

浅析发光材料中的非辐射跃迁机制：理论与实验进展

► 李莎莎 刘美蓉

(分析测试中心光谱组 Email: shashali2020@iccas.ac.cn)

在现代光电器件的设计与应用中，无论是光电转换设备（如太阳能电池）还是光电子器件（如发光二极管、激光器），材料的发光效率都直接影响器件的性能和应用价值。众所周知，发光材料吸收特定波长的光后会进入激发态，由于处于高能激发态的分子不稳定，可通过辐射跃迁或者非辐射跃迁的失活过程返回基态。对于辐射跃迁过程，电子的运动发挥了主导作用。而核的运动，在非辐射跃迁过程中扮演了重要角色。早在 1939 年，Gilbert N. Lewis 和 Melvin Calvin 两位诺贝尔奖获得者在一篇综述文章中明确提及卤素原子、硝基、苯环等取代基团的分子运动能促进非辐射跃迁过程，进而猝灭荧光发射^[1]。但是，长久以来，人们对非辐射跃迁过程的关注还远远不够。

非辐射跃迁是一种不伴随光子辐射的电荷载流子复合过程。在这一过程中，材料中的激发态通过与分子振动、晶格或界面缺陷的相互作用，将能量转化为热能或其他形式的能量，而不是以光子的形式释放。这一过程不仅直接影响材料的发光效率，还与材料的电荷载流子动力学、寿命以及器件的光电性能密切相关。具体而言，非辐射跃迁可以通过不同的路径发生，如电子-振动耦合、俄歇复合、陷阱辅助复合以及界面诱导复合等，这些路径在不同类型的光电材料和器件中具有不同的表现。

研究表明，非辐射复合速率与激发态的能级、分子振动模式、晶格结构、缺陷密度及界面特性等因素密切相关。以钙钛矿太阳能电池为例，非辐射复合对开路电压（Voc）和功率转换效率（PCE）的影响已成为研究的热点之一。对于发光二极管和激光器等发光器件，减少非辐射复合损失则是提高外量子效率（ELQE）的关键。非辐射跃迁的机制、影响因素及其调控方法成为了光电器件研究中的重要课题。

本文将首先概述非辐射跃迁的基本原理和理论模型，探讨不同类型发光材料中非辐射复合的具体路径和机制，进而分析这些路径如何影响材料的发光效率。通过对相关研究的综述，我们不仅能够深入理解非辐射跃迁对发光材料的影响，

还可以为未来的材料设计和器件优化提供理论支持。

1. 理论基础

本质上，发光材料的非辐射跃迁是最低激发态（例如，局部激子态，激基态或电荷转移态）与基态之间的电子耦合。图 1 显示了由谐振子模型描述的发光分子的势能抛物线图。基态（ S_0 ）和激发态（ S_1 ）由量化的振动状态组成，分别由 $i=0, 1, 2, \dots$ 和 $j=0, 1, 2, \dots$ 表示。根据 Frank-Condon 原理，分子吸收光子后，在势能图上经历垂直电子跃迁。然后，电子跃迁到 S_1 的最低振动能级（ $j=0$ ），并与 S_0 的等能振动状态 $i=n$ 的波函数耦合，导致电子-振动耦合和非辐射衰减。更直观地，非辐射衰减率与 S_0 的 $i=n$ 和 S_1 的 $j=0$ 之间的波函数重叠成正比，该重叠随着 S_1 能量的增加而减小，如图 1 中的绿色区域所示。 S_1 到 S_0 的非辐射复合率（ k_{nr} ）可以通过 Marcus-Levich-Jortner 模型^[2, 3]描述：

$$k_{nr} \propto V^2 FC(g = E_0) \quad (1)$$

在特定光子能量 $h\nu$ （ h ，普朗克常数； ν ，光子频率）下的辐射复合率（ k ）可以表示为：

$$\frac{k_r(h\nu)}{(h\nu)^3} \propto f FC(g = E_0 - h\nu) \quad (2)$$

在这里， V 代表 S_1 和 S_0 之间的电子耦合， E_0 是激发态的弛豫能， f 是振荡器强度， FC 是 Frank-Condon 因子，是所有波函数重叠的总和，并采用了 Born-Oppenheimer 近似法^[4]：

$$FC(g) = \frac{1}{\sqrt{4\pi k_B T \lambda_s}} \sum_{i=0}^{\infty} \frac{e^{-S} S^i}{i!} \exp\left(-\frac{(g - \lambda_s - i h \bar{\nu}_v)^2}{4 k_B T \lambda_s}\right) \quad (3)$$

其中， λ_s 描述的是分子及其周围环境在激发时的构象变化，高频重组能 λ_s 代表分子的骨架振动。 $h\bar{\nu}_v$ 表示平均振动间距。 S 是 Huang-Rhys 因子，表示电子-振动耦合的强度，定义为高频重组能与平均声子能量之比，表示为 $S = \lambda_s / h\bar{\nu}_v$ ， k_B 是玻尔兹曼常数， T 是开尔文温度。从方程（1）和（3）可知，随着 S_1 能量的降低， k_{nr} 呈指数增长，这被称为能隙定律。

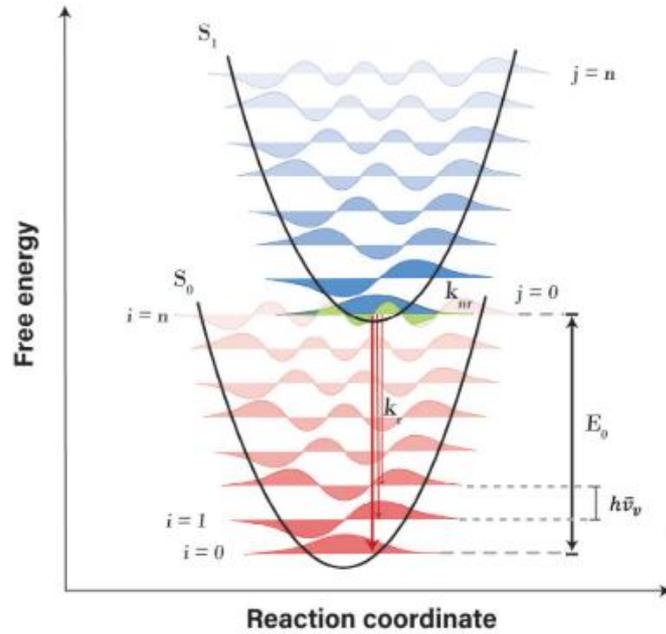


图 1、基态 (S_0) 和激发态 (S_1) 的势能抛物线图 (根据谐振子模型而绘制)。 S_0 和 S_1 状态的量子化振动模式分别显示为红色和蓝色的波形。 S_1 的最低振动态 ($j = 0$) 和 S_0 的振动激发态 ($i = n$) 之间的绿色重叠部分表示非辐射复合路径。转换概率由两个状态的波函数重叠的绿色区域描绘。红色箭头描绘了可能的辐射衰减路径。

在实验中，分子和薄膜的非辐射电荷复合通常用 PLQY 表示。PLQY 可以用以下公式表示：

$$PLQY = \frac{N_{em}}{N_{ab}} = \frac{k_r}{k_r + k_{nr}} \quad (4)$$

其中， N_{em} 是荧光发射的光子数量， N_{ab} 是被材料吸收的光子数量。具有较高 PLQY 的材料意味着减少了非辐射复合损耗。

当材料被组装成器件时，ELQE 成为评估其发光性能的更合理的指标。ELQE 被定义为发光器件内发射的光子数与注入的电子数之比。根据太阳能电池的 V_{oc} 与其作为发光二极管工作时 ELQE 之间的互易关系^[5]， ΔV_{nr} 可以使用以下公式计算：

$$\Delta V_{nr} = \frac{k_B T}{q} \ln (ELQE) \quad (5)$$

其中， k_B 玻尔兹曼常数， T 是温度， q 是电荷数。

总之，非辐射复合本质上是最低激发态和高频振动模式之间的电子-振动耦合。因此，随着激发态能级的降低， k_{nr} 呈指数增长。在实验上，材料的发光性

能主要通过 PLQY 和 ELQE 来表征。

2. 非辐射跃迁路径

当某种光活性材料在吸收高能光子后，热载流子（能量大于带隙）迅速产生，热载流子会进行热化—即它们会相互交换能量—并冷却。在热载流子冷却之后，包括辐射复合和非辐射复合在内的载流子复合过程会相互竞争。而我们知道电荷载流子复合机制及其产生的动力学在电子器件中起着至关重要的作用。载流子寿命限制了在竞争复合发生之前将电荷提取到接触位点的时间，使其成为最受关注的参数之一。Wehrenfennig 等人^[6]根据不同的贡献机制研究了自由电荷载流子密度 $n(t)$ 的衰减动力学，具体表示为。

$$\frac{dn}{dt} = -k_3n^3 - k_2n^2 - k_1n \quad (6)$$

在这里， k_1 是与单分子复合相关的速率常数，这可能归因于激子复合（假设双粒子状态已经形成）或依赖于单个载流子（电子或空穴）被陷阱捕获的陷阱辅助复合（见图 2a）。而双分子电荷载流子复合速率常数 k_2 反映了本征电子-空穴复合（见图 2b），这取决于电子（ n_e ）和空穴（ n_h ）的密度，因此对于光激发，取决于 $n_en_h = n^2$ 。最后，俄歇复合^[7]是一个多体过程，涉及电子与空穴的复合，同时伴有能量和动量转移到第三个参与者（电子或空穴），可能还涉及声子的吸收或发射（见图 2c）。由此产生的俄歇复合强烈依赖于电荷载流子密度，并由俄歇速率常数 k_3 描述。综上所述，这三种复合机制共同决定了总复合率 $r(n, t)$ ，而总复合率又根据公式影响着电荷载流子的扩散长度 L_D 。

$$r(n) = k_3n^2 + k_2n + k_1 \quad L_D(n) = \sqrt{\frac{\mu k_B T}{r(n)e}} \quad (7)$$

其中 μ 是电荷载流子迁移率， T 是温度， k_B 是玻尔兹曼常数， e 是基本电荷^[6, 8]。

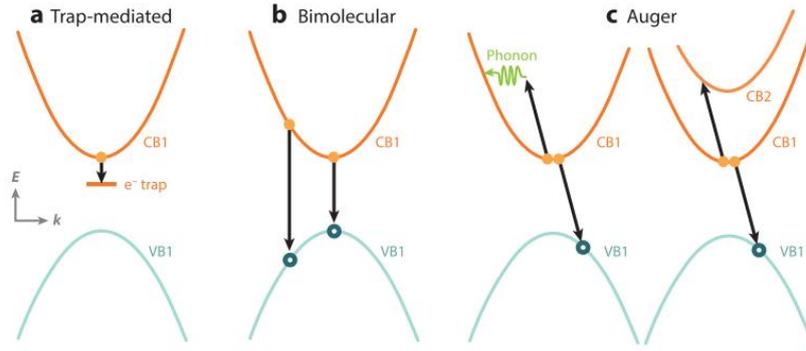


图 2、载流子复合动力学。 (a) 陷阱辅助重组是一种单分子过程，涉及捕获特定陷阱状态中的电子（如图所示）或空穴。(b) 电子和空穴之间可能发生双分子复合，无论是从弛豫态（CBM \rightarrow VBM）还是从带中的更高态。(c) 俄歇复合是一种涉及至少三个粒子的高阶过程。电子（或空穴）的能量转移到另一个电子（或空穴），以允许与空穴（或电子）进行非辐射复合。所有过程都必须满足能量和动量守恒。缩写：CB，导带；CBM，导带最小值；VB，价带；VBM，价带最大值。

当分析电荷载流子复合动力学时，出于几个原因，对不同机制进行这样的区分是至关重要的。首先，这些机制起源的差异意味着需要具体的策略来改变某个特定过程的速率。其次，这三种贡献的相对重要性将根据器件功能的不同而变化。

对于 AM1.5 光照下的太阳能电池，典型的电荷载流子浓度相对较低（ 10^{15} - 10^{16} cm^{-3} , [9]）；因此，人们一直致力于通过改变加工条件^[10-14]来降低陷阱态密度从而降低 k_1 。如方程式 7 所示， k_1 的减小将增加电荷载流子扩散长度 L_D （特别是在低密度状态下），当 L_D 超过钙钛矿吸收层中太阳光的吸收深度时，有利于平面异质结器件架构的使用。

对于发光应用，例如发光二极管和激光器，关键在于明确哪种复合机制能够产生光发射。在混合卤化铅钙钛矿材料中，由于尚未观察到陷阱介导荧光的明确光谱特征，并且多数研究指出室温下不存在激子效应，因此，我们可以推断出 k_1 主要与非辐射复合有关。相较之下，对于这些直接半导体材料，双分子复合则更可能是辐射性的。此外，由于俄歇复合过程中，能量和动量主要用于带内或带间跃迁，且大部分能量最终以热能形式耗散，因此其本质上属于非辐射复合。由此，我们可以理解，这些材料的发光效率在某一特定的电荷载流子密度下会达到最优，即所谓的“最佳点”。在这一点上，双分子复合速率 k_2n 超过单分子（ k_1 ）

和俄歇 (k_3n^2) 速率^[9]。实际上, 已有研究验证了这一现象。例如, Saba 等人^[15]研究发现, 光致发光量子效率在电荷载流子密度约为 10^{18} cm^{-3} 时达到峰值, 这一观察结果与之前对复合机制的分析相吻合, 该分析指出在电荷载流子密度在 10^{17} - 10^{18} cm^{-3} 范围时, 双分子复合占主导地位^[8]。类似地, MAPbI_3 的光致发光强度表现出超线性增长^[16], 同时, 基于 MAPbI_3 的发光二极管^[17]的效率也随着双分子复合的增强而提高。对二极管理想因子的进一步分析证实, 陷阱辅助复合主要呈现为非辐射性, 而双分子复合则主要表现为辐射性^[18]。因此, 为了制造出高效的发光器件, 我们需要确保注入的电荷载流子密度既高于当前的陷阱密度^[19], 又低于俄歇复合开始占主导的密度^[8, 9]。此外, 值得注意的是, 在光伏应用中, 辐射复合并非总是不利的。因为它是光吸收的反向过程, 所以有助于太阳辐射的有效收集。鉴于这些考虑, 下面分别讨论了每种提出的重组机制的性质和起源。

2.1 陷阱辅助复合

陷阱辅助复合, 也称为 Shockley-Read-Hall (SRH) 复合, 是一种通过带隙内的缺陷进行的复合。在陷阱辅助复合的过程中, 电子 (或空穴) 会被禁带内的一个能态所捕获, 这个能态是由晶体晶格中的缺陷引入的。随后, 假设在电子被热重新发射到导带之前, 空穴 (或电子) 移动到相同的能态。在这种情况下, 就会发生如图 2a 所示的陷阱辅助复合事件。材料内部的缺陷可以诱导出靠近带边 (称为浅缺陷) 或带隙内 (称为深缺陷) 的陷阱态, 从而捕获载流子。

在钙钛矿太阳能电池 (PSCs) 中, 光生载流子必须具有足够长的寿命, 以便在非辐射复合发生之前被电极收集。散射体, 包括缺陷^[20]、声子^[21]、杂质^[22]和可移动物种^[23], 会加速非辐射复合衰减, 从而降低开路电压。深能级缺陷 (即热激活能高于 $k_B T$ 的缺陷, 其中 k_B 为玻尔兹曼常数) 是非辐射复合损失的主要陷阱来源, 而浅能级缺陷对非辐射衰减和开路电压的影响可忽略不计^[24]。

在钙钛矿薄膜中, 研究最广泛的缺陷是本征点缺陷, 这些缺陷可能有不同的来源^[25-27], 包括间隙原子 (如 MA_i 、 Pb_i 和 I_i)^[26]、空位 (如 V_{MA} 、 V_{Pb} 和 V_I)^[28]和反位缺陷 (如 MA_{Pb} 、 MA_I 、 Pb_{MA} 、 Pb_I 、 I_{MA} 和 I_{Pb})^[29, 30]。在钙钛矿中, 这些点缺陷几乎是正电荷或负电荷缺陷, 即在其附近局域有空穴或电子。第一性原理计算预测, 大多数点缺陷 (如 MA_i 、 I_i 、 V_{Pb} 、 V_{MA} 、 V_I 、 MA_{Pb} 和 MA_I) 具有较低的形成能, 并可能在禁带中形成浅能态。相比之下, 深能级缺陷 (如 Pb_i 、 Pb_{MA} 、

Pb_I、I_{MA} 和 I_{Pb}) 在室温下具有较高的形成能^[31]。然而, 在某些生长条件下, Pb_I 和 I_{MA} 的形成能可能足够低, 以至于形成深能级复合中心。关于钙钛矿的不同研究的处理条件差异很大, 所以关于陷阱的性质和深度的实验证据相当多样。De Wolf 等人^[32]报道了 MAPbI₃ 的吸收起始点, 其乌尔巴赫带尾能量为 15 meV, 且未发现深陷阱。Oga 等人^[33]也报道了通过光导电谱建模提取的约 10 meV 量级的浅陷阱。相反, Wu 等人^[34]提出了带边以下 100 – 400 meV 范围内的广泛子带隙态; 然而, 该研究中报道的电荷载流子寿命相对较低, 表明材料中存在高密度的陷阱。Milot 等人^[35]最近报道, 在 8 至 350 K 之间, MAPbI₃ 的单分子电荷复合速率随温度升高而增加, 这可能是由电离杂质辅助的电荷复合过程引起的。当温度降低到与杂质相关的电离能以下时, 释放的电子或空穴会返回, 从而有效地钝化这些位点。对于室温下的四方相, 提取的有效陷阱深度为 20 meV, 与 Yin 等人^[29]的计算结果一致。然而, 在立方相中, 当温度高于约 310 K 时, 激活能增加到约 200 meV, 这表明相对陷阱能量与晶体结构相关。

目前研究者已通过多种技术研究了典型溶液法制备的 MAPbI₃ 和 MAPbI_{3-x}Cl_x 薄膜中的陷阱密度, 报道的值在 10¹⁶-10¹⁷ cm⁻³ 范围内^[19, 36, 37]。相反, 对于体积超过 100 mm³ 的单晶, 发现其陷阱密度要低得多, 为 10⁹-10¹⁰ cm⁻³。越来越多的证据表明, 陷阱密度在晶界或界面附近可能显著更大^[10, 12], 这使得陷阱相关的复合也成为晶粒尺寸的函数。陷阱态的空间分布使得通过方程 6 中给出的简单时间常数 k_1 来描述陷阱相关的复合变得复杂。如果陷阱分布在空间上是不均匀的, 则速率方程必须增加扩散项, 例如, $D\nabla^2 n(x, y, z, t)$ ^[11, 38], 并在考虑陷阱空间分布的情况下进行求解。此外, 可能还需要单独考虑陷阱饱和, 当电荷载流子密度达到未占据陷阱态的密度时, 这会减缓陷阱辅助的复合^[19]。这些效应导致电荷载流子密度衰减偏离简单的指数行为 [$n=n_0 \exp(-k_1 t)$], 有时通过拉伸指数函数^[10, 11] 即 $n=n_0 \exp(-t/\tau)^\beta$ 来描述, 这相当于时间依赖的单分子复合速率^[39] $k_1(t)=\beta\tau^{-\beta}t^{\beta-1}$ 。

2.2 界面诱导电荷复合损失

由能级排列不匹配、界面缺陷和电荷载流子回转引起的界面诱导复合, 是非辐射复合损失的另一个重要来源。这些界面缺陷不仅极大地影响了载流子的传输, 而且还加剧了非辐射复合。一个理想的界面应该通过异质结处的大肖特基势垒选

择性地提取多数载流子，同时阻挡少数载流子，并且界面处的缺陷和表面态应尽可能少^[40]。在完整的钙钛矿太阳能电池（PSCs）中，如果钙钛矿/电子提取层界面的电子能量势垒超过 200 meV，电子提取过程就会受阻^[41]。此外，最近的一项研究表明，钙钛矿/空穴提取层异质结处对空穴存在的任何有限能量势垒都可能引发接触点附近的能带弯曲，从而导致复合速率呈指数级增长^[41]。这两个因素都极大地促进了完整 PSCs 中的界面复合电流，导致开路电压值偏离电子准费米能级（ E_{Fn} ）和空穴准费米能级（ E_{Fp} ）之差。此外，不良的表面缺陷和表面态进一步加剧了界面处的非辐射复合。

高效的电荷提取层必须在确保充分提取多数载流子的同时，维持准费米能级之间的差异。关键步骤在于开发出具有合适能级和低缺陷密度的电荷提取层。例如，对于靠近窗口电极（氟掺杂氧化锡或氧化铟锡，即 ITO 玻璃）的底部界面，低温溶液处理的二氧化锡（ SnO_2 ）作为 n-i-p 结构钙钛矿太阳能电池（PSCs）的电子提取层越来越受欢迎。与传统电子提取层二氧化钛（ TiO_2 ）相比， SnO_2 与钙钛矿吸光材料具有更有利的能带排列，从而获得了非常高的开路电压（ V_{oc} ）和功率转换效率（PCEs）^[42]。对于平面 p-i-n 结构 PSCs，有机聚合物半导体聚[双(4-苯基)(2,4,6-三甲基苯基)胺]（PTAA）已被证明是一种优异的空穴提取层，同时能阻挡来自钙钛矿的电子注入。最近关于底部界面复合损失的研究表明，与孤立的钙钛矿薄膜相比，最常用的底部电荷提取层并不会引入额外的损失^[41]，而顶部电荷提取层造成的损失则是限制开路电压的一个因素。

2.3 俄歇复合

材料中的多载流子动力学主要由俄歇过程主导，这是一类非弹性双载流子散射过程，会导致一个载流子的非辐射弛豫和另一个载流子的同时激发。俄歇复合在 20 世纪 50 年代被提出作为一种光学领域中的非辐射复合机制，并在 1959-60 年由比蒂和兰兹伯格首次在半导体中进行了严格分析。自那以后，俄歇复合已被确立为一种非辐射过程，它对许多不同半导体在多种环境中的基本和实际应用行为极为重要。它在高载流子密度和小能隙的情况下特别重要，因为它会提高激光阈值，导致高功率发光二极管（LED）的效率损失，并限制红外光电探测器的灵敏度。

一般来说，半导体中的俄歇速率必须遵循多组分体系总能量和动量守恒^[43]。

俄歇速率对电子能带结构高度依赖^[44]。此外，俄歇复合可能受到杂质的影响，并且如图 2c 所示，声子通过接受或捐赠动量也会对其影响^[45]。高效的俄歇复合通常源于分裂带的参与，这些分裂带有助于能量和波矢的守恒。Even 等人^[46]提出，在 MAPbI₃ 中，由于能带结构的反向排序，这种机制与传统半导体（如 GaAs）中的机制略有不同，这意味着会涉及分裂带和轻/重电子导带，而不是像 GaAs 中那样的等价价带。

在体半导体中，纯带俄歇复合的关键结果在于能量垒的存在以及俄歇复合速率对带隙（E_g）的强烈依赖性。鉴于体材料与纳米晶中俄歇复合存在的显著差异，研究纳米晶中的能量垒是否发生变化显得尤为重要。Pietryga 等人^[47]已在 PbSe 纳米晶中对此进行了深入考察。他们通过调节压力和晶体形变势来改变带隙（E_g），同时仅对粒径做了微小调整。实验结果显示，当带隙从 1.25 eV 调节至 0.85 eV 时，双激子复合基本保持不变（如图 3a 所示）。这一发现表明，在纳米晶中可能发生了无垒俄歇复合。因为对于体材料的纯带俄歇过程而言，类似的 -0.4 eV 偏移会显著增加复合速率。因此，可以推断，在带隙发生类似偏移的情况下，体材料的纯带机制确实会产生非常大的变化。

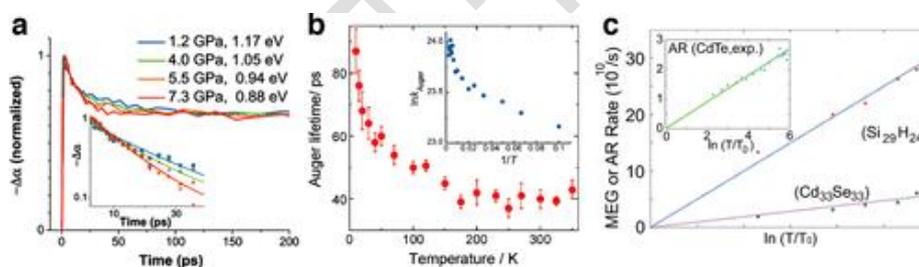


图 3、单组分子量子点中俄歇复合的能隙和温度依赖性的数据。(a) PbSe 纳米晶体中双激子寿命对压力调节能隙的不敏感性^[47]；(b) CdTe 纳米晶体中双激子寿命的温度依赖性^[48]；(c) 小尺寸 CdSe 和 Si 纳米晶体中双激子复合和计算产生的温度依赖性^[49]。

块体系统中，俄歇复合的活化性质通常是通过研究其温度依赖性来探讨的。Pandey 等人^[50]对 CdSe 量子点中的双激子寿命进行了测量，他们发现，在 300 到 14 K 的温度范围内，该寿命基本保持不变。而 Kobayashi 及其同事^[48]对 CdTe 量子点的测量则表明，在 300 至 4 K 之间，温度对双激子寿命存在微弱但可测量的影响。值得注意的是，这些数据并未展现出活化过程所期望的类似阿伦尼乌斯的行为。相反，它们的行为最好地描述为 $\tau_{XX}^{-1} \propto \ln(T)$ ，即在较高温度下显示出几

乎恒定的速率，而在低于 100 K 时则显示出更为明显的变化（如图 3b 所示）。作者们从质量上将这种行为归因于声子的参与。在后续的研究中，科学家们采用类似的方法探究了 Si 和 CdSe 纳米粒子中俄歇复合的温度依赖性^[49]。如图 3c 所示，计算出的俄歇复合遵循 $\tau_A^{-1} \propto \ln(T)$ 的趋势。这归因于低温下核运动的冻结。虽然没有进行完整的模态分析，但动力学再次表明宽带声学声子光谱和配体振动的参与。在块体半导体的声子辅助俄歇复合的频率域计算中，也看到了来自声学模式和/或混合模式的强贡献^[51]。当能隙能量较大时，这一点尤为重要，因为波矢量的变化与布里渊区的大小相比并不小。这反映了 Fröhlich 型近似仅在区域中心附近有效，并且从原则上讲，这一结论也应适用于纳米晶体。

Hyeon-Deuk 及其同事所提出的温度依赖机制，与传统上块体材料中纯带俄歇复合相关的机制存在差异。在传统机制中，电子与振动的耦合是控制动力学过程的关键因素。对于块体材料的纯带过程，其温度依赖性表现为激活形式，这主要源于具有适当动量和能量的状态的热占据。然而，量子点中的机制在性质上与体材料中的声子辅助过程有所不同。在体材料的声子辅助过程中，耦合被分解为压电、极化和形变势的贡献，而温度依赖则取决于声子能带结构和模式的占据因子。值得注意的是，尽管存在这些差异，但现有数据确实显示了一种相似性：块体材料中的声子辅助复合速率在高温下随温度变化很小，而在较低温度下变化更为迅速。这与上述讨论的结果呈现出类似的趋势。然而，尽管实验与模拟之间初步达成一致，纳米晶体中的声子辅助图像仍需要进一步深入研究。例如，尽管 CdTe 和 CdSe 在原则上应具有相似的振动特性，但它们却展现出了不同的实验行为作为温度的函数。此外，目前的模拟结果主要是针对非常小的纳米晶体获得的，这些结果可能并不具有广泛的适用性。因此，未来研究应致力于更全面地理解这些纳米尺度系统中的复杂行为。

如果外表面确实对俄歇复合有所贡献，那么我们可以通过适当的表面修饰或生长具有强 I 型带阶对准的外延壳层来降低俄歇速率。由于隧穿效应具有距离依赖性，因此壳层效应应随着壳层厚度的增加而呈指数变化。然而，目前关于这方面的实验或模拟研究还相对稀少。缺陷由于其局部性质，可以与振动产生强烈的耦合。但一项关于硫化镉（CdS）的研究并未发现缺陷的存在与否对双激子寿命产生影响的证据^[52]。关于硒化镉（CdSe）的研究则存在相互矛盾的数据，有些

报道称薄壳表面钝化效果微乎其微^[50]，而另一些报道则称其效果显著^[53]。如果与配体的耦合确实重要，那么我们预期不同结合基团之间或有机配体与无机配体之间会存在差异。然而，目前关于表面修饰或俄歇温度依赖性的系统研究非常有限，因此我们无法得出关于声子或其他散射机制参与的明确结论。尽管如此，这些机制在定性上与未观察到能隙效应以及带结构影响有限的现象是一致的。

3. 非辐射复合分析中的表征方法

在本节中，我们总结了稳态和瞬态光谱学等关键技术，并讨论了如何利用这些技术来分析由缺陷辅助复合、界面诱导复合和俄歇复合引起的非辐射损失。

3.1 稳态光谱技术

3.1.1 稳态光致发光光谱学

稳态光致发光（PL）是研究发光材料（如钙钛矿等）发光性能的重要工具。通过简单地比较钝化前后 PL 强度和波长的变化，可以反映出辐射复合的相关指标。光谱中的主峰通常反映直接的带间辐射复合。如果发射层中引入了添加剂，PL 峰会轻微蓝移，同时伴随峰宽减小，这表明晶粒边界和表面上的浅能级缺陷有所减少^[10]。此外，通过温度依赖的 PL 方法可以观察到峰宽的展宽和波长的偏移，这可以为材料特性（如电荷载流子复合和俘获通道）提供有用的信息。通常温度依赖的 PL 数据可以通过阿伦尼乌斯模型拟合：

$$I(T) = \frac{I_0}{1 + Ae^{-\frac{E_b}{k_B T}}} \quad (8)$$

其中， I_T 是 T 温度是荧光的强度， I_0 是 0 K 时 PL 的强度，A 是与陷阱态相关的自由参数， k_B 是玻尔兹曼常数， E_b 是激子结合能或有效激活能量。通过该方程可以提取 E_b ，其影响着电荷转移效率、激子解离概率以及辐射复合效率。

非辐射复合可以在低温下被抑制，因为陷阱在这种情况下会被冻结。缺陷的浓度波动可能是导致温度升高时 PL 强度可逆损失的原因。因此， E_b 可以代表电荷载流子俘获的激活能。如果拟合的俘获激活能与非辐射复合缺陷能级匹配，则可以反映该缺陷在发射中的热猝灭行为。通过拟合 CsPbBr₃ 纳米晶体的可逆 PL 损失，可以获得 Br 空位缺陷的激活能（246 meV），这与密度泛函理论（DFT）计算一致^[54]。实验数据和计算陷阱能量之间的一致性使我们能够将 CsPbBr₃ 纳米晶体中可逆 PL 损失的机制确定为卤素空位中心被热电子占据。通过使用二癸基二甲基氟化铵（DDAF）钝化纳米晶体，随着 DDAF 添加量的增加，陷阱值的激

活能增加，表明表面溴空位被有效钝化。此外，值得注意的是，由于钙钛矿的脆弱性，亚带隙和相态往往会随着温度的变化而变化。如图 4 (a) 所示，在非常低的温度下，带尾 PL 发射占主导地位，并且在约 150 K 时发生相变。这些相中的陷阱能量和密度略有不同，这也会影响电荷载流子的复合过程^[55]。当分析考虑相变或考虑特定温度范围内的电荷载流子动力学时，可以获得明确的解释。

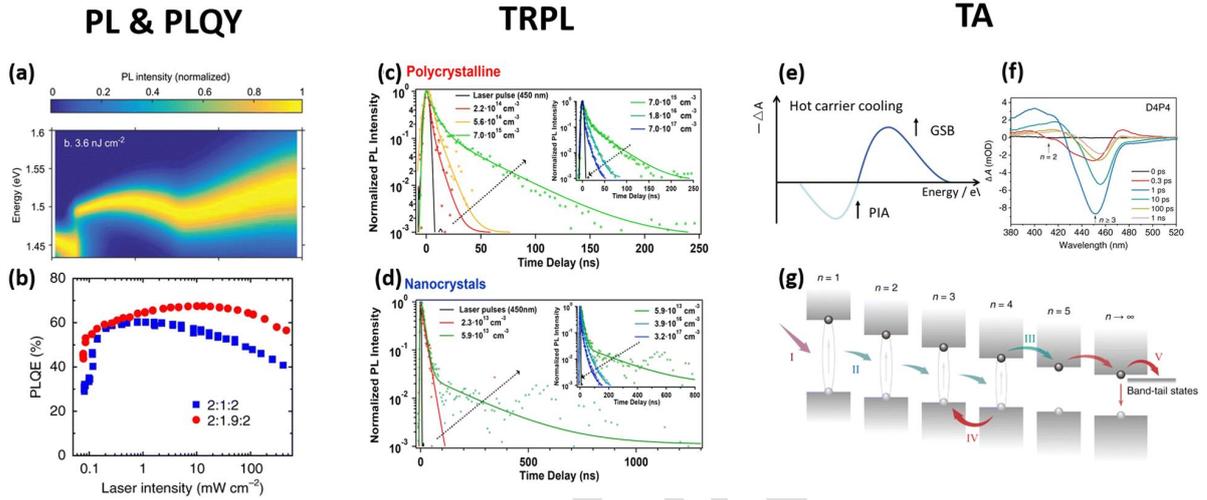


图 4、(a) FA_{0.95}CS_{0.05}PbI₃ 薄膜在低温 (3.6 nJ cm⁻²) 下，随温度 (4 至 295 K) 变化的 PL 光谱图。在 150 K 时发生相变^[56]。(b) 在连续波激光激发下，多量子阱钙钛矿薄膜的 PLQY 激发强度依赖性^[57]。(c) 多晶钙钛矿在不同激发密度下的 TRPL 动力学，(d) 不同激发密度下获得的纳米晶体的 TRPL 动力学^[58]。(e) 热载流子冷却过程中 TA 光谱的特征。(f) 准二维钙钛矿薄膜在不同延迟时间下的 TA 光谱。(g) 激发后电荷载流子行为的示意图。载流子复合过程可分为五个阶段：I，载流子形成；II，激子转移；III，电荷转移；IV，反向电荷转移；V，持续电荷转移和复合。(f) 和(g)转载自参考文献^[59]。

3.1.2 光致发光量子产率 (PLQY) 测量

PLQY 是衡量非辐射复合损失的关键参数，通常定义为发射光子数与吸收光子数之比。其计算公式为：

$$PLQY = \frac{k_2 n}{k_1 + k_2 n + k_3 n^2} = \frac{1}{1 + \frac{k_1}{k_2 n} + \frac{k_3 n}{k_2}} \quad (9)$$

根据该方程，PLQY 与 n 密切相关 (见图 4(b))。在自由载流子系统中，低激发强度下，PLQY 取决于陷阱辅助非辐射复合与辐射复合之间的竞争。随着激发强度的增加，辐射双分子复合逐渐占据主导地位，超过载流子陷阱捕获。当载

流子密度进一步升高，俄歇复合变得有效并主导双分子复合时，PLQY 则急剧下降。同时，PLQY 还依赖于各复合过程的系数 (k_1 、 k_2 、 k_3) [60]。当载流子密度为 $\sqrt{k_1/k_3}$ 时，PLQY 可达到最大值 $(1 + 2\sqrt{k_1k_3/k_2})^{-1}$ [9]。此外，根据 PLQY 与非辐射复合系数 (k_1 和 k_3) 之间关系的模拟结果，随着 k_1 或 k_3 的减小，PLQY 显著增加，这表明减少非辐射复合是提高 PLQY 的有效途径。

不同样品的 PLQY 可用于量化体相、界面和/或金属接触处的复合损失。例如，添加双添加剂（18-冠-6 和聚乙二醇甲醚丙烯酸酯）后，钙钛矿薄膜的 PLQY 从 12% 提高到 78%，这表明含有 C–O–C 键的双添加剂可以抑制钙钛矿体相中的非辐射复合[61]。此外，通过比较合成后的胶体纳米晶与沉积后的纳米晶薄膜的 PLQY 值，可以反映纳米晶组装过程中引起的非辐射损失。

总的来说，PLQY 取决于多个因素，包括钙钛矿多晶薄膜或纳米晶的质量、 E_b 的值、不同相之间的能量传递效率、传输层的能级以及钙钛矿/传输层界面处的额外复合路径。

3.2 瞬态光谱技术

由于载流子的传输和复合过程总是在超快的时间尺度内（从皮秒到毫秒）完成，因此，对与光学和电学相关的动态测量进行研究显得尤为重要。进一步来看，非辐射跃迁通常展现出比辐射复合更短的寿命，这一特点凸显了对具有更高时间分辨率的瞬态技术的需求。正因如此，瞬态表征在研究载流子和/或激子复合机制中扮演了不可或缺的角色。为了更深入地观察载流子的行为，我们在此介绍两种常见的瞬态测量方法。

3.2.1 时间分辨光致发光 (TRPL)

TRPL，也称为瞬态光致发光，已成为测量激发光脉冲后辐射电子-空穴复合的强大工具。PL 发射随时间的衰减可以通过模型的多指数函数进行拟合：

$$I(t) = \sum_n A_n e^{-\frac{t}{\tau_n}} \quad n=1, 2, 3, \dots \quad (10)$$

其中 A_n ， τ_n 分别代表第 n 个分量的振幅和延迟时间/寿命。

平均寿命可以按照以下公式计算：

$$\tau_{avg} = \frac{\sum_n A_n \tau_n^2}{\sum_n A_n \tau_n} \quad n=1, 2, 3, \dots \quad (11)$$

对于纯钙钛矿薄膜，在足够低的激发光流下，光致发光衰减遵循单一指数行

为，这被归因于一阶损失过程，如陷阱辅助复合。在这种情况下，寿命相对较低，因为陷阱辅助的非辐射复合占主导地位。通过增加光通量到更高的水平，陷阱态的饱和会使非辐射弛豫途径失效，首先导致 PL 的增加。然后，双分子辐射和俄歇复合增强，并相继在 PL 动力学中占主导地位。在高激发密度下，这些快速组分的振幅增加，导致有效寿命减少。因此，在高激发下应用多指数拟合来分析载流子动力学。这就是为什么无论是在多晶还是纳米晶体样品中，随着激发密度的增加，动力学首先减慢，然后加快（图 4c 和 d）^[58]。

通常，快速延迟 (A_1, τ_1) 与陷阱辅助复合有关，而慢速延迟 (A_2, τ_2) 与辐射复合有关。样品修饰前后这些参数的变化可以反映电荷载流子复合的行为。 A_1 的减少表明晶粒边界/界面或纳米晶体表面的陷阱辅助复合减少，而 A_2 的增加表明材料内部有更多的辐射复合，最终有助于提高光致发光效率。因此，更长的寿命表明更强的辐射复合，而较短的寿命则与非辐射复合的陷阱捕获或俄歇过程有关。通常，与碘化物和溴化物基纳米晶体相比，在氯化物基纳米晶体中，更快的 PL 衰减时间和更低的 PLQY 表明，氯化物基纳米晶体表现出更高的非辐射速率^[62]。

TRPL 不仅可以反映陷阱辅助和俄歇复合，还可以反映界面处的非辐射损失。通过比较有无 HTL/ETL（空穴传输层/电子传输层）的钙钛矿的 TRPL 光谱，可以测量两个接触界面处的非辐射复合事件。如果添加电荷传输层不影响载流子的寿命，则可以表明两个接触界面处的非辐射复合事件是不显著的^[63]。

TRPL 作为一种敏感的测量手段，在分析载流子行为方面发挥着重要作用。然而，它同时对自由载流子和激子的存在都很敏感，这就导致在测量过程中，难以准确区分是激子形成或衰变还是自由载流子对衰减动力学过程的影响。此外，由于该仪器自身的限制，我们无法仅通过 TRPL 提取准二维（quasi-2D）钙钛矿中每个带隙物种 ($n = 1, 2, 3, \dots$) 的 PL 寿命，进而阐述能量转移动力学。因此，为了更深入地分析钙钛矿中的载流子动态过程，我们应将 TRPL 与其他分析测量手段相结合，以获得更全面的分析结果。

3.2.2 瞬态吸收光谱 (TA)

TA 光谱记录了激发态吸收光谱随时间和波长的变化情况。TA 具有出色的时间分辨率，可以反映光诱导吸收变化 (ΔOD) 与泵浦和探测脉冲之间延迟的关系，

可分析基态漂白 (GSB)、受激发射 (SE) 和光诱导吸收 (PIA)。

对于钙钛矿纳米晶体, 在其被激发的初始阶段, TA 光谱呈现出库仑相互作用诱导的带边跃迁红移的显著特征。这一特征在形状上表现为一个不对称的、类似导数的形态, 具体来说, 在较低能量处出现光诱导吸收 (PIA), 而在较高能量处则呈现基态漂白 (GSB), 如图 4 (e) 所示。此过程的发生速度极快, 处于亚皮秒甚至飞秒级别, 远快于激子冷却和激子复合的时间。随着时间的推移, 当 $\Delta t > \tau_{\text{cool}}$ 后, 由于状态填充效应, TA 光谱中的这种导数特征逐渐消失。在这一过程中, PIA 信号最终衰减, 并随之出现非常强烈的带边漂白信号。此外, 当热载流子冷却后, 电荷载流子会聚集在带边。在这一阶段, 如果纳米晶体中存在多于一个的激子, 那么俄歇衰减将在辐射复合中占据主导地位^[64]。在俄歇过程结束后, 带间辐射复合和陷阱辅助的非辐射复合可能会同时发生^[65]。因此, 为了能够观察到不同状态的载流子动态过程, 我们需要精确控制并仔细确定 TA 的延迟时间。通过跟踪载流子冷却过程后 GSB 峰值随时间的变化, 并结合相应的数据拟合方法, 我们可以获取有关载流子复合过程的详细信息。值得注意的是, 与 TRPL 衰减相一致的是, 快速衰减和慢衰减分量分别与非辐射复合和辐射复合密切相关。通常情况下, 对纳米晶体进行后处理可以有效地延长慢衰减时间, 这一现象表明缺陷得到了有效的钝化。

对于准二维钙钛矿薄膜而言, 其物种 ($n = 1, 2, 3, \dots$) 的峰值在 TA 光谱中可以清晰地区分出来 (如图 4f 所示)。这一区分的依据在于, GSB 峰的峰值位置与稳态吸收光谱中的峰值是一致的。通常情况下, 在 TA 光谱中我们能够识别出多个峰值, 这表明准二维钙钛矿薄膜并非单相, 而是由不同 n 值的物种所组成的混合物。进一步地, 如果我们观察到 SE 主峰直接反映了稳态 PL 光谱中的最低带隙组分, 那么这可能意味着在这些材料中正在发生着光激发转移的过程。因此, TA 光谱不仅为我们提供了关于准二维钙钛矿中从小 n 相到大 n 相的级联能量转移过程的直观反映^[66], 而且还能揭示出混合系统中从准二维到三维相钙钛矿的能量转移机制^[67]。通过这些信息, 我们可以更深入地理解准二维钙钛矿薄膜的光电性质及其潜在的应用价值。

其他基于频率的瞬态表征测量方法, 例如太赫兹光电导光谱 (THz), 同样能够在亚飞秒的时间尺度上精准监测电荷载流子的复合过程。这种高精度的监测

为我们提供了电荷载流子行为的深入理解。除此之外，光诱导时间分辨微波电导率（TRMC）技术可以作为一种有效的补充手段，用于探测电荷载流子的寿命，从而进一步揭示其在材料中的存活时间和行为模式。尽管这些研究方法背后有着坚实的理论基础，但时间延迟收集场的引入，为我们提供了一种新的视角。其主要目的在于识别激发脉冲后的载流子动态过程，通过这一技术，我们可以更为详细地了解辐射和非辐射复合的基本信息。这些信息对于优化材料性能、提升光电转换效率等方面具有至关重要的指导意义。

4. 结论与展望

本文系统梳理了发光材料中非辐射跃迁的理论基础及研究进展，重点解析了非辐射跃迁的微观机制、主要路径及其表征方法。从理论角度，Marcus-Levich-Jortner 模型为量化非辐射跃迁速率提供了有效工具，揭示了能隙定律、电子-振动耦合强度及环境因素对非辐射跃迁的调控作用。在实际材料中，非辐射跃迁可以通过陷阱辅助复合、界面诱导复合和俄歇复合等多种途径发生。各种先进的表征技术为理解这些过程提供了有力工具，特别是瞬态光谱方法在揭示载流子动力学方面发挥了重要作用。

然而，非辐射跃迁研究仍面临诸多挑战与机遇。首先，需要发展更精确的理论模型来描述复杂体系中的非辐射过程，特别是考虑多组分效应和量子效应的影响。其次，发展原位、超快时间分辨的表征手段，实现对非辐射跃迁的直接观测仍然十分重要。此外，将人工智能等新兴技术应用于非辐射跃迁研究，有望带来新的突破。最终目标是通过深入理解非辐射跃迁机理，为开发高性能发光材料提供理论指导和实验依据。

参考文献:

1. Lewis, G.N. and M. Calvin, The Color of Organic Substances. *Chem. Rev.*, **1939**, 25(2), 273.
2. Chen, P.Y. and T.J. Meyer, Medium Effects on Charge Transfer in Metal Complexes. *Chem. Rev.*, **1998**, 98(4), 1439.
3. Benduhn, J., et al., Intrinsic Non-radiative Voltage Losses in Fullerene-based Organic Solar Cells. *Nat. Energy*, **2017**, 2(6), 17053.
4. Azzouzi, M., et al., Nonradiative Energy Losses in Bulk-Heterojunction Organic

Photovoltaics. *Phys. Rev. X*, **2018**, *8*(3), 031055.

5. Rau, U., Reciprocity Relation between Photovoltaic Quantum Efficiency and Electroluminescent Emission of Solar Cells. *PhRvB*, **2007**, *76*(8), 085303.

6. Wehrenfennig, C., et al., Charge-carrier Dynamics in Vapour-Deposited Films of the Organolead Halide Perovskite $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$. *Energy Environ. Sci.*, **2014**, *7*(7), 2269.

7. Beattie, A.R. and P.T. Landsberg, Auger Effect in Semiconductors. *Proc. R. Soc. Lond. A*, **1959**, *249*(1256), 16.

8. Wehrenfennig, C., et al., High Charge Carrier Mobilities and Lifetimes in Organolead Trihalide Perovskites. *Adv. Mater.*, **2014**, *26*(10), 1584.

9. Johnston, M.B. and L.M. Herz, Hybrid Perovskites for Photovoltaics: Charge-Carrier Recombination, Diffusion, and Radiative Efficiencies. *Acc. Chem. Res.*, **2016**, *49*(1), 146.

10. de Quilletes, D.W., et al., Impact of Microstructure on Local Carrier Lifetime in Perovskite Solar Cells. *Science*, **2015**, *348*(6235), 683.

11. Stranks, S.D., et al., Electron-Hole Diffusion Lengths Exceeding 1 Micrometer in an Organometal Trihalide Perovskite Absorber. *Science*, **2013**, *342*(6156), 341.

12. Nie, W., et al., High-efficiency Solution-processed Perovskite Solar Cells with Millimeter-scale Grains. *Science*, **2015**, *347*(6221), 522.

13. Shi, D., et al., Low Trap-state Density and Long Carrier Diffusion in Organolead Trihalide Perovskite Single Crystals. *Science*, **2015**, *347*(6221), 519.

14. Zhou, H., et al., Interface Engineering of Highly Efficient Perovskite Solar Cells. *Science*, **2014**, *345*(6196), 542.

15. Saba, M., et al., Correlated Electron–Hole Plasma in Organometal Perovskites. *Nat. Commun.*, **2014**, *5*(1), 5049.

16. Yamada, Y., et al., Photocarrier Recombination Dynamics in Perovskite $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ for Solar Cell Applications. *J. Am. Chem. Soc.*, **2014**, *136*(33), 11610.

17. Tan, Z.-K., et al., Bright Light-Emitting Diodes based on Organometal Halide Perovskite. *Nat. Nanotechnol.*, **2014**, *9*(9), 687.

18. Wetzelaer, G.-J.A.H., et al., Trap-Assisted Non-Radiative Recombination in

- Organic–Inorganic Perovskite Solar Cells. *Adv. Mater.*, **2015**, *27(11)*, 1837.
19. Stranks, S.D., et al., Recombination Kinetics in Organic-Inorganic Perovskites: Excitons, Free Charge, and Subgap States. *Phys. Rev. Appl.*, **2014**, *2(3)*, 034007.
 20. Abdi-Jalebi, M., et al., Maximizing and Stabilizing Luminescence from Halide Perovskites with Potassium Passivation. *Nature*, **2018**, *555(7697)*, 497.
 21. Wright, A.D., et al., Electron–Phonon Coupling in Hybrid Lead Halide Perovskites. *Nat. Commun.*, **2016**, *7(1)*, 11755.
 22. Ran, C., et al., Defects in Metal Triiodide Perovskite Materials Towards High-Performance Solar Cells: origin, impact, characterization, and engineering. *Chem. Soc. Rev.*, **2018**, *47(12)*, 4581.
 23. Hill, A.H., et al., Perovskite Carrier Transport: Disentangling the Impacts of Effective Mass and Scattering Time Through Microscopic Optical Detection. *J. Phys. Chem. Lett.*, **2018**, *9(11)*, 2808.
 24. Aydin, E., et al., Defect and Contact Passivation for Perovskite Solar Cells. *Adv. Mater.*, **2019**, *31(25)*, 1900428.
 25. Jones, T.W., et al., Lattice strain causes non-radiative losses in halide perovskites. *Energy Environ. Sci.*, **2019**, *12(2)*, 596.
 26. Li, L., et al., The Additive Coordination Effect on Hybrids Perovskite Crystallization and High-Performance Solar Cell. *Adv. Mater.*, **2016**, *28(44)*, 9862.
 27. Chen, B., et al., Imperfections and their Passivation in Halide Perovskite Solar Cells. *Chem. Soc. Rev.*, **2019**, *48(14)*, 3842.
 28. Zheng, X., et al., Defect Passivation in Hybrid Perovskite Solar Cells using Quaternary Ammonium Halide Anions and Cations. *Nat. Energy*, **2017**, *2(7)*, 17102.
 29. Yin, W.-J., et al., Unusual Defect Physics in CH₃NH₃PbI₃ Perovskite Solar Cell Absorber. *Appl. Phys. Lett.*, **2014**, *104(6)*, 063903.
 30. Solanki, A., et al., Cation Influence on Carrier Dynamics in Perovskite Solar Cells. *Nano Energy*, **2019**, *58*, 604.
 31. Ball, J.M. and A. Petrozza, Defects in Perovskite-Halides and their Effects in Solar Cells. *Nat. Energy*, **2016**, *1(11)*, 16149.
 32. De Wolf, S., et al., Organometallic Halide Perovskites: Sharp Optical Absorption

Edge and Its Relation to Photovoltaic Performance. *J. Phys. Chem. Lett.*, **2014**, *5(6)*, 1035.

33. Oga, H., et al., Improved Understanding of the Electronic and Energetic Landscapes of Perovskite Solar Cells: High Local Charge Carrier Mobility, Reduced Recombination, and Extremely Shallow Traps. *J. Am. Chem. Soc.*, **2014**, *136(39)*, 13818.

34. Wu, X., et al., Trap States in Lead Iodide Perovskites. *J. Am. Chem. Soc.*, **2015**, *137(5)*, 2089.

35. Milot, R.L., et al., Temperature-Dependent Charge-Carrier Dynamics in CH₃NH₃PbI₃ Perovskite Thin Films. *Adv. Funct. Mater.*, **2015**, *25(39)*, 6218.

36. Xing, G., et al., Low-Temperature Solution-Processed Wavelength-Tunable Perovskites for Lasing. *Nat. Mater.*, **2014**, *13(5)*, 476.

37. Manser, J.S. and P.V. Kamat, Band Filling with Free Charge Carriers in Organometal Halide Perovskites. *Nat. Photonics*, **2014**, *8(9)*, 737.

38. Guo, Z., et al., Spatial and Temporal Imaging of Long-range Charge Transport in Perovskite Thin Films by Ultrafast Microscopy. *Nat. Commun.*, **2015**, *6(1)*, 7471.

39. Herz, L.M., et al., Time-Dependent Energy Transfer Rates in a Conjugated Polymer Guest-host System. *PhRvB*, **2004**, *70(16)*, 165207.

40. Luo, D., et al., Minimizing Non-radiative Recombination Losses in Perovskite Solar Cells. *Nat. Rev. Mater.*, **2019**, *5(1)*, 44.

41. Stolterfoht, M., et al., The Impact of Energy Alignment and Interfacial Recombination on the Internal and External Open-circuit Voltage of Perovskite Solar Cells. *Energy Environ. Sci.*, **2019**, *12(9)*, 2778.

42. Jiang, Q., et al., Surface Passivation of Perovskite Film for Efficient Solar Cells. *Nat. Photonics*, **2019**, *13(7)*, 460.

43. Beattie, A.R., et al., Auger Effect in Semiconductors. *Proc. R. Soc. Lond. A*, **1997**, *249(1256)*, 16.

44. Haug, A., Auger Recombination in Direct-gap Semiconductors: Band-structure Effects. *J. Phys. C: Solid State Phys.*, **1983**, *16(21)*, 4159.

45. Takeshima, M., Unified Theory of the Impurity and Phonon Scattering Effects on

- Auger Recombination in semiconductors. *PhRvB*, **1982**, 25(8), 5390.
46. Even, J., et al., Solid-State Physics Perspective on Hybrid Perovskite Semiconductors. *J. Phys. Chem. C*, **2015**, 119(19), 10161.
47. Pietryga, J.M., et al., Evidence for Barrierless Auger Recombination in PbSe Nanocrystals: A Pressure-Dependent Study of Transient Optical Absorption. *Phys. Rev. Lett.*, **2008**, 101(21), 217401.
48. Kobayashi, Y. and N. Tamai, Size-Dependent Multiexciton Spectroscopy and Moderate Temperature Dependence of Biexciton Auger Recombination in Colloidal CdTe Quantum Dots. *J. Phys. Chem. C*, **2010**, 114, 17550.
49. Hyeon-Deuk, K., et al., Evidence of Phonon-Assisted Auger Recombination and Multiple Exciton Generation in Semiconductor Quantum Dots Revealed by Temperature-Dependent Phonon Dynamics. *J. Phys. Chem. Lett.*, **2014**, 5(1), 99.
50. Pandey, A. and P. Guyot-Sionnest, Multicarrier recombination in colloidal quantum dots. *J. Chem. Phys.*, **2007**, 127(11), 111104.
51. Lochmann, W., Scattering mechanisms in phonon-assisted Auger recombination. *Phys. Stat. Sol. (A)*, **1977**, 42(1), 181.
52. Kobayashi, Y., et al., Effect of Surface Defects on Auger Recombination in Colloidal CdS Quantum Dots. *J. Phys. Chem. Lett.*, **2011**, 2(9), 1051.
53. Jiang, Z.-J. and D.F. Kelley, Surface Charge and Piezoelectric Fields Control Auger Recombination in Semiconductor Nanocrystals. *Nano Lett.*, **2011**, 11(10), 4067.
54. Liu, M., et al., Suppression of Temperature Quenching in Perovskite Nanocrystals for Efficient and Thermally Stable Light-Emitting Diodes. *Nat. Photonics*, **2021**, 15(5), 379.
55. Droseros, N., et al., Photophysics of Methylammonium Lead Tribromide Perovskite: Free Carriers, Excitons, and Sub-Bandgap States. *Adv. Energy Mater.*, **2020**, 10(13), 1903258.
56. Trimpl, M.J., et al., Charge-Carrier Trapping and Radiative Recombination in Metal Halide Perovskite Semiconductors. *Adv. Funct. Mater.*, **2020**, 30(42), 2004312.
57. McCoy, D.E., et al., Structural Absorption by Barbule Microstructures of Super

- Black Bird of Paradise Feathers. *Nat. Commun.*, **2018**, *9(1)*, 1.
58. Droseros, N., et al., Origin of the Enhanced Photoluminescence Quantum Yield in MAPbBr₃ Perovskite with Reduced Crystal Size. *ACS Energy Lett.*, **2018**, *3(6)*, 1458.
59. Oh, J.-M., et al., U1 snRNP Regulates Cancer Cell Migration and Invasion in Vitro. *Nat. Commun.*, **2020**, *11(1)*, 1.
60. Liu, A., et al., Electroluminescence Principle and Performance Improvement of Metal Halide Perovskite Light-Emitting Diodes. *Adv. Opt. Mater.*, **2021**, *9(18)*, 2002167.
61. Liu, Z., et al., Perovskite Light-Emitting Diodes with EQE Exceeding 28% through a Synergetic Dual-Additive Strategy for Defect Passivation and Nanostructure Regulation. *Adv. Mater.*, **2021**, *33(43)*, 2103268.
62. Tong, Y., et al., Highly Luminescent Cesium Lead Halide Perovskite Nanocrystals with Tunable Composition and Thickness by Ultrasonication. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2016**, *55(44)*, 13887.
63. Zhao, B., et al., High-Efficiency Perovskite–Polymer bulk Heterostructure Light-Emitting Diodes. *Nat. Photonics*, **2018**, *12(12)*, 783.
64. Klimov, V.I., Spectral and Dynamical Properties of Multiexcitons in Semiconductor Nanocrystals. *Annu. Rev. Phys. Chem.*, **2007**, *58*, 635.
65. Yang, B. and K. Han, Charge-Carrier Dynamics of Lead-Free Halide Perovskite Nanocrystals. *Acc. Chem. Res.*, **2019**, *52(11)*, 3188.
66. Jiang, Y., et al., Spectra Stable Blue Perovskite Light-Emitting Diodes. *Nat. Commun.*, **2019**, *10(1)*, 1868.
67. Zhang, F., et al., Efficient Blue Perovskite Light-Emitting Diodes Boosted by 2D/3D Energy Cascade Channels. *Adv. Funct. Mater.*, **2020**, *30(27)*, 2001732.

致谢:

感谢分析测试中心丁丽萍老师对稿件的多次审读和编辑加工!