

稀土掺杂上转换纳米材料在近红外光电探测器中的应用

季亚楠, 徐 文

(大连民族大学物理与材料工程学院, 国家民委新能源与稀土资源利用重点实验室, 辽宁省光敏材料与器件重点实验室, 辽宁 大连 116600)

摘 要: 近红外(NIR)光电检测技术的应用非常广泛, 如日常生活中的生物热成像仪、生物追踪、运动手表等, 以及军事国防中的无人机、导弹制导、生产自动化等领域均扮演着重要的角色, 具有波长选择性的 NIR PDs 在红外成像、环境监测、医疗检测、光通信等领域有着广阔的应用前景, 开发易于集成、高灵敏度、低泵浦阈值的 NIR I-II 区的多波段选择性 PDs, 对加密通信生物分析等领域的发展具有重要意义。目前, 波长选择性光电探测技术的应用, 侧重于集成多个不同带隙, 且对 NIR 有不同的光响应能力的半导体材料, 但这不仅增加了器件的制备成本和设计上的复杂性, 又严重影响其稳定性。稀土离子(RE^{3+})掺杂上转换纳米晶(UCNCs)具有大 Stokes/反 Stokes 位移以及优异的光稳定性, 吸收 NIR 光子后将其转化为 UV/Vis 光子, 被窄带隙半导体材料吸收。UCNCs 因为具有窄带 NIR 波长选择性吸收特性等优点, 被视为一种优异的光敏材料, 为开发新一代的波长选择性 PDs 提供了解决方案。研究表明: UCNCs 的光电检测中, UCNCs 与钙钛矿、石墨烯、 MoS_2 的结合可以使 PDs 展现出更好的光响应能力, 实现单个组件无法获得的更大的光谱范围。但在实际应用中, 仍需面临 UCNCs 的荧光效率低、泵浦阈值高的问题。

本文综述了近年来利用稀土掺杂 UCNCs 作为光活性材料用于 NIR PDs 的研究进展, 主要包括: 提高 UCNCs 发光效率/发光强度以实现窄带 NIR 探测的几种主要策略; UCNCs 与钙钛矿、石墨烯、 MoS_2 结合应用于 NIR PDs 的研究现状; 稀土掺杂上转换钙钛矿基 NIR PDs 的最新研究进展。

关键词: 稀土离子掺杂; 上转换纳米晶; 上转换发光; 局域光场调控; 近红外光电探测

中图分类号: TN3043 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2022)12-3185-14

网络出版时间: 2022-11-14



Rare-Earth Element Ions Doped Upconversion Nanocrystals in Near-Infrared Photodetectors Applications

JI Yanan, XU Wen

(Key Laboratory of New Energy and Rare Earth Resource Utilization of State Ethnic Affairs Commission, Key Laboratory of Photosensitive Materials & Devices of Liaoning Province, School of Physics and Materials Engineering, Dalian Minzu University, Dalian 116600, Liaoning, China)

Abstract: Photodetection technology is widely used, especially near-infrared (NIR) photodetector plays an essential role in military, communication and industrial automation. With the development of semiconductor laser technology, multiband photodetectors (PDs) have great application prospects in imaging technology, environmental monitoring, medical detection, optical communication, and flexible equipment. The selective PDs of the NIR I-II region with a low pump threshold and a high sensitivity is investigated for developing polychromatic bioimaging/sensor encrypted communication in bioanalysis. Recent work on the NIR selective PDs mainly focus on integrating infrared semiconductor materials with different band gaps and NIR response capabilities as well as increasing the complexity and stability of the device design and cost. Rare-earth ions (RE^{3+}) doped upconversion nanocrystals (UCNCs) can absorb the NIR photons and convert them into UV or Vis photons, then being absorbed by semiconductors with a wide band

收稿日期: 2022-06-23。 修订日期: 2022-08-02。

基金项目: 国家自然科学基金青年基金(12104084); 国家自然科学基金(62175025); 辽宁省自然科学基金博士科研启动基金(2021-BS-080); 大连市杰出青年科技人才(2021RJ07)。

第一作者: 季亚楠(1992—), 女, 博士, 讲师。

通信作者: 徐 文(1986—), 男, 博士, 教授。

Received date: 2022-06-23. Revised date: 2022-08-02.

First author: JI Yanan (1992—), female, Ph.D., Lecturer.

E-mail: jiyin@dlmu.edu.cn

Correspondent author: XU Wen (1986—), male, Ph.D., Professor.

E-mail: xuwen@dlmu.edu.cn

gap. The UCNCs have a large Stokes/anti-Stokes shift, a superior photostability, and a selective absorption at NIR wavelengths, thus considering as good narrowband NIR photoactive materials with a potential strategy for developing the new generation of NIR selective PDs. In UCNCs-based PDs, coupling with perovskite, graphene, or MoS_2 enables the PDs to exhibit an excellent responsivity and achieve a wide spectral range that a single component cannot achieve. However, UCNCs-based PDs have some problems of low fluorescence efficiency and high pump threshold of UCNCs in practical application. This review summarized recent research on utilizing RE^{3+} -doped UCNCs as photoactive materials for NIR PDs, and represented several primary strategies for enhancing UCL efficiency/intensity to achieve narrowband NIR PDs. Meanwhile, the advancement of combining UCNCs with perovskite, graphene, and MoS_2 for the NIR PDs was described. In addition, recent work on RE^{3+} -doped UC-perovskite NIR PDs was also given.

Keywords: rare earth ions doped; upconversion nanocrystals; upconversion luminescence; local optical field modulation; near-infrared photodetection

众所周知, 稀土离子(RE^{3+})有着特殊的电子层结构和优异的光谱性质, 发射光谱几乎覆盖了整个固体发光范畴^[1-4]。在 RE^{3+} 掺杂上转换纳米材料中, 因为 RE^{3+} 的亚稳态能级特性, 材料能吸收多个低能量的长波光光子, 发射出高能量的短波光光子, 实现上转换发光(UCL)过程^[5-6]。自 1966 年, Auzel 在 Yb^{3+} - Er^{3+} 共掺杂激光玻璃中观察到红外→绿光的 UCL 后, RE^{3+} 掺杂纳米材料受到各国研究学者们的广泛关注^[7]。近年来, 随着纳米合成及表征技术的发展, RE^{3+} 掺杂上转换纳米材料在制备工艺、表面修饰等方面取得了关键性的进步, 在生物医疗、传感、光伏器件等应用中得到了深入地探究。 RE^{3+} 掺杂纳米材料的 UCL 通常涉及几种能量传递途径, 如激发态吸收、能量传递 UC、合作敏化 UC, 光子雪崩, 交叉驰豫等^[8-13]。同传统的双光子/多光子吸收、二次谐波等非线性过程相比, UCL 的泵浦过程可实现更高的量子效率。UCL 的光学性能稳定, 荧光寿命较长, 具有明显的反 Stokes 位移以及尖锐的发射峰, 这些优异的属性使得 RE^{3+} 掺杂上转换纳米材料成为光学科技发展中不可缺失的一部分^[14-17], 是现如今材料科学、凝聚态物理的前沿研究内容之一。

随着信息时代的来临, 光电子技术的进步, 光电探测器(PDs)作为日常生活、军事战略中的重要组成部分起着举足轻重的作用^[18]。硅(Si)基、II-V 族化合物基 PDs 的发展相对成熟, 将多个小型 PDs 成阵列布置构成一个像素矩阵, 与电荷耦合元件或互补金属氧化物半导体集成, 经由模-数转换电路可实现图像传感器^[19-20]。随着现代科技的发展, PDs 越来越多地应用于消费级电子产品、军事国防、光通讯等各个方面, 人们对器件的各个性能指标也提出了更高的要求, 如高的探测灵敏度、宽的线性动态范围、超窄带响应、柔性可穿戴、低成本、制备工艺简单和大面积等。

多波段选择性近红外(NIR)PDs 是指能够检测并区分不同波段的 NIR, 或进行可视化成像的装置。多波段选择性 PDs 对光学成像、图像传感、机器视觉、国防侦查等至关重要, 特别是检测波段位于 NIR I-II 区的 PDs, 在低背景噪声、高加密的多色生物成像或医疗监控方面发挥着不可替代的作用^[21-25]。以往, 在光谱学、可视化成像中, 想要实现多波段选择性 NIR PDs, 常常将具有不同带隙并对 NIR 有不同响应能力的材料(如 HgCdTe , 量子阱, 超晶格和二维金属硫族化合物等)相结合; 或者选择宽带 PDs 搭配多光谱窄带滤光片相结合的方式以实现多波段选择性 NIR 检测^[28-29]。但人们在这一领域的进展并不顺利, 具有光谱选择性的 NIR PDs 仍然在技术、产量以及成本上面临着诸多挑战。市场需求升级, 有机半导体材料(OSM)的发展突飞猛进, 研究者们优化 OSM 分子结构的设计, 通过改良 OSM 化学结构、聚集态结构调控其能级结构, 实现对 NIR 的选择性吸收与响应; 设计 OSM 的界面结构、能带结构, 调控材料界面的电子行为、电荷运输规律, 基于此获得了多波段选择性 PDs^[30-33]。2010 年, Higashi 等报道了一种将 CuPc 和 C_{60} 光活性层混合构成体异质结的结构, 通过对 OSM 光学带隙的调控实现窄带红光响应的有机 PDs^[34]。2018 年, Dai 等使用 InSe Schottky 二极管与 Au 纳米颗粒(Au NPs)阵列的组合, 利用 Au NPs 的杂化四极等离子体共振波长选择性地增强器件原始的响应率, 通过对器件结构的优化设计实现了一种高灵敏度的双波段窄带自驱动 PDs^[35]。此外, 选择合适的窄带有机半导体材料, 在所需波段获得窄带响应可实现波长选择性光探测。Zhang 等通过调控 PDs 中 P3HT:PC71BM (100:1)的活性层厚度, 实现对短波段(小于 630 nm)和长波段(大于 630 nm)的不同程度的吸收, 其响应光谱的半峰宽(FWHM)仅为 27 nm, 并且不随外置偏压的增大而展宽^[36]。OSM 基 PDs 的响应灵敏度更

高、器件整体结构更为简单, 并且 OSM 的材料选择性更为广泛、加工工艺简单、制造成本低廉。然而, 通过总结上述介绍的几种获得多波段窄带 NIR PDs 的策略发现, 它们都不可避免地存在一些短板和缺陷, 如: 1) Si 基材料的间接带隙属性极大地影响了 PDs 的光电转换效率; 2) 多光谱窄带滤光片的引入会极大地增加 PDs 制备的复杂度, 不利于集成, 滤光片与宽带 PDs 间会发生光学串扰, 降低探测系统的空间分辨率, 从而影响成像质量, 限制了其在图像传感等领域的应用; 3) OSM 基 PDs 中, 适用于 NIR 区光电检测的窄带隙有机半导体材料较难合成, 且稳定性差^[37-38]。如果能找到一种在 NIR 区具有多波段选择性吸收的光活性材料, 结合半导体材料有效地实现光电检测, 将为探测器、成像传感器等领域的发展带来巨大的影响。

RE³⁺掺杂上转换纳米晶(UCNCs)为制备下一代多波段选择性 NIR PDs 带来了机遇和挑战, 它在

NIR 区孤立又尖锐的吸收峰为实现窄带探测提供可能, PDs 的响应带宽约 30 nm; 核-壳结构设计允许 PDs 实现多波段选择性响应; UCL 过程将 NIR 光子转换成容易检测的紫外/可见(UV/Vis)光子, 以便与吸收波段在 UV-Vis 的半导体材料结合(图 1a~图 1b)^[40]。但将 UCNCs 用于 NIR PDs 时仍需面临: RE³⁺的吸收截面小、UCL 效率低的难题, 若要使 PDs 实现可检测的 UCL 则需要较高的泵浦阈值, 这被认为是 UCNCs 用于 PDs 实现弱光检测时需要首先突破的障碍^[44-45]。

本文综述了近年来在利用稀土掺杂 UCNCs 作为光活性材料用于 NIR PDs 方面的研究进展, 简要介绍了几种用于表征 NIR PDs 性能的重要参数, 提高 UCNCs 发光效率/发光强度以实现窄带 NIR 检测的几种主要策略, 以及 UCNCs 与钙钛矿、石墨烯、MoS₂ 结合用于 NIR PDs 和稀土掺杂钙钛矿基 NIR PDs 的最新研究进展。

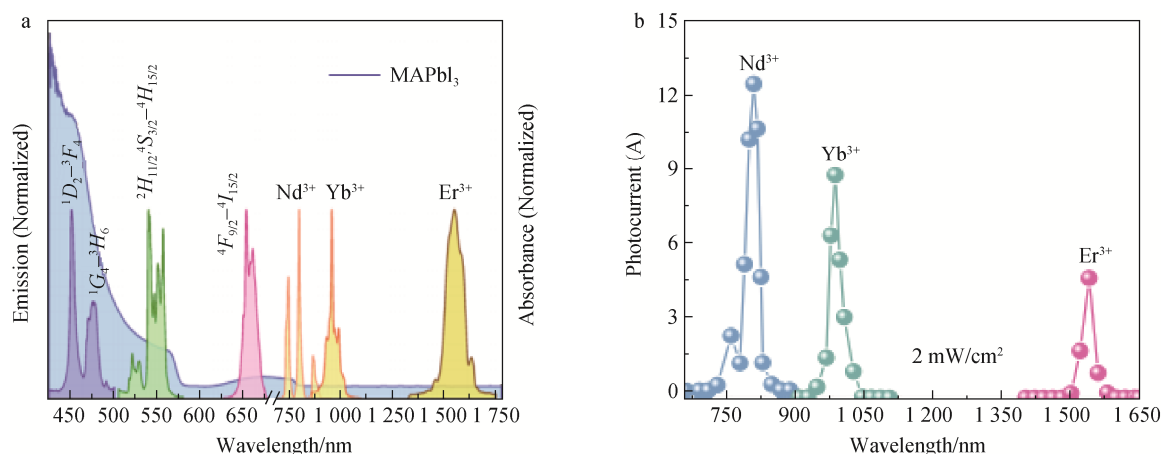


图 1 a, MAPbI₃ 薄膜, Nd³⁺、Yb³⁺ 和 Er³⁺ 的吸收光谱, 以及通过核-壳-壳结构设计, 在同一 UCNCs 中可实现的 ¹D₂ → ³F₄、¹G₄ → ³H₆、²H_{11/2}、⁴S_{3/2} → ⁴I_{15/2} 和 ⁴F_{9/2} → ⁴I_{15/2} 跃迁的发射光谱。b, UCNCs 基 NIR PDs 在 650~1650 nm 范围内光照下的光电流响应^[40]

Fig. 1 Absorption and emission spectra. a, Absorption of MAPbI₃ films, Nd³⁺, Yb³⁺, and Er³⁺ and emission spectra from ¹D₂ → ³F₄, ¹G₄ → ³H₆, ²H_{11/2}, ⁴S_{3/2} → ⁴I_{15/2} and ⁴F_{9/2} → ⁴I_{15/2} transitions in core-shell-shell UCNCs. b, Photocurrent response of the MLA/Au NR/core-shell-shell UCNCs/MAPbI₃ device under irradiance with 650~1650 nm light^[40]

1 近红外光电探测器性能参数

对于窄带 PDs, 器件的响应率(R)和外量子效率(EQE)、噪声等效功率(NEP)、比探测率(D^*)、响应时间(τ)、线性动态范围(LDR)和光电流开/关比是表征其探测性能的关键参数。在一些复杂的应用场景中, 这些参数往往需要达到一定的要求才能满足应用需求^[43-45]。以下将以上几种重要的性能参数的定义及计算方式总结如下:

1) 响应度(R)代表了指定响应波长下, 单位入射功率所产生的光电流, 表达式如下:

$$R = \frac{I_{ph} - I_{dark}}{PS} \quad (1)$$

2) EQE 代表每个吸收的入射光子在外部电路中产生的载流子数, 表达式如下:

$$EQE = R \frac{hc}{\lambda e} \quad (2)$$

其中: I_{ph} 和 I_{dark} 为器件处于光照和黑暗条件下的光

电流; P 为入射光功率密度; S 为器件的工作面积; h 为 Planck 常数; c 为光速; λ 为入射光波长; e 为元电荷(1.6×10^{-19} C)。

3) $NEP(\lambda)$ 被定义为信噪比(SNR)为 1 时的信号光功率, 以下表达式为每平方根带宽的最小可检测功率。

$$NEP(\lambda) = \frac{\sqrt{I_n^2}}{\sqrt{\Delta f} R(\lambda)} \quad (3)$$

其中: I_n 为噪声电流谱密度; Δf 为噪声测量的电频宽; $NEP(\lambda)$ 的单位为 $W \cdot Hz^{-1/2}$ 。光电探测器中的总噪声电流是所有噪声源的总和, 包括低频闪烁噪声($1/f$)、热噪声和来自暗电流的散粒噪声(I_{sh})^[46–47]。散粒噪声的均方根值 $I_{sh} = \sqrt{2q\Delta f I_{dark}}$ 。假设来自暗电流的 I_{sh} 是主要噪声来源, 因而 $NEP(\lambda)$ 可以表达为:

$$NEP(\lambda) = \frac{\sqrt{2qI_{dark}}}{R(\lambda)} \quad (4)$$

4) D^* 为光电探测器的关键参数, 由器件的响应度和噪声决定, 将 $NEP(\lambda)$ 归一化到器件的工作面积 S , 可以表达为:

$$D^* = \frac{\sqrt{S}}{NEP(\lambda)} = \frac{R(\lambda)}{\sqrt{2qJ_{dark}}} \quad (5)$$

假设散粒噪声是整个 PDs 噪声的主要组成部分, 其中: q 为电子电荷的绝对值(1.6×10^{-19} C); J_{dark} 代表暗电流密度^[33]。 $D^*(\lambda)$ 的单位为 $cm \cdot Hz^{1/2} \cdot W^{-1}$, 为了清晰起见, 本文将使用 Jones 代替 $cm \cdot Hz^{1/2} \cdot W^{-1}$ ^[29]。

5) τ 反映了 PDs 对入射光信号的响应速度, 并表示为上升(τ_r)和衰减(τ_d)时间。 τ_r 和 τ_d 定义为响应光脉冲输入的最大光电流的从 10%~90% 的上升时间和 90%~10% 的下降时间。响应时间与电荷传输、收集以及电荷复合过程密切相关, 原因在于复合载流子的寿命限制了这些载流子对外部电路的有效提取^[48–50]。

6) 线性动态范围(LDR)描述了入射光功率的范围, 在此范围内光电流与功率是一个线性函数。理想情况下, PDs 的 $R(\lambda)$ 在 LDR 内应保持恒定, 可以表述为:

$$LDR(\lambda) = 20 \lg \frac{P(\lambda)_{max}}{P(\lambda)_{min}} = 20 \lg \frac{I(\lambda)_{max}}{I(\lambda)_{min}} \quad (6)$$

其中: $P(\lambda)_{max}$ 为器件响应偏离线性的最大检测功率; $P(\lambda)_{min}$ 为器件最小可检测光功率; $I(\lambda)_{max}$ 和 $I(\lambda)_{min}$ 分别为相应的最大和最小电流限值^[46]。

7) 光电流开/关比(on/off 比)是在固定的光功率和偏置电压条件下, I_{ph} 与 I_{dark} 的比值, 它反映了光

电探测器的光敏性。

2 基于稀土掺杂上转换纳米材料的 NIR PDs

商用窄带 NIR PDs 一般将宽带无机半导体光电二极管(GaN/Si/InGaAs)与带通滤波器结合来实现^[46–48]。然而, 滤波器的引入不仅显著增加了 PDs 的制备成本、光学结构的复杂性, 也将限制器件在成像单元的像素^[49–50]。因此, 若能使用一种具有选择性吸收 NIR 的光活性材料, 则可实现无滤波器的高效 PDs。RE³⁺掺杂 UCNCs 有孤立且尖锐的窄带吸收峰和宽的光谱范围, 吸收窗口的数目和位置可以通过掺杂不同的稀土离子实现, 如 Yb³⁺(⁴I_{15/2}–⁴I_{13/2})、Er³⁺(²F_{7/2}–²F_{5/2})、Tm³⁺(³H₆–³F₄)和 Ho³⁺(⁵I₈–⁵I₇)的吸收分别位于 980、1 530、1 700 nm 和 2 000 nm 的 NIR I–II 区内^[51–53]。Si 或半导体器件是目前光电二极管基 PDs 市场的最重要的组成部分, 然而它们的检测带宽有限, 需要集成多个 PDs 来覆盖宽带, 并且光响应系数很小, 约为 1 A/W。2D 材料因载流子迁移率高、有特殊的激子、可广泛调节的带隙、易集成、柔韧性高, 以及具有光与物质的相互作用的性质等, 被认为是制备下一代光电器件最有潜力的材料。基于 2D 材料的 PDs 具有超高的光响应率、光响应速率快、宽频探测波段(从 UV–太赫兹)、偏振敏感性检测等优势^[54–55]。近年来, 将稀土掺杂 UCNCs 与 2D 材料结合, 拓宽了 2D 材料在 NIR PDs 领域里的应用。在以 UCNCs/钙钛矿, UCNCs/石墨烯, UCNCs/MoS₂ 复合结构为代表的 NIR PDs 中(图 2a~图 2c), RE³⁺主要作为 NIR 的初级接收器, 将能量传递给 2D 材料, 2D 材料则因其超高的比表面积和优越的光电性能被功能化为载体和能量接收器。

3 基于稀土上转换纳米晶/二维材料的 NIR PDs

3.1 稀土上转换纳米晶/钙钛矿 NIR PDs

UCNCs 在用于光电检测时, 主要面临如下几点困难: 1) UCNCs 的荧光效率低、泵浦阈值高; 2) 局域场调控 UC 增强的机制尚未清晰, 且影响其调控效果的因素很多, 比如局域场强度、散射吸收比、局域表面等离子体共振(LSPR)的共振峰位置、以及与发光中心的有效作用距离等。如何通过新材料或结构设计来优化上述作用因素, 更有效地提高 UCL 效率仍亟待解决; 3) 在实际应用中, 借以何种手段

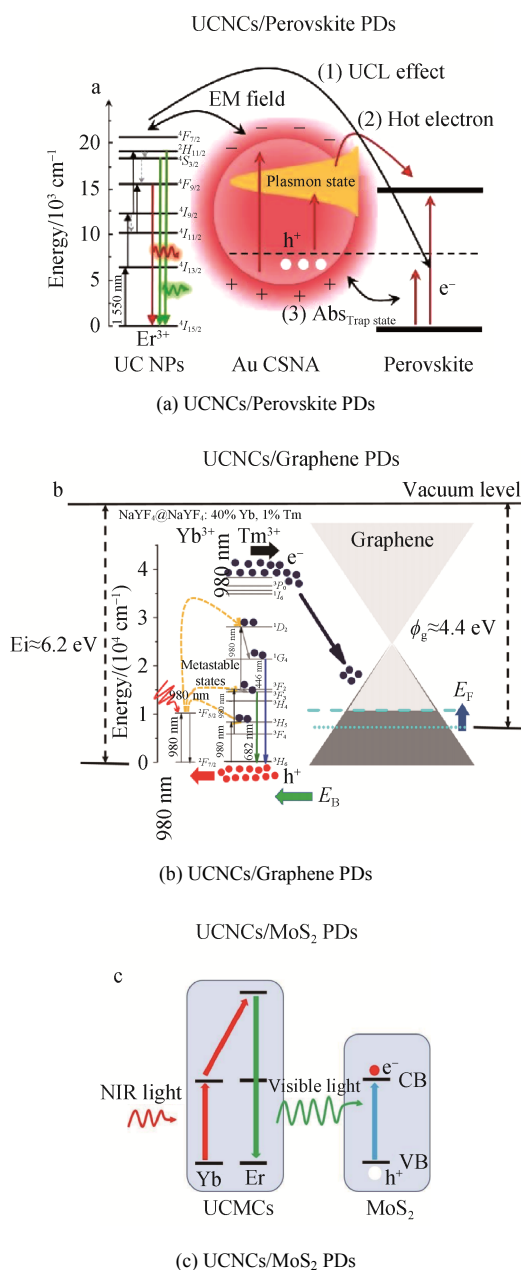


图 2 与 UC 发射和热电子相关的光载流子产生机理示意图
Fig. 2 Schematic illustration of photocarrier generation mechanism associated with UC emission light and hot electron

使 PDs 能够有效地区分不同的入射光, 成功地实现多波段选择性探测仍没有具体的解决方案。2019 年, Ji 等^[60]发表了基于半导体等离子体 Cs_xWO_3 纳米晶提高单层稀土掺杂上转换纳米颗粒(UCNPs)的发光强度用于窄带 NIR PDs 的工作。首先, 作者利用原子力显微镜(AFM)及单粒子光学显微镜表征了单层 UCNPs 样品的原位形貌及光学特性, 通过优化 Cs_xWO_3 纳米晶的浓度、中间层厚度、激发功率密度、以及核-壳结构设计, 使得 UCNPs 的总荧光强度提高了 3 个数量级。结果表

明, 在核-壳结构下, 局域场对核的 UC 具有更好的增强作用(图 3a-图 3c), 优化后的复合结构用于 980 nm 的窄带 PDs, 带宽约为 20 nm, R 为 0.33 A/W, D^* 为 4.5×10^{10} J, 响应时间约为 100 ms(图 3d-图 3e)。疏水性 UCNPs 作为覆盖层起到一种水分抑制剂的作用, 可显著提高器件的长期环境稳定性, 在经过 100 d 的保存后, 同 $\text{MAPbI}_3/\text{UCNPs}$ PDs 比较其光电探测性能仍然可保持在初始值的约 70%(图 3f)。在制备柔性器件方面, Liu 等报道了一种基于 MAPbI_3 和 UCNPs 的柔性 NIR PDs^[61], 在 980 nm 激光照射下, 器件的 R 及 D^* 分别为 0.27 A/W^{-1} 和 $7.6 \times 10^{11} \text{ J}$ 。在相对湿度为 30%~40% 的空气中暴露 1 000 h 后, $\text{MAPbI}_3/\text{UCNPs}$ 和 MAPbI_3 PDs 的性能分别保持在 70% 和 27%。在柔性 PE 膜上生长 3D 蛋白石光子晶体, 利用光子晶体效应增强 UCL, 获得了在 808 nm 和 980 nm 的光照下, R 分别为 8.79 A/W 和 7.39 A/W, D^* 分别为 $3.01 \times 10^{11} \text{ J}$ 和 $2.68 \times 10^{11} \text{ J}$ 的双波段窄带 PDs。器件在弯折 10 000 次后, 对 808 nm 和 980 nm 的光响应电流仍能维持在未弯折时的约 54% 和 ~51%^[62]。

上述工作均使用单一的光场调控手段增强 UCL, 若采用 2 种或多种光场调控介质的级联光场放大策略则可更大程度地提高荧光强度, 进一步提高 PDs 的光响应电流强度, 从而提升器件的探测性能。对此, 2020 年, Ji 等^[40]提出了一种利用微透镜阵列(MLA)的超透镜光会聚效应结合贵金属纳米结构的 LSPR 效应的级联光场调控策略(图 4a), 令 UCL 强度提高了 4 个数量级(图 4b)。通过不同 RE^{3+} 掺杂, 制备出在 808、980 nm 及 1 540 nm 的 NIR 激发下可发射不同 Vis 的核-壳-壳结构(CSS)的 UCNCs, 并基于该材料开发了可分离多波段光检测通道的 PDs。通过调制激发光频率, 观察到 UCL 强度和速率的下降程度在不同的激发光波长下是不同的, 因此通过检测 CSS UCNCs 对激励调制频率的响应可以识别入射波长, 进而实现多波段选择性探测(图 4c-图 4e)。受到级联光场调控的 NIR PDs, 器件的光检测性能也得到了大幅的提高, R 和 D^* 在 808、980 nm 和 1 540 nm 的 NIR 照射下, 分别为 30.73、23.15 A/W 和 12.2 A/W, 以及 5.36×10^{11} 、 $3.45 \times 10^{11} \text{ J}$ 和 $1.91 \times 10^{11} \text{ J}$ 。随后, Ko 等设计了 MLA/Au NPs(150 nm)-Au 纳米星(15 nm)/UCNPs 级联放大结构用于 1 550 nm 的 NIR 检测, 得到了 9.8 A/W、 $8.22 \times 10^{12} \text{ J}$ 的窄带 NIR PDs^[57]。

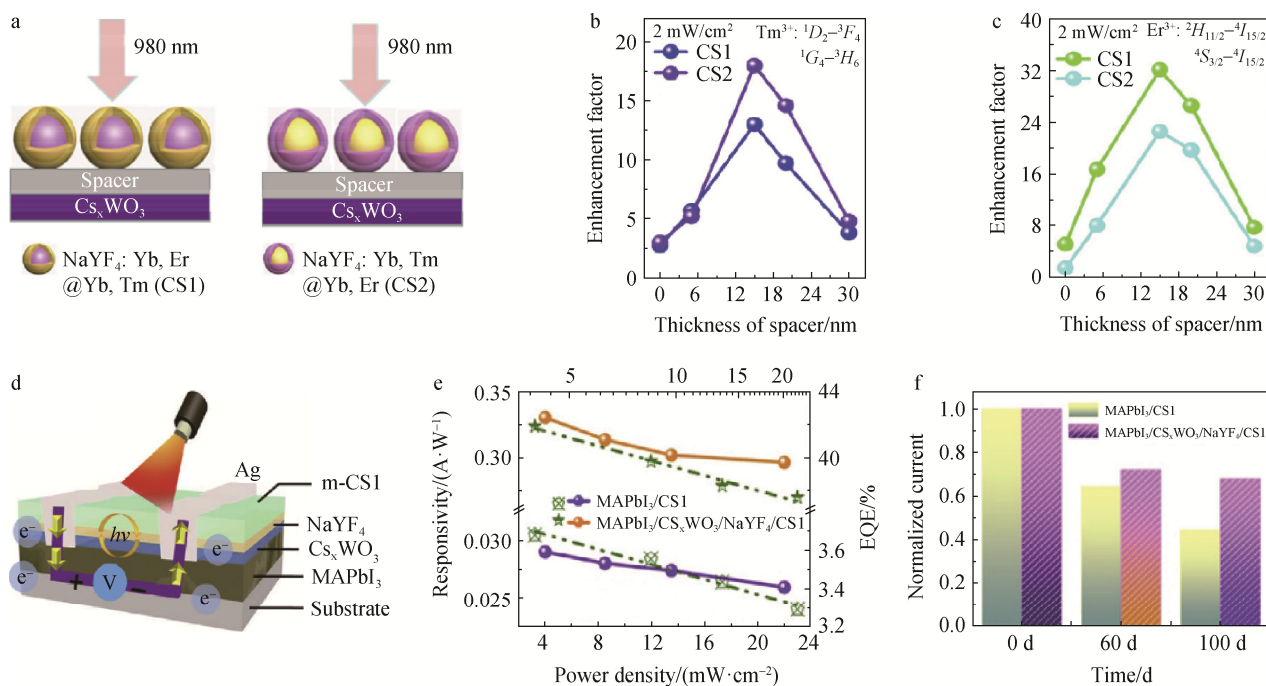


图3 (a) 在利用半导体等离子体 Cs_xWO₃ 增强 UCL 的实验中, Cs_xWO₃/NaYF₄/m-NaYF₄:Yb³⁺, Er³⁺@NaYF₄:Yb³⁺, Tm³⁺ (CS1) 和 Cs_xWO₃/NaYF₄/m-NaYF₄:Yb³⁺, Tm³⁺@NaYF₄:Yb³⁺, Er³⁺ (CS2) 杂化体的结构示意图。(b-c) 在 Cs_xWO₃/NaYF₄/CS1 和 Cs_xWO₃/NaYF₄/CS2 复合结构中, Tm³⁺ 和 Er³⁺ 发射的增强因子(EFs)。(d) 基于 MAPbI₃/Cs_xWO₃/NaYF₄/CS1 复合结构的器件示意图。(e) 基于 MAPbI₃/CS1 和 MAPbI₃/Cs_xWO₃/NaYF₄/CS1 复合结构的 PDs 的 *R* 和 *EQE* 的功率依赖关系。(f) 基于 MAPbI₃/CS1 和 MAPbI₃/Cs_xWO₃/NaYF₄/CS1 复合结构的 PDs 的光电流随时间的变化

Fig. 3 PDs performance characterization. (a) Schematic illustration of the Cs_xWO₃/NaYF₄/m-NaYF₄:Yb³⁺, Er³⁺@NaYF₄:Yb³⁺, Tm³⁺ (CS1) and Cs_xWO₃/NaYF₄/m-NaYF₄:Yb³⁺, Tm³⁺@NaYF₄:Yb³⁺, Er³⁺ (CS2) hybrid structures. (b-c) EFs of Tm³⁺ and Er³⁺ ions emissions in Cs_xWO₃/NaYF₄/CS1 and Cs_xWO₃/NaYF₄/CS2, respectively. (d) Schematic illustration of near infrared photodetectors at 980 nm based on the MAPbI₃/Cs_xWO₃/NaYF₄/CS1 hybrid structure (A cut-off filter at 800 nm was used to prevent the absorption of MAPbI₃). (e) Power dependence of *R* and *EQE* of MAPbI₃/CS1, and MAPbI₃/Cs_xWO₃/NaYF₄/CS1. (f) Time dependence of photocurrent of MAPbI₃/CS1, and MAPbI₃/Cs_xWO₃/NaYF₄/CS1, respectively

3.2 稀土上转换纳米晶/石墨烯 NIR PDs

石墨烯是一种具有优异流动性(约为 $2 \times 10^5 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$), 同时具有高载流能力(大于 100 A/cm^2) 和短载流子寿命的 2D 材料。此外, 石墨烯还因具有极高的柔韧性、光学透明、质量小、环保等特点, 被广泛应用于光检测领域^[63]。将纳米级石墨烯碎片和 2D 石墨烯形成匀质结用于 PDs, 其 *R* 值可超过 10^7 A/W , 但如此高的光电流响应仅针对于 UV 区的光检测^[64]。通过将 MoS₂ 与纳米级石墨烯碎片结合, 能在 Vis 区实现约 10^4 A/W 的光响应^[65]。直至今日, 石墨烯基 PDs 对 NIR 的光响应仍不理想, *R* 大约为 $0.2 \sim 0.5 \text{ A/W}$ ^[66]。Mukesh 等^[67]通过将 UCNPs@SiO₂ 与石墨烯相结合得到了宽带 NIR PDs, 该器件对 980 nm NIR 的 *R* 约为 $2.7 \times 10^4 \text{ A/W}$, *D** 为 $7.71 \times 10^{12} \text{ J}$ 。Akash 等在此基础上^[68], 使用 Au NRs 的 LSPR 效应增强 UCNPs@SiO₂ 的 UCL, 并用于 980 nm 的 NIR PDs 中, *R* 值为 $5.1 \times 10^3 \text{ A/W}$, τ_r 和 τ_d 分别为 80 ms 和 200 ms。Niu 等利用氧化石墨烯(GO)含有

的丰富的羧基和羟基与 UCNPs 表面的金属离子相互作用, 制备了 GO-UCNPs 复合材料。在玻璃基底上制备 Au NPs 纳米薄膜及 8 nm 厚的 TiO₂ 中间层, 将制备好的 GO-UCNPs 滴注在 Au NRs 及中间层表面, 与 98% 肼充分反应制备 r-GO(还原氧化石墨烯)-UCNPs/Au NPs 复合结构。利用 Au 纳米层的 LSPR 效应在增强 UCL 的同时增强石墨烯层的整体吸收, 进而提高基于还原氧化石墨烯/UCNPs/Au NPs PDs 的光响应度, 实现高灵敏的 NIR 光电检测^[69]。2016 年, Seok 等制备了“MIUMI”(Ag 电极/SiO₂ 层/UCNPs/SiO₂ 层/Ag NPs)等离子体平台增强 U(UCNPs)的 UCL(图 5a-图 5b), 其中 2D 周期性有序的金属等离子体阵列(OANPs)对吸收和捕获 NIR、增强 UCL 具有显著的优势, 其 UCL 的 EFs 达到 1.35×10^3 ^[70]。将此结构用于 NIR 光电检测中, 在 973 nm NIR 的照射下, *R* 值为 $4.49 \times 10^{-7} \text{ A/W}$ (图 5c)。此外, UCNPs 同样可以与具有宽带吸收的 CdSe QDs^[71], 或者 CuInS₂/ZnS QDs 结合^[72], 用于宽带

NIR PDs。Kataria 等设计了一种波纹结构的 PMMA/石墨烯/核-壳 UCNPs 的柔性宽带 NIR PDs^[73], PMMA 波纹结构可使入射的光子在波峰、波谷内倍增反射,从而极大地增加了光子被 UCNPs 吸收的概率。器件实现了对 325、532、657、808 nm 和 980 nm 的光检测, NIR 区的 R 值为 10^2 A/W(图 5d~图 5f)。该 PDs 基于一种透明、柔性、可穿戴的 PDMS 基底,制备出的器件具有可拉伸性,为开发下一代可拉伸、可穿戴的光电器件开拓了研究思路。Chen 等通过集成 UCNPs、石墨烯和微锥体聚二甲基硅氧烷(PDMS)薄膜(图 5g),设计并提出了一种无滤光、轻量级、可穿戴、可见光盲型 NIR PDs^[58]。UCNPs 层的引入为 NIR 光子的吸收提供了适合的介质,而将石墨烯层整体转移到微锥体 PDMS 结构上也为 PDs

提供了一条有效的载流子传输通道。基于 UCNPs/石墨烯微锥体 PDMS 结构的 PDs,其可见光盲测试结果表明,器件在 980 nm 激光照射下具有最大的光响应,在 Vis 照射下,动态光响应可忽略不计(图 5h)。当 980 nm 激光照射,漏源电压(V_{DS})为 1 V 时, R 、光电流增益(G)和 D^* 随功率密度变化的函数显示(图 5i),照射功率为 $0.07 \mu\text{W}$ 时,器件最大 R 值约为 800 A/W,光电流增益约为 10^3 , D^* 为 10^{11} J。基于 UCNPs 的可见光盲 NIR PDs 具有超高的光响应性,原因在于掺杂在 UCNPs 晶格中的 RE^{3+} 的多能级体系和石墨烯层提供了优良的导电特性。 RE^{3+} 的 $4f^n$ 电子结构提供了一个多级能级系统,为光生载流子转移到石墨烯层提供了更长的激发态寿命。

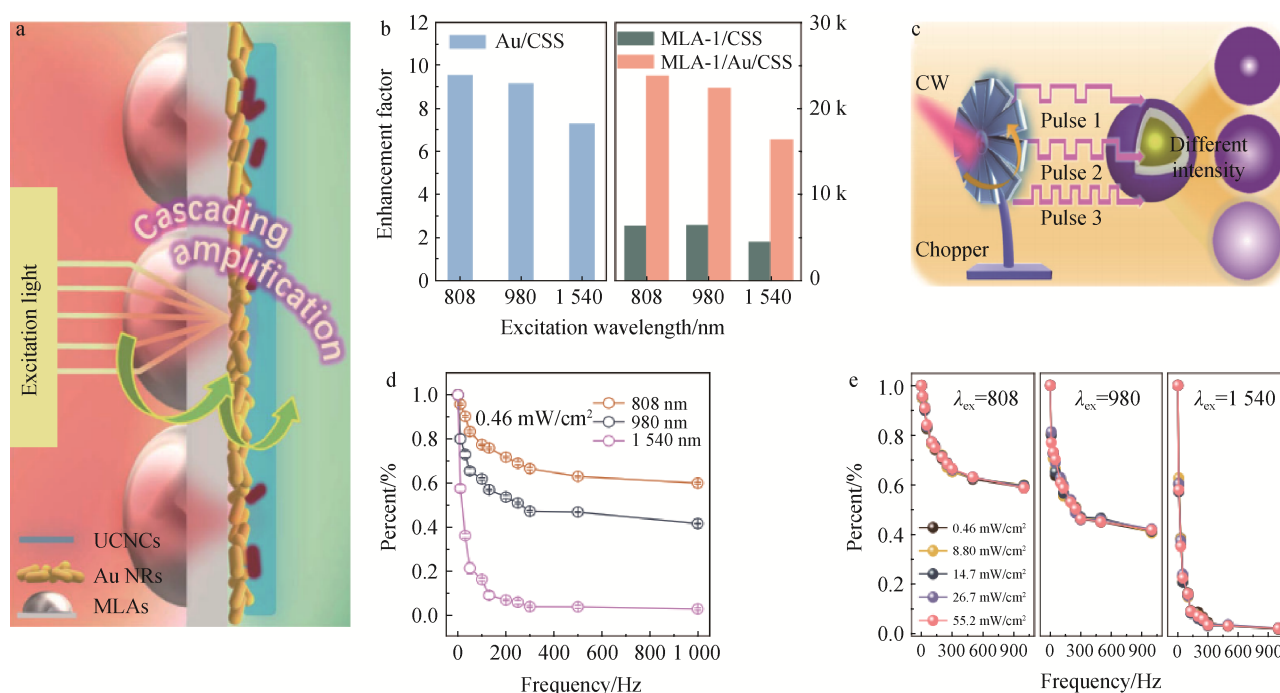


图 4 (a) UCNPs 级联放大策略示意图。(b) Au NR/CSS, MLA-1/CSS, 以及 MLA-1/Au NR/CSS 复合结构分别在 808、980 nm, 以及 1540 nm 激发下的增强因子。(c) UCNPs 的 UCL 对不同激发频率的选择性多光谱依赖机制示意图。(d-e) 改变 808 nm, 980 nm, 和 1540 nm 的激发光频率。d, 以及改变 3 种波长的激发光功率密度(e)时, UCL 相对强度的变化关系。
Fig. 4 PDs performance characterization. (a) Schematic illustration of the cascading amplification strategy for UCNPs. (b) Enhancement factors for Au NR/CSS, MLA-1/CSS, and MLA-1/Au NR/CSS composites under 808, 980 and 1540 nm excitation. (c) Schematic drawing illustrating the mechanism for the selective multispectral dependence of the emission on the excitation frequency. (d-e), Relative UCL intensity upon changing the excitation light of 808, 980 nm and 1540 nm frequency (d) and simultaneously varying the excitation power density (e).

3.3 稀土上转换纳米晶/MoS₂ NIR PDs

MoS₂ 作为过渡金属硫化物(TMDs)的经典代表,是一种理想的光伏半导体材料,它与其他 2D 层状或 3D 块状材料构建异质结构被广泛应用于超快光电应用中,展现出了优良的光电性能^[74-75]。2D

MoS₂ 薄膜的超高光响应及灵敏度、高效谷极化、强烈的光与物质相互作用使其成为发展新型纳米光电功能器件的最优材料之一。在 400~680 nm 波长范围内,MoS₂ 具有合适的光学吸收。与带隙为零的石墨烯不同的是,MoS₂ 具有层状带隙,带隙从 1.2 eV 的

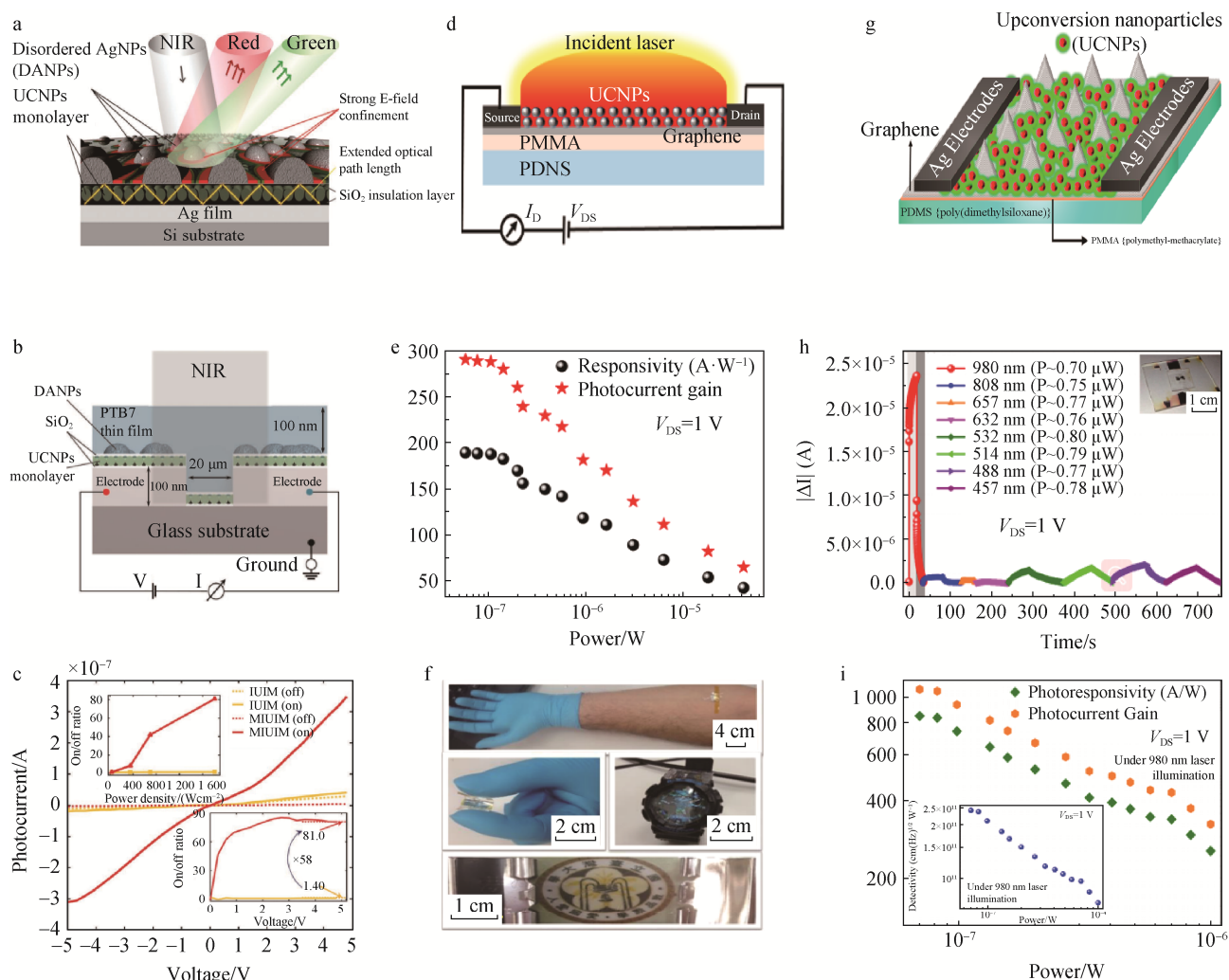


图5 (a) MIUIM平面与DANPs的3D结构示意图。(b) 基于带有DANPs的PTB7薄膜沉积MIUIM平台的NIR PDs的截面器件结构图。(c) 基于IUIM的PDs和MIUIM平面与DANPs的PDs在时 λ_0 的开/关 $I-V$ 特性比较。插图(上)内容为2种PDs的开/关比与NIR激发功率密度的函数关系;插图(下)提供了2种PDs的开/关比与外加电压的函数关系。(d) UCNPs/石墨烯PDs的结构示意图。(e) 在不同功率密度的808 nm激光照射下, UCNPs/石墨烯杂化PDs的 R 和 G 的变化情况。(f) 混合型波纹结构PDs的可穿戴、灵活和透明特性展示。(g) UCNPs/石墨烯杂化微锥体结构PDs的示意图。(h) UCNPs/石墨烯杂化微锥体结构PDs在不同波长激光照射下的动态光响应(插图为实物照片)。(i) 不同980 nm激发光功率对器件的 R 和 G 的影响, 插图为 D^* 对不同980 nm激光照射功率的影响。

Fig. 5 Characterization of photodetection performance of different PDs. (a) Schematic diagrams of 3D structure of MIUIM plane and DANPs. (b) Schematic diagrams of the NIR photodetector based on a PTB7 thin film-deposited MIUIM platform with DANPs cross-sectional view. (c) Comparison of on/off $I-V$ characteristics at λ_0 between two detectors based on the IUIM and the MIUIM platforms with the DANPs. In the upper inset, on/off ratio of the two detectors as a function of the NIR excitation power density are provided. In the lower inset, on/off ratio of the two detectors as a function of the applied voltage are provided. (d) Schematic diagrams of UCNPs/graphene hybrids PDs. (e) Dependence of photoresponsivity (R_{ph}) and G on applied different optical powers of 808 nm laser illumination. (f) Photographic images showing the wearable, flexible and transparent nature of the hybrid rippled structure PD. (g) Highly Sensitive, Visible Blind, Wearable, and Omnidirectional Near-Infrared Photodetectors. (h) Dynamic photoresponse of the UCNPs/graphene hybrid micropyrimal structure photodetector under different wavelengths of laser illumination (inset (right, top): photographic image of the device). (i) Dependence of photoresponsivity and photocurrent gain on different powers of 980 nm laser illumination.

间接能隙到 1.9 eV 的直接能隙可调。正是由于它的这些特性, 研究人员利用 MoS₂ 作为 PDs 的光活性吸收材料, 得到了约 880 A/W 的高响应率^[76-77]。然而, 有限的光谱灵敏度只到 680 nm, 如何将其

应用于 NIR PDs 中仍然是个难题。不过这一难题可以通过将 2D 材料与其他 0D 材料(如量子点、有机染料、金属纳米颗粒、UCNCs)或者 2D 材料(石墨烯、WS₂、MoS₂)相结合得以解决, 其中 2D 材料作

为电荷转运体和次级光吸收体, 0D 材料作为初级光吸收器和次级散射中心以增加矩阵中的光程长度^[78]。Zhou 等^[79]报道了基于 $\text{NaYF}_4:\text{Yb}/\text{Er}@\text{NaYF}_4:\text{Nd}/\text{Yb}$ UCNPs/ MoS_2 复合结构的双波段 NIR PDs(图 6a), Nd^{3+} 和 Yb^{3+} 可以吸收 808 nm 和 980 nm 的 NIR, 从而拓宽 MoS_2 基 PDs 的响应波段(图 6b)。相比之下, UCNPs/ MoS_2 PDs 比纯 MoS_2 PDs 展现出了更高的响应电流(8.5 nA), 该结果证明 UCNPs 的选择

性吸收在光电探测过程中起着重要的作用。UCNPs/ MoS_2 PDs 器件对 980 nm 波段比在 808 nm 波段具有更快的响应速度和更高的响应率, 原因在于 UCNPs 在 980 nm 激发下具有更高的 UC 效率, 导致能量更有效地从 UCNPs 转移到 MoS_2 层(图 6c)。此后, Qiu 等^[59]通过引入上转换微晶(UCMCs)拓宽了 MoS_2 晶体管的光谱响应范围(图 6d)。 $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$ UCMCs 将 980 nm 的 NIR 转换为 Vis, 其

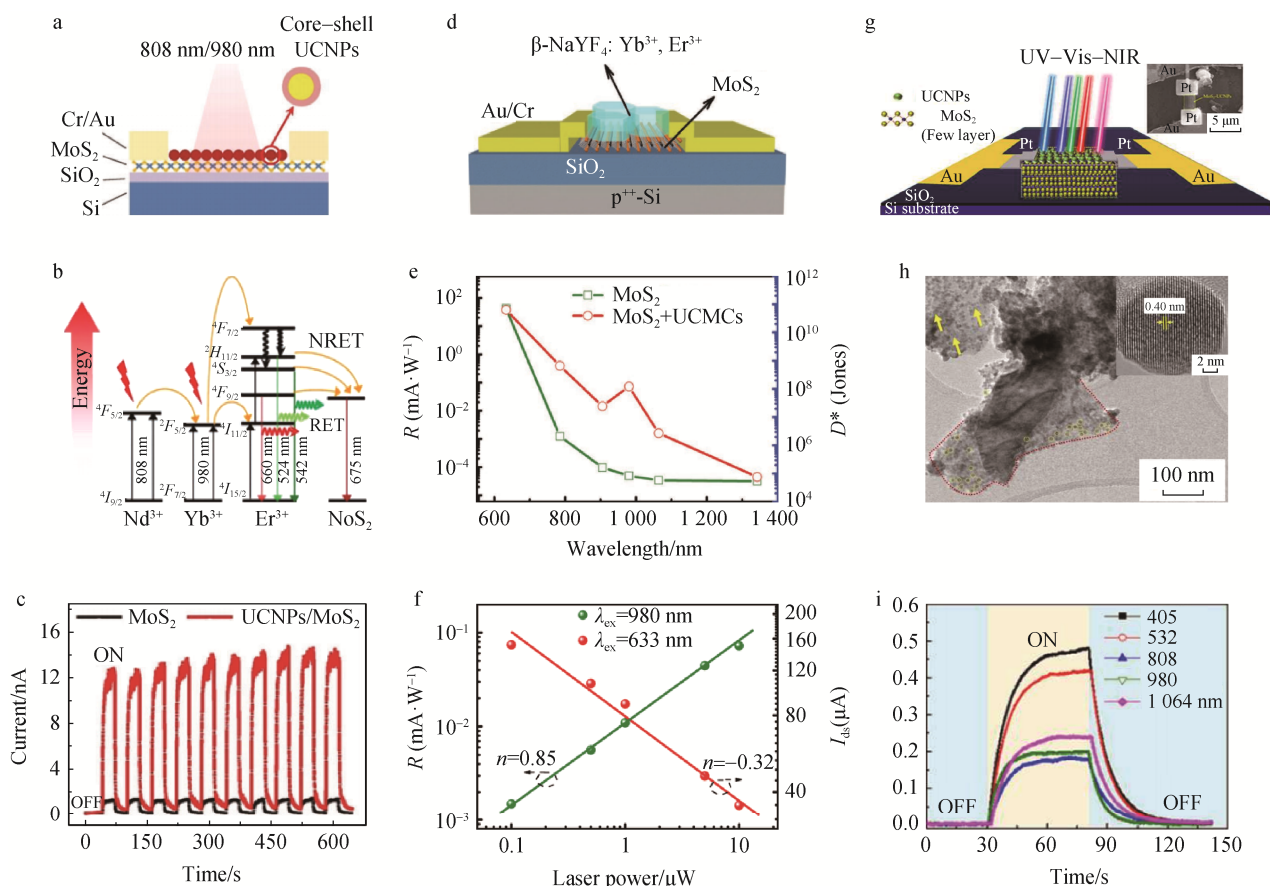


图 6 (a) 在 SiO_2/Si 基底上, 基于 $\text{NaYF}_4:\text{Yb}/\text{Er}@\text{NaYF}_4:\text{Nd}/\text{Yb}/\text{MoS}_2$ 的 PDs 的结构示意图。(b) 基于 $\text{NaYF}_4:\text{Yb}/\text{Er}@\text{NaYF}_4:\text{Nd}/\text{Yb}/\text{MoS}_2$ PDs 的激发态和能量传递示意图。(c) 偏置电压为 1 V 时, MoS_2 PDs 与基于 $\text{NaYF}_4:\text{Yb}/\text{Er}@\text{NaYF}_4:\text{Nd}/\text{Yb}/\text{MoS}_2$ PDs 的开关特性曲线均稳定且重复。(d) UCNPs/ MoS_2 光电晶体管 3D 结构示意图。(e) 单层 MoS_2 与 UCNPs/ MoS_2 光电晶体管的 R 与激发波长的函数关系。(f) 在 980 nm(左)和 633 nm(右)激光照射下, UCNPs/ MoS_2 光电晶体管的 R 与功率密度的函数关系。(g) 基于 MoS_2 -UCNPs 纳米复合结构的宽带 PDs 的 2D 示意图。右上角插图为器件的 SEM 照片。(h) MoS_2 -UCNPs 纳米复合材料的 TEM 图。UCNPs(用黄色虚线或箭头标识)附着在 MoS_2 纳米薄片表面(用红色虚线标识), 插图显示了单个 UCNPs 的 HRTEM 图像。(i) 基于 MoS_2 -UCNPs 纳米复合结构的宽带 PDs 的开关 $I-V$ 光电流响应图。

Fig. 6 Characterization of photodetection performance of different PDs. (a) Schematic diagram of the hybrid ($\text{NaYF}_4:\text{Yb}/\text{Er}@\text{NaYF}_4:\text{Nd}/\text{Yb}$)/ MoS_2 device structure on an SiO_2/Si substrate with Ti/Au contacts. (b) Schematic illustration of excitation and energy transfer in ($\text{NaYF}_4:\text{Yb}/\text{Er}@\text{NaYF}_4:\text{Nd}/\text{Yb}$)/ MoS_2 composites. (c) Stable and repeated switching characteristic curves of both devices (the bias voltage is 1 V). (d) Schematic representation of a monolayer- MoS_2 phototransistor with $\beta\text{-NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$ UCMCs atop. (e) R (left scale) and D^* (right scale) as a function of excitation wavelength without (green) and with (red) UCMCs. (f) $\lg\text{-}\lg$ plot of R of the monolayer- MoS_2 phototransistor with UCMCs under 980 nm (left) or 633 nm (right) laser illumination. (g) Schematic diagrams of UCNPs/ MoS_2 hybrids PDs. (h) TEM image of MoS_2 -UCNPs nanocomposite. UCNPs (encircled by yellow dash, or arrows) are attached on the surface of the MoS_2 nanoflakes (outlined by red dashed lines). Inset is the HRTEM image of a single UCNPs with lattice spacing. (i) The on-off photocurrents of MoS_2 -UCNPs PDs.

能量与 MoS_2 大的带隙(例如 1.8 eV)相匹配, 从而以显著的光电流和最小的干扰信号激活光电晶体管。相比于纯 MoS_2 光电晶体管, UCMCs/ MoS_2 复合结构在 980 nm 的 NIR 激发下, 将 R 值由 10^{-4} mA/W 提高到了 0.1 mA/W, D^* 由 10^5 J 提高到了 10^8 J, 器件的响应速度与 MoS_2 光电晶体管被 Vis 激发时的响应速度相同(图 6e~图 6f)。Chattopadhyay 等^[80]报道了采用静电共轭 MoS_2 -UCNPs 复合材料获得光谱响应范围在 325~1 064 nm 的宽带 PDs(图 6g~图 6i)。PDs 在 NIR 的光响应能力的增强来自 UCNPs 的吸收, 而在 UV-Vis 波段内的增强则归功于 MoS_2 的光电特性。特别是将 $\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ 掺杂 NaGdF_4 UCNPs 与 MoS_2 结合后, 器件在 980 nm 的 NIR 照射下 R 可达 100 mA/W, D^* 可达 1.05×10^{15} J。基于 MoS_2 -UCNPs 复合材料的 PDs, 除了对 NIR 激光响应外, 还可以响应手机闪光灯、钠灯、空调遥控器等家用电器, 为开发宽带探测器拓宽了思路。

4 稀土掺杂钙钛矿材料用于窄带 NIR PDs

金属卤化物钙钛矿半导体材料在光伏器件的研究中取得了令人瞩目的进展, 为开发下一代低成本、高性能的光电功能器件提供新机遇。然而, 钙钛矿材料的吸收光谱一般位于 UV-Vis 区, 在 NIR 区的吸收能力差, 这限制了它在 NIR PDs 领域里的应用。近来, Xie 等^[81]利用溶液处理法合成了一种 UCNPs@介孔- SiO_2 @ MAPbX_3 ($X=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) 纳米材料, 可同时探测 X-rays, UV, 以及 NIR, 这种材料

在技术上对下一代光电器件的发展具有指导意义。该材料在 X-rays 或 UV 激发下, 外层的 MAPbX_3 ($X=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) 纳米晶通过导带(CB)中的电子和价带(VB)中的空穴的复合而发光; 在 NIR 激发下, UCNPs 通过能量传递 UC 过程发射 UV-Vis, 然后发生了从 UCNPs 到 MAPbX_3 ($X=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) 纳米晶的后续辐射重吸收过程(图 7a)。通过调节 MAPbX_3 ($X=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) 纳米晶中 Cl、Br、I 的掺杂比例, 可在 UV-NIR 泵浦下实现颜色可调的发射(图 7b)。

荧光材料通过量子剪裁过程吸收 1 个大能量的光子会发射出 2 个小能量的光子, 理论上能够实现 200% 的发光量子效率。基于此, Song 等提出了将 Yb^{3+} 掺杂的量子剪裁纳米发光材料应用于光电检测中, 并得到了性能优异的 PDs^[82]。在该研究中, 作者采用改进的热注入法制备了 Cr^{3+} 、 Ce^{3+} 、 Yb^{3+} 三掺杂的 CsPbCl_3 钙钛矿量子点(PQDs)。在该材料设计中, Cr^{3+} 的引入有效地减少了钙钛矿晶格缺陷, Ce^{3+} 的引入敏化 Yb^{3+} 的发射, 提升钙钛矿材料在 200~300 nm 的深紫外区的光捕获能力(如图 8a), 最终获得了 188% 的量子剪裁发光效率。该材料与商用 Si PDs 结合后, UV 区探测波长由 350 nm 拓展至 200 nm(图 8b), 器件的 EQE 可媲美 Vis 区的 EQE 值(达到 70% 以上)。Song 等利用 RE^{3+} 掺杂 $\text{CsPbF}_3:\text{Zn}^{2+}-\text{Yb}^{3+}-\text{Tm}^{3+}$ (or Er^{3+}) 钙钛矿纳米晶与 Au NRs 阵列结合^[83], 通过 $\text{Yb}^{3+}-\text{Tm}^{3+}$ (or Er^{3+}) 的基态直接光子-电子上转换到钙钛矿纳米晶的导带, 基于该结构实现了一种新型无滤波器的窄带 NIR PDs, 其半峰宽为 20 nm。探测器对 980 nm 激光的 D^* 为

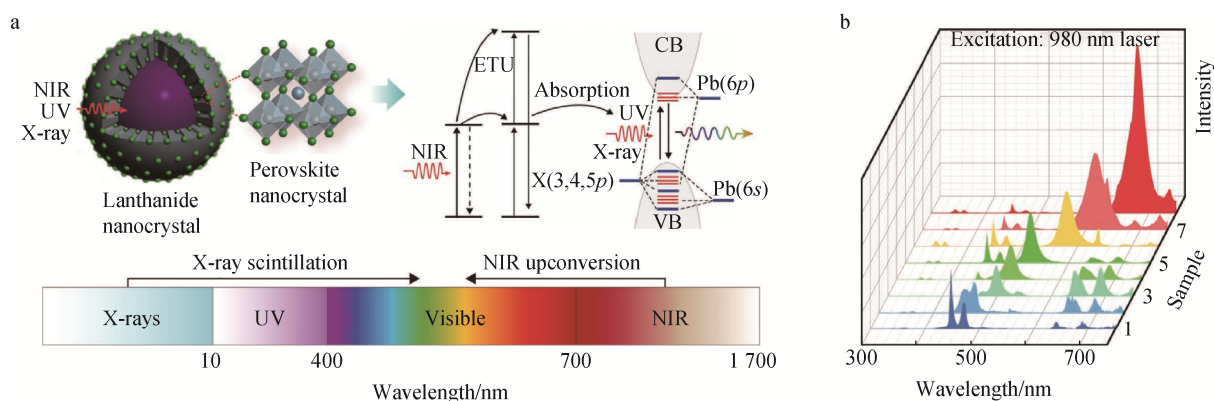


图 7 (a) 用于 X-rays、UV 和 NIR 光子检测的 RE^{3+} 掺杂 MAPbX_3 ($X=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) 纳米晶的晶体结构示意图。 RE^{3+} 掺杂的 UCNPs 外包裹介孔 SiO_2 壳(m- SiO_2), 在 m- SiO_2 介孔内原位合成 MAPbX_3 ($X=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) 纳米晶。(b) 在 980 nm 激发下, UCNPs@mSiO₂@MAPbX₃ ($X=\text{Cl}, \text{Br}$ or I) 纳米晶的可调谐 UCL 光谱。

Fig. 7 Schematic illustration and UCL spectra. (a) Schematic illustration of the structure design of lanthanide-perovskite nanocrystals for detection of X-rays, UV, and NIR photons. MAPbX_3 ($X=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) nanocrystals were synthesized in situ in the mesoporous SiO_2 (m- SiO_2) of UCNPs doped with RE^{3+} . (b) Tunable UCL spectra of the UCNPs@mSiO₂@MAPbX₃ ($X=\text{Cl}, \text{Br}$ or I) of MAPbX₃ ($X=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) nanocrystals (samples 1–8), under the 980 nm excitation.

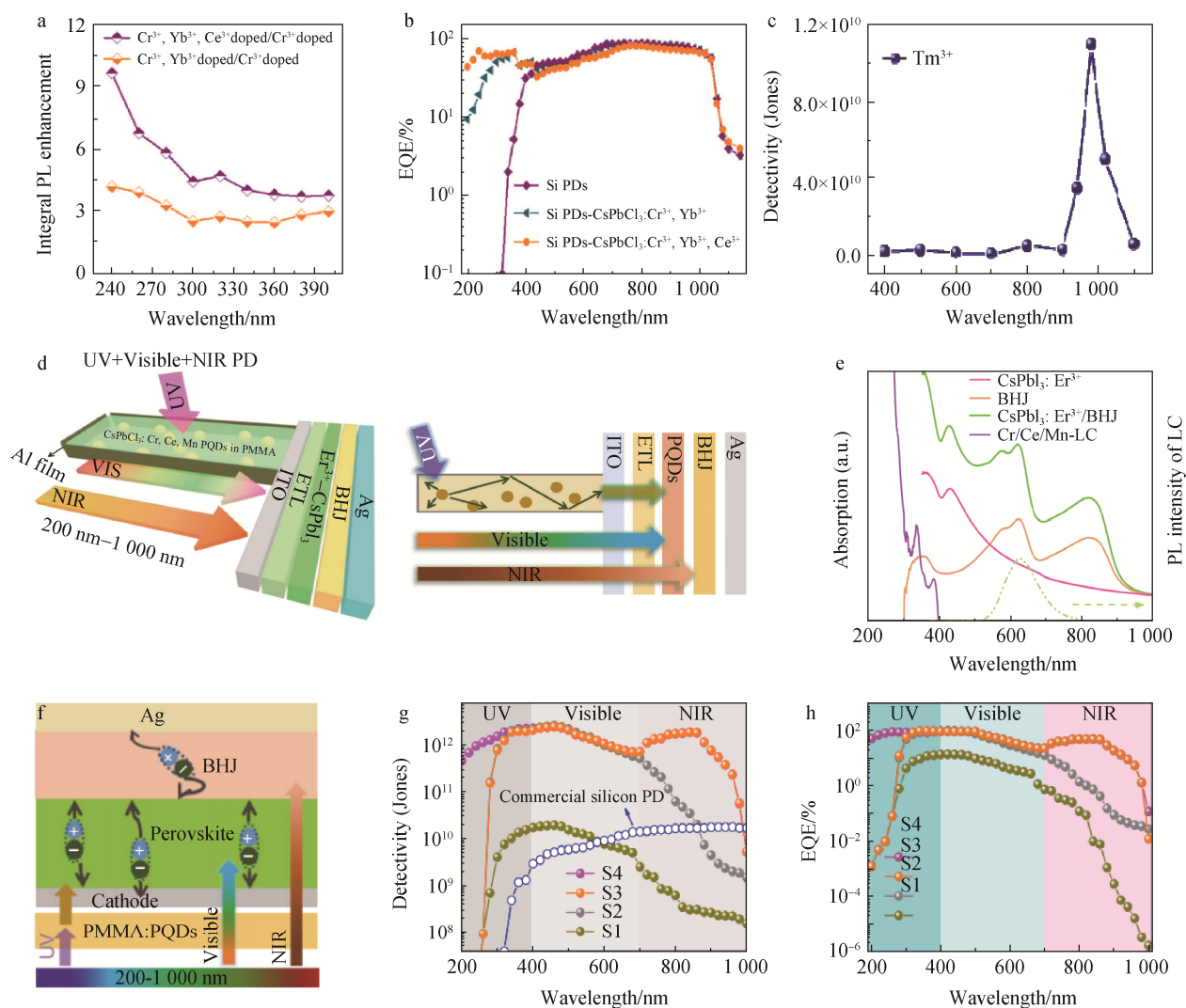


图 8 (a) 与 Cr³⁺ 掺杂 CsPbCl₃ PeQDs 相比, Cr³⁺-Yb³⁺ 和 Cr³⁺-Yb³⁺-Ce³⁺ 掺杂 CsPbCl₃ PeQDs 的整体光谱增强。(b) Si PDs, Si PDs-CsPbCl₃: Cr³⁺, Yb³⁺ PeQDs, 以及 Si PDs-CsPbCl₃: Cr³⁺, Yb³⁺, Ce³⁺ PeQDs 的 *EQE*。(c) 基于 CsPbF₃: Zn²⁺-Yb³⁺-Tm³⁺ PeNCs 的 PDs 在 400~1 100 nm 范围内的 *D**。(d) 宽带 PDs 的结构示意图和 2D 视图。(e) Cr/Ce/Mn-LC, BHJ, CsPbI₃:Er³⁺ PQDs, 以及 CsPbI₃:Er³⁺ PQDs/BHJ 薄膜的吸收光谱, Cr/Ce/Mn-LC 的光致发光光谱。(f) 宽带 PDs 的电荷产生机制和传输的机理图。(g) S1-S4 器件以及 Si PDs 的 *D** 与探测波长的变化关系。(h) S1-S4 器件的 *EQE* 值与探测波长的变化关系。

Fig. 8 Performance characterization of the PDs. (a) Compared with Cr³⁺ doped CsPbCl₃ PeQDs, the integral PL enhancement of Cr³⁺-Yb³⁺, and Cr³⁺-Yb³⁺-Ce³⁺ doped CsPbCl₃ PeQDs. (b) *EQE* of uncoated, CsPbCl₃: Cr³⁺, Yb³⁺ PeQDs, and CsPbCl₃: Cr³⁺, Yb³⁺, Ce³⁺ PeQDs coated Si PDs. (c) *D** of the CsPbF₃: Zn²⁺-Yb³⁺-Tm³⁺ PeNCs with wavelength range from 400 nm to 1 100 nm. (d) a Schematic device structure and 2D view of a broadband PD. (e) Absorption spectra of Cr/Ce/Mn-LC and BHJ and CsPbI₃:Er³⁺ PQDs and CsPbI₃:Er³⁺ PQDs/BHJ film, and photoluminescence spectra of Cr/Ce/Mn-LC. (f) Charge generation and transport mechanism of a broadband PD. (g) *D** of the S1-S4 devices and commercial Silicon PD. (h) *EQE* of the S1-S4 devices.

1.52×10¹² J, *R* 为 106 A/W, *EQE* 为 135% (如图 8c)。之后, Song 等设计并制备了 Er³⁺ 掺杂 CsPbI₃ PQDs, 通过对材料光电性能的分析 and 第一性原理计算, 证明 Er³⁺ 掺杂提高了 CsPbI₃ PQDs 的发光量子效率 (约为 93%) 和辐射跃迁速率, 减少自身的晶格缺陷, 实现了高效的电子传输^[84]。同时掺杂 RE³⁺ 后, CsPbI₃ PQDs 的稳定性也得到了提高, 在室温下保存 30 d, 其仍能保持原始发光的 90% 以上。进一

步地将具有近红外吸收有机异质结 PBDB-TF: BTP4-Cl(BHJ) 与 PQDs 复合, 实现了从 Vis-NIR 的吸收 (400~1 000 nm)。创新性地具有 UV 吸收 Vis 发射的 CsPbCl₃:Cr³⁺, Ce³⁺, Mn²⁺ PQDs 作为一种聚光器的荧光材料 (Cr/Ce/Mn-LC) 制备在器件外层, 令器件可实现高性能的紫外响应 (200~400 nm)。如图 8d, Cr³⁺ 的引入可减少 CsPbCl₃ PQDs 的晶格缺陷, 提高缺陷形成能, 同时 Ce³⁺ 作为中间能级,

便于 CsPbCl₃ PQDs 向 Mn²⁺ 更好的电荷传递, 因具有 4f~5d 的深紫外吸收, 可使其整体吸收峰拓宽至 200 nm 附近。Mn²⁺ 作为 Vis 发射离子, 实现约 620 nm 红光发射, 进而被 Vis 层吸收。将其制备在聚光器中, 提高了器件对 Vis 利用率, 得到高效的 UV 响应。最终, 基于 BHJ 与 CsPbCl₃:Ce³⁺、Ce³⁺、Mn²⁺ PQDs 复合材料的器件可实现 200~1 000 nm 的高效宽带光电检测, 在 260 nm、450 nm 和 860 nm 波段的 D^* 分别为 1.14×10^{12} 、 2.46×10^{12} J 和 1.85×10^{12} J (图 8e~图 8h)。Song 等提出利用 Ce³⁺ 掺杂 CsPbX₃ (X=Cl, Br) 钙钛矿纳米晶将深紫外日盲区 (200~280 nm) 的光吸收强度提高了 1 个数量级, 提出了一种有效地构建高性能日盲深紫外区 PDs 的策略^[85]。钙钛矿纳米晶在 200~280 nm 的增强结果源自 Ce³⁺ 的 4f~5d 跃迁, 与 Al 膜结合后, 具有等离子体效应进一步增强了该区域的光吸收。基于 CsPbCl₃:Ce³⁺/Al 结构的 PDs, 在深紫外日盲区的 D^* 为 4×10^{13} J。

5 总结与展望

本工作综述了近年来稀土掺杂 UCNCs 在 NIR PDs 方面的最新进展, 分析并总结了基于稀土掺杂 UCNCs 的 PDs 在实际应用中面临的几点困难: UCNCs 的荧光效率低、泵浦阈值高; 如何通过新材料和结构设计来优化局域场调控 UCL, 最终获得更高的 UC 效率; 借以何种手段使探测器能够有效地区分不同波长的入射光, 从而实现多波段选择性探测。

稀土掺杂引起的纳米材料或器件的性能改善, 可为基于钙钛矿、石墨烯、MoS₂ 等 PDs 的设计和应用提供新的研究思路。然而, UCNCs 基 PDs 的性能参数并没有达到理想水平, 器件在 NIR I-II 区的光探测能力, 与基于 MoS₂ 的 PDs 在可见光区域的探测能力相比, 仍然存在很大的差距。此外, 偏振光检测对于 NIR PDs 非常重要, 目前还未实现基于 UCNCs 的极化敏感型光电探测器。此外, 基于 UCNCs 的 NIR PDs 均需要外部电源 (或驱动电路) 来驱动光生载流子以实现较大的光电流, 这严重制约了其在光电检测领域的实际应用。如何通过结构设计将 UCNCs 用于自驱动 PDs 中还未有研究。如何将 PDs 与更前沿领域结合, 使之在红外成像、光通信领域、遥感、卫星、激光雷达等领域产生更大的价值, 在更广阔的空间中发挥出自身的优势还需进一步探索。

参考文献:

- [1] SUN T Y, CHEN B, GUO Y, et al. Ultralarge anti-stokes lasing through tandem upconversion[J]. Nat Commun, 2022, 13(1): 1–7.
- [2] BLOEMBERGEN, N. Solid state infrared quantum counters[J]. Phys Rev Lett, 1959, 2(3): 84–85.
- [3] MEARS R, REEKIE L, JAUNCEY I, et al. Low-noise erbium-doped fibre amplifier operating at 1.54 μm [J]. Electron Lett, 1987, 23(19): 1026–1028.
- [4] ELISEEVA S, BÜNZLI J. Lanthanide luminescence for functional materials and bio-sciences[J]. Chem Soc Rev, 2010, 39(1): 189–227.
- [5] AUZEL F. Upconversion and anti-stokes processes with f and d ions in solids[J]. Chem rev, 2004, 104(1): 139–174.
- [6] POLLNAU M, GAMELIN D, LÜTHI S, et al. Power dependence of upconversion luminescence in lanthanide and transition-metal-ion systems[J]. Phys Rev B, 2000, 61(5): 3337–3346.
- [7] AUZEL F. Materials and devices using double-pumped-phosphors with energy transfer[J]. Proc IEEE, 1973, 61(6): 758–786.
- [8] WEN, S, ZHOU, J, ZHENG, K, et al. Advances in highly doped upconversion nanoparticles[J]. Nat Commun, 2018, 9(1): 1–12.
- [9] WANG F, DENG R, WANG J, et al. Tuning upconversion through energy migration in core-shell nanoparticles[J]. Nat Mater, 2011, 10(12): 968–973.
- [10] BRUSCHINI C, HOMULLE H, ANTOLOVIC I, et al. Single-photon avalanche diode imagers in biophotonics: review and outlook[J]. Light Sci Appl, 2019, 8(1): 1–28.
- [11] WANG F, BANERJEE D, LIU Y, et al. Upconversion nanoparticles in biological labeling, imaging, and therapy[J]. Analyst, 2010, 135(8): 1839–1854.
- [12] CHENG X, TU D, ZHENG W, et al. Energy transfer designing in lanthanide-doped upconversion nanoparticles[J]. Chem Commun, 2020, 56(96): 15118–15132.
- [13] DONG H, SUN L D, YAN C H. Energy transfer in lanthanide upconversion studies for extended optical applications[J]. Chem Soc Rev, 2015, 44(6): 1608–1634.
- [14] LI Y, JIA D, REN W, et al. A Versatile photoinduced electron transfer-based upconversion fluorescent biosensing platform for the detection of disease biomarkers and nerve agent[J]. Adv Funct Mater, 2019, 29(32): 1903191.
- [15] ZHOU B, SHI B, JIN D, et al. Controlling upconversion nanocrystals for emerging applications[J]. Nat Nanotech, 2015, 10(11): 924–936.
- [16] HAN S, DENG R, GU Q, et al. Lanthanide-doped inorganic nanoparticles turn molecular triplet excitons bright[J]. Nature, 2020, 587(7835): 594–599.
- [17] YANG Y, CONG Y, SHANG J, et al. NIR LSPR-coupling of Ag nanorices and W₁₈O₄₉ nanowires: application of LRET and SERS[J]. Sens Actuators B Chem, 2021, 330: 129199.
- [18] LIN T, WANG J. Strategies toward high-performance solution-processed lateral photodetectors. Adv Mater, 2019, 31(35): e1901473.
- [19] LI X, ZHU M, DU M, et al. High detectivity graphene-silicon heterojunction photodetector[J]. Small, 2016, 12(5): 595–601.
- [20] YANG D, MA D. Development of organic semiconductor photodetectors: from mechanism to applications[J]. Adv Opt Mater, 2019, 7(1): 1800522.
- [21] WANG T, LIAN G, HUANG L, et al. A crystal-growth boundary-fusion strategy to prepare high-quality MAPbI₃ films for excellent Vis–NIR photodetectors[J]. Nano Energy, 2019, 64: 103914.
- [22] ARMIN A, JANSEN–VAN VUUREN R D, KOPIDAKIS N, et al.

- Narrowband light detection *via* internal quantum efficiency manipulation of organic photodiodes[J]. *Nat Commun*, 2015, 6: 6343.
- [23] ZOU W, GONZÁLEZ A, JAMPAIAH D, et al. Skin color-specific and spectrally-selective naked-eye dosimetry of UVA, B and C radiations[J]. *Nat Commun*, 2018, 9(1): 1–10.
- [24] LUTHER J M, JAIN P K, EWERS T, et al. Localized surface plasmon resonances arising from free carriers in doped quantum dots[J]. *Nat Mater*, 2011, 10(5): 361–366.
- [25] LI J, WANG J, MA J, et al. Self-trapped state enabled filterless narrowband photodetections in 2D layered perovskite single crystals[J]. *Nat Commun*, 2019, 10(1): 1–10.
- [26] XIE C, WANG Y, ZHANG Z X, et al. Graphene/semiconductor hybrid heterostructures for optoelectronic device applications[J]. *Nano Today*, 2018, 19: 41–83.
- [27] PARK H G, BARRELET C J, WU Y, et al. A wavelength-selective photonic-crystal waveguide coupled to a nanowire light source. *Nat Photonics*, 2008, 2(10): 622–626.
- [28] LEE C H, LEE G H, AREND M, et al. Atomically thin *p-n* junctions with van der Waals heterointerfaces[J]. *Nat Nanotechnol*, 2014, 9(9): 676–681.
- [29] ARQUER F, ARMIN A, MEREDITH P, et al. Solution-processed semiconductors for next-generation photodetectors[J]. *Nat Rev Mater*, 2017, 2(3): 1–17.
- [30] BAEG K, BINDA M, NATALI D, et al. Organic light detectors: photodiodes and phototransistors[J]. *Adv Mater*, 2013, 25(31): 4267–4295.
- [31] ROSS D, ARDALAN A, AJAY K, et al. Organic photodiodes: The Future of full color detection and image sensing[J]. *Adv Mater*, 2016, 28(24): 4766–4802.
- [32] LI J, XU Y, HSIANG T, et al. Picosecond response of gallium–nitride metal–semiconductor–metal photodetectors[J]. *Appl Phys Lett*, 2004, 84(12): 2091–2093.
- [33] GONG X, TONG M, XIA Y, et al. High-detectivity polymer photodetectors with spectral response from 300 nm to 1450 nm[J]. *Science*, 2009, 325(5948): 1665–1667.
- [34] HIGASHI Y, KIM K S, JEON H G, et al. Enhancing spectral contrast in organic red-light photodetectors based on a light-absorbing and exciton-blocking layered system[J]. *J Appl Phys*, 2010, 108(3): 034502.
- [35] DAI M, CHEN H, FENG R, et al. A dual-band multilayer InSe self-powered photodetector with high performance induced by surface plasmon resonance and asymmetric schottky junction[J]. *ACS Nano*, 2018, 12(8): 8739–8747.
- [36] ZHANG X, YANG S, ZHOU H, et al. Perovskite-erbium silicate nanosheet hybrid waveguide photodetectors at the near-infrared telecommunication band[J]. *Adv Mater*, 2017, 29(21): 1604431.
- [37] XU T, WU Y K, LUO X, et al. Plasmonic nanoresonators for high-resolution colour filtering and spectral imaging[J]. *Nat Commun*, 2010, 1(1): 1–5.
- [38] PARK H, DAN Y, SEO K, et al. Filter-free image sensor pixels comprising silicon nanowires with selective color absorption[J]. *Nano Lett*, 2014, 14(4): 1804–1809.
- [39] XU C T, ZHAN Q, LIU H, et al. Upconverting nanoparticles for pre-clinical diffuse optical imaging, microscopy and sensing: Current trends and future challenges[J]. *Laser Photon Rev*, 2013, 7(5): 663–697.
- [40] JI Y, XU W, DING N, et al. Huge upconversion luminescence enhancement by a cascade optical field modulation strategy facilitating selective multispectral narrow-band near-infrared photodetection[J]. *Light Sci Appl*, 2020, 9(1): 1–12.
- [41] ZHOU B, SHI B, JIN D, et al. Controlling upconversion nanocrystals for emerging applications[J]. *Nat Nanotechnol*, 2015, 10(11): 924–936.
- [42] WEN S, ZHOU J, SCHUCK P J, et al. Future and challenges for hybrid upconversion nanosystems[J]. *Nat Photon*, 2019, 13(12): 828–838.
- [43] ZHOU J, XU S, ZHANG J, et al. Upconversion luminescence behavior of single nanoparticles[J]. *Nanoscale*, 2015, 7(37): 15026–15036.
- [44] WANG H, KIM D, Perovskite-based photodetectors: materials and devices[J]. *Chem Soc Rev*, 2017, 46(17): 5204–5236.
- [45] DOU L, YANG Y M, YOU J, et al. Solution-processed hybrid perovskite photodetectors with high detectivity[J]. *Nat Commun*, 2014, 5(1): 1–6.
- [46] MIAO J, ZHANG F. Recent progress on highly sensitive perovskite photodetectors[J]. *J Mater Chem C*, 2019, 7(7): 1741–1791.
- [47] SARAN R, CURRY R. Lead sulphide nanocrystal photodetector technologies[J]. *Nat Photonics*, 2016, 10(2): 81–92.
- [48] COWAN S R, BANERJI N, LEONG W, et al. Charge formation, recombination, and sweep-out dynamics in organic solar cells[J]. *Adv Funct Mater*, 2012, 22(6): 1116–1128.
- [49] ZHANG H, SANDRA J, JELISSA D, et al. Transparent organic photodetector using a near-infrared absorbing cyanine dye[J]. *Sci Rep*, 2015, 5(1): 1–6.
- [50] ZHOU J, HUANG J. Photodetectors based on organic–inorganic hybrid lead halide perovskites[J]. *Adv Sci*, 2018, 5(1): 1700256.
- [51] HAEFELE A, BLUMHOFF J, KHNYAZER R, et al. Getting to the (square) root of the problem: how to make noncoherent pumped upconversion linear[J]. *J Phys Chem Lett*, 2012, 3(3): 299–303.
- [52] THOMPSON N, WILSON M, CONGREVE D, et al. Energy harvesting of non-emissive triplet excitons in tetracene by emissive PbS nanocrystals[J]. *Nat Mater*, 2014, 13(11): 1039–1043.
- [53] WILD J, MEIJERINK A, RATH J, et al. Upconverter solar cells: materials and applications[J]. *Energy Environ*, 2011, 4(12): 4835–4848.
- [54] YAO J, YANG G. Flexible and high-performance all-2D photodetector for wearable devices[J]. *Small*, 2018, 14(21): 1704524.
- [55] LONG M, WANG P, FANG H, et al. Progress, challenges, and opportunities for 2D material based photodetectors[J]. *Adv Funct Mater*, 2019, 29(19): 1803807.
- [56] CHEN P, HAN W, ZHAO M, et al. Recent Advances in 2D rare earth materials[J]. *Adv Funct Mater*, 2020, 31(13): 2008790.
- [57] LA J, LEE S, HONG A, et al. A super-boosted hybrid plasmonic upconversion process for photodetection at 1550 nm wavelength[J]. *Adv Mater*, 2022, 34(5): e2106225.
- [58] KATARIA M, YADAV K, CAI S, et al. Highly sensitive, visible blind, wearable, and omnidirectional near-infrared photodetectors[J]. *ACS Nano*, 2018, 12(9): 9596–9607.
- [59] ZHANG Y, WANG J, WANG B, et al. Extending the spectral responsivity of MoS₂ phototransistors by incorporating up-conversion microcrystals[J]. *Adv Opt Mater*, 2018, 6 (21): 1800660.
- [60] JI Y, XU W, LI D, et al. Semiconductor plasmon enhanced monolayer upconversion nanoparticles for high performance narrowband near-infrared photodetection[J]. *Nano Energy*, 2019, 61: 211–220.
- [61] LI J, SHEN Y, LIU Y, et al. Stable high-performance flexible photodetector based on upconversion nanoparticles/perovskite

- microarrays composite[J]. *ACS Appl Mater Inter*, 9(22): 19176–19183.
- [62] JI Y N, ZHOU D, WANG N, et al. Flexible double narrowband near-infrared photodetector based on PMMA/core-shell upconversion nanoparticle composites[J]. *J Rare Earths*, 2022, 40(2): 211–217.
- [63] MUELLER T, XIA F, AVOURIS P. Graphene photodetectors for high-speed optical communications[J]. *Nat Photon*, 2010, 4(5): 297–301.
- [64] CHIANG C, HAIDER G, TAN W, et al. Highly stretchable and sensitive photodetectors based on hybrid graphene and graphene quantum dots[J]. *ACS Appl Mater Inter*, 2016, 8(1): 466–471.
- [65] CHEN C, QIAO H, LIN S, et al. Highly responsive MoS₂ photodetectors enhanced by graphene quantum dots[J]. *Sci Rep*, 2015, 5(1): 1–9.
- [66] KIM C, HWANG S, KIM S, et al. High-performance graphene-quantum-dot photodetectors[J]. *Sci Rep*, 2014, 4(1): 1–6.
- [67] THAKUR M, GUPTA A, FAKHRI M, et al. Optically coupled engineered upconversion nanoparticles and graphene for a high responsivity broadband photodetector[J]. *Nanoscale*, 2019, 11(19): 9716–9725.
- [68] GUPTA A, THAKUR M, EFFENDI T, et al. Metallo-graphene enhanced upconversion luminescence for broadband photodetection under polychromatic illumination[J]. *Chem Eng J*, 2021, 420: 127608.
- [69] NIU W, CHEN H, CHEN R, et al. Synergetically enhanced near-infrared photoresponse of reduced graphene oxide by upconversion and gold plasmon[J]. *Small*, 2014, 10(18): 3637–3643.
- [70] KWON S, LEE G, JUNG K, et al. A Plasmonic platform with disordered array of metal nanoparticles for three-order enhanced upconversion luminescence and highly sensitive near-infrared photodetector[J]. *Adv Mater*, 2016, 28(36): 7899–7909.
- [71] YAN C, DADVAND A, ROSEI F, et al. Near-IR photoresponse in new up-converting CdSe/NaYF₄: Yb, Er nanoheterostructures[J]. *J Am Chem Soc*, 132(26): 8868–8869.
- [72] HONG A R, KIM J, KIM S, et al. Core/shell-structured upconversion nanophosphor and cadmium-free quantum-dot bilayer-based near-infrared photodetectors[J]. *Opt Lett*, 2015, 40(21): 4959–4962.
- [73] KATARIA M, YADAV K, HAIDER G, et al. Transparent, wearable, broadband, and highly sensitive upconversion nanoparticles and graphene-based hybrid photodetectors[J]. *ACS Photon*, 2018, 5(6): 2336–2347.
- [74] ORIOL L, DOMINIK L, METIN L, et al. Ultrasensitive photodetectors based on monolayer MoS₂[J]. *Nat Nanotechnol*, 2013, 8(7): 497–501.
- [75] EDA G, YAMAGUCHI H, VOIRY D, et al. Photoluminescence from chemically exfoliated MoS₂[J]. *Nano Lett*, 2011, 11(12): 5111–5116.
- [76] BAO C, YANG J, BAI S, et al. High performance and stable all-inorganic metal halide perovskite-based photodetectors for optical communication applications[J]. *Adv Mater*, 2018, 30(38): e1803422.
- [77] NAIR R, BLAKE P, GRIGORENKO A, et al. Fine structure constant defines visual transparency of graphene[J]. *Science*, 2008, 320(5881): 1308–1308.
- [78] KONSTANTATOS G, BADIOLI M, GAUDREAU L, et al. Hybrid graphene-quantum dot phototransistors with ultrahigh gain[J]. *Nat Nanotechnol*, 2012, 7(6): 363–368.
- [79] ZHOU N, XU B, GAN L, et al. Narrowband spectrally selective near-infrared photodetector based on up-conversion nanoparticles used in a 2D hybrid device[J]. *J Mater Chem C*, 2017, 5(7): 1591–1595.
- [80] GHOSH S, CHIANG W, FAKHRI M, et al. Ultrasensitive broadband photodetector using electrostatically conjugated MoS₂-upconversion nanoparticle nanocomposite[J]. *Nano Energy*, 2020, 67: 104258.
- [81] XIE L, HONG Z, ZAN J, et al. Broadband detection of X-ray, ultraviolet, and near-infrared photons using solution-processed perovskite-lanthanide nanotransducers[J]. *Adv Mater*, 2021, 33(25): e2101852.
- [82] DING N, XU W, ZHOU D L, et al. Extremely efficient quantum-cutting Cr³⁺, Ce³⁺, Yb³⁺ 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.
- [83] DING N, XU W, ZHOU D L, et al. Upconversion ladder enabled super-sensitive narrowband near-infrared photodetectors based on rare earth doped fluorine perovskite nanocrystals[J]. *Nano Energy*, 2020, 76: 105103.
- [84] DING N, WU Y J, XU W, et al. A novel approach for designing efficient broadband photodetectors expanding from deep ultraviolet to near infrared[J]. *Light Sci Appl*, 2022, 11(1): 91, 1–13.
- [85] LI D Y, XU W, ZHOU D L, et al. Cerium-doped perovskite nanocrystals for extremely high-performance deep-ultraviolet photoelectric detection[J]. *Adv Opt Mater*, 2021, 9(22): 2100423.