

Title Construction of perovskite-based composite nanostructures and their related photoelectric properties

学生姓名:	朱亚婷
指导教师:	钱银银
专 业:	化学
研究方向:	洁净能源材料及光电转换化学

论文答辩日期：2025 年 5 月 10 日

安徽工程大学学位论文原创性声明

本人郑重声明：我恪守学术道德，崇尚严谨学风。所呈交的学位论文，是本人在导师的指导下，独立进行研究工作所取得的成果。除文中已明确注明和引用的内容外，本论文不包含任何其他个人或集体已经发表或撰写过的作品及成果的内容。论文为本人亲自撰写，我对所写的内容负责，并完全意识到本声明的法律后果由本人承担。

学位论文作者签名：朱亚婷

日期： 年 月 日

安徽工程大学学位论文版权使用授权书

学位论文作者完全了解学校有关保留、使用学位论文的规定，同意学校保留并向国家有关部门或机构送交论文的复印件和电子版，允许论文被查阅或借阅。本人授权安徽工程大学可以将本学位论文的全部或部分内容编入有关数据库进行检索，可以采用影印、缩印或扫描等复制手段保存和汇编本学位论文。

保密 ☐，在 ____ 年解密后适用本版权书。

本学位论文属于

不保密 ☒。

学位论文作者签名：朱亚婷

指导教师签名：钱银银

日期： 年 月 日

日期： 年 月 日

钙钛矿基复合纳米结构的构筑及其相关光电性能研究

摘要

钙钛矿材料的光电探测性能在紫外、可见光和近红外波段均表现出色，且与传统半导体材料相比，其光电转换效率和灵敏度更高。因此，钙钛矿材料的问世为光电材料的研究带来了新的思路。近年来，全无机金属钙钛矿材料凭借其出色的光电性能和稳定的环境适应性，已成为光电探测领域备受关注的研究方向。全无机金属钙钛矿材料的光电探测性能主要得益于其独特的晶体结构，具有较宽的带隙调节性，这使得它们可以在紫外、可见光及近红外等多个光谱区域中工作，满足不同波段的光电探测需求。此外，全无机金属钙钛矿的载流子迁移率远高于许多传统半导体材料，能够有效减小电子复合损失，提高器件的响应速度和灵敏度。这些优势使得全无机金属钙钛矿材料在高灵敏度、快速响应的光电探测器、图像传感器和激光探测器等领域具有广泛应用前景。在这些器件中，钙钛矿材料不仅能够提供优异的光电转换效率，还能通过调节钙钛矿晶体的合成条件，如粒子大小、晶体缺陷和界面工程等，进一步优化器件性能。本文采用胶态法合成全无机金属钙钛矿，并将其应用到光电探测领域并进行性能测试。

(1) 利用与 Au 纳米颗粒(NPs)和无铅 $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ 纳米板的静电相互作用，通过简单的自组装工艺制备了 $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_9/\text{Au}$ 异质结构纳米复合材料。 $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_9/\text{Au}$ 纳米复合材料光电探测器(PD)具有宽带光响应(405 – 1550 nm), 增强上升/下降时间(27.2/40.0 μs), 降低噪声密度(4.7×10^{-13}

$\text{A/Hz}^{1/2}$)。与胶体合成的 $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ 纳米板 PD 中观察到的正光电导率(PPC)效应相比,负光电导效应 (NPC)可归因于金纳米颗粒(Au NPs)掺入诱导的光生载流子重组和捕获过程中光照下的光电流减少。这些发现有望为通过调节钙钛矿异质结构中光生载流子的动力学来实现高性能的 NPC 的 PD 提供有价值的见解。

(2) 通过胶态法在低温绿色的环境下制备了 CsCu_2Br_3 纳米颗粒和 Ag_2Se 纳米颗粒。 CsCu_2Br_3 纳米颗粒和 Ag_2Se 纳米颗粒的静电相互作用,通过简单的自组装制备了 $\text{CsCu}_2\text{Br}_3/\text{Ag}_2\text{Se}$ 异质结构纳米复合材料用于实现近红外方面的探测及性能增强。通过对复合结构光电探测器进行性能测试,发现其具有紫外-近红外的自供电宽带响应,超快响应上升/下降时间($37.1/28.4 \mu\text{s}$)。与单独钙钛矿探测器相比,在近红外区域有明显的光响应增强和可重复稳定的光性能。为近红外光电探测器的发展提供了更多的可能。

关键词: 全无机金属钙钛矿; 胶态法; 正负光电导; 自供电; 近红外探测器

CONSTRUCTION OF PEROVSKITE COMPOSITE NANOSTRUCTURES AND RESEARCH ON CORRELATIVE PHOTOELECTRIC PROPERTIES

ABSTARCT

The photoelectric detection performance of perovskite materials is excellent in ultraviolet, visible and near-infrared bands, and its photoelectric conversion efficiency and sensitivity are higher than those of traditional semiconductor materials. Therefore, the appearance of perovskite materials has brought a new idea to the research of photoelectric materials. In recent years, all inorganic perovskite materials have become a research direction in the field of photoelectric detection due to their excellent photoelectric properties and stable environmental adaptability. The photoelectric detection performance of all-inorganic perovskite materials is mainly due to its unique crystal structure and wide bandgap control, which enables it to operate in multiple spectral regions such as ultraviolet, visible and near-infrared to meet different band photoelectric detection requirements. In addition, the carrier mobility of all-inorganic perovskites is much higher than that of many conventional semiconductor materials. This can effectively reduce the electron recombination loss and improve the response speed and sensitivity of the device. These advantages make all-inorganic perovskite materials have a

wide application prospect in the fields of photodetectors, image sensors and laser detectors with high sensitivity and fast response. In these devices, perovskite materials not only provide excellent photoelectric conversion efficiency, but also further optimise device performance by adjusting the synthesis conditions of perovskite crystals, such as particle size, crystal defects and interface engineering. Further optimize device performance. In this paper, all inorganic metal perovskites were synthesized by sol-gel method and applied to the field of photoelectric detection.

(1) $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_9/\text{Au}$ heterogeneous nanocomposites were prepared by a simple self-assembly process through electrostatic interaction with Au nanoparticles (NPs) and lead-free nanoplates with high photoluminescence quantum yield. The $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_9/\text{Au}$ nanocomposite photodetector (PD) has a broadband optical response (405–1550 nm), improved rise/fall time (27.2/40.0 μs) and reduced noise density ($4.7 \times 10^{-13} \text{ A/Hz}^{1/2}$). In contrast to the positive photoconductivity (PPC) effect observed in colloiddally synthesised $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ nanoplate PDs, the NPC can be attributed to the reduction of photocurrent under light irradiation during photogenic carrier recombination and trapping induced by the incorporation of Au NPs. These findings are expected to provide valuable insights into achieving high performance NPC-controlled PD by modulating the dynamics of photogenerated carriers in perovskite heterostructures.

(2) We prepared CsCu_2Br_3 nanoparticles and Ag_2Se nanoparticles by sol-gel method under low temperature and green environment. Based on the electrostatic interaction between CsCu_2Br_3 nanoparticles and Ag_2Se nanoparticles, $\text{CsCu}_2\text{Br}_3/\text{Ag}_2\text{Se}$ heterogeneous nanocomposites were prepared by simple self-assembly for near-infrared detection and performance enhancement. Performance testing of the composite structure photodetector shows that it has a self-powered UV – NIR broadband response and an ultrafast rise/fall time (37.1/28.4 μs). Compared with perovskite detectors alone, the optical response is significantly improved in the near-infrared region, and the optical performance is repeatable and stable. It offers more possibilities for the development of near-infrared photodetectors.

Key words: All inorganic metal perovskite, Sol-gel method, Positive and negative photoconductance, Self-powered, Near infrared detector

目录

摘要	I
ABSTARCT	III
第一章 绪论	1
1.1 半导体钙钛矿纳米材料的概述	1
1.1.1 钙钛矿材料的性质与意义	2
1.2 钙钛矿纳米材料的合成方法	3
1.2.1 零维钙钛矿的合成	4
1.2.2 一维钙钛矿的合成	6
1.3 钙钛矿纳米材料的应用	9
1.3.1 太阳能电池	10
1.3.2 发光二极管	11
1.3.3 光电探测器	14
1.4 本论文的选题背景与意义	17
第二章 研究 $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_9/\text{Au}$ 异质结构纳米复合材料中光生载流子的界面动力学和 负光电导的高灵敏度宽光带检测	21
2.1 引言	21
2.2 实验部分	24
2.2.1 实验药品与实验过程	24
2.2.2 $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ 纳米板的胶体合成	24
2.2.3 金纳米粒子的胶体合成	24
2.2.4 $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_9/\text{Au}$ 纳米复合材料构建	25
2.2.5 器件制造	25
2.2.6 测量结果和特征分析	26
2.3 结果讨论	27
2.3.1 材料的表征结果及分析	27
2.4 本章小结	43
第三章 研究 $\text{CsCu}_2\text{Br}_3/\text{Ag}_2\text{Se}$ 异质结构纳米复合材料的近红外稳定高灵敏度宽 光带检测	44
3.1 引言	44
3.2 实验部分	45

3.2.1 实验药品	45
3.2.2 铜基钙钛矿的合成	45
3.2.3 硒化银的合成	46
3.2.4 复合结构的合成	46
3.2.5 光电探测器器件的制备	47
3.3 结果与讨论	48
3.4 本章小结	58
第四章 结论与展望	59
4.1 结论	59
4.2 展望	60
参考文献	62
攻读学位期间发表的学术论文目录	80
致谢	81

第一章 绪论

1.1 半导体钙钛矿纳米材料的概述

1.1.1 钙钛矿材料的介绍

半导体材料是介于导体和绝缘体之间的材料,其导电性能主要取决于材料的禁带宽度和载流子浓度。在光电器件中,半导体材料具有广泛的应用^[1-3]。半导体材料的发展经过了三个阶段,以硅 (Si) 和锗 (Ge) 为代表的第一代元素半导体,第二代半导体以砷化镓 (GaAs)、磷化铟 (InP) 等为代表,以氮化镓 (GaN)、碳化硅 (SiC)、氧化锌 (ZnO) 等宽禁带半导体材料为代表第三代半导体材料。近年来,钙钛矿这一新兴半导体材料,凭借其卓越的光电特性,在太阳能电池、发光二极管、光电探测等诸多光电领域均得到了广泛而深入的应用^[4-7]。

钙钛矿一词,起初专指钛酸钙(化学式为 CaTiO_3),这一物质于 1839 年由 Gustav Rose 首次发现,并随后以俄国矿物学大家 Count Lev Aleksvich Von Perovski 之名得以命名。历经岁月变迁,现在钙钛矿指的是一种与 CaTiO_3 结构相类似的半导体材料,其化学式通常采用 ABX_3 的形式来表达。在这里, A 代表着一价的有机或无机阳离子, B 则是二价的金属阳离子,而 X 则指的是卤素阴离子。因此,钙钛矿展现出了多样化的晶体结构形态,通常囊括高对称性的立方相、低对称性的正交相以及四方相等多种构造^[8]。得益于 A、B、X 元素的多样组合,钙钛矿材料的结构变得极为复杂且形态万千。在这其中,不乏微米级线条与棒状构成的三维钙钛矿、片状形态的二维钙钛矿于纳米尺度展现,一维钙钛矿则以纳米线和纳米棒的形式存在,至于零维钙钛矿,则以量子点和纳米颗粒为代表,如图 1-1 所示。正是凭借其卓越的结构特性,钙钛矿拥有了诸如发射谱带狭窄、载流子扩散距离长、发光效率高以及光谱可调等出类拔萃的性能。与传统的半导体材料相比,钙钛矿半导体材料拥有更好的光吸收系数,更适合应用于光电器件领域^[9-11]。

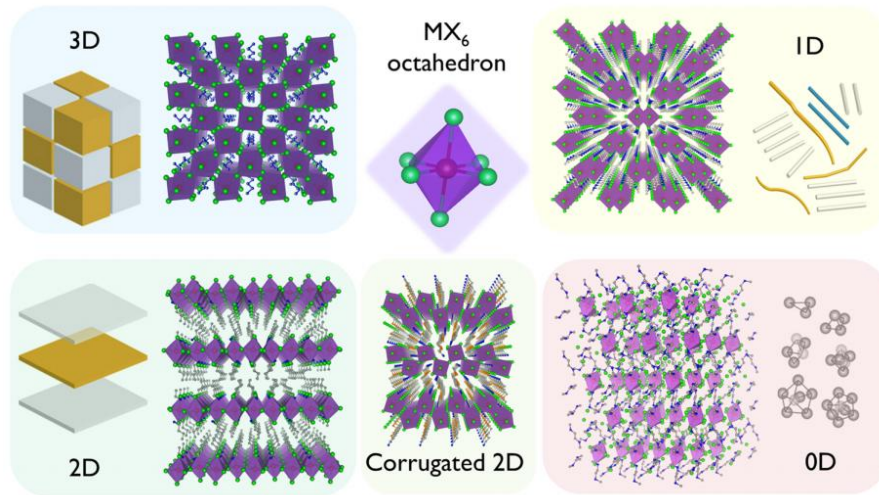


Fig. 1-1. Typical structures of 3D, 2D, corrugated 2D, 1D, and 0D perovskites .^[12]

图 1-1. 典型的三维、二维、二维、一维和零维钙钛矿结构。

1.1.2 钙钛矿材料的性质与意义

钙钛矿材料凭借独特的晶格构造与卓越的理化性能，在众多领域凸显出非凡的应用潜力。首要的是，钙钛矿材料在光电领域具有极大的潜力，尤其是在太阳能电池、光电探测器及发光二极管 (LED) 等诸多器件上。其中，钙钛矿材料凭借高效的光能电转化效能、低廉的生产流程及卓越的带隙可调特性，备受瞩目，被视为未来光伏技术领域的明星材料。再者，钙钛矿材料在催化反应、气体感应、能量储存等多个领域同样展现出了杰出的表现。举例来说，钙钛矿结构的氧化物展现出了卓越的催化效能，能够被应用于水解、二氧化碳还原等一系列清洁能源转化过程中。此外，钙钛矿材料的灵活性和可调性使其在柔性电子设备、智能传感器和可穿戴技术等方面有着广泛应用前景。

钙钛矿材料的光电性质非常突出。由于其优异的光吸收特性和高光电转换效率，在光伏领域得到了广泛应用。钙钛矿材料的带隙宽度可通过调整化学成分进行调节，使得它们能够在不同波段(如紫外、可见光和近红外)中发挥作用。特别是钙钛矿材料在可见光波段的光吸收效率极高，且载流子迁移率较高，电子和空穴的扩散长度较长，能够显著提高光电器件的效率。

其次，钙钛矿材料的导电性也具有显著特点。钙钛矿材料能够在高导电性与绝缘性之间进行调节，这使得它们可以根据需要用于不同类型的器件。钙钛矿材料通常具备较高的载流子迁移率，这使得它们在太阳能电池、场效应晶体管等领域中表现出较好的电子传输性能。

钙钛矿的稳定性也是其研究中的重要方面。尽管有机-无机钙钛矿材料在长期使用中可能会受到湿气、热量以及光照的影响而出现降解,但随着研究的不断深入,改良了其稳定性,特别是全无机钙钛矿(如 CsPbX_3)材料在稳定性方面表现出更强的抗环境变化能力,适用于更加苛刻的环境条件。热稳定性方面,钙钛矿材料在高温下具有较好的稳定性,这使得它们在高温环境下仍能保持较好的性能。在一些特殊应用中,如高温太阳能电池和近红外探测器,钙钛矿的热稳定性成为其广泛应用的关键因素之一^[13-15]。

钙钛矿材料还具有良好的可调性和结构灵活性。通过不同的阳离子和阴离子选择,钙钛矿材料的光学、电学和机械性能可以精确调控。例如,通过引入不同的有机分子或无机金属离子,可以调节钙钛矿材料的带隙、结晶结构以及电子亲和力和力等特性,从而满足不同应用的需求。此外,钙钛矿材料的制备工艺简单,且能够在低温下成膜,这为其在柔性电子设备中的应用提供了巨大潜力。

磁性是钙钛矿材料的另一个独特性质。某些钙钛矿材料,尤其是铁基钙钛矿,表现出较强的铁磁性或反铁磁性,这使得它们在磁存储器、传感器和量子计算领域具有潜在的应用。钙钛矿材料的磁性来源于其特殊的晶格结构及金属离子之间的相互作用,这使得钙钛矿材料不仅具有电学和光学优势,在磁学方面 also 具有重要的研究价值。

总的来说,钙钛矿材料具有一系列优异的物理化学性质,如高效的光电转化效率、良好的载流子迁移率、可调带隙、较强的稳定性和良好的结构可调性等,使其在太阳能电池、光电探测器、催化剂、传感器、存储器以及许多其他领域展现出巨大的应用潜力。随着研究的进一步深入和技术的不断进步,钙钛矿材料有望在更多高科技领域中发挥关键作用,推动相关技术的发展与创新。

1.2 钙钛矿纳米材料的合成方法

钙钛矿以其别具一格的晶体构造与化学组成著称。通过精心调控材料成分,能够构筑出多样化的结构维度,涵盖三维(3D)形态如微米线、微米块及体相单晶,二维(2D)形态例如纳米片,一维(1D)形态包含纳米线、纳米棒等,以及零维(0D)形态,诸如量子点和纳米粒子^[16-18]。这些低维度的钙钛矿材料,凭借独特的内在量子尺寸效应、出色的结构稳固性和光电可调控性能,在当代光电子研究领域占据着举足轻重的地位。可以依据其晶格构造、体积尺寸、成分构成以及几何外观

等多个维度,灵活调整材料的光学特性。钙钛矿的合成途径颇为多样,涵盖的合成途径主要有溶液法(溶胶-凝胶法)、水热合成、热注入技术、固相反应、气相外延沉积(CVD 技术)、机械研磨工艺以及微波辅助合成等手段。接下来,将逐一阐述针对不同维度钙钛矿材料的合成策略。

1.2.1 零维钙钛矿的合成

零维钙钛矿材料(0D Perovskite Materials)是指在钙钛矿结构体系中,维度为零的材料,通常表现为由单个离子、分子或原子组成的颗粒或聚集体。钙钛矿结构通常表现为零维的“量子点”形式。由于尺寸限制到纳米级,零维钙钛矿材料通常会出现显著的量子限制效应,由于其量子特性,具有很高的光电转换效率和其他纳米材料的优势,因此在光电子学、太阳能电池、光催化、光电探测器、传感器等领域有着广泛的应用前景。对于零维钙钛矿纳米材料,主要介绍常用的两种方法,分别是热注入法和溶剂热法。

(1)热注入法(Hot Injection Method)是一种用于合成纳米材料的化学方法,特别是用于合成纳米粒子或量子点的技术。在这种方法中,反应物以高温下迅速注入到溶剂中,通常是高沸点的有机溶剂。热注入技术的基本流程概述如下:首先,在较低的温度环境中,将前驱体 A 与表面活性剂进行充分的混合与搅拌;在极高的温度下,迅速将这一混合物注入,此举能够即刻使溶液中的单体(即最初形态的物质)浓度超越饱和点,促使它们快速集结形成核心,随后步入生长阶段。通常而言,钙钛矿量子点的制备过程涉及在高温条件下,迅速地将油酸铯倾注进融合了 PbX_2 、油酸(OA)及油胺(OAm)的十八烯溶剂里。在此过程中,OA 会与量子点表层的铅原子发生螯合作用,而 OAm 则与表面的卤素原子产生交互影响^[19]。近期,Zou^[20]等人采纳了热注射技术来制取 CsPbI_3 量子点。采用热注射技术制备的钙钛矿量子点,其颗粒尺寸更加均匀,缺陷数量也显著降低。图 1-2 生动描绘了热注入合成法的详细步骤。具体而言,是将富含前驱体 a 位阳离子的溶液迅速倾注至三颈烧瓶内,随后在特定温度下,与已溶解的金属卤化物及配体(常见为油酸与油胺)共同置于高沸点溶剂(多为十八烯)中保持稳定。经过一段时间的反应后,三颈烧瓶内的混合物需经历迅速冷却的步骤(常用冰浴法),以此遏制晶体的进一步生长。随后,反应体系中的过量的配体被抗溶剂冲走^[20],成功制备出 PL 值卓越的钙钛矿量子点。

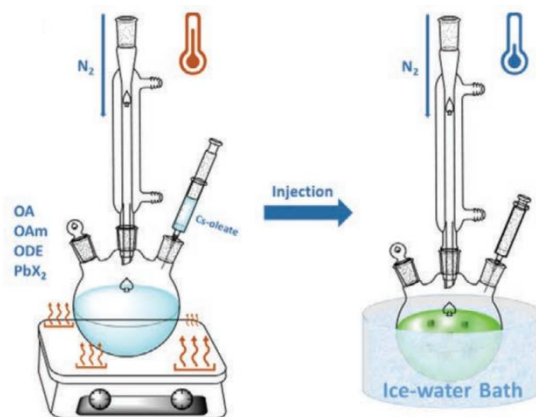
Fig. 1-2. Hot-injection synthesis method.^[21]

图 1-2.常用的热注射合成法

以往的热注入技术，其核心在于同步引入 B 离子与 X 离子构成金属卤化物，这一过程中难免存在化学计量控制的难题。为了进一步提升钙钛矿量子点的品质，Dutta^[22]等人开创性地运用了一种热注射三前驱体合成策略，此策略能精准调控化学计量比例。他们预先将等摩尔的 Cs 前驱体与铅前驱体注入反应系统中，并在惰性气体环境中维持一段时间。在高温条件(一般为 220 – 260 °C 之间)下，引入过量的烷基卤化铵物质，用以封装卤素与铵离子，随后在短短 5 min 内，令其于室温环境中冷却结晶，从而制得缺陷较少的钙钛矿量子点。鉴于此成果，该热注入技术彰显了广泛的适用性、操作迅速及效率卓越的优势。通过精细调控反应时长、温度及注入速度等变量，成功合成了高品质的量子点材料。然而，如何精准掌控注入流程，成为了亟待解决的关键问题，否则将面临诸如重现性能不佳等一系列不确定性的挑战。

(2)为了避免上述问题，研究者提出了一种非注入加热方法，即溶剂热法。溶剂热法(Hydrothermal Method)是一种常用于合成无机材料和纳米材料的化学合成方法。该技术手段巧妙地运用了高温高压环境下的溶剂(普遍选用水或其他适宜溶剂)充当反应媒介。在密闭的反应釜内对溶剂进行加热，促使反应物在特定的温压条件下发生化学反应，进而生成所需的目标材料。其具体操作流程涵盖以下几个关键环节：首先，向反应体系中投入前驱体材料，如金属硝酸盐、醋酸盐、卤化物等；接着，在高温条件下，将反应釜密封并进行一次性的锅式反应，此阶段属于成核生长的关键时期；最后，反应结束后，通过沉淀、过滤以及离心分离等步骤，获取到最终的目标产物。遵循 LaMer 模型，加热流程可细致划分

为四大阶段，图示 1-3 明晰：单体种类的孕育与累积 (I)、晶核的萌芽(II)、沉积的茁壮成长(III)及 Ostwald 熟化过程(IV)。在初始阶段，前驱体经高温洗礼，分解蜕变，孕育出新颖的单体种类。一旦累积的单体浓度逼近饱和阈值却尚未触及及其界(即处于不饱和状态)，单体开始爆炸并成核 (II 阶段)。随后，单体种类迅速被消耗殆尽，其浓度滑落至不饱和之下，标志着成核阶段的圆满落幕。此刻，溶液里残余的单体会在单核细胞的周遭沉积下来，标志着晶体生长阶段(III 阶段)的开启。随着反应的逐步推进，单体溶解与沉积之间达成了一种微妙的动态均衡，进而迈入热力学所主导的 Ostwald 熟化阶段 (IV 阶段)^[23]。在此阶段，相较于那些微小的单体颗粒逐渐消逝，那些具有更高稳定性的大颗粒反而更容易重新沉积，并彼此联结，最终演化成大尺寸的量子点。故而，合理调控反应时长显得尤为重要，以免出现分散过度或体积膨胀等不良现象。相较于热注入法，溶剂热法同样是一个受温度调控的裂解与成长历程，需要在成核期与生长期之间找到一个恰当的平衡点。然而，溶剂热法首选经过成核阶段，随后步入生长期，这一流程巧妙地绕开了共存与竞争这两个繁琐环节^[23-25]。

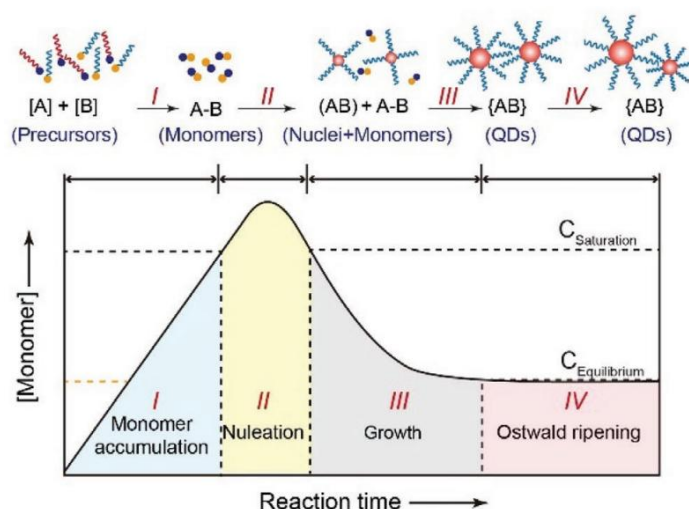


Fig. 1-3. Schematic of LaMer and Dinegar's model of monodisperse colloid synthesis, described by the concentration of precursors over time and the regimes of nucleation, growth, and ripening^[24,26]

图 1-3. LaMer 和 Dinegar 的单分散胶体合成模型示意图，由前体浓度随时间的变化和成核机制描述

1.2.2 一维钙钛矿的合成

一维钙钛矿材料(1D Perovskite Materials)是指在两个维度上具有局部有序性，

但在一个维度上(通常是沿着晶体轴方向)具有长程有序的排列,类似于由钙钛矿结构单元组成的线性链或纤维状排列。由于材料的尺寸限制在一个维度上,一维钙钛矿材料通常表现出量子限制效应。这意味着材料的电子和光学性质会受到尺寸限制的显著影响。例如,电子和空穴可能沿着链状结构进行迁移,导致独特的电子传输行为。一维钙钛矿材料通常具有良好的光电性能,尤其在太阳能电池、发光二极管、光电探测器等领域表现出极高的效率。它们的光学吸收、光致发光和载流子迁移率等性能在纳米尺度下常常得到显著提升。主要介绍共沉淀法合成一维钙钛矿材料。

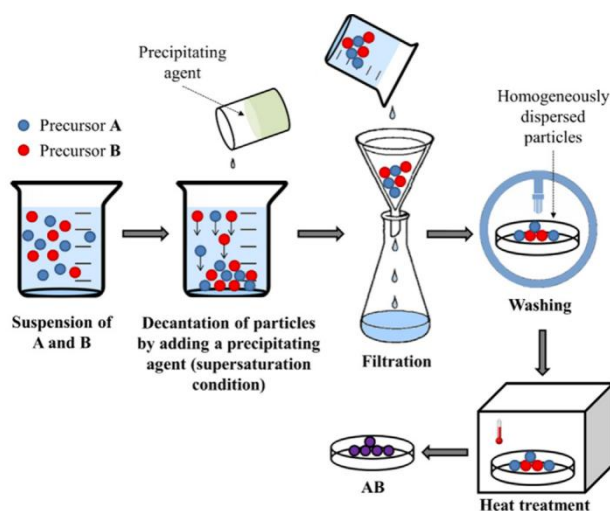


Fig. 1-4. General schematic of the co-precipitation method^[30]

图 1-4.共沉淀法的示意图

共沉淀技术依赖于过饱和环境,它要求将富含可溶性金属阳离子的溶液与另一种被称作沉淀剂的溶液进行交融混合。此技术的通用原理图参见图示 1-4。Cushy^[27]等人认为,需要控制共沉淀化学反应中的重要参数,如温度、混合速率、pH 值和浓度,以达到期望的物理性质(即形态和粒径分布)。共沉淀法的发现一般是用来制备具有良好均匀性和纯度的钙钛矿。这是由于在化学反应过程中的精细控制,是获得不缺乏金属阳离子的化合物所必需的^[28,29]。当前已采纳共沉淀技术,借助金属水合物先驱物来制备 $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Co}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_3$ (简称 LSCF),此过程中采用氢氧化钾充当沉淀媒介。在广泛的 pH 值范畴内,氢氧化铈展现出较低的溶解特性,这一点凸显了氢氧化铈的关键作用,使得在洗涤流程中铈元素不易被纳入钙钛矿的构造之中。此方法对于合成 LSCF 以及诸如球形 NdFeO_3 纳米晶等纳米构造材料而言,颇具吸引力。然而,这种方法缺乏整体优化性,这可以归因于在

洗涤步骤中所需的精细控制^[30-34]。

1.2.3 二维钙钛矿的合成

二维钙钛矿材料(2D Perovskite Materials)是指钙钛矿结构的一种形式。在二维钙钛矿材料中, 钙钛矿结构单元(ABX_3)通常排列成单层或多层的结构, 而每一层的厚度通常在纳米级别。钙钛矿的 ABX_3 单元会沿着一个方向排列, 形成二维层状结构。这种层状结构的形成, 通常会让材料具有良好的光学和电学性质。同时在二维钙钛矿中, 层与层之间的结合通常通过较弱的范德华力或离子键连接。因此, 二维钙钛矿材料往往具有较强的层间滑移性和柔性, 这使得它们在一些应用中表现出优异的可调性和稳定性。由于二维结构的尺寸限制, 二维钙钛矿材料也可以表现出显著的量子限制效应。由于电子和空穴的运动受限, 材料的带隙通常较大, 这对它们在光电器件中的应用具有重要意义。由于层状结构的特殊性, 二维钙钛矿材料通常具有优异的光电性能, 包括较高的光吸收、较强的光致发光和较好的载流子迁移率。这使得它们在太阳能电池、发光二极管、光电探测器等应用中具有很大的潜力。物理气相沉积(PVD)、化学气相沉积(CVD)是钙钛矿合成方法中最常用的薄膜沉积技术。

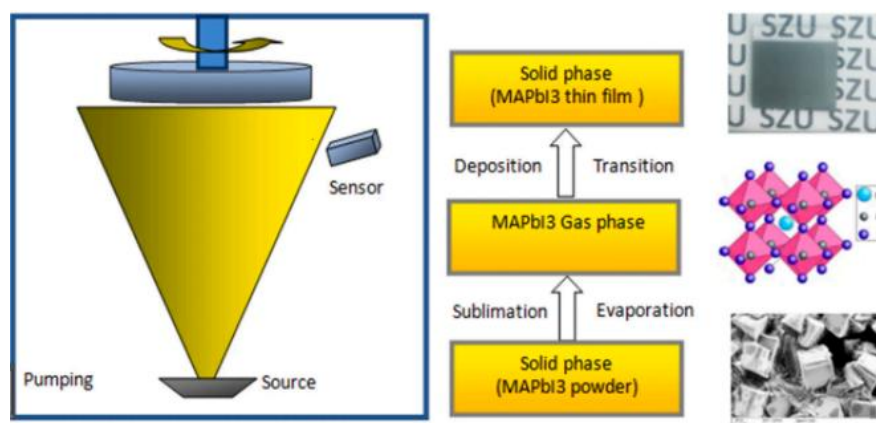


Fig. 1-5. Single-source physical vapour-deposition process of the perovskite $MAPbI_3$ thin film^[38]

Fig 1-5. 钙钛矿 $MAPbI_3$ 薄膜的单源物理气相沉积工艺

物理气相沉积(PVD)是一种通用技术, 包括从固体或液体源中物理去除单个原子或小团簇, 然后将其以薄膜的形式沉积在固体基底上(图 1-5)。常见的 PVD 技术包括蒸发、激光烧蚀、真空电弧沉积和溅射等^[35]。PVD 在一个真空室中工作, 在那里材料从源材料蒸发并凝结到基板上, 形成一层薄膜。由 Liu^[36]等人进行的研究率先使用 PVD 制造钙钛矿薄膜。科学家采用双源共蒸发法, 以甲基碘

化铵(MAI)为有机源,以氯化铅为无机源,制造了 $\text{MAPbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ 钙钛矿薄膜。所得到的薄膜具有正交晶结构,与自旋涂层生成的薄膜相同。然而,PVD生产的薄膜密度更大,质量均匀。Ono^[37]等人专注于使用PVD制造的大面积半透明钙钛矿薄膜。该方法允许沉积超薄钙钛矿层($\sim 50\text{ nm}$),这是旋转涂层技术的问题。这些例子说明了PVD在钙钛矿合成技术中的大规模商业应用的前景^[36,37]。

化学气相沉积(CVD)通常用于生产半导体材料的薄膜,包括钙钛矿材料(图1-6)。在CVD中,气相前驱体被送到一个反应室,在那里它们进行化学反应,在底物上产生固体涂层。该过程通常需要反应物的蒸发,这些反应物通过气体流输送到反应器中。反应物在底物上进行表面扩散、成核和化学反应形成薄膜,而任何未反应的材料都从腔室中移除。Fan^[39,40]等人披露了一种沉积 MAPbI_3 和 $\text{MAPbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ 钙钛矿的一步CVD方法。无机前体(碘化铅或氯化铅)和有机前体(MAI)根据其升华温度被放置在不同的温度区域。一种保护气,通常是氩气,辅助化学反应。合成的薄膜表现出较大的晶粒尺寸($>1\text{ }\mu\text{m}$)和较长的载流子寿命。这项工作证明了CVD在制造具有控制晶粒生长的高质量薄膜方面的潜力^[39,40]。

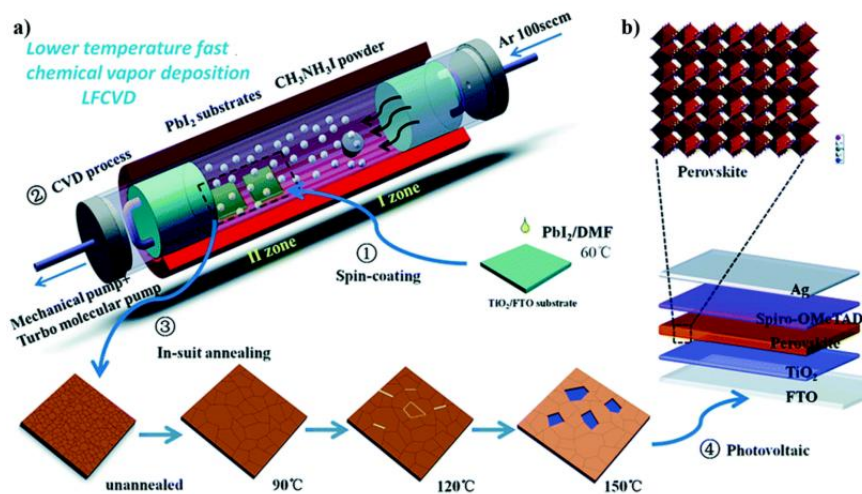


Fig. 1-6. Chemical vapour deposition process for perovskite solar cell^[41]

图 1-6. 钙钛矿太阳能电池的化学气相沉积工艺

1.3 钙钛矿纳米材料的应用

过去十年间,凭借卓越的光电性能——诸如出色的载流子迁移速率与较长的载流子扩散距离,以及优异的光学特质,比如强大的光吸收效能与可调控的带隙,特别是得益于其在非真空环境下简便且经济高效的合成路径,钙钛矿材料已然崛起为光电应用领域的一颗璀璨新星。截至目前,钙钛矿已在太阳能电池、光激发

激光器、发光二极管以及光电探测器等多种光电元件中获得了广泛采纳与应用。

1.3.1 太阳能电池

近年来,由于其环保和可持续的优点,许多研究都集中于发展高效和低成本的光伏技术。钙钛矿太阳能电池作为一种新兴的光伏技术,因其器件效率高、制造工艺简单而备受广泛关注^[42-45]。甲基铵碘化铅(MAPbI₃)是有机-无机金属卤化物钙钛矿的代表,在不同温度下具有三种稳定相,即正方相、四方相和立方相。在室温下,稳定相为四方相。当温度升高到 55 °C 以上时,由正方相向立方相发生可逆相变^[46-53]。相变的存在表明基于 MAPbI₃ 在阳光照射下的稳定性可能是一个挑战。同时,由于其结晶能低,MAPbI₃ 在紫外线下不稳定,并且由于有机阳离子的吸水性,它对水分也非常敏感。考虑到稳定性问题,另一种钙钛矿材料,如碘化铅甲酰胺钙钛矿(FAPbI₃),由于提高了光稳定性和热稳定性,已被开发为一种很有前途的替代候选材料。钙钛矿面临的一个主要挑战是控制相变,并在室温下维持更稳定的 FAPbI₃ 相。因此,对晶体结构及其稳定性的控制对提高器件的效率和使用寿命具有重要意义。近年来,无机金属卤化物钙钛矿材料,如 CsPbI₃ 和 CsPbBr₃ 被认为具有更优越的光稳定性和热稳定性的优点。例如,前人报道的一种完整的无机钙钛矿结构,用 Cs 取代有机阳离子形成的 CsPbBr₃ 与 MAPbBr₃ 相比,其长期稳定性增强。此后,无机 Cs 阳离子与有机阳离子(MA⁺或 FA⁺)的掺入可以大大提高杂化钙钛矿材料的结构稳定性和热稳定性,引起了人们的极大兴趣^[54-65]。

因为钙钛矿太阳能电池已成为光伏领域的研究热点。自 2012 年首次报道具有 10 % 效率的固态钙钛矿太阳能电池以来,该领域的出版物数量迅速增加,报告的效率也迅速提高。根据 NREL 认证的记录效率现在超过了 22 %,如图 1-7 所示。可以观察到,根据记录认证效率,钙钛矿太阳能电池(记录效率为 22.1 %)已经优于一些成熟的技术,如非晶硅(13.6 %)、薄膜和多晶硅(分别为 21.2 %和 21.3 %),它们与 CdTe (22.1 %)和 CIGS (22.3 %)电池相当。尽管钙钛矿太阳能电池的效率取得了快速进展,但人们一直担心可能影响这些设备的测量精度和实际应用的问题,即滞后性、稳定性、放大性(大面积设备),以及可能与使用铅基活性材料有关的环境影响。因此,在全无机无铅组件上开发高性能钙钛矿太阳能电池迫在眉睫,使其具有优良的功能和环境友好的优点,解决钙钛矿材料的降解和

不稳定, 消除大规模制备的结构缺陷等缺点^[66,67]。

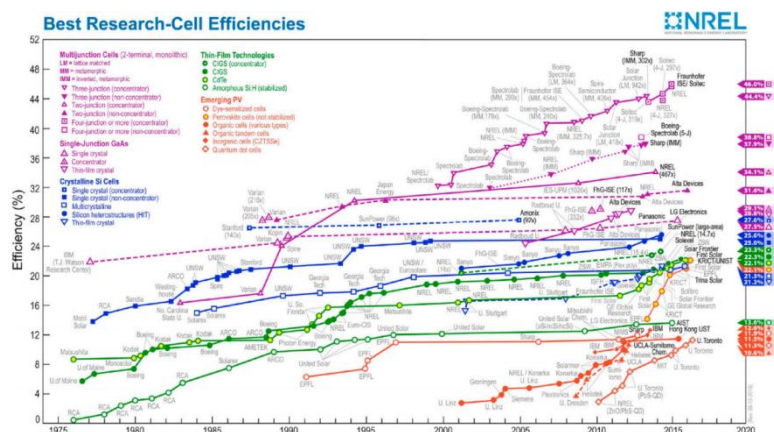


Fig. 1-7. Efficiency chart of different solar cell technologies^[66,67].

图 1-7. 不同太阳能电池技术的效率图表

1.3.2 发光二极管

目前, 显示技术已成为技术发展和人类日常生活不可缺少的部分之一。一种高效的显示技术不仅可以完成信息的传播, 还可以节省电能, 减轻能源危机。由于发光二极管具有体积小、寿命长、节能、环保友好等优点, 目前在显示技术中得到了广泛的应用^[68-70]。发光二极管是一种可以将电能转化为光能的半导体器件。器件结构主要由阳极、阴极、发射层、孔传输层和电子传输层组成。根据发射层的材料, 传统发光二极管分为 III-V 族半导体材料发光二极管、有机发光二极管和量子点发光二极管^[71-76]。在过去的几十年里, 传统发光二极管取得了很大的进步, 并且取得了商业化生产。然而, 由于传统发射层的制备通常需要复杂的制造技术和高成本, 寻找新型发射材料来进一步促进发光二极管的发展是迫切和必要的。由于具有优秀性能的钙钛矿材料具有可处理性、长载流子扩散长度、高载流子迁移率、低缺陷密度、可调带隙、颜色纯度高、高光致发光量子产率等优点, 因此被广泛用作制造发光二极管的发射层材料^[77-81]。特别是二维钙钛矿材料由于其优越的光学性能和抗水、热和光照的优异稳定性, 在发光二极管的应用中得到了广泛的研究^[82]。近年来, 二维钙钛矿发光二极管得到了快速的发展。2016 年, Lee 等制备二维钙钛矿 $\text{PEA}_2\text{M}_{n-1}\text{Pb}_n\text{Br}_{3n+1}$ 薄膜, 通过旋转钙钛矿前体溶液 MAPbBr_3 和 $(\text{PEA})_2\text{PbBr}_4$ 在衬底上, 然后他们首先采用它制造二维钙钛矿^[83]。二维钙钛矿薄膜的表面分布均匀, 没有针孔, 这表明二维发光二极管可能具有增

强的发光特性，电分流路径减少，激子具有更强的空间约束。然而，由于二维钙钛矿中存在严重的缺陷复合和俄歇复合，二维发光二极管的外部量子效率(EQE)和最大亮度分别被限制。为了进一步提高准二维发光二极管的性能，人们提出了许多如图 1-8 所示有效的策略，包括缺陷钝化，阳离子工程，配体工程，维数工程和抑制相分离等[84]。

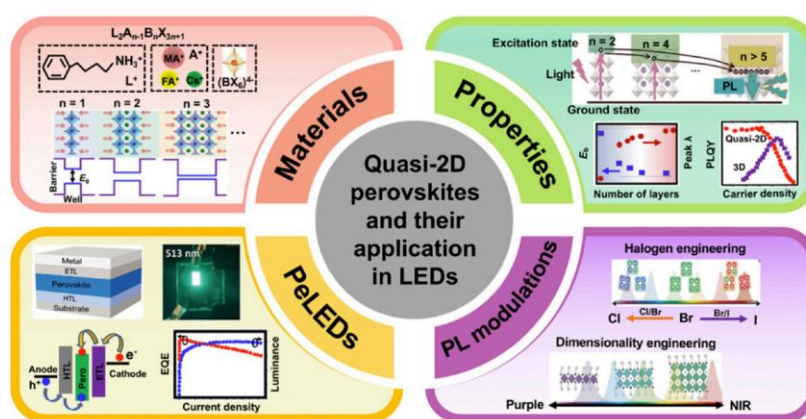


Fig. 1-8. Effective strategies for improving the performance of light-emitting diodes[84]

图 1-8. 提高发光二极管性能的有效策略

(1) 缺陷钝化：缺陷钝化(Defect Passivation)是指通过某种方法或技术减少材料表面或界面上缺陷的活性，防止这些缺陷对材料性能产生不利影响的过程。缺陷在半导体、金属、陶瓷等材料中普遍存在，通常会导致材料的电学、光学、机械等性质的劣化。缺陷钝化通过掩盖或“钝化”这些缺陷的影响，提高材料的稳定性和性能。由于在钙钛矿的合成过程中容易产生缺陷，而能级缺陷可以通过形成非辐射复合中心来显著降低钙钛矿的高光致发光量子产率，因此降低缺陷密度是降低提高发光二极管性能的有效方法。例如，准备了一个二维钙钛矿 $\text{PEA}_2(\text{FAPbBr}_3)_{n-1}\text{PbBr}_4$ 薄膜通过旋转钙钛矿前体溶液 FABr 、 MACl 、 PbBr_2 为衬底，然后他们证明了三辛基磷酸可以通过三辛基磷酸分子和钙钛矿之间的化学相互作用实现表面缺陷钝化[85]。经三辛基磷酸处理后，钙钛矿薄膜的高光致发光量子产率值增加，平均光致发光(PL)寿命提高，这是当时报道的发光二极管的最好效率[84]。

(2) 阳离子工程：阳离子工程(Cation Engineering)是指通过控制材料中阳离子的类型、浓度、分布和相互作用等方式，调节材料的性能和功能的一种技术手段。在材料科学中，尤其是固态化学、半导体材料、光电材料等领域，阳离子的

工程化调控被广泛应用。阳离子工程的关键在于利用阳离子的不同化学性质来设计和优化材料的结构与性能。例如，通过改变材料中阳离子的种类或比例，可以显著改变材料的电导率、磁性、光学性质或催化活性等。所以阳离子工程能够调节二维钙钛矿的发射特性，促进二维发光二极管的性能。例如，通过将 PEABr 、 RbBr 、 CsBr 和 PbBr_2 的钙钛矿前驱体溶液旋转涂覆在衬底上，制备了一种铷 (Rb) 掺杂的二维钙钛矿 $\text{PEA}_2(\text{Rb}_{0.6}\text{Cs}_{0.4})_2\text{Pb}_3\text{Br}_{10}$ 薄膜。实验结果表明，加入 Rb^{2+} 后，不仅可以提高光致发光量子产率值，还可以提高二维钙钛矿的稳定性。采用 RbBr 处理方法实现了钙钛矿薄膜的表面缺陷钝化。结果是二维发光二极管的外部量子效率和寿命分别提高^[86]。

(3) 配体工程：配体工程(**Ligand Engineering**)是指通过设计和调控配体的种类、结构、配位模式及其与金属中心的相互作用来优化材料或催化剂的性能的一种技术。配体是指与金属或其他中心元素形成配位键的分子或离子，通常含有供电子的原子(如氧、氮、硫等)，这些原子能够与金属离子相结合，形成配位化合物。通过精确控制配体的结构和性质，可以调节金属中心的电子密度，从而影响材料的化学、物理和催化特性。通过将 PEABr 、 NPABr_2 、 CsBr 和 PbBr_2 的钙钛矿前驱体溶液自旋涂在衬底上，制备了双配体二维钙钛矿 $(\text{PEA/NPA})_2\text{Cs}_{n-1}\text{Pb}_n\text{Br}_{3n+1}$ 薄膜。因为 PEA 配体可以显著增加高光致发光量子产率和 NPA 配体可以抑制的低增长 n ($n = 1$) 和高增长 n ($n = \infty$) 阶段的二维钙钛矿，外部量子效率和荧光寿命分别由于两个配体的协同效应进行提高^[87]。

(4) 维数工程：维数工程(**Dimensional Engineering**)是指通过调控材料或系统的维度(即物理尺寸或空间结构)来优化其性能和功能的技术。在纳米技术、材料科学、量子力学等领域，维数工程通常涉及在不同的空间尺度(如零维、二维、三维等)下设计和合成材料，以实现特定的物理、化学或电子性能。其中维数工程的核心思想是，材料的维度(如零维粒子、二维薄膜或纳米片、三维块体等)对其性质有显著的影响。通过改变材料的维度，可以调节其光学、电学、力学等特性，甚至是调控其量子效应。由于二维钙钛矿的多相作用会导致非辐射复合损耗和发射加宽现象，维数工程可以提高二维发光二极管的性能。例如，将二维钙钛矿 $\text{PEA}_2\text{Cs}_{1.6}\text{MA}_{0.4}\text{Pb}_3\text{Br}_{10}$ 薄膜通过 PbBr_2 、 CsBr 、 MABr 和 PEABr 涂在基底上，然后提出使用双功能分子添加剂三-4-氟苯基氧化膦(TFPPO)，可以同时控制量

子阱分布,实现二维钙钛矿的表面钝化。这使得制备的二维发光二极管具有良好的外部量子效率和寿命,表明与之前报道的二维发光二极管相比,其工作稳定性显著增强^[88]。

(5) 抑制相分离:抑制相分离(Suppression of Phase Separation)是指通过各种手段防止或延缓材料或系统中不同组分之间发生相分离的过程。相分离是指在多组分体系中,由于热力学驱动,系统中的不同组分会自发地分布在不同的相中,形成不均匀的结构。虽然相分离在某些情况下是有益的(如在某些聚合物或合金中),但在许多应用中,特别是在高性能材料或纳米材料的制备过程中,过度的相分离通常会导致性能的下降或不稳定性,因此需要采取措施进行抑制。抑制二维钙钛矿的相分离也有利于提高二维发光二极管的性能,因为钙钛矿层与有机相(配体)之间严重的相分离现象可以降低介电约束效应,并引入非辐射复合通道。例如,添加有机分子 16 -六氧环十八烷可以抑制二维钙钛矿($\text{PEA}_2\text{Cs}_{n-1}\text{Pb}_n\text{Br}_{3n+1}$)有机相的结晶,防止相分离。实验结果表明,在加入有机分子后,准二维钙钛矿的介电约束效应和激子结合能均有所增加。在添加后,高光致发光量子产率和 PL 寿命也有所增加。因此,制备的二维发光二极管的外部量子效率达到了惊人的增长^[89]。

迄今为止,近红外(NIR)二维发光二极管的含量最高。然而,尽管发光二极管在过去的几年中取得了令人印象深刻的发展,但仍然需要进一步提高发光二极管的外部量子效率、最大亮度和寿命来实现其商业生产^[88,90-92]。

1.3.3 光电探测器

(1) 光电探测器(PD)的概述

光电探测器是一种可以将光信号转换为电信号的有效设备,已广泛应用于光通信、光电成像、生物分析和可穿戴电子学等光电探测器已被广泛地应用于许多领域,光电器件中占有重要地位。目前,大多数商用光电探测器采用硅基半导体材料和其他无机半导体材料,如磷化镓、硫化铅等。然而,随着对高效能、低成本、检测范围广的需求不断增长,在真空条件下复杂而昂贵的制造工艺是上述商业产品进一步发展的棘手问题。所以开发宽带高光响应自供电光电探测器的需求越来越高。基于这个原因,不同的异质结提出了结合两种不同的半导体材料,作为光伏效应可以很容易地创建在他们由于强大的接口领域,有利于在没有外部电

源的情况中获得在室温下自主光电检测,然后显示出巨大的潜力在下一代光电器件的建设。然而,由于只有一个光电转换源,能源效率通常非常低和昂贵,这极大地影响了它们的广泛应用。因此,开发能够同时从不同来源获得能源利用的新型多功能 PD 具有很高的要求。

(2) 光电探测器性能参数

为了定量分析和比较类似类别的器件,研究人员通常使用几个参数来测量 PD 的性能,其定义如下:

(a) 光电流密度: J (光电流密度)和 J_d (暗电流密度), 电流是 PD 的关键参数之一, 与噪声有关, 可能会显著消耗功率并增加信号的复杂性, 光生电流密度 J_{ph} 的计算公式为: $J_{ph} = J - J_d$ (其中 J 和 J_d 分别表示有和没有光照明的电流)。

(b) 外量子效率(EQE): 也称为入射光子到电流效率(IPCE), 表示为被收集的载流子量(N_c)与入射光子(N_i)的比例。计算公式如下所示:

$$EQE = \frac{N_c}{N_i} = \frac{hc}{q\lambda} \cdot R$$

其中, h 为普朗克常数, c 为光速, e 为电子电荷, λ 为入射光的波长。

(c) 响应率(R): 其描述为输出信号(电流或电压)与输入功率的比值, 表示为:

$$R = \frac{EQE \times q \times \lambda}{hc}$$

其中 q 为基本电子电荷, λ 为波长, h 为普朗克常数, c 为光速。响应率单位为 AW^{-1} 或 VW^{-1} 。响应率通常用来强调在某一波长处达到的最大值, 也可以表征光谱响应。

(d) 噪声: 噪声是检测器最基本的限制, 因此有必要描述噪声水平。主要类型可以描述为散粒噪声、热噪声和 $1/f$ 噪声(或闪烁噪声)。散粒噪声电流($i_{n,s}$)是由传输时间的分布和载流子被热激发的随机性引起的, 由以下公式计算:

$$i_{n,s} = \sqrt{2eIB}$$

其中 e 为元素电荷, I 为暗电流, B 为噪声测量带宽。热噪声电流($i_{n,t}$)来自于导体中电子的连续随机运动, 由:

$$i_{n,t} = \sqrt{\frac{4K_BTB}{R}}$$

其中, k_B 为玻尔兹曼常数, T 为温度, R 为器件的电阻。当调制频率(f)较低时,

就会产生 $1/f$ 噪声，并且可以通过在高频下操作设备来降低，通常超过 1000 Hz。总噪声可以表示为：

$$i_{noise} = \sqrt{(i_{1/f})^2 + (i_{n,s})^2 + (i_{n,t})^2}$$

(e) 噪声等效功率(NEP)：定义为光信号达到信噪比一致所需的输入功率，反映器件所处的最低光强能够从总噪音中识别。NEP 由给定的方程：

$$NEP = \frac{i_n}{R_\lambda}$$

其中 i_n 表示当前噪声， R_λ 表示响应率，NEP 的单位为 $WHz^{-1/2}$ 。

(f) 检测率：用于测量 PD 识别弱光信号的能力，它被定义为 NEP 的反转。为了比较不同活性区域的 PD，提出了特异性检测率(D^*)，其表示为：

$$D^* = \frac{\sqrt{AB}}{NEP}$$

其中，A 为设备面积，单位为 $cmHz^{1/2} W^{-1}$ 。

(g) 响应速度(T)：它决定了 PD 对快速变化的光信号的响应速度。一种方法是应用瞬态光电流方法来测量响应时间。上升时间(t_{rise})和衰减时间(t_{decay})表示最大值的 10 % 到 90 % 之间的持续时间。另一种是测量 3 dB 的带宽，作为在连续光照下响应率下降到 0.5 倍时的频率，用如下式表示：

$$f_{-3dB}^{-2} = \left(\frac{3.5}{2\pi t_{tr}} \right)^{-2} + \left(\frac{1}{2\pi RC} \right)^{-2}$$

其中 t_{tr} 为载流子传输时间，RC-time 为电路的电阻-电容时间常数。带宽的单位是 $Hz^{[93]}$ 。

(3) 钙钛矿在光电探测领域的优势

钙钛矿材料作为优异的半导体材料，近年来为下一代光电器件开辟了广阔的思路。钙钛矿材料结构的一般公式为 ABX_3 ，其中 A^+ 通常为一价阳离子($CH_3NH_3^+$ 、 MA^+ 、 FA^+ 、 Cs^+ 等)， B^{2+} 是一种二价金属阳离子(Pb^{2+} 、 Sn^{2+} 等)，而 X^- 是一种单价卤化物阴离子(Cl^- 、 Br^- 、 I^- 等)。钙钛矿材料的独特结构具有优良的光电性能，如载流子迁移率和光吸收系数高、载流子扩散长度长、激子结合能低、柔性和可调带隙等。金属卤化物混合钙钛矿在光伏发电中的最初成功应用是在太阳能电池中。2009 年，将甲胺有机分子引入钙钛矿结构中，合成 $CH_3NH_3PbI_3$ 钙钛矿材料，制成光伏器件，实现了 3.8 % 的光电转换效率。在短短几年内，钙钛矿在光伏领

域取得了突破，目前已实现了 25.5 % 的光电转换效率^[94-99]。除了在太阳能电池方面取得了巨大的成功外，另外钙钛矿材料在光电探测器、发光二极管、气体传感器和激光器等光电器件领域也得到了积极的发展。光电探测器的工作原理是基于半导体材料的光电效应，主要包括三个过程：(i) 在光照下产生，(ii) 载流子扩散或漂移形成电流，(iii) 光电流被外部电路收集和利用。目前，光电探测器成熟的商业材料大多是无机半导体，例如，硅可以用于可见光对近红外波段的响应，氮化镓可以检测紫外波段，InGaAs 在近红外范围内具有良好的反馈等。虽然这些商用光电探测器的相关技术已经成熟，但在未来的智能应用前景中仍存在一些有待解决的问题。例如，获得较大的光电响应需要较厚的材料膜，而该光电响应材料不适合柔性可折叠器件，制造过程需要成本昂贵、能耗高等等^[100-103]。钙钛矿材料独特而优异的光电性能使研究人员意识到其在光电探测领域的巨大潜力。近年来，基于钙钛矿材料的光电探测器得到了快速发展。目前，基于钙钛矿的光电探测器的最佳光响应率 (R) 超过 10^9 A W^{-1} ，检测比(D^*)超过 10^{16} Jones ，最快响应时间约为 1 ns。这已经达到了商用硅基光电探测器的性能。更重要的是，钙钛矿材料的多样性和制备方法的灵活性使其成为光电探测器应用的理想选择^[104-107]。

1.4 本论文的选题背景与意义

随着煤炭、石油、水资源及放射性物质等传统不可再生能源的日渐枯竭，对可再生能源的需求空前高涨。风能、生物能、地热能与太阳能构成了可再生能源的多元化宝库，而在这些能源中，太阳能凭借其作为全球范围内持续不断的直接辐射源，展现出了尤为卓越的地位。接着，光伏技术被巧妙运用，可将太阳能有效转化为电能，在此过程中，钙钛矿材料脱颖而出，被誉为最具潜力的光伏应用材料之一。近年来，钙钛矿结构的构思与制备已成为光催化、燃料电池及光伏等诸多领域中的一股蓬勃发展的潮流。

全无机金属钙钛矿材料在热稳定性、湿气耐受性和光稳定性等方面都表现出明显的优势，因此在极端环境下的光电探测应用中更具竞争力。相较于有机-无机杂化钙钛矿材料，全无机金属钙钛矿在这些方面表现更为出色，使其在极端环境下的应用更加可靠。此外，全无机金属钙钛矿的载流子迁移率远高于许多传统半导体材料，能够有效减小电子复合损失，提高器件的响应速度和灵敏度^[4-7]。全无机金属钙钛矿在光电探测器中的应用尤其突出，已被成功用于紫外光探测器、

可见光探测器和近红外探测器等多个领域。由于全无机金属钙钛矿材料通常表现出更高的稳定性，它们在实际应用中表现出了比有机-无机复合钙钛矿更长的使用寿命和更强的环境适应性。然而，在光电探测领域中，全无机金属钙钛矿材料的运用尚需跨越重重难关。首要问题在于，尽管全无机金属钙钛矿相较于有机-无机钙钛矿，在热稳定性和环境适应性上更胜一筹，但其光稳定性却仍需大幅提升，特别是在经历长时间高强度光照的情况下，其稳定性表现更是亟待加强。其次，全无机钙钛矿材料的合成工艺和大规模生产仍面临一些技术瓶颈，需要进一步优化材料的可控性和均匀性。此外，全无机金属钙钛矿中使用的铅元素虽然可以有效提高材料的光电性能，但其潜在的环境危害性也是一个不可忽视的问题，如何开发低铅或无铅的钙钛矿材料，仍然是一个重要的研究方向。通过进一步提高材料的稳定性、降低生产成本并优化器件结构，钙钛矿材料有望在未来的光电探测、成像技术、环境监测、以及智能传感等多个应用领域中占据一席之地。

以往，钙钛矿结构的设计往往围绕铅(Pb)元素展开。数年间，铅基钙钛矿材料在光伏领域的运用显著提升了功率转换效率，从最初的 3.8 % 跃升至 22.7 %。此外，这类材料还具备低激子结合能、缺陷容忍度高、电子与空穴有效质量均衡、直接带隙适宜、光学吸收系数大以及光电性能优异等特点。尽管这些铅基钙钛矿材料有许多优点，但它们在光、热和水分的存在下存在一定的毒性问题和不稳定性。这阻碍了含铅钙钛矿的商业化发展。因为金属卤化物钙钛矿纳米晶体具有高吸收系数、低导带、准量子阱结构、长扩散长度、高光学增益、简便、低成本的制备工艺等优点，所以无机金属钙钛矿纳米晶体备受广泛光电器件的关注。令人遗憾的是，与全无机钙钛矿相比，有机-无机杂化钙钛矿光电探测器表现出较差的环境稳定性和寿命短。尽管卤化铅钙钛矿的光电探测器具有非常高的性能，比检测率为 10^{15} Jones，为各种应用提供了高潜力。然而，有毒的 Pb 成分将限制其相应的应用和商业化。因此，在全无机无铅组件上开发高性能钙钛矿光电探测器迫在眉睫，使其具有优良的功能和环境友好的优点，同时限制毒性、灵活性差、制造加工复杂、工作条件限制等内在缺点^[108]。

(1) 铋(Bi)卤化钙钛矿是一种很有前途的全无机金属卤化钙钛矿，毒性较小，与铅基钙钛矿相比，铋(III)基钙钛矿具有更好的空气稳定性，具有相似的离子半径和光生载流子密度^[109-111]。因此，它将成为有前途的替代品。其中， $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$

是一种间接带隙半导体，带隙能量约为 1.9–2.75 eV，在可见区域具有良好的敏感性^[112,113]。但是，由于其激子结合能高，不利于光载流子的迁移率和收集，因此通常不易实现宽带响应。此外，作为光电探测器的 $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ 钙钛矿由于层状空位晶体结构，往往表现出较慢的载流子迁移率和相对较弱的响应率，这限制了相应的后续发展和技术应用目前^[113,114]。为了弥补缺点但不改变 $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ 的优点，设计光电探测器的结构将是一个客观和有益的方式来充分利用其潜在的属性和功能，提供了一个有前途的途径来扩大光谱响应范围，引入增强设备属性，甚至带来一些新的功能。事实上， $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ 与光敏材料的集成已被报道为一种能够有效地进行紫外多光谱成像的异质结构光电探测器。金纳米粒子被认为是异质结构中最合适的贵金属纳米材料，这是因为金纳米粒子能够向邻近的半导体材料注入热载流子，并且在表面等离子体共振(SPR)效应的作用下，金纳米粒子能够吸收可见光和近红外区域的光^[115-118]。在本研究中，通过改良的胶体合成路线，设计并制备六边形 $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_9/\text{Au}$ 纳米复合异质结构。制备了一种垂直结构光电探测器，实现正光电导向负光电导的转变。

(2) 铅卤化钙钛矿虽然具有高的光致发光量子产量、尖锐的发射峰和易于调节的带隙等特殊特性,由于其不稳定性以及铅对环境和健康的危害，仍存在局限性。这些材料当暴露于潮湿空气、热、光和极性溶剂中时容易降解。人们正在努力用毒性较小的元素取代铅，以制造更安全的钙钛矿。最近研究进展表明，用锡(Sn)、铋(Bi)、锑(Sb)、锗(Ge)、铜(Cu)和锌(Zn)等替代元素可以减轻这些担忧。近年来，铜基钙钛矿因其高效、低毒性、可承受性和稳定性而受到关注。 CsCu_2Br_3 作为一种稳定的无铅钙钛矿的光敏应用具有足够的前景。硫族化合物是典型的半导体化合物，因其较窄的带隙、较高的载流子迁移率、在高温下的特殊相变和较低的有效质量而引起了相当多的关注。近年来， Ag_2Se 因其高载流子迁移率和低有效质量的而成为一种有趣的材料。硒化银带隙 0.15 eV，展现独特的结构和电子特性。已知有一个可逆的相变低温相和高温相显示为正交 n 型半导体特性，具有立方超导电特性。可逆相变将导致材料的物理和化学性质的意外变化，因此可以用来调整材料的性质，包括其导热率、电导率和离子电导率，而不改变其化学成分。因此，基于其结构相， Ag_2Se 是许多领域的应用材料。然而，以往对 Ag_2Se 的研究主要集中在其热电性能上，而对其作为光电探测器的光电性能的研究仍然

很少，迫切需要深入探索。到目前为止，据查阅文献所知，关于 $\text{CsCu}_2\text{Br}_3/\text{Ag}_2\text{Se}$ 基光电探测器的研究尚未见报道。在这项工作中，提出了第一个利用由 $\text{CsCu}_2\text{Br}_3/\text{Ag}_2\text{Se}$ 异质结构的光电探测器。用胶态法合成了 CsCu_2Br_3 纳米颗粒和 Ag_2Se 量子点，并且根据异质结构构筑垂直结构光电探测器并进行性能测试。实现了自供电的近红外宽波段响应。

第二章 研究 $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_9/\text{Au}$ 异质结构纳米复合材料中光生载流子的界面动力学和负光电导的高灵敏度宽光带检测

2.1 引言

光电探测器是智能光电系统的重要组件,可将入射光信号转换为电信号,用于光通信、医疗成像、环境监测、生物医学传感和安全监控等各种应用。在传统的光电器件中,通常采用光敏半导体材料,在光激发下产生更高密度的载流子,从而增强光电流来提高光致发光器件的性能^[119-127]。这种现象被称为正光电导效应(PPC),通常在大多数块状和纳米级半导体光电器件中观察到。然而,以 PPC 为主导的光电探测器(PD) 面临着一些限制,包括与光电流增益相关的高功耗、在复杂光电系统中仅限于单一光电模式,以及增强频率光响应的挑战^[128-133]。解决这些问题的方法是通过在光敏半导体材料中引入一种新型光电模式来解决。这种模式弥补了传统 PD 的局限性,有利于器件的微型化,从而能够以具有成本效益的方式在单个 PD 中集成多种光电检测功能^[134-136]。

与 PPC 相反,负光电导效应(NPC)被定义为半导体材料在光照下的光电流减少,作为先进光导器件的一种潜在应用已引起了广泛关注^[116,117,137-141]。例如,通过自然氧化过程产生的 $\text{Fe}_3\text{GeTe}_2/\text{O-Fe}_3\text{GeTe}_2$ 异质结构显示出广谱 NPC,这可能是由于半导体金属/氧化物界面的影响^[134]。在 n 型 SnS_2 和 p 型 MoTe_2 之间构建的 III 型异质结中,出现 NPC 的原因可能归因于 SnS_2 中光生成的电子和 MoTe_2 中积累的空穴发生了重组^[142]。在基于石墨烯/ $\text{AgBiP}_2\text{Se}_6$ /石墨烯的垂直 PD 中观察到的 NPC 是由于光生载流子在重组中心快速淬灭所致^[143]。基于二维 $\text{MoS}_2/\text{MXene}$ 异质结构的光电探测器显示出与波长相关的负光电导检测,源于光生载流子在基于异质结构的陷阱能级上的限制^[144]。在金纳米颗粒装饰的 WS_2 纳米片和 TiO_2 NPs 中发展可控 NPC 的原因是光生载流子的减少以及热载流子捕获和重组过程的促进。上述研究表明,设计包含光敏半导体材料的异质结构是一种实现 NPC 的有效方法。这些异质结构中 NPC 的形成机制主要与表面/界面/吸附剂相关缺陷导致的载流子降解有关^[145,146]。

异质结构由两种或两种以上的材料组装成一个统一的构件,可以促进光生载

流子从一个元件到另一个元件的封闭或传输，从而显示出更强的光电特性。在各种异质结构中，由钙钛矿和贵金属组成的异质结构可以改善光吸收、增加表面/界面态以及增强光生载流子的分离和传输，从而成为高性能 NPC 主导型 PD 的候选材料。金属卤化物钙钛矿 (MHPs) 具有带隙可调、光致发光效率高、吸收系数大、载流子扩散长度长和载流子迁移率高等特点，因此已成为光电子学中最有前途的光敏半导体材料之一^[147,148]。此外，高表面位点和可调化学成分可为金属卤化物钙钛矿提供合适的表面态和电子结构，有利于触发 NPC^[149]。目前， $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ 是一种无铅 MHP，具有低毒性、高空气稳定性和优异的光响应特性，有利于开发环境友好的 NPC 主导型 PDs^[150]。此外，金纳米粒子被认为是异质结构中最合适的贵金属纳米材料，这是因为金纳米粒子能够向邻近的半导体材料注入热载流子，并且在表面等离子体共振 (SPR) 效应的作用下，金纳米粒子能够吸收可见光和近红外区域的光^[115]。尽管基于钙钛矿的光致发光器件表现出 NPC 取得了进展，但在无铅 $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ 纳米晶体中加入等离子体 Au NPs 以实现高性能 NPC 主导型光致发光器件的研究现阶段仍处于探索阶段^[116,118,138]。

在此，通过金纳米粒子和 $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ 纳米板之间的静电相互作用的简单自组装过程，设计出了生态友好的 $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_9/\text{Au}$ 异质结构纳米复合材料。与原始的 $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ 纳米板 PD 相比，在加入预合成的 Au NPs 后，光导效应从 PPC 变成了 NPC。由 $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_9/\text{Au}$ 异质结构纳米复合材料构建的以 NPC 为主导的 PD 显示出从 405 nm 到 1550 nm 的宽带光电探测，快速响应时间为 27.2/40.0 μs 。为了进一步阐明 $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_9/\text{Au}$ 纳米复合材料中 NPC 的起源，使用紫外光电子能谱 (UPS)、瞬态吸收光谱 (TA) 和开尔文探针原子力显微镜 (KPFM) 对其电子能带结构和光生载流子动力学进行了研究。根据实验结果，显著的 NPC 可归因于光生载流子的重组和捕获过程，而加入金 NPs 后引入的额外缺陷位点和界面态增强了这一过程。这些结果表明，基于无铅 MHP 的异质结构是探索高性能 NPC 主导型 PD 的理想平台。

表 2-1 实验设备

实验仪器	型号	生产商
电子天平	BSA124S	赛多利斯科学仪器有限公司
台式高速离心机	H2-16K	湖南可成仪器设备有限公司
真空干燥箱	DZF-6050	上海一恒科学仪器有限公司
自动双重纯水蒸馏器	SZ93-1	上海亚荣生化仪器
超声波清洗器	KQ3200E	昆山市超声仪器有限公司
电热恒温鼓风干燥箱	DHG-9036A	上海精宏实验设备有限公司
匀胶-旋涂仪	KW-4A	中国科学院微电子研究所
信号发生器	SDG2122X	深圳市鼎阳科技股份有限公司
吉时利数字源表	S-2450	北京汉雷科技有限公司
光纤耦合器	405-1550 nm	长春新产业光电技术有限公司
光功率计	CEL-FZ-A	北京中教资源科技有限公司
磁力搅拌器	85-1	上海志成电器有限公司
热电偶	WRNK-301	上海三平五金设备有限公司
自动升温装置	AI-716/716P	厦门宇电自动化科技有限公司
X 射线粉末衍射仪	SmartLab SE	日本 Rigaku 公司
高分辨场发射扫描电镜	Talos F200X	美国赛默飞世尔科技公司
场发射投射电子显微镜	JM-2100F	日本 JEOL 公司
X 射线光电子能谱仪	K-Alpha	美国 Thermo Scientific 公司
紫外光电子能谱	ESCALAB XI+	美国 Thermo Fisher Scientific 公司
马尔文 Zeta 电位仪	Malvern	英国 Malvern 公司
电感耦合等离子体质谱仪	7800(MS)	美国 Agilent 有限公司
飞秒瞬态吸收光谱仪	Helios	Ultrafast 公司
开尔文探针原子力显微镜	Dimension Icon	德国 Bruker 有限公司
紫外分光光度计	759S	上海棱光技术有限公司
荧光分光光度计	FluoroMax-4	上海棱光技术有限公司
烤胶机	KW-4AH-400	山海凯美特功能陶瓷有限公司

2.2 实验部分

2.2.1 实验药品与实验过程

实验药品：

醋酸铯(CsOAc , 99.9%)、五水硝酸铋($\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, 99.0%)、油酸(OA, AR)、三甲基硅碘化物(TMSI, 97%)、1-十八烯(ODE, 90.0%)和油胺(OLA, 80-90%)购自阿拉丁。四氯金酸氢(III)三水合物($\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, 99%)购自 Adamas。甲苯、正己烷和乙醇购自 Greagent。所有材料未经进一步纯化或处理直接使用。

2.2.2 $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ 纳米板的胶体合成

首先, 在 100 mL 圆底三颈烧瓶中将 CsOAc (0.15 mmol)和 $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (0.1 mmol)与 ODE(5 mL)、OLA(1 mL)和 OA(1 mL)混合。在氩气氛围和磁力搅拌的条件下, 将烧瓶中前驱体溶液从室温加热至 110°C 保持脱气 30 分钟, 随后注入 1 mL TMSI 溶液后变为橙红色, 继续反应 60 分钟。冷却至室温后, 用正己烷洗涤所得的钙钛矿产物三次, 然后将其重新分散在甲苯中备用。合成过程如图 2-1 所示。

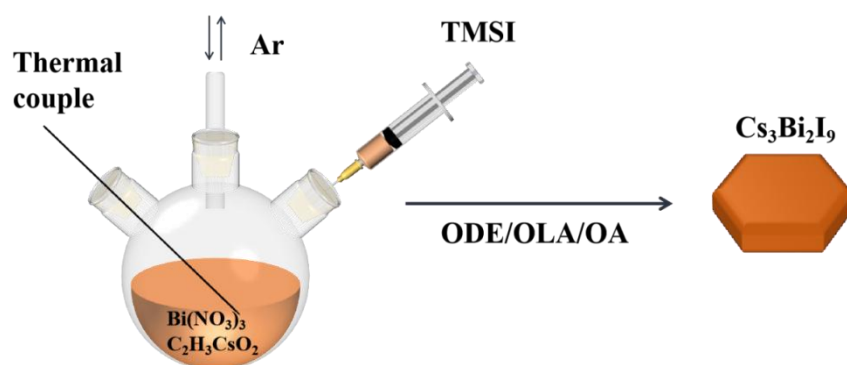


Fig. 2-1. Schematic diagram of perovskite synthesis

图 2-1. 钙钛矿合成示意图

2.2.3 金纳米粒子的胶体合成

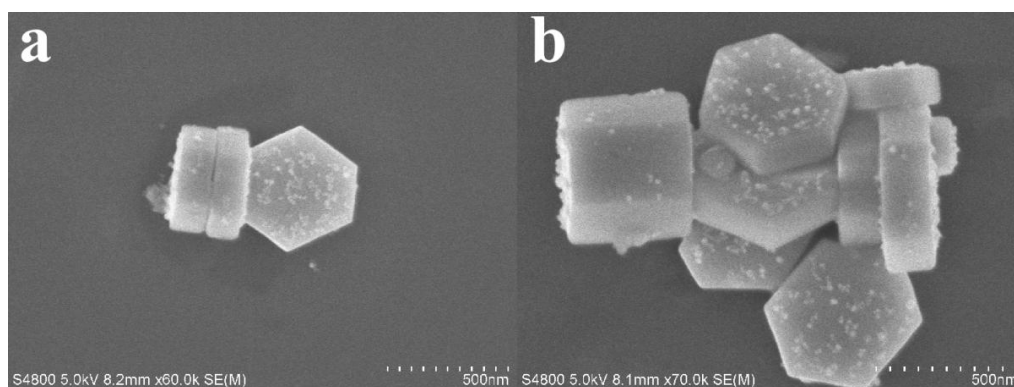
在 ODE (5 mL)和 OLA (5 mL)的混合溶液中加入 1 mL 质量分数为 1 % 的 $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 溶液。混合物在室温下搅拌 20 分钟, 然后加热至 120°C 保持反应 30 分钟。冷却至室温后, 离心收集 Au NPs, 并用乙醇洗涤三次。然后, 将 5 mg 获得的 Au NPs 分散在 1 mL 甲苯中, 制备成 5 mg/mL 的 Au 纳米颗粒溶液, 以供进一步使用。合成过程如图 2-2 所示。



Fig. 2-2. Schematic diagram of gold particle synthesis

图 2-2. 金颗粒合成示意图

2.2.4 Cs₃Bi₂I₉/Au 纳米复合材料构建

Fig. 2-3. SEM image of Cs₃Bi₂I₉/Au nanocomposites图 2-3. Cs₃Bi₂I₉/Au 纳米复合材料的 SEM 图像

简而言之，将 80 mg Cs₃Bi₂I₉ 纳米板分散在 10 mL 的甲苯中。随后，将金溶液加入 Cs₃Bi₂I₉ 纳米板溶液中。混合溶液在氩气氛围下搅拌 5 分钟，然后在 8000 rpm 转速下离心 3 分钟，并用乙醇洗涤数次。

2.2.5 器件制造

采用旋转涂层法制备光电探测器。首先，将获得的样品通过超声分散在甲苯溶液中，然后旋涂到 p 型硅衬底上。旋涂后在烤胶机 60 °C 的温度下退火 2 小时，然后冷却至室温。一端贴上一层绝缘胶带，然后在样品表面覆盖一层石墨烯薄膜。随后，印刷电路板(PCB)上覆盖一层铜箔，硅晶片与铜箔用银浆集成。用银浆和银线建立测试的内外部电极进行性能测试。具体过程如图 2-4 所示。

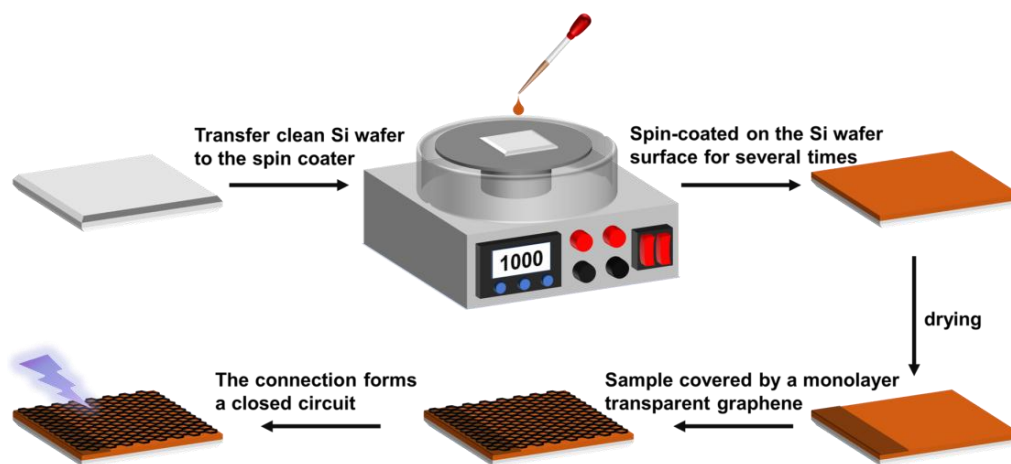


Fig . 2-4. The Schematic illustration of fabrication of PD

图 2-4. 光电探测器制作示意图

2.2.6 测量结果和特征分析

光电性能的基本测试是使用 Keithley 2450 SourceMeter SMU 仪器进行的。中国科学院春光机械研究所的两台多波长光纤耦合仪器(1-DI190004 和 1-DI90005)用于检测各种波长和功率水平的光电信号，其中测试波长包括 405 nm、520 nm、650 nm、808 nm、980 nm、1060 nm、1310 nm 和 1550 nm。为便于超快测试，使用示波器(SIGLENT SDS2202X Plus)结合信号源(SIGLENT SDG2122X)检测脉冲信号。

以乙醇为溶剂，将合成的 Au、Cs₃Bi₂I₉ 和 Cs₃Bi₂I₉/Au 制成 0.05 mg/mL 的溶液，并在室温下使用马尔文 Zeta 电位计进行电位分析。通过电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)对样品的各个成分进行了系统分析。样品的形态和元素分布通过多种技术进行了检测，其中扫描电子显微镜 (SEM, S4800)和透射电子显微镜 (TEM, JEM-2100F)提供了直观的形貌观察结果，而 X 射线光谱(EDX)和元素图谱则提供了元素成分数据。X 射线粉末衍射仪(PXRD, Shimadzu XRD- 6100, Cu-K α , $\lambda = 1.54 \text{ \AA}$)来表征晶体结构，在电流为 30 mA、电压为 40 kV、扫描速率为 5 °/min 的条件下。X 射线光电子能谱 (XPS) 测量是使用 Thermo Scientific K-A 型仪器。紫外光电子能谱 (UPS) 数据由 Thermo Fisher Scientific ESCALAB XI + 在规定的条件下获得。开尔文探针原子力显微镜(KPFM) 在德国 Bruker Dimension Icon 原子力显微镜上进行探针测试，以评估所获得样品在黑暗和光照下的表面电位。荧光光谱使用 FluoroMax-4 荧光光谱仪(日本 HORIBA 公司)记

录，突出显示了样品的荧光特性。飞秒瞬态吸收光谱测量由 Helios 光谱仪 (Ultrafast Systems)进行了 TA 光谱测量。

2.3 结果讨论

2.3.1 材料的表征结果及分析

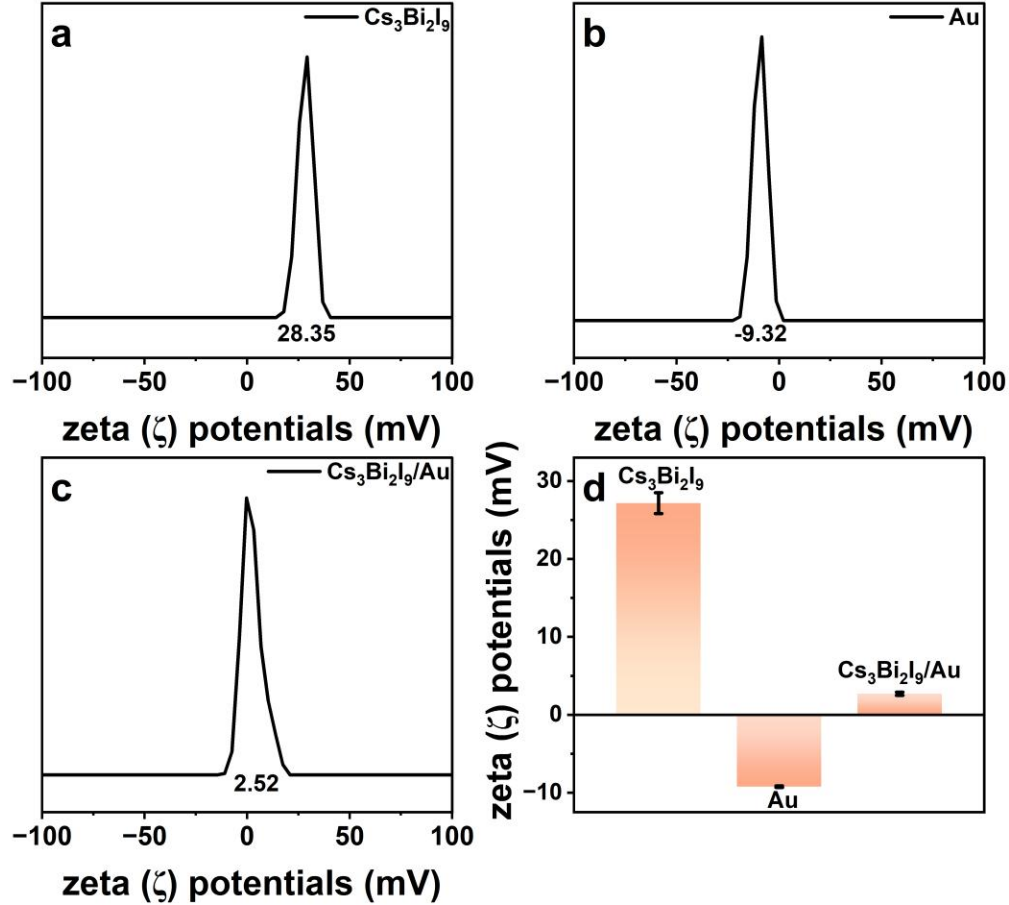


Fig. 2-5. The Zeta (ζ) potentials of the (a) $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ nanosheets, (b) Au nanoparticles and (c)

$\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_9/\text{Au}$ nanocomposites (d) Error bar of multiple measurements

图 2-5. (a) $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ 纳米片, (b) Au 纳米颗粒和 (c) $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_9/\text{Au}$ 纳米复合材料的电位 (d) 多次测量误差棒分析

图 2-6a 是 $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_9/\text{Au}$ 纳米复合材料的负载合成过程示意图。如图 2-5 所示, $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ 纳米板和金纳米粒子的 Zeta 电位分别为 28.35 mV 和 -9.32 mV。这些正负 Zeta 电位所显示的相反表面电荷表明, $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_9/\text{Au}$ 纳米复合材料可通过静电相互作用自组装^[151,152]。由此过程产生的纳米复合材料经过多次测量发现表面略带正电荷, 这可能是由于 $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ 纳米板的正 Zeta 电位相对于 Au NPs 的负 Zeta 电位较高引起的^[153]。

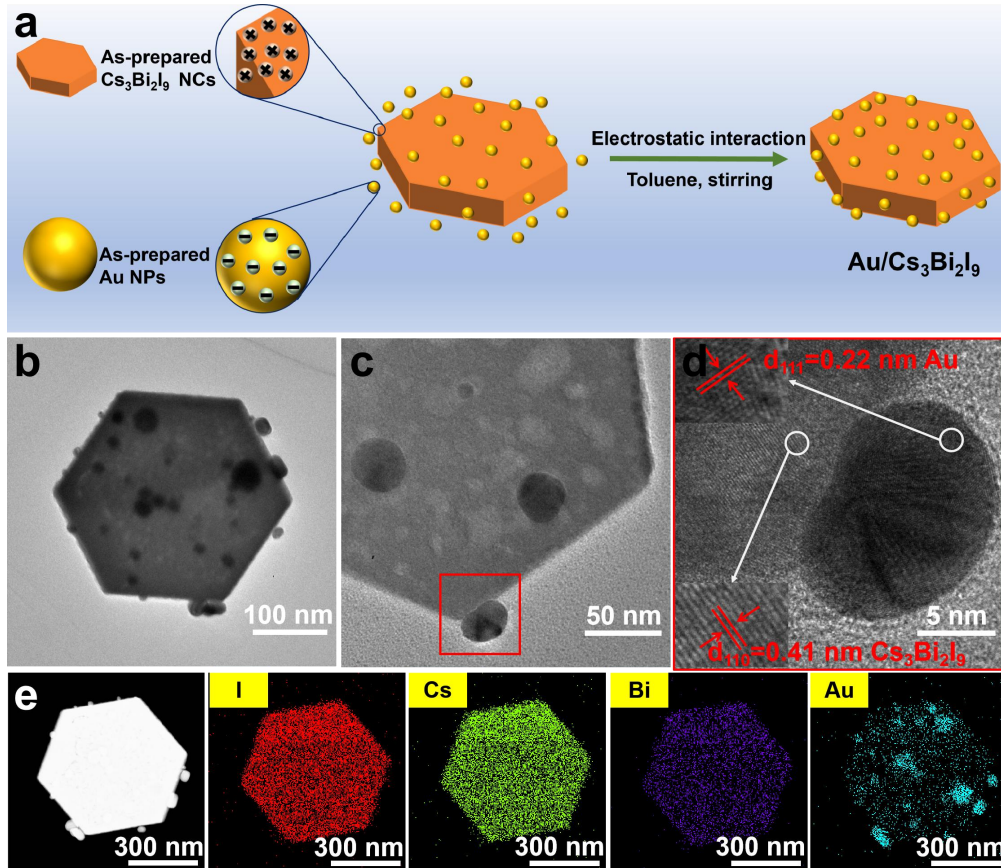


Fig. 2-6. (a) Schematic diagram of the assembly of $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_9/\text{Au}$ nanocomposites (b, c) TEM images and (d) a representative HRTEM image of a single $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_9/\text{Au}$ nanocomposite (e) High-angle annular dark-field (HAADF) image along with the corresponding EDX elemental mappings of I, Cs, Bi, and Au in $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_9/\text{Au}$ nanocomposites

图 2-6. (a) $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_9/\text{Au}$ 纳米复合材料组装示意图 (b, c) TEM 图像和 (d) 单个 $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_9/\text{Au}$ 纳米复合材料的代表性 HRTEM 图像 (e) $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_9/\text{Au}$ 纳米材料的高角环形暗场 (HAADF) 图像以及相应的 I、Cs、Bi 和 Au 的 EDX 元素映射

$\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_9/\text{Au}$ 纳米复合材料的代表性 TEM 图像如图 2-6b 和 c 所示。 $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_9/\text{Au}$ 纳米复合材料中六边形纳米板的形态与母体 $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ 相比基本保持不变(图 2-7a)。很明显,金纳米粒子成功地锚定到了 $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ 纳米板的表面,尽管预合成的均匀 Au NPs (图 2-7b)有部分团聚发生在静电相互作用的过程中。 $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_9/\text{Au}$ 纳米复合材料的相应 HRTEM 图像见图 2-6d,观察到不同样品的晶格间距为 0.41 nm 和 0.22 nm,分别归因于 $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ (110) 和 Au (111) 晶面。为了进一步证实复合结构的成功构筑,纳米复合材料的 EDX 光谱(图 2-8)证实了 Cs、Bi、I 和 Au 的存在。HAADF-STEM 图像和相应的 EDX 元素映射(图

2-6e)显示,金 NPs 广泛分布在纳米板上,在扫描电镜图像(图 2-3)中还可以进一步观察到这一分布。图 2-8 表明 $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_9/\text{Au}$ 纳米复合材料的 EDX 光谱中还可以分析各元素原子数量比,与 $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_9/\text{Au}$ 材料的基本一致。

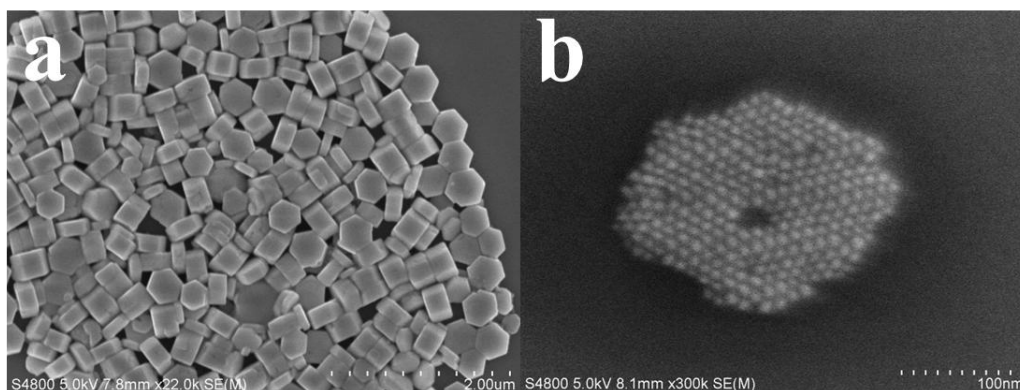


Fig 2-7. (a) SEM image of $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ nanoplates. (b) SEM image of Au NPs

图 2-7 . (a) $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ 纳米片的 SEM 图像。(b) Au NPs 的 SEM 图像

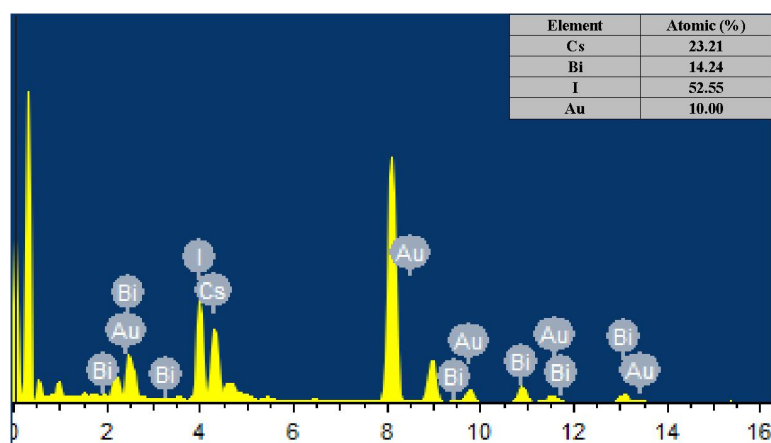


Fig. 2-8. EDX spectrum of $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_9/\text{Au}$ nanocomposites

图 2-8. $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_9/\text{Au}$ 纳米复合材料的 EDX 光谱

原始 $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ 纳米板和 $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_9/\text{Au}$ 纳米复合材料的晶体和相结构由 PXRD 进一步测定,如图 2-9a 所示。预合成的 $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ 纳米板的一组衍射峰与六方 $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ 标准卡 (JCPDS No. 01-073-0707) 相匹配^[108]。与原始 $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ 相比,复合材料有四个新的衍射峰分别位于 38.21° 、 44.43° 、 64.68° 和 77.69° , 对应于 Au 纳米颗粒的 (JCPDS No. 96-901-1614) (111)、(020)、(022) 和 (131) 晶面,证明了 Au 纳米颗粒的成功负载,侧面证实了 $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_9/\text{Au}$ 纳米复合材料的成功构建。

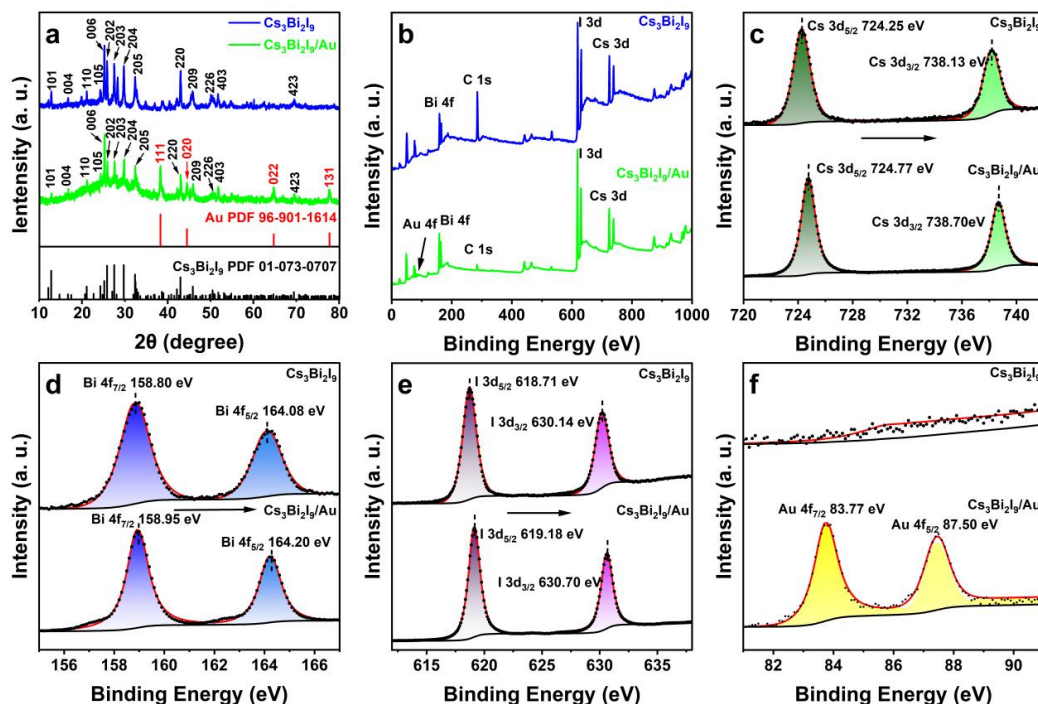


Fig. 2-9. (a) XRD patterns of $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ and $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_9/\text{Au}$ (b) XPS survey spectra and high resolution

XPS spectra of (c) Cs 3d, (d) Bi 4f, (e) I 3d, and (f) Au 4f in $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ and $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_9/\text{Au}$

图 2-9. (a) $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ 和 $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_9/\text{Au}$ 的 XRD 谱图 (b) $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ 和 $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_9/\text{Au}$ 中的 (c) Cs 3d、

(d) Bi 4f、(e) I 3d 和(f) Au 4f 的 XPS 光谱和高分辨率 XPS 光谱

同时利用 XPS 光谱研究了 $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_9/\text{Au}$ 纳米复合材料的化学状态和表面成分, XPS 测试光谱(2-9b)显示, 两种样品中都存在铯、铋和碘元素, 而 $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_9/\text{Au}$ 纳米复合材料中检测到金元素。在 Cs 3d 的高分辨率 XPS 光谱(图 2-9c)中 $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_9/\text{Au}$ 纳米复合材料的结合能位于 724.77 eV 和 738.70 eV, 分别归属于 Cs $3d_{5/2}$ 和 Cs $3d_{3/2}$ ^[154]。图 2-9d 显示了 Bi 4f 的高分辨率 XPS 光谱, 其中 158.95 eV 和 164.20 eV 处的两个峰分别对应于 Bi $4f_{7/2}$ 和 Bi $4f_{5/2}$ ^[150]。根据计算, 这两个轨道的分裂能为 5.25 eV, 与 Bi 离子 (Bi^{3+}) 的正电荷状态有关^[151,155]。如图 2-9e 所示, I 3d 的结合能分别为 619.18 eV 和 630.70 eV, 分别对应于 I $3d_{5/2}$ 和 I $3d_{3/2}$ 。同时, 在静电作用过程之后, 图 2-9f 中观察到两个峰值分别为 83.77 eV (Au $4f_{7/2}$) 和 87.50 eV (Au $4f_{5/2}$), 进一步证明了 Au NPs 已成功负载到 $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ 纳米板上^[156]。值得注意的是, 与原始 $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ 纳米板相比, $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_9/\text{Au}$ 纳米复合材料中 Cs 3d、Bi 4f 和 I 3d 的结合能都发生了正移。这一观察结果表明, 由于 $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ 周围的电子密度降低, 电子可以从 $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ 迁移到金纳米颗粒上^[149,151,155,157]。

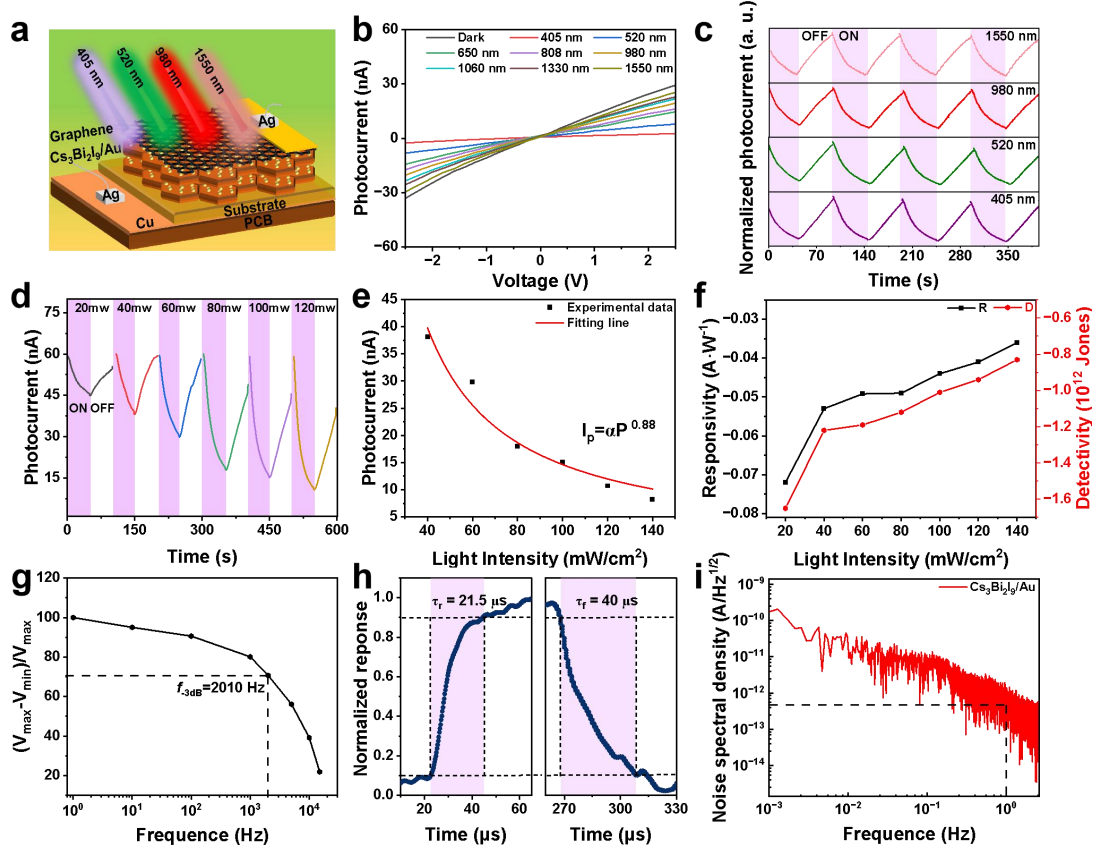


Fig. 2-10. (a) The schematic diagram of the $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_9/\text{Au}$ nanocomposites-based PD device (b) I - V characteristics of the PD device under dark and light illumination with various wavelengths ranging from 405 to 1550 nm with the fixed incident intensity at 180 mW/cm^2 (c) Normalized negative photoresponse I - t diagram of the $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_9/\text{Au}$ nanocomposites photodetector under 405, 520, 980, and 1550 nm irradiation at an optical intensity of 100 mW/cm^2 with a 5 V applied bias (d) Negative photoresponse I - t curves tested at various light intensities under 405 nm light illumination with a bias of 5 V (e) Power-law fitted dependence of different power and photocurrent under 405 nm light illumination (f) Responsivity and specific detectivity for different incident intensity 405 nm light illumination (g) Relative balance $(V_{\max} - V_{\min})/V_{\max}$ versus switching frequency of pulsed laser at 405 nm (h) Time response of a single amplification at the -3dB bandwidth to speculate the rise time τ_r and decline time τ_f (i) Noise spectral density of

$\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_9/\text{Au}$ nanocomposites based on fast Fourier transform of dark current

图 2-10. (a) 基于 $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_9/\text{Au}$ 纳米复合材料的 PD 器件示意图 (b) 在固定入射强度为 180 mW/cm^2 、波长为 405 ~ 1550 nm 的暗、光照射下 PD 器件的 I - V 特性 (c) $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_9/\text{Au}$ 纳米复合材料光电探测器在 405, 520, 980 和 1550 nm 光强为 100 mW/cm^2 , 施加 5 V 偏压照射下的归一化负光响应 I - t 图 (d) 偏置电压为 5 V 不同光强下的负光响应 I - t 曲线 (e) 405 nm 光照射下

不同功率和光电流的幂律拟合关系 (f) 405 nm 不同入射强度光照下的响应度和比探测率 (g) 相对平衡 $(V_{\max}-V_{\min})/V_{\max}$ 与 405 nm 脉冲激光开关频率的关系 (h) 单次放大在-3dB 带宽下的时间响应, 以推测上升时间 τ_r 和下降时间 τ_f (i) 基于暗电流快速傅立叶变换的 $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_9/\text{Au}$ 纳米复合材料的噪声谱密度

为了进一步研究其光响应特性, 利用 $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_9/\text{Au}$ 纳米复合材料在硅片基板上构建了 PD 器件, 将单层透明石墨烯作为电子传输层, 如图 2-10a 所示。图 2-10b 显示了所构建的器件的电流-电压 (I - V) 曲线, 在 405 到 1550 nm 的黑暗和光照下测量。 I - V 曲线表现出准线性特征, 表明与电极^[158,159]存在欧姆样接触。值得注意的是, 与在光照条件下获得的结果相比, 该器件在黑暗条件下表现出了最高的光电流, 这种特殊现象被归因于 NPC。此外, 当入射光的波长从 1550 nm 逐渐减小到 405 nm 时, 观察到光电流的系统性下降, 表明该器件表现为宽带负光响应。在 5 V 偏置电压下, 评估了在 405、520、980 和 1550 nm 波长的光照下, PD 的时间依赖性光响应特性(图 2-10c)。在可见到近红外(vis-NIR)的多个波长范围内的光开关周期中, 光电流持续保持良好的光响应, 显示出稳定和可重复的负光响应。此外, 在 405 nm 处, 在不同的入射功率密度下, 在 405 nm 处测量了电流-时间(I - t) 曲线(图 2-10d), 表明光电流的显著减少归功于功率密度的增加。为了进一步研究了光电流对入射功率密度的依赖关系, 如图 2-10e 所示。利用幂律拟合公式 ($I_p = A P^\theta$, 其中 I_p 为光电流, P 表示光强, A 为比例常数, θ 为幂律指数), θ 拟合为 0.88。 θ 为非整数值($0.5 < \theta < 1$)表明 NPC 效应归因于载流子陷阱, 这与之前的报道的结果一致^[133,134,160-163]。如图 2-10f 所示, 对探测器的响应性(R)和探测率(D^*)性能进行评估, 使用方程 $R = (I_{\text{light}} - I_{\text{dark}})/PS$ 和 $D^* = RS^{1/2}/(2eI_{\text{dark}})^{1/2}$ (其中 I_{light} 和 I_{dark} 分别为光电流和暗电流, P 为入射功率密度, S 为有效光斑面积, e 为电子电荷)计算^[117,164-166]。构建的 PD 在波长为 405 nm 时, 最大 R 为 -0.072 A/W , D^* 为 $-1.6 \times 10^{12} \text{ Jones}$, 表现出良好的负光响应性能。为了进一步研究光响应速度, 通过改变脉冲频率来记录时间信号, 如图 2-10g 所示。平衡值 $(V_{\max} - V_{\min})/V_{\max}$ 随着开关频率的增加而降低, 在 2010 Hz 时达到最大值的 70.7 %。这表明 -3 dB 带宽的脉冲频率约为 2 kHz, 说明 PD 在高频区域^[167,168]工作时表现出较高的耐受性。这标志着为 NPC 主导的 PD 提供 -3 dB 带宽值的实例。在约 2 kHz 的高频调制光照下记录瞬时光电流(图 2-10h), 上升时间和下降时间分别为 21.5 μs 和 40.0

μs , 表明 $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_9/\text{Au}$ 纳米复合材料基 PD 具有快速的光响应速度。根据暗电流的快速傅里叶变换(FFT)显示, 黑暗中噪声密度为 $4.7 \times 10^{-13} \text{A/Hz}^{1/2}$ (图 2-10i), 表明 $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_9/\text{Au}$ 纳米复合材料 PD 具有较强的稳定性, 对噪声干扰的影响较小。为了进一步探究入射光强和波长对光响应的影响, 通过计算入射光强度和波长相应的光响应比(R), 表示为 $(I_{\text{light}} - I_{\text{dark}})/I_{\text{dark}}$, 如图 2-11 所示。这些结果表明, 宽带 NPC 光响应与入射光强有良好的相关性。

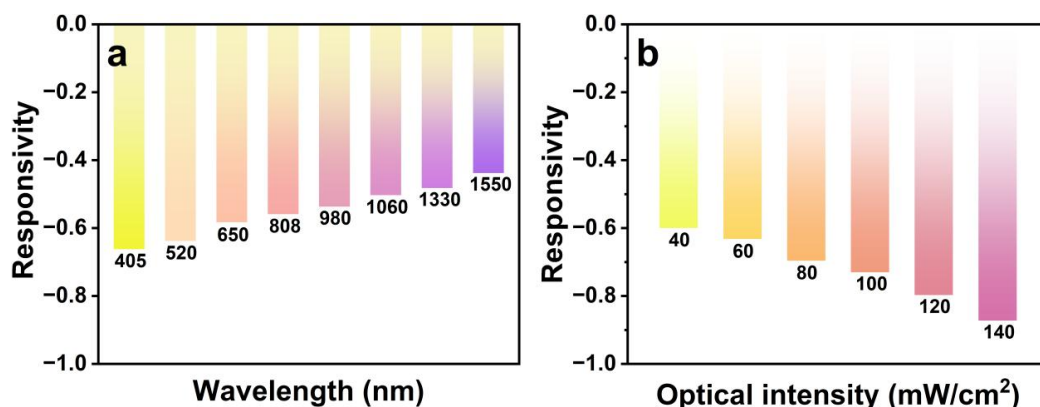


Fig. 2-11. (a) Response ratio of different wavelengths from vis-NIR with incident light intensity at 100 mW/cm^2 (b) Response ratio of different optical intensity under 405 nm illumination

图 2-11. (a)入射光强度为 100 mW/cm^2 时不同波长可见光-近红外的响应比 (b) 405 nm 光照下不同光强的响应比

相比之下, 测量了基于原始 $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ 纳米板 PD 的一系列光响应特性, 如图 2-12 所示。图 2-12a 不同波长的 $I-t$ 图所示, 在 405 nm 处显示最佳光响应。图 2-12b 表示随着光照功率的增加光电流呈增加的正光响应。图 2-12c 显示了器件的 $I-V$ 曲线, 在 405 到 1060 nm 的黑暗和光照下测量表现出准线性特征, 表明与电极存在欧姆样接触。如图 2-12d 所示。利用幂律 $I_p = A P^\theta$, θ 拟合为 0.88 。如图 2-12e-f 所示, 对探测器的响应性(R)和探测率(D^*)性能进行评估, 构建的 PD 在波长为 405 nm 时, 表现出良好的正光响应性能。为了进一步研究光响应速度, 通过改变脉冲频率来记录时间信号, 如图 2-12g 所示平衡值 $(V_{\text{max}} - V_{\text{man}})/V_{\text{max}}$ 随着开关频率的增加而降低, 在 5000 Hz 时达到最大值的 70.7% 。这表明 -3 dB 带宽的脉冲频率约为 5 kHz 。在约 5 kHz 的高频调制光照下记录瞬时光电流(图 2-12h), 上升时间和下降时间分别为 $45 \mu\text{s}$ 和 $21 \mu\text{s}$, 表明 $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ 材料基 PD 具有快速的光响应速度。根据暗电流的快速傅里叶变换(FFT)显示, 黑暗中噪声密度较小(图 2-12i), 表明 $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ 材料 PD 具有较好的稳定性, 对噪声干扰的影响较小。为 PPC 提供

了明确的证据，表明 NPC 主要归因于 Au NPs 在 $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ 纳米板上负载。

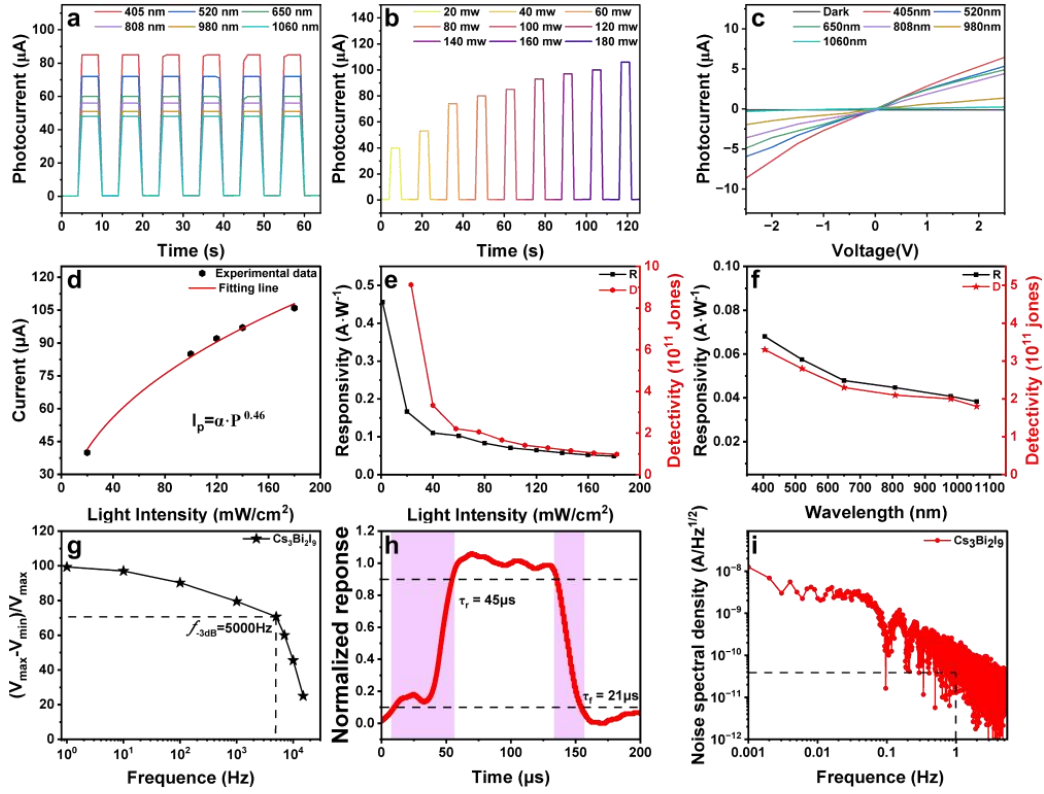


Fig. 2-12. (a) I - t curves of the $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ nanoplates-based PD device at various detection wavelengths and with a bias of 5 V (b) I - t curves tested at various light intensities under 405 nm irradiation with a bias of 5 V (c) I - V characteristics of the PD device under dark and light illumination with various wavelengths with incident light intensity 180 mW/cm^2 (d) Power-law fitted dependence of different power and photocurrent under 405 nm light illumination (e) Responsivity and specific detectivity for different incident intensity 405 nm light illumination (f) Responsivity and specific detectivity for different wavelength with optical intensity 100 mW/cm^2 (g) Relative balance $(V_{\max} - V_{\min})/V_{\max}$ versus switching frequency of pulsed laser at 405 nm (h) Time response of a single amplification at the -3dB bandwidth to speculate the rise time τ_r and fall time τ_f (i) Noise spectral density of $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ based on fast Fourier transform of dark current

图 2-12. (a) 基于 $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ 纳米片的 PD 器件在不同检测波长和 5 V 偏置下的 I - t 曲线 (b) 在 405 nm、5 V 偏置下的不同光强下的 I - t 曲线 (c) 在不同波长、入射光强为 180 mW/cm^2 的暗光照下 PD 器件的 I - V 特性 (d) 405 nm 光照下不同功率和光电流的幂律拟合关系 (e) 不同入射强度 405 nm 光照下的响应度和比探测率 (f) 光强为 100 mW/cm^2 的不同波长的响应度和比探测率 (g) 相对平衡 $(V_{\max} - V_{\min})/V_{\max}$ 与 405 nm 脉冲激光开关频率的关系 (h) 单次放大在

-3dB 带宽下的时间响应, 用来推测上升时间 τ_r 和下降时间 τ_f (i) 基于暗电流快速傅立叶变换的 $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ 噪声谱密度

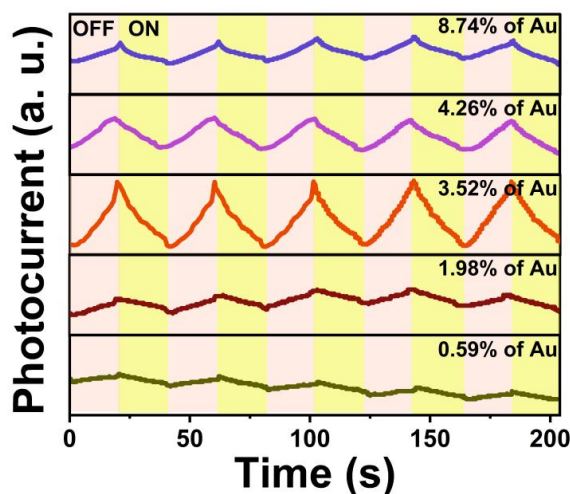


Fig. 2-13. The $I-t$ curves of photodetector device fabricated by different compositions of the samples

图 2-13.不同样品组成制备的光电探测器 $I-t$ 曲线

Table 2-1. The elemental concentrations of Cs, Bi, I, and Au in different compositions of $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_9/\text{Au}$ nanocomposites

表 2-1 不同组成的 $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_9/\text{Au}$ 纳米复合材料中 Cs、Bi、I 和 Au 的元素浓度

The concentration of Au Stock solution	Cs element content (%)	Bi element content (%)	I element content (%)	Au element content (%)
0.5 mg/mL	20.16	21.26	57.43	0.59
2.5 mg/mL	19.85	20.85	57.12	1.98
5 mg/mL	19.45	20.43	55.97	3.52
10 mg/mL	19.40	20.26	55.57	4.26
25 mg/mL	18.44	19.27	52.7	8.74

此外, 还进行了一系列不同浓度组成的性能探究。表 2-1 的 ICP-OES/MS 测试数据分析出不同浓度样品的各个元素含量, 伴随着 $I-t$ 数据图 2-13 对制备的 $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_9/\text{Au}$ 纳米复合材料进行了评价。结果表明, 含 Au 元素质量分数为 3.52 % 的样品具有最大的电流增益。为了进一步探究复合结构的稳定性, 对含 Au 元素质量分数为 3.52 % 的样品进行了新鲜到 15 天的物相表征和性能测试。图 2-14a 的 XRD 图得出 15 天后, 检测到的衍射峰基本没有变化。图 2-14b 的 $I-t$ 性能图保持稳定可持续的光响应。证明该复合材料具有非常良好的稳定性。

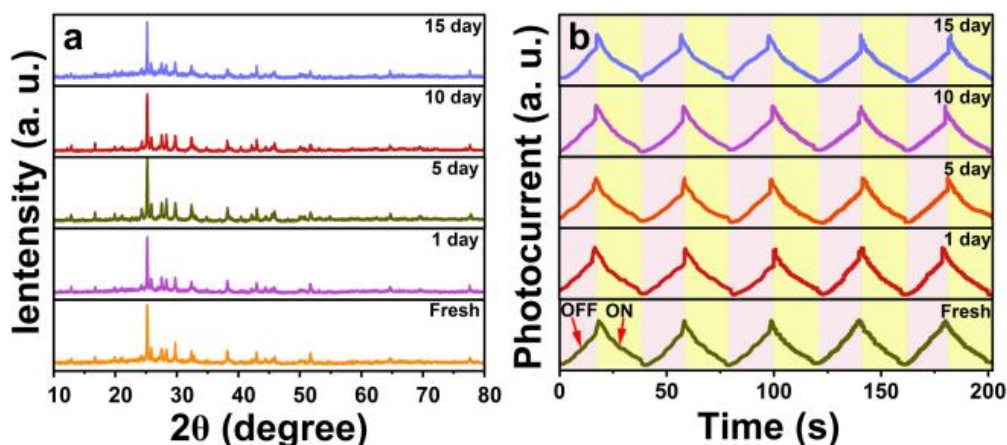


Fig. 2-14. (a) XRD patterns and (b) corresponding I - t curves of $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_9/\text{Au}$ nanocomposites for fresh and stored in air for 1, 5, 10, and 15 day, respectively

图 2-14. (a) $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_9/\text{Au}$ 纳米复合材料在新鲜和空气中分别储存 1、5、10 和 15 天的 XRD 图和 (b) 相应的 I - t 曲线

用 fs-TA 光谱法研究了 $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ 纳米板和 $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_9/\text{Au}$ 纳米复合材料的光生载流子动力学,对载流子迁移过程进行了探究。在 400 nm 激光激发下,在 460 ~ 670 nm 之间对彩色 fs-TA 图进行探测,不同时间延迟的光谱轨迹如图 2-15 所示。对于原始的 $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ 纳米板(图 2-15a-c),在大约 500 nm 处有一个负峰对应于基态漂白峰(GSB)信号,这归因于带隙处的状态填充效应。同时,两个正峰(450 ~ 460、550 ~ 600 nm)被鉴定为激发态吸收峰(ESA)信号,这可能起源于光诱导载流子的形成过程。同样,在 $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_9/\text{Au}$ 纳米复合材料的 TA 光谱中均观察到负 TA 信号和正 TA 信号,表明 GSB 和 ESA 信号主要分配给 $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ 组分^[169]。 $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_9/\text{Au}$ 纳米复合材料的 GSB 和 ESA 峰强度均大于单独 $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ 纳米板。这种差异可能是由于负载的 Au NPs 产生的表面等离子体共振 (SPR) 效应,紫外-可见吸收光谱(图 2-16)可以证明此现象^[170-173]。在制备 $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_9/\text{Au}$ 纳米复合材料的相同的制备条件下,Au NPs 的 SPR 峰发生了红移。根据比尔-兰伯定律, $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_9/\text{Au}$ 纳米复合材料中吸收强度的降低可能与样品浓度的降低有关。这一现象表明, $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_9/\text{Au}$ 纳米复合材料能更有效地生成载体^[174]。

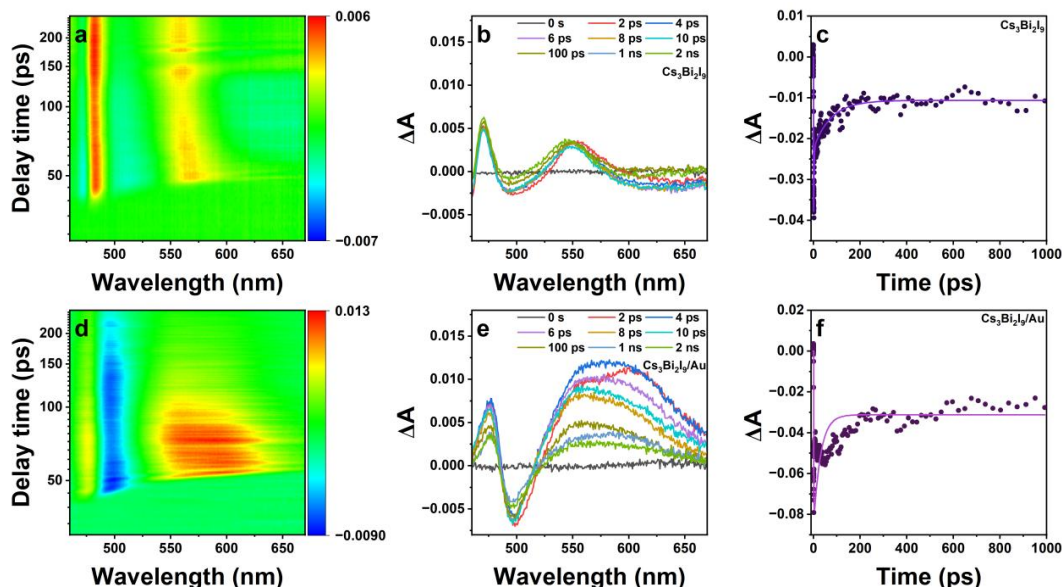


Fig. 2-15. TA mapping of (a) $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ and (d) $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_9/\text{Au}$ TA spectra of (b) $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ and (e) $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_9/\text{Au}$, and the corresponding TA kinetic dynamics at 500 nm for (c) $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ and (f) $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_9/\text{Au}$

图 2-15. (a) $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ 和 (d) $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_9/\text{Au}$ 的 TA 映射 (b) $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ 和 (e) $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_9/\text{Au}$ 的 TA 光谱, 以及(c) $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ 和 (f) $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_9/\text{Au}$ 在 500 nm 处对应的 TA 动力学

此外, 在 $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ 纳米板的 TA 光谱中, 在 610 ~ 650 nm 处观察到一个特别宽的负峰, 这归因于陷阱态下的载流子^[171]。通过对光致发光(PL)光谱(图 2-19)的分析, 证实了载流子陷阱态的存在。以 580 nm 为中心的原始 $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ 纳米板的 PL 峰分别是由于导带(CB)中的电子和空穴分别与价带(VB)的重组。此外, 在约 620 nm 处的一个较弱的 PL 峰是由于在 VB 中被捕获的电子和空穴的重组所致^[175]。陷阱态发射在 PL 光谱中的位置与图 2-15b 中的弱 GSB 信号重叠, 证实了 TA 信号是由缺陷态下的捕获电子引起的。与原始的 $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ 纳米板相比, $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_9/\text{Au}$ 纳米复合材料的固有 PL 发射强度和陷阱态 PL 发射均显示出明显猝灭。这表明复合过程受限, 电子和空穴的分离能力增强, 钝化缺陷状态降低, 所有这些都促进了 $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ 和 Au 之间的有效载流子转移^[175-178]。基于 GSB 信号的变化图 2-15b 和 e, 代表光诱导载流子的衰减动力学 $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ 和 $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_9/\text{Au}$, 在探测波长 500 nm 条件下, 分别适合使用双指数和三指数函数(图 2-15c 和 f)^[171,174,179-181]。由多重指数拟合得到的相应拟合参数汇总如表 2-2 所示。由于 $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ 中存在陷阱状态, 且该陷阱状态高于 VBM, 因此寿命较长($\tau_1 = 50.40$ ps),

这归因于光诱导空穴和电子的重组过程。而寿命较短($\tau_2 = 2.71$ ps)归因于陷阱辅助重组的猝灭过程^[178,182,183]。与 $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ 相比, 根据 XPS 结果(图 2-9)^[184,185], 合理地归因于 $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ 的 CB 向 Au 转移的新载流子的寿命(τ_3)约为 1.06 ps。 τ_2 略有下降, 从 2.71 ps ($\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$)下降到 0.89 ps ($\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_9/\text{Au}$), 同时相应的分数从 61.4 % 下降到 47.9 %。这表明, 由于 Au NPs 的负载^[169,181,186], 在部分钝化的陷阱/缺陷态中捕获的电子较少。同时, 荧光寿命(τ_1)及其相应部分从 50.40 ps (38.6 %)显著降低到 29.50 ps (28.3 %), 表明参与带对带重组过程的电子较少, 则 $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ 转移到 Au 的电子数量较多。此外, 平均寿命为 27.40 ps ($\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_9/\text{Au}$), 明显短于 46.60 ps ($\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$), 表明在负载 Au NPs 后存在另一种电子转移途径^[186-191]。

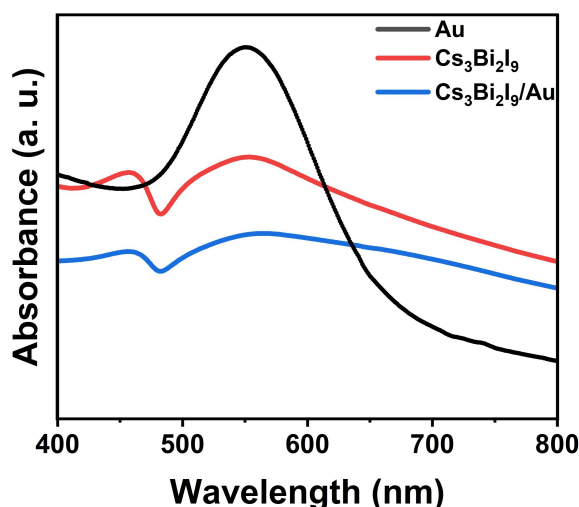


Fig. 2-16. UV-vis spectra of Au, $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$, and $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_9/\text{Au}$

图 2-16. Au、 $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ 和 $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_9/\text{Au}$ 的紫外-可见光谱

表 2-2: $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ 和 $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_9/\text{Au}$ 在 500 nm 处的时间分辨瞬态吸收光谱拟合参数公

$$\Delta A(\tau) = \sum_i A_i e^{-\frac{\tau}{\tau_i}}$$

其中 $\Delta A(\tau)$ 表示在指定探针波长处的 TA 信号, A_i 和 τ_i 是第 i 个对整体衰变动力学贡献的振幅和寿命。

Samples	A_1 (%)	τ_1 (ps)	A_2 (%)	τ_2 (ps)	A_3 (%)	τ_3 (ps)	τ_a (ps)
$\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$	38.6	50.4	61.4	2.71			46.6
$\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_9/\text{Au}$	28.3	29.5	47.9	0.89	23.8	1.06	27.4

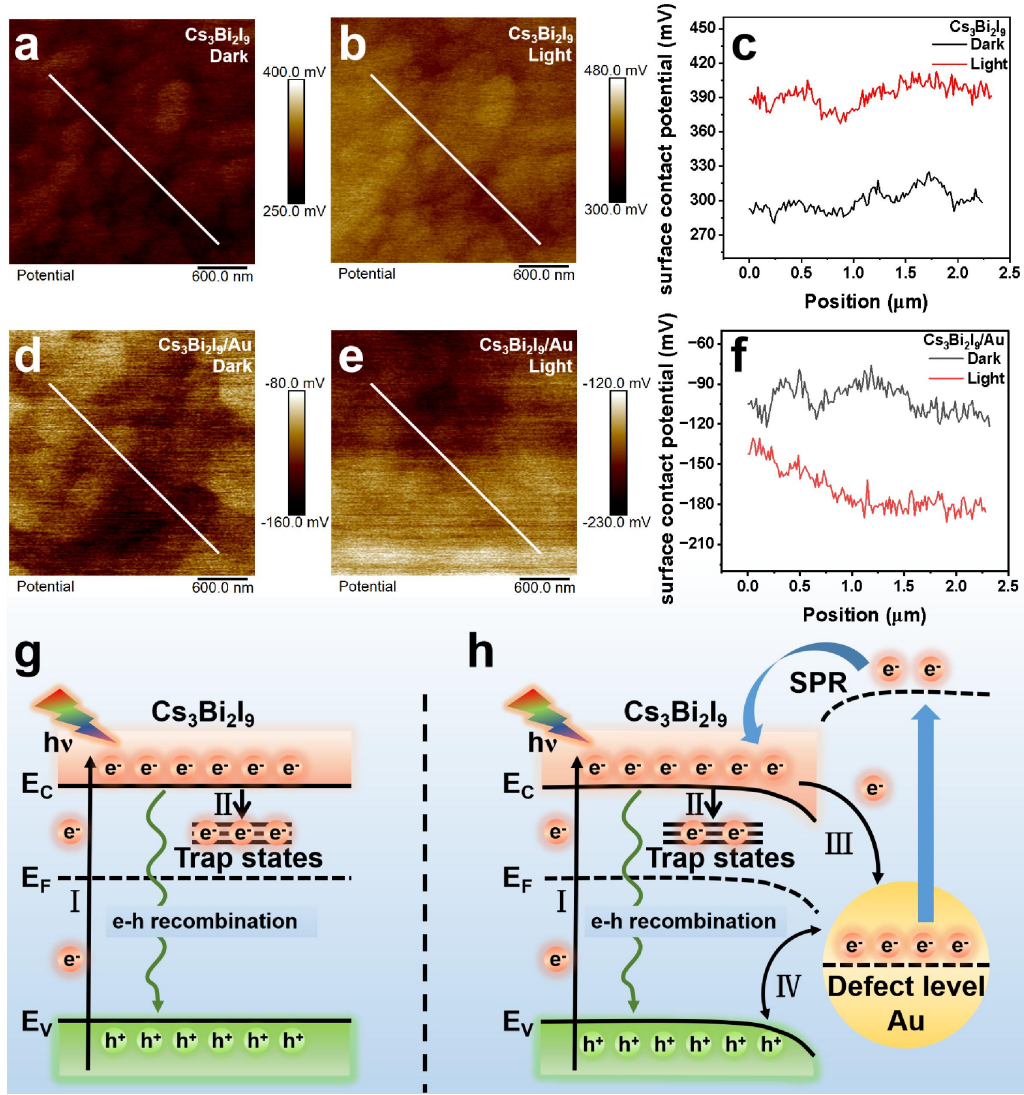


Fig. 2-17. KPFM images under dark (a), under light illumination (b), and the corresponding surface contact potentials (c) of $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$. KPFM images under dark (d), under light illumination (e), and the corresponding surface contact potentials (f) of $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_9/\text{Au}$ (g) Schematic representation of the carrier dynamics for $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ and $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_9/\text{Au}$, respectively

图2-17. 暗(a)、光照 (b)下的KPFM图像(c) 以及相应的 $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ 表面接触电位, $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_9/\text{Au}$ (d)在黑暗(e) 光照下的 KPFM 图像(f) 和相应表面接触电位(g) $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ 和 $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_9/\text{Au}$ 的载流子动力学示意图

利用 KPFM 进一步研究了载流子动力学, KPFM 被认为是一种可视化光诱导载流子转移行为的有效技术。利用 KPFM 对制备的 $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ 纳米板和 $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_9/\text{Au}$ 纳米复合材料光照射前后的线扫描表面电位图像和曲线(图 2-17a-f)进行分析^[192-194]。如图 2-17 d-f 所示, $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_9/\text{Au}$ 的表面接触电势(CP)更负, 表

明其表面有光电子积累。因此，光诱导的热电子可以有效地转移到金 NPs 上，从而使 CP 值降低。相比之下，原始 $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ 在光照条件下的 CP 更为正，证实了表面的光电子被高度耗尽。这一发现与 $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ 中存在丰富的陷阱态结果相一致，PL 和 TA 测量结果证明了这一点(图 2-19 和 2-15)。此外，沿 $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ 纳米板和 $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_9/\text{Au}$ 纳米复合材料的白色虚线测量的表面 CPs 如图 2-18 所示。根据前面的报告^[195-197]，测试样品的工作函数(WF)可以使用以下方程计算： $W_{\text{sample}} = W_{\text{probe}} + e \times V_{\text{CPD}}$ ，其中 W_{probe} 表示 KPFM 测试中使用的探针的工作函数， e 代表一个电子的电荷，和 V_{CPD} 代表样品与探针尖端之间的 CPs 差异。在 KPFM 试验中选择金尖端作为探针，原始 $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ 纳米板的 WF 为 4.57 eV。相比之下， $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_9/\text{Au}$ 纳米复合材料的平均表面电位降低到值为 -100 mV，计算出的 WF 为 4.95 eV。

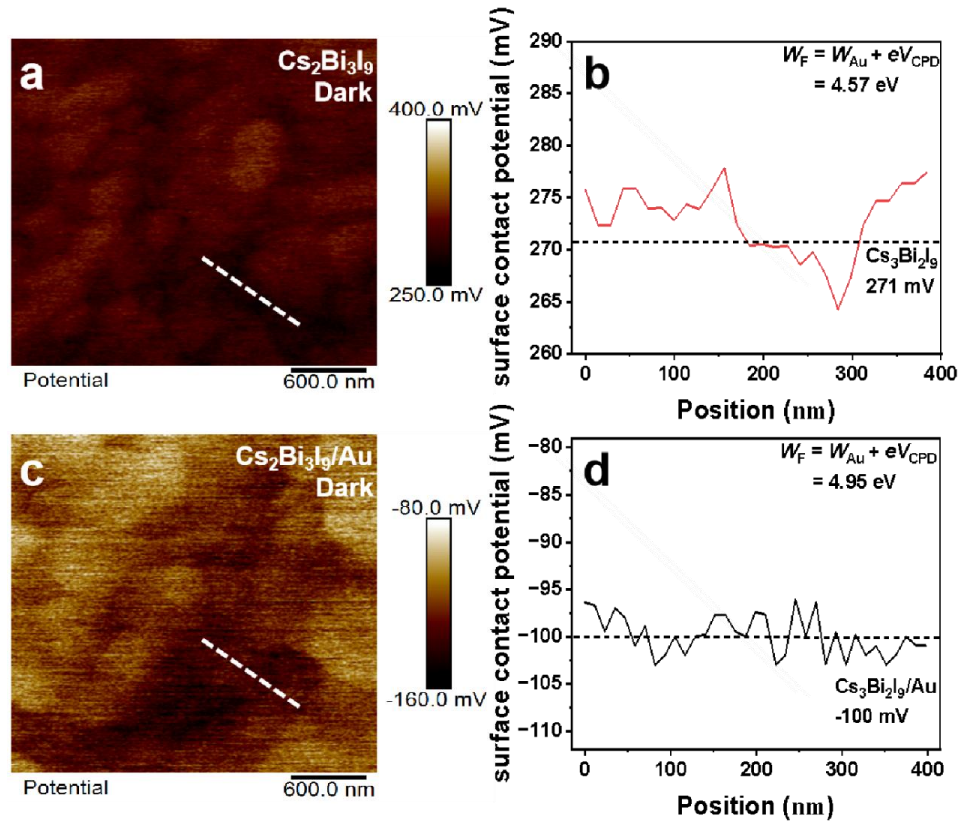
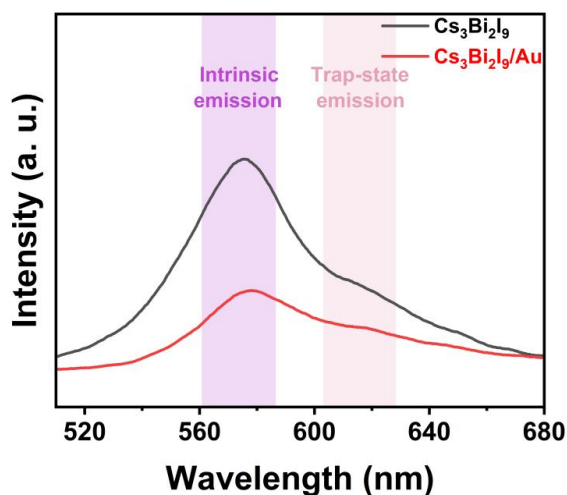
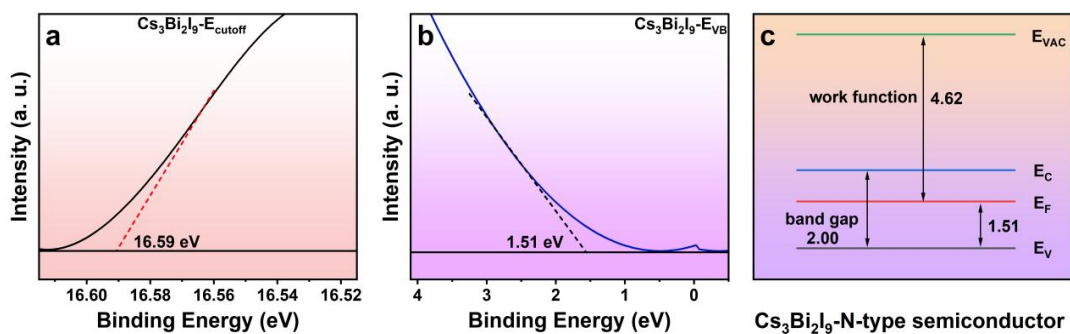


Fig. 2-18. (a) KPFM image and (b) surface contact potential (under dark) of $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ (c) KPFM image and (d) surface contact potential (under dark) of $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_9/\text{Au}$

图 2-18. (a) KPFM 图像和 (b) $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ 的黑暗下表面接触电位 (c) KPFM 图像和 (d) $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_9/\text{Au}$ 的黑暗下表面接触电位

Fig. 2-19. PL spectra of $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ and $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_9/\text{Au}$ 图 2-19. $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ 和 $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_9/\text{Au}$ 的 PL 光谱

通过 UPS 进一步解析了 $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ 的电子能带结构, 如图 2-20 所示。图 2-20a 描述了 $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ 的高结合能区(16.5–16.7 eV), 在 16.59 eV 时表现出二次截止能。费米能级(E_F)与真空能级之间的能量差为 4.62 eV, 采用公式 $WF = h\nu - E_{\text{cutoff}}$ 计算。(h ν 为入射光子能量为 21.20 eV)。以往的研究表明, 由于测量参数和环境的影响^[197-199], 通过 UPS 计算的 WF 值与通过 KPFM 测量的值略有不同。通过在 0–2 eV 的截止能量范围内线性外推基线(图 2-20b), 发现 VB 最大值比 E_F 低 1.51 eV。将这些结果与 $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ (2.00 eV)^[150] 的能带带隙相结合, 可以实现电子能带结构的配置, 表现出 n 型半导体的特性。

Fig. 2-20. UPS spectra of (a) onset level (E_{cutoff}) and (b) valence band maximum for $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$

(c) The as-constructed electronic band structures

图 2-20. (a) $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ 的起始能级 (E_{cutoff}) 和 (b) 价带最大值的 UPS 光谱 (c) 已构造的电子能带结构

根据分析结果, 可以提出 $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_9/\text{Au}$ 纳米复合材料的反向光电导机制, 而不是原始的 $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ 纳米板。值得注意的是, 在制备的垂直 PD 中, 基底和石墨

烯的成分被选择作为透明电极和电子传输层，用于收集和传输载流子^[200]，而这并不是光电导反转的原因。由原始 $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ 纳米板制备的 PD 与 $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_9/\text{Au}$ 纳米复合材料具有相同的透明电极和电子传输层，却表现出明显的 PPC 特性(图 2-12)。这些发现表明，NPC 很可能与光敏层有关，而不是与透明电极和电子传输层有关。此外，由于原始 $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ 纳米板的固有陷阱态已用陷阱态 PL 发射证实 (图 2-19)，很明显陷阱状态不为 NPC 负责。在光照射下，原始 $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ 的光生电子空穴对作为光敏层之一被分离(图 2-17g)。光生电子从 VB 激发到 CB 和陷阱态，对应于过程 I 和 II，这在 PL 和 TA 光谱中得到了证明。光生空穴留在 VB 中，而被捕获的电子可以进一步迁移到光敏层的表面。尽管有 38.6 % 的光生载流子进行了重组，但其总体密度大于光照前的总密度(表 2-2)。这些载流子可以在电场下运输，导致光电流的增加，称为 PPC。对于 $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_9/\text{Au}$ 纳米复合材料，一些陷阱态被 Au NPs 钝化，这可以从 PL 谱中显著减少的固态发射得到证明。同时，在 $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_9/\text{Au}$ 纳米复合材料中引入了由 Au NPs 中容易产生的缺陷引起的额外陷阱态，在 NPC 中发挥了关键作用^[201,202]。根据以往报道，确定 Au 缺陷的 WF 为 5.05 eV^[201,203]，大于 $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ 。如图 2-17h 所示，光照开始，光生电子从 $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ 快速迁移到金的缺陷水平态(过程 III)，这与 $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_9/\text{Au}$ 的 TA 衰变动力学中 τ_3 的结果一致。在这种情况下，根据 KPFM 分析， $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ 的能带结构呈向下的能带弯曲。一方面，在金缺陷水平上捕获电子可以作为载流子散射中心，静电降低 CB 中的载流子密度，从而降低光导^[134,139,204]。另一方面，在照明过程中产生的光生空穴也可以作为复合中心，电子与空穴复合，进一步降低了整体载流子密度(IV)^[140,141,145,161,204,205]。结果表明，在光照期间，初始载流子密度显著降低。当光被关闭时，在 VB 中不再产生空穴，从而导致与它们重新结合的电子数量的减少。同时，陷阱态从深耗尽态转移到初始平衡态^[117,161]。因此，被限制在陷阱状态内的剩余电子将在外部偏置的帮助下被释放出来，从而产生暗电流。

由于 405 nm 光照射下的电流差异更明显，因此采用了大约 55 s 的较长调节间隔来重新测量该波长下的时间分辨光电流。这个时间间隔被认为足以满足莫特-肖特基试验所需的时间。如图 2-21 所示，在灭光后 5 s 和 30 s 得到莫特-肖特基曲线。在光的开关周期中，载流子密度的波动可以用从莫特-肖特基曲线中提取

$$\text{的公式来表示: } N_D = \frac{2}{q\epsilon\epsilon_0} \left[\frac{d(1/c^2)}{dV} \right]^{-1} = \frac{2}{q\epsilon\epsilon_0} \frac{1}{\text{slope}}$$

式中 q 为电子电荷($1.602 \times 10^{-19} \text{ C}$), 为样品的介电常数, 为真空的介电常数^[206,207]。如图 2-21 所示, 5 s 时的斜率大于 30 s 时的斜率, 说明光失活后 5 s 时的载流子密度小于 30 s 时的载流子密度。这一发现与图 2-21a 中描述的时间分辨光电流一致。因此, 载流子密度随光的开/关周期的波动可以作为 NPC 的一个指标。上述联合效应可以显著增加 $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_9/\text{Au}$ 纳米复合材料的载流子密度, 尽管去除光照后光生电子减少。相反, 电子的复合和捕获可能共同导致光电流的降低到在没有光的情况下观察到的以下, 从而触发 NPC。

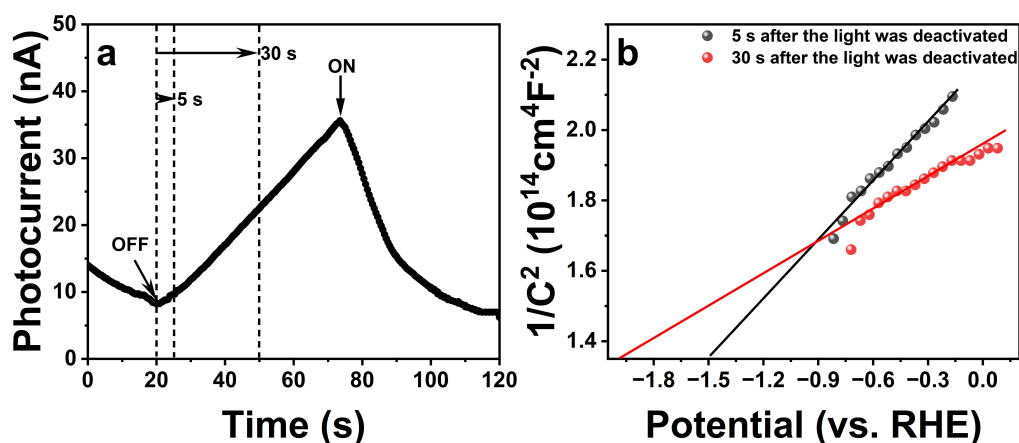


Fig. 2-21. Time-resolved photoresponse under 405 nm light illumination at the applied voltage of 5 V. (b) the Mott-Schottky curves were obtained at 5 s and 30 s after the light was deactivated, respectively

图 2-21. 在施加电压为 5 V 的 405 nm 光照射下的时间分辨光响应 (b) 分别在光灭后 5 s 和 30 s 得到 Mott-Schottky 曲线

2.4 本章小结

通过对 $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_9/\text{Au}$ 异质结构纳米复合材料基 PD 的光响应进行了全面的研究。据调查所知, 本研究是在基于无铅的 MPH 的异质结构中实现 NPC。Au NPs 在 $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ 纳米板中的掺入导致了 PPC 向 NPC 的转变, 这主要归因于 Au NPs 掺入引入的光生载流子的重组和捕获过程的协同机制。此外, $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_9/\text{Au}$ 异质结构纳米复合基 PD 表现出宽带光响应, 范围为 405 ~ 1550 nm, 快速响应时间为 27.2/40.0 μs , 噪声密度低(为 $4.7 \times 10^{-13} \text{ A/Hz}^{1/2}$)。本研究为无铅 MPH 基异质结构中光生载流子的动力学提供了见解, 并可能促进具有优良特性的先进 NPC 主导的 PD 的发展。

第三章 CsCu₂Br₃/Ag₂Se 异质结构复合材料的光电性能研究

3.1 引言

光电探测器是一种可以将光信号转换为电信号的有效设备,已广泛应用于光通信、光电成像、生物分析和可穿戴电子学等光电领域。在传统的光电器件中,通常采用单独的光敏半导体材料,在光激发下产生更高密度的载流子,从而增强光电流来提高光致发光器件的性能。然而这些器件面临一些限制,包括对高效、低成本、检测范围广的需求不断增长。所以开发宽带高光响应自供电光电探测器的需求越来越高。基于这个原因,提出了结合两种不同的半导体材料形成异质结的新型结构模式来解决。例如,通过在 MoS₂ 和无铅钙钛矿 Cs₂CuBr₄ 之间创建一个 II 型异质结,表现出非常高的灵敏度,响应速度为毫秒级^[208]。报道了一种基于横向光伏效应的简单的 Ag₂Se/p-Si 异质结构探测器,表现出宽带性能、超快响应速度和自动力操作,这是由于光电和热释电效应的耦合,大大提高了探测器的响应性能^[209]。上述研究表明设计包含光敏半导体材料的异质结构是一种实现高光响应自供电光电探测器的有效方法。

异质结构由两种或两种以上的材料组装成一个统一的构件,可以促进光生载流子从一个元件到另一个元件的封闭或传输,从而显示出更强的光电特性。在各种异质结构中,由钙钛矿和贵金属化合物组成的异质结构可以改善光吸收、增加表面/界面态以及增强光生载流子的分离和传输,从而成为高性能 PD 的候选材料。铜基钙钛矿材料,特别是铜铅卤化物钙钛矿(CuPbX₃),凭借其低成本、良好的光电性能以及较高的稳定性,已经成为一种具有竞争力的替代材料。与传统的铅基钙钛矿相比,铜基钙钛矿材料的较低的铅含量使其在环保方面具有一定优势,且在可见光至近红外波段的光电探测器中表现出良好的响应速度和高灵敏度。随着合成工艺的改进和材料的进一步优化,铜基钙钛矿光电探测器在柔性电子设备、成像技术和环境监测等领域有望得到广泛应用^[16,210-215]。硒化银(Ag₂Se)光电探测器以其宽波长响应、较低电子复合损失和出色的热稳定性,在红外光探测领域展现出了优异的性能。硒化银的高载流子迁移率和低缺陷密度使其成为一种理想的红外探测材料。与其它传统红外探测材料(如硅或碲化镉)相比,硒化银具有较

低的成本和更高的灵敏度，特别是在远红外和中红外波段，具有独特的优势。将这两种材料结合为异质结构，可以利用它们在不同波长区域的响应特性，显著拓宽探测器的工作波段，提升其在不同光谱范围内的探测性能^[209,216-219]。铜基钙钛矿和硒化银的异质结构能够有效利用界面效应，促进载流子的分离与传输，从而提升光电探测器的响应速度和光电转换效率。通过精确设计和调控两种材料的界面、层次结构和厚度，可以显著改善器件的性能，如提高灵敏度、响应时间和噪声抑制能力。此外，异质结构能够优化光吸收和电荷载流子分离过程，降低电子复合损失，使得探测器在低光照条件下仍能保持良好的性能。尽管铜基钙钛矿和硒化银异质结构光电探测器展示了优异的潜力，但仍然面临一些挑战，如材料的稳定性、界面工程的复杂性以及大规模制备工艺的优化等。随着材料的进一步优化、界面设计的改进以及制备技术的进步，这些异质结构光电探测器有望在下一代自供电高性能光电探测器、成像技术和光通信等领域中发挥重要作用。在此，提出一种通过简单静电自组装效应的 $\text{CsCu}_2\text{Br}_3/\text{Ag}_2\text{Se}$ 异质结构纳米复合材料。将无铅的 CsCu_2Br_3 与 Ag_2Se 结合起来构成异质结构，并进行光电性能测试。与单独的 CsCu_2Br_3 光电探测器相比， $\text{CsCu}_2\text{Br}_3/\text{Ag}_2\text{Se}$ 异质结构纳米复合材料基光电探测器在可见-近红外区的光响应性明显增强，特别在 808 nm 的波长下表现出 1.6 A W^{-1} 的响应性和 $5.4 \times 10^{11} \text{ Jones}$ 的比探测率。此外该探测器展现出灵敏的光响应，上升/下降时间为 37.1/28.4 μs 。随着 $\text{CsCu}_2\text{Br}_3/\text{Ag}_2\text{Se}$ 异质结构纳米复合材料基光电探测器，其在近红外成像、激光雷达、环境监测以及生物医学成像等领域的应用前景十分广泛。

3.2 实验部分

3.2.1 实验药品

碳酸铯(Cs_2CO_3 , AR)购自 Energy Chemical，溴化亚铜(CuBr , 99.0 %)、1-十八烯(ODE, 90.0 %)、油酸(OA, AR)、三辛基胺($\text{C}_{24}\text{H}_{51}\text{N}$, AR)、油胺(OLA, 80-90 %)和三正辛基磷(TOP, 90 %)购自 Aladdin。 AgNO_3 和三氯甲烷(CHCl_3 , 98 %)购自 SCR。从 Adamas 中提取硒(Se, AR)。己烷和乙醇来源于 Greagent。所有材料均未经进一步提纯或处理而使用。

3.2.2 铜基钙钛矿的合成

油酸铯的合成：首先，将 Cs_2CO_3 (0.814 g) 与 ODE (40 mL)和 OA (2.5 mL)

混合在 100 mL 三颈烧瓶中。在 120 °C 氩气下磁力搅拌脱气 60 分钟。随后，氩气加热至 150 °C 30 分钟，直到所有 Cs_2CO_3 与油酸反应。值得注意的是，油酸 Cs 是在室温下从 ODE 中析出的，在再次注射前必须预热到 100 °C。

将 ODE (10 mL) 和 CuBr (0.14 g) 加入 100 mL 三颈烧瓶中。120 °C 下磁力搅拌氩气干燥 0.5 h，120 °C 氩气下注入 OA (2 mL) 和 OLA (2 mL)，CuBr 盐立即溶解，形成透明溶液。然后将反应温度提高到 160 °C，将合成的油酸铯溶液(4 mL)快速注入溶液中。反应五分钟后，慢慢降至室温。先对粗产物进行高速离心分离，转速为 8000 rpm，分离时间为 2 min，离心后丢弃上清，将沉淀物超声分散于乙醇中。重复三次后，再次丢弃上清液，沉淀在乙醇中再分散，形成长期稳定的胶体溶液。

3.2.3 硒化银的合成

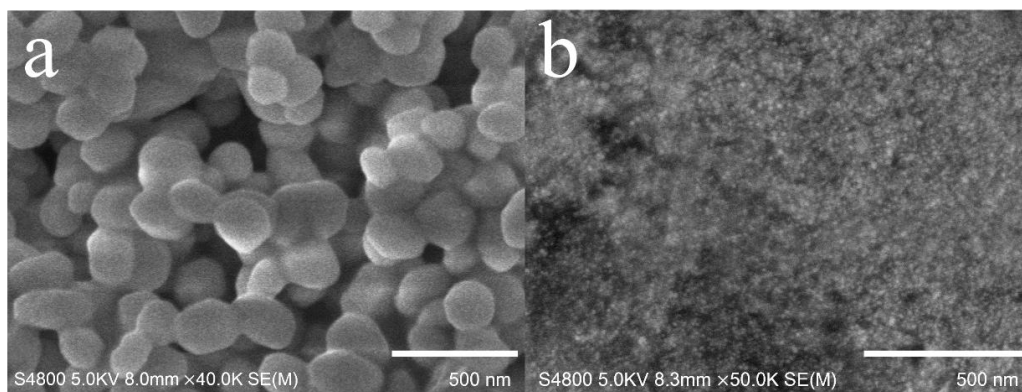


Fig. 3-1. (a) SEM image of CsCu_2Br_3 nanoparticle and (b) Ag_2Se quantum dot

图 3-1. (a) CsCu_2Br_3 纳米颗粒的 SEM 图像 (b) Ag_2Se 的 SEM 图像

将 TOP- Se: 硒 (0.1576 g) 加入 10 mL 离心管中，注入 1 mL TOP 中。然后超声波 15 分钟，直到粉末完全溶解。

准备一个干净的 100 mL 三颈烧瓶，将 AgNO_3 (0.0679 g), OLA (4 mL) 和三辛基胺(1.2 mL)放入烧瓶中。用氩气吹扫 1 h 后，缓慢升高温度至 170 °C。在 170 °C 下快速注射 0.5 mL TOP-Se 保持反应 10 分钟。温度降至室温后，将产物溶液与三氯甲烷和乙醇在 8000 rpm 下离心 2 min，沉淀。沉淀物用乙醇洗涤、干燥并在三氯甲烷中再分散。

3.2.4 复合结构的合成

首先，称取 50 mg CsCu_2Br_3 ，超声分散于 5 mL 氯仿中，置于干净的三颈烧瓶中，磁力搅拌。称取 10 mg Ag_2Se 于 5 mL 氯仿中，用超声波分散，慢慢滴入

三颈烧瓶中。在滴加结束后，离心洗涤和干燥。合成如图 3-2 所示的复合异质结构。合成方法如图 3-5a 所示。

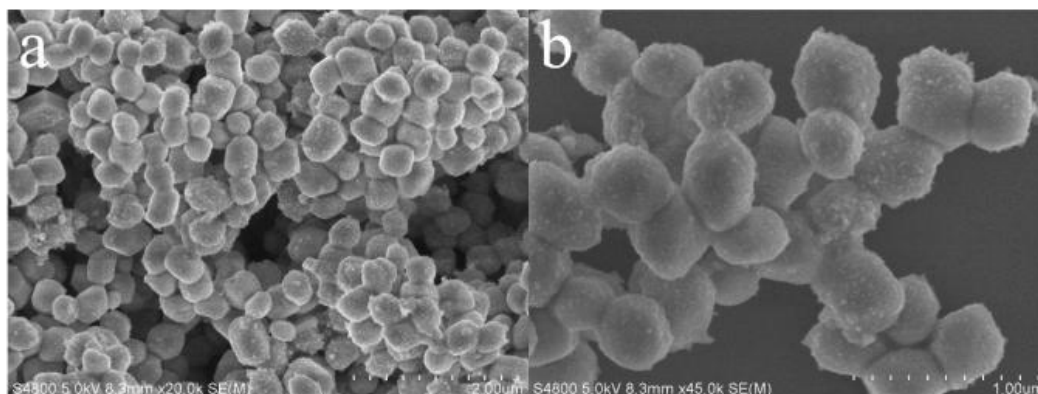


Fig. 3-2. SEM images of $\text{CsCu}_2\text{Br}_3/\text{Ag}_2\text{Se}$ nanocomposites

图 3-2. $\text{CsCu}_2\text{Br}_3/\text{Ag}_2\text{Se}$ 纳米复合材料的 SEM 图像

3.2.5 光电探测器器件的制备

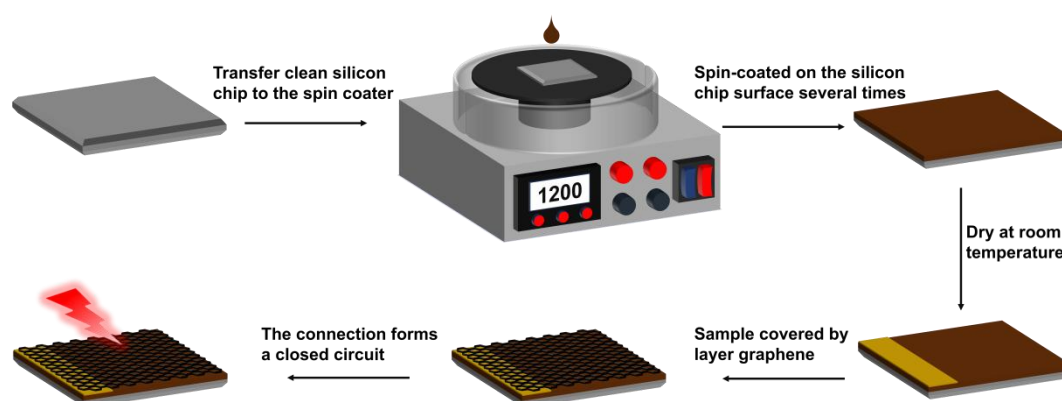


Fig. 3-3. The Schematic illustration of fabrication of PD

图 3-3. PD 的制作示意图

采用自旋涂覆法制备了光电探测器。首先，将得到的样品用超声波分散在乙醇溶液中，然后用均质机在 p 型硅衬底上进行旋涂。旋涂后，在烘胶机上 60 °C 退火 2 h，形成膜后冷却至室温。然后在一端涂上绝缘胶带，用石墨烯薄膜覆盖样品表面。随后，在印刷电路板(PCB)上覆盖一层铜箔，将含有样品膜的硅片与银浆集成在覆盖铜箔的 PCB 上。最后，用于测试目的的电极由银膏和银线制成，以确保可靠的电接触和评估 PD 功能的能力。方案给出了如图 3-3 所示制造原理图。

3.3 结果与讨论

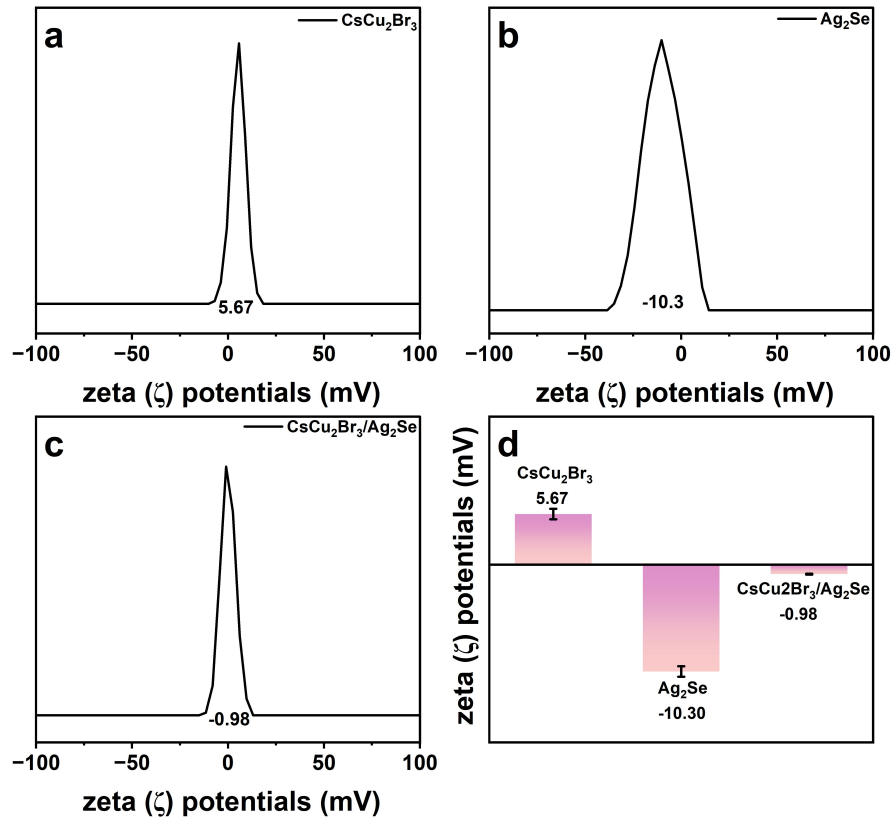


Fig. 3-4. The Zeta (ζ) potentials of the (a) CsCu₂Br₃ nanoparticle (b) Ag₂Se quantum dot and (c) CsCu₂Br₃/ Ag₂Se nanocomposites (d) Error rod

图 3-4.(a) CsCu₂Br₃ 纳米粒子 (b) Ag₂Se 量子点 (c) CsCu₂Br₃/ Ag₂Se 纳米复合材料的ζ电势 (d) 误差棒数据分析

CsCu₂Br₃/Ag₂Se 纳米复合材料的合成过程如图 3-5a 所示。测量到 CsCu₂Br₃ 纳米粒子和 Ag₂Se 量子点的 Zeta 电位经过多次测量分析误差得到分别为 5.67 mV (CsCu₂Br₃) 和 -10.30 mV (Ag₂Se) 的 Zeta 电位值(如图 3-4 所示)。正负 Zeta 电位所显示的相反的表面电荷表明, CsCu₂Br₃/Ag₂Se 纳米复合材料可以通过静电相互作用自组装。所得的纳米复合材料表面呈现出轻微负电荷, 这一现象可归因于 Ag₂Se 量子点相对于 CsCu₂Br₃ 纳米粒子具有更高的负 Zeta 电位。

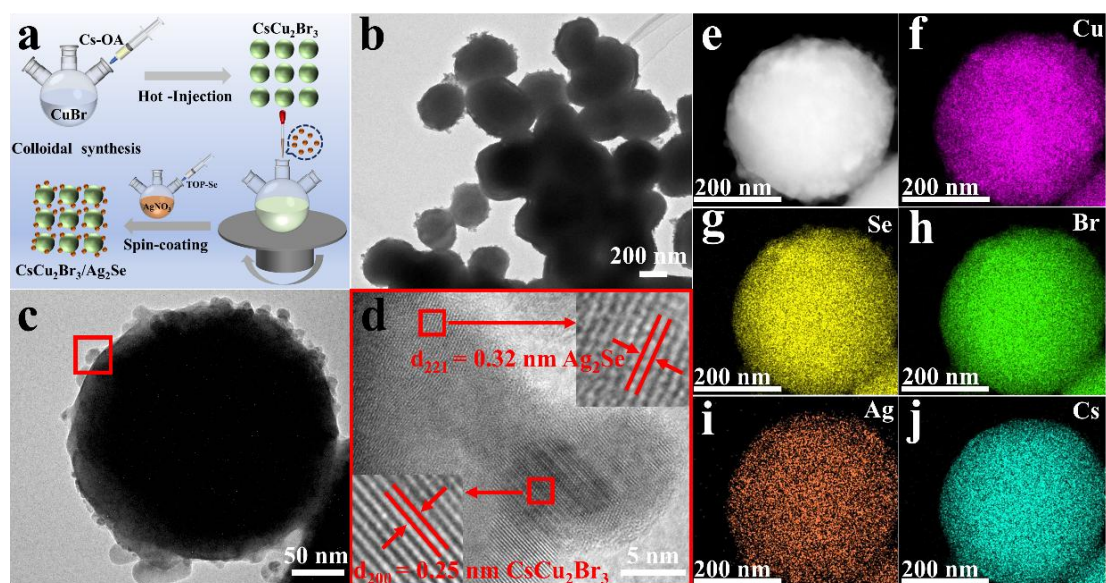


Fig. 3-5. (a) Schematic illustration of the synthesis (b, c) TEM images and (d) HRTEM image of a single CsCu₂Br₃/Ag₂Se nanocomposite (e-j) High-angle annular dark-field (HAADF) image along with the corresponding EDX elemental mappings of Cu, Se, Br, Ag and Cs in CsCu₂Br₃/ Ag₂Se nanocomposites

图 3-5. (a) 合成示意图(b, c)单个 CsCu₂Br₃/Ag₂Se 纳米复合材料的 TEM 图像和(d) HRTEM 图像 (e-j) CsCu₂Br₃/ Ag₂Se 纳米复合材料中 Cu、Se、Br、Ag 和 Cs 的高角环形暗场 (HAADF) 图像及相应的 EDX 元素映射

如图 3-5b 和 c 所示, CsCu₂Br₃/ Ag₂Se 纳米复合材料的代表性 TEM 图像显示, 与单独的 CsCu₂Br₃ 相比, 纳米颗粒的形貌基本保持不变(如图 3-1a 所示)。图清楚地表明, 预先合成的均匀 Ag₂Se 量子点(图 3-1b)成功地锚定在了 CsCu₂Br₃ 纳米颗粒的表面, 还观察到 Ag₂Se 量子点在静电相互作用过程中发生了部分团聚。CsCu₂Br₃/Ag₂Se 纳米复合材料对应的 HRTEM 图像如图 3-5d 所示, Ag₂Se (221) 和 CsCu₂Br₃ (200)晶面的晶格距离分别为 0.32 nm 和 0.25 nm。透射电镜进一步放大(红色框线标出)的结果进一步证明 Ag₂Se 量子点成功锚定在 CsCu₂Br₃ 的纳米颗粒的表面。图 3-5e-j 所示的 HAADF-STEM 图像和相应的 EDX 元素映射表明, 元素 Cu、Se、Br、Ag 和 Cs 的存在和均匀分布。同时证明 Ag₂Se 的量子点分布均匀, 并且在纳米颗粒的表面层上具有很大的覆盖率, SEM 图像也证实了同样的观察结果(见图 3-2)。

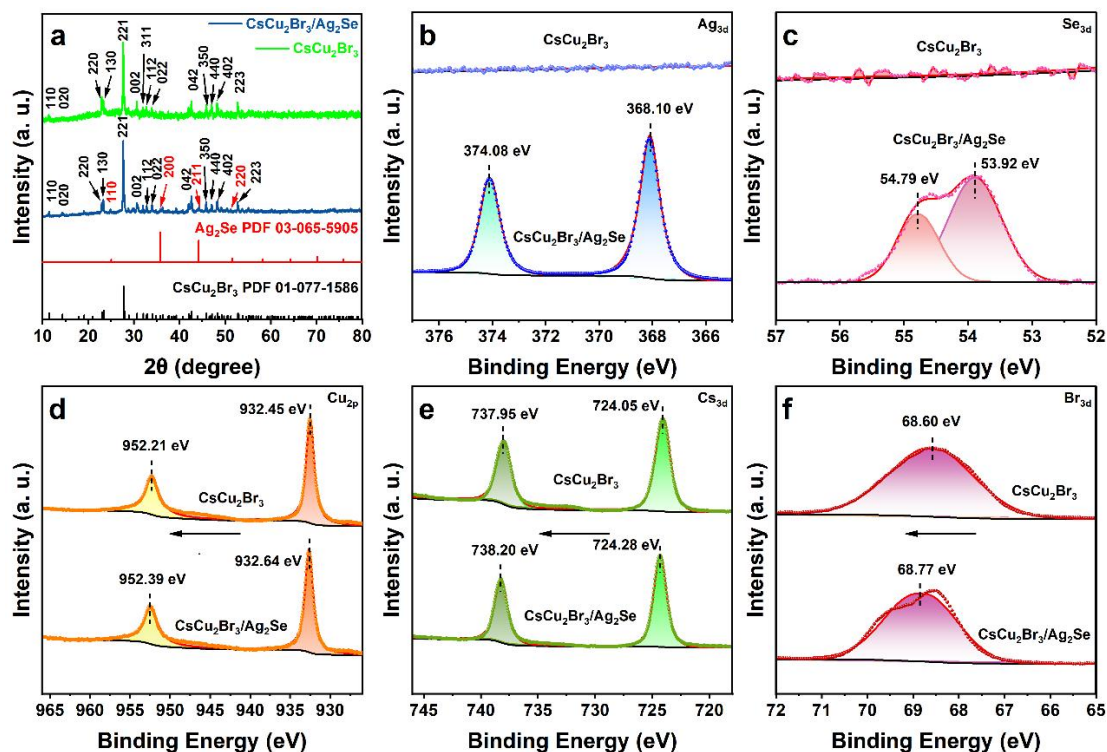


Fig. 3-6. (a) XRD patterns of CsCu₂Br₃ and CsCu₂Br₃/Ag₂Se. High resolution XPS spectra of (b) Ag 3d, (c) Se 3d, (d) Cu 2p, (e) Cs 3d and (f) Br 3d in CsCu₂Br₃ and CsCu₂Br₃/Ag₂Se

图 3-6. (a) CsCu₂Br₃ 和 CsCu₂Br₃/Ag₂Se 的 XRD 谱图 (b) CsCu₂Br₃ 和 CsCu₂Br₃/Ag₂Se 中 Ag 3d, (c) Se 3d, (d) Cu 2p, (e) Cs 3d 和 (f) Br 3d 的高分辨 XPS 光谱

本研究利用粉末 x 射线衍射(PXRD)进一步确定了原始 CsCu₂Br₃ 纳米颗粒和 CsCu₂Br₃/Ag₂Se 纳米复合材料的晶体和相结构。图 3-6a 显示, 预合成的 CsCu₂Br₃ 纳米颗粒样品的一组衍射峰与 CsCu₂Br₃ 纳米颗粒的标准卡(JCPDS No. 01-077-1586)具有很强的一致性^[220]。在 11.46°、23.04°、23.38°、27.73°、30.71° 和 42.66° 处的衍射峰分别对应于(110)、(220)、(130)、(221)、(002)和(042)晶面。与原来的 CsCu₂Br₃ 相比, Ag₂Se 量子点的掺入导致在 24.96°, 35.84°, 44.34° 和 51.28° 处出现了四个新的特征衍射峰, 这些对应于 Ag₂Se (JCPDS No. 03-065-5905) 的(110)、(200)、(211)和(220)晶面。目前已经证实了 CsCu₂Br₃/Ag₂Se 纳米复合材料的成功构建。对该材料进行 fresh-15 天的 XRD 稳定性测试(图 3-7), 证明该材料具有良好的稳定性。用 X 射线光电子能谱(XPS)分析了所得样品的化学状态和表面组成。XPS 光谱(见图 3-6b-f)表明, Cs、Cu 和 Br 元素均存在于两种样品中, 而 Se 和 Ag 元素仅在 CsCu₂Br₃/Ag₂Se 纳米复合材料中检测到。如图 3-6d 所示, CsCu₂Br₃/Ag₂Se 纳米复合材料在 Cu 2p 高分辨率 XPS 光谱中的结合能分别为

932.64 eV 和 952.39 eV。图 3-6e 显示了 Cs 3d 的详细的高分辨率 XPS 光谱，其中 724.28 eV 和 738.20 eV 的探测峰对应 Cs 3d。图 3-6f 显示 Br 3d 的结合能为 68.77 eV。在静电相互作用过程中，在图 3-6b 中观察到 368.10 和 374.08 eV (Ag 3d) 的两个检测峰，在图 3-6c 中观察到 53.92 和 54.79 eV (Se 3d) 的两个检测峰。这进一步验证了 Ag₂Se 量子点在 CsCu₂Br₃ 纳米颗粒上的成功负载。值得注意的是，CsCu₂Br₃/Ag₂Se 纳米复合材料中的 Cs 3d、Cu 2p 和 Br 3d 结合能与初始 CsCu₂Br₃ 纳米颗粒状态相比呈现出正的变化，说明单独 CsCu₂Br₃ 纳米颗粒周围电子云密度降低。

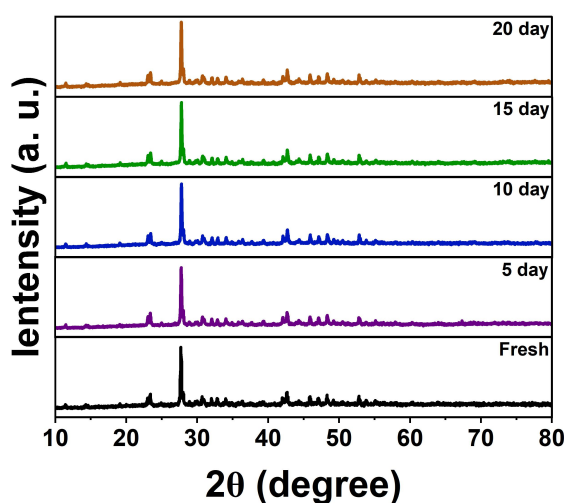


Fig. 3-7. (a) XRD patterns for fresh and stored in air for 1, 5, 10, and 15 day, respectively

图 3-7. (a) 新鲜和空气中分别保存 1、5、10、15 天的 XRD 谱图

为了比较基于负载前后样品的光电探测器的光响应特性，分别构建了单独 CsCu₂Br₃ 纳米颗粒、Ag₂Se 量子点，CsCu₂Br₃/Ag₂Se 复合结构异质结的光电探测器。图 3-8a 单独 CsCu₂Br₃ 纳米颗粒器件在 405 nm 下不同功率的 $I-t$ 图得出，光电流随着光照功率的增大而增大。在光照功率为 180 mW/cm² 的条件下，图 3-8b 分析出在 405 nm ~ 1550 nm 光电流均有增强，结合图 3-8c 光电流随波长变化趋势图得出 405 nm 条件下的光电流增强效果最好。图 3-8d 的 $I-V$ 特征曲线图得出，具有线性关系的曲线图表明电极与材料之间呈现良好的欧姆接触，还表明光电流与波长之间有明显的依赖性关系，在可见-近红外区域表现出优秀的宽波段响应。为了进一步探究光电流依赖性关系，图 3-8e 表明光照强度与电流变化有很强的依赖性，拟合曲线($I_p = AP^\theta$ ，其中 I_p 为光电流， P 为光强， A 为比例常数， θ 为幂律指数)得到 $\theta = 0.76$ 。 θ 值代表光电器件中电子空穴对的产生、捕获和复合活动

的复杂过程，为机理的探索提供了依据。图 3-8f 则说明探测器两个代表性性质响应度和探测率的变化，根据公式 $R = (I_{\text{light}} - I_{\text{dark}})/PS$ 和 $D^* = RS_1^{2/1}/(2eI_{\text{Dark}})^{1/2}$ 计算得出，响应性和探测率随着光照功率的增加呈下降的趋势。

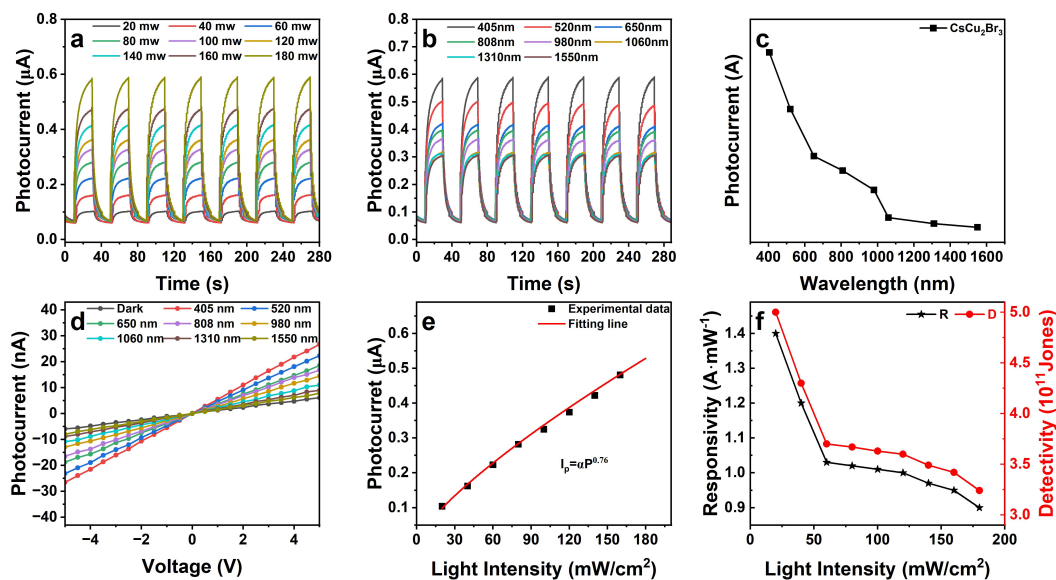


Fig. 3-8. *I-t* diagram of (a) 405 nm with different power and (b) different wavelength. (c) Power variations at different wavelengths. (d) *I-V* diagrams of different wavelengths. (e) Relationship between different light intensities and current at 405 nm. (f) Responsiveness and detectability of different light intensities at 405 nm.

图 3-8. (a) 405 nm 不同功率和 (b) 不同波长的 *I-t* 图 (c) 不同波长的电流变化图 (d) 不同波长的 *I-V* 图 (e) 405 nm 下不同光强和电流的关系 (f) 在 405 nm 下不同光强的响应性和探测率

通过构建的单独 Ag_2Se 量子点光电器件，由图 3-9a 不同波长的 *I-t* 图结合图 3-9d 光电流变化趋势图可以看出在 405 nm ~ 1550 nm 的范围内都有良好的光电流增强，且在 1310 nm 条件下最有最高的光电流升高。由图 3-9b 在 1310 nm 条件下不同光照强度 *I-t* 图分析，得到光电流随着光照强度的增大而增强的规律。图 3-9c 的 *I-V* 特征曲线图得出，线性关系表明电极与材料之间呈现良好的欧姆接触，还表明光电流与波长之间有明显的依赖性关系，在可见-近红外区域表现出优秀的宽波段响应。根据测试结果进一步分析该材料在 1310 nm 和 180 mW/cm² 条件下具有最好的光响应。

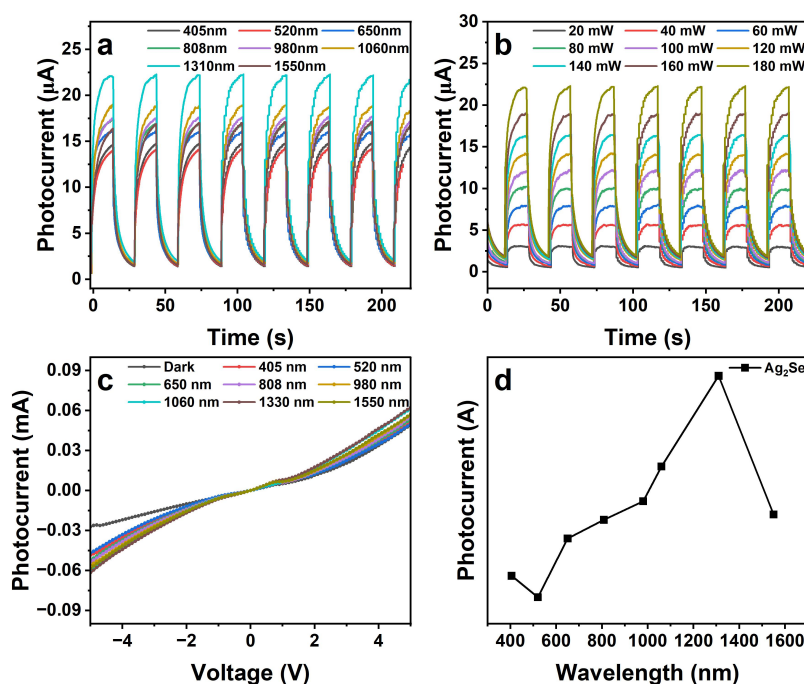


Fig. 3-9. (a) I-T plots at different wavelengths and (b) at different powers at 1310 nm (c) I-V diagrams of different wavelengths (d) Power variation graphs at different wavelengths

图 3-9.(a)不同波长和 (b) 1310 nm 下不同功率的 $I-t$ 图(c)不同波长的 $I-V$ 图(d)不同波长的功率变化图

如图 3-10a 所示, 为了进一步研究对比复合材料的光响应特性, 在 Si (p 型) 衬底上使用 $\text{CsCu}_2\text{Br}_3/\text{Ag}_2\text{Se}$ 纳米复合材料构建了一个光电探测器, 其中单层透明石墨烯用作电子传输层。所构建的器件的 $I-V$ 曲线如图 3-10b 所示, 在 405 ~ 1550 nm 的黑暗和光照下测量, $I-V$ 曲线显示出准线性特征, 表明与电极有类似欧姆的接触。值得注意的是, 与在黑暗条件下获得的结果相比, 该器件在 405 ~ 1550 nm 照明下显示出增强的光电流响应, 结果表明存在 vis-NIR 宽带光学响应。此外, 观察到 808 nm 的入射波长产生最大的光电流, 表明其在近红外光探测应用中的远大潜力。下一步是评估光电探测器在波长为 405 nm、650 nm、808 nm、1060 nm 和 1550 nm 的光照下随时间变化的光学响应特性 $I-t$ 图(见图 3-10c)。在从可见光到近红外(vis-NIR)的多个波长范围的光开关周期中, 光电流增强始终保持良好, 表现出稳定且可重复的光响应特性。如图 3-10d 所示, $\text{CsCu}_2\text{Br}_3/\text{Ag}_2\text{Se}$ 纳米复合材料光电探测器在 808 nm 光照下表现出稳定开关行为, 持续时间为 10000 秒。通过严格的分析确定, $I-t$ 曲线的最高值和最低值基本保持不变, 说明循环光响应测试是稳定的, 进一步说明复合材料的稳定性。

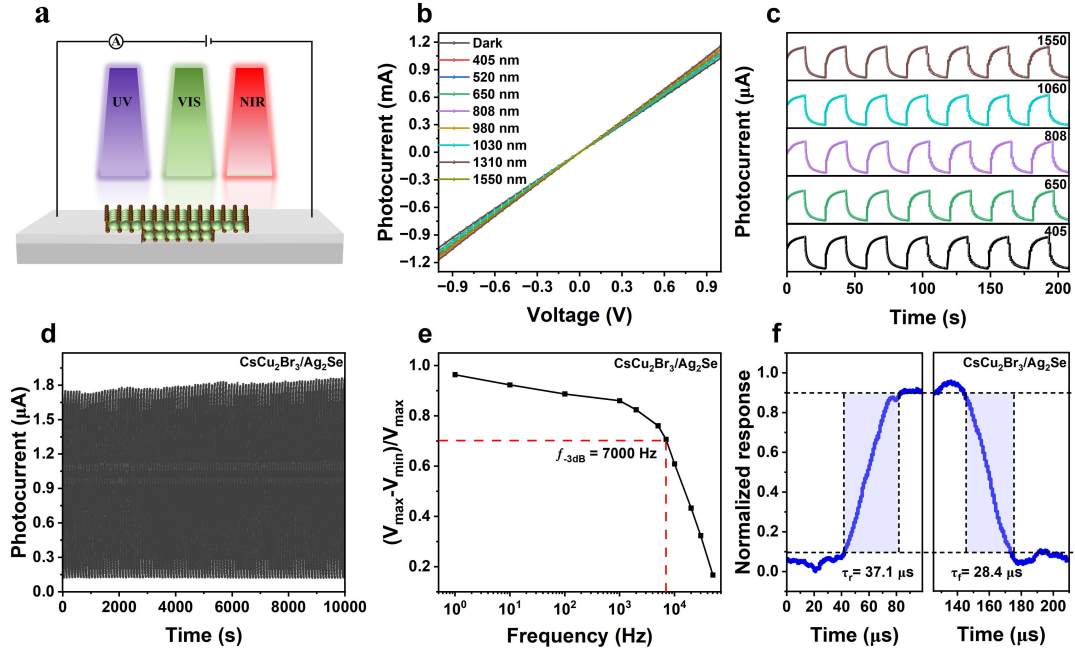


Fig. 3-10. (a) The schematic diagram of the $\text{CsCu}_2\text{Br}_3/\text{Ag}_2\text{Se}$ nanocomposites-based PD device (b) I - V characteristics of the PD device under dark and light illumination with various wavelengths ranging from 405 to 1550 nm with the fixed incident intensity at $180 \text{ mW}/\text{cm}^2$ (c) Normalized photoresponse I - t diagram of the $\text{CsCu}_2\text{Br}_3/\text{Ag}_2\text{Se}$ nanocomposites photodetector under 405, 650, 808, 1060 and 1550 nm irradiation at an optical intensity of $180 \text{ mW}/\text{cm}^2$ (d) The photodetector based on $\text{CsCu}_2\text{Br}_3/\text{Ag}_2\text{Se}$ nanocomposite structure has an interval switching behavior under 808 nm light and lasts 10000 s (e) Relative balance $(V_{\max} - V_{\min})/V_{\max}$ versus switching frequency of pulsed laser at 808 nm. (f) Time response of a single amplification at the -3 dB bandwidth to speculate the rise time τ_r and decline time τ_f

图3-10. (a) 基于 $\text{CsCu}_2\text{Br}_3/\text{Ag}_2\text{Se}$ 纳米复合材料的PD器件示意图 (b) 在固定入射强度为 $180 \text{ mW}/\text{cm}^2$ 、波长为 405 ~ 1550 nm 的暗、光照射下PD器件的 I - V 特性 (c) 405、650、808、1060 和 1550 nm 光强 $180 \text{ mW}/\text{cm}^2$ 辐照下 $\text{CsCu}_2\text{Br}_3/\text{Ag}_2\text{Se}$ 纳米复合材料光电探测器的归一化光响应 I - t 图 (d) 基于 $\text{CsCu}_2\text{Br}_3/\text{Ag}_2\text{Se}$ 纳米复合结构的光电探测器在 808 nm 光下具有间隔开关行为，持续时间为 10000 s (e) 808 nm 脉冲激光开关频率与相对平衡 $(V_{\max} - V_{\min})/V_{\max}$ 的关系 (f) 单次放大在 -3 dB 带宽下的时间响应，用来推测上升时间 τ_r 和下降时间 τ_f

为了进一步研究和理解光响应速度，设计了一种新的测试方法。通过改变脉冲频率来记录时间电流变化信号(3-10e)。通过该方法确定了平衡值 $(V_{\max} - V_{\min})/V_{\max}$ 随开关频率的增加而减小。在 7000 Hz 时，这种下降达到最大值的 70.7 %。这一发现表明， -3 dB 的带宽约为 7 kHz，表明光电探测器在高频区

域工作时具有很高的容忍度。在 7 kHz 的高频调制光下记录瞬时光电流(图 3-10f)。结果表明, $\text{CsCu}_2\text{Br}_3/\text{Ag}_2\text{Se}$ 纳米复合光电探测器的上升时间为 37.1 μs , 下降时间为 28.4 μs 。这表明光电探测器具有较快的响应速度。

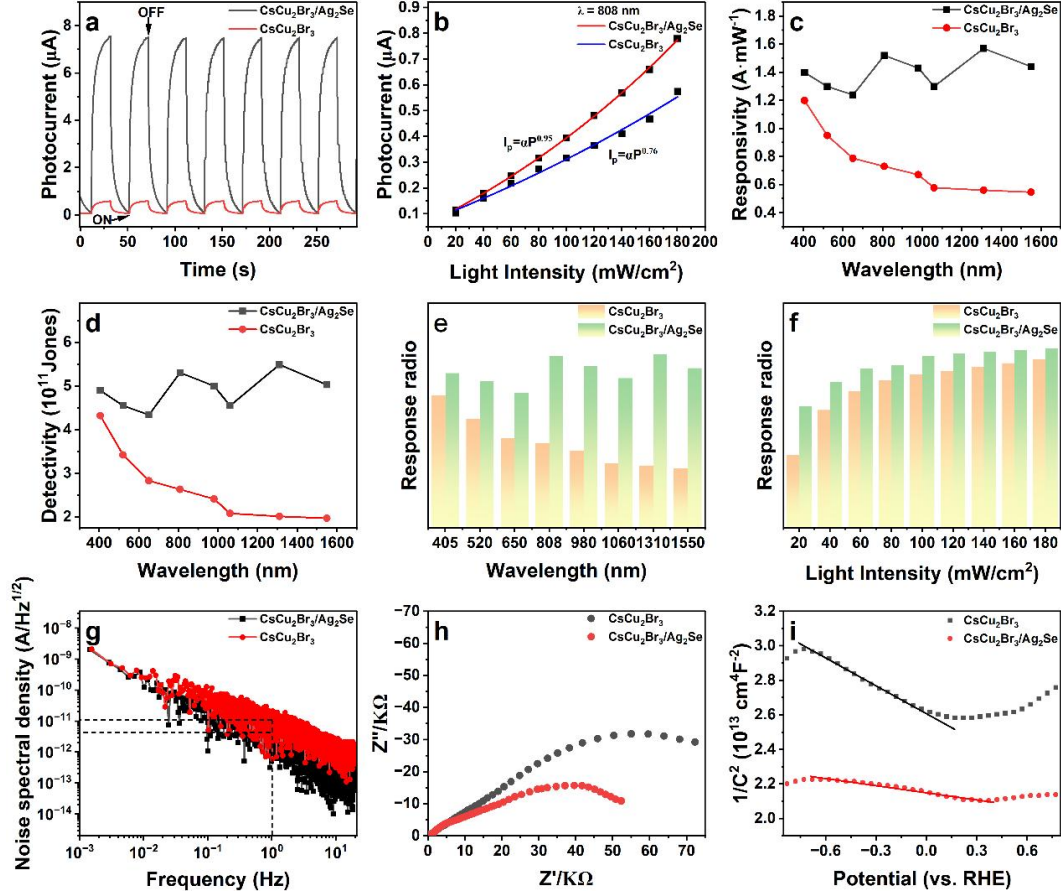


Fig. 3-11. (a) I-T diagram of the $\text{CsCu}_2\text{Br}_3/\text{Ag}_2\text{Se}$ composite structure and single CsCu_2Br_3 nanoparticle photodetector at 808 nm with a light intensity of 180 mW/cm^2 . (b) Power-law fitted dependence of different power and photocurrent under 808 nm light illumination. $\text{CsCu}_2\text{Br}_3/\text{Ag}_2\text{Se}$ composite structure and single CsCu_2Br_3 nanoparticle photodetector (c) at a light intensity of 180 mW/cm^2 with different wavelength response (d) Detectivity (e) Response ratio (f) at a wavelength of 808 nm with different light power response (g) Dark current Fourier transform noise density spectrum (h) Electrochemical impedance spectra (i) Mott-Schottky curve comparison chart

图 3-11. (a) 808 nm 光强为 180 mW/cm^2 时, $\text{CsCu}_2\text{Br}_3/\text{Ag}_2\text{Se}$ 复合结构和单个 CsCu_2Br_3 光电探测器的 $I-t$ (b) 808 nm 光照下不同功率和光电流的幂律拟合关系 $\text{CsCu}_2\text{Br}_3/\text{Ag}_2\text{Se}$ 复合结构和单个 CsCu_2Br_3 光电探测器 (c) 在 180 mW/cm^2 光强下不同波长响应(d) 探测率 (e) 响应比 (f) 在 808 nm 波长下不同光功率响应 (g) 暗电流傅立叶变换噪声密度谱(h)电化学阻抗谱 (i) 莫特-肖特基图对比图

莫特-肖特基图对比图

如图 3-11a 所示在 808 nm 波长区域,单独的 CsCu₂Br₃ 探测器与暗电流相比,光响应略有增加。然而,对比分析复合材料探测器具有显著增强的光电流,并在近红外区域表现出清晰的光响应。如图 3-11b 所示,研究了光电流对入射功率密度的依赖关系。利用 A 幂律($I_p = AP^\theta$, 其中 I_p 为光电流, P 为光强, A 为比例常数, θ 为幂律指数), θ 拟合值为 0.95 (CsCu₂Br₃/Ag₂Se)和 0.76 (CsCu₂Br₃)。CsCu₂Br₃/Ag₂Se 复合材料的非积分值 θ ($0.5 < \theta < 1$)更接近于理想光电探测器的非积分值 $\theta = 1$, 揭示了载流子产生、复合、捕获或缺陷的复杂过程。为了进一步评价其光电性能, 利用方程 $R = (I_{\text{light}} - I_{\text{dark}})/PS$ 和 $D^* = RS_1^{2/1}/(2eI_{\text{Dark}})^{1/2}$ (其中, I_{light} 和 I_{dark} 分别为光电流和暗电流, P 为入射功率密度, S 为有效光斑面积, e 为电子电荷)计算响应性 (R) 和探测率 (D^*), 如图 3-11c-d 所示。在不同波长和功率条件下, 复合材料制成的探测器表现出良好的光响应性能。进一步计算光响应与入射光强和波长的关系, 相应的光响应比 R 表示为 $(I_{\text{light}} - I_{\text{dark}})/I_{\text{dark}}$, 如图 3-11e-f 所示。这些结果表明, 宽带光响应与入射波长和光强有很好的相关性。对比分析表明, 复合结构具有较好的光电性能, 特别是在 808 ~ 1550 nm 的近红外区域。暗电流的快速傅里叶变换(FFT)对比图 3-11g 显示, 噪声密度为 4.56×10^{-12} A/Hz^{1/2}, 单独 CsCu₂Br₃ 的噪声密度为 1.12×10^{-11} A/Hz^{1/2}。结果表明, 该复合探测器性能稳定, 受噪声干扰的影响较小。

进一步评价光生载流子的行为。并对样品进行了光电化学测试。阻抗曲线可以反映样品的电导率。从图 3-11h 可以看出, 复合材料结构的曲率较小。因此, 复合结构材料的电阻小, 样品具有良好的导电性, 因此样品具有较强的电子输运性能。不同样本的 Mott-Schottky 曲线如图 3-11i 所示。首先, 所有样品的曲线都呈负斜率, 表明它们是 p 型半导体材料。此外, 曲线的斜率可以用来比较每个样品产生的载流子密度。具体计算方法见公式:

$$N_D = \frac{2}{q\epsilon\epsilon_0} \left[\frac{d(1/c^2)}{dV} \right]^{-1} = \frac{2}{q\epsilon\epsilon_0} \frac{1}{\text{slope}}$$

式中 q 为电子电荷 (1.602×10^{-19} C), ϵ 为样品的介电常数, ϵ_0 为真空的介电常数。因此载流子密度与样品的莫特-肖特基曲线的斜率成反比。因此, 由图 3-11i 可知, 复合样品的载流子密度较高。

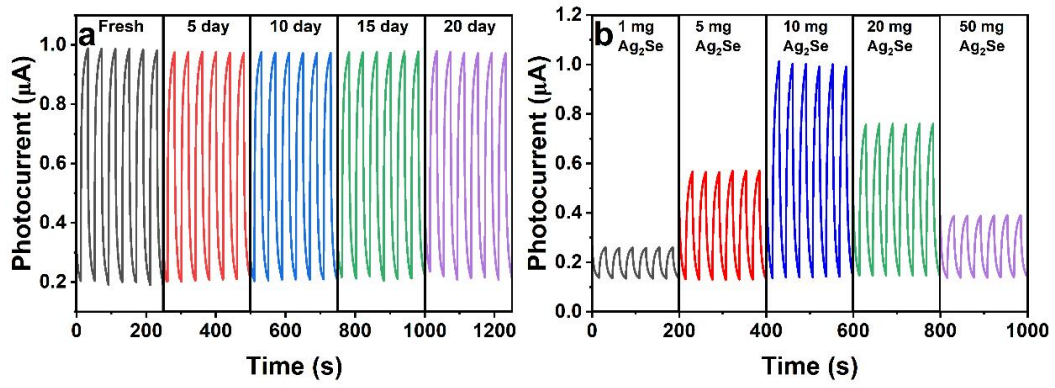


Fig. 3-12. (a) Corresponding I - t curves of $CsCu_2Br_3/Ag_2Se$ nanocomposites for fresh and stored in air for 1, 5, 10, and 15 day, respectively (b) The I - t curves of photodetector device fabricated by different compositions of the samples

图 3-12. (a) $CsCu_2Br_3/Ag_2Se$ 纳米复合材料在新鲜和空气中分别保存 1、5、10 和 15 天的相应 I - t 曲线 (b) 不同样品组成制备的光电探测器器件的 I - t 曲线

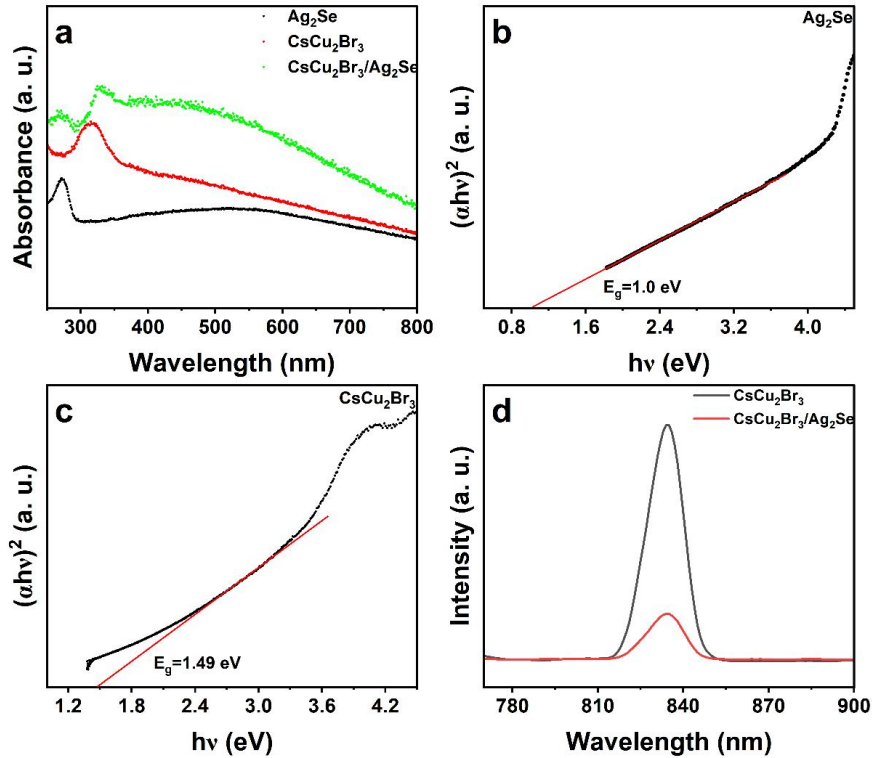


Fig. 3-13. (a) $CsCu_2Br_3$, Ag_2Se , $CsCu_2Br_3/Ag_2Se$ ultraviolet absorption spectra (b) Ag_2Se Tauc curve (c) $CsCu_2Br_3$ Tauc curve. (d) PL spectra of $CsCu_2Br_3$, and $CsCu_2Br_3/Ag_2Se$ nanocomposites

图 3-13. (a) $CsCu_2Br_3$ 、 Ag_2Se 、 $CsCu_2Br_3/Ag_2Se$ 紫外吸收光谱 (b) Ag_2Se Tauc 曲线 (c) $CsCu_2Br_3$ Tauc 曲线 (d) $CsCu_2Br_3$ 和 $CsCu_2Br_3/Ag_2Se$ 纳米复合材料的 PL 光谱

首先通过滴加不同浓度的 Ag_2Se 量子点构成五个浓度梯度的材料, 分别对其光电性能测试, 图 3-12b 发现滴加 10 mg 的 Ag_2Se 量子点构成的异质结构具有最好的光学性能。根据该材料构建的器件进行如图 3-12a 所示 0-20 天的性能测试, 得到的结果是该器件具有良好的可重复性的长期稳定的光响应性能。图 3-13 是对不同材料进行的紫外吸收光谱图, 原始的 CsCu_2Br_3 表现出紫外可见到近红外区域的广泛光吸收, 而单独 Ag_2Se 在 580 nm 近红外区域有一个明显的光吸收峰。当两种材料结合, 发现复合结构的材料在 580 nm 左右处有一个吸收峰增强。并根据公式 $(\alpha h\nu)^n = A(h\nu - E_g)$ 计算, 其中 α 是吸收系数, $h\nu$ 是光子的能量(与波长 λ 相关, $h\nu = hc/\lambda$, 其中 h 为普朗克常数, c 为光速, λ 为波长), E_g 是材料的带隙, n 是常数, 通常取值为 2 (对于直接带隙材料) 或 1/2 (对于间接带隙材料), A 是常数。计算出带隙值为 1.0 (Ag_2Se) 和 1.49 eV (CsCu_2Br_3)。图 3-11d 荧光曲线图可以看出复合结构对比单独钙钛矿的荧光强度呈猝灭的状态, 这可能是因为光生载流子的迁移。

3.4 本章小结

通过对 $\text{CsCu}_2\text{Br}_3/\text{Ag}_2\text{Se}$ 异质结构纳米复合材料基 PD 的光响应进行全面的研究。本研究是将无铅的 CsCu_2Br_3 与 Ag_2Se 结合起来构成异质结构, 并进行光电性能测试。与单独的 CsCu_2Br_3 光电探测器相比, $\text{CsCu}_2\text{Br}_3/\text{Ag}_2\text{Se}$ 异质结构纳米复合材料基光电探测器在可见-近红外区的光响应性明显增强, 特别在 808 nm 的波长下表现出 1.6 A W^{-1} 的响应性和 $5.4 \times 10^{11} \text{ Jones}$ 的比探测率。此外该探测器展现出灵敏的光响应, 上升/下降时间为 37.1/28.4 μs 。随着 $\text{CsCu}_2\text{Br}_3/\text{Ag}_2\text{Se}$ 异质结构纳米复合材料基光电探测器, 其在近红外成像、激光雷达、环境监测以及生物医学成像等领域的应用前景十分广泛。

第四章 结论与展望

4.1 结论

全无机钙钛矿材料在光电探测器中的应用具有显著的优势,主要体现在其优异的稳定性和高性能。与有机-无机混合钙钛矿材料相比,全无机钙钛矿材料采用纯无机阳离子,如铯 (Cs)或铜(Cu),这些阳离子可以有效增强材料的热稳定性和抗湿气性,减少材料在环境变化下的性能退化。全无机钙钛矿材料通常表现出更高的光电转换效率和更长的使用寿命,尤其在长时间的光照和高温环境中,性能优势更加明显。此外,钙钛矿的晶体结构具有高度的可调性,可以通过调节组分和晶格结构来优化光电性能,从而满足不同应用的需求。因此,全无机钙钛矿材料在提高器件稳定性、延长使用周期以及提升光电探测器的整体性能方面具有独特的优势,成为近年来研究的热点材料之一。基于此,本文针对全无机钙钛矿纳米材料展开了研究,主要构建了垂直结构光电探测器并进行性能测试,主要研究成果与展望如下:

(1) 在此,通过胶态法在低温无毒的条件下制备了 $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_9/\text{Au}$ 异质结构纳米复合材料。通过金纳米粒子和 $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ 纳米板之间的静电相互作用的简单自组装过程,设计出了生态友好的 $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_9/\text{Au}$ 异质结构纳米复合材料。通过 SEM、XRD、HRTEM、EDS、XPS 等表征对制备的材料进行形貌、物相和结构上的分析。复合材料构筑的器件与原始的 $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ 纳米板 PD 相比,在加入预合成的 Au NPs 后,光导效应从 PPC 变成了 NPC。由 $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_9/\text{Au}$ 异质结构纳米复合材料构建的以 NPC 为主导的 PD 显示出从 405 nm 到 1550 nm 的宽带光电探测,快速响应时间为 27.2/40.0 μs 。为了进一步阐明 $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_9/\text{Au}$ 纳米复合材料中 NPC 的起源,使用紫外光电子能谱(UPS)、瞬态吸收光谱(TA)和开尔文探针原子力显微镜(KPFM)对其电子能带结构和光生载流子动力学进行了研究。根据实验结果,显著的 NPC 可归因于光生载流子的重组和捕获过程,而加入 Au NPs 后引入的额外缺陷位点和界面态增强了这一过程。这些结果表明,基于无铅 MHP 的异质结构是探索高性能 NPC 主导型 PD 的理想平台。

(2) 首先采用相同的方法合成 CsCu_2Br_3 、 Ag_2Se 以及构筑 $\text{CsCu}_2\text{Br}_3/\text{Ag}_2\text{Se}$ 复

合异质结构，并对其进行器件的构筑及光电性能的测试。通过 SEM、XRD、HRTEM、EDS、XPS 等方法进行表征，确认其物相、形貌和结构。随后，与单独的 CsCu_2Br_3 和 Ag_2Se 器件性能相比，对 $\text{CsCu}_2\text{Br}_3/\text{Ag}_2\text{Se}$ 异质结构纳米复合材料基 PD 的光响应进行了全面的研究。据调查所知，本研究是将无铅的 CsCu_2Br_3 与 Ag_2Se 结合起来构成异质结构，并进行光电性能测试。与单独的 CsCu_2Br_3 光电探测器相比， $\text{CsCu}_2\text{Br}_3/\text{Ag}_2\text{Se}$ 异质结构纳米复合材料基光电探测器在可见-近红外区的光响应性明显增强，特别在 808 nm 的波长下表现出 1.6 A W^{-1} 的响应性和 $5.4 \times 10^{11} \text{ Jones}$ 的比探测率。此外该探测器展现出灵敏的光响应，上升/下降时间为 37.1/28.4 μs 。

4.2 展望

本论文在全无机半导体纳米材料及其光电性能领域取得了上述研究成果，但仍然存在一些待商榷的问题，需要进一步研究与探索。

(1) $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_9/\text{Au}$ 复合结构异质结负光响应光电探测器通过利用金的局部表面等离子激元效应和钙钛矿材料的优异光吸收特性，能够实现负光响应，表现出高灵敏度。未来的研究将致力于优化钙钛矿和金属层之间的界面结构，以增强等离子激元与光子相互作用的效率，从而提高器件的响应速度和信噪比，实现更高性能的负光响应探测器，满足超高灵敏度和低噪声探测的需求。

(2) 钙钛矿材料在实际应用中面临较大的稳定性挑战，尤其是在湿气、氧气和紫外光等环境因素的影响下。如何优化钙钛矿异质结的结构设计，可以有效提高其在各种环境下的稳定性需要进一步研究。例如，通过选择合适的钙钛矿薄膜保护层或在金属层上进行表面改性，可以有效提高光电探测器在不同温度、湿度和光照条件下的稳定性，推动其向实际应用迈进。

(3) 钙钛矿复合结构光电探测器不仅在性能上具有优势，还因其可与柔性基底结合，具有较强的柔性和可拉伸性，未来有望应用于柔性电子和可穿戴设备等领域。通过发展大面积、低成本的制造技术，这种器件有望应用于智能监控、环境检测以及生物传感等多个领域。

(4) $\text{CsCu}_2\text{Br}_3/\text{Ag}_2\text{Se}$ 的异质结结构为近红外光电探测器的性能提升提供了新的可能性。未来的研究可聚焦于 $\text{CsCu}_2\text{Br}_3/\text{Ag}_2\text{Se}$ 异质结的界面工程，通过优化材料的匹配性和界面质量，减少界面缺陷，提升电子传输效率。这将进一步提高

器件的光电转换效率，降低噪声，增强器件的灵敏度和响应速度。

(5) 钙钛矿材料在环境稳定性方面存在一定挑战，因此提升 $\text{CsCu}_2\text{Br}_3/\text{Ag}_2\text{Se}$ 异质结光电探测器的长期稳定性将是未来发展的关键。通过采用钙钛矿材料的表面钝化技术和封装方法，可以有效提高器件的耐久性，确保其在长期使用中的可靠性，特别是在户外或恶劣环境下的应用。

(6) 随着钙钛矿/硒化银异质结光电探测器性能的提升，其在近红外成像、激光雷达、环境监测以及生物医学成像等领域的应用前景十分广泛。未来，随着材料的多样化发展与制备工艺的成熟，这些光电探测器有望在智能安防、医疗诊断等高精度探测需求的领域中发挥越来越重要的作用。

参考文献

- [1] W. Xiang, S. Liu, W. Tress, A review on the stability of inorganic metal halide perovskites: challenges and opportunities for stable solar cells, *Energy & Environmental Science* 14(4) (2021) 2090-2113.
- [2] X. He, Y. Qiu, S. Yang, Fully-inorganic trihalide perovskite nanocrystals: a new research frontier of optoelectronic materials, *Advanced Materials* 29(32) (2017) 1700775.
- [3] Y. Zhao, X. Yin, P. Li, Z. Ren, Z. Gu, Y. Zhang, Y. Song, Multifunctional perovskite photodetectors: from molecular-scale crystal structure design to micro/nano-scale morphology manipulation, *Nano-Micro Letters* 15(1) (2023) 187.
- [4] N. Yantara, S. Bhaumik, F. Yan, D. Sabba, H.A. Dewi, N. Mathews, P.P. Boix, H.V. Demir, S. Mhaisalkar, Inorganic halide perovskites for efficient light-emitting diodes, *The Journal of Physical Chemistry Letters* 6(21) (2015) 4360-4364.
- [5] L. Wu, H. Hu, Y. Xu, S. Jiang, M. Chen, Q. Zhong, D. Yang, Q. Liu, Y. Zhao, B. Sun, Q. Zhang, Y. Yin, From nonluminescent Cs_4PbX_6 ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) nanocrystals to highly luminescent CsPbX_3 nanocrystals: water-triggered transformation through a CsX -stripping mechanism, *Nano Letters* 17(9) (2017) 5799-5804.
- [6] J. Song, L. Xu, J. Li, J. Xue, Y. Dong, X. Li, H. Zeng, Monolayer and few-Layer all-Inorganic perovskites as a new family of two-dimensional semiconductors for printable optoelectronic devices, *Adv Mater* 28(24) (2016) 4861-4869.
- [7] T. Zhang, J. Wu, P. Zhang, W. Ahmad, Y. Wang, M. Alqahtani, H. Chen, C. Gao, Z.D. Chen, Z. Wang, S. Li, High speed and stable solution-processed triple cation perovskite photodetectors, *Advanced Optical Materials* 6(13) (2018) 1701341.
- [8] H. Zai, P. Yang, J. Su, R. Yin, R. Fan, Y. Wu, X. Zhu, Y. Ma, T. Zhou, W. Zhou, Y. Zhang, Z. Huang, Y. Jiang, N. Li, Y. Bai, C. Zhu, Z. Huang, J. Chang, Q. Chen, Y. Zhang, H. Zhou, Wafer-scale monolayer MoS_2 film integration for stable, efficient perovskite solar cells, *Science* 387(6730) (2025) 186-192.
- [9] W.-H. Gao, C. Chen, Perovskites and their constructed near-infrared photodetectors, *Nano Energy* 128 (2024) 109904.
- [10] H. Wang, Y. Sun, J. Chen, F. Wang, R. Han, C. Zhang, J. Kong, L. Li, J. Yang, A review of perovskite-based photodetectors and their applications, *Nanomaterials* 12(24) (2022) 4390.
- [11] L. Zhang, L. Mei, K. Wang, Y. Lv, S. Zhang, Y. Lian, X. Liu, Z. Ma, G. Xiao, et.al, Advances in the application of perovskite materials, *Nano-Micro Letters* 15 (1) (2023) 177.
- [12] H. Lin, C. Zhou, Y. Tian, T. Siegrist, B. Ma, Ow-dimensional organometal halide perovskites, *ACS Energy Letters* 3(1) (2018) 54-62.

- [13] A. Guerrero, J. You, C. Aranda, Y.S. Kang, G. Garcia-Belmonte, H. Zhou, J. Bisquert, Y. Yang, Interfacial degradation of planar lead halide perovskite solar cells, *ACS Nano* 10(1) (2016) 218-224.
- [14] I. Deretzis, A. Alberti, G. Pellegrino, E. Smecca, F. Giannazzo, N. Sakai, T. Miyasaka, A. La Magna, Atomistic origins of $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ degradation to PbI_2 in vacuum, *Applied Physics Letters* 106 (13) (2015) 131904.
- [15] J. Huang, S. Tan, P.D. Lund, H. Zhou, Impact of H_2O on organic-inorganic hybrid perovskite solar cells, *Energy & Environmental Science* 10 (11) (2017) 2284-2311.
- [16] H. Dong, C. Ran, W. Gao, M. Li, Y. Xia, W. Huang, Metal halide perovskite for next-generation optoelectronics: progresses and prospects, *eLight* 3(1) (2023) 3.
- [17] C. Li, H. Wang, F. Wang, T. Li, M. Xu, H. Wang, Z. Wang, X. Zhan, W. Hu, L. Shen, Ultrafast and broadband photodetectors based on a perovskite/organic bulk heterojunction for large-dynamic-range imaging, *Light: Science & Applications* 9(1) (2020) 31.
- [18] S. Sun, M. Lu, X. Gao, Z. Shi, X. Bai, W.W. Yu, Y. Zhang, D Perovskites: unique properties, synthesis, and their applications, *Advanced Science* 8(24) (2021) 2102689.
- [19] T. Yang, Y. Zheng, Z. Du, W. Liu, Z. Yang, F. Gao, L. Wang, K.-C. Chou, X. Hou, W. Yang, Superior photodetectors based on all-Inorganic perovskite CsPbI_3 nanorods with ultrafast response and high stability, *ACS Nano* 12(2) (2018) 1611-1617.
- [20] A. Dutta, R.K. Behera, P. Pal, S. Baitalik, N. Pradhan, Near-unity photoluminescence quantum efficiency for all CsPbX_3 ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{and I}$) perovskite nanocrystals: a generic synthesis approach, *Angewandte Chemie -international Edition* 58(17) (2019) 5552-5556.
- [21] Y. Bai, M. Hao, S. Ding, P. Chen, L. Wang, Surface chemistry engineering of perovskite quantum dots: strategies, applications, and perspectives, *Advanced Materials* 34(4) (2022) 2105958 .
- [22] J. Zou, M. Li, X. Zhang, W. Zheng, Perovskite quantum dots: synthesis, applications, prospects, and challenges, *Journal of Applied Physics* 132 (22) (2022) 0126496 .
- [23] V.K. LaMer, R.H. Dinegar, Theory, Production and mechanism of formation of monodispersed hydrosols, *Journal of the american chemical society* 72(11) (1950) 4847-4854.
- [24] B. Chen, D. Li, F. Wang, InP quantum dots: synthesis and lighting applications, *Small* 16(32) (2020) 2002454.
- [25] C.-L. Shen, J.-H. Zang, Q. Lou, L.-X. Su, Z. Li, Z.-Y. Liu, L. Dong, C.-X. Shan, In-situ embedding of carbon dots in a trisodium citrate crystal matrix for tunable solid-state fluorescence, *Carbon* 136 (2018) 359-368.
- [26] C. Cornet, A. Schliwa, M. Hayne, N. Chauvin, et.al, InAs/InP quantum dots: from single to coupled dots applications. *Phys. Status Solidi* 3(11)(2006) 4039-4042.

- [27] B.L. Cushing, V.L. Kolesnichenko, C.J. O'Connor, Recent advances in the liquid-phase syntheses of inorganic nanoparticles, *Chemical Reviews* 104(9) (2004) 3893-3946.
- [28] J. Sunarso, S. Baumann, J.M. Serra, W.A. Meulenbergh, S. Liu, Y.S. Lin, J.C. Diniz da Costa, Mixed ionic–electronic conducting (MIEC) ceramic-based membranes for oxygen separation, *Journal of Membrane Science* 320(1) (2008) 13-41.
- [29] P. Cousin, R.A. Ross, Preparation of mixed oxides: a review, *Materials Science and Engineering: A* 130(1) (1990) 119-125.
- [30] D.D. Athayde, D.F. Souza, A.M.A. Silva, D. Vasconcelos, E.H.M. Nunes, J.C. Diniz da Costa, W.L. Vasconcelos, Review of perovskite ceramic synthesis and membrane preparation methods, *Ceramics International* 42(6) (2016) 6555-6571.
- [31] Y. Zeng, Y.S. Lin, S.L. Swartz, Perovskite-type ceramic membrane: synthesis, oxygen permeation and membrane reactor performance for oxidative coupling of methane, *Journal of Membrane Science* 150(1) (1998) 87-98.
- [32] E. Mostafavi, A. Babaei, A. Ataie, Synthesis of nano-structured $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_3$ perovskite by co-precipitation method, *Journal of Ultrafine Grained and Nanostructured Materials* 48(1) (2015) 45-52.
- [33] M. Khorasani-Motlagh, M. Noroozifar, M. Yousefi, S. Jahani, Chemical synthesis and characterization of perovskite NdFeO_3 nanocrystals via a co-precipitation method, *International Journal of Nanoscience and Nanotechnology* 9(1) (2013) 7-14.
- [34] X. Qi, Y. Lin, S. Swartz, Electric transport and oxygen permeation properties of lanthanum cobaltite membranes synthesized by different methods, *Industrial & engineering chemistry research* 39(3) (2000) 646-653.
- [35] S.M. Rosznagel, Thin film deposition with physical vapor deposition and related technologies, *Journal of Vacuum Science & Technology A* 21(5) (2003) S74-S87.
- [36] M. Liu, M.B. Johnston, H.J. Snaith, Efficient planar heterojunction perovskite solar cells by vapour deposition, *Nature* 501(7467) (2013) 395-398.
- [37] L.K. Ono, S. Wang, Y. Kato, S.R. Raga, Y. Qi, Fabrication of semi-transparent perovskite films with centimeter-scale superior uniformity by the hybrid deposition method, *Energy&Environmental Science* 7(12) (2014) 3989-3993.
- [38] P. Fan, D. Gu, G.-X. Liang, J.-T. Luo, J.-L. Chen, Z.-H. Zheng, D.-P. Zhang, High-performance perovskite $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ thin films for solar cells prepared by single-source physical vapour deposition, *Scientific Reports* 6 (2016) 29910.
- [39] A. Raj, M. Kumar, A. Anshul, Topical advances in fabrication technologies of perovskite solar cell heterostructures: performance and future perspective, *Materials Letters* 340 (2023) 134171.
- [40] M.M. Tavakoli, L. Gu, Y. Gao, C. Reckmeier, J. He, A.L. Rogach, Y. Yao, Z. Fan, Fabrication of efficient planar perovskite solar cells using a one-step chemical vapor deposition method, *Scientific Reports* 5(1) (2015) 14083.

- [41] G. Tong, X. Geng, Y. Yu, L. Yu, J. Xu, Y. Jiang, Y. Sheng, Y. Shi, K. Chen, Rapid, Stable and self-powered perovskite detectors via a fast chemical vapor deposition process, *RSC Advances* 7(30) (2017) 18224-18230.
- [42] G. Xing, N. Mathews, S. Sun, S.S. Lim, Y.M. Lam, M. Grätzel, S. Mhaisalkar, T.C. Sum, Long-range balanced electron- and hole-transport lengths in organic-inorganic $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$, *Science* 342(6156) (2013) 344-347.
- [43] S.D. Stranks, G.E. Eperon, G. Grancini, C. Menelaou, M.J.P. Alcocer, T. Leijtens, L.M. Herz, A. Petrozza, H.J. Snaith, Electron-hole diffusion lengths exceeding micrometer in an organometal trihalide perovskite absorber, *Science* 342(6156) (2013) 341-344.
- [44] W.-J. Yin, T. Shi, Y. Yan, Unique properties of halide perovskites as possible origins of the superior solar cell performance, *Adv Mater* 26(27) (2014) 4653-4658.
- [45] Y. Zhao, K. Zhu, Solution chemistry engineering toward high-efficiency perovskite solar cells, *The Journal of Physical Chemistry Letters* 5(23) (2014) 4175-4186.
- [46] A.M.A. Leguy, Y. Hu, M. Campoy-Quiles, M.I. Alonso, O.J. Weber, P. Azarhoosh, M. van Schilfgaarde, M.T. Weller, T. Bein, J. Nelson, P. Docampo, P.R.F. Barnes, Reversible hydration of $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ in films, single crystals, and solar cells, *Chemistry of Materials* 27(9) (2015) 3397-3407.
- [47] B. Hailegnaw, S. Kirmayer, E. Edri, G. Hodes, D. Cahen, Rain on Methylammonium Lead iodide based perovskites: possible environmental effects of perovskite solar cells, *The Journal of Physical Chemistry Letters* 6(9) (2015) 1543-1547.
- [48] C.C. Stoumpos, C.D. Malliakas, M.G. Kanatzidis, Semiconducting tin and lead iodide perovskites with organic cations: phase transitions, high mobilities, and near-infrared photoluminescent properties, *Inorganic Chemistry* 52(15) (2013) 9019-9038.
- [49] R.K. Misra, S. Aharon, B. Li, D. Mogilyansky, I. Visoly-Fisher, L. Etgar, E.A. Katz, Temperature- and component-dependent degradation of perovskite photovoltaic materials under concentrated sunlight, *The Journal of Physical Chemistry Letters* 6(3) (2015) 326-330.
- [50] J. Yang, B.D. Siempelkamp, D. Liu, T.L. Kelly, Investigation of $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ degradation rates and mechanisms in controlled humidity environments using in situ techniques, *ACS Nano* 9(2) (2015) 1955-1963.
- [51] B. Conings, J. Drijkoningen, N. Gauquelin, A. Babayigit, J. D'Haen, L. D'Olieslaeger, A. Ethirajan, J. Verbeeck, J. Manca, E. Mosconi, F.D. Angelis, H.-G. Boyen, Intrinsic thermal instability of methylammonium lead trihalide perovskite, *Advanced Energy Materials* 5(15) (2015) 1500477.
- [52] F. Brivio, J.M. Frost, J.M. Skelton, A.J. Jackson, O.J. Weber, M.T. Weller, A.R. Goñi, A.M.A. Leguy, P.R.F. Barnes, A. Walsh, Lattice dynamics and vibrational spectra of the orthorhombic, tetragonal, and cubic phases of methylammonium lead iodide, *Physical Review B* 92(14) (2015) 144308.

- [53] Y. Han, S. Meyer, Y. Dkhissi, K. Weber, J.M. Pringle, U. Bach, L. Spiccia, Y.-B. Cheng, Degradation observations of encapsulated planar $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ perovskite solar cells at high temperatures and humidity, *Journal of Materials Chemistry A* 3(15) (2015) 8139-8147.
- [54] S. Sun, T. Salim, N. Mathews, M. Duchamp, C. Boothroyd, G. Xing, T.C. Sum, Y.M. Lam, The origin of high efficiency in low-temperature solution-processable bilayer organometal halide hybrid solar cells, *Energy & Environmental Science* 7(1) (2014) 399-407.
- [55] G.E. Eperon, S.D. Stranks, C. Menelaou, M.B. Johnston, L.M. Herz, H.J. Snaith, Formamidinium lead trihalide: a broadly tunable perovskite for efficient planar heterojunction solar cells, *Energy & Environmental Science* 7(3) (2014) 982-988.
- [56] D. Lee, Y.-L. Lee, W.T. Hong, M.D. Biegalski, D. Morgan, Y. Shao-Horn, Oxygen surface exchange kinetics and stability of $(\text{La}, \text{Sr})_2\text{CoO}_{4\pm\delta}/\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MO}_{3-\delta}$ ($\text{M} = \text{Co}$ and Fe) hetero-interfaces at intermediate temperatures, *Journal of Materials Chemistry A* 3(5) (2015) 2144-2157.
- [57] J.-W. Lee, D.-J. Seol, A.-N. Cho, N.-G. Park, High-efficiency perovskite solar cells based on the black polymorph of $\text{HC}(\text{NH}_2)_2\text{PbI}_3$, *Advanced Materials* 26(29) (2014) 4991-4998.
- [58] N. Pellet, P. Gao, G. Gregori, T.-Y. Yang, M.K. Nazeeruddin, J. Maier, M. Grätzel, Mixed-organic-cation perovskite photovoltaics for enhanced solar-light harvesting, *Angewandte Chemie International Edition* 53(12) (2014) 3151-3157.
- [59] J.-W. Lee, D.-H. Kim, H.-S. Kim, S.-W. Seo, S.M. Cho, N.-G. Park, Formamidinium and cesium hybridization for photo- and moisture-stable perovskite solar cell, *Advanced Energy Materials* 5(20) (2015) 1501310.
- [60] D.-J. Seol, J.-W. Lee, N.-G. Park, On the role of interfaces in planar-structured $\text{HC}(\text{NH}_2)_2\text{PbI}_3$ perovskite solar cells, *ChemSusChem* 8(14) (2015) 2414-2419.
- [61] T.M. Koh, K. Fu, Y. Fang, S. Chen, T.C. Sum, N. Mathews, S.G. Mhaisalkar, P.P. Boix, T. Baikie, Formamidinium-containing metal-halide: an alternative material for near-IR absorption perovskite solar cells, *The Journal of Physical Chemistry C* 118(30) (2014) 16458-16462.
- [62] S. Pang, H. Hu, J. Zhang, S. Lv, Y. Yu, F. Wei, T. Qin, H. Xu, Z. Liu, G. Cui, $\text{NH}_2\text{CH}=\text{NH}_2\text{PbI}_3$: an alternative organolead iodide perovskite sensitizer for mesoscopic solar cells, *Chemistry of Materials* 26(3) (2014) 1485-1491.
- [63] M. Kulbak, S. Gupta, N. Kedem, I. Levine, T. Bendikov, G. Hodes, D. Cahen, Cesium enhances long-term stability of lead bromide perovskite-based solar cells, *The Journal of Physical Chemistry Letters* 7(1) (2016) 167-172.
- [64] A. Binek, F.C. Hanusch, P. Docampo, T. Bein, Stabilization of the trigonal high-temperature phase of formamidinium lead iodide, *The Journal of Physical Chemistry Letters* 6(7) (2015) 1249-1253.
- [65] D.P. McMeekin, G. Sadoughi, W. Rehman, G.E. Eperon, M. Saliba, M.T. Hörantner, A. Haghighirad, N. Sakai, L. Korte, B. Rech, M.B. Johnston, L.M.

- Herz, H.J. Snaith, A mixed-cation lead mixed-halide perovskite absorber for tandem solar cells, *Science* 351(6269) (2016) 151-155.
- [66] H.-S. Kim, C.-R. Lee, J.-H. Im, K.-B. Lee, T. Moehl, A. Marchioro, S.-J. Moon, R. HuMPHry-Baker, J.-H. Yum, J.E. Moser, M. Grätzel, N.-G. Park, Lead iodide perovskite sensitized all-solid-state submicron thin film mesoscopic solar cell with efficiency exceeding 9 %, *Scientific Reports* 2(1) (2012) 591.
- [67] M.M. Lee, J. Teuscher, T. Miyasaka, T.N. Murakami, H.J. Snaith, Efficient hybrid solar cells based on meso-superstructured organometal halide perovskites, *Science* 338(6107) (2012) 643-647.
- [68] T. Wu, C.-W. Sher, Y. Lin, C.-F. Lee, S. Liang, Y. Lu, S.-W. Huang Chen, W. Guo, H.-C. Kuo, Z. Chen, Mini-LED and micro-LED: promising candidates for the next generation display technology, *Applied Sciences*, 8(9)(2018), 1557.
- [69] E.-L. Hsiang, Z. Yang, Q. Yang, Y.-F. Lan, S.-T. Wu, Prospects and challenges of mini-LED, OLED, and micro-LED displays, *Journal of the Society for Information Display* 29(6) (2021) 446-465.
- [70] Y. Huang, G. Tan, F. Gou, M.C. Li, S.L. Lee, S.T. Wu, Prospects and challenges of mini-LED and micro-LED displays, *Journal of the Society for Information Display* 27(7) (2019) 387-401.
- [71] T. Kim, K.-H. Kim, S. Kim, S.-M. Choi, H. Jang, H.-K. Seo, H. Lee, D.-Y. Chung, E. Jang, Efficient and stable blue quantum dot light-emitting diode, *Nature* 586(7829) (2020) 385-389.
- [72] M.T. Duffy, C.C. Wang, G.D. O'clock, S.H. McFarlane, P.J. Zanzucchi, Epitaxial growth and piezoelectric properties of AlN , GaN , and GaAs on sapphire or spinel, *Journal of Electronic Materials* 2(2) (1973) 359-372.
- [73] X. Dai, Z. Zhang, Y. Jin, Y. Niu, H. Cao, X. Liang, L. Chen, J. Wang, X. Peng, Solution-processed, High-performance light-emitting diodes based on quantum dots, *Nature* 515(7525) (2014) 96-99.
- [74] H. Okumura, S. Misawa, S. Yoshida, Epitaxial growth of cubic and hexagonal GaN on GaAs by gas-source molecular-beam epitaxy, *Applied Physics Letters* 59(9) (1991) 1058-1060.
- [75] T.-L. Wu, M.-J. Huang, C.-C. Lin, P.-Y. Huang, T.-Y. Chou, R.-W. Chen-Cheng, H.-W. Lin, R.-S. Liu, C.-H. Cheng, Diboron compound-based organic light-emitting diodes with high efficiency and reduced efficiency roll-off, *Nature Photonics* 12(4) (2018) 235-240.
- [76] M.A. Baldo, D.F. O'Brien, Y. You, A. Shoustikov, S. Sibley, M.E. Thompson, S.R. Forrest, Highly efficient phosphorescent emission from organic electroluminescent devices, *Electrophosphorescent Materials and Devices*, Jenny Stanford Publishing 11(2023), 1-11.
- [77] G. Zhou, X. Jiang, M. Molokeev, Z. Lin, J. Zhao, J. Wang, Z. Xia, Optically modulated ultra-broad-band warm white emission in Mn^{2+} -doped $(\text{C}_6\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_2)\text{PbBr}_4$ hybrid metal halide phosphor, *Chemistry of Materials* 31(15) (2019) 5788-5795.

- [78] K. Han, J. Jin, B. Su, Z. Xia, Molecular dimensionality and photoluminescence of hybrid metal halides, *Trends in Chemistry* 4(11) (2022) 1034-1044.
- [79] G. Zhou, M. Li, J. Zhao, M.S. Molokeev, Z. Xia, Single-component white-light emission in 2D hybrid perovskites with hybridized halogen atoms, *Advanced Optical Materials* 7(24) (2019) 1901335.
- [80] M. Li, Z. Xia, Recent progress of zero-dimensional luminescent metal halides, *Chemical Society Reviews* 50(4) (2021) 2626-2662.
- [81] G. Zhou, B. Su, J. Huang, Q. Zhang, Z. Xia, Broad-band emission in metal halide perovskites: Mechanism, materials, and applications, *Materials Science and Engineering: R: Reports* 141 (2020) 100548.
- [82] Z. Ren, J. Sun, J. Yu, X. Xiao, Z. Wang, R. Zhang, K. Wang, R. Chen, Y. Chen, W.C.H. Choy, High-performance blue quasi-2D perovskite light-emitting diodes via balanced carrier confinement and transfer, *Nano-Micro Letters* 14(1) (2022) 66.
- [83] J. Byun, H. Cho, C. Wolf, M. Jang, A. Sadhanala, R.H. Friend, H. Yang, T.-W. Lee, Efficient visible quasi-2D perovskite light-emitting diodes, *Adv Mater* 28(34) (2016) 7515-7520.
- [84] H. Xiao, R. Li, W. Cai, Z. Zang, Development of quasi-two-dimensional perovskites and their application in light-emitting diodes, *Inorganic Chemistry* 63(6) (2024) 2853-2876.
- [85] X. Yang, X. Zhang, J. Deng, Z. Chu, Q. Jiang, J. Meng, P. Wang, L. Zhang, Z. Yin, J. You, Efficient green light-emitting diodes based on quasi-two-dimensional composition and phase engineered perovskite with surface passivation, *Nature Communications* 9(1) (2018) 570.
- [86] Y. Jiang, C. Qin, M. Cui, T. He, K. Liu, Y. Huang, M. Luo, L. Zhang, H. Xu, S. Li, J. Wei, Z. Liu, H. Wang, G.-H. Kim, M. Yuan, J. Chen, Spectra stable blue perovskite light-emitting diodes, *Nature Communications* 10(1) (2019) 1868.
- [87] Y. Jin, Z.-K. Wang, S. Yuan, Q. Wang, C. Qin, K.-L. Wang, C. Dong, M. Li, Y. Liu, L.-S. Liao, Synergistic effect of dual ligands on stable blue quasi-2D perovskite light-emitting diodes, *Advanced Functional Materials* 30(6) (2020) 1908339.
- [88] D. Ma, K. Lin, Y. Dong, H. Choubisa, A.H. Proppe, D. Wu, Y.-K. Wang, B. Chen, P. Li, J.Z. Fan, F. Yuan, A. Johnston, Y. Liu, Y. Kang, Z.-H. Lu, Z. Wei, E.H. Sargent, Distribution control enables efficient reduced-dimensional perovskite LEDs, *Nature* 599(7886) (2021) 594-598.
- [89] M. Ban, Y. Zou, J.P.H. Rivett, Y. Yang, T.H. Thomas, Y. Tan, T. Song, X. Gao, D. Credgington, F. Deschler, H. Sirringhaus, B. Sun, Solution-processed perovskite light emitting diodes with efficiency exceeding 15% through additive-controlled nanostructure tailoring, *Nature Communications* 9(1) (2018) 3892.
- [90] Y. Miao, L. Cheng, W. Zou, L. Gu, J. Zhang, Q. Guo, Q. Peng, M. Xu, Y. He, S. Zhang, Y. Cao, R. Li, N. Wang, W. Huang, J. Wang, Microcavity top-emission perovskite light-emitting diodes, *Light: Science & Applications* 9(1) (2020) 89.

- [91] K. Wang, Z.-Y. Lin, Z. Zhang, L. Jin, K. Ma, A.H. Coffey, H.R. Atapattu, Y. Gao, et.al, Suppressing phase disproportionation in quasi-2D perovskite light-emitting diodes, *Nature Communications* 14(1) (2023) 397.
- [92] S. Liu, Z. Guo, X. Wu, X. Liu, Z. Huang, L. Li, J. Zhang, H. Zhou, L.-D. Sun, C.-H. Yan, Zwitterions narrow distribution of perovskite quantum wells for blue light-emitting diodes with efficiency exceeding 15 %, *Advanced Materials* 35(3) (2023) 2208078.
- [93] Y. Zhang, Y. Ma, Y. Wang, X. Zhang, C. Zuo, L. Shen, L. Ding, Lead-free perovskite photodetectors: progress, challenges, and opportunities, *Advanced Materials* 33(26) (2021) 2006691.
- [94] D. Wang, G. Li, Advances in photoelectric detection units for imaging based on perovskite materials, *Laser & Photonics Reviews* 16(7) (2022) 2100713.
- [95] C. Wu, D. Wang, Y. Zhang, F. Gu, G. Liu, N. Zhu, W. Luo, D. Han, X. Guo, B. Qu, S. Wang, Z. Bian, Z. Chen, L. Xiao, FAPbI₃ flexible solar cells with a record efficiency of 19.38% fabricated in air via ligand and additive synergetic process, *Advanced Functional Materials* 29(34) (2019) 1902974.
- [96] X. Xu, X. Zhang, W. Deng, J. Jie, X. Zhang, 1D Organic–inorganic hybrid perovskite micro/nanocrystals: fabrication, assembly, and optoelectronic Applications, *Small Methods* 2(7) (2018) 1700340.
- [97] J. Zhou, J. Huang, Photodetectors based on organic–inorganic hybrid lead halide perovskites, *Advanced Science* 5(1) (2018) 1700256.
- [98] W. Chen, X. Tang, P. Wangyang, Z. Yao, D. Zhou, F. Chen, S. Li, H. Lin, F. Zeng, D. Wu, K. Sun, M. Li, Y. Huang, W. Hu, Z. Zang, J. Du, Surface-passivated cesium lead halide perovskite quantum dots: toward efficient light-emitting diodes with an inverted sandwich structure, *Advanced Optical Materials* 6(14) (2018) 1800007.
- [99] M.A. Green, A. Ho-Baillie, H.J. Snaith, The emergence of perovskite solar cells, *Nature Photonics* 8(7) (2014) 506-514.
- [100] F.P. García de Arquer, A. Armin, P. Meredith, E.H. Sargent, Solution-processed semiconductors for next-generation photodetectors, *Nature Reviews Materials* 2(3) (2017) 16100.
- [101] Y. Zhao, C. Li, L. Shen, Recent advances on organic-inorganic hybrid perovskite photodetectors with fast response, *InfoMat* 1(2) (2019) 164-182.
- [102] C. Li, J. Lu, Y. Zhao, L. Sun, G. Wang, Y. Ma, S. Zhang, J. Zhou, L. Shen, W. Huang, Highly sensitive, fast response perovskite photodetectors demonstrated in weak light detection circuit and visible light communication system, *Small* 15(44) (2019) 1903599.
- [103] M. Buscema, J.O. Island, D.J. Groenendijk, S.I. Blanter, G.A. Steele, H.S.J. van der Zant, A. Castellanos-Gomez, Photocurrent generation with two-dimensional van der waals semiconductors, *Chemical Society Reviews* 44(11) (2015) 3691-3718.
- [104] H. Wei, Y. Fang, P. Mulligan, W. Chuirazzi, H.-H. Fang, C. Wang, B.R. Ecker, Y. Gao, M.A. Loi, L. Cao, J. Huang, Sensitive X-ray detectors made of

- methylammonium lead tribromide perovskite single crystals, *Nature Photonics* 10(5) (2016) 333-339.
- [105] Q. Chen, J. Wu, X. Ou, B. Huang, J. Almutlaq, A.A. Zhumekenov, X. Guan, S. Han, et.al, All-inorganic perovskite nanocrystal scintillators, *Nature* 561(7721) (2018) 88-93.
- [106] M. Ahmadi, T. Wu, B. Hu, A review on organic–inorganic halide perovskite photodetectors: device engineering and fundamental physics, *Advanced Materials* 29(41) (2017) 1605242.
- [107] H. Wang, D.H. Kim, Perovskite-based photodetectors: materials and devices, *Chemical Society Reviews* 46(17) (2017) 5204-5236.
- [108] J. Wang, Y. Li, L. Ma, G. Shen, Q. Yang, Air-stabilized lead-free hexagonal $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ nanocrystals for ultrahigh-performance optical detection, *Advanced Functional Materials* 32(30) (2022) 2203072.
- [109] B. Ghosh, S. Chakraborty, H. Wei, C. Guet, S. Li, S. Mhaisalkar, N. Mathews, Poor photovoltaic performance of $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$: an insight through first-principles calculations, *The Journal of Physical Chemistry C* 121(32) (2017) 17062-17067.
- [110] S.M. Jain, T. Edvinsson, J.R. Durrant, Green fabrication of stable lead-free bismuth based perovskite solar cells using a non-toxic solvent, *Communications Chemistry* 2(1) (2019) 91.
- [111] D. Liu, B.-B. Yu, M. Liao, Z. Jin, L. Zhou, X. Zhang, F. Wang, H. He, T. Gatti, Z. He, Self-powered and broadband lead-free inorganic perovskite photodetector with high stability, *ACS Applied Materials & Interfaces* 12(27) (2020) 30530-30537.
- [112] Z. Qi, X. Fu, T. Yang, D. Li, P. Fan, H. Li, F. Jiang, L. Li, Z. Luo, X. Zhuang, A. Pan, Highly stable lead-free $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ perovskite nanoplates for photodetection applications, *Nano Research* 12(8) (2019) 1894-1899.
- [113] G.M. Paternò, N. Mishra, A.J. Barker, Z. Dang, G. Lanzani, L. Manna, A. Petrozza, Broadband defects emission and enhanced ligand raman scattering in 0D $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ colloidal nanocrystals, *Advanced Functional Materials* 29(21) (2019) 1805299.
- [114] A.A. Hussain, A.K. Rana, M. Ranjan, Air-stable lead-free hybrid perovskite employing self-powered photodetection with an electron/hole-conductor-free device geometry, *Nanoscale* 11(3) (2019) 1217-1227.
- [115] J.F. Liao, Y.T. Cai, J.Y. Li, Y. Jiang, X.D. Wang, H.Y. Chen, D.B. Kuang, Plasmonic CsPbBr_3 -Au nanocomposite for excitation wavelength dependent photocatalytic CO_2 reduction, *J. Energy Chem* 53 (2021) 309-315.
- [116] Q. He, G. Chen, Y. Wang, X. Liu, D. Xu, X. Xu, Y. Liu, J. Bao, X. Wang, CsPbX_3 -ITO ($X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) nano-heterojunctions: voltage tuned positive to negative photoresponse, *Small* 17(28) (2021) 2101403.
- [117] Y.J. Lv, F. Chen, Z.H. Zhang, J.P. Chen, X. Tang, Z.L. Shi, Q.N. Cui, C.X. Xu, Ag nanowires assisted $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ -ZnO heterostructure with fast negative photoconductive response, *Appl. Phys. Lett.* 121(6) (2022) 061902.

- [118] N.K. Tailor, P. Maity, S. Satapathi, Observation of negative photoconductivity in lead-free $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{Br}_9$ perovskite single crystal, *ACS photonics* 8(8) (2021) 2473-2480.
- [119] A.M. Najarian, M. Vafaie, B. Chen, F.P.G. de Arquer, E.H. Sargent, Photophysical properties of materials for high-speed photodetection, *Nature Reviews Physics* 6(4) (2024) 219-230.
- [120] T. Yan, X. Liu, X. Zhang, E. Hong, L. Wu, X. Fang, Large-area 2D perovskite oxides/organic heterojunction enables highly-sensitive self-powered photodetector for ultraviolet light communication, *Advanced Functional Materials* 34(10) (2024) 2311042.
- [121] C. Yang, H. Yu, Y.L. Lian, Y.M. Liu, M.Y. Wu, X.T. Yang, J.Y. Han, X. Dong, J. Gou, X. Zheng, Z.M. Wu, Y.D. Jiang, J. Wang, High-speed short infrared detector based on vertical $\text{Gr}/\text{Se}_{0.2}\text{Te}_{0.8}/\text{GaAs}$ heterojunction, *Laser Photonics Rev.* 18(12) (2024) 2400561.
- [122] D. Wu, C. Guo, L. Zeng, X. Ren, Z. Shi, L. Wen, Q. Chen, M. Zhang, X.J. Li, C.-X. Shan, J. Jie, Phase-controlled van der waals growth of wafer-scale 2D MoTe_2 layers for integrated high-sensitivity broadband infrared photodetection, *Light Sci. Appl.* 12(1) (2023) 41377 .
- [123] X. He, S. Hao, D. Ouyang, S. Liu, N. Zhang, Z. Zeng, Y. Zhang, I. Spanopoulos, C. Wolverton, Y. Li, T. Zhai, Universal vapor-phase synthesis of large-scale ultrathin perovskites with superior stability for photodetectors and image sensors, *Adv. Funct. Mater.* 34(26) (2024) 2313163.
- [124] C. Zhao, D. Wang, W. He, D. Liu, J. Cao, X. Zhang, S. Liu, B. Zhang, J. Pan, Z. Zeng, Y. Zhang, G. Liu, X. Fang, L. Zhao, J. Wang, Photothermal synergistic high-sensitivity self-driven vertical asymmetric $\text{Te}/\text{Bi}_2\text{Te}_3/\text{In}_2\text{O}_3$ heterojunction near-infrared imaging photodetector, *Chem. Eng. J.* 486 (15) (2024) 150183.
- [125] C.-Y. Wu, Y.-X. Le, L.-Y. Liang, J.-Y. Li, F.-X. Liang, S.-R. Chen, X.-P. Yang, Y.-X. Zhou, L.-B. Luo, Non-ultrawide bandgap CsPbBr_3 nanosheet for sensitive deep ultraviolet photodetection, *J. Mater. Sci. Technol.* 159 (2023) 251-257.
- [126] Q. Lv, X. Shen, X. Li, Y. Meng, K.M. Yu, P. Guo, L. Xiao, J.C. Ho, X. Duan, X. Duan, On-wire design of axial periodic halide perovskite superlattices for high-performance photodetection, *ACS Nano* 18(27) (2024) 18022-18035.
- [127] Y. Chen, Y. Li, S. Niu, X. Yang, W. Dou, C. Shan, G. Shen, High temperature resistant solar-blind ultraviolet photosensor for neuromorphic computing and cryptography, *Adv. Funct. Mater.* 34(24) (2024) 2315383.
- [128] X. Ren, X. Li, X. He, X. An, Y. Li, B. Gao, F. Gao, J. Zhang, P. Hu, Self-powered broadband photodetectors based on $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{Se}$ with asymmetric contact areas, *Chem. Eng. J.* 496 (15) (2024) 153937.
- [129] X. Wang, L. Tong, W. Fan, W. Yan, C. Su, D. Wang, Q. Wang, H. Yan, S. Yin, Air-stable self-powered photodetector based on $\text{TaSe}_2/\text{WS}_2/\text{TaSe}_2$ asymmetric heterojunction with surface self-passivation, *J. Colloid Interf. Sci.* 657 (2024) 529-537.

- [130] J. Zhang, J. Liu, Y. Tian, J. Guo, W. Kong, L. Long, Polarization-sensitive and wide-spectrum photodetector from ultraviolet to near-infrared light based on 2D tellurium at room temperature, *Applied Surface Science* 670 (2024) 160685.
- [131] K. Zhao, J. Yang, M. Zhong, Q. Gao, Y. Wang, X. Wang, W. Shen, C. Hu, K. Wang, G. Shen, M. Li, J. Wang, W. Hu, Z. Wei, Direct polarimetric image sensor and wide spectral response based on quasi-1D Sb₂S₃ nanowire, *Adv. Funct. Mater.* 31(6) (2021) 2006601.
- [132] J. Sun, M. Han, M. Peng, L. Zhang, D. Liu, C. Miao, J. Ye, Z. Pang, L. He, H. Wang, Q. Li, P. Wang, L. Wang, X. Chen, C. Shan, L. Sun, W. Hu, Z.-x. Yang, Stoichiometric effect on electrical and near-infrared photodetection properties of full-composition-range GaAs_{1-x}Sb_x nanowires, *Nano Res.* 14(11) (2021) 3961-3968.
- [133] P. Rong, S.Y. Gao, S. Ren, H.Q. Lu, J. Yan, L. Li, M.Y. Zhang, Y.J. Han, S.J. Jiao, J.Z. Wang, Large-area freestanding Bi₂S₃ nanofibrous membranes for fast photoresponse flexible IR imaging photodetector, *Adv. Funct. Mater.* 33(24) (2023) 2300159.
- [134] S.P. Ma, G.H. Li, Z. Li, T.Y. Wang, Y.W. Zhang, N.N. Li, H.S. Chen, N. Zhang, W.W. Liu, Y. Huang, Negative photoconductivity of Fe₃GeTe₂ crystal with native heterostructure for ultraviolet to terahertz ultra-broadband photodetection, *Adv. Mater.* 36(15) (2024) 2305709.
- [135] N.K. Tailor, C.A. Aranda, M. Saliba, S. Satapathi, Negative photoconductivity: bizarre physics in semiconductors, *ACS Mater. Lett.* (2022) 2298-2320.
- [136] L. Ding, N. Liu, L. Li, X. Wei, X. Zhang, J. Su, J. Rao, C. Yang, W. Li, J. Wang, H. Gu, Y. Gao, Graphene-skeleton heat-coordinated and nanoamorphous -surface-state controlled pseudo-negative-photoconductivity of tiny SnO₂ nanoparticles, *Adv. Mater.* 27(23) (2015) 3525-3532.
- [137] W. Li, S. Zhou, X. Xia, Y. Wang, K. Yang, T. Hao, X. Zhang, Q. Yang, Z. Ni, J. Jiang, J. Si, F. Zhang, Z. Zhang, Ultrahigh and tunable negative photoresponse in organic-gated carbon nanotube film field-effect transistors, *Adv. Funct. Mater.* 33(48) (2023) 2305724.
- [138] J.K. An, G.Y. Chen, X. Zhu, X. Lv, J.C. Bao, X.X. Xu, Ambipolar photoresponse of CsPbX₃-ZnO (X = Cl, Br, and I) heterojunctions, *ACS Appl. Electron. Mater.* 4(4) (2022) 1525-1532.
- [139] J.A. Alexander-Webber, C.K. Groschner, A.A. Sagade, G. Tainter, M.F. Gonzalez-Zalba, R. Di Pietro, J. Wong-Leung, H.H. Tan, C. Jagadish, S. Hofmann, H.J. Joyce, Engineering the photoresponse of InAs nanowires, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 9(50) (2017) 43993-44000.
- [140] R. Wang, J.L. Wang, T. Liu, Z. He, H. Wang, J.W. Liu, S.H. Yu, Controllable inverse photoconductance in semiconducting nanowire films, *Adv. Mater.* 34(36) (2022) 2204698.
- [141] Z. Ou, T. Wang, J. Tang, X. Zong, W. Wang, Q. Guo, Y. Xu, C. Zhu, L. Wang, W. Huang, H. Xu, Enabling and controlling negative photoconductance of

- FePS₃ nanosheets by hot carrier trapping, *Adv. Opt. Mater.* 8(10) (2020) 2000201.
- [142] Y. Jeong, T. Kim, H. Cho, J. Ahn, S. Hong, D.K. Hwang, S. Im, Negative photoresponse switching via electron-hole recombination at the type III junction of MoTe₂ channel/SnS₂ top layer, *Adv. Mater.* 35(48) (2023) 2304599.
- [143] W. He, D. Wu, L. Kong, P. Yu, G. Yang, Giant negative photoresponse in van der waals graphene/AgBiP₂Se₆/graphene trilayer heterostructures, *Adv. Mater.* 36(16) (2024) 2312541.
- [144] J.T. Zhu, H. Wang, L. Ma, G.F. Zou, Observation of ambipolar photoresponse from 2D MoS₂/MXene heterostructure, *Nano Research* 14(10) (2021) 3416-3422.
- [145] B.H. Kim, S.H. Kwon, H.H. Gu, Y.J. Yoon, Negative photoconductivity of WS₂ nanosheets decorated with Au nanoparticles via electron-beam irradiation, *Physica E Low Dimens. Syst. Nanostruct* 106 (2019) 45-49.
- [146] F. Ben Amor, N. Hamdaoui, A. Mezni, R. Ajjel, Effect of Au nanoparticles in persistent photoconductivity and dielectric relaxations of anatase TiO₂, *Opt. Mater.* 138 (2023) 113645.
- [147] X. Li, X.P. Gao, X.T. Zhang, X.Y. Shen, M. Lu, J.L. Wu, Z.F. Shi, V.L. Colvin, J.H. Hu, X. Bai, W.L.W. Yu, Y. Zhang, Lead-free halide perovskites for light emission: recent advances and perspectives, *Adv. Sci* 8(4) (2021) 2003334.
- [148] P. Liu, N. Han, W. Wang, R. Ran, W. Zhou, Z. Shao, High-quality ruddlesden–popper perovskite film formation for high-performance perovskite solar cells, *Adv. Mater.* 33(10) (2021) 2002582.
- [149] N.Y. Li, X.J. Chen, J. Wang, X.M. Liang, L.T. Ma, X.L. Jing, D.L. Chen, Z.Q. Li, ZnSe nanorods-CsSnCl₃ perovskite heterojunction composite for photocatalytic CO₂ reduction, *ACS Nano* 16(2) (2022) 3332-3340.
- [150] J. Wang, Y. Li, L. Ma, G. Shen, Q. Yang, Air-stabilized lead-free hexagonal Cs₃Bi₂I₉ nanocrystals for ultrahigh-performance optical detection, *Adv. Funct. Mater.* 32(30) (2022) 2203072.
- [151] Z. Zhang, H. Li, X. Wang, S. Su, J. Xu, S-scheme charge transfer and photoinduced self-heating effect synergistically enhance the solar-driven CO₂ reduction over Cs₃Bi₂Br₉/Bi₂S₃ hybrid, *Chem. Eng. J* 493 (2024) 152473.
- [152] D. Zhang, B. Mao, D. Li, Y. Liu, F. Li, W. Dong, T. Jiang, W. Shi, 0D/2D Z-scheme heterojunctions of Zn-AgIn₅S₈ QDs/ α -Fe₂O₃ nanosheets for efficient visible-light-driven hydrogen production, *Chem. Eng. J* 417 (2021) 128275.
- [153] Z. Wang, J. Wang, Y. Pan, F. Liu, Y. Lai, J. Li, L. Jiang, Preparation and characterization of a novel and recyclable InVO₄/ZnFe₂O₄ composite for methylene blue removal by adsorption and visible-light photocatalytic degradation, *Appl. Surf. Sci* 501 (2020) 144006.
- [154] Z.J. Zhang, X.S. Wang, J.Y. Qian, J.Y. Xu, Amplified internal electric field of Cs₂CuBr₄@WO_{3-x} S-scheme heterojunction for efficient CO₂ photoreduction, *J. Energy Chem* 92 (2024) 521-533.

- [155] P. Hu, G. Liang, B. Zhu, W. Macyk, J. Yu, F. Xu, Highly selective photoconversion of CO₂ to CH₄ over SnO₂/Cs₃Bi₂Br₉ heterojunctions assisted by s-scheme charge separation, *ACS Catal.* 13(19) (2023) 12623-12633.
- [156] C. Sun, H. Liu, J. Shao, G. Pan, X. Yang, M. Wang, J. Dong, M. Zhu, Y. Qi, Au-loaded Zn₂SnO₄/SnO₂/ZnO nanosheets for fast response and highly sensitive TEA gas sensors, *Sens. Actuators B Chem* 376 (2023) 132951.
- [157] Z.C. Lian, F. Wu, J.Z. Zi, G.S. Li, W. Wang, H.X. Li, Infrared light-induced anomalous defect-mediated plasmonic hot electron transfer for enhanced photocatalytic hydrogen evolution, *J. Am. Chem. Soc* 145(28) (2023) 15482-15487.
- [158] X.C. Yu, Y.Y. Li, X.N. Hu, D.L. Zhangg, Y. Tao, Z.X. Liu, Y.M. He, M.A. Haque, Z. Liu, T. Wu, Q.J. Wang, Narrow bandgap oxide nanoparticles coupled with graphene for high performance mid-infrared photodetection, *Nat. Commun.* 9 (2018) 4299.
- [159] P. Wan, M.M. Jiang, L.X. Su, S.H. Xia, Y. Wei, T. Xu, Y. Liu, D.N. Shi, X.S. Fang, C.X. Kan, Perpendicularly reversed polarization sensitivity of double-faced photodetection based on Sb₂Se₃ microbelt, *Adv. Funct* 32(45) (2022) 2207688.
- [160] H.R. Mu, R.Z. Zhuang, N. Cui, S.H. Cai, W.Z. Yu, J. Yuan, J.N. Zhang, H. Liu, L.Y. Mei, X.Y. He, Z.X. Mei, G.Y. Zhang, Q.L. Bao, S.H. Lin, Alternating BiI₃-BiI van der waals photodetector with low dark current and high-performance Pphotodetection, *ACS Nano* 17(21) (2023) 21317-21327.
- [161] L.F. Shen, S.P. Yip, C.Y. Lan, L. Shu, D.P. Li, Z.Y. Zhou, C.Y. Wong, E.Y.B. Pun, J.C. Ho, Enhanced negative photoconductivity in InAs nanowire phototransistors surface-modified with molecular monolayers, *Adv. Mater. Interfaces* 5(3) (2018)1701104 .
- [162] X. Cheng, Z.X. Cheng, C. Wang, M.L. Li, P.F. Gu, S.Q. Yang, Y.P. Li, K. Watanabe, T. Taniguchi, W. Ji, L. Dai, Light helicity detector based on 2D magnetic semiconductor CrI₃, *Nat. Commun.* 12(1) (2021) 2506.
- [163] L. Xie, L. Guo, W.Z. Yu, T.T. Kang, R.K. Zheng, K. Zhang, Ultrasensitive negative photoresponse in 2D Cr₂Ge₂Te₆ photodetector with light-induced carrier trapping, *Nanotechnology* 29(46) (2018) 1361-6528.
- [164] D. Wu, R. Tian, P. Lin, Z.F. Shi, X. Chen, M.C. Jia, Y.T. Tian, X.J. Li, L.H. Zeng, J.S. Jie, Wafer-scale synthesis of wide bandgap 2D GeSe₂ layers for self-powered ultrasensitive UV photodetection and imaging, *Nano Energy* 104 (15) (2022) 107972.
- [165] C.H. Xu, S.H. Luo, Y. Wang, X.F. Shi, C. Fu, J. Wang, C.Y. Wu, L.B. Luo, Bias-selectable Si nanowires/PbS nanocrystalline film n-n heterojunction for NIR/SWIR dual-band photodetection, *Adv. Funct. Mater.* 33(28) (2023) 2214996.
- [166] C.Y. Wu, M. Wang, J.Y. Li, Y.X. Le, W. Fei, J.G. Hu, D. Wu, Y.X. Zhou, L.B. Luo, Non-ultrawide bandgap semiconductor GaSe nanobelts for sensitive deep ultraviolet light photodetector application, *Small* 18(24) (2022) 2200594.

- [167] S. You, L. Zhang, Q. Yang, Unconventionally anisotropic growth of PbSe nanorods: controllable fabrication under solution-solid-solid regime over Ag₂Se catalysis for broadband photodetection, *Nano Res.* 14(10) (2021) 3386-3394.
- [168] C.Y. Wu, B. Zeng, K.N. Zhou, L.Q. Shan, J.J. Wang, L. Wang, Y.Z. Yang, Y.X. Zhou, L.B. Luo, Grating perovskite enhanced polarization-sensitive GaAs-based photodetector, *IEEE Trans. Electron Devices* 69(5) (2022) 2469-2473.
- [169] B. Zhou, K.Z. Fan, Y.A. Chong, S. Xu, J.W. Wei, J.K. Wei, A.A. Sergeev, K.S. Wong, T. Li, G.X. Chen, D.Q. Ye, K.Y. Yan, Modulating adsorption-redox sites and charge separation of Cs₃Bi₂Br_{9-x}@AgBr core-shell heterostructure for selective toluene photooxidation, *ACS Energy Lett.* 9(4) (2024) 1743-1752.
- [170] H.B. Xiao, Q.K. Qian, Z.G. Zang, Anchoring palladium nanoparticles on CsPbBr₃ perovskite nanocrystals for enhanced photocatalytic CO₂ reduction, *Sci. China Mater* 66(5) (2023) 1810-1819.
- [171] K. Meng, J.J. Zhang, B. Cheng, X.A. Ren, Z.S. Xia, F.Y. Xu, L.Y. Zhang, J.G. Yu, Plasmonic Near-infrared-response s-scheme ZnO/CuInS₂ photocatalyst for H₂O₂ production coupled with glycerin oxidation, *Adv. Mater.* 36(32) (2024) 2406460.
- [172] P.K. Jain, I.H. El-Sayed, M.A. El-Sayed, Au nanoparticles target cancer, *Nano Today* 2(1) (2007) 18-29.
- [173] L. He, M.D. Musick, S.R. Nicewarner, F.G. Salinas, S.J. Benkovic, M.J. Natan, C.D. Keating, Colloidal Au-enhanced surface plasmon resonance for ultrasensitive detection of DNA hybridization, *J. Am. Chem. Soc* 122(38) (2000) 9071-9077.
- [174] X.A. Tong, J.X. Shou, H. Song, Y.L. Wang, L. Huang, L.S. Yin, Ultrafast electron transfer from crystalline g-C₃N₄ to Pt revealed by femtosecond transient absorption spectroscopy, *Energy Fuel* 36(19) (2022) 11532-11541.
- [175] B.X. Liu, Y.F. Li, Y.C. Guo, Y. Tang, C.Y. Wang, Y. Sun, X. Tan, Z.F. Hu, T. Yu, Regulating the transfer of photogenerated carriers for photocatalytic hydrogen evolution coupled with furfural synthesis, *ACS Nano* 18(27) (2024) 17939-17949.
- [176] Y. Jiang, J.F. Liao, H.Y. Chen, H.H. Zhang, J.Y. Li, X.D. Wang, D.B. Kuang, All-solid-state z-scheme α -Fe₂O₃ amine-RGO CsPbBr₃ hybrids for visible-light-driven photocatalytic CO₂ reduction, *Chem* 6(3) (2020) 766-780.
- [177] W.T. Song, K.C. Chong, G.B. Qi, Y.K. Xiao, G.W. Chen, B.W. Li, Y.F. Tang, X.Y. Zhang, Y.F. Yao, Z.Q. Lin, Z.G. Zou, B. Liu, Unraveling the transformation from type-II to z-scheme in perovskite-based heterostructures for enhanced photocatalytic CO₂ reduction, *J. Am. Chem. Soc* 146(5) (2024) 3303-3314.
- [178] C. Cheng, J.J. Zhang, B.C. Zhu, G.J. Liang, L.Y. Zhang, J.G. Yu, Verifying the charge-transfer mechanism in s-scheme heterojunctions using femtosecond transient absorption spectroscopy, *Angew Chem Int Edit* 62(8) (2023) e202218688.

- [179] X. Wang, K.L. Wu, W. Cao, K. Rui, W.C. Wang, R.X. Zhu, J.X. Zhu, Z.P. Yan, Z-scheme strategy in polymeric graphitic C₃N₅/CdS core-shell heterojunction drives long-lived carriers separation for robust visible-light hydrogen production, *Adv. Mater. Interfaces* 10(5) (2023) 2201627.
- [180] S. Park, A.L. Fischer, C.J. Steen, M. Iwai, J.M. Morris, P.J. Walla, K.K. Niyogi, G.R. Fleming, Chlorophyll-carotenoid excitation energy transfer in high-light-exposed thylakoid membranes investigated by snapshot transient absorption spectroscopy, *J. Am. Chem. Soc* 140(38) (2018) 11965-11973.
- [181] X.L. Xiang, L.Y. Zhang, C. Luo, J.J. Zhang, B. Cheng, G.J. Liang, Z.Y. Zhang, J.G. Yu, Ultrafast electron transfer from CdS quantum dots to atomically-dispersed Pt for enhanced H₂ evolution and value-added chemical synthesis, *Appl Catal B-environ* 340 (2024) 123196.
- [182] S. Chen, W.F. Zhou, T.P. Yan, Z.H. Li, Y.C. Gao, Y.X. Wang, Y.L. Song, X.R. Zhang, Ultrafast hot-electron transfer and plasmonic coupling enable Au/MXene nanohybrids with broadband excellent nonlinear absorption, *Adv. Opt. Mater.* 12(22) (2024) 2400515.
- [183] Q.Q. Hu, H.Y. Yin, Y.F. Liu, A. Ablez, Z.Z. Wang, Y. Zhan, C.F. Du, X.Y. Huang, Tailoring the morphology and charge transfer pathways of ultrathin Cd_{0.8}Zn_{0.2}S nanosheets via ionic liquid-modified Ti₃C₂ MXenes towards remarkable photocatalytic hydrogen evolution, *J Mater Sci Technol* 204 (2025) 47-59.
- [184] X.Y. Lu, A.M. Tong, D.A. Luo, F. Jiang, J.D. Wei, Y.C. Huang, Z. Jiang, Z. Lu, Y.H. Ni, Confining single Pt atoms from Pt clusters on multi-armed CdS for enhanced photocatalytic hydrogen evolution, *J. Mater. Chem. A* 10(9) (2022) 4594-4600.
- [185] J. Zhu, S. Wageh, A.A. Al-Ghamdi, Using the femtosecond technique to study charge transfer dynamics, *Chin. J. Catal.* 49 (2023) 5-7.
- [186] J. Zhang, G. Yang, B. He, B. Cheng, Y. Li, G. Liang, L. Wang, Electron transfer kinetics in CdS/Pt heterojunction photocatalyst during water splitting, *Chin. J. Catal.* 43(10) (2022) 2530-2538.
- [187] J. Zhang, B. Zhu, L. Zhang, J. Yu, Femtosecond transient absorption spectroscopy investigation into the electron transfer mechanism in photocatalysis, *Chem. Commun.* 59(6) (2023) 688-699.
- [188] J. Chakkamalayath, G.V. Hartland, P.V. Kamat, Light induced processes in CsPbBr₃-Au hybrid nanocrystals: electron transfer and expulsion of Au, *J. Phys. Chem. C* 125(32) (2021) 17881-17889.
- [189] X.Y. Huang, H.B. Li, C.F. Zhang, S.J. Tan, Z.Z. Chen, L. Chen, Z.D. Lu, X.Y. Wang, M. Xiao, Efficient plasmon-hot electron conversion in Ag-CsPbBr₃ hybrid nanocrystals, *Nat. Commun.* 10 (2019) 1163.
- [190] Y. Jiang, H.Y. Chen, J.Y. Li, J.F. Liao, H.H. Zhang, X.D. Wang, D.B. Kuang, Z-Scheme 2D/2D heterojunction of CsPbBr₃/Bi₂WO₆ for improved photocatalytic CO₂ reduction, *Adv. Funct* 30(50) (2020) 2004293.
- [191] R. Sun, Z. Zhu, N. Tian, Y. Zhang, H. Huang, Hydrogen bonds and in-situ photoinduced metallic Bi₀/Ni₀ accelerating z-scheme charge transfer of

- BiOBr@NiFe-LDH for highly efficient photocatalysis, *Angew. Chem.* (2024) e202408862-e202408862.
- [192] Z. Xing, J. Hu, M. Ma, H. Lin, Y.M. An, Z.H. Liu, Y. Zhang, J.Y. Li, S.H. Yang, From One to Two: In Situ Construction of an ultrathin 2D-2D closely bonded heterojunction from a single-phase monolayer nanosheet, *J. Am. Chem. Soc* 141(50) (2019) 19715-19727.
- [193] R.T. Chen, F.T. Fan, T. Dittrich, C. Li, Imaging photogenerated charge carriers on surfaces and interfaces of photocatalysts with surface photovoltage microscopy, *Chem. Soc. Rev* 47(22) (2018) 8238-8262.
- [194] P. Wang, X.H. Ba, X.W. Zhang, H.Y. Gao, M.Y. Han, Z.Y. Zhao, X. Chen, L.M. Wang, X.M. Diao, G. Wang, Direct z-scheme heterojunction of PCN-222/CsPbBr₃ for boosting photocatalytic CO₂ reduction to HCOOH, *Chem. Eng. J* 457 (2023) 141248.
- [195] D.M. Zhao, Y.Q. Wang, C.L. Dong, Y.C. Huang, J. Chen, F. Xue, S.H. Shen, L.J. Guo, Boron-doped nitrogen-deficient carbon nitride-based z-scheme heterostructures for photocatalytic overall water splitting, *Nature Energy* 6(4) (2021) 388-397.
- [196] Y. Wang, Z.Z. Zhang, L.N. Zhang, Z.B. Luo, J.N. Shen, H.X. Lin, J.L. Long, J.C.S. Wu, X.Z. Fu, X.X. Wang, C. Li, Visible-light driven overall conversion of CO₂ and H₂O to CH₄ and O₂ on 3D-SiC@2D-MoS₂ heterostructure, *J. Am. Chem. Soc* 140(44) (2018) 14595-14598.
- [197] C. Liu, S. Mao, M.X. Shi, X.Y. Hong, D.T. Wang, F.Y. Wang, M.Z. Xia, Q. Chen, Enhanced photocatalytic degradation performance of BiVO₄/BiOBr through combining fermi level alteration and oxygen defect engineering, *Chem. Eng. J* 449 (2022) 137757.
- [198] Z.J. Zhu, H.W. Huang, L.Z. Liu, F. Chen, N. Tian, Y.H. Zhang, H. Yu, Chemically bonded α -Fe₂O₃/Bi₄MO₈Cl dot-on-plate z-scheme junction with strong internal electric field for selective photo-oxidation of aromatic alcohols, *Angew Chem Int Edit.* 61(26) (2022).e202203519
- [199] X.Y. Yue, L. Cheng, J.J. Fan, Q.J. Xiang, 2D/2D BiVO₄/CsPbBr₃ s-scheme heterojunction for photocatalytic CO₂ reduction: insights into structure regulation and fermi level modulation, *Appl Catal B-environ* 304 (2022) 120979.
- [200] Z.J. Lu, Y. Xu, Y.Q. Yu, K.W. Xu, J. Mao, G.B. Xu, Y.M. Ma, D. Wu, J.S. Jie, Ultrahigh speed and broadband few-layer MoTe₂/Si 2D-3D heterojunction-based photodiodes fabricated by pulsed laser deposition, *Adv. Funct* 30(9) (2020) 1907951.
- [201] M.Q. Li, M. van der Veer, X.H. Yang, B. Weng, L.J. Shen, H.W. Huang, X.B. Dong, G.H. Wang, M.B.J. Roeflaers, M.Q. Yang, Twin boundary defect engineering in Au cocatalyst to promote alcohol splitting for coproduction of H₂ and fine chemicals, *J Colloid Interface Sci.* 657 (2024) 819-829.
- [202] Y.F. Shi, Z.H. Lyu, M. Zhao, R.H. Chen, Q.N. Nguyen, Y.N. Xia, Noble-metal nanocrystals with controlled shapes for catalytic and electrocatalytic applications, *Chemical Reviews* 121(2) (2021) 649-735.

- [203] S.Y. Lu, J.Z. Liang, H.W. Long, H.X. Li, X.C. Zhou, Z. He, Y. Chen, H.Y. Sun, Z.X. Fan, H. Zhang, Crystal phase control of gold nanomaterials by wet-chemical synthesis, *Acc. Chem. Res.* 53(10) (2020) 2106-2118.
- [204] Y.M. Yang, X.Y. Peng, H.S. Kim, T. Kim, S. Jeon, H.K. Kang, W. Choi, J.D. Song, Y.J. Doh, D. Yu, Hot carrier trapping induced negative photoconductance in InAs nanowires toward novel nonvolatile memory, *Nano Lett.* 15(9) (2015) 5875-5882.
- [205] Y. Han, X. Zheng, M. Fu, D. Pan, X. Li, Y. Guo, J. Zhao, Q. Chen, Negative photoconductivity of InAs nanowires, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 18(2) (2016) 818-826.
- [206] C. Zhang, D. Qin, Y. Zhou, F. Qin, H. Wang, W. Wang, Y. Yang, G. Zeng, Dual optimization approach to Mo single atom dispersed g-C₃N₄ photocatalyst: morphology and defect evolution, *Appl. Catal. B-environ* 303 (2022) 120904.
- [207] L.K. Putri, B.-J. Ng, W.-J. Ong, H.W. Lee, W.S. Chang, S.-P. Chai, Engineering nanoscale p-n junction via the synergetic dual-doping of p-type boron-doped graphene hybridized with n-type oxygen-doped carbon nitride for enhanced photocatalytic hydrogen evolution, *J. Mater. Chem. A* 6(7) (2018) 3181-3194.
- [208] M. Pramanik, A. Bera, S. Karmakar, P. Sinha, A. Singha, K. Das, High-performance broadband self-driven photodetector based on MoS₂/Cs₂CuBr₄ heterojunction, *ACS Applied Materials & Interfaces* 16(29) (2024) 38260-38268.
- [209] J. Ma, M. Chen, S. Qiao, J. Chang, G. Fu, S. Wang, Photovoltaic-pyroelectric coupled effect in Ag₂Se/Si heterojunction for broad-band, ultrafast, self-powered, position-sensitive detectors, *ACS Photonics* 9(6) (2022) 2160-2169.
- [210] Y. Li, Z. Shi, L. Wang, Y. Chen, W. Liang, D. Wu, X. Li, Y. Zhang, C. Shan, X. Fang, Solution-processed one-dimensional CsCu₂I₃ nanowires for polarization-sensitive and flexible ultraviolet photodetectors, *Materials horizons* 7(6) (2020) 1613-1622.
- [211] X. Zhao, Y. Tao, J. Dong, Y. Fang, X. Song, Z. Yan, Cs₃Cu₂I₅/ZnO heterostructure for flexible visible-blind ultraviolet photodetection, *ACS Applied Materials & Interfaces* 14(38) (2022) 43490-43497.
- [212] R. Roccanova, A. Yangui, G. Seo, T.D. Creason, Y. Wu, D.Y. Kim, M.-H. Du, B. Saparov, Bright luminescence from nontoxic CsCu₂X₃ (X = Cl, Br, I), *ACS Materials Letters* 1(4) (2019) 459-465.
- [213] Y. Lu, G. Li, S. Fu, S. Fang, L. Li, CsCu₂I₃ nanocrystals: growth and structural Evolution for Tunable Light Emission, *ACS Omega* 6(1) (2021) 544-552.
- [214] Y. Lv, D. Ma, C. Yang, K. Song, L. Shi, Y. Cheng, C. Niu, J.-W. Shi, In-situ construction of lead-free halide perovskite CsCu₂I₃/g-C₃N₄ heterojunction for photocatalytic H₂ generation, *Separation and Purification Technology* 316 (2023) 123813.
- [215] S. He, L. Zhang, D. Tian, Z. Zhou, A. Guo, B. Xia, Y. Zhu, F. Zhao, Pulsed laser deposition of lead-free Cs₃Cu₂Br₅ thin films on GaN substrate for

- ultraviolet photodetector applications, *Journal of Alloys and Compounds* 937 (2023) 168538.
- [216] P. Jood, R. Chetty, M. Ohta, Structural stability enables high thermoelectric performance in room temperature Ag_2Se , *Journal of Materials Chemistry A* 8(26) (2020) 13024-13037.
- [217] H. Wu, X.-l. Shi, J. Duan, Q. Liu, Z.-G. Chen, Advances in Ag_2Se -based thermoelectrics from materials to applications, *Energy & Environmental Science* 16 (5) (2023) 1870-1906.
- [218] J. Ma, M. Chen, S. Qiao, S. Guo, J. Chang, G. Fu, S. Wang, A new approach for broadband photosensing based on $\text{Ag}_2\text{Se}/\text{Si}$ heterojunction tuned by Pyro-phototronic effect, *Nano Energy* 107 (2023) 108167.
- [219] M.R. Scimeca, N. Mattu, I.J. Paredes, M.N. Tran, S.J. Paul, E.S. Aydil, A. Sahu, Origin of intraband optical transitions in Ag_2Se colloidal quantum dots, the *Journal of physical chemistry C* 125(31) (2021) 17556-17564.
- [220] C. Wang, J. Liu, F. Xu, Y. Zhu, R. Xu, Investigation of the optical properties of CsCu_2Br_3 single crystals with different surface cleaning treatments, *Materials Letters* 364 (2024) 136403.

攻读学位期间发表的学术论文目录

1. **Yating Zhu**, Fan Wang, Jiayin Wang, Kaijia Xu, Yinyin Qian, Insight into interfacial dynamics of photogenerated carriers in $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_9/\text{Au}$ heterostructure nanocomposites for high-sensitivity broadband photodetection with negative photoconductivity, *Journal of Colloid and Interface Science*, 2025, 680, 459-468.
2. Rui Xu, Yingzhi Sun, **Yating Zhu**, Fan Wang, Jiayin Wang, Lanjun Cheng, Kaijia Xu, Yinyin Qian, unaltered surface band bending enables switchable photoconductance of colloidal InSb nanowires for self-powered and broadband photodetectors with fast response, *Applied Surface Science*, 2024, 670, 160690.
3. Fan Wang, Rui Xu, Xianghan Ye, **Yating Zhu**, Jiayin Wang, Kefei Cheng, Kaijia Xu, Yinyin Qian, LSPR-driven synergistic photoelectric enhancement for broadband and self-powered photodetection in Au/InSb nanohybrids, *Journal of Alloys and Compounds*, 2025, 1030, 180890.
4. 专利: 一种 FTO 衬底上生长的纳米棒阵列-纳米线网状异质结结构材料及其制备方法和应用。专利号: 2024110769818. 钱银银, 王凡, 王佳茵, **朱亚婷**, 许瑞。

致谢

流年似水，流年蹉跎。结束是我的学生生活，有点恋恋不舍，有点憧憬，我依然有万千可能的人生，我对未来充满了热爱。回首这三年的求学时光，感恩每一个从我身边出现的人，把我的不舍与热爱，拼凑在一起的，正是你们的善意与陪伴。希望我们的未来-鹏北海，凤朝阳，又携书剑路茫茫。回首过往，不忘曾全力以赴的自己。

遥想吾师行到处，天香桂子落纷纷。感谢我的指导老师钱银银副教授，衷心感谢您在研究生阶段的悉心指导和无私帮助。在这几年的学术旅程中，您是我最重要的引路人。感谢您在论文选题、研究方向和实验设计等方面提供的宝贵意见，您的严谨治学和务实态度让我深受启发。每当遇到困惑时，您总是耐心指导，帮助我分析问题并寻找解决方案。同时，感谢您在我学术研究中的宽容与支持。无论我面临何种困难，您始终给予我信任和鼓励，让我能够不断克服挑战，取得进步。通过您的教诲，我不仅学到了如何思考和解决问题，也懂得了如何保持专注与坚持。感谢学院的每一位老师呕心沥血的老师，给予我们追逐理想的勇气。

新竹高于旧竹枝，全凭老干为扶持。父母的爱是我面对任何人生的勇气，平安普通的四口之家让我收获满满的爱意。人们常说在爱里长大的人有面对任何困难的勇气，是父母的爱让我能积极乐观的面对生活。感谢父母的无私奉献与支持，让我在面对任何情况都能勇往直前、不计得失，也是父母的辛苦付出让我的人生有了自由选择的权利。父母之恩，无以为报。

交情得似山溪渡，不管风波去又来。感谢小姐妹宋俊玉的关心与支持。感谢我可爱的室友们许若倩、谢围围和汪新月的开心陪伴。感谢实验室小伙伴王凡、王晶、王佳茵和程克非营造的良好氛围。感谢师兄李存鑫和许瑞在实验方面的帮助。人世间山水迢迢、路遥马急。借此，祝所有相遇：天高海阔，万胜如意，山水有来路，早晚复相逢。

落幕的是我的研究生生活，而不是我依然有着万千种可能的人生。

行文致此，该落幕了。

朱亚婷