



二维钙钛矿中高效上转换机制

张语童, 刘新风*

国家纳米科学中心, 中国科学院纳米标准与检测重点实验室, 北京 100190

* 联系人, E-mail: liuxf@nanoctr.cn

Uncovering the mechanisms of efficient upconversion in two-dimensional perovskites

Yutong Zhang & Xinfeng Liu*

Chinese Academy of Sciences (CAS) Key Laboratory of Standardization and Measurement for Nanotechnology, National Center for Nanoscience and Technology, Beijing 100190, China

* Corresponding author, E-mail: liuxf@nanoctr.cn

doi: 10.1360/TB-2023-1031

不同于遵循斯托克斯定律的下转换过程, 光子上转换是一种发射光子能量大于吸收光子能量的物理过程. 光子上转换可通过多种方法实现, 包括多光子非线性吸收、有机分子中的三重态-三重态湮灭、稀土掺杂材料中的能量转移以及声子辅助上转换等^[1-3]. 其中, 声子辅助上转换是固态激光冷却的理论和实验基础, 还可应用于光伏、荧光成像、防伪和激光制冷等众多领域^[4-6]. 已有研究结果表明, 一些低维材料, 如量子点^[7]、过渡金属二维材料^[8]等, 通过声子辅助上转换可以获得~100 meV的巨大能量增益, 大大超过室温下的热能(~25 meV). 然而, 声子如何参与反斯托克斯上转换过程并且提高上转换效率和能量增益, 一直是该领域长期存在的关键科学问题. 一些研究人员提出, 声子辅助上转换是一个通过缺陷态、表面态和Urbach尾等中间态发生的多声子过程^[9], 并可通过双共振拉曼散射和激子效应得到增强^[10]. 也有研究者认为这是一个单步过程, 涉及吸收能量大于100 meV的大光学声子^[11]. 进一步研究声子辅助上转换过程背后光子-电子-声子相互作用的微观物理学, 对于提高声子辅助上转换的效率和能量增益至关重要.

在前期的研究工作中, 我们通过构建纳米级超晶格结构增强电子声子强耦合, 实现了自陷态发射的从无到有, 提出“有机”-“无机”软晶格结构有望成为研究电子声子强耦合效应的平台^[12,13]. 在此基础上, 我们通过将软晶格与低维度相结合, 在有机-无机杂化软晶格的准二维钙钛矿体系中成功实现了非常高效的声子辅助上转换发光(图1), 声子的作用时间约为1.2 ps, 反斯托克斯位移能量超过200 meV. 结合实验和理论计算, 我们提出将高上转换能量增益的起源归因于强晶格

波动, 与经典上转换理论中的声子吸收描述截然不同, 该研究成果发表于*Science Advances*^[14].

准二维钙钛矿((PEA)₂PbI₄)采用反溶剂低温生长法, 其荧光峰位在522 nm (2.35 eV), 并且能观察到明显的低能尾带. 当激发波长 $\lambda_{\text{exc}} < 580$ nm时, 下转换和上转换光致发光都与激发密度呈线性趋势, 表明光致发光源于激子辐射重组; 当 $\lambda_{\text{exc}} \approx 620$ nm时, 通过双光子吸收激发的光致发光开始优先于通过单光子吸收激发的光致发光, 前者与激发密度呈二次关系. 计算得到声子辅助上转换的反斯托克斯偏移(定义为激发峰和发射峰光子能量之间的能量差)约为220 meV, 为热能(约25 meV)的9倍. 在经典物理模型中, 声子浴的热能似乎太小, 无法解释如此大的反斯托克斯偏移.

我们进一步进行了微观瞬态吸收(transient absorption, TA)测量, 以弄清声子是如何在准二维钙钛矿中协助光子进行上转换过程的. 在低于带隙激发(565 nm)时, TA光谱在零时显示出瞬时巨响应, 相较于激子峰有略微蓝移, 这是由平衡态和Floquet态(即光子修饰的电子态)杂交产生的光学斯塔克效应(optical Stark effect, OSE)所致^[15]. 在瞬时蓝移之后, 低于带隙激发的瞬态光谱特征与高于带隙激发相似, 只是前者带有突出的振荡成分. 在400 nm高于带隙激发后, 激子带漂白的上升时间约为 0.35 ± 0.15 ps, 对于565 nm低于带隙激发, 在通过光学斯塔克效应消除强非线性响应后, 激子带漂白的上升相对较慢, 时间常数为 1.2 ± 0.2 ps. 缓慢的上升意味着光子上转换并不是通过吸收高能量有机分子振动模式(>100 meV)的单步过程, 吸收高能量有机分子的过程将发生在~10 fs的时间尺度上.

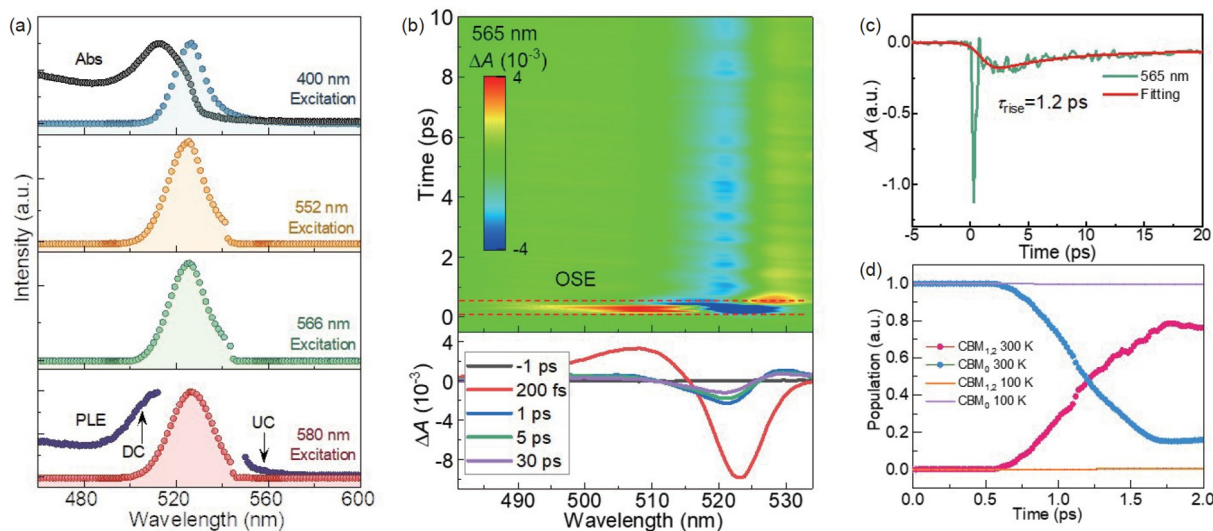


图 1 (网络版彩色)(PEA)₂PbI₄纳米片上转换荧光性质^[14]. (a) (PEA)₂PbI₄纳米片的吸收谱、激发谱和激发波长依赖荧光光谱. (b) (PEA)₂PbI₄纳米片在上转换激发(565 nm)下的瞬态吸收光谱. (c) 探测波长522 nm条件下, 上转换的激子漂白动力学. (d) 100和300 K时上转换过程中模拟的载流子弛豫过程. Reprinted with permission from AAAS

Figure 1 (Color online) The upconversion photoluminescence properties of (PEA)₂PbI₄ nanosheets^[14]. (a) Absorption, photoluminescence excitation spectra and excitation energy dependent photoluminescence spectra of a (PEA)₂PbI₄ nanosheets. (b) Transient absorption spectra of (PEA)₂PbI₄ nanosheets under upconversion excitation (565 nm). (c) Probing exciton bleaching kinetics for upconversion at a wavelength of 522 nm. (d) The simulated carrier relaxation in the upconversion process at 100 and 300 K. Reprinted with permission from AAAS

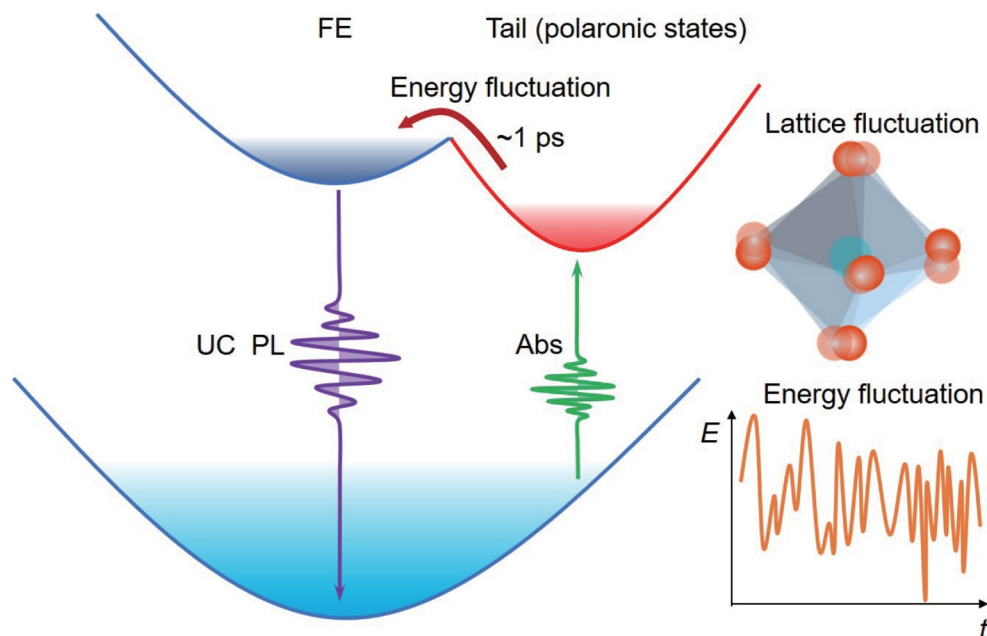


图 2 (网络版彩色)准二维钙钛矿中声子辅助上转换过程的能级图和动力学示意图^[14]. Reprinted with permission from AAAS

Figure 2 (Color online) Schematics of the energy diagram and dynamics of upconversion in quasi two-dimensional perovskites^[14]. Reprinted with permission from AAAS

激子带漂白的缓慢上升还伴随着强烈的振荡成分。振荡成分可归因于相干声子振荡(coherent phonon oscillations, CPO), 它是由强泵浦光场通过脉冲受激拉曼散射驱动晶格相干运动而产生的^[16]。通过快速傅里叶变换(fast Fourier trans-

formation, FFT), 我们确定了两个主要振荡频率: 42.5和47.5 cm⁻¹。这两种模式与之前报道的M3和M4声子模式十分吻合^[17]。M3可归因于Pb-I-Pb弯曲和Pb-I拉伸模式; M4则归因于Pb-I-Pb的剪切模式。这表明在UC激发时, 激发物种的能量

受到Pb-I键长度或取向变化的强烈调制。CPO衰减时间常数约为 1.6 ± 0.7 ps, 与上转换中激子弛豫的时间常数非常吻合。CPO衰减是由于声子-声子散射导致振动相干性迅速丧失的结果。鉴于此, 我们推断上转换激发时激子能量受到Pb-I声子模式的强烈调制, 激子在几ps的非简谐运动中通过与晶格振动耦合而弛豫到热平衡状态。通过密度泛函理论(density functional theory, DFT)计算, 在100 K时, 2 ps内不同能级之间的电子群交换可以忽略不计。然而, 在300 K时, 亚带隙激发的最低能级CBM₀的电子占据数量急剧下降, 下降到初始数量的1/e的时间常数约为1.3 ps。该时间与上述实验中观察到的激子弛豫和晶格非简谐运动时间(1.2~1.6 ps)一致。

由于软晶格的存在, 准二维钙钛矿材料中上转换过程的光物理机制与传统半导体不同。在刚性晶格半导体中, 当基态中较高振动态的激发在上转换过程中吸收了一个或多个声子时, 就会发生反斯托克斯发射。在这些材料中发生上转换的概率很低, 这可以用玻耳兹曼分布来解释。然而, 在有机无机杂化二维钙钛矿(PEA)₂PbI₄中, 强电子-声子耦合产生的

晶格变形会导致明显的能带波动。有机阳离子在皮秒时间尺度上的运动会导致整个晶格变形, 从而导致电子/激子能量的快速变化。这为低能激子提供了足够的能量, 使其达到准平衡态(自由激子), 并进行辐射复合(图2)。因此, 准二维钙钛矿中的高效上转换并不直接归因于微扰理论中特定声子模式的吸收。相反, 它与整个晶格热驱动形变或动态极化子的形成有关。由于与晶格变形的强烈非微扰相互作用, 能带波动在室温下达到约180 meV, 从而实现了传统半导体无法达到的显著上转换能量增益。

该研究成功揭示了二维钙钛矿中的高效声子辅助上转换机制。由于晶格变形的强烈非微扰相互作用导致能带在室温下的剧烈涨落, 从而实现了传统半导体无法实现的显著上转换能量增益。研究结果厘清了钙钛矿类声子参与光子上转换的时间尺度并加深了对电声耦合作用机制的理解, 为高效上转换的设计提供了新的视角。定制高质量的纳米材料以及构造具有强电子-声子相互作用和低导热性的异质结构, 可为提高上转换效率提供新的平台, 促进基于光子上转换的技术应用。

推荐阅读文献

- Richards B S, Hudry D, Busko D, et al. Photon upconversion for photovoltaics and photocatalysis: A critical review. *Chem Rev*, 2021, 121: 9165–9195
- Auzel F. Upconversion and anti-Stokes processes with f and d ions in solids. *Chem Rev*, 2004, 104: 139–174
- Zhou J, Liu Z, Li F. Upconversion nanophosphors for small-animal imaging. *Chem Soc Rev*, 2012, 41: 1323–1349
- Zhang J, Li D, Chen R, et al. Laser cooling of a semiconductor by 40 kelvin. *Nature*, 2013, 493: 504–508
- Liu X, Wang Y, Li X, et al. Binary temporal upconversion codes of Mn²⁺-activated nanoparticles for multilevel anti-counterfeiting. *Nat Commun*, 2017, 8: 899
- Scheps R. Upconversion laser processes. *Prog Quantum Electron*, 1996, 20: 271–358
- Ye Z, Lin X, Wang N, et al. Phonon-assisted up-conversion photoluminescence of quantum dots. *Nat Commun*, 2021, 12: 4283
- Jadczak J, Bryja L, Kutrowska-Girzycka J, et al. Room temperature multi-phonon upconversion photoluminescence in monolayer semiconductor WS₂. *Nat Commun*, 2019, 10: 107
- Khurgin J B. Role of bandtail states in laser cooling of semiconductors. *Phys Rev B*, 2008, 77: 235206
- Jones A M, Yu H, Schaibley J R, et al. Excitonic luminescence upconversion in a two-dimensional semiconductor. *Nat Phys*, 2016, 12: 323–327
- Akizuki N, Aota S, Mouri S, et al. Efficient near-infrared up-conversion photoluminescence in carbon nanotubes. *Nat Commun*, 2015, 6: 1–6
- Sui X, Gao X, Wu X, et al. Zone-folded longitudinal acoustic phonons driving self-trapped state emission in colloidal CdSe nanoplatelet superlattices. *Nano Lett*, 2021, 21: 4137–4144
- Du W, Wu X, Zhang S, et al. All optical switching through anisotropic gain of CsPbBr₃ single crystal microplatelet. *Nano Lett*, 2022, 22: 4049–4057
- Wu B, Wang A, Fu J, et al. Uncovering the mechanisms of efficient upconversion in two-dimensional perovskites with anti-Stokes shift up to 220 meV. *Sci Adv*, 2023, 9: eadi9347
- Giovanni D, Chong W K, Dewi H A, et al. Tunable room-temperature spin-selective optical Stark effect in solution-processed layered halide perovskites. *Sci Adv*, 2016, 2: e1600477
- Thouin F, Valverde-Chávez D A, Quarti C, et al. Phonon coherences reveal the polaronic character of excitons in two-dimensional lead halide perovskites. *Nat Mater*, 2019, 18: 349–356
- Fu J, Li M, Solanki A, et al. Electronic states modulation by coherent optical phonons in 2D halide perovskites. *Adv Mater*, 2021, 33: 2006233