

校庆优秀校友专栏:物理

准二维钙钛矿超快动力学的研究进展

江玉海^{1a,2}, 孙鹏云^{1b}, 崔明焕^{1a}, 秦朝朝^{1a}

(1.河南师范大学 a.物理学院;b.生命科学学院,河南新乡 453007;2.上海科技大学 物质科学与技术学院,上海 201210)

摘要:基于三维有机-无机杂化钙钛矿光电转换材料制备的光电器件的环境稳定性较差,严重阻碍了其大规模商业应用,准二维钙钛矿有望解决这一问题.准二维钙钛矿打破了三维钙钛矿结构上的对称性,突破了容忍因子的限制.此外,材料的激子结合能较大,表现出较强的量子介电限域效应,拥有特殊的载流子动力学和光物理特性.目前准二维钙钛矿光电转换器件的效率仍然与三维钙钛矿相差较大,因此必须对其内部的超快动力学和物理机制进行深入研究,为进一步优化器件性能提供指导.总结了准二维钙钛矿光电转换器件的研究进展,归纳了准二维钙钛矿的俄歇复合、能量转移和电荷转移等超快动力学特性,分析了准二维钙钛矿光电转换器件目前面临的问题并对其未来的研究趋势进行了展望.

关键词:准二维钙钛矿;俄歇复合;能量转移;电荷转移;超快动力学

中图分类号:O433.4

文献标志码:A

目前,三维有机-无机杂化钙钛矿由于在太阳能电池^[1-2]、发光二极管^[3-8]和半导体激光^[9-10]等领域的应用已成为最有前途的光电转换材料.近年来经过无数研究者的不懈努力,三维有机-无机杂化钙钛矿太阳能电池的功率转换效率已经提升到了25.7%^[11];基于三维有机-无机杂化钙钛矿的绿光、红光以及近红外发光二极管外量子效率已接近甚至超过20%^[12-15].这些优异的光电转换性质都预示着三维有机-无机杂化钙钛矿光电转换半导体材料具有深远的商业应用前景.

尽管基于三维有机-无机杂化钙钛矿光电转换材料制备的光电器件获得了较高的光电转换效率,但是其环境稳定性并不尽如人意(主要在于光和热稳定性差),无法兼顾优异的器件性能和良好的稳定性,因而严重阻碍了其大规模商业应用^[16-19].迄今为止,为解决光电转换器件环境稳定性而进行的最有希望的尝试是采用尺寸较小或降低尺寸的准二维钙钛矿^[16-26].准二维钙钛矿结构光电转换材料在维度上的减少,打破了三维钙钛矿晶体原有的对称性,突破了容忍因子的限制^[27];另外,准二维钙钛矿结构光电转换材料的量子介电限制效应较强^[28-31],使得激子具有相对较大的激子结合能和玻尔半径.因此,准二维钙钛矿拥有特殊的载流子动力学和光物理特性.

飞秒瞬态吸收光谱技术是提供飞秒到纳秒时间尺度上的激发态机制和动力学细节的有力工具^[32-33].利用飞秒瞬态吸收光谱学来阐明准二维钙钛矿材料中的超快动力学,必将加深我们对准二维钙钛矿材料超快动力学的理解.本文系统地展示了准二维钙钛矿光电转换材料的性质以及它在发光二极管和光伏器件方面的巨大潜力.针对准二维钙钛矿材料的超快动力学,文章主要从俄歇复合、能量转移和电荷转移等几个方面的性质对准二维钙钛矿材料进行综述,并进一步展望未来研究趋势,以便于理解准二维钙钛矿中的载流子转

收稿日期:2022-08-20;**修回日期:**2022-09-12.

基金项目:国家自然科学基金(12074140).

作者简介(通信作者):江玉海(1969-),男,河南南阳人,上海科技大学教授,博士,主要从事分子超快动力学研究,

E-mail:jiangyh3@shanghaitech.edu.cn.

移和复合动力学并拓展新型应用方向.

1 准二维钙钛矿结构

准二维钙钛矿的化学通式为 $A_2B_{n-1}M_nX_{3n+1}$, 其中 A 为尺寸较大的有机间隔阳离子、B 为尺寸较小的一价阳离子、M 为二价金属阳离子、X 为卤素阴离子、n 为相邻的有机间隔阳离子中间 MX_6 八面体的层数^[16,25-26,34-35]. 准二维钙钛矿具有的层状结构放宽了容忍因子施加的阳离子尺寸方面的限制, 使得大体积的有机胺阳离子可以容纳于无机层之间. 常见的有机间隔阳离子包括苯乙胺($C_6H_5CH_2CH_2NH_3^+$, PEA^+)、正丁铵($n-C_4H_9NH_3^+$, BA^+)、异丁铵($iso-BA^+$)等. 准二维钙钛矿通过调节三维钙钛矿的层数来调节其光学和电子特性. 按照一定化学计量比所制成的准二维钙钛矿并不是单相的, 而是自组装为一系列不同 n 值的相. 例如, 在用 $n=4$ 化学计量比溶液所制成的准二维钙钛矿薄膜中, 不只存在 $n=4$ 的相, 还存在 $n=1, 2, 3, \dots, \infty$ 相. 一般用 $\langle n \rangle$ 表示钙钛矿层的平均数量, n 则代表特定的相成分. 图 1(a) 是 $(PEA)_2Cs_{n-1}Pb_nBr_{3n+1}$ 准二维钙钛矿材料的结构示意图.

图 1(b) 给出了 $(PEA)_2Cs_{n-1}Pb_nBr_{3n+1}$ ($\langle n \rangle = 1 \sim 5$) 准二维钙钛矿薄膜的稳态吸收和光致发光光谱. 可以看出, $\langle n \rangle = 1$ 的薄膜在 403 nm 处有一个尖锐的激子吸收峰, 对应纯相的 $n=1$ 二维钙钛矿. 随着 n 值增加, 吸收光谱显示出多个吸收峰的特征, 证实了准二维钙钛矿材料的多量子阱特性. 与稳态吸收光谱不同的是, 不同 $\langle n \rangle$ 值准二维钙钛矿薄膜的光致发光光谱都只显示出一个峰, 如图 1(b) 中虚线所示. 这是由于准二维钙钛矿的多量子阱结构为光生载流子提供了一种“能量漏斗”传输通道, 电子会从小 n 相转移至大 n 相, 而后再进行复合发光. 这种“能量漏斗”可以将载流子快速聚集至带隙发光位置, 从而规避缺陷态导致的非辐射复合过程^[36].

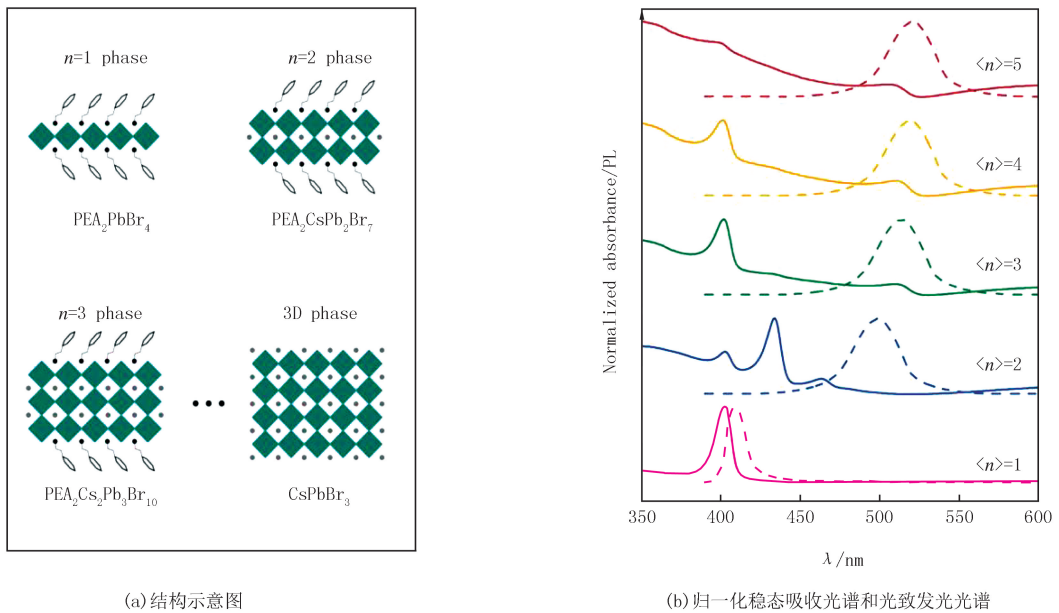


图1 $(PEA)_2Cs_{n-1}Pb_nBr_{3n+1}$ 准二维钙钛矿^[18]

Fig.1 Multilayered quasi-2D $(PEA)_2Cs_{n-1}Pb_nBr_{3n+1}$ films^[18]

2 准二维钙钛矿中的超快动力学

2.1 俄歇复合

准二维钙钛矿相比于传统的三维钙钛矿材料存在维度上的降低, 因此存在强烈的俄歇复合, 并导致了严重的效率滚降^[37-41]. 准二维钙钛矿材料的效率滚降限制了发光器件的亮度, 极大程度地阻碍了商业化进程. 如何减弱俄歇复合, 降低效率滚降的程度, 成为准二维钙钛矿发光材料的核心问题. 准二维钙钛矿中较强的

量子约束和介电约束导致了材料中强束缚激子的形成^[41-42](激子结合能大).由于电子和空穴库仑相互作用的增强,载流子在空间中不再均匀分布,在同一个位置出现两个电子和一个空穴的概率增加,导致了严重的俄歇复合^[43-44].因此,可以考虑从降低激子结合能的角度入手,减弱材料的俄歇复合.

相比于苯乙胺(PEA)有机间隔阳离子来说,对氟苯乙胺(*p*-FPEA)阳离子拥有更高的极化率,激子结合能更低^[33].图 2 为苯乙胺和对氟苯乙胺阳离子制成的 $\langle n \rangle = 4$ 准二维钙钛矿薄膜的瞬态吸收基态漂白动力学光谱.可以看到,当有机间隔阳离子为苯乙胺时,在 $1.2 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 的载流子密度下已经出现了较强的俄歇复合.而当有机间隔阳离子为对氟苯乙胺时,在 $4.5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 的较高载流子密度下,才开始出现俄歇复合.实验结果表明,利用极化率更高的有机间隔阳离子可以降低激子结合能,抑制材料的俄歇复合,减缓效率滚降.基于以上材料所构筑的绿光发光二极管的发光亮度高达 $82\,480 \text{ cd} \cdot \text{m}^{-2}$,刷新当时记录,为准二维钙钛矿材料在高亮度显示领域的应用开辟了新的途径.

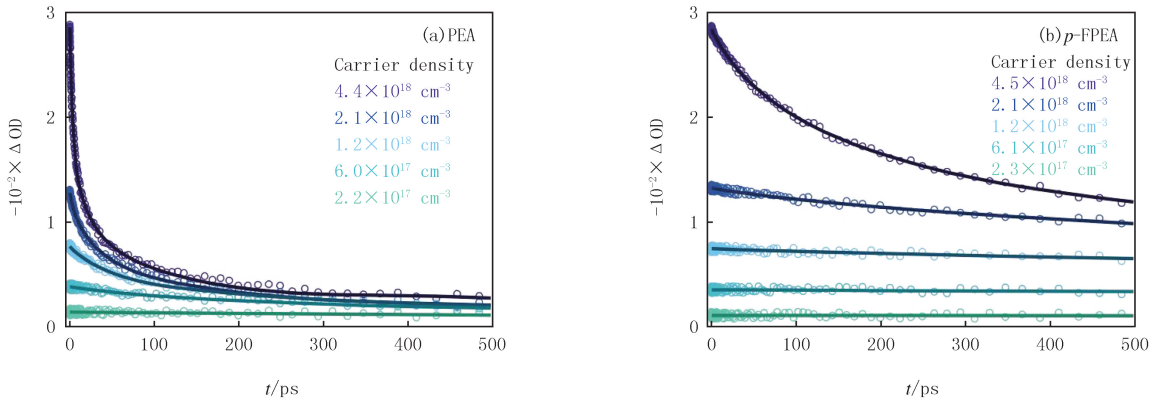


图2 钙钛矿薄膜样品在不同激发强度下的瞬态吸收基态漂白衰减动力学^[33]

Fig. 2 With different pumping fluences, the TA bleaching kinetics at emission wavelength measured under various pump fluences for perovskite films^[33]

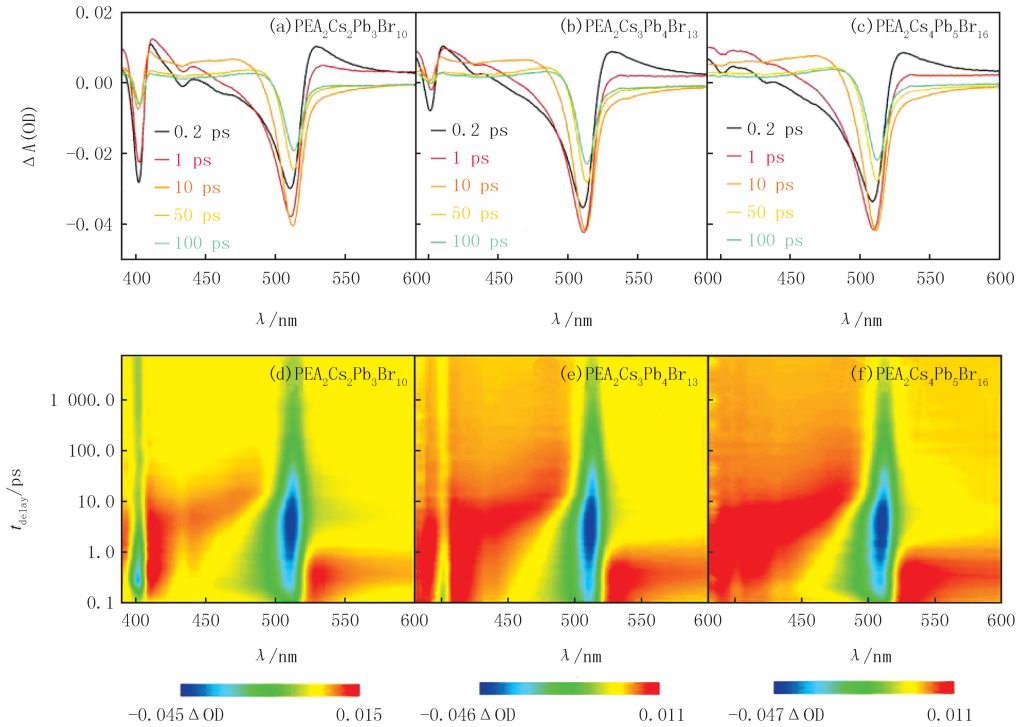
最近,准二维钙钛矿的放大自发辐射现象被证实^[16,45-52],并引起科研人员的广泛关注.然而,进一步提高器件性能,特别是实现连续泵浦激光和电致激光仍然存在很大的挑战^[18].准二维钙钛矿的内在物理机制仍然存在较大的争议.图 3 显示了不同 $\langle n \rangle$ 值的准二维钙钛矿的飞秒时间分辨瞬态吸收光谱.

以图 3(a)为例,小 n 值位置信号(403 nm)的减少伴随着大 n 值位置信号(510 nm)的增加,大 n 量子阱的信号表现出连续红移的特征.上述现象证实了准二维钙钛矿中小 n 相转移至大 n 相的超快转移过程.正是由于这种超快转移的存在,电子才可以在大 n 相位置实现快速累积,实现粒子数翻转,从而产生放大的自发辐射.进一步的研究表明,该材料的放大的自发辐射过程与俄歇复合过程存在明显的竞争关系,放大的自发辐射过程可以明显地抑制材料中的俄歇复合.该研究对准二维钙钛矿材料在半导体二极管激光器方面的应用具有重要的指导作用.

2.2 能量转移

准二维钙钛矿材料中的能量转移是一种独特的物理过程,它可以进一步提高荧光量子产率,使材料在低密度光强激发下也可以实现高效发光.多种能量转移形式可以衍生出不同的发光特性,因此研究人员对准二维钙钛矿中的能量转移过程展开了一系列研究.图 4 是不同 n 值量子阱分布下的飞秒时间分辨瞬态吸收光谱以及动力学分析.如图 4(a),光生激子最初在 $n = 1, 2$ 量子阱位置形成,而后 $n = 4$ 的相逐渐出现,证实了能量转移的发生.

图 4(d)是过量 RbBr 处理样品的瞬态吸收光谱,471 nm 处出现了一个新的基态漂白信号,对应 $n \geq 5$ 的量子阱成分.瞬态吸收数据表明,过量的 RbBr 的引入,会出现新的钙钛矿相,产生不同的 n 值分布.如图 4(f)所示,带隙处的载流子接收时间延长,表明更分级的 n 值分布可以导致更有效的能量转移.这是一种全新的、具有极佳光谱稳定性的钙钛矿蓝色发光二极管制备工艺.制备的钙钛矿薄膜表现出在蓝光 476 nm 处的有效发射,以及 82% 的荧光量子产率.



(a), (d) $\langle n \rangle = 3$; (b), (e) $\langle n \rangle = 4$ 和 (c), (f) $\langle n \rangle = 5$ 在不同延迟时间处对应的瞬态吸收光谱。

图3 准二维钙钛矿的瞬态吸收光谱^[18]

Fig. 3 TA measurements for quasi-2D RPPs thin films^[18]

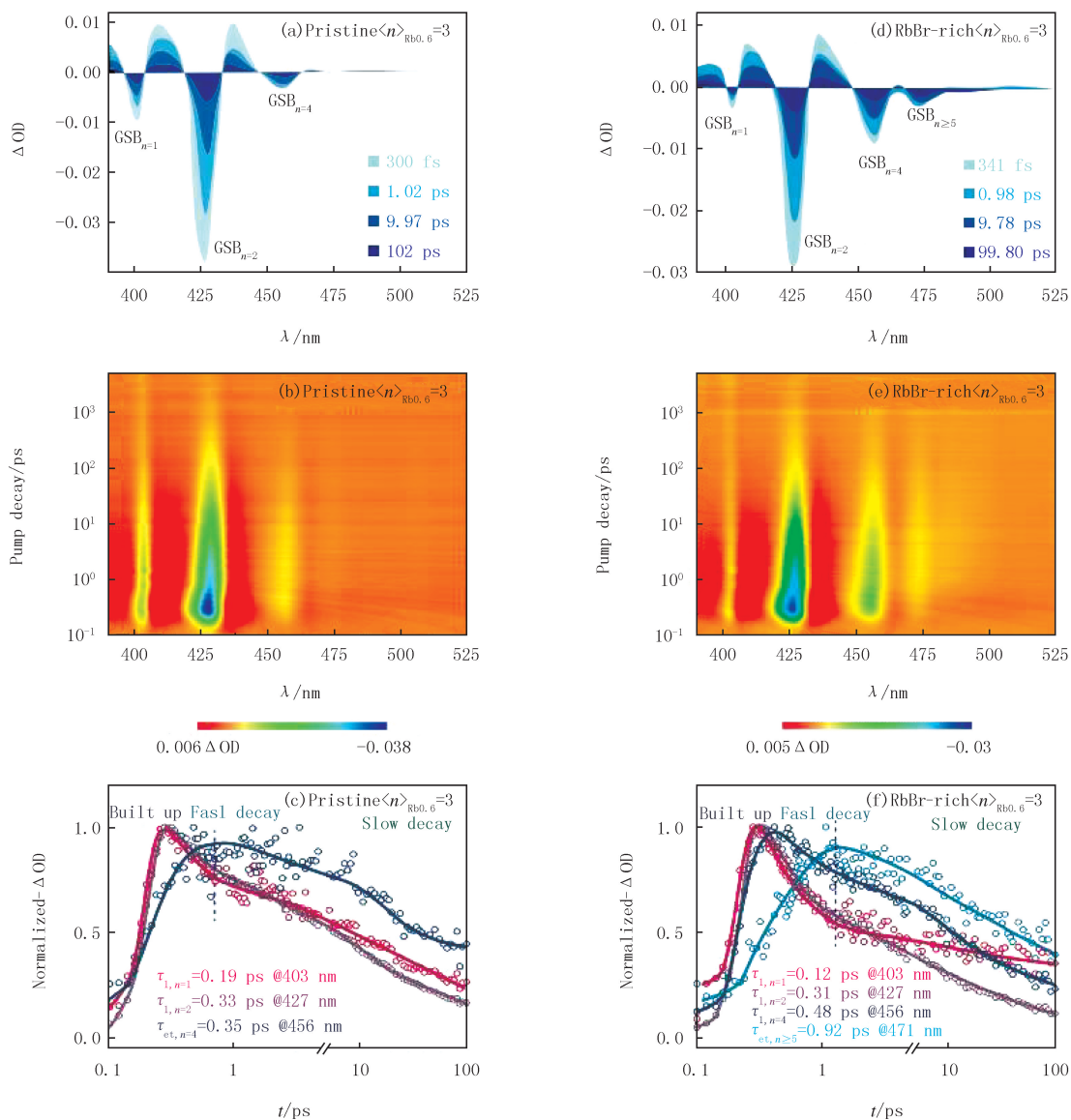
先前研究表明, PEABr 配体辅助形成的 CsPbBr_3 钙钛矿薄膜中, 相分布非常宽(从纯二维相到三维相), 由于激子转移过程的存在, 薄膜依然发出绿光. 通过加入适量的新型配体(NPABr_2), 薄膜的相分布变得极窄, 只存在 $n=2$ 和 $n=3$ 的准二维相^[53], 如图 5 所示. 该材料成功实现了蓝色荧光发射. 基于以上材料所构筑的发光二极管器件表现出了峰位为 485 nm 的蓝光电致发光光谱, 其最高外量子效率为 2.62%. 此外, 器件的电致发光光谱极其稳定, 在高电压长时间驱动下, 峰位没有任何改变. 该工作为制备稳定且高效的蓝光发光二极管器件提供了一种新的策略.

2.3 电荷转移

准二维钙钛矿薄膜在自组装的过程中, 会形成不同厚度的量子阱结构. 其不均一的能级结构会导致快速的能量转移, 使得器件的开路电压受限于薄膜的最小带隙. 不均一的能级结构会拓宽薄膜中的电子态分布, 降低器件的开路电压. 通过晶体学数据分析和第一性原理计算, 确定含有双胺阳离子的间氨基胍啉(MAMP)基钙钛矿拥有最小的带隙. 此外, 利用飞秒瞬态吸收光谱对材料的载流子转移和复合动力学进行了探究. 图 6(a-d) 中显示了正面激发下样品的基态漂白信号.

正如预期的那样, 在每个瞬态吸收光谱中都出现了多个基态漂白峰, 表明薄膜中共存着不同 n 值的量子阱成分. 需要注意的是, 经由 APSA 处理的 MAMP 钙钛矿薄膜 $n=2$ 位置的基态漂白信号消失, 大 n 值量子阱位置的基态漂白信号减弱, 证实了最窄 n 值分布的形成. 如图 6(e-h) 所示, 从背面激发的瞬态吸收基态漂白信号中也表现出相同特征.

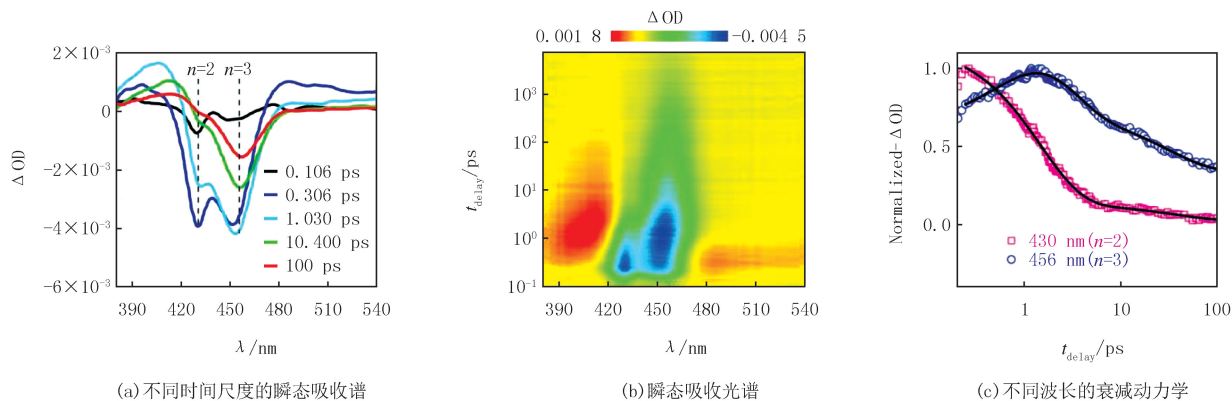
进一步从瞬态吸收光谱中提取了动力学曲线, 以探究详细的载流子动力学过程, 结果见图 6(i-l). 数据表明, 所有薄膜中都观察到了从低 n 值量子阱相到高 n 值量子阱相的自发电子转移. 并且, 经由 APSA 处理的 MAMP 钙钛矿薄膜显示出了更加短的大 n 量子阱形成寿命, 这代表样品拥有快速的电荷转移动力学. 缓慢的电荷转移动力学会导致小 n 值量子阱位置的电荷累积, 这将增加激子湮灭和少数载流子复合的可能性. 因此可以得出, 相对较小的带偏移会降低能垒并促进载流子迁移, 实现高效电荷转移. 以该材料构筑的太阳能电池拥有高的开路电压(1.21 V), 实现了最小的开路电压损失^[19].



(a), (d) 特定时间瞬态; (b), (e) 时间-波长依赖瞬态; (c), (f) 选取特定时间的强度-波长依赖瞬态.

图4 准二维钙钛矿薄膜的吸收光谱图^[32]

Fig. 4 TA measurements for quasi-2D perovskite films^[32]



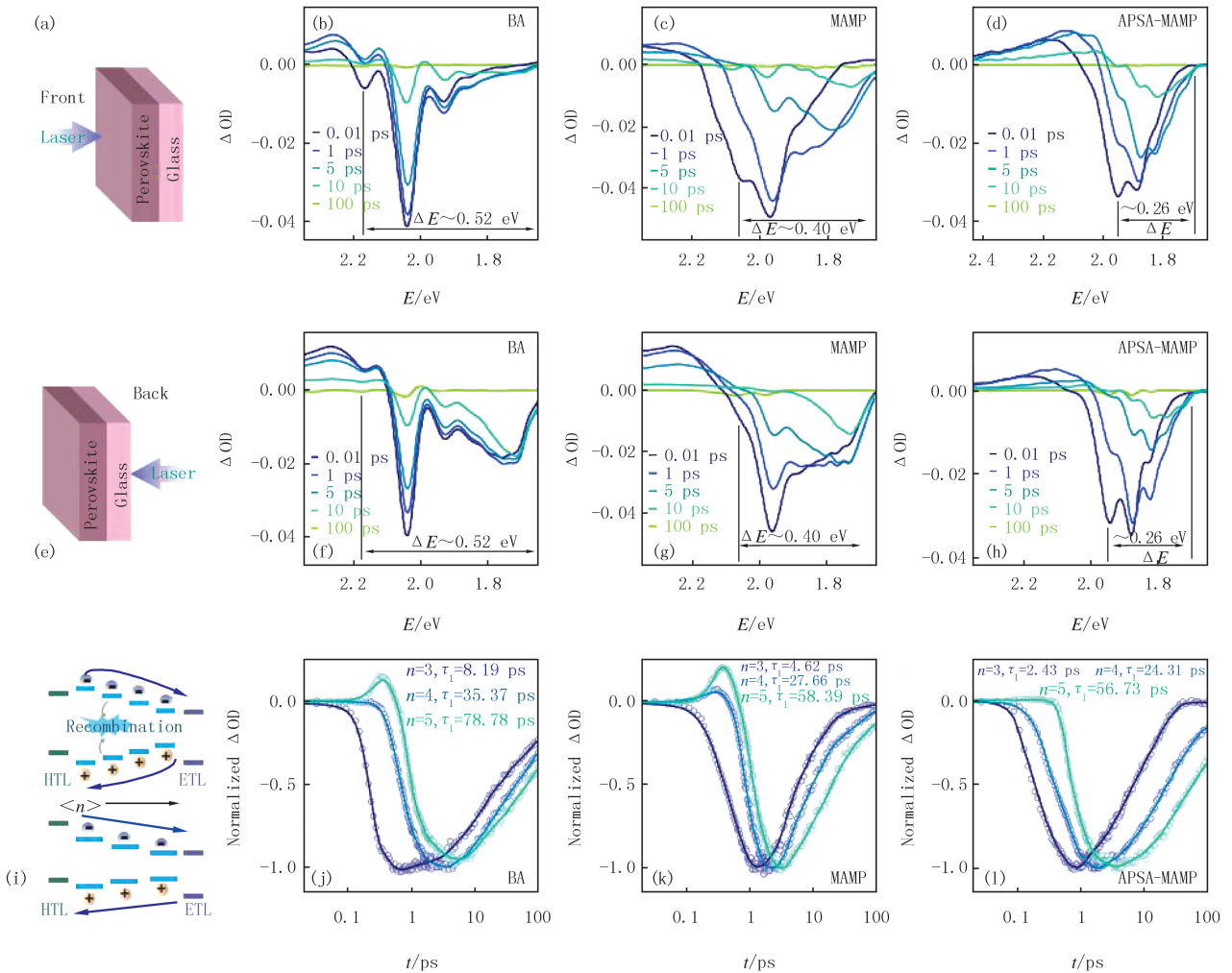
(a) 不同时间尺度的瞬态吸收谱

(b) 瞬态吸收光谱

(c) 不同波长的衰减动力学

图5 多配体协同效应制备稳定蓝色发光二极管的超快光谱^[53]

Fig. 5 TA measurements for PEA+NPA treated CsPbBr₃ film^[53]



(a) 正面(空气面)和(b)背面(玻璃面)激发的准二维钙钛矿薄膜的示意图,分别用(b)、(f)(BA)₂(MA)₃Pb₄I₁₃、(c)、(g)原始样品和(d)、(h)APSA处理的(MAMP)MA₃Pb₄I₁₃膜的不同延迟时间处对应的瞬态吸收光谱;(i)准二维钙钛矿材料内部的载流子转移示意图;(j-l)不同薄膜在正面激发下,从不同值相的基态漂白处($n=3, 4, 5$)提取的动力学曲线。

图6 均一能级结构DJ型准二维钙钛矿太阳能电池的载流子动力学^[19]

Fig.6 Carrier dynamics of quasi-2D perovskite films. Schematic of quasi-2D perovskite films^[19]

在 Ruddlesden-Popper(RP)型准二维钙钛矿太阳能电池中,电荷分离和传输受量子阱效应限制,而按照由化学计量混合比配制前驱体溶液制备的准二维钙钛矿中,相分布的调控是极其困难的.提出了一种精确控制 RP 型准二维钙钛矿薄膜相纯度和相排列的方法,使形成的准二维钙钛矿薄膜相分布变窄且有序排列,从而使得电荷可以有效地传输和提取^[54].利用飞秒时间分辨瞬态吸收光谱和纳秒时间分辨荧光光谱系统探究了材料内部的超快载流子转移和复合过程,确定存在高效的电荷转移过程,如图 7 所示.相比之下,由 DMAc:TOL 制造的薄膜显示出降低的小 n 值量子阱吸收峰,在 620 nm($n=3$)附近的激子峰在添加 HI 后变得更加明显.这些结果表明,添加非配位溶剂可以抑制小 n 相量子阱的形成,具有抑制较低相的窄 n 值分布拥有更有效的能量转移与更少的传输时间.

3 总结与展望

准二维钙钛矿具有良好的环境稳定性,可以改善传统三维钙钛矿材料难以解决的不稳定性问题.它结合

了二维钙钛矿稳定性优良和三维钙钛矿光电性能突出的优势,是钙钛矿光电转换器件发展的新趋势.同时,有机间隔阳离子的引入可以改善钙钛矿薄膜的形态,对钙钛矿器件最终实现产业化意义重大.目前的准二维钙钛矿光电转换器件存在载流子寿命低、扩散长度短、光电转换效率低等问题,器件性能仍具有较大的提升空间.此外,影响准二维钙钛矿光电转换效率的因素尚不明确,二维钙钛矿光电转换材料内在的光物理机理也存在争议.未来可以从以下几方面入手,以进一步探究准二维钙钛矿内部的物理机制,提高准二维钙钛矿太阳能电池的性能:1)改变范德瓦尔斯层间距离对载流子动力学过程进行调控;2)通过组分工程进一步调控材料的载流子动力学和性能;3)探索控制准二维钙钛矿晶体的生长机制和晶体取向的影响机理,以及对载流子动力学的影响.

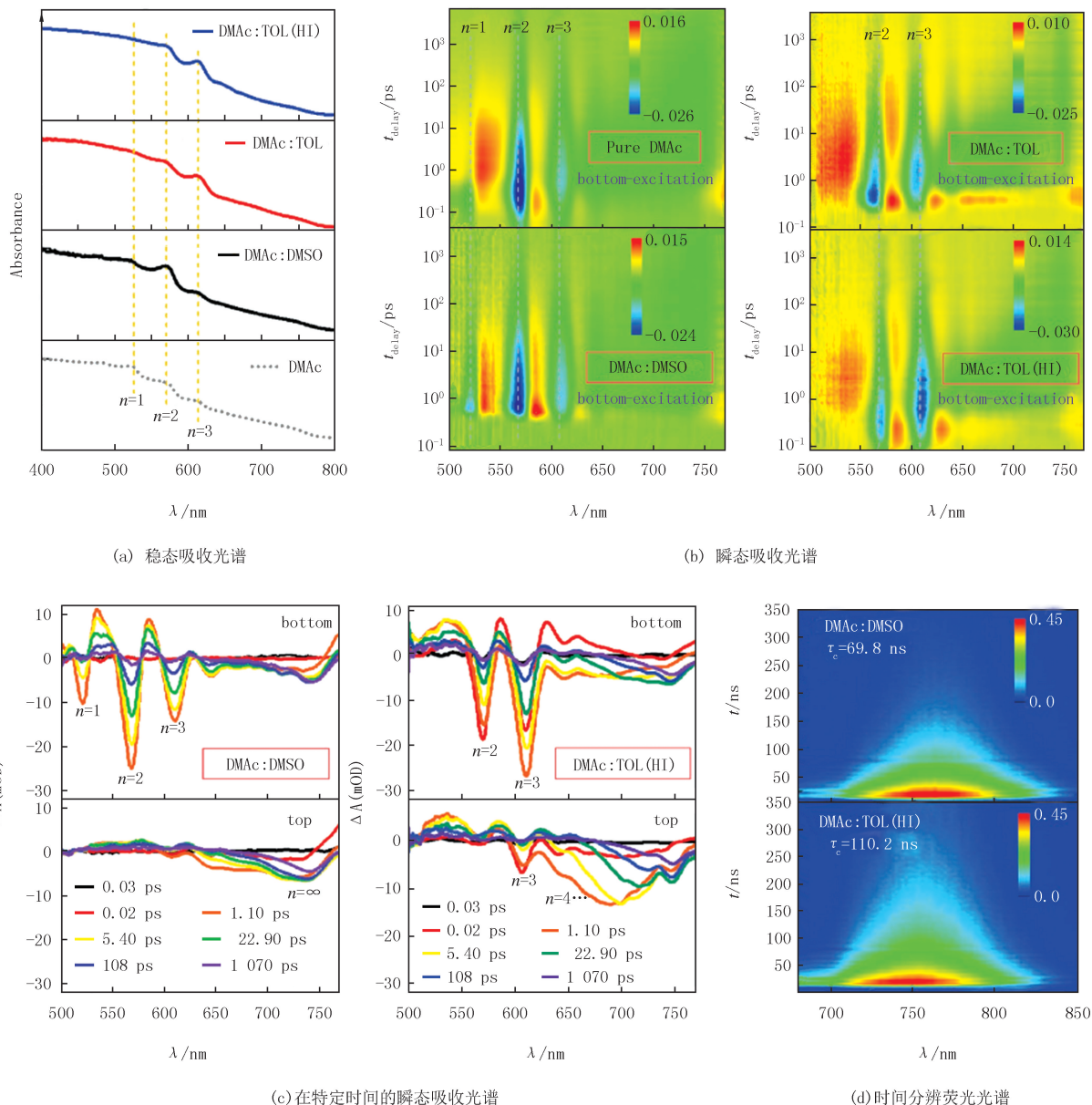


图 7 单晶前驱体溶液制成的 $(\text{TEA})_2(\text{MA})_2\text{Pb}_3\text{I}_{10}$ 薄膜的超快光谱^[54]
 Fig. 7 Characterization of phase distribution in RPP films^[54]

参 考 文 献

[1] WANG L G, ZHOU H P, HU J N, et al. A $\text{Eu}^{3+}-\text{Eu}^{2+}$ ion redox shuttle imparts operational durability to Pb-I perovskite solar cells[J].

- Science, 2019, 363(6424): 265-270.
- [2] LI N X, NIU X X, LI L, et al. Liquid medium annealing for fabricating durable perovskite solar cells with improved reproducibility[J]. Science, 2021, 373(6554): 561-567.
- [3] LIN K B, XING J, QUAN L N, et al. Perovskite light-emitting diodes with external quantum efficiency exceeding 20 per cent[J]. Nature, 2018, 562(7726): 245-248.
- [4] CAO Y, WANG N N, TIAN H, et al. Perovskite light-emitting diodes based on spontaneously formed submicrometre-scale structures[J]. Nature, 2018, 562(7726): 249-253.
- [5] LIU Y, CUI J Y, DU K, et al. Efficient blue light-emitting diodes based on quantum-confined bromide perovskite nanostructures[J]. Nature Photonics, 2019, 13(11): 760-764.
- [6] HASSAN Y, PARK J H, CRAWFORD M L, et al. Ligand-engineered bandgap stability in mixed-halide perovskite LEDs[J]. Nature, 2021, 591(7848): 72-77.
- [7] LIU X K, XU W D, BAI S, et al. Metal halide perovskites for light-emitting diodes[J]. Nature Materials, 2021, 20(1): 10-21.
- [8] LIU Z, QIU W D, PENG X M, et al. Perovskite light-emitting diodes with EQE exceeding 28% through a synergetic dual-additive strategy for defect passivation and nanostructure regulation[J]. Advanced Materials, 2021, 33(43): 2103268.
- [9] XING G C, MATHEWS N, LIM S S, et al. Low-temperature solution-processed wavelength-tunable perovskites for lasing[J]. Nature Materials, 2014, 13(5): 476-480.
- [10] ZHANG Q, SHANG Q Y, SU R, et al. Halide perovskite semiconductor lasers: materials, cavity design, and low threshold[J]. Nano Letters, 2021, 21(5): 1903-1914.
- [11] HOU Y, AYDIN E, DE BASTIANI M, et al. Efficient tandem solar cells with solution-processed perovskite on textured crystalline silicon[J]. Science, 2020, 367(6482): 1135-1149.
- [12] SHIRASAKI Y, SUPRAN G J, BAWENDI M G, et al. Emergence of colloidal quantum-dot light-emitting technologies[J]. Nature Photonics, 2013, 7(1): 13-23.
- [13] DAI X L, DENG Y Z, PENG X G, et al. Quantum-dot light-emitting diodes for large-area displays: towards the dawn of commercialization[J]. Advanced Materials, 2017, 29(14): 1607022.
- [14] SHEN H B, GAO Q, ZHANG Y B, et al. Visible quantum dot light-emitting diodes with simultaneous high brightness and efficiency[J]. Nature Photonics, 2019, 13(3): 192-197.
- [15] KIM T, KIM K H, KIM S, et al. Efficient and stable blue quantum dot light-emitting diode[J]. Nature, 2020, 586(7829): 385-389.
- [16] GANGISHETTY M K, HOU S C, QUAN Q M, et al. Reducing architecture limitations for efficient blue perovskite light-emitting diodes[J]. Advanced Materials, 2018, 30(20): 1706226.
- [17] 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.
- [18] CUI M H, QIN C C, JIANG Y Z, et al. Direct observation of competition between amplified spontaneous emission and auger recombination in quasi-two-dimensional perovskites[J]. The Journal of Physical Chemistry Letters, 2020, 11(14): 5734-5740.
- [19] HE T W, LI S S, JIANG Y Z, et al. Reduced-dimensional perovskite photovoltaics with homogeneous energy landscape[J]. Nature Communications, 2020, 11: 1672.
- [20] TSAI H, NIE W Y, BLANCON J C, et al. High-efficiency two-dimensional Ruddlesden-Popper perovskite solar cells[J]. Nature, 2016, 536(7616): 312-316.
- [21] YUAN M J, QUAN L N, COMIN R, et al. Perovskite energy funnels for efficient light-emitting diodes[J]. Nature Nanotechnology, 2016, 11(10): 872-877.
- [22] GONG X W, VOZNY O, JAIN A, et al. Electron-phonon interaction in efficient perovskite blue emitters[J]. Nature Materials, 2018, 17(6): 550-556.
- [23] ZUO C T, SCULLY A D, VAK D, et al. Self-assembled 2D perovskite layers for efficient printable solar cells[J]. Advanced Energy Materials, 2019, 9(4): 1803258.
- [24] CAO D H, STOU MPOS C C, FARHA O K, et al. 2D homologous perovskites as light-absorbing materials for solar cell applications[J]. Journal of the American Chemical Society, 2015, 137(24): 7843-7850.
- [25] STOU MPOS C C, CAO D H, CLARK D J, et al. Ruddlesden-popper hybrid lead iodide perovskite 2D homologous semiconductors[J]. Chemistry of Materials, 2016, 28(8): 2852-2867.
- [26] CHENG P F, WU T, LIU J X, et al. Lead-free, two-dimensional mixed germanium and tin perovskites[J]. The Journal of Physical Chemistry Letters, 2018, 9(10): 2518-2522.
- [27] MA D X, LIN K B, DONG Y T, et al. Distribution control enables efficient reduced-dimensional perovskite LEDs[J]. Nature, 2021, 599(7886): 594-598.
- [28] MILOT R L, SUTTON R J, EPERON G E, et al. Charge-carrier dynamics in 2D hybrid metal-halide perovskites[J]. Nano Letters, 2016,

- 16(11):7001-7007.
- [29] WANG N N, CHENG L, GE R, et al. Perovskite light-emitting diodes based on solution-processed self-organized multiple quantum wells [J]. *Nature Photonics*, 2016, 10(11): 699-704.
- [30] YANG X L, ZHANG X W, DENG J X, et al. Efficient green light-emitting diodes based on quasi-two-dimensional composition and phase engineered perovskite with surface passivation [J]. *Nature Communications*, 2018, 9: 570.
- [31] QIN C J, MATSUSHIMA T, POTSCAVAGE W J, et al. Triplet management for efficient perovskite light-emitting diodes [J]. *Nature Photonics*, 2020, 14(2): 70-75.
- [32] JIANG Y Z, QIN C C, CUI M H, et al. Spectra stable blue perovskite light-emitting diodes [J]. *Nature Communications*, 2019, 10: 1868.
- [33] JIANG Y Z, CUI M H, LI S S, et al. Reducing the impact of Auger recombination in quasi-2D perovskite light-emitting diodes [J]. *Nature Communications*, 2021, 12: 336.
- [34] SONG J Z, XU L M, LI J H, et al. Monolayer and few-layer all-inorganic perovskites as a new family of two-dimensional semiconductors for printable optoelectronic devices [J]. *Advanced Materials*, 2016, 28(24): 4861-4869.
- [35] LIU J X, LENG J, WU K F, et al. Observation of internal photoinduced electron and hole separation in hybrid two-dimensional perovskite films [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2017, 139(4): 1432-1435.
- [36] JIANG Y Z, WEI J L, YUAN M J. Energy-funneling process in quasi-2D perovskite light-emitting diodes [J]. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2021, 12(10): 2593-2606.
- [37] ZOU W, LI R Z, ZHANG S T, et al. Minimising efficiency roll-off in high-brightness perovskite light-emitting diodes [J]. *Nature Communications*, 2018, 9: 608.
- [38] LIM J, PARK Y S, WU K F, et al. Droop-free colloidal quantum dot light-emitting diodes [J]. *Nano Letters*, 2018, 18(10): 6645-6653.
- [39] ZHAO L F, LEE K M, ROH K, et al. Improved outcoupling efficiency and stability of perovskite light-emitting diodes using thin emitting layers [J]. *Advanced Materials*, 2019, 31(2): 1805836.
- [40] BAE W K, PARK Y S, LIM J, et al. Controlling the influence of Auger recombination on the performance of quantum-dot light-emitting diodes [J]. *Nature Communications*, 2013, 4: 2661.
- [41] DENG S B, SHI E Z, YUAN L, et al. Long-range exciton transport and slow annihilation in two-dimensional hybrid perovskites [J]. *Nature Communications*, 2020, 11: 664.
- [42] XING G C, WU B, WU X Y, et al. Transcending the slow bimolecular recombination in lead-halide perovskites for electroluminescence [J]. *Nature Communications*, 2017, 8: 14558.
- [43] KLIMOV V I, MIKHAILOVSKY A A, MCBRANCH D W, et al. Quantization of multiparticle auger rates in semiconductor quantum dots [J]. *Science*, 2000, 287(5455): 1011-1013.
- [44] MCGUIRE J A, JOO J, PIETRYGA J M, et al. New aspects of carrier multiplication in semiconductor nanocrystals [J]. *Accounts of Chemical Research*, 2008, 41(12): 1810-1819.
- [45] BOOKER E P, PRICE M B, BUDDEN P J, et al. Vertical cavity biexciton lasing in 2D dodecylammonium lead iodide perovskites [J]. *Advanced Optical Materials*, 2018, 6(21): 1800616.
- [46] LEYDEN M R, MATSUSHIMA T, QIN C J, et al. Amplified spontaneous emission in phenylethylammonium methylammonium lead iodide quasi-2D perovskites [J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2018, 20(22): 15030-15036.
- [47] LI M L, GAO Q G, LIU P, et al. Amplified spontaneous emission based on 2D ruddlesden-popper perovskites [J]. *Advanced Functional Materials*, 2018, 28(17): 1707006.
- [48] ZHANG H H, LIAO Q, WU Y S, et al. 2D ruddlesden-popper perovskites microring laser array [J]. *Advanced Materials*, 2018, 30(15): 1706186.
- [49] ZHANG H H, WU Y S, LIAO Q, et al. A two-dimensional ruddlesden-popper perovskite nanowire laser array based on ultrafast light-harvesting quantum wells [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2018, 57(26): 7748-7752.
- [50] LEYDEN M, TERAKAWA S, MATSUSHIMA T, et al. Distributed feedback lasers and light-emitting diodes using 1-naphthylmethylammonium low-dimensional perovskite [J]. *ACS Photonics*, 2019, 6(2): 460-466.
- [51] ZHAI W H, TIAN C, YUAN K, et al. Optically pumped lasing of segregated quasi-2D perovskite microcrystals in vertical microcavity at room temperature [J]. *Applied Physics Letters*, 2019, 114(13): 131107.
- [52] LEI L, SEYITLIYEV D, STUARD S, et al. Efficient energy funneling in quasi-2D perovskites: from light emission to lasing [J]. *Advanced Materials*, 2020, 32(16): 1906571.
- [53] JIN Y, WANG Z K, YUAN S A, et al. Synergistic effect of dual ligands on stable blue quasi-2D perovskite light-emitting diodes [J]. *Advanced Functional Materials*, 2020, 30(6): 1908339.
- [54] QIN Y A, ZHONG H J, INTEMANN J J, et al. Coordination engineering of single-crystal precursor for phase control in ruddlesden-popper perovskite solar cells [J]. *Advanced Energy Materials*, 2020, 10(16): 1904050.

Research progress on ultrafast dynamics of quasi-two-dimensional perovskite

Jiang Yuhai^{1a,2}, Sun Pengyun^{1b}, Cui Minghuan^{1a}, Qin Chaochao^{1a}

(1. a.School of Physics; b. College of Life Sciences, Henan Normal University, Xinxiang 453007, China;

2. School of Physical Science and Technology, ShanghaiTech University, Shanghai 201210, China)

Abstract: The poor environmental stability of optoelectronic devices based on three-dimensional(3D)organic-inorganic hybrid perovskite materials seriously hinders their large-scale commercial applications. Quasi-2D perovskites breaks the limit of the tolerance factor by breaking the symmetry on the 3D perovskite structure, and has excellent environmental stability, promising to solve this problem. In addition, the material has a large exciton binding energy, exhibits strong quantum and dielectric confinement effects, and possesses special carrier dynamics and photophysical properties. At present, the efficiency of quasi-2D perovskite photoelectric conversion devices is far lower than that of 3D perovskites, so it is necessary to conduct in-depth research on the ultrafast dynamics and physical mechanisms to achieve further optimization of device performance. This article summarizes the research progress of quasi-2D perovskite photoelectric conversion devices and the ultrafast dynamics of quasi-2D perovskite such as Auger recombination, energy transfer and charge transfer. Then this paper analyzes the current problems of quasi-2D perovskite photoelectric conversion devices, and looks forward to their prospects. It is expected to provide a guidance for the research of quasi-2D perovskite photoelectric conversion devices.

Keywords: quasi-2D perovskites; Auger recombination; energy transfer; charge transfer; ultrafast dynamics

[责任编辑 杨浦 刘洋]

本期优秀校友、专家介绍



江玉海,上海科技大学教授,博士生导师,博士毕业于德国柏林自由大学物理系,先后在德国海德堡马普核物理研究所做博士后、项目主持人(PI),先后应聘为中国科学院上海高等研究院研究员,中国科学院大学岗位教授,中国原子分子专业委员会委员.1992年/1995年本科/硕士毕业于河南师范大学物理系,从事飞秒红外、自由电子激光在原子分子以及纳米材料中应用的实验和理论研究,发表论文150余篇.是世界上第一批利用自由电子激光研究原子分子超快过程的实验专家,成功研制了冷原子显微反应成像谱仪,以及太赫兹泵浦探测等科学研究平台,提供一系列探索原子分子与纳米材料物理机制和化学反应的手段.主持国家重大基础设施建设自由电子激光束线专项 AMO 实验站建设、科技部重点研发课题、基金委重大仪器、基金委重点国际合作、中国科学院仪器装备、上海市科委重大科技攻关等国家和省部级项目20多项.

常钦,河南省特聘教授,博士生导师,教育部长江学者奖励计划—青年长江学者,全国百篇优秀博士学位论文奖获得者,全国优秀教师,河南省优秀青年科技专家,河南省五四青年奖章获得者,河南省高校科技创新人才,河南省高校科技创新团队带头人,中原青年拔尖人才,全国高能物理学会常务理事.2003年,本科毕业于河南师范大学物理与信息工程学院,现任职于河南师范大学物理学院,曾在美国斯坦福大学 SLAC 国家实验室从事访问学者研究工作.主要从事高能物理、粒子物理理论研究,具体研究方向包括:重味物理、新物理唯象、微扰和非微扰 QCD 计算、光前量子化、光前全息 QCD 等.先后主持国家自然科学基金项目5项,全国百优博士学位论文作者专项、河南省高校科技创新团队、教育部博士点专项、河南省高校科技创新人才资助计划、“中原千人计划”—中原青年拔尖人才、河南省自然科学基金—杰出青年项目等省部级项目8项.近年来,在 *Journal of High Energy Physics*, *Phys Rev D*, *Phys Lett B*, *Eur Phys J C*, *Nucl Phys B*, *J Phys G* 等国际知名学术期刊发表 SCI 论文70余篇,被引用1000余次,其中被国际高能物理实验组的实验报告引用70余次.



毕永红,中国科学院水生生物研究所研究员,博士,博士生导师,藻类生态学学科带头人,藻类生物学及应用研究中心主任.1998年本科毕业于华中农业大学,2001年硕士毕业于上海海洋大学,2004年在中国科学院水生生物研究所获博士学位.2009年至2010年在德国环境健康研究中心开展为期2年的访学.研究方向为水域生态学、藻类生理生态学.主持和承担国家自然科学基金、国家重点研发计划课题等项目40余项,发表研究论文160余篇,其中SCI论文70余篇,获得国家授权发明专利10件,出版专著1部,参编(译)专著3部.目前兼任中国藻类学会副秘书长、中国海洋湖沼学会湖泊分会常务理事、水产学会生物饵料专委会委员、水利学会生态水利工程专委会委员、国家知识产权局中国专利审查技术专家,曾入选南京市321人才计划.担任《水生生物学报》,《湖泊科学》,《生态学杂志》, *Water biology & security*, *Frontiers*, *Water*, *Scientific Reports*, *Vegetos* 等国内外期刊编委.