激光与光电子学进展

掺杂卤化物钙钛矿材料研究进展

丁楠，王楠，刘森，王玥，周东磊，徐文*，宋宏伟**

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

摘要 金属卤素钙钛矿材料作为一种新型的半导体材料，因具有吸收截面大、载流子扩散长度较长、发光量子效率高、色纯度高以及发光波长可调等优势，在照明显示、太阳能电池、光电探测和生物成像等光电领域展现出广阔的应用前景。然而，钙钛矿材料仍然存在一些阻碍其在实际中应用的问题，比如：蓝光钙钛矿量子点的发光效率较低，红光钙钛矿的稳定性较差，Pb^{2+}离子具有一定毒性。掺杂钙钛矿材料可以在一定程度上解决这些问题，同时可以提高其光学/电学性能。本文系统介绍了掺杂钙钛矿材料的合成，A位、B位以及X位离子掺杂或取代对金属卤化物钙钛矿光电性能和稳定性的影响，并对掺杂钙钛矿材料的应用进行了综述。

关键词 材料；金属卤化物钙钛矿；掺杂；光电特性；稳定性

中图分类号 O472 **文献标志码** A **doi**：10.3788/LOP202158.1516011

Research Progress on Doped Perovskite Materials

Ding Nan, Wang Nan, Liu Sen, Wang Yue, Zhou Donglei, Xu Wen*, Song Hongwei**

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

Abstract As a new semiconductor material with advantages such as large absorption cross-section, long carrier diffusion length, high photoluminescence quantum yield (PLQY), color purity, and adjustable wavelength, metallic halide perovskite materials have been widely used in lighting and displays, solar cells, photoelectric detection, and bio-imaging, to name a few. However, some problems exist in the perovskite materials, such as the low PLQY of blue perovskite quantum dots (QDs), poor stability of red perovskite, and the toxicity of Pb^{2+}, which limits their applications. Doped perovskite materials can help solve the aforementioned problems and further improve their optical/electrical properties. In this paper, the preparation of doped perovskite and the effects of ion doping or substitution at A-site, B-site, and X-site on the photoelectric performance and stability of metal halide perovskite are introduced. Finally, applications of the doped perovskite materials are summarized.

Key words materials; metal halide perovskite; doping; photoelectric performance; stability

OCIS codes 230.5160; 160.6000

1 引 言

金属卤素钙钛矿材料作为一种新型的半导体材料，因具有吸收系数大、发光量子效率高、色纯度高、载流子扩散长度长以及发光波长可调等优势，在照明显示、太阳能电池、光电探测、离子检测、细胞成像等光电领域具有较广阔的应用前景。三维金属卤化物钙钛矿材料结构为ABX_3，其中A通常

收稿日期：2020-12-31；**修回日期**：2021-02-26；**录用日期**：2021-03-16

基金项目：国家自然科学基金(11974143,11874181,61822506,11974142,U1801253)、吉林省自然科学基金(20200201252JC)

通信作者：*wen_xu@jlu.edu.cn；**songhw@jlu.edu.cn

为 MA^+、FA^+、Ag^+、Li^+、Na^+、K^+、Rb^+、Cs^+等，B通常为 Pb^{2+}、Sn^{2+}、Sn^{4+}、Bi^{3+}、Mn^{2+}、Ni^{2+}、Cd^{2+}、Cu^{2+}、Al^{3+}、RE^{3+}、Sb^{3+}等，X通常为 Cl^-、Br^-、I^-。钙钛矿材料的结构为立方体结构(Pm3m)，其晶胞结构如图1所示，其中A位于立方体的顶点，B离子与周围的卤素原子形成 BX_3 正八面体结构。

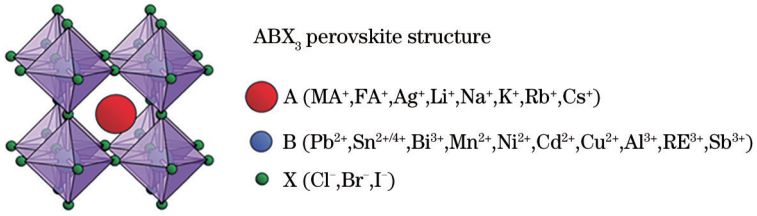

图1 金属卤化物钙钛矿晶体结构

Fig. 1 Schematic of metal halide perovskite ABX_3 structure

在钙钛矿量子点合成过程中，利用油酸(OA)和油胺(OLA)等油性配体可以合成稳定的立方相量子点。从维度上来讲，钙钛矿材料可以分为量子点、纳米线、纳米片等。通常，钙钛矿量子点具有比体材料更大的比表面积[1-4]。相对于体材料来说，钙钛矿量子点具有独特的光电特性，比如量子限域效应、强的各向异性等。尽管全无机钙钛矿材料以及有机/无机杂化钙钛矿材料已经被研究了很多年，但其在光电方面的应用研究主要集中在近几年。Kojima课题组[5]首次报道了将 $MAPbBr_3$ 应用于钙钛矿太阳能电池，并得到了2.2%的光电转换效率。迄今为止，钙钛矿电池的光电转换效率已经超过25%，几乎可以媲美商业化硅电池，这主要归因于钙钛矿材料较大的吸收截面、较低的缺陷态密度和较长的载流子扩散长度[6-10]。2014年，Schmidt等[11]首次合成了 $MAPbBr_3$ 钙钛矿量子点，该量子点表现出了优异的发光特性，尤其是高的发光量子效率。2015年，Protesescu等[12]首次报道了全无机的钙钛矿量子点($CsPbX_3$，X=Cl，Br，I)。2016年，曾海波课题组[13]合成了发光量子效率接近100%的 $CsPbBr_3$ 钙钛矿量子点。2018年，华侨大学的魏展画课题组[14]通过MABr表面修饰 $CsPbBr_3$ 钙钛矿薄膜制备得到了外量子效率超过20%的电致发光器件。2018年，唐江课题组[15]合成了白光发射的钙钛矿材料 $Cs_2(Ag_{0.60}Na_{0.40})InCl_6$，同时用 Bi^{3+} 掺杂 $Cs_2(Ag_{0.60}Na_{0.40})InCl_6$ 钙钛矿材料，使其白光量子效率超过86%，并且具有超长的发光稳定性。然而，钙钛矿量子点仍然存在一些问题，比如：$CsPbCl_3$ 钙钛矿量子点的发光效率较低，$CsPbI_3$ 钙钛矿量子点的稳定性较差，Pb^{2+} 具有毒性，这些问题阻碍了其在实际中的应用。

通常来讲，掺杂钙钛矿材料的合成主要是基于离子占据A位、B位或者X位实现的，其中：A位掺杂有利于增加材料的容忍因子，提高稳定性；B位掺杂可以减少 Pb^{2+} 的毒性，并会改变B—X键长，从而提高相位稳定性；X位掺杂可以改变钙钛矿带隙，同时调节发光波长。因此，通过掺杂可以改善钙钛矿材料的光电性能，提高稳定性，拓宽发光范围，促进钙钛矿薄膜结晶，从而加速电荷传输，降低 Pb^{2+} 毒性等。本文首先介绍了掺杂钙钛矿纳米材料的合成方法，对A位和B位离子掺杂和取代的金属卤化物钙钛矿纳米晶的光电性能和稳定性进行了综述，最后对掺杂钙钛矿材料的应用以及下一步探索进行了讨论。

2 合成方法

掺杂钙钛矿材料的制备方法主要分为两类：化学制备方法和物理制备方法。化学制备方法主要包括热注入法、配体辅助再沉淀法、溶剂热法和旋转涂覆法等。2015年，Protesescu课题组[12]首次通过热注入法合成了 $CsPbX_3$(X=Cl，Br，I)钙钛矿量子点。在此基础上，本课题组[16]通过热注入法合成了稀土掺杂钙钛矿量子点发光材料，不仅提高了 $CsPbX_3$ 量子点整体的发光量子效率，还拓宽了钙钛矿发光材料的发射范围(可见光到近红外)。曾海波课题组[13]在室温条件下通过配体辅助再沉淀法制备得到了高效的钙钛矿量子点材料，其绿光发光效率达到了95%。同时，本课题组[17]采用该方法制备得到了 Eu^{3+} 掺杂 $Cs_3Bi_2Br_9$ 钙钛矿量子点，实现了 Eu^{3+} 的红光发射。Parobek等[18]采用溶剂热法制备得到了 $CsPbCl_3$:Mn^{2+} 钙钛矿量子点，其相对于热注入法制备的量子点具有更好的发光稳定性。Dong等[19]采用旋转涂覆法制备得到了 Nd^{3+} 掺杂 $MAPbBr_3$ 钙钛矿发光薄膜，该薄膜在8个月的潮湿

环境下仍能保持30%以上的发光量子效率。化学制备方法具有工艺和设备相对较简单且易操作等优点，是制备掺杂钙钛矿发光材料的主要方法。

物理制备方法主要包括真空气相沉积法、磁控溅射法和电子束蒸发等。熊启华课题组[20]采用真空气相沉积法制备得到了高质量的钙钛矿纳米片，通过改变卤素的种类可以实现400～700 nm的发射光谱调控。Zhu等[21]采用球磨机制备得到了具有较好光学性质的钙钛矿量子点，该方法可以大量制备钙钛矿量子点。唐江课题组[22]采用超声共沉淀法制备出了Eu^{3+}和Tb^{3+}掺杂$CsPbBr_3$钙钛矿量子点，拓宽了钙钛矿量子点的发光波长。吉林大学的杨柏课题组[23]采用微波法制备得到了Mn^{2+}掺杂$CsPbCl_3$钙钛矿量子点，该方法简单，可以大量制备出红光材料。Tsai等[24]采用静电纺丝法制备出了高效稳定的$MAPbX_3$纳米线，该纳米线在室温下存储30 d后光学性质不发生改变。本课题组[25]采用磁控溅射法制备出了均匀性高且较为致密的Zn^{2+}掺杂SnO_2的高效钙钛矿电子传输层材料，以该材料制备的电池器件的光电转换效率可达到20.16%。综上可知，物理制备方法可以制备大量、大面积掺杂钙钛矿光电材料，但是制备工艺较为复杂，设备相对昂贵。

3 A位掺杂金属卤素钙钛矿

3.1 MA/FA/Cs杂化卤素钙钛矿

$FAPbX_3$钙钛矿量子点的合成主要是在$MAPbX_3$钙钛矿量子点中加入FA盐，通过阳离子交换实现[26-27]。FA盐主要是将FA的醋酸盐溶于甲苯溶液中得到，但其在甲苯溶液中的溶解度较小。Hills-Kimball的研究表明[26]，随着FA^+的引入，相位稳定性增强。潮湿条件下的测试结果表明，在$FA_{0.1}MA_{0.9}PbI_3$薄膜中有一定的δ相出现（非钙钛矿的晶相），而且随着FA^+离子的不断增加，钙钛矿材料始终保持为α相。杂化前后的钙钛矿材料保持着相同的晶格结构，但其晶格间距从5.91 Å（$MAPbBr_3$，1 Å=0.1 nm）增加至6.01 Å（$FAPbBr_3$），这主要是由FA^+和MA^+的离子半径不同引起的。此外，FA^+离子的引入可以拓宽钙钛矿材料的红外吸收范围，有利于其在光电器件中的应用。同时，$FAPbX_3$钙钛矿量子点也可以实现395～700 nm发射波长的调控。从发射光谱和吸收光谱的角度来看，在卤素相同的条件下，通过阳离子交换制备的$FAPbX_3$钙钛矿量子点相比$MAPbX_3$钙钛矿量子点的发射波长红移了15 nm左右，且带隙减小0.8 eV；同时，发光峰的半峰全宽从26 nm（122 meV，$MAPbBr_3$）减小为20 nm（88 meV，$FAPbBr_3$），这表明最终合成的$FAPbBr_3$的粒径、形状比较均匀；发光量子效率从72%（$MAPbBr_3$）降至69%（$FAPbBr_3$），这主要是由于较大的FA^+离子引入钙钛矿晶格后，会导致量子点陷阱态的增加。对荧光寿命进行测试后可以发现，$MAPbBr_3$的荧光寿命为10.2 ns，而$FAPbBr_3$的荧光寿命增加到了35.9 ns，这种变化主要由FA-X亚晶格间相对较强的相互作用引起。在$CsPbI_3$钙钛矿量子点中加入FA^+，可以通过阳离子交换制备出$FA_xCs_{1-x}PbI_3$钙钛矿量子点[28-31]。其中，$FA_{0.1}Cs_{0.9}PbI_3$钙钛矿量子点的发射峰位为685 nm，其发光量子效率可以达到70%以上，而且其发光稳定性相对于$CsPbI_3$钙钛矿量子点有很大提高（在室温下可以存放数月），其整体的发光变化如图2所示。发光稳定性增强主要是因为引入了离子半径较大的FA^+离子，导致晶格畸变，从而提高了稳定性。对于$FAPbX_3$钙钛矿量子点来说，当加入不同的卤素实现带隙及发光位置调控时，容易引起晶格结构的变化，使其从$FAPbI_3$三方晶系转变为$FAPbBrI_3$立方晶系。为了解决该问题，人们在$FAPbI_3$钙钛矿中引入Cs^+，这样做可以在实现带隙变化的同时稳定晶格结构。这主要是由于半径较小的Cs^+被引入后，可以减小正八面体的体积，使金属阳离子与卤素实现较强的相互作用，形成高

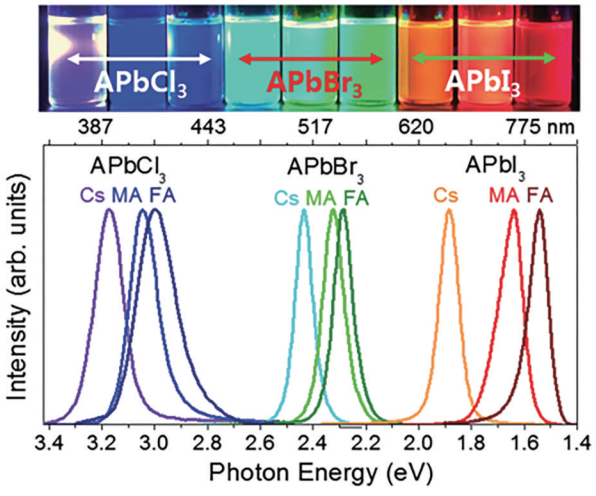

图2 $APbX_3$（A=Cs，FA，MA；X=Cl，Br，I）钙钛矿量子点在紫外光照射下的发光照片和光致发光谱[31]

Fig. 2 Photographs and PL spectra of $APbX_3$ perovskite QDs under UV-lamp, where A=MA, Cs, or FA, and X=Cl, Br, or I[31]

结晶性的钙钛矿材料。Himchan 等[30]制备得到了 $FA_{1-x}Cs_xPbBr_3$ 钙钛矿薄膜，通过观察其 X 射线衍射谱图（XRD 谱图）可以发现，随着 Cs^+ 掺杂浓度的增加，衍射峰位向大角度方向移动，这表明在掺杂小离子半径的 Cs^+ 后，钙钛矿发生了晶格收缩。通过高分辨电镜观察也可以得出同样的结果，晶格间距与 Cs^+ 离子浓度之间具有线性关系，符合 Vegard 定律。吸收光谱和发射光谱的分析结果表明，随着 Cs^+ 掺杂浓度的增加，$FA_{1-x}Cs_xPbBr_3$ 钙钛矿量子点的吸收峰位从 545 nm 蓝移至 504 nm，带隙增加了 0.06 eV，发射峰位从 550 nm（x=0）蓝移至 510 nm（x=1）。$MA_{1-x}Cs_xPbBr_3$ 钙钛矿量子点可以通过溶液重结晶法合成，即：将 MABr、CsBr、$PbBr_2$、油酸和油胺加入二甲基甲酰胺（DMF）溶液中，之后将其滴入甲苯溶液中，快速形成钙钛矿量子点[31]。制备得到的 $MA_{1-x}Cs_xPbBr_3$ 钙钛矿量子点的尺寸为 8～12 nm，其发射和吸收光谱随着 Cs^+ 的加入发生蓝移，其（100）衍射峰向大角度方向偏移。通过高分辨图也可以得出其晶格尺寸减小进而量子点带隙变大的结论，这主要归因于 Cs^+ 的引入导致晶格发生了收缩。

3.2 Li/Na/K/Rb/Cs 杂化金属卤素钙钛矿

相对于有机/无机杂化钙钛矿量子点来说，全无机钙钛矿量子点的发光稳定性更好，发光量子效率更高（$CsPbBr_3$ 量子点的发光量子效率可以达到 95% 以上），色纯度更高，因而受到了更多关注[32-34]。用一价金属阳离子掺杂 $CsPbX_3$（X = Cl，Br，I）钙钛矿材料，不仅可以进一步提高发光稳定性（特别是 $CsPbI_3$ 钙钛矿量子点），还可以解决 $CsPbCl_3$ 钙钛矿量子发光效率低下的问题。浙江大学的叶志镇课题组[35]在 $MAPbI_3$ 钙钛矿薄膜中掺杂了 Li^+，结果表明，Li^+ 掺杂可以使发光强度提高 2.6 倍，同时钙钛矿量子点的荧光寿命变长，这主要是因为 Li^+ 掺杂抑制了载流子的俘获，并减少了非辐射复合中心。随后，叶志镇课题组采用 I_{PL}-I_{ex}^k 公式对发光强度和激发光功率进行了拟合，结果发现，掺杂后，k 值从原始的 1.41 减小为 1.311。这主要归功于 Li^+ 掺杂钙钛矿后，其一部分电子填补了钙钛矿的缺陷，更有利于电子的传输，如图 3（a）所示。郑州大学的单崇新课题组[36]通过溶液再结晶方法制备出了 Na^+ 掺杂 $CsPbBr_3$ 钙钛矿量子点，该量子点在光照 35 h 后仍能保持 80% 以上的发光量子效率，同时其发光量子效率和色纯度也得到了提高。单崇新课题组对 Na^+ 掺杂 $CsPbBr_3$ 钙钛矿量子点进行理论计算和低温测试后发现，Na^+ 掺杂一方面可以减少钙钛矿量子点的非辐射复合中心，使激子结合能从 $CsPbBr_3$ 钙钛矿量子点的 35.7 meV 增加到 39.9 meV；另一方面可以增加钙钛矿量子点的光学带隙，抑制一定量的 Br 空位的形成。他们将制备的 $CsPbBr_3$：Na^+ 钙钛矿量子点应用于白光 LED 中，发现其功率转换效率可达 67.3 lm/W，而且使用 500 h 后仍能保持 85% 以上的亮度，如图 3（c）所示。Liu 等[37]制备了 Na^+ 掺杂 $CsSn_{1-x}Pb_xI_3$ 钙钛矿量子点，测试后发现，其激子的近红外发光量子效率从原来的 0.3% 提高至 28%，这主要归因于 Na^+ 部分代替 Cs^{2+}，使得其与 I^- 之间的键能增强，进而抑制了缺陷态的形成。众所周知，$CsPbCl_3$ 钙钛矿量子点的发光量子效率较低（约为 5%），因此提高其发光效率至关重要。本课题组[38]通过 K^+ 掺杂 $CsPbCl_3$ 钙钛矿量子点，实现了接近 3 倍的发光效率的提升。随着 K^+ 掺杂浓度的增加，光致发光光谱和吸收光谱逐渐蓝移，这主要是因为 K^+ 离子半径较小，引起了晶格收缩。此外，本课题组还将稀土离子（La^{3+}、Y^{3+}、Eu^{3+}、Lu^{3+}）掺杂到 $K_xCs_{1-x}PbCl_3$ 钙钛矿量子点中，结果发现，掺杂后发光效率可以达到 31% 左右。这主要归因于掺杂稀土离子后减少了钙钛矿量子点的表面缺陷，同时在一定程度上抑制了 Cl^- 空位的形成，如图 3（d）所示。Nam 课题组[39]将 K^+ 掺杂到 $CsPbI_2Br$ 钙钛矿太阳能电池中，结果发现：掺杂后太阳能电池的光电转换效率从未掺杂时的 8.2% 提高至 9.1%；K^+ 的掺杂有利于光生载流子的产生以及电子的传输，提高了短路电流以及钙钛矿材料的相位稳定性。Liu 等[40]制备得到了 $Cs_xRb_{1-x}PbX_3$（X = Cl，Br，I）钙钛矿量子点，其绿光和蓝光的发光量子效率分别可达 93% 和 86%，同时，其在紫外光照射下的稳定性和热稳定性有了很大提高。这主要是由于 Rb^+ 掺杂可以抑制缺陷的形成，提高钙钛矿量子点激子结合能，而结合能的提高可以进一步验证其缺陷的减少，如图 3（b）所示。

2017 年，美国俄亥俄州立大学的 Linaburg 等[41]将 Rb^+ 引入 $FA_{0.75}MA_{0.15}Cs_{0.1}PbI_2Br$ 钙钛矿电池中，结果发现，掺杂提高了钙钛矿薄膜的结晶质量，抑制了钙钛矿薄膜缺陷的形成，最终制备得到的钙钛矿太阳能电池的光电转化效率可达 16.0%；光照 12 h 后，该太阳能电池的光电转换效率仍可保持在 90% 以上。最后，Linaburg 等将该太阳能电池与硅基电池进行串联，测试得出最终的转换效率为 26.4%。

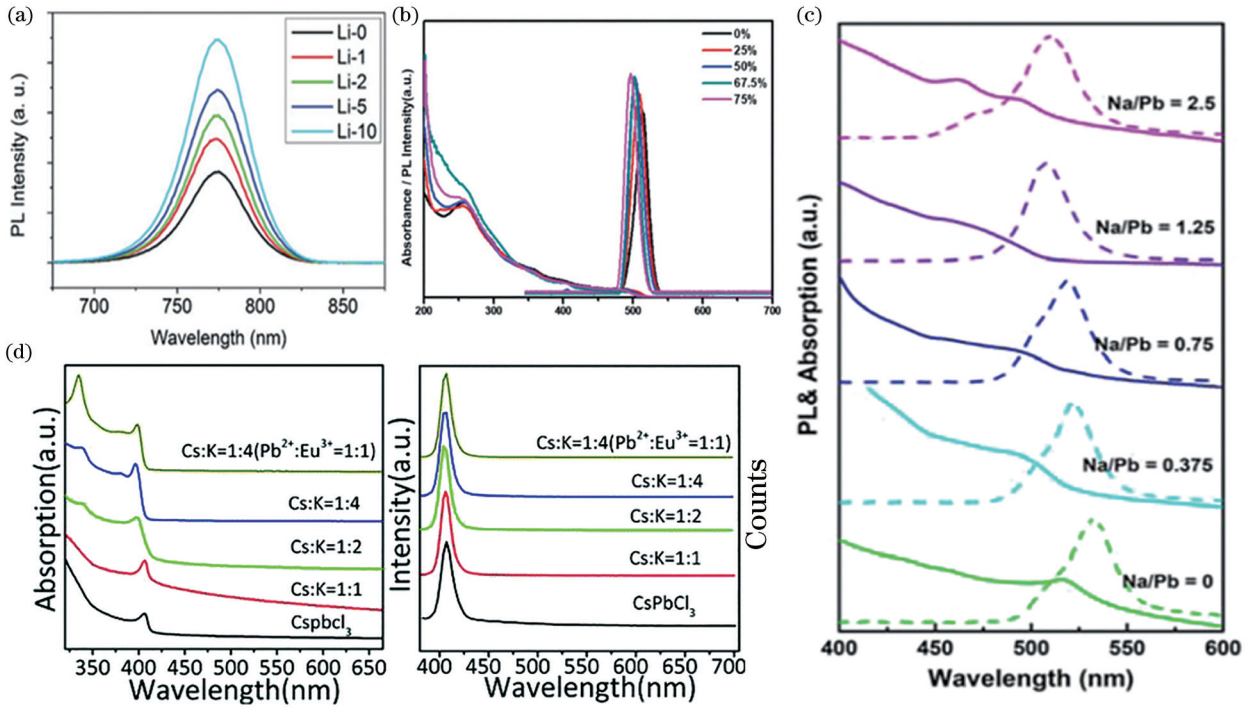

图 3　光谱图。(a) Li^+掺杂$MAPbI_3$钙钛矿薄膜的光致发光光谱[35]；(b) Rb^+掺杂$CsPbBr_3$钙钛矿量子点的吸收光谱和光致发光光谱[40]；(c) Na^+掺杂$CsPbBr_3$钙钛矿量子点的吸收光谱和光致发光光谱[36]；(d) K^+掺杂$CsPbCl_3$钙钛矿量子点的吸收光谱和光致发光光谱[38]

Fig. 3　Spectra. (a) PL spectra of Li^+-doped $MAPbI_3$ films[35]; (b) absorption and PL spectra of Rb^+-doped $CsPbBr_3$ QDs[40]; (c) absorption and PL spectra of Na^+-doped $CsPbBr_3$ QDs[36]; (d) absorption and PL spectra of K^+-doped $CsPbCl_3$ QDs[38]

Song 等[42]采用 Rb^+掺杂 $CsPbBr_3$钙钛矿量子点，将其发射波长从 532 nm 调控至 509 nm，同时，$Cs_{0.4}Rb_{0.6}PbBr_3$钙钛矿量子点的发光效率达到了 99.7%。此外，Song 等发现采用介孔二氧化硅包覆 $Cs_{0.4}Rb_{0.6}PbBr_3$钙钛矿量子点可以进一步提高其发光稳定性，他们将介孔二氧化硅包覆$Cs_{0.4}Rb_{0.6}PbBr_3$钙钛矿量子点应用到白光 LED 中，测试后发现 LED 的最大亮度为 80.9 $lm\cdot W^{-1}$。本课题组[43]将 Rb^+掺杂到 $CsPbCl_3$钙钛矿量子点中，使其发光效率从 5.7% 提高到了 13%。表 1 总结了 A 位掺杂离子的半径。

表 1　一价阳离子基团或金属离子半径(A 位掺杂 Ra)

Table 1　Effective ionic radii of organic molecular cations and metal ion (A-site doping)

Cationic group or metal ion	Radius /Å	Cationic group or metal ion	Radius /Å
Ammonium (NH_4^+)	1.46	Guanidinium ($(NH_2)_3C^+$)	2.78
Hydroxylammonium (NH_3OH^+)	2.16	Tetramethylammonium ($(CH_3)_4N^+$)	2.92
Methylammonium ($CH_3NH_3^+$)	2.17	Thiazolium ($C_3H_4NS^+$)	3.20
Hydrazinium ($NH_3NH_2^+$)	2.17	Tropylium ($C_7H_7^+$)	3.33
Azetidinium ($(CH_2)_3NH_2^+$)	2.50	Piperazinium ($C_4H_{12}N_{22}^+$)	3.22
Formamidinium ($CH(NH_2)_2^+$)	2.53	Cs^+	1.67
Imidazolium ($C_3N_2H_5^+$)	2.58	Rb^+	1.52
Dimethylammonium ($(CH_3)_2NH_2^+$)	2.72	K^+	1.38
Ethylammonium ($CH_3CH_2NH_3^+$)	2.74	Na^+	1.02
Pyrrolinium ($NC_4H_8^+$)	2.72	Li^+	0.76
Dabconium ($C_6H_{14}N_{22}^+$)	3.39		

3.3　A 位掺杂金属卤素钙钛矿的发展趋势

通过 A 位离子掺杂制备有机/无机杂化钙钛矿量子点，一方面可以提高钙钛矿量子点的发光稳定性，拓宽发光范围，实现在近红外波段的发射；另一

方面可以调节量子点的带隙和位置，提高钙钛矿太阳能电池的光电转换效率。在全无机钙钛矿量子点中，通过A位掺杂可以提高其发光量子效率和发光稳定性，使其在电致发光、量子点电池以及光电探测方面具有更广阔的应用前景。

4　B位掺杂金属卤素钙钛矿

4.1　Mn^{2+}掺杂 $CsPbX_3$钙钛矿材料

二价金属离子Mn^{2+}已被广泛应用于掺杂CdS、ZnS、PbS传统量子点，通过掺杂可以提高量子点的光电特性[44]。最近，Mn^{2+}掺杂$CsPbX_3$钙钛矿材料也被广泛研究，人们发现，通过部分掺杂或者全部取代Pb^{2+}可以实现多色发光[45-48]。吉林大学的杨柏课题组[49]发现，将$MnCl_2$加入合成的$CsPbX_3$钙钛矿量子点的前驱体中，Pb^{2+}会被Mn^{2+}部分替代，合成$CsPb_{1-x}Mn_xX_3$钙钛矿量子点。在紫外光激发下，$CsPb_{1-x}Mn_xX_3$钙钛矿量子点不仅可以实现激子发射，还可以获得Mn^{2+}发射，其发射光谱以及紫外灯下的照片如图4所示。进一步通过阴离子交换，他们还合成了不同卤素的Mn^{2+}掺杂钙钛矿量子点发光材料。他们采用热注入法合成了Mn^{2+}掺杂$CsPbCl_3$钙钛矿量子点材料，并采用电子顺磁共振谱对合成的掺杂材料进行了表征，证明了Mn^{2+}被成功掺杂进$CsPbCl_3$钙钛矿量子点的晶格中，合成的

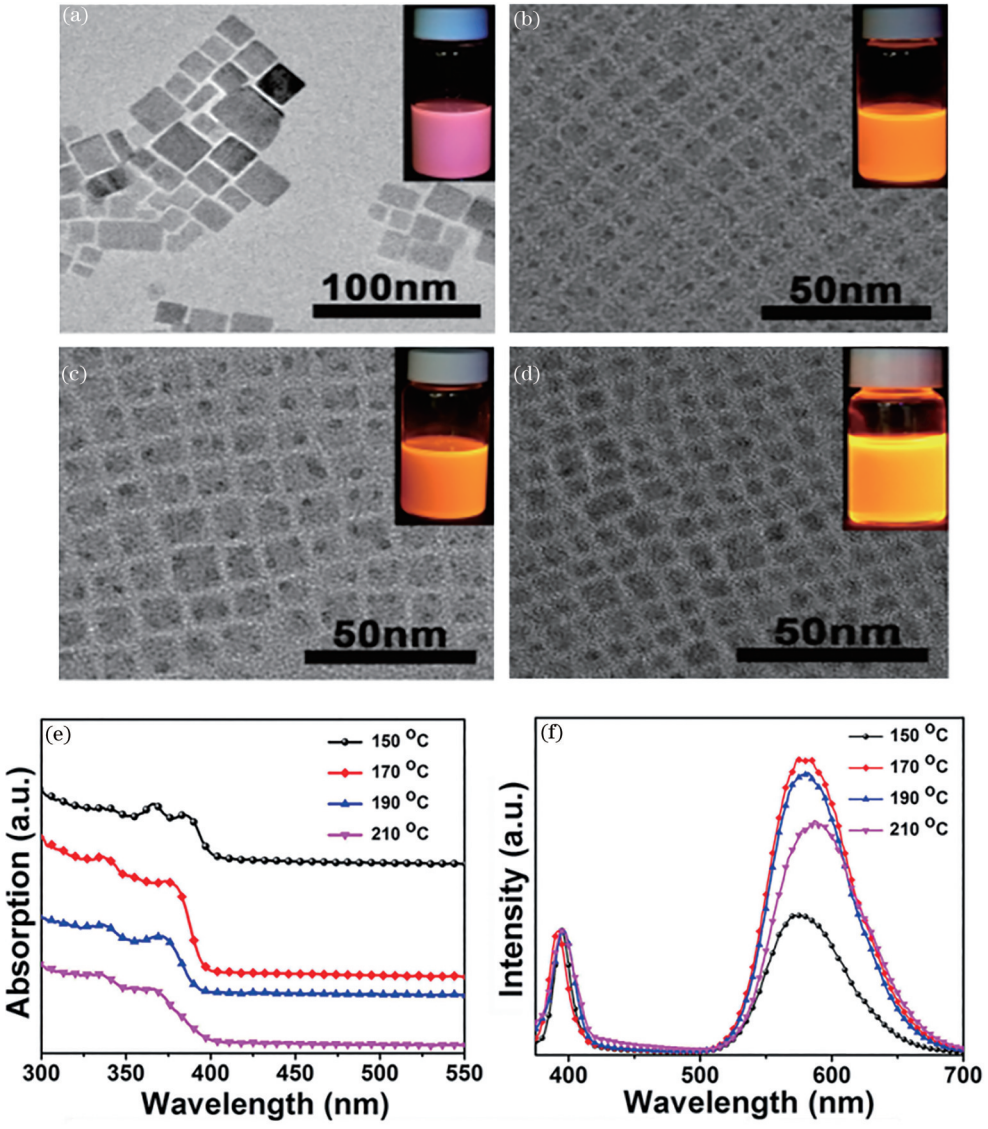

图4　$CsPb_xMn_{1-x}Cl_3$钙钛矿量子点的TEM形貌及吸收和光致发光光谱[49]。(a)～(d) Pb和Mn的物质的量比分别为1∶1.25、1∶2.5、1∶5和1∶10；(e)～(f)吸收光谱和光致发光光谱

Fig. 4　TEM images of $CsPb_xMn_{1-x}Cl_3$ QDs and PL emission spectra[49]. (a)–(d) Molar ratios of Pb to Mn are 1∶1.25, 1∶2.5, 1∶5, and 1∶10, respectively; (e)–(f) absorption and PL spectra

量子点效率超过了26%。2016年，吉林大学的杨柏课题组[49]通过热注入法将$MnCl_2$加入到$CsPbCl_3$钙钛矿前驱体中，在170 ℃下合成了$CsPb_xMn_{1-x}Cl_3$钙钛矿量子点。如图4所示，Mn^{2+}掺杂$CsPbCl_3$钙钛矿量子点不仅实现了$CsPbCl_3$激子在400 nm处的激子发射和Mn^{2+}在610 nm左右的宽带发射，还提高了钙钛矿量子点的整体发光量子效率（从5%提高到了54%）。2018年，本课题组[50]对卤素的掺杂比例进行了优化，实现了与Mn^{2+}最优的带隙匹配能级。同时，通过引入Ce^{3+}作为能量传递的中间桥梁，降低了传递过程中的能量损失，制备得到了$CsPbCl_{1.8}Br_{1.2}$:Ce^{3+}/Mn^{2+}钙钛矿量子点，使量子点的整体发光效率超过了90%。Mn^{2+}不仅可以在全无机$CsPbX_3$钙钛矿量子点中掺杂，还可以在有机/无机杂化钙钛矿中掺杂。Arunkumar等[47]实现了Mn^{2+}在$MAPb_{1-x}Mn_xBr_{3-(2r+1)}Cl_{2r+1}$钙钛矿量子点中的掺杂，从该量子点的吸收和光致发光光谱中可以看出，随着掺杂浓度的增加，峰位发生蓝移，同时出现了Mn^{2+}的发射光谱；此外，还可以观察到激子的荧光寿命逐渐变短，这主要是由于钙钛矿量子点向Mn^{2+}发生了能量传递。Pb^{2+}是一种重金属离子，限制了其在实际生产中的应用。华南理工大学的夏志国课题组[51]于2019年通过蒸发结晶方法合成了Cs_3MnBr_5钙钛矿材料，在460 nm波长的激发下，该材料实现了520 nm处的发射和49%的发光量子效率，这主要源于Mn^{2+}的$^4T_1\rightarrow{}^6A_1$电子跃迁。夏志国课题组进一步将Zn^{2+}掺杂到Cs_3MnBr_5中，结果发现：Zn^{2+}掺杂提高了材料的发光稳定性和热稳定性；在蓝光芯片的激发下，Zn^{2+}掺杂Cs_3MnBr_5与红光荧光粉组合后可以实现白光发射。

总的来说，要实现Mn^{2+}掺杂$CsPbBr_3$和$CsPbI_3$钙钛矿量子点，首先需要合成Mn^{2+}掺杂$CsPbCl_3$钙钛矿量子点，之后加入$PbBr_2$和PbI_2进行阴离子交换合成，如图5所示。Liu等[52]系统地研究了钙钛矿激子发光与Mn^{2+}发光之间的能量传递关系，结果发现，Mn^{2+}掺杂$CsPbCl_3$钙钛矿量子点中的多色发光现象主要归因于钙钛矿导带向Mn^{2+}进行的能量传递，但Mn^{2+}发射在$CsPbBr_3$和$CsPbI_3$钙钛矿量子点中几乎不能实现，这主要是由于能级不匹配。能级结构主要由钙钛矿量子点的价带、导带与Mn^{2+}的$^4T_1\rightarrow{}^6A_1$决定，特别是在Mn^{2+}掺杂$CsPbI_3$钙钛矿量子点中，小的带隙差值也会导致电子发生反向传递。

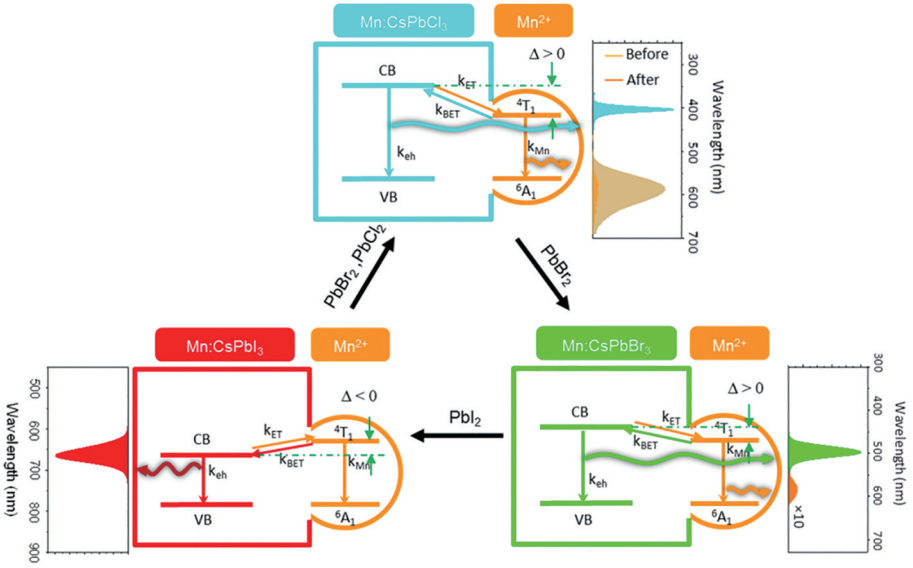

图5　Mn^{2+}掺杂$CsPbX_3$钙钛矿量子点的能级结构图[52]

Fig. 5　Energy level diagram of Mn^{2+}-doped $CsPbX_3$ QDs[52]

4.2　Sn^{2+}/Sn^{4+}掺杂$CsPbX_3$钙钛矿材料

Pb^{2+}是一种重金属离子，在实际应用中会对环境造成一定危害，因此用Sn^{2+}/Sn^{4+}部分掺杂或者全部替代，合成新型的钙钛矿量子点材料有广阔的应用前景。同时，锡基钙钛矿材料可以拓宽吸收范围、实现近红外发射，从而使其能够广泛地应用于光电器件中[53-56]。2016年，Jellicoe等[57]合成了$CsSnX_3$（X = Cl，$Cl_{0.5}Br_{0.5}$，Br，$Br_{0.5}I_{0.5}$，I）钙钛矿量子点，其发光波长可以在420～1000 nm范围内调控。然而，其发光量子效率较低（<10%），主要是由于$CsSnX_3$钙钛矿量子点表面存在较多空位和非辐射复合中心。另外，$CsSnX_3$钙钛矿量子点的稳定

性较差，在室温下仅能保存 5 min 左右，这是因为 Sn^{2+} 易被空气氧化成 Sn^{4+}，进而引起发光减弱。Deng 等[58]在 2020 年通过热注入法合成了 $CsPb_{1-x}Sn_xBr_3$ 钙钛矿量子点，他们发现，通过掺杂不同浓度的 Sn^{2+}，量子点的发射峰位发生了蓝移，同时带隙增加。这主要是由于 Sn^{2+} 的半径小于 Pb^{2+} 的半径，掺杂 Sn^{2+} 后，引起了晶格收缩。同时他们还发现，随着 Sn^{2+} 掺杂浓度的增加，发光量子效率从 71% 降低至 37%，这主要是由于 Sn^{2+} 易被氧化，从而导致发光性能降低，如图 6 所示。2019 年，Wang 等[59]采用溶液再沉淀法，在室温条件下合成了 $CsPb_{1-x}Sn_xBr_3$ 钙钛矿量子点，其相较于 $CsSnX_3$ 量子点具有更好的稳定性和更高的发光量子效率，$CsPb_{0.9}Sn_{0.1}Br_3$ 的发光量子效率达到了 91%；将量子点制备成膜后，其在室温下静置 120 d 后仍能保持原来发光强度的 80%。相对于热注入法合成的 Sn^{2+} 掺杂钙钛矿量子点，Wang 等合成的 $CsPb_{1-x}Sn_xBr_3$ 钙钛矿量子点具有更高的发光效率和稳定性。Wang 等将 $CsPb_{0.9}Sn_{0.1}Br_3$ 钙钛矿量子点应用于绿光 LED 中，获得了 1.8% 的外量子效率和 1600 $cd\cdot m^{-2}$ 的流明值。2017 年，Wang 等[60]在 $CsPbI_3$ 钙钛矿量子点中掺杂 Sn^{2+} 制备得到了高稳定性的 $CsSn_{1-x}Pb_xI_3$ 钙钛矿量子点薄膜，他们发现，掺杂 Sn^{2+} 后实现了吸收范围的拓宽，但其荧光衰减寿命相对于 $CsPbI_3$ 钙钛矿量子点（54 ns）变短。这主要是因为掺杂 Sn^{2+} 后，辐射跃迁增加，使得掺杂后的量子点具有较宽的吸收范围，因而可以将其应用于量子点太阳能电池中。基于 Sn^{2+} 掺杂钙钛矿量子点的钙钛矿电池（TiO_2/QDs/Spiro-OMeTAD/Au）具有更低的短路电流（0.26 mA/cm^2）、更小的开路电压（0.90 V）和更低的光电转换效率（0.1%）。这是因为，一方面，钙钛矿量子点表面有较多的油性基团，不利于电子的传输；另一方面，钙钛矿量子点的带隙与钙钛矿电池的电子传输层和空穴传输层不能很好地匹配。Li 等[61]将 Sn^{2+} 掺杂在 $CsPbIBr_2$ 钙钛矿薄膜中，结果发现：随着掺杂量的增加，钙钛矿薄膜的带隙在 2.04～1.64 eV 之间变化；薄膜的荧光寿命从 $CsPbIBr_2$ 钙钛矿薄膜的 23.61 ns 减小为 $CsPb_{0.25}Sn_{0.75}IBr_2$ 钙钛矿薄膜的 5.72 ns。荧光寿命的减小是因为掺杂 Sn^{2+} 后引入了更多的非辐射复合中心。$CsPbIBr_2$ 钙钛矿薄膜在 150 ℃ 退火后的平均晶粒尺寸在 100～200 nm 之间，当引入浓度为 25%（物质的量分数）的 Sn^{2+} 后，钙钛矿薄膜的平均晶粒尺寸有所增加，为 250 nm 左右，且粒径分布均匀。Li 等将 $CsPb_{0.25}Sn_{0.75}IBr_2$ 钙

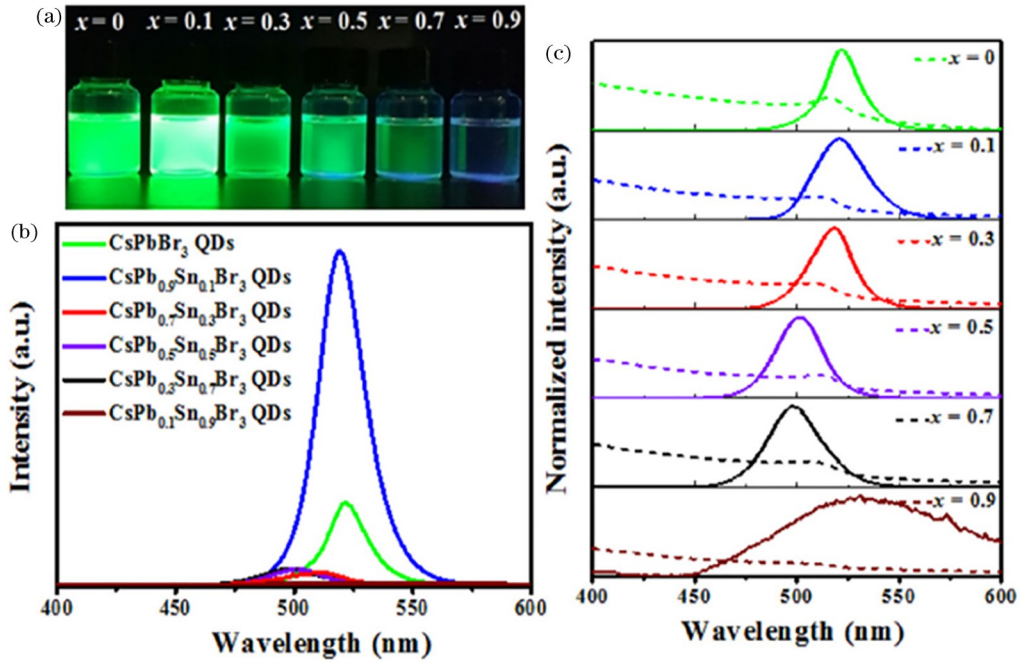

图 6　溶液再沉淀法合成的 $CsPb_{1-x}Sn_xBr_3$ 钙钛矿量子点[58]。(a) 在 365 nm 紫外光激发下，钙钛矿量子点的发光；(b)～(c) 不同 Sn^{2+} 掺杂浓度的 $CsPb_{1-x}Sn_xBr_3$ 钙钛矿量子点的吸收光谱和光致发光光谱

Fig. 6　$CsPb_{1-x}Sn_xBr_3$ perovskite QDs synthesized with solution re-precipitation[58]. (a) Photographs of $CsPb_{1-x}Sn_xBr_3$ perovskite QDs under 365 nm UV illumination; (b)-(c) absorption and PL spectra of $CsPb_{1-x}Sn_xBr_3$ perovskite QDs with different Sn^{2+}-doping concentrations

钛矿薄膜应用于钙钛矿电池中(钙钛矿电池中器件的结构为ITO/SnO_2/C60/$CsPb_{0.25}Sn_{0.75}IBr_2$/spiro-OMeTAD/Au),对电池进行测试后发现,相对于未掺杂的$CsPbIBr_2$钙钛矿薄膜电池,掺杂Sn^{2+}后光电转换效率从7.34%提高至11.43%。这主要是由于$CsPb_{0.25}Sn_{0.75}IBr_2$钙钛矿薄膜具有更宽的吸收范围,使得钙钛矿电池的短路电流增加。随着进一步增加Sn^{2+}的掺杂量,电池的光电转换效率降低。$CsPb_{0.25}Sn_{0.75}IBr_2$钙钛矿电池几乎没有迟滞效应,并具有更好的稳定性。

由于Sn^{2+}易在空气中被氧化成Sn^{4+},因此可通过热注入法直接合成具有高稳定性的Cs_2SnX_6钙钛矿纳米晶。2016年,Wang等[62]采用热注入法,通过加入不同的有机溶剂,制备出了形貌不同的Cs_2SnI_6钙钛矿纳米材料,如图7所示。将制备得到的Cs_2SnI_6钙钛矿纳米材料应用于场效应晶体管中,在室温下测试得到了更高的空穴传输效率[>20 cm^2/(V·s)]和更高的开关电流比(>10^4)。Zhang等[63]将Ce^{3+}掺杂到Cs_2SnCl_6钙钛矿晶体中,将钙钛矿的发光强度增强了一个数量级,同时将钙钛矿材料的荧光寿命增加至344.6 ns。这主要是因为Ce^{3+}的掺杂可以减小Cs_2SnCl_6钙钛矿中的Sn^{2+}/Sn^{4+}空位,增加辐射跃迁速率。Tan等[64]在2018年将Bi^{3+}掺杂在Cs_2SnCl_6钙钛矿纳米材料中,对其进行测试后发现,激子的发射波长发生蓝移,掺杂钙钛矿纳米材料的发光量子效率达到了78.9%。通过第一性原理计算得出这主要是由于Bi^{3+}掺杂后在钙钛矿带隙中形成了$Bi_{Sn}+V_{Cl}$电子态,导致Cs_2SnCl_6钙钛矿价带上移的同时导带不发生变化。$[BiCl_5]^{2-}$基团可以捕获Cs_2SnCl_6钙钛矿的缺陷,从而减少非辐射跃迁通道,提高发光量子效率。此外,Bi^{3+}掺杂Cs_2SnCl_6钙钛矿纳米材料的热稳定性以及其在水中的稳定性得到了很大提高,这主要是由于Bi^{3+}掺杂后在Cs_2SnCl_6钙钛矿表面形成了BiOCl保护层。最后,Tan等将无毒、高发光效率的Cs_2SnCl_6:Bi^{3+}钙钛矿材料应用于白光照明,获得了纯正的白光,其CIE值为(0.36, 0.37),达到了商业化的要求。

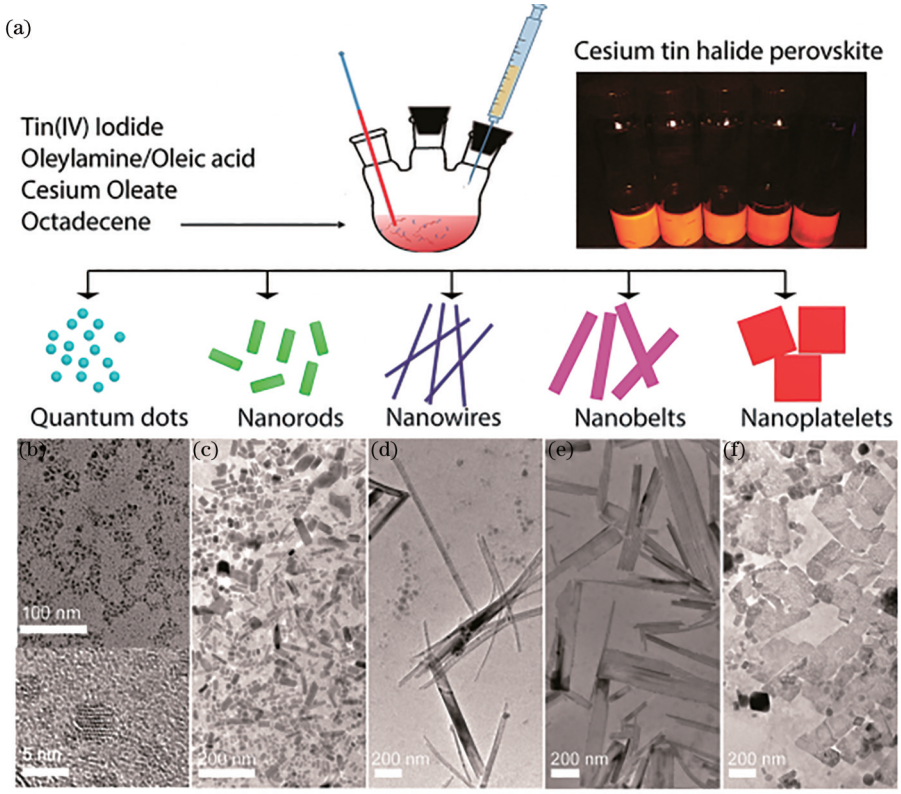

图7　Cs_2SnI_6钙钛矿纳米晶[62]。(a)合成的Cs_2SnI_6钙钛矿纳米晶的形貌示意图以及纳米晶的发光照片;(b)~(f)不同形貌的Cs_2SnI_6钙钛矿纳米晶

Fig. 7　Cs_2SnI_6 perovskite nanocrystals[62]. (a) Morphology schematics of synthesized Cs_2SnI_6 perovskite nanocrystals and their photographs; (b)–(f) Cs_2SnI_6 perovskite nanocrystals with different shapes

4.3　其他二价金属离子掺杂钙钛矿材料

采用二价金属掺杂$CsPbX_3$钙钛矿量子点,不仅可以提高量子点的发光量子效率,减小激子的非辐射跃迁,还可以提高钙钛矿自身的稳定性。众所周

知，$CsPbCl_3$钙钛矿量子点在410 nm处的蓝紫光发光效率较低[65]。2018年，Yong等[66]通过Ni^{2+}掺杂$CsPbCl_3$钙钛矿量子点将其发光量子效率从1.2%提高到接近100%。他们通过实验和理论计算得出，Ni^{2+}掺杂可以增加钙钛矿量子点的缺陷形成能，改善钙钛矿量子点晶格的短程有序排列，同时可以减少钙钛矿量子点中的Pb^{2+}空位和Cl^-空位，提高辐射跃迁速率，如图8(a)～图8(c)所示。另外，孙智国等[67]将Ni^{2+}掺杂在$CsPbBr_3$钙钛矿量子点中，结果发现：掺杂的Ni^{2+}与钙钛矿卤素之间具有更强的键能结合，同时可以钝化钙钛矿表面的卤素空位缺陷。Bi等[68]发现，Cu^{2+}掺杂$CsPb(Br/Cl)_3$钙钛矿量子点在450～460 nm波长范围的蓝光发射均可以达到80%以上，而且其发光稳定性较掺杂前得到了很大提高，特别是在温度超过250 ℃时仍能保持40%以上的发光量子效率。这主要是由于掺杂Cu^{2+}后，量子点的容忍因子得到了提高，同时Cu—X键相比Pb—X键具有更大的晶格形成能。Cai等[69]和Behera等[70]分别采用掺杂和表面修饰的方法制备得到了Cd^{2+}掺杂$CsPbCl_3$钙钛矿量子点，实现了Cd^{2+}在610 nm处的发射。这主要是由于电子在$[CdCl_6]^{4-}$正八面体中实现了从激发态(^3E_g)到基态的跃迁($^1A_{1g}$)。另外，他们发现，Cd^{2+}表面修饰$CsPbCl_3$钙钛矿量子点后，其量子效率从3%提高至98%，这是由于Cd^{2+}表面修饰减少了钙钛矿量子点的表面缺陷，进而减少了非辐射跃迁中心。对于$CsPbI_3$钙钛矿量子点，由于I^-易在空气中氧化导致量子点的稳定性较差，因此通过掺杂可以实现其稳定性的提高，同时也可以在一定程度上提高其发光效率。Yao等[71]和Lu等[72]将Sr^{2+}掺杂进$CsPbI_3$钙钛矿量子点中，结果发现，掺杂Sr^{2+}后的钙钛矿量子点在60 d后仍能保持80%以上的发光量子效率，而且具有较好的相位稳定性。从光学性质上来看，Sr^{2+}掺杂钙钛矿量子点的发光效率达到了95%(相比未掺杂的$CsPbI_3$钙钛矿量子点提高了35%以上)，发光寿命从未掺杂时的75 ns缩短至15 ns，这主要是由辐射跃迁速率增大引起的。他们将$CsPbI_3$:Sr^{2+}(掺杂浓度为3.1%)钙钛矿量子点应用于红光LED中，器件获得了最高的亮度值(1250 cd/m^2)，是未掺杂$CsPbI_3$钙钛矿量子点的3倍，同时器件的稳定性也得到了很大提高，如图8(d)～(f)所示。Shen等[73]制备了Zn^{2+}掺杂$CsPbI_3$钙钛矿量子点，$CsPb_{0.64}Zn_{0.36}I_3$钙钛矿的发光量子效率达到了98.5%。通过对掺杂钙钛矿量子点的变温光谱以及缺陷态密度进行测试发现，Zn^{2+}掺杂后提高了$CsPbI_3$钙钛矿量子点的激子结合能，同时减少了缺陷态密度，提高了载流子迁移率。他们将红光$CsPb_{0.64}Zn_{0.36}I_3$钙钛矿量子点应用于红光LED中，发现器件的最大外量子效率达到了15.1%，如图8(g)～图8(i)所示。2019年，Zhao等[74]将Ca^{2+}掺杂到$CsPbI_3$钙钛矿薄膜中制备得到了钙钛矿电池，测试后发现：Ca^{2+}掺杂可以有效提高钙钛矿电池的稳定性，同时可以提高载流子传输速率，降低缺陷态密度；当Ca^{2+}掺杂浓度为0.25%时，可以获得最高的光电转换效率(9.2%)。2019年，Moon等[75]首次通过热注入法合成了$CsYbI_3$钙钛矿量子点，该量子点的发光波长在671 nm处，其发光量子效率为58%。与$CsPbI_3$相比，$CsYbI_3$钙钛矿量子点具有更高的发光稳定性，这主要是由于其具有较大的激子结合能(33 meV)。将其应用于光电探测器件中，测试后发现其外量子效率为5.8%，光响应率为2.4×10^3 A/W，这主要是由于$CsYbI_3$钙钛矿量子点有效地提高了电荷分离和电子传输性能。Mali等[76]将Ba^{2+}掺杂$CsPbI_2Br$钙钛矿薄膜应用于太阳能电池中，结果发现，掺杂之后的钙钛矿电池在300 h后仍能保持92%以上的光电转换效率，且具有很高的热稳定性。

4.4 Bi^{3+}掺杂$CsPbX_3$钙钛矿材料

Bi^{3+}作为Pb^{2+}同周期的相邻离子，可以实现部分掺杂或者全部替代Pb^{2+}，合成新的钙钛矿量子点。同时，Bi^{3+}是一种无毒的金属离子，可以减少对环境的污染，而且Bi^{3+}的成本较低，易于获得。相对于Sn^{2+}来说，Bi^{3+}在空气中不易被氧化，具有良好的稳定性。2017年，本课题组[77]合成了Bi^{3+}掺杂$CsPbCl_3$钙钛矿量子点材料，对其进行分析后发现，当Bi^{3+}的掺杂浓度为8.7%时，掺杂的$CsPbCl_3$钙钛矿量子点不仅具有激子发射光谱，还获得了420～520 nm的宽带发射光谱。这主要是由于钙钛矿导带向Bi^{3+}发生了能量传递，Bi^{3+}实现了$^3P_1\rightarrow{}^1S_0$能级的跃迁。为了制备得到白光LED器件，本课题组合成了Bi^{3+}(8.7%)/Mn^{2+}(2.5%)共掺杂$CsPbCl_3$钙钛矿量子点，最终获得了色纯度较高的白光LED。唐江课题组[78]合成了发光量子效率为19.4%的$Cs_3Bi_2X_9$钙钛矿量子点，如图9(a)～(d)所示。Leng等[79]在室温条件下通过反溶剂法合成了$Cs_3Bi_2X_9$钙钛矿量子点，他们通过改变卤素的种类实现了发光波长从400 nm到550 nm的调控；Leng发现，在合成过程中加入油酸配体可以减少$Cs_3Bi_2X_9$钙钛矿量子点的表面缺陷，使其发光量子效率从原始的0.2%

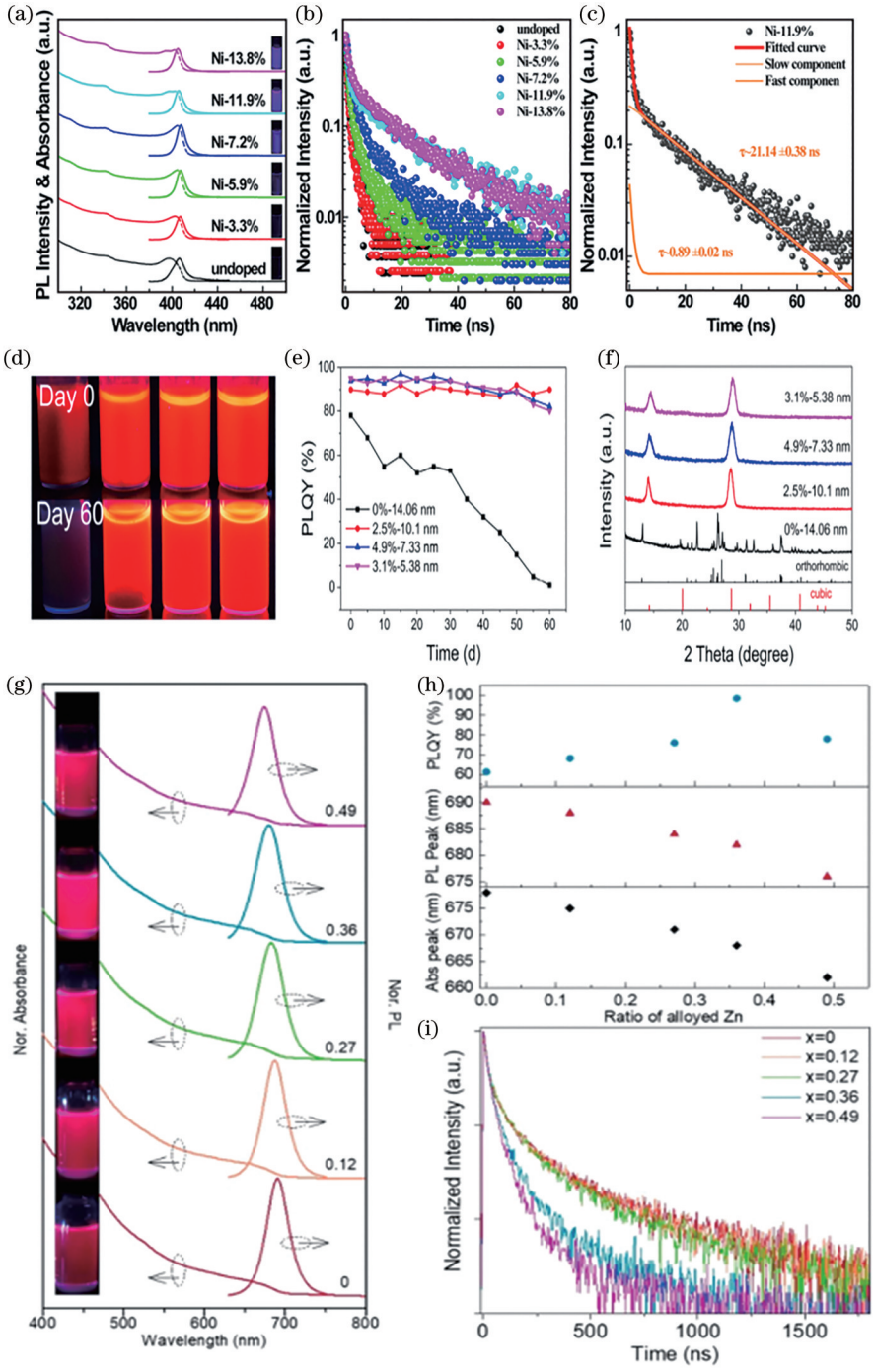

图 8　二价金属离子掺杂 $CsPbX_2$ 钙钛矿的光学性质。(a)～(c) $CsPbCl_3$ 钙钛矿量子点和不同 Ni^{2+} 掺杂 $CsPbCl_3$ 钙钛矿量子点的光致发光光谱、吸收光谱、荧光寿命衰减谱，以及 Ni^{2+} 掺杂 $CsPbCl_3$ 钙钛矿量子点(掺杂浓度为 11.9%)的荧光衰减寿命快慢过程分析[66]；(d)～(f)在 365 nm 紫外光激发下，$CsPbI_3$ 钙钛矿量子点和 Sr^{2+} 掺杂 $CsPbI_3$ 钙钛矿量子点的发光照片、量子效率和 XRD 谱图，SrI_2 的掺杂浓度(物质的量分数)分别为 0%、40% 和 60%[71]；(g)～(i) $CsPbI_3$ 钙钛矿量子点和 Zn^{2+} 掺杂 $CsPbI_3$ 钙钛矿量子点的吸收和发射光谱、发光位置、量子效率以及荧光寿命的变化[73]

Fig. 8　Optical properties of $CsPbX_2$ perovskite doped with divalent metal ions. (a)–(c) PL and absorption spectra and PL decay traces of $CsPbCl_3$ QDs and Ni^{2+}-doped $CsPbCl_3$ QDs under UV (365 nm) illumination, and PL decay trace of Ni^{2+}-doped $CsPbCl_3$ QDs (doping concentration of 11.9%), showing a fast and a slow component[66]; (d)–(f) photos, PLQY, and XRD of undoped and Sr^{2+}-doped $CsPbI_3$ QDs under UV-light (365 nm) irradiation, the doping concentration(molar fraction) of SrI_2 is 0%, 40%, and 60%[71]; (g)–(i) absorption and PL spectra, PL peak, PLQY and decay curves of $CsPbI_3$ QDs and $CsPb_{1-x}Zn_xI_3$ QDs[73]

提高到4.5%，同时可以提高它的发光稳定性。Paternò等[80]通过热注入法合成了$Cs_3Bi_2I_9$钙钛矿纳米晶，并观察到了宽带发射，研究后认为宽带发射来源于激子发射和缺陷态发射的共同作用。为了进一步提高Bi基钙钛矿量子点在蓝光区域的发光量子效率，Leng等[81]采用Cl^-对$MA_3Bi_2Br_9$钙钛矿量子点进行了钝化处理，研究后发现，Cl^-主要存在于$MA_3Bi_2Br_9$钙钛矿量子点的表面，可以有效钝化钙钛矿量子点的表面缺陷，提高发光量子效率。Hu等[82]将Bi^{3+}引入到$CsPbI_3$钙钛矿太阳能电池中，对其进行研究后发现，相对于未掺杂的$CsPbI_3$钙钛矿材料，Bi^{3+}（4%，物质的量分数）掺杂$CsPbI_3$钙钛矿的光电转换效率可以提高到60%以上，同时具有较高的稳定性，168 h后仍能保持68%的光电转换效率。本课题组[83]制备了Bi^{3+}掺杂$FA_{0.83}MA_{0.17}Pb(I_{0.83}Br_{0.17})_3$钙钛矿材料，如图9(e)～(f)所示，对该材料进行研究后发现：Bi^{3+}掺杂可使钙钛矿薄膜的晶界减小、结晶性增强，有利于电子的传输；同时，Bi^{3+}掺杂后电池的开路电压、短路电流和填充因子都有所提高，光电转换效率从未掺杂时的18.3%增加到19.4%，而且其在空气中的稳定性和热稳定性都得到了提高。Liu等[84]将$CsBi_3I_{10}$钙钛矿材料与碳纳米管复合后制备得到了光电探测器，其光响应率可达6.0×10^4 A/W，外量子效率为1.66×10^5%，器件放置

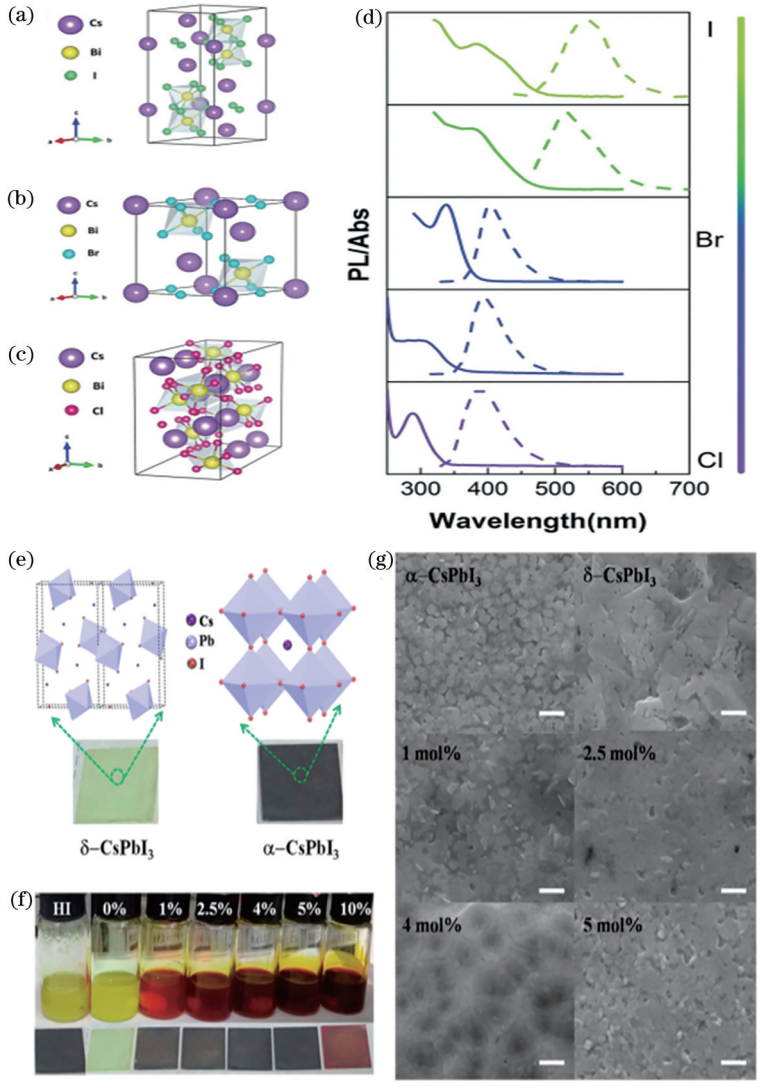

图9　Bi^{3+}掺杂钙钛矿的光电性质。(a)～(d)$Cs_3Bi_2X_9$钙钛矿量子点的晶胞结构以及吸收光谱和光致发光光谱[78]；(e)～(f) δ-$CsPbI_3$和α-$CsPbI_3$钙钛矿的晶体结构以及$CsPb_{1-x}Bi_xI_3$（$0\leqslant x<0.1$）钙钛矿材料的表面形貌和光照图片[80]

Fig. 9　Photoelectric properties of Bi^{3+} doped perovskite. (a)-(d) Unit cell structures and absorption and PL spectra of $Cs_3Bi_2X_9$ perovskite QDs[78]; (e)-(f) crystal structures of δ-$CsPbI_3$ and α-$CsPbI_3$, respectively, and surface morphologies and illumination picture of $CsPb_{1-x}Bi_xI_3$ ($0\leqslant x<0.1$) perovskites[80]

500 h后仍能保持原来的光电响应性能。本课题组[17]合成了$Cs_3Bi_2Br_9$:Eu^{3+}钙钛矿量子点，对其进行研究后发现：通过掺杂拓宽了Bi基钙钛矿量子点的发光波长，同时实现了Eu^{3+}红光发射，解决了其自身红光缺失的问题，并最终将发光效率提高到了42.4%。

4.5　稀土离子(RE^{3+})掺杂钙钛矿材料

稀土离子具有丰富的4f-4f跃迁能级，展现出了从紫外到红外可调的光学性质。本课题组[16]首次将红光发射的Eu^{3+}掺杂进$CsPbCl_3$钙钛矿量子点，通过改变掺杂浓度和反应条件实现了Eu^{3+}发光量子效率超过20%。由第一性原理计算可以得出，稀土离子掺杂$CsPbCl_3$钙钛矿量子点主要出现三种缺陷，即稀土离子占据晶格、Pb^{2+}格位和Cs^{+}格位。通过研究这三种缺陷形成能与费米能级之间的关系发现，不论是在Pb^{2+}丰富的位置，还是在Pb^{2+}稀少的位置，稀土离子占据Pb^{2+}格位的缺陷形成能最低，因此Eu^{3+}最易占据Pb^{2+}格位。随后，本课题组[16]系统地研究了$CsPbCl_3$:Ce^{3+}/Sm^{3+}/Tb^{3+}/Dy^{3+}/Er^{3+}/Yb^{3+}钙钛矿量子点的可见光谱和红外发射光谱，结果发现，在$CsPbCl_3$:Yb^{3+}钙钛矿量子点中，Yb^{3+}掺杂使得钙钛矿材料的光谱范围拓展到近红外区域(1000 nm左右)，且整体的发光量子效率可以达到143%，这主要是由于钙钛矿量子点向稀土离子传递能量的量子剪裁发光的结果。在紫外光激发下，电子从$CsPbCl_3$钙钛矿量子点的价带被激发到导带，之后由于激子复合而发射出蓝光光子。另外，由于$CsPbCl_3$钙钛矿量子点存在与缺陷相关的中间能级，所以导带的电子会同时跃迁到中间缺陷态和Yb^{3+}离子的$^2F_{5/2}$能级，并产生$^2F_{5/2}\rightarrow{}^2F_{7/2}$跃迁；在中间缺陷态的电子会进一步与价带的空穴复合，并将能量传递给另外一个Yb^{3+}，从而发生$^2F_{5/2}\rightarrow{}^2F_{7/2}$跃迁，吸收光谱和发射光谱如图10(a)和图10(b)所示。本课题组[85]进一步更换不同的卤素合成了$CsPbCl_{1.5}Br_{1.5}$:Ce^{3+}，Yb^{3+}钙钛矿量子点，使钙钛矿量子点的带隙与Yb^{3+}的量子剪裁发光能级更加匹配，同时，Ce^{3+}作为中间能级更加有利于能量传递，如图10(c)和图10(d)所示。由这种高效的$CsPbCl_{1.5}Br_{1.5}$:Ce^{3+}，Yb^{3+}钙钛矿量子点组成的太阳能电池凭借量子点优异的量子剪裁发光性能可以与硅太阳能电池相匹配，提高了电池的光电转换效率。本课题组通过研究不同厚度的量子点薄膜发现，当膜厚为230 nm时，光电转换效率为21.5%，开路电压为0.65 V，短路电流为39.5 mA/cm^2，相对光电转换效率增加超过18.8%，且放置700 h后光电转换效率几乎不变。与串联太阳能电池的制备方法相比，本课题组所用方法简单且容易复现。特别值得注意的是，钙钛矿量子点层仅提高了短路电

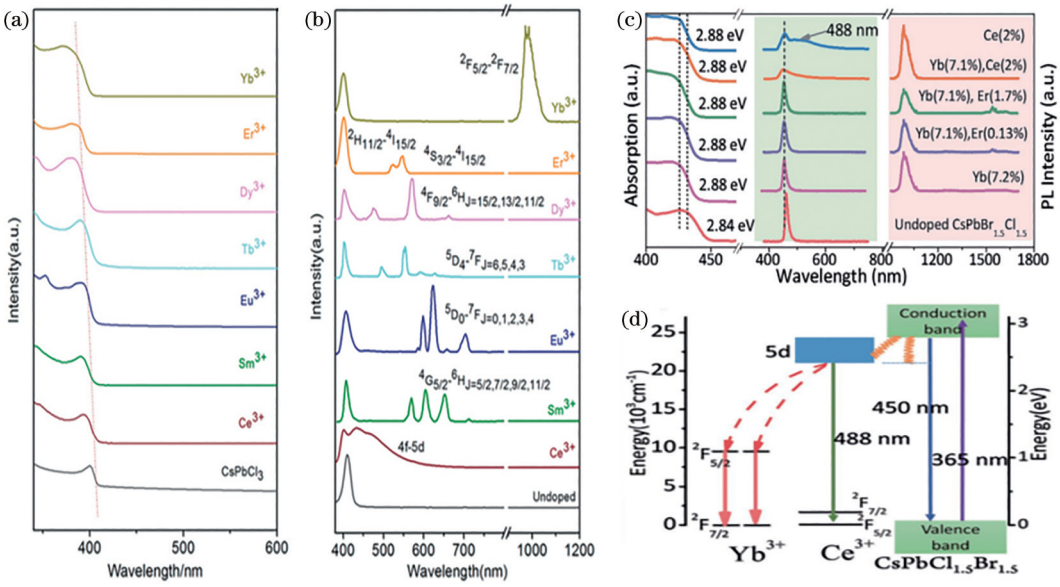

图10　稀土离子(RE^{3+})掺杂钙钛矿材料的光学性质[16,85]。(a)～(c) $CsPbCl_xBr_{3-x}$钙钛矿量子点以及不同稀土离子掺杂$CsPbCl_xBr_{3-x}$钙钛矿量子点的吸收光谱和发射光谱；(d) Yb^{3+}、Ce^{3+}共掺杂$CsPbCl_{1.5}Br_{1.5}$钙钛矿量子点的能量传递示意图

Fig. 10　Optical properties of rare earth ion (RE^{3+}) doped perovskite materials. (a)-(c) Absorption and emission spectra of $CsPbCl_xBr_{3-x}$ and $CsPbCl_xBr_{3-x}$ QDs doped with different lanthanide ions; (d) schematic of energy transfer mechanism in the Yb^{3+}, Ce^{3+} co-doped $CsPbCl_{1.5}Br_{1.5}$ QDs

流，不影响开路电压和填充因子。尽管Yb^{3+}掺杂钙钛矿量子点可以得到146%的量子剪裁发光效率，但与理论值200%相比仍有一定差距。本课题组[33]进一步对钙钛矿纳米晶的带隙和多元稀土离子掺杂进行调控，并将Cr^{3+}掺杂到$CsPbCl_3$:Yb^{3+}，Ce^{3+}钙钛矿量子点材料中，使其整体的发光量子效率达到了188%。这主要是由于Cr^{3+}掺杂$CsPbCl_3$钙钛矿量子点可以减少量子点的表面缺陷，从而有利于向Yb^{3+}传递能量[86]。将该量子点与硅探测器结合，可使该量子点在紫外区域的外量子效率达到70%，极大地拓展了其响应范围(200～1100 nm)。2018年，曾海波课题组[87]将Ce^{3+}掺杂进$CsPbBr_3$钙钛矿量子点中，由于Ce^{3+}与Pb^{2+}具有相似的离子半径，掺杂之后不会引入新的缺陷空位。通过超快瞬态吸收光谱和时间分辨光谱得出，Ce^{3+}掺杂有效增强了发光量子效率。用Ce^{3+}掺杂$CsPbBr_3$钙钛矿量子点制备绿光LED器件，其电致发光外量子效率为4.4%。本课题组[88]在前期研究的基础上采用改进的热注入法合成了Sm^{3+}离子掺杂的$CsPbCl_3$钙钛矿量子点，得到了高效的钙钛矿激子发光和稀土离子窄带发光，最大光致发光量子效率为85%。本课题组进一步使用Sm^{3+}离子掺杂的$CsPbCl_3$钙钛矿量子点作为有源层来制备电致发光LED，实现了钙钛矿和Sm^{3+}离子的电致发光；通过调节Sm^{3+}离子的掺杂浓度，得到了最大亮度为938 cd/m²、外量子效率为1.20%、显色指数为93的单组分白光LED器件。由于稀土离子丰富的4f-4f能级以及从紫外到红外全光谱可调的优势，未来的PeLED有望实现稀土离子全光谱电致发光，从而拓展了LED在显示、照明以及光通信等领域的应用。

稀土掺杂不仅在钙钛矿量子点方面取得了重要进展，还在薄膜器件中具有广阔的应用前景。Demir课题组[89]将Gd^{3+}掺杂到α-$CsPbI_3$钙钛矿薄膜中，掺杂后更加有利于钙钛矿薄膜的成核和晶格的生长。Gd^{3+}掺杂使α-$CsPbI_3$钙钛矿薄膜的稳定性提高了2倍。与$MAPbBr_3$钙钛矿薄膜相比，Nd^{3+}掺杂$MAPbBr_3$钙钛矿薄膜的量子效率提高了6倍，且储存8个月后仍能保持90%以上的发光量子效率。2019年，苏州大学李亮课题组[90]将Yb^{3+}掺杂到$CsPbI_3$钙钛矿薄膜中制备得到了光电转换效率为12.4%的钙钛矿太阳能电池，他们发现，Yb^{3+}掺杂可以提高$CsPbI_3$钙钛矿的容忍因子，提高器件的稳定性，同时可以钝化钙钛矿薄膜，减少缺陷态密度，因此提高了光电转换效率。2019年，北京大学严纯华课题组[91]首次通过在钙钛矿活性层中引入具有氧化还原活性的Eu^{3+}-Eu^{2+}离子对制备了太阳能电池，他们认为Eu^{3+}-Eu^{2+}充当了“氧化还原对”，可在周期性转变中同时氧化Pb^0并减少I^0缺陷。他们制备得到的器件实现了21.52%(太阳能电池公司认证为20.52%)的功率转换效率，并具有显著改善的长期耐久性，在最大功率点跟踪500 h后，这些器件可在一个太阳常数连续光照下保持92%的峰值功率和89%的转换效率，或者在85 ℃下加热1500 h保持91%的原始转换效率。本课题组[92]将Ce^{3+}掺杂进$MAPbI_3$钙钛矿薄膜中，通过对薄膜形貌进行观察发现，随着Ce^{3+}的掺杂，钙钛矿薄膜晶粒尺寸变大，缺陷减少，钙钛矿太阳能电池的光电转换效率从18.5%提升至21.67%。同时，由于Ce^{3+}在紫外区域具有4f-5d吸收，并存在Ce^{3+}/Ce^{4+}氧化还原对，因此可以在很大程度上提高钙钛矿电池在紫外光辐照下和空气中的稳定性。

4.6 其他价态离子掺杂钙钛矿材料

2018年，中山大学匡代彬课题组[93]合成了尺寸为2.8 nm、带隙为1.69 eV的Cs_2PdBr_6钙钛矿量子点。Rana等[94]通过热注入法合成了Fe^{3+}掺杂$CsPbCl_3$钙钛矿量子点，不仅实现了激子的发射(410 nm)，还出现了源于Fe^{3+}的$^4T_1\rightarrow{}^6A_1$能级跃迁的新的红光发射中心(580 nm)。研究证明，Fe^{3+}的发射源于钙钛矿量子点向其传递了能量。2018年，Chen等[95]通过气相沉积法制备得到了Cs_2TiBr_6钙钛矿薄膜，相对于Pb基钙钛矿薄膜，Cs_2TiBr_6钙钛矿薄膜具有高的晶格质量和均匀性以及环境友好性，最终制备得到的钙钛矿太阳能电池的转换效率为3.3%。Lu等[96]合成了Zr^{4+}修饰的$CsPbI_3$钙钛矿量子点，并通过优化Zr^{4+}的浓度实现了90%以上的红光发光量子效率。2020年，Liu等[97]将Rh^{3+}掺杂进$MAPbI_3$钙钛矿薄膜中，对其进行研究后发现：掺杂Rh^{3+}(1%)可以使钙钛矿薄膜晶粒有序生长，同时可以减少钙钛矿薄膜的缺陷；$MAPbI_3$:Rh^{3+}(1%)钙钛矿太阳能电池的光电转换效率为20.71%，几乎没有明显的迟滞效应，在干燥环境中放置500 h仍能保持92%的转换效率。郑州大学的史志锋课题组[98]合成了无铅的$Cs_3Cu_2I_5$钙钛矿量子点，获得了发射位置在445 nm的宽带发光，发光量子效率超过了80%。宽带的发射来源于$Cs_3Cu_2I_5$钙钛矿量子点自身的缺陷态发射，不同于以往钙钛矿量子点的激子复合发射。

表2总结了B位掺杂离子的半径。

表2 金属阳离子的离子半径(B位掺杂Ra)

Table 2 Effective ionic radii of metal ions (B-site doping)

Metal ion	Radius /Å	Metal ion	Radius /Å
Be^{2+}	0.45	Pd^{2+}	0.86
Mg^{2+}	0.72	Pt^{2+}	0.80
Ca^{2+}	1.00	Cu^{2+}	0.73
Sr^{2+}	1.18	Ag^{2+}	0.94
Ba^{2+}	1.35	Zn^{2+}	0.74
Ti^{2+}	0.86	Cd^{2+}	0.95
V^{2+}	0.79	Hg^{2+}	1.02
Cr^{2+}	0.80	Ge^{2+}	0.73
Mn^{2+}	0.83	Sn^{2+}	1.15
Fe^{2+}	0.78	Pb^{2+}	1.19
Co^{2+}	0.75	Sm^{2+}	1.22
Ni^{2+}	0.69	Eu^{2+}	1.17
Dy^{2+}	1.07	Ce^{3+}	1.01
Tm^{2+}	1.03	Pr^{3+}	0.99
Yb^{2+}	1.02	Nd^{3+}	0.98
Np^{2+}	1.10	Sm^{3+}	0.96
Tl^{+}	1.50	Eu^{3+}	0.95
Cu^{+}	0.77	Gd^{3+}	0.9
Ag^{+}	1.15	Dy^{3+}	0.91
Au^{+}	1.37	Er^{3+}	0.89
Au^{3+}	0.85	Tm^{3+}	0.88
Sb^{3+}	0.76	Lu^{3+}	0.86
Bi^{3+}	1.03	Pu^{3+}	1.00
La^{3+}	1.03		

4.7 B位掺杂金属卤素钙钛矿的发展趋势

B位掺杂对金属卤素钙钛矿的光电性能有很大的改善作用,今后的研究中应主要集中在以下几个方面:1)通过B位离子掺杂实现掺杂离子的优异发光,特别是应将稀土发光离子以及过渡金属离子应用于电致发光和光致发光方面;2)B位掺杂可以减少钙钛矿缺陷,提高电子传输效率,增加钙钛矿太阳能电池的光电转换效率;3)在一定程度上减小铅基钙钛矿的毒性,使其更好地应用于实际生产。

5 结束语

钙钛矿材料因具有可调的带隙、高的吸收系数、高的载流子扩散长度和优异的发光特性等优势而在光电探测器、太阳能电池、柔性器件、照明显示器等领域展现出了广阔的应用前景。掺杂作为一种有效改善钙钛矿材料光电特性的方法,可以调节钙钛矿材料的带隙,提高发光量子效率,拓宽吸收和发射波长范围,提高器件的稳定性。尽管如此,掺杂金属卤化物钙钛矿材料还有很多有争议或有待进一步研究清楚的地方,值得进一步探索:

1)尽管掺杂钙钛矿材料已被广泛研究,但对于金属离子掺杂钙钛矿材料来说,特别是非二价金属离子,因其与Pb^{2+}价态不匹配,导致实验加入量与实际掺杂进晶格的量之间的关系尚不清楚,而且离子掺杂位置存在争议,缺乏直接的实验证据,需要更深入地研究。通过对金属离子掺杂的深入研究,可以更好地优化掺杂金属离子的浓度,实现更加高效的能量传递,同时进一步提高钙钛矿本征的光电优越性,使其更好地应用于钙钛矿太阳能电池、光电探测器件以及电致发光LED。

2)尽管铅基钙钛矿材料具有优异的光电特性,但其毒性问题阻碍了其在实际中的广泛应用。虽然近年来有人通过表面修饰在一定程度上解决了铅离子的毒性问题,但并没有从根本上彻底解决该问题。因此,用无毒金属离子替代铅离子成为一种最好的解决办法,然而无铅钙钛矿量子点的发光效率较低,稳定性差,同时易引起缺陷,不利于载流子传输,用其制备得到的光电器件的性能通常不佳。特别是锡基钙钛矿材料,尽管它可以拓宽吸收范围以及实现红外发射,但其易被氧化,阻碍了它在实际中的应用。因此,寻找一种高效的无铅钙钛矿材料对于以后的实际应用至关重要。

3)稳定性对于钙钛矿材料至关重要。掺杂虽然可以在一定程度上改善钙钛矿材料的空气稳定性,但由于钙钛矿材料固有的结构性质,其紫外稳定性、湿度稳定性、热稳定性以及光照稳定性仍面临巨大挑战。将钙钛矿材料与其他稳定性高的基质材料进行复合,例如与玻璃基材料、聚合物材料、金属框架材料等复合,可以在不影响钙钛矿材料本征光电特性的同时大幅提高其整体稳定性。

参 考 文 献

[1] Seth S, Samanta A. A facile methodology for engineering the morphology of $CsPbX_3$ perovskite nanocrystals under ambient condition[J]. Scientific Reports, 2016, 6: 37693.

[2] Sun S B, Yuan D, Xu Y, et al. Ligand-mediated synthesis of shape-controlled cesium lead halide perovskite nanocrystals via reprecipitation process at room temperature[J]. ACS Nano, 2016, 10(3): 3648-3657.

[3] Liang Z Q, Zhao S L, Xu Z, et al. Shape-controlled synthesis of all-inorganic $CsPbBr_3$ perovskite nanocrystals with bright blue emission[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2016, 8(42): 28824-28830.

[4] Udayabhaskararao T, Kazes M, Houben L, et al. Nucleation, growth, and structural transformations of perovskite nanocrystals[J]. Chemistry of Materials, 2017, 29(3): 1302-1308.

[5] Kojima A, Teshima K, Miyasaka T, et al. Novel photoelectrochemical cell with mesoscopic electrodes sensitized by lead-halide compounds (2)[EB/OL].[2020-12-30]. https://iopscience.iop.org/article/10.1149/MA2007-02/8/352.

[6] Stranks S D, Eperon G E, Grancini G, et al. Electron-hole diffusion lengths exceeding 1 micrometer in an organometal trihalide perovskite absorber[J]. Science, 2013, 342(6156): 341-344.

[7] Dong Q F, Fang Y J, Shao Y C, et al. Solar cells, electron-hole diffusion lengths > 175 μm in solution-grown $CH_3NH_3PbI_3$ single crystals[J]. Science, 2015, 347(6225): 967-970.

[8] Herz L M. Charge-carrier mobilities in metal halide perovskites: fundamental mechanisms and limits[J]. ACS Energy Letters, 2017, 2(7): 1539-1548.

[9] Xing G C, Mathews N, Sun S Y, et al. Long-range balanced electron- and hole-transport lengths in organic-inorganic $CH_3NH_3PbI_3$[J]. Science, 2013, 342(6156): 344-347.

[10] Shi D, Adinolfi V, Comin R, et al. Low trap-state density and long carrier diffusion in organolead trihalide perovskite single crystals[J]. Science, 2015, 347(6221): 519-522.

[11] Schmidt L C, Pertegás A, González-Carrero S, et al. Nontemplate synthesis of $CH_3NH_3PbBr_3$ perovskite nanoparticles[J]. Journal of the American Chemical Society, 2014, 136(3): 850-853.

[12] Protesescu L, Yakunin S, Bodnarchuk M I, et al. Nanocrystals of cesium lead halide perovskites ($CsPbX_3$, X = Cl, Br, and I): novel optoelectronic materials showing bright emission with wide color gamut[J]. Nano Letters, 2015, 15(6): 3692-3696.

[13] Li X M, Wu Y, Zhang S L, et al. $CsPbX_3$ quantum dots for lighting and displays: room-temperature synthesis, photoluminescence superiorities, underlying origins and white light-emitting diodes[J]. Advanced Functional Materials, 2016, 26(15): 2435-2445.

[14] Lin K B, Xing J, Quan L N, et al. Perovskite light-emitting diodes with external quantum efficiency exceeding 20 per cent[J]. Nature, 2018, 562(7726): 245-248.

[15] Luo J J, Wang X M, Li S R, et al. Efficient and stable emission of warm-white light from lead-free halide double perovskites[J]. Nature, 2018, 563(7732): 541-545.

[16] Pan G C, Bai X, Yang D W, et al. Doping lanthanide into perovskite nanocrystals: highly improved and expanded optical properties[J]. Nano Letters, 2017, 17(12): 8005-8011.

[17] Ding N, Zhou D L, Pan G C, et al. Europium-doped lead-free $Cs_3Bi_2Br_9$ perovskite quantum dots and ultrasensitive Cu^{2+} detection[J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2019, 7(9): 8397-8404.

[18] Parobek D, Roman B J, Dong Y T, et al. Exciton-to-dopant energy transfer in Mn-doped cesium lead halide perovskite nanocrystals[J]. Nano Letters, 2016, 16(12): 7376-7380.

[19] Dong Y R, Zeng P, Yu Y, et al. Perovskites: trivalent-neodymium additive modulated $MAPbBr_3$ perovskite nucleation and growth: ultrawide processing window for one-step fabrication of efficient light-emitting perovskites[J]. Advanced Electronic Materials, 2020, 6(3): 2070015.

[20] Zhang Q, Su R, Liu X F, et al. High-quality whispering-gallery-mode lasing from cesium lead halide perovskite nanoplatelets[J]. Advanced Functional Materials, 2016, 26(34): 6238-6245.

[21] Zhu Z Y, Yang Q Q, Gao L F, et al. Solvent-free mechanosynthesis of composition-tunable cesium lead halide perovskite quantum dots[J]. The Journal of Physical Chemistry Letters, 2017, 8(7): 1610-1614.

[22] Hu Q S, Li Z, Tan Z F, et al. Rare earth ion-doped $CsPbBr_3$ nanocrystals[J]. Advanced Optical Materials, 2018, 6: 1700864.

[23] Liu H W, Wu Z N, Gao H, et al. One-step preparation of cesium lead halide $CsPbX_3$ (X=Cl, Br, and I) perovskite nanocrystals by microwave irradiation[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2017, 9(49): 42919-42927.

[24] Tsai P C, Chen J Y, Ercan E, et al. Uniform luminous perovskite nanofibers with color-tunability and improved stability prepared by one-step core/shell electrospinning[J]. Small, 2018, 14(22): e1704379.

[25] Song Z L, Bi W B, Zhuang X M, et al. Low-temperature electron beam deposition of Zn-SnO_x for stable and flexible perovskite solar cells[J]. Solar RRL, 2020, 4(2): 1900266.

[26] Hills-Kimball K, Nagaoka Y, Cao C, et al. Synthesis of formamidinium lead halide perovskite nanocrystals through solid-liquid-solid cation exchange [J]. Journal of Materials Chemistry C, 2017, 5(23): 5680-5684.

[27] Motta C, El-Mellouhi F, Sanvito S. Exploring the cation dynamics in lead-bromide hybrid perovskites [J]. Physical Review B, 2016, 93(23): 235412.

[28] Kubicki D J, Prochowicz D, Hofstetter A, et al. Phase segregation in Cs^{-}, Rb^{-} and K-doped mixed-cation $(MA)_x(FA)_{1-x}PbI_3$ hybrid perovskites from solid-state NMR[J]. Journal of the American Chemical Society, 2017, 139(40): 14173-14180.

[29] Zhang X L, Liu H, Wang W G, et al. Hybrid perovskite light-emitting diodes based on perovskite nanocrystals with organic-inorganic mixed cations[J]. Advanced Materials, 2017, 29(30): 1606405.

[30] Himchan C, Joo S K, Christoph W, et al. High-efficiency polycrystalline perovskite light-emitting diodes based on mixed cations [J]. ACS Nano, 2018, 12: 2883-2892.

[31] Xu B, Wang W G, Zhang X L, et al. Bright and efficient light-emitting diodes based on MA/Cs double cation perovskite nanocrystals[J]. Journal of Materials Chemistry C, 2017, 5(25): 6123-6128.

[32] Chen C, Wu Y, Liu L, et al. Interfacial engineering and photon downshifting of $CsPbBr_3$ nanocrystals for efficient, stable, and colorful vapor phase perovskite solar cells[J]. Advanced Science, 2019, 6(11): 1802046.

[33] Zhou D L, Sun R, Xu W, et al. Impact of host composition, codoping, or tridoping on quantum-cutting emission of ytterbium in halide perovskite quantum dots and solar cell applications[J]. Nano Letters, 2019, 19(10): 6904-6913.

[34] Zhai Y, Bai X, Pan G C, et al. Effective blue-violet photoluminescence through lanthanum and fluorine ions co-doping for $CsPbCl_3$ perovskite quantum dots [J]. Nanoscale, 2019, 11(5): 2484-2491.

[35] Fang Z S, He H P, Gan L, et al. Understanding the role of lithium doping in reducing nonradiative loss in lead halide perovskites[J]. Advanced Science, 2018, 5(12): 1800736.

[36] Li S, Shi Z F, Zhang F, et al. Sodium doping-enhanced emission efficiency and stability of $CsPbBr_3$ nanocrystals for white light-emitting devices[J]. Chemistry of Materials, 2019, 31(11): 3917-3928.

[37] Liu F, Jiang J K, Zhang Y H, et al. Near-infrared emission from tin-lead (Sn-Pb) alloyed perovskite quantum dots by sodium doping[J]. Angewandte Chemie, 2020, 132(22): 8499-8502.

[38] Liu Y N, Pan G C, Wang R, et al. Considerably enhanced exciton emission of $CsPbCl_3$ perovskite quantum dots by the introduction of potassium and lanthanide ions[J]. Nanoscale, 2018, 10(29): 14067-14072.

[39] Nam J K, Chai S U, Cha W, et al. Potassium incorporation for enhanced performance and stability of fully inorganic cesium lead halide perovskite solar cells[J]. Nano Letters, 2017, 17(3): 2028-2033.

[40] Liu C, Fan J, Li H, et al. Highly efficient perovskite solar cells with substantial reduction of lead content [J]. Scientific Reports, 2016, 6: 35705.

[41] Linaburg M R, McClure E T, Majher J D, et al. $Cs_{1-x}Rb_xPbCl_3$ and $Cs_{1-x}Rb_xPbBr_3$ solid solutions: understanding octahedral tilting in lead halide perovskites[J]. Chemistry of Materials, 2017, 29(8): 3507-3514.

[42] Song Y H, Choi S H, Park W K, et al. A highly efficient and stable green-emitting mesoporous silica (MP)-$(Cs_{0.4}Rb_{0.6})PbBr_3$ perovskite composite for application in optoelectronic devices[J]. New Journal of Chemistry, 2017, 41(23): 14076-14079.

[43] Zhao Z Y, Xu W, Pan G C, et al. Enhancing the exciton emission of $CsPbCl_3$ perovskite quantum dots by incorporation of Rb^{+} ions[J]. Materials Research Bulletin, 2019, 112: 142-146.

[44] Chen H Y, Maiti S, Son D H. Doping location-dependent energy transfer dynamics in Mn-doped CdS/ZnS nanocrystals[J]. ACS Nano, 2012, 6(1): 583-591.

[45] Yuan X, Ji S H, de Siena M C, et al. Photoluminescence temperature dependence, dynamics, and quantum efficiencies in Mn^{2+}-doped $CsPbCl_3$ perovskite nanocrystals with varied dopant concentration [J]. Chemistry of Materials, 2017, 29(18): 8003-8011.

[46] Yuan X, Zheng J J, Zeng R S, et al. Thermal stability of Mn^{2+} ion luminescence in Mn-doped core-shell quantum dots[J]. Nanoscale, 2014, 6(1): 300-307.

[47] Arunkumar P, Gil K H, Won S, et al. Colloidal organolead halide perovskite with a high Mn solubility limit: a step toward Pb-free luminescent quantum dots[J]. The Journal of Physical Chemistry Letters, 2017, 8(17): 4161-4166.

[48] Huang G G, Wang C L, Xu S H, et al. Postsynthetic doping of $MnCl_2$ molecules into preformed $CsPbBr_3$

perovskite nanocrystals via a halide exchange-driven cation exchange[J] Advanced Materials, 2017, 29 (29): 1700095.

[49] Liu H W, Wu Z N, Shao J R, et al. $CsPb_xMn_{1-x}Cl_3$ perovskite quantum dots with high Mn substitution ratio[J]. ACS Nano, 2017, 11(2): 2239-2247.

[50] Pan G C, Bai X, Xu W, et al. Impurity ions codoped cesium lead halide perovskite nanocrystals with bright white light emission toward ultraviolet-white light-emitting diode[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2018, 10(45): 39040-39048.

[51] Su B B, Molokeev M S, Xia Z G, et al. Mn^{2+}-based narrow-band green-emitting Cs_3MnBr_5 phosphor and the performance optimization by Zn^{2+} alloying[J]. Journal of Materials Chemistry C, 2019, 7(36): 11220-11226.

[52] Liu W Y, Lin Q L, Li H B, et al. Mn^{2+}-doped lead halide perovskite nanocrystals with dual-color emission controlled by halide content[J]. Journal of the American Chemical Society, 2016, 138(45): 14954-14961.

[53] Zhang X L, Cao W Y, Wang W G, et al. Efficient light-emitting diodes based on green perovskite nanocrystals with mixed-metal cations[J]. Nano Energy, 2016, 30: 511-516.

[54] Vegard L. Die konstitution der mischkristalle und die raumfüllung der atome[J]. Zeitschrift Für Physik, 1921, 5(1): 17-26.

[55] Vitoreti A B, Agouram S, de la Fuente M S, et al. Study of the partial substitution of Pb by Sn in Cs-Pb-Sn-Br nanocrystals owing to obtaining stable nanoparticles with excellent optical properties[J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2018, 122 (25): 14222-14231.

[56] van der Stam W, Geuchies J J, Altantzis T, et al. Highly emissive divalent-ion-doped colloidal $CsPb_{1-x}M_xBr_3$ perovskite nanocrystals through cation exchange[J]. Journal of the American Chemical Society, 2017, 139(11): 4087-4097.

[57] Jellicoe T C, Richter J M, Glass H F J, et al. Synthesis and optical properties of lead-free cesium tin halide perovskite nanocrystals[J]. Journal of the American Chemical Society, 2016, 138(9): 2941-2944.

[58] Deng J D, Wang H R, Xun J, et al. Room-temperature synthesis of excellent-performance $CsPb_{1-x}Sn_xBr_3$ perovskite quantum dots and application in light emitting diodes [J]. Materials & Design, 2020, 185: 108246.

[59] Wang Y, Zou R, Chang J, et al. Tin-based multiple quantum well perovskites for light-emitting diodes with improved stability[J]. The Journal of Physical Chemistry Letters, 2019, 10(3):453-459.

[60] Wang H C, Wang W, Tang A C, et al. High-performance $CsPb_{1-x}Sn_xBr_3$ perovskite quantum dots for light-emitting diodes[J]. Angewandte Chemie, 2017, 56(44): 13650-13654.

[61] Li N, Zhu Z L, Li J W, et al. Inorganic $CsPb_{1-x}Sn_xIBr_2$ for efficient wide-bandgap perovskite solar cells[J]. Advanced Energy Materials, 2018, 8 (22): 1800525.

[62] Wang A F, Yan X X, Zhang M, et al. Controlled synthesis of lead-free and stable perovskite derivative Cs_2SnI_6 nanocrystals via a facile hot-injection process [J]. Chemistry of Materials, 2016, 28(22): 8132-8140.

[63] Zhang H D, Zhu L D, Cheng J, et al. Photoluminescence characteristics of Sn^{2+} and Ce^{3+}-doped Cs_2SnCl_6 double-perovskite crystals[J]. Materials, 2019, 12(9): 1501.

[64] Tan Z F, Li J H, Zhang C, et al. Highly efficient blue-emitting Bi-doped Cs_2SnCl_6 perovskite variant: photoluminescence induced by impurity doping[J]. Advanced Functional Materials, 2018, 28(29): 1801131.

[65] Song J, Li J, Li X, et al. Quantum dot light-emitting diodes based on inorganic perovskite cesium lead halides ($CsPbX_3$)[J]. Advanced Materials, 2015, 27 (44): 7162-7167.

[66] Yong Z J, Guo S Q, Ma J P, et al. Doping-enhanced short-range order of perovskite nanocrystals for near-unity violet luminescence quantum yield[J]. Journal of the American Chemical Society, 2018, 140(31): 9942-9951.

[67] Sun Z G, Wu Y, Wei C T, et al. Suppressed ion migration in halide perovskite nanocrystals by simultaneous Ni^{2+} doping and halogen vacancy filling [J]. Chinese Optics, 2021, 14(1): 77-86.
孙智国, 吴晔, 魏昌庭, 等. Ni^{2+}掺杂和卤素空位填充协同抑制$CsPbBr_3$纳米晶体中的离子迁移[J]. 中国光学, 2021, 14(1): 77-86.

[68] Bi C H, Wang S X, Li Q, et al. Thermally stable copper (Ⅱ)-doped cesium lead halide perovskite quantum dots with strong blue emission[J]. The Journal of Physical Chemistry Letters, 2019, 10(5): 943-952.

[69] Cai T, Yang H J, Hills-Kimball K, et al. Synthesis of all-inorganic Cd-doped $CsPbCl_3$ perovskite nanocrystals with dual-wavelength emission[J]. The Journal of

Physical Chemistry Letters, 2018, 9(24): 7079-7084.

[70] Behera R, Das Adhikari S, Dutta S K, et al. Blue-emitting $CsPbCl_3$ nanocrystals: impact of surface passivation for unprecedented enhancement and loss of optical emission[J]. The Journal of Physical Chemistry Letters, 2018, 9(23): 6884-6891.

[71] Yao J S, Ge J, Wang K H, et al. Few-nanometer-sized alpha-$CsPbI_3$ quantum dots enabled by strontium substitution and iodide passivation for efficient red-light emitting diodes[J]. Journal of the American Chemical Society, 2019, 141(5): 2069-2079.

[72] Lu M, Zhang X, Zhang Y, et al. Simultaneous strontium doping and chlorine surface passivation improve luminescence intensity and stability of $CsPbI_3$ nanocrystals enabling efficient light-emitting devices[J]. Advanced Materials, 2018, 30(50): e1804691.

[73] Shen X Y, Zhang Y, Kershaw S V, et al. Zn-alloyed $CsPbI_3$ nanocrystals for highly efficient perovskite light-emitting devices[J]. Nano Letters, 2019, 19(3): 1552-1559.

[74] Zhao H, Xu J, Zhou S J, et al. Preparation of tortuous 3D γ-$CsPbI_3$ films at low temperature by CaI_2 as dopant for highly efficient perovskite solar cells[J]. Advanced Functional Materials, 2019, 29(27): 1808986.

[75] 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): e1901716.

[76] Mali S S, Patil J V, Hong C K. Hot-air-assisted fully air-processed barium incorporated $CsPbI_2Br$ perovskite thin films for highly efficient and stable all-inorganic perovskite solar cells[J]. Nano Letters, 2019, 19(9): 6213-6220.

[77] Shao H, Bai X, Cui H, et al. White light emission in Bi^{3+}/Mn^{2+} ion co-doped $CsPbCl_3$ perovskite nanocrystals [J]. Nanoscale, 2018, 10(3): 1023-1029.

[78] Leng M Y, Yang Y, Zeng K, et al. All-inorganic bismuth-based perovskite quantum dots with bright blue photoluminescence and excellent stability[J]. Advanced Functional Materials, 2017, 28(1): 1704446.

[79] Leng M Y, Chen Z W, Yang Y, et al. Lead-free, blue emitting bismuth halide perovskite quantum dots [J]. Angewandte Chemie, 2016, 128(48): 15236-15240.

[80] Paternò G M, Mishra N, Barke A J, et al. Broadband defects emission and enhanced ligand Raman scattering in 0D $Cs_3Bi_2I_9$ colloidal nanocrystals[J]. Advanced Functional Materials, 2019, 29(1): 1805299.

[81] Leng M Y, Yang Y, Chen Z W, et al. Surface passivation of bismuth-based perovskite variant quantum dots to achieve efficient blue emission[J]. Nano Letters, 2018, 18(9): 6076-6083.

[82] Hu Y Q, Bai F, Liu X B, et al. Bismuth incorporation stabilized α-$CsPbI_3$ for fully inorganic perovskite solar cells[J]. ACS Energy Letters, 2017, 2(10): 2219-2227.

[83] Chen C, Liu D, Zhang B X, et al. Carrier interfacial engineering by bismuth modification for efficient and thermoresistant perovskite solar cells[J]. Advanced Energy Materials, 2018, 8: 1703659.

[84] Liu Z, Dai S L, Wang Y, et al. Photoresponsive transistors based on lead-free perovskite and carbon nanotubes[J]. Advanced Functional Materials, 2020, 30: 1906335.

[85] Zhou D L, Liu D L, Pan G C, et al. Cerium and ytterbium codoped halide perovskite quantum dots: a novel and efficient downconverter for improving the performance of silicon solar cells[J]. Advanced Materials, 2017, 29(42): 1704149.

[86] Ding N, Xu W, Zhou D L, et al. Extremely efficient quantum-cutting Cr^{3+}, Ce^{3+}, Yb^{3+} tridoped perovskite quantum dots for highly enhancing the ultraviolet response of silicon photodetectors with external quantum efficiency exceeding 70%[J]. Nano Energy, 2020, 78: 105278.

[87] Yao J S, Ge J, Han B N, et al. Ce^{3+}-doping to modulate photoluminescence kinetics for efficient $CsPbBr_3$ nanocrystals based light-emitting diodes[J]. Journal of the American Chemical Society, 2018, 140(10): 3626-3634.

[88] Sun R, Lu P, Zhou D L, et al. Samarium-doped metal halide perovskite nanocrystals for single-component electroluminescent white light-emitting diodes[J]. ACS Energy Letters, 2020, 5(7): 2131-2139.

[89] Guvenc C M, Yalcinkaya Y, Ozen S, et al. Gd^{3+}-doped α-$CsPbI_3$ nanocrystals with better phase stability and optical properties[J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2019, 123(40): 24865-24872.

[90] Wang M, Deng K M, Meng L X, et al. Bifunctional ytterbium (Ⅲ) chloride driven low-temperature synthesis of stable α-$CsPbI_3$ for high-efficiency inorganic perovskite solar cells[J]. Small Methods, 2019, 4(2): 1900652.

[91] Wang L G, Zhou H P, Hu J N, et al. A Eu^{3+}-Eu^{2+} ion redox shuttle imparts operational durability to Pb-I perovskite solar cells[J]. Science, 2019, 363 (6424): 265-270 .

[92] Song Z L, Xu W, Wu Y J, et al. Incorporating of lanthanides ions into perovskite film for efficient and stable perovskite solar cells[J]. Small, 2020, 16(40): e2001770.

[93] Zhou L, Liao J F, Huang Z G, et al. All-inorganic lead-free Cs_2PdX_6 (X=Br, I) perovskite nanocrystals with single unit cell thickness and high stability[J]. ACS Energy Letters, 2018, 3(10): 2613-2619.

[94] Rana P J, Swetha T, Mandal H, et al. Energy transfer dynamics of highly stable Fe^{3+} doped $CsPbCl_3$ perovskite nanocrystals with dual-color emission[J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2019, 123(27): 17026-17034.

[95] Chen M, Ju M G, Carl A D, et al. Cesium titanium (Ⅳ) bromide thin films based stable lead-free perovskite solar cells[J]. Joule, 2018, 2(3): 558-570.

[96] Lu M, Guo J, Sun S Q, et al. Bright $CsPbI_3$ perovskite quantum dot light-emitting diodes with top-emitting structure and a low efficiency roll-off realized by applying zirconium acetylacetonate surface modification[J]. Nano Letters, 2020, 20(4): 2829-2836.

[97] Liu W, Liu N J, Ji S L, et al. Perfection of perovskite grain boundary passivation by rhodium incorporation for efficient and stable solar cells[J]. Nano-Micro Letters, 2020, 12(1): 119.

[98] Wang L T, Shi Z F, Ma Z Z, et al. Colloidal synthesis of ternary copper halide nanocrystals for high-efficiency deep-blue light-emitting diodes with a half-lifetime above 100 H[J]. Nano Letters, 2020, 20(5): 3568-3576.