

金属卤化物钙钛矿纳米光电材料的研究进展

石文奇 田宏 陆玉新 朱虹 李芬 王小霞 刘燕文

Research progress of metal halide perovskite nanometer optoelectronic materials

Shi Wen-Qi Tian Hong Lu Yu-Xin Zhu Hong Li Fen Wang Xiao-Xia Liu Yan-Wen

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 70, 087303 (2021) DOI: 10.7498/aps.70.20201842

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.70.20201842>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

有机金属卤化物钙钛矿中的离子迁移现象及其研究进展

Recent progress of ion migration in organometal halide perovskite

物理学报. 2019, 68(15): 158801 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20190853>

异质结构在光伏型卤化物钙钛矿光电转换器件中的应用

Application of heterostructures in halide perovskite photovoltaic devices

物理学报. 2020, 69(16): 167804 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20200591>

有机金属卤化物钙钛矿薄膜中的光诱导载流子动力学和动态带重整效应

Photoinduced charge carrier dynamics and spectral band filling in organometal halide perovskites

物理学报. 2019, 68(1): 018401 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20181854>

金属离子掺杂提高全无机钙钛矿纳米晶发光性质的研究进展

Advances in improved photoluminescence properties of all inorganic perovskite nanocrystals via metal-ion doping

物理学报. 2020, 69(18): 187801 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20200795>

宽带隙钙钛矿材料及太阳能电池的研究进展

Research progress of wide bandgap perovskite materials and solar cells

物理学报. 2020, 69(20): 207401 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20200822>

有机添加剂在金属卤化物钙钛矿发光二极管中的应用

Applications of organic additives in metal halide perovskite light-emitting diodes

物理学报. 2019, 68(15): 158505 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20190307>

综述

金属卤化物钙钛矿纳米光电材料的研究进展*

石文奇¹⁾²⁾ 田宏¹⁾ 陆玉新³⁾ 朱虹¹⁾ 李芬¹⁾ 王小霞¹⁾ 刘燕文^{1)†}

1) (中国科学院空天信息创新研究院, 北京 100190)

2) (中国科学院大学, 北京 100049)

3) (天津交通职业学院, 天津 300110)

(2020年11月4日收到; 2020年12月21日收到修改稿)

金属卤化物钙钛矿广泛应用于太阳能电池、发光二极管和纳米激光器等领域, 引起了科学家们极大的兴趣. 纳米材料由于具有量子约束和较强的各项异性, 表现出与普通块体材料不同的光学和电学性质. 金属卤化物钙钛矿纳米材料具有可调节带隙、高量子效率、强的光致发光、量子约束效应和长的载流子寿命等优点, 并且其成本低、储量丰富、易于合成多种化合物, 有很广阔的光电应用前景. 但另一方面, 钙钛矿由于表面存在缺陷状态以及晶体边界导致稳定性较差, 环境中的水、氧气、紫外线和温度等因素会使其光电性能大幅度降低. 本文介绍量子点、纳米线、纳米片钙钛矿纳米材料的合成与生长机制, 并且讨论其新奇的光电性能及在各种光电设备中的应用. 最后总结了钙钛矿材料新出现的挑战并讨论了下一代金属卤化物钙钛矿光电设备应用.

关键词: 金属卤化物钙钛矿, 纳米材料, 合成与生长机制, 光电设备应用**PACS:** 73.50.-h, 78.66.-w, 82.45.Yz**DOI:** 10.7498/aps.70.20201842

1 引言

纳米材料的研究是现代物理研究的一个重要分支, 由于纳米材料有一个或多个维度的尺寸在纳米级别, 材料的比表面积变得很大, 使得其表面物理性质成为主导该材料的物理性质, 同时也改变了材料物质带隙能量、坐标之间的转变压力、熔点、沸点等物理性质^[1,2]. 量子点表现出与尺寸密切相关的光学和电学性质, 采用“自下而上”的方法合成制备出新型的纳米复合量子点材料, 为科学探索提供了新的思路^[3]; 纳米线在各种量子传输实验中显示出了巨大的潜力, 例如在 GaAs 基底上生长的 InAs 纳米线网络通过分子束外延可实现选择性区域生长^[4], 并且纳米线可以用于激光器的制备, 其发射线宽小于 0.3 nm, 可以应用于光学计算和信

息储存等领域^[5]; 2004年, Novoselov等^[6]首次提出了一种简单剥离单层石墨烯的实验方法, 尽管只有几个原子的厚度, 但在一般环境下稳定性良好, 并且具有良好的金属性, 这一发现迎来了对二维纳米材料研究的高潮, 也使他们获得了2010年诺贝尔物理学奖. 这一新的发现使得二维纳米材料在多个领域得到迅速发展, 例如高速射频光电器件、导热导电增强复合材料、太阳能电池、储氢材料、传感器等方面^[7-8].

钙钛矿材料近些年来在太阳能电池、光发射、光电探测器等领域有很快的发展, 从2009年东京大学 Kojima等^[9]制作的太阳能电池只有3.8%的转换效率到现在已经达到20%以上^[10]. 三维尺寸的有机-无机钙钛矿已经被应用于诸多光电设备当中, 例如场效应晶体管和二极管. 与之相比, 层状二维钙钛矿薄膜光电转换率较低, 仅达到12.52%,

* 国家自然科学基金(批准号: 61771454)资助的课题.

† 通信作者. E-mail: shiwenqi96@163.com

但有机阳离子对平面外电荷传输的限制使其稳定性大大提高,在恒定条件 (AM1.5G) 照射下,保持 60% 的工作效率持续 2250 h,并且可以在 65% 湿度的环境下稳定工作^[11],同时可以采用在多孔金属氧化物膜中形成钙钛矿的顺序沉积方法大大提高其性能的可重复性^[12].有机-无机钙钛矿由于吸收系数很大,在极低的阈值处实现超稳定放大自发发射、超低的体缺陷密度和缓慢的俄歇重组,并且钙钛矿由于具有双极性电荷传输特性,可以作为驱动激光的材料^[13].在 Si 基底上生长的有机-无机纳米线室温下可以产生近红外纳米激光,它们的激子结合能大,扩散长度长,可确保足够的增益和有效的光反馈,以实现低阈值的光泵浦面内激励^[14].值得一提的是在单晶卤化物钙钛矿纳米线激光器中,其激光量子效率接近 100%,并且该纳米线易于生长和控制^[15],更加说明卤化物钙钛矿为理想的光电材料.

在其他光电设备方面,例如光电二极管中,由于卤化物钙钛矿具有大块晶畴尺寸、稀少的缺陷、高的迁移率并且在室温下有自由的载流子,这些特性在发光二极管中有助于有效地俘获非平衡电荷载流子,并且可以将光激发集中到混合物中带隙最低的发光体上^[16].同时,由于钙钛矿半导体带隙的特点,可以产生近红外、绿光波长和红光波长的电致发光,同时因为卤化物钙钛矿二极管的量子效率随着电流密度的增加而增大,且制备成本很低,其在制备高效颜色可调的发光器方面拥有广阔的前景^[17].虽然现在已经制备出绿色光和红色光的卤化物钙钛矿发光二极管,最高外量子效率可以达到 14% 和 12%,某些可见光的卤化物钙钛矿发光二极管外量子效率可以达到 20%,但依旧落后于有机和无机量子点发光二极管的性能^[18].在光电探测器方面,卤化物钙钛矿纳米粒子可以快速地、简单地重现卤化物离子交换反应,即简单地调节卤离子浓度,就可以在整个可见光区域 (425—655 nm) 调节这些光致发光.在激光冷却方面,由于钙钛矿晶体表现出强的光致发光 (PL) 转换效率和较为均匀的外量子效率,使得微米级的三维钙钛矿和二维钙钛矿纳米片分别可以实现 23.0 和 58.0 K 的净冷却^[19].另外,卤化物钙钛矿纳米材料在太阳能水分解等方面也表现出了优秀的性能^[20,21].

有机三维卤化物钙钛矿陷阱态密度很低,和最佳光伏性能的硅相当,约为 10^9 — 10^{10} 个/cm³,并

且其载流子扩散长度超过 1 mm,具有很好的吸收深度^[22,23].三维卤化物钙钛矿 AMX_3 ,其中 X 为 Cl, Br, I 等卤元素, A 为阳离子 (无机的 Cs⁺, 或有机 C₄H₉NH₃⁺ 等), M 为二价金属 (Pb, Sn 等),他们通过范德瓦耳斯力彼此之间形成钙钛矿晶体.与三维卤化物钙钛矿相比,二维卤化物钙钛矿 A_2MX_4 更容易形成,并且与其他二维材料性比,杂化的钙钛矿纳米片结构更加松弛,导致带隙位移,并且可以通过改变相关材料的厚度和成分来实现钙钛矿光电设备在颜色方面的调整^[24].与三维纳米立方晶体相比,平均直径为 100 nm 的一维纳米线钙钛矿在存在空穴的传输层中显示出更快的载流子分离和更高的横向电导率.实验表明,材料尺寸的减小导致吸收光谱和荧光光谱的移动,说明钙钛矿纳米线中存在更多的局部激子态,最佳性能的光电器件可以提供 19.12 mA/cm² 的光电流密度,在标准条件 (AM1.5 G) 太阳光的照射下功率转换率为 14.71%^[25].

这篇综述旨在介绍金属卤化物钙钛矿纳米材料,包括量子点、纳米线、纳米片等方面的最新研究进展,讨论它们的合成、制备以及生长方式,并介绍其在光电领域的应用以及面临的挑战.最后,对钙钛矿纳米光电材料的发展进行总结和展望.

2 金属卤化物钙钛矿纳米材料的合成与生长

2.1 钙钛矿量子点

2009 年,东京大学的 Kojima 等^[9]首次发现 CH₃NH₃PbBr₃ 和 CH₃NH₃PbI₃ 钙钛矿纳米晶体可以大大提高太阳能电池灵敏度和外量子转换效率,纳米晶体直径为 2—3 nm.这两种纳米钙钛矿量子点在 TiO₂ 薄膜上表现出很强的带隙吸收,可以有效地增加 TiO₂ 太阳能电池中的可见光转换率.其中包含 CH₃NH₃PbI₃ 的光电池具有高达 800 nm 的光谱灵敏度,但其太阳能转换效率仅为 3.8%.

直到 2012 年, Kojima 等^[26]在氧化铝薄膜上完成 CH₃NH₃PbBr₃ 钙钛矿量子点的自发生长.其中氧化铝为介孔材料,具有 8.7 eV 的能量带隙和较高的电离势,使得光能可以被 CH₃NH₃PbBr₃ 钙钛矿量子点完全吸收.实验方法为首先使用直径为 40—50 nm 的氧化铝粉末与乙酰丙酮、乙烯、

乙醇、去离子水混合,并于玻璃基底上进行离心和加热,可以得到厚度约为 1 μm 的多孔薄片.将纳米晶体 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ 颗粒沉积到氧化铝薄膜上的方法为:将 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Pb}$ 和 PbBr_2 以前驱体溶液的形式旋涂在氧化铝薄膜上^[27],适当加热 ($< 50\text{ }^\circ\text{C}$),并在小于 1 min 的时间内完成烘干.图 1 为沉积于氧化铝介孔材料上的 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ 量子点的反射光谱图,分别给出了通过质量百分比为 1% 和 10% 溶液制备产物的反射光谱曲线,可以观察到使用 10% 的制剂在 550 nm 处获得很强的吸收,这是 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ 带隙边缘吸收导致的结果.

2014 年, Schmidt 等^[28]首次合成有机-无机钙钛矿纳米粒子,并且将这种胶质纳米粒子首次应用于场致发光器中.他们通过使用大小适中的较为稳定的溴化铵链,使纳米粒子扩散在有机溶液中,并使用这一简单快速的方法制备出尺寸为 6 nm 的有机-无机钙钛矿纳米粒子.制备出的纳米颗粒可以以固态或浓缩液态的形式稳定保存三个月以上,并且不需要介孔材料,可以通过在石英基板上进行旋涂来获得纳米颗粒的均匀薄膜.无论是胶体溶液还是纳米颗粒薄膜都可以在可见光谱的窄带宽内发光,且量子效率很高(约 20%).他们用 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Br}$ 和 PbBr_2 的 BMF 溶液在丙酮溶液中进行反应,经过沉淀获得链烷基溴化铵、油酸 (OLA) 和十八碳烯 (ODE).他们认为,甲基铵阳离

子嵌入了 PbX_6 八面体的空隙中,长烷基链阳离子仅存在于八面体之外.因此,这些铵离子将充当封端配体,以限制在三个维度上延伸的胶体纳米粒子的生长,从而产生了由烷基链稳定的钙钛矿纳米颗粒.图 2 为钙钛矿纳米颗粒高分辨透射电镜 (high resolution transmission electron microscope, HRTEM) 图像以及 MX_6 八面体阵列示意图,可以观察到由于有机封端的限制, PbX_6 八面体的空隙嵌入了甲基铵阳离子.

图 3 为钙钛矿纳米粒子在甲苯中的紫外-可见吸收光谱和室温下荧光光谱^[29].在胶体溶液紫外线-可见光的吸收光谱中 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Br}$ 钙钛矿纳米粒子的吸收峰在 525 nm 处,与大块 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Br}$ 相比,此吸收峰蓝移了 16 nm, Muthu 等^[29]认为这是纳米粒子的量子效应所导致,并且该吸收峰与 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ 在氧化铝介孔材料上的吸收峰位置类似.因此,长链铵盐在复合钙钛矿纳米粒子的形成和维持其性能方面起到了重要的作用.胶体纳米粒子在甲苯中表现出高达 20% 的光致发光量子效率,并且可以在惰性有机溶液中稳定保存三个月以上.通过微调 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Br}$ 和 PbBr_2 的含量、中型烷基链铵盐和十八碳烯之间的摩尔比,同一研究所的 Gonzalez 等^[30]制备出高发光度和光稳定性的 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ 纳米粒子,光致发光量子效率约为 83%,平均寿命约为 600 ns.

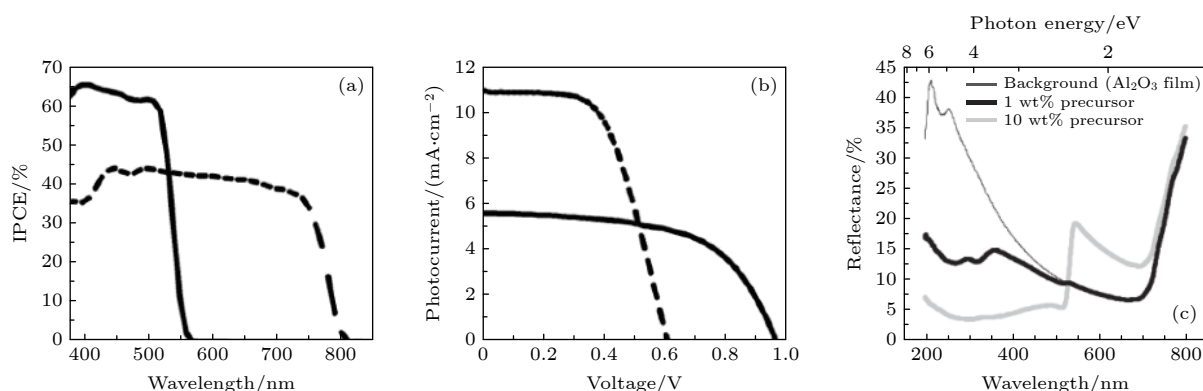


图 1 (a) 2009 年,使用 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3/\text{TiO}_2$ (实线) 和 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3/\text{TiO}_2$ (虚线) 的光电化学电池的人射光子到电流的量子效率 (IPCE) 作用谱^[9]; (b) 2009 年,使用 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3/\text{TiO}_2$ (实线) 和 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3/\text{TiO}_2$ (虚线) 的电池在 $100\text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$, AM 1.5 G 辐射下的光电流-电压特性^[9]; (c) 2012 年,分别由质量百分比为 1% 和 10% 的前驱体溶液于氧化铝介孔薄膜上制备的 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ 量子点的反射光谱^[26]

Fig. 1. (a) The quantum efficiency (IPCE) action spectrum of incident photon to current of a photochemical cell using $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3/\text{TiO}_2$ (solid line) and $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3/\text{TiO}_2$ (dashed line) in 2009^[9]; (b) photocurrent-voltage characteristics of $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3/\text{TiO}_2$ (solid line) and $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3/\text{TiO}_2$ (dotted line) under radiation of $100\text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ and AM 1.5 in 2009^[9]; (c) in 2012, the reflection spectra of $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ quantum dots on alumina mesoporous films were prepared from precursor solutions with the weight present of 1% and 10%^[26].

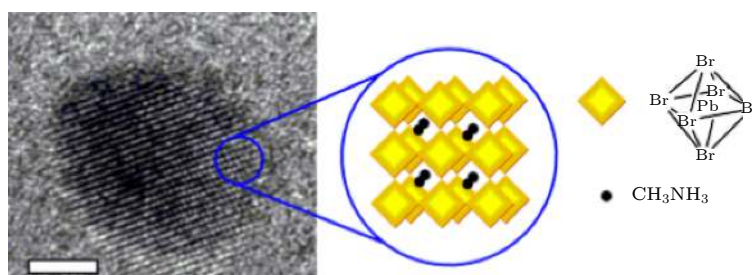


图2 钙钛矿纳米颗粒的HRTEM图像(尺寸为2 nm)和 MX_6 八面体阵列示意图^[28]

Fig. 2. HRTEM images of perovskite nanoparticles (size 2 nm) and MX_6 octahedral array diagram^[28].

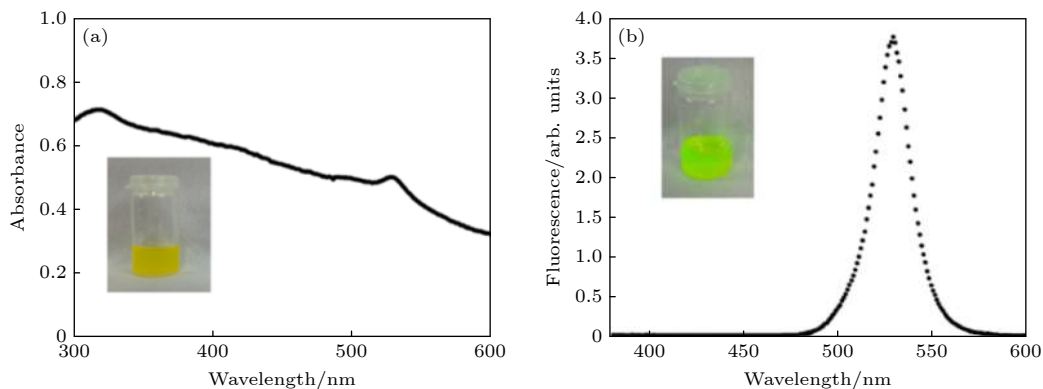


图3 钙钛矿纳米粒子在(a)甲苯中紫外-可见吸收光谱和(b)室温下荧光光谱 (a)环境光照射;(b)以365 nm为中心的紫外光照射^[28]

Fig. 3. (a) UV-visible absorption spectra in toluene and (b) fluorescence spectrum at room temperature of perovskite nanoparticles: (a) Environmental light irradiation; (b) ultraviolet light irradiation centered at 365 nm^[28].

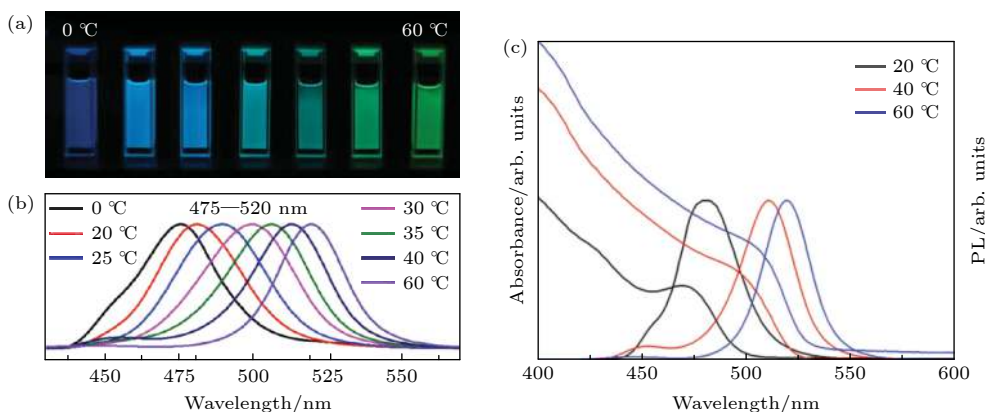


图4 (a)紫外灯激发下($\lambda = 365$ nm)在甲苯中的胶体溶液照片;(b)在所示波长范围内的PL光谱可调性;(c)在不同的沉淀温度下合成的三个样品的光吸收光谱和各自的PL光谱^[31]

Fig. 4. (a) A colloidal solution of toluene under UV lamp excitation ($\lambda = 365$ nm); (b) the spectral tunability of PL within the wavelength range shown; (c) light absorption spectra and respective PL spectra of the three samples synthesized at different precipitation temperatures^[31].

Huang 等^[31]在合成钙钛矿纳米粒子中通过改变溶剂温度得到高量子效率的 $CH_3NH_3PbBr_3$ 钙钛矿量子点. 他们通过使用温度对配体辅助的再沉淀过程进行控制, 证明了窄尺寸分散体 $CH_3NH_3PbBr_3$ 钙钛矿量子点的带隙尺寸的可调性在 0—60 °C 下的产物具有良好的光谱纯度, 发射谱线宽

度为 28—36 nm, 绝对发射量子率高 (74%—93%), 辐射寿命短 (13—27 ns), 如图 4 所示. 图 4(a) 所示为在紫外灯照射下钙钛矿量子点发射的红移 (从左到右). 选定的 $CH_3NH_3PbBr_3$ 钙钛矿量子点的光吸收和发射光谱 (图 4(b) 和图 4(c)) 显示出 28—36 nm 的窄发射线宽, 表明其尺寸分布较窄.

与之前 Schmidt 等^[28]和 Zhang 等^[32]的实验相比,此实验由于使用了较高的沉淀温度和更长链的配体,所以得到了较好的结晶度。

Zhang 等^[32]使用配体辅助再沉淀的方法应用 LARP 系统,通过简单地将 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ 前体在 N-二甲基甲酰胺溶剂 (DMF) 与长链有机配体剧烈搅拌后,再与甲苯、己烷等溶剂进行混合,制备出明亮发光并且发光颜色可调的纳米粒子卤化物钙钛矿量子点,在室温和低激发通量下的绝对量子效率可达 70%。他们通过对小尺寸的 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ 量子点 (平均直径 3.3 nm) 和相应的微米级块状颗粒 (2—8 μm) 进行比较,发现光致发光量子效率的大幅提高是由尺寸减小以及激子结合能的增加和富溴表面的适当化学钝化引起的。图 5 为该实验的流程以及产物的光学图像^[33]。

Protesescu 等^[34]通过往包含油酸的 PbX_2 溶液中注射铯的方法首次合成了无机 CsPbX_3 ($X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ 和混合 $\text{Cl}/\text{Br}, \text{Br}/\text{I}$) 钙钛矿和单分散钙钛矿纳米粒子,其中胶体纳米粒子呈立方体状,其边缘长度为 4—15 nm。通过调节成分和量子尺寸效应,其带隙能量和发射光谱在 410—700 nm 的整个可见光谱范围内都可以调节。 CsPbX_3 的 PL 光谱显示出窄的发射宽度 (从蓝色到红色),为 12—42 nm,并且 PL 量子效率变化为 50%—90%,寿命在 1—29 ns 之间,在有效质量近似范围内,可以估计 Wannier-Mott 激子的有效玻尔直径和结合能,其中 CsPbCl_3 为 5 nm 和 75 meV, CsPbBr_3 为 7 nm 和 40 meV, CsPbI_3 为 12 nm 和 20 meV。

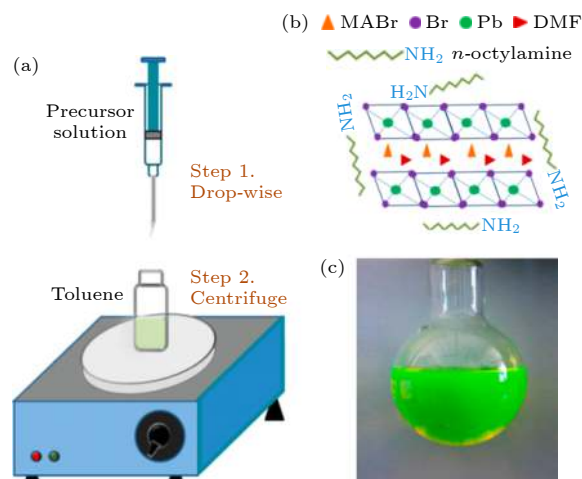


图 5 (a) LARP 技术的反应系统和过程示意图; (b) 前体溶液中起始原料示意图; (c) $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ 胶体溶液典型光学图像^[32]

Fig. 5. (a) Schematic diagram of reaction systems and processes for LARP technology; (b) schematic diagram of the starting material in the precursor solution; (c) typical optical images of $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ colloid solution^[32].

Nedulcu 等^[35]和 Akkerman 等^[36]进一步观察低温下的 CsPbX_3 ($X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ 和混合 $\text{Cl}/\text{Br}, \text{Br}/\text{I}$) 快速阴离子交换,透射电子显微镜 (TEM) 图像如图 6 所示。

通过调节卤化物的含量,其 PL 波长可以从 410 nm 调节到 470 nm,同时保持 20%—80% 的量子效率和 10—40 nm 的窄发射线宽 (从蓝色到红色),此外,还证明了 CsPbCl_3 , CsPbBr_3 和 CsPbI_3 纳米粒子之间快速的阴离子交换,导致均匀的 $\text{CsPb}(\text{Cl}/\text{Br})_3$ 或 $\text{CsPb}(\text{Br}/\text{I})_3$ 形成。

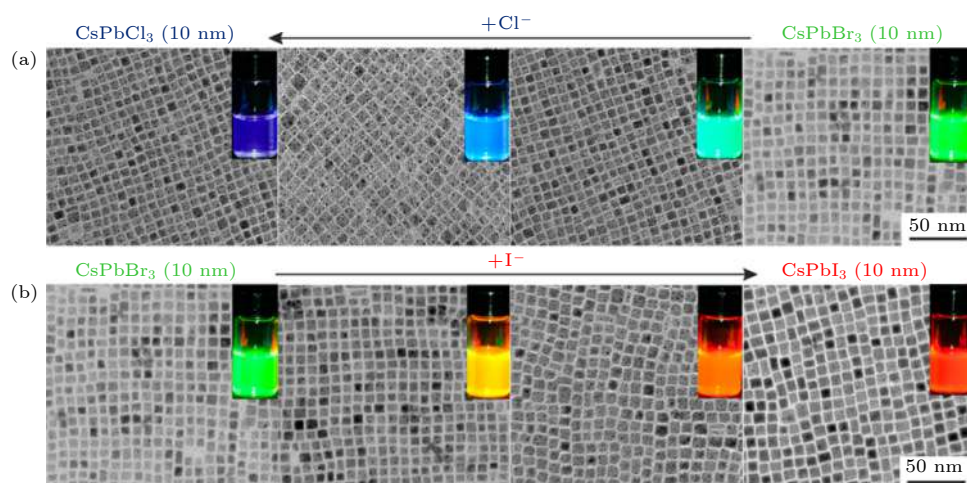


图 6 用不同质量氯化物 (a) 和碘化物 (b) 处理后的 10 nm CsPbX_3 NC 透射电子显微镜 (TEM) 图像^[35]

Fig. 6. Transmission electron microscope (TEM) images of 10 nm CsPbX_3 NC treated with different masses of chloride (a) and iodide (b)^[35].

Swarnkar 等^[37]合成了 CsPbBr₃胶体纳米粒子, 较小的纳米粒子具有更宽的 X 射线衍射 (X-ray diffraction, XRD) 峰, 但立方相和正交相的 XRD 图谱非常相近, 难以区分. Swarnkar 等^[38]之后报道了一种新的量子点 CsPbI₃的合成方法, 他们使用一种新的改进合成路线和纯化方法, 可以防止 CsPbI₃在合成时由立方相转变为正交相, 他们使用乙酸甲酯 (即抗溶剂) 除去了过量的未反应前驱体, 从而不会发生团聚, 获得了稳定的立方 CsPbI₃量子点. 该材料已用于制造太阳能电池和发光二极管, 全无机钙钛矿太阳能电池的开路电压为 1.23 V, 功率转换效率为 10.77%. Yang 等^[39]通过无机盐固定不稳定的有机甲胺粒子, 用过饱和重结晶的方法合成无机钙钛矿 CsPbX₃, 所获得的 CH₃NH₃PbBr₃/NaNO₃纳米复合材料显示出更强的抗热降解和光降解稳定性. de Roo 等^[40]发现在分离和纯化的过程中添加少量油酸和油胺, 可以纯化钙钛矿纳米粒子, 同时也保持了材料光学、胶体性能的完整性, 另外由于羧酸的改进结合, 配体中的高胺含量使得钙钛矿纳米粒子的量子产率提高.

最近, Duan 等^[41]通过改进电荷提取和宽光谱吸收提高钙钛矿量子点在太阳能电池中的功率转换效率, 他们使用烷基链调节量子点作为空穴导体以减少电荷的复合, 并通过精确控制烷基链长度, 在表面偶极子诱导的电荷库仑排斥力和量子隧穿距离之间取得平衡, 从而最大程度地提高电荷的提取. 在太阳能电池中, 以荧光碳电极作为阴极, 以收集未吸收的入射光, 并发出 516 nm 的荧光, 以被钙钛矿膜重新吸收. 整个过程经过优化后, 未封装的太阳能电池在 80% RH 和 80 °C 或空气中的光照下, 几乎没有发生光伏性能的变化, 同时可以获得 10.85% 的最大功率转换效率. Zhao 等^[42]通过逐层沉积控制钙钛矿太阳能电池各层间的组分, 并且通过这种性质建立内部异质结构, 促进内部界面的电荷分离, 从而改善了光载流子的俘获, 大大提高了钙钛矿太阳能电池的光电性能. Ling 等^[43]通过使用多种无机铯盐 (CsAc, CsI, CsCO₃, CsNO₃) 对 CsPbI₃进行表面钝化处理, 可以填补钙钛矿表面的空缺, 改善量子点间的电子耦合, 使得量子点薄膜的自由载流子寿命、扩散长度和迁移率得到提高, 得到 CsPbI₃钙钛矿量子点太阳能电池的效率为 14.1%.

2.2 钙钛矿纳米线

由于钙钛矿优异的光电性能, 卤化物钙钛矿纳米线的研究非常重要, 因为它们具有新颖的光学和电子特性, 并且在光电器件的各个部分都起到了重要的作用. 在过去的几十年里, 科学家们把大量的精力放在使用化学气相沉积 (CVD) 的方法合成 II-VI 和 III-V 族半导体纳米线上^[5]. Waleed 等^[44]和 Tavakoli 等^[45]利用 CVD 的方法成功制备出了单晶有机金属卤化物钙钛矿纳米线, 如图 7 所示. 他们使用非催化 CVD 法, 从阳极氧化铝模板内部的金属纳米团簇以高密度有序阵列生长纳米线. 在最佳条件下, 由于碘化甲基铵 (MAI) 与 Pb/Sn 金属之间的反应, 钙钛矿纳米线得以生长. 产物表征表明, 在钙钛矿材料与金属之间的界面处, 在阳极氧化铝纳米通道的底部有一个反应区. 为了维持钙钛矿纳米线的生长, MAI 分子必须向下扩散穿过钙钛矿纳米线以到达反应区, 实际上是通过形成金属碘化物反应的中间产物来促进反应. 这表明 Pb/Sn 金属首先经过气-固-固过程通过 MAI 与 PbI₂/SnI₂之间的反应而转化为 PbI₂/SnI₂, 然后形成钙钛矿纳米线.

但由于钙钛矿生长温度较低, CVD 方法会对钙钛矿纳米线合成造成困难. Zhang 等^[46]报道了使用无机催化剂液相合成法制备 CsPbX₃纳米线, 其中 X 为卤元素. 这些纳米线为单晶, 且具有均匀的生长方向, 并在正交晶相中结晶, 他们还指出 CsPbBr₃和 CsPbI₃均具有光致发光活性, 其组分与温度有关且具有自陷行为.

Zhang 等^[46]使用 CsCO₃作为铯源, 将其与油酸和十八碳烯置于三颈瓶中进行脱气, 并于真空中保持 120 °C 干燥 1 h, 最后在氮气中加热至 150 °C, 直到 CsCO₃与 OA 反应完全, 产物作为铯-油酸溶剂, 用于制备含铯钙钛矿. 然后将 ODE 和 PbX₂置于三颈瓶中, 在 120 °C 的真空条件下脱气 1 h, 随后将一定量的油胺 (OLA) 和 OA 在 120 °C 氮气的条件下注入三颈瓶中, 温度升高到 150 °C, 持续 1 h. 这时再将铯-油酸盐溶液快速注入到三颈瓶中, 并且在一定时间内, 对反应混合物进行水浴冷却, 即可得到 CsPbCl₃或 CsPbBr₃钙钛矿纳米线. 对于 CsPbI₃的制备, 则要在 PbI₂完全溶解后, 将三颈瓶温度升高到 250 °C, 再快速注入等量的铯-油酸盐溶液, 并在 5—10 min 后进行水浴冷却,

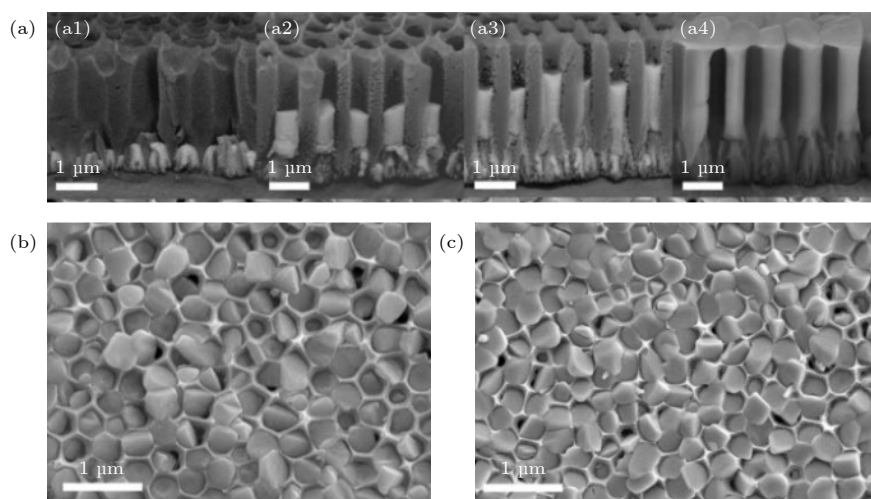


图 7 (a) 含 Pb 钙钛矿纳米线在阳极氧化铝薄膜上不同反应时间的生长情况侧视 SEM 图像, 其中 (a₁) 0 min, (a₂) 20 min, (a₃) 40 min, (a₄) 80 min; (b) 含 Pb 和 (c) 含 Sn 钙钛矿纳米线在阳极氧化铝薄膜上生长俯视 SEM 图像^[45]

Fig. 7. (a) The sideview SEM images of Pb perovskite nanowires on anodic alumina film for different growth time, in which (a₁) 0 min, (a₂) 20 min, (a₃) 40 min and (a₄) 80 min; the overlook SEM images of Pb containing (b) and (c) Sn containing perovskite nanowires on the anodic alumina film^[45].

即可得到 CsPbI₃ 钙钛矿纳米线. 对于 CsPbBr₃ 钙钛矿纳米线, 当反应温度过高时, 稳定为立方相晶体结构, 因此只能产生纳米粒子和较大的晶体; 将反应溶剂由 ODE 改为 OLE 时, 反应会变慢, 但纳米线的产率会升高, 控制实验中油胺优先与 CsPbBr₃ 结合, 有利于各向异性, 使其沿着一定方向生长.

另外, 钙钛矿材料的发射波长可调性对于纳米激光器有着重要的作用, 虽然有机-无机卤化物钙钛矿不稳定, 但含铯的卤化物钙钛矿在具有发射可调性和易于合成优点的同时, 稳定性也大大提升. Zhu 等^[15] 在纳米激光器方面做了相关研究, 他们通过表面活性剂配体来控制各向异性晶体的生长, 并通过低温处理获得高质量的单晶钙钛矿纳米线, 同时也保持了纳米线激光器的低发射阈值和高品质因数. 首先使用 PbAc₂·3H₂O 水溶液将醋酸铅 (PbAc₂) 固态薄膜沉积在玻璃基板上, 然后将这种 PbAc₂ 固态薄膜在 CH₃NH₃X (X = I/Br/Cl 或卤化物混合前驱体) 溶液中浸泡 20 h 以上. 可以获得高质量的甲基铵卤化物钙钛矿纳米线, 长度可以达到 20 μm, 并且在矩形端面上呈扁平状, 矩形端面的宽度通常为几百纳米, 如图 8(a) 所示. 相应的 XRD 图谱如图 8(b) 所示, 图中表明单晶 CH₃NH₃PbI₃ 纳米线为纯四方相, 单晶 CH₃NH₃PbBr₃ 和 CH₃NH₃PbCl₃ 为纳米立方相. 在随后的实验中, Shoaib 等^[47] 还发现将石墨化外延作用于退火的蓝宝石衬

底上, 可以得到受控生长的 CsPbBr₃ 纳米线. 直径为几百纳米, 长度可达几毫米, 微观结构表明, 产物为高质量的单晶, 并且具有光滑的表面和明确的横截面, 同时具有很强的带边缘光致发光, 寿命约为 25 ns, 可以实现高质量的光波导. 在这些单个纳米线上构建光电探测器也表现出出色的光响应, 具有 4400 A/W 的超高响应度和 252 μs 的非常快的响应速度.

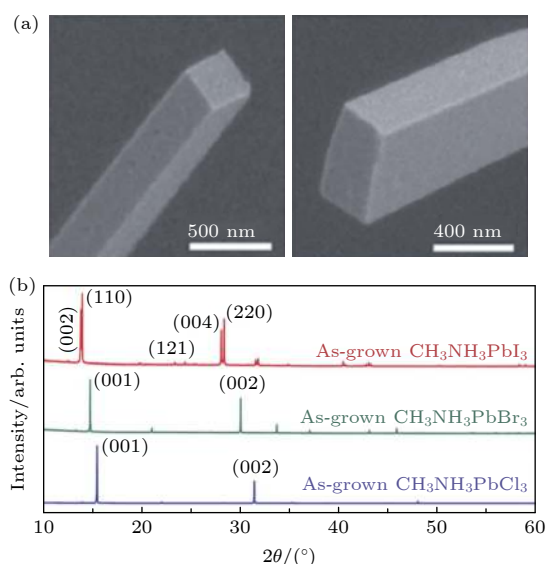


图 8 (a) CH₃NH₃PbI₃ 纳米结构 SEM 图^[15]; (b) 三种卤化物钙钛矿纳米线的 XRD 图谱^[15]

Fig. 8. (a) SEM diagram of CH₃NH₃PbI₃ nanostructure^[15]; (b) XRD pattern of the three halide perovskite nanowires^[15].

在 Zhu 等^[15] 研究的基础上, Eaton 等^[48] 报道了低温溶解相生长的铯卤化物钙钛矿纳米线表现出较低的阈值激光和较高的稳定性. 他们将 PbI_2 薄膜浸入适度加热 ($50\text{ }^\circ\text{C}$) 的 CsX -甲醇溶液中来合成 CsPbX_3 . 如图 9(a) 所示, 在 12 h 的反应过程中, 产生了多种 CsPbBr_3 形态, 包括纳米线、纳米粒子和纳米片. 其中纳米线的长度为 $2\text{--}40\text{ }\mu\text{m}$, 宽度为 $0.2\text{--}2.3\text{ }\mu\text{m}$. 生长出的 CsPbBr_3 的 XRD 图谱显示出了很强的衍射峰, 并且不包含来自 PbI_2 和 CsBr 等初始原料的杂质峰, 如图 9(b) 所示. 所生长的纳米线为单晶, 可以作为高质量的激光腔, 并且在储存数周后显示出极好的稳定性. 在光激发下, 纳米线 CsPbBr_3 中激发出 Fabry-Pérot 激光, 初始能量密度为 $5\text{ }\mu\text{J}\cdot\text{cm}^{-2}$, 纳米腔中最大的质量因子为 1009 ± 5 , 在恒定脉冲激励下, 激光可以维持超过 1 h, 相当于 109 个激励周期, 即使暴露于空气中, 激光仍可以持续激发.

$\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$ 薄膜在表面快速地形成, 从而严重抑制了 CH_3NH_3^+ 离子的扩散. 同时也导致了

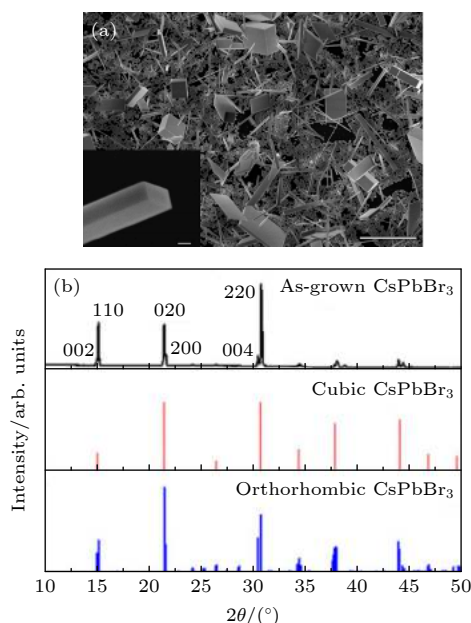


图 9 单晶 CsPbBr_3 纳米线的结构表征 (a) 由 PbI_2 在 8 mg/mL CsBr 的乙醇溶液于 $50\text{ }^\circ\text{C}$ 加热 12 h 得到的 CsPbBr_3 纳米线和纳米片的 SEM 图像, 比例尺为 $10\text{ }\mu\text{m}$; (b) CsPbBr_3 (黑色) 的 XRD 图样, 立方 (红色) 和正交晶 (蓝色) CsPbBr_3 的标准 XRD 图谱^[48]

Fig. 9. Structural characterization of single crystal CsPbBr_3 nanowires: (a) SEM images of CsPbBr_3 nanowires and nanoplatelets with a scale of $10\text{ }\mu\text{m}$ obtained by heating PbI_2 in 8 mg/mL CsBr ethanol solution at $50\text{ }^\circ\text{C}$ for 12 h; (b) XRD pattern of CsPbBr_3 (black), standard XRD pattern of cubic (red) and orthorhombic (blue) CsPbBr_3 ^[48].

PbAc_2 残留在基底, 并缓慢溶解到溶液中, 直到 PbX_4^{2-} 达到与 CH_3NH_3^+ 沉淀的平衡点, 进一步过饱和结晶成 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$. 因此对于 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$ 的各向异性一维晶体生长, 维持了较低的前体浓度 (因而保持过饱和). 使用表面活性剂配体的溶液处理的方法可控制全无机钙钛矿 CsPbX_3 纳米线, 这种方法广泛应用于以前的金属和无机半导体纳米线的制备, 即使用表面活性剂配体作为封盖配体来引发一维生长. CsPbX_3 纳米线通过油酸铯与卤化物在十八碳烯中的油酸和油胺反应, 保持 $150\text{--}250\text{ }^\circ\text{C}$ 温度下反应 $5\text{--}10\text{ min}$ 合成. 油酰胺充当了 Pb^{2+} 的封装配体, 油胺优先结合到 CsPbX_3 某些面上, 导致其一维晶体生长, 获得钙钛矿纳米线^[49]. 刚合成的 CsPbX_3 钙钛矿纳米线的直径小于 12 nm , 长度最大为 5 nm . 但其产率并不高, 因为会产生很多副产物, 例如纳米片和纳米晶体.

最近, Wang 等^[50] 克服了钙钛矿纳米材料中由于电子-空穴传输层和电极组成垂直异质结构导致的人射光损失和界面缺陷积累, 使用原位转换和掩模辅助电极制造方法, 在刚性玻璃和柔性聚萘二甲酸乙二酸醇酯基板上设计了基于 CsPbI_3 - CsPbBr_3 异质结纳米线阵列的自供电横向光电探测器, 该光电设备在自供电操作条件下显示出了 $125\text{ mA}\cdot\text{W}^{-1}$ 的高响应度以及 0.7 和 0.8 ms 的快速上升和下降时间. Tong 等^[51] 报道了通过控制从 CsPb_2Br_5 到 CsPbBr_3 的相变, 实现了 CsPbBr_3 纳米线 ($\text{CsPb}_2\text{Br}_5 \rightarrow \text{CsPbBr}_3 + \text{PbBr}_2 \uparrow$) 的自组装逆生长. CsPb_2Br_5 (二维结构) 的结构用作诱导 CsPbBr_3 纳米线初始生长的成核位点. 由于相变允许晶体重排并减慢晶体生长, 这促进了 CsPbBr_3 晶体沿 CsPb_2Br_5 的二维平面以纳米线的形式生长. 基于逆生长构造的 CsPbBr_3 纳米线光电探测器显示出 $6.44\text{ A}\cdot\text{W}^{-1}$ 的高响应度和约 10^{12} Jones 的探测率, 并且其粒径、结晶度和厚度较大, 可以有效地缓解钙钛矿纳米材料的分解或降解, 在潮湿环境 (相对湿度 45%) 下可保存 60 天以上.

2.3 二维钙钛矿材料

与零维和一维材料相比, 二维材料的尺寸更大, 二维纳米材料横向尺寸为几十微米, 厚度为一层或几层原子 (几纳米到几十纳米), 纳米片缺陷少, 且为高质量的单晶, 其尺寸可以应用于各种光

电设备, 例如光电探测器、太阳能电池等. 石墨烯、磷烯、硼氮化合物等二维纳米材料可以通过物理机械剥离和化学合成来制备^[52].

二维卤化物钙钛矿纳米材料的物理化学性质与其他二维材料有所不同, 石墨烯等二维纳米材料中原子通过共价键连接, 但二维卤化物钙钛矿中离子性键合更加重要, 同时卤化物钙钛矿的带隙可调性和耐缺陷性也使得它作为光电材料具有更高的量子效率和更长的载流子寿命^[53], 有机-无机金属卤化物的二维形式会引起介电量子效应, 从而极大地增加激子结合能^[54], 同时其不仅表现出高的光学吸收系数、最佳的带隙和电子/空穴扩散长度, 而且还具有良好的光电传输特性^[55]. 近年来, 卤化物钙钛矿由于优秀的光电性质, 在光电器件方面有许多应用^[56–58].

最简单的制备二维卤化物钙钛矿纳米材料的方法是从钙钛矿化合物中旋铸制备, 但其缺点也很明显, 通常会导致制备样品表面粗糙度大, 形成不均匀的多晶结构. 还可以采用单源蒸发^[59]或共蒸发^[60]的方法制备均匀性更高的二维钙钛矿纳米材料, 后者使用制备出的钙钛矿作为太阳能电池的吸收层, 可实现太阳能转换率超过 15%. 另外还可以通过预先沉积卤化物钙钛矿薄膜浸入烷基氨基卤化物的溶液中, 从而获得相应的二维钙钛矿薄膜.

Swarnkar 等^[37]报道了胶体钙钛矿纳米晶体在整体和单晶光致发光方面相较于传统量子点的优势, 并报道了高量子效率的胶体钙钛矿纳米晶体, 他们发现单一的纳米晶体和整体的光谱宽度几乎相同. 在 Swarnkar 等^[37]研究的基础上, Beke-nstein 等^[61]合成出准二维胶体纳米晶体, 通过胶

体合成将低维光电性能和多功能性结合在一起. 他们研究了无机含铯卤化物钙钛矿纳米材料, 证明纳米片可以可控制地堆叠成柱状相或取向晶体的薄片状结构, 具有发射范围广、内量子效率高等特点. 他们将 PbBr_2 用油酸和油胺溶解于 ODE 中, 然后再升高温度 (90—130 °C) 注入加碘酸盐形成纳米片. 复分解反应的离子性决定了所得纳米晶体的快速成核生长动力学. 他们发现不同的反应温度决定了所制备样品的厚度和形状, 在反应温度为 150 °C 时, 生成较大的纳米立方体; 当控制反应温度为 90—130 °C 时, 生成较厚的纳米片; 当控制温度在 90 °C 以下时, 生成较薄的纳米片. 随着温度的降低, 样品颜色由绿色变为蓝色, 如图 10 所示.

Chen 等^[62]不仅探究了温度对二维钙钛矿纳米片生长的影响, 还研究了溶剂体积比、溶剂极性对样品生长动力学的影响, 并且在最佳反应条件下, 制备出了最大横向尺寸为 40 μm , 最小厚度仅为几纳米的二维 $(\text{C}_4\text{H}_9\text{NH}_3)_2\text{PbBr}_4$ 钙钛矿纳米片.

Wang 等^[63]的研究表明相较于传统外延生长相比, 弱范德瓦耳斯膜-底物相互作用对于非层状二维形态的形核和生长起着有利的作用, 但由于范德瓦耳斯扩散与钙钛矿表面自由能之间的相互作用导致了膜厚度的增加. Niu 等^[64]使用甲基卤化物钙钛矿作为有机部分, 并和二维无机单层物进行反应实现了制备高质量的有机和无机范德瓦耳斯固体, 堆叠后的材料与二维单层材料相比显示出截然不同的光发射. 他们分别在石墨烯, MoS_2 , h-BN 基板上应用 CVD 方法生长卤化物钙钛矿纳米片 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$, 如图 11 所示. 图 11(a)—(c) 分别为石墨烯, MoS_2 , h-BN (可能为 BN) 基板上生长的

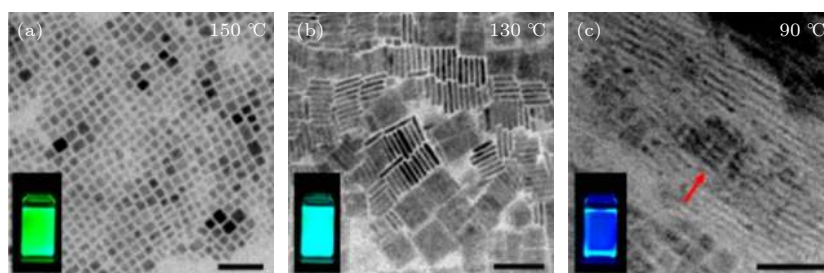


图 10 CsPbBr_3 胶体合成中反应温度影响的研究 (a) 在 150 °C, 形成绿色发射的 8—10 nm 纳米立方体; (b) 在 130 °C 下, 形成了侧面尺寸为 20 nm, 厚度为几个单位晶胞 (约 3 nm) 的蓝绿色发射纳米片; (c) 在 90 °C 下, 观察到了呈蓝色发光的纳米片以及数百纳米的层状^[61]

Fig. 10. Study on the influence of reaction temperature in the synthesis of CsPbBr_3 colloid: (a) Formation of green-emitting 8–10 nm nanoplatelet at 150 °C; (b) at 130 °C, a blue-green emitting nanoplatelet with a side size of 20 nm and a thickness of several unit cells (about 3 nm) was formed; (c) at 90 °C, blue-emitting nanoplatelet and layers of several hundred nanometers were observed^[61].

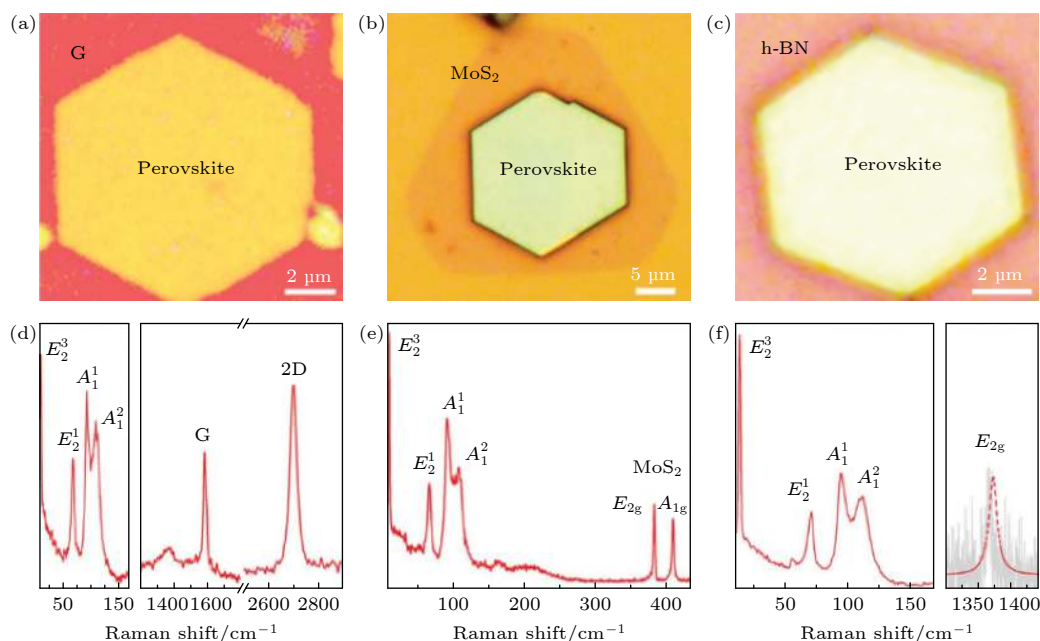


图 11 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 分别在 (a) 石墨烯, (b) MoS_2 , (c) h-BN 基底上生长的光学图像; (d), (e), (f) 分别为对应 (a), (b), (c) 的拉曼光谱图像^[64]

Fig. 11. $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ grows on (a) graphene, (b) MoS_2 , (c) h-BN substrate; (d), (e), (f) Raman spectral images corresponding to (a), (b), and (c)^[64].

卤化物钙钛矿纳米材料的光学图像, 钙钛矿材料在三种基板上生长的厚度分别为 300, 290 和 270 nm. 图 11(d)—(f) 分别为对应图 11(a)—(c) 的拉曼光谱图像. 可以看出, 在三种基板上生长的钙钛矿纳米片是均匀的, 拉曼光谱测量的范围是 10—160 cm^{-1} , 分别在 14, 70, 94 和 110 cm^{-1} 处显示出 4 个独立的带, 说明钙钛矿纳米片为 4H 多型态^[65].

Liu 等^[66] 首次使用气相沉积系统合成卤化物钙钛矿纳米片. 首先引导的卤化物晶体利用范德瓦耳斯生长机理在云母基底上生长. 由于云母基底表面光滑且卤化物晶格常数与云母晶格常数相匹配, 因此卤化物晶体可以水平生长, 从而形成纳米片. 然后使用气相沉积系统将生长的卤化物纳米片与甲基卤化铵进行插层, 如图 12(a) 所示, 转化成相应的钙钛矿. 转化后, 钙钛矿纳米片的厚度增加了 1.8 倍, 也保持了横向尺寸, 如图 12(b) 所示. 图 12(c) 给出了各种卤化物钙钛矿的光学性质.

Liu 等^[67] 介绍了一种制备钙钛矿纳米片的不同方法, 由于 PbI_2 的层状结构, 在热浇铸过程中, 晶体倾向于在水溶液中形成片状, 他们在 SiO_2 基底上使用 PbI_2 热铸水溶液制备 PbI_2 纳米片, 然后通过气相沉积系统使用卤化甲基铵将其转化为钙钛矿. 根据 Cheng 等^[68] 的报道, 由于 PbI_2 的层状结构, 也可以使用机械剥落法从大块晶体中制备.

上述气相沉积是通过两步来完成的, 先通过物理生长卤化物纳米片, 再通过气相沉积的方法插入卤化甲基铵. 使用气相沉积的方法, 具有使用高纯度前驱体并消除合成期间可能的污染和副产物产生的优势, 但由于卤化物的插入, 所得到的钙钛矿纳米片的结晶度可能不如液相单晶生长^[49] 得好.

Dou 等^[24] 已经报道了用溶液的方法制备单层片状的 $(\text{C}_4\text{H}_9\text{NH}_3)_2\text{PbI}_4$, 如图 13 所示, 并且开创了一个研究二维材料例如石墨烯的新方向. 他们所制备的二维钙钛矿纳米晶体厚度从几纳米到几十纳米不等, 其中最薄的约为 1.6 nm (± 0.2 nm), 图 13(a) 和图 13(b) 所示的几个单层和双层纳米晶体厚度分别为 1.6 和 3.4 nm (± 0.2 nm), 而块状晶体中的间距为 1.4 nm^[56]. 对于分离的单层, 有机链也可能松弛, 并且单层的表观厚度可能会略有增加.

Niu 等^[69] 和 Yaffe 等^[70] 报道了机械剥落法制备超薄 $(\text{C}_4\text{H}_9\text{NH}_3)_2\text{PbI}_4$ 并且探究了它们的光学性质. 他们通过剥离得到厚度为 2.4 nm 的二维有机-无机钙钛矿晶体, 图 14(a) 所示为其光学图像, 带隙为 2.4 eV, 并且制备的样品表现出很强的光-物质相互作用, 在主要激子共振处的光吸收可以达到 25%, 并且有明亮的光致发光, 激子态中测量提取出 490 meV 的激子结合能. 剥落的方法是获得大的单片二维纳米钙钛矿的方便方法, 但不适用于

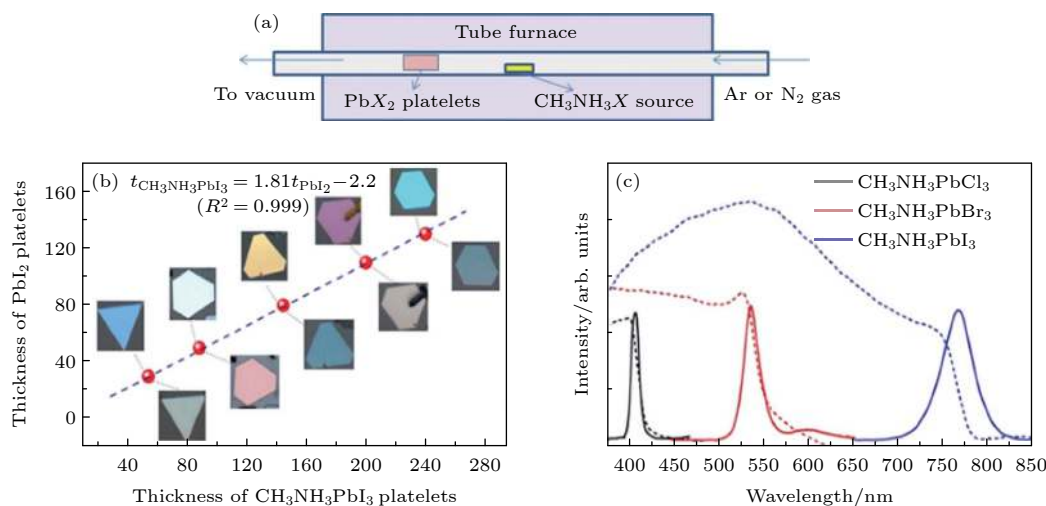


图 12 (a) 卤化物纳米片与甲基卤化铵进行插层示意图; (b) 卤化物晶体转化为卤化物钙钛矿前后厚度对比图; (c) 各种卤化物钙钛矿的光学性质^[55]

Fig. 12. (a) Schematic diagram of intercalation between halide nanosheet and methyl ammonium halide; (b) comparison of the thickness of halide crystals before and after conversion to halide perovskite; (c) optical properties of various halide perovskites^[55].

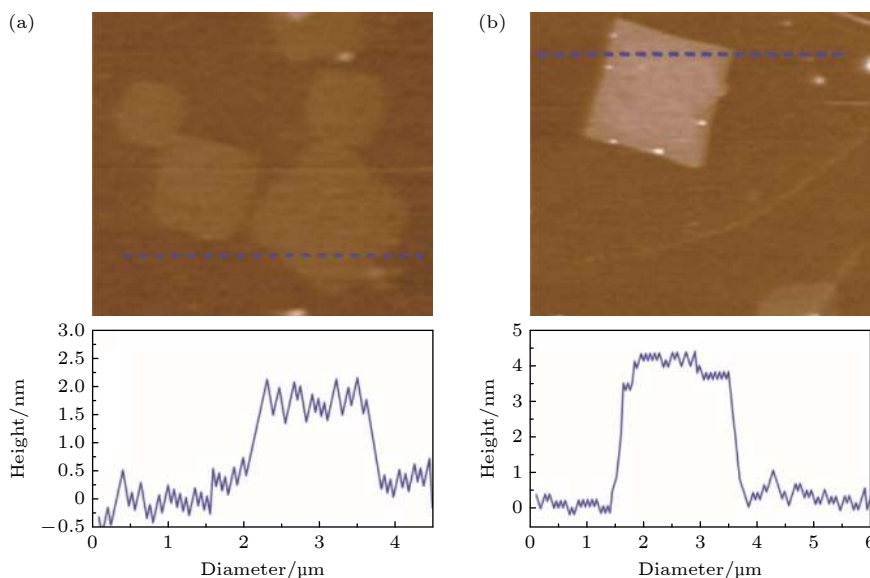


图 13 (a) 几个单层的 AFM 图像, 厚度约为 1.6 nm; (b) 双层的 AFM 图像, 厚度约为 3.4 nm^[24]

Fig. 13. (a) The AFM image of several monolayers, with a thickness of about 1.6 nm; (b) AFM image of double layers with a thickness of 3.4 nm^[24].

高产量、大面积、高密度的生产. 图 14(b),(c) 为其暗场光学图像和 TEM 图像.

最近, Dang 等^[71] 探究了二维卤化物钙钛矿纳米材料在固体基质上自组装的机制以及原子排列, 他们通过使用异位透射电子显微镜和表面分析, 在几个月的时间内对溶液中 CsPbBr₃ 纳米片自组装堆叠的转变进行了详细分析, 他们认为转化机理可以理解为定向附着, 可以通过以下步骤进行: 1) 从粒子表面解吸配体, 使得纳米片与纳米带之间原子

完美连接; 2) 合并相邻的纳米带, 形成更多的纳米片; 3) 纳米带和纳米片的附着, 形成具有原子结构的物体. 他们发现由胺/铵离子稳定的老化的纳米带和纳米片通过 CsBr 双层连接, 相邻的钙钛矿晶格的原子晶格移动了半个单元, 形成了 Ruddlesden-Popper 平面断层. 通过对纳米晶体光致发光的原位监测, 结合透射电子显微镜的结果, 他们得出该转变是由温度驱动的, 并且可以在溶液和自旋包覆膜中数十分钟内实现.

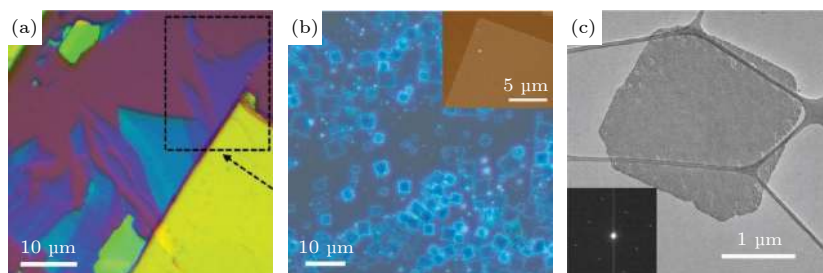


图 14 (a) 机械剥落法制备的 $(\text{C}_4\text{H}_9\text{NH}_3)_2\text{PbI}_4$ 光学图像^[70]; (b) Si/SiO_2 上 $(\text{C}_4\text{H}_9\text{NH}_3)_2\text{PbBr}_4$ 二维晶体的暗场光学图像; (c) $(\text{C}_4\text{H}_9\text{NH}_3)_2\text{PbBr}_4$ 的二维 TEM 图像晶体^[24]

Fig. 14. (a) Mechanical spalling method for the preparation of $(\text{C}_4\text{H}_9\text{NH}_3)_2\text{PbI}_4$ optical images^[70]; (b) dark field optical image of two-dimensional $(\text{C}_4\text{H}_9\text{NH}_3)_2\text{PbBr}_4$ crystal on Si/SiO_2 ; (c) TEM image crystal of two-dimensional $(\text{C}_4\text{H}_9\text{NH}_3)_2\text{PbBr}_4$ ^[24].

3 金属卤化物钙钛矿的光电性能及应用

3.1 金属卤化物钙钛矿的光电性能

相比于其他纳米材料,金属卤化物钙钛矿纳米材料具有可调节发射、高量子效率、量子约束效应、强的光致发光、可调节带隙、长的载流子寿命等优点,使得其广泛应用在光电设备中.卤化物钙钛矿调节发射的方法分为两种,一种是调节卤离子所占的比例,从而使得所激发出的光波长从紫外到整个可见光区域可调节,另外取代金属元素或者插入其他有机分子,钙钛矿发射可以被调节到近红外和紫外区域;另一种方法是调节微观的量子尺寸,这种方法应用于二维卤化物钙钛矿时更加可行.由于二维卤化物钙钛矿的能带结构由二价金属和卤化物离子的前沿轨道构成,所以其带隙能(E_g)受二价金属和卤化物离子控制.随着钙钛矿中卤元素的改变(Cl—I),其导带底变化不明显,但价带顶向卤元素的 p 轨道移动,其中 $E_{g\text{Cl}} > E_{g\text{Br}} > E_{g\text{I}}$,可以通过调节卤离子比例,实现 MAPbX_3 卤化物钙钛矿发射波长在 390—790 nm 区间可调^[72].由于发射可调节,使得卤化物钙钛矿在发光二极管(LED)和激光器等方面表现出优秀的光发射性能^[73—75].

高量子效率对光电器件起着至关重要的作用.量子效率定义为转化的光子数与吸收的光子数之比,是光发射器的一个重要性质.高的量子效率表示大部分被吸收的光子通过辐射转换成发射的光子.钙钛矿材料带隙明显、缺陷较少,使得激子结合效率获得极大的提高,在未被表面处理的卤化物钙钛矿 CsPbX_3 (包括有机的和无机的)的报道中,量子效率高达 90%^[76].

由于卤化物钙钛矿为直接带隙半导体材料,并且其很强的量子约束效应提高了激子的能量与辐射再结合的可能.当半导体粒子的尺寸小于激子的玻尔半径时,可以观察到量子约束效应,激子在三维空间中受到约束,使得电子的能带发生变化.因此光学吸收和发射的性质由半导体材料决定.量子约束效应与纳米晶体和由于晶体大小减小导致的带隙蓝移有关,同时,卤化物钙钛矿晶体缺陷较少,对于电荷载流子是有利的,并且不会促进 Shockley-Read-Hall 重组.当钙钛矿纳米晶体与激子的玻尔半径大小(7 nm)可以相比时,量子约束效应在 CsPbBr_3 钙钛矿中起主要作用. CsPbBr_3 钙钛矿纳米晶体的大小在 4—12 nm 变化时,其发射电子能量约 2.7—2.4 eV^[34,35].

卤化物钙钛矿最大的问题是稳定性较差,很重要的一方面是因为钙钛矿材料与空气接触时,空气中所含的水使得钙钛矿材料变得不稳定,由于光电设备中存在多种层结构,例如钙钛矿吸收层、电子传输层、空穴传输层和其他缓冲层,还包括太阳能电池中的电极,各种层之间相互依存,因而在连接处所需要的材料,以及钙钛矿结构的改善就尤为重要^[77].除去水影响钙钛矿材料的稳定性以外,氧气、温度、紫外线等各个方面都对钙钛矿纳米材料形成新的挑战, Bella 等^[78]报道了在环境温度下,通过使用快速光诱导自由基聚合可以产生氟化光聚合物涂层,形成疏水屏障,有效防止卤化物钙钛矿材料与水接触,在标准照明下可以将钙钛矿太阳能电池的功率转换率提高到的 19%,并且该涂层可以长期重复地使用以保全光电设备的全部功能特性. Li 等^[79]通过使用丁基磷酸 4-氯化铵,对 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 溶液的前驱体进行改性,实验表明,磷酸铵的添加使 $-\text{PO}(\text{OH})_2$ 和 $-\text{NH}_3^+$ 末端基团与钙

钛矿表面形成强氢键,在钙钛矿结构中起到了交联的作用.同时,磷酸铵的添加促进了钙钛矿介孔材料 TiO_2 的掺入,并且在表面形成均匀的钙钛矿层,提高了材料光伏性能的同时也提高了抗湿性,其结构如图 15(a) 所示. You 等^[80] 提出了使用 PIN 结构(玻璃/锡锡氧化物/ NiO_x /钙钛矿/ ZnO/Al),如图 15(b) 所示,其中 ZnO 层隔离钙钛矿层和铝层,从而防止降解,并且他们经过实验,在室温空气中储存 60 天,光电设备可以保持原来效率的 90%.

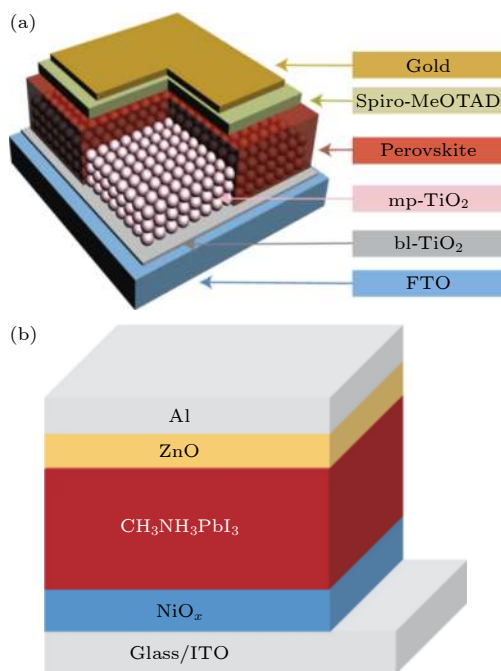


图 15 (a) 钙钛矿太阳能电池结构的示意图,其中光滑而致密的钙钛矿覆盖层完全覆盖了介孔 TiO_2 层 (mp-TiO_2) 的顶部^[79]; (b) 整体设备结构: 玻璃/锡锡氧化物/ NiO_x /钙钛矿/ ZnO/Al ^[80]

Fig. 15. (a) Schematic diagram of perovskite solar cell structure, in which the smooth and dense perovskite covering layer completely covers the top of mesoporous TiO_2 layer (MP-TiO_2); (b) overall equipment structure of glass/indium tin oxide / NiO_x / perovskite/ ZnO/Al ^[80].

3.2 光电设备及应用

3.2.1 纳米激光器

金属卤化物钙钛矿由于具有高的光学吸收系数、强的光致发光性能,并且相较于其他纳米材料具有较长寿命的载流子和较低的非辐射复合率,使其成为激光器的理想增益材料.目前钙钛矿激光器从材料上可以分为无机钙钛矿激光器和混合钙钛矿激光器;从发射腔种类上可以分为钙钛矿材料通过布拉格发射器实现放大从而发射激光,以及钙钛

矿晶体由于其晶粒光滑,可以作为自然腔发射激光.自从发现钙钛矿的自发放大发射以来,已经对其在激光器中的应用进行了广泛的研究. Fu 等^[81] 证明了 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$ 钙钛矿激光器能量发射阈值低至 $220 \text{ nJ}\cdot\text{cm}^{-2}$, 相当于载流子密度低至 $1.5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$, 并且其估计的量子效率可以接近 100%. 他们还针对有机-无机杂化钙钛矿纳米线激光器可调谐波长范围有限且稳定性差的问题进行改善,通过无机钙钛矿低温气相卤化物转换的方法制备出具有良好稳定性的钙钛矿纳米线材料,在室温下具有较低的激光阈值和高的品质因数,并且在整个可见光区域 (420—710 nm) 可调.

由于在硅基板上的 III-V 半导体直接单片生长十分困难,半导体纳米线激光器的制造极具挑战性. Liu 等^[82] 采用“自上而下”制造的聚二甲基硅氧烷矩形槽模板 (RGT) 与“自下而上”自组装的方法制备大型钙钛矿纳米线激光器 (PNW) 相结合. 钙钛矿纳米线 MAPbX_3 沿着模板方向生长,可以精确控制线间距离. 光学测试表明,钙钛矿纳米线激光器具有良好的光电性能,持续运行时间超过 4×10^7 激光脉冲. 其精确放置的特点与光图技术高度兼容,而光图技术对于集成电子电路和光子电路都非常重要.

二维卤化物钙钛矿纳米材料的稳定性优于三维材料,但相比之下二维材料的光伏性能依然较低;无机钙钛矿材料与混合钙钛矿材料相比,有较高的环境稳定性. 影响钙钛矿激光器稳定性的一个重要因素是强光泵浦和高电荷注入带来的高温的影响,并且增加激光器的脉冲宽度是必要条件,但高温会对其光稳定产生较强的负面影响,许多科学家探究解决此问题的方法,采用石墨烯材料与钙钛矿活性层配对为一种较为有效的方法.

另一方面的挑战是通过钙钛矿活性层与高折射率夹层的耦合来实现相干激光在增益介质之外的耦合,实现电驱动激光装置的一个重要步骤是采用透明电极,例如氧化石墨烯或其他金属氧化物,这对激光的产生和提取是有利的^[83].

最近, Evans 等^[84] 报道了首次实现连续波卤化物钙钛矿纳米线激光器. 他们研究了钙钛矿纳米线在溶液中的生长,纳米线的亚波长为 200—500 nm, 在 77 K, 10^{-7} mbar (1 mbar = 100 Pa) 的环境下,将纳米线扩散生长于蓝宝石衬底上,使用波长为 450 nm 的连续波激发激光器作为光泵,重复频率

为 0.5 MHz 的光纤激光器作为脉冲激光. 经过优化后, 得到的激光二极管在 450 nm 波长处具有 1 W 输出功率. 这些发现表明, 卤化物钙钛矿纳米线可以作为低功率连续波相干光源, 并在强耦合状态下作为偏振电子学的模型系统. 连续波激光的实现向电驱动激光器的发展又迈进了一步.

3.2.2 发光二极管

由于卤化物钙钛矿成本低、易于制备、性能好, 可以作为 LED 的主要材料. 钙钛矿应用在 LED 中的一个重要优势是它们具有较高的色纯度, 电致发光光谱的半峰宽为 15—25 nm. 另一个优势是发光颜色可调, 只需要改变不同卤元素组分的比例就可以在整个可见光区域对发射光的颜色进行调节. 在 LED 的应用中, 较小的晶粒尺寸具有更佳的光电性能, 因为其限制了激子的扩散, 增加了辐射的可能性. 所以由于量子点可以发出良好的冷光和高的外量子效率, 使得它们有良好的光发射材料. 许多研究人员报道了使用钙钛矿量子点作为 LED 的活性材料, 并且制备了具有优秀的光学性能的材料. Song 等^[85]报道了全无机含铯卤化物钙钛矿纳米晶体的新型量子点 LED, 他们制备出分散度良好的单晶量子点, 且具有高量子效率和可调节的发光波长. Zhou 等^[86]通过控制钙钛矿层的形成, 抑制了载流子的复合并且促进载流子注入传输层, 保持电极处有良好的载流子提取, 使得平均效率提高到 16.6%, 在无反射层结构中效率最高可达 19.3%. 由于其制备在空气和低温溶液中进行, 为简化制造大型廉价的钙钛矿太阳能电池设备提供了一种思路.

Wu 等^[87]发现缺陷钝化可以有效地改善钙钛矿中载流子的辐射复合, 从而改善所得钙钛矿 LED 器件的性能, 通过使用卤化锂有效地钝化卤化物空位产生的缺陷并降低陷阱态密度, 从而抑制钙钛矿薄膜中的离子迁移. 他们实现了基于全无机 CsPbBr₃ 钙钛矿的高效绿色钙钛矿 LED, 其峰值外部量子效率为 16.2%, 并且最大亮度为 50 270 cd·m⁻², 通过这种方法提高了蓝色和红色钙钛矿 LED 的效率.

最近, Zhang 等^[42]在纳米光子基底上制备出高效率的甲基溴化铅发光二极管, 避免了传统的通过优化有源注入层和电荷注入层导致不同材料之间折射率较大这一缺点. 所得到的器件最佳外量子

效率为 17.5%, 大约为之前基于该材料体系平面器件的 2 倍. 光学模拟表明, 由于纳米光子基底上的纳米光耦合器和纳米线光学天线的两步萃取, 使得光萃取效率高达 73.6%. Chiba 等^[88]使用含有卤化阴离子的烷基氨盐和芳基铵盐对 CsPbBr₃ 进行阴离子交换制备了量子点, 在 649 nm 处显示出了很强的红移和很高的光致发光量子效率, 其中具有烷基氨盐的发光二极管最高外部量子效率为 21.3%; 具有芳基铵盐的外部量子效率较低, 为 14.1%, 但其操作稳定性提高了 36 倍.

3.2.3 太阳能电池

钙钛矿纳米材料由于具有吸收系数高、量子效率高和成本低等优点, 目前已被广泛应用于制造太阳能电池. 卤化物钙钛矿首次被报道是在 1978 年^[89], 30 多年来一直被用作太阳能电池的材料. 近年来, 钙钛矿太阳能电池发展迅速, 从 2009 年只有 3.8% 的功率转换效率, 至今可以达到 25.2%. 2012 年, Lee 等^[90]报道了一种低成本的液相合成 MAPbI₃ 钙钛矿太阳能电池的方法, 使得太阳能电池在 AM1.5G 阳光照射下的功率转换率提升至 10.9%; Kim 等^[91]报道了在 TiO₂ 介孔材料上沉积获得 (CH₃NH₃)PbI₃, 在 AM1.5G 阳光照射下产生的最大光电流超过 17 mA/cm², 功率转换率为 9.7%. 2016 年, Bi 等^[92]报道了一种使用聚甲基丙烯酸甲酯 (PMMA) 作为模板来控制成核和晶体生长从而制备高电子品质钙钛矿薄膜的方法, 不仅具有非常长的光致发光寿命, 也具备极高的功率转换率, 在 AM1.5G 阳光照射下功率转换效率超过了 21%. 麻省理工学院的 Yoo 等^[93]报道了一种不破坏底层钙钛矿进行沉积钝化的方法, 得到了功率转换率最高为 23.4%, 稳定功率转换率为 22.6% 的新型太阳能电池. 目前, 所报道的金属卤化物钙钛矿太阳能电池最佳的功率转换效率已经达到了 25.2%^[94]. 虽然钙钛矿太阳能电池的光电效率极佳, 制备成本低廉, 制备流程简易, 但由于其异质结构层的界面不均匀而产生了不同的陷阱状态和大量的晶体边界, 导致稳定性大幅下降. Feng 等^[95]开发了一种新型二甲基硫醚添加剂, 大大减慢了结晶速率, 使得钙钛矿薄膜粒径尺寸较大, 结晶度良好, 同时也使得钙钛矿薄膜陷阱密度降低了一个数量级, 制备出的柔性太阳能电池光电转换率达到了 18.40%, 环境稳定性较之前大大提高. 由于碳材料相对稳定,

具有固有抗水性, 并且对离子迁移具有惰性, Chen 和 Yang^[96] 提出了一种使用碳电极代替空穴传输材料和 Au 电极来解决金属卤化物钙钛矿太阳能电池的方法. 但也面临着诸多问题, 如钙钛矿/碳界面上的能带水平不匹配和空穴选择性较低等, 科学家们通过采用不同的碳材料作为碳基, 同时尝试不同元素掺杂的方法来减少能带失配.

3.2.4 其他应用

低维钙钛矿还在许多其他光电子设备方面得到应用, 例如场效应晶体管、光电探测器、单光子发射器. Chin 等^[97] 报道了通过降低甲基铵碘化钙钛矿 ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$) 场效应晶体管的工作温度来有效消除与离子迁移相关的屏蔽效应, 在 200 K 以下, 发现场效应载流子迁移率增加了近两个数量级, 这与声子散射限制的传输是一致的. 在平衡的双极性载流子注入下, 还从晶体管通道观察到了栅极相关的电致发光.

Li 等^[98] 报道了将 ZnO 纳米粒子引入 CsPbBr_3 前驱体溶液中制备出的薄膜具有更均匀和紧密分布的晶粒, 并且还可以促进光子产生的载流子从中央 CsPbBr_3 吸收层到侧面电极的传输, 从而使得所制备的光电探测器的光电性能得到增强. 同时, 光电探测器的不对称电极, 即氧化铟锡和银, 产生了一个内置电场, 该电场驱动光电探测器的工作可以在脱离外部偏置电压下工作. 与不含 ZnO 的光电检测器相比, 所制造的全无机 CsPbBr_3 : ZnO 光电检测器的上升时间为 0.409 s, 下降的时间为 17.92 ms, 在没有外部偏置源的情况下的开/关比率为 12.86. Park 等^[99] 报道了将钙钛矿量子点材料用作混合发光晶体管的发光层, 并且探究了在 p 通道和 n 通道操作下的光学特性, 获得了钙钛矿量子点发光晶体管, 在电源侧漏电压为 40 V 时, 在提高了量子效率的同时, 该晶体管具有高达 $12.06 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{S}^{-1}$ 的高电子迁移率和 $1.41 \times 10^4 \text{ cd} \cdot \text{m}^{-2}$ 的高亮度.

4 总结和展望

金属卤化物钙钛矿纳米材料具有多种易于合成的化合物, 其带隙明显、电导率大、迁移率高, 并且具有比其他纳米材料更加良好的光伏性能. 钙钛矿成本低、储量丰富、易于获得, 有很广阔的光电

应用前景. 但由于其纳米材料比表面积过高, 会严重地受到环境因素的影响. 钙钛矿量子点材料可以脱离介孔材料进行生长, 并且可以使用铵离子充当封端配体, 以限制在三个维度上延伸的胶体纳米粒子的生长, 从而产生了由烷基链稳定的钙钛矿纳米颗粒, 其稳定时间也大大提高, 但仍需探索更加优良的封端剂和稳定剂; 钙钛矿纳米线的传统制备方法为 CVD 法, 但由于其生长温度较低, 这一方法会对制备过程造成一定的困难, 于是科学家们开发了液相合成法, 得到了纳米线单晶, 具有均匀的生长方向, 最近的研究中一些科学家在克服较多表面缺陷缺陷、降解和环境影响等问题方面也有重要进展, 但钙钛矿纳米线的量子效率相比之下仍然较低, 还需在这些材料缺点中寻求更大的突破; 二维钙钛矿纳米材料有多种制备方法, 包括气相沉积法、液相合成法、机械剥落法和固体基质自组合法等, 由于其带隙的可调性和耐缺陷性, 使其具有更高的量子效率和载流子寿命, 二维纳米材料的稳定性高于对应的三维材料, 但其载流子运输率大大降低, 使用二维-三维混合结构钙钛矿纳米材料可能会得到运输率和稳定性更加适合的钙钛矿纳米材料.

在过去的几年里, 金属卤化物钙钛矿纳米材料在太阳能电池、纳米激光器和 LED 等领域有迅猛的发展. 纳米线激光器具有很多新的突破, 例如激光能量阈值可以降低到 $220 \text{ nJ} \cdot \text{cm}^{-2}$ 、在整个可见光波长 (420—700 nm) 可调、最大工作时间可以达到 4×10^7 激光脉冲, 并且已经制备出连续波卤化物钙钛矿纳米激光器件, 向电驱动激光器的发展又迈进了一步. 在 LED 的研究中, 通过对钙钛矿材料成分、尺寸、表面钝化和掺杂等方面的优化, 降低材料层间折射率的差异, 保证电荷注入和运输的平衡, 卤化物钙钛矿 LED 的效率已经达到 21.3%, 最大亮度达到 $50\text{—}270 \text{ cd} \cdot \text{m}^{-2}$. 对于太阳能电池, 作为清洁能源的代表, 其光电效率极佳, 制备成本低廉, 制备流程简易, 最大的转换效率已经达到了 25.2%.

但钙钛矿材料稳定性较差, 环境中的水、氧气、紫外线和温度等因素均会对其造成影响, 加之钙钛矿纳米材料的比表面积较大, 会使整个设备受损严重, 光电性能大幅度降低, 寿命大幅度减少. 科学家们采用封盖技术、稳定剂、设备封装等方法使钙钛矿纳米材料更加稳定, 但不可避免地降低了

其光电性能^[1]. 下一步, 科学家们可以尝试寻找新的钙钛矿复合结构, 在保持光电性能的同时, 使其稳定性得到提高. 另一方面, 在 LED 领域, 相比于 OLED 和 QLEDs (二者的设备的最佳效率都超过了 40%), 金属卤化物钙钛矿 LED 效率仍然较低, 最高为 21.3%, 其量子效率仍要大幅提高才能满足需要. 太阳能电池方面, 由于钙钛矿材料存在大量的晶体边界, 可以探索新的单晶电子输运材料; 另一方面可以使用更为稳定的碳电极材料来作为空穴传输材料, 由于碳电极的空穴费米能级较高, 这无疑会限制界面处空穴传输速率, 所以科学家们依然要寻找可以有效降低碳电极费米能级的掺杂材料.

新的下一代钙钛矿材料可能是多功能有机钙钛矿, 科学家们要进一步探索钙钛矿的内部结构对整个晶体的影响, 可能会制备出可以调节能带结构、电导率、迁移率等各种性能, 并且稳定性大大提高的新型钙钛矿纳米材料. 此外, 大部分金属卤化物钙钛矿纳米材料含有 Pb, 还需要通过开发替代钙钛矿来解决有毒重金属的问题. 在全世界科学家的努力下, 近年来在相当短的时间内卤化物钙钛矿纳米材料在各项光电设备中的应用得到了巨大的改进, 我们对制备出下一代性能更加良好, 稳定性更高, 更加环境友好的金属卤化物钙钛矿纳米材料充满信心.

参考文献

- [1] Alivisatos A P 1996 *Science* **271** 933
- [2] Vossmeier T, Katsikas L, Giersig M, Popovic I, Diesner K, Chemseddine A, Eychmüller A, Weller H 1994 *J. Phys. Chem.* **98** 7665
- [3] Brock S L 2004 *J. Am. Chem. Soc.* **126** 14679
- [4] Aseev P, Fursina A, Boekhout F, Krizek F, Sestoft J E, Borsoi F, Heedt S, Wang G, Binci L, Martí S 2018 *Nano Lett.* **19** 218
- [5] Huang M H, Mao S, Feick H, Yan H, Wu Y, Kind H, Weber E, Russo R, Yang P 2001 *Science* **292** 1897
- [6] Novoselov K S, Geim A K, Morozov S V, Jiang D, Zhang Y, Dubonos S V, Grigorieva I V, Firsov A 2004 *Science* **306** 666
- [7] Allen M J, Tung V C, Kaner R B 2010 *Chem. Rev.* **110** 132
- [8] Choi W, Lahiri I, Seelaboyina R, Kang Y S 2010 *Crit. Rev. Solid State Mater. Sci.* **35** 52
- [9] Kojima A, Teshima K, Shirai Y, Miyasaka T 2009 *J. Am. Chem. Soc.* **131** 605
- [10] Li X, Bi D, Yi C, Décoppet J D, Luo J, Zakeeruddin S M, Hagfeldt A, Grätzel M 2016 *Science* **353** 58
- [11] Tsai H, Nie W, Blancon J C, Stoumpos C C, Asadpour R, Harutyunyan B, Neukirch A J, Verduzco R, Crochet J J, Tretiak S 2016 *Nature* **536** 312
- [12] Burschka J, Pellet N, Moon S J, Humphry B R, Gao P, Nazeeruddin M K, Grätzel M 2013 *Nature* **499** 316
- [13] Xing G, Mathews N, Lim S S, Yantara N, Liu X, Sabba D, Grätzel M, Mhaisalkar S, Sum T 2014 *Nat. Mater.* **13** 476
- [14] Zhang Q, Ha S T, Liu X, Sum T C, Xiong Q 2014 *Nano Lett.* **14** 5995
- [15] Zhu H, Fu Y, Meng F, Wu X, Gong Z, Ding Q, Gustafsson M V, Trinh M T, Jin S, Zhu X 2015 *Nat. Mater.* **14** 636
- [16] Yuan M, Quan L N, Comin R, Walters G, Sabatini R, Voznyy O, Hoogland S, Zhao Y 2016 *Nat. Nanotechnol.* **11** 872
- [17] Tan Z K, Moghaddam R S, Lai M L, Docampo P, Higler R, Deschler F, Price M, Sadhanala A, Pazos L M, Credgington D 2014 *Bright Nat. Nanotechnol.* **9** 687
- [18] Lin K, Xing J, Quan L N, de Arquer F P G, Gong X, Lu J, Xie L, Zhao W, Zhang D, Yan C 2018 *Nature* **562** 245
- [19] Ha S T, Shen C, Zhang J, Xiong Q 2016 *Nat. Photonics* **10** 115
- [20] Kim H G, Hwang D W, Kim Y G, Lee J 1999 *Chem. Commun.* **12** 1077
- [21] Luo J, Im J H, Mayer M T, Schreier M, Nazeeruddin M K, Park N G, Tilley S D, Fan H J, Grätzel M 2014 *Science* **345** 1593
- [22] Stranks S D, Eperon G E, Grancini G, Menelaou C, Alcocer M J, Leijtens T, Herz L M, Petrozza A, Snaith H 2013 *Science* **342** 341
- [23] Shi D, Adinolfi V, Comin R, Yuan M, Alarousu E, Buin A, Chen Y, Hoogland S, Rothenberger A, Katsiev K 2015 *Science* **347** 519
- [24] Dou L, Wong A B, Yu Y, Lai M, Kornienko N, Eaton S W, Fu A, Bischak C G, Ma J, Ding T 2015 *Science* **349** 1518
- [25] Im J H, Luo J, Frankevičius M, Pellet N, Gao P, Moehl T, Zakeeruddin S M, Nazeeruddin M K, Grätzel M, Park N G 2015 *Nano Lett.* **15** 2120
- [26] Kojima A, Ikegami M, Teshima K, Miyasaka T 2012 *Chem. Lett.* **41** 397
- [27] Kitazawa N, Watanabe Y, Nakamura Y 2002 *J. Mater. Sci.* **37** 3585
- [28] Schmidt L C, Pertegás A, González C S, Malinkiewicz O, Agouram S, Mínguez Espallargas G, Bolink H J, Galian R E, Pérez P J 2014 *J. Am. Chem. Soc.* **136** 850
- [29] Muthu C, Nagamma S R, Nair V C 2014 *RSC Adv.* **4** 55908
- [30] Gonzalez C S, Galian R E, Pérez P J 2015 *J. Mater. Chem. A* **3** 9187
- [31] Huang H, Susha A S, Kershaw S V, Hung T F, Rogach A 2015 *Adv. Sci.* **2** 1500194
- [32] Zhang F, Zhong H, Chen C, Wu X, Hu X, Huang H, Han J, Zou B, Dong Y 2015 *ACS Nano* **9** 4533
- [33] Jeon N J, Noh J H, Kim Y C, Yang W S, Ryu S, Seok S 2014 *Nat. Mater.* **13** 897
- [34] Protesescu L, Yakunin S, Bodnarchuk M I, Krieg F, Caputo R, Hendon C H, Yang R X, Walsh A, Kovalenko M 2015 *Nano Lett.* **15** 3692
- [35] Nedelcu G, Protesescu L, Yakunin S, Bodnarchuk M I, Grotevent M J, Kovalenko M 2015 *Nano Lett.* **15** 5635
- [36] Akkerman Q A, D'Innocenzo V, Accornero S, Scarpellini A, Petrozza A, Prato M, Manna L 2015 *J. Am. Chem. Soc.* **137** 10276
- [37] Swarnkar A, Chulliyil R, Ravi V K, Irfanullah M, Chowdhury A, Nag A 2015 *Angew. Chem.* **127** 15644
- [38] Swarnkar A, Marshall A R, Sanhira E M, Chernomordik B D, Moore D T, Christians J A, Chakrabarti T, Luther J 2016 *Science* **354** 92

- [39] Yang G, Fan Q, Chen B, Zhou Q, Zhong H 2016 *J. Mater. Chem. C* **4** 11387
- [40] de Roo J, Ibáñez M, Geiregat P, Nedelcu G, Walravens W, Maes J, Martins J C, Van Driessche I, Kovalenko M V, Hens Z 2016 *ACS Nano* **10** 2071
- [41] Duan J, Wang Y, Yang X, Tang Q 2020 *Angew. Chem. Int. Ed.* **59** 4391
- [42] Zhao Q, Hazarika A, Chen X, Harvey S P, Larson B W, Teeter G R, Liu J, Song T, Xiao C, Shaw L 2019 *Nat. Commun.* **10** 1
- [43] Ling X, Zhou S, Yuan J, Shi J, Qian Y, Larson B W, Zhao Q, Qin C, Li F, Shi G 2019 *Adv. Energy Mater.* **9** 1900721
- [44] Waleed A, Tavakoli M M, Gu L, Hussain S, Zhang D, Poddar S, Wang Z, Zhang R, Fan Z 2017 *Nano Lett.* **17** 4951
- [45] Tavakoli M M, Waleed A, Gu L, Zhang D, Tavakoli R, Lei B, Su W, Fang F, Fan Z 2017 *Nanoscale* **9** 5828
- [46] Zhang D, Eaton S W, Yu Y, Dou L, Yang P 2015 *J. Am. Chem. Soc.* **137** 9230
- [47] Shoaib M, Zhang X, Wang X, Zhou H, Xu T, Wang X, Hu X, Liu H, Fan X, Zheng W 2017 *J. Am. Chem. Soc.* **139** 15592
- [48] Eaton S W, Lai M, Gibson N A, Wong A B, Dou L, Ma J, Wang L W, Leone S R, Yang P 2016 *PNAS* **113** 1993
- [49] Ha S T, Su R, Xing J, Zhang Q, Xiong Q 2017 *Chem. Sci.* **8** 2522
- [50] Wang M, Tian W, Cao F, Wang M, Li L 2020 *Adv. Funct. Mater.* **30** 1909771
- [51] Tong G, Jiang M, Son D Y, Qiu L, Liu Z, Ono L K, Qi Y 2020 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **12** 14185
- [52] Novoselov K S, Jiang D, Schedin F, Booth T, Khotkevich V, Morozov S, Geim A 2005 *PNAS* **102** 10451
- [53] Dou L 2017 *J. Mater. Chem. C* **5** 11165
- [54] Jagielski J, Kumar S, Yu W Y, Shih C J 2017 *J. Mater. Chem. C* **5** 5610
- [55] Ha S T, Liu X, Zhang Q, Giovanni D, Sum T C, Xiong Q 2014 *Adv. Opt. Mater.* **2** 838
- [56] Green M A, Ho B A, Snaith H J 2014 *Nat. Photonics* **8** 506
- [57] Manser J S, Christians J A, Kamat P V 2016 *Chem. Rev.* **116** 12956
- [58] Li W, Wang Z, Deschler F, Gao S, Friend R H, Cheetham A K 2017 *Nat. Rev. Mater.* **2** 16099
- [59] Mitzi D B, Prikas M T, Chondroudis K 1999 *Chem. Mat.* **11** 542
- [60] Liu M, Johnston M B, Snaith H J 2013 *Nature* **501** 395
- [61] Bekenstein Y, Koscher B A, Eaton S W, Yang P, Alivisatos A 2015 *J. Am. Chem. Soc.* **137** 16008
- [62] Chen J, Gan L, Zhuge F, Li H, Song J, Zeng H, Zhai T A 2017 *Angew. Chem.* **129** 2430
- [63] Wang Y, Shi Y, Xin G, Lian J, Shi J 2015 *Cryst. Growth Des.* **15** 4741
- [64] Niu L, Liu X, Cong C, Wu C, Wu D, Chang T R, Wang H, Zeng Q, Zhou J, Wang X 2015 *Adv. Mater.* **27** 7800
- [65] Zallen R, Slade M L 1975 *Solid State Commun.* **17** 1561
- [66] Liu Z, Li Y, Guan X, Al H A, Ha S T, Chiu M H, Ma C, Amer M R, Li L J 2019 *J. Phys. Chem. Lett.* **10** 2363
- [67] Liu J, Leng J, Wu K, Zhang J, Jin S 2017 *J. Am. Chem. Soc.* **139** 1432
- [68] Cheng H C, Wang G, Li D, He Q, Yin A, Liu Y, Wu H, Ding M, Huang Y, Duan X 2016 *Nano Lett.* **16** 367
- [69] Niu W, Eiden A, Vijaya Prakash G, Baumberg J 2014 *Appl. Phys. Lett.* **104** 171111
- [70] Yaffe O, Chernikov A, Norman Z M, Zhong Y, Velauthapillai A, van der Zande A, Owen J S, Heinz T 2015 *Phys. Rev. B* **92** 045414
- [71] Dang Z, Dhanabalan B, Castelli A, Dhall R, Bustillo K C, Marchelli D, Spirito D, Petralanda U, Shamsi J, Manna L 2020 *Nano Lett.* **20** 1808
- [72] Dong H, Zhang C, Liu X, Yao J, Zhao S 2020 *Chem. Soc. Rev.* **49** 951
- [73] Bade S G R, Li J, Shan X, Ling Y, Tian Y, Dilbeck T, Besara T, Geske T, Gao H, Ma B 2016 *ACS Nano* **10** 1795
- [74] Veldhuis S A, Boix P P, Yantara N, Li M, Sum T C, Mathews N, Mhaisalkar S 2016 *Adv. Mater.* **28** 6804
- [75] Yantara N, Bhaunik S, Yan F, et al. 2015 *J. Phys. Chem. Lett.* **6** 4360
- [76] Wu K, Liang G, Shang Q, Ren Y, Kong D, Lian T 2015 *J. Am. Chem. Soc.* **137** 12792
- [77] Wang D, Wright M, Elumalai N K, Uddin 2016 *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **147** 255
- [78] Bella F, Griffini G, Correa B J P, Saracco G, Grätzel M, Hagfeldt A, Turri S, Gerbaldi C 2016 *Science* **354** 203
- [79] Li X, Dar M I, Yi C, Luo J, Tschumi M, Zakeeruddin S M, Nazeeruddin M K, Han H, Grätzel M 2015 *Nat. Chem.* **7** 703
- [80] You J, Meng L, Song T B, Guo T F, Yang Y M, Chang W H, Hong Z, Chen H, Zhou H, Chen Q 2016 *Nat. Nanotechnol.* **11** 75
- [81] Fu Y, Zhu H, Stoumpos C C, Ding Q, Wang J, Kanatzidis M G, Zhu X, Jin S 2016 *ACS Nano* **10** 7963
- [82] Liu P, He X, Ren J, Liao Q, Yao J, Fu H 2017 *ACS Nano* **11** 5766
- [83] Stylianakis M M, Maksudov T, Panagiotopoulos A, Kakavelakis G, Petridis K 2019 *Materials* **12** 859
- [84] Evans T J S, Schlaus A, Fu Y, Zhong X, Atallah T L, Spencer L E B, Jin S, Zhu X Y 2018 *Adv. Opt. Mater.* **6** 1700982
- [85] Song J, Li J, Li X, Xu L, Dong Y, Zeng H 2015 *Adv. Mater.* **27** 7162
- [86] Zhou H, Chen Q, Li G, Luo S, Song T, Duan H, Hong Z, You J 2014 *Science* **345** 542
- [87] Wu T, Li J, Zou Y, Xu H, Wen K, Wan S, Bai S, Song T, McLeod J A, Duhm S 2020 *Angew. Chem. Int. Ed.* **59** 4099
- [88] Chiba T, Hayashi Y, Ebe H, Hoshi K, Sato J, Sato S, Pu Y, Ohisa S, Kido J 2018 *Nat. Photonics* **12** 681
- [89] Weber D 1978 *Z. Naturforsch., B: Chem. Sci.* **33** 1443
- [90] Lee M M, Teuscher J, Miyasaka T, Murakami T N, Snaith H J 2012 *Science* **338** 643
- [91] Kim H S, Lee C R, Im J H, Lee K B, Moehl T, Marchioro A, Moon S J, Humphry B R, Yum J H, Moser J 2012 *Sci. Rep.* **2** 1
- [92] Bi D, Yi C, Luo J, Zhang F, Zakeeruddin S M, Li X, Hagfeldt A, Grätzel M 2016 *Nat. Energy* **1** 1
- [93] Yoo J J, Wieghold S, Sponseller M C, et al. 2019 *Energy Environ. Sci.* **12** 2192
- [94] Mahapatra A, Prochowicz D, Tavakoli M M, Trivedi S, Kumar P, Yadav P 2020 *J. Mater. Chem. A* **8** 27
- [95] Feng J, Zhu X, Yang Z, Zhang X, Niu J, Wang Z, Zou S, Priya S, Liu S, Yang D 2018 *Adv. Mater.* **30** 1801418
- [96] Chen H, Yang S 2019 *J. Mater. Chem. A* **7** 15476
- [97] Chin X Y, Cortecchia D, Yin J, Bruno A, Soci C 2015 *Nat. Commun.* **6** 7383
- [98] Li C, Han C, Zhang Y, Zang Z, Wang M, Tang X, Du J 2017 *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **172** 341
- [99] Park Y J, Kim M, Song A, Kim J Y, Chung K B, Walker B, Seo J H, Wang D H 2020 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **12** 35175

REVIEW

Research progress of metal halide perovskite nanometer optoelectronic materials*

Shi Wen-Qi¹⁾²⁾ Tian Hong¹⁾ Lu Yu-Xin³⁾ Zhu Hong¹⁾ Li Fen¹⁾
Wang Xiao-Xia¹⁾ Liu Yan-Wen^{1)†}

1) (*Aerospace Information Research Institute, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China*)

2) (*University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China*)

3) (*Tianjin Transportation Vocational College, Tianjin 300110, China*)

(Received 4 November 2020; revised manuscript received 21 December 2020)

Abstract

Metal halide perovskites, which have aroused the enormous interest from scientists recently, are widely used in a variety of areas such as solar cells, light emitting diodes (LED) and lasers. Nanomaterials exhibit distinguished optical and electrical properties because of their quantum confinement as well as strong anisotropy. The metal halide perovskite nanomaterials have the advantages of adjustable band gap, high quantum efficiency, strong photoluminescence, quantum confinement and long carrier-lifetime. Besides, as a result of the low-cost fabrication and the sufficient raw material reserve, they have a broad prospect in photoelectric applications. But on the other hand, the poor stability of metal halide perovskites, due to the defect trap states and grain boundaries on the surface, cast a shadow towards their practical applications. The moisture, oxygen and ultraviolet of the environment will degrade their photoelectric performances significantly. In this review, we introduce the synthesis and growth mechanism of metal perovskite nanomaterial quantum dots, nanowires and nanoplatelets, and present their novel photoelectric properties and applications in various photoelectric devices. Finally we summarize the emerging challenges and discuss the next-generation photoelectric applications.

Keywords: metal halide perovskites, nanomaterials, synthesis and growth mechanism, photoelectric applications

PACS: 73.50.-h, 78.66.-w, 82.45.Yz

DOI: 10.7498/aps.70.20201842

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 61771454).

† Corresponding author. E-mail: shiwenqi96@163.com