

卤化物钙钛矿量子点 0D-2D 混合维度异质结构光探测器的研究进展及挑战

康卓¹⁾, 吴华林¹⁾, 司浩楠¹⁾, 张跃^{1 2)}✉

1) 北京科技大学材料科学与工程学院, 北京 100083 2) 北京市新能源材料与纳米技术重点实验室, 北京 100083

✉通讯作者, E-mail: yuezhang@ustb.edu.cn

摘要 综述了多晶卤化物钙钛矿薄膜的局限性, 卤化物钙钛矿量子点的基本光学性质和制备方法, 以及在光电探测器方面的器件结构研究进展, 并重点介绍了应用在 0D-2D 混合维度异质结基光电晶体管器件的突破, 包括界面载流子行为和高性能光探测器的构建。最后, 总结了卤化物钙钛矿量子点作为未来商业化应用的光电子器件和电子器件的候选材料所面临的主要问题和挑战, 譬如化学不稳定性、铅毒性问题、量子点与其他材料间界面高效电荷传输等问题, 并提出了解决思路和方法。这为设计和推进高性能、高稳定性卤化物钙钛矿量子点基光电功能化器件的商业化应用指明了方向。

关键词 卤化物钙钛矿量子点; 光晶体管; 混合维度异质结; 光探测器; 稳定性

分类号 TB34

Halide perovskite quantum dot based 0D-2D mixed-dimensional heterostructure photodetectors: progress and challenges

KANG Zhuo¹⁾, WU Hua-lin¹⁾, SI Hao-nan¹⁾, ZHANG Yue^{1 2)}✉

1) School of Materials Science and Engineering, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China

2) Beijing Municipal Key Laboratory of New Energy Materials and Technologies, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China

✉Corresponding author, E-mail: yuezhang@ustb.edu.cn

ABSTRACT Due to various advantages such as outstanding light absorption coefficient, long charge carrier diffusion distance, simple synthesis method, and low cost, halide perovskite materials, which are light absorption materials, are widely considered as promising candidates for next-generation electronic and optoelectronic devices such as solar cell, light-emitting diode, photodetector, laser device, X-ray imaging, and information storage devices. Particularly, since the introduction of halide perovskite-based solar cells in 2009, their solar conversion efficiency has increased from 3.8% to 23%, which is almost equal to that of commercial silicon cells, in less than ten years. However, the low phase stability, ion migration-induced hysteresis phenomena, and performance degradation significantly impede the further commercial application development of halide perovskite-based materials. Most recently, more attention has been paid to the zero-dimensional (0D) halide perovskite quantum dots (QDs) as compared to polycrystalline perovskite films because of their unique optical and electrical properties such as high crystalline quality and defect tolerance, flexible composition, quantum confinement effect, and geometric anisotropy. This paper summarized the limitations of the polycrystalline perovskite films and reviewed the intrinsic optical properties and detailed synthesis methods of halide perovskite QDs as well as their applications in optoelectronic devices. Specifically, the recent breakthrough on 0D-2D mixed-dimensional van der Waals phototransistors was systematically introduced. In addition, some perspectives of mixed-dimensional van der Waals phototransistors, which include interfacial charge carri-

收稿日期: 2018-12-11

基金项目: 国家重点研究开发计划资助项目(2016YFA0202701); 国家自然科学基金资助项目(51527802, 51232001, 51702014, 51372020, 51602020); 中央高校基本科研业务费资助项目(FRF-AS-17-002)

er behavior modulation and subsequent construction of high performance photosensing device, were highlighted, and the corresponding scientific issues and challenges were discussed as well. Such comprehensive review is expected to be helpful for understanding and solving current issues faced in this research field; thus, it will effectively guide the evolution of the halide perovskite quantum dot materials and the development of perovskite-based next-generation optoelectronic devices in future.

KEY WORDS halide perovskite quantum dot; phototransistor; mixed-dimensional heterostructure; photodetector; stability

金属卤化物钙钛矿,作为一种光吸收材料,早在 20 世纪 70 年代就已为人所知^[1]. 自 2009 年 Miyasaka 的团队^[2]首次报道了含有卤化物钙钛矿的太阳能电池以来,经过不到十年的努力,卤化物钙钛矿太阳能电池的发展取得了前所未有的突破^[3-8],其太阳能电池的功率转换效率从最初的 3.8% 到现在已经突破了 23%^[9],远高于有机光伏电池、染料敏化太阳能电池和其他传统薄膜太阳能电池. 近年来,大面积制备技术的进步^[10-11],进一步推动了钙钛矿光伏材料的实际应用,有望解决日益严重的能源短缺问题. 这种重大的突破要归因于金属卤化物钙钛矿材料的优异的光学和电荷传输性能^[12-13],如出众的光吸收系数^[14]、长的电荷扩散距离和寿命^[15-16]、高的外量子效率^[17]、带隙大范围可调^[18]等. 此外,卤化物钙钛矿薄膜可以通过简单的溶剂旋涂工艺制备^[19-21],各种成分的卤化物钙钛矿薄膜可以通过低成本、大规模、易行的方法轻松合成. 基于这些优异的光电性能和低成本简易的制备方法,卤化物钙钛矿被认为是其他光电和电子器件的杰出候选材料,如发光二极管(LED)^[22-23]、光探测器(PD)^[24]、激光器^[25]、X 射线成像^[26]、信息存储器件^[27]和场效应晶体管^[28]等,激发了世界范围的广泛研究.

然而,目前研究的溶液处理的卤化物钙钛矿薄膜存在着严重的缺陷,阻碍了卤化物钙钛矿基光电器件和电子器件的商业化,如电流电压($I-V$)滞后、性能退化、内在稳定性低等^[6,12-13]. 为了克服卤化物钙钛矿多晶薄膜的局限性,近年来,人们对单晶大块卤化物钙钛矿和低维卤化物钙钛矿进行了深入的研究^[29-36]. 由于低维卤化物钙钛矿是在单晶状态下合成的,其结晶度高于传统旋涂的多晶卤化物钙钛矿薄膜,因此低维卤化物钙钛矿比多晶卤化物钙钛矿薄膜具有更少的离子缺陷和晶界,降低了薄膜退化,这使得低维卤化物钙钛矿表现出增强的光致载流子输运性能,基于此的器件表现出优越的性能,以及更好的可靠性和稳定性^[37]. 另外,由于量子限域效应和几何各向异性,低维卤化物钙钛矿表现出形态决定的独特的物理性质和电荷输运性质,如光学带隙宽,发光强度高,这在体材料上是没有观察

到的. 再者,由于低维卤化物钙钛矿具有灵活的组分、溶液处理等特点,易于合成各种形状和尺寸的低维卤化物钙钛矿,包括 0D 量子点(QDs)、纳米颗粒(NCs)等,1D 纳米线、纳米棒和 2D 纳米片、纳米板等.

1 多晶钙钛矿薄膜简介及其局限性

典型的三维钙钛矿是指具有化学通式为 ABX_3 的一大类化合物,一般在 A、B、X 位分别引入单价有机基团($CH_3NH_3^+$ 或 $CH(NH_2)^+$)或金属阳离子(Cs^+ 或 Rb^+)、二价金属阳离子(Pb^{2+} 、 Sn^{2+} 、 Ge^{2+})和卤化物阴离子(I^- 、 Br^- 、 Cl^-). 其晶体结构类似于氧化物钙钛矿^[29-30],如图 1(a)所示,二价金属阳离子 B 位于立方体的中心,有机 A 位阳离子和卤化物阴离子 X 分别占据顶点和面心,中心 B 阳离子与 6 个 X 离子形成 PbX_6 八面体,它们通过角共享 PbX_6 八面体的连续阵列形成三维钙钛矿框架结构,理想的三维结构为立方相钙钛矿结构(空间群为 $Pm3m$). 然而,在许多情况下,钙钛矿由于 PbX_6 八面体的倾斜而偏离了理想的立方结构,成为不对称的正交相.

这些缺陷源于低温溶液处理制备卤化物钙钛矿多晶薄膜所带来的不可避免的离子缺陷和晶界迁移^[38],多晶卤化物钙钛矿薄膜的这种 $I-V$ 滞后特性,如图 1(b)~(c)所示. Azpiroz 等^[39]通过第一性原理计算证明,MAPbI₃ 中的离子缺陷,尤其是碘空位(V_I),迁移活化能较低,容易在外界光照和电压激发下迁移,如图 1(d),(e)所示. Yuan 等^[40]与 Shao 等^[37]通过实验证实这种滞后是由于离子缺陷在外部偏压或光照下沿缺陷或晶界迁移所导致,如图 1(f)~(h)所示;虽然这些离子缺陷并不是活跃的光生载流子的复合中心,但它们通过对电场的屏蔽效果降低了电荷收集效率.

2 卤化物钙钛矿纳米晶在光探测方面的应用

为了克服卤化物钙钛矿多晶薄膜的局限性,近年来,人们对单晶大块卤化物钙钛矿和低维卤化物钙钛矿进行了深入的研究^[2-3,35-40]. 由于低维卤化物钙钛矿是在单晶状态下合成的,其结晶度高于传

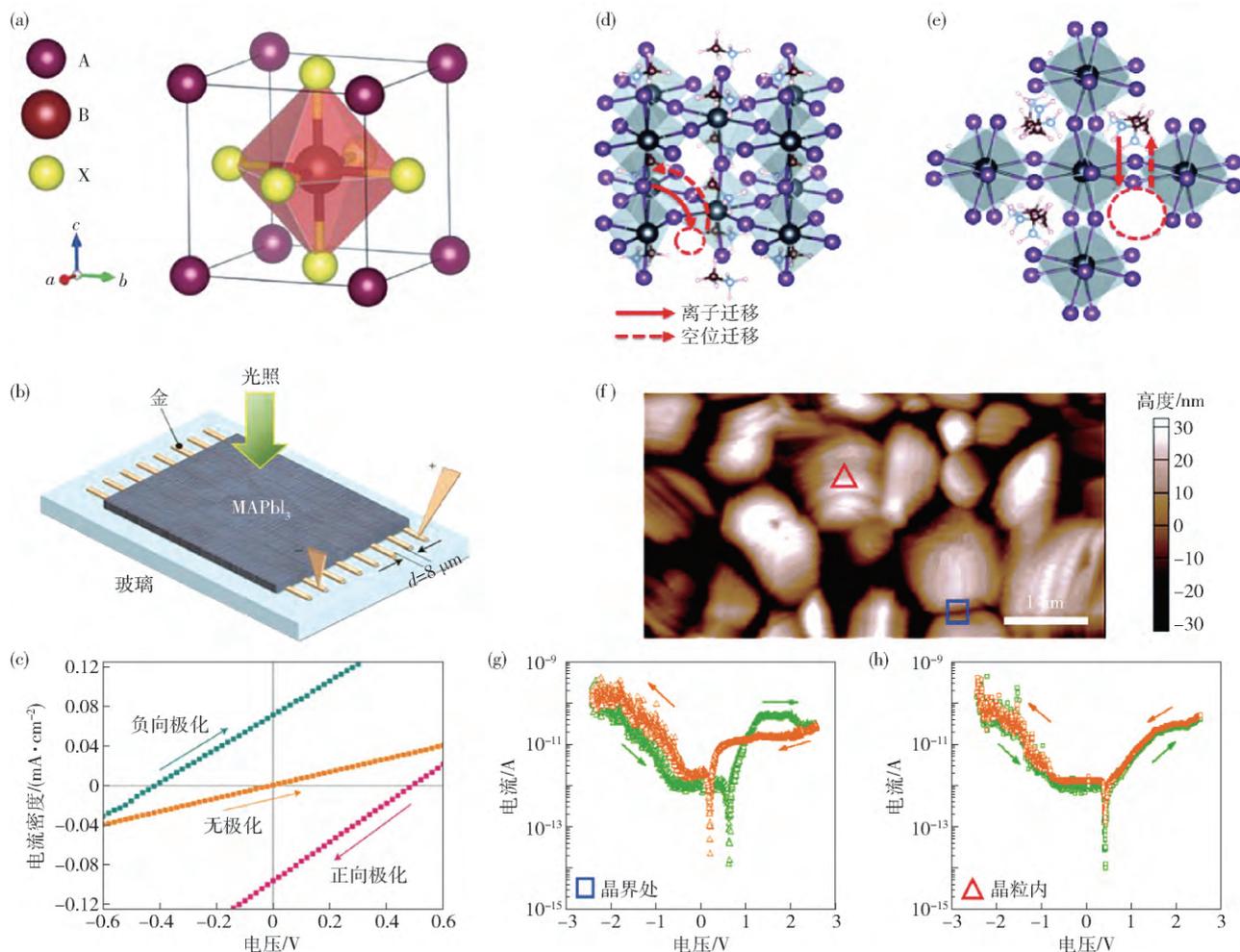


图1 多晶钙钛矿薄膜基本结构及其局限性。(a) 典型钙钛矿结构;(b) 平面钙钛矿光伏结构;(c) 器件在正向极化和反向极化下的光电流;(d) 碘空位(V_I)和(e) 甲胺空位(V_{MA})迁移路径;(f) 钙钛矿薄膜的原子力显微镜形貌;导电原子力显微镜测得钙钛矿晶界电流(g)和晶粒内电流(h)

Fig. 1 Typical structure and limitations of polycrystalline perovskite thin films: (a) typical perovskite crystal structure; (b) schematic of the lateral structure photovoltaic devices; (c) hysteresis of photocurrents under negative and positive poling; defects diffusion or ion migration paths for vacancies V_I (d) and V_{MA} (e); (f) AFM topography image of the perovskite film; local current measured in grain boundary (g) and grain (h) in Fig. (f)

统旋涂的多晶卤化物钙钛矿薄膜,因此低维卤化物钙钛矿比多晶卤化物钙钛矿薄膜具有更少的离子缺陷和晶界,降低了薄膜退化,这使得低维卤化物钙钛矿表现出增强的光致载流子输运性能,基于此的器件表现出优越的性能,以及更好的可靠性和稳定性^[34]。另外,由于量子限域效应和几何各向异性,低维卤化物钙钛矿表现出形态决定的独特的物理性质和电荷输运性质,如光学带隙宽,发光强度高,这在体材料上是没有观察到的。再者,由于低维卤化物钙钛矿具有灵活的组分、溶液处理等特点,易于合成各种形状和尺寸的低维卤化物钙钛矿,包括0D量子点(QDs)、纳米颗粒(NCs)等,1D纳米线、纳米棒和2D纳米片、纳米板等。

卤化铅钙钛矿纳米晶,由于其具有高亮度、可调谐发射带隙、高色纯度、高光吸收系数、高缺陷容忍

度、易加工等诸多优点,在光电子器件和电子器件方面具有良好的应用前景^[2-3]。目前,广泛研究的卤化物钙钛矿胶体量子点/纳米晶的合成主要采用热注入法^[20,41]、配体辅助再沉淀^[42-43]和模板法^[44]的方法,如图2(a)~(c)所示。纳米晶体的合成后转化反应,如阳离子和阴离子交换反应,已成为精细控制其组分的有力工具,其光学带隙可从紫外到近红外波长精确调控^[20,43],如图2(d)。由于其高激子结合能和量子约束,这些纳米晶体通常具有良好的量子产率($\sim 90\%$)和窄的发射带宽(10~40 nm)。目前,卤化铅钙钛矿纳米晶已经在发光二极管^[24,45-48]和激光器^[49-50]的应用中显示出了巨大的发展前景。在光信号检测中,钙钛矿量子点同样是具有创新性和颠覆性的候选材料,为高灵敏快速的图像传感、光通信、环境监测或化学/生物检测等领域提供了广阔

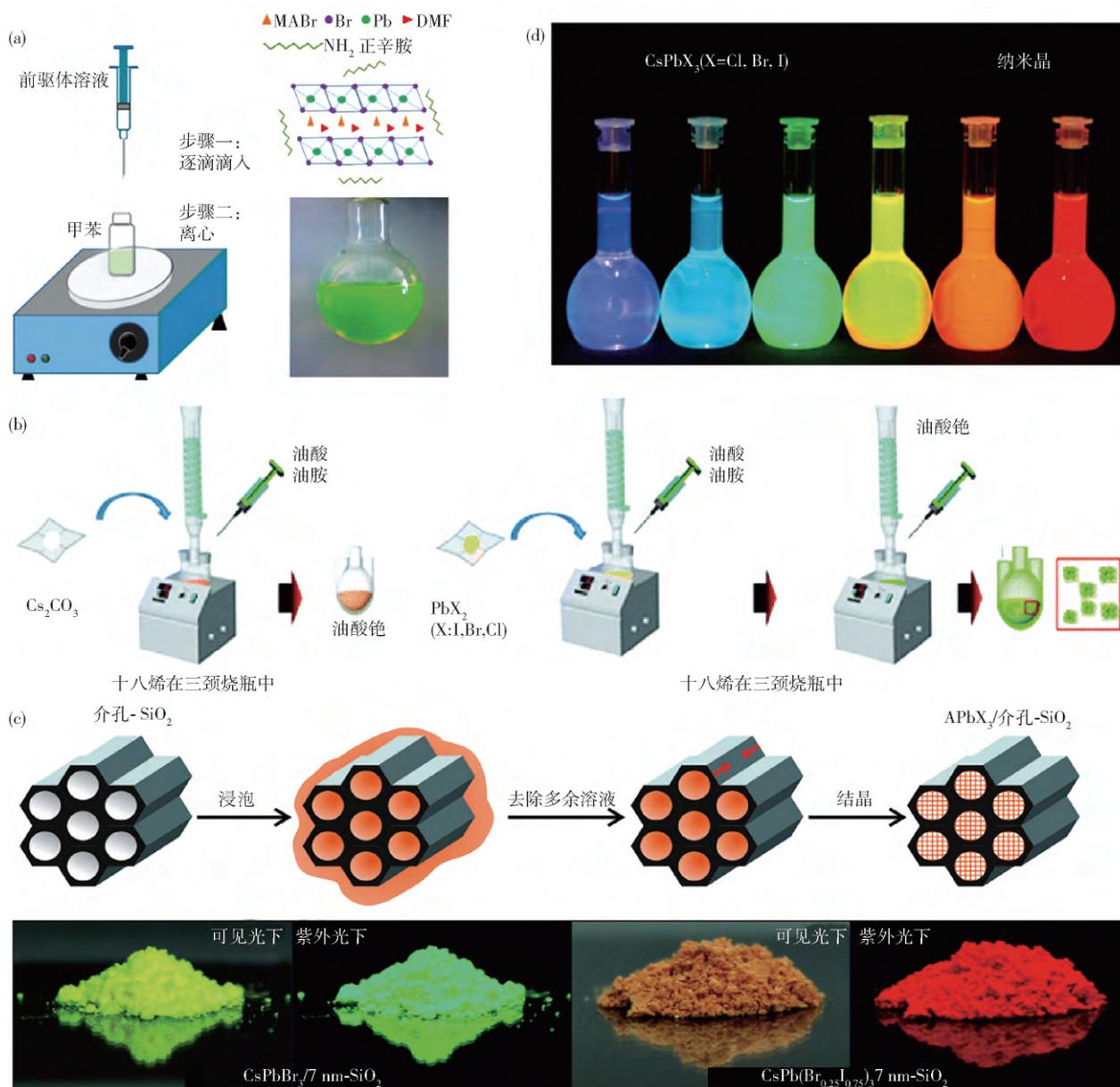


图 2 钙钛矿量子点的制备方法及其带隙可调。(a) 配体辅助沉淀法; (b) 热注入法; (c) 模板法; (d) 发光峰位可调

Fig. 2 Methods of perovskite nanodots synthesis: (a) ligand-assisted reprecipitation; (b) hot injection; (c) SiO₂ mesoporous template; (d) bandgap tunability

的前景。

2.1 器件结构演变

经过几年的快速发展,金属卤化物钙钛矿量子点基光探测器的结构主要可以分为 3 大类:即横向金属-半导体-金属(MSM)、平面异质结和光电场效应晶体管。Dong 等^[51]制备了一种基于具有择优取向的 CsPbBr₃ 纳米薄膜的平面 MSM 结构的光探测器,如图 3(a)~(b),由于钙钛矿纳米晶的优良光电性能,其开/关比约为 10³;在 8 V 偏压下,其外量子效率(EQE)在 520 nm 处达到最大值 16.69%。对于横向 MSM 结构的光探测器的光电流值一直较大,因此容易获得较高的响应度。然而,薄膜和电极间

距较大(大于 1 mm),导致其响应速度较慢,同时驱动电压较高,导致其比探测极限(D*)较低。

另一种常见结构是垂直平面异质结构,它类似于光伏器件的结构。在该结构中,每一层都很薄,经过优化后可以在低暗电流下工作,从而实现了比横向 MSM 结构更快的载流子的收集和输运,这种结构的光探测器具有响应时间短、宽带宽和高的比探测极限的特点,但其中一个不足是光电流较低,响应度不够高。例如, Li 等^[52]构建了 CsPbBr₃ 纳米片/导电碳纳米管(CNTs)的复合结构,利用 CNTs 的良好导电性提供快速载流子轨道,得到了 7488% 的外量子效率和最高响应度为 31.1 A·W⁻¹,相比于报道

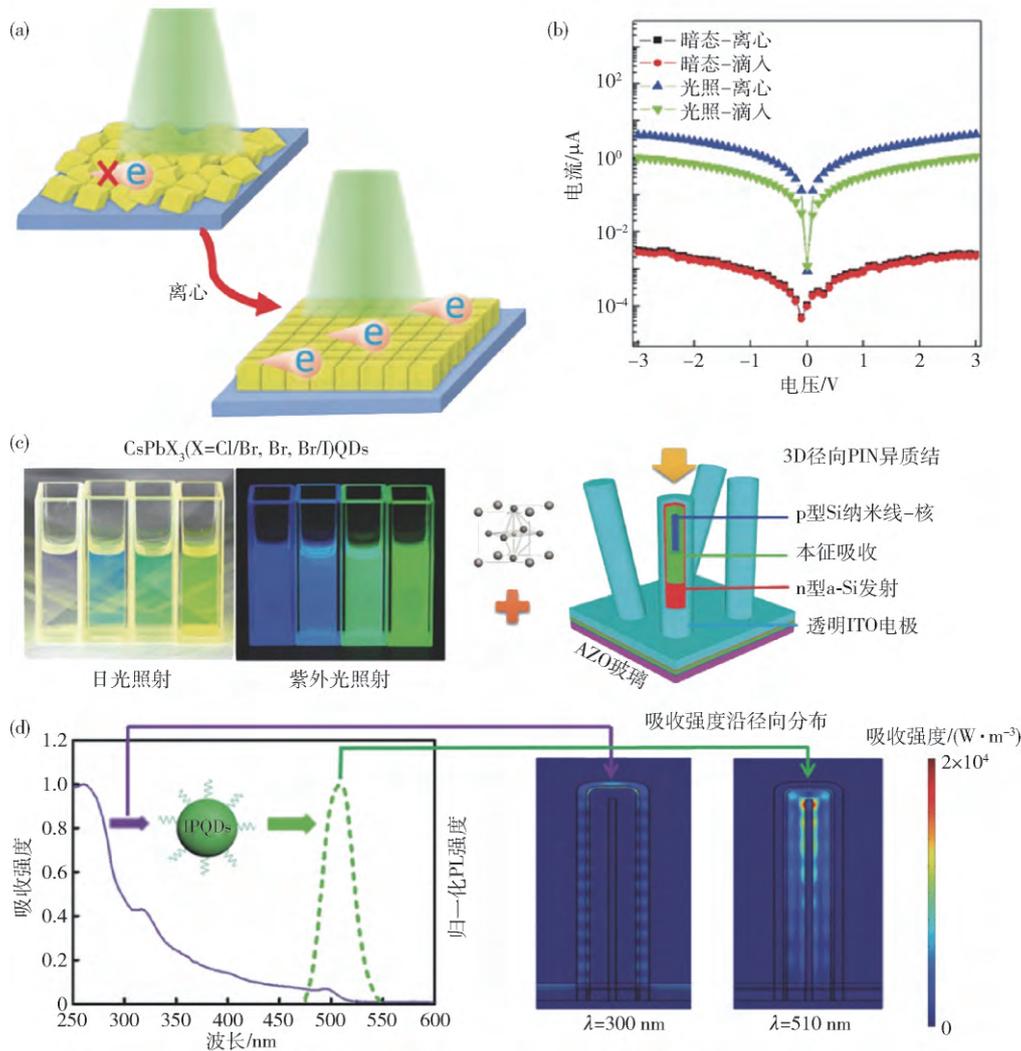


图3 (a) 平面 MSM 结构的 CsPbBr₃ 纳米薄膜光探测器; (b) CsPbBr₃ 纳米薄膜光探测器的 $I-V$ 曲线; (c) CsPbX₃ 量子点在日光和 UV 光照下的照片及与 Si 纳米线形成异质结构示意图; (d) CsPbX₃ 量子点/Si 纳米线的吸收谱和在 300 nm 和 510 nm 处的吸收强度分布

Fig. 3 (a) Schematic of device construction and carrier transportation; (b) current-voltage ($I-V$) logarithm curves of the photodetector under different powers; (c) images of the CsPbX₃ QDs solution illuminated under sunlight/UV light and a 3D schematic illustration of the junction structure constructed upon SiNWs; (d) normalized PL and absorption spectra of CsPbBr₃ QDs, with a simulation distribution profile of absorption intensity at 300 nm and 510 nm

的纯 CsPbBr₃ 纳米片的响应度大约提高了 125 倍,其响应速度为 16 μs ,然而其响应度还不够理想. Zheng 等^[53]将 MAPbI₃ QDs 旋涂到 TiO₂ 纳米管阵列表面形成异质结构,将 TiO₂ 纳米管的光探测范围从紫外扩展到可见光,在波长 $\lambda = 700 \text{ nm}$ 处有 $0.2 \text{ A} \cdot \text{W}^{-1}$ 的响应度,在可见光范围内的表现出快速和稳定的光响应性能. Lu 等^[54] CsPbX₃ 量子点与硅纳米线结合,如图 3(c) ~ (d),实现了太阳光谱中的超快、高灵敏度紫外检测,其上升/下降响应速度为 0.48/1.03 ms,然而其响应度相当低,仅为 $54 \text{ mA} \cdot \text{W}^{-1}$.

光电场效应晶体管是一种有望同时实现低暗电流和高增益的器件结构,这种结构具有与场效

应晶体管相同的三端结构,即源极、漏极和栅极,其源漏电流可以通过栅极电压来调控. Li 等^[28]报道了基于 MAPbI₃ 和 MAPbI_{3-x}Cl_x 钙钛矿薄膜的光电晶体管,如图 4(a) ~ (c),研究了栅压 (V_{GS}) 和光照对钙钛矿沟道电荷输运的影响. 有趣的是,典型的 V 型转移曲线表明这种光晶体管具有双极性载流子输运特性,这意味着它们可以在 p 型和 n 型模式下工作. 当 $V_{\text{GS}} = 40 \text{ V}$, 偏压 $V_{\text{D}} = 30 \text{ V}$ 时,该器件在可见光照射下最大响应度可达 $320 \text{ A} \cdot \text{W}^{-1}$,更重要的是,这种光电晶体管的光响应的速度小于 10 μs . 然而,由于钙钛矿薄膜导电性较低,限制了高性能钙钛矿光电探测器的性能. 为了解决这个问题,一些学者将钙钛矿与二维层状材料或高导

电性的材料,如石墨烯^[55]、过渡金属硫化物(TMDs)^[56]和CNTs^[57]等复合形成光电晶体管结构. 由于这些二维材料具有高的载流子迁移率和低驱动电流,已经被证明是增强钙钛矿导电性的理想材料,并大大提高了光电晶体管的两个重要性能参数,即光导增益和响应率. 例如, Li 等^[57]利用CNTs与MAPbI₃薄膜复合,如图4(d)~(f),使钙钛矿中电子和空穴的迁移率大大增加到报道最大值,分别为595.3和108.7 cm²·V⁻¹·s⁻¹,同时双极性晶体管的光响应度达到10⁴ A·W⁻¹. Lee

等^[55]将单层石墨烯和MAPbI₃薄膜复合制备了光探测器,如图4(g)~(h),发现其光响应显著增强,器件的响应度和外量子效率分别达到180 A·W⁻¹和~5×10⁴%,比探测极限超过10⁹ Jones. Huo 等^[58]与 Song 等^[59]将2D CsPbBr₃纳米片堆叠在MoS₂上复合形成范德华异质结型晶体管结构,如图4(i),在光照下测得异质结中空穴迁移率为0.28 cm²·V⁻¹·s⁻¹,其光响应上升和下降时间分别为2.5和1.8 ms. 基于同一结构,器件获得了4.4 A·W⁻¹光响应度和2.5×10¹⁰ Jones的探测极限.

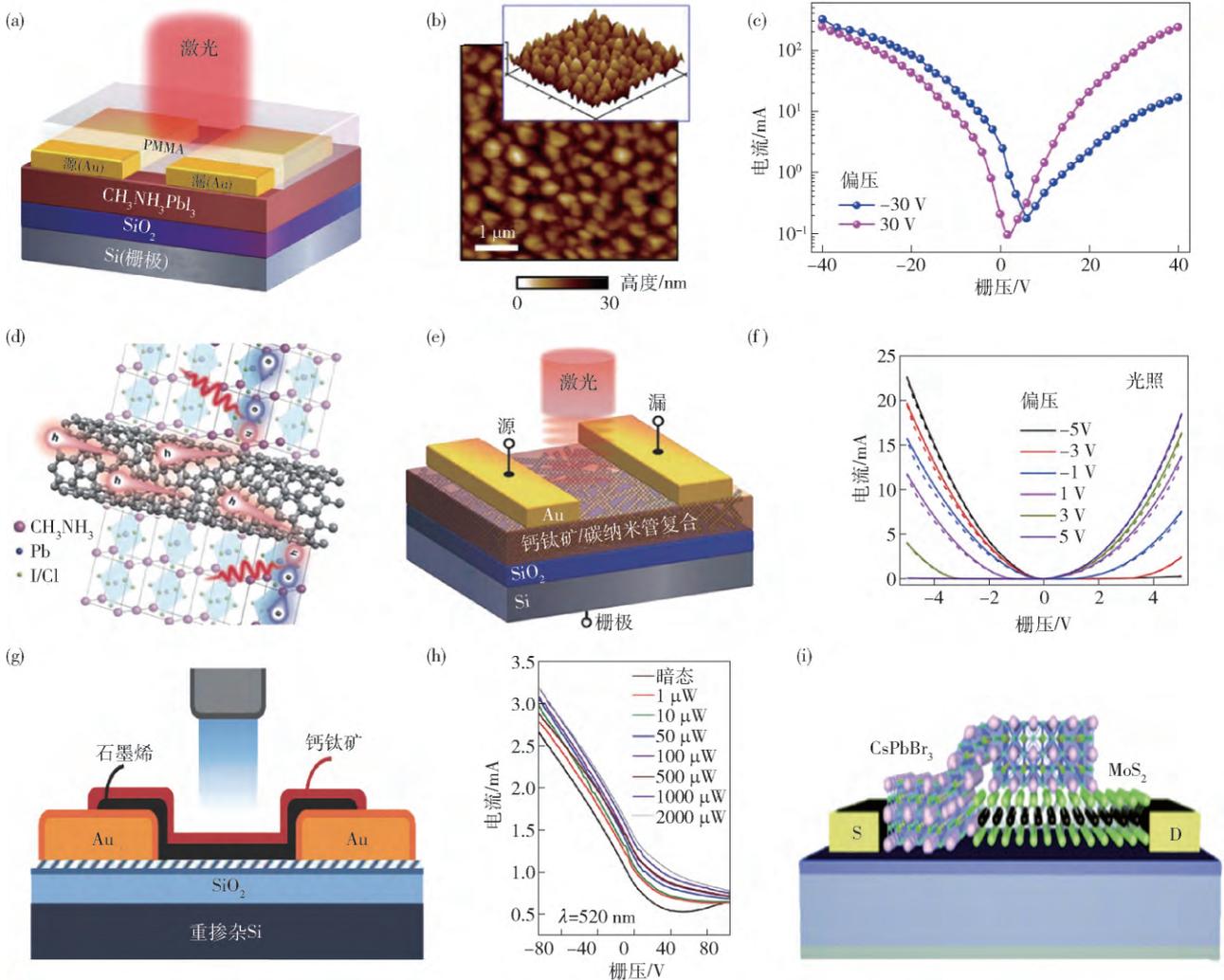


图 4 钙钛矿基光电场效应晶体管器件. (a) MAPbI₃ 钙钛矿薄膜光电晶体管示意图; (b) 钙钛矿薄膜的原子力显微镜形貌, 插图为 3D 形貌结构图; (c) 钙钛矿光电晶体管的光响应性能; (d) 钙钛矿/CNTs 复合结构中的电荷传输示意图; (e) 钙钛矿/CNTs 光电晶体管结构示意图; (f) 输出特性曲线; (g) 钙钛矿/石墨烯光电晶体管结构示意图; (h) 光响应和外量子效率; (i) CsPbBr₃/MoS₂ 混合光电晶体管结构示意图

Fig. 4 Perovskite-based photoelectric field effect transistor devices: (a) schematic of the MAPbI₃ phototransistor; (b) AFM height image and the corresponding 3D topographic image of the perovskite flm; (c) photoresponsivity of the perovskite phototransistor; (d) schematic of the fast carrier transport in perovskite/CNTs hybrid structure; (e) schematic of the perovskite/CNTs phototransistor; (f) output characteristics; (g) schematic of the perovskite-graphene hybrid phototransistor; (h) photoresponsivity (*R*) and external quantum efficiency (*EQE*) characteristics of the device; (i) schematic of the CsPbBr₃/MoS₂ hybrid structure

2.2 0D-2D混合维度范德华异质结及器件研究进展

然而,迄今为止,钙钛矿基的光电晶体管主要是基于混合钙钛矿薄膜展开,而对于0D钙钛矿量子点基的混合光电晶体管的研究,至今仍鲜有报道,尽管基于硫族量子点的混合光电晶体管已经被报道具有超高响应度、宽的探测范围和超高的光增益效果,譬如PbS QDs/MoS₂复合结构^[60],由于量子点和MoS₂产生的协同效应,其响应度较纯量子点的响应度高6个数量级,达到了 $10^5 \sim 10^6 \text{ A} \cdot \text{W}^{-1}$ 的响应度,并且探测范围从近红外拓展到了整个可见光区域。

基于钙钛矿量子点优异的光电性质,并被证实是良好的敏化材料^[61]。将钙钛矿量子点与高速载流子迁移率的二维原子层材料复合,将从以下几方面显著提高器件性能:一方面,钙钛矿量子点满足光敏化剂的要求^[62]:即掺杂极性与多数二维材料的极性相反,可实现大的内建电场,促进载流子有效分离和垂直注入沟道;钙钛矿量子点的激子结合能低,寿命长,载流子扩散距离长,可增加吸收层厚度来提高绝对吸收值,同时保持对沟道材料的高注入效率。另一方面,由于胶体量子点的量子限域效应,其光探测范围可通过精确控制量子点带隙来调控和优化,以满足不同应用所需的特性。再者,更重要的是引入量子点作为电子捕获位点吸附长寿命的电荷,借助二维材料大的比表面积,可以产生超强的光栅压效果,这种光栅压效应进一步增加了沟道材料的载流子输运能力,从而获得极高的光增益效果,这种机理已被证实在二维层状材料及其复合结构的器件中尤为盛行^[63-65]。

2.2.1 0D-2D混合维度范德华异质结界面载流子行为研究

值得注意的是,这种0D-2D混合结构的界面较传统异质结更加自由和复杂。这是由于与二维平面内异质结强共价键不同,范德华异质结的界面是通过二维原子层材料表面的悬挂键与另一个分子或原子之间相互作用,表现出相对较弱的($\sim 0.1 \text{ meV} \cdot \text{nm}^{-2}$)静电相互作用^[66]。由于这种弱的范德华力作用,即使在分层材料中存在较大的晶格失配,范德华异质结在原子尺度上几乎没有变化,这有助于维持原始材料的电子结构^[67]。此外,其界面从传统的面-面接触到点-面接触,可能会诱导产生界面紊乱、邻近效应、态密度突变、协同效应等许多有趣的现象或性质。因此,传统的界面调控概念和电荷行为在这种新颖的0D-2D混合维度范德华异质结中可能需要被重新考虑^[68-70]。另外,基于钙钛矿量子

点的突出光学性质与二维原子层材料复合的0D-2D混合维度范德华异质结,可能产生不同寻常的物理性能和令人兴奋的器件性能。

鉴于此,为了研究0D-2D混合维度异质结的界面载流子行为,张跃课题组通过精确调控钙钛矿量子点的组分来精细控制其带隙,首次与单层MoS₂构成了type-I和type-II两种典型能带结构的混合维度范德华异质结,如图5(a)^[71]。通过一序列可视化的光学表征和相应器件的光响应性能光栅压机理的探讨,证实了传统的能带工程对混合维度范德华异质结界面的载流子行为的有效调控。在type-II型异质结中量子点和MoS₂的荧光强度均表现出明显淬灭,这是因为光生电荷从量子点有效转移到MoS₂中,导致量子点中复合减少^[72-73];同时转移到MoS₂中的电子与MoS₂产生的光生电子-空穴对形成三重激子态,文献证实其结合能大约为 20 meV ^[74],使得MoS₂的光致发光(PL)强度也明显淬灭。对于type-I型异质结中,量子点的PL强度明显淬灭,而MoS₂的PL强度有所增强,这表明除了电荷有效转移,可能还存在能量转移^[75-76]。通过时间分辨光致发光谱(TRPL)实验(图5(b)),发现两种量子点在MoS₂中的寿命明显较周围纯量子点寿命短,这与PL结果完全吻合;在随后的可视化荧光强度实验证实了PL和TRPL得到的结果,如图5(c)和(d)所示,在483 nm激光激发下,两种混合维度异质结中量子点激发的荧光强度较周围纯量子点均表现出明显抑制;而在MoS₂通道中,type-I中MoS₂明显较type-II发光明亮;同时,得到的图像化荧光寿命成像也发现量子点在MoS₂中的寿命明显较周围纯量子点寿命短;在type-I中量子点平均寿命从11.3 ns降低到2.3 ns,type-II中量子点平均寿命从16.7 ns降低到6.2 ns,这一结果与计算得到的PL淬灭因子基本吻合。

界面光生电荷行为能直接决定器件的性能,为了更加清楚的验证能带工程对混合维度异质结界面载流子行为的有效调控,在基于设计的两种能带结构的混合维度范德华异质结基础上,作者又构建了光电晶体管为示例器件,来考察器件的电荷行为与能带工程调控的关系,如图5(e)~(g)所示。在532 nm激光照射下,type-II基光电晶体管器件的最高响应度为 $5.5 \times 10^4 \text{ A} \cdot \text{W}^{-1}$,较type-I基光电晶体管器件提高了一个数量级。通过对器件光电流产生机理进行分析,作者发现type-II基光电晶体管高的光增益效果主要由光栅压机理(photogating effect)主导,且明显较type-I型光栅压效果强。这种强的

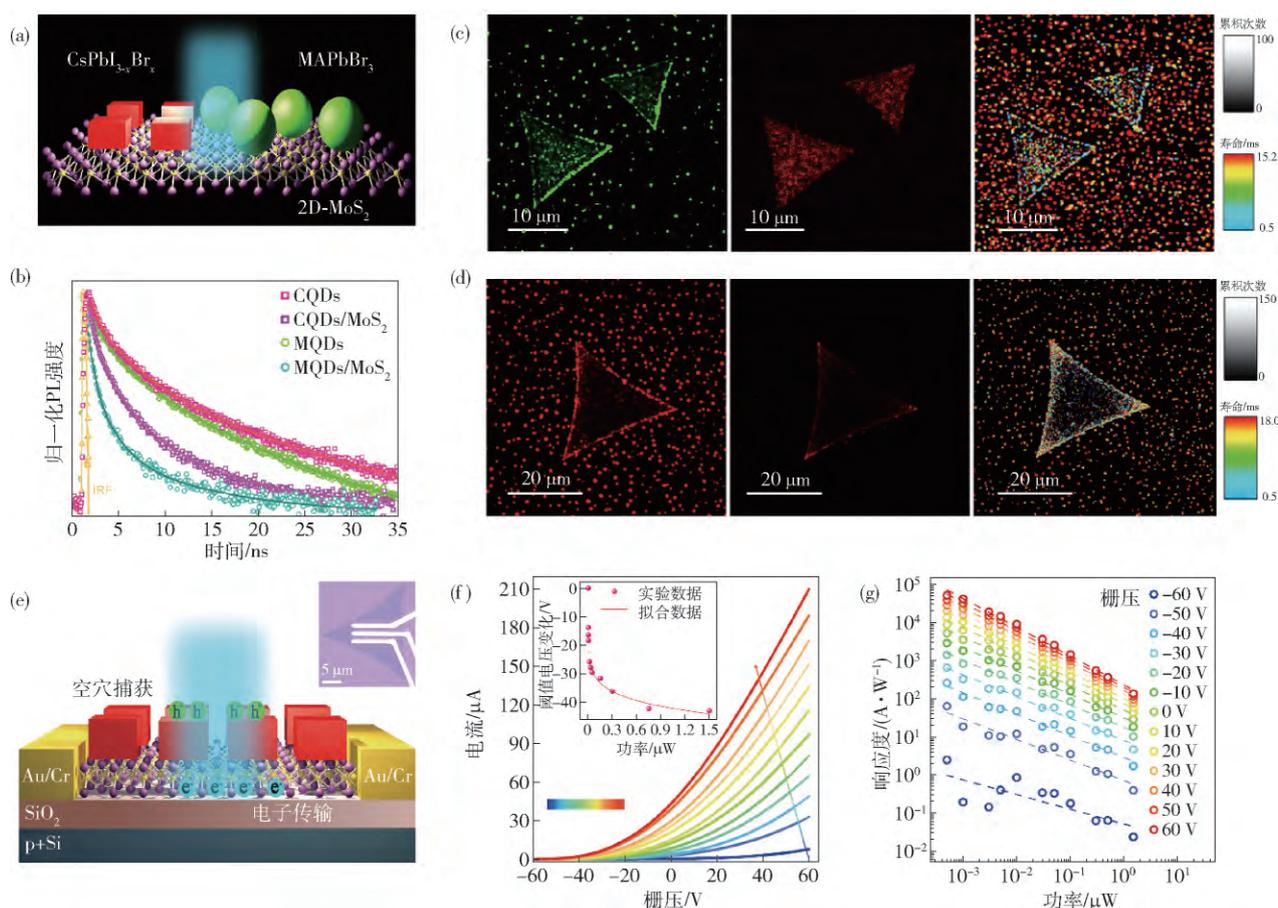


图 5 0D-2D 混合维度范德华异质结中界面电荷行为调控和表征。(a) 两种钙钛矿量子点/MoS₂ 0D-2D 混合维度异质结示意图; (b) 两种异质结的时间分辨光致发光谱; Type-I (c) 和 type-II (d) 异质结中的荧光强度及荧光寿命成像; (e) 钙钛矿量子点/MoS₂ 混合维度光电晶体管示意图; (f) Type-II 型光电晶体管在不同光功率下的转移特性曲线, 插图为阈值电压变化值随功率变化关系; (g) 不同功率下光响应性能曲线

Fig. 5 Interfacial charge behavior modulation and characterization in the 0D-2D mixed-dimensional van der Waals heterostructures (MvdWHs): (a) schematic model of the two types of perovskite quantum dots-monolayer MoS₂ 0D-2D MvdWHs; (b) time-resolved photoluminescence spectroscopy; Fluorescence intensity and fluorescence lifetime mapping of images for type-I (c) and type-II (d) MvdWHs excited by 483 nm laser; (e) schematic model of the phototransistor devices with an optical image in its inset; (f) transfer curves for the type-II MvdWH-based phototransistor at different illumination powers, inset showing the shift of the threshold voltage vs efficient illumination powers; (g) responsivity (R) at each gate voltage vs efficient illumination powers

光栅压效果也证明了在 type-II 型能带结构中界面电荷的有效分离和转移,也证实了能带工程对混合维度异质结界面载流子行为的有效调控,进而优化了器件的光响应性能。这一工作对设计和推进新型 0D-2D 混合维度范德华异质结功能性器件的应用提供了可以借鉴的启发。

2. 2. 2 0D-2D 混合维度光电晶体管型光探测器

基于这种新颖的 0D-2D 混合维度范德华异质结的光电晶体管结构, Kwak 等^[77]制备了具有高灵敏度的石墨烯-CsPbBr₃ 钙钛矿纳米晶的混合光电探测器,如图 6(a)~(c)所示,并证明引入具有高载流子迁移率的石墨烯可以增强光电导率。这种混合结构的光探测器,在 405 nm 激光下表现出前

所未有的超高响应率 ($8.2 \times 10^8 \text{ A} \cdot \text{W}^{-1}$) 和探测极限 ($\sim 10^{16}$ Jones); 然而,这种石墨烯-CsPbBr₃ 钙钛矿纳米晶的光电探测器的响应时间相当慢 ($> 1 \text{ s}$),成为制约其快速响应光电探测器应用的一个瓶颈。但是,由于石墨烯没有带隙,不能形成有效的界面势垒,不利于促进界面光生电荷的有效分离和传输,因此这种石墨烯基的器件不可避免的会形成较大的暗电流,限制了其器件性能。

庆幸的是,具有超高迁移率同时拥有 $1 \sim 2 \text{ eV}$ 直接带隙的二维过渡族金属硫化物 (TMDs),如 MoS₂、MoSe₂、WS₂ 和 WSe₂, 由于其优异的物理、电学和光学性能,被认为在未来电子和光电子器件中具有广阔的应用前景。最近,张跃课题组利用全无机

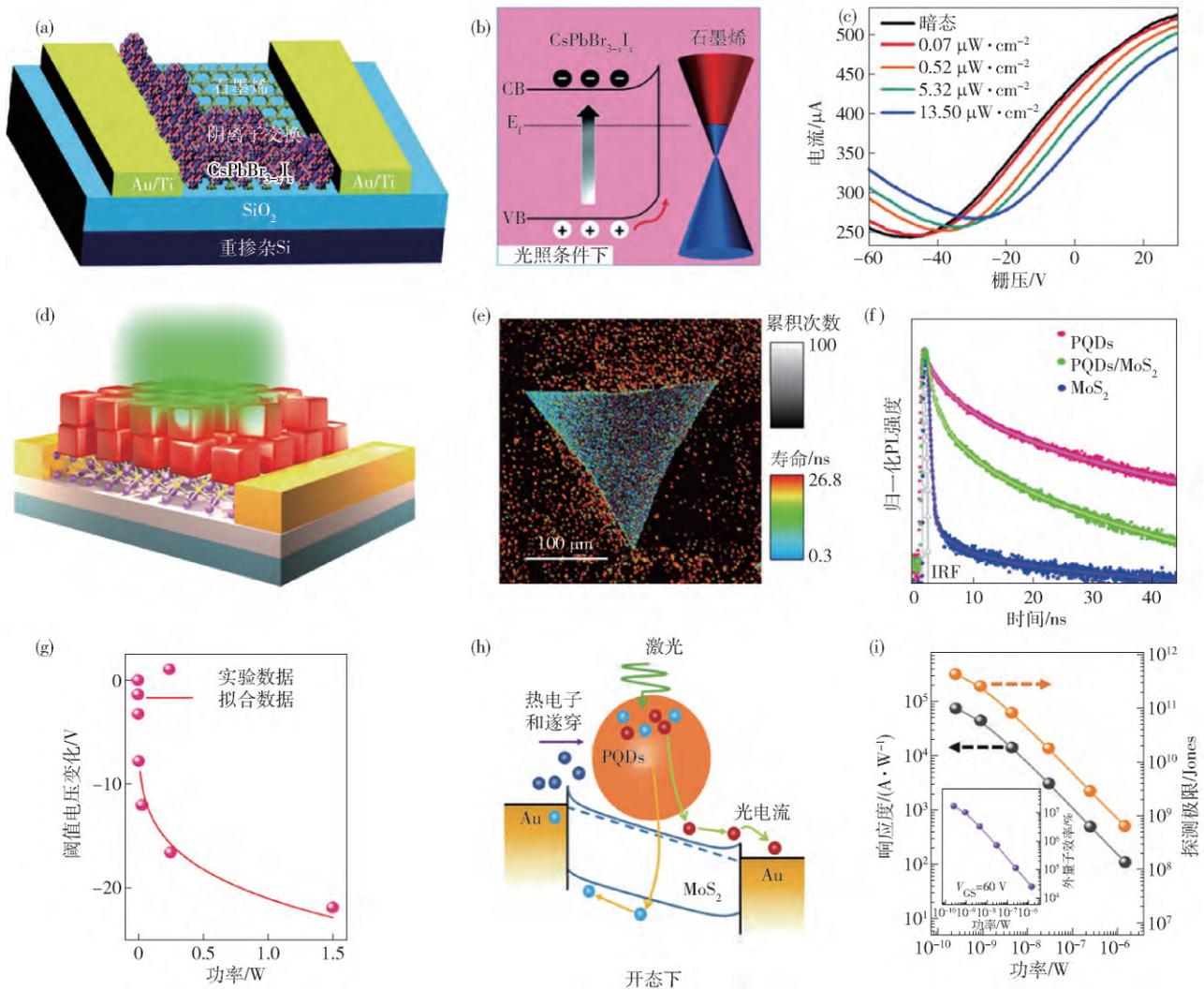


图6 0D-2D混合维度光电晶体管型光探测器。(a) CsPbBr_{3-x}I_x纳米晶-石墨烯混合光电晶体管示意图;(b)光照下的能带结构示意图;(c) CsPbBr_{3-x}I_x纳米晶-石墨烯混合光电晶体管转移特性曲线;(d)全无机钙钛矿量子点-MoS₂混合光电晶体管示意图;(e)异质结的荧光寿命成像图;(f)时间分辨光致发光谱;(g)阈值电压改变值随功率变化关系;(h)开态下(栅压 $V_G >$ 阈值电压 V_t)沟道电流传输机制及能带结构示意图;(i)不同功率下器件的光响应度、探测极限及外量子效率

Fig. 6 Photodetectors based on 0D-2D mixed-dimensional phototransistor: (a) schematic model of the CsPbBr_{3-x}I_x NCs-graphene phototransistor; (b) energy diagrams of the CsPbBr_{3-x}I_x NCs-graphene heterostructure under illumination; (c) transfer curve for the CsPbBr_{3-x}I_x NCs-graphene phototransistor; (d) schematic of the all-inorganic perovskite CsPbI_{3-x}Br_x QDs-MoS₂ monolayer mixed-dimensional phototransistor; (e) fluorescence lifetime image mapping of the mixed-dimensional heterostructure; (f) time-resolved photoluminescence spectroscopy of the mixed-dimensional heterostructure; (g) shift of the threshold voltage (ΔV_{th}) as a function of effective illumination power; (h) schematic illustration of the channel current transport mechanism and energy band diagram of the phototransistor at on-state ($V_G > V_t$); (i) responsivity (R) and specific detectivity (D^*), with an inset showing the EQE as a function of illumination power

钙钛矿 CsPbI_{3-x}Br_x量子点与单层 MoS₂形成了 0D-2D混合维度范德华异质结基的光电晶体管型光探测器,并详细探讨了器件的工作机理,如图 6(d)~(i)所示^[78]。作者先利用开尔文力探针显微镜证明了这种异质结能带匹配为有利于电荷分离和传输的 type-II 型能带结构,并通过荧光寿命成像和时间分辨光致发光谱得到进一步验证。在界面形成强烈的光栅压效果和栅压调控的肖特基势垒高

度的协同效应作用下,这个混合维度的光电晶体管表现出了超灵敏的光探测性能,其响应度为 $7.7 \times 10^4 \text{ A} \cdot \text{W}^{-1}$,并获得了超过 $10^7\%$ 的外量子效率,这一数值几乎是目前报道值的最高值。此外,由于全无机钙钛矿量子点具有低温-溶液处理和大范围可调的带隙、相对稳定的结构和单原子层 TMDs 材料的固有柔性特征,这种 0D-2D 混合维度范德华异质结构将为设计低成本、柔性、半透明、高性能的光电

子器件打开广阔的空间。

3 问题与挑战

尽管金属钙钛矿量子点具有高量子产率、可调谐的发射波长、窄的发射带宽和高缺陷容忍度等优异的光学性能,在过去的几年里,金属卤化铅钙钛矿量子点及其光电子技术已经取得了令人印象深刻的进展,然而在商业化应用方面,仍然面临着许多和钙钛矿薄膜同样的挑战^[2],譬如化学不稳定性、铅毒性问题、柔性轻量化以及更加成熟的竞争技术等问题。

稳定性不足是钙钛矿相关领域普遍存在的问题,光探测器的化学不稳定性主要来源于钙钛矿材料的长期不稳定性,尤其是与硅等高度稳定的无机半导体相比。目前研究表明,其不稳定性主要来源于两方面:一方面由于其离子晶体的特性,钙钛矿对有机溶剂/气体非常敏感,譬如水气容易导致其失去光学性质和配体,甚至结构退化^[79-80];另一方面,由于其低的形成能,在氧气、光照、受热的情况下,很容易受到环境应力的影响而分解。另外,温度还可能直接导致其分解或结构变化^[2]。

针对稳定性的问题,众多学者在钙钛矿材料稳定性方面进行了大量的研究,并提出了多种改善稳定性的策略。一种有效的方法是通过控制组分优化 Goldschmidt 容忍因子来提高稳定性^[81]。例如,将多种阳离子与多种卤素阴离子混合,如 MA^+ 、 FA^+ 、 Cs^+ 阳离子与 I^- 、 Br^- 、 Cl^- 阴离子混合制备出相对于纯钙钛矿具有更高的热稳定性和结构稳定性的有机-无机杂化的钙钛矿化合物^[82]; Turren-Cruz 等^[83]已报道用离子半径较大的有机分子 FA^+ 替代小的有机分子 MA^+ 来提高稳定性,并获得了 20.35% 的光电转化效率。基于传统钙钛矿薄膜较低的形成能,Quan 等^[84]采用体积较大的有机分子制作的准二维钙钛矿增加了形成能,从而提高材料的稳定性,并且同时保持与三维钙钛矿相当的高性能。

另一种方法是通过适当的掺杂有助于增强钙钛矿的稳定性,同时也是改善半导体输运性能的有效工具。例如,Abdi-Jalebi 等^[85]将 K^+ 离子引入 $Cs_{0.06}MA_{0.15}FA_{0.79}Pb(I_{0.85}Br_{0.15})_3$ 钙钛矿中,发现掺杂后有效抑制了晶界离子迁移,并提高了钙钛矿薄膜的光致发光强度。另外,他们还研究了 K^+ 和 Rb^+ 离子同时掺杂的作用,结果也表明 K^+ 和 Rb^+ 显著钝化了缺陷,提高了钙钛矿薄膜对湿度的稳定性^[86]。其他的一些小离子, Li^+ 、 Na^+ 、 Mn^{2+} 等^[87-88],在钙钛矿中也得到了研究,并从不同角度提高了钙钛矿的稳定

性。Liu 等^[89]与 Swarnkar 等^[90]通过比较 $MAPbBr_3$ 、 $FAPbBr_3$ 和 $CsPbBr_3$ 单晶的带边载流子动力学,提出 B 位阳离子掺杂具有调节光电特性、实现新功能、同时还能增强稳定性几方面作用,被认为是一种必不可少的技术。

另一个亟待解决的问题是铅基卤化物钙钛矿材料的铅毒性问题,钙钛矿中的铅离子很容易溶于水等极性溶剂中,并扩散到生活环境中,对人体健康危害极大。为了解决毒性问题,探索环境友好无毒钙钛矿具有重大意义。目前,主要集中在 Pb 位点的无毒元素的替代和双卤化物钙钛矿纳米晶体的合成^[91]。Jellicoe 等^[92]利用 Sn 完全替换了 Pb 合成了无铅 $CsSnX_3$ 量子点,其发射峰范围从 442 nm 到近红外区域大范围可调,然而,遗憾的是, Sn^{2+} 卤代钙钛矿材料的稳定性远远低于 Pb^{2+} 卤代钙钛矿,二价 Sn^{2+} 离子对氧敏感,容易被氧化成 Sn^{4+} ,从而导致量子产率大大降低。Yang 等^[93]在室温下合成了 $Cs_3Bi_2X_9$ ($X = Cl, Br, I$) 纳米晶体,发射波长为 400 ~ 560 nm,这种添加表面活性剂油酸钝化后纳米晶体在空气中暴露超过 30 d 仍表现出很高的稳定性,但是其光致发光量子效率非常低,仅为 4.5%。因此,需要合成一种既保证钙钛矿纳米晶体的光电性能的同时,又能解决其稳定性和毒性问题,需要我们投入更多的关注和努力。

除了稳定性和毒性外,由于卤化物钙钛矿纳米晶体的电键特性,但在随后的分离纯化过程中也容易破碎。因此,表面钝化剂是保证卤化物钙钛矿结构完整的必要条件;然而,由于量子点表面长链有机配体过多,并形成绝缘层不可避免的降低了量子点薄膜的电学性能,尤其是载流子迁移率,从而使得基于量子点的器件效率低于其他低维和三维卤化物钙钛矿基器件^[94-95]。因此,平衡卤化物钙钛矿量子点表面配体维持的稳定性和高效电荷传输,也是提高卤化物钙钛矿量子点器件性能的关键因素。基于此,已经报道了多种策略来交换长链配体或调控表面配体密度,如固态配体交换^[96]、液相配体交换^[97]和配体密度控制^[98]等。近期,张跃课题组在将要发表的工作中,利用配体工程对量子点表面有机长链配体密度进行了调控,有效降低了全无机钙钛矿量子点表面配体数量,提高了量子点与 MoS_2 之间的电荷转移效率,从而进一步提高卤化物钙钛矿量子点/ MoS_2 0D-2D 混合维度范德华异质结基光电晶体管的光电性能,这一工作将进一步推动钙钛矿量子点在 0D-2D 混合维度范德华异质结器件中的应用,为高性能、高稳定性光电器件铺平了道路。然而,配体工

程处理后的高性能光电器件的稳定性, 以及这种策略的广泛适用性仍然需要被探讨。

4 结论

卤化物钙钛矿量子点因其出众的光学性质和电荷输运性质, 在光电子器件和电子器件领域吸引了众多关注。本文首先综述了卤化物钙钛矿的基本光学性质, 多晶卤化物钙钛矿薄膜的局限性, 卤化物钙钛矿量子点在光电探测领域的器件发展, 并重点介绍了卤化物钙钛矿量子点 0D-2D 混合维度异质结构界面载流子行为, 及相应光电晶体管在光电探测器应用上的突破。最后展望了卤化物钙钛矿量子点基光电子器件所面临的问题和挑战, 为设计和推进高性能、高稳定性卤化物钙钛矿量子点基光电功能化器件的商业化应用提供了可以借鉴的参考。

参 考 文 献

- [1] Weber D. $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$, ein Pb(II) -system mit kubischer perovskitstruktur/ $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$, a Pb(II) -system with cubic perovskite structure. *Z Naturforsch B Chem Sci*, 1978, 33(12): 1443
- [2] Kojima A, Teshima K, Shirai Y, et al. Organometal halide perovskites as visible-light sensitizers for photovoltaic cells. *J Am Chem Soc*, 2009, 131(17): 6050
- [3] Yang W S, Noh J H, Jeon N J, et al. High-performance photovoltaic perovskite layers fabricated through intramolecular exchange. *Science*, 2015, 348(6240): 1234
- [4] McMeekin D P, Sadoughi G, Rehman W, et al. A mixed-cation lead mixed-halide perovskite absorber for tandem solar cells. *Science*, 2016, 351(6269): 151
- [5] Arora N, Dar M I, Hinderhofer A, et al. Perovskite solar cells with CuSCN hole extraction layers yield stabilized efficiencies greater than 20%. *Science*, 2017, 358(6364): 768
- [6] Correa-Baena J P, Saliba M, Buonassisi T, et al. Promises and challenges of perovskite solar cells. *Science*, 2017, 358(6364): 739
- [7] Stollerfoht M, Wolff C M, Márquez J A, et al. Visualization and suppression of interfacial recombination for high-efficiency large-area pin perovskite solar cells. *Nat Energy*, 2018, 3(10): 847
- [8] Jiang Y Z, Yuan J, Ni Y X, et al. Reduced-dimensional $\alpha\text{-CsPbX}_3$ perovskites for efficient and stable photovoltaics. *Joule*, 2018, 2(7): 1356
- [9] Jeon N J, Na H, Jung E H, et al. A fluorene-terminated hole-transporting material for highly efficient and stable perovskite solar cells. *Nat Energy*, 2018, 3(8): 682
- [10] Chen H, Ye F, Tang W T, et al. A solvent-and vacuum-free route to large-area perovskite films for efficient solar modules. *Nature*, 2017, 550(7674): 92
- [11] Li X, Bi D Q, Yi C Y, et al. A vacuum flash-assisted solution process for high-efficiency large-area perovskite solar cells. *Science*, 2016, 353(6294): 58
- [12] Huang J S, Yuan Y B, Shao Y C, et al. Understanding the physical properties of hybrid perovskites for photovoltaic applications. *Nat Rev Mater*, 2017, 2(7): 17042
- [13] Brenner T M, Egger D A, Kronik L, et al. Hybrid organic-inorganic perovskites: low-cost semiconductors with intriguing charge-transport properties. *Nat Rev Mater*, 2016, 1(1): 15007
- [14] Green M A, Jiang Y J, Soufiani A M, et al. Optical properties of photovoltaic organic-inorganic lead halide perovskites. *J Phys Chem Lett*, 2015, 6(23): 4774
- [15] Dong Q F, Fang Y J, Shao Y C, et al. Electron-hole diffusion lengths $>175\ \mu\text{m}$ in solution grown $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ single crystals. *Science*, 2015, 347(6225): 967
- [16] Xing G C, Mathews N, Sun S Y, et al. Long-range balanced electron-and hole-transport lengths in organic-inorganic $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$. *Science*, 2013, 342(6156): 344
- [17] Tan Z K, Moghaddam R S, Lai M L, et al. Bright light-emitting diodes based on organometal halide perovskite. *Nat Nanotechnol*, 2014, 9(9): 687
- [18] Protesescu L, Yakunin S, Bodnarchuk M I, et al. Nanocrystals of cesium lead halide perovskites (CsPbX_3 , $X = \text{Cl, Br, and I}$): novel optoelectronic materials showing bright emission with wide color gamut. *Nano Lett*, 2015, 15(6): 3692
- [19] Xiao M D, Huang F Z, Huang W C, et al. A fast deposition-crystallization procedure for highly efficient lead iodide perovskite thin-film solar cells. *Angew Chem Int Ed*, 2014, 53(37): 9898
- [20] Im J H, Jang I H, Pellet N, et al. Growth of $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ cuboids with controlled size for high-efficiency perovskite solar cells. *Nat Nanotechnol*, 2014, 9(11): 927
- [21] Ahn N, Son D Y, Jang I H, et al. Highly reproducible perovskite solar cells with average efficiency of 18.3% and best efficiency of 19.7% fabricated via Lewis base adduct of lead(II) iodide. *J Am Chem Soc*, 2015, 137(27): 8696
- [22] Kim Y H, Cho H, Lee T W. Metal halide perovskite light emitters. *Proc Nat Acad Sci USA*, 2016, 113(42): 11694
- [23] Yuan M J, Quan L N, Comin R, et al. Perovskite energy funnels for efficient light-emitting diodes. *Nat Nanotechnol*, 2016, 11(10): 872
- [24] Dou L T, Yang Y M, You J B, et al. Solution-processed hybrid perovskite photodetectors with high detectivity. *Nat Commun*, 2014, 5: 5404
- [25] Xing G C, Mathews N, Lim S S, et al. Low-temperature solution-processed wavelength-tunable perovskites for lasing. *Nat Mater*, 2014, 13(5): 476
- [26] Yakunin S, Sytnyk M, Kriegner D, et al. Detection of X-ray photons by solution-processed lead halide perovskites. *Nat Photonics*, 2015, 9(7): 444
- [27] Gu C W, Lee J S. Flexible hybrid organic-inorganic perovskite memory. *ACS Nano*, 2016, 10(5): 5413
- [28] Li F, Ma C, Wang H, et al. Ambipolar solution-processed hybrid perovskite phototransistors. *Nat Commun*, 2015, 6: 8238
- [29] Kovalenko M V, Protesescu L, Bodnarchuk M I. Properties and potential optoelectronic applications of lead halide perovskite

- nanocrystals. *Science*, 2017, 358(6364): 745
- [30] Wei Y, Cheng Z Y, Lin J. An overview on enhancing the stability of lead halide perovskite quantum dots and their applications in phosphor-converted LEDs. *Chem Soc Rev*, 2019, 48: 310
- [31] Feng J G, Gong C, Gao H F, et al. Single-crystalline layered metal-halide perovskite nanowires for ultrasensitive photodetectors. *Nat Electron*, 2018, 1(7): 404
- [32] Qi X, Zhang Y P, Ou Q D, et al. Photonics and optoelectronics of 2D metal-halide perovskites. *Small*, 2018, 14(31): 1800682
- [33] Hong K, Le Q V, Kim S Y, et al. Low-dimensional halide perovskites: review and issues. *J Mater Chem C*, 2018, 6(9): 2189
- [34] Shi D, Adinolfi V, Comin R, et al. Low trap-state density and long carrier diffusion in organolead trihalide perovskite single crystals. *Science*, 2015, 347(6221): 519
- [35] Huang H, Polavarapu L, Sichert J A, et al. Colloidal lead halide perovskite nanocrystals: synthesis, optical properties and applications. *NPG Asia Mater*, 2016, 8(11): e328
- [36] Xu X Z, Zhang X J, Deng W, et al. 1D organic-inorganic hybrid perovskite micro/nanocrystals: fabrication, assembly, and optoelectronic applications. *Small Methods*, 2018, 2(7): 1700340
- [37] Shao Y C, Fang Y J, Li T, et al. Grain boundary dominated ion migration in polycrystalline organic-inorganic halide perovskite films. *Energy Environ Sci*, 2016, 9(5): 1752
- [38] Xiao Z G, Yuan Y B, Shao Y C, et al. Giant switchable photovoltaic effect in organometal trihalide perovskite devices. *Nat Mater*, 2015, 14(2): 193
- [39] Azpiroz J M, Mosconi E, Bisquert J, et al. Defect migration in methylammonium lead iodide and its role in perovskite solar cell operation. *Energy Environ Sci*, 2015, 8(7): 2118
- [40] Yuan Y B, Li T, Wang Q, et al. Anomalous photovoltaic effect in organic-inorganic hybrid perovskite solar cells. *Sci Adv*, 2017, 3(3): e1602164
- [41] Sun S B, Yuan D, Xu Y, et al. Ligand-mediated synthesis of shape-controlled cesium lead halide perovskite nanocrystals via reprecipitation process at room temperature. *ACS Nano*, 2016, 10(3): 3648
- [42] Schmidt L C, Pertegas A, Gonzalez-Carrero S, et al. Nontemplate synthesis of $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ perovskite nanoparticles. *J Am Chem Soc*, 2014, 136(3): 850
- [43] Zhang F, Zhong H Z, Chen C, et al. Brightly luminescent and color-tunable colloidal $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$ ($\text{X} = \text{Br}, \text{I}, \text{Cl}$) quantum dots: potential alternatives for display technology. *ACS Nano*, 2015, 9(4): 4533
- [44] Dirin D N, Protesescu L, Trummer D, et al. Harnessing defect-tolerance at the nanoscale: highly luminescent lead halide perovskite nanocrystals in mesoporous silica matrixes. *Nano Lett*, 2016, 16(9): 5866
- [45] Song J Z, Li J H, Li X M, et al. Quantum dot light-emitting diodes based on inorganic perovskite cesium lead halides (CsPbX_3). *Adv Mater*, 2015, 27(44): 7162
- [46] Cao Y, Wang N N, Tian H, et al. Perovskite light-emitting diodes based on spontaneously formed submicrometre-scale structures. *Nature*, 2018, 562(7726): 249
- [47] Xiao Z G, Kerner R A, Zhao L F, et al. Efficient perovskite light-emitting diodes featuring nanometre-sized crystallites. *Nat Photonics*, 2017, 11(2): 108
- [48] Chiba T, Hayashi Y, Ebe H, et al. Anion-exchange red perovskite quantum dots with ammonium iodine salts for highly efficient light-emitting devices. *Nat Photonics*, 2018, 12(11): 681
- [49] Wang Y, Li X M, Zhao X, et al. Nonlinear absorption and low-threshold multiphoton pumped stimulated emission from all-inorganic perovskite nanocrystals. *Nano Lett*, 2016, 16(1): 448
- [50] Yakunin S, Protesescu L, Krieg F, et al. Low-threshold amplified spontaneous emission and lasing from colloidal nanocrystals of caesium lead halide perovskites. *Nat Commun*, 2015, 6: 8056
- [51] Dong Y H, Gu Y, Zou Y S, et al. Improving all-inorganic perovskite photodetectors by preferred orientation and plasmonic effect. *Small*, 2016, 12(40): 5622
- [52] Li X M, Yu D J, Chen J, et al. Constructing fast carrier tracks into flexible perovskite photodetectors to greatly improve responsivity. *ACS Nano*, 2017, 11(2): 2015
- [53] Zheng Z, Zhuge F W, Wang Y G, et al. Decorating perovskite quantum dots in TiO_2 nanotubes array for broadband response photodetector. *Adv Funct Mater*, 2017, 27(43): 1703115
- [54] Lu J W, Sheng X X, Tong G Q, et al. Ultrafast solar-blind ultraviolet detection by inorganic perovskite CsPbX_3 quantum dots radial junction architecture. *Adv Mater*, 2017, 29(23): 1700400
- [55] Lee Y, Kwon J, Hwang E, et al. High-performance perovskite-graphene hybrid photodetector. *Adv Mater*, 2015, 27(1): 4
- [56] Kang D H, Pae S R, Shim J, et al. An ultrahigh-performance photodetector based on a perovskite-transition-metal-dichalcogenide hybrid structure. *Adv Mater*, 2016, 28(35): 7799
- [57] Li F, Wang H, Kufer D, et al. Ultrahigh carrier mobility achieved in photoresponsive hybrid perovskite films via coupling with single-walled carbon nanotubes. *Adv Mater*, 2017, 29(16): 1602432
- [58] Huo C X, Liu X H, Wang Z M, et al. High-performance low-voltage-driven phototransistors through CsPbBr_3 -2D crystal van der Waals heterojunctions. *Adv Opt Mater*, 2018, 6(16): 1800152
- [59] Song X F, Liu X H, Yu D J, et al. Boosting two-dimensional $\text{MoS}_2/\text{CsPbBr}_3$ photodetectors via enhanced light absorbance and interfacial carrier separation. *ACS Appl Mat Interfaces*, 2018, 10(3): 2801
- [60] Kufer D, Nikitskiy I, Lasanta T, et al. Hybrid 2D-0D MoS_2 -PbS quantum dot photodetectors. *Adv Mater*, 2015, 27(1): 176
- [61] Burschka J, Pellet N, Moon S J, et al. Sequential deposition as a route to high-performance perovskite-sensitized solar cells. *Nature*, 2013, 499(7458): 316
- [62] Kufer D, Konstantatos G. Photo-FETs: phototransistors enabled by 2D and 0D nanomaterials. *ACS Photonics*, 2016, 3(12): 2197
- [63] Hu C, Dong D D, Yang X K, et al. Synergistic effect of hybrid PbS quantum dots/2D- WSe_2 toward high performance and broad-

- band phototransistors. *Adv Funct Mater*, 2017, 27(2): 1603605
- [64] Island J O, Blanter S I, Buscema M, et al. Gate controlled photocurrent generation mechanisms in high-gain In_2Se_3 phototransistors. *Nano Lett*, 2015, 15(12): 7853
- [65] Li L, Wang W K, Chai Y, et al. Few-layered PtS_2 phototransistor on h-BN with high gain. *Adv Funct Mater*, 2017, 27(27): 1701011
- [66] Bjorkman T, Gulans A, Krasheninnikov A V, et al. van der Waals bonding in layered compounds from advanced density-functional first-principles calculations. *Phys Rev Lett*, 2012, 108(23): 235502
- [67] Xia W S, Dai L P, Yu P, et al. Recent progress in van der Waals heterojunctions. *Nanoscale*, 2017, 9(13): 4324
- [68] Geim A K, Grigorieva I V. van der Waals heterostructures. *Nature*, 2013, 499(7459): 419
- [69] Jariwala D, Marks T J, Hersam M C. Mixed-dimensional van der Waals heterostructures. *Nat Mater*, 2017, 16(2): 170
- [70] Novoselov K S, Mishchenko A, Carvalho A, et al. 2D materials and van der Waals heterostructures. *Science*, 2016, 353(6298): aac9439
- [71] Wu H L, Kang Z, Zhang Z H, et al. Interfacial charge behavior modulation in perovskite quantum dot-monolayer MoS_2 0D-2D mixed-dimensional van der Waals heterostructures. *Adv Funct Mater*, 2018, 28(34): 1802015
- [72] Cho H, Jeong S H, Park M H, et al. Overcoming the electroluminescence efficiency limitations of perovskite light-emitting diodes. *Science*, 2015, 350(6265): 1222
- [73] Son D Y, Lee J W, Choi Y J, et al. Self-formed grain boundary healing layer for highly efficient $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ perovskite solar cells. *Nat Energy*, 2016, 1(7): 16081
- [74] Mak K F, He K L, Lee C G, et al. Tightly bound trions in monolayer MoS_2 . *Nat Mater*, 2013, 12(3): 207
- [75] Kozawa D, Carvalho A, Verzhbitskiy I, et al. Evidence for fast interlayer energy transfer in $\text{MoSe}_2/\text{WS}_2$ heterostructures. *Nano Lett*, 2016, 16(7): 4087
- [76] Boulesbaa A, Wang K, Mahjouri-Samani M, et al. Ultrafast charge transfer and hybrid exciton formation in 2D/0D heterostructures. *J Am Chem Soc*, 2016, 138(44): 14713
- [77] Kwak D H, Lim D H, Ra H S, et al. High performance hybrid graphene- $\text{CsPbBr}_3-x\text{I}_x$ perovskite nanocrystal photodetector. *RSC Adv*, 2016, 6(69): 65252
- [78] Wu H L, Si H N, Zhang Z H, et al. All-inorganic perovskite quantum dot-monolayer MoS_2 mixed-dimensional van der Waals heterostructure for ultrasensitive photodetector. *Adv Sci*, 2018, 5(12): 1801219
- [79] Kim H S, Seo J Y, Park N G. Material and device stability in perovskite solar cells. *ChemSusChem*, 2016, 9(18): 2528
- [80] Wang Q, Chen B, Liu Y, et al. Scaling behavior of moisture-induced grain degradation in polycrystalline hybrid perovskite thin films. *Energy Environ Sci*, 2017, 10(2): 516
- [81] Green M A, Ho-Baillie A, Snaith H J. The emergence of perovskite solar cells. *Nat Photonics*, 2014, 8(7): 506
- [82] Nazarenko O, Yakunin S, Morad V, et al. Single crystals of caesium formamidinium lead halide perovskites: solution growth and gamma dosimetry. *NPG Asia Mater*, 2017(4): e373
- [83] Turren-Cruz S H, Hagfeldt A, Saliba M. Methylammonium-free, high-performance, and stable perovskite solar cells on a planar architecture. *Science*, 2018, 362(6413): 449
- [84] Quan L N, Yuan M J, Comin R, et al. Ligand-stabilized reduced-dimensionality perovskites. *J Am Chem Soc*, 2016, 138(8): 2649
- [85] Abdi-Jalebi M, Andaji-Garmaroudi Z, Cacovich S, et al. Maximizing and stabilizing luminescence from halide perovskites with potassium passivation. *Nature*, 2018, 555(7697): 497
- [86] Abdi-Jalebi M, Andaji-Garmaroudi Z, Pearson A J, et al. Potassium-and rubidium-passivated alloyed perovskite films: optoelectronic properties and moisture stability. *ACS Energy Lett*, 2018, 3(11): 2671
- [87] Jiang Q L, Chen M M, Li J Q, et al. Electrochemical doping of halide perovskites with ion intercalation. *ACS Nano*, 2017, 11(1): 1073
- [88] Bai D L, Zhang J R, Jin Z W, et al. Interstitial Mn^{2+} -driven high-aspect-ratio grain growth for low-trap-density microcrystalline films for record efficiency CsPbI_2Br solar cells. *ACS Energy Lett*, 2018, 3(4): 970
- [89] Liu M, Zhong G H, Yin Y M, et al. Aluminum-doped cesium lead bromide perovskite nanocrystals with stable blue photoluminescence used for display backlight. *Adv Sci*, 2017, 4(11): 1700335
- [90] Swarnkar A, Mir W J, Nag A. Can B-site doping or alloying improve thermal- and phase-stability of all-inorganic CsPbX_3 ($X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) perovskites?. *ACS Energy Lett*, 2018, 3(2): 286
- [91] Kamat P V, Bisquet J, Buriak J. Lead-free perovskite solar cells. *ACS Energy Lett*, 2017, 2(4): 904
- [92] Jellicoe T C, Richter J M, Glass H F J, et al. Synthesis and optical properties of lead-free cesium tin halide perovskite nanocrystals. *J Am Chem Soc*, 2016, 138(9): 2941
- [93] Yang B, Chen J S, Hong F, et al. Lead-free, air-stable all-inorganic cesium bismuth halide perovskite nanocrystals. *Angew Chem Int Ed*, 2017, 129(41): 12645
- [94] Dai J F, Xi J, Li L, et al. Charge transport between coupling colloidal perovskite quantum dots assisted by functional conjugated ligands. *Angew Chem Int Ed*, 2018, 57(20): 5754
- [95] Wang R L, Shang Y Q, Kanjanaboos P, et al. Colloidal quantum dot ligand engineering for high performance solar cells. *Energy Environ Sci*, 2016, 9(4): 1130
- [96] Suh Y H, Kim T, Choi J W, et al. High-performance CsPbX_3 perovskite quantum-dot light-emitting devices via solid-state ligand exchange. *ACS Appl Nano Mater*, 2018, 1(2): 488
- [97] Pan J, Quan L N, Zhao Y B, et al. Highly efficient perovskite-quantum-dot light-emitting diodes by surface engineering. *Adv Mater*, 2016, 28(39): 8718
- [98] Li J H, Xu L M, Wang T, et al. 50-fold EQE improvement up to 6.27% of solution-processed all-inorganic perovskite CsPbBr_3 QLEDs via surface ligand density control. *Adv Mater*, 2017, 29(5): 1603885