

文章编号: 2096-3424(2023)01-0020-12

DOI: 10.3969/j.issn.2096-3424.2023.01.003

# 稀土离子掺杂钙钛矿纳米材料的光学性质及光电应用研究

徐珂<sup>1</sup>, 罗彬彬<sup>2</sup>, 陈昆峰<sup>3</sup>, 薛冬峰<sup>1</sup>

(1. 中国科学院深圳先进技术研究院先进材料科学与工程研究所多尺度晶体材料研究中心, 广东深圳 518055; 2. 汕头大学化学化工学院, 广东汕头 515063; 3. 山东大学新一代半导体材料研究院晶体材料国家重点实验室, 济南 250100)

**摘要:** 金属卤化物钙钛矿材料具备可调的可见光谱区带隙、良好的载流子传输性能、长的电荷扩散长度、弱激子结合能、高吸收系数、高光电转化效率、高缺陷容忍度、良好的催化性能和简单的制备工艺等一系列独特的理化性质,使其在多种新兴光电技术领域备受关注。稀土离子具有丰富的4f能级跃迁效应,有望促使钙钛矿纳米材料的吸收、激发和发射,从而表现出范围宽且内涵丰富的量子行为和光电特性。面向实际光电应用的需求,稀土离子掺杂的钙钛矿纳米材料能够显著提升钙钛矿纳米材料的光电性质,解决钙钛矿纳米材料难以直接在近红外光区的应用,改善环境稳定性和含铅毒性的不足。总结了稀土离子掺杂钙钛矿纳米材料的结构性质、制备工艺、光学性质、稳定性及在光电领域应用的研究进展,并对其在新型光电技术领域的发展前景进行了展望。

**关键词:** 钙钛矿; 稀土掺杂; 纳米材料; 光学性质; 光电应用

中图分类号: O734 文献标志码: A

## Optical properties and optoelectronic applications of rare earth ion-doped perovskite nanomaterials

XU Ke<sup>1</sup>, LUO Binbin<sup>2</sup>, CHEN Kunfeng<sup>3</sup>, XUE Dongfeng<sup>1</sup>

(1. Multiscale Crystal Materials Research Center, Institute of Advanced Materials Science and Engineering, Shenzhen Institute of Advanced Technology, Chinese Academy of Sciences, Shenzhen 518055, Guangdong, China; 2. College of Chemistry and Chemical Engineering, Shantou University, Shantou 515063, Guangdong, China; 3. Institute of Novel Semiconductors State Key Laboratory of Crystal Materials, Shandong University, Jinan 250100, China)

**Abstract:** Metal halide perovskite materials have attracted much attention in various emerging optoelectronic technology fields because of a series of unique physical and chemical properties such as tunable

收稿日期: 2023-03-11

基金项目: 国家自然科学基金青年科学基金项目(52203343); 国家自然科学基金重点项目(51832007); 国家自然科学基金国际(地区)合作与交流项目(52220105010); 国家自然科学基金中德科学中心2021年度中德合作交流项目(M-0755); 中国博士后科学基金(2021M703364, 2022T150678); 广东省基础与应用基础研究基金自然科学基金面上项目(2023A1515010052, 2022A1515011997); 深圳市科技计划(20210607151625001); 山东省自然科学基金重大基础研究项目(ZR2020ZD35); 山东省产业技术研究院研发项目(Z1250020005)资助

作者简介: 徐珂(1990-),女,助理研究员,博士,主要研究方向为多尺度钙钛矿团簇半导体材料研究。E-mail: ke.xu@siat.ac.cn

通信作者: 薛冬峰(1968-),男,研究员,博士,主要研究方向为新型晶体材料与储能技术研究。E-mail: df.xue@siat.ac.cn

引文格式: 徐珂,罗彬彬,陈昆峰,等. 稀土离子掺杂钙钛矿纳米材料的光学性质及光电应用研究[J]. 应用技术学报, 2023, 23(1): 20-31.

Citation: XU Ke, LUO Binbin, CHEN Kunfeng, et al. Optical properties and optoelectronic applications of rare earth ion-doped perovskite nanomaterials[J]. Journal of Technology, 2023, 23(1): 20-31.



band gap in the visible spectrum, good carrier transmission performance, long charge diffusion length, weak exciton binding energy, high absorption coefficient, high photoelectric conversion efficiency, high defect tolerance, good catalytic performance and simple preparation process. Rare earth ions have rich  $4f$  energy level transition effects, which are expected to promote the absorption, excitation and emission of perovskite nanomaterials, thus showing a wide range of quantum behavior and photoelectric properties with rich content. In light of the needs of practical photoelectric applications, rare earth ion-doped perovskite nanomaterials can significantly improve the photoelectric properties of perovskite nanomaterials, solve the problems of direct application of perovskite nanomaterials in the near-infrared region and improve environmental stability and lead toxicity. The research progress on the structural properties, preparation process, optical properties, stability and application of rare earth ion-doped perovskite nanomaterials for optoelectronic applications were summarized, and their development prospects in the field of new optoelectronic technologies were proposed.

**Key words:** perovskite; rare earth doping; nanomaterials; optical properties; optoelectronic applications

金属卤化物钙钛矿 (metal halide perovskites, MHPs) 纳米材料因具有电荷传输性能优异、荧光量子产率高、吸收系数大、窄带发射色纯度高、载流子扩散长度长、发光波长可谐调、制备工艺简单以及光化学稳定性强等优异特性, 在新材料、新能源、生物医疗和量子信息技术等新兴产业领域极具发展潜力<sup>[1-2]</sup>。然而, 目前钙钛矿纳米材料研究存在可见光波段和近红外 (near-infrared, NIR) 波段的协同发光局限、光致发光荧光量子产率 (photoluminescence quantum yields, PLQYs) 低和稳定性存储性能不佳等不足, 严重制约了钙钛矿纳米材料的商业开发和应用<sup>[3]</sup>。基于此, 通过在钙钛矿纳米材料结构体系中引入稀土 (rare earth, RE) 掺杂离子作为 NIR 发光中心, 调节钙钛矿纳米材料晶体结构、形貌、尺寸和电荷分布, 能够有效改善并实现该材料在可见光波段和 NIR 波段的双发射高效发光<sup>[4-5]</sup>。而且, 稀土离子掺杂钙钛矿纳米材料可以赋予并丰富材料的光学、电学、磁学和催化性能, 改善材料的稳定性并拓展商业应用范围, 为构建高效发光的稀土掺杂钙钛矿纳米材料的器件商业应用提供了新思路。

稀土元素被公认为现代工业的“维生素”和“21 世纪新材料宝库”, 在钙钛矿纳米材料中少量稀土离子掺杂能够有效改善材料的光电特性<sup>[4,6]</sup>。稀土元素由 17 种元素组成, 包含在元素周期表中 III B 族中的 15 种镧系元素, 以及与 III B 族中镧系元素密切相关的钇 (Y) 和钪 (Sc) 2 种元素, 这些稀土元素原子结构相似、离子半径相近有相似的物理化学性质和独特的电子结构<sup>[7-8]</sup>。这是由于稀土离子发

光性质主要源于具有未充满状态的  $4f$  电子和独特的电子排布, 其丰富的电子能级跃迁效应能够促使稀土掺杂钙钛矿纳米材料的吸收、激发和发射表现出范围宽且内涵丰富的量子行为和发光特性, 进而调节钙钛矿纳米材料的物化性质和光电性能<sup>[3,7]</sup>。本文结合国内外最近研究进展, 聚焦稀土离子掺杂钙钛矿纳米材料的光学性质和光电性能研究, 重点围绕其结构性质、制备工艺、光学性质及光电功能化进行系统的总结综述, 助推稀土掺杂策略在钙钛矿材料领域的应用, 为设计和开发新型先进光电功能钙钛矿纳米材料的设计提供借鉴。

## 1 钙钛矿纳米材料的结构性质

在结构组成上, MHPs 材料的化学通式是  $ABX_3$ , 如图 1(a) 所示。A 位通常是无机或有机阳离子, 如一价无机阳离子如金属离子  $Cs^+$  或  $Rb^+$ , 以及一价有机阳离子, 如甲基胺 ( $CH_3NH_3^+$ ,  $MA^+$ )、乙基胺 ( $CH_3CH_2NH_3^+$ ,  $EA^+$ ) 或甲脒 ( $CH(NH_2)_2^+$ ,  $FA^+$ ) 离子等; B 位通常是二价金属阳离子, 如  $Pb^{2+}$ 、 $Sn^{2+}$ 、 $Ge^{2+}$ 、 $Ga^{2+}$ 、 $Cu^{2+}$ 、 $Ni^{2+}$ 、 $Co^{2+}$  和  $Mn^{2+}$  等; X 位通常是一价卤素或假卤素阴离子, 如  $I^-$ 、 $Br^-$ 、 $Cl^-$ 、 $F^-$ 、 $SCN^-$  和  $BF_4^-$  等<sup>[9-10]</sup>。其中, B 位的二价金属阳离子  $B^{2+}$  与 X 位的卤素阴离子  $X^-$  形成  $[BX_6]^{4-}$  的八面体结构, A 位的一价阳离子则填充在 4 个相邻八面体的空腔位置形成钙钛矿晶体结构。通常在 B 位引入稀土离子进行掺杂来调节钙钛矿纳米材料的结构和物化性质<sup>[9]</sup>。然而, 钙钛矿纳米材料存在的不稳定性, 如图 1(b) 所示, 尤其是对外界环境如温度、 $H_2O$ 、 $O_2$ 、紫外光照、毒性 (部分含有毒的铅元素) 和非质子溶剂以及热分解等固有的化学不稳

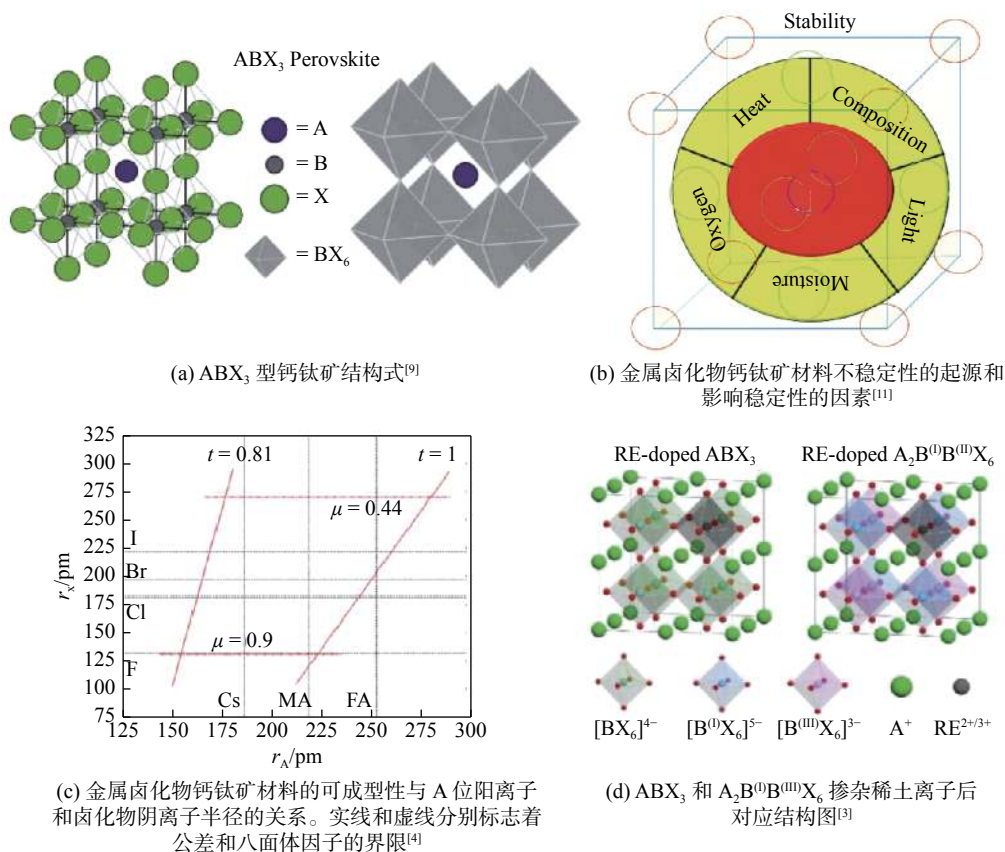


图 1 钙钛矿纳米材料的结构性质

Fig. 1 The structure and properties of perovskite nanomaterials

定性已成为限制其实际应用的主要障碍<sup>[11]</sup>。因此,选择合适的稀土掺杂离子制备光学性质和稳定性优异的钙钛矿纳米材料尤为重要。钙钛矿材料的稳定性主要受结构的容忍因子( $t$ )和八面体因子( $\mu$ )影响。如图 1(c)所示,通过钙钛矿纳米材料结构中的 A、B 和 X 位 3 种组分的离子半径( $R_A$ 、 $R_B$  和  $R_X$ ),可以得到结构的  $t$  和  $\mu$ ,进而能够根据  $t$  的数值来预测钙钛矿结构的对称性、成型性和相稳定性,具体的计算公式为: $t=(R_A+R_X)/\sqrt{2}(R_B+R_X)$ , $\mu=R_B/R_X$ <sup>[4,12]</sup>。当  $t=0.825\sim 1.059$ ,钙钛矿材料的结构可以保持较好的对称性、成型性和相稳定性。具体地,当  $t=1$  时,具有理想的致密立方结构,其成型性、稳定性和对称性最佳;当  $t<0.825$  时,由于  $[BX_6]^{+}$  八面体结构发生扭曲倾斜会形成对称性和稳定性较低的四方晶系( $\beta$  相,  $14/mcm$  对称性)或者正交晶系( $\gamma$  相,  $Pbnm$  对称性)的非钙钛矿晶体结构;当  $t>1$  时, B—X 键的不稳定性则会使钙钛矿从三维向二维的非钙钛矿结构( $\delta$  相,  $Pmnb$  对称性)转变<sup>[13-14]</sup>。通常,稀土离子掺杂钙钛矿材料以 +3 价形式存在,稀土离子对应的半径为 0.088 6 ~ 0.103 2 nm,比本征钙钛矿材料结构中 B 位半径为 0.119 nm 的  $Pb^{2+}$  小<sup>[4]</sup>。因此,基于形成钙钛矿结构的  $t$  和  $\mu$  定性判断稀土离子掺杂钙钛矿的稳定性,

采用稀土离子掺杂取代  $Pb^{2+}$  可以提高  $t$ , 进而增强钙钛矿的稳定性,在理论上指导选择合适的稀土离子掺杂取代钙钛矿结构中的 B 位离子,如图 1(d)所示,为制备稳定性优异的稀土掺杂钙钛矿纳米材料提供理论基础和实验指导<sup>[3,15]</sup>。

## 2 稀土离子掺杂钙钛矿纳米材料的制备工艺

目前,稀土离子掺杂钙钛矿纳米材料的制备工艺主要有配体辅助再沉淀方法、微波法、离子交换法、水热合成法、热注入法、模板法和气相沉积法等<sup>[16-17]</sup>。在这些制备工艺中报道较多和最成熟的制备工艺为热注入法,如图 2(a)所示<sup>[17]</sup>。热注入法由于成本低、结晶性优异、制备工艺简单易操作等优点是合成高 PLQYs 和强稳定性稀土离子掺杂钙钛矿纳米材料最常用和有效的合成方法。通过对热注入法反应温度和反应时间调控,能够显著影响稀土离子掺杂钙钛矿纳米材料的成核速度、光谱范围、各向异性和结晶度等方面的性质<sup>[8,17-18]</sup>。Zhou 等<sup>[19]</sup>报道了使用热注入法制备出  $Yb^{3+}$  单掺杂、 $Yb^{3+}/Er^{3+}$  和  $Yb^{3+}/Ce^{3+}$  双掺杂的  $CsPbCl_xBr_{3-x}$  钙钛矿量子点(perovskite quantum dots, PQDs),表

现出具有本征可见光区 450 nm 激子发射和 988 nm 的  $\text{Yb}^{3+}$  红外发射, 其中  $\text{Yb}^{3+}/\text{Ce}^{3+}$  双掺杂  $\text{CsPbCl}_{1.5}\text{Br}_{1.5}$  PQDs 最高 PLQYs 达到 146%, 表现出显著的发光性能。如图 2(b) 所示, Xia 等<sup>[20]</sup> 受金属离子掺杂提高  $\text{CsPbI}_3$  钙钛矿结构稳定性的启发, 基于  $\text{CsPbI}_3$  的  $t$  值很小 ( $t \sim 0.89$ ) 易导致亚稳态的严重结构变形, 引入了小尺寸镧系稀土离子 ( $\text{La}^{3+}$ ), 通过  $\text{Pb}^{2+}$  的部分取代从根本上改善  $\text{CsPbI}_3$  钙钛矿纳米晶对环境、热和 UV 辐射的稳定性, 抑制立方结构的  $\text{CsPbI}_3$  钙钛矿纳米晶 (nanocrystalline, NCs) 转变为非光活性正交  $\delta$  相。这主要由于八面体的  $\text{La}^{3+}$  和 I 之间的强相互作用

极大地减少了陷阱态, PLQYs 从 70.1% 显著增加到 99.3%。Milstein 等<sup>[5]</sup> 使用热注入法制备并研究了  $\text{CsPb}(\text{Cl}_{1-x}\text{Br}_x)_3$  ( $0 \leq x \leq 1$ ) NCs 和掺杂一系列三价稀土离子 ( $\text{RE}^{3+} = \text{Y}^{3+}, \text{La}^{3+}, \text{Ce}^{3+}, \text{Gd}^{3+}, \text{Er}^{3+}, \text{Lu}^{3+}$ ) 的钙钛矿薄膜, 研究发现该制备工艺稀土掺杂能够跨越镧系元素原子序数的整个范围, 包括非镧系元素  $\text{Y}^{3+}$ 。因此, 采用热注入法制备工艺合成稀土离子掺杂钙钛矿纳米材料能够有效改善本征钙钛矿纳米材料的光学性能和稳定性, 并且该制备工艺对不同稀土离子掺杂进入钙钛矿结构具有很强的普适性。

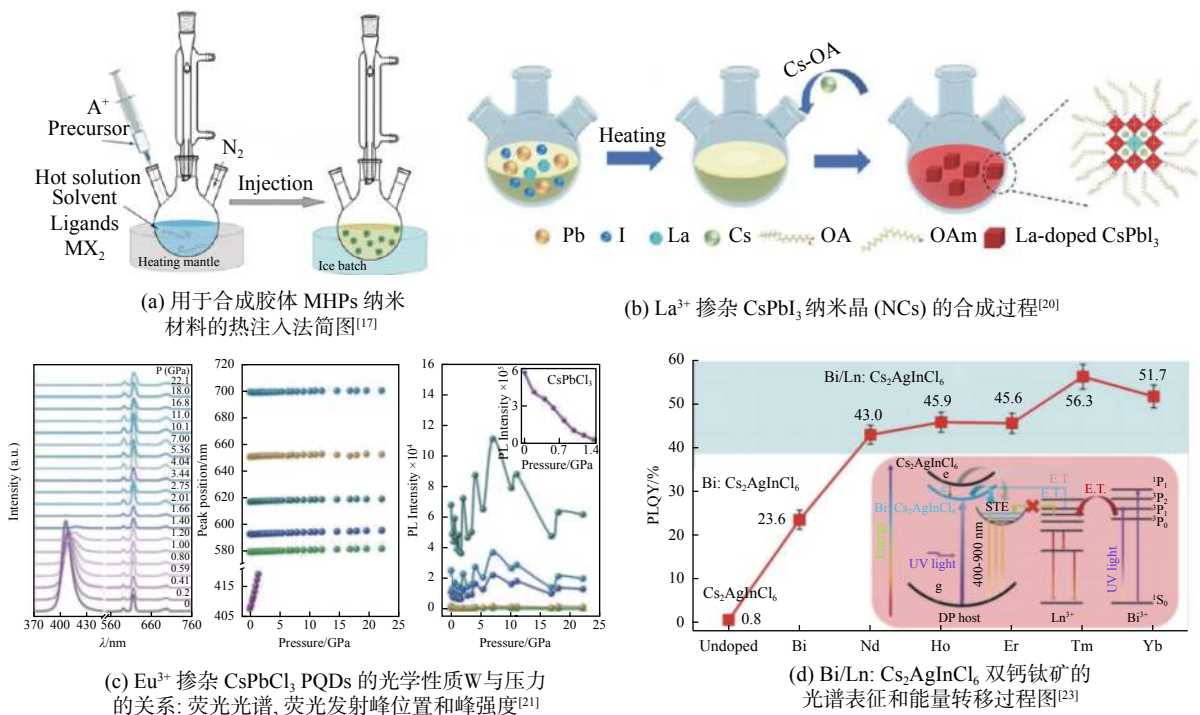


图 2 稀土离子掺杂钙钛矿纳米材料的制备工艺

Fig. 2 Preparation process of rare earth ion-doped perovskite nanomaterials

除了常用的热注入法, 其他制备工艺也由于各自独特的优势被用于制备稀土离子掺杂钙钛矿纳米材料。如图 2(c) 所示, Jing 等<sup>[21]</sup> 基于外部环境的高压作用合成了稀土  $\text{Eu}^{3+}$  掺杂  $\text{CsPbCl}_3$  PQDs, 研究表明材料在加压过程中的光电性能表现出增强的趋势, 卸压后增强特性依旧保留, 通过高压作用  $\text{Eu}^{3+}$  掺杂  $\text{CsPbCl}_3$  PQDs 的缺陷密度降低, 载流子迁移率提高, 从而引起其光电性能的增强。Arfin 等<sup>[22]</sup> 通过简单的一锅水热合成法合成了高质量的  $\text{Yb}^{3+}$  和  $\text{Er}^{3+}$  掺杂  $\text{Cs}_2\text{AgBiCl}_6$  双钙钛矿材料,  $\text{Yb}^{3+}$  和  $\text{Er}^{3+}$  的 NIR 发光强度分别提高 7.3 倍和 362.9 倍, 最佳 NIR 发光 PLQYs 分别为 19.0% 和 4.3%。如图 2(d) 所示, Jin 等<sup>[23]</sup> 通过改进的加热共

沉淀方法成功制备了整族稀土离子 ( $\text{Ln}^{3+}$ ) 掺杂  $\text{Cs}_2\text{Ag}(\text{Bi}/\text{In})\text{Cl}_6$  双钙钛矿, 通过  $\text{Nd}^{3+}$ 、 $\text{Yb}^{3+}$ 、 $\text{Er}^{3+}$  和  $\text{Tm}^{3+}$  的多离子稀土掺杂实现了可见-近红外超宽带 (400~2 000 nm) 的连续发射, 这主要源于  $\text{Ln}^{3+}$  掺杂的本征自陷激子复合和丰富的  $4f-4f$  跃迁。而且, 相关研究表明无需外部热、微波辐射、超声波处理、机械力或极性溶剂因素的作用, 通过简单混合前体-配体-稀土掺杂化合物自发结晶也能够可合成稀土掺杂钙钛矿纳米材料<sup>[17]</sup>。因而, 为了实现稀土掺杂离子对钙钛矿纳米材料的成核和生长过程的解耦和控制, 精准可行的制备工艺是研究稀土离子掺杂钙钛矿纳米材料物化性质和光电性能的基础。

### 3 稀土离子掺杂钙钛矿纳米材料的光学性质

#### 3.1 发光增强和光谱调控

钙钛矿纳米材料作为当前光电半导体材料的研究热点, 由于其优异的光电性能而备受关注。然而, 由于重金属 Pb 的高毒性对自然环境和生命健康的危害, 越来越多的研究聚焦在 B 位掺杂剂的筛选上。取代 B 位的  $\text{Pb}^{2+}$  离子不仅可以减少对重金属 Pb 高毒性的担忧, 而且还能够改善材料的热稳定性和相稳定性<sup>[16]</sup>。尽管有报道无 Pb 金属 (Bi、Sn 等) 卤化物钙钛矿材料是可能的替代元素, 但它们表现出较差的光电学性能以及丰富的固有缺陷位置。而且, 钙钛矿纳米材料的本征发光局限在可见光范围内, 对应的荧光发射峰的半峰宽 (full width at half maximum, FWHM) 较大 (一般  $> 15$  nm), 荧光寿命短 (一般 ns 级)<sup>[3]</sup>。稀土离子由于具有不同类型的能量跃迁, 这决定了其可以在从紫外到中红外区域的宽波长范围内发射荧光, 而且对应的荧光发射峰的 FWHM 较小 (一般  $< 10$  nm), 荧光寿命较长 (一般  $\mu\text{s}$  级)<sup>[21]</sup>。稀土离子可以被掺杂到钙钛矿纳米材料中充当光活性中心, 能够有效可调控发光发射光谱范围从紫外到可见光区及 NIR 光区, 并显著改善 PLQYs 和增强结构稳定性<sup>[3]</sup>。

根据相关研究, 将稀土离子掺杂到钙钛矿纳米材料中结合了材料本征的优异光学特性和稀土离子作为掺杂剂的  $4f4f$  电子跃迁, 显著改善材料本征的光学性质<sup>[8]</sup>。Pan 等<sup>[24]</sup> 首次报道了采用高温 ( $200\sim 240$  °C) 热注入法将  $\text{La}^{3+}$  ( $\text{Ce}^{3+}$ 、 $\text{Sm}^{3+}$ 、 $\text{Eu}^{3+}$ 、 $\text{Tb}^{3+}$ 、 $\text{Dy}^{3+}$ 、 $\text{Er}^{3+}$  和  $\text{Yb}^{3+}$ ) 掺杂  $\text{CsPbCl}_3$  NCs, 合成了一系列高 PLQYs、强稳定性和可调控可见-NIR 区域的多色发射发光的  $\text{La}^{3+}$  稀土掺杂钙钛矿纳米材料。其中,  $\text{La}^{3+}$  掺杂后的  $\text{CsPbCl}_3$  NCs 紫外吸收峰对应  $393\sim 404$  nm, 如图 3(a) 所示, 类似的蓝移与激子转变的吸收特征也发生在激子转变的发射光谱中, 如图 3(b) 所示。随着镧系稀土金属原子序数的增加,  $\text{La}^{3+}$  掺杂离子的本征转变与激子发射成分的相对强度明显增加, 这表明高掺杂浓度有利于能量从  $\text{CsPbCl}_3$  NCs 转移到  $\text{La}^{3+}$ , 如图 3(c) 所示。掺入不同浓度  $\text{La}^{3+}$  的  $\text{CsPbCl}_3$  NCs 的 PLQYs 以及发射衰减作用采用密度泛函理论 (density functional theory, DFT) 来评估  $\text{La}^{3+}$  掺杂到  $\text{CsPbCl}_3$  NCs 的可能性, 如图 3(d) 所示。结果表明掺杂离子以稀土氯化物  $\text{RECl}_3$  的形式存在于 NCs 的表面, 通过取代  $\text{Pb}^{2+}$  将少量  $\text{La}^{3+}$  引入到钙

钛矿晶格中<sup>[24]</sup>。其中,  $\text{Yb}^{3+}$  掺杂  $\text{CsPbCl}_3$  NCs 是通过非辐射能量转移将  $\text{Yb}^{3+}$  掺杂进入  $[\text{PbCl}_6]$  八面体, 对应 420 nm 钙钛矿本征发射峰和  ${}^2\text{F}_{5/2}\rightarrow{}^2\text{F}_{7/2}$  转换引起的 992 nm 稀土  $\text{Yb}^{3+}$  掺杂特征发射峰, 其发光增强效应表现出最高的 PLQYs ( $\sim 200\%$ )<sup>[24]</sup>。

除了稀土单掺杂钙钛矿, 稀土离子还可以通过双掺杂和三掺杂等工艺被掺杂到不同的钙钛矿体系中有效调控和拓展钙钛矿纳米材料的光学性能, 如  $\text{CsPb}(\text{Cl}/\text{Br})_3$ 、 $\text{CsPbBr}_3$ 、 $\text{CsPbI}_3$ 、 $\text{MAPbI}_3$ 、双钙钛矿等钙钛矿材料体系<sup>[24-26]</sup>。Zhang 等<sup>[25]</sup> 合成出了在 1 533 nm 处发射红外光的  $\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$  双掺杂  $\text{CsPbCl}_3$  NCs, 与未掺杂样品相比  $\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$  双掺杂  $\text{CsPbCl}_3$  NCs 的 PLQY 从 5.0% 显著提高到 127.8%, 未掺杂样品的荧光强度在 27 h 内下降到初始值的 20%, 而  $\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$  共掺杂  $\text{CsPbCl}_3$  NCs 的则需要 85 h,  $\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$  双掺杂后的样品稳定性显著改善。这主要基于  $\text{Yb}^{3+}$  掺杂的  ${}^2\text{F}_{5/2}\rightarrow{}^2\text{F}_{7/2}$  转换的量子剪裁发射, 其可测量的内部 PLQY  $> 100\%$ <sup>[25]</sup>。为了进一步提高  $\text{Yb}^{3+}$  掺杂的量子剪裁发光性能, 如图 4(a) 所示, Zhou<sup>[27]</sup> 采用  $\text{Yb}^{3+}/\text{Pr}^{3+}/\text{Ce}^{3+}$  三掺杂  $\text{CsPbClBr}_2$  PQDs 获得了具有 173% 的 PLQYs 样品, 主要由于  $\text{Pr}^{3+}$  和  $\text{Ce}^{3+}$  作为  $\text{Yb}^{3+}$  量子剪裁发射的中间能态, 通过 2 个连续的步骤进行共振能量转移, 涉及  $[\text{Pr}^{3+}({}^3\text{P}_0-{}^1\text{G}_4); \text{Yb}^{3+}({}^2\text{F}_{7/2}-{}^2\text{F}_{5/2})]$  第 1 个能量转移过程和  $[\text{Pr}^{3+}({}^1\text{G}_4-{}^3\text{H}_4); \text{Yb}^{3+}({}^2\text{F}_{7/2}-{}^2\text{F}_{5/2})]$  第 2 个能量转移过程, 可以有效敏化  $\text{Yb}^{3+}$  的发射形成  $\text{Yb}^{3+}$  的量子剪裁发射。 $\text{Yb}^{3+}/\text{Pr}^{3+}/\text{Ce}^{3+}$  三掺杂  $\text{CsPbClBr}_2$  PQDs 被设计为  $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$  (CIGS) 以及硅太阳能电池的下变频器, 这导致光电转化效率 (photon-to-electron conversion efficiency, PCE) 提高了  $\sim 20\%$ 。改进后的 CIGS 被用于智能手机充电, 充电时间从 180 min 缩短到 150 min, 这对扩展稀土掺杂 PQDs 在电池领域的应用具有重要研究意义<sup>[27]</sup>。

除了常见的三价稀土离子掺杂, 二价稀土离子 (如:  $\text{Sm}^{2+}$ 、 $\text{Eu}^{2+}$  和  $\text{Yb}^{2+}$  等) 的存在也使 MHPs 成为一种有前途的钙钛矿材料。Moon 等<sup>[28]</sup> 报道了采用简单热注入方法合成具有高度均匀尺寸分布的  $\text{CsYbI}_3$  NCs, 在 671 nm 处表现出与激发波长无关的强发射, 具有 7 nm 的斯托克斯位移和 58% 的高 PLQY。XPS 和 X 射线吸收精细结构 (X-ray absorption fine structure, XAFS) 结果证明  $\text{Yb}^{2+}$  和  $\text{Yb}^{3+}$  共存, 这主要由于有机配体有效表面钝化、富 I 表面、 $\text{Yb}^{3+}$  诱导的缺陷和低激子结合能。

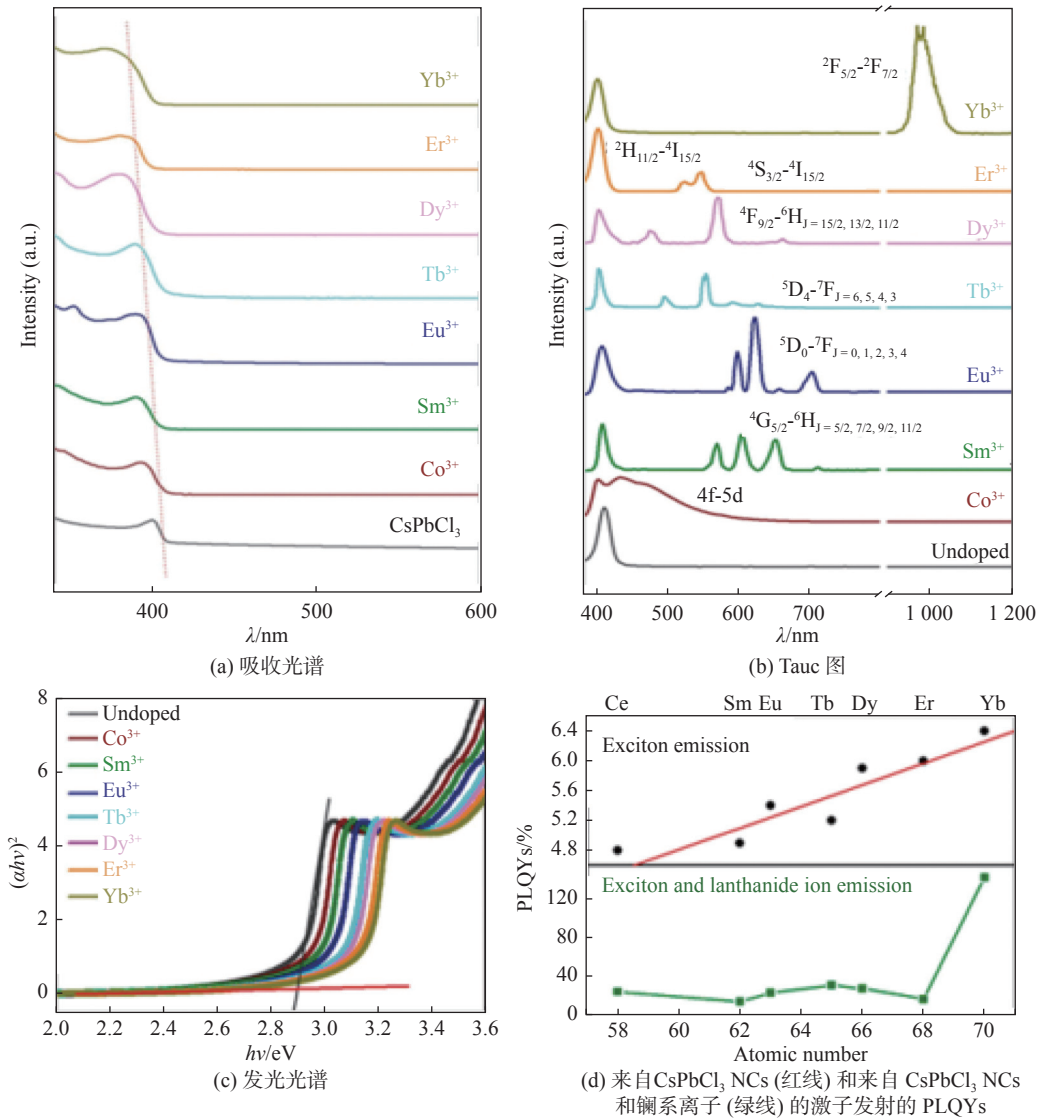


图 3 掺杂不同镧系稀土离子 CsPbCl<sub>3</sub> NCs 的光学特性<sup>[24]</sup>

Fig. 3 Optical properties of CsPbCl<sub>3</sub> NCs doped with different lanthanide rare earth ions<sup>[24]</sup>

Alam 等<sup>[29]</sup> 将 Eu<sup>2+</sup>用于取代钙钛矿 NCs 中的有毒 Pb<sup>2+</sup>, 制备出具有优异光电性能的全无机 CsEuBr<sub>3</sub> NCs, 获得的 CsEuBr<sub>3</sub> NCs 在 413 nm (FWHM: ~30 nm) 处呈现亮蓝色发射, 室温下 PLQY 为 39%, 其中发射源于 Eu<sup>2+</sup>的 4f<sup>7</sup>→4f<sup>6</sup>5d<sup>1</sup> 跃迁, 荧光光谱衰减时间为 263 ns。

双无铅卤化物钙钛矿作为一种新的钙钛矿材料因其组分易调控、发光波长易调、可原位加工、合成简便、长期稳定性以及毒性低等特性也可以进行稀土离子掺杂来提高钙钛矿纳米材料的光学性能<sup>[30]</sup>。研究发现, Cs<sub>2</sub>AgInX<sub>6</sub> 和 Cs<sub>2</sub>AgBiX<sub>6</sub> 双钙钛矿材料是稀土离子掺杂的良好本征材料。Arfin 等<sup>[22]</sup> 合成了在 1 540 nm 和 994 nm 处显示出 NIR 发射的 Bi<sup>3+</sup>、Ln<sup>3+</sup> (Ln=Er, Yb) 共掺杂 Cs<sub>2</sub>AgInCl<sub>6</sub> 双钙钛矿, Bi<sup>3+</sup>共掺杂降低了 Cs<sub>2</sub>AgInCl<sub>6</sub> 双钙钛矿的激发(吸收)能量使样品可以在 ~370 nm 光激发,

同时在该激发下与 Er<sup>3+</sup>单掺杂 Cs<sub>2</sub>AgInCl<sub>6</sub> 相比, Bi<sup>3+</sup>/Er<sup>3+</sup>共掺杂的 Cs<sub>2</sub>AgInCl<sub>6</sub> 表现出 ~45 倍的优异发射强度。此外, Schmitz 等<sup>[31]</sup> 报告通过水热法合成了优异的结晶性能和光学性质的 Eu<sup>3+</sup>/Yb<sup>3+</sup>掺杂 Cs<sub>2</sub>AgBiBr<sub>6</sub> 纳米薄膜, 源于在带隙中 Eu<sup>3+</sup>产生的深层缺陷中捕获光激发的电子将更有效的能量转移到 Yb<sup>3+</sup>的 NIR 辐射引起 <sup>2</sup>F<sub>5/2</sub>→<sup>2</sup>F<sub>7/2</sub> 跃迁, 如图 4(b) 所示。Han 等<sup>[32]</sup> 通过 Cs<sub>2</sub>NaInCl<sub>6</sub> 双钙钛矿掺杂稀土离子 Yb<sup>3+</sup>和 Er<sup>3+</sup>作为 NIR 发光中心, 如图 4(c) 所示, 解释了 Cs<sub>2</sub>NaInCl<sub>6</sub>:Yb<sup>3+</sup>/Er<sup>3+</sup>中的能量转移机制。当激发到 Cl<sup>-</sup>-Yb<sup>3+</sup>时, 激发能量通过快速的非辐射弛豫过程转移到<sup>2</sup>F<sub>5/2</sub>(Yb<sup>3+</sup>)能级, 随后 Yb<sup>3+</sup>在 994 nm 处发生辐射转变, 促使能量转移到 Er<sup>3+</sup>的<sup>4</sup>I<sub>11/2</sub>能级, 进而通过从<sup>4</sup>I<sub>11/2</sub>到<sup>4</sup>I<sub>13/2</sub>的非辐射弛豫引起 Er<sup>3+</sup>的<sup>4</sup>I<sub>13/2</sub>→<sup>4</sup>I<sub>15/2</sub>转变, 产生 1 540 nm 的 NIR 发射<sup>[32]</sup>。其中, Yb<sup>3+</sup>掺杂

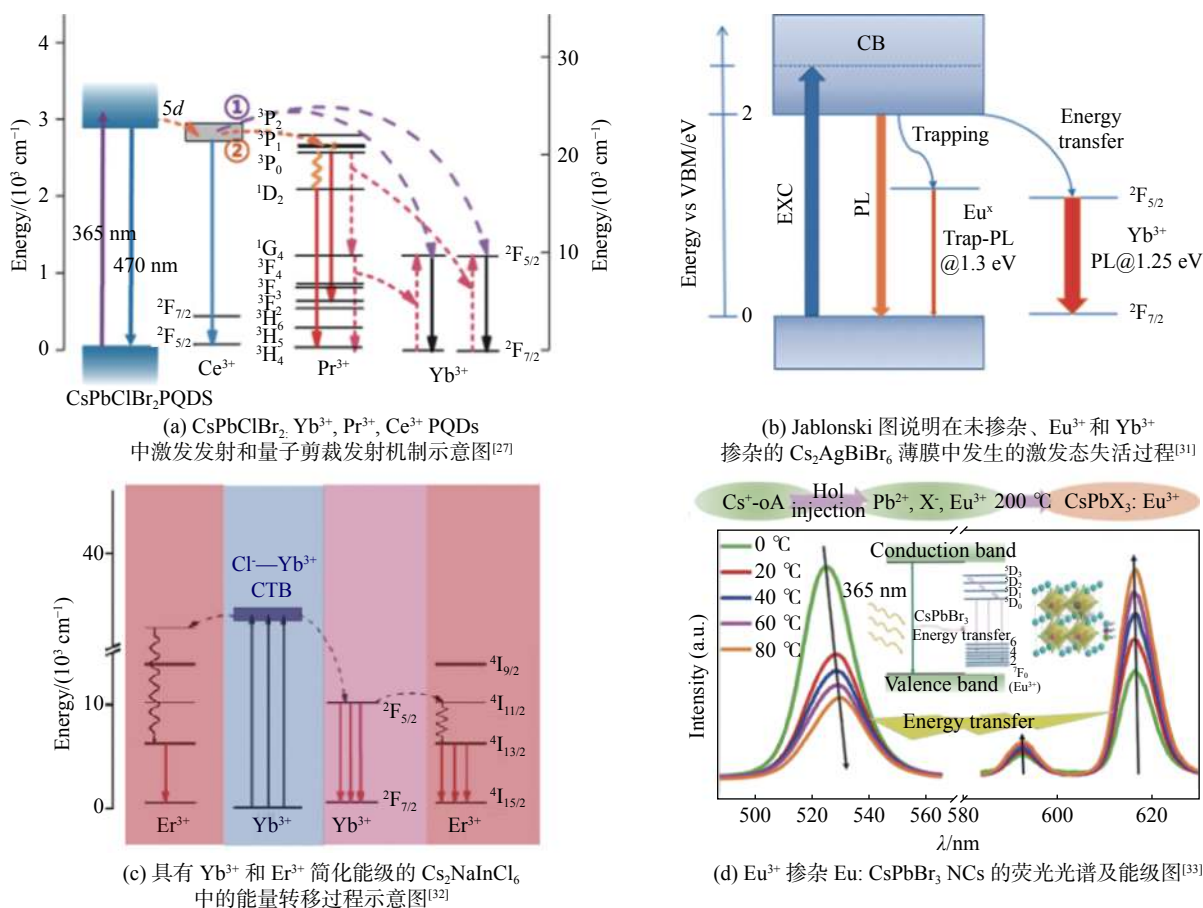


图 4 掺杂不同镧系稀土离子钙钛矿纳米材料的能级跃迁图

Fig. 4 Energy level transition diagrams of perovskite nanomaterials doped with different lanthanide rare earth ions

Cs<sub>2</sub>NaInCl<sub>6</sub> 双钙钛矿的最佳 PLQY 为 39.4%，相比报道的 Yb<sup>3+</sup>掺杂 Cs<sub>2</sub>AgInCl<sub>6</sub> 材料提升了 142.2 倍<sup>[32]</sup>。Yb<sup>3+</sup>掺杂 Cs<sub>2</sub>NaInCl<sub>6</sub> 中 Na<sup>+</sup>的强离子性使其几乎完全电离，从而导致相邻的 [YbCl<sub>6</sub>] 八面体电荷显著局域化，极大地促进了 Cl<sup>-</sup>-Yb<sup>3+</sup>的荷移跃迁。而 Yb<sup>3+</sup>掺杂 Cs<sub>2</sub>AgInCl<sub>6</sub> 中 Ag<sup>+</sup>强共价性形成 Ag—Cl 共价键使相邻的 [YbCl<sub>6</sub>] 八面体中 Cl<sup>-</sup>的电子波函数向 Ag<sup>+</sup>离域，从而导致 Cl<sup>-</sup>与 Yb<sup>3+</sup>波函数重叠减小，抑制 Cl<sup>-</sup>-Yb<sup>3+</sup>的跃迁过程<sup>[32]</sup>。

基于 X 位卤素组分调节是调控钙钛矿纳米材料发光波长的重要手段，其协同稀土离子掺杂也能够有效调控钙钛矿纳米材料的宽色域发射。如图 4(d) 所示，Li 等<sup>[33]</sup>实现了 Eu<sup>3+</sup>掺杂 CsPbCl<sub>3-x</sub>Br<sub>x</sub> (x=0, 1, 1.5, 2, 3) 固溶体钙钛矿 NCs 的激子发光，掺杂样品可调谐激子光致发光覆盖了 400~520 nm 的本征发射峰范围，还覆盖了宽的红色光谱区 (590~700 nm)，这源于 Eu<sup>3+</sup>掺杂的发射由激子向掺杂的能量转移，获得了 Eu<sup>3+</sup>的<sup>5</sup>D<sub>0</sub>→<sup>7</sup>F<sub>1-6</sub> 发射跃迁。基于当前蓝光发射的钙钛矿纳米材料深层能级固有缺陷限制了发光形貌制约其在光电信息领域的应用，Xie 等<sup>[34]</sup>利用配体辅助法原位合

成法制备了一系列发光波段从绿光到深蓝光的连续可调 Nd<sup>3+</sup>掺杂 CsPbBr<sub>3</sub> NCs，对应样品的 PLQYs ≥ 75%，FWHM < 25 nm。其中中心波长位于 459 nm 的蓝光 CsPbBr<sub>3</sub> NCs，其 PLQYs 达到 90%，FWHM 仅为 19 nm，第一原理计算表明掺杂后 PLQYs 的增加是由于电子和空穴有效质量的增加引起激子结合能增大，以及源于 Pb—Br 键缩短所致<sup>[34]</sup>。因此，区别于传统的 X 位卤素组分调控钙钛矿荧光发射峰位的方法，也不同于传统稀土掺杂引发的量子剪裁效应，稀土掺杂离子通过取代本征钙钛矿晶格中的部分 Pb<sup>2+</sup>，从而实现了带隙展宽和荧光发射的双向可调。

### 3.2 量子剪裁发光

稀土离子掺杂不仅被认为是在可见光和 NIR 波段赋予钙钛矿纳米材料优异的光学性能，而且稀土量子剪裁发光也对稀土离子掺杂钙钛矿纳米材料光电性能的提升产生十分优异的光电增强效应。量子剪裁发光是 20 世纪 50 年代由 Dexter 提出的，是材料吸收 1 个能量大于或等于发射光子能量 2 倍的高频光子，通过级联发射或者能量传递过程，发射 2 个或多个低频光子的过程。理论上可将发

色团的 PLQYs 翻倍。而且, 由于发光波长远离材料带边位置, 可完全抑制发色团的自吸收损失, 在理论上的内量子效率一般 >100%。Pan 等<sup>[24]</sup> 首次研究了稀土离子 Yb<sup>3+</sup> 掺杂 CsPbCl<sub>3</sub> 和 CsPbCl<sub>3-x</sub>Br<sub>x</sub> 量子剪裁发光钙钛矿 NCs, 成功制备出在 ~1 000 nm 发射峰内量子效率高达 146% 的量子剪裁发光样品。研究表明, CsPbCl<sub>3</sub> NCs 通过激子能量传递给稀土掺杂离子 Yb<sup>3+</sup> 产生量子剪裁效应, 将样品组装成高效光转换薄膜用于商用单晶硅和铜铟镓硒太阳能电池, 可以显著改善其 PCE 至 ~20%<sup>[24]</sup>。而且, 该课题组还研究了 3 种不同稀土离子 Cr<sup>3+</sup>/Ce<sup>3+</sup>/Yb<sup>3+</sup> 共掺杂 CsPbCl<sub>3</sub> PQDs, 基于量子剪裁发光效应在紫外波段和可见光到 NIR 波段提升了硅基光电探测器的响应性能, 实现了在 200~400 nm 波长范围内 >70% 的外量子效率<sup>[35]</sup>。这主要是稀土离子 Yb<sup>3+</sup> 掺杂后 CsPbCl<sub>3</sub> PQDs 的红外发光来自量子剪裁过程, 以高吸收截面的给体替代了低吸收截面的给体, 以稀土离子 Yb<sup>3+</sup> 可调控的宽带吸收替代了原来的本征窄带吸收, 以稀土离子 Yb<sup>3+</sup> 掺杂产生的高 PLQYs 材料替代了低 PLQYs 的钙钛矿本征材料<sup>[35]</sup>。Milstein 等<sup>[36]</sup> 采用

热注入法合成了 PLQY 为 ~170% 的 Yb<sup>3+</sup> 掺杂 CsPbCl<sub>3</sub> NCs, 起始吸收能量 (420 nm, 2.95 eV) 是 Yb<sup>3+</sup> 发射能量 (992 nm, 1.25 eV) 的 2 倍多, 原则上能量 ≥2.95 eV 的光子可以产生 2 个 1.25 eV 能量的发射光子, Yb<sup>3+</sup> 发射的 PLQY 达到 ~200%, 即量子剪裁发光。如图 5 所示, 这主要由于 La<sup>3+</sup> 诱导的缺陷发射过程及 Yb<sup>3+</sup> 诱导的缺陷状态 Yb<sup>3+</sup> 敏化机制, 被本征 CsPbCl<sub>3</sub> NCs 吸收的高能光子直接转换为 2 个低能光子, 而不需要 2 个不同的 Yb<sup>3+</sup>。2 个 Yb<sup>3+</sup> 结合取代 3 个 Pb<sup>2+</sup> 离子, 产生 Pb<sup>2+</sup> 空位 (V<sub>Pb</sub>), 从而形成 Yb-Cl-V<sub>Pb</sub>-Cl-Yb 缺陷复合物<sup>[36]</sup>。总之, NIR 量子剪裁可以发生在单一发光中心 (如: Ho<sup>3+</sup>, Tm<sup>3+</sup>, 或 Er<sup>3+</sup>) 离子或共掺杂系统 (如 Pr<sup>3+</sup>/Yb<sup>3+</sup>, Er<sup>3+</sup>/Yb<sup>3+</sup>, Nd<sup>3+</sup>/Yb<sup>3+</sup>)<sup>[29]</sup>, 如采用热注入法合成了 Yb<sup>3+</sup>/Er<sup>3+</sup> 和 Yb<sup>3+</sup>/Ce<sup>3+</sup> 双掺杂的 CsPbCl<sub>3-x</sub>Br<sub>3-x</sub> PQDs, Yb<sup>3+</sup> 在 988 nm 处 NIR 发光源自量子剪裁发光过程, 其应用在商用单晶硅太阳能电池, 硅电池的效率从 18.1% 提高到 21.5%<sup>[19,29]</sup>。因此, 量子剪裁发光效应通过吸收 1 个紫外/可见光子, 发射 2 个或多个 NIR 光子, 通过稀土离子掺杂策略是一种显著提高钙钛矿纳米材料光电性能的有效方法。

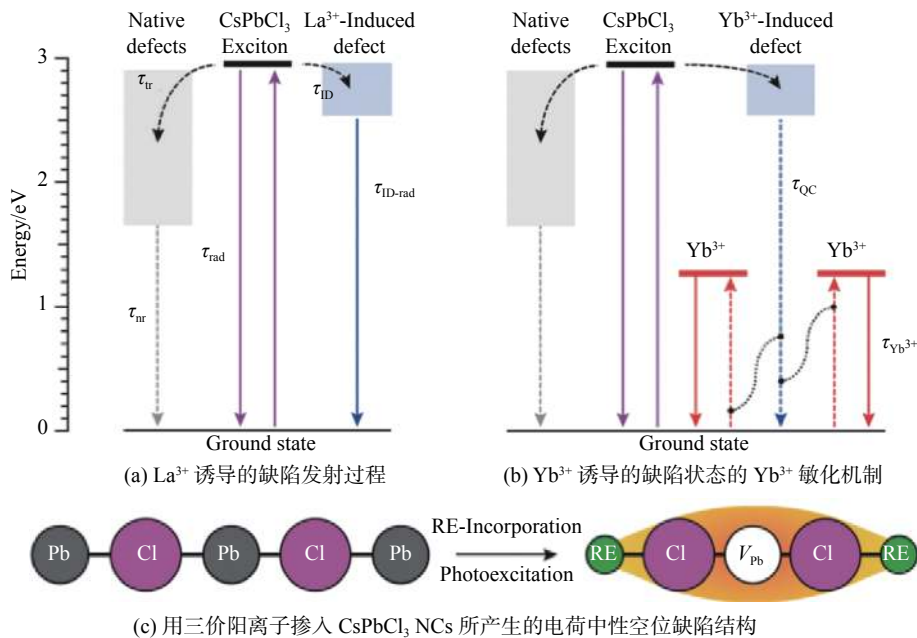


图 5 镧系稀土离子掺杂钙钛矿纳米材料的结构缺陷态机理<sup>[36]</sup>

Fig. 5 Mechanism of structural defect states in perovskite nanomaterials doped with different lanthanide rare earth ions<sup>[36]</sup>

#### 4 稀土离子掺杂钙钛矿纳米材料在光电器件中的应用

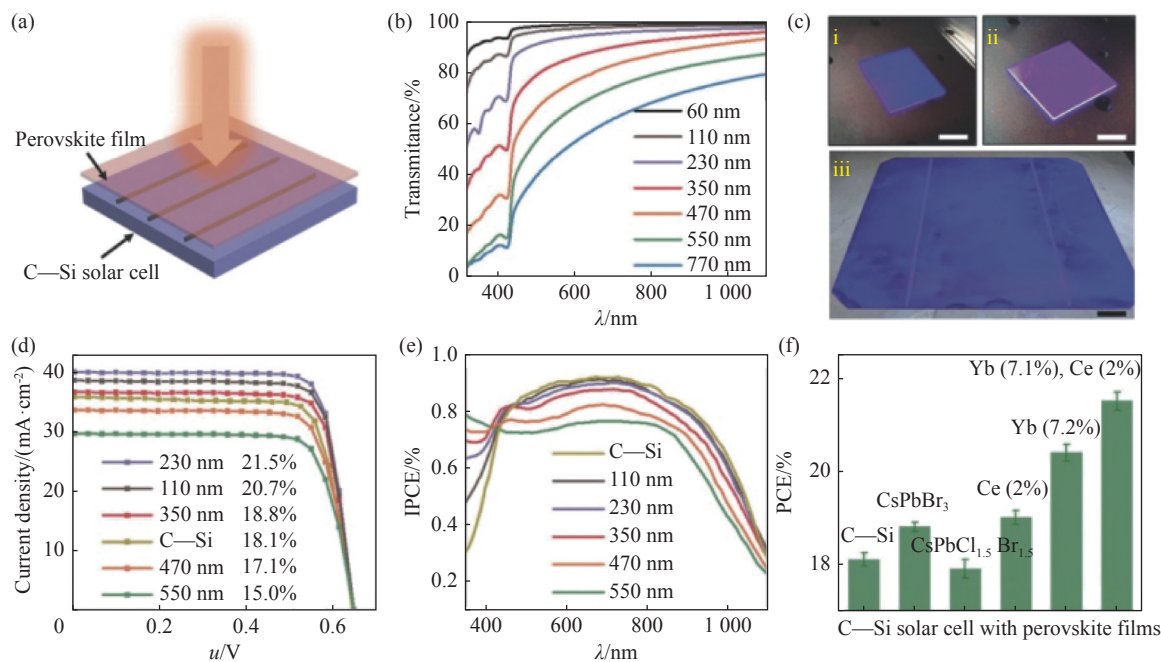
基于稀土离子掺杂钙钛矿纳米发光材料兼具钙钛矿材料和稀土掺杂离子丰富的能级和 4f 电子的跃迁优异性质, 促使稀土发光在钙钛矿纳米材料

应用中可以覆盖紫外、可见光到 NIR 段, 实现转换和量子剪裁发光。此外, 还能协调钙钛矿纳米材料的发射波长、调节晶格生长速度、拓展光电功能、增强内建电场和化学键, 改善其稳定性, 显著提升材料的光电性能, 进而拓展钙钛矿纳米材料面向光电器件的应用需求, 展示其在钙钛矿太阳能电池、

发光二极管(light emitting diode, LEDs)、光电探测器和照明等方面的应用<sup>[3-4]</sup>。

近年来,基于有机-无机杂化钙钛矿太阳能电池的迅猛发展源于材料的优良的光电性能,目前报道的有机-无机杂化钙钛矿太阳能电池单结和叠层的最高 PCE 分别达 25.7% 和 29.8%<sup>[37]</sup>。然而,钙钛矿纳米材料在外界环境中的不稳定性以及改性过程中存在多组分的引入导致材料生长不均匀和相分离、非辐射电荷复合、不匹配吸收、光诱导降解等不足严重制约了器件的 PCE 和环境稳定性。其中,钙钛矿纳米材料在稀土掺杂时的不稳定性主要源于稀土金属化合物的掺杂效果受到钙钛矿本征固有缺陷,还可能会引入新的表面和内部结构缺陷。此外,MHPs 有机阳离子组分热稳定性差,而全无机型 CsPbX<sub>3</sub>(X=I, Br, Cl)钙钛矿与有机 MHPs 相比具有较为优异的 UV-vis、O<sub>2</sub> 分子、H<sub>2</sub>O 分子和热稳定性,是制备长期稳定性存储的钙钛矿太阳能电池研究较多的钙钛矿材料类型。在钙钛矿太阳能电池研究领域,Zhuang 等<sup>[38]</sup>采用热注入法合成了 La<sup>3+</sup>(La=Yb, Ce, Sm, Eu)掺杂 CsPbBrCl<sub>2</sub> PQDs,基于阴离子辅助的阳离子交换过程促进 La<sup>3+</sup>取代 Pb<sup>2+</sup>实现稀土离子的掺杂,并成功组装应用在钙钛矿太阳能电池。其中,Sm<sup>3+</sup>掺杂 CsPbBrCl<sub>2</sub> PQDs

组装的钙钛矿太阳能电池具有高的 1.20 V 开路电压( $V_{oc}$ )和 22.52%PCE<sup>[38]</sup>。此外,基于 CsPbI<sub>2</sub>Br 钙钛矿纳米材料具有 1.91 eV 的带隙和显著改善其环境稳定性的能力,Mali 等<sup>[39]</sup>通过 Tb<sup>3+</sup>稀土掺杂 CsPbI<sub>2</sub>Br PQDs,基于钙钛矿整体钝化和表面钝化工艺降低浅层和深层电荷陷阱的密度,实现将 CsPb<sub>0.95</sub>Tb<sub>0.05</sub>I<sub>2</sub>Br PQDs 成功应用于钙钛矿太阳能电池并获得 17.51% 高的 PCE,而且工作 600 h 后仍能保持初始 PCE 的 90% 以上,同时应用到 25 cm<sup>2</sup> 的大面积钙钛矿太阳能电池,工作 1 个月依旧可以存在 10.94% 的 PCE 和 80% 的初始稳定性。与未掺杂的 CsPbI<sub>2</sub>Br PQDs 相比,第一性原理电子结构计算表明, Tb<sup>3+</sup>掺杂 CsPbI<sub>2</sub>Br PQDs 具有更高的结合能和热力学稳定性,这对实现低成本和商业化的钙钛矿太阳能电池的应用具有很强的技术指导作用<sup>[39]</sup>。稀土离子掺杂钙钛矿纳米材料通过不同稀土离子发光中心之间的能量转移过程及量子剪裁效应,还能够提高硅太阳能电池的 PCE。如图 6 所示,Zhou 等<sup>[19]</sup>报道了 Yb<sup>3+</sup>和 Ce<sup>3+</sup>共掺杂的 CsPbCl<sub>x</sub>Br<sub>3-x</sub> PQDs,通过简单的液相沉积方法将 CsPbCl<sub>x</sub>Br<sub>3-x</sub> PQDs: Yb<sup>3+</sup>(7.1%)/Ce<sup>3+</sup>(2%) 自组装应用于商用单晶硅太阳能电池(single crystalline silicon solar cell, SSC)的表面,如图 6(a)所示。图 6(b)显示了其透射光谱,表明该



(a) 提高晶体硅太阳能电池 PCE 的过氧化物薄膜示意图; (b) 不同厚度的过氧化物薄膜的透射光谱; (c) 涂在玻璃基板上的 CsPbCl<sub>1.5</sub>Br<sub>1.5</sub>: Yb (7.1%), Ce (2%) 过氧化物薄膜的照片, 由带有 400 nm 短通滤波器的 AM 1.5G 标准太阳光照射。c<sub>iii</sub>: 涂在 SSC 上的 CsPbCl<sub>1.5</sub>Br<sub>1.5</sub>: Yb (7.1%), Ce (2%) 过氧化物薄膜经 AM 1.5G 标准太阳光照射的照片。比例尺: 1 cm。测试区域: 1 cm<sup>2</sup>; (d) 在扫描速度为 0.1 V/s 时, 涂有不同厚度过氧化物薄膜的最佳 SSC 的  $I-V$  曲线; (e) 涂有不同厚度过氧化物薄膜的 SSC 的 IPCE 曲线; (f) 涂有不同过氧化物酶 PQDs 的 SSCs 的 PCE。从左到右: CsPbBr<sub>3</sub>, CsPbCl<sub>1.5</sub>Br<sub>1.5</sub>, CsPbCl<sub>1.5</sub>Br<sub>1.5</sub>: Ce (2%), CsPbCl<sub>1.5</sub>Br<sub>1.5</sub>: Yb (7.2%), CsPbCl<sub>1.5</sub>Br<sub>1.5</sub>: Yb (7.1%), Ce (2%)

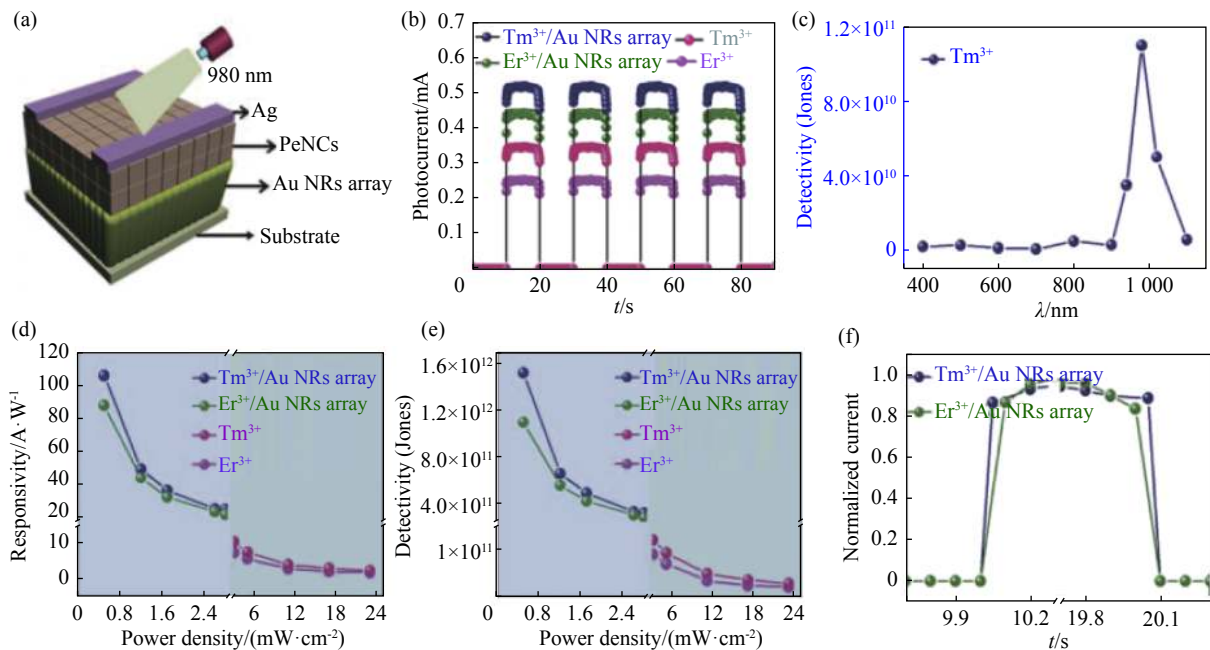
图 6 稀土离子掺杂钙钛矿纳米材料在太阳能电池中的应用<sup>[19]</sup>

Fig. 6 Application of rare earth ion-doped perovskite nanomaterials for solar cell applications<sup>[19]</sup>

$\text{Yb}^{3+}$  和  $\text{Ce}^{3+}$  掺杂  $\text{CsPbCl}_x\text{Br}_{3-x}$  PQDs 层的透射率随着层厚的增加而降低。通过 AM1.5G 标准阳光和 400 nm 短通滤波器照射,可以观察到过该层 ( $\approx 230$  nm) 有明亮的蓝色发射,如图 6(c<sub>i</sub>)、(c<sub>iii</sub>) 所示,红外线发射可以用红外相机记录为图片中的粉红色,如图 6(c<sub>ii</sub>) 所示,这直接表明紫外光可以被包晶石薄膜有效地转化为红外光,硅太阳能电池的 PCE 从原来的 18.1% 提高到 21.5%,如图 6(d) 所示,110、230 和 350 nm 的涂层样品的性能也有不同程度的提高,如图 6(e) 所示, $\text{Yb}^{3+}$  和  $\text{Ce}^{3+}$  掺杂  $\text{CsPbCl}_x\text{Br}_{3-x}$  PQDs PCE 硅太阳能电池的最佳性能 PCE 为 21.5%<sup>[19]</sup>。总之,基于 NIR 发射的稀土离子掺杂钙钛矿纳米材料应用于太阳能电池,基于稀土离子的上下转换发光功能,可拓展电池对太阳光的吸收,能够有效调整内部结构电子传输的能级水平,提高太阳能电池的载流子浓度,改善电子传输层和钙钛矿活性层的形貌,减少钙钛矿纳米材料本征缺陷和载流子湮灭,有效提升太阳电池 PCE 和稳定性。

在新型显示技术研究领域,LEDs 在显示行业作为新兴产业也得到了快速发展。LEDs 是一种将电能转化成光能的半导体电子元件,具有节能、环保、应用广泛、安全和高亮度等优点,具有十分广阔的市场前景。基于钙钛矿型 LEDs (PeLEDs) 因发光光谱窄、色域广、制备成本低和效率高等优势,已成为下一代显示和照明技术的潜在应用技术之

一<sup>[40-41]</sup>。结合 PeLEDs 超宽带显示发射光源应用领域, Jin 等<sup>[23]</sup> 将稀土离子 ( $\text{La}^{3+}=\text{Nd}^{3+}$ 、 $\text{Yb}^{3+}$ 、 $\text{Er}^{3+}$  和  $\text{Tm}^{3+}$ ) 多重掺杂  $\text{Cs}_2\text{Ag}(\text{Bi}/\text{In})\text{Cl}_6$  双钙钛矿,通过与低熔点无机玻璃共烧形成单一宽带发射荧光体来避免多稀土掺杂导致的发光猝灭,成功制备出具有可见光到 NIR 光范围 (400~2 000 nm) 的超宽带连续发射的多镧系稀土离子掺杂  $\text{Cs}_2\text{Ag}(\text{Bi}/\text{In})\text{Cl}_6$  材料,还将该材料与商用紫外芯片耦合组装出从可见光到 NIR 区连续发射的结构紧凑和稳定性好的超宽带发射  $\mu$ -LED 光源。在光电探测器应用领域,稀土离子掺杂上转换钙钛矿纳米材料具有长寿命、大 Stokes 偏移、优异的弱电子-声子耦合和高 PLQYs 以及良好的环境稳定性等优点,本征钙钛矿纳米材料吸收 NIR 光子后将其转化为 UV/Vis 光子被窄带隙半导体材料吸收,能够在多波段选择性的光电探测。此外,钙钛矿微晶纳米薄膜具有较高的载流子迁移率和较低的陷阱态密度,是光电探测器的理想活性材料。如图 7 所示, Ding 等<sup>[42]</sup> 报道了采用稀土掺杂策略制备  $\text{CsPbF}_3:\text{Zn}^{2+}-\text{Yb}^{3+}-\text{Tm}^{3+}$  (或  $\text{Er}^{3+}$ )  $\text{CsPbF}_3$  NCs, 通过与 Au 纳米棒 (nanorods, NRs) 阵列结合将  $\text{Yb}^{3+}-\text{Tm}^{3+}$  (or  $\text{Er}^{3+}$ ) 基态上的光子-电子上转换到  $\text{CsPbF}_3$  NCs 的导带制备出新型无滤波器的窄带近红外光电探测器,如图 7(a) 所示,其中  $\text{CsPbF}_3:\text{Zn}^{2+}-\text{Yb}^{3+}-\text{Tm}^{3+}$  (或  $\text{Er}^{3+}$ )  $\text{CsPbF}_3$  NCs 的光电流大,表明光电转化性能突出,如图 7(b) 所示,



(a) 在 980 nm 的光线下带有 Au NRs 阵列的器件配置示意图; (b) 无 Au NRs 阵列 ( $3 \text{ mW}/\text{cm}^2$ ) 和有 Au NRs 阵列 ( $0.5 \text{ mW}/\text{cm}^2$ ) 的  $\text{CsPbF}_3:\text{Zn}^{2+}-\text{Yb}^{3+}-\text{Er}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$  的光电流; (c)  $\text{CsPbF}_3:\text{Zn}^{2+}-\text{Yb}^{3+}-\text{Tm}^{3+}$  PeNCs 的检测率, 波长范围为 400 nm 至 1 100 nm; (d-e) 在 980 nm 光照下,  $\text{CsPbF}_3:\text{Zn}^{2+}-\text{Yb}^{3+}-\text{Er}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$  没有 Au NRs 阵列和有 Au NRs 阵列的 R 和  $D^*$ ; (f)  $\text{CsPbF}_3:\text{Zn}^{2+}-\text{Yb}^{3+}-\text{Er}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$  与 Au NRs 阵列在 980 nm 光照下的响应时间

图 7 稀土离子掺杂钙钛矿纳米材料在光电探测器中的应用<sup>[42]</sup>

Fig. 7 Application of rare earth ion-doped perovskite nanomaterials for photodetector applications<sup>[42]</sup>

而且~980 nm 稀土掺杂超窄发射光谱表现~20 nm FWHM, 研究分析该光电探测器对 980 nm 激光的比探测率( $D^*$ )为  $1.52 \times 10^{12}$  J, 器件响应率( $R$ )为  $10^6$  A/W, 外量子效率(external quantum efficiency, EQE)为 135%, 如图 7(d)~(f)。因此, 稀土掺杂钙钛矿纳米材料基于稀土离子掺杂有效改善钙钛矿纳米材料组装的相关光电器件的光电性能和稳定性, 为钙钛矿纳米材料在光电领域的器件设计和应用及开发新一代波长选择性光电器件提供了新的思路和实践基础。

## 5 结 语

稀土离子掺杂钙钛矿纳米材料的结构性质、制备工艺、光学性质、稳定性及在光电领域应用的最新研究进展表明, 通过稀土掺杂离子丰富的能级跃迁效应可以促使稀土掺杂钙钛矿纳米材料的吸收、激发和发射, 表现出范围宽且丰富的光量子行为和光电特性。近年来, 通过稀土离子掺杂策略, 稀土改性钙钛矿纳米材料能够拓展钙钛矿纳米材料独特应用, 例如, 在 NIR 光区的超宽带发射应用、增强其抗热、水和光稳定性、降低缺陷密度和含 Pb 毒性、改善光电性能等。大量研究表明, 稀土离子掺杂钙钛矿纳米材料对于解决本征钙钛矿纳米材料难以直接应用于光电器件领域的不足, 实现稀土高效掺杂钙钛矿纳米材料在实际开发中的应用具有至关重要的作用。因此, 从国际学术前沿和产业实际应用来看, 研究稀土离子掺杂钙钛矿纳米材料的掺杂效应, 上下转换发光机理和光电转化作用机制, 对进一步探索稀土掺杂钙钛矿纳米材料在新型先进光电功能量子材料的设计和开发具有重要的理论指导和实践开发意义。

### 参考文献:

- [ 1 ] BAI Y, HAO M, DING S, *et al.* Surface chemistry engineering of perovskite quantum dots: strategies, applications, and perspectives [J]. *Advanced Materials*, 2022, 34 ( 4 ) : 2105958.
- [ 2 ] PALABATHUNI M, AKHIL S, SINGH R, *et al.* Charge transfer in photoexcited cesium lead halide perovskite nanocrystals: review of materials and applications [J]. *ACS Applied Nano Materials*, 2022, 5 ( 8 ) : 10097-10117.
- [ 3 ] ZHENG B, FAN J, CHEN B, *et al.* Rare-earth doping in nanostructured inorganic materials [J]. *Chemical Reviews*, 2022, 122 ( 6 ) : 5519-5603.
- [ 4 ] SUN R, ZHOU D, SONG H. Rare earth doping in perovskite luminescent nanocrystals and photoelectric devices [J]. *Nano Select*, 2022, 3 ( 3 ) : 531-554.
- [ 5 ] MILSTEIN T J, ROH J Y D, JACOBY L M, *et al.* Ubiquitous near-band-edge defect state in rare-earth-doped lead-halide perovskites [J]. *Chemistry of Materials*, 2022, 34 ( 8 ) : 3759-3769.
- [ 6 ] WANG Y, BAI S, LIANG H, *et al.* Lanthanide ions doped rare earth-based double perovskite single crystals for light-emitting diodes [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2023, 934: 167952.
- [ 7 ] ZENG Z, XU Y, ZHANG Z, *et al.* Rare-earth-containing perovskite nanomaterials: design, synthesis, properties and applications [J]. *Chemical Society Reviews*, 2022, 49 ( 4 ) : 1109-1143.
- [ 8 ] HU Q, BAI X, SONG H. Rare earth ion doped perovskite nanocrystals [J]. *Chinese Journal of Luminescence*, 2022, 43 ( 1 ) : 8-25.
- [ 9 ] AKKERMAN Q A, MANNA L. What defines a halide perovskite? [J]. *ACS Energy Letters*, 2022, 5 ( 2 ) : 604-610.
- [ 10 ] MERCIER N. Hybrid halide perovskites: discussions on terminology and materials [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2019, 58 ( 50 ) : 17912-17917.
- [ 11 ] XIANG W, LIU S F, TRESS W. A review on the stability of inorganic metal halide perovskites: challenges and opportunities for stable solar cells [J]. *Energy and Environmental Science*, 2021, 14 ( 4 ) : 2090-2113.
- [ 12 ] ZHAO H, XIA J, YIN D, *et al.* Rare earth incorporated electrode materials for advanced energy storage [J]. *Coordination Chemistry Reviews*, 2019, 390: 32-49.
- [ 13 ] LI C, FENG M, GUO F, *et al.* The evolution of tin-based perovskites solar cells [J]. *Engineered Science*, 2022, 19: 1-4.
- [ 14 ] SINGH R K, KUMAR A, JAIN N, *et al.* Solution processed hybrid organic-inorganic  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  perovskite material and optical properties [J]. *Materials Today: Proceedings*, 2017, 4 ( 14 ) : 12661-12665.
- [ 15 ] KIM G W, PETROZZA A. Defect tolerance and intolerance in metal - halide perovskites [J]. *Advanced Energy Materials*, 2020, 10 ( 37 ) : 2001959.
- [ 16 ] FERRO S M, WOBLEN M, EHRLER B. Rare-earth quantum cutting in metal halide perovskites: a review [J]. *Materials Horizons*, 2021, 8 ( 4 ) : 1072-1083.
- [ 17 ] SHAMSI J, URBAN A S, IMRAN M, *et al.* Metal halide perovskite nanocrystals: synthesis, post-synthesis modifications, and their optical properties [J]. *Chemical reviews*, 2019, 119 ( 5 ) : 3296-3348.
- [ 18 ] HUANG C Y, LI H, WU Y, *et al.* Inorganic halide perovskite quantum dots: a versatile nanomaterial platform for electronic applications [J]. *Nano-Micro Letters*, 2023, 15 ( 1 ) : 1-31.
- [ 19 ] ZHOU D, LIU D, PAN G, *et al.* Cerium and ytterbium codoped halide perovskite quantum dots: a novel and efficient downconverter for improving the performance of silicon solar cells [J]. *Advanced Materials*, 2017, 29 ( 42 ) : 1704149.

- [20] XIA W, REN Z, ZHENG Z, *et al.* Highly stable lanthanide-doped CsPbI<sub>3</sub> perovskite nanocrystals with near-unity quantum yield for efficient red light-emitting diodes [J]. *Nanoscale*, 2023, 15 (3): 1109-1118.
- [21] JING X, ZHOU D, SUN R, *et al.* Enhanced photoluminescence and photoresponsiveness of Eu<sup>3+</sup> ions - doped CsPbCl<sub>3</sub> perovskite quantum dots under high pressure [J]. *Advanced Functional Materials*, 2021, 31 (31): 2100930.
- [22] ARFIN H, KAUR J, SHEIKH T, *et al.* Bi<sup>3+</sup>-Er<sup>3+</sup> and Bi<sup>3+</sup>-Yb<sup>3+</sup> codoped Cs<sub>2</sub>AgInCl<sub>6</sub> double perovskite near-infrared emitters [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2020, 59 (28): 11307-11311.
- [23] JIN S, LI R, HUANG H, *et al.* Compact ultrabroadband light-emitting diodes based on lanthanide-doped lead-free double perovskites [J]. *Light: Science and Applications*, 2022, 11 (1): 52.
- [24] PAN G, BAI X, YANG D, *et al.* Doping lanthanide into perovskite nanocrystals: highly improved and expanded optical properties [J]. *Nano Letters*, 2017, 17 (12): 8005-8011.
- [25] ZHANG X, ZHANG Y, ZHANG X, *et al.* Yb<sup>3+</sup> and Yb<sup>3+</sup>/Er<sup>3+</sup> doping for near-infrared emission and improved stability of CsPbCl<sub>3</sub> nanocrystals [J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2018, 6 (37): 10101-10105.
- [26] HU Q, LI Z, TAN Z, *et al.* Rare earth ion - doped CsPbBr<sub>3</sub> nanocrystals [J]. *Advanced Optical Materials*, 2018, 6 (2): 1700864.
- [27] ZHOU D, 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 Letters*, 2019, 19 (10): 6904-6913.
- [28] MOON B J, KIM S J, LEE S, *et al.* Rare - earth - element - ytterbium - substituted lead - free inorganic perovskite nanocrystals for optoelectronic applications [J]. *Advanced Materials*, 2019, 31 (33): 1901716.
- [29] ALAM F, WEGNER K D, POUGET S, *et al.* Eu<sup>2+</sup>: a suitable substituent for Pb<sup>2+</sup> in CsPbX<sub>3</sub> perovskite nanocrystals? [J]. *The Journal of Chemical Physics*, 2019, 151 (23): 231101.
- [30] LOCARDI F, CIRIGNANO M, BARANOV D, *et al.* Colloidal synthesis of double perovskite Cs<sub>2</sub>AgInCl<sub>6</sub> and Mn-doped Cs<sub>2</sub>AgInCl<sub>6</sub> nanocrystals [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2018, 140 (40): 12989-12995.
- [31] SCHMITZ F, GUO K, HORN J, *et al.* Lanthanide-induced photoluminescence in lead-free Cs<sub>2</sub>AgBiBr<sub>6</sub> bulk perovskite: insights from optical and theoretical investigations [J]. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2020, 11 (20): 8893-8900.
- [32] HAN S, TU D, XIE Z, *et al.* Unveiling local electronic structure of lanthanide - doped Cs<sub>2</sub>NaInCl<sub>6</sub> double perovskites for realizing efficient near - infrared luminescence [J]. *Advanced Science*, 2022, 9 (32): 2203735.
- [33] LI Q, LIU Y, CHEN P, *et al.* Excitonic luminescence engineering in trivalent-europium-doped cesium lead halide perovskite nanocrystals and their temperature-dependent energy transfer emission properties [J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2018, 122 (50): 29044-29050.
- [34] XIE Y, PENG B, BRAVIĆ I, *et al.* Highly efficient blue - emitting CsPbBr<sub>3</sub> perovskite nanocrystals through neodymium doping [J]. *Advanced Science*, 2020, 7 (20): 2001698.
- [35] DING N, XU W, ZHOU D, *et al.* Extremely efficient quantum-cutting Cr<sup>3+</sup>, Ce<sup>3+</sup>, Yb<sup>3+</sup> 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.
- [36] MILSTEIN T J, KROUPA D M, Gamelin D R. Pico-second quantum cutting generates photoluminescence quantum yields over 100% in ytterbium-doped CsPbCl<sub>3</sub> nanocrystals [J]. *Nano Letters*, 2018, 18 (6): 3792-3799.
- [37] FU J, ZHANG J, ZHANG T, *et al.* Synergistic effects of interfacial energy level regulation and stress relaxation via a buried interface for highly efficient perovskite solar cells [J]. *ACS Nano*, 2023, 17 (3): 2802-2812.
- [38] ZHUANG X, SUN R, ZHOU D, *et al.* Synergistic effects of multifunctional lanthanides doped CsPbBrCl<sub>2</sub> quantum dots for efficient and stable MAPbI<sub>3</sub> perovskite solar cells [J]. *Advanced Functional Materials*, 2022, 32 (18): 2110346.
- [39] MALI S S, PATIL J V, RONDIIYA S R, *et al.* Terbium-doped and dual passivated  $\gamma$ -CsPb (I<sub>1-x</sub>Br<sub>x</sub>)<sub>3</sub> inorganic perovskite solar cells with improved air-thermal stability and high efficiency [J]. *Advanced Materials*, 2022, 34 (29): 2203204.
- [40] FAKHARUDDIN A, GANGISHETTY M K, ABDI-JALEBI M, *et al.* Perovskite light-emitting diodes [J]. *Nature Electronics*, 2022, 5 (4): 203-216.
- [41] FANG T, ZHANG F, YUAN S, *et al.* Recent advances and prospects toward blue perovskite materials and light - emitting diodes [J]. *InfoMat*, 2019, 1 (2): 211-233.
- [42] DING N, XU W, ZHOU D, *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.

(编辑 陈红)