

钙钛矿中热载流子的超快光谱探测

方红华*, 黎潇泽, 周运科, 孙洪波**

清华大学精密仪器系精密测试技术及仪器国家重点实验室, 北京 100084

摘要 热载流子能量耗散是太阳能电池效率损耗的主要来源之一。近年来, 钙钛矿中的热载流子效应获得了研究人员的广泛关注。相比于传统半导体材料, 钙钛矿具有较慢的热载流子冷却过程, 有望利用这些热载流子, 提高太阳能电池的能量转换效率, 克服单结太阳能电池的 Shockley-Queisser 极限。本文主要阐述了近几年人们利用超快光谱技术在钙钛矿中观测到的热载流子弛豫现象, 总结了其热载流子的动力学特性; 对钙钛矿中各种体系中热载流子冷却的机理进行了梳理, 并讨论了钙钛矿中热载流子的传输特性和抽取方法; 最后对钙钛矿中的热载流子弛豫过程的调控和其热载流子太阳能电池中的应用发展进行了展望。

关键词 超快光学; 超快光谱; 热载流子; 太阳能电池; 钙钛矿

中图分类号 O433.1

文献标志码 A

doi: 10.3788/AOS202141.0823009

Ultrafast Spectroscopy of Hot Carriers in Perovskites

Fang Honghua*, Li Xiaoze, Zhou Yunke, Sun Hongbo**

State Key Laboratory of Precision Measurement Technology and Instruments, Department of Precision Instrument, Tsinghua University, Beijing 100084, China

Abstract Hot carrier energy loss is one of major loss channels of solar cell efficiency loss. In recent years, the hot carrier effect in perovskites has received extensive attention from researchers. Compared with traditional semiconductor materials, perovskite has a slower hot carrier cooling process. It is expected to use these hot carriers to improve the energy conversion efficiency of solar cells and overcome the Shockley-Queisser limit of single-junction solar cells. In this paper, recent photophysical findings on slowed hot carriers in varied perovskites are reviewed. The ultrafast cooling dynamics and related measurement techniques are summarized, with discussion of underlying slowed hot carrier cooling mechanisms. The transport and extraction of hot carrier in perovskite are highlighted. Engineering of hot-carrier cooling properties and prospects for perovskite hot-carrier solar cells are also presented.

Key words ultrafast optics; ultrafast spectroscopy; hot carrier; solar cells; perovskite

OCIS codes 320.7150; 300.6470; 160.4670

1 引言

钙钛矿作为新型的半导体材料, 在太阳能光伏^[1]、光电探测器^[2]、发光二极管^[3-4]等器件中获得了广泛的应用。其薄膜的制备具有加工工艺简单的特点, 可通过在低温下由溶液旋涂制备而成^[5]; 同时其薄膜材料还具有载流子扩散长度长^[6]、荧光量子效率高^[7]等优点, 因而在低成本光电领域中具有广

阔的应用前景。经过科研人员近十年的努力, 钙钛矿电池的能量转换效率已经取得了巨大的提高。到目前为止, 已报道的基于钙钛矿光吸收制备而成的光伏器件在单结器件中的能量转换效率达到了 25.5%^[8], 可以与单晶硅电池的效率相媲美。为了进一步提升钙钛矿电池的光电转换效率, 一方面需要研究人员在器件结构上进行创新, 比如, 人们开始发展基于钙钛矿的串联光伏器件, 其中钙钛矿/硅叠

收稿日期: 2021-03-29; 修回日期: 2021-04-06; 录用日期: 2021-04-06

基金项目: 国家自然科学基金(62075115, 61960206003)

* E-mail: hfang@mail.tsinghua.edu.cn; ** E-mail: hbsun@tsinghua.edu.cn

层器件的效率达到 29% 以上^[9]；另一方面，人们把目光投向了新概念的光伏器件-热载流子太阳能电池^[10-12]。热载流子能量耗散是太阳能电池效率损耗的主要来源之一。如果一个光子的能量大于半导体的带隙，电子吸收光子之后可以跃迁到更高的能级，这个电子具有比材料带隙更高的能量(过剩动能)，这个带有过剩动能的电子被称为热电子^[13]；但是这个高能电子会迅速弛豫到导带底部，在弛豫冷却的过程中，电子的能量以声子的形式耗散掉。在传统的太阳能电池中难以利用这部分过剩能量，因而传统太阳能电池存在 33.7% 能量转换效率的热平衡动力学极限(Shockley-Queisser 极限)。热载流子太阳能电池则是利用电极将还没有来得及弛豫到带边的高能热载流子抽取出来，避免高能光子的能量损失，在理论上能够克服单结太阳能电池的 Shockley-Queisser 极限^[14]，将太阳能电池的能量转换效率理论极限提高到 60% 以上^[15]，因而热载流子电池被认为是未来高效太阳能电池的热点之一。

目前人们在理论和材料研究上取得了一系列的进展，但由于一般的半导体材料中热载流子的弛豫时间非常快(通常发生在几百 fs 时间之内)^[16-19]，难以抽取高能电子能量，在器件性能上热载流子太阳能电池并没有获得很大的突破。为了发展热载流子电池技术，人们需要了解热载流子的弛豫过程，并通过材料和器件设计减缓热载流子的冷却过程。近年来，不少课题组报道了钙钛矿中长寿命的热载流子现象^[20-22]，引起了科研人员的广泛兴趣。钙钛矿也被认为是具有潜力的热载流子电池材料，可以进一步提高太阳能电池的能量转换效率。人们对钙钛矿缓慢的热载流子冷却过程开展了大量的实验和理论工作，人们发现钙钛矿中与传统无机半导体和有机半导体显著不同的热载流子冷却过程。然而钙钛矿中热载流子弛豫机制比较复杂，人们对于钙钛矿中的热载流子弛豫过程尚不完全清楚，对其热载流子冷却机理还存在比较大的争议，热载流子能量的利用还有很长的路要走。

本文主要介绍了利用超快光谱技术研究钙钛矿中热载流子弛豫动力学的现状；总结了各种体系和钙钛矿中热载流子冷却的机理，并对热载流子的传输和抽取方法进行了梳理；最后对钙钛矿热载流子弛豫过程的调控和太阳能电池应用中的挑战进行了总结和展望。

2 热载流子电池和热载流子弛豫

图 1(a)展示了 AM1.5 标准太阳光谱曲线^[23]，

从图中可以看出，太阳光从紫外到红外都有比较强的辐射。对于特定的半导体吸光材料，它具有一定的带隙，当光子能量小于带隙时，光子无法被半导体材料吸收，这一部分光子的能量无法被利用；对于能量大于禁带宽度的光子，如前文所述，其光子能量不能完全转化为电能，相当一部分能量由于载流子的热化效应而损耗。除了以上损耗，即使是理想的太阳能电池，由于热动力学平衡的原因，电池的开路电压会小于半导体的禁带宽度能量。综合以上因素，1961 年，Shockley 和 Queisser 从理论上获得了太阳能电池的效率极限与材料禁带宽度之间的关系^[25]，如图 1(b)所示。对于单结太阳能电池而言，在 AM1.5 标准太阳光辐照之下，以禁带宽度为 1.34 eV 的半导体制备的太阳能电池效率为最高，能量转换效率极限在 33.7%，很大一部分能量将以热的形式耗散掉。热载流子电池则可能利用这一部分损失的能量；通过材料和器件设计，热载流子电池可以让热载流子还没有完全弛豫到带边之前就被抽取出来[图 1(c)]，提高太阳能电池的工作电压[图 1(d)]，减少热载流子的损耗而提高太阳能电池的效率。如果充分利用高能光子的能量，Nozik 预测在 AM1.5 标准太阳光辐照之下，理论上最高的太阳能电池效率可以提高到 66%^[15]。

半导体中发生的微观过程决定了光激励下热载流子的动力学过程。一般的太阳能电池难以利用这些热载流子的能量，其主要原因在于热载流子冷却时间通常都非常快，难以被有效抽取。本文首先介绍一般半导体中的电子在吸收了高能光子之后的弛豫过程，如图 1(e)、(f)所示。载流子吸收高能光子之后跃迁到半导体高能带，形成初期处于非热平衡态^[26]；这些载流子会迅速经历各种弛豫过程和能量再分布，最终和半导体晶格建立热平衡态。热载流子被激发后，首先发生载流子-载流子弹性散射过程，这个过程被称为载流子的热化，时间尺度在 fs 量级，这时载流子之间的能量发生了重新分布，它的分布满足费米狄拉克统计规律，可以用统一的温度 T_c 来描述。此时，由于晶格没有获得能量，载流子的温度远高于晶格的温度，因此也被称为“热”载流子^[27]。随后，这些热载流子与晶格之间发生相互作用，先后通过光学声子和声学声子将过剩的能量转移给晶格，电子弛豫到导带底，空穴弛豫到价带底，这一过程被称为载流子的冷却过程，其时间尺度发生在皮秒(ps)量级^[28-29]。在载流子的冷却过程中，电子或空穴与晶格发生碰撞并交换能量。晶体中晶

格振动可以用量子化的声子来描述,因而载流子的冷却过程也可以理解为载流子与声子相互作用的过程。接着电子和空穴可通过辐射跃迁或非辐射跃迁的形式复合,时间持续几纳秒到微秒量级。传统光伏器件主要抽取这些弛豫到带边的电子空穴,与之不同的是,热载流子电池可以通过抑制热载流子的冷却过程,使其尚处于“热”的状态下被收集,进一步利用半导体吸光材料带边以上电子过剩的动

能^[24,26,30]。由于热载流子的弛豫时间通常都非常快,在一般半导体材料中热载流子很难在冷却之前被抽取利用。理想的热载流子电子能够利用热载流子未冷却到带边的大部分能量。如果热载流子的冷却时间减缓,这部分能量就可以被电极抽取出来。因而热载流子电池的一个重要特性是缓慢的热载流子冷却速度,使热载流子仍处于能量较高状态时被收集。

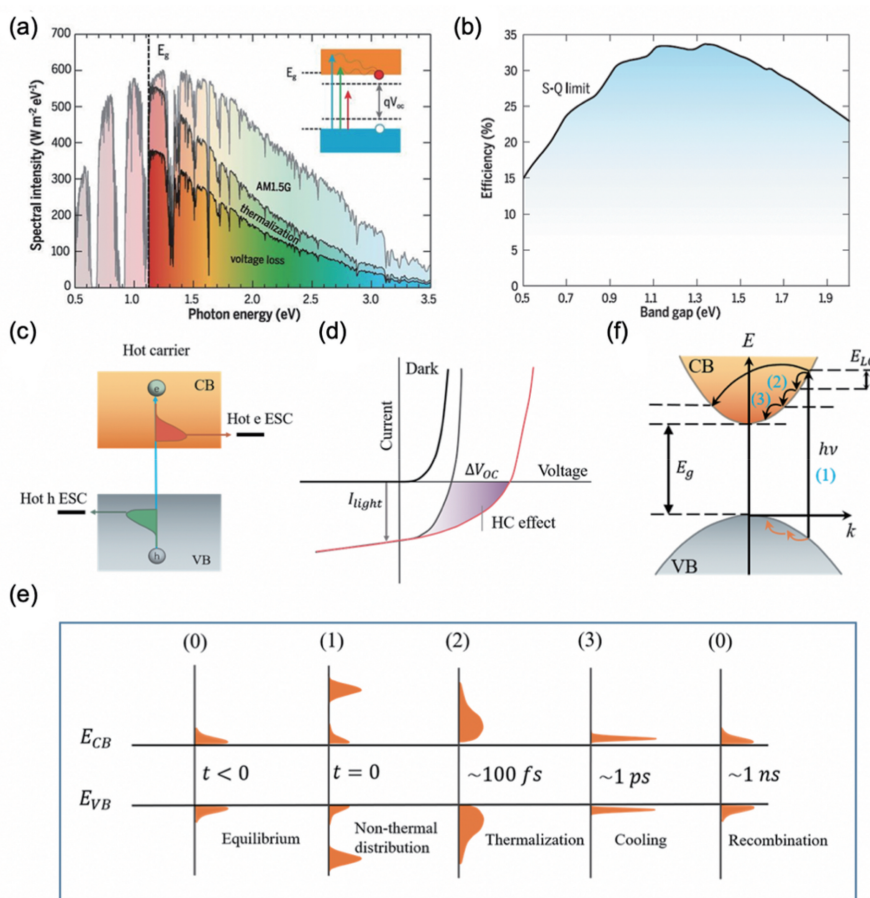


图 1 示意图。(a)地球表面 AM1.5 标准太阳能谱,插图为准费米能级分离的电子能带结构;(b)不同带隙下半导体材料电池的 Shockley- Queisser 效率极限^[25];(c)热载流子太阳能电池示意图^[24];(d)热载流子电池和传统太阳能电池的 I - V 曲线对比;(e)(f)热载流子动力学的示意图[热平衡态(0),光激发后的非热平衡分布(1),载流子-载流子散射(2),载流子-声子散射(3),载流子与晶格温度达到平衡后,载流子复合回到初始的热平衡态(0)]

Fig. 1 Schematic diagram. (a) AM1.5 solar spectrum in Earth's atmosphere, inset is electronic band structure with the separation of the quasi-Fermi levels; (b) theoretical Shockley-Queisser detailed-balance efficiency limit as a function of the bandgap^[25]; (c) promising strategy for a high-efficiency solar cell assisted with hot carrier effects^[24]; (d) comparison of I - V curve between hot carrier battery and traditional solar battery; (e)(f) schematic illustration of the carrier cooling kinetics in semiconductors [thermal equilibrium state (0), non-thermal equilibrium distribution after light excitation (1), carrier-carrier scattering (2), carrier-phonon scattering (3), after carrier and lattice temperature reach equilibrium, the carriers recombine back to the initial thermal equilibrium state (0)]

有机-无机杂化钙钛矿展现了与传统无机半导体和有机半导体迥异的热载流子弛豫特性。其晶体质地较软,声子的振动模式包含了有机阳离子的振

动、 $[\text{PbX}_6]$ 八面体的亚晶格^[31]、有机阳离子和八面体之间的相互振动^[32]等模式。另外钙钛矿晶格结构很容易受到外部激发出现畸变,形成大极化子。

2013 年, Xing 等^[33]研究了 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 钙钛矿薄膜中的载流子复合过程, 观测到带边载流子漂白信号的缓慢上升, 上升时间持续约 0.4 ps, 他们把这一信号归因于上能级热电子的冷却过程。这个上升时间比大多数的有机半导体材料(大约 100 fs)缓慢。通过组分的调控, 热载流子弛豫时间可以被显著延缓, Chen 等^[34]在合成的 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ 中发现热载流子的冷却时间可以持续近 10 ps。剑桥大学 Price 等^[35]在高功率激发条件下观测到热载流子冷却过程可以持续几个 ps; 新加坡南洋理工 Sum 团队在钙钛矿纳米晶中报道了热载流子冷却时间可以达到几十 ps^[36]; 钙钛矿中极化子的形成被认为可以有效保护热载流子防止被声子散射^[37]; 荷兰格罗宁根大学 Loi 课题组则报道了锡基钙钛矿中热载流子更长的冷却过程^[38]; 美国普渡大学 Huang 课题组则观测到了长程的热载流子扩散过程(大约 600 nm)^[39], 这些实验结果说明了钙钛矿中与不同的热载流子性质。同时钙钛矿组分繁多, 人们已经报道了近百种钙钛矿, 获得了从三维晶体结构到二维层状结构以及零维等晶体结构^[40-43]。这些为研究钙钛矿中的热载流子弛豫机制提供了良好的机遇。

3 热载流子动力学过程的超快光谱探测

热载流子的冷却时间很快, 因而需要借助具有更快时间分辨的测试技术才能对其冷却过程清楚探测。超快光谱探测技术由于其较高的时间分辨率^[44-45], 是研究钙钛矿中热载流子动力学过程和机制的有力工具。

3.1 瞬态光致荧光光谱

热载流子复合过程是多体复合过程, 荧光发光的强度不仅与电子浓度相关, 也和空穴浓度有关, 可以表示为^[13, 19]

$$I_{\text{PL}} \propto \alpha(E) f_c(E_e) f_v(E_h), \quad (1)$$

式中: $\alpha(E)$ 为半导体中发射光子对应波长的吸收系数; $f_c(E_e)$ 和 $f_v(E_h)$ 分别代表电子和空穴在导带和价带中的费米狄拉克分布函数; E_e 和 E_h 分别是电子和空穴相对于带边的能量差, 热载流子复合发射的光子能量 $h\nu = E_v + E_h + E_g$ 。如果 E_e 和 E_h 能量都高于体系的准费米能级, 则近似满足麦克斯韦-玻尔兹曼分布, 那么(1)式可以改写成^[28]

$$I_{\text{PL}} \propto \alpha(E) f_c(E_e) f_v(E_h) = \alpha(E) \exp\left(\frac{-h\nu}{kT_e}\right), \quad (2)$$

式中: $h\nu$ 代表荧光光子的能量; T_e 代表热载流子的温度。从(2)式可以看出, 热载流子荧光光强的分布满足 e 指数函数分布, 其光谱在高能谱方向呈现强度随能量增强的 e 指数函数减小的趋势, 热载流子的温度可以通过拟合高能级光谱曲线获得。因此, 对于热载流子发光现象, 通过测量随时间分辨的荧光光谱可以获得热载流子的温度和能量信息。在时间分辨的光致发光(PL)光谱探测中, 通常采用 fs 激光脉冲去激发样品, 然后记录不同时间的荧光发射光谱。早期用于研究热载流子的时间分辨荧光探测技术主要采用荧光上转换法, 它的时间分辨率可以达到亚 ps 量级。但是要获得不同时间的光谱信息, 需要对波长进行扫描重构, 探测方法比较复杂。对于钙钛矿, 由于其热载流子寿命可以持续几个 ps 量级, 目前常用的条纹相机或者时间分辨的单光子荧光计数方法也可以实现探测。

瞬态荧光法可以直接探测热载流子弛豫过程。最近, 哥伦比亚大学的 Zhu 等^[37]采用时间分辨的单光子计数方法研究了 MAPbBr_3 晶体材料的热载流子荧光发射。在早期的荧光发射光谱中, 荧光光谱的高能级一侧有明显的荧光发射。通过拟合不同时间的高能光谱曲线, 他们获得初始的热载流子温度可以达到 (1250 ± 200) K, 冷却时间为 (150 ± 30) ps。Fang 等^[38]利用条纹相机研究 FASnI_3 钙钛矿中长寿的热载流子光发射[图 2(a)~(c)]。热载流子发射持续长达 1 ns, 同时他们观测到荧光发射峰随着时间红移。在不同的光谱能量下, 其衰减曲线也呈现不同趋势, 在高能发射光谱一侧, 1.65 eV 处的荧光强度衰减首先是初始的快速冷却, 随后是缓慢的弛豫过程[图 1(b)]。说明了载流子冷却过程呈现两个不同的阶段, 时间常数分别是 140 ps 和 6 ns[图 2(c)]。不同的钙钛矿热载流子的动力学过程会有显著区别, 如图 2(d) 中的 FAPbBr_3 和图 2(e) 中 CsPbBr_3 , 相同条件下, FAPbBr_3 更容易观测到热载流子发射。Sekiguchi 等^[46]最近还报道了时间分辨荧光和太赫兹相结合的技术去研究热载流子动力学过程。材料被激光激励并相隔一定时间之后, 他们使用太赫兹去激发 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 钙钛矿中的热载流子。图 2(g) 给出了不同太赫兹激发强度下光谱积分强度的动力学过程。随着太赫兹激发强度减弱, PL 淬灭的影响越来越小, 热载流子的冷却时间被延长, 为热声子瓶颈效应提供了直接证据。

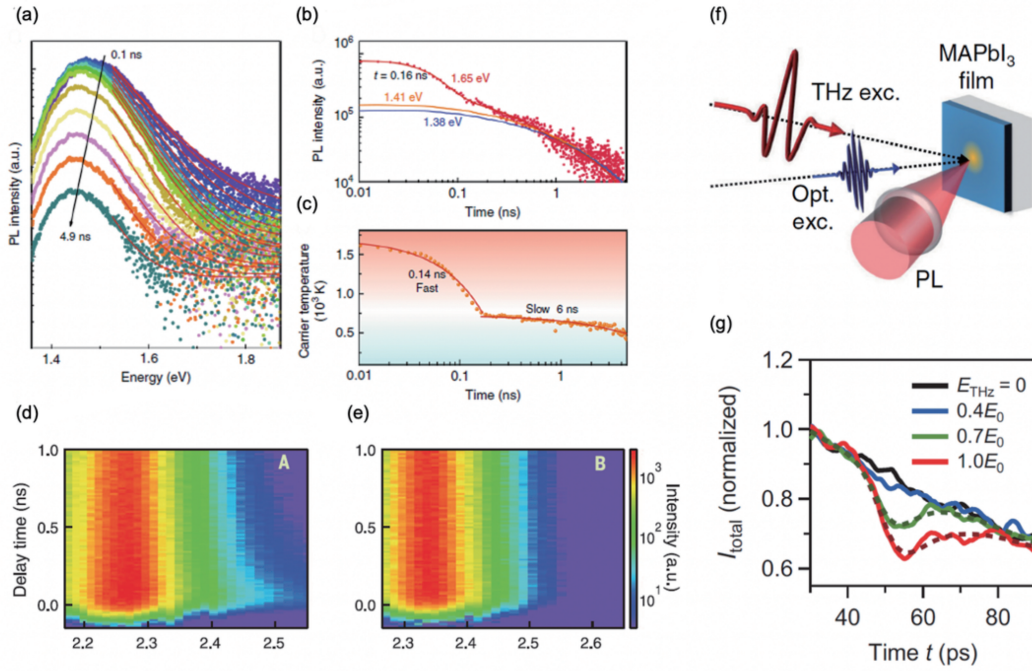


图 2 时间分辨的荧光光谱探测方法。(a) 激发后不同时刻的光致发光光谱;(b) 1.65, 1.41 和 1.38 eV 处光致发光的强度衰减曲线;(c) 从热载流子分布中得到的载流子温度随时间的变化^[38];(d)(e) 单晶 FAPbBr₃ 和单晶 CsPbBr₃ 的时间分辨光致发光光谱伪彩色图^[37];(f) THz 激发-PL 探测实验的原理示意图;(g) THz 激发强度依赖的 PL 强度动力学^[46]

Fig. 2 Time-resolved fluorescence spectrum detection method. (a) PL spectra at different delay time after excitation; (b) PL intensity decay at 1.65, 1.41, and 1.38 eV; (c) extracted carrier temperature from the hot carrier distribution as a function of the delay time^[38]; (d)(e) pseudo-color images of time-resolved photoluminescence spectra of single crystal FAPbBr₃ and single crystal CsPbBr₃^[37]; (f) schematic diagram of the principle of THz excitation-PL detection experiment; (g) PL intensity dynamics dependent on THz excitation intensity^[46]

3.2 瞬态吸收光谱探测

不同于超快荧光光谱探测的方法,瞬态吸收光谱技术探测的是泵浦光引起的探测光的变化[图 3 (a)]。热载流子的分布近似满足麦克斯韦-玻尔兹曼分布,在瞬态吸收谱中,热载流子的吸收变化与光子能量之间的关系可以表示为^[20]

$$\Delta A(h\nu) = -A_0 \exp\left(\frac{-h\nu}{kT_c}\right), \quad (3)$$

式中: $\Delta A(h\nu)$ 为漂白信号强度。通常,瞬态吸收光谱技术的时间分辨能力可以达到 fs 量级,在探测超快的非辐射过程方面具有明显的优势。

英国剑桥大学 Price 等^[35]利用瞬态吸收光谱技术报道 CH₃NH₃PbI₃ 中热载流子的冷却动力学过程。瞬态吸收谱与激发能量密切相关,如图 3(b)所示;当激发能量逐渐减小并接近带隙时,如图中 1.58 eV 处的负特征信号逐渐消失,说明热载流子效应在共振激发下消失了。随着载流子密度增加,瞬态吸收谱向高能级展宽。他们根据能带填充模型对图 3(d)中的泵浦密度依赖的瞬态吸收光谱进行

拟合,获得了载流子有效质量 $m_r = 0.14m_0$, 这个结果与高电荷迁移率和低光学增益阈值相一致。Richter 等^[47]采用二维光谱泵浦探测技术能够直接观测导致载流子相互作用的热载流子分布。图 3 (e)中直观地描述了时间尺度上分离的弛豫过程。在延迟时间小于 0 的区域,可以观察到泵浦导致的光谱振荡特性。在延迟时间 0~100 fs 之内,由于热化瞬态吸收信号呈上升趋势,而随后立刻发生载流子-声子散射导致载流子冷却到带边。结合共聚焦等扫描成像功能,Nah 等^[48]在飞秒时间尺度和亚微米空间尺度内实现对钙钛矿热载流子温度的时间分辨成像,图 3 (f)给出了测量的不同延迟时间 (0.24 ps, 0.48 ps 和 1.32 ps) 和不同泵浦功率 (0.26 μ W 和 1.08 μ W) 下,利用能带填充模型拟合瞬态吸收光谱得到的载流子温度空间分布图。他们观察到在低功率 0.26 μ W 泵浦下,载流子温度在 0.24 ps 内从室温升到 800 K。而在相对高功率 (1.08 μ W) 泵浦下,载流子初始温度高达 1100 K,即使在 1 ps 之后载流子仍未冷却到晶格温度。在

2 ps 之后,低功率泵浦下载流子基本上都冷却到了室温 (300 K),而高功率下依然保持高温 (500 K),这一现象体现出热声子瓶颈效应。在空

间不同位置的载流子温度分布不均匀,随时间变化的过程也不相同,实验显示空间拓扑对载流子冷却过程也可能具有重要的影响。

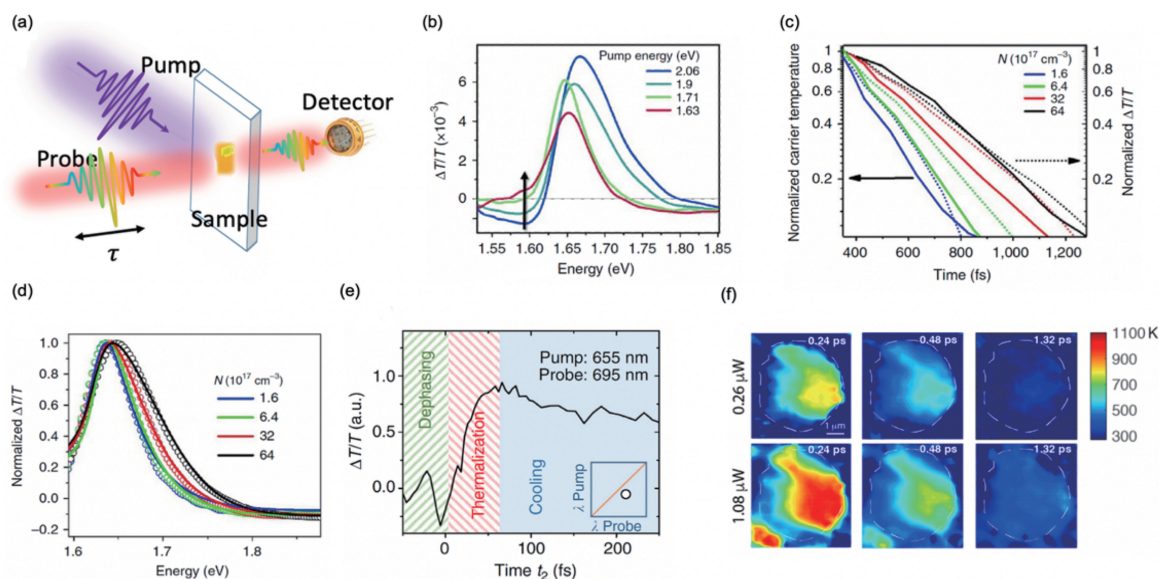


图 3 瞬态吸收光谱探测方法。(a)瞬态吸收(泵浦探测)原理示意图;(b)一系列泵浦波长下 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 的瞬态吸收光谱^[35];(c)不同载流子初始密度下,归一化的瞬态吸收信号动力学(虚线)和载流子冷却动力学(实线);(d)一系列载流子密度下,归一化的光诱导的探测光透射信号变化;(e)在 655 nm 波长泵浦和 695 nm 波长探测下的动态二维电子光谱(2DES)^[47];(f)在不同泵浦功率和时间延迟下,对一个单个的钙钛矿粒子的载流子温度超快成像^[48]

Fig. 3 Transient absorption spectrum detection method. (a) Schematic illustration of the transient absorption spectroscopy; (b) transient absorption spectra of $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ for a series of pump energies^[35]; (c) normalized transient absorption signal dynamics (dashed lines) and carrier cooling dynamics (solid lines), under different initial carrier densities; (d) normalized photoinduced changes in transmitted probe signal, under a series of carrier densities; (e) dynamic two-dimensional electronic spectroscopy (2DES) under 655 nm wavelength pumping and 695 nm wavelength detection^[47]; (f) ultrafast temperature maps of an isolated perovskite particle at different pump powers and time delays^[48]

4 钙钛矿中热载流子弛豫机理

钙钛矿中热载流子弛豫机制比较复杂,人们报道的热载流子减缓的机制也与多种效应相关,如热声子效应、能带填充效应、极化子因素和声子瓶颈效应等。这一节我们将介绍利用超快光谱技术研究钙钛矿中相关的热载流子弛豫机制。

4.1 热声子效应和俄歇加热

在冷却过程中,热载流子与声子之间的相互作用起到了重要的作用,可以说声子的发射速率决定着热载流子的冷却时间^[27,49]。这种相互作用需要满足动量和能量守恒定律。通常情况下,载流子可以与光学声子相互耦合作用,因而可以快速实现冷却过程。但是当特定的声子频率占有率足够大时,材料中的载流子和声子的耦合作用就会减弱,热载流子不能把多余的能量传递给声子,热载流子的温

度将在很长的时间内保持相对的稳定,这种效应被称为声子瓶颈效应。它在一般半导体材料中通常并不显著。最近,Yang 等^[20]利用瞬态吸收光谱观测到由热声子引起的声子瓶颈效应[图 4(a)]。通过变换激发波长和激发功率密度的瞬态吸收光谱的表征,他们获得了自由载流子准费米能级、热载流子温度和能带重整化等参数。他们发现,当激发密度高于 $5 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ 时,热载流子冷却时间减缓了 3~4 个数量级[图 4(b)],证明在较高激发功率密度条件下发生了热声子瓶颈效应。与分子束外生长的砷化镓相比,热声子瓶颈效应阈值要小一个数量级,弛豫时间要长 3 个数量级。该团队认为,在高功率激发下,载流子和声子之间发生的强耦合作用使声子处于非平衡态,声子辐射速率增强,发生光学声子的再吸收,声子能谱不再连续,形成了热声子瓶颈效应。Righetto 等^[36]也报道了 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 热载

流子的弛豫实现具有明显的功率依赖特性,当激发密度从 $1.6 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ 变化到 $64 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ 时,热载流子冷却时间从 210 fs 延长到了 770 fs。Yang 等^[50]对比了四种不同的钙钛矿发现,有机-无机杂化钙钛矿中热声子瓶颈效应要强于纯无机钙钛矿。他们认为低能量的声子上转换是声子瓶颈效率的来源,在含有有机阳离子的钙钛矿中,声子能谱相互重

叠,有利于声子的上转换,并且有机-无机杂化的钙钛矿具有更低的热导率,这一性质能提高声子的上转换效率。Sum 课题组则认为在中等激发密度 (10^{18} cm^{-3}) 条件下,载流子的冷却过程受到极化的 Fröhlich 电子-声子作用^[51]。在较高功率 (10^{19} cm^{-3}) 作用下,俄歇热效应也开始发挥作用,进一步减小冷却速率。

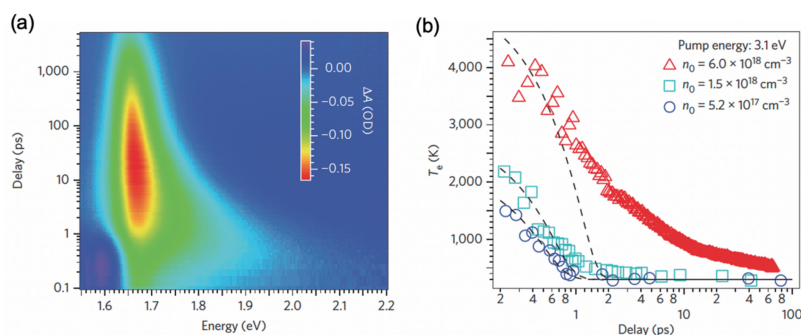


图 4 热声子瓶颈效应。(a) 甲基铵卤化铅钙钛矿瞬态吸收光谱伪彩图;(b) 保持泵浦光子能量不变,在不同 n_0 的条件下, T_e 随时间的变化^[20]

Fig. 4 Hot phonon bottleneck effect. (a) Pseudo-color representation of methylammonium lead halide perovskite transient absorption spectra; (b) T_e changes with time, under different n_0 , with pump light photon energy constant^[20]

俄歇复合也是电子体系热化的一个重要来源。在高功率激发下,半导体中的俄歇复合是一个重要的非辐射复合来源。在俄歇复合过程中,高能级电子-空穴复合会把多余的能量传递给第三个载流子,使得第三个载流子跃迁到更高的能级。相应的俄歇过程导致的加热速率与俄歇速率密切相关^[52]。俄歇复合的作用只有在载流子冷却速率与其加热速率相当时才对载流子的温度产生影响,因而在较低功率激励下,并不明显;但是在高功率作用下,俄歇复合效应显著增强,通常情况下热声子效应和俄歇效应会相互影响,使得对热载流子弛豫过程的分析更加复杂,由此产生的热效应也会显著延缓载流子的冷却过程。

4.2 钙钛矿中的极化子形成

有机-无机杂化钙钛矿通常是在室温下从溶剂里面合成,相比于硅、砷化镓等单晶材料,钙钛矿晶体的纯度并不高,其中的缺陷密度也大很多。尽管如此,钙钛矿的载流子性质却展示出了良好的特性。最近的研究表明,这种缺陷容忍特性可能是由于晶体中的极化子的形成防止了载流子被缺陷、声子等散射。Zhu 等^[37]比较了三种不同阳离子的钙钛矿,在只有阳离子是有机的 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ 和 $\text{CH}(\text{NH}_2)_2\text{PbBr}_3$ 晶体中观测到热载流子的发射,而 CsPbBr_3 中没有。通过时间分辨光克尔效应研究,

他们发现 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ 和 $\text{CH}(\text{NH}_2)_2\text{PbBr}_3$ 具有较强的光克尔响应^[53],其热荧光的发射与有机阳离子的极化有一定关系。剑桥大学 Selig 等^[54]结合超快二维振动光谱和分子动力学模拟证实了钙钛矿中有机阳离子可以自由快速转动。图 5 给出了有机阳离子两种转动示意图,速度可以达到 ps 量级。有机阳离子的这种快速的动态旋转使得钙钛矿中很容易形成极化子-电子或空穴和与其结伴而行的晶格畸变的复合体。极化子的形成保护了光生电子和空穴防止受到缺陷的散射作用,同时极化子的形成具有较高的有效质量,使得电子和光学声子散射作用减弱,延缓了热载流子的寿命。通过时间分辨荧光光谱的全局拟合,Zhu 等测量得到 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ 中热载流子冷却时间持续了 150 ps 左右。最近,斯坦福大学的 Guzelturk 等^[55]利用 fs 时间分辨的 X-ray 散射实验成功观测到了钙钛矿中光激发诱导的晶格应力场变化。这种方法可以分辨局域晶格扭曲和与之相联系的声子谱动量,从而揭示极化子形成和弛豫诱导的纳米尺度应变场变化过程。结合泵浦探测反射谱,他们确认了极化子的形成可以瞬时改变载流子的有效质量。极化子被认为对钙钛矿中的载流子的光物理、输运性质具有重要的影响作用。有关钙钛矿中极化子更详细的介绍,可以进一步参考文献^[56-57],这里不再详细叙述。

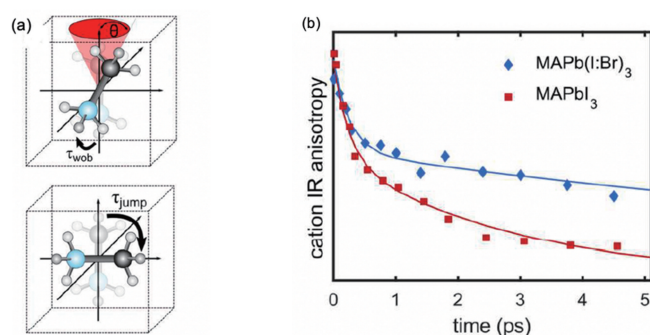


图 5 有机阳离子的转动。(a) MA⁺离子的“锥内摆动”运动(上)以及 90°角度的跳跃(下)示意图；
(b)在混合钙钛矿和纯钙钛矿中，阳离子各向异性的时间分辨动力学^[54]

Fig. 5 Rotation of organic cations. (a) Schematic representation of the wobbling-in-a-cone motion (top) and the 90° angle jumps (bottom) of the MA⁺ ion; (b) time resolved cation anisotropy for mixed and pure perovskite^[54]

4.3 能带填充效应

钙钛矿中的热载流子效应往往在激发功率较高时才观测到。在高功率密度激发下，半导体中还可以发生能带重组、能带填充等物理效应。利用超快光谱可以观测到这些瞬态变化对热载流子弛豫过程的影响。最近，美国圣母大学 Kamat 研究组在 CH₃NH₃PbI₃ 的瞬态吸收光谱中观察到了载流子的能带填充效应^[58]。他们发现在 760 nm 处的基态漂白随着泵浦功率的增加而变宽，同时光谱发生蓝移[图 6(b)]。这一现象来源于动态的 Burstein-Moss 移动，这是由于带边载流子聚集，电子或空穴

无法弛豫到导带或价带底部的缘故。随着激发功率的进一步增强，这一效应更加明显。由于 Pauli 不相容原理，热载流子只能在较高能级处发生跃迁，如图 6(a)。Fang 等^[38]在锡基的钙钛矿 FASnI₃ 薄膜上也观察到了类似的现象。他们使用时间分辨的荧光光谱技术探测这一过程，采用波长为 400 nm 的飞秒激光进行激发，样品封装在氮气环境中。实验结果表明，随着激发光强的增加，荧光光谱发射峰发生蓝移，移动的能量达到了 75 meV。同时这一现象伴随着高能量一侧光谱的拓宽，时间分辨的荧光测试表明高能量光子发射速率更快[图 6(c)]，对应

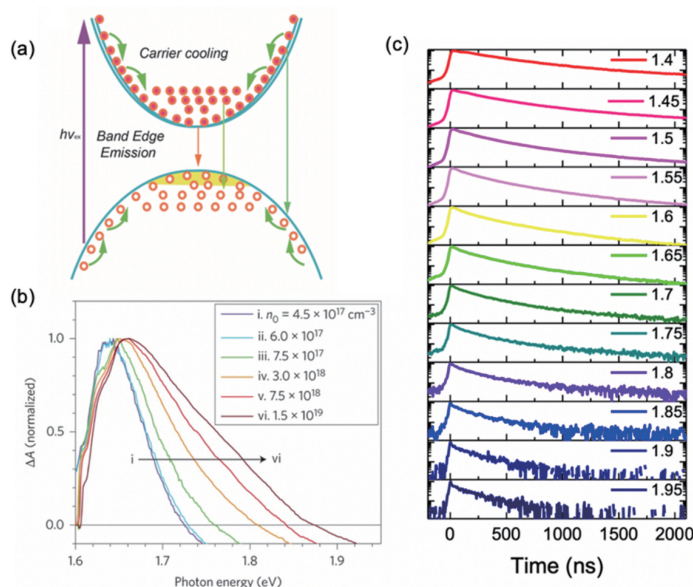


图 6 能带填充效应。(a)过剩载流子的产生、冷却以及能带填充示意图；(b)使用不同光强的 387 nm 泵浦光激发 CH₃NH₃PbI₃ 薄膜 5 ps 之后归一化的瞬态吸收光谱^[58]；(c) FASnI₃ (SnF₂) 薄膜在不同能量下的时间分辨荧光^[38]

Fig. 6 Band filling effect. (a) Schematic of the generation, cooling, and band filling of excess carriers; (b) normalized transient absorption spectra in CH₃NH₃PbI₃ (5 ps) after 387 nm pump excitation of varying intensity^[58]; (c) time-resolved photoluminescence at various energies in FASnI₃ (SnF₂) thin film^[38]

的热载流子的寿命可以持续纳秒量级。在低温下 FASnI_3 薄膜显现出了更明显热载流子荧光发射。非常有趣的是,他们对比了相同条件下铅基钙钛矿晶体的时间分辨荧光光谱,铅基钙钛矿的荧光并没有展现出这么大范围的光谱移动,这说明钙钛矿中的金属元素对热载流子的弛豫过程具有一定的影响作用。值得注意的是,即使在连续激光辐照下,在 FASnI_3 薄膜中也可以实现激发功率依赖的光谱蓝移现象, FASnI_3 薄膜展现了良好的热载流子电池应用前景。

4.4 纳米晶中的热载流子冷却

上述内容主要介绍了晶体、薄膜等材料中的热载流子弛豫过程。在纳米材料中,量子限域效应对材料的光物理性质有着重要的影响。与半导体材料中的热声子瓶颈不同,这里不需要产生非平衡的声子分布,纳米晶中的声子能级和电子的能级一样都是分立的[图 7(a)]。由于它的声子能量是分立的,热激子弛豫过程中声子发射显著减弱,所以量子点内的电子弛豫时间较长。在过去的二三十年中,人

们对无机半导体中的声子瓶颈效应进行了详细研究,读者可以参考相关的文献^[59-61]。限于篇幅,这里我们只举例最近钙钛矿纳米晶中的热载流子弛豫过程研究。

Hopper 等^[62]利用“pump-push-probe”技术发现尺寸对于钙钛矿纳米晶的热载流子动力学影响并不明显,不同于传统半导体纳米晶,最主要的因素还是来源于材料本征特性。在低功率时,其弛豫过程主要受到载流子-声子耦合作用影响,在较高功率激励时,载流子-载流子耦合作用是冷却过程的主要影响因素[图 7(a)]。与之不同的是,Yu 等^[63]利用二维电子光谱技术来探测不同尺寸纳米晶中热载流子的弛豫动力学过程,其结果如图 7(b)所示。实验结果显示,纳米晶越小,声子瓶颈效应越显著,如图 7(c)所示。除此之外,在半导体纳米结构中,由于动量守恒的条件相对宽松,库伦相互作用的增强,多激子产生效应得到增强。多激子产生效应即一个高能光子可以诱导产生多个激子,利用这一效应可以减少热载流子的能量损失,提高其对热载流子的抽取

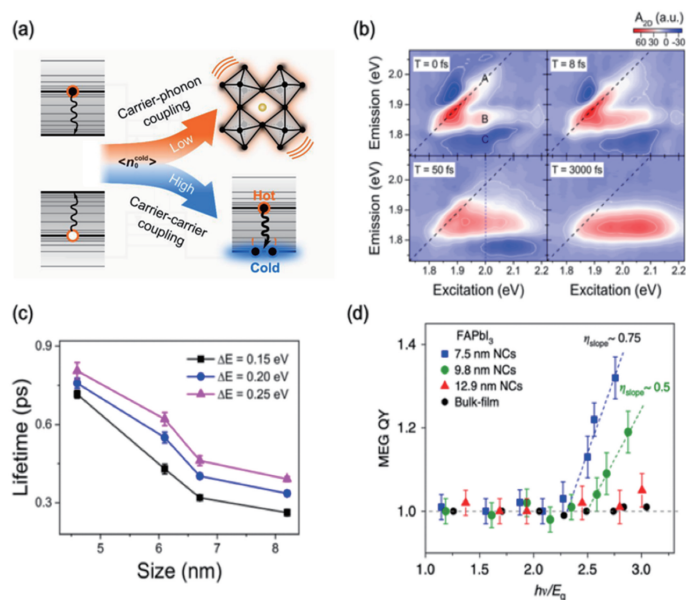


图 7 钙钛矿纳米晶中的声子瓶颈效应。(a)量子点中声子瓶颈效应,量化的声子能级削弱了声子辅助的弛豫过程^[62]; (b)在 $T=0, 8, 50$ 和 3000 fs 的时间延迟下记录的 2DES 吸收光谱,同时具有令人满意的时间和能量分辨率^[63]; (c)在具有不同剩余能量 ΔE 的条件下,热载流子寿命随纳米晶尺寸的变化;(d)对不同长度的 FAPbI_3 纳米晶以及体材料薄膜,多激子产生的量子产率随泵浦光子能量的变化^[64]

Fig. 7 Phonon bottleneck effect in perovskite nanocrystals. (a) Phonon bottleneck effect in quantum dots, the quantized phonon energy level weakens the phonon assisted relaxation process^[62]; (b) absorptive 2DES spectra with satisfactory time and energy resolutions simultaneously, recorded at time delays of $T=0, 8, 50,$ and 3000 fs^[63]; (c) size-dependent lifetime for hot carrier, with different excess energy ΔE ; (d) multiple exciton generation quantum yield as a function of relative pump photon energies for FAPbI_3 nanocrystals of different edge lengths and bulk material films^[64]

效率。在钙钛矿纳米晶中,声子瓶颈效应使得热载流子具有更长的寿命,有望进一步提高多激子产生的效率并降低其阈值。相比于传统 PbS 和 PbSe 纳米晶中略小于 $3E_g$ (E_g 为禁带宽度) 的阈值和 40% 的斜效率, Li 等^[64] 利用 FAPbI₃ 纳米晶实现了显著的多激子产生效应, 阈值仅为 $2.25E_g$, 斜效率达到 75%, 如图 7(d) 所示。超快光谱研究表明, 钙钛矿纳米晶中光电性质也表现出不同于传统无机半导体纳米晶的光电特性。

在这一节中我们介绍了热声子效应、俄歇效应、能带填充效应、极化子等效应对热载流子动力学的影响。值得注意的是, 对于某一钙钛矿, 热载流子冷却过程的迟缓机制并不是单一的, 特别是在较高功率激光激励条件下, 能带重整效应、热声子效应、能带填充效应、声子瓶颈效应等因素会相互影响。在分析热载流子弛豫机制时, 需要考虑能带结构、激发密度等多方面的因素。

5 热载流子的传输和抽取过程的超快探测

太阳能电池器件中的热载流子传输距离和抽取效率也是影响器件性能的重要因素。钙钛矿中热载流子寿命相比于一般半导体材料有显著的提高, 载流子的传输距离可以用公式 $L = \sqrt{D\tau}$ 表示, D 代表载流子扩散系数, τ 代表载流子寿命, 我们期待其热载流子也具有好的传输特性。从而有利于实现长程的热载流子传输和能量抽取, 这也是热载流子电池迈向实用的前提。下面我们将概述最近利用超快光谱探测技术在这方面研究取得的一些进展。

5.1 热载流子的传输

受到热电子寿命的制约, 其扩散运动也发生在很短的时间内。利用空间分辨的超快光谱技术可以实现热载流子扩散运动的探测。最近, Guo 等^[39] 利用基于泵浦探测的瞬态吸收显微镜, 研究了 CH₃NH₃PbI₃ 薄膜的扩散现象。他们分别采用 3.14 eV (带隙能量以上 1.49 eV, 产生显著的热载流子) 和 1.97 eV (带隙能量以上 0.32 eV, 产生较少的热载流子) 能量的泵浦光, 探测 CH₃NH₃PbI₃ 薄膜中载流子的传输, 如图 8(a)、(b) 所示。在 3.14 eV 泵浦光的激发下, 用高斯函数拟合零延时时刻的载流子分布, $\sigma_0 = (350 \pm 10)$ nm, 远超过泵浦和探测光束的卷积, 意味着在 fs 激光脉冲激发的时间范围内发生了热载流子的传输; 而在 1.97 eV 泵浦光的激发下, 亚 ps 时间范围内的载流子的传输

可以忽略。此后, 非平衡的热载流子传输又持续了几十 ps, 这体现了长寿命的热载流子性质, 如图 8(c) 所示。通过这种方法, 该团队发现钙钛矿中热载流子的三种不同运输方式[图 8(d)], 被激发后的亚 ps 范围内, 热载流子传输特性与过剩动能相关, 该过剩动能使得热载流子的传输距离达到 230 nm, 随后开始较长寿命热载流子的非平衡传输, 以及冷却载流子的扩散运动。热载流子在传输过程中可以克服晶界的阻碍, 其扩散距离可以达到 600 nm, 达到了钙钛矿薄膜的厚度。最近, Sung 等报道了类似的现象, 他们使用具有更高时空分辨率 (10 fs 时间分辨率, 10 nm 空间分辨率) 的瞬态吸收显微镜, 探测了 CH₃NH₃P_{3-x}Cl_x 薄膜钙钛矿中的热载流子传输过程。通过数据拟合得到相应的载流子分布函数, 他们发现在光子吸收的 20 fs 时间范围内, 超过 150 nm 的非平衡热载流子弹道传输。Wang 等^[65] 发现掺入碱金属阳离子对热载流子扩散具有重要的影响, 如图 8(e)、(f) 所示。碱金属阳离子的掺入能够显著增强热载流子的传输, 这与掺入碱金属能够提升载流子温度相关。以上研究表明, 钙钛矿中的热载流子具有良好的传输特性。

5.2 热载流子的抽取

热载流子的抽取效率是热电池效率的重要制约因素, 其抽取速度足够快, 才能克服热载流子冷却和辐射造成的损耗。最近 Lim 等^[66] 使用 pump-push-probe 技术对热载流子抽取过程进行了探测。他们将邻菲咯啉 (bphen) 作为热载流子的受体层, 构建 CH₃NH₃PbI₃ 钙钛矿薄膜和 bphen 异质结构。通过改变 push 脉冲的光子能量, 可以探究热载流子的抽取效率, 如图 9(a) 所示。当 push 脉冲光子能量略高于 1.91 eV 时, ΔT 上升之后不再下降, 如图 9(b) 所示, 意味着 push 脉冲重激发所产生的载流子能够克服 bphen 和 CH₃NH₃PbI₃ 的能带偏移以及异质结的界面势垒, 将热载流子完全注入到 bphen, 实现高效的热载流子抽取。Li 等^[67] 也将 bphen 作为热电子的受体层, 从经过表面特殊处理的 CH₃NH₃PbBr₃ 纳米晶薄膜中直接激发并抽取热电子。相比于钙钛矿块体材料, 纳米晶具有更长的热载流子冷却时间, 和更高的热载流子温度, 在与 bphen 形成异质结后, 热电子抽取和热电子冷却的竞争途径如图 9(c) 所示。该团队发现, 在有 bphen 受体层的情况下, 带边的光漂白信号强度明显下降, 如图 9(d) 所示, 并据此估计热电子的抽取效率达到 83%, 证明 bphen 受体层能够实现有效的热载流子抽取。

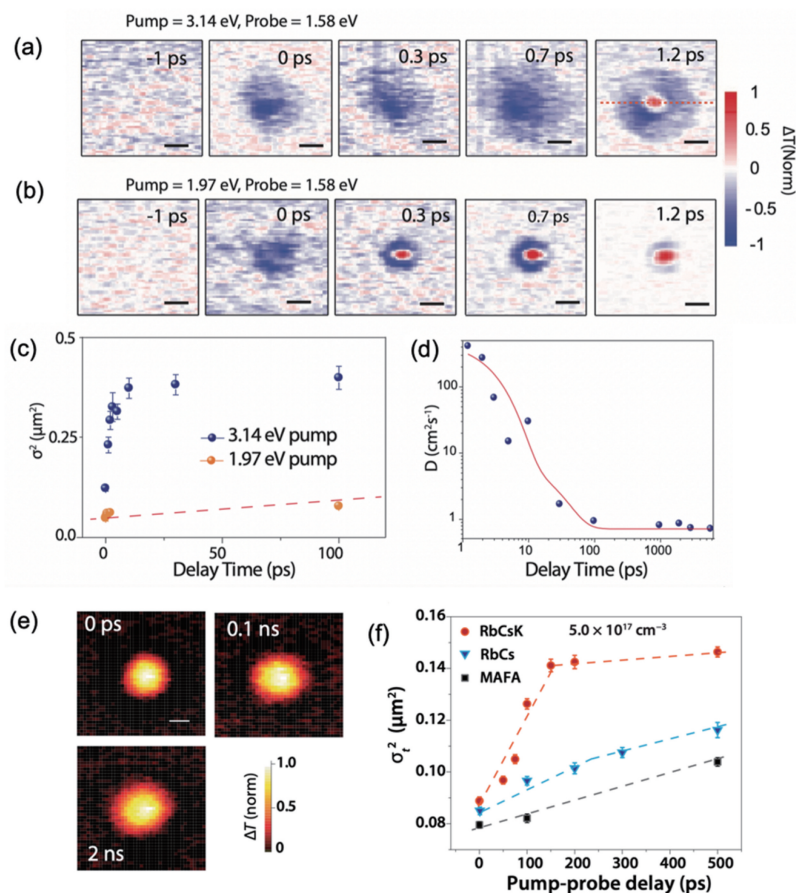


图 8 热载流子传输过程的超快光谱探测。在不同延时时刻用 1.58 eV 光子能量的光探测 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 薄膜的瞬态吸收显微图像,泵浦光子能量分别为(a) 3.14 eV(产生显著热载流子)和(b) 1.97 eV(几乎不产生热载流子);(c)在不同延时时刻高斯函数拟合(a)(b)中载流子空间分布对应的方差^[39]; (d)有效载流子扩散系数随延时的变化;(e)不同延时时刻钙钛矿载流子传输的瞬态吸收显微图像;(f)在不同的延时时刻,高斯函数拟合不同钙钛矿样品中载流子空间分布对应的方差^[65]

Fig. 8 Ultrafast spectral detection of hot carrier transport process. Detecting the transient absorption microscopic image of $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ film with light with 1.58 eV photon energy at different time delays, the pump photon energy is (a) 3.14 eV (creating very hot carriers) and (b) 1.97 eV (creating fewer carriers), respectively; (c) variance corresponding to carrier spatial distribution in the Gaussian function fitting Fig. (a) and (b) at different time delays^[39]; (d) variation of effective carrier diffusion coefficient with time delay; (e) transient absorption microscopy images of carrier transport in perovskite at different time delays; (f) Gaussian function fits the variance corresponding to the spatial distribution of carriers in different kinds of perovskites at different time delays^[65]

除了利用有机分子作为载流子的抽取层,人们还尝试了石墨烯、 C_{60} 等材料。Hong 等^[68]利用石墨烯作为钙钛矿的受体,构成石墨烯/钙钛矿异质结构,如图 9(e)所示。利用瞬态吸收探测石墨烯轨道上电子数量的变化,发现在石墨烯电极和 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 界面的电荷转移非常迅速(约为 30 fs),如图 9(f)所示,明显快于热载流子弛豫或冷却过程。这表明在石墨烯受体的作用下,热载流子能在不到 50 fs 的时间内从 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 晶体中抽取出来,从而实现高效的热载流子抽取。Jiménez-

López 等^[69]尝试将 C_{60} 作为二氧化钛和 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 之间的界面层,探测 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 在 C_{60} 界面层存在与否条件下,780 nm 波长处的瞬态吸收动力学过程。研究发现,当存在 C_{60} 界面层时,780 nm 处光诱导吸收信号(在 2 ps 内如果热载流子将过剩能量耗尽回到带边,则能观测到该信号)消失,如图 9(i)所示。这意味着 C_{60} 层的存在使得热载流子被有效转移到 TiO_2 中,实现了热载流子的有效抽取。这是由于 TiO_2 和 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 界面上存在的离子促使载流子向被抽取相反的方向移动,

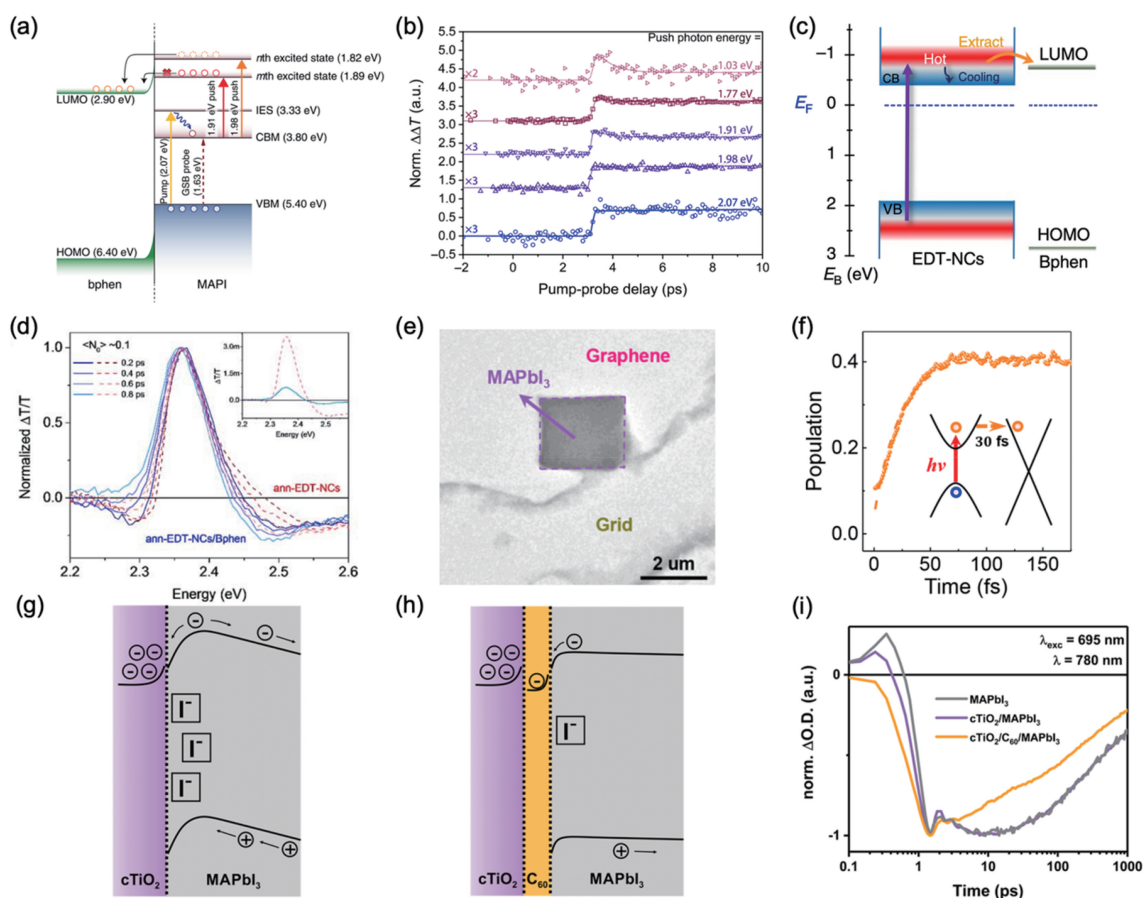


图 9 热载流子抽取过程的超快光谱探测。(a)不同 push 光子能量脉冲对热载流子抽取的影响;(b)在 pump-push-probe 中使用不同光子能量的 push 脉冲测得的 ΔT ^[66]; (c)钙钛矿纳米晶中热电子的抽取以及热电子冷却的竞争通道能量级示意图;(d)有和没有 bphen 时钙钛矿纳米晶的归一化瞬态吸收光谱,插图为在 0.8 ps 时刻未归一化的瞬态吸收光谱;(e)悬浮石墨烯/ $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 异质结的透射电子显微图像^[68]; (f)深带激发后不同时刻石墨烯轨道上电子数量的变化,电荷收集的时间大约为 30 fs^[69]; TiO_2 和 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 界面上(g)存在以及(h)不存在 C_{60} 情况下的能级特征;(i)用 695 nm 光激发,780 nm 光探测 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 薄膜是否存在 cTiO_2 或 $\text{cTiO}_2/\text{C}_{60}$ 层的情况下归一化的吸收动力学过程^[69]

Fig. 9 Ultrafast spectral detection of hot carrier extraction process . (a) Influence of push pulses of varying photon energies on the hot carrier extraction; (b) push photon energy-dependent ΔT in pump-push-probe measurements^[66]; (c) level diagram for illustration of the hot-electron extraction from perovskites nanocrystals to bphen with competing hot-electron cooling pathways; (d) normalized transient absorption spectra for perovskite nanocrystals with/without bphen, inset shows the un-normalized transient absorption spectra at 0.8 ps; (e) transmission electron microscopy image of the suspended Gr/ $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ ^[68]; (f) evolution of integrated electron population on the graphene orbitals under different times after deep-band photoexcitation, with fitted charge collection time of 30 fs^[69]; energy level characteristics (g) with and (h) without C_{60} at the interface of TiO_2 and $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$; (i) normalized absorption kinetic traces probing at 780 nm of the $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ films with/without cTiO_2 and $\text{cTiO}_2/\text{C}_{60}$ using $\lambda_{\text{exc}} = 695 \text{ nm}$ ^[69]

如图 9(g)所示;而使用 C_{60} 薄界面层可以通过阻止离子移动来缓解这种影响,如图 9(h)所示,从而提高热载流子的抽取效率。上述工作利用超快光谱技术证明了钙钛矿材料中的热载流子可以被有效抽取,通过选取合适的载流子抽取材料[比如 C_{60} 、石

墨烯、二氧化钛等],可以有效利用热载流子的能量。除了在瞬态光谱上可以证明热载流子的有效抽取,最近 Wang 等^[70]在实验上实现稳态光照下热电子的收集利用。他们设计了新型的内发射热载流子电池的结构($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3/\text{Au}/\text{TiO}_2/\text{FTO}$)。在这种

结构中,只有高能的热电子才能越过钙钛矿与金电极之间的势垒,并穿越金电极到达 TiO_2 导带,最终被外电路收集形成光电流。利用这种热载流子电池结构,在标准太阳光(100 mW/cm^2)照射下,器件产生了 $5422 \mu\text{A/cm}^2$ 的短路电流。这一工作在器件上实现了热载流子能量的利用,为热载流子电池实用推进了一步。

6 结束语

钙钛矿中缓慢的热载流子冷却过程使其成为潜在的热载流子电池材料,有望通过材料和器件的设计实现更高效的太阳能电池器件。但是热载流子电池的实用化还有诸多问题尚待解决。热载流子的发射通常需要在比较高的激发功率条件下才能实现,标准的太阳光辐照能量密度还难以满足高功率激发的要求,在实验中往往需要借助太阳能集光器才有可能完成。因此在材料选择方面,需要材料能够在更低的光照条件下实现热载流子的输出要求^[26]。另外热载流子弛豫时间还需要进一步减缓,在前文中我们讨论过,热载流子传输和抽取效率与热载流子的冷却过程相互竞争,热载流子的冷却过程越缓慢,越容易实现有效的热载流子传输和抽取。热载流子的弛豫机制依赖不同的材料和激发功率,涉及热声子瓶颈效应、能带填充效应等,其独特的晶体性质也使热载流子受到极化子的屏蔽效应保护。在过去的几年中,人们利用包括瞬态吸收、超快荧光等在内超快光谱技术探测到了钙钛矿中相对缓慢的热载流子弛豫过程,对钙钛矿中相关的声子瓶颈作用、俄歇复合、载流子-声子耦合作用等现象进行了研究,使得我们对其机制有了一定的了解。热载流子冷却机理仍然比较复杂,人们对其机制与材料结构之间的关系还需进一步厘清,需要我们进一步研究热载流子冷却的物理机制。超快光谱探测技术仍将在这一方面发挥重要的作用,帮我们认识热载流子弛豫通道,设计实现合理的热载流子材料和器件结构。

参 考 文 献

- [1] Eperon G E, Leijtens T, Bush K A, et al. Perovskite-perovskite tandem photovoltaics with optimized band gaps[J]. *Science*, 2016, 354(6314): 861-865.
- [2] Dou L, Yang Y M, You J, et al. Solution-processed hybrid perovskite photodetectors with high detectivity [J]. *Nature Communications*, 2014, 5: 5404.
- [3] 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.
- [4] Yang X H, Wang Q, Xiao Z W, et al. Highly efficient green-emitting devices based on mixed-cation perovskites[J]. *Acta Optica Sinica*, 2019, 39(10): 1016002.
杨晓晖,王琦,肖择武,等.混合阳离子钙钛矿的高效率绿色发光器件[J].*光学学报*, 2019, 39(10): 1016002.
- [5] Adjokatsé S, Fang H H, Duim H, et al. Scalable fabrication of high-quality crystalline and stable FAPbI_3 thin films by combining doctor-blade coating and the cation exchange reaction [J]. *Nanoscale*, 2019, 11(13): 5989-5997.
- [6] 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.
- [7] Fang H H, Protesescu L, Balazs D M, et al. Exciton recombination in formamidinium lead triiodide: nanocrystals versus thin films [J]. *Small* 2017, 13(32):1700673.
- [8] National Renewable Energy Laboratory (NREL). Best research-cell efficiency chart [EB/OL]. [2021-03-25]. <https://www.nrel.gov/pv/cell-efficiency.html>.
- [9] Al-Ashouri A, Köhnen E, Li B, et al. Monolithic perovskite/silicon tandem solar cell with $> 29\%$ efficiency by enhanced hole extraction [J]. *Science*, 2020, 370(6522):1300-1309.
- [10] Conibeer G, Ekins-Daukes N, Guillemoles J F, et al. Progress on hot carrier cells [J]. *Solar Energy Materials and Solar Cells* 2009, 93(6-7): 713-719.
- [11] 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.
- [12] Li M, Fu J, Xu Q, et al. Slow hot-carrier cooling in halide perovskites: prospects for hot-carrier solar cells [J]. *Advanced Materials* 2019, 31(47): 1802486.
- [13] Lyon S A. Spectroscopy of hot carriers in semiconductors[J]. *Journal of Luminescence* 1986, 35(3):121.
- [14] le Bris A, Guillemoles J F. Hot carrier solar cells: achievable efficiency accounting for heat losses in the absorber and through contacts [J]. *Applied Physics Letters* 2010, 97(11):113506.
- [15] Ross R T, Nozik A J. Efficiency of hot-carrier solar energy converters [J]. *Journal of Applied Physics*

- 1982, 53(5):3813-3818.
- [16] Hopper T R, Gorodetsky A, Frost J M, et al. Ultrafast intraband spectroscopy of hot-carrier cooling in lead-halide perovskites [J]. ACS Energy Letters 2018, 3(9):2199-2205.
- [17] 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.
- [18] 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.
- [19] Rosenwaks Y, Hanna M C, Levi D H, et al. Hot-carrier cooling in GaAs: quantum wells versus bulk [J]. Physical Review B 1993, 48(19):14675-14678.
- [20] 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.
- [21] Papagiorgis P, Manoli A, Michael S, et al. Unraveling the radiative pathways of hot carriers upon intense photoexcitation of lead halide perovskite nanocrystals [J]. ACS Nano, 2019, 13(5): 5799-5809.
- [22] Kawai H, Giorgi G, Marini A, et al. The mechanism of slow hot-hole cooling in lead-iodide perovskite: first-principles calculation on carrier lifetime from electron-phonon interaction [J]. Nano Letters, 2015, 15(5): 3103-3108.
- [23] Polman A, Knight M, Garnett E C, et al. Photovoltaic materials: present efficiencies and future challenges [J]. Science, 2016, 352(6283): aad4424.
- [24] Paul K K, Kim J H, Lee Y H. Hot carrier photovoltaics in van der Waals heterostructures [J]. Nature Reviews Physics, 2021, 3(3): 178-192.
- [25] Shockley W, Queisser H J. Detailed balance limit of efficiency of p-n junction solar cells [J]. Journal of Applied Physics, 1961, 32(3): 510-519.
- [26] 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.
- [27] 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.
- [28] Jang D J, Olesberg J T, Flatté M E, et al. Hot carrier dynamics in a (GaInSb/InAs)/GaInAlAsSb superlattice multiple quantum well measured with mid-wave infrared, subpicosecond photoluminescence upconversion [J]. Applied Physics Letters, 1997, 70(9): 1125-1127.
- [29] Zhang Y, Jia X, Liu S, et al. A review on thermalization mechanisms and prospect absorber materials for the hot carrier solar cells [J]. Solar Energy Materials and Solar Cells 2021, 225(3): 111073.
- [30] Takeda Y, Ito T, Motohiro T, et al. Hot carrier solar cells operating under practical conditions [J]. Journal of Applied Physics 2009, 105(7):074905.
- [31] Fang H-H, Raissa R, Abdu-Aguye M, et al. Photophysics of organic-inorganic hybrid lead iodide perovskite single crystals [J]. Advanced Functional Materials 2015, 25(16):2378.
- [32] Monahan D M, Guo L, Lin J, et al. Room-temperature coherent optical phonon in 2D electronic spectra of $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ perovskite as a possible cooling bottleneck [J]. The Journal of Physical Chemistry Letters, 2017, 8(14): 3211-3215.
- [33] Xing G, Mathews N, Sun S, et al. Long-range balanced electron- and hole-transport lengths in organic-inorganic $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ [J]. Science, 2013, 342(6156): 344-347.
- [34] 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.
- [35] 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: 8420.
- [36] 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.
- [37] Zhu H, Miyata K, Fu Y, et al. Screening in crystalline liquids protects energetic carriers in hybrid perovskites [J]. Science, 2016, 353(6306): 1409-1413.
- [38] 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.
- [39] Guo Z, Wan Y, Yang M, et al. Long-range hot-carrier transport in hybrid perovskites visualized by ultrafast microscopy [J]. Science, 2017, 356(6333): 59-62.
- [40] Zhou L, Liao J F, Huang Z G, et al. Intrinsic self-trapped emission in 0D lead-free $(\text{C}_4\text{H}_{14}\text{N}_2)_2\text{In}_2\text{Br}_{10}$ single crystal [J]. Angewandte Chemie International Edition, 2019, 58(43): 15435-15440.

- [41] Yamamoto Y, Oohata G, Mizoguchi K, et al. Photoluminescence of excitons and biexcitons in $(\text{C}_4\text{H}_9\text{NH}_3)_2\text{PbBr}_4$ crystals under high excitation density[J]. *Physica Status Solidi (c)*, 2012, 9(12): 2501-2504.
- [42] Fang H H, Yang J, Tao S X, et al. Unravelling light-induced degradation of layered perovskite crystals and design of efficient encapsulation for improved photostability [J]. *Advanced Functional Materials*, 2018, 28(21): 1800305.
- [43] Pathak S, Sakai N, Rivarola F W R, et al. Perovskite crystals for tunable white light emission [J]. *Chemistry of Materials*, 2015, 27(23): 8066-8075.
- [44] Sun Q, Zu S, Kosei U, et al. Applications of ultrafast photoemission electron microscopy in nanophotonics[J]. *Chinese Journal of Lasers*, 2019, 46(5): 0508001.
孙泉, 祖帅, 上野贡生, 等. 超快光电子显微技术在纳米光子学中的应用[J]. *中国激光*, 2019, 46(5): 0508001.
- [45] Xiao Y, Bai Y, Liu P. Single-shot time-domain spectrum detection for terahertz radiation [J]. *Chinese Journal of Lasers*, 2019, 46(6): 0614009.
肖一, 白亚, 刘鹏. 太赫兹辐射的时域光谱单发探测[J]. *中国激光*, 2019, 46(6): 0614009.
- [46] Sekiguchi F, Hirori H, Yumoto G, et al. Enhancing the hot-phonon bottleneck effect in a metal halide perovskite by terahertz phonon excitation [J]. *Physical Review Letters*, 2021, 126(7): 077401.
- [47] Richter J M, Branchi F, de Almeida Camargo F V, et al. Ultrafast carrier thermalization in lead iodide perovskite probed with two-dimensional electronic spectroscopy[J]. *Nature Communications*, 2017, 8: 376.
- [48] Nah S, Spokoyny B M, Soe C M M, et al. Ultrafast imaging of carrier cooling in metal halide perovskite thin films[J]. *Nano Letters*, 2018, 18(2): 1044-1048.
- [49] Conibeer G J, König D, Green M A, et al. Slowing of carrier cooling in hot carrier solar cells[J]. *Thin Solid Films*, 2008, 516(20): 6948-6953.
- [50] 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: 14120.
- [51] Fu J, Xu Q, Han G, et al. Hot carrier cooling mechanisms in halide perovskites [J]. *Nature Communications*, 2017, 8(1): 1300.
- [52] 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.
- [53] Miyata K, Meggiolaro D, Trinh M T, et al. Large polarons in lead halide perovskites [J]. *Science Advances*, 2017, 3(8): e1701217.
- [54] Selig O, Sadhanala A, Müller C, et al. Organic cation rotation and immobilization in pure and mixed methylammonium lead-halide perovskites[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2017, 139(11): 4068-4074.
- [55] Guzelturk B, Winkler T, van de Goor T W J, et al. Visualization of dynamic polaronic strain fields in hybrid lead halide perovskites[J]. *Nature Materials*, 2021: 1-6.
- [56] Thouin F, Kandada A R S, Valverde-Chávez D A, et al. Electron-phonon couplings inherent in polarons drive exciton dynamics in two-dimensional metal-halide perovskites[J]. *Chemistry of Materials*, 2019, 31(17): 7085-7091.
- [57] Ghosh D, Welch E, Neukirch A J, et al. Polarons in halide perovskites: a perspective[J]. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2020, 11(9): 3271-3286.
- [58] Manser J S, Kamat P V. Band filling with free charge carriers in organometal halide perovskites[J]. *Nature Photonics*, 2014, 8(9): 737-743.
- [59] Wang L F, Chen Z W, Liang G J, et al. Observation of a phonon bottleneck in copper-doped colloidal quantum dots [J]. *Nature Communications*, 2019, 10: 4532.
- [60] Singh R, Liu W Y, Lim J, et al. Hot-electron dynamics in quantum dots manipulated by spin-exchange auger interactions [J]. *Nature Nanotechnology*, 2019, 14(11): 1035-1041.
- [61] Singhal P, Ghosh H N. Hot charge carrier extraction from semiconductor quantum dots[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2018, 122(31): 17586-17600.
- [62] 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.
- [63] Yu B Y, Chen L, Qu Z K, et al. Size-dependent hot carrier dynamics in perovskite nanocrystals revealed by two-dimensional electronic spectroscopy[J]. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2021, 12(1): 238-244.
- [64] Li M, Begum R, Fu J, et al. Low threshold and efficient multiple exciton generation in halide perovskite nanocrystals[J]. *Nature Communications*, 2018, 9(1): 4197.
- [65] Wang T, Jin L R, Hidalgo J, et al. Protecting hot

- carriers by tuning hybrid perovskite structures with alkali cations [J]. *Science Advances*, 2020, 6(43): eabb1336.
- [66] Lim S S, Giovanni D, Zhang Q, et al. Hot carrier extraction in $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ unveiled by pump-push-probe spectroscopy [J]. *Science Advances*, 2019, 5(11): eaax3620.
- [67] Li M, 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):14350.
- [68] Hong H, Zhang J C, Zhang J, et al. Ultrafast broadband charge collection from clean graphene/ $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ interface [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2018, 140(44): 14952-14957.
- [69] Jiménez-López J, Puscher B M D, Guldi D M, et al. Improved carrier collection and hot electron extraction across perovskite, C_{60} , and TiO_2 interfaces [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2020, 142(3): 1236-1246.
- [70] 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.