

离子掺杂调控双钙钛矿量子点 发光性能的研究进展

张丽媛, 王查斯娜, 胡井香, 詹传郎

(内蒙古师范大学化学与环境科学学院,

先进材料化学与器件内蒙古自治区高等学校重点实验室, 呼和浩特 010022)

摘要 铅基卤化物钙钛矿发光材料因具有灵活的晶体结构、带隙可调性、缺陷容忍性和高荧光量子产率等优异性能而备受关注。但金属铅的毒性和钙钛矿的稳定性一直是阻碍其商业应用急需解决的问题。因此, 需要探索更绿色环保的非铅金属卤化物类钙钛矿发光材料。近年来, 通过替换铅离子发展起来的非铅双钙钛矿结构成功实现了低毒性和高稳定性, 但由于其是间接带隙或因为宇称禁阻的直接带隙而造成光致发光效率极低。为了解决此问题, 研究人员开发了离子掺杂策略, 实现了光致发光效率的提升。本文综合评述了非铅双钙钛矿材料的晶体结构和发光性能, 归纳了主族金属、稀土金属和过渡金属掺杂对非铅双钙钛矿发光性能的影响及其发光机制。最后, 对离子掺杂策略的应用和进一步提升非铅双钙钛矿发光材料的性能进行了总结和展望。

关键词 双钙钛矿量子点; 离子掺杂; 光致发光量子效率; 自陷激子态发光

中图分类号 O611

文献标志码 A

doi: 10.7503/cjcu20240126

Research Progress on Luminescence Performance of Double Perovskite Quantum Dots Regulated by Ion Doping

ZHANG Liyuan, WANG Chasina, HU Jingxiang, ZHAN Chuanlang*

(Key Laboratory of Advanced Materials Chemistry and Devices (AMCDLab) of the Department of Education of Inner Mongolia Autonomous Region, College of Chemistry and Environmental Science, Inner Mongolia Normal University, Huhehaote 010022, China)

Abstract Lead based halide perovskite luminescent materials have attracted much attention due to their excellent properties such as flexible crystal structure, tunable bandgap, defect tolerance, and high fluorescence quantum yield. However, the toxicity of lead metal and the stability of perovskite have always been issues that hinder its commercial application and urgently need to be addressed. Therefore, exploring greener and more environmentally friendly non lead metal halide perovskite luminescent materials is becoming an increasing research topic. In recent years, non lead double perovskite structures, in which lead ions are replaced with monovalent and trivalent metal ions, have successfully achieved low toxicity and high stability, but their photoluminescence efficiencies are extremely low due to the indirect bandgap or parity-prohibited direct bandgap. To address this issue, scientists have explored ion doping strategies and successfully achieved a significant improvement in photoluminescence efficiency. In this

收稿日期: 2024-03-18. 网络首发日期: 2024-05-14.

联系人简介: 詹传郎, 男, 博士, 教授, 主要从事激子材料化学与器件方面的研究. E-mail: clzhan@iccas.ac.cn

基金项目: 国家自然科学基金(批准号: U23A20593, 22171151)、内蒙古自然科学基金(批准号: 2021MS02004)、内蒙古师范大学科研启动费和内蒙古师范大学研究生创新经费资助。

Supported by the Natural Science Foundation of China (Nos. U23A20593, 22171151), the Natural Science Foundation of Inner Mongolia Autonomous Region, China (No. 2021MS02004), the Research Initiation Funding of Inner Mongolia Normal University, China and the Graduate Student Innovation Funding of Inner Mongolia Normal University, China.

article, the crystal structure and luminescent properties of non lead double perovskite materials are summarized. Second, the effects of doping with main group metals, rare earth metals, and transition metals on the luminescence performance and luminescent mechanism are summarized. Finally, the application of ion doping strategies and improving the performance of non lead perovskite luminescent materials are summarized and discussed.

Keywords Double perovskite quantum dots; Ion doping; Photoluminescence quantum yield; Self-trapped exciton luminescence

能源短缺问题已成为阻碍经济发展和世界和平的首要问题, 是世界各国关注的焦点. 因此, 开发新能源和新材料成为应对全球气候变化、人类社会可持续发展的当务之急. 在过去 10 年中, 新型材料卤化物钙钛矿迅速发展并成为光电研究领域的重点. 钙钛矿材料具有许多独特的物理化学特性, 包括较高的光吸收系数和缺陷容忍度、较长的载流子扩散长度、较高的载流子迁移率以及潜在的铁电性等^[1-5]. 2009 年, 卤化铅钙钛矿被首次作为光敏剂用于制备染料敏化太阳能电池, 当时的效率只有 3.8%^[6]. 经过 14 年的发展, 钙钛矿太阳能电池的效率现已突破 26%^[7], 正在走向商业化应用. 同时, 基于卤化铅基钙钛矿材料的红、绿、蓝三色发光二极管的外量子效率分别已达到 25.8%, 28.9% 和 18%^[8-10]. 此外, 卤化铅基钙钛矿材料在激光、光电探测器和光催化等光电领域均展现出广阔的应用前景^[11]. 但对于传统的铅基钙钛矿中铅的毒性和稳定性一直是困扰其商业化应用前景的两个主要问题. 因此, 寻找无毒、稳定的钙钛矿替代品具有重要意义.

为了获得新型无毒、稳定的钙钛矿量子点, 首先用毒性较小的同族金属离子 Sn^{2+} 和 Ge^{2+} (具有 ns^2 电子构型) 取代 Pb^{2+} 阳离子, 设计了新型钙钛矿量子点. 该策略虽然降低了钙钛矿的毒性, 但由于 Sn^{2+} 和 Ge^{2+} 易被氧化为正四价离子, 稳定性不好. 随后人们尝试用其它具有 ns^2 电子构型的离子 (如 Bi^{3+} 和 Sb^{3+}) 代替铅离子. 然而, 该策略会导致电子维度的降低和电荷不平衡, 使其仍存在稳定性问题. 现在最有希望的一种策略是采用等电子理论, 通过选取合适的一价阳离子与三价离子组合形成一种双钙钛矿结构 (Double perovskite, DP), 分子式为 $\text{A}_2\text{B(I)B(III)X}_6$, 其晶胞为 $[\text{B(I)X}_6]$ 和 $[\text{B(III)X}_6]$ 八面体连接而形成的盐岩结构. 全无机无铅双钙钛矿的研究最早始于 1970 年^[6], 一系列全无机无铅双钙钛矿 $\text{A}_2\text{B(I)B(III)X}_6$ ($\text{A} = \text{Cs}^+, \text{Rb}^+$; $\text{B(I)} = \text{Li}^+, \text{Na}^+, \text{K}^+, \text{Ag}^+, \text{Tl}^+$ 等; $\text{B(III)} = \text{Bi}^{3+}, \text{Al}^{3+}, \text{Ln}^{3+}, \text{Ga}^{3+}, \text{Fe}^{3+}$ 等; $\text{X} = \text{Cl}^-, \text{Br}^-, \text{I}^-$) 作为铁电材料被报道^[5]. 然而, 大多数无铅双钙钛矿由于是间接带隙或虽然是直接带隙但因宇称禁止而表现出极低的光致发光效率 (Photoluminescence quantum yield, PLQY). 为了解决此问题, 研究人员发展了改变双钙钛矿量子点的 B(I) 和 B(III) 离子种类的基础策略、离子掺杂策略以及配体钝化策略. 其中, 通过改变离子种类的策略对发光强度的提升程度普遍较低; 而采用配体钝化策略的研究较少; 而离子掺杂策略是研究得最多并得到普遍认可的策略, 该策略主要是通过掺杂主族金属、碱金属、过渡金属和稀土金属离子来修饰体相缺陷或引入额外的发光中心, 从而提高其 PLQY, 研究表明, 该策略可以较大幅度地提高 PLQY, 因此, 受到了广泛关注.

本文首先综合评述了双钙钛矿量子点的结构及其稳定性因子和发光性能; 随后重点介绍了主族金属、碱金属、过渡金属和稀土金属离子掺杂对双钙钛矿量子点发光性能调控的研究进展及离子掺杂的发光机制; 最后, 对离子掺杂策略的应用与未来进一步提升双钙钛矿量子点的发光性能进行了总结与展望.

1 双钙钛矿量子点的结构和发光特性

1.1 双钙钛矿量子点的结构

钙钛矿量子点的分子式为 ABX_3 , 其中, B 离子和周围的 6 个 X 离子构成 $[\text{BX}_6]^{+}$ 八面体, 其决定钙钛矿材料本身的光电特性, A 位离子占据由 8 个八面体形成的四面体的中心位置, 主要用来稳定钙钛矿的整体结构. A 代表一价阳离子, 如有机阳离子甲胺 CH_3NH_3^+ (缩写为 MA^+) 和甲脒 $(\text{NH}_2)_2\text{CH}^+$ (缩写为 FA^+) 等, 无机阳离子 Cs^+ 和 Rb^+ 等; B 代表二价金属阳离子, 通常有 Pb^{2+} , Sn^{2+} 和 Ge^{2+} 等; X 代表卤素离子, 如 Cl^- , Br^- 和 I^- . 而由于 Pb^{2+} 具有毒性, 因此有必要探索更绿色环保的无铅双钙钛矿量子点. 它主要

是通过使用不同B位离子代替Pb²⁺, 包括同价替换(Sn²⁺和Ge²⁺)和异价替换(Sb³⁺和Bi³⁺)两种. 同价替换形成的卤化物钙钛矿可用作钙钛矿太阳能电池的光活性层, 具有较高的载流子迁移率^[12], 但由于Sn²⁺和Ge²⁺容易被氧化成Sn⁴⁺和Ge⁴⁺, 即产生自掺杂效应而导致结构不稳定. 异价替换由于使用的是金属离子较高的三价氧化态, 形成A₃B₂X₉(B=Sb³⁺, Bi³⁺)结构, 但用Sb³⁺和Bi³⁺代替Pb²⁺会降低钙钛矿结构的维度, 从而导致带分散减小, 带电载流子有效质量增加和载流子迁移率降低^[13]. 最近, 一种有前途的替代策略是通过用一价(B⁺=Na⁺, Ag⁺)和三价(B³⁺=Bi³⁺, Sb³⁺, In³⁺)金属阳离子来替换两个二价铅离子(B²⁺=Pb²⁺), 得到由通式A₂B'B''X₆表示的双钙钛矿结构, 该结构具有交替的[B'X₆]八面体和[B''X₆]八面体, 并形成三维角共享框架[图1(A)]. 该结构由于实现了低毒性和在自然环境条件下具有优异的稳定性被认为是最有前途的无铅钙钛矿体系, 目前已经报道的非铅双钙钛矿体系包括Cs₂AgBiX₆, Cs₂NaBiCl₆, Cs₂NaInCl₆, Cs₂AgInCl₆和Cs₂AgSbCl₆. 这些非铅双钙钛矿晶体结构仍然是角共享框架和面心立方结构, 因为它们位于Goldschmidt容差因子(*t*)和八面体因子(*μ*)的稳定区域, 所以结构十分稳定[图1(B)]. *t*和*μ*的表达式如下:

$$t = (r_A + r_X) / 2^{1/2} (r_B + r_X) \quad (1)$$

$$\mu = r_B / r_X \quad (2)$$

$$r_B = (r_{B'} + r_{B''}) / 2 \quad (3)$$

式中: *r*_A(nm)为A位阳离子的离子半径; *r*_B和*r*_{B'}(nm)分别为B'和B''位阳离子的离子半径; *r*_X(nm)为卤素离子的离子半径. 当0.81 < *t* < 1.00, 0.44 < *μ* < 0.90时, 倾向形成立方相钙钛矿. 当0.70 < *t* < 0.81或1.00 < *t* < 1.10时, 倾向于形成正交晶系或六方晶系. 而*t*过大或过小, 都会导致钙钛矿结构畸变^[14].

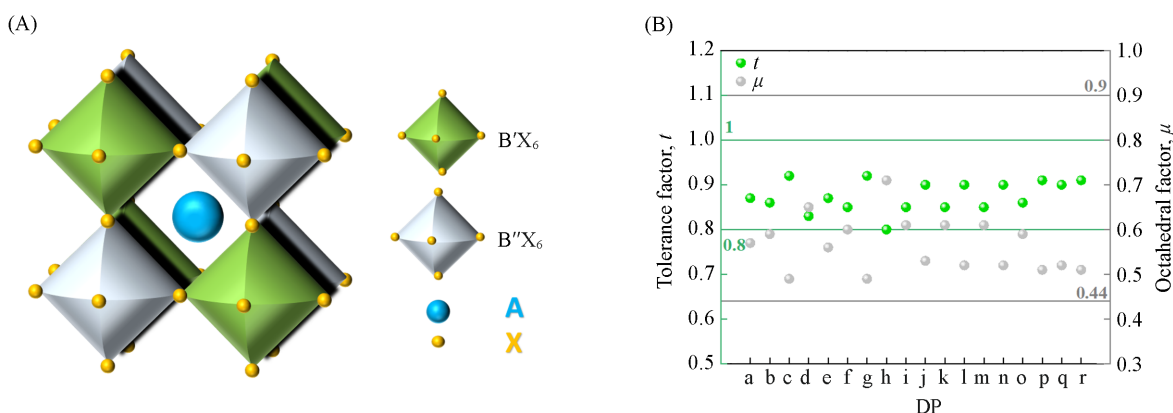


Fig. 1 Structure of double perovskites(A), Goldschmidt tolerance factors(*t*) and octahedral factors(*μ*) of common double perovskites(B)

(B) a. AgIn; b. KIn; c. NaIn; d. AgBi; e. NaBi; f. AgSb; g. NaSe; h. NaY; i. AgSm; j. NaSm; k. AgEu; l. NaEu; m. AgGd; n. NaGd; o. AgEr; p. NaEr; q. NaTb; r. NaHo.

1.2 双钙钛矿量子点的发光特性

双钙钛矿量子点发光机制主要是通过自陷激子态(Self-trapping exciton, STE)发光. STE态发光是指价带电子被光激发后到达导带, 并与价带空穴通过静电相互作用形成激子, 但由于瞬间晶格形变, 使激子被束缚在带隙中的因晶格畸变而形成的陷阱中, 成为自陷激子, 自陷激子以辐射跃迁的形式回到基态而发光[图2(A)]^[15]. 其强的电子-声子耦合对于STE形成是必不可少的, 较软的晶体更容易产生自陷激子发射. 材料是否为软晶格可通过Huang-Rhys因子(*S*)进行评估, *S*可由发光峰的半峰宽(FWHM)依据下式计算^[16]:

$$FWHM = 2.36S^{1/2} \hbar \omega_{\text{phonon}} \coth \hbar \omega_{\text{phonon}} / 2k_B T^{1/2} \quad (4)$$

式中: \hbar (6.63×10⁻³⁴ J·K)为普朗克常数; ω (Hz)为声子频率; *T*(K)为相变温度; *k*_B(1.38×10⁻²³ J/K)为玻尔兹曼常数. 虽然STE态的存在与*S*值之间没有绝对的函数关系, 但可以肯定的是, *S*值越大, 晶体越软, 越容易出现瞬间晶体形变, STE态形成的可能性越大. 因此, 通常具有较强STE态发光的材料,

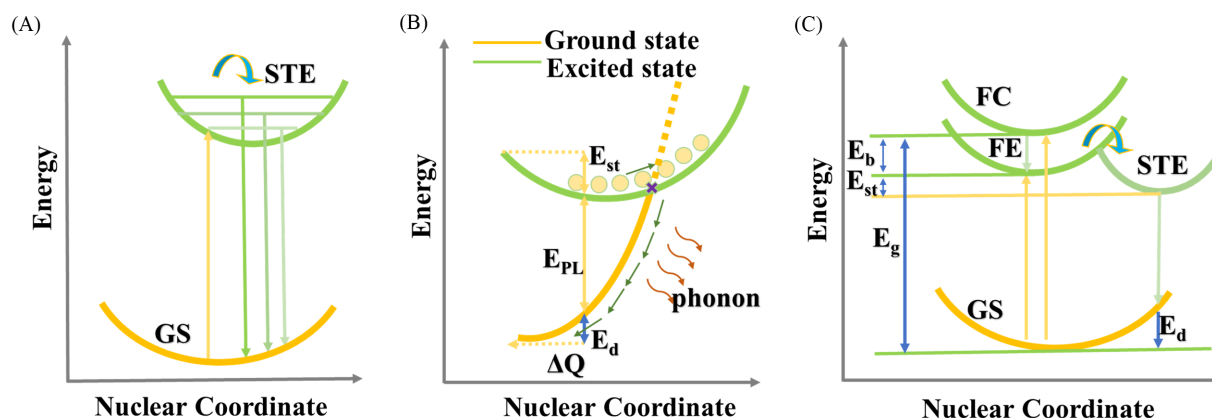


Fig. 2 STE emission mechanism diagram(A)^[15], schematic diagram of the nonradiative recombination process of STE at larger S (B)^[13], schematic diagram of the energy level structure of STE(C)^[16]

(A) Copyright 2018, American Chemical Society; (B) Copyright 2021, Wiley - VCH; (C) Copyright 2021, American Chemical Society.

S 值较大,且发光峰的FWHM较宽.值得注意的是,过大的 S 值会导致激发态曲线和基态曲线在构型坐标中交叉的趋势[图2(B)],从而增加激子通过释放声子耗散的非辐射复合路径.因此, S 值应该大小合适,以实现有效的STE态发射^[13].

在STE态形成过程中,激子会损失一些能量,称为自陷能(E_{st} , eV).同时,由于晶格弹性形变,基态能量升高,升高的这部分能量称为晶格变形能(E_d , eV).因此,发射的光子能量可用 $E_{PL}=E_g-E_b-E_{st}-E_d$ [其中, E_g (eV)为带隙能]描述[图2(C)].一般,双钙钛矿量子点的发光光子能量小于激发光子能量,进而产生较大的Stokes位移^[16].对于STE态发光而言,通常自陷激子会有较大的激子结合能(E_b , eV).激子结合能是指自由电子-空穴对(FC)和束缚电子-空穴对(FE)间的能量差.由于STE态的激子会与晶格耦合,进而进一步增大激子结合能.激子结合能大有利于增强辐射复合^[17],但是,激子结合能并非越高越好,因为激子结合能越大,俄歇复合会随之增加,从而不利于PLQY的提高^[18].因此,要得到较高PLQY的发光材料,要综合考虑激子结合能与俄歇复合的影响.

除了增强电子-声子耦合强度和增大激子结合能外,通过表面钝化策略也能提高PLQY,如Han等^[19]发现了油酸(OA)作为表面配体具有钝化表面缺陷的作用.在合成 $Cs_2AgBiBr_6$ 量子点时加入过量的OA,其PLQY从0.7%增加至12%.Kment等^[20]在 Sb^{3+} 掺杂 $Cs_2NaInCl_6$ 量子点的基础上使用配体(正三辛基膦, TOP)对其进行表面钝化. TOP可以防止量子点的表面降解,并提供额外的表面修饰,得到单分散的亮蓝发光量子点,PLQY超过50%.目前,通过配体修饰策略增强发光的研究还相对较少.而对于双钙钛矿材料,采用离子掺杂的策略,通过微调晶体的电子结构,可显著提升PLQY. Dong等^[21]将 Na^+ 和 Bi^{3+} 离子引入 $Cs_2AgInCl_6$ 中, Na^+ 离子掺入后,通过取代部分 Ag^+ 离子打破反转对称性,即打破跃迁禁阻,改善了电子和空穴之间的波函数重叠,从而提高了PLQY.再掺杂少量 Bi^{3+} ,使PLQY进一步提高到86%.因此,离子掺杂策略对提升双钙钛矿量子点的STE发光效率是有效的.

2 离子掺杂对双钙钛矿量子点发光性能的调控

离子掺杂是半导体材料中广泛使用的对材料性质进行有效调控的手段之一,其主要策略是在材料中引入杂质离子实现光、电、磁等特性的调控.通过离子掺杂策略,可以有效提升金属卤化物钙钛矿的光电性能和稳定性.主要手段是将主族金属、碱金属、过渡金属和稀土金属离子引入到量子点的晶格中形成复合型半导体材料.掺杂离子后的半导体产生新的电子能级,当光照射掺杂量子点时,电子从基态跃迁到激发态,形成电子-空穴对.受激发的电子没有与空穴复合而是转移到掺杂离子,形成新的复合中心,从而使掺杂后的量子点具有新的光学性质.相比于未掺杂量子点,离子掺杂后的量子点具有诸多优点:(1)掺入低毒的元素离子,可以降低化合物中有毒重金属元素的含量;(2)掺杂量子点

的斯托克斯位移较大,可以减少吸收峰和发射峰之间的重叠,从而有效避免发光的自吸收;(3)不同的离子掺杂可以拓宽光谱范围,实现发光和带隙的调控,使得量子点具有新颖的光学、电学和磁学性质,拓展其在光电磁器件领域的应用;(4)离子掺杂也可以提升量子点的发光效率,使其在发光器件领域中表现出更优越的性质.

2.1 主族金属离子掺杂

首先,可将主族金属中的碱金属引入B⁺位实施掺杂,可有效调控发光效率.表1列出了近几年的主族金属掺杂的双钙钛矿量子点的发光性能,包括碱金属、具有nd¹⁰电子构型的In³⁺和ns²电子构型的Bi³⁺和Sb³⁺离子^[22-42]. Sapra等^[22]通过与丰富且无毒的碱金属钠形成合金化的策略有效调控了Cs₂AgBiCl₆双钙钛矿量子点的带隙.研究发现,可以在紫外区域调控Cs₂AgBiCl₆的带隙,从而实现弱荧光的多倍增强.随着钠掺杂浓度的增加,银离子对发光的贡献减少,导致带隙增大且Na离子本身对价带最大值(VBM)和导带最小值(CBM)都没有贡献,但它改变了Ag离子处自陷激子的波函数的奇偶性,打破了暗跃迁并将其转化为辐射跃迁,从而实现了双钙钛矿量子点PLQY的增加.2022年,Hanna等^[23]将Na⁺,K⁺和Bi³⁺掺入Cs₂AgInCl₆双钙钛矿量子点.随着Na⁺掺杂量的增加,量子点的发光性能得到了提高.此外,研究还发现,K⁺离子的掺杂会导致Cs₂K_xAg_{1-x}InCl₆:Bi体系的结构更加复杂,形成了多种晶相.K⁺的掺杂会引起Cs⁺和Ag⁺位置发生变化,导致晶格参数的减小.2023年,Pan等^[24]通过掺杂K⁺将Cs₂AgBiBr₆量子点的PLQY从0.40%提高到6.82%,激发态寿命从2.08 ns延长到10.64 ns,提高了光稳定性,减少了热激活的非辐射复合过程.

Table 1 Luminescence performance of double perovskite quantum dots doping with main group metals

Doped ion and quantum dot	Absorption/nm	Emission/nm	Lifetime/ns	PLQY(%)	Ref.
Na-Cs ₂ AgBiCl ₆	366325	605	40—120	—	[22]
Na K-Cs ₂ AgBiCl ₆	300	400—581	—	8	[23]
K-Cs ₂ AgBiBr ₆	356	590	2.08—10.64	0.40—6.82	[24]
In-Cs ₂ AgBiCl ₆	372—270	410—395, 570	—	0.1—36.6	[25]
In-Cs ₂ AgBiCl ₆	350	570, 605	<10—774	0—34(±4)	[26]
Bi-Cs ₂ AgInCl ₆	270—368	470—580	<10—1633	1—11.4	[27]
Bi-Cs ₂ AgInCl ₆	333, 367	426, 650	<2—1000	31.4	[28]
Bi-Cs ₂ NaScCl ₆	306, 361—337, 395	430—590	15—693(431), 1198(590)	38—60	[29]
Bi Na-Cs ₂ AgInCl ₆	318—365	653—827	—	0.6—22	[30]
Bi Na-Cs ₂ AgInCl ₆	—	Bi: 573 Na: yellow	t ₁ =1.1 t ₂ =1600	Bi: 21 Na: 56	[31]
Bi Na-Cs ₂ AgInCl ₆	378	610	—	20—100	[32]
Bi Er/Bi Yb-Cs ₂ AgInCl ₆	Bi Er 350—372 Bi Yb 350—372	NIR Bi Er 1540 Bi Yb 994	1.64×10 ⁷ -2.24×10 ⁷ , 0.52×10 ⁷	—	[33]
Tb Bi-Cs ₂ AgInCl ₆	368	470—580	1371.9	1—10.1	[34]
Sb-Cs ₂ MInCl ₆ (M=Na, K)	—	445—445(Na) 445—495(K)	—	82(Na) 93(K)	[35]
Sb-Cs ₂ MInCl ₆ (M=Na, K)	—	445	t ₁ =9×10 ⁵ , 46% t ₂ =1.016×10 ⁷ , 54%	79	[36]
Sb-Cs ₂ NaInCl ₆	308	442	—	75.89	[37]
Sb-Cs ₂ NaInCl ₆	320, 335	427—448	1.3—5300	50.7	[38]
Sb-Cs ₂ KInCl ₆	320	503—515	4700	95	[39]
Sb-Cs ₂ NaYCl ₆	310—335	472	—	51.8	[40]
Sb-Cs ₂ NaTbCl ₆	271, 286, 300—378	622	4.79—5.19×10 ⁷	1.7—46.9	[41]
Sb-Cs ₂ Ag/NaTbCl ₆	269—269, 360	489, 548, 621	3.3×10 ⁷ /5.0×10 ⁷ —7.5×10 ⁷	4/12—24	[42]

此外,将具备nd¹⁰电子构型的In³⁺和ns²电子构型的Bi³⁺和Sb³⁺等主族金属离子引入到B³⁺位,可以实现无铅钙钛矿量子点的发光光谱的调控和发光效率的提升.

对于直接带隙材料,吸收和复合仅涉及光子,导致其具有较高的PLQY.而间接带隙材料的吸收和

复合不仅涉及光子, 还涉及声子, 从而导致较低的PLQY. 近期研究表明, 使用具有 nd^{10} 电子构型的主族金属 In^{3+} 离子掺入可将具有间接带隙的双钙钛矿量子点转变为直接带隙材料, 从而提升PLQY. 如Han等^[25]首次成功设计了掺杂 In^{3+} 离子的直接带隙的无铅双钙钛矿量子点($\text{Cs}_2\text{AgIn}_x\text{Bi}_{1-x}\text{Cl}_6$), 引入 In^{3+} 后, 带隙转变为直接带隙, 在没有光子参与的情况下, 光子直接在VBM和CBM之间跃迁, 因此仅导致带边附近的强吸收, 从而导致较大的吸收截面; 子带隙陷阱态跃迁可以忽略不计, 导致带边附近的较高PLQY(36.6%). 此外, 直接带隙量子点呈现双发射, 即表现出紫色(395 nm)发光和由禁带跃迁引起的明亮的橙色(570 nm)发光, 同时, 其紫色发光的瞬态PL(TRPL)衰减曲线的双指数函数拟合表明, 其具有短寿命分量($\tau_1 < 1$ ns)对应于载流子捕获过程, 长寿命分量($\tau_2 < 2 \sim 10$ ns)对应于带间辐射复合过程. 而橙色发光的衰减寿命相当慢(> 200 ns). 两种PL的衰减规律完全不同, 因此推测出 In^{3+} 离子掺杂后, 其表现出直接带隙性质. 同样, Michaelis等^[26]将 In^{3+} 掺杂到 $\text{Cs}_2\text{AgBiCl}_6$ 量子点中, 合成了在间接带隙和直接带隙之间可调节的双钙钛矿材料. 在紫外光激发下发射光谱覆盖整个可见区, 中心波长为(600 ± 30) nm, FWHM约为200 nm, 最大PLQY为(34 ± 4)%. 研究发现, 在 $\text{Cs}_2\text{Bi}_{1-x}\text{In}_x\text{AgCl}_6$ 材料中, 当 $x \leq 0.50$ 时, 材料为间接带隙, 发出的光较弱; 而当 $x > 0.50$ 时, 材料为直接带隙, 发出的光较明亮. 总之, In^{3+} 的掺杂研究为设计和合成具有可调节带隙和明亮白光发射的双钙钛矿材料提供了理论和实验基础.

由于 Na^+/K^+ 和 In^{3+} 在掺入双钙钛矿量子点中后易脱落, 而具有 ns^2 电子构型的 Bi^{3+} 和 Sb^{3+} 离子可以更稳定地掺入在其中, 因此, 研究人员更多地探究了这两种离子的掺杂. 如Xia等^[27]首次报道了使用 Bi^{3+} 掺杂的 $\text{Cs}_2\text{AgInCl}_6$ 量子点以提高其PLQY. 未掺杂的量子点在455 nm处显示出蓝光发射, 光学带隙为4.25 eV, 归为从VBM-2到CBM的宇称允许跃迁. 通过1%(摩尔分数) Bi^{3+} 掺杂, 量子点的光学带隙被调谐到3.28 eV, 源于从VBM到CBM的跃迁, 并且 Bi^{3+} 离子掺杂后产生了STE态的宽发光, PLQY提升至约11.4%. Qu等^[28]将 Bi^{3+} 离子掺入 $\text{Cs}_2\text{AgInCl}_6$ 中合成了无铅双钙钛矿量子点. DFT计算表明, 由于 Bi^{3+} 离子的掺入导致宇称禁阻跃迁被打破, PLQY提高至31.4%. 除了在传统的 $\text{Cs}_2\text{AgInCl}_6$ 双钙钛矿量子点实现了 Bi^{3+} 的掺杂, 通过将 Bi^{3+} 掺杂到稀土基双钙钛矿 $\text{Cs}_2\text{AgScCl}_6$ 中, 其FWHM随 Bi^{3+} 离子掺杂浓度的增加先从60 nm(对应于FE发射)扩宽到280 nm(对应于STE发射), 且实现了 $> 60\%$ 的PLQY^[29].

此外, Bi^{3+} 与 B^+ 的共掺杂策略也可以提高量子点的发光效率, 如Locardi等^[30]研究发现, 在掺杂 Bi^{3+} 和 Na^+ 离子的 $\text{Cs}_2\text{AgInCl}_6$ 量子点中, Na^+ 掺杂后使 AgCl_6 能级局域化, 限制了自陷态的空间分布, 从而增加了电子和空穴的轨道重叠以及跃迁偶极矩, 提高了 Bi^{3+} 掺杂的 $\text{Cs}_2(\text{Ag}_{1-x}\text{Na}_x)\text{InCl}_6$ 量子点的PLQY [图3(A)]. Zhang等^[31]将 Bi^{3+} 和 Na^+ 离子共掺杂到 $\text{Cs}_2\text{AgInCl}_6$ 量子点中, 通过将 Bi^{3+} 离子掺杂到晶格中,

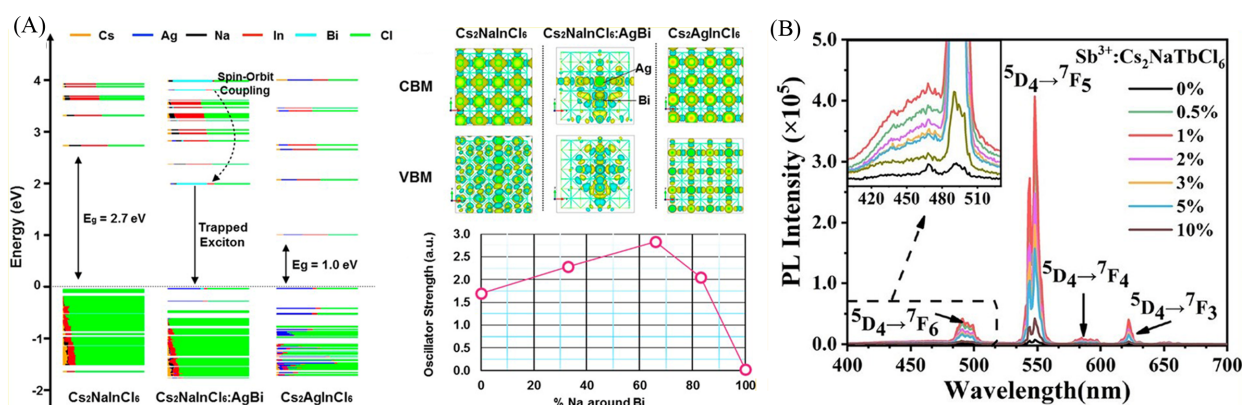


Fig. 3 Electronic structures of $\text{Cs}_2\text{NaInCl}_6$, $\text{Cs}_2\text{NaInCl}_6$ doped with Ag^+ and Bi^{3+} ions, as well as $\text{Cs}_2\text{AgInCl}_6$ calculated under the DFT/PBE framework(A)^[30], PL spectra, energy level structures, and luminescence mechanisms of $\text{Cs}_2\text{NaTbCl}_6$ doped with different Sb^{3+} ions(B)^[42]

(A) The orbital representation of CBM and VBM in real space shows the delocalized wave functions of electrons and holes before doping, while the localized wave functions are displayed after doping. The relationship between the oscillator intensity trend of $\text{BiCl}_6 \rightarrow \text{AgCl}_6$ transition and the percentage of Na ions around Bi ions.

(A) Copyright 2019, American Chemical Society; (B) Copyright 2023, American Chemical Society.

以通过 Jahn-Teller 效应产生局域态使 PLQY 提高到 21%；Na⁺ 离子作为共掺杂剂后，拉曼光谱显示两个特征峰，分别归属于 AgCl₆ 八面体的呼吸(T_{2g} 对称性)和伸缩振动模式(A_{1g} 对称性)，在 Na⁺ 掺杂后，A_{1g} 模式被显著抑制，而另一种 E_g 模式则大大增强，这表明 AgCl₆ 八面体的对称性被破坏，使 PLQY 进一步提升至 56%。且其 PL 衰减曲线显示两种寿命，其中，短寿命归因于晶格缺陷中的激子捕获过程，产生“暗”量子点；而长寿命代表“亮”量子点，随 Na⁺ 掺杂量的增加而增加，表明掺杂离子促进了辐射复合过程。同样，Chen 等^[32] 通过在 Cs₂AgInCl₆ 钙钛矿材料中掺杂 Na⁺ 和 Bi³⁺ 离子，可以使更多的激子被缺陷态捕获形成 STE，显著提高 PLQY 达到 100%。该材料在 800~2600 nm 范围内表现出较强的 2~7 光子吸收效应。其在下一代近红外波长选择和灵敏度检测方面具有应用前景，可用于多光子成像。ns² 电子构型的离子掺杂除了引入新的发光中心和提高 PLQY 外，还引入了新的吸收中心，使 Bi³⁺ 也可以用作一些稀土离子的敏化剂从而促进其发光效率。Nag 等^[33] 探索了 Bi³⁺-Er³⁺ 和 Bi³⁺-Yb³⁺ 共掺杂的 Cs₂AgInCl₆ 双钙钛矿材料在近红外发光方面的性能。研究表明，Bi³⁺ 的共掺杂引入了 372 nm 的新吸收，能量随后转移到 Er³⁺ 和 Yb³⁺ 的 f 电子。Bi³⁺-Er³⁺ 和 Bi³⁺-Yb³⁺ 共掺杂样品在 370 nm 光激发后的近红外发光强度分别比单独掺杂 Er³⁺ 和 Yb³⁺ 的 Cs₂AgInCl₆ 样品高约 45 倍和 27 倍。随后，Xia 等^[34] 将稀土离子 Tb³⁺ 和 Bi³⁺ 掺入 Cs₂AgInCl₆ 量子点中，在 Bi³⁺ 掺杂之后，在 368 nm 处出现新的吸收/激发通道，掺杂的 Bi³⁺ 离子敏化了 Tb³⁺ 离子，使之出现 Tb³⁺ 离子的特征发射(⁵D₄→⁷F_{6,3})。同时，由于 STE 到 Tb³⁺ 离子之间的高效能量传递，可通过控制 Tb³⁺ 离子的浓度来连续调节掺杂了 Bi³⁺ 离子的量子点的发光颜色。

同样，Sb³⁺ 离子也可以提高量子点的发光效率。Kovalenko 等^[35] 和 Woodward 等^[36] 设计合成了具有蓝色和绿色发光的 Cs₂MInCl₆: xSb (M=Na, K) 量子点。研究表明，Sb³⁺ 离子的掺杂浓度对 PLQY 有很大影响(1% Sb³⁺ 掺杂: 82%; 5% Sb³⁺ 掺杂: 93%)。通过计算和实验分析，他们确定了 Sb³⁺ 离子的发光机制是由于其在 Cs₂MInCl₆ 结构中形成了局域激发态。而 Zou 等^[37] 发现通过掺杂 Sb³⁺ 离子可以改变 Cs₂NaInCl₆ 双钙钛矿量子点的电子能带结构，从而实现了窄的 STE 态的蓝光发射，并展示了高达 75.89% 和 84% 的 PLQY。通过 DFT 计算，发现掺杂的 Sb³⁺ 离子可以打破宇称禁阻跃迁规则，并有效调节态密度的分布，从而显著提高 STE 态的 PLQY。其在稀缺的蓝光光子和光电子领域表现出应用前景。此外，Manna 等^[38] 研究发现，掺杂 Sb³⁺ 的 0D 和 3D 金属卤化物量子点在低掺杂水平下的性质存在差异。在 0D 量子点中，空穴载流子需要从一个八面体跳跃到另一个八面体才能到达表面陷阱态；而 3D 量子点中的八面体之间的连接通过晶格振动增强了电子-声子耦合效应，从而增强了 PLQY。在高掺杂水平下，0D 量子点中 Sb³⁺ 靠近量子点表面的概率统计上更高，意味着 STE 到达陷阱态的机会更大，从而导致整体上较低的 PLQY。Zhang 等^[39] 将 Sb³⁺ 掺杂到 Cs₂KInCl₆ 量子点中，提出了单重态 STE 经历快速的系间穿越跃迁到三重态，并发出明亮的绿色，PLQY 达 95%。此外，将 Sb³⁺ 掺杂到稀土基双钙钛矿中也可以实现有效的能量转移并提高发光效率。Yang 等^[40] 将 Sb³⁺ 离子掺杂到 Cs₂NaYCl₆ 中，PLQY 达到 51.8%，研究发现，Sb³⁺ 掺杂可以产生新的敏化态，从而产生更多的发光中心，得到了增强蓝色-天蓝色发光。Zeng 等^[41] 和 Han 等^[42] 通过 Sb³⁺ 掺杂引入了新的光子吸收通道，扩大了稀土离子发光的吸收截面，提高了发光效率[图 3(B)]。同时，Sb³⁺ 掺杂打破了固有宇称禁阻跃迁，使更多的电子从 Tb³⁺ 离子的基态 ⁷F₆ 能级跃迁到激发态，PLQY 提高至 46.9% 和 24%，且其发光寿命延长，进一步验证了 Sb³⁺ 掺杂可以打破禁戒跃迁，增强发光。这些研究结果为稀土基双钙钛矿材料的应用提供了新的可能性。

2.2 稀土金属离子掺杂

稀土原子半径大，极易失去最外层 6s 轨道的两个电子和次外层 5d 轨道的一个电子或 4f 层的一个电子而形成三价离子。大多数三价稀土离子的发光源于未填满的 4f 壳层的电子跃迁，这种跃迁称为 f-f 跃迁，由于 4f 电子被 5s²5p⁶ 的电子屏蔽，晶体场对发光谱线的位置影响较小，因此，晶体场中稀土离子的能级一般类似于自由原子的能级，呈现分立能级，f-f 跃迁发射光谱呈线状谱，具有谱线丰富(紫外到红外)、浓度猝灭小、温度猝灭小、基质对波长影响小、发光寿命较长(ms 量级)、发光效率高、单色性好及发射波长调节范围广(覆盖可见光到近红外)等优势，使得稀土掺杂材料在照明和显示等领域得到了广泛的研究与应用。在配位方面，稀土离子更倾向于形成配位数 ≥ 6 的配位结构，而大部分无铅

钙钛矿具有六配位八面体结构, 满足了稀土掺杂的条件. 因此, 稀土离子掺杂同样可以调节无铅钙钛矿量子点的发射光谱并提升发光效率. 表2总结了近年来稀土金属离子掺杂的双钙钛矿量子点发光性能, 包括单稀土离子、稀土离子替代B位的稀土基DP量子点和其它离子与稀土金属离子共掺杂^[43-56].

Table 2 Luminescence performance of double perovskite quantum dots doped with rare earth metals

Doped ion and quantum dot	Absorption/nm	Emission/nm	Lifetime/ns	PLQY(%)	Ref.
Yb/Er/YbEr-Cs ₂ AgInCl ₆	240	395—996/1573	—	0.5—3.6/0.05	[43]
Yb/Mn-Cs ₂ AgBiCl ₆	366	680—1000	Vis 20.0—26.0 NIR 0.97—1.44×10 ⁷	—	[44]
Nd-Cs ₂ AgIn _{0.99} Bi _{0.01} Cl ₆	365	630, 890, 1074	STE 10.05—280.26	NIR 0—56.7	[45]
Cs ₂ NaScCl ₆	313	445	1059	1.6—29.05	[46]
Er-Cs ₂ NaScCl ₆	—	NIR1540	—	NIR 28.3	[47]
Cs ₂ NaHoCl ₆	321, 362, 402	452, 540, 646	—	82.3	[48]
Cs ₂ NaLnCl ₆	307, 363	438	7.16	68.5	[49]
Cs ₂ AgLnCl ₆	350	Sm: 450 Gd: 435 Eu: 615 Er: 440, 555	3.0 3.3 4.7×10 ⁶ 1.8, 2.6	1.17 3.09 1.16 7.37	[50]
Na ErYb-Cs ₂ AgBiCl ₆	—	NIR 995/1540	1190 1170	19 4.3	[51]
Na Bi Nd-Cs ₂ AgInCl ₆	320—370	STE 610 NIR 890	STE 0.19—2030 NIR 2.25—2.99×10 ⁷	NIR 0.16—30.3	[52]
Sb Yb-Cs ₂ AgInCl ₆	—	600—660	—	NIR 50	[53]
Cr Er-Cs ₂ AgInCl ₆	350—350, 560, 800	1010, 1540	—	NIR 29	[54]
Cr Ln(Er/Tm)-Cs ₂ NaScCl ₆	—	457—970 1540/1220	13×10 ⁷ 5.5×10 ⁷	NIR 26 NIR 56	[55]
Tb Ho-Cs ₂ AgInCl ₆	350	530	6.65—4.85×10 ⁷	—	[56]

首先, 研究人员探究将单稀土离子掺杂到双钙钛矿中调控其发光性能. 如Kim等^[43]首次将镧系离子成功掺杂进Cs₂AgInCl₆量子点中, 研究发现, 通过掺杂Yb³⁺离子可以使发射波长红移至996 nm, 并且PLQY提高到0.5%~3.6%. 掺杂Er³⁺离子可以使发射波长红移至1537 nm, 但PLQY较低(0.05%) [图4(A)]. 研究结果为开启镧系离子掺杂无铅双钙钛矿量子点提供了重要的参考. Dong等^[44]报道了Yb³⁺和Mn²⁺分别掺杂的无铅双钙钛矿Cs₂AgBiX₆(X=Cl⁻, Br⁻)量子点. 通过Yb³⁺离子掺杂出现了一个新的由量子点到Yb³⁺离子掺杂剂的能量转移过程而引起的近红外发射峰, 形成了双重发射特性. 为开发可调谐双重发射和研究宿主-掺杂剂相互作用提供了一个独特的体系. Mao等^[45]同样通过掺杂Nd³⁺离子实现了从量子点到Nd³⁺离子的能量转移, 从而实现PLQY为56.7%的近红外发光, 制备出了稳定且近红外电致发光的LED器件.

同时, 研究人员还通过完全使用稀土离子替代B位离子设计了一系列稀土基双钙钛矿量子点结构, 实现了发光性能的提升. 如Han等^[46]成功合成了一种新型的稀土基Cs₂NaScCl₆双钙钛矿材料, 其具有优异的环境和热稳定性, 并且其PLQY为29.05%. 通过掺杂Er³⁺离子到稀土基Cs₂NaScCl₆量子点中^[47], 在晶体中[ErCl₆]³⁻八面体结构产生了强烈的局域效应, 有利于Cl⁻与Er³⁺之间的电荷转移过程, 而电荷转移敏化机制使得Er³⁺能够高效地在可见-近红外波段发光(如, 1540 nm, ⁴I_{13/2}→⁴I_{15/2}跃迁), 其PLQY为28.3% [图4(B)]. 而近期报道了一种基于稀土的Cs₂NaHoCl₆双钙钛矿结构^[48], 经过对Na⁺和Ho³⁺晶体位点的离子掺杂, 由于Ho³⁺之间的声子辅助交叉弛豫过程, ⁵F₄/⁵S₂弛豫到⁵F₅, ⁵I₇弛豫到⁵I₆的概率增大, 导致其红外-近红外发光的PLQY显著提高至82.3%. 同样, Xu等^[49]通过改进的热注入法成功合成了一系列基于镧系元素的新型Cs₂NaLnX₆, 研究揭示了Cs₂NaLnX₆量子点材料为STE发光机制, 其PLQY可达到近70%. STE发光是由[NaCl₆]⁵⁻和[LnCl₆]³⁻八面体的强Jahn-Teller畸变引起的, 导致Na—Cl和La—Cl键长延长, 即其局域电子态密度呈现出沿着轴向分布趋势的拉伸状态 [图4(C)]. 且其FWHM为(78±3) nm, 随温度的升高FWHM逐渐增大, 这表明了STE的发光强度增大. 根据Huang-Rhys

因子 S 的拟合计算值 >10 (远高于传统半导体), 进一步说明其 STE 发射的增强. 随后, Lu 等^[50] 将 Na^+ 替换为 Ag^+ 合成了 $\text{Cs}_2\text{AgLnCl}_6$, 这些量子点展示了 400~750 nm 范围内的宽带白光发射, 与 $\text{Cs}_2\text{NaLnCl}_6$ 量子点相似, 这归因于强电子-声子耦合诱导的 STE 发射. 但 $\text{Cs}_2\text{AgSmCl}_6$ 和 $\text{Cs}_2\text{AgGdCl}_6$ 的 PLQY 分别为 1.17% 和 3.09%. 此外, $\text{Cs}_2\text{AgEuCl}_6$ 量子点还展示了 Eu^{3+} 的特征 $f-f$ 发射.

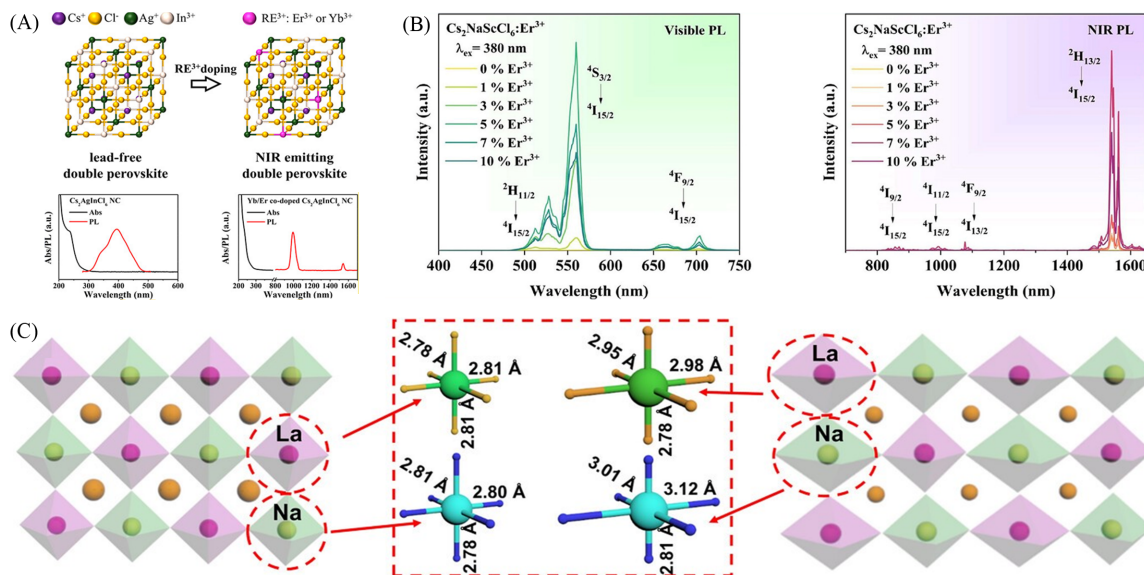


Fig. 4 UV-Vis absorption and PL spectra of undoped and Er^{3+} or Yb^{3+} ion doped $\text{Cs}_2\text{AgInCl}_6$ quantum dots(A)^[43], Vis PL and NIR PL spectra of Er^{3+} doped $\text{Cs}_2\text{NaScCl}_6$ (B)^[47], schematic diagram of sublattice distortion caused by Jahn-Teller distortion of $[\text{NaCl}_6]^{5-}$ and $[\text{LnCl}_6]^{3-}$ octahedral(C)^[49]

(A) Copyright 2019, American Chemical Society; (B) Copyright 2023, American Chemical Society; (C) Copyright 2023, Wiley-VCH.

近年来, 通过使用其它离子作为敏化剂与稀土离子共掺杂实现了高效的近红外发光. 首先, 大多数研究采取主族金属与稀土离子的共掺杂, 如 Chen 等^[51] 将 Na^+ 离子和镧系元素 (Er^{3+} 和 Yb^{3+}) 共掺入到 $\text{Cs}_2\text{AgBiCl}_6$ 双钙钛矿量子点中, 通过破坏局部位点对称性, 提高了 $\text{Cs}_2\text{AgBiCl}_6$ 双钙钛矿量子点中镧系元素的近红外发光效率. 研究发现, 通过掺杂 Na^+ 离子, 可以有效地激发 Bi^{3+} 到 Ln^{3+} 的能量转移, 从而实现 $4f-4f$ 跃迁发光, 产生近红外发光且 Yb^{3+} 和 Er^{3+} 近红外发光强度分别提升约 7.3 倍和 6.8 倍 (最大近红外 PLQY 分别为 16% 和 4.3%). Chen 等^[52] 通过 Na^+ - Bi^{3+} 共掺杂的方式, 成功地在 $\text{Cs}_2\text{AgInCl}_6$ 双钙钛矿材料中实现了铈离子 (Nd^{3+}) 的近红外发光且 PLQY 从 0.16% 提升至 30.3%. 由于钠离子和铈离子引起的局部结构对称性的改变、破坏了宇称禁阻跃迁、减小了电子-声子耦合以及自由激子向 Nd^{3+} 离子的能量传递等协同效应. 同时, 其 PL 衰减曲线表明, $\text{Na}^+/\text{Bi}^{3+}/\text{Nd}^{3+}$ 离子掺杂后, STE 跃迁和 Nd^{3+} 跃迁的衰减寿命分别从 0.19 μs 增加到 2.03 μs 、2.25 ms 增加到 2.99 ms, 这表明 STE 和 Nd^{3+} 发射的非辐射衰减过程被抑制. Wang 等^[53] 通过共掺杂 Sb^{3+} 和 Yb^{3+} 离子到 $\text{Cs}_2\text{AgInCl}_6$ 中实现了发光的增强. 共掺杂 Sb^{3+} 离子显著增强了 $\text{Cs}_2\text{AgInCl}_6$ 的 STE 态发射强度, 并使 STE 态的发光波长从 600 nm 红移至 660 nm, 从而增加了 STE 态发光与 Yb^{3+} 离子吸收之间的光谱重叠, 在高效的 STE 态发光的敏化下, 掺杂后的绝对近红外 PLQY 达到了 50%. 还有一些报道将过渡金属/稀土离子与稀土离子共掺杂实现了近红外发光. 如 Wang 等^[54] 将 Cr^{3+} - Er^{3+} 共掺杂到 $\text{Cs}_2\text{AgInCl}_6$ 无铅双钙钛矿材料中实现了高效的近红外发光. Cr^{3+} 离子在 $\text{Cs}_2\text{AgInCl}_6$ 中的共掺杂不仅具有产生了以 1010 nm 为中心的宽带近红外发射, 可以激发 Er^{3+} 离子的发光, 共掺杂后的总 PLQY 高达 57.5%, Er^{3+} 离子的 NIR PLQY 约为 29.0%. 随后, Zou 等^[55] 也通过掺杂 Cr^{3+} 和 Ln^{3+} 离子实现了 Cr^{3+} 对 Ln^{3+} 的敏化作用, 增强了 $\text{Cs}_2\text{NaScCl}_6$ 中 Ln^{3+} 的近红外发射, 得到了高的 PLQY (Er^{3+} 为 26%, Tm^{3+} 为 56%). 这可以归因于 Cr^{3+} 到 Ln^{3+} 的超高能量转移效率及 Sc^{3+} 和 Ln^{3+} 的相似离子活性, 使得更多的 Ln^{3+} 离子进入主晶格. 最后, 研究还报道了 $\text{Cr}^{3+}/\text{Tm}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ 三掺杂的 $\text{Cs}_2\text{NaScCl}_6$, 并将其应用于光学测温. 此外, Liao 等^[56] 在 $\text{Cs}_2\text{AgInCl}_6$ 量子点中共掺杂两个稀土离子 $\text{Tb}^{3+}/\text{Ho}^{3+}$, 发现能量从 Tb^{3+} 离子传递到 Ho^{3+} 离

子, 实现了能量转移且通过调节 Tb^{3+} 和 Ho^{3+} 的掺杂浓度, 可以实现发射颜色的可调性, 在颜色编码和信息加密方面具有潜在的应用价值.

2.3 过渡金属离子掺杂

在半导体纳米晶中, 过渡金属离子掺杂包括 Mn^{2+} , Cu^+ , Cu^{2+} , Fe^{3+} 和 Ag^+ , 也常用以拓宽半导体的光学、电学和磁学特性. 表3总结了这些过渡金属离子掺杂 DP 量子点的发光性能^[57-67].

Table 3 Luminescence performance of double perovskite quantum dots doped with transition metals

Doped ion and quantum dot	Absorption/nm	Emission/nm	Lifetime/ns	PLQY (%)	Ref.
Mn-Cs ₂ AgInCl ₆	290	560—620	10 ⁷	(1.6±1)—(16±4)	[57]
Mn-Cs ₂ NaBiCl ₆	—	345—590	—	15	[58]
Mn-Cs ₂ NaIn _x Bi _{1-x} Cl ₆	326	583—614	3—9×10 ⁷	38—44.6	[59]
Mn-Cs ₂ NaScCl ₆	—	445—635	—	29.05	[46]
Mn-Cs ₂ NaTbCl ₆	278	548—622	5.10—13.28×10 ⁷	52.6	[60]
Ag-Cs ₂ NaInCl ₆	269	535	—	31.1	[61]
Ag/Mn-Cs ₂ NaBiCl ₆	324—356	375—613/585	4.74×10 ⁵ —1.058×10 ⁶ , 385×10 ⁶	1.7—20/3	[62]
Cu-Cs ₂ (Ag/Na)InCl ₆	380—410	605	6400—3900	19.0—62.6	[63]
Cu-Cs ₂ AgInCl ₆	344—427	450	—	—	[64]
Cu-Cs ₂ AgSbCl ₆	477—1240	—	—	—	[65]
Cu-Cs ₂ AgInCl ₆	344—561	—	—	—	[66]
Fe-Cs ₂ NaBiCl ₆	—	585	38	—	[67]

基于 Mn^{2+} 的跃迁可以引入长寿命橙光发射. 由于 Mn^{2+} 离子能级的存在, 受到光激发而跃迁到导带的激发态电子不会直接回到基态, 而是将能量先转移到 Mn^{2+} 的激发态 4T_1 , 再由 4T_1 激发态回到 Mn^{2+} 基态 6A_1 , 这个过程能量也是以光子的形式释放, 即形成 Mn^{2+} 离子掺杂发光. Locardi 等^[57]首次将过渡金属 Mn^{2+} 掺入 $Cs_2AgInCl_6$ 量子点, 其具有明亮的光致发光特性, PLQY 达到约 16%. 随后, 将 Mn^{2+} 掺杂到 $Cs_2NaBiCl_6$ 中, 发现从 Bi^{3+} 到 Mn^{2+} 的能量转移并产生较强的橙红色发光, 该发光归属于与八面体配位的 Mn^{2+} 的 $^4T_1 \rightarrow ^6A_1$ 跃迁^[58]. Han 等^[59]合成了一系列无铅、直接带隙的 Mn^{2+} 掺杂的 $Cs_2NaIn_xBi_{1-x}Cl_6$ ($0 < x < 1$) 量子点, 可以产生一种暗 STE 能级, 实现其到 Mn^{2+} 离子的能量转移而产生明亮的橙红色发光, 最高 PLQY 为 44.6%. 同样, 将过渡金属 Mn^{2+} 掺杂到稀土基双钙钛矿量子点也有少量研究. 如 Han 等^[46]发现 Mn^{2+} 离子可以有效掺入到 $Cs_2NaScCl_6$ 的晶格中, 导致产生可调谐的双宽带发射, 分别归因于量子点中 STE 的辐射复合的蓝光发射, 以及孤立的 Mn^{2+} 离子和磁耦合的 $Mn^{2+}-Mn^{2+}$ 对的跃迁中心的红光发射. 同样, Zhang 等^[60]通过对 Mn^{2+} 掺杂的 $Cs_2NaTbCl_6$ 稀土基双钙钛矿量子点的研究, 发现了竞争的能量转移调制的双发射现象, 随着 Mn^{2+} 掺杂浓度的增加, 从 Tb^{3+} 到 Mn^{2+} 的能量转移逐渐增强, 导致 Mn^{2+} 的 4T_1 态布居的增加, 从而增加了红色发光且 PLQY 为 52.6% [图 5(A)], 这归因于 Mn^{2+} 离子的掺入破坏了体系的结

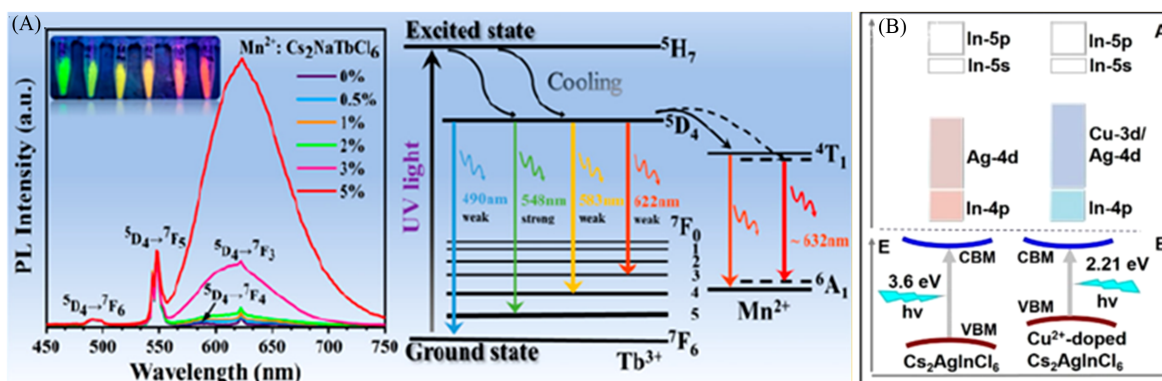


Fig. 5 Normalized PL spectra and luminescence mechanism diagrams of $Cs_2NaTbCl_6$ with different Mn^{2+} doping concentrations(A)^[60], energy band diagrams of undoped and Cu^{2+} doped $Cs_2AgInCl_6$ (B)^[66]

(A) Copyright 2022, American Chemical Society; (B) Copyright 2020, American Chemical Society.

构对称性,电子局域化在 Mn^{2+} 周围,从而打破了体系固有的宇称禁阻跃迁,实现了有效的能量转移.同时,其 PL 寿命显示从 100~220 K 开始, Tb^{3+} 和 Mn^{2+} 发光的寿命随温度的升高而降低;但在 220~360 K 范围内, Mn^{2+} 离子的发光寿命仍逐渐减小,而 Tb^{3+} 离子的发光寿命逐渐增大.这说明在相对较高的温度范围内,从 Tb^{3+} 到 Mn^{2+} 的能量转移是低效的.而在 100~220 K 范围内,随着温度的升高,能量传递效率从 27.94% 增加到 43.62%.

此外, Ag^+ , Cu^+ , Cu^{2+} 和 Fe^{3+} 也被用于掺杂提升量子点的发光效率.如 Han 等^[61]通过掺杂 Ag^+ , 成功打破了 $\text{Cs}_2\text{NaInCl}_6$ 量子点的暗态激子态,产生了宽带黄色发光, PLQY 达到了 31.1%, 且提高了稳定性,可以暴露于空气中 30 d 以上,其 PL 强度仍然保持 94%. Zhang 等^[62]掺杂 Ag^+ , Mn^{2+} 或 Eu^{3+} 离子到 $\text{Cs}_2\text{NaBiCl}_6$ 量子点中,对于 Ag^+ 掺杂, $\text{Cs}_2\text{NaBiCl}_6$ 量子点的激子吸收能从 3.82 eV 调节到 3.48 eV, PLQY 从 1.7% 显著提高到 20%. Mn^{2+} 掺杂的 $\text{Cs}_2\text{NaBiCl}_6$ 量子点在 585 nm 处具有宽的橙红色发射峰, PLQY 为 3%, 这是由于 Mn^{2+} 的 ${}^4\text{T}_1 \rightarrow {}^6\text{A}_1$ 跃迁所致. Eu^{3+} 掺杂的 $\text{Cs}_2\text{NaBiCl}_6$ 量子点在 591 和 615 nm 处具有较强的 Eu^{3+} 的 ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_j$ ($J=1$ 和 2) 橙红色发射. 飞秒超快光谱(fs-TA)表征揭示了离子掺杂改善 PL 的机制, Ag^+ 离子掺杂为 STE 机制, Mn^{2+} 和 Eu^{3+} 离子掺杂为能量转移机制. Li 等^[63]通过 Cu^+ 离子掺杂来提高 $\text{Cs}_2(\text{Ag}/\text{Na})\text{InCl}_6$ 双钙钛矿中 STE 态的发射, PLQY 从 19.0% 增加到 62.6%. 温度依赖的发光和 fs-TA 结果表明,显著的发光增强源于 STE 态波函数在八面体 Ag^+ 位点处对称性的破缺,从而增加了 STE 态的辐射复合速率. 同样, Cu^{2+} 具有 $3d^9$ 的电子构型而具有可调的带隙, Cu^{2+} 的掺杂常用于合成低带隙材料. 此外, Jahn-Teller 畸变使双钙钛矿结构具有更高的灵活性,与其它阳离子的相互作用更容易. Chen 等^[64]通过掺杂 Cu^+ 离子到 $\text{Cs}_2\text{AgInCl}_6$ 钙钛矿量子点实现了其在光伏领域的应用. Michaelis 等^[65]通过掺杂 Cu^{2+} 离子,可以将 $\text{Cs}_2\text{SbAgCl}_6$ 双钙钛矿的带隙从约 2.6 eV 降低到约 1 eV. 这种铜掺杂的无铅、带隙较低的 $\text{Cs}_2\text{SbAgCl}_6$ 双钙钛矿材料可用于制备光伏器件. 随后, Zhang 等^[66]通过 Cu^{2+} 掺杂来调控无铅双钙钛矿 $\text{Cs}_2\text{AgInCl}_6$ 量子点的带隙从 3.60 eV 降低到 2.21 eV, 并研究发现 Cu^{2+} 掺杂由于引入了 Cu 的 $3d$ 态,形成了新的价带最大值,而导带最小值仍然来源于 In 的 $5s$ 轨道[图 5(B)], 具有 d^{9-10} 电子构型的过渡金属阳离子是降低 $\text{Cs}_2\text{AgInCl}_6$ 量子点带隙的关键因素之一. 此外, Cu^{2+} 掺杂可能导致 $\text{Cs}_2\text{AgInCl}_6$ 量子点的荧光猝灭,这可能是由于 Ag^+ 空位引起的深能级陷阱导致的非辐射复合.

此外,自然界中丰富、具有低毒性和结构稳定性的 Fe^{3+} 也被用来掺杂,以提升双钙钛矿量子点的发光效率.如 Jadkar 等^[67]通过 Fe^{3+} 掺杂 $\text{Cs}_2\text{NaBiCl}_6$ 双钙钛矿量子点,吸收发生红移,发光强度随 Fe^{3+} 含量的增加而增强. 研究发现, Fe^{3+} 掺杂导致的晶格振动减弱并将暗态激子态转变为明亮的自陷激子态,增强了辐射复合.

3 离子掺杂双钙钛矿量子点的发光机制

不同金属离子掺杂可有效提升 DP 量子点的发光性能. 所涉及的发光机理包含晶体结构调控机制、能带结构调控机制和缺陷态调控机制 3 种.

3.1 晶体结构调控机制

离子掺杂主要对晶体内部构造进行调控. 当离子被掺入晶体时,可能会因其尺寸和电荷与晶体原子不匹配,导致晶体内部构造发生畸变. 这种畸变与掺杂离子和晶体原子间的相互作用有关,可能引发晶体局部构造的变形,如新增晶格缺陷或晶格常数的改变. 大尺寸的掺杂离子可能会替代晶体中的原子位置,进而形成额外的缺陷位点. 这些缺陷位点会加剧晶体构造的不规则性,进而影响晶体的晶格稳定性和光电性能. 此外,掺杂离子的电荷也可能与晶体原子相互作用,导致电子云重叠,改变晶格原子间的距离,进而引起晶格常数的变化. 晶格的扭曲和晶体构造的变形可能导致电子密度分布不均,形成局部电场. 这些局部电场的变化会影响晶体内电子的能级分布和运动轨迹. 在光电器件中,电子的运动轨迹对载流子的输运和辐射复合过程至关重要. 因此,局部电场的变化可能会影响光发射的强度和波长. 如 Dong 等^[21]将 Na^+ 离子掺入 $\text{Cs}_2\text{AgInCl}_6$ 中后,其 STE 是由 AgCl_6 八面体的强 Jahn-Teller 畸变引起的,即 $\text{Ag}-\text{Cl}$ 键在纵向上被拉长了 0.008 nm,在横向上被压缩了 0.02 nm,进而实现了发光

性能的调控. Bi^{3+} 和 Nd^{3+} 离子共掺杂DP量子点后,使 $[\text{AgCl}_6]^{5-}$ 和 $[\text{NaCl}_6]^{5-}$ 八面体发生了亚晶格畸变(图6),这是由于Ag—Cl键长主要取决于最近邻的 Bi^{3+} ,而其(0.2693 nm)比普通Ag—Cl键长(0.2777 nm)短得多,实现了发光性能的调控^[52].

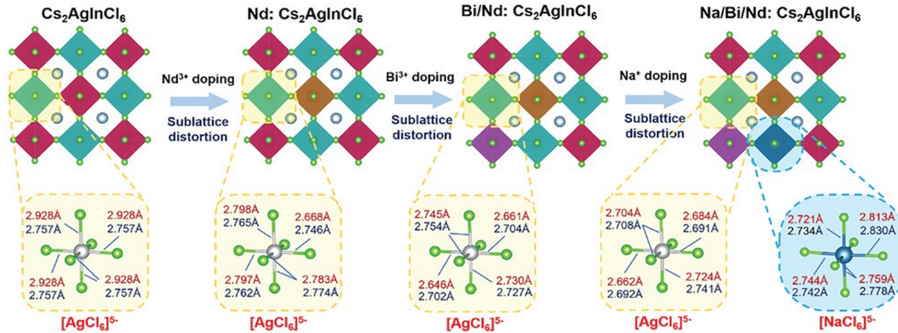


Fig. 6 Schematic diagram of $\text{Cs}_2\text{InAgCl}_6$ sublattice distortion caused by Nd^{3+} , Bi^{3+} and Na^+ doping, and STE recombination^[52]

Copyright 2023, Wiley-VCH.

3.2 能带结构调控机制

另一种发光机制主要通过改变无铅双钙钛矿量子点的能带结构,进而直接影响了材料的带隙性质(间接到直接)和引入新带隙,进而影响电子跃迁时辐射复合放出的能量大小,从而优化材料内部的能量传递过程,使得更多的能量能够有效地转化为光能.如 Bi^{3+} ,其掺杂可轻易地引入新的吸收和发光中心,进而实现发光性能的有效提升;同样,稀土离子因具有多谱带发射,因此掺杂后可轻易调节能带结构,使其出现多个新能带结构,实现发光性能的提升(图7)^[52];过渡金属 Mn^{2+} 离子因 ${}^4\text{T}_1 \rightarrow {}^6\text{A}_1$ 的特征能带跃迁,而将其掺杂到量子点中同样会引入 Mn^{2+} 离子的特征跃迁,从而提升其发光性能;此外,将过渡金属离子铜掺杂到无铅 $\text{Cs}_2\text{SbAgCl}_6$ 双钙钛矿量子点后,可将其带隙从2.71 eV显著转变为约1.62 eV,从而实现其在钙钛矿光伏领域的应用.

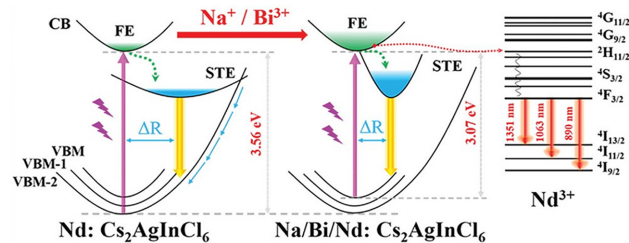


Fig. 7 Nd^{3+} 4f-4f transition process sensitized by free excitons in $\text{Cs}_2\text{InAgCl}_6$ doped with Nd^{3+} and $\text{Na}^+/\text{Bi}^{3+}/\text{Nd}^{3+}$ triple doping^[52]

Copyright 2023, Wiley-VCH.

3.3 缺陷态调控机制

对于无铅双钙钛矿量子点而言,主要存在原子或分子的排列错误、位置偏移或缺失导致晶格缺陷的形成.缺陷态对无铅双钙钛矿量子点的光学性能具有显著影响.作为载流子的捕获和散射中心,缺陷态能够捕获电子或空穴,并以热能的形式释放,而不是以光子的形式发射.这一过程会导致量子点的光发射效率明显降低,因此,将不同的离子掺杂到DP量子点后都可有效地钝化缺陷态,实现发光性能的有效提升.如将过渡金属 Ag^+ 离子掺杂到 $\text{Cs}_2\text{NaInCl}_6$ 量子点中后,使其存在的体积缺陷被钝化,而使其暗STE态转变为亮STE态,实现发光性能的提升(图8)^[61].

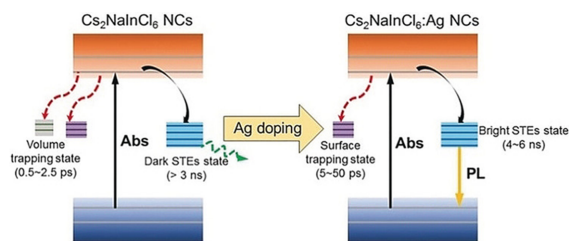


Fig. 8 STE dynamics model of Ag^+ doped $\text{Cs}_2\text{NaInCl}_6$ quantum dots^[61]

Copyright 2019, Wiley-VCH.

4 应用

通过离子掺杂无铅双钙钛矿的研究现状可知,离子掺杂极大改善了无铅钙钛矿量子点的光电性能和稳定性,在白光发光二极管(WLED)和太阳能电池等光电器件和光催化领域中得到了一定的研究.而近些年研究最多的主族金属主要应用在WLED中.2018年,Dong等^[21]将Na⁺离子掺入Cs₂AgInCl₆中,通过反转STE态的波函数的奇偶性来打破暗跃迁并降低电子的维数,从而使其发出暖白光,制备的WLED器件的色坐标(CIE)为(0.396, 0.448),色温(CCT)为4054 K,工作时长超过1000 h.2022年,Qu等^[28]将具有ns²电子的Bi³⁺离子掺入Cs₂AgInCl₆中,导致宇称禁阻跃迁被打破,并成功制备了基于无铅双钙钛矿结构的WLED,其CIE为(0.32, 0.32),显色指数(CRI)高达94.5.通过三苯基磷酸(TPPO)钝化后,WLED的亮度为158 cd/m²,外量子效率(EQE)为0.08%.除应用于光伏领域,其还可以扩展到光催化领域,Cheng等^[68]用Bi³⁺合成的Cs₂BiAgBr₆量子点作为环境友好的钙钛矿型光催化剂,在AM 1.5 G光照下,可实现将CO₂光化学转化为太阳能燃料(CH₄, CO),总电子消耗率为105 μmol/g(6 h).

同样,具有优异特性的稀土金属因具有近红外发射带而被应用在近红外发光LED中.Mao等^[45]通过掺杂Nd³⁺离子实现了从量子点到Nd³⁺离子的能量转移,从而实现近红外发射且通过将其嵌入到聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)聚合物基质中,制备出稳定且近红外发光的LED器件.近期报道了一种基于稀土的Cs₂NaHoCl₆双钙钛矿结构,经过对Na⁺和Ho³⁺晶体位点的离子掺杂,由于Ho³⁺之间的声子辅助交叉弛豫过程,⁵F₄/⁵S₂弛豫到⁵F₅,⁵I₇弛豫到⁵I₆的概率增大,导致其红外-近红外发光的PLQY显著提高至82.3%^[48].且制备的红外-近红外发光二极管LED的发光效率为30.89 lm/W.Xu等^[49]合成了一系列基于镧系元素的Cs₂NaLnX₆,该材料在水中具有良好的稳定性,且具有显著的热稳定性和光照稳定性.此外,通过调整Tb³⁺和Eu³⁺离子的比例,制备了CIE值为(0.334, 0.326)和CRI值为91.2的WLED器件.

过渡金属铜因其带隙较小而主要被应用于太阳能电池领域,如Chen等^[64]通过掺杂Cu⁺离子到Cs₂AgInCl₆钙钛矿量子点中,发现Cu⁺掺杂还可以改善载流子传输性能,减小电阻,提高电池的光电转换效率(PCE)至1.77%.

5 总结与展望

近年来,随着采用离子掺杂策略将双钙钛矿量子点的发光效率迅速提升至接近100%,使得其在光电领域的研究取得了巨大进展.在提升发光效率过程中,离子掺杂策略起到很大的推动作用.目前,研究的离子掺杂类型包括主族金属、碱金属、稀土金属和过渡金属,其主要通过微调钙钛矿的电子结构,进而引起晶体结构畸变,改变对称性,实现逆转禁阻跃迁;引入额外发光中心,实现高效的能量转移;共掺杂敏化剂离子,实现中心离子的特征发射增强.所有这些途径都降低了非辐射复合,大大提高了双钙钛矿量子点的PLQY.介绍了量子点的结构和发光特性,并归纳了不同离子掺杂对发光性能的调控、发光机制和应用,为进一步开展高发光性能的无铅双钙钛矿结构设计提供了有益的思路和参考.

离子掺杂方式有主族金属离子掺杂(包括碱金属掺杂)、稀土金属离子掺杂和过渡金属离子掺杂.不同离子掺杂类型对发光性能的调控如下:

(1) 主族金属掺杂:首先,介绍了主族金属掺杂的碱金属掺杂,主要以Na⁺和K⁺为主,通过微调电子结构,改变了Ag原子处自陷激子态的波函数的奇偶性,打破了暗态激子态,并将其转化为辐射跃迁,从而实现PLQY的提升;其次,介绍了In³⁺离子掺杂,成功将间接带隙材料转变为直接带隙材料,实现了PLQY的有效提升;最后,介绍了研究最多的ns²电子构型的Bi³⁺和Sb³⁺离子,将其掺入量子点中后更稳定,且不仅引入新的发光中心和提高PLQY,还引入了新的吸收中心,使其可用作一些稀土离子的敏化剂从而促进其PLQY的提升.

(2) 稀土金属离子掺杂:首先,介绍了单稀土金属掺杂,由于稀土金属离子的配位结构与双钙钛矿六配位的八面体结构更匹配,因此,可以成功引入稀土金属离子的特征发射以实现量子点PLQY的提

升;其次,介绍了最近研究较多的完全用稀土金属离子替代 B^{3+} 位离子的稀土基双钙钛矿结构,其由于引入 $[LnCl_6]^-$ 八面体导致强的Jahn-Teller畸变,使其对称性被破坏,产生强电子-声子耦合的STE态发光;最后,介绍了用其它离子作为敏化剂与稀土金属离子共掺杂,通过有效的能量转移实现了稀土金属离子的近红外发光.

(3) 过渡金属掺杂:首先,介绍了 Mn^{2+} 离子,其可形成中间带隙实现能量转移,从而实现长寿命的橙色发光;其次,介绍了 Ag^+ , Cu^+ , Cu^{2+} 和 Fe^{3+} 掺杂,其可将暗STE转变为亮STE实现PLQY的提升,其中, Cu^{2+} 离子掺入还可实现低带隙材料的形成,在光伏领域有应用潜能.

总之,不同类型的离子掺杂都实现了PLQY的有效提升.而近些年研究重点还是主族金属离子的掺杂,而稀土金属和过渡金属掺杂作为新型模式同样也对双钙钛矿量子的发光效率的调控产生了深远影响.虽然离子掺杂策略已经实现了PLQY的极大提升,但能用于掺杂的离子数量还较少,仍需继续探索新的离子掺杂策略,以实现高PLQY的双钙钛矿量子点的精准制备.

参 考 文 献

- [1] Bhalla S., Melnekoff D. T., Aleman A., Leshchenko V., Restrepo P., Keats J., Onel K., Sawyer J. R., Madduri D., Richter J., *Sci. Adv.*, **2021**, 7(47), eabg9551
- [2] Stranks S. D., Eperon G. E., Grancini G., Menelaou C., Alcocer M. J., Leijtens T., Herz L. M., Petrozza A., Snaith H. J., *Science*, **2013**, 342(6156), 341—344
- [3] Green M. A., Ho-Baillie A., Snaith H. J., *Nature Photonics*, **2014**, 8(7), 506—514
- [4] Wu H., Ge Y., Niu G., Tang J., *Matter*, **2021**, 4(1), 144—163
- [5] Zhou Y., Chen J., Bakr O. M., Mohammed O. F., *ACS Energy Lett.*, **2021**, 6(2), 739—768
- [6] Kojima A., Teshima K., Shirai Y., Miyasaka T., *J. Am. Chem. Soc.*, **2009**, 131(17), 6050—6051
- [7] Liang Z., Zhang Y., Xu H., Chen W., Liu B., Zhang J., Zhang H., Wang Z., Kang D. H., Zeng J., *Nature*, **2023**, 624(7992), 557—563
- [8] Jiang J., Chu Z., Yin Z., Li J., Yang Y., Chen J., Wu J., You J., Zhang X., *Adv. Mater.*, **2022**, 34(36), 2204460
- [9] Jiang Y., Sun C., Xu J., Li S., Cui M., Fu X., Liu Y., Liu Y., Wan H., Wei K., *Nature*, **2022**, 612(7941), 679—684
- [10] Kim J. S., Heo J. M., Park G. S., Woo S. J., Cho C., Yun H. J., Kim D. H., Park J., Lee S. C., Park S. H., *Nature*, **2022**, 611(7937), 688—694
- [11] Chen K., Schütnemann S., Song S., Tüysüz H., *Chem. Soc. Rev.*, **2018**, 47(18), 7045—7077
- [12] Chung I., Lee B., He J., Chang R. P., Kanatzidis M. G., *Nature*, **2012**, 485(7399), 486—489
- [13] Tang H., Xu Y., Hu X., Hu Q., Chen T., Jiang W., Wang L., Jiang W., *Adv. Sci.*, **2021**, 8(7), 2004118
- [14] Wei Y., Cheng Z., Lin J., *Chem. Soc. Rev.*, **2019**, 48(1), 310—350
- [15] Smith M. D., Karunadasa H. I., *Acc. Chem. Res.*, **2018**, 51(3), 619—627
- [16] Yao S., Wang J., Yang J., Yao H., *Acc. of Chem. Res.*, **2021**, 54(2), 441—451
- [17] Yang X., Zhang X., Deng J., Chu Z., Jiang Q., Meng J., Wang P., Zhang L., Yin Z., You J., *Nature Commun.*, **2018**, 9(1), 570
- [18] Veldhuis S. A., Boix P. P., Yantara N., Li M., Sum T. C., Mathews N., Mhaisalkar S. G., *Adv. Mater.*, **2016**, 28(32), 6804—6834
- [19] Yang B., Chen J., Yang S., Hong F., Sun L., Han P., Pullerits T., Deng W., Han K., *Angew. Chem.*, **2018**, 130(19), 5457—5461
- [20] Ahmad R., Zdrzil L., Kalytchuk S., Naldoni A., Rogach A. L., Schmuki P., Zboril R., Kment S., *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2021**, 13(40), 47845—47859
- [21] Luo J., Wang X., Li S., Liu J., Guo Y., Niu G., Yao L., Fu Y., Gao L., Dong Q., *Nature*, **2018**, 563(7732), 541—545
- [22] Lamba R. S., Basera P., Bhattacharya S., Sapra S., *J. Phys. Chem. Lett.*, **2019**, 10(17), 5173—5181
- [23] Vashishtha P., Griffith B. E., Fang Y., Jaiswal A., Nutan G. V., Bartók A. P., White T., Hanna J. V., *J. Mater. Chem. A*, **2022**, 10(7), 3562—3578
- [24] Sun R., Jiang W., Wang S., Cui W., Qi L., Pan K., *ACS Appl. Nano Mater.*, **2023**, 6(16), 15247—15254
- [25] Yang B., Mao X., Hong F., Meng W., Tang Y., Xia X., Yang S., Deng W., Han K., *J. Am. Chem. Soc.*, **2018**, 140(49), 17001—17006
- [26] Karmakar A., Bernard G. M., Meldrum A., Oliynyk A. O., Michaelis V. K., *J. Am. Chem. Soc.*, **2020**, 142(24), 10780—10793
- [27] Liu Y., Jing Y., Zhao J., Liu Q., Xia Z., *Chem. Mater.*, **2019**, 31(9), 3333—3339
- [28] Zhang Y., Zhang Z., Yu W., He Y., Chen Z., Xiao L., Shi J. J., Guo X., Wang S., Qu B., *Adv. Sci.*, **2022**, 9(2), 2102895
- [29] Zeng Z., Sun M., Zhang S., Zhang H., Shi X., Ye S., Huang B., Du Y., Yan C. H., *Adv. Funct. Mater.*, **2022**, 32(32), 2204780
- [30] Locardi F., Sartori E., Buha J., Zito J., Prato M., Pinchetti V., Zaffalon M. L., Ferretti M., Brovelli S., Infante I., *ACS Energy Lett.*, **2019**, 4(8), 1976—1982
- [31] Zheng W., Sun R., Liu Y., Wang X., Liu N., Ji Y., Wang L., Liu H., Zhang Y., *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2021**, 13(5), 6404—

6410

- [32] Jin S., Li R., Zhu J., Pang T., Wu T., Zhan H., Zheng Y., Huang F., Chen X., Chen D., *Mater. Horizons*, **2023**, *10*(4), 1406—1415
- [33] Arfin H., Kaur J., Sheikh T., Chakraborty S., Nag A., *Angew. Chem. Inter. Ed.*, **2020**, *59*(28), 11307—11311
- [34] Liu Y., Rong X., Li M., Molokeev M. S., Zhao J., Xia Z., *Angew. Chem. Inter. Ed.*, **2020**, *59*(28), 11634—11640
- [35] Noculak A., Morad V., McCall K. M., Yakunin S., Shynkarenko Y., Wörle M., Kovalenko M. V., *Chem. Mater.*, **2020**, *32*(12), 5118—5124
- [36] Gray M. B., Hariyani S., Strom T. A., Majher J. D., Brgoch J., Woodward P. M., *J. Mater. Chem. C*, **2020**, *8*(20), 6797—6803
- [37] Zeng R., Zhang L., Xue Y., Ke B., Zhao Z., Huang D., Wei Q., Zhou W., Zou B., *J. Phys. Chem. Lett.*, **2020**, *11*(6), 2053—2061
- [38] Zhu D., Zaffalon M. L., Zito J., Cova F., Meinardi F., de Trizio L., Infante I., Brovelli S., Manna L., *ACS Energy Lett.*, **2021**, *6*(6), 2283—2292
- [39] Cong M., Zhang Q., Yang B., Chen J., Xiao J., Zheng D., Zheng T., Zhang R., Qing G., Zhang C., *Nano Lett.*, **2021**, *21*(20), 8671—8678
- [40] Wang Z., Zhang R., Mao X., Zheng D., Liu S., Liu F., Han K., Yang B., *J. Phys. Chem. Lett.*, **2022**, *13*(36), 8613—8619
- [41] Chen Y., Wu J., Zhang S., Zhu X., Zou B., Zeng R., *J. Phys. Chem. Lett.*, **2023**, *14*(31), 7108—7117
- [42] Zhou W., Li C., Wu T., Liu R., Ding Z., Zhang R., Yu Y., Han P., Lu R., *J. Phys. Chem. Lett.*, **2023**, *14*(38), 8577—8583
- [43] Lee W., Hong S., Kim S., *J. Phys. Chem. C*, **2019**, *123*(4), 2665—2672
- [44] Chen N., Cai T., Li W., Hills-Kimball K., Yang H., Que M., Nagaoka Y., Liu Z., Yang D., Dong A., *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2019**, *11*(18), 16855—16863
- [45] Zhao J., Pan G., Zhu Y., Liu K., You W., Chen X., Song H., Mao Y., *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2022**, *14*(37), 42215—42222
- [46] Zhang R., Wang Z., Xu X., Mao X., Xiong J., Yang Y., Han K., *Adv. Opt. Mater.*, **2021**, *9*(19), 2100689
- [47] Zhao C., Gao Y., Song T., Wang J., Qiu J., *J. Phys. Chem. Lett.*, **2023**, *14*(40), 9011—9018
- [48] Sun R., Jia M., Chen X., Zhang F., Ma Z., Liu Y., Zhang J., Lian L., Han Y., Li M., *Laser Photon. Rev.*, **2023**, 2301028
- [49] Sun L., Dong B., Sun J., Wang Y., Sun R., Hu S., Zhou B., Xu W., Bai X., Xu L., *Laser Photon. Rev.*, **2023**, *17*(8), 2300045
- [50] Feng J., Cao Q., Xue J., Lu H., *Inorg. Chem.*, **2024**, *63*(4), 2241—2246
- [51] Pei Y., Tu D., Li C., Han S., Xie Z., Wen F., Wang L., Chen X., *Angew. Chem. Inter. Ed.*, **2022**, *61*(30), e202205276
- [52] Jin S., Yuan H., Pang T., Zhang M., He Y., Zhuang B., Wu T., Zheng Y., Chen D., *Adv. Funct. Mater.*, **2023**, *33*(50), 2304577
- [53] Cao L., Jia X., Gan W., Ma C. G., Zhang J., Lou B., Wang J., *Adv. Funct. Mater.*, **2023**, *33*(13), 2212135
- [54] Gan W., Cao L., Gu S., Lian H., Xia Z., Wang J., *Chem. Mater.*, **2023**, *35*(14), 5291—5299
- [55] Huang W., Peng H., Huang J., Yang Y., Wei Q., Ke B., Khan M. S., Zhao J., Zou B., *EcoMat*, **2024**, e12437
- [56] Wu Y., Lin L., Lu P., Ma W., Li Z., Zhang M., Yang Y., Ju N., Zhang Y., Liao H., *ACS Appl. Opt. Mater.*, **2023**, *1*(10), 1697—1705
- [57] Locardi F., Cirignano M., Baranov D., Dang Z., Prato M., Drago F., Ferretti M., Pinchetti V., Fanciulli M., Brovelli S., *J. Am. Chem. Soc.*, **2018**, *140*(40), 12989—12995
- [58] Majher J. D., Gray M. B., Strom T. A., Woodward P. M., *Chem. Mater.*, **2019**, *31*(5), 1738—1744
- [59] Han P., Zhang X., Luo C., Zhou W., Yang S., Zhao J., Deng W., Han K., *ACS Central Science*, **2020**, *6*(4), 566—572
- [60] Chen Y., Zeng R., Wei Q., Zhang S., Luo B., Chen C., Zhu X., Cao S., Zou B., Zhang J. Z., *J. Phys. Chem. Lett.*, **2022**, *13*(36), 8529—8536
- [61] Han P., Mao X., Yang S., Zhang F., Yang B., Wei D., Deng W., Han K., *Angew. Chem.*, **2019**, *131*(48), 17391—17395
- [62] Yao M. M., Wang L., Yao J. S., Wang K. H., Chen C., Zhu B. S., Yang J. N., Wang J. J., Xu W. P., Zhang Q., *Adv. Opt. Mater.*, **2020**, *8*(8), 1901919
- [63] Cheng X., Xie Z., Zheng W., Li R., Deng Z., Tu D., Shang X., Xu J., Gong Z., Li X., *Adv. Sci.*, **2022**, *9*(7), 2103724
- [64] Li Y., Li J., Ye S., Liu Y., Meng L., Yao H., Chen Q., *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2024**, *26*(8), 6984—6990
- [65] Karmakar A., Dodd M. S., Agnihotri S., Ravera E., Michaelis V. K., *Chem. Mater.*, **2018**, *30*(22), 8280—8290
- [66] Liao Q., Chen J., Zhou L., Wei T., Zhang L., Chen D., Huang F., Pang Q., Zhang J. Z., *J. Phys. Chem. Lett.*, **2020**, *11*(19), 8392—8398
- [67] Udavant R., Thawarkar S., Rondiya S., Shelke A., Aher R., Ajithkumar T. G., Cross R. W., Dzade N. Y., Jadkar S., *Inorg. Chem.*, **2023**, *62*(12), 4861—4871
- [68] Lei Z., Yang X., Bai C., Dai K., Cheng S., *Small*, **2018**, *14*(11), 1703762

(Ed.: Y, K, S)