

激光与光电子学进展

钙钛矿材料在热载流子太阳能电池中的研究进展

陈舒涵, 刘晓春*, 王丽娜, 弓爵**

电子科技大学材料与能源学院, 四川 成都 611731

摘要 热载流子弛豫过程中的能量损失是限制太阳能电池器件效率进一步提升的主要因素。近年来, 研究人员提出基于热载流子能量利用的光伏器件概念, 旨在热载流子弛豫到能带边缘之前将其能量收集利用。相较于传统半导体, 钙钛矿材料具有更缓慢的热载流子弛豫速率, 具备实现热载流子太阳能电池的潜力。首先介绍了热载流子太阳能电池的主要结构, 总结了钙钛矿材料在热载流子弛豫过程和有效提取方面的研究进展, 并探讨了目前合适的热载流子提取材料, 最后对钙钛矿材料在热载流子太阳能电池中的发展方向进行了展望。

关键词 热载流子; 热载流子提取; 钙钛矿; 时间分辨; 太阳能电池

中图分类号 TM914.4; TB34

文献标志码 A

DOI: 10.3788/LOP230819

Research Progress of Perovskite Materials in Hot Carrier Solar Cells

Chen Shuhan, Liu Xiaochun*, Wang Lina, Gong Jue**

*School of Materials and Energy, University of Electronic Science and Technology of China,
Chengdu 611731, Sichuan, China*

Abstract The energy loss in the process of hot carrier relaxation is the main factor limiting the further improvement of the efficiency of solar cells. In recent years, researchers have proposed the concept of photovoltaic devices based on the energy utilization of hot carriers, aiming at collecting and utilizing the energy of hot carriers before they relax to the edge of the energy band. Compared with traditional semiconductors, perovskite materials have a slower hot carrier relaxation rate and have the potential to realize hot-carrier solar cells. This review first introduces the main structures of hot carrier solar cells, then summarizes the research progress of perovskite materials in the hot carrier relaxation process and effective extraction, and discusses the current suitable hot carrier extraction materials. Finally, the development direction of perovskite materials in hot carrier solar cells is prospected.

Key words hot carrier; hot carrier extraction; perovskite; time resolution; solar cell

1 引言

单结太阳能电池的光电转换效率(PCE)主要由吸收材料的带隙能量决定, 其中能量较低的光子不被材料吸收产生光生载流子, 而能量较高的光子激发载流子跃迁到高能级, 其快速弛豫到带隙边能级, 多余的能量以热量形式散失, 无法被有效的利用。这种条件下单结太阳能电池所能达到的理论最高能量转换效率被称为肖克利-奎伊瑟(SQ)极限, 约为 33%^[1]。为了突破现有的光伏效率极限, 研究者们提出了第三代太阳能电池的概念, 其理念是在可接受的成本下显著

提高 PCE, 如串联太阳能电池^[2]、上/下转换太阳能电池^[3]、多激子产生太阳能电池^[4]、热载流子太阳能电池^[5](HCSC)等。HCSC 是目前被广泛关注的高效率太阳能电池之一。热载流子是受到光激发后产生的高于带边能量的载流子, 比 SQ 极限中利用的带边载流子具有更高的能量或者温度^[6]。HCSC 在概念上由简单的薄膜结构组成, 通过减少甚至防止载流子热化过程中的能量损失, 有效收集和利用热载流子超过带边的能量, 从而增加器件外部电路中的电压或者电流, 实现 PCE 的大幅提升。对于理想的 HCSC 来说, 若是将所有的热载流子能量收集利用, 则其 PCE 在 1 个标准

收稿日期: 2023-03-08; 修回日期: 2023-03-16; 录用日期: 2023-03-22; 网络首发日期: 2023-04-01

基金项目: 国家自然科学基金青年基金(52202216, 62104027)、博士后科学基金面上项目(2020M683281)、四川省自然科学基金青年科学基金项目(2023NSFSC0962)

通信作者: *xiaochun@uestc.edu.cn; **jgong@uestc.edu.cn

太阳光条件下可以达到 66% 左右,在更大载流子浓度条件下甚至接近 85%^[7]。

以 ABX₃ 化学结构 [A= 甲胺离子 (CH₃NH₃⁺, MA⁺)、甲脒离子 (CH₂NH₂NH₃⁺, FA⁺)、Cs⁺, B=Pb²⁺、Sn²⁺, X=Cl⁻、Br⁻、I⁻] 为主的钙钛矿材料作为新型半导体材料,凭借其优异的光电特性、简易的制备条件以及低廉的综合成本等优势,已经在太阳能光伏^[8-9]、发光二极管^[10-12]、光电探测器^[13-15]等光电技术领域大放异彩。尤其是在光伏领域,从 2009 年第一批 PCE 为 3.8%^[16]的钙钛矿太阳能电池问世以来,仅十多年发展,目前实验室中 PCE 已经达到了 25.7%^[17]。与此同时,与传统的有机、无机半导体中飞秒 (fs) 尺度的热载流子弛豫过程相比^[18-19],钙钛矿材料独特的材料晶体结构特性赋予了其不同的声子模式,包含了有机阳离子的振动、[PbX₆]⁴⁻八面体的亚晶格振动、有机阳离子和八面体之间的相互振动等模式,从而表现出独特的热载流子冷却行为^[20-24]。近年来,越来越多的研究报道了钙钛矿材料中缓慢的热载流子弛豫现象和超长的热载流子传输距离^[25-27],对钙钛矿中热载流子的冷却机理也有了更进一步的探索^[28-33]。更长的热载流子寿

命和更快的热载流子传输对于 HCSC 的构建来说至关重要,进一步发掘钙钛矿材料热载流子方面的潜力有望提高钙钛矿太阳能电池的效率,实现 SQ 极限的超越^[34]。目前,对于热载流子的弛豫过程和冷却机制仍然存在较大的争议,热载流子的提取利用仍待开发,钙钛矿材料在 HCSC 器件方向的研究亟需梳理。

本文主要介绍了钙钛矿材料为应用于 HCSC 器件方向的研究进展,总结梳理了各种不同钙钛矿材料作为 HCSC 吸收层的优势及物理机制,然后总结归纳了用于提取钙钛矿材料中热载流子的方法,最后对钙钛矿 HCSC 器件面临的机遇和挑战进行了展望。

2 热载流子太阳能电池的基本结构

传统的太阳能电池在光照下,吸光层产生光生载流子,其在漂移和扩散作用下传输至空间电荷区两端,随后根据能级差向低能量状态转移,通过电子空穴传输层将载流子输运至两侧电极,其结构示意图如图 1(a)^[35]所示。为了有效利用热载流子弛豫过程中损失的能量,需要对 HCSC 器件结构进行相应的设计。理想情况下的 HCSC 结构类似于传统的薄膜太阳

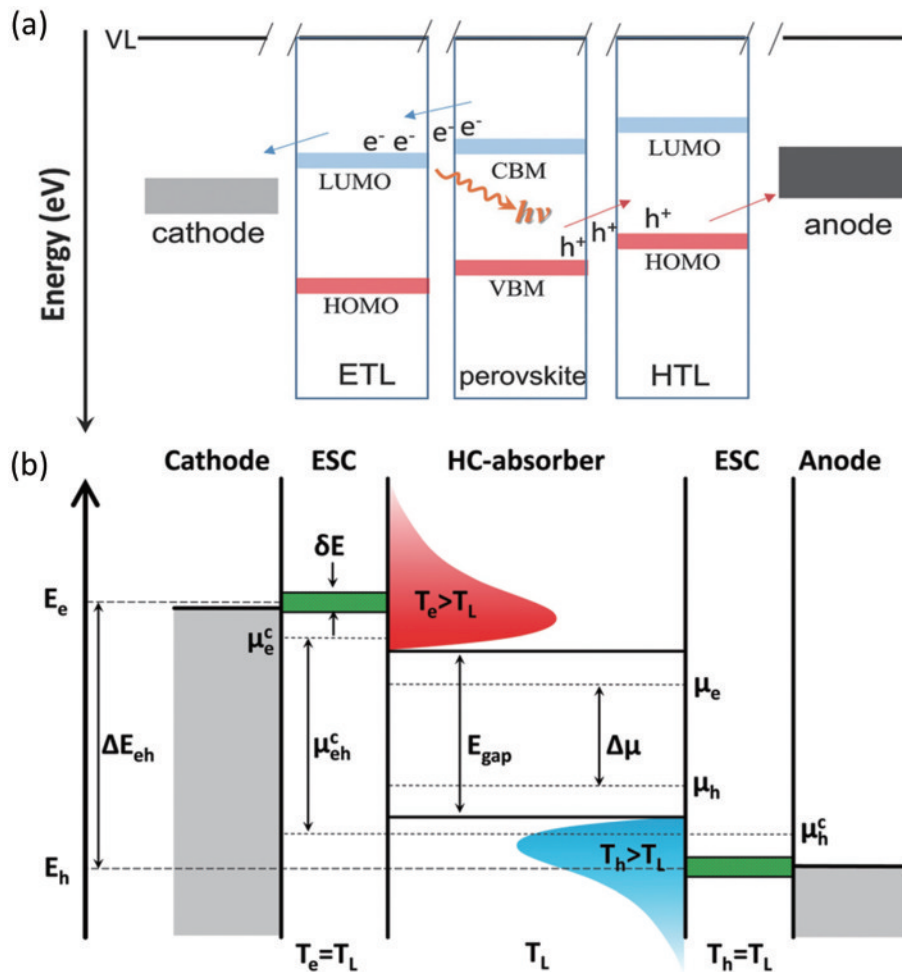


图 1 太阳能电池器件结构示意图。(a)传统太阳能电池能级结构示意图^[35];(b)理想的热载流子太阳能电池器件结构原理示意图^[36]
Fig. 1 Schematic diagram of solar cell structures. (a) Schematic diagram of traditional solar cell energy level structure^[35]; (b) schematic diagram of ideal hot-carrier solar cell device structure^[36]

能电池,由热载流子吸收材料(HCA)、能量选择接触层(ESC)和电极构成,如图 1(b)^[36]所示。HCA 吸收高能光子后,价带电子跃迁到导带高能级,形成热载流子,其经过与晶格交换能量的热化和能量弛豫过程,最终温度与晶格相同达到平衡。ESC 则是在热载流子弛豫过程完成前,对 HCA 中热载流子进行有效提取,以此达到利用热载流子过剩能量的目的。在此经典的 HSCS 器件结构中,ESC 不同于普通太阳能电池中的载流子提取层,理想情况下它的能级位于吸收材料导带价带内,被设计为具有一定能量选择性的窄带通特性:即提取具有一定能量的热载流子,然后阻挡其余能量的载流子,使其在 HCA 材料中通过载流子间的多粒子俄歇加热等过程进一步重组热载流子能量分布,形成新的热载流子持续被 ESC 提取利用。由此,HCA 需要具备相对缓慢的热载流子弛豫或者冷却速率,使热载流子可以长时间保持在一个相对高能级,确保热载流子提取过程能够高效进行。此外,HCA 材料还需要具有较强的多粒子作用界面,以保证能量分布重组效应能够高效快速的发生。ESC 材料本身也需要优异的电荷提取能力,并对其进行合理的带通和能级设计,能够减少能量损失,提升整体效率。

3 热载流子吸收材料

与传统半导体材料中迅速的热载流子冷却相比,钙钛矿材料本身热载流子寿命较长,具备在热载流子弛豫调控领域的优势,进一步探索减缓钙钛矿材料热载流子冷却的方法至关重要。表 1 展示了部分传统半导体材料和钙钛矿材料中的热载流子冷却寿命和对应的探测方法。目前,钙钛矿中热载流子缓慢冷却的起源和机理研究仍然比较零散复杂,包含热声子瓶颈^[30,37-38]、俄歇加热效应^[39]、大极化子效应^[40]和本征声子瓶颈^[37]等多种机理。钙钛矿材料的丰富体系也为研究提供了多元化的材料,包括有机无机钙钛矿薄膜^[41-44]、钙钛矿纳米晶体^[44-46]、双钙钛矿^[47]、量子阱^[48]、二维钙钛矿^[49-50]等。本节主要围绕体相的 3D 钙钛矿薄膜材料、钙钛矿量子阱材料以及低维的钙钛矿纳米晶材料叙述目前钙钛矿作为 HCA 的研究进展。此外,由于热载流子弛豫过程非常迅速,对于其中热载流子动力学的研究主要依托于超快激光-泵浦技术的光谱技术^[51-52]。主要通过对带边能级瞬态吸收漂白信号的形成过程和高能带尾进行分析,分别得到热载流子从高能级弛豫到带边能级的过程以及被激发后不同时刻的热载流子能量分布情况。

表 1 传统半导体材料与钙钛矿材料中热载流子的寿命对比

Table 1 Comparison list of hot carrier lifetime in traditional semiconductor materials and perovskite materials

Material	Excess energy /eV	Time constants /ps	Characterization technique	Temporal resolution /fs	Ref.
CdSe nanorods solution	1.1	0.8	TRPL	300	[53]
GaAs film	1.7	2	TA	150	[29]
CdS microplate	0.65	0.6	TRPL	170	[54]
InN film	2.4	10	TA	300	[55]
MAPbI ₃ film	1.5	60	TA	150	[29]
FAPbI ₃ film	1.55	30	TA	150	[30]
CsPbI ₃ film	0.8	10	TA	150	[56]
MAPbBr ₃ film	0.7	0.8	TA	150	[31]
MAPbBr ₃ nanocrystal	0.7	32	TA	150	[31]
FAPbI ₃ nanocrystal	1.45	40	TA	100-120	[57]

Notes: TRPL means time resolved photoluminescence, TA means transient absorption.

3.1 3D 体相钙钛矿薄膜

以有机无机杂化为主的钙钛矿 3D 体相薄膜材料本身在太阳能光伏器件中得到了广泛的研究,并且实现了较高的 PCE。针对热载流子器件的应用,研究领域也对 3D 体相薄膜材料中的热载流子动力学进行了广泛的研究,以期待能够基于现有的钙钛矿薄膜材料体系进一步推动热载流子器件的发展。2013 年,Stranks 等^[58]首次报道了在甲胺铅碘卤化钙钛矿(MAPbI₃)薄膜中的热载流子动力学测试结果。他们采用瞬态吸收光谱探测 MAPbI₃ 多晶薄膜中的基态漂白信号,从观测到的带边缘漂白瞬态吸收信号的缓慢

上升进一步证实了热空穴从较深的价带态弛豫到带边缘的热载流子弛豫过程。最终测得在 3.1 eV 泵浦能量激发条件下,MAPbI₃ 多晶薄膜中的热载流子寿命约为 0.4 ps (弛豫到 300 K),比大多数已报道的有机半导体更慢(100 fs)。2016 年,Sum 等^[59]的后续工作对 MAPbI₃ 多晶薄膜进行了进一步研究,发现导带附近的能级也有类似热空穴带边缘缓慢上升和带内衰减的漂白信号,这表明热电子具有一定缓慢的冷却过程,测得其弛豫时间在 0.4 ps 左右。以上工作证实了铅基卤化物钙钛矿中热空穴和热电子具备相对平衡的弛豫寿命,显然能够更好地保证热空穴和热电子的双向提取,

对其在 HCSC 中的应用具有重要的意义。在不同的光照强度下,热载流子动力学也有明显差异。Chen 等^[60]通过改变泵浦光激发强度证实了热载流子的冷却速率与初始载流子密度有关,研究报道,当泵浦通量增加到 $340 \mu\text{J}\cdot\text{cm}^{-2}$ 时,MAPbI_{3-x}Cl_x 薄膜中的热载流子冷却更

慢,达到 10 ps,在瞬态吸收漂白信号中的高能带尾显著延长,如图 2(a) 所示。该项工作也进一步确认了钙钛矿材料在俄歇加热机制方面和热载流子能量分布重组效应方面的优势。

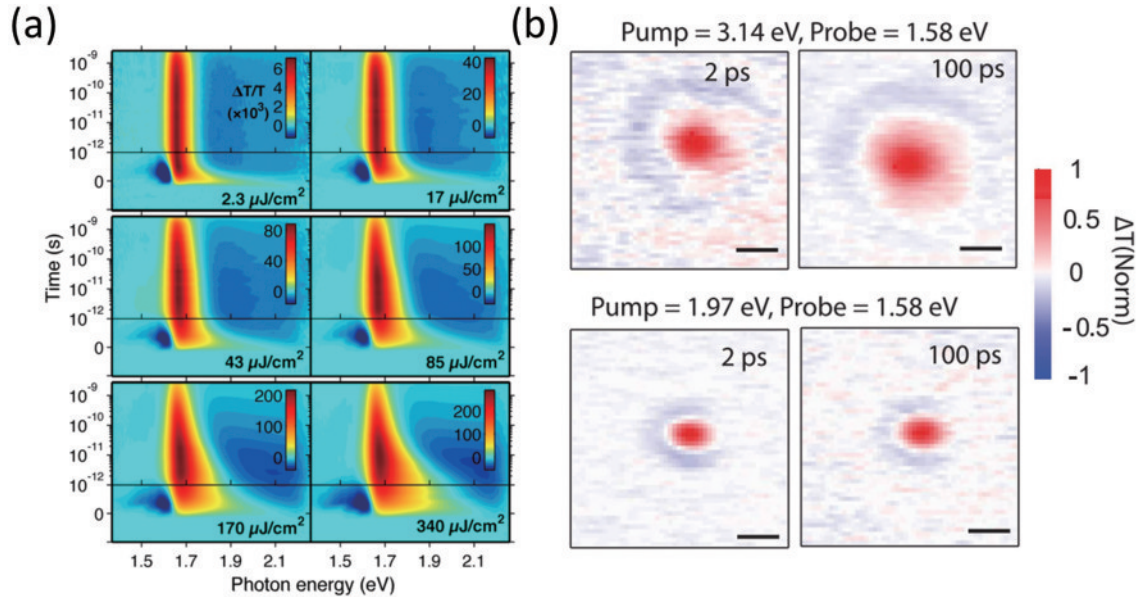


图 2 3D 钙钛矿类型。(a) 不同激发强度下的 MAPbI_{3-x}Cl_x 薄膜瞬态吸收光谱图^[60]; (b) 时空分辨光谱技术探测所得 MAPbI₃ 薄膜中热载流子的长距离扩散成像图^[25]

Fig. 2 3D perovskite type. (a) Transient absorption spectra of MAPbI_{3-x}Cl_x film under different excitation intensities^[60]; (b) long-distance diffusion imaging of hot carriers in MAPbI₃ thin film measured by time-space resolved spectroscopy^[25]

另有研究者深入探究了有机无机杂化卤化物钙钛矿多晶薄膜中热载流子的传输能力。2017 年,Guo 等^[25]将原子力显微镜与瞬态吸收光谱和时间分辨发光光谱技术相结合,实现了高空间分辨下的高灵敏度时间分辨光谱成像,观察到 MAPbI₃ 薄膜中热载流子的长程传输现象(600 nm),且在初始阶段存在不同寻常的超快热载流子弹道输运过程。图 2(b) 展示了时空分辨光谱技术测得的 MAPbI₃ 薄膜中的热载流子扩散成像。钙钛矿薄膜中热载流子的输运特性,为其在器件结构中实现异质界面间的有效提取提供了保障。2021 年,在新型的双钙钛矿结构 Cs₂AgBiBr₆ 中,Zhang 等^[26]也发现了较高的热载流子迁移率。利用光学泵浦-太赫兹探测光谱,观察到 Cs₂AgBiBr₆ 双钙钛矿结构中光激发热载流子后,在前 3 ps 内热载流子相较于带边载流子表现出反常的高瞬态迁移率,并且其传输长度超过 200 nm。此外,频率分辨光电导率测量表明,热载流子的高迁移率源于动量散射的减少,即载流子-声子耦合强度减小导致散射概率减小。进一步通过泵浦-泵浦-太赫兹探测光谱技术,将热载流子与带边载流子分离单独观察,发现其高瞬态迁移率产生的原理主要是基于热空穴的准弹道传输效应。在双钙钛矿结构中,第一导带中窄小的能量范围限制了热电子的能量分布,而价带结构则没有这样的限制。这种电子能

量与空穴能量的不对称分布为热空穴提供了有利的准弹道传输条件。

3.2 量子阱形式

借鉴传统半导体的量子阱结构^[61-62],研究者在钙钛矿结构中设计具有极薄的有机屏障的多量子阱(MQW)结构,形成级联吸收层,从而限制载流子与声学声子的耦合,可以显著降低热载流子的冷却速度。2021 年,Maity 等^[63]利用三个能量级联的 CsPbBr₃ 钙钛矿层,层间间隔 5 nm 的 2,9-二甲基-4,7-联苯-1,10-邻二氮杂菲(BCP)有机势垒,形成非对称 MQW 结构。超快瞬态吸收光谱实验结果表明,级联能带结构的热电子定向传输,导致热载流子延迟平衡,从而实现了热载流子弛豫寿命的延长,达到 40 ps,如图 3(a) 所示。同时由于级联结构对热电子与空穴之间的自然解耦,与低维钙钛矿结构相比,这些非对称量子阱的热载流子冷却时间增加了 1.5 个数量级。更进一步地,Ruddlesden-Popper(RP)结构的层状二维钙钛矿材料,因其具有更好的稳定性和光电特性也成为光电领域的研究热点^[64-66]。RP 钙钛矿中交替的无机八面体层和有机阳离子层形成了 Z 维(薄膜截面纵向)强限制的天然 MQW 结构,其中半导体无机层作为势阱,而绝缘有机层作为势垒。在这种结构中,钙钛矿层与间隔有机层的不同极化特性引起介电限制效应,可能会强烈

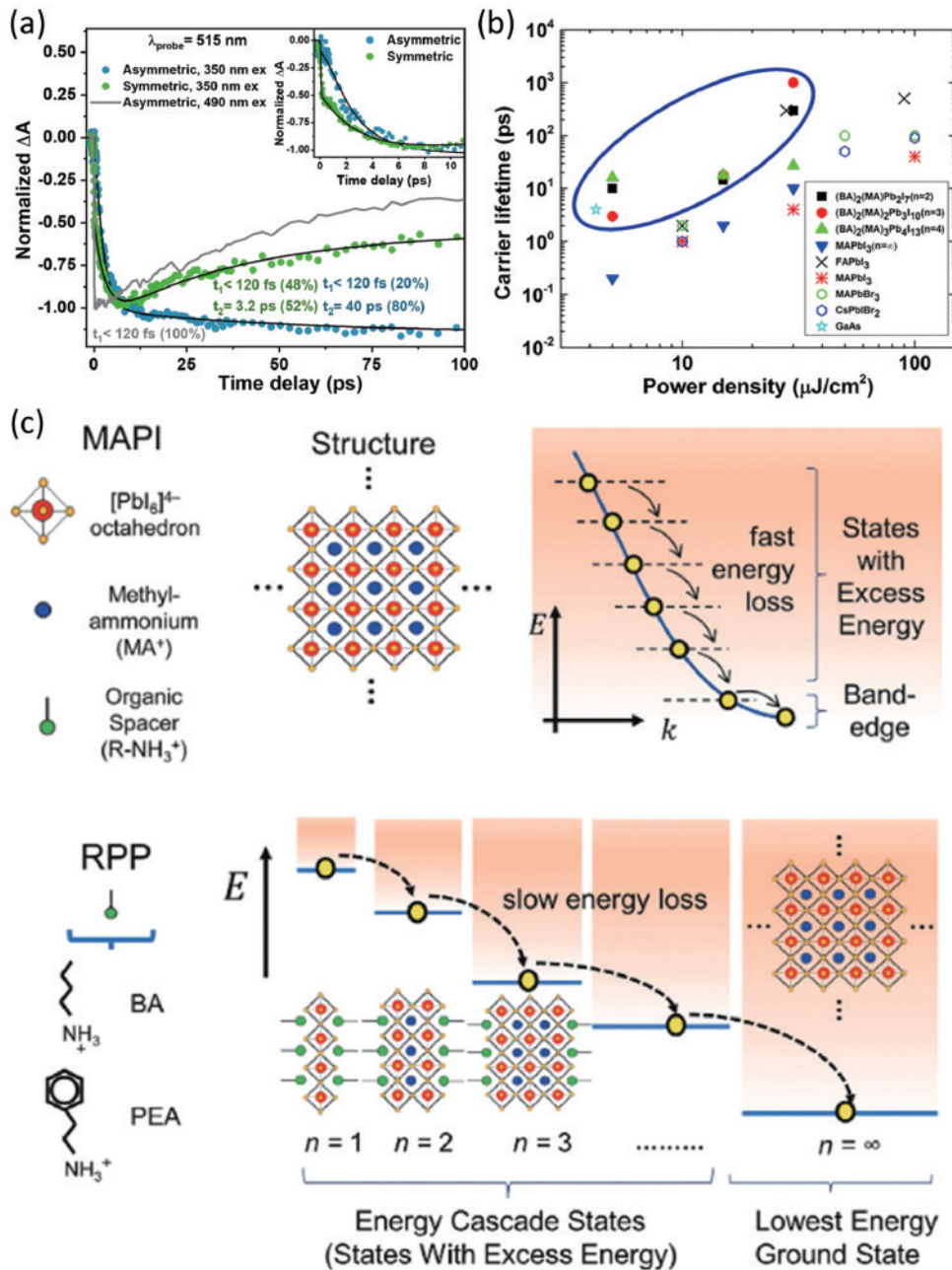


图3 量子阱类型。(a)对称和非对称MQW的归一化瞬态吸收动力学曲线图^[63]；(b)不同层数量子阱的热载流子冷却寿命^[67]；(c)MAPbI₃和RP钙钛矿中热载流子能量的主要损失路径示意图^[68]。
Fig. 3 Quantum well type. (a) Normalized transient absorption kinetic curves for symmetric and asymmetric MQW^[63]; (b) hot carrier cooling lifetime of quantum wells with different layers^[67]; (c) schematic diagram of the main loss paths of hot-carrier energy in MAPbI₃ and RP perovskite^[68]

影响热载流子的弛豫过程。此外,由于不同晶格和有机分子导致“混合声子”的存在,受限声子可以向上转换为光学声子,也会呈现更强的热声子瓶颈效应。Jia等^[67]的工作表明,在 $(\text{BA})_2(\text{MA})_{n-1}\text{Pb}_n\text{I}_{3n+1}$ ($\text{BA}:\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{NH}_3^+$), $n=2$ 和3的多量子阱中,热声子瓶颈效应显著增强。具体来说, $n=3$ 的样品展现出了约1000 ps的热载流子弛豫寿命(热弛豫到300 K),比对应的3D薄膜样品长了10倍的寿命,如图3(b)所示。除纯二维钙钛矿,Ramesh等^[68]在2022年报道了一种RP钙钛矿混相结构,可以提供一套自组装的、原位带

隙可调的量子阱态,其空间结构特点是较薄的层叠相(低 n)到较厚的层叠相(高 n)过渡。传统3D钙钛矿中热载流子主要通过光学声子散射迅速弛豫到能带边缘,但在该混合相RP钙钛矿薄膜中,热载流子通过能量级联一步步缓慢地向低能量的量子阱基态弛豫,将热载流子能量损失机制从声子发射转变为能量级联,如图3(c)所示。这种类似高能态载流子临时存储的方法有效抵消了直接提取载流子带来的能量损失,保留更多的过剩能量。Ramesh等制备的PEAMAPbI₃ ($\text{PEA}:\text{C}_8\text{H}_8\text{NH}_3^+$)和BAMAPbI₃的热载流子平均寿命

分别为 40 ps 和 7 ps, 与 MAPbI₃(0.3 ps) 相比, 弛豫速度延缓了 2 个数量级。

3.3 纳米晶

纳米结构由于存在量子限域效应和固有声子瓶颈等效效应, 对热载流子动力学有显著的延缓效果^[69-70]。在钙钛矿薄膜热载流子动力学机理研究的基础上, 领域内对钙钛矿纳米晶体中的热载流子动力学也进行了深入的探究。

2017 年, Li 等^[31]提出钙钛矿纳米晶体对于提取热载流子的更有优势, 其团队研究发现 MAPbBr₃ 钙钛矿纳米晶由于其表面效应, 具有更强的声子瓶颈效应, 有效阻断了与热载流子转移过程相竞争的快速弛豫路径如俄歇过程和缺陷捕获等, 因而能够提升热载流子提取和转移效率。与此同时, 与多晶薄膜相比, 利用瞬态吸收光谱技术测得 MAPbBr₃ 纳米晶热载流子冷却时间大约慢了 2 个数量级, 而初始热载流子温度增大了约 3 倍。其研究进一步确认了由小尺寸带来的更强的

量子限域效应使得纳米晶的能级劈裂, 进一步减缓了热载流子的冷却。同时在低泵浦功率激发条件下, 钙钛矿纳米晶弛豫过程受固有声子瓶颈机制主导, 在高泵浦功率激发条件下, 俄歇加热效应变得显著, 能够进一步减缓热载流子的弛豫过程。

2019 年, Chen 等^[43]报道了由于无机阳离子 Cs⁺ 没有偶极矩, 减小了极化子的产生概率, 从而抑制载流子-声子耦合。与有机-无机杂化的甲胺(MA)或甲脒(FA)基的钙钛矿纳米晶相比, CsPbX₃ 纳米晶具有较慢的热载流子弛豫速率, 达到了亚皮秒量级, 如图 4(a) 所示。Verma 等^[71]研究发现通过对纯 Pb 体系纳米晶进行部分 Sn 替换之后, 减弱了载流子与金属-碘化物键之间的载流子声子耦合作用, 同时增大了光学声子分支和声学声子分支之间的间隙, 减缓了热载流子冷却速率。随着 Sn 含量的增加, 实现了热载流子寿命的显著延长, 如图 4(b) 所示。

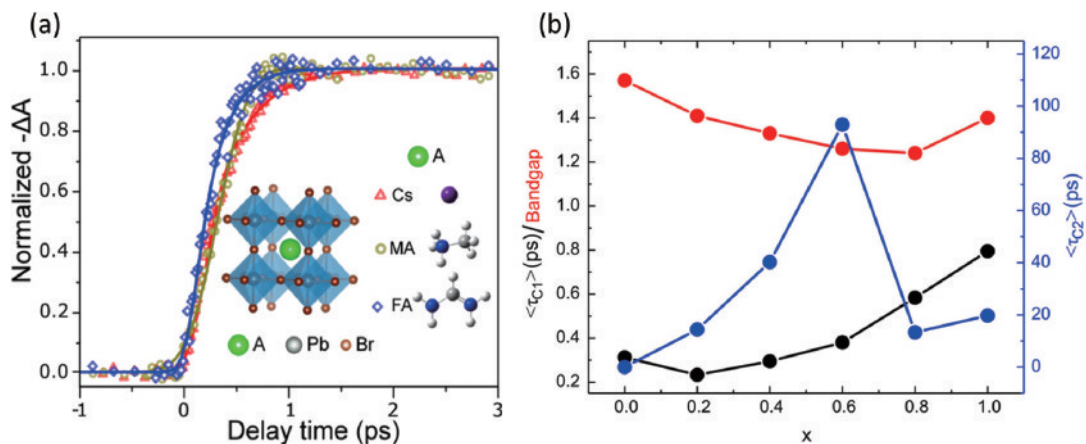


图 4 纳米晶类型。(a) 不同阳离子纳米晶的漂白信号形成动力学曲线^[43]; (b) 双指数拟合所得 MAPb_{1-x}Sn_xI₃ 的热载流子 τ_{C1} 和载流子 τ_{C2} 平均冷却时间和带隙^[71]

Fig. 4 Nanocrystalline type. (a) Formation kinetics of the bleaching signal for perovskite nanocrystals with different cations^[43]; (b) average cooling time for hot carriers τ_{C1} and cooling carriers τ_{C2} and the bandgap obtained by double exponential fitting to the cooling curves of MAPb_{1-x}Sn_xI₃ perovskite^[71]

目前对于不同钙钛矿材料中热载流子的缓慢冷却已经有了很广泛的研究, 但对于其冷却机理的讨论仍然充满争议。大多数报道都表明了载流子-声子耦合作用在热载流子缓慢冷却过程中的重要性。对于同一钙钛矿材料来说, 晶格尺寸减小导致量子限域效应增强, 从而引起能级劈裂, 减少了热载流子的带内弛豫路径, 减缓了热载流子的冷却。而对于不同的钙钛矿材料, 不同元素的离子特性、偶极矩、声子振动模式上的差别也会引起热载流子冷却时间的改变。无机钙钛矿中较少的极化子, 抑制了载流子-声子耦合, 比有机钙钛矿具有更短的热载流子冷却时间。热载流子冷却过程越缓慢, 就有更多时间实现其传输和提取, 因此进一步优化钙钛矿材料的热载流子寿命至关重要。

4 能量选择性接触层的选择

理想情况中的 HCSC 还需要通过 ESC 从器件中有效地提取热载流子。热载流子提取过程与其弛豫冷却过程相竞争, 因此必须非常迅速。此外, HCA 的厚度通常会限制在热载流子输运距离范围内, ESC 材料需要与 HCA 界面具有良好的耦合匹配。理想的 ESC 是具有窄导带/价带的宽带隙材料, 它只提取在非常窄的能量范围的热载流子, 超过这个范围所有的载流子都被反射回 HCA。这样的选择性提取可以保护热载流子在接触中不与冷载流子混合, 从而减少提取过程中的熵增。目前, 对于 ESC 材料的选择仍然有很大的争议, 尤其是对于获取热载流子是否应该以牺牲冷载流子为代价也众说纷纭^[45]。目前, 针对钙钛矿材料热

载流子材料,已有许多研究报道了热载流子的成功提取。

2017年, Li等^[31]首次观测到了钙钛矿 MAPbBr₃ 纳米晶薄膜中热载流子的高效提取。他们选择电子带宽较窄的有机分子 4,7-二苯基-1,10-菲啰啉 (Bphen) 作为能量选择性热电子提取层。利用瞬态吸收光谱技术,定量测定了热载流子的准平衡分布随时间演化的

过程,如图 5(a)所示。对比发现,在 Bphen 存在的情况下,从归一化的瞬态吸收光谱中可以看到,MAPbBr₃ 纳米晶带边基态漂白信号的高能尾部出现明显的收缩,如图 5(b)所示。进一步从温度拟合结果可以看到,添加 Bphen 后,光激发后的初始热载流子温度在 200 fs 内从 1300 K 降至 450 K,证实了热载流子被有效提取,如图 5(c)所示。

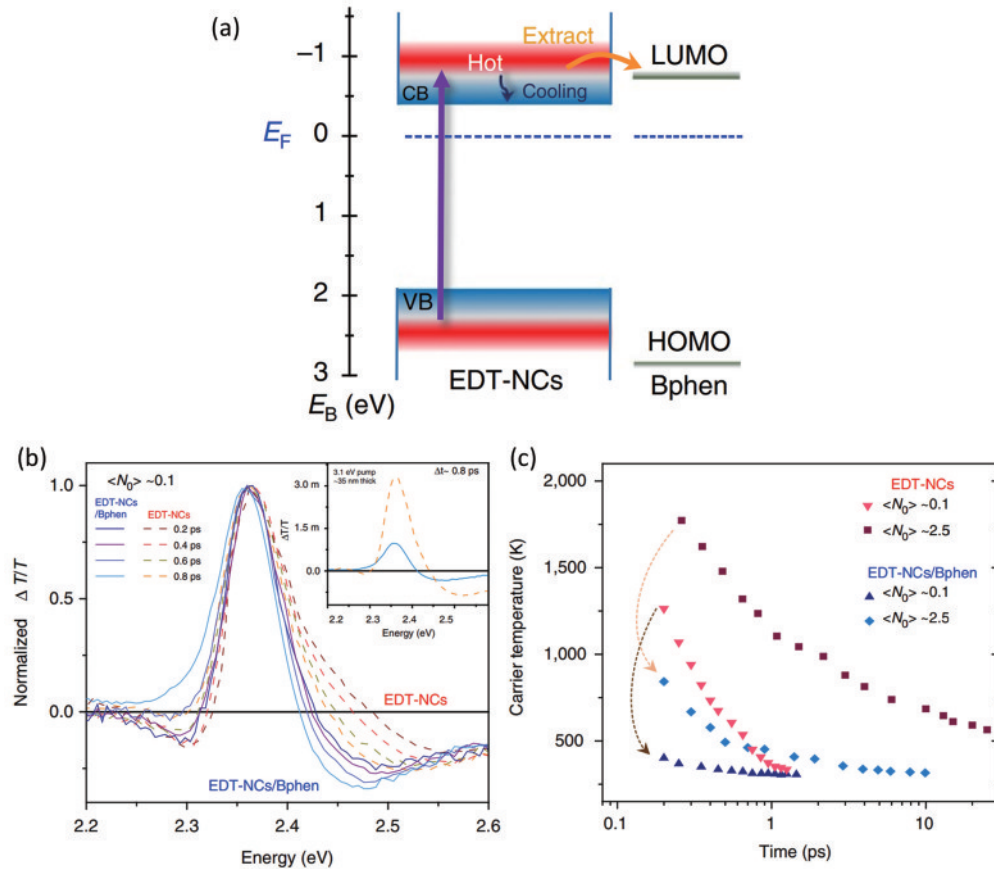


图 5 热电子提取^[31]。(a) MAPbBr₃ 纳米晶与 Bphen 间的能级对应图及热载流子冷却与热载流子提取的竞争; (b) MAPbBr₃ 纳米晶薄膜在有 Bphen 提取层下的归一化瞬态吸收光谱对比; (c) 有无 Bphen 提取层的 MAPbBr₃ 纳米晶薄膜热载流子温度的时间演变

Fig. 5 Hot electron extraction^[31]. (a) Energy level diagram of MAPbBr₃ nanocrystals with Bphen and the competition between hot carrier cooling and hot carrier extraction; (b) comparison of normalized transient absorption spectra of MAPbBr₃ nanocrystalline film with and without Bphen extraction layer; (c) temporal evolution of hot carrier temperature for MAPbBr₃ nanocrystalline film with or without Bphen extraction layer

类似地, 2018年, Shen等^[56]利用聚 3-己基取代聚噻吩 (Poly(3-hexylthiophene-2,5-diyl), P3HT) 提取了 CsPbBr₃ 薄膜中的热载流子。P3HT 存在的情况下, 钙钛矿瞬态吸收光谱高能带尾在极短的 0.3 ps 时间内近乎消失, 验证了 P3HT 对热载流子的有效提取作用, 如图 6(a) 所示。2019年, Dursun等^[72]对比了 spiro-OMeTAD (空穴传输层) 和 TiO₂ (电子传输层) 对 MAPbI₃ 薄膜热载流子的提取作用, 发现 spiro-OMeTAD 对热空穴的提取更为明显, 如图 6(b) 所示。结合密度泛函理论计算结果, MAPbI₃ 的深层能级表现出电子离域特征, 与位于 MAPbI₃ 表面的 spiro-

OMeTAD 分子的价带电荷有显著重叠。因此, spiro-OMeTAD 很容易从 MAPbI₃ 的深层能级中提取出热空穴。

除了使用瞬态吸收光谱探究热载流子动力学, Sarkar等^[73]利用时间分辨太赫兹光谱 (TRTS) 技术, 研究 CsPbBr₃ 纳米晶与苯醌 (BQ) 分子 (电子受体) 或吩噻嗪 (PTZ) 分子 (空穴受体) 之间的超快热载流子转移过程, 其能级排列如图 7(a) 所示。TRTS 谱利用太赫兹作为探测光, 因其光子能量较小, 对应于热载流子在能带内部弛豫的能级差或者对应的耦合声子的能量, 因此 TRTS 可以直接探测到热载流子的行为过

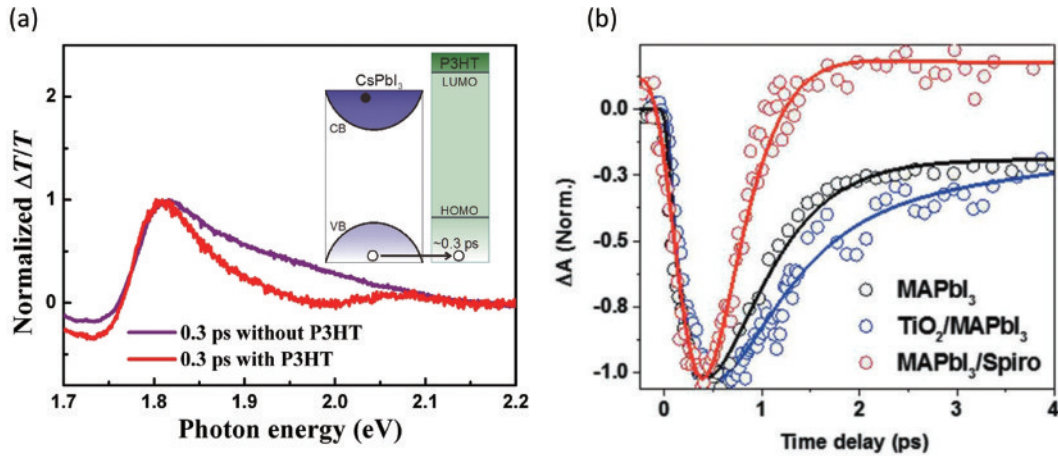


图6 热空穴提取。(a)0.3 ps时间延迟下,有无P3HT分子的CsPbI₃归一化瞬态吸收光谱^[56]; (b) MAPbI₃、TiO₂-MAPbI₃、MAPbI₃-spiro-OMeTAD的漂白信号动力学^[72]

Fig. 6 Hot hole extraction. (a) Normalized transient absorption spectra of CsPbI₃ in the presence and absence of P3HT molecules at a time delay of 0.3 ps^[56]; (b) kinetic curves at the bleaching peak of MAPbI₃, TiO₂-MAPbI₃, and MAPbI₃-spiro-OMeTAD^[72]

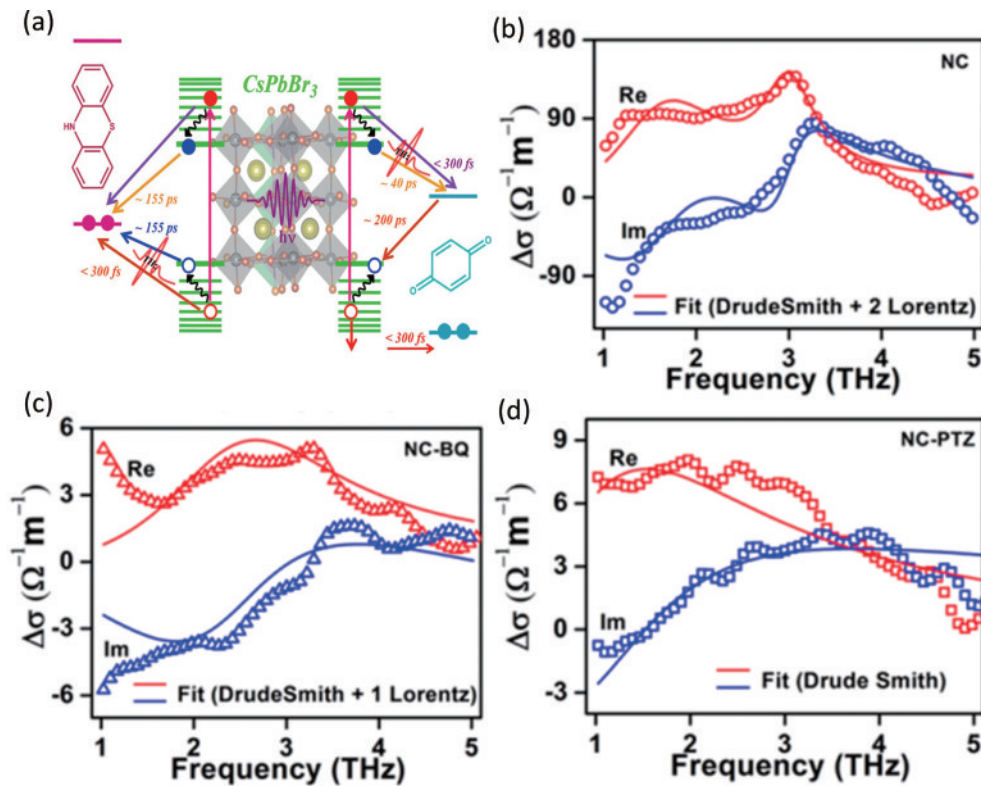


图7 热载流子提取^[73]。(a) CsPbBr₃和BQ、PTZ分子的能级排列图; (b) CsPbBr₃纳米晶, (c) CsPbBr₃-BQ, (d) CsPbBr₃-PTZ的声子振动模式对电导率谱的贡献, 红点为真实电导率, 蓝点为添加洛伦兹振荡器模拟声子振动后的电导率, 红线、蓝线为对应的拟合结果

Fig. 7 Hot carrier extraction^[73]. (a) Energy level arrangement diagram of CsPbBr₃ and BQ, PTZ molecules; contribution of the phonon vibration mode of (b) CsPbBr₃, (c) CsPbBr₃-BQ, and (d) CsPbBr₃-PTZ to the conductivity spectrum, the red points denote the real conductivity, and the blue point denote the conductivity after adding Lorentz oscillator to simulate phonon vibration, the red and blue lines indicate the corresponding fitting results

程。大多数情况下, TRTS能观察到由光激发产生的自由载流子引起的Drude-Smith型响应, 如果在光激发时, 频率在太赫兹探测光范围内的声子振动的振幅发生任何变化, 则在这些特定的声子频率下会产生额外的共振吸收。相比纯纳米晶薄膜, 纳米晶-受体复合

体薄膜在1.8 THz和3 THz处的两种声子共振模式的减弱与消失, 说明热载流子与声子耦合作用减弱, 验证了热载流子向受体分子的有效转移, 如图7(b)~(d)所示。定量分析显示, 大部分(70%~90%)光生载流子在低于300 fs的时间尺度内转移到受体分子, 小部分

(10%~30%)载流子热化和弛豫到带边。同时由于提取层分子的能级位于CsPbBr₃禁带之间,也观察到了带边冷却的载流子向受体分子的转移过程。

电极除了有机分子,石墨烯材料凭借其超高的载流子迁移率和较强的弹道传输效应,有望应用到HCSC器件中。2018年,Hong等^[74]报道了在本征石墨烯表面直接生长MAPbI₃,并在其界面实现了超快的

宽带电荷收集。瞬态吸收光谱信号表明,石墨烯通过其独特的狄拉克线性带结构,在仅仅50 fs的时间尺度下提取出了MAPbI₃中的热载流子。石墨烯/钙钛矿结构可以通过原位生长形成薄膜结构,这项工作也表明了其在热载流子器件中的应用潜力。除此以外,总结了部分钙钛矿材料中热载流子的提取研究进展,其热载流子的冷却寿命和传输距离如表2所示。

表2 部分钙钛矿材料中热载流子的提取研究进展

Table 2 Research progress on the extraction of hot carriers from some perovskite materials

Year	Donor-acceptor	Structure	Time constants /ps	Pump wavelength /nm	Ref.
2015	CsPbBr ₃ -BQ/PTZ	Nanocrystal	65 ± 5/49 ± 6	400	[75]
2017	MAPbBr ₃ -Bphen	Nanocrystal	32	400	[31]
2018	CsPbI ₃ -P3HT	Nanocrystal	20	400	[56]
2018	CsPbBr ₃ /CsPbI ₃ -1-aminopyrine	Nanocrystal	120/170	470/530	[76]
2018	CsPbI ₃ -TiO ₂	Nanocrystal	210	470	[77]
2019	MAPbI ₃ -Spiro	Polycrystalline film	1	370	[72]
2019	CsPbBr ₃ -anthraquinone	Nanocrystal	1	470	[78]
2021	CsPbBr ₃ -TpyP	Nanocrystal	4.76	370	[79]
2021	CsPbBr ₃ -Au	Nanocrystal	2.43 ± 0.39	—	[80]
2021	CsPbBr ₃ -Au	Nanocrystal	30	—	[81]

目前的研究主要基于超快时间分辨光谱技术,验证了钙钛矿中热载流子提取的可行性。针对热载流子器件结构的设计与实现的研究仍然鲜有报道。2020年,Wang等^[82]报告了一种新型HCSC设计架构,报道称在此结构中直接观测到电学上的热载流子提取效应,并且实现了热载流子光伏器件。他们在钙钛矿和TiO₂之间添加一层薄金层进而形成肖特基界面,实现了MAPbI₃/Au/TiO₂/FTO结构,如图8所示。在这种结构中,钙钛矿层中产生的热电子,能够通过弹道传输效应穿过薄金层,进而被TiO₂提取形成电路电流。同时薄金层能够有效阻挡TiO₂中的热电子回流到钙钛

矿层中。测试表明,这种新结构器件在一个太阳光强度(100 mW·cm⁻²)照射下产生了5422 μA·cm⁻²的短路电流,报道声称首次实现了稳态太阳光照射下钙钛矿器件中热电子的有效提取。然而以上的工作与热载流子器件的概念仍有差距,体现在:1)载流子提取层应具有较高的接收能级,能够保持热载流子的能量。TiO₂导带边能级比MAPbI₃导带边能级小。上述工作采用Au势垒可以筛选出能量较高的热载流子进入到TiO₂,但是载流子仍然会在TiO₂中弛豫到其带边,损失部分能量。2)Au/TiO₂无法实现一定的带通载流子提取效应。在此结构中,大部分能量较高的热载流子会直接转移到TiO₂中,而剩下的冷载流子则无法被提取。即使热载流子能量被全部提取利用,也由于冷载流子被放弃从而导致器件的整体效率仍然无法提升。目前看来,实现热载流子的有效提取仍是高效HCSC研究所需要面对的重要难题。但是如果能够进一步延长热载流子的寿命,则会大大拓展热载流子提取材料的选择范围。

根据目前对于钙钛矿中热载流子的提取报道,HCSC的实现仍然面临着很多困难。大多提取材料能级位于钙钛矿禁带间,同时对钙钛矿中热载流子和冷载流子进行提取,热载流子能量仍旧损失,无法提高太阳能电池效率。而提取层能级高于钙钛矿能带又会导致冷却到带边的载流子无法被有效利用,即使完全利用热载流子能量,也无法补偿损失冷却载流子导致的整体效率的降低。同时利用热载流子的过剩能量和冷却载流子是ESC材料选择和设计亟待解决的重要问题,仍需进一步的探索。

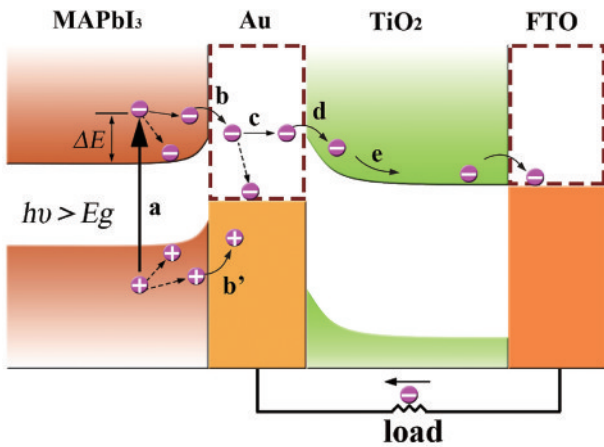


图8 内部光发射热载流子太阳能电池结构和光生载流子的动力学过程^[82]

Fig. 8 Structure of internal light-emitting hot-carrier solar cell and the dynamical progress of photo-generated carriers in this device^[82]

5 结束语

钙钛矿材料中缓慢的热载流子冷却过程和较长的热载流子传输距离使其成为潜在的热载流子太阳能电池吸光材料,尽管其热载流子寿命相较于传统半导体已经有了很大提高,但对于实现 HCSC 仍然存在差距,需要进一步地探索热载流子冷却的底层机制,优化工艺,实现更长的热载流子寿命。此外,目前已经报道的 ESC 材料达不到理想的弹道输运和能级匹配条件,存在热载流子冷却与提取的相互竞争,无法实现高效的提取,从而提高光伏器件的效率。

本文总结了钙钛矿材料为实现热载流子太阳能电池器件的研究进展,包括探索钙钛矿中热载流子缓慢冷却的机理,设计减缓钙钛矿材料热载流子冷却的方法,并总结了目前钙钛矿中热载流子的受体选择材料的研究进展。众多研究结果表明了钙钛矿材料具有实现热载流子太阳能电池的潜力。尽管在热载流子传输材料的选择与多样化、热载流子器件结构设计上仍面临着很多的困难,相信基于钙钛矿材料在热载流子弛豫过程调控方面的优异特性和不断研究,有望进一步降低对载流子传输材料选择和器件结构设计上的限制,实现更为简单高效的热载流子光伏器件。

参 考 文 献

- [1] Prince M B. Silicon solar energy converters[J]. *Journal of Applied Physics*, 1955, 26(5): 534-540.
- [2] Lal N N, Dkhissi Y, Li W, et al. Perovskite tandem solar cells[J]. *Advanced Energy Materials*, 2017, 7(18): 1602761.
- [3] Yao N N, Huang J Z, Fu K, et al. Enhanced light harvesting of dye-sensitized solar cells with up/down conversion materials[J]. *Electrochimica Acta*, 2015, 154: 273-277.
- [4] Nozik A J, Beard M C, Luther J M, et al. Semiconductor quantum dots and quantum dot arrays and applications of multiple exciton generation to third-generation photovoltaic solar cells[J]. *Chemical Reviews*, 2010, 110(11): 6873-6890.
- [5] König D, Casalenuovo K, Takeda Y, et al. Hot carrier solar cells: principles, materials and design[J]. *Physica E: Low-Dimensional Systems and Nanostructures*, 2010, 42(10): 2862-2866.
- [6] Nozik A J. Spectroscopy and hot electron relaxation dynamics in semiconductor quantum wells and quantum dots[J]. *Annual Review of Physical Chemistry*, 2001, 52: 193-231.
- [7] Ross R T, Nozik A J. Efficiency of hot-carrier solar energy converters[J]. *Journal of Applied Physics*, 1982, 53(5): 3813-3818.
- [8] Heo J H, Song D H, Han H J, et al. Planar $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ perovskite solar cells with constant 17.2% average power conversion efficiency irrespective of the scan rate[J]. *Advanced Materials*, 2015, 27(22): 3424-3430.
- [9] Liu M Z, Johnston M B, Snaith H J. Efficient planar heterojunction perovskite solar cells by vapour deposition[J]. *Nature*, 2013, 501(7467): 395-398.
- [10] 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.
- [11] Xiao Z G, Kerner R A, Zhao L F, et al. Efficient perovskite light-emitting diodes featuring nanometre-sized crystallites[J]. *Nature Photonics*, 2017, 11(2): 108-115.
- [12] 殷录桥, 张豆豆, 王胜, 等. 基于 CsPbBr_3 钙钛矿量子点的白光 LED 器件的电流稳定性研究[J]. *光学学报*, 2021, 41(19): 1923002.
Yin L Q, Zhang D D, Wang S, et al. Research on current stability of white LED devices based on CsPbBr_3 perovskite quantum dots[J]. *Acta Optica Sinica*, 2021, 41(19): 1923002.
- [13] Lee Y, Kwon J, Hwang E, et al. High-performance perovskite-graphene hybrid photodetector[J]. *Advanced Materials*, 2015, 27(1): 41-46.
- [14] Hu X, Zhang X D, Liang L, et al. High-performance flexible broadband photodetector based on organolead halide perovskite[J]. *Advanced Functional Materials*, 2014, 24(46): 7373-7380.
- [15] 何剑涛, 吕且妮, 张明娣, 等. 基于 SPR 和干涉模式复合增强窄带钙钛矿光电探测器[J]. *中国激光*, 2022, 49(23): 2304004.
He J T, Lü Q N, Zhang M D, et al. Narrow-band perovskite photodetector based on SPR and interference mode composite enhancement[J]. *Chinese Journal of Lasers*, 2022, 49(23): 2304004.
- [16] Kojima A, Teshima K, Shirai Y, et al. Organometal halide perovskites as visible-light sensitizers for photovoltaic cells[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2009, 131(17): 6050-6051.
- [17] Park J, Kim J, Yun H S, et al. Controlled growth of perovskite layers with volatile alkylammonium chlorides[J]. *Nature*, 2023: 1-7.
- [18] Tedeschi D, De Luca M, Fonseka H A, et al. Long-lived hot carriers in III-V nanowires[J]. *Nano Letters*, 2016, 16(5): 3085-3093.
- [19] Ryan J F, Taylor R A, Turberfield A J, et al. Time-resolved photoluminescence of two-dimensional hot carriers in GaAs-AlGaAs heterostructures[J]. *Physical Review Letters*, 1984, 53(19): 1841-1844.
- [20] Nie Z H, Gao X Z, Ren Y J, et al. Harnessing hot phonon bottleneck in metal halide perovskite nanocrystals via interfacial electron-phonon coupling[J]. *Nano Letters*, 2020, 20(6): 4610-4617.
- [21] Righetto M, Lim S S, Giovanni D, et al. Hot carriers perspective on the nature of traps in perovskites[J]. *Nature Communications*, 2020, 11(1): 2712.
- [22] Price M B, Butkus J, Jellicoe T C, et al. Hot-carrier cooling and photoinduced refractive index changes in organic-inorganic lead halide perovskites[J]. *Nature Communications*, 2015, 6(1): 1-8.
- [23] Ni L M, Huynh U, Cheminal A, et al. Real-time observation of exciton-phonon coupling dynamics in self-

- assembled hybrid perovskite quantum wells[J]. *ACS Nano*, 2017, 11(11): 10834-10843.
- [24] Maeng I, Lee S, Tanaka H, et al. Unique phonon modes of a $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ hybrid perovskite film without the influence of defect structures: an attempt toward a novel THz-based application[J]. *NPG Asia Materials*, 2020, 12(1): 1-7.
- [25] Guo Z, Wan Y, Yang M J, et al. Long-range hot-carrier transport in hybrid perovskites visualized by ultrafast microscopy[J]. *Science*, 2017, 356(6333): 59-62.
- [26] Zhang H, Debroye E, Zheng W H, et al. Highly mobile hot holes in $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ double perovskite[J]. *Science Advances*, 2021, 7(52): eabj9066.
- [27] Shrestha S, Li X X, Tsai H, et al. Long carrier diffusion length in two-dimensional lead halide perovskite single crystals[J]. *Chem*, 2022, 8(4): 1107-1120.
- [28] Fu J H, Xu Q, Han G F, et al. Hot carrier cooling mechanisms in halide perovskites[J]. *Nature Communications*, 2017, 8(1): 1-9.
- [29] Yang Y, Ostrowski D P, France R M, et al. Observation of a hot-phonon bottleneck in lead-iodide perovskites[J]. *Nature Photonics*, 2016, 10(1): 53-59.
- [30] Yang J F, Wen X M, Xia H Z, et al. Acoustic-optical phonon up-conversion and hot-phonon bottleneck in lead-halide perovskites[J]. *Nature Communications*, 2017, 8(1): 1-9.
- [31] Li M J, Bhaumik S, Goh T W, et al. Slow cooling and highly efficient extraction of hot carriers in colloidal perovskite nanocrystals[J]. *Nature Communications*, 2017, 8(1): 1-10.
- [32] Fang H H, Adjokatse S, Shao S Y, et al. Long-lived hot-carrier light emission and large blue shift in formamidinium tin triiodide perovskites[J]. *Nature Communications*, 2018, 9(1): 1-8.
- [33] Zhu H M, Miyata K, Fu Y P, et al. Screening in crystalline liquids protects energetic carriers in hybrid perovskites[J]. *Science*, 2016, 353(6306): 1409-1413.
- [34] Nelson C A, Monahan N R, Zhu X Y. Exceeding the Shockley-Queisser limit in solar energy conversion[J]. *Energy & Environmental Science*, 2013, 6(12): 3508-3519.
- [35] Wang S H, Sakurai T, Wen W J, et al. Energy level alignment at interfaces in metal halide perovskite solar cells[J]. *Advanced Materials Interfaces*, 2018, 5(22): 1800260.
- [36] Kahmann S, Loi M A. Hot carrier solar cells and the potential of perovskites for breaking the Shockley-Queisser limit[J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2019, 7(9): 2471-2486.
- [37] Cong M Y, Yang B, Chen J S, et al. Carrier multiplication and hot-carrier cooling dynamics in quantum-confined CsPbI_3 perovskite nanocrystals[J]. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2020, 11(5): 1921-1926.
- [38] Shi H F, Zhang X L, Sun X W, et al. Strong hot-phonon bottleneck effect in all-inorganic perovskite nanocrystals[J]. *Applied Physics Letters*, 2020, 116(15): 151902.
- [39] Chauhan K K, Prodhan S, Bhattacharyya S, et al. Hot phonon and auger heating mediated slow intraband carrier relaxation in mixed halide perovskite[J]. *IEEE Journal of Quantum Electronics*, 2021, 57(1): 4800108.
- [40] Evans T J S, Miyata K, Joshi P P, et al. Competition between hot-electron cooling and large polaron screening in CsPbBr_3 perovskite single crystals[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2018, 122(25): 13724-13730.
- [41] Wu T, Zhao R J, Qiu J M, et al. Enhancing the hot carrier injection of perovskite solar cells by incorporating a molecular dipole interlayer[J]. *Advanced Functional Materials*, 2022, 32(38): 2204450.
- [42] Tailor N K, Mishra S, Sharma T, et al. Cation-dependent hot carrier cooling in the lead-free bismuth halide $\text{A}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ ($\text{A} = \text{FA}, \text{MA}, \text{and Cs}$) perovskite[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2021, 125(18): 9891-9898.
- [43] Chen J S, Messing M E, Zheng K B, et al. Cation-dependent hot carrier cooling in halide perovskite nanocrystals[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2019, 141(8): 3532-3540.
- [44] Dai L J, Deng Z Y, Auras F, et al. Slow carrier relaxation in tin-based perovskite nanocrystals[J]. *Nature Photonics*, 2021, 15(9): 696-702.
- [45] Hopper T R, Gorodetsky A, Jeong A, et al. Hot carrier dynamics in perovskite nanocrystal solids: role of the cold carriers, nanoconfinement, and the surface[J]. *Nano Letters*, 2020, 20(4): 2271-2278.
- [46] Chung H, Jung S I, Kim H J, et al. Composition-dependent hot carrier relaxation dynamics in cesium lead halide (CsPbX_3 , $\text{X} = \text{Br}$ and I) perovskite nanocrystals[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2017, 56(15): 4160-4164.
- [47] Hoyer R L Z, Eyre L, Wei F X, et al. Fundamental carrier lifetime exceeding 1 μs in $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ double perovskite[J]. *Advanced Materials Interfaces*, 2018, 5(15): 1800464.
- [48] Lee K J, Turedi B, Sinatra L, et al. Perovskite-based artificial multiple quantum wells[J]. *Nano Letters*, 2019, 19(6): 3535-3542.
- [49] Proppe A H, Quintero-Bermudez R, Tan H R, et al. Synthetic control over quantum well width distribution and carrier migration in low-dimensional perovskite photovoltaics[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2018, 140(8): 2890-2896.
- [50] Wang G, Liu T H, Wang B Z, et al. Hot-carrier tunable abnormal nonlinear absorption conversion in quasi-2D perovskite[J]. *Nature Communications*, 2022, 13(1): 1-10.
- [51] Berera R, van Grondelle R, Kennis J T M. Ultrafast transient absorption spectroscopy: principles and application to photosynthetic systems[J]. *Photosynthesis Research*, 2009, 101(2): 105-118.
- [52] 方红华, 黎潇泽, 周运科, 等. 钙钛矿中热载流子的超快光谱探测[J]. *光学学报*, 2021, 41(8): 0823009.
- Fang H H, Li X Z, Zhou Y K, et al. Ultrafast spectroscopy of hot carriers in perovskites[J]. *Acta Optica Sinica*, 2021, 41(8): 0823009.

- [53] Achermann M, Bartko A P, Hollingsworth J A, et al. The effect of Auger heating on intraband carrier relaxation in semiconductor quantum rods[J]. *Nature Physics*, 2006, 2(8): 557-561.
- [54] Klimov V, Bolivar P H, Kurz H. Hot-phonon effects in femtosecond luminescence spectra of electron-hole plasmas in CdS[J]. *Physical Review B*, 1995, 52(7): 4728.
- [55] Chen F, Cartwright A N, Lu H, et al. Time-resolved spectroscopy of recombination and relaxation dynamics in InN[J]. *Applied Physics Letters*, 2003, 83(24): 4984-4986.
- [56] Shen Q, Ripolles T S, Even J, et al. Ultrafast selective extraction of hot holes from cesium lead iodide perovskite films[J]. *Journal of Energy Chemistry*, 2018, 27(4): 1170-1174.
- [57] Papagiorgis P, Protesescu L, Kovalenko M V, et al. Long-lived hot carriers in formamidinium lead iodide nanocrystals[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2017, 121(22): 12434-12440.
- [58] 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.
- [59] Sum T C, Mathews N, Xing G C, et al. Spectral features and charge dynamics of lead halide perovskites: origins and interpretations[J]. *Accounts of Chemical Research*, 2016, 49(2): 294-302.
- [60] Chen K, Barker A J, Morgan F L C, et al. Effect of carrier thermalization dynamics on light emission and amplification in organometal halide perovskites[J]. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2015, 6(1): 153-158.
- [61] Reisinger A, Zory P, Waters R. Cavity length dependence of the threshold behavior in thin quantum well semiconductor lasers[J]. *IEEE Journal of Quantum Electronics*, 1987, 23(6): 993-999.
- [62] Schmitt-Rink S, Chemla D S, Miller D A B. Linear and nonlinear optical properties of semiconductor quantum wells[J]. *Advances in Physics*, 1989, 38(2): 89-188.
- [63] Maity P, Merdad N A, Yin J, et al. Cascade electron transfer induces slow hot carrier relaxation in CsPbBr₃ asymmetric quantum wells[J]. *ACS Energy Letters*, 2021, 6(7): 2602-2609.
- [64] Liu P Y, Han N, Wang W, et al. High-quality ruddlesden-popper perovskite film formation for high-performance perovskite solar cells[J]. *Advanced Materials*, 2021, 33(10): 2002582.
- [65] Zhang X, Munir R, Xu Z, et al. Phase transition control for high performance ruddlesden-popper perovskite solar cells[J]. *Advanced Materials*, 2018, 30(21): 1707166.
- [66] Dong Y X, Lu D, Xu Z Y, et al. 2-thiophenformamidinium-based 2D ruddlesden-popper perovskite solar cells with efficiency of 16.72% and negligible hysteresis[J]. *Advanced Energy Materials*, 2020, 10(28): 2000694.
- [67] Jia X G, Jiang J, Zhang Y, et al. Observation of enhanced hot phonon bottleneck effect in 2D perovskites [J]. *Applied Physics Letters*, 2018, 112(14): 143903.
- [68] Ramesh S, Giovanni D, Righetto M, et al. Tailoring the energy manifold of quasi-two-dimensional perovskites for efficient carrier extraction[J]. *Advanced Energy Materials*, 2022, 12(10): 2103556.
- [69] Li X Q, Nakayama H, Arakawa Y. Lifetime of confined LO phonons in quantum dots and its impact on phonon bottleneck issue[J]. *Japanese Journal of Applied Physics*, 1999, 38(1S): 473.
- [70] Li X Q, Nakayama H, Arakawa Y. Phonon bottleneck in quantum dots: role of lifetime of the confined optical phonons[J]. *Physical Review B*, 1999, 59(7): 5069-5073.
- [71] Verma S D, Gu Q F, Sadhanala A, et al. Slow carrier cooling in hybrid Pb-Sn halide perovskites[J]. *ACS Energy Letters*, 2019, 4(3): 736-740.
- [72] Dursun I, Maity P, Yin J, et al. Why are hot holes easier to extract than hot electrons from methylammonium lead iodide perovskite? [J]. *Advanced Energy Materials*, 2019, 9(22): 1900084.
- [73] Sarkar S, Ravi V K, Banerjee S, et al. Terahertz spectroscopic probe of hot electron and hole transfer from colloidal CsPbBr₃ perovskite nanocrystals[J]. *Nano Letters*, 2017, 17(9): 5402-5407.
- [74] Hong H, Zhang J C, Zhang J, et al. Ultrafast broadband charge collection from clean graphene/CH₃NH₃PbI₃ interface[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2018, 140(44): 14952-14957.
- [75] Wu K F, Liang G J, Shang Q Y, et al. Ultrafast interfacial electron and hole transfer from CsPbBr₃ perovskite quantum dots[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2015, 137(40): 12792-12795.
- [76] De A, Mondal N, Samanta A. Hole transfer dynamics from photoexcited cesium lead halide perovskite nanocrystals: 1-aminopyrene as hole acceptor[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2018, 122(25): 13617-13623.
- [77] Liu F, Zhang Y H, Ding C, et al. Ultrafast electron injection from photoexcited perovskite CsPbI₃ QDs into TiO₂ nanoparticles with injection efficiency near 99[J]. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2018, 9(2): 294-297.
- [78] Mandal S, Tkachenko N V. Multiphoton excitation of CsPbBr₃ perovskite quantum dots (PQDs): how many electrons can one PQD donate to multiple molecular acceptors? [J]. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2019, 10(11): 2775-2781.
- [79] Ghosh G, Marjit K, Ghosh S, et al. Hot hole cooling and transfer dynamics from lead halide perovskite nanocrystals using porphyrin molecules[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2021, 125(10): 5859-5869.
- [80] Chakkamalayath J, Hartland G V, Kamat P V. Light induced processes in CsPbBr₃-Au hybrid nanocrystals: electron transfer and expulsion of Au[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2021, 125(32): 17881-17889.
- [81] Liao J F, Cai Y T, Li J Y, et al. Plasmonic CsPbBr₃-Au nanocomposite for excitation wavelength dependent photocatalytic CO₂ reduction[J]. *Journal of Energy Chemistry*, 2021, 53: 309-315.
- [82] Wang G, Liao L P, Elseman A M, et al. An internally photoemitted hot carrier solar cell based on organic-inorganic perovskite[J]. *Nano Energy*, 2020, 68: 104383.