发光

量子剪裁发光是一种特殊形式的光致发光, 它是指材料吸收一个高频光子, 通过级联发射或者两步能量传递过程产生两个低频发射光子的过程^[44]。这个概念由来已久, 是由理论物理学家 Dexter 上世纪 50 年代提出的^[45], 70 年代光谱物理学家在实验上观察到了稀土离子 Pr^{3+} 的量子剪裁发光现象, 开启了研究的大门^[46-47]。2003 年, Trupke 进行了量子剪裁发光材料应用于太阳能电

池的理论预测^[48], 诱导了基于 Yb^{3+} 离子的红外量子剪裁发光研究的发展。一些文献对相关领域取得的进展进行了详尽的综述, 我们在一篇最近发表在 *J. Rare Earth* 的应约综述中, 出于自我歌颂的目的, 也给稀土掺杂钙钛矿量子剪裁发光材料“树了碑, 立了传”^[49]。相关的内容也写进了由 Prof. XiaoJun Wang 和 Rushi Liu 主编的英文版教科书^[50]。在这里, 我再简单地“鼓噪”一下, 以示尤敬。

稀土掺杂的铅卤化物钙钛矿量子剪裁发光材料是我们课题组 2017 年最早报道的, 在 $\text{CsPbCl}_3:\text{Yb}^{3+}$ 和 $\text{CsPbCl}_{1.5}\text{Br}_{1.5}:\text{Yb}^{3+}, \text{Ce}^{3+}$ 纳米晶中, 均获得了实际量子效率高于 100% 的量子剪裁发光(图 2(a)~(b))^[25]。在后续的研究中, 我们又通过组分的优化和稀土离子的共掺杂, 相继获得了量子效率 173% 和 188% 的量子剪裁发光材料(图 2(c)~(d))^[29], $\text{CsPbClBr}_2:\text{Ce}^{3+}, \text{Pr}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$ 和 $\text{CsPbCl}_3:\text{Cr}^{3+}, \text{Ce}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$ ^[29, 50]。我们同时开展了太阳能电池应用方面的研究。通过将量子剪裁荧光材料自组装在

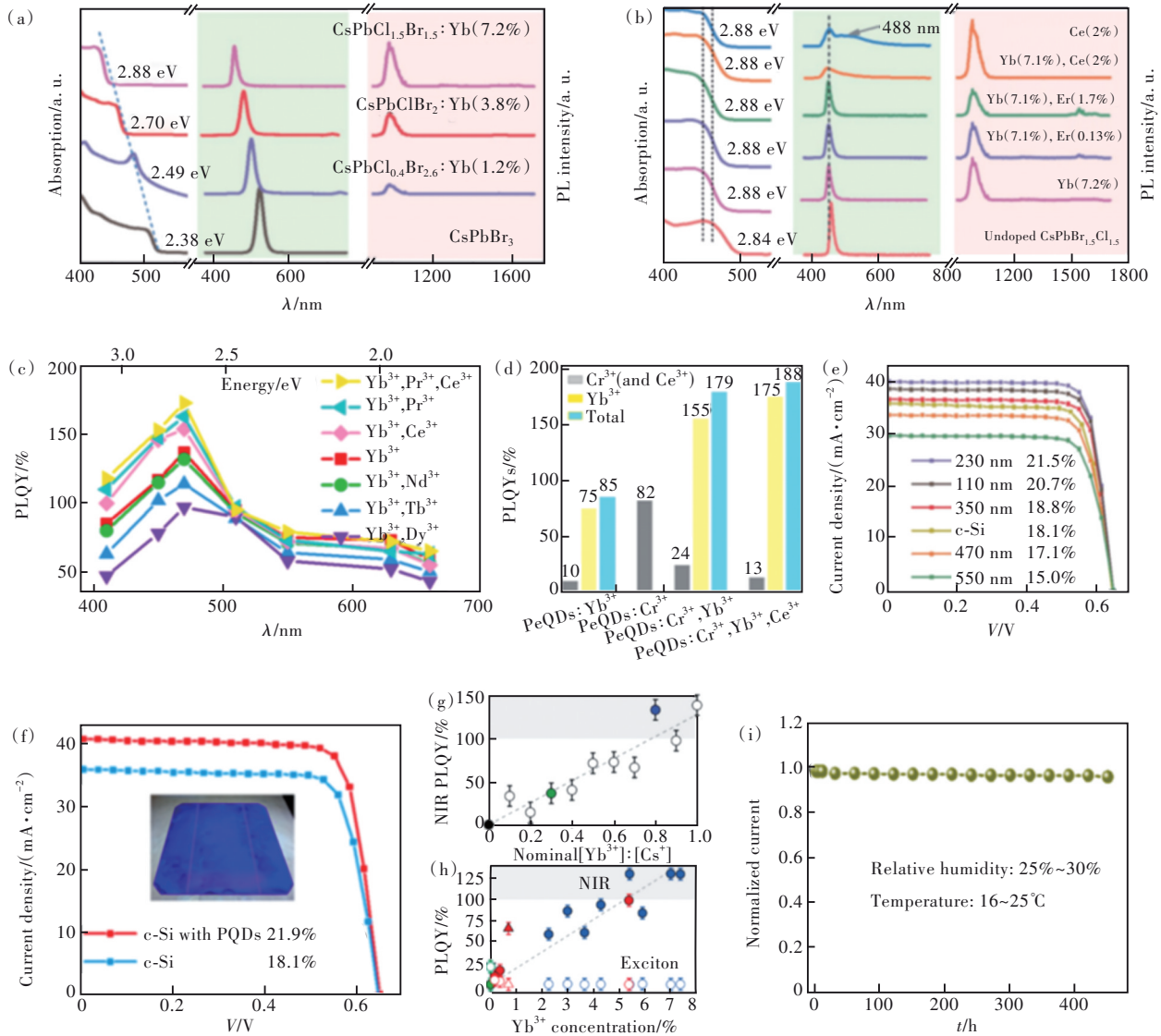


图 2 (a) 各种 Yb^{3+} 掺杂钙钛矿量子点的吸收光谱(左)、可见发射光谱(中)和近红外发射光谱(右)(365 nm 光激发); (b) 不同稀土离子与 Yb^{3+} 共掺杂 $\text{CsPbCl}_{1.5}\text{Br}_{1.5}$ 钙钛矿量子点的吸收光谱(左)、可见发射光谱(中)和近红外发射光谱(右)(365 nm 光激发)^[25]; (c) 365 nm 光激发下, $\text{CsPbCl}_x\text{Br}_{3-x-y}:\text{Yb}^{3+}, \text{Ln}^{3+}$ ($\text{Ln}=\text{Nd}, \text{Dy}, \text{Tb}, \text{Pr}, \text{Ce}$) 钙钛矿量子点的 PLQYs^[29]; (d) 在 355 nm 光的激发下, $\text{CsPbCl}_3:\text{Cr}^{3+}, \text{Cr}^{3+}\text{-Yb}^{3+}$ 及 $\text{Cr}^{3+}\text{-Yb}^{3+}\text{-Ce}^{3+}$ 钙钛矿量子点的 PLQYs^[50]; (e) 当扫描速度为 $0.1 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$ 时, 不同钙钛矿膜厚度的 SSCs 的 I - V 最佳曲线^[25]; (f) 未涂/涂有 $\text{CsPbClBr}_2:\text{Yb}^{3+}$ (6%)- Pr^{3+} (4%)- Ce^{3+} (3%) 的硅太阳能电池的 I - V 曲线^[29]; (g) 不同 $[\text{Yb}^{3+}]:[\text{Cs}^+]$ 比值的近红外 PLQYs; (h) 激子(空心)和近红外(实心)的 PLQYs 随 Yb^{3+} 浓度变化的函数^[52]; (i) $\text{CsPbCl}_3:\text{Cr}^{3+}, \text{Yb}^{3+}, \text{Ce}^{3+}$ 钙钛矿量子点的光电流随时间的变化曲线^[50]。

Fig. 2 (a) Absorption spectra(left), visible emission spectra(middle) and near-infrared emission spectra(right) of Yb^{3+} -doped chalcogenide quantum dots (365 nm optical excitation). (b) Absorption spectra(left), visible emission spectra(middle) and near-infrared emission spectra (right) of $\text{CsPbCl}_{1.5}\text{Br}_{1.5}$ perovskite quantum dots co-doped with different rare earth ions and Yb^{3+} (365 nm photoexcitation)^[25]. (c) PLQYs of $\text{CsPbCl}_x\text{Br}_{3-x-y}:\text{Yb}^{3+}, \text{Ln}^{3+}$ ($\text{Ln}=\text{Nd}, \text{Dy}, \text{Tb}, \text{Pr}, \text{Ce}$) perovskite quantum dots under 365 nm light excitation^[29]. (d) PLQYs of $\text{CsPbCl}_3:\text{Cr}^{3+}, \text{Cr}^{3+}\text{-Yb}^{3+}$, and $\text{Cr}^{3+}\text{-Yb}^{3+}\text{-Ce}^{3+}$ perovskite quantum dots under 355 nm light excitation^[50]. (e) The best I - V curves of SSCs with different calcium titanite film thicknesses when the scanning speed is $0.1 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$ ^[25]. (f) I - V curves of silicon solar cells uncoated/coated with $\text{CsPbClBr}_2:\text{Yb}^{3+}$ (6%)- Pr^{3+} (4%)- Ce^{3+} (3%)^[29]. (g) NIR PLQYs with different $[\text{Yb}^{3+}]:[\text{Cs}^+]$ ratios. (h) Exciton (hollow) and NIR (solid) PLQYs as a function of Yb^{3+} concentration^[52]. (i) $\text{CsPbCl}_3:\text{Cr}^{3+}, \text{Yb}^{3+}, \text{Ce}^{3+}$ photocurrent curves of chalcogenide quantum dots as a function of time^[40].

商用晶硅太阳能电池的表面,并适当调控荧光转换层的厚度(~ 230 nm),使晶硅太阳能电池的光电转换效率由 18.1% 提高到 21.5%,相对提高 18.8% (图 2(e))。后来,我们又进一步使晶硅电池和 CIGS 电池的效率提升达到了 3.8% 和 4.1%,相对提升程度超过 20%(图 2(f)),远远超过以往量子剪裁及其他荧光下转移材料应用于提升硅电池效率的文献报道^[49-50]。这种量子剪裁荧光材料也可以与硅探测器结合,拓展硅探测器的光电响应范围,使其短波探测波长拓展到 200 nm,且在探测能力方面与可见光区域的响应能力不遑多让^[50]。与此同时,美国华盛顿 Gamelin 研究组也迅速跟进,开展了相关的研究。他们通过合成方法的调控,在 CsPbCl₃: Yb³⁺ 量子点和薄膜材料中,均获得了量子效率接近 200% 的量子剪裁发光材料(图 2(g)~(h))^[41,51-52]。同时,他们也通过泵浦探测超快过程的研究和发光过程随泵浦功率的演化,开展了量子剪裁发光机理的研究,并对量子剪裁材料在太阳能电池中的应用进行了理论计算。这些研究诱使 Yb³⁺ 离子掺杂钙钛矿发光方面的研究成为掺杂钙钛矿材料研究中的前沿与热点。2019 年, *Science* 杂志对量子剪裁应用于提升硅太阳能电池的效率进行了亮点报道,认为钙钛矿的量子剪裁发光与硅电池的结合是“完美的结合”,“这是长期以来所能看到的最令人振奋的结果之一”^[53]。Gamelin 的研究工作获得了美国日报的报道和美国能源部的奖项,并成立了蓝光量子点公司推进其产业化进程。

事实上, Yb³⁺ 掺杂的铅卤化物钙钛矿量子点之所以在实际应用中取得意想不到的惊人效果,不仅仅与其理想的实际发光内量子效率有关($\sim 200%$);更为重要的是,这类材料结合了钙钛矿材料高的吸收截面、锐的低能吸收截止边及与硅太阳能电池相匹配的宽带激发光谱(300~450 nm)以及钙钛矿激子向 Yb³⁺ 离子有效的能量转移过程等诸多优点。宽的激发谱带和高的吸收截面可以确保在数百纳米的厚度下,就可以产生对相应激发波长光子的有效利用;锐的低能吸收截止边可以避免在非荧光转换波长的光学损耗。铅卤化物钙钛矿量子点可以通过调控卤素的元素比例实现对带隙的调控,从而获得与硅太阳能电池完全互补的光吸收,进一步减少了光损耗。钙钛矿激子向 Yb³⁺ 离子的能量传递过程是量子剪裁过

程,其理论量子效率可以达到 200%,从而保证了高效的光转换。因此, Yb³⁺ 掺杂的铅卤化物钙钛矿量子点不仅实现了与硅电池的精准光谱匹配,发光高效,而且对可见光的损耗降到了最低,所以在实际应用中获得了非常好的效果。

需要指出的是,现有的基于 CsPbCl₃: Yb³⁺ 量子剪裁发光材料太阳能电池,在一般的实验室温度与湿度条件下(温度 25 °C,湿度 25%)保持 0.5~1 年左右的时间后,仍能维持初始效率的 90% 左右(图 2(i))^[50];为了促进量子剪裁荧光材料未来商业化的进程,稳定性的问题还需进一步解决,尤其是荧光转换层表面疏水特性的调控。另外,我们也可以通过掺杂、半导体杂化等手段,进一步调控和提高铅卤钙钛矿材料的吸收截面,实现在太阳能电池应用中更大程度的光电转换效率增强。

2.3 电致发光

基于稀土掺杂铅卤化物的电致发光器件研究,目前报道的结果还不是很多,这主要有两个方面的原因:其一,虽然很多种稀土离子掺杂的铅卤钙钛矿都可以实现钙钛矿激子和稀土离子的双色发光,但在大多数材料中,总的光致发光的量子效率并不高,尤其是,由于钙钛矿向稀土的能量传递过程不是十分有效,在一般的连续光泵浦下,稀土离子在双色发光中的贡献度较低;换言之,钙钛矿向稀土离子的能量传递不大有效^[20]。其二,稀土离子的发光寿命为毫秒量级,比钙钛矿激子的寿命长了 5~6 个数量级。这意味着,它的辐射跃迁速率比钙钛矿激子跃迁小了 5~6 个数量级。在电致发光中,由于 Auger 过程的加剧,非辐射跃迁速率相对于光致发光中的过程会大幅度提高,这就导致稀土发光完全猝灭。所幸采用一些稀土掺杂钙钛矿材料已经实现了电致发光,这可以给我们未来工作很大的启示。迄今,已经实现电致发光的可见发射稀土离子有 Sm³⁺、Eu³⁺,红外发射稀土离子有 Yb³⁺ 和 Er³⁺,基质材料都是 CsPbCl₃^[26]。

首先,要获得高效的稀土离子发射,就要实现钙钛矿晶格中稀土离子有效的掺杂。事实上,在传统的采用热注入法合成稀土掺杂量子点的过程中,稀土离子是过量引入的,既未保证稀土化合物材料有效溶解,也未保证其有效进入钙钛矿晶格。在合成 CsPbCl₃: Sm³⁺ 量子点的过程中,我们通过引入少量的乙醇,增加了反应溶液对 SmCl₃ 的溶解度和与表面配体间的配位,从而能够使更多的

Sm^{3+} 进入钙钛矿的晶格并占据铅的格位。如此获得的稀土掺杂 $\text{CsPbCl}_3:\text{Sm}^{3+}$ 量子点, 发光量子效率可以达到 85%, 且发光的颜色可以根据 Sm^{3+} 的颜色进行调控(图 3(a)~(b))。在此基础上, 我们采用反型器件结构, 获得了基于 Sm^{3+} 离子的电致发光。在电致发光中, 其颜色也是可以通过稀土离子的浓度进行调控的, 可以实现单一钙钛矿材

料的白色发光, 也可以实现红色发光(图 3(c))。在白光器件中, 根据光谱分解的结果, 蓝光成分来自于钙钛矿激子跃迁, 红光发射来自于 Sm^{3+} 的跃迁, 而绿光发射的贡献则主要来自钙钛矿缺陷态的发射^[26]。最优器件发光外量子效率为 1.2%, 亮度可达到 $1\,000\text{ cd}/\text{cm}^2$, 是报道时单一-基质白光器件的最好水平(图 3(d)~(e))。

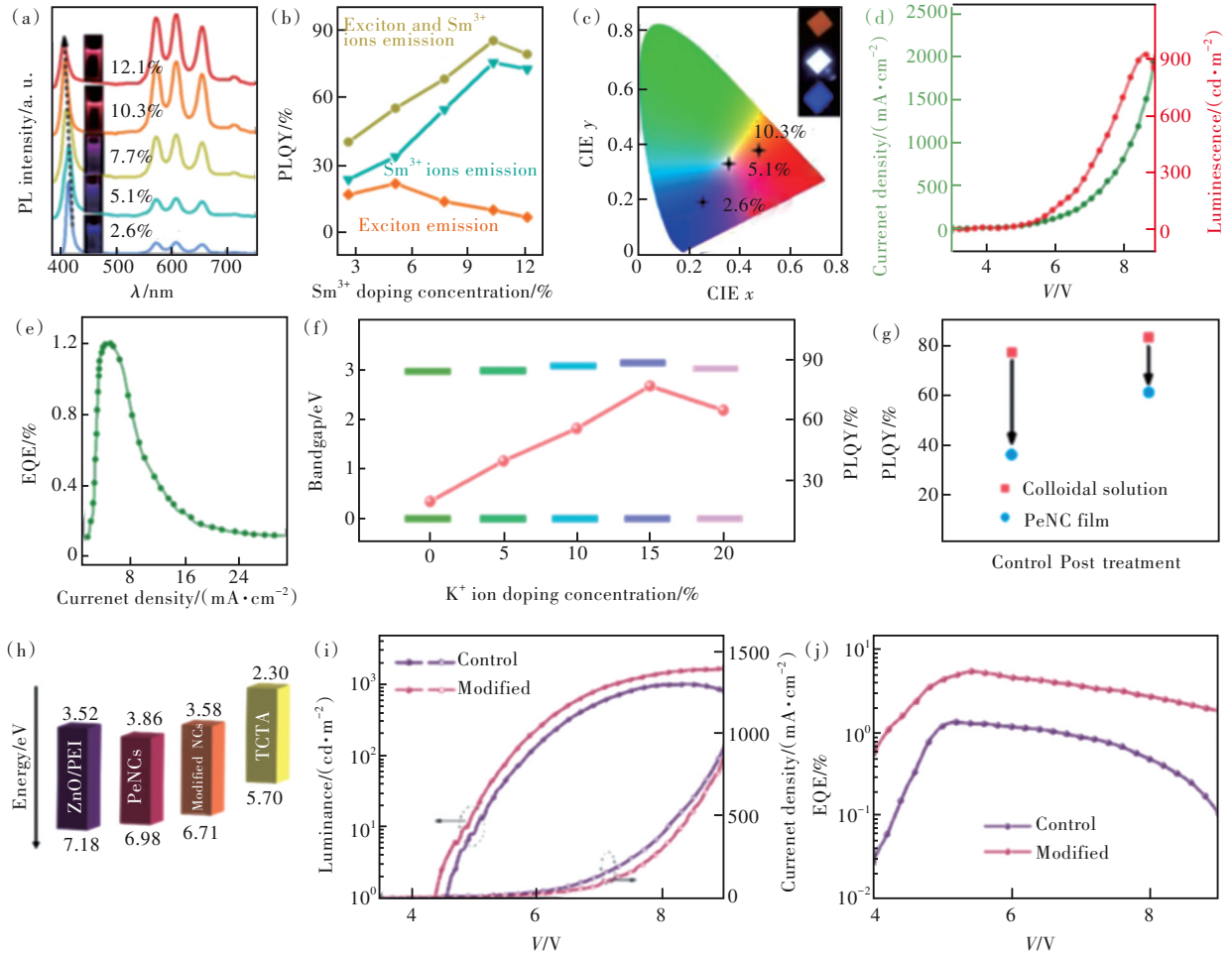


图 3 (a) 365 nm 激发下, 不同掺杂浓度的 Sm^{3+} 掺杂 CsPbCl_3 纳米晶的发射光谱; (b) 不同 Sm^{3+} 离子掺杂浓度的 PLQY; (c) 基于不同掺杂浓度的 Sm^{3+} 掺杂 CsPbCl_3 纳米晶的钙钛矿 LED 的 CIE 坐标; (d) ~ (e) 基于 5.1% Sm^{3+} 掺杂 CsPbCl_3 纳米晶的电流密度、亮度和 EQE-J 曲线^[26]; (f) 随着 K^+ 离子浓度增加, $\text{CsPbCl}_3:\text{Eu}^{3+}$ 的能带隙和相应的 PLQY; (g) 未加 CP 和加 CP 处理的纳米晶胶体溶液和相应薄膜的 PLQY; (h) 基于 Eu^{3+} 、 K^+ 共掺 CsPbCl_3 的 LED 结构示意图; (i)~(j) 基于 3.5% Eu^{3+} 离子掺杂浓度的 LED 的电流密度、亮度和 EQE-V 曲线^[54]。

Fig. 3 (a) Emission spectra of Sm^{3+} -doped CsPbCl_3 nanocrystals with different doping concentrations under 365 nm excitation. (b) PLQY with different Sm^{3+} ion doping concentrations. (c) CIE coordinates of perovskite LEDs based on Sm^{3+} -doped CsPbCl_3 nanocrystals with different doping concentrations. (d)~(e) Current density, brightness and EQE-J curves based on 5.1% Sm^{3+} -doped CsPbCl_3 nanocrystals^[26]. (f) As the concentration of K^+ ions increases, the energy band gap of $\text{CsPbCl}_3:\text{Eu}^{3+}$ and the corresponding PLQY. (g) PLQY of nanocrystalline colloidal solutions and corresponding films without and with CP treatment. (h) Schematic diagram of the LED structure based on Eu^{3+} , K^+ co-doped with CsPbCl_3 . (i)~(j) Current density, brightness and EQE-V curves of LEDs based on 3.5% Eu^{3+} ion doping concentration^[54].

除了有效掺杂之外, 钙钛矿激子与稀土离子间有效的能量传递还要满足 Förster-Dexter 理论,

即给体与受体光谱交叠的条件^[54]。在一般的 $\text{CsPbCl}_3:\text{Eu}^{3+}$ 纳米晶中, 激子的发射跃迁波长约为 408 nm,

与 Eu^{3+} 的高能激发态匹配程度较差(主要产生匹配的能级为 $^5\text{D}_3$ 能级),所以 Eu^{3+} 的发射相对贡献较小。为了调控钙钛矿激子发射的位置,使其与 $^7\text{F}_0-^5\text{L}_6$ 产生光谱交叠(中心发射波长 394 nm),我们在钙钛矿量子点中引入 K^+ 离子。研究表明,适量 K^+ 离子的引入可以产生阳离子的替代(替代 Pb 位和 Cs 位),使晶格常数变小,能带变宽,从而导致激子发射蓝移,与 $^7\text{F}_0-^5\text{L}_6$ 跃迁更加匹配。通过这种策略,我们获得了具有高效 Eu^{3+} 离子红光 $^5\text{D}_0-^7\text{F}_j$ 发射的量子点发光材料,最佳光致发光量子效率达到 79%(图 3(f))。在制备薄膜的过程中,我们引入表面螯合剂提高结晶质量,减少缺陷态对发光的影响(图 3(g))。采用其作为光发射层制备的电致发光器件,外量子效率可以达到 5.4%,亮度可以达到 $1\ 678\ \text{cd/m}^2$ (图 3(h)~(j))^[54]。

$\text{CsPbCl}_3:\text{Yb}^{3+}$ 的发光可以达到接近 200% 的光致发光量子效率。Ishii 采用一步法制备了高效的 $\text{CsPbCl}_3:\text{Yb}^{3+}$,并进一步采用反型结构制备了电致发光器件,器件的中心发射波长为 988 nm 的近红外发射,外量子效率可以达到 5.9%,输出功率为 $3\ 100\ \mu\text{W}\cdot\text{cm}^{-2}$ ^[55]。 Er^{3+} 的 1 540 nm 近红外发光可以在此基础上通过 Yb^{3+} 向 Er^{3+} 的能量传递来实现。最近,我们课题组制备了 $\text{CsPbCl}_3:\text{Yb}^{3+},\text{Er}^{3+}$ 钙钛矿薄膜,通过调控 Yb^{3+} 离子和 Er^{3+} 离子的浓度,获得了 80% 的总发光量子效率,其中 Er^{3+} 的发光量子效率约为 30%。采用反型器件结构制备了电致发光器件,发射波长主要集中在 1 540 nm,外量子效率约为 0.386%,输出功率密度可以达到 $120\ \mu\text{W}$ 。这是首次将稀土掺杂钙钛矿电致发光的波长拓展到光通讯的中心窗口区域。其发光量子效率和输出功率远远高于以往报道的基于 Er^{3+} 的稀土配合物电致发光器件^[56-57]。总之,稀土离子在钙钛矿中有效的掺杂、激子与稀土离子间高效的能量传递和抑制非辐射复合是获得电致发光的基础。稀土掺杂钙钛矿电致发光器件的研究仅仅是个开始,但是在电泵的光发射光源和红外发射光源方面,已经露出了尖尖角。目前,稀土掺杂器件在电光转换效率方面,还无法和非掺杂器件相媲美;由于离子迁移等共性的问题,器件的稳定性也尚待提高。随着研究的深入,器件的优化设计将使电致发光的效率和稳定性都得到提升。

2.4 压力发光

根据晶体场理论,一些稀土离子的发光光谱

随稀土离子占据的格位对称性而产生变化,如 Stark 劈裂数量不同、谱线位置移动等,是研究物质局域环境的敏感探针。其中, Eu^{3+} 离子的 $^5\text{D}_0-^7\text{F}_j$ 跃迁($J=0\sim 6$)是作为探针发光理想的选择之一^[57]。 $^5\text{D}_0-^7\text{F}_0$ 跃迁是电偶极跃迁,在任何晶场环境下都不产生劈裂。根据 J-O 理论,稀土离子的电偶极跃迁在一般条件下是禁戒的,只有当稀土离子占据非反演对称中心的格位时,才能够产生发射。而 $^5\text{D}_0-^7\text{F}_1$ 跃迁是磁偶极跃迁,最多可以劈裂为 3 条谱线;磁偶极跃迁不依赖于晶场环境。所以, $^5\text{D}_0-^7\text{F}_0/^5\text{D}_0-^7\text{F}_1$ 的比例可以反映 Eu^{3+} 离子所处的晶场对称性的变化;较大的 $^5\text{D}_0-^7\text{F}_0/^5\text{D}_0-^7\text{F}_1$ 荧光分支比意味着较低的局域对称性和由于对称性破缺所产生的更大幅度的电偶极跃迁。

我们课题组与吉林大学刘冰冰教授课题组合作,共同研究了在高压之下 $\text{CsPbCl}_3:\text{Eu}^{3+}$ 的结构和荧光变化行为^[49]。在压力光谱中,既可以观察到钙钛矿激子的发射,又可以观察到 Eu^{3+} 的 $^5\text{D}_0-^7\text{F}_j$ 特征发射(图 4(a))。有趣的是,激子的发射随着压力增大到 1.4 GPa 时,就几乎完全消失。而 Eu^{3+} 的 $^5\text{D}_0-^7\text{F}_j$ 发光,在 20 GPa 的高压下依然存在,成为“永不消逝的电波”。总体而言,在逐渐向钙钛矿施压的过程中, CsPbCl_3 钙钛矿量子点经历了两次相变,第一次相变(0~1.4 GPa)由本征 I 相到本征 II 相的转变,第二次相变(1.4~10 GPa)由 II 相向不定型相的转变。在这个过程中,钙钛矿的晶格逐渐呈现短程有序、长程无序的特征(图 4(b))。在整个结构变化的过程中,钙钛矿的晶格常数呈现先收缩而后膨胀的趋势。 Eu^{3+} 的 $^5\text{D}_0-^7\text{F}_j$ 总体发射强度先是随着压力的增加而增大,而后随着材料结构向不定型相的演化,总体荧光强度才逐渐下降。根据综合研究和理论计算的结果, Eu^{3+} 的发射强度增强主要是由于在压力作用下钙钛矿激子向 Eu^{3+} 更为有效的能量传递。根据 Förster-Dexter 理论,施主向受主的能量传递过程会受到施主中心的发射光谱与受主中心激发光谱的交叠程度以及施主与受主之间的间距等因素的影响。 $\text{CsPbCl}_3:\text{Eu}^{3+}$ 未施压时的激子跃迁在 408 nm 左右,这个发射位置与 Eu^{3+} 的高能激发态($^5\text{D}_3$)的匹配程度不是很好(中心激发波长 ~ 394 nm),所以能量传递效率较低。随着压力的最初增长,钙钛矿的晶格常数逐渐收缩(图 4(c)), CsPbCl_3 的能带逐渐增大,导致激子发射光谱向短波方向移动,使得 $^7\text{F}_0-^5\text{D}_3$

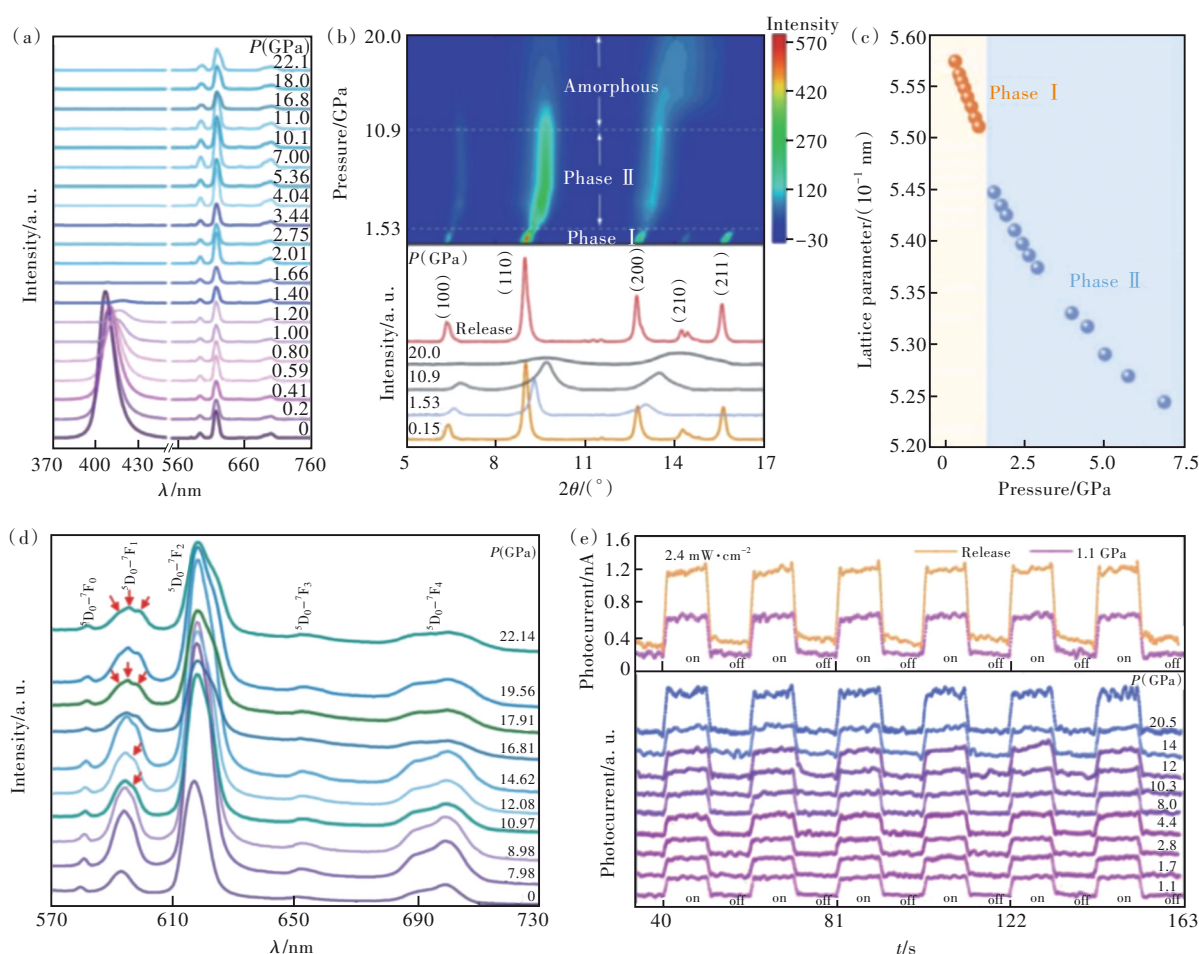


图4 (a)不同压力下, Eu^{3+} 掺杂 CsPbCl_3 量子点的发射光谱;(b)同步X射线衍射图样的强度等值线图;(c)室温下晶格常数随压力的变化;(d)不同压力下, Eu^{3+} 的 ${}^5\text{D}_0-{}^7\text{F}_j$ ($J=0\sim 4$)能级跃迁的发射光谱;(e) Eu^{3+} 掺杂 CsPbCl_3 量子点对360 nm紫外光的光电流随压力的变化^[58]。

Fig.4 (a) Emission spectra of Eu^{3+} -doped CsPbCl_3 quantum dots at different pressures. (b) Intensity contour plots of simultaneous X-ray diffraction patterns. (c) Variation of lattice constant with pressure at room temperature. (d) Emission spectra of ${}^5\text{D}_0-{}^7\text{F}_j$ ($J=0\sim 4$) energy level jumps of Eu^{3+} at different pressures. (e) Pressure dependence of photocurrent in Eu^{3+} -doped CsPbCl_3 quantum dots for 360 nm UV light^[58].

激发跃迁与激子发射跃迁的匹配程度更好,激子态向 Eu^{3+} 的能量传递过程更为高效,所以激子发射强度逐渐减小,而 Eu^{3+} 的 ${}^5\text{D}_0-{}^7\text{F}_j$ 发射逐渐增强。同时,随着压力增大,施主与受主离子之间的间距变小,对能量传递速率也有一定的促进作用。在 CsPbCl_3 量子点发生相变的整个过程中, ${}^5\text{D}_0-{}^7\text{F}_0/{}^5\text{D}_0-{}^7\text{F}_1$ 的荧光比例逐渐增加(图4(d)),这反映出 Eu^{3+} 所处的格位由高反演对称中心向低反演中心演化,由有序向无序演化。需要指出的是,经过20 PGa施压后的量子点材料,在制备成光电器件后具有较好的光电响应特征(图4(e)),说明材料即使在不定型的状态下,依然保持了良好的半导体属性^[58]。

目前,虽然关于钙钛矿量子点的高压研究已

有很多文献报道^[59-62],但是关于稀土掺杂量子点的研究却寥寥无几。但这依然可以给我们带来一些新的启示:(1)高压制备条件是获得高效的稀土掺杂钙钛矿量子点发光的一种有效途径;(2)在常态下的量子点合成过程中,也可以通过合成条件的改变,调控量子点向与高压下特征相似的结构转变,获得更为有效的掺杂离子发光。

3 稀土掺杂与钙钛矿太阳能电池

3.1 稀土荧光转换材料应用于钙钛矿器件

在太阳能电池中,受半导体光伏材料能带和固有光学属性的限制,器件对光谱的响应范围都是相对有限的,这是所有光伏器件面临的共性问题。首先,半导体材料的光学带隙决定了长波吸

吸收截止边(E_g),长于这个波长的光不会产生光电响应。硅太阳能电池的吸收截止边约为 1 100 nm,钙钛矿太阳能电池的吸收截止边取决于钙钛矿材料的组分。在电池中钙钛矿材料的一般组分为(MA,FA)Pb(Br,I)₃,阳离子中FA的组分和阴离子中I的组分增多,都会导致响应范围红移,但也会导致材料和器件的稳定性变差^[63-64]。对于一般的铅卤化物钙钛矿,吸收截止边为 800~850 nm。在短波方向(300~400 nm),几乎所有的半导体光伏材料都具有超强的捕光能力,但是吸收仅仅停留在材料的表面层次而不能由表及里,因此更多的是产生表面热损耗,而不是产生光电流^[65]。因此,通过紫外到可见及近红外荧光转换(下转换或下转移过程)、红外到可见荧光转换(上转换过程)也就成为电池设计的一种策略。一般来说,这种荧光转换材料既可以设计在电池的电极外面,也可以设计在电池的內部。设计在电池外面的优点是对电池的电气性能几乎没有影响,只需考虑对电池光学性能的影响。而设计在电池的內部,问题则更加复杂;既要考虑对器件光学性能的影响,又有考虑对器件电气性能的影响^[63-67]。器件内部引入的荧光材料中,绝大部分都是引入到正型器件的电子修饰层,或者反型器件的空穴修饰层,也有一些工作是将荧光转换层作为单独的一层或者引入到钙钛矿层内部^[68-69]。

对于发光的电介质材料(绝大部分稀土发光材料都是电介质材料),大量引入或者引入层过厚,都会导致器件的电阻增大,从而引起器件效率的下降。荧光转换材料适量的引入则可能会提高载流子输运的能力^[70]。如适量引入可以诱导载流子输运层或者钙钛矿层结构更加致密,结晶性增强,缺陷态密度减少,缺陷态复合降低;也可以降低钙钛矿层与载流子修饰层之间的势垒,减少载流子的界面聚集和界面复合等^[71-72]。在光学方面,除了荧光转换作用外,一些发光纳米离子的引入则可以起到对光吸收层捕获能力的散射增强作用,从而提高光电转换效率^[73]。总体而言,荧光转换层对器件光电转换效率的提升能力,对于紫外到可见荧光转换层而言,置于器件的外部一般可以使光电转换效率提升 0.3%~1.0%,这是由于纯粹的荧光转换作用的结果。通常来讲,从对器件参数的影响来考虑,将荧光转换层置于电极之外只影响器件的短路电流,而对器件的开路电压

和填充因子几乎没有影响。紫外光谱通常只占整个太阳光谱的 5% 左右(300~400 nm),假定原来的器件在这一波段完全没有光伏响应,且这些光能够被高效地转换为可见光(转换效率为 100%),理想情况下对 400~800 nm 响应的钙钛矿效率的相对提升也仅仅 10% 左右;考虑到 FTO 等电极材料对这一波段光的吸收作用,荧光转换材料的量子效率通常情况下远低于 1,且对紫外光难于实现完全的转换以及荧光转换层对其他波段光的透过率的影响等因素,这只是在理想状况下才能实现的。而由于多种光学、电学效应共同作用的结果,将荧光转换层置于器件的内部,可能使器件的光电转换效率更大程度地提高,有些实验可以使器件效率提升 2.0% 以上^[74]。在器件内部,荧光转换层的引入对于器件的短路电流、开路电压和填充因子等微观参数都有影响,是“综合治理”的结果。

红外光谱占整个太阳光谱的 50% 左右,能量主要分布在 800~3 000 nm 范围内,如果能够有效地将其转换为太阳能电池可以利用的可见光,则对效率的提升会相当可观,但是毒舌地说,这也是很难做到的。在上转换荧光转换材料应用于钙钛矿电池研究方面,人们将上转换材料置于器件的内部,观察到了不同程度的光电转换效率提高,即使是在单一太阳能常数下^[66]。应该指出的是,根据系统深入的研究结果,上转换荧光转换层对各种电池中光电转换效率提升的主要原因是来自于荧光纳米粒子对光的散射增强作用(在标准太阳能常数下),而非荧光转换引起的可见光增强作用^[75]。这主要是由于目前所报道的上转换材料,发光的给体和受体都来自稀土离子的 4f-4f 跃迁,在进行太阳能电池应用时存在如下问题:(1)由于发光中心密集的能级以及由此产生的非辐射跃迁过程,发光的量子效率通常较低(1%~10%),50 nm 以下的纳米尺度发光材料通常比体材料还要低一个数量级左右(0.1%~1%);另外,上转换发光的量子效率是一个功率依赖的函数。在弱光条件下,其发光量子效率比一般条件下测量到的还要显著下降。(2)稀土离子的吸收截面为 10^{-19} ~ 10^{-18} cm²,这意味着在器件允许的厚度下(钙钛矿电池有源层的一般厚度为 400~500 nm,电极修饰层的厚度一般小于 100 nm),从光捕获能力上很难达到对红外光的有效利用。(3)一般来讲,荧

光转换层所采用的稀土离子的激发跃迁为窄带跃迁,一般只能转换太阳能谱中极少一部分波长的光。所以,要获得对光电转换效率提升能力贡献很大的材料,这些问题必须逐一解决。

在各种荧光转换材料的钙钛矿器件应用中,我们课题组曾进行了大量的探索和尝试。在下转移材料的应用中,我们尝试过稀土纳米晶材料如 $\text{YVO}_4:\text{Bi}, \text{Eu}^{3+}, \text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}, \text{NaYF}_4:\text{Ce}^{3+}, \text{Tb}^{3+}$ 等, $\text{ZnS}:\text{Mn}^{2+}$, 稀土配合物材料(Eu^{3+} 配合物), 碳点材料, 钙钛矿量子点 CsPbCl_3 材料及一些掺杂和过渡金属钙钛矿量子点材料, 都使钙钛矿太阳能电池的光电转换效率获得了不同程度的提高^[73,76-78]。也尝试过各种不同的方法, 包括“自上而下”的物理制备方法(如激光溅射、磁控溅射、电子束蒸发)和“自下而上”的胶体化学制备方法^[77,79-80]。其中, $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ 材料是陷阱捕获材料, 具有荧光

存储功能。我们采用自上而下的激光溅射方法, 将其沉积到钙钛矿器件内部, 位于 TiO_2 和钙钛矿层之间(图5(a)), 首次获得了具有电流存储功能的钙钛矿太阳能电池。这个含义是当太阳光停止辐照后, 电池依然可以通过存储功能发电。当然, 这也只是个“概念股”, 距离实际应用还很遥远^[68]。在实验上, 当这一层的厚度小于 100 nm 时, 可以使光电转换效率略有提升(图5(b))。而由于其电介质的属性, 电池的阻抗会随着引入层厚度的增加而显著下降。应该指出的是, 这些荧光转换层的引入, 除了对效率的提升之外, 对太阳能电池的光照稳定性提升很大, 且具有普遍性(图5(c))。因为一般情况下, 高能量的紫外光照会引起光伏材料以及电极修饰材料(如 TiO_2) 处于“激发态”, 易于发生氧化还原反应而降解, 荧光转换层的引入降低了这种降解反应的发生。

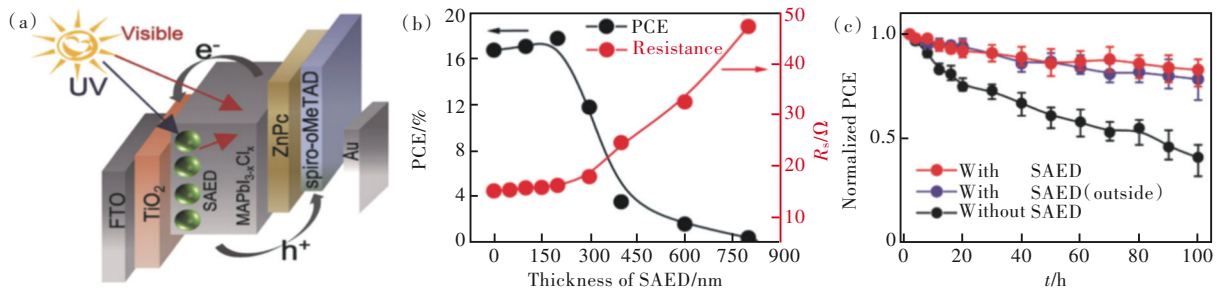


图5 (a)基于 $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ 的 PSCs 结构示意图; (b)基于不同 $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ 厚度的器件的 PCE; (c) 365 nm 紫外光照射下, 对照器件内部/外部引入 $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ 薄膜的 PSCs 的稳定性。紫外线的强度估计为 $23 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$ ^[77]。
Fig.5 (a) Schematic structure of PSCs based on $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$. (b) PCE of devices based on different $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ thicknesses. (c) Stability of PSCs with internal/external introduction of $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ films under 365 nm UV light irradiation, control devices. The intensity of UV light was estimated to be $23 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$ ^[77].

在上转换荧光转换层方面, 我们主要是将具有局域场调控能力的上转换材料, 如贵金属调控的核壳结构材料、半导体表面等离子体调控的纳米材料以及“有机天线”敏化的上转换材料, 引入到钙钛矿电池器件的内部或者电极外面, 来提升材料本身的荧光转换能力和钙钛矿电池的光电转换效率^[81]。这些材料都直接或间接地增强了上转换纳米晶对红外激发光的捕获能力。需要指出的是, 根据实验结果, 即使是采用局域场调控的材料, 在标准太阳能常数下, 上转换荧光层对光电转换效率的提升程度也仅仅能达到 0.5%~1% 左右^[82]。在聚光的太阳能电池中, 上转换发光过程对太阳能效率的提升会更为显著, 因为上转换发光是非线性过程, 效率是随着激发光密度的增加而线性增长的。另外, 我们尝试过将基于局域场

增强效应的上转换荧光材料置放在透明阴极的外面^[83], 这会使上转换材料局域场增强的设计更为有效, 光电转换效率的提升程度更为有效; 同时, 对于器件来讲还起到外封装的作用, 从而提升器件的抗水氧能力。当然, 这种设计也是“杀敌一千自损八百”的勾当, 因为这样的设计需要透明电极, 采用透明电极的器件初始效率会比标准电极的效率降低到 80%~90% 左右^[84]。

总之, 采用荧光上下转换的方法提升钙钛矿电池效率的策略, 在实验室中是可以实现的, 但是还难于达到理论预测的高度。主要的原因是现有的上、下转换材料还存在难于解决的自身问题; 而下转移发光材料针对的紫外到可见荧光转换, 本身所针对的能谱转换范围是非常有限的。稀土荧光材料的发展速度已经跟不上钙钛矿电池“一日

千里”的发展速度,所以,在钙钛矿电池的武林世界里,它只是个“扫地僧”,“非主流”的一种存在。需要指出的是,最近我们在钙钛矿电池中,引入具有红外响应的有机异质结或半导体量子点,结合贵金属的散射增强,成功拓展了钙钛矿电池在红外波段的响应^[85-87]。

3.2 稀土掺杂对电极材料的能带调控

在钙钛矿电池中,正型电池的标配为金属阳极(ITO, FTO),电子修饰层(多采用TiO₂或SnO₂),钙钛矿层,空穴修饰层(Spiro)和阴极(Au, Ag)。在早期的工作中,以TiO₂作为电子传输层的工作居多。TiO₂与钙钛矿层的导带匹配,并非是尽善尽美的,这使得电子在钙钛矿层与TiO₂层的界面较容易产生聚集和复合的过程。掺杂可以实现对TiO₂等电子修饰材料导带的微调,使其与钙钛矿的能

带更为匹配,也可提供中间能级,实现钙钛矿层与电极势垒间的连续调变,从而提高载流子输运能力^[88-89]。在早期的工作中,我们研究了Sm³⁺、Eu³⁺掺杂对电子修饰层输运能力的调控作用(图6(a));后来,我们又系统研究了各种不同的稀土离子的引入对TiO₂层电子输运能力的影响(图6(b)),发现几乎所有的稀土离子引入对电池的光电转换都具有不同能力的提升作用。其中,Gd³⁺离子的引入对电子输运能力的提升最为显著,并且采用第一性原理对其进行了理论计算(图6(c)~(d)),理论与实验相符合^[89]。值得说明的是,除了采用稀土掺杂调控载流子输运之外,我们还采用过二维材料TiC_x、Ti₅Nb₂、碳纳米管等和Cu_{2-x}S等不同维度的材料,对电子修饰层和空穴修饰层进行调控,提高载流子输运能力和器件的光电转换性能^[90-91]。

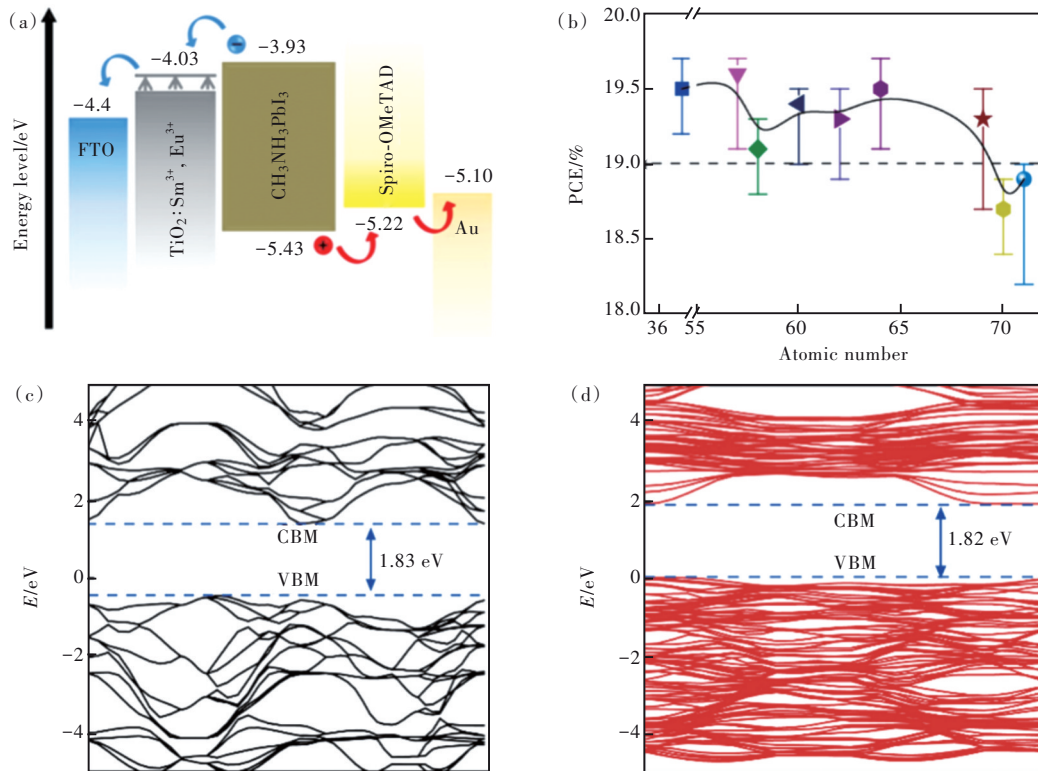


图6 (a)PSCs能级图;(b)镧系离子掺杂TiO₂的PSCs的PCE;(c)~(d)未掺杂和Gd³⁺掺杂TiO₂的能带结构^[89]。

Fig.6 (a)Energy level diagram of PSCs. (b)PCE of PSCs with lanthanide ion-doped TiO₂. (c)~(d)Energy band structure of undoped and Gd³⁺-doped TiO₂^[89].

3.3 稀土离子掺杂的钙钛矿薄膜与光电器件

稀土离子、过渡金属掺杂或表面修饰不仅仅对钙钛矿量子点材料的发光性能具有显著影响,同时也对钙钛矿太阳能电池的光电性能和稳定性具有显著的影响。在以往的工作中,我们在(MA, FA)Pb(Br, I)₃薄膜制备的钙钛矿电池中引入Bi³⁺离子,不仅提高了器件的光电效率(图7(a)),而

且提高了材料的容忍因子和结构稳定性,阻止了钙钛矿材料分解反应的发生,尤其是高温下的分解。Bi³⁺离子的引入可以使钙钛矿器件在80℃的温度下稳定使用的时间由数十小时达到20d以上(图7(b))^[92]。基于MAPbI₃吸收层的太阳能电池可以拓展红外光谱响应,但是由于MAPbI₃易于分解,影响器件的光电转换效率和使用寿命。2020

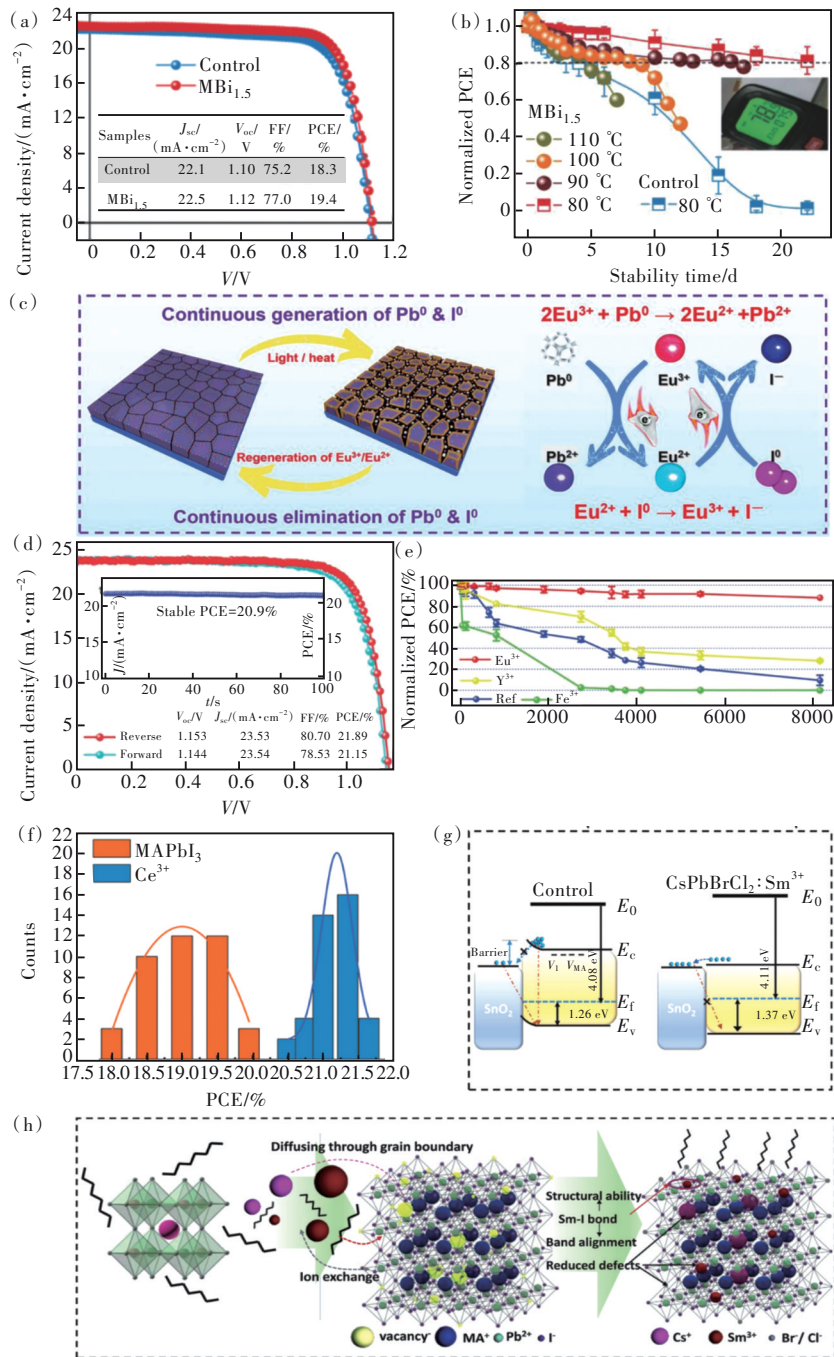


图 7 (a)Bi³⁺修饰前后PSCs在模拟AM 1.5光照下的J-V曲线;(b)对照和改性后的器件在80 °C退火后的热稳定性^[92];(c)循环消除Pb₀、I₀缺陷和Eu³⁺-Eu²⁺金属离子对再生的机理图;(d)J-V曲线,稳定的输出(在0.97 V下测量),0.15% Eu³⁺最优器件的参数;(e)加入0.15%不同[M(acac)₃(M = Eu³⁺, Y³⁺, Fe³⁺)]的MAPbI₃(Cl)钙钛矿基PSCs在惰性条件下的长期稳定性研究^[93];(f)MAPbI₃和MAPbI₃:xCe³⁺(x=0.5%)器件的效率分布;(g)对照器件和CsPbBrCl₂:Sm³⁺器件的能带结构图;(h)MAPbI₃钙钛矿晶体缺陷示意图和CsPbBrCl₂:Sm³⁺修饰钙钛矿晶体结构示意图^[78]。

图 7 (a)J-V curves of PSCs under simulated AM 1.5 light before and after Bi³⁺ modification. (b)Thermal stability of control and modified devices after annealing at 80 °C^[92]. (c)Mechanistic diagram of regeneration by cyclic elimination of Pb₀, I₀ defects and Eu³⁺-Eu²⁺ metal ions. (d)J-V curve, stable output(measured at 0.97 V), 0.15% Eu³⁺ optimal device parameters. (e)Long-term stability study of MAPbI₃(Cl)-based chalcogenide PSCs added with 0.15% different [M(acac)₃(M = Eu³⁺, Y³⁺, Fe³⁺)] under inert conditions^[93]. (f)Efficiency distribution of MAPbI₃ and MAPbI₃:xCe³⁺(x=0.5%) devices. (g)Energy band structure diagrams of control devices and CsPbBrCl₂:Sm³⁺ devices. (h)Schematic diagram of MAPbI₃ perovskite crystal defects and CsPbBrCl₂:Sm³⁺ modified perovskite crystal structure^[78].

年,北京大学周欢萍教授和严纯华院士团队在基于 MAPbI₃ 薄膜的电池中,引入 Eu³⁺ 和 Eu²⁺ 价态共存的体系(图 7(c)),通过可逆反应的调控,阻止了解析反应的发生,使 MAPbI₃ 基钙钛矿器件的效率达到 21% 以上,器件的使用时间达到 1 000 h 以上(图 7(d)~(e)),相关结果发表在 *Science* 上,成为通过稀土引入调控钙钛矿电池光电性能的先驱性工作^[93]。此后,人们发现其他的一些稀土离子如 Nd³⁺ 也对 MAPbI₃ 钙钛矿薄膜和电池的稳定性具有“镇定剂”的作用^[94]。我们课题组系统研究了各种不同稀土离子的引入对 MAPbI₃ 电池光电性能的影响,包括 Ce³⁺、Eu³⁺、Nd³⁺ 等,最后发现,同其他的稀土离子相比,Ce³⁺ 离子的引入可以使电池的光电转换性能具有更大程度的提升(图 7(f))。这是因为,Ce³⁺ 离子具有多种调控作用^[86]。我们也将稀土掺杂的无机钙钛矿量子点(CsPbCl₃:Sm³⁺ 等)引入到钙钛矿层,实现多功能的修饰和调控(图 7(g)~(h))^[78]。首先,稀土掺杂钙钛矿量子点的引入可以提高钙钛矿层的结晶质量和晶粒尺寸,减少钙钛矿薄膜中的缺陷,这对光学、电学性能都有不同程度的提升,表现在可以同时提高短路电流和开路电压;其次,掺杂钙钛矿量子点可以调控钙钛矿层的能带位置和费米能级,提高开路电压和填充因子;最后,稀土离子和钙钛矿薄膜中未配位的阴离子如 I⁻ 可以成键,其结合能远远高于 Pb²⁺ 离子与 I⁻ 离子的结合能,这就导致材料的结构稳定性增强;最后,在量子点中存在一些残存的表面基团,如油胺、油酸等,与钙钛矿中的阳离子配位,可以增强钙钛矿电池的抗水氧能力。由此,我们获得的电池效率超过 23%^[78]。类似地,一些其他基于稀土作为主体 B 位离子的量子点也对钙钛矿层具有多功能修饰作用,如 CsEuBr₃ 也对钙钛矿太阳能电池具有多功能修饰作用,提高器件的光电转换效率和稳定性,尤其是在提高器件的开路电压方面,具有非常重要的贡献^[95]。

最近,在提高器件的抗氧化能力方面,我们还采取向自然学习的策略。在制备钙钛矿薄膜的过程中,将天然的抗氧化剂番茄红素与钙钛矿的前驱体共混,制备出高稳定、高效率的基于 FAPbI₃ 薄膜的光电器件^[96]。

4 稀土掺杂与钙钛矿光电器件

4.1 基于上转换过程的窄谱带红外光电探测器

光电检测是半导体的绝对权威,“不容染指”,

但是还是被稀土钻了空子。绝大多数的稀土光学材料为电介质材料,所以一般不能直接实现光电检测的功能。闪烁体荧光检测的原理是稀土光学材料吸收高能射线,转换为可见光。可见光信号再被 Si 探测器接收,产生光电响应,通过光电信号就可以对高能射线的辐照剂量进行间接的检测^[97]。这种原理不仅可以用来检测高能射线,最近也被发扬光大,用来检测特殊波长的红外光。例如,利用传统的稀土上转换发光材料 NaYF₄:Yb³⁺,Er³⁺ 或 NaYF₄:Yb³⁺,Tm³⁺,可以将 980 nm 的红外光转换为可见光和紫外光,再被具有光电响应能力的半导体材料(如钙钛矿/石墨烯)吸收,使半导体发生由价带到导带的跃迁,再通过电极收集可迁移的自由载流子(导带的电子和价带的空穴),就可以“借鸡生蛋”进行 980 nm 红外光的光电检测了^[87,98-100]。一些稀土离子本征跃迁产生的红外发射波长,如 Nd³⁺ 的 808 nm 吸收波段、Er³⁺ 的 1 540 nm 吸收波段等,都是可以采取相似的方法进行检测的^[101-102]。因为稀土离子的跃迁就是窄带跃迁,所以探测到的红外光电信号也自然是窄带的。这可以避免由宽带探测器通过选通滤光片实现窄带探测时,产生即使引入高端的截止滤光片也难以消除的信号串扰。当然,这种探测器件也要区分由稀土离子跃迁产生的光电信号(E_{re})和钙钛矿自身的带间跃迁($E > E_g$)产生的信号(借助钙钛矿下的蛋和遗传学上钙钛矿自己下的蛋),但是这种区分是相对简单和容易实现的,因为我们可以通过钙钛矿材料带隙的调控来实现稀土红外跃迁和钙钛矿跃迁间大的 Stokes 位移。这类器件的探测能力(D)可以达到 $10^8 \sim 10^{14}$ Jones,与器件结构设计的关系很大,如果简单地在上述转换/半导体复合材料的基础上加电极进行检测,一般 D 值都不会很高。如果效仿电池的结构,在阴阳电极和光捕获层之间引入电子修饰层和空穴修饰层,则会大大提高载流子的输运收集能力,从而提高探测的 D 值。在我们的探测器件结构设计中,多采用金属、半导体表面等离子体局域场调控的策略,实现对光电信号的放大,所提器件的响应电流密度和 D 值都会较高,一般可以达到 $10^{12} \sim 10^{13}$ Jones^[103-104]。采用特殊的核壳结构纳米材料设计,也可以同时实现多波长红外光的检测,例如,我们最近采取核壳复合结构纳米材料的设计,实现了对 808, 980, 1 540 nm 波长红外光的同时检测(图

8(a)~(b))^[39];利用Au的表面等离子体增强作用和微纳米透镜对红外光的汇聚作用对光信号进行放大,可以产生 $10^3\sim 10^4$ 的荧光增强作用(图8(c)~(d))。在此基础上制备的光电器件,对多个红外波长都可以达到 10^{13} 的探测能力^[94]。为了实现808, 980, 1 540 nm不同波段的光可区分的检测,我们采取了脉冲光频率的调制策略,不同的脉冲光频率可以实现对发射波长的调控,从而可以实现对探测光波长的区分(图8(e)~(f))^[49]。这种多频道的检测有望通过单一的器件对不同的目标进

行追踪,在军事领域具有潜在的应用价值。采用稀土跃迁的光电探测器,探测过程的响应时间一般和稀土离子的跃迁寿命相当,为数百微秒到几个毫秒的量级。理想情况下,响应电流与功率间的依赖关系与功率的平方成正比。但是,由于上转换材料的泵浦饱和和效应以及光电响应材料中缺陷态的存在对自由载流子的再捕获过程,一般的功能依赖关系都会小于平方关系,甚至很多时候呈现线性或亚线性关系。在二维Yb³⁺离子CsPbCl₃掺杂钙钛矿材料中,由于较低的缺陷态密度和

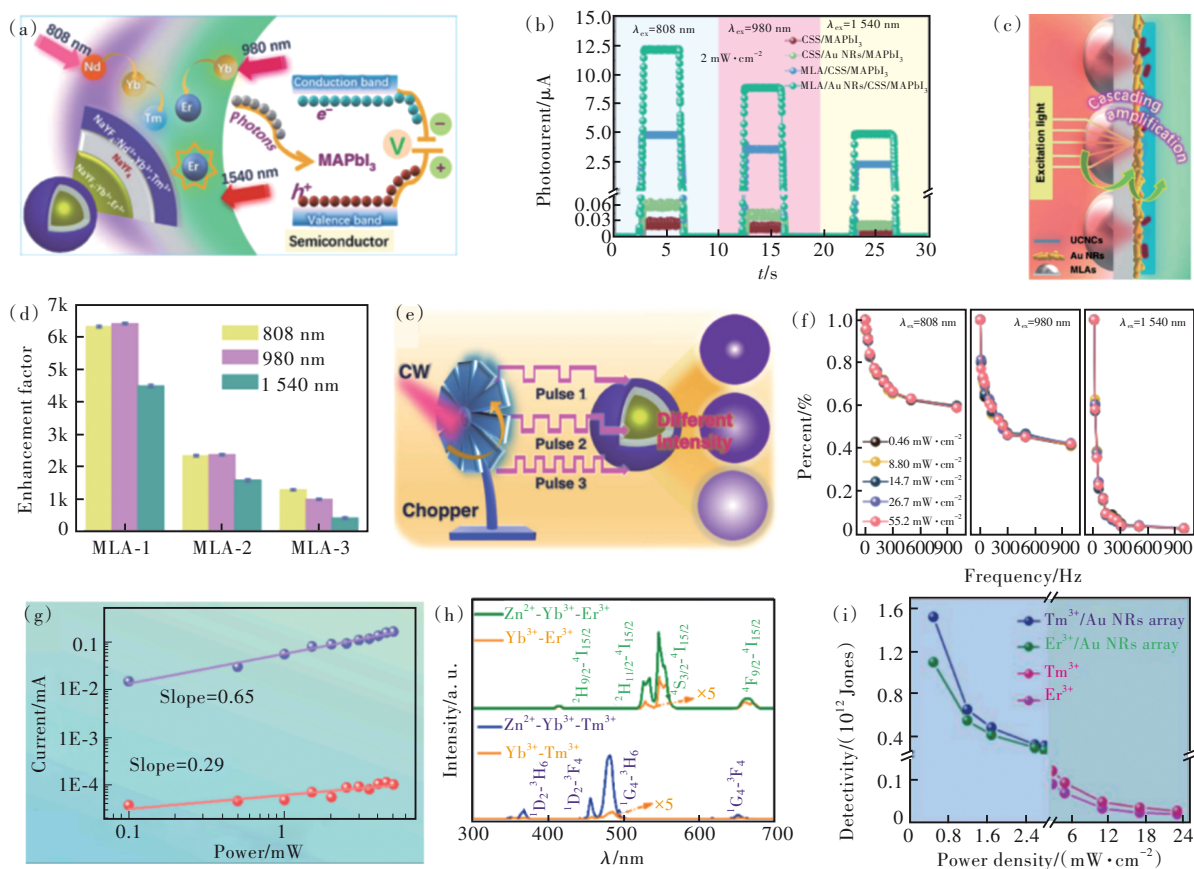


图8 (a)光电探测器装置的原理图;(b)在808,980,1 540 nm波长,功率密度为 $2\text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ 的激励下,样品的光电流;(c) UCNCs级联放大示意图;(d) MLA/CSS UCNC复合材料在808,980,1 540 nm激发光下的增强因子,激发功率密度为 $2\text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$;(e)改变激励光频率,发射谱依赖于激发频率的机理示意图;(f)改变激励功率密度时,上转换发光的相对强度变化^[49];(g)在400 nm和980 nm下,Yb³⁺掺杂纳米片基探测器的光电流随照明强度的变化而变化^[105];(h)未掺杂和掺杂Zn²⁺的CsPbF₃:Yb³⁺-Tm³⁺/Er³⁺在980 nm光激发下的发射光谱^[106];(i)980 nm光照下,CsPbF₃:Zn²⁺-Yb³⁺-Er³⁺/Tm³⁺加和不加Au NRs阵列的探测率^[107]。

Fig.8 (a) Schematic diagram of the photoelectric detector device. (b) The photocurrents of the samples at 808, 980, 1540 nm with a power density of $2\text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ excitation. (c) UCNCs cascade amplification diagram. (d) Enhancement factors of MLA/CSS UCNC composites under 808, 980, 1 540 nm excitation light, the excitation power density is $2\text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$. (e) Schematic diagram of the mechanism of changing the excitation light frequency and the dependence of the emission spectrum on the excitation frequency. (f) Relative intensity change of upconversion luminescence when changing the excitation power density^[49]. (g) Photocurrent of Yb³⁺-doped nanosheet-based detectors varies with illumination intensity^[105]. (h) Emission spectra of undoped and Zn²⁺-doped CsPbF₃: Yb³⁺-Tm³⁺/Er³⁺ under 980 nm optical excitation^[106]. (i) Detection rates of CsPbF₃: Zn²⁺-Yb³⁺-Er³⁺/Tm³⁺ arrays with and without Au NRs under 980 nm illumination^[107].

载流子迁移率,我们观察到了 980 nm 光电响应与输入功率间的平方关系(图 8(g))^[105]。

除了钙钛矿材料与稀土上转换材料的复合之外,在钙钛矿或其他半导体材料中掺杂上转换发光中心是另外一种获得红外光电探测模式的方法。在稀土离子 Yb、Er 共掺杂的溴基和碘基的卤化物钙钛矿中(CsPbCl₃或 CsPbI₃),我们进行过上转换发光的研究。但是遗憾的是,在这些材料中我们几乎很难观察到肉眼可鉴的上转换发光,当然也难于实现高灵敏的光电探测。为了克服上面的问题,我们制备了能够产生上转换发光的 CsPbF₃:Yb,Er 钙钛矿量子点,它的带隙约为 4.1 eV。通过 Zn 离子的共掺杂,材料的缺陷态密度减小了近 1 个数量级,上转换发光强度大幅度提高(图 8(h))。利用其作为光电探测材料,我们制备了具有更高响应能力的光电探测器(图 8(i)),D 值可以达到 10¹³ Jones 以上^[106-107]。值得注意的是,这类掺杂材料的红外光电响应机制与复合材料具有本质的不同。在这类掺杂材料中,稀土离子的

电子通过双光子或多光子过程由基态被泵浦到高能级的激发态,因为激发态的电子非常靠近钙钛矿导带的位置,可以通过热激活过程被直接激发到导带,从而产生光电流。这个过程可以通过温度依赖的光电响应得到间接的佐证。一般的光电探测器光电流会随着温度的升高而显著下降,而这类稀土掺杂钙钛矿探测器光电流随着温度的升高呈现指数上升的趋势,适合在比常温更高的环境下进行信号的检测^[107]。

4.2 基于 5d 组态与钙钛矿耦合的深紫外光电探测器件

对于非掺杂的铅卤化物钙钛矿半导体材料,光电探测的波长可以覆盖从可见到紫外的波段(300~800 nm)。对于更短波长的紫外光,如日盲深紫外区域的探测(200~300 nm),同红外光的探测一样,非掺杂钙钛矿则显得有些力不从心。具有 4f-5d 跃迁的稀土材料与铅卤化物钙钛矿的结合可以将钙钛矿的光电检测范围拓展到紫外区域。例如,CsPbX₃:Ce³⁺(X=Cl,Br,I)材料通过 Ce³⁺

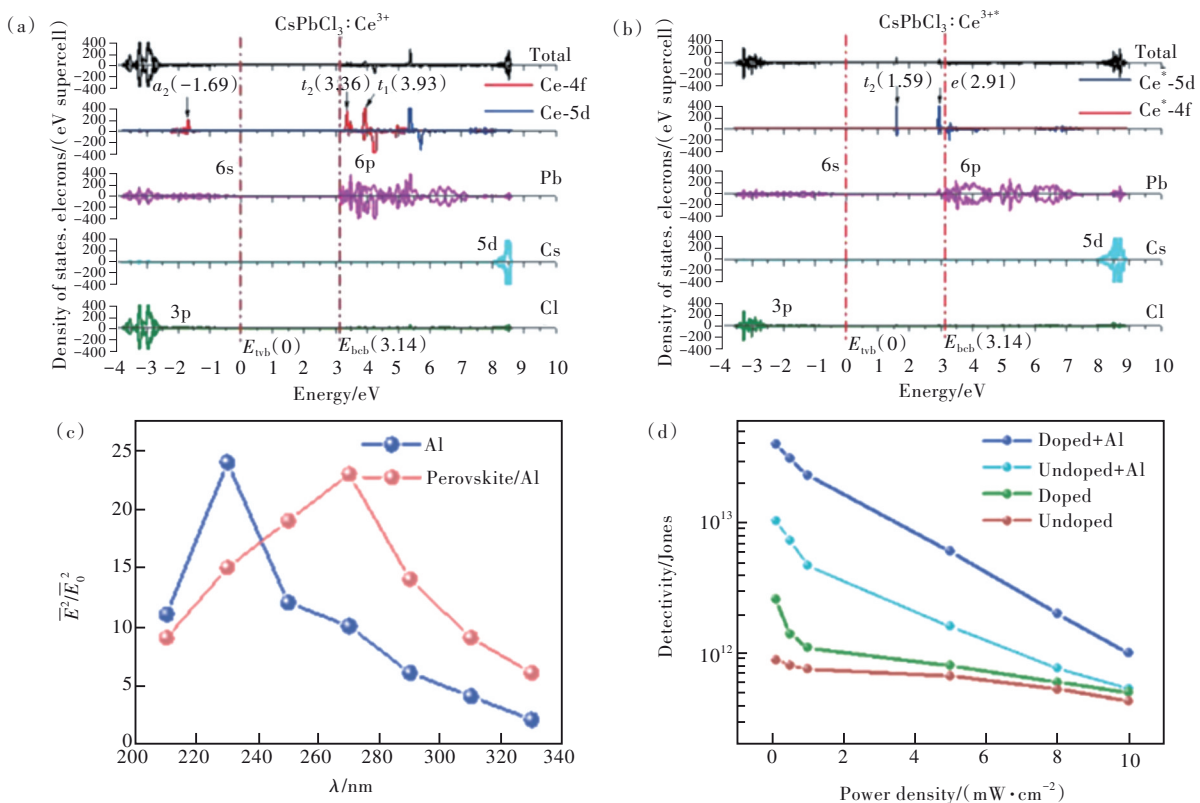


图 9 (a)~(b)Ce³⁺、Ce³⁺-掺杂 CsPbCl₃的态密度(DOS)计算图;(c)模拟 Al膜和 CsPbCl₃:Ce³⁺/Al杂化膜的波长依赖平均电场强度;(d)光电探测器的探测能力^[108]。

Fig.9 (a)–(b)Calculated density of states (DOS) for Ce³⁺, Ce³⁺-doped CsPbCl₃. (c)Average electric field intensity dependent on wavelength of the simulated Al membrane and CsPbCl₃:Ce³⁺/Al hybrid membrane. (d)Detection capability of photoelectric detectors^[108].

的 5d 电子组态与钙钛矿能带间的耦合, 可以大大增强钙钛矿在深紫外区域的吸收能力, 从而提升相应范围的光电响应能力。通过半导体能带的第 一性计算表明(图 9(a)~(b)), 掺杂铅卤钙钛矿材料在这一区域的吸收跃迁主要来自于钙钛矿的价带与 Ce³⁺ 离子的 5d 电子组态间的跃迁。这一跃迁

表 2 稀土离子掺杂钙钛矿在光电器件中应用的典型例子

Tab. 2 Typical examples of rare earth ion doped perovskite materials used in optoelectronic devices

稀土掺杂钙钛矿做电池的光转换层							
年份	激发波长/nm	宿主	掺杂离子	PLQY/%	应用	参考文献	
2018	365	CsPbCl ₃	Yb ³⁺	164±7	太阳能聚光器	[109]	
2018	365	CsPb(Cl _{1-x} Br _{1-x}) ₃	Yb ³⁺	138	太阳能聚光器	[110]	
钙钛矿太阳能电池							
年份	宿主	掺杂离子	PCE/%	J _{sc} /(mA·cm ⁻²)	V _{oc} /V	FF/%	参考文献
2018	MAPbI ₃	Eu ²⁺	16.700	21.50	1.020	76.40	[111]
2018	CsPbI ₂ Br	Eu ³⁺	13.710	14.63	1.223	76.60	[112]
2019	CsPbI ₂ Br	Eu ³⁺	15.250	15.44	1.250	79.00	[113]
2021	CsPbI ₂ Br	Eu ³⁺	12.100	15.30	1.130	70.50	[114]
2018	CsPbBr ₃	Sm ³⁺	10.140	7.48	1.594	95.10	[115]
2018	CsPbI ₃	Eu ³⁺	12.000	11.10	0.898	68.00	[116]
2020	CsPbI ₂ Br	La ³⁺	8.030	11.66	1.120	61.24	[117]
2020	MAPbI _{3-x} Cl _x	Sc ³⁺	20.630	20.88	1.134	83.80	[118]
2019	MAPbI ₃	Nd ³⁺	21.150	24.33	1.040	83.60	[119]
2018	GAPbI ₃	Tm ³⁺	—	—	—	—	[120]
2020	MAPbI ₃	Ce ³⁺	21.670±0.520	24.34±0.159	1.100±0.010	80.93±0.51	[121]
2020	CsPbBr ₃	Eu ²⁺	7.280	6.33	1.450	71.79	[122]
2020	α-CsPbI ₃	Yb ³⁺	12.400	18.40	1.130	60.00	[123]
2020	CsPbI ₂ Br	Sm ³⁺	12.860	15.98	1.116	72.10	[124]
2020	CsPbI ₂ Br	Sm ³⁺	15.681	5.90	1.298	76.00	[125]
稀土掺杂钙钛矿发光二极管							
年份	宿主	掺杂离子	EQE/%	开启电压/V	最大亮度/(cd·m ⁻²)	器件寿命/min	参考文献
2019	CsPbCl _{2.4} Br _{0.6}	Y ³⁺	11	—	9 040	120	[126]
2020	CsPbBr ₃	Nd ³⁺	2.7	3.0	138	—	[127]
2023	CsPbCl _{3-x} Br _x	Yb ³⁺	1.2	3.1	584.7 mW·cm ⁻²	8	[128]
稀土掺杂钙钛矿基荧光粉发光二极管							
年份	宿主	掺杂离子	CCT/K	CIE	CRI	流明效率/(lm·	参考文献
2019	Cs ₂ (Na/Ag)InCl ₆	Ho ³⁺	—	(0.400 0, 0.470 0)	75.4	—	[129]
2020	CsPbBr ₃	Eu ³⁺	4 075	(0.384 8, 0.404 4)	88.9	—	[130]
2018	CsPbBr ₃	Tb ³⁺ /Eu ³⁺	4 945	(0.333 5, 0.341 3)	85.7	63.21	[131]
2020	Cs ₂ Na _{0.6} Ag _{0.4} InCl ₆	Bi ³⁺ /Yb ³⁺	—	—	—	—	[132]
2020	Cs ₃ Bi ₂ Br ₉	Sm ³⁺	8 967	(0.296 0, 0.289 0)	—	12.60	[133]
2020	Cs ₂ Ag _{0.4} Na _{0.6} InCl ₆	Bi ³⁺ /Ce ³⁺	4 430	(0.360 0, 0.330 0)	95.7	22.33	[134]
2021	CsPbBrI ₂	Gd ³⁺	5 430	(0.334 0, 0.338 6)	81.4	90.09	[135]
2018	CsPbCl _{1.8} Br _{1.2}	Ce ³⁺ /Mn ²⁺	—	(0.330 0, 0.290 0)	89.0	51	[136]
2021	Cs ₂ AgInCl ₆	Bi ³⁺ /Er ³⁺	—	—	—	—	[137]
2021	CsPbCl ₃	Yb ³⁺	—	—	—	112 mW·cm ⁻²	[138]
2022	Cs ₂ AgIn _{0.99} Bi _{0.01} Cl ₆	Nd ³⁺	—	—	—	—	[139]
2022	Cs ₂ NaInCl ₆	Sb ³⁺ Er ³⁺ /Ho ³⁺	6 455	(0.312 0, 0.343 0)	—	—	[140]
2022	Cs ₂ AgInCl ₆	La ³⁺ -Lu ³⁺	—	—	—	—	[141]
钙钛矿光电探测器							
年份	宿主	掺杂离子	响应时间	响应度/(A·W ⁻¹)	探测率/Jones	EQE/%	参考文献
2018	CsPbCl ₃	Y ³⁺	1.7/1.6 s	~0.25	—	—	[142]
2019	CsYbI ₃	Yb ³⁺	694/4 648 ms,	2.40×10 ³	—	5.8×10 ⁵	[143]
2019	MAPbI ₃	Nd ³⁺	19.6/12.8 μs	3.10	5.20×10 ¹⁴	—	[144]
2020	MAPbBr ₃	Er ³⁺	—	10.00	(2.02±0.01)×10 ¹²	2.5×10 ³	[145]
2022	Cs ₂ AgBiBr ₆	Na ⁺ /Ce ³⁺	395 ns	0.59, 0.52 (460 nm, 370 nm)	1.34×10 ¹² , 1.18×10 ¹² (460 nm, 370 nm)	—	[146]

的产生大大增强了铅卤钙钛矿材料在深紫外区域的吸收振子强度。再结合 Al_2O_3 的局域场增强效应(图 9(c)),由此, $\text{CsPbCl}_3:\text{Ce}^{3+}$ 基量子点探测能力达到了 $10^{12}\sim 10^{13}$ Jones(图 9(d)), 达到了相应波长探测 D 值的卓越水平, 可以和一些成熟的半导体探测器如 Ga_2O_3 和 ZnO 基盲区深紫外探测器相媲美^[108]。关于稀土离子掺杂钙钛矿在光电器件中应用的典型例子见表 2。

4.3 基于量子剪裁的宽光谱探测器件

光的波长范围极广, 覆盖了从深紫外到中远红外区域, 没有任何一种半导体探测器的波长可以实现上述波长范围的全覆盖。由于稀土离子光学跃迁的局限, 稀土离子掺杂对于光电探测器探测范围的拓展以及所产生的影响只是在有限的范围内。在这里, 我们所定义的宽光谱探测器是相对于商用范围最广泛的硅探测器而言; 如果所研制的新的探测器的探测范围达到或超过了 Si 探

测器的光谱响应范围(350~1100 nm), 我们将其视为具有常用价值的宽光谱探测器。如同我们在上文中所提及的, 将钙钛矿量子剪裁材料发光材料($\text{CsPbCl}_3:\text{Ce}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$)与硅探测器结合, 可以使硅探测器的光谱响应范围拓展为 200~1100 nm, 也可以使探测器具备在深紫外区域的响应能力, 达到硅探测器在可见光区域的水平(EQE 为 70%), 这种探测能力也是其他区域的探测器很难达到的^[50]。我们知道, 一般实验室中的可见-近红外光谱仪就是使用基于硅探测器的光电倍增管, 通过量子剪裁荧光转换, 可以使其探测范围达到深紫外区域; 如果再与光电信号放大技术相结合, 有望替代传统的硅光电倍增管。另外, 制备成阵列探测器后, 在宽光谱成像以及遥感探测领域也具有潜在的应用价值。

最近, 我们设计与制备了一种新的探测器, 基于响应为可见到近红外区域的 $\text{CsPbI}_3:\text{RE}$ 钙钛矿

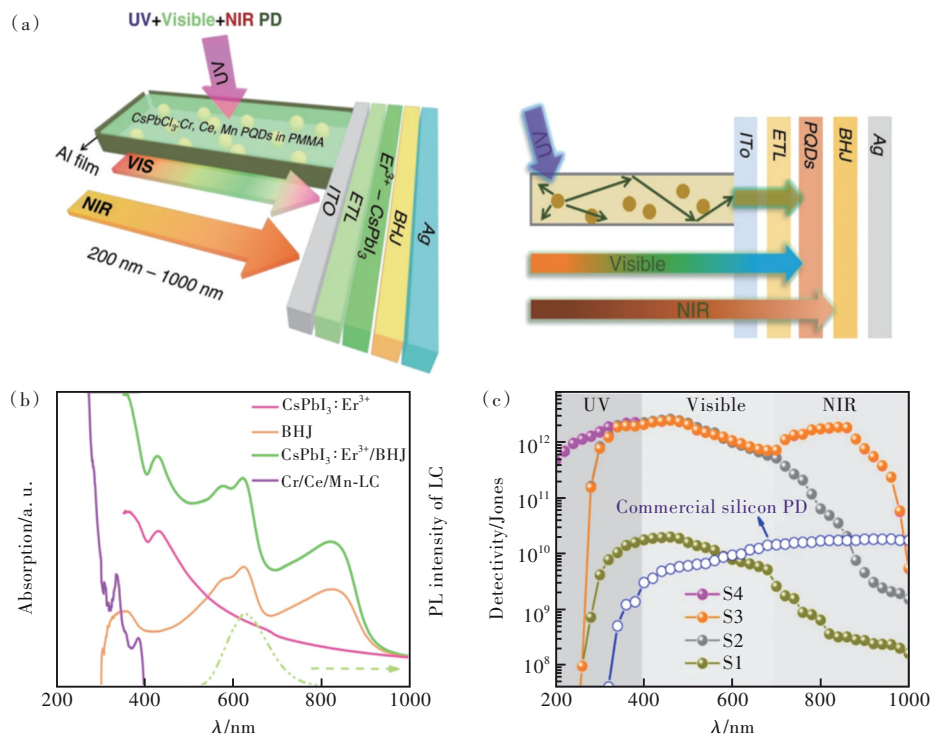


图 10 (a) 宽带探测器的装置结构示意图; (b) Cr/Ce/Mn-LC , BHJ , $\text{CsPbI}_3:\text{Er}^{3+}$ PQDs 和 $\text{CsPbI}_3:\text{Er}^{3+}$ PQDs/ BHJ 薄膜的吸收光谱和 Cr/Ce/Mn-LC 的光致发光光谱; (c) 不同器件以及商用硅电池的探测率。S1: $\text{ITO/ETL/CsPbI}_3/\text{Ag}$, S2: $\text{ITO/ETL/CsPbI}_3:\text{Er}^{3+}$ (7.7%) PQDs/ Ag , S3: $\text{ITO/ETL/CsPbI}_3:\text{Er}^{3+}$ (7.7%) PQDs/ BHJ/Ag , S4: $\text{Cr/Ce/Mn-LC/ITO/ETL/CsPbI}_3:\text{Er}^{3+}$ (7.7%) PQDs/ BHJ/Ag ^[27]。

Fig.10 (a) Schematic diagram of the device structure of the broadband detector. (b) Absorption spectra of Cr/Ce/Mn-LC , BHJ , $\text{CsPbI}_3:\text{Er}^{3+}$ PQDs and $\text{CsPbI}_3:\text{Er}^{3+}$ PQDs/ BHJ films and photoluminescence spectra of Cr/Ce/Mn-LC . (c) Detection rates for different devices as well as commercial silicon cells. S1: $\text{ITO/ETL/CsPbI}_3/\text{Ag}$, S2: $\text{ITO/ETL/CsPbI}_3:\text{Er}^{3+}$ (7.7%) PQDs/ Ag , S3: $\text{ITO/ETL/CsPbI}_3:\text{Er}^{3+}$ (7.7%) PQDs/ BHJ/Ag , S4: $\text{Cr/Ce/Mn-LC/ITO/ETL/CsPbI}_3:\text{Er}^{3+}$ (7.7%) PQDs/ BHJ/Ag ^[27].

量子点结合有机异质结光电材料(图10(a)),可以使响应范围覆盖400~1 000 nm(图10(b)),与Si探测器的探测范围相当。在此基础上,再引入量子剪裁荧光材料CsPbCl₃:Ce³⁺,Yb³⁺,进一步使光电响应范围拓展为200~1 000 nm(图10(c))。由于铅卤钙钛矿的光电响应能力要高于Si材料的光电响应能力,所以该光电探测器在整个光谱响应范围内的探测能力要比相应的基于硅的荧光转换型探测器提高2个数量级,达到10¹²~10¹³ Jones。当然,这种探测器在响应时间上还无法与硅基探测器相媲美^[27]。

5 总结与展望

稀土材料与铅卤钙钛矿材料的结合,在发光、光伏器件、光电探测等方面都诞生了令人意想不到的“新生儿”。首先,在发光方面,新型稀土掺杂钙钛矿量子剪裁发光材料(CsPbCl₃:Yb³⁺)的出现突破了量子剪裁发光材料在Si太阳能电池应用领域数十年难以解决的瓶颈问题;稀土掺杂的量子电致发光材料设计(CsPbCl₃:Sm³⁺、CsPbCl₃:Eu³⁺)是最早实现的、基于铅卤钙钛矿单一材料获得白光发射的器件策略。Yb³⁺、Er³⁺共掺杂的CsPbCl₃薄膜发光材料不仅使钙钛矿LED的电致发光波长拓展到了光通讯的中心窗口,而且表现出了远远超越稀土配合物电致发光材料的外量子效率和输出功率密度。CsPbCl₃:Eu³⁺量子点成为探测钙钛矿在极端高压条件下微观结构

演化的“最坚强”探针。其次,在光电探测器件方面,稀土Ce³⁺的5d电子组态与铅卤钙钛矿的耦合赋予了钙钛矿材料在深紫外区域超灵敏的探测能力;钙钛矿材料与稀土上转换发射中心/纳米粒子的结合可以实现基于稀土离子Nd³⁺、Yb³⁺、Er³⁺等4f-4f跃迁的多波长、窄谱带的红外线检测,适合于对多个红外靶标的跟踪;而量子剪裁材料与Si探测器和宽带红外探测器的结合,可以使覆盖200~1 100 nm的宽光谱检测更加灵敏、更加便捷。另外,在钙钛矿太阳能电池应用方面,稀土掺杂材料可以大幅度提高钙钛矿光伏材料和器件的结构稳定性、抗水氧能力,也可以调高载流子修饰层(电子修饰层与空穴修饰层)与钙钛矿层的能级匹配,提高器件的开路电压和容忍因子。钙钛矿器件中荧光转换材料的引入是拓展器件的红外响应范围、减小高能光子表面热损耗诱导的器件性能损失和提升器件抗辐照能力的重要途径。

总之,稀土材料与铅卤钙钛矿的结合是一次传统与现代的碰撞,是一次力与美的交融。这种交汇对于稀土新材料和钙钛矿光电器件的发展来讲,可以说是当下值得,未来可期。本文作者感到欣幸,能够参与到这碰撞、交融与创造的过程中,为其发展尽一丝绵薄之力!

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.20220391>.

参 考 文 献:

- [1] KOJIMA A, TESHIMA K, SHIRAI Y, *et al.* Organometal halide perovskites as visible-light sensitizers for photovoltaic cells [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2009, 131(17): 6050-6051.
- [2] LIU M Z, JOHNSTON M B, SNAITH H J. Efficient planar heterojunction perovskite solar cells by vapour deposition [J]. *Nature*, 2013, 501(7467): 395-398.
- [3] PARK J, KIM J, YUN H S, *et al.* Controlled growth of perovskite layers with volatile alkylammonium chlorides [J]. *Nature*, 2023, DOI:10.1038/S41586-023-05825-y.
- [4] AL-ASHOURI A, KÖHNEN E, LI B, MAGOMEDOV A, *et al.* Monolithic perovskite/silicon tandem solar cell with >29% efficiency by enhanced hole extraction [J]. *Science*, 2020, 370(6522): 1300-1309.
- [5] GREEN M A, DUNLOP E D, HOHL-EBINGER J, *et al.* Solar cell efficiency tables (Version 60) [J]. *Prog. Photovolt. Res. Appl.*, 2022, 30(7): 687-701.
- [6] PROTESESCU L, YAKUNIN S, BODNARCHUK M I, *et al.* Nanocrystals of cesium lead halide perovskites (CsPbX₃, X = Cl, Br, and I): novel optoelectronic materials showing bright emission with wide color gamut [J]. *Nano Lett.*, 2015, 15(6): 3692-3696.
- [7] SHEN X Y, ZHANG Y, KERSHAW S V, *et al.* Zn-alloyed CsPbI₃ nanocrystals for highly efficient perovskite light-emitting devices [J]. *Nano Lett.*, 2019, 19(3): 1552-1559.
- [8] XIE Y J, PENG B, BRAVIĆ I, *et al.* Highly efficient blue-emitting CsPbBr₃ perovskite nanocrystals through neodymium

- doping [J]. *Adv. Sci.*, 2020, 7(20): 2001698-1-9.
- [9] YANG J N, SONG Y, YAO J S, *et al.* Potassium bromide surface passivation on CsPbI_{3-x}Br_x nanocrystals for efficient and stable pure red perovskite light-emitting diodes [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2020, 142(6): 2956-2967.
- [10] LIN K B, XING J, QUAN L N, *et al.* Perovskite light-emitting diodes with external quantum efficiency exceeding 20 percent [J]. *Nature*, 2018, 562(7726): 245-248.
- [11] MA D X, LIN K B, DONG Y T, *et al.* Distribution control enables efficient reduced-dimensional perovskite LEDs [J]. *Nature*, 2021, 599(7886): 594-598.
- [12] ZHAO C Y, WU W P, ZHAN H M, *et al.* Phosphonate/phosphine oxide dyad additive for efficient perovskite light-emitting diodes [J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2022, 61(13): e202117374-1-5.
- [13] DENG Y Z, PENG F, LU Y, *et al.* Solution-processed green and blue quantum-dot light-emitting diodes with eliminated charge leakage [J]. *Nat. Photon.*, 2022, 16(7): 505-511.
- [14] WANG Y K, YUAN F L, DONG Y T, *et al.* All-inorganic quantum-dot LEDs based on a phase-stabilized α -CsPbI₃ perovskite [J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2021, 60(29): 16164-16170.
- [15] JIANG J, CHU Z M, YIN Z G, *et al.* Red perovskite light-emitting diodes with efficiency exceeding 25% realized by co-spacer cations [J]. *Adv. Mater.*, 2022, 34(36): 2204460-1-8.
- [16] WANG Y K, SINGH K, LI J Y, *et al.* *In situ* inorganic ligand replenishment enables bandgap stability in mixed-halide perovskite quantum dot solids [J]. *Adv. Mater.*, 2022, 34(21): 2200854-1-6.
- [17] WEI Q, LI X J, LIANG C, *et al.* Recent progress in metal halide perovskite micro- and nanolasers [J]. *Adv. Opt. Mater.*, 2019, 7(17): 1900080-1-33.
- [18] DONG H Y, ZHANG C H, LIU X L, *et al.* Materials chemistry and engineering in metal halide perovskite lasers [J]. *Chem. Soc. Rev.*, 2020, 49(3): 951-982.
- [19] BAO C X, YANG J, BAI S, *et al.* High performance and stable all-inorganic metal halide perovskite-based photodetectors for optical communication applications [J]. *Adv. Mater.*, 2018, 30(38): 1803422-1-8.
- [20] 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.
- [21] HU Q S, LI Z, TAN Z F, *et al.* Rare earth ion-doped CsPbBr₃ nanocrystals [J]. *Adv. Opt. Mater.*, 2018, 6(2): 1700864-1-5.
- [22] YAO J S, GE J, HAN B N, *et al.* Ce³⁺-doping to modulate photoluminescence kinetics for efficient CsPbBr₃ nanocrystals based light-emitting diodes [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2018, 140(10): 3626-3634.
- [23] ZHU X, GE L, WANG Y, *et al.* Recent advances in enhancing and enriching the optical properties of cl-based CsPbX₃ nanocrystals [J]. *Adv. Opt. Mater.*, 2021, 9(16): 2100058-1-17.
- [24] MA X H, YANG L Q, LEI K X, *et al.* Doping in inorganic perovskite for photovoltaic application [J]. *Nano Energy*, 2020, 78: 105354.
- [25] 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.
- [26] 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.
- [27] DING N, WU Y J, XU W, *et al.* A novel approach for designing efficient broadband photodetectors expanding from deep ultraviolet to near infrared [J]. *Light Sci. Appl.*, 2022, 11(1): 91-1-13.
- [28] PAN G C, BAI X, SHEN X Y, *et al.* Bright red YCl₃-promoted CsPbI₃ perovskite nanorods towards efficient light-emitting diode [J]. *Nano Energy*, 2021, 81: 105615-1-8.
- [29] ZHOU D L, SUN R, XU W, *et al.* Impact of host composition, codoping, or tridoping on quantum-cutting emission of ytterbium in halide perovskite quantum dots and solar cell applications [J]. *Nano Lett.*, 2019, 19(10): 6904-6913.
- [30] LYU J, DONG B, PAN G C, *et al.* Ni²⁺ and Pr³⁺ co-doped CsPbCl₃ perovskite quantum dots with efficient infrared emission at 1 300 nm [J]. *Nanoscale*, 2021, 13(39): 16598-16607.
- [31] LUO J J, YANG L B, TAN Z F, *et al.* Efficient blue light emitting diodes based on europium halide perovskites [J]. *Adv. Mater.*, 2021, 33(38): 2101903-1-9.
- [32] HUANG J M, LEI T, SIRON M, *et al.* Lead-free cesium europium halide perovskite nanocrystals [J]. *Nano Lett.*,

- 2020, 20(5): 3734-3
- [33] LIU X L, CUI D L, WANG Q, *et al.* Photoluminescence enhancement of $\text{ZrO}_2/\text{Rhodamine B}$ nanocomposites [J]. *J. Mater. Sci.*, 2005, 40(5): 1111-1114.
- [34] LIU Y N, PAN G C, WANG R, *et al.* Considerably enhanced exciton emission of CsPbCl_3 perovskite quantum dots by the introduction of potassium and lanthanide ions [J]. *Nanoscale*, 2018, 10(29): 14067-14072.
- [35] CORTECCHIA D, MRÓZ W, FOLPINI G, *et al.* Layered perovskite doping with Eu^{3+} and β -diketonate Eu^{3+} complex [J]. *Chem. Mater.*, 2021, 33(7): 2289-2297.
- [36] WU R X, HAN P G, ZHENG D Y, *et al.* All-inorganic rare-earth-based double perovskite nanocrystals with near-infrared emission [J]. *Laser Photonics Rev.*, 2021, 15(11): 2100218-1-7.
- [37] LEE M, CHUNG H, HONG S V, *et al.* Dynamically tunable multicolor emissions from zero-dimensional Cs_3LnCl_6 (Ln : europium and terbium) nanocrystals with wide color gamut [J]. *Nanoscale*, 2023, 15(4): 1513-1521.
- [38] BAHMANI JALALI H, PIANETTI A, ZITO J, *et al.* Cesium manganese bromide nanocrystal sensitizers for broadband Vis-to-NIR downshifting [J]. *ACS Energy Lett.*, 2022, 7(5): 1850-1858.
- [39] ZENG M, ARTIZZU F, LIU J, *et al.* Boosting the Er^{3+} 1.5 μm luminescence in CsPbCl_3 perovskite nanocrystals for photonic devices operating at telecommunication wavelengths. *ACS Appl. Nano Mater.*, 2020, 3(5): 4699-4707.
- [40] CHEN N, CAI T, LI W H, *et al.* Yb- and Mn-doped lead-free double perovskite $\text{Cs}_2\text{AgBiX}_6$ ($X = \text{Cl}^-$, Br^-) nanocrystals [J]. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2019, 11(18): 16855-16863.
- [41] MILSTEIN T J, KLUHERZ K T, KROUPA D M, *et al.* Anion exchange and the quantum-cutting energy threshold in ytterbium-doped $\text{CsPb}(\text{Cl}_{1-x}\text{Br}_x)_3$ perovskite nanocrystals [J]. *Nano Lett.*, 2019, 19(3): 1931-1937.
- [42] MIR W J, MAHOR Y, LOHAR A, *et al.* Postsynthesis doping of Mn and Yb into CsPbX_3 ($X = \text{Cl}$, Br , or I) perovskite nanocrystals for downconversion emission [J]. *Chem. Mater.*, 2018, 30(22): 8170-8178.
- [43] LI H F, LIU X Q, ZHOU D L, *et al.* Realization of 1.54- μm light-emitting diodes based on $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ co-doped CsPbCl_3 films [J]. *Adv. Mater.*, 2023, doi.org/10.1002/adma.202300118.
- [44] WEGH R T, DONKER H, OSKAM K D, *et al.* Visible quantum cutting in $\text{ligdf}_4:\text{Eu}^{3+}$ through downconversion [J]. *Science*, 1999, 283(5402): 663-666.
- [45] DEXTER D L. Possibility of luminescent quantum yields greater than unity [J]. *Phys. Rev.*, 1957, 108(3): 630-633.
- [46] ZHANG Q Y, HUANG X Y. Recent progress in quantum cutting phosphors [J]. *Prog. Mater. Sci.*, 2010, 55(5): 353-427.
- [47] PIPER W W, DELUCA J A, HAM F S. Cascade fluorescent decay in Pr^{3+} -doped fluorides: achievement of a quantum yield greater than unity for emission of visible light [J]. *J. Lumin.*, 1974, 8(4): 344-348.
- [48] TRUPKE T, GREEN M A, WÜRFEL P. Improving solar cell efficiencies by down-conversion of high-energy photons [J]. *J. Appl. Phys.*, 2002, 92(3): 1668-1674.
- [49] JI Y N, XU W, DING N, *et al.* Huge upconversion luminescence enhancement by a cascade optical field modulation strategy facilitating selective multispectral narrow-band near-infrared photodetection [J]. *Light Sci. Appl.*, 2020, 9(1): 184-1.
- [50] DING N, XU W, ZHOU D L, *et al.* Extremely efficient quantum-cutting Cr^{3+} , Ce^{3+} , Yb^{3+} tridoped perovskite quantum dots for highly enhancing the ultraviolet response of silicon photodetectors with external quantum efficiency exceeding 70% [J]. *Nano Energy*, 2020, 78: 105278.
- [51] 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.
- [52] 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.
- [53] ROBERT F S. Marrying two types of solar cells draws more power from the sun [J]. *Science*, 2019, aax6503.
- [54] SUN R, ZHOU D L, DING Y J, *et al.* Efficient single-component white light emitting diodes enabled by lanthanide ions doped lead halide perovskites *via* controlling Förster energy transfer and specific defect clearance [J]. *Light Sci. Appl.*, 2022, 11(1): 340-1-15.
- [55] ISHII A, MIYASAKA T. Sensitized Yb^{3+} luminescence in CsPbCl_3 film for highly efficient near-infrared light-emitting diodes [J]. *Adv. Sci.*, 2020, 7(4): 1903142-1-7.

- [56] ZHAO W Q, WANG P F, RAN G Z, *et al.* 1.54 μm Er^{3+} electroluminescence from an erbium-compound-doped organic light emitting diode with a p-type silicon anode [J]. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 2006, 39(13): 2711.
- [57] LI H F, LIU X Q, LYU C, *et al.* Enhanced 1.54 μm photo- and electroluminescence based on a perfluorinated $\text{Er}(\text{III})$ complex utilizing an iridium(III) complex as a sensitizer [J]. *Light Sci. Appl.*, 2020, 9: 32-1-10.
- [58] JING X L, ZHOU D L, SUN R, *et al.* Enhanced photoluminescence and photoresponsiveness of Eu^{3+} Ions-doped CsPbCl_3 perovskite quantum dots under high pressure [J]. *Adv. Funct. Mater.*, 2021, 31(31): 2100930-1-10.
- [59] MA Z W, LIU Z, LU S Y, *et al.* Pressure-induced emission of cesium lead halide perovskite nanocrystals [J]. *Nat. Commun.*, 2018, 9(1): 4506-1-8.
- [60] WANG X Y, TIAN H, LI X, *et al.* Pressure effects on the structures and electronic properties of halide perovskite CsPbX_3 ($X = \text{I}, \text{Br}, \text{Cl}$) [J]. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2021, 23(5): 3479-3484.
- [61] LI M, PENG S, FANG S Y, *et al.* Synthesis of two-dimensional CsPb_2X_5 ($X = \text{Br}$ and I) with a stable structure and tunable bandgap by CsPbX_3 phase separation [J]. *J. Phys. Chem. Lett.*, 2022, 13(11): 2555-2562.
- [62] HUANG S, JIAO M Z, WANG X, *et al.* A first-principles study on the structural and carrier transport properties of inorganic perovskite CsPbI_3 under pressure [J]. *Crystals*, 2022, 12(5): 648-1-9.
- [63] NIU G D, GUO X D, WANG L D. Review of recent progress in chemical stability of perovskite solar cells [J]. *J. Mater. Chem. A*, 2015, 3(17): 8970-8980.
- [64] JENA A K, KULKARNI A, MIYASAKA T. Halide perovskite photovoltaics: background, status, and future prospects [J]. *Chem. Rev.*, 2019, 119(5): 3036-3103.
- [65] BERHE T A, SU W N, CHEN C H, *et al.* Organometal halide perovskite solar cells: degradation and stability [J]. *Energy Environ. Sci.*, 2016, 9(2): 323-356.
- [66] JUNG H S, PARK N G. Perovskite solar cells: from materials to devices [J]. *Small*, 2015, 11(1): 10-25.
- [67] PARK N G. Perovskite solar cells: an emerging photovoltaic technology [J]. *Mater. Today*, 2015, 18(2): 65-72.
- [68] ZHOU H P, CHEN Q, LI G, *et al.* Interface engineering of highly efficient perovskite solar cells [J]. *Science*, 2014, 345(6196): 542-546.
- [69] SALIBA M, MATSUIT, SEO J Y, *et al.* Cesium-containing triple cation perovskite solar cells: improved stability, reproducibility and high efficiency [J]. *Energy Environ. Sci.*, 2016, 9(6): 1989-1997.
- [70] CHEN W J, LI D, CHEN S S, *et al.* Spatial distribution recast for organic bulk heterojunctions for high-performance all-inorganic perovskite/organic integrated solar cells [J]. *Adv. Energy Mater.*, 2020, 10(35): 2000851-1-12.
- [71] HU L, ZHAO Q, HUANG S J, *et al.* Flexible and efficient perovskite quantum dot solar cells *via* hybrid interfacial architecture [J]. *Nat. Commun.*, 2021, 12(1): 466-1-9.
- [72] EGGIMANN H J, PATEL J B, JOHNSTON M B, *et al.* Efficient energy transfer mitigates parasitic light absorption in molecular charge-extraction layers for perovskite solar cells [J]. *Nat. Commun.*, 2020, 11(1): 5525-1-11.
- [73] SHI Z C, ZHOU D L, WU Y J, *et al.* Dual interfacial engineering to improve ultraviolet and near-infrared light harvesting for efficient and stable perovskite solar cells [J]. *Chem. Eng. J.*, 2022, 435: 134792-1-12.
- [74] CHEN C, WU Y J, LIU L, *et al.* Interfacial engineering and photon downshifting of CsPbBr_3 nanocrystals for efficient, stable, and colorful vapor phase perovskite solar cells [J]. *Adv. Sci.*, 2019, 6(11): 1802046-1-9.
- [75] CHEN X, XU W, SONG H W, *et al.* Highly efficient $\text{LiYF}_4:\text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$ upconversion single crystal under solar cell spectrum excitation and photovoltaic application [J]. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2016, 8(14): 9071-9079.
- [76] IN J J, LI H, CHEN C, *et al.* Improving efficiency and light stability of perovskite solar cells by incorporating $\text{YVO}_4:\text{Eu}^{3+}, \text{Bi}^{3+}$ nanophosphor into the mesoporous TiO_2 layer [J]. *ACS Appl. Energy Mater.*, 2018, 1(5): 2096-2102.
- [77] CHEN C, LI H, JIN J J, *et al.* Long-lasting nanophosphors applied to UV-resistant and energy storage perovskite solar cells [J]. *Adv. Energy Mater.*, 2017, 7(20): 1700758-1-11.
- [78] ZHUANG X M, SUN R, ZHOU D L, *et al.* Synergistic effects of multifunctional lanthanides doped CsPbBrCl_2 quantum dots for efficient and stable MAPbI_3 perovskite solar cells [J]. *Adv. Funct. Mater.*, 2022, 32(18): 2110346-1-14.
- [79] CHEN X F, XU L, CHEN C, *et al.* Rare earth ions doped NiO_x hole transport layer for efficient and stable inverted perovskite solar cells [J]. *J. Power Sources*, 2019, 444: 227267-1-8.
- [80] LIU B, WANG Y Q, WU Y J, *et al.* Simultaneous bottom-up double-layer synergistic optimization by multifunctional fused-ring acceptor with electron-deficient core for stable planar perovskite solar cells with approaching 24% efficiency

- [J]. *Nano Energy*, 2022, 99: 107368.
- [81] ZHOU D L, LIU D L, JIN J J, *et al.* Semiconductor plasmon-sensitized broadband upconversion and its enhancement effect on the power conversion efficiency of perovskite solar cells [J]. *J. Mater. Chem. A*, 2017, 5(32): 16559-16567.
- [82] XU W, CHEN X, SONG H W. Upconversion manipulation by local electromagnetic field [J]. *Nano Today*, 2017, 17: 54-78.
- [83] WU Y J, DING N, ZHANG Y H, *et al.* Toward broad spectral response inverted perovskite solar cells: insulating quantum-cutting perovskite nanophosphors and multifunctional ternary organic bulk-heterojunction [J]. *Adv. Energy Mater.*, 2022, 12(16): 2200005-1-13.
- [84] CHEN C, LI H, JIN J J, *et al.* Highly enhanced long time stability of perovskite solar cells by involving a hydrophobic hole modification layer [J]. *Nano Energy*, 2017, 32: 165-173.
- [85] WU Y J, GAO Y B, ZHUANG X M, *et al.* Highly efficient near-infrared hybrid perovskite solar cells by integrating with a novel organic bulk-heterojunction [J]. *Nano Energy*, 2020, 77: 105181-1-10.
- [86] WU Y J, BI W B, SHI Z C, *et al.* Unraveling the dual-functional mechanism of light absorption and hole transport of $\text{Cu}_2\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{SnS}_4$ for achieving efficient and stable perovskite solar cells [J]. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2020, 12(15): 17509-17518
- [87] LI H, CHEN C, JIN J J, *et al.* Near-infrared and ultraviolet to visible photon conversion for full spectrum response perovskite solar cells [J]. *Nano Energy*, 2018, 50: 699-709.
- [88] LU H, DENG K M, YAN N N, *et al.* Efficient perovskite solar cells based on novel three-dimensional TiO_2 network architectures [J]. *Sci. Bull.*, 2016, 61(10): 778-786.
- [89] CHEN C, LIU D, WU Y, *et al.* Dual interfacial modifications by conjugated small-molecules and lanthanides doping for full functional perovskite solar cells [J]. *Nano Energy*, 2018, 53: 849-62.
- [90] CHEN X, XU W, DING N, *et al.* Dual interfacial modification engineering with 2D MXene quantum dots and copper sulphide nanocrystals enabled high-performance perovskite solar cells [J]. *Adv. Funct. Mater.*, 2020, 30(30): 2003295-1-11.
- [91] ZHANG Y H, XU L, WU Y J, *et al.* Double-layer synergistic optimization by functional black phosphorus quantum dots for high-efficiency and stable planar perovskite solar cells [J]. *Nano Energy*, 2021, 90: 106610.
- [92] CHEN C, LIU D L, ZHANG B X, *et al.* Carrier interfacial engineering by bismuth modification for efficient and thermo-resistant perovskite solar cells [J]. *Adv. Energy Mater.*, 2018, 8(20): 1703659-1-11.
- [93] WANG L G, ZHOU H P, HU J N, *et al.* A Eu^{3+} - Eu^{2+} ion redox shuttle imparts operational durability to Pb-I perovskite solar cells [J]. *Science*, 2019, 363(6424): 265-270.
- [94] XIONG Q, YANG L K, ZHOU Q, *et al.* NdCl_3 dose as a universal approach for high-efficiency perovskite solar cells based on low-temperature-processed SnO_x [J]. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2020, 12(41): 46306-46316.
- [95] HESSE S, ZIMMERMANN J, VON SEGGERN H, *et al.* CsEuBr_3 : crystal structure and its role in the photostimulation of $\text{CsBr}:\text{Eu}^{2+}$ [J]. *J. Appl. Phys.*, 2006, 100(8): 083506-1-5.
- [96] ZHUANG X M, ZHOU D L, LIU S N, *et al.* Learning from plants: lycopene additive passivation toward efficient and “fresh” perovskite solar cells with oxygen and ultraviolet resistance [J]. *Adv. Energy Mater.*, 2022, 12(25): 2200614-1-14.
- [97] MANDEL'TSVAIG Y B. Investigation of bremsstrahlung dosimeters based on a combination of semiconductor phototransducer and scintillator [J]. *Biomed. Eng.*, 1967, 1(3): 139-143.
- [98] WU Y H, DING X H, SHI X Q, *et al.* Highly efficient infrared light-converting perovskite solar cells: direct electron injection from $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$ to the TiO_2 [J]. *ACS Sustain. Chem. Eng.*, 2018, 6(11): 14004-14009.
- [99] XU F, GAO H P, LIANG J W, *et al.* Enhanced upconversion luminescence in $\text{Cu}_{1.8}\text{S}@\text{NaYF}_4:\text{Yb}@\text{NaYF}_4:\text{Yb}, \text{Er}$ core-shell nanoparticles [J]. *Ceram. Int.*, 2019, 45(17): 21557-21563.
- [100] WU J H, YANG Z W, QIU C Y, *et al.* Enhanced performance of a graphene/GaAs self-driven near-infrared photodetector with upconversion nanoparticles [J]. *Nanoscale*, 2018, 10(17): 8023-8030.
- [101] VU T H Q, BONDZIOR B, STEFAŃSKA D, *et al.* Influence of temperature on near-infrared luminescence, energy transfer mechanism and the temperature sensing ability of $\text{La}_2\text{MgTiO}_6:\text{Nd}^{3+}$ double perovskites [J]. *Sens. Actuators A Phys.*, 2021, 317: 112453-1-9.

- [102] ZI L, XU W, SUN R, *et al.* Lanthanide-doped MAPbI₃ single crystals: fabrication, optical and electrical properties, and multi-mode photodetection [J]. *Chem. Mater.*, 2022, 34(16): 7412-7423.
- [103] YIN Z, ZHANG X R, ZHOU D L, *et al.* Enhanced upconversion luminescence on the plasmonic architecture of Au-Ag nanocages [J]. *RSC Adv.*, 2016, 6(89): 86297-86300.
- [104] 宋宏伟, 周东磊, 白雪, 等. 稀土掺杂量子剪裁发光材料简述 [J]. *中国稀土学报*, 2022, 40(2): 169-180.
SONG H W, ZHOU D L, BAI X, *et al.* A review: rare earth doped quantum cutting luminescent materials [J]. *J. Chin. Soc. Rare Earths*, 2022, 40(2): 169-180. (in Chinese).
- [105] SUN R, ZHOU D L, LU P, *et al.* *In situ* preparation of two-dimensional ytterbium ions doped all-inorganic perovskite nanosheets for high-performance visual dual-bands photodetectors [J]. *Nano Energy*, 2022, 93: 106815.
- [106] SHAO L, LIU D, LYU J, *et al.* Near-infrared-pumped photon upconversion in CsPbI₃ and CaF₂:Yb³⁺/Ho³⁺ nanocomposites for bio-imaging application [J]. *Mater. Today Phys.*, 2021, 21: 100495.
- [107] 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.
- [108] LI D Y, XU W, ZHOU D L, *et al.* Cerium-doped perovskite nanocrystals for extremely high-performance deep-ultraviolet photoelectric detection [J]. *Adv. Opt. Mater.*, 2021, 9(22): 2100423-1-8.
- [109] 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.
- [110] COHEN T A, MILSTEIN T J, KROUPA D M, *et al.* Quantum-cutting Yb³⁺-doped perovskite nanocrystals for monolithic bilayer luminescent solar concentrators [J]. *J. Mater. Chem. A*, 2019, 7(15): 9279-9288.
- [111] WU X W, LI H W, WANG K, *et al.* CH₃NH₃Pb_{1-x}Eu_xI₃ mixed halide perovskite for hybrid solar cells: the impact of divalent europium doping on efficiency and stability [J]. *RSC Adv.*, 2018, 8(20): 11095-11101.
- [112] XIANG W C, WANG Z W, KUBICKI D J, *et al.* Europium-doped CsPbI₂Br for stable and highly efficient inorganic perovskite solar cells [J]. *Joule*, 2019, 3(1): 205-214.
- [113] YANG S M, ZHAO H, HAN Y, *et al.* Europium and acetate co-doping strategy for developing stable and efficient CsPbI₂Br perovskite solar cells [J]. *Small*, 2019, 15(46): 1904387-1-9.
- [114] CHEN L B, WU W, WANG J P, *et al.* Lanthanide stabilized all-inorganic CsPbI₂Br perovskite solar cells with superior thermal resistance [J]. *ACS Appl. Energy Mater.*, 2021, 4(4): 3937-3944.
- [115] DUAN J L, ZHAO Y Y, YANG X Y, *et al.* Lanthanide ions doped CsPbBr₃ 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.
- [116] 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.
- [117] CHEN S L, ZHANG T J, LIU X L, *et al.* Lattice reconstruction of La-incorporated CsPbI₂Br with suppressed phase transition for air-processed all-inorganic perovskite solar cells [J]. *J. Mater. Chem. C*, 2020, 8(10): 3351-3358.
- [118] LI S F, ZHU L N, KAN Z P, *et al.* A multifunctional additive of scandium trifluoromethanesulfonate to achieve efficient inverted perovskite solar cells with a high fill factor of 83.80% [J]. *J. Mater. Chem. A*, 2020, 8(37): 19555-19560.
- [119] 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.
- [120] ARUMUGAM G M, XU C X, KARUNAKARAN S K, *et al.* Low threshold lasing from novel thulium-incorporated C(NH₂)₃PbI₃ perovskite thin films in Fabry-Pérot resonator [J]. *J. Mater. Chem. C*, 2018, 6(46): 12537-12546.
- [121] SONG Z L, XU W, WU Y J, *et al.* Incorporating of lanthanides ions into perovskite film for efficient and stable perovskite solar cells [J]. *Small*, 2020, 16(40): 2001770-1-11.
- [122] KARUNAKARAN S K, ARUMUGAM G M, YANG W T, *et al.* Europium (II)-doped all-inorganic CsPbBr₃ perovskite solar cells with carbon electrodes [J]. *Solar RRL*, 2020, 4(11): 2000390.
- [123] WANG M, DENG K M, MENG L X, *et al.* Bifunctional ytterbium (III) chloride driven low-temperature synthesis of stable α -CsPbI₃ for high-efficiency inorganic perovskite solar cells [J]. *Small Methods*, 2020, 4(2): 1900652.
- [124] YANG Y, HAN D W, YANG Y, *et al.* Redox-inactive samarium (III) acetylacetonate as dopant enabling cation substitution and interfacial passivation for efficient and stable CsPbI₂Br perovskite solar cells [J]. *APL Mater.*, 2020, 8(7):

071102-1-9.

- [125] PATIL J V, MALI S S, HONG C K. Boosting the stability of fully-inorganic perovskite solar cells through samarium doped CsPbI₂Br perovskite [J]. *ACS Sustain. Chem. Eng.*, 2020, 8(43): 16364-16371.
- [126] WANG Q, WANG X M, YANG Z, *et al.* Efficient sky-blue perovskite light-emitting diodes via photoluminescence enhancement [J]. *Nat. Commun.*, 2019, 10(1): 5633-1-8.
- [127] 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.
- [128] SHEN X Y, WANG Z Y, TANG C Y, *et al.* Near-infrared LEDs based on quantum cutting-activated electroluminescence of ytterbium ions [J]. *Nano Lett.*, 2023, 23(1): 82-90.
- [129] LI S R, HU Q S, LUO J J, *et al.* Self-trapped exciton to dopant energy transfer in rare earth doped lead-free double perovskite [J]. *Adv. Opt. Mater.*, 2019, 7(23): 1901098-1-6.
- [130] LI P P, DUAN Y M, LU Y, *et al.* Nanocrystalline structure control and tunable luminescence mechanism of Eu-doped CsPbBr₃ quantum dot glass for WLEDs [J]. *Nanoscale*, 2020, 12(12): 6630-6636.
- [131] CHENG Y Z, SHEN C Y, SHEN L L, *et al.* Tb³⁺, Eu³⁺ co-doped CsPbBr₃ QDs glass with highly stable and luminous adjustable for white LEDs [J]. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2018, 10(25): 21434-21444.
- [132] ZHANG G D, WEI Y, DANG P P, *et al.* Facile solution synthesis of Bi³⁺/Yb³⁺ ions co-doped Cs₂Na_{0.6}Ag_{0.4}InCl₆ double perovskites with near-infrared emission [J]. *Dalton Trans.*, 2020, 49(43): 15231-15237.
- [133] ZHU Y S, ZHU J Y, SONG H Z, *et al.* Samarium doping improves luminescence efficiency of Cs₃Bi₂Br₉ perovskite quantum dots enabling efficient white light-emitting diodes [J]. *J. Rare Earths*, 2021, 39(4): 374-379.
- [134] WANG C Y, LIANG P, XIE R J, *et al.* Highly efficient lead-free (Bi, Ce) -codoped Cs₂Ag_{0.4}Na_{0.6}InCl₆ double perovskites for white light-emitting diodes [J]. *Chem. Mater.*, 2020, 32(18): 7814-7821.
- [135] HE Q Y, ZHANG Y Q, YU Y X, *et al.* Ultrastable Gd³⁺ doped CsPbBr₂ nanocrystals red glass for high efficiency WLEDs [J]. *Chem. Eng. J.*, 2021, 411: 128530-1-7.
- [136] 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.
- [137] WANG C, ZHAO G J. Codoping of lead-free double perovskites promotes near-infrared photoluminescence [J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2021, 60(2): 540-542.
- [138] HUANG H, LI R F, JIN S L, *et al.* Ytterbium-doped CsPbCl₃ quantum cutters for near-infrared light-emitting diodes [J]. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2021, 13(29): 34561-34571.
- [139] ZHAO J, PAN G C, ZHU Y X, *et al.* High-efficiency and wavelength-tunable near-infrared emission of lanthanide ions doped lead-free halide double perovskite nanocrystals toward fluorescence imaging [J]. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2022, 14(37): 42215-42222.
- [140] NIE J H, ZHOU B, FANG S F, *et al.* Efficient multicolor and white photoluminescence in erbium- and holmium-incorporated Cs₂NaInCl₆:Sb³⁺ double perovskites [J]. *Chem. Mater.*, 2022, 34(14): 6288-6295.
- [141] JIN S L, LI R F, HUANG H, *et al.* Compact ultrabroadband light-emitting diodes based on lanthanide-doped lead-free double perovskites [J]. *Light Sci. Appl.*, 2022, 11(1): 52-1-13.
- [142] AHMED G H, EL-DEMELLAWI J K, YIN J, *et al.* Giant photoluminescence enhancement in CsPbCl₃ perovskite nanocrystals by simultaneous dual-surface passivation [J]. *ACS Energy Lett.*, 2018, 3(10): 2301-2307.
- [143] MOON B J, KIM S J, LEE S, *et al.* Rare-earth-element-ytterbium-substituted lead-free inorganic perovskite nanocrystals for optoelectronic applications [J]. *Adv. Mater.*, 2019, 31(33): 1901716-1-7.
- [144] ZHENG L Y, WANG K, ZHU T, *et al.* Solution-processed ultrahigh detectivity photodetectors by hybrid perovskite incorporated with heterovalent neodymium cations [J]. *ACS Omega*, 2019, 4(14): 15873-15878.
- [145] RONG S S, XIAO Y Q, JIANG J, *et al.* Strongly enhanced photoluminescence and photoconductivity in erbium-doped MAPbBr₃ single crystals [J]. *J. Phys. Chem. C*, 2020, 124(16): 8992-8.
- [146] DING N, SHAO L, XIE T Y, *et al.* Highly-sensitive, stable, and fast-response lead-free Cs₂AgBiBr₆ double perovskite photodetectors enabled by synergistic engineering of doping Na⁺/Ce³⁺ and integrating Ag nanoparticles film [J]. *Laser Photonics Rev.*, 2022, 16(12): 2200301.



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, 主要从事稀土发光材料、光电子材料与器件的研究。

E-mail: songhw@jlu.edu.cn



周东磊 (1990-), 男, 山东日照人, 博士, 副教授, 博士生导师, 2018 年于吉林大学获得博士学位, 主要从事新型稀土纳米发光材料、光电子能源器件的应用研究。

E-mail: zhoudl@jlu.edu.cn

青年编委简介

周东磊 (1990-), 博士, 副教授, 研究生导师, 吉林大学“唐敖庆学者”青年学者, 吉林省青年科技人才托举工程入选者。2018—2020 年在新加坡南洋理工大学从事博士后研究, 2020 年聘为吉林大学副教授, 主要从事新型稀土纳米发光材料、光电子能源器件的应用研究。在 *Advanced Materials*, *ACS Nano*, *Nano Letters*, *Light: Science & Applications*, *Advanced Energy Materials*, *Advanced Functional Materials*, *ACS Energy Letters* 等学术期刊发表 SCI 论文 80 余篇, 引用超过 3 300 余次, H 因子 30, 出版英文专著一章 (Taylor & Francis 出版社)。承担国家自然科学基金面上项目、国家自然科学基金青年项目、吉林省自然科学基金等项目, 获 2019 年吉林省自然科学一等奖 (排名第九), 受邀在国际国内会议上做邀请报告 10 余次。担任《发光学报》青年编委, *Nanomaterials*, *Frontiers in Chemistry* 等期刊客座编辑。

主要研究成果: 1. 研制了新型宽谱带、强吸收的稀土掺杂钙钛矿纳米晶, 获得了高效量子剪裁发光, 并将其应用于提高晶硅电池的光电转换效率, 被 *Science* 杂志评价为“近年来最激动人心的工作之一”。2. 基于新型稀土掺杂钙钛矿材料, 研制了单组分的白光电致发光 LED 器件, 获得了基于 Er 的近红外电致发光 LED。3. 采用半导体表面等离子体调控稀土上转换发光, 发现了双光子吸收增强稀土上转换荧光的新原理, 获得了三个数量级的上转换荧光增强, 并将其应用于高对比度、高亮度的角度防伪和光伏应用。4. 研制了紫外与红外双谱带响应的稀土光电探测器, 发现了稀土在高压极限环境下依然保持高效发光的内在机制, 构建了可视化探测阵列系统; 开发了稀土量子点、天然材料敏化的高效钙钛矿太阳能电池, 总结了稀土离子提升器件效率的关键原理。

“稀土纳米光电子器件实验室”简介

“稀土纳米光电子器件实验室”隶属于吉林大学电子科学与工程学院, 实验室以新型稀土发光材料为基础, 面向光伏、光电探测器、发光二极管、太阳能电池、新型传感器和生物医药等领域的问题和瓶颈, 开发光伏能源、光纤通信、信息显示、传感和生物医药等领域的应用技术。主要研究内容包括: 新型稀土掺杂发光材料、局域光场调控、稀土掺杂量子剪裁发光、发光二极管、光电探测器、钙钛矿太阳能电池、新型气体传感器和生物抗菌抗炎等。

研究团队集合了具有博士学位的物理、化学、电子教育背景的 7 名教师, 包括国家杰青、万人计划领军人才 1 人, 国家级青年人才 3 名, 副高级以上研究人员 7 名; 同时在读的博士、硕士研究生 40 余名。

