

# 过渡金属离子掺杂 CsPbX<sub>3</sub>(X=Cl, Br, I)型全无机钙钛矿纳米晶 研究进展

陈 婷<sup>1</sup>, 武文魁<sup>1</sup>, 秦 喆<sup>1</sup>, 郭春显<sup>1</sup>, 谢志翔<sup>1</sup>, 厉有鹏<sup>1</sup>, 徐彦乔<sup>2</sup>

(1. 苏州科技大学材料与器件研究院, 江苏 苏州 215009; 2. 景德镇陶瓷大学材料科学与工程学院, 江西 景德镇 333001)

**摘 要:** CsPbX<sub>3</sub>(X=Cl, Br, I)全无机钙钛矿纳米晶具有荧光量子产率高、半峰宽窄、发射波长易于调节等特性, 在发光二极管、太阳能电池、光电探测器等领域具有广泛的应用前景。但由于其离子特性, 纳米晶在光照、水分和加热等条件下的稳定性较差。金属离子掺杂可以影响纳米晶的电子能带结构, 进而有效改善其光致发光性能。掺杂金属离子有主族金属离子、稀土金属离子和过渡金属离子。与前 2 种离子相比, 过渡金属离子价格较低, 同时掺杂后能有效的提高钙钛矿纳米晶的稳定性。本文综述了近几年来过渡金属离子(Mn<sup>2+</sup>、Ni<sup>2+</sup>、Cu<sup>2+</sup>、Zn<sup>2+</sup>等)掺杂对钙钛矿纳米晶性能的影响, 分析了掺杂全无机钙钛矿纳米晶发展过程中面临的挑战, 并对其今后的发展方向进行了展望。

**关键词:** 全无机钙钛矿; 纳米晶; 离子掺杂; 过渡金属; 稳定性

中图分类号: O471.1; TB383 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2024)02-0694-12

网络出版时间: 2023-12-01



近年来, CsPbX<sub>3</sub>(X=Cl, Br, I)纳米晶因光谱可调节范围宽、荧光量子产率(PLQY)高等优异的性质广泛应用于照明、显示及太阳能电池领域<sup>[1-2]</sup>。例如, 研究者利用钙钛矿纳米晶带隙可调、发射峰窄等特性成功制备了不同可见光波段的发光二极管(LED)芯片<sup>[3]</sup>。相比于有机-无机杂化钙钛矿材料, 全无机钙钛矿发光材料具有优异的耐湿性、热稳定性和光稳定性<sup>[4-5]</sup>, 因此在照明、显示、生物成像、激光器、荧光探针等领域具有广阔的市场潜力和应用前景。然而, 这些基于钙钛矿纳米晶的 LED 芯片在日常生活中使用时还面临着许多挑战, 其中全无机钙钛矿纳米晶的稳定性较差的问题备受关注。针对 LED 器件的相关研究表明, PLQY 值以及发射层的缺陷密度是决定器件效率的关键因素, 而将异离子掺杂到 CsPbX<sub>3</sub> 纳米晶中是改善其 PLQY 并修饰其缺陷的有效策略<sup>[6]</sup>。基于 18 电子规则, 过渡金属元素由于具有未充满的价层 d 轨道, 且 d 电子轨道能级分裂后的轨道间能量差正好落在可见光能量范围之内; 此外, 过渡金属离子在光谱可调谐性、原料来源广泛性等方面显著优于其他离子, 因此可以取代

CsPbX<sub>3</sub> 中的 Pb 元素以提高其荧光性能<sup>[7-8]</sup>。

在 CsPbX<sub>3</sub> 纳米晶中, 由于该类材料具有较高的离子性和较低的晶体形成能, 导致其在大气环境中容易分解, 极大制约了大规模商业应用<sup>[9-10]</sup>。通过过渡金属离子掺杂(B 为掺杂元素), 用离子半径较小的过渡金属离子取代 CsPbX<sub>3</sub> 纳米晶中的 Pb<sup>2+</sup>, 不仅可以有效调控[PbX<sub>6</sub>]<sup>4-</sup>八面体的容忍因子, 还能提升晶体的形成能, 从而在一定程度上提高全无机钙钛矿纳米晶的结构稳定性<sup>[11-12]</sup>。例如, Ni<sup>2+</sup>掺杂 CsPbX<sub>3</sub> 纳米晶薄膜表现出显著的水稳定性, 在保存 60 d 后荧光强度仍有初始强度的 71.93%, 表明过渡金属离子掺杂对调节钙钛矿纳米晶的稳定性起着重要作用<sup>[13]</sup>。另外, 掺杂过渡金属离子还可以有效改善纳米晶的光电性能。例如, Pan 等<sup>[14]</sup>通过 2.5%的 Ni<sup>2+</sup>掺杂 CsPbCl<sub>0.99</sub>Br<sub>2.01</sub> 钙钛矿纳米晶, 实现了 470 nm 处的蓝色发光, PLQY 从 30%提高到 89%, 获得了具有高 PLQY 的蓝色发射钙钛矿纳米晶; Patra 等<sup>[15]</sup>利用 Mn<sup>2+</sup>掺杂的 CsPbCl<sub>3</sub> 钙钛矿纳米晶, 同时利用 2,2-联吡啶(BPY)作钝化添加剂, 可有效的减少 Mn<sup>2+</sup>掺杂的 CsPbCl<sub>3</sub> 中的表面缺陷, 其 PLQY 从 23%增

收稿日期: 2023-08-01。 修订日期: 2023-08-24。

基金项目: 国家自然科学基金(52062019); 江苏省高校青蓝工程。

第一作者: 陈 婷(1984—), 女, 博士, 副教授。

Received date: 2023-08-01. Revised date: 2023-08-24.

First author: CHEN Ting (1984—), female, Ph.D., Associate Professor.

E-mail: chenting@mail.usts.edu.cn

加到 70%。Zhang 等<sup>[16]</sup>使用 CoCl<sub>2</sub> 对所制备的 CsPbCl<sub>3</sub> 钙钛矿纳米晶进行后处理, 使其 PLQY 从最初的 14.09% 提高到 50.40%。因此, 深入探讨过渡金属离子掺杂钙钛矿纳米晶的发光机理和稳定机制具有重要的意义。本文从全无机钙钛矿纳米晶的晶体结构及发光机理出发, 综述了近年来不同过渡金属离子掺杂对钙钛矿纳米晶光学性能的影响, 详细介绍了掺杂型钙钛矿纳米晶在实际应用中所面临的挑战, 并对其今后的发展进行了展望。

## 1 全无机钙钛矿纳米晶的晶体结构及发光机理

### 1.1 晶体结构

全无机钙钛矿纳米晶的化学式为 ABX<sub>3</sub>, 结构类似于钛氧化钙(CaTiO<sub>3</sub>), A 位为+1 价的碱金属离子(K<sup>+</sup>、Rb<sup>+</sup>、Cs<sup>+</sup>), B 位是+2 价阳离子(Pb<sup>2+</sup>、Sn<sup>2+</sup>和 Ge<sup>2+</sup>), X 是卤化物阴离子(Cl<sup>-</sup>、Br<sup>-</sup>或 I<sup>-</sup>)<sup>[17-18]</sup>。全无机钙钛矿纳米晶的晶体结构通常分为 3 类, 即正交结构、四方结构和立方结构, 其骨架由[BX<sub>6</sub>]<sup>4-</sup>八面体结构组成并以 X 位为连接点, A 位填充在八面体间隙位置, 从而保持整体结构的电中性。全无机钙钛矿纳米晶的带隙与其组分密切相关, 由于不同组离子半径存在差异, 因此会引起纳米晶的晶格膨胀或收缩<sup>[19]</sup>。例如, 若 A 位离子半径增大, 则晶格发生膨胀, 带隙减小; 同理若 X 位掺入离子半径较大的卤素原子, 带隙亦会减小<sup>[20]</sup>。其他 B 位离子, 如碱土金属离子、过渡金属离子和+2 价稀土金属离子, 也被报道可掺杂进入全无机钙钛矿纳米晶<sup>[21]</sup>。此外, 全无机卤化物钙钛矿纳米晶灵活的结构性质使其很容易转化为不同的结构相, 包括立方相、四方相和正交相<sup>[22]</sup>。理想的立方钙钛矿纳米晶结构到其他低对称结构的相变可以归因于[BX<sub>6</sub>]<sup>4-</sup>八面体扭曲、[BX<sub>6</sub>]<sup>4-</sup>八面体内的阳离子位移和[BX<sub>6</sub>]<sup>4-</sup>八面体相对于相邻八面体的倾斜<sup>[23]</sup>。图 1 为[BX<sub>6</sub>]<sup>4-</sup>八面体立方、四方及正交结构示意图。由图 1a 可见, 全无机卤化物钙钛矿纳米晶中最常见的畸变机制是[BX<sub>6</sub>]<sup>4-</sup>八面体倾斜, [BX<sub>6</sub>]<sup>4-</sup>八面体倾斜所涉及的 a 和 b 轴与顶端 c 方向, 可以归因于随着温度的降低而改变其内部键角, 使单位晶胞体积减小。随着温度的降低, [BX<sub>6</sub>]<sup>4-</sup>八面体会从立方结构转变为正方和正交结构(图 1b)。四方相是由相邻的[BX<sub>6</sub>]<sup>4-</sup>八面体在 ab 平面上的倾斜所产生的结果, 其具有  $\theta_{ab} < 180^\circ$  和  $\theta_c = 180^\circ$  的弯曲角(见图 1c)。沿 a 和 b 轴与顶端 c 方向倾斜可得到弯曲角为  $\theta_{ab} = \theta_c < 180^\circ$  的正

交相(见图 1d)<sup>[24]</sup>。

金属离子掺杂、合金化和外部实验条件变化(包括压力、光照和极性溶剂)已被确定为影响纳米晶结构的外在因素<sup>[25]</sup>, 不仅使得单个纳米晶的对称性和子域结构发生变化, 而且还改变了其形态<sup>[26]</sup>。其中, 金属离子掺杂是改变半导体纳米晶晶格的常用手段。金属离子掺杂可以用于调控钙钛矿多晶薄膜的光学和电子性质, 其可掺杂的离子也非常广泛, 包括碱金属离子、碱土金属离子、过渡金属离子和稀土离子<sup>[27]</sup>, 过渡金属离子相比于其他金属离子, 在调控纳米晶的光学性能方面具有显著优势。

过渡金属离子掺杂后, 会对全无机钙钛矿的晶格畸变程度和配位环境产生影响, 进而对其结构稳定性产生影响。例如, Swarnkar 等<sup>[28]</sup>报道了过渡金属离子 Cu<sup>2+</sup>掺入后, CsPbBr<sub>3</sub> 纳米晶在 R 空间中的不对称峰(由 Pb-Br 八面体畸变引起)变为对称峰, 表明过渡金属离子的掺入可以改善 Pb 周围局域配位环境的有序性, 从而抑制晶格畸变。其次, 过渡金属离子(例如 Mn<sup>2+</sup>或 Ni<sup>2+</sup>)部分取代 Pb<sup>2+</sup>可以通过配位效应钝化周围 Pb-Br 八面体的活跃孤对电子, 并降低 Pb 6s-Br 4p 反键态, 从而显著抑制了卤化铅钙钛矿中的离子迁移并增强了晶格的稳定性<sup>[29]</sup>。2018 年, Yong 等<sup>[30]</sup>使用重结晶法在 CsPbCl<sub>x</sub>Br<sub>3-x</sub>(x=2.0、2.4 和 3.0)的晶格中成功掺杂 Ni<sup>2+</sup>, 其平均粒径从 10.6 nm 减小到 8.3 nm, 同时具有无序的[PbCl<sub>6</sub>]<sup>4-</sup>八面体和丰富的 Cl 空位。Ni<sup>2+</sup>掺杂有效改善了 CsPbCl<sub>x</sub>Br<sub>3-x</sub> 晶格的局部顺序, 抑制了 Cl 空位的形成, 所以提高了钙钛矿纳米晶的 PLQY 值<sup>[31]</sup>。Mondal 等<sup>[32]</sup>将 Cd<sup>2+</sup>掺入 CsPbCl<sub>3</sub> 纳米晶, 掺杂后纳米晶的 PLQY 从掺

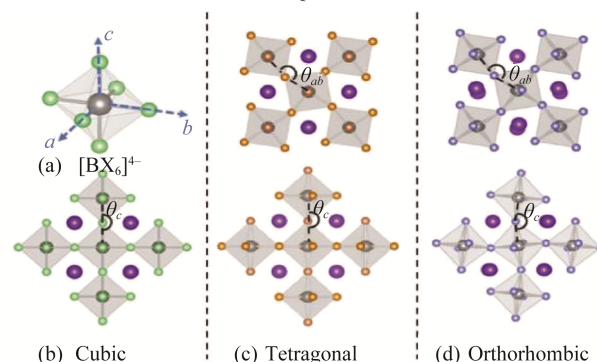


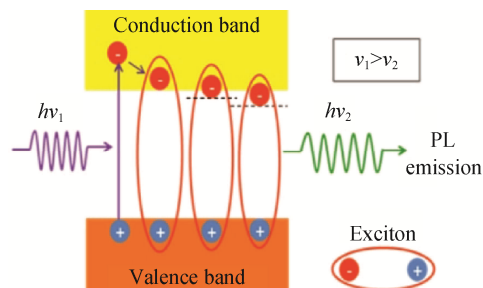
图 1 [BX<sub>6</sub>]<sup>4-</sup>八面体的示意图模型、[BX<sub>6</sub>]<sup>4-</sup>八面体的立方结构、[BX<sub>6</sub>]<sup>4-</sup>八面体的四方结构、[BX<sub>6</sub>]<sup>4-</sup>八面体的正交结构<sup>[24]</sup>

Fig. 1 Schematic model of [BX<sub>6</sub>]<sup>4-</sup> octahedron, cubic structure of [BX<sub>6</sub>]<sup>4-</sup> octahedron, tetragonal structure of [BX<sub>6</sub>]<sup>4-</sup> octahedron, orthorhombic structure of [BX<sub>6</sub>]<sup>4-</sup> octahedron<sup>[24]</sup>

杂前的 32% 提升到了 96%，PL 寿命也由 1.01 ms 增加至 1.32 ms。同时， $\text{Cd}^{2+}$  掺杂后  $\text{CsPbCl}_3$  纳米晶具有优异的稳定性，6 个月后其 PLQY 仍保持原有强度的 70%~80%。

## 1.2 发光机理

晶体结构是影响全无机钙钛矿发光波长的重要因素。理想情况下，全无机钙钛矿晶体为立方相，由于姜-泰勒效应和八面体金属 B 位离子的中心偏移，同时占据八面体间隙的 A 位离子半径较小的原因，铅卤八面体易扭曲变形造成晶格对称性下降，形成对称性较低的四方相和正交相，3 种晶体结构可在不同温度下相互转化。八面体的倾斜导致了靠近带边的电子结构的变化，从而引起了带隙能量的变化，因此可以通过调节钙钛矿的晶体结构实现对发光波长的调节<sup>[33]</sup>。钙钛矿纳米晶的强荧光(PL)发射使其在 LED 和光电探测器等光电领域具有广阔的应用前景<sup>[34]</sup>。其受激辐射过程主要经过光的吸收、能量传递及光的发射 3 个阶段，图 2 为钙钛矿的 PL 发射示意图。由图 2 可见，在光照下，电子从价带跃迁到导带，在价带中留下空穴，电子和空穴由于强库仑相互作用形成激子，之后辐射衰减产生 PL 发射<sup>[35]</sup>。其中，库仑相互作用的强度(即激子结合能)，可以通过改变钙钛矿纳米晶的尺寸和晶体结构来提高，从而得到强 PL 发射<sup>[36]</sup>。介电屏蔽效应也可以影响钙钛矿纳米晶的激子结合能大小，激子的形成是多体耦合过程，因此在半导体(介电质)中的激子周围会形成类似于感应电荷的现象<sup>[37–39]</sup>。钙钛矿纳米晶的维度越高，屏蔽作用越强，激子结合能越弱<sup>[40–41]</sup>。因此，激子结合能的大小不仅取决于钙钛矿纳米晶本身的物理属性，还取决于钙钛矿纳米晶的尺度，降维是提高激子结合能的有效途径<sup>[42–44]</sup>。此外，除了维度限制，其他策略，如阴离子交换、离子掺杂也能增强纳米晶的 PL 发射<sup>[45]</sup>。



PL is photoluminescence.

图 2 钙钛矿的 PL 发射示意图<sup>[40]</sup>

Fig. 2 PL emission diagram of perovskite<sup>[40]</sup>

过渡金属的离子半径和掺杂浓度对钙钛矿纳米晶的发光性能起着重要影响。例如，在  $\text{CsPb}_2\text{Br}_5$ /

$\text{CsPbBr}_3$  钙钛矿纳米晶中引入适量的  $\text{Ni}^{2+}$ 、 $\text{Cu}^{2+}$  和  $\text{Zn}^{2+}$  (离子半径从大到小依次为  $\text{Zn}^{2+}$ 、 $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Ni}^{2+}$ ) 可以有效消除 Br 空位( $V_{\text{Br}}$ )并抑制非辐射复合，有效提高样品的荧光性能<sup>[13]</sup>，当离子半径较大的  $\text{Zn}^{2+}$  掺杂钙钛矿纳米晶时，有利于双相钙钛矿纳米晶向单相立方钙钛矿纳米晶的转变，离子半径较小的  $\text{Ni}^{2+}$  和  $\text{Cu}^{2+}$  则对晶体结构没有影响；少量的过渡金属掺杂可以促进激子的辐射复合，从而提高发光性能，过量的掺杂会导致更多的非辐射复合。同时，过渡金属离子掺杂后，有效提高了  $V_{\text{Cs}}$ 、 $V_{\text{Br}}$  和  $V_{\text{Pb}}$  的缺陷形成能<sup>[28, 46]</sup>，因此抑制了  $\text{CsPbBr}_3$  缺陷的形成；此外，部分过渡金属离子(如  $\text{Cu}^{2+}$ )掺杂后，纳米晶的带隙增大、发光峰蓝移<sup>[28]</sup>，从而实现对全无机钙钛矿发光性能的有效调控。

## 2 过渡金属离子掺杂 $\text{CsPbX}_3$ 纳米晶

### 2.1 $\text{Mn}^{2+}$ 掺杂 $\text{CsPbX}_3$ 纳米晶

$\text{Mn}^{2+}$  掺杂可提高  $\text{CsPbX}_3$  钙钛矿纳米晶形成能，使其具有较高的结构稳定性。Parobek 等<sup>[47]</sup>通过高温热注入法制备  $\text{Mn}^{2+}$  掺杂的  $\text{CsPbCl}_3$  钙钛矿纳米晶。图 3 为  $\text{Mn}^{2+}$  掺杂的钙钛矿晶体结构及其能量传递示意图。由图 3 可见，由于带边发射与非辐射复合，激子的能量转移到  $\text{Mn}^{2+}$ ，在 588 nm 处存在  $\text{Mn}^{2+}$  的 d-d 能级跃迁发射，同时， $\text{Mn}^{2+}$  掺杂的  $\text{CsPbCl}_3$  钙钛矿纳米晶具有更长的 PL 寿命。Chen 等<sup>[48]</sup>通过实验证明，采用溶剂热法比传统热注入法合成  $\text{Mn}^{2+}$  掺杂的  $\text{CsPbCl}_3$  钙钛矿纳米晶具有更好的稳定性，这主要归因于溶剂热法能够实现均匀的晶体生长、控制晶体的形貌和尺寸，同时还能减少缺陷和杂质的形成。在 Cs-Pb 进料比固定在 1.2:1.0 的基础上，系统研究了 Mn-Pb 进料比对产物的影响，发现未掺杂样品为正方相  $\text{CsPbCl}_3$ ，而所有  $\text{Mn}^{2+}$  掺杂纳米晶均为纯立方相  $\text{CsPbCl}_3$ ，表明  $\text{Mn}^{2+}$  掺杂可以改变钙钛矿纳米晶的结构。此外，低含量  $\text{Mn}^{2+}$  掺杂有利于增强激子发射，而高含量  $\text{Mn}^{2+}$  掺杂由于从激子到  $\text{Mn}^{2+}$  能量转移概率增加而对激子发光有害，因此可通过改变 Mn-Pb 进料比对  $\text{Mn}^{2+}$  的掺杂量进行调控，从而改善  $\text{CsPbCl}_3$  钙钛矿纳米晶的荧光性能<sup>[49–50]</sup>。Qiao 等<sup>[51]</sup>利用  $\text{CH}_2\text{X}_2$  溶剂中的光诱导卤化物交换在  $\text{CsPbX}_3$  (X=Cl, Br) 钙钛矿纳米晶体中进行光诱导掺杂。这是由于  $\text{CH}_2\text{X}_2$  具有较强的非极性，可以在反应过程中保持  $\text{CsPbX}_3$  钙钛矿纳米晶体的高度完整，也能够溶解足够数量的  $\text{Mn}^{2+}$  前驱物  $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Mn}$ 。Chang 等<sup>[52]</sup>使用  $\text{Mn}^{2+}$  掺杂  $\text{CsPbCl}_3$  钙钛矿纳米

晶, 其 PLQY 从 4.8% 提高至 47.3%, 通过用较小的 Mn<sup>2+</sup> 取代 Pb<sup>2+</sup> 可实现长期稳定性, 无需额外将量子点分布到玻璃或金属氧化物框架(MOF)中。

同时, Mn<sup>2+</sup> 掺杂 CsPbX<sub>3</sub> 钙钛矿纳米晶可以提高光学器件性能<sup>[53-54]</sup>。Guo 等<sup>[55]</sup>利用 Mn<sup>2+</sup> 掺杂的 CsPbCl<sub>3</sub> 钙钛矿纳米晶作为优良的双模发光探针, 通过荧光强度比(FIR)和半高全宽(FWHM)方法, 最大相对灵敏度(SR)分别达到 7.38% K<sup>-1</sup> 和 2.13% K<sup>-1</sup>。此外, 掺杂 Mn<sup>2+</sup> 可对 CsPbBr<sub>3</sub> 钙钛矿纳米晶中的离子性产生影响, 从而提高了 LED 的效率和长期稳定性<sup>[56]</sup>。Futscher 等<sup>[57]</sup>采用热注入法制备了 Mn<sup>2+</sup> 掺杂的 CsPbBr<sub>3</sub> 钙钛矿纳米晶, 其活化能增大了 2 倍, 同时伴随着钙钛矿纳米晶内移动 Br<sup>-</sup> 的尝试跳跃频率和迁移熵的增加, 这种变化导致了钙钛矿纳米晶扩散系数的小幅度降低, 表明增加钙钛矿纳米晶内部离子迁移的活化能可降低离子从接触层到钙钛矿纳米晶的迁移率。其原理可用以下公式表示:

$$\sigma = \frac{1}{6} \frac{f}{H_R} \frac{cq^2}{K_B T} d^2 v_0 \exp\left(\frac{\Delta S}{K_B}\right) \exp\left(-\frac{\Delta H}{K_B T}\right)$$

其中:  $c$  为移动离子浓度;  $q$  为移动离子电荷;  $d$  为跳跃距离;  $v_0$  为尝试跳跃频率;  $T$  为绝对温度;  $f$  为相关因子;  $H_R$  为 Haven 比;  $\Delta S$  为迁移熵;  $\Delta H$  为活化能。以上因素都会影响 Br<sup>-</sup> 运输<sup>[58-60]</sup>。

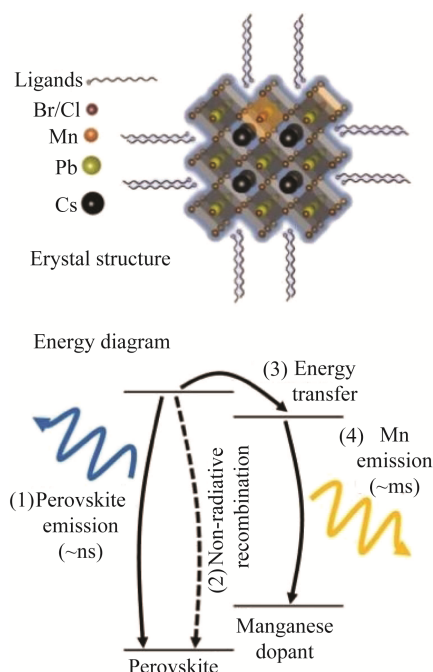


图 3 Mn<sup>2+</sup> 掺杂的钙钛矿晶体结构、掺杂纳米晶体体系的能量传递示意图<sup>[50]</sup>

Fig. 3 Mn<sup>2+</sup> doping in perovskite crystal structure, and energy diagram of doped nanocrystal system<sup>[50]</sup>

## 2.2 Ni<sup>2+</sup> 掺杂 CsPbX<sub>3</sub> 纳米晶

Ni 作为一种常见的过渡金属元素, 广泛应用于调节各种功能材料的光学性能<sup>[61-62]</sup>。由于 Ni<sup>2+</sup> 倾向于与卤素离子发生八面体配位, 因此它常被选为钙钛矿纳米晶的掺杂剂。同时, 采用半径较小的 Ni<sup>2+</sup> 取代 Pb<sup>2+</sup> 可以消除钙钛矿纳米晶的结构缺陷, 使其进入钙钛矿晶格以提高晶格阶数并改善晶格的短程有序<sup>[63-64]</sup>。相对于未掺杂情况, 掺杂 Ni<sup>2+</sup> 钙钛矿纳米晶具有更大的缺陷形成能, Ni<sup>2+</sup> 掺杂导致立方相和正交相共存, 并延缓了钙钛矿纳米晶从立方相向正交相的转变<sup>[65-66]</sup>。该掺杂诱导的结构相变可归因于 Ni<sup>2+</sup> 和 Pb<sup>2+</sup> 的尺寸不匹配导致晶格应变, 以及钙钛矿纳米晶掺杂区域温度不敏感的局部结构变化<sup>[67]</sup>。在掺杂过程中, Ni<sup>2+</sup> 会占据 Pb<sup>2+</sup> 位点并在带隙内引入深阱态, 从晶体结构立方相开始, 原始 CsPbCl<sub>3</sub> 在室温和低温下经过强烈热波动后成为正交相, 降低温度可以抑制 Ni<sup>2+</sup> 掺杂剂周围准立方相向正交相的转变<sup>[68]</sup>。Ni<sup>2+</sup> 掺杂的钙钛矿纳米晶在水分、辐照和较高温度环境下的稳定性较差, 成为其实际应用的主要障碍<sup>[69-70]</sup>。针对这一问题, 可以将 Ni<sup>2+</sup> 掺杂的钙钛矿纳米晶封装在稳定性较高的基质中(例如, 玻璃、介孔氧化铝、聚合物膜和硅颗粒)<sup>[71]</sup>。

Ni<sup>2+</sup> 掺杂使得钙钛矿纳米晶的非辐射复合效率下降以及生成能增加, 从而使钙钛矿纳米晶具有更高的荧光强度。Chen 等<sup>[72]</sup>对 CsPbBr<sub>3</sub> 钙钛矿纳米晶进行 Ni<sup>2+</sup> 掺杂后, PLQY 从 41% 提高到 89%。这是因为 Ni<sup>2+</sup> 掺杂导致 CsPbBr<sub>3</sub> 钙钛矿纳米晶的带边发射显著增加, 降低钙钛矿纳米晶的非辐射复合率<sup>[73]</sup>。将 Ni<sup>2+</sup> 掺入 CsPbCl<sub>3</sub> 钙钛矿纳米晶中会导致 CsPbCl<sub>3</sub> 钙钛矿纳米晶产生强烈的单紫色发射, 最大 PLQY 可达 96.5%<sup>[74]</sup>。与 Cd<sup>2+</sup> 掺杂的 CsPbCl<sub>3</sub> 钙钛矿纳米晶相比, Ni<sup>2+</sup> 掺杂的 CsPbBr<sub>3</sub> 钙钛矿纳米晶虽然没有显示任何与掺杂剂相关的 PL 发射, 但荧光光谱随着 Ni<sup>2+</sup> 浓度增加而表现出轻微蓝移, 这是由于掺杂后钙钛矿晶格尺寸的变化所致; 同时伴随着 FWHM 的减小, 表明随着 Ni<sup>2+</sup> 浓度增加 CsPbBr<sub>3</sub> 钙钛矿纳米晶边缘发射的颜色纯度随之增加<sup>[75-76]</sup>。Ni<sup>2+</sup> 掺杂浓度以 5% 为界限, 当掺杂 Ni<sup>2+</sup> 浓度高于 5% 时, 过量的 Ni<sup>2+</sup> 进入晶格会产生新的缺陷, 导致钙钛矿纳米晶的荧光寿命降低<sup>[77]</sup>。

## 2.3 Cu<sup>2+</sup> 掺杂 CsPbX<sub>3</sub> 纳米晶

Cu 元素有 2 种稳定的离子形式, 即 Cu<sup>+</sup> 和 Cu<sup>2+</sup>, 掺杂任何 1 种离子都可以提高钙钛矿纳米晶的热稳定性<sup>[78]</sup>。在室温条件下, 通常是通过重结晶法将不

同浓度的  $\text{Cu}^+$  掺杂到  $\text{CsPbBr}_3$  纳米晶中。在  $\text{CsPbBr}_3$  晶格中掺杂  $\text{Cu}^+$  将会导致 2 种可能的离子取代:  $\text{Pb}^{2+}$  取代或  $\text{Cs}^+$  取代, 用  $\text{Cu}^+$  取代  $\text{Cs}^+$  形成的物质是不稳定的, 而用  $\text{Cu}^+$  取代  $\text{Pb}^{2+}$  可以形成稳定的结构。当  $\text{Cu}^+$  掺杂含量达到 70% 时,  $\text{CsPbBr}_3$  相消失, 仅存  $\text{Cs}_4\text{PbBr}_6$  相<sup>[79]</sup>。  $\text{Cs}_4\text{PbBr}_6$  相的出现归因于前驱体溶液中  $\text{Pb}^{2+}$  浓度的降低, 随着  $\text{Pb}^{2+}$  逐渐被  $\text{Cu}^+$  取代, 溶液中的  $\text{Pb}/\text{Cs}$  迅速下降, 较低  $\text{Pb}/\text{Cs}$  导致形成  $\text{Cs}_4\text{PbBr}_6$  相。此外, 随着  $\text{Cu}^+$  浓度增加,  $\text{CsPbBr}_3$  或  $\text{Cs}_4\text{PbBr}_6$  钙钛矿纳米晶的峰值位置朝高能区移动, 这是由于晶格中离子半径较大的  $\text{Pb}^{2+}$  逐渐被半径较小的  $\text{Cu}^+$  取代。图 4 为  $\text{Cu}^{2+}$  掺杂  $\text{CsPbBr}_3$  钙钛矿纳米晶过程。由图 4 可见,  $\text{Cu}^{2+}$  掺杂后纳米晶的晶型没有发生改变, 但随着  $\text{Cu}^{2+}$  浓度增加, 晶格中半径较小的  $\text{Cu}^{2+}$  (0.72 Å) 取代半径较大的  $\text{Pb}^{2+}$  (1.19 Å) 导致晶格收缩, 不仅消除了卤化物空位, 还会导致  $[\text{PbBr}_6]^{4-}$  八面体内产生更强的配体场, 使得  $\text{CsPbBr}_3$  的带隙增加, 提高了掺杂钙钛矿纳米晶的短程阶数<sup>[80]</sup>。同时, 掺入  $\text{Cu}^{2+}$  可以通过离子取代、表面修饰或形成新发光中心等多种形式存在, 从而有效改善了  $\text{CsPbBr}_3$  钙钛矿纳米晶的热稳定性和光学性能<sup>[81]</sup>。

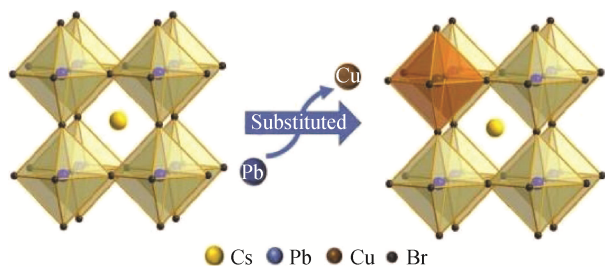


图 4  $\text{CsPbBr}_3$  钙钛矿晶体在  $\text{Pb}^{2+}$  被  $\text{Cu}^{2+}$  取代前后的结构示意图<sup>[80]</sup>

Fig. 4 Schematic diagram of  $\text{CsPbBr}_3$  perovskite crystals before and after  $\text{Pb}^{2+}$  replacement by  $\text{Cu}^{2+}$ <sup>[80]</sup>

此外, 在  $\text{CsPbX}_3$  钙钛矿纳米晶中掺杂  $\text{Cu}^{2+}$  也可以有效提高其 PLQY 及环境稳定性。Wang 等<sup>[82]</sup> 采用重结晶法合成了  $\text{Cu}^{2+}$  掺杂  $\text{CsPbBr}_3$  钙钛矿纳米晶。当  $\text{Cu}^{2+}$  掺杂量达到 20% 时, 该纳米晶在 450~460 nm 的波长范围内显示出纯蓝色发射, PLQY 高达 80%<sup>[83]</sup>。由于较短的键长提高了钙钛矿晶格的生成能, 因此显著提高  $\text{Cu}^{2+}$  掺杂钙钛矿纳米晶的热稳定性。Bi 等<sup>[84]</sup> 采用一锅法分别制备了  $\text{CsPb}_{0.93}\text{Cu}_{0.07}\text{Br}_3$  和  $\text{CsPb}_{0.93}\text{Cu}_{0.07}(\text{Br}/\text{Cl})_3$  纳米晶, 在 25 °C、湿度为 60% 的环境条件下保存 30 d 后, 其 PLQY 分别为 90% 和 80%, 而相同实验条件下未掺杂的纳米晶的 PLQY 降至 0。在玻璃基底上旋涂  $\text{CsPb}_{1-x}\text{Cu}_x\text{X}_3$  纳

米晶薄膜, 掺杂  $\text{Cu}^{2+}$  的钙钛矿纳米晶在存储 16 d 后仍保持了初始 PLQY 值, 相比之下, 未掺杂  $\text{Cu}^{2+}$  纳米晶薄膜的 PLQY 在 16 d 后降至 0。表明  $\text{Cu}^{2+}$  掺杂钙钛矿纳米晶具有较高的 PLQY 和稳定性, 为制备高性能 LED 奠定了基础。

## 2.4 $\text{Zn}^{2+}$ 掺杂 $\text{CsPbX}_3$ 纳米晶

掺杂  $\text{Zn}^{2+}$  的  $\text{CsPbX}_3$  纳米晶具有较高的 PLQY、荧光强度和水/热稳定性<sup>[85–86]</sup>。与  $\text{Pb}^{2+}$  (119 pm) 相比,  $\text{Zn}^{2+}$  的毒性较低, 离子半径 (74 pm) 更小,  $\text{Zn}^{2+}$  的引入可以有效地钝化  $\text{CsPbBr}_3$  和  $\text{CsPbI}_3$  纳米晶的表面和内部缺陷<sup>[87]</sup>。Yao 等<sup>[83]</sup> 在室温下通过热注入法制备了  $\text{Zn}^{2+}$  掺杂的  $\text{CsPbBr}_3$  钙钛矿纳米晶, 掺杂前后纳米晶具有相同的形貌和结构, 同时  $\text{CsPbBr}_3$  钙钛矿纳米晶的 PLQY 从 5% 提高到 31.2%。Chen 等<sup>[88]</sup> 也通过热注入法将  $\text{Zn}^{2+}$  掺杂到  $\text{CsPbBr}_3$  钙钛矿纳米晶中, 其 PLQY 高达 91.3%, FWHM 为 15.5 nm。Song 等<sup>[89]</sup> 报道了  $\text{Zn}^{2+}$  的掺入可以钝化表面的  $\text{Pb}^{2+}$  空位缺陷, 从而抑制非辐射复合。因表面等离子体耦合引起辐射复合率增加,  $\text{Zn}^{2+}$  掺杂的  $\text{CsPbBr}_3$  钙钛矿纳米晶薄膜的 PL 发射增强了 2.25 倍。由于非辐射复合率显著降低, PL 寿命由 43.02 ns 增加至 81.33 ns, PLQY 从 29.6% 提高到 43.6%<sup>[90]</sup>。Zeng 等<sup>[91]</sup> 通过  $\text{Zn}^{2+}$  掺杂使  $\text{CsPbBr}_3$  钙钛矿纳米晶的 PLQY 从 41.3% 提高至 82.9%, 在 503.7 nm 处出现蓝移峰, 谱宽较窄 (18.7 nm)。通过己烷–乙醇–水混合溶液的稳定性试验, 掺杂  $\text{Zn}^{2+}$  的  $\text{CsPbBr}_3$  钙钛矿纳米晶薄膜在经过加热和冷却循环后, 保持了 94% 的初始 PL 强度, 而未掺杂的  $\text{CsPbBr}_3$  钙钛矿纳米晶薄膜的 PL 强度只剩下 67%<sup>[92]</sup>。Xia 等<sup>[93]</sup> 发现  $\text{Zn}^{2+}$  掺杂的  $\text{CsPbI}_3$  钙钛矿纳米晶薄膜的平均寿命从 7.22 ns 增加到 11.76 ns, 辐射衰减增大了 4.1 倍, 而非辐射复合的衰减下降了 10 倍, 这表明  $\text{Zn}^{2+}$  的掺入抑制了  $\text{CsPbI}_3$  纳米晶的非辐射复合, 相应的 PLQY 值由 61.3% 提高至 98.5%。

## 2.5 其他过渡金属离子掺杂 $\text{CsPbX}_3$ 纳米晶

除  $\text{Mn}^{2+}$ 、 $\text{Ni}^{2+}$ 、 $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Zn}^{2+}$  外,  $\text{Co}^{2+}$ 、 $\text{Cr}^{3+}$ 、 $\text{Fe}^{2+}$ 、 $\text{Fe}^{3+}$  也可以用于掺杂  $\text{CsPbX}_3$  纳米晶, 以提高纳米晶的光学性能及稳定性。表 1 总结了不同过渡金属离子掺杂的全无机  $\text{CsPbX}_3$  钙钛矿纳米晶的制备方法及其荧光性能。例如,  $\text{Co}^{2+}$  掺杂可以增加缺陷形成能, 提高晶格的短程阶数, 也可以增强不同的单色带边发射, 而不引入新的复合通道。 $\text{Co}^{2+}$  的掺杂浓度为 20% 时, 在一定程度上减少了缺陷数和八面体

结构的扭曲程度<sup>[94-96]</sup>。Co<sup>2+</sup>原料的选择对钙钛矿纳米晶的制备及性能提高具有较大的影响,例如(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>Co 替代 CoBr<sub>2</sub> 作为 Co 源具有更好的掺杂效果,不仅优化了纳米晶结构,使得钙钛矿纳米晶的尺寸分布更加均匀,同时使得纳米晶 PLQY 由 80% 提高至 89%,这是由于钙钛矿纳米晶中的缺陷密度降低所致。Yang 等<sup>[97]</sup>报道了利用(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>Co 掺杂 CsPbBr<sub>3</sub> 纳米晶作为发射层的 LED 器件显示出 8 000 cd/m<sup>2</sup> 的亮度,而非掺杂的纳米晶为 5 441 cd/m<sup>2</sup>,同时稳定存储的时间提高了 30 d。Cr<sup>3+</sup> 作为异价掺杂剂也可以用于调控全无机钙钛矿纳米晶的结构和光学性能<sup>[98]</sup>。在室温条件下通常采用溶剂重结晶法得到 Cr<sup>3+</sup> 掺杂的全无机钙钛矿纳米晶。在  $\lambda=254$  nm 的紫外光照下,未掺杂的钙钛矿纳米晶显示出强烈的绿色发射,而在引入 CrCl<sub>3</sub> 溶液情况下,所产生

的发射明显转向弱紫色,同时随着 CrCl<sub>3</sub> 浓度的增加,这种发射几乎保持不变<sup>[99]</sup>。Zhao 等<sup>[100]</sup>研究表明, Cs<sub>4</sub>PbBr<sub>6</sub> 相是一种有宽带隙的间接带隙半导体,而立方 CsPbBr<sub>3</sub> 和 CsPbCl<sub>3</sub> 晶体是直接带隙半导体。当 Cr<sup>3+</sup> 掺杂时 Cs<sub>4</sub>PbBr<sub>6</sub> 发生相变形成立方相钙钛矿纳米晶体。Cr<sup>3+</sup> 掺杂的 CsPbBr<sub>3</sub> 和 CsPbCl<sub>3</sub> 具有 0.34 eV 和 0.62 eV 的能量增加<sup>[101]</sup>。此外,掺杂后其晶格的收缩率分别为 6.77% 和 7.16%。当 Pb<sup>2+</sup> 被 Cr<sup>2+</sup> 取代时, Pb<sup>4+</sup> 和 Br<sup>-</sup>/Cl<sup>-</sup> 之间的键长缩短,电荷密度增加,从而有效增强钙钛矿纳米晶的晶体稳定性<sup>[102]</sup>。另一方面,将 Cr<sup>3+</sup> 掺杂可以形成多个发射峰,这些峰是由纳米晶晶格应变产生并形成中间隙态,呈现清晰的白光发射,因此, Cr<sup>3+</sup> 掺杂钙钛矿纳米晶可以作为具有高 PLQY 单相白光光源的候选材料<sup>[103]</sup>。

表 1 不同过渡金属离子掺杂全无机 CsPbX<sub>3</sub> 钙钛矿纳米晶Table 1 Inorganic CsPbX<sub>3</sub> perovskite nanocrystals doped with different transition metal ions

| Ion              | Ionic radius/nm | Precursors                                                                                                                            | Synthetic method  | Doping amount | Emission peak/nm | PLQY/% | Ref.  |
|------------------|-----------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------|---------------|------------------|--------|-------|
| Mn <sup>2+</sup> | 0.097           | Cs <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> , PbBr <sub>2</sub> , MnCl <sub>2</sub> , TOP, OA, OLA, ODE                                           | Solvothermal      | 0–1.5%        | 466–470          | 28.0   | [47]  |
| Ni <sup>2+</sup> | 0.069           | CsBr, PbBr <sub>2</sub> , NiBr <sub>2</sub> ·xH <sub>2</sub> O, DMF, C <sub>7</sub> H <sub>8</sub>                                    | Recrystallization | 0–2.5%        | 500–560          | 89.0   | [75]  |
| Cu <sup>+</sup>  | 0.077           | CsBr, PbBr <sub>2</sub> , CuBr, DMF, C <sub>7</sub> H <sub>8</sub> , OA, OLA                                                          | Recrystallization | 0–0.8%        | 390–590          | 28.0   | [79]  |
| Cu <sup>2+</sup> | 0.073           | CsBr, PbBr <sub>2</sub> , CuBr <sub>2</sub> , DMF, TMOS, C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>3</sub> , OA, OLA                      | Recrystallization | 0–1.7%        | 480–540          | 80.0   | [80]  |
| Zn <sup>2+</sup> | 0.074           | Cs <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> , PbBr <sub>2</sub> , ZnBr <sub>2</sub> , EAC, CYH, OA, OLA, ODE                                      | Hot injection     |               | 500–550          | 91.3   | [91]  |
| Co <sup>2+</sup> | 0.065           | CsCO <sub>3</sub> , PbBr <sub>2</sub> , Co(AC) <sub>2</sub> , C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub> , PEDOT, PSS, OA, OLA, ODE | Hot injection     | 0–7.0%        | 520–560          | 89.0   | [98]  |
| Cr <sup>3+</sup> | 0.062           | CsBr, PbBr <sub>2</sub> , CrCl <sub>3</sub> , DMF, C <sub>7</sub> H <sub>8</sub> , C <sub>6</sub> H <sub>14</sub> , OA, OLA           | Recrystallization | 0–0.7%        | 427–476          |        | [99]  |
| Fe <sup>2+</sup> | 0.061           | Cs <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> , PbCl <sub>2</sub> , FeCl <sub>2</sub> , TOP, OA, OLA, ODE                                           | Hot injection     | 0–0.3%        | 390–415          | 6.2    | [106] |
| Fe <sup>3+</sup> | 0.055           | Cs <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> , PbCl <sub>2</sub> , FeCl <sub>3</sub> , TOP, OA, OLA, ODE                                           | Hot injection     |               | 400–410          | 4.3    | [104] |

PLQY is photoluminescence quantum yield.

Fe<sup>2+</sup> 和 Fe<sup>3+</sup> 掺杂都可以用于提高 CsPbX<sub>3</sub> 纳米晶的荧光性能。Fe 是地球上最丰富的过渡金属元素, Fe<sup>2+</sup>/Fe<sup>3+</sup> 掺杂纳米晶的成本较低,同时还具有良好的导电性和磁学性能。Rana 等<sup>[104]</sup>制备了 Fe<sup>3+</sup> 掺杂 CsPbCl<sub>3</sub> 纳米晶, Fe<sup>3+</sup> 的掺杂使其 PLQY 从 1.85% 提高到 4.32%,通过改变 CsPbCl<sub>3</sub> 钙钛矿纳米晶中 Fe<sup>3+</sup> 的掺杂浓度,可以观察到荧光强度和磁性能的变化。Hu 等<sup>[105]</sup>发现适量的 Fe<sup>2+</sup> 掺杂不仅提高了钙钛矿纳米晶尺寸的均匀性,而且提高了钙钛矿纳米晶的 PLQY(4.4% 提高到 6.2%) 和平均 PL 寿命(0.91 ns 延长到 14.61 ns)。这是因为随着 Fe<sup>2+</sup> 掺杂,钙钛矿纳米晶的缺陷态和非辐射路径逐渐减小,从而导致其 PLQY 及 PL 寿命提升;但过量掺杂会破坏钙钛矿纳米晶的晶格结构,导致 PLQY 和平均 PL 寿命降低。此外,饱和磁化值不会随着 Fe<sup>2+</sup> 浓度增加而发生明显变化<sup>[106]</sup>。

### 3 过渡金属离子掺杂 CsPbX<sub>3</sub> 纳米晶在光电领域的应用

#### 3.1 LED 照明领域应用

近年来, CsPbX<sub>3</sub> 全无机钙钛矿纳米晶因成本低、PLQY 值高、色纯度高以及发射光谱可调等优异性能而引起了科研工作者的广泛关注。然而, Pb 是一种剧毒元素,同时纳米晶的稳定性较差,因此影响了 Pb 基钙钛矿纳米晶在工业领域的应用。在钙钛矿纳米晶中掺杂过渡金属离子可以替换部分 Pb 元素,从而有效解决上述问题。同时,掺杂后的纳米晶发光峰较宽,赋予纳米晶具有新的光学特性。Hou 等<sup>[50]</sup>报道了 Mn<sup>2+</sup> 掺杂量为 0.19% 时, CsPbX<sub>3</sub> 纳米晶制备的 LED 器件亮度从 111 cd/m<sup>2</sup> 增加到 245 cd/m<sup>2</sup>; Pan 等<sup>[14]</sup>采用了 Ni<sup>2+</sup> 掺杂的 CsPbCl<sub>x</sub>Br<sub>3-x</sub> 钙钛矿纳米晶制备了 470 nm 的蓝色发光 LED,最

大亮度为  $612 \text{ cd/m}^2$ ; Cao 等<sup>[18]</sup>通过熔融淬火法在硼硅玻璃中合成了  $\text{Zn}^{2+}$  掺杂的  $\text{CsPbBr}_3$  钙钛矿纳米晶, 在  $460 \text{ nm}$  蓝光芯片的激发下, 采用该纳米晶玻璃和红色荧光粉  $\text{CaAlSiN}_3:\text{Eu}^{2+}$  作为光转换层制备的白光二极管(WLED)器件的发光效率(LE)为  $70.1 \text{ lm/W}$ , 显色指数(CRI)为 76, 而未掺杂  $\text{CsPbBr}_3$

的  $\text{LE}=26.1 \text{ lm/W}$ ,  $\text{CRI}=70$ 。Chen 等<sup>[88]</sup>采用  $\text{Zn}^{2+}$  掺杂的  $\text{CsPbBr}_3$  绿色发光纳米晶和  $\text{Mn}^{6+}$  掺杂的红色发光  $\text{K}_2\text{SiF}_6$  荧光粉与蓝光芯片组装成 WLED 器件, LE 为  $36 \text{ lm/W}$ , 色度(CIE)坐标为(0.33,0.34), 色温(CCT)为  $5760 \text{ K}$ 。表 2 总结了部分过渡金属离子掺杂  $\text{CsPbX}_3$  纳米晶基 LED 的性能参数。

表 2 过渡金属离子掺杂  $\text{CsPbX}_3$  纳米晶基 LED 照明的光电性能

Table 2 Photoelectric performance of transition metal ion doped  $\text{CsPbX}_3$  nanocrystally based LED lighting

| Element ion      | Molar fraction/% | CIE          | LE/( $\text{lm}\cdot\text{W}^{-1}$ ) | CRI  | CCT/K | Ref.  |
|------------------|------------------|--------------|--------------------------------------|------|-------|-------|
| $\text{Mn}^{2+}$ | 0.19             | (0.32, 0.34) | 107.0                                | 84.4 | 5903  | [50]  |
| $\text{Zn}^{2+}$ | 11.30            | (0.32, 0.33) | 70.1                                 | 76.0 | 5760  | [88]  |
| $\text{Cr}^{3+}$ | 1.00             | (0.31, 0.39) |                                      | 88.0 | 6000  | [102] |

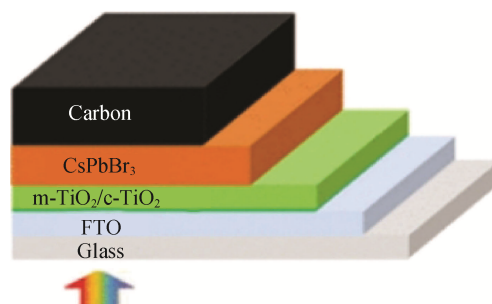
CIE is chrominance. LE is luminous efficiency. CRI is color rendering index. CCT is correlated color temperature.

### 3.2 太阳能电池领域应用

全无机钙钛矿纳米晶具有发光效率高, 成本低和制备简单等优势, 因此在光伏材料中被广泛应用。但常规钙钛矿纳米晶材料中包含的 Pb 元素不容忽视, 因此光伏产业的发展迫切需探索低铅或无铅全无机钙钛矿纳米晶。图 5 为钙钛矿太阳能电池(PSC)的工作原理图。由图 5 可见, 光可以通过透明导电基底照射到达钙钛矿层, 钙钛矿在吸收光时会产生电子和空穴, 电子通过电子传输层(ETL)传输, 空穴通过空穴传输层(HTL)传输, 同时电子经过外部电路, 导电玻璃在电极板上收集电流, 通过不同层的相互作用完成光电转换过程<sup>[107]</sup>。PSC 有 2 种结构, 即介孔结构和平面异质结结构。介孔结构由金属氧化物制成, 钙钛矿不仅作为介孔的载体, 还作为间隔层, 防止空穴和电子的相互迁移<sup>[108]</sup>; 平面异质结结构可分为 n-i-p 正向结构和 p-i-n 反向结构, 通过改变  $\text{Pb}^{2+}$  或其他离子含量, 可以调整 PSC 的能级结构、吸收光谱和载流子迁移率, 从而提高 PSC 的光电转换性能<sup>[109]</sup>。

Sun 等<sup>[108]</sup>通过引入长链铵配体十二烷基二甲基氯化铵合成了  $\text{Mn}^{2+}$  掺杂的  $\text{CsPbCl}_3$  钙钛矿纳米晶, PLQY 高达 91%, 可以用作硅太阳能电池(SSC)的光子能量转换器, 掺杂后转换效率(PCE)从 19.64%提高到 20.65%。Gong 等<sup>[109]</sup>报道了  $\text{Ni}^{2+}$  可以钝化钙钛矿膜的缺陷, 由于  $\text{NiCl}_2$  和  $\text{PbI}_2$  之间的溶解度不同, 添加  $\text{Ni}^{2+}$  可以产生多孔  $\text{PbI}_2$  膜, 还可以有效地钝化  $\text{PbI}_2$  的反位缺陷和抑制  $\text{Pb}^0$  的生成。 $\text{Ni}^{2+}$  掺杂量为 3% 的钙钛矿太阳能电池的 PL 寿命从 285 ns 增加到 732 ns, PCE 达到 20.61%。Khan 等<sup>[110]</sup>利用  $\text{MnCl}_2$  和  $\text{ZnCl}_2$  调节膜的生长, 二者通过生长过程渗透到  $\text{CsPbI}_2\text{Br}$  晶格的孔隙中, 导致纳米晶的

成核受到抑制并降低了生长速率, 改善了薄膜表面的形貌, 降低了陷阱密度并抑制了载流子的复合。与未掺杂的器件相比, PCE 从 13.47% 提高到 14.15%。Song 等<sup>[27]</sup>发现  $\text{Cu}^{2+}$  不仅可以降低钙钛矿纳米晶的相变温度(由  $356 \text{ K}$  降低至  $333 \text{ K}$ ), 还可以促进黑色钙钛矿纳米晶相的形成, 当  $\text{Cu}^{2+}$  掺杂量为 0.1%(摩尔分数)时, 器件运行 170 h 后 PCE 仅损失 2%。



FTO is  $\text{SnO}_2:\text{F}$  glass.

图 5 钙钛矿太阳能电池的工作原理<sup>[111]</sup>

Fig. 5 Working principle of perovskite solar cells<sup>[111]</sup>

### 3.3 激光器领域运用

由于全无机钙钛矿具有高载流子迁移率、长载流子寿命、高发光量子产率、窄带发射和简单的溶液制备工艺等优点, 在激光器领域引起了广泛的关注<sup>[112]</sup>。全无机钙钛矿半导体主要以多晶态薄膜和胶体半导体量子点的形式存在, 其具有高单/多光子吸收系数, 因此可作为一种高性能激光增益材料<sup>[113]</sup>。在激光器中, 增益介质起到放大光信号的作用。过渡金属离子掺杂的钙钛矿纳米晶由于其优异的光学性能和较长的寿命, 可作为增益介质, 实现较高的增益和较长的激光寿命, 为制备高性能的激光器提供了可能<sup>[114]</sup>。Chen 等<sup>[115]</sup>将过渡金属离子掺杂的  $\text{CsPbBr}_3$  纳米晶嵌入到超疏水的  $\text{Au}@$  双介孔结构二

氧化硅复合材料中, 实现了双光子泵浦下等离子纳米激光器, 激光阈值为  $1.08 \text{ mJ/cm}^2$ , 发射峰半峰宽为  $4.5 \text{ nm}$ ; Cui 等<sup>[116]</sup>用  $\text{Ni}^{2+}$  掺杂  $\text{CsPbI}_3$  钙钛矿纳米晶制备了中红外宽带可调谐激光器, 在  $2.5\sim 5.5 \mu\text{m}$  范围内具有超宽带中红外发射, 利用  $\text{Ni}^{2+}$  掺杂的硫族玻璃陶瓷是中红外宽带可调谐激光器最有效的增益介质。总之, 过渡金属离子掺杂的钙钛矿纳米晶在激光器领域具有广泛的应用前景, 它不仅可以作为激活剂和增益介质, 实现高效的激光发射和放大, 还可以用于制备非线性光学材料和高功率激光器的输出窗口。随着全无机钙钛矿纳米晶制备技术的不断发展和完善, 将会在激光器领域得到进一步的推广和应用。

## 4 结束语

全无机钙钛矿纳米晶具有光吸收系数高、载流子扩散距离长、带隙可调等优异的光电性能以及成本低易加工的特点, 在发光二极管、激光器及太阳能电池等光电子器件领域取得了重大突破, 成为备受关注的新一代半导体光电材料。然而, 钙钛矿纳米晶固有的稳定性差的本征特性阻碍着其商业化应用。在钙钛矿结构中掺杂过渡金属离子是提高钙钛矿纳米晶的综合稳定性(水、热、氧、光)和光学性能的有效策略, 掺杂  $\text{Mn}^{2+}$ 、 $\text{Ni}^{2+}$ 、 $\text{Cu}^{2+}$  和  $\text{Zn}^{2+}$  等过渡金属离子可以在消除  $\text{CsPbX}_3$  钙钛矿纳米晶的缺陷和畸变方面起着重要作用。 $\text{Mn}^{2+}$  掺杂的  $\text{CsPbX}_3$  钙钛矿纳米晶具有更好的热稳定性和优异的光学性能,  $\text{Ni}^{2+}$  掺杂可以通过改变晶格质量和减少陷阱缺陷来提高钙钛矿纳米晶的 PLQY; 而在  $\text{CsPbX}_3$  钙钛矿纳米晶中引入  $\text{Cu}^{2+}$ , 可以降低八面体畸变, 减少卤化物空位, 从而提高钙钛矿纳米晶的 PLQY 和热稳定性;  $\text{Zn}^{2+}$  的引入则可以有效钝化  $\text{CsPbX}_3$  钙钛矿纳米晶的表面缺陷, 提高  $\text{CsPbX}_3$  钙钛矿纳米晶的光学性能。此外,  $\text{Co}^{2+}$ 、 $\text{Cr}^{3+}$ 、 $\text{Fe}^{2+}$ 、 $\text{Fe}^{3+}$  等多种过渡金属离子也已经成功掺入全无机钙钛矿纳米晶中, 在调节纳米晶的光电性能、提高结构稳定性等方面发挥了巨大作用。离子掺杂技术在优化光电子器件性能方面具有显著优势。然而, 过渡离子掺杂钙钛矿纳米晶的制备及应用进程中, 仍存在着一些重要的科学问题亟待解决<sup>[117]</sup>: 1) 如何减少纳米晶的 PL 线宽将有利于发射特性的实际应用, 如在生物成像、LED 等领域的应用; 2) 以此制备的电致发光(EL)器件的 EQE、LE、亮度等参数仍与 Cd 系量子点基 EL 器件存在着较大差距; 3) 尽管与未掺杂

纳米晶相比, 过渡离子具有诸多优势, 例如对环境友好和生物毒性较低, 但仍存在一些副反应发生的潜在风险, PLQY 需要进一步提高。总之, 研究过渡金属离子掺杂全无机钙钛矿纳米晶将对荧光材料的科学研究和商业应用产生深远的影响。

## 参考文献:

- [1] MA Y Z, ZHAO Q. A strategic review on processing routes towards scalable fabrication of perovskite solar cells[J]. *J Energy Chem*, 2022, 64: 538–560.
- [2] FENG S N, QIN Q L, HAN X P, et al. Universal existence of localized single-photon emitters in the perovskite film of all-inorganic  $\text{CsPbBr}_3$  microcrystals[J]. *Adv Mater*, 2022, 34(1): 2106278.
- [3] AKKERMAN Q A, RAINÒ G, KOVALENKO M V, et al. Genesis, challenges and opportunities for colloidal lead halide perovskite nanocrystals[J]. *Nat Mater*, 2018, 17(5): 394–405.
- [4] CAI W S, LI H Y, LI M C, et al. Opportunities and challenges of inorganic perovskites in high-performance photodetectors[J]. *J Phys D: Appl Phys*, 2021, 54(29): 293002.
- [5] CHEN S S, DAI X Z, XU S, et al. Stabilizing perovskite-substrate interfaces for high-performance perovskite modules[J]. *Science*, 2021, 373(6557): 902–907.
- [6] ZOU G, CHEN Z M, LI Z C, et al. Blue perovskite light-emitting diodes: opportunities and challenges[J]. *Acta Phys Chim Sin*, 2021, 37(4): 2009002.
- [7] SUN S Q, XU X W, SUN Q, et al. All-inorganic perovskite-based monolithic perovskite/organic tandem solar cells with 23.21% efficiency by dual-interface engineering[J]. *Adv Energy Mater*, 2023, 13(16): 2204347.
- [8] QIAN Q, WAN Z, TAKENAKA H, et al. Photocarrier-induced persistent structural polarization in soft-lattice lead halide perovskites[J]. *Nat Nanotechnol*, 2023, 18(4): 357–364.
- [9] ZHUGE M H, YIN J, LIU Y L, et al. Precise control of single-crystal perovskite nanolasers[J]. *Adv Mater*, 2023, 35(28): e2300344.
- [10] LIU A, ZHU H H, BAI S, et al. High-performance inorganic metal halide perovskite transistors[J]. *Nat Electron*, 2022, 5(2): 78–83.
- [11] ZHOU S, ZHOU G D, LI Y H, et al. Understanding charge transport in all-inorganic halide perovskite nanocrystal thin-film field effect transistors[J]. *ACS Energy Lett*, 2020, 5(8): 2614–2623.
- [12] MONTECUCCO R, QUADRIVI E, PO R, et al. All-inorganic cesium-based hybrid perovskites for efficient and stable solar cells and modules[J]. *Adv Energy Mater*, 2021, 11(23): 2100672.
- [13] DENG J D, CUI Y H, JIANG Z H, et al. Transition metal(ii) ion doping of  $\text{CsPb}_2\text{Br}_5/\text{CsPbBr}_3$  perovskite nanocrystals enables high luminescence efficiency and stability[J]. *J Mater Chem C*, 2022, 10(48): 18336–18342.
- [14] PAN G C, BAI X, XU W, et al. Bright blue light emission of  $\text{Ni}^{2+}$  ion-doped  $\text{CsPbCl}_3\text{Br}_{3-x}$  perovskite quantum dots enabling efficient light-emitting devices[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2020, 12(12): 14195–14202.
- [15] PATRA D, SINGH S P. 2,2'-bipyridine-4,4'-dicarboxylic acid-mediated surface engineering of Mn-doped  $\text{CsPbCl}_3$  perovskite nanocrystals[J]. *J Phys Chem C*, 2023, 127(19): 9397–9406.
- [16] ZHANG D, YU M M, XU Y B, et al. Solvothermal synthesis of

- perovskite  $\text{CsPbCl}_3$  nanoplates and improved photoluminescence performance through postsynthetic treatment[J]. *Opt Mater*, 2022, 127: 112257.
- [17] SENANAYAK S P, DEY K, SHIVANNA R, et al. Charge transport in mixed metal halide perovskite semiconductors[J]. *Nat Mater*, 2023, 22(2): 216–224.
- [18] CAO F R, LI L A. Progress of lead-free halide perovskites: from material synthesis to photodetector application[J]. *Adv Funct Mater*, 2021, 31(11): 2008275.
- [19] HUANG C Y, LI H C, WU Y, et al. Inorganic halide perovskite quantum dots: a versatile nanomaterial platform for electronic applications[J]. *Nanomicro Lett*, 2022, 15(1): 16.
- [20] YUCE H, MANDAL M, YALCINKAYA Y, et al. Improvement of photophysical properties of  $\text{CsPbBr}_3$  and  $\text{Mn}^{2+}$ :  $\text{CsPb}(\text{Br}, \text{Cl})_3$  perovskite nanocrystals by  $\text{Sr}^{2+}$  doping for white light-emitting diodes[J]. *J Phys Chem C*, 2022, 126(27): 11277–11284.
- [21] GAO Q J, QI J H, CHEN K, et al. Halide perovskite crystallization processes and methods in nanocrystals, single crystals, and thin films[J]. *Adv Mater*, 2022, 34(52): 2200720.
- [22] ZENG Z C, XU Y S, ZHANG Z S, et al. Rare-earth-containing perovskite nanomaterials: design, synthesis, properties and applications[J]. *Chem Soc Rev*, 2020, 49(4): 1109–1143.
- [23] WIEGHOLD S, TRESBACK J, CORREA-BAENA J P, et al. Halide heterogeneity affects local charge carrier dynamics in mixed-ion lead perovskite thin films[J]. *Chem Mater*, 2019, 31(10): 3712–3721.
- [24] AKMAN E, OZTURK T, XIANG W C, et al. The effect of B-site doping in all-inorganic  $\text{CsPbI}_2\text{Br}_{3-x}$  absorbers on the performance and stability of perovskite photovoltaics[J]. *Energy Environ Sci*, 2023, 16(2): 372–403.
- [25] BRITES M J, BARREIROS M A, CORREGIDOR V, et al. Ultrafast low-temperature crystallization of solar cell graded formamidinium-cesium mixed-cation lead mixed-halide perovskites using a reproducible microwave-based process[J]. *ACS Appl Energy Mater*, 2019, 2(3): 1844–1853.
- [26] LIU X, LI J, WANG X, et al. Inorganic lead-based halide perovskites: from fundamental properties to photovoltaic applications[J]. *Mater Today*, 2022, 61: 191–217.
- [27] SONG J, XIE H B, LIM E L, et al. Progress and perspective on inorganic  $\text{CsPbI}_2\text{Br}$  perovskite solar cells[J]. *Adv Energy Mater*, 2022, 12(40): 2201854.
- [28] SWARNKAR A, MIR W J, NAG A. Can B-site doping or alloying improve thermal- and phase-stability of all-inorganic  $\text{CsPbX}_3$  ( $X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ) perovskites?[J]. *ACS Energy Lett*, 2018, 3(2): 286–289.
- [29] CHEN X, SUN Z G, CAI B, et al. Substantial improvement of operating stability by strengthening metal-halogen bonds in halide perovskites[J]. *Adv Funct Mater*, 2022, 32(22): 2112229.
- [30] YONG Z J, GUO S Q, MA J P, et al. Doping-enhanced short-range order of perovskite nanocrystals for near-unity violet luminescence quantum yield[J]. *J Am Chem Soc*, 2018, 140(31): 9942–9951.
- [31] SHI Y Q, LI R X, YIN G X, et al. Laser-induced secondary crystallization of  $\text{CsPbBr}_3$  perovskite film for robust and low threshold amplified spontaneous emission[J]. *Adv Funct Mater*, 2022, 32(49): 2207206.
- [32] MONDAL N, DE A, SAMANTA A. Achieving near-unity photoluminescence efficiency for blue-violet-emitting perovskite nanocrystals[J]. *ACS Energy Lett*, 2019, 4(1): 32–39.
- [33] STOUMPOS C C, KANATZIDIS M G. The renaissance of halide perovskites and their evolution as emerging semiconductors[J]. *Acc Chem Res*, 2015, 48(10): 2791–2802.
- [34] HEO J M, CHO H, LEE S C, et al. Bright lead-free inorganic  $\text{CsSnBr}_3$  perovskite light-emitting diodes[J]. *ACS Energy Lett*, 2022, 7(8): 2807–2815.
- [35] JIANG Y Q, LI B Y, ZHANG T X, et al. Photoluminescence mechanisms of all-inorganic cesium lead bromide perovskites revealed by single particle spectroscopy[J]. *Chem Nano Mat*, 2020, 6(3): 327–335.
- [36] GUAN M Y, XIE Y L, WANG Y P, et al. Enhanced emission efficiency in doped  $\text{CsPbBr}_3$  perovskite nanocrystals: the role of ion valence[J]. *J Mater Chem C*, 2022, 10(39): 14737–14745.
- [37] KAJINO Y, OTAKE S, YAMADA T, et al. Anti-Stokes photoluminescence from  $\text{CsPbBr}_3$  nanostructures embedded in a  $\text{Cs}_4\text{PbBr}_6$  crystal[J]. *Phys Rev Mater*, 2022, 6(4): 43001.
- [38] CUI K M, WEN Y Q, HAN X Y, et al. Intense blue emission from one-pot synthesized quaternary  $\text{CsZn}_x\text{Pb}_{1-x}\text{Br}_3$  perovskite quantum dots[J]. *Opt Mater*, 2023, 136: 113441.
- [39] PENG C C, ZHANG R, CHEN H T, et al. A demulsification-crystallization model for high-quality perovskite nanocrystals[J]. *Adv Mater*, 2023, 35(2): e2206969.
- [40] JIANG Y Q, LI B Y, ZHANG T X, et al. Photoluminescence mechanisms of all-inorganic cesium lead bromide perovskites revealed by single particle spectroscopy[J]. *Chem Nano Mat*, 2020, 6(3): 327–335.
- [41] SONG J Z, LI J H, LI X M, et al. Quantum dot light-emitting diodes based on inorganic perovskite cesium lead halides ( $\text{CsPbX}_3$ )[J]. *Adv Mater*, 2015, 27(44): 7162–7167.
- [42] LI L Y, YU Y T, LI P, et al. The universal growth of ultrathin perovskite single crystals[J]. *Adv Mater*, 2022, 34(20): 2108396.
- [43] AHMED G H, YIN J, BAKR O M, et al. Successes and challenges of core/shell lead halide perovskite nanocrystals[J]. *ACS Energy Lett*, 2021, 6(4): 1340–1357.
- [44] SONG J, XIE H B, LIM E L, et al. Progress and perspective on inorganic  $\text{CsPbI}_2\text{Br}$  perovskite solar cells[J]. *Adv Energy Mater*, 2022, 12(40): 2201854.
- [45] KANG C T, XU S H, RAO H S, et al. All-inorganic  $\text{CsPb}_2\text{I}_4\text{Br}/\text{CsPbI}_2\text{Br}$  2D/3D bulk heterojunction boosting carbon-based  $\text{CsPbI}_2\text{Br}$  perovskite solar cells with an efficiency of over 15%[J]. *ACS Energy Lett*, 2023, 8(2): 909–916.
- [46] SHEN C Y, ZHAO Y, YUAN L, et al. Transition metal ion doping perovskite nanocrystals for high luminescence quantum yield[J]. *Chem Eng J*, 2020, 382: 122868.
- [47] PAROBK D, ROMAN B J, DONG Y T, et al. Exciton-to-dopant energy transfer in Mn-doped cesium lead halide perovskite nanocrystals[J]. *Nano Lett*, 2016, 16(12): 7376–7380.
- [48] CHEN D Q, FANG G L, CHEN X, et al. Mn-Doped  $\text{CsPbCl}_3$  perovskite nanocrystals: solvothermal synthesis, dual-color luminescence and improved stability[J]. *J Mater Chem C*, 2018, 6(33): 8990–8998.
- [49] WANG K L, SU Z H, LOU Y H, et al. Rapid nucleation and slow crystal growth of  $\text{CsPbI}_3$  films aided by solvent molecular sieve for perovskite photovoltaics[J]. *Adv Energy Mater*, 2022, 12(31): 2201274.
- [50] HOU S C, GANGISHETTY M K, QUAN Q M, et al. Efficient blue

- and white perovskite light-emitting diodes via manganese doping[J]. *Joule*, 2018, 2(11): 2421–2433.
- [51] QIAO T, PAROBK D, DONG Y T, et al. Photoinduced Mn doping in cesium lead halide perovskite nanocrystals[J]. *Nanoscale*, 2019, 11(12): 5247–5253.
- [52] CHANG Q Y, ZHOU X J, JIANG S, et al. Dual-mode luminescence temperature sensing performance of manganese (II) doped CsPbCl<sub>3</sub> perovskite quantum dots[J]. *Ceram Int*, 2022, 48(22): 33645–33652.
- [53] ZOU S, LIU Y, LI J, et al. Stabilizing cesium lead halide perovskite lattice through Mn (II) substitution for air-stable light-emitting diodes[J]. *J Am Chem Soc*, 2017, 139(33): 11443–11450.
- [54] PAROBK D, ROMAN B J, DONG Y T, et al. Exciton-to-dopant energy transfer in Mn-doped cesium lead halide perovskite nanocrystals[J]. *Nano Lett*, 2016, 16(12): 7376–7380.
- [55] GUO H, ZHU Y Z, CHEN J P, et al. Shallow trap mediated temperature-dependent exciton and Mn<sup>2+</sup> photoluminescence in CsPbCl<sub>3</sub>: Mn<sup>2+</sup> nanocrystals[J]. *J Appl Phys*, 2022, 132(3): 035102.
- [56] GAO Y, REN F M, SUN D R, et al. Elimination of unstable residual lead iodide near the buried interface for the stability improvement of perovskite solar cells[J]. *Energy Environ Sci*, 2023, 16(5): 2295–2303.
- [57] FUTSCHER M H, GANGISHETTY M K, CONGREVE D N, et al. Manganese doping stabilizes perovskite light-emitting diodes by reducing ion migration[J]. *ACS Appl Electron Mater*, 2020, 2(6): 1522–1528.
- [58] JIN X Y, MA K L, CHAKKAMALAYATH J, et al. *In situ* photocatalyzed polymerization to stabilize perovskite nanocrystals in protic solvents[J]. *ACS Energy Lett*, 2022, 7(2): 610–616.
- [59] GENG S N, XIAO Z W. Can nitride perovskites provide the same superior optoelectronic properties as lead halide perovskites?[J]. *ACS Energy Lett*, 2023, 8(4): 2051–2057.
- [60] WANG W Z, LI J K, DUAN G B, et al. Study on the Mn-doped CsPbCl<sub>3</sub> perovskite nanocrystals with controllable dual-color emission via energy transfer[J]. *J Alloys Compd*, 2020, 821: 153568.
- [61] YANG W Q, JO S H, TANG Y P, et al. Overcoming charge confinement in perovskite nanocrystal solar cells[J]. *Adv Mater*, 2023: 2304533.
- [62] WANG N C, GUO S B, CHEN Q C, et al. Halogen-content-dependent photoluminescence of Mn<sup>2+</sup>-doped CsPbCl<sub>3</sub> nanocrystals[J]. *J Am Ceram Soc*, 2022, 105(7): 4763–4774.
- [63] ZHANG L W, XU L, ZHU M, et al. Pink all-inorganic halide perovskite nanocrystals with adjustable characteristics: fully reversible cation exchange, improving the stability of dopant emission and light-emitting diode application[J]. *J Alloys Compd*, 2020, 818: 152913.
- [64] CHEN M Y, CAO S, XING K, et al. Aluminum chloride assisted synthesis of near-unity emitting Mn<sup>2+</sup>-doped CsPbCl<sub>3</sub> perovskite nanocrystals for bright white light-emitting diodes[J]. *J Mater Chem C*, 2022, 10(26): 9849–9857.
- [65] LIM E L, YANG J X, WEI Z H. Inorganic CsPbI<sub>2</sub>Br halide perovskites: from fundamentals to solar cell optimizations[J]. *Energy Environ Sci*, 2023, 16(3): 862–888.
- [66] MA D X, TODOROVIC P, MESHKAT S, et al. Chloride insertion-immobilization enables bright, narrowband, and stable blue-emitting perovskite diodes[J]. *J Am Chem Soc*, 2020, 142(11): 5126–5134.
- [67] ZHANG F Y, LIU Y C, WEI S Q, et al. Microscopic morphology independence in linear absorption cross-section of CsPbBr<sub>3</sub> nanocrystals[J]. *Sci China Mater*, 2021, 64(6): 1418–1426.
- [68] ZHOU X J, ZHAO S C, ZHANG J, et al. FA<sup>+</sup> and Mn<sup>2+</sup> codoped CsPbCl<sub>3</sub> perovskite quantum dots with super thermal stability[J]. *Ceram Int*, 2023, 49(1): 1002–1008.
- [69] XIA W L, REN Z W, ZHENG Z S, et al. Highly stable lanthanide-doped CsPbI<sub>3</sub> perovskite nanocrystals with near-unity quantum yield for efficient red light-emitting diodes[J]. *Nanoscale*, 2023, 15(3): 1109–1118.
- [70] DAS S, SAHOO R C, SHIT S, et al. Improved ferromagnetism and transport behaviour in La<sub>2</sub>CoMnO<sub>6</sub> double perovskite by Ni doping at the Co site[J]. *Appl Phys A*, 2022, 128(12): 1–9.
- [71] CHEN W J, HUANG Z M, YAO H T, et al. Highly bright and stable single-crystal perovskite light-emitting diodes[J]. *Nat Photon*, 2023, 17(5): 401–407.
- [72] CHEN R J, XU Y, WANG S, et al. Zinc ions doped cesium lead bromide perovskite nanocrystals with enhanced efficiency and stability for white light-emitting diodes[J]. *J Alloys Compd*, 2021, 866: 158969.
- [73] MISHRA S, TAKHELLAMBAM D, DE A K, et al. Stable CsPbI<sub>3</sub>-mesoporous alumina composite thin film at ambient condition: preparation, characterization, and study of ultrafast charge-transfer dynamics[J]. *J Phys Chem C*, 2021, 125(6): 3285–3294.
- [74] GOYAL A, ANDRIOTI E, TANG Y, et al. Mechanochemical synthesis of stable, quantum-confined CsPbBr<sub>3</sub> perovskite nanocrystals with blue-green emission and high PLQY[J]. *J Phys Mater*, 2022, 5(2): 024005.
- [75] KERNER R A, COHEN A V, XU Z J, et al. Electrochemical doping of halide perovskites by noble metal interstitial cations[J]. *Adv Mater*, 2023, 35(29): 2302206.
- [76] SHEN X Y, KANG K, YU Z K, et al. Passivation strategies for mitigating defect challenges in halide perovskite light-emitting diodes[J]. *Joule*, 2023, 7(2): 272–308.
- [77] JEEVARAJ M, DEVENDRAN P, NALLAMUTHU N, et al. Influence of Mn<sup>2+</sup> doping on the optical properties of Cs<sub>2</sub>AgBiCl<sub>6</sub> double perovskite luminescent phosphors[J]. *J Mater Sci Mater Electron*, 2023, 34(1): 1–14.
- [78] CHEN Y, DING X L, HE H B, et al. Divalent organic cations as a novel protective layer for perovskite materials[J]. *J Mater Chem A*, 2023, 11(22): 11684–11695.
- [79] KIM Y C, JEONG H J, KIM S T, et al. Luminescent down-shifting CsPbBr<sub>3</sub> perovskite nanocrystals for flexible Cu(In, Ga)Se<sub>2</sub> solar cells[J]. *Nanoscale*, 2020, 12(2): 558–562.
- [80] LI J K, WANG B, LIU Z M. Phase evolution from CsPbBr<sub>3</sub>: Cu to Cs<sub>4</sub>PbBr<sub>6</sub>: Cu quantum dots with stable blue emission[J]. *J Lumin*, 2021, 240: 118413.
- [81] LI M, XU J T, SONG Y, et al. Enhance luminescence or change morphology: effect of the doping method on Cu<sup>2+</sup>-doped CsPbBr<sub>3</sub> perovskite nanocrystals[J]. *CrystEngComm*, 2022, 24(45): 7962–7970.
- [82] WANG B, LIU L J, LIU B, et al. Study on fluorescence properties and stability of Cu<sup>2+</sup>-Substituted CsPbBr<sub>3</sub> perovskite quantum dots[J]. *Phys B Condens Matter*, 2020, 599: 412488.
- [83] YAO Z W, BI C H, LIU A Q, et al. High brightness and stability pure-blue perovskite light-emitting diodes based on a novel structural quantum-dot film[J]. *Nano Energy*, 2022, 95: 106974.
- [84] BI C H, WANG S X, LI Q, et al. Thermally stable copper(II)-doped cesium lead halide perovskite quantum dots with strong blue

- emission[J]. J Phys Chem Lett, 2019, 10(5): 943–952.
- [85] YAO Z Y, YIN Y L, XIA Y, et al. Unique luminescence properties in  $\text{Zn}^{2+}$ -doped  $\text{CsPbBr}_3$  perovskite nanocrystals[J]. Nano, 2022, 17(10): 2250078.
- [86] NARESH V, LEE N.  $\text{Zn(II)}$ -doped cesium lead halide perovskite nanocrystals with high quantum yield and wide color tunability for color-conversion light-emitting displays[J]. ACS Appl Nano Mater, 2020, 3(8): 7621–7632.
- [87] SHEN X Y, ZHANG Y, KERSHAW S V, et al.  $\text{Zn}$ -alloyed  $\text{CsPbI}_3$  nanocrystals for highly efficient perovskite light-emitting devices[J]. Nano Lett, 2019, 19(3): 1552–1559.
- [88] CHEN R J, XU Y, WANG S, et al. Zinc ions doped cesium lead bromide perovskite nanocrystals with enhanced efficiency and stability for white light-emitting diodes[J]. J Alloys Compd, 2021, 866: 158969.
- [89] SONG L, ZHANG Q, ULLAH S, et al. Improved exciton photoluminescence of  $\text{Zn}$ -doped quasi-2D perovskite nanocrystals and their application as luminescent materials in light-emitting devices[J]. J Mater Chem C, 2023, 11(13): 4526–4535.
- [90] HE Y M, ZHENG K B, HENRY P F, et al. Direct observation of size-dependent phase transition in methylammonium lead bromide perovskite microcrystals and nanocrystals[J]. ACS Omega, 2022, 7(44): 39970–39974.
- [91] ZENG Y T, LI Z R, CHANG S P, et al. Bright  $\text{CsPbBr}_3$  perovskite nanocrystals with improved stability by *in-situ*  $\text{Zn}$ -doping[J]. Nanomaterials, 2022, 12(5): 759.
- [92] WANG P, WU Z H, WU M Y, et al. All-solution-processed, highly efficient and stable green light-emitting devices based on  $\text{Zn}$ -doped  $\text{CsPbBr}_3/\text{ZnS}$  heterojunction quantum dots[J]. J Mater Sci, 2021, 56(6): 4161–4171.
- [93] XIA W L, REN Z W, ZHENG Z S, et al. Highly stable lanthanide-doped  $\text{CsPbI}_3$  perovskite nanocrystals with near-unity quantum yield for efficient red light-emitting diodes[J]. Nanoscale, 2023, 15(3): 1109–1118.
- [94] POLISHCHUK S, PUPPIN M, CREPALDI A, et al. Nanoscale-resolved surface-to-bulk electron transport in  $\text{CsPbBr}_3$  perovskite[J]. Nano Lett, 2022, 22(3): 1067–1074.
- [95] LI J H, CHEN J W, XU L M, et al. A zinc non-halide dopant strategy enables efficient perovskite  $\text{CsPbI}_3$  quantum dot-based light-emitting diodes[J]. Mater Chem Front, 2020, 4(5): 1444–1453.
- [96] XU L, ZHEN C M, SHUI Z Z, et al. Jahn–Teller distortion on exchange interactions between cations in  $\text{Mn}_x\text{Cu}_{1-x}\text{Co}_2\text{O}_4$  system[J]. J Phys D: Appl Phys, 2022, 55(43): 435003.
- [97] YANG H X, YIN W X, DONG W, et al. Enhancing the light-emitting performance and stability in  $\text{CsPbBr}_3$  perovskite quantum dots via simultaneous doping and surface passivation[J]. J Mater Chem C, 2020, 8(41): 14439–14445.
- [98] WANG D, LI W J, DU Z B, et al.  $\text{CoBr}_2$ -doping-induced efficiency improvement of  $\text{CsPbBr}_3$  planar perovskite solar cells[J]. J Mater Chem C, 2020, 8(5): 1649–1655.
- [99] XU T F, XIANG W C, KUBICKI D J, et al. Simultaneous lattice engineering and defect control via cadmium incorporation for high-performance inorganic perovskite solar cells[J]. Adv Sci, 2022, 9(36): 2204486.
- [100] ZHAO A Q, ZHANG J L, DI Y S, et al. Fluorescent variations during the phase conversion of  $\text{Cs-Pb-Br}$  compounds[J]. J Alloys Compd, 2020, 830: 154731.
- [101] HU X B, XU Y Q, WANG J C, et al. Fine  $\text{CsPbX}_3@$ PVDF-HFP/PS electrospun nanofibers with efficient emission and high stability toward multifunctional fluorescent sensor[J]. Chem Eng J, 2023, 451: 139031.
- [102] ZHOU Y J, PAN A Z, SHI C Y, et al. Superhydrophobic luminous nanocomposites from  $\text{CsPbX}_3$  perovskite nanocrystals encapsulated in organosilica[J]. Appl Surf Sci, 2020, 515: 146004.
- [103] PRADHAN N. Tips and twists in making high photoluminescence quantum yield perovskite nanocrystals[J]. ACS Energy Lett, 2019, 4(7): 1634–1638.
- [104] RANA P J S, SWETHA T, MANDAL H, et al. Energy transfer dynamics of highly stable  $\text{Fe}^{3+}$  doped  $\text{CsPbCl}_3$  perovskite nanocrystals with dual-color emission[J]. J Phys Chem C, 2019, 123(27): 17026–17034.
- [105] HU Y, ZHANG X Y, YANG C Q, et al.  $\text{Fe}^{2+}$  doped in  $\text{CsPbCl}_3$  perovskite nanocrystals: impact on the luminescence and magnetic properties[J]. RSC Adv, 2019, 9(57): 33017–33022.
- [106] WU C, LI Y, XIA Z Y, et al. Enhancing photoluminescence of  $\text{CsPb}(\text{Cl}_x\text{Br}_{1-x})_3$  perovskite nanocrystals by  $\text{Fe}^{2+}$  doping[J]. Nanomaterials, 2023, 13(3): 533.
- [107] LIU W, CHU L A, LIU N J, et al. Efficient perovskite solar cells fabricated by manganese cations incorporated in hybrid perovskites[J]. J Mater Chem C, 2019, 7(38): 11943–11952.
- [108] SUN R, ZHOU D L, WANG Y, et al. Highly efficient ligand-modified manganese ion doped  $\text{CsPbCl}_3$  perovskite quantum dots for photon energy conversion in silicon solar cells[J]. Nanoscale, 2020, 12(36): 18621–18628.
- [109] GONG X, PAN H, WANG M K. Highly efficient perovskite solar cells via nickel passivation[J]. Adv Funct Mater, 2018, 28(50): 1804286.
- [110] KHAN U, YU Z N, AHMAD KHAN A, et al. High-performance  $\text{CsPbI}_2\text{Br}$  perovskite solar cells with zinc and manganese doping[J]. Nanoscale Res Lett, 2019, 14(1): 1–6.
- [111] LIANG J, WANG C X, WANG Y R, et al. All-inorganic perovskite solar cells[J]. J Am Chem Soc, 2016, 138(49): 15829–15832.
- [112] TANG H J, WANG Y H, CHEN Y M, et al. Ultrahigh-Q lead halide perovskite microlasers[J]. Nano Lett, 2023, 23(8): 3418–3425.
- [113] TIAN J Y, TAN Q Y, WANG Y T, et al. Perovskite quantum dot one-dimensional topological laser[J]. Nat Commun, 2023, 14(1): 1433.
- [114] CAO X H, XING S Y, LAI R C, et al. Low-threshold, external-cavity-free flexible perovskite lasers[J]. Adv Funct Mater, 2023, 33(19): 2211841.
- [115] CHEN Y, YU M H, YE S, et al. All-inorganic  $\text{CsPbBr}_3$  perovskite quantum dots embedded in dual-mesoporous silica with moisture resistance for two-photon-pumped plasmonic nanoLasers[J]. Nanoscale, 2018, 10(14): 6704–6711.
- [116] CUI M M, YANG A P, SUN M Y, et al. 2.5–5.5  $\mu\text{m}$  mid-infrared emission from  $\text{Ni}^{2+}$ -doped chalcogenide glass ceramics containing  $\text{CsPbI}_3$  perovskite nanocrystals[J]. J Am Ceram Soc, 2021, 104(11): 5593–5598.
- [117] ZOU S Y, ZHAO X A, LYU J, et al. Light amplification in  $\text{Fe}$ -doped  $\text{CsPbBr}_3$  crystal microwire excited by continuous-wave laser[J]. J Phys Chem Lett, 2023, 14(20): 4815–4821.

## Research Progress on Transition Metal Ion Doped CsPbX<sub>3</sub> (X=Cl, Br, I) Type All Inorganic Perovskite Nanocrystals

CHEN Ting<sup>1</sup>, WU Wenku<sup>1</sup>, QIN Zhe<sup>1</sup>, GUO Chunxian<sup>1</sup>, XIE Zhixiang<sup>1</sup>, LI Youpeng<sup>1</sup>, XU Yanqiao<sup>2</sup>

(1. Institute of Materials Science & Devices, Suzhou University of Science and Technology, Suzhou 215009, Jiangsu, China;

2. School of Material Science and Engineering, Jingdezhen Ceramic Institute, Jingdezhen 333001, Jiangxi, China)

### Extended Abstract

All inorganic perovskite nanocrystals of CsPbX<sub>3</sub> (X=Cl, Br, I) have superior properties such as high fluorescence quantum yield, narrow half-peak width and easy adjustment of emission wavelength, etc., which have wide application prospects in light-emitting diodes, solar cells and photodetectors. However, CsPbX<sub>3</sub> nanocrystals have a poor stability under light, moisture and heating conditions due to their ionic properties, restricting their practical application. Metal ion doping can affect the electronic band structure of CsPbX<sub>3</sub> nanocrystals, thus effectively improving their photoluminescence properties. The doped metal ions can be divided into main group metal ion, rare-earth metal ion and transition metal ion. Transition metal ion has a lower price, and it can efficiently improve the stability of perovskite nanocrystals. This review represented recent work on the effect of transition metal ions (*i.e.*, Mn<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup>, *etc.*) doping on the properties of perovskite nanocrystals. In addition, the challenges in the development of doped all-inorganic perovskite nanocrystals were analyzed, and the future development direction was also prospected.

Transition metal ion doping CsPbX<sub>3</sub> nanocrystals (NCs) are explored extensively. Mn<sup>2+</sup> doping can improve the formation energy of CsPbX<sub>3</sub> NCs with a high stability. Mn<sup>2+</sup> doping exists in wide-band-gap perovskite hosts where the excitation energy is transferred to Mn d-state, resulting in short-range tunable yellow-orange d-d emissions. Low concentration Mn<sup>2+</sup> doping is beneficial to enhancing the exciton emission, and the Mn<sup>2+</sup>-doping sample has a long PL lifetime. Ni<sup>2+</sup> doping can eliminate the structural defects of CsPbX<sub>3</sub> NCs, resulting in the improvement of the lattice order. Compared with the undoped sample, doping Ni<sup>2+</sup> also induces the formation energy of CsPbX<sub>3</sub> NCs and triggers the phase transition of CsPbBr<sub>3</sub> from orthorhombic to cubic, which is attributed to the lattice strain due to the size mismatch of Ni<sup>2+</sup> and Pb<sup>2+</sup>. Ni<sup>2+</sup> doping reduces the non-radiative recombination efficiency and increases the fluorescence intensity of the CsPbX<sub>3</sub> NCs. Cu<sup>2+</sup> doping sample maintains a cubic crystal structure of the initial phase. When Cu<sup>2+</sup> with the smaller radius (*i.e.*, 0.72 Å) replaces Pb<sup>2+</sup> ion with the larger radius (*i.e.*, 1.19 Å), the shrinkage of lattice contraction regulates the tolerance factor of the [PbBr<sub>6</sub>]<sup>4-</sup> octahedron, and increases the lattice formation energy, resulting in high stability and fluorescence intensity of NCs. Compared with Pb<sup>2+</sup> (*i.e.*, 1.19 Å), Zn<sup>2+</sup> has smaller ion radius (*i.e.*, 0.74 Å) and a lower toxicity. The introduction of Zn<sup>2+</sup> can effectively passivate the surface and internal defects of CsPbX<sub>3</sub> NCs. Doping Co<sup>2+</sup> can increase the formation energy, improve the short-range order of the lattice, and enhance the different monochromatic band edge emission without introducing new composite channels. Doping Cr<sup>3+</sup> can regulate the structure and the optical properties of NCs. Doping Fe<sup>2+</sup>/Fe<sup>3+</sup> has some advantages like low cost, high electrical conductivity and magnetic properties. Moreover, an appropriate amount of Fe<sup>2+</sup> doping improves the size uniformity of CsPbX<sub>3</sub> NCs, as well as increases the PLQY and the average PL lifetime due to the decrease of the defect state and nonradiation recombination of NCs. Furthermore, the application of transition metal ion doped CsPbX<sub>3</sub> NCs in white light-emitting diode (WLED), solar cells and laser devices was outlined. The employment of doping transition metal ions into perovskites can improve the optical properties and stability, which energetically facilitate their applications. Finally, the main future research directions of transition metal ion doped CsPbX<sub>3</sub> NCs were concluded.

**Summary and prospects** Transition metal doping can promote the radiative recombination of excitons, and the defect formation energies of V<sub>CS</sub>, V<sub>Br</sub> and V<sub>Pb</sub> are effectively improved, resulting in an improvement of the luminescence performance of CsPbX<sub>3</sub> NCs. However, some problems need to be solved in the future. The PL linewidth of nanocrystals for the application of bioluminescence imaging and LED fields needs to be reduced. The external quantum efficiency (EQE) and luminous efficacy (LE) of transition metal doped CsPbX<sub>3</sub> NCs still need to be improved, compared to that of Cd-based QDs. Finally, there are still potential risks associated with the reaction, and the PLQY still needs to be further improved. The investigation of transition metal ion doping all-inorganic CsPbX<sub>3</sub> NCs has a profound impact on the scientific research and commercial applications of fluorescent materials.

**Keywords** all-inorganic perovskite; nanocrystals; ion doping; transition metals; stability