

文章编号: 1000-7032(2024)10-1647-09

Mn²⁺ 掺杂准二维钙钛矿的制备及发光性能调控

朱珂欣¹, 李 靖¹, 陈旖勃², 庞 起^{1*}

(1. 广西大学 化学化工学院, 广西南宁 530004;

2. 广州大学 化学化工学院, 清洁能源与材料研究所, 广东广州 510006)

摘要: 准二维(Q-2D)卤化铅钙钛矿由于兼具二维(2D)钙钛矿的高稳定性和三维(3D)钙钛矿的高光吸收效率引起了人们的广泛关注。然而, Q-2D卤化铅钙钛矿发光效率通常较低且具有铅毒性。本文使用简单的室温反溶剂法制备了Mn²⁺掺杂Q-2D卤化铅钙钛矿材料PEA₂MAPb₂Br₇:Mn(PEA: 苯乙胺; MA: 甲胺)。在365 nm紫外光激发下, Mn²⁺掺杂Q-2D钙钛矿呈现明亮的橙色发射。发光光谱展现了弱的激子发光峰和位于610 nm的强橙色发射光, 归属于Mn²⁺的特征发射峰。光致发光量子产率(PLQY)从Mn²⁺掺杂前的1.49%提高到50.25%, 提高的原因是Mn²⁺掺杂抑制了3D钙钛矿的生长, 从而提高了2D相比比例; 由于2D结构具有显著的量子限域效应, 导致电子态和空穴态的能级密度增加, 从而有效提高了宿主和Mn²⁺之间的能量传输效率。本工作探索了离子掺杂调控Q-2D物相结构及能量传递策略, 为波长可调、高发光效率的卤化物钙钛矿研究提供了借鉴。

关键词: 准二维钙钛矿; Mn²⁺ 掺杂; 发光性能

中图分类号: O482.31; TQ460.1

文献标识码: A

DOI: 10.37188/CJL.20240163

Preparation and Photoluminescence Performance Modulation of Mn²⁺ Doped Quasi-2D Perovskite

ZHU Kexin¹, LI Jing¹, CHEN Yibo², PANG Qi^{1*}

(1. School of Chemistry and Chemical Engineering, Guangxi University, Nanning 530004, China;

2. School of Chemistry and Chemical Engineering/Institute of Clean Energy and Materials, Guangzhou University, Guangzhou 510006, China)

* Corresponding Author, E-mail: qipang@gxu.edu.cn

Abstract: Quasi two-dimensional (Q-2D) lead halide perovskites have attracted much attention due to the high stability of two-dimensional (2D) perovskites and the high light absorption efficiency of three-dimensional (3D) perovskites. However, the luminescent efficiency of Q-2D lead halide perovskite is usually low and has the issue of lead toxicity. Herein, Mn²⁺ doped Q-2D lead halide perovskites PEA₂MAPb₂Br₇:Mn (PEA: phenylethylamine; MA: methylamine) were prepared by using a facile antisolvent method at room-temperature. Mn²⁺ doped Q-2D perovskites show bright orange emission under 365 nm light excitation. The emission spectra show several weak excitonic emission peaks and a strong band emission centered at 610 nm which is attributed to characteristic emission peaks of Mn²⁺. The photoluminescence quantum yield (PLQY) of Mn²⁺ doped Q-2D lead halide perovskites increases to 50.25% compared to the pristine sample with 1.49%. The reason is that Mn²⁺ doping reduces the 3D phase ratio in Q-2D perovskite and increases the 2D phase ratio. Due to the significant quantum confinement effect of the 2D phase, the energy transfer efficiency between the host and dopant ions is effectively improved. This work explores the strategy of ion doping to regulate the phase structure of Q-2D and energy transfer from host to dopant, which improves the luminescence efficiency with tunable luminescence wavelength. It provides insights for the development of perovskite halides with tunable wavelengths and high luminescence efficiency.

收稿日期: 2024-07-02; 修订日期: 2024-07-15

基金项目: 国家自然科学基金(22365005); 中央引导地方科技发展资金项目(桂科ZY23055001); 广州市科技计划项目(2023A03J0076)

Supported by National Natural Science Foundation of China (22365005); The Central Guidance on Local Science (Gui Ke ZY23055001); Guangzhou STP Project (2023A03J0076)

Key words: quasi-2D perovskite; Mn^{2+} doping; photoluminescence properties

1 引 言

准二维(Q-2D)有机-无机卤化铅钙钛矿由于其独特的可调带隙、窄带发射、良好稳定性等性质引起了人们的广泛关注^[1]。Q-2D有机-无机卤化铅钙钛矿的通式是： $L_2A_{n-1}Pb_nX_{3n+1}$ ($1 < n < \infty$)，其中， L 是一价有机间隔阳离子，一般为长链有机胺阳离子(RNH_2^+)，如苯乙基胺(PEA⁺)、正丁胺(BA⁺)； A 为正一价阳离子(如Cs⁺、MA⁺、FA⁺)； X 为负一价卤素阴离子(如Cl⁻、Br⁻、I⁻)； n 为钙钛矿无机层的数目。与三维(3D)钙钛矿材料相比，Q-2D钙钛矿具有更好的环境稳定性、更大的激子结合能和天然的量子阱结构；而与二维(2D)钙钛矿相比，Q-2D钙钛矿具有更高的光吸收效率，这是因为其具有多重量子阱结构，为电荷从小 n 相转移到大 n 相提供了有效的能量通道，减少了能量损失，从而使相应的光电器件具有更高的效率^[2-5]。因此，Q-2D钙钛矿同时具有2D钙钛矿的强稳定性和3D钙钛矿的高光吸收效率的优势，是钙钛矿光电转换器件发展的新趋势。

然而，Q-2D卤化铅钙钛矿中长链有机间隔阳离子之间的钙钛矿层数通常不是单一的，这会造成发光效率较低。此外，准二维钙钛矿晶粒尺寸减小，会导致其表面缺陷增多，增加非辐射复合几率。同时，Q-2D卤化铅钙钛矿中所具有的铅毒性会对人体和生态环境造成伤害^[6]。离子掺杂是调节钙钛矿光电性质的有效手段，Liu等^[7]使用锌离子合金化Q-2D钙钛矿制备具有红色发光的钙钛矿薄膜 $PEA_2(Cs_{0.3}MA_{0.7})_2(Pb_{1-x}Zn_x)_3I_{10}$ ，其光致发光量子效率(PLQY)约45.2%。谢光耀等^[8]使用锆引入Q-2D钙钛矿 $PEA_2(FA_{0.84}Cs_{0.16}PbBr_3)_{n-1}PbBr_4$ 进行合金化，其PLQY可以达到60%。但由于锌和锆在空气中很容易被水解或氧化，导致这些材料的稳定性较差。在众多选项中， Mn^{2+} 掺杂半导体纳米材料的独特光学和磁光特性受到了人们的广泛关注。它不仅能够有效钝化钙钛矿材料表面的缺陷，提升PLQY，此外， Mn^{2+} 的引入还能带来新的发光特性，为调控卤化物钙钛矿的发光颜色提供更多可能性^[9-14]。Biswas等^[15]制备了 Mn^{2+} 掺杂2D钙钛矿 $(C_4H_9NH_3)_2PbBr_4$ ，其表现出较高的稳定性。Haris等^[16]报道的 Mn^{2+} 掺杂2D钙钛矿乙二胺溴化铅，显示出位于670 nm的 Mn^{2+} 发射峰。Sun等^[17]

通过热注射在140 °C下成功合成了稳定的掺 Mn^{2+} 离子的2D钙钛矿。Xia等^[18]通过引入 Mn^{2+} 到2D($C_6H_{18}N_2O_2$) $PbBr_4$ 钙钛矿中，获得了宽带暖白光。目前报道的掺杂 Mn^{2+} 的2D钙钛矿已经取得了一些进展，但是它们中一部分合成条件较为苛刻，有些报道的发光效率仍然需要进一步提高。同时由于 Mn^{2+} 掺杂Q-2D钙钛矿还鲜有报道， Mn^{2+} 掺杂Q-2D钙钛矿的发光性能以及发光机理仍然需要继续探索。

在本工作中，我们使用反溶剂法制备了一系列 Mn^{2+} 掺杂Q-2D钙钛矿粉末 $(PEA)_2MAPb_2Br_7:Mn$ ，探讨掺杂不同含量的 Mn^{2+} 后Q-2D钙钛矿 $(PEA)_2MAPb_2Br_7$ 的物相结构和光学性能变化。结构分析表明， Mn^{2+} 成功掺杂进Q-2D钙钛矿中；光谱学表明，掺杂后的Q-2D钙钛矿在365 nm光激发下呈现多个 n 相的激子发射和位于610 nm的 Mn^{2+} 离子的橙色发射，PLQY从1.49%提升到50.25%。文章进一步讨论了Q-2D钙钛矿的发光机理，探讨了发光效率提高的原因。该方法为提高Q-2D钙钛矿的发光效率和发光颜色调控提供了新思路。

2 实 验

2.1 材 料

溴化铅、溴化锰、N,N-二甲基甲酰胺、 β -苯乙胺(AR,上海麦克林生化科技有限公司)；氢溴酸(AR,美国Sigma-Aldrich公司)；乙醚、甲苯(AR,成都市科隆化学品有限公司)。其他所用试剂均为商业购买，不需要进行纯化即可直接使用。

2.2 样品制备

(1)苯乙基溴化胺(PEABr)粉末制备：

将苯乙胺(PEA)与氢溴酸(HBr)按照量比为1:1.2在圆底烧瓶中均匀混合，在0 °C下反应15 min。之后将圆底烧瓶放入油浴中加热至70 °C保温10 h，期间溶液中会有淡黄色沉淀物生成。将淡黄色沉淀物用乙醚洗涤数次，除去残留的酸和杂质，得到白色粉末。将粉末放入真空干燥箱中，在60 °C下干燥12 h，得到PEABr粉末。

(2) $(PEA)_2MAPb_2Br_7:Mn$ 钙钛矿材料前驱体溶液制备：

将PEABr、 $PbBr_2$ 、 $MnBr_2$ 和MABr按照2:2(1-x):2x:1的比例溶解于N,N-二甲基甲酰胺(DMF)

溶剂中,得到一系列不同 Mn^{2+} 离子含量的前驱体溶液。其中, x 是 Mn^{2+} 离子的含量 ($\text{Mn}/(\text{Mn}+\text{Pb})$ 的量比), 为 0%、20%、40%、60%、80%、90%, ($1-x$) 是 Pb^{2+} 离子的含量 ($\text{Pb}/(\text{Mn}+\text{Pb})$ 的量比), 为 100%、80%、60%、40%、20%、10%。

(3) Q-2D 钙钛矿合成:

取 1.0 mL 上述前驱体溶液快速滴入 10.0 mL 甲苯中,离心(5 000 r/min, 5 min)两次后在 65 °C 下真空干燥过夜,获得一系列不同 Mn^{2+} 离子含量的 Q-2D 钙钛矿。下文将采用投料比来表示不同量 Mn^{2+} 掺杂 Q-2D 钙钛矿样品,记为 $(\text{PEA})_2\text{MAPb}_2\text{Br}_7$ (Mn^{2+} 的含量为 0%) 和 $(\text{PEA})_2\text{MAPb}_2\text{Br}_7:x\% \text{Mn}$ ($x\%$ 为 Mn^{2+} 离子掺杂的含量,即 $x\%=20\%, 40\%, 60\%, 80\%, 90\%$)。

2.3 仪器表征

使用 X 射线粉末衍射 (XRD, SmartLab3KW 型,日本理学公司)、扫描电子显微镜 (SEM, TESCAN MIRA LMS 型扫描电子显微镜,捷克 TESCAN 公司)、X 射线光电子能谱 (XPS, Escalab 250Xi 光电子能谱仪,美国赛默飞世尔科技公司)、电感耦合等离子体质谱 (ICP, ICPOES 730, 安捷伦科技有限公司)、电子顺磁共振 (EPR, A300-10/12 电子顺磁共振仪,德国布鲁克公司) 对材料的结构和化学组成进行表征分析。采用紫外-可见吸收光谱 (UV-vis, UV-5500PC, 上海元析仪器有限公司)、荧光发射光谱 (PL) (使用英国爱丁堡仪器公司生产的 FLS1000 荧光光谱仪测试)、PLQY、时间分辨发射光谱 (TRPL)、温度依赖性荧光光谱,对材料的发光性质进行表征。

3 结果与讨论

3.1 Q-2D 钙钛矿结构及形貌分析

对试样 Q-2D 钙钛矿 $(\text{PEA})_2\text{MAPb}_2\text{Br}_7$ 和 Mn^{2+} 掺杂钙钛矿样品 $(\text{PEA})_2\text{MAPb}_2\text{Br}_7:x\% \text{Mn}$ 均是通过室温反溶剂法合成。实验流程如图 1(a) 所示,将 PEABr 、 PbBr_2 、 MnBr_2 、 MABr 溶解在 DMF 溶剂中充分搅拌至澄清透明形成的前驱体溶液,取 1.0 mL 前驱体溶液滴入 10.0 mL 甲苯中,有沉淀析出,该沉淀洗涤干燥后得到 Q-2D 钙钛矿 $(\text{PEA})_2\text{MAPb}_2\text{Br}_7$ 和 Mn^{2+} 掺杂钙钛矿样品 $(\text{PEA})_2\text{MAPb}_2\text{Br}_7:x\% \text{Mn}$ 。图 1(b) 是样品 $(\text{PEA})_2\text{MAPb}_2\text{Br}_7:x\% \text{Mn}$ 的结构示意图。 $(\text{PEA})_2\text{MAPb}_2\text{Br}_7:x\% \text{Mn}$ 中 $[\text{PbBr}_6]^{4-}$ 和 $[\text{MnBr}_6]^{4-}$ 八面体单元形成无机层, MA^+ 阳离子填充在这些正八面体单元堆叠而成的空隙中。之后有机阳离

子 PEA^+ 的末端胺插入到无机层之间,从而产生交替堆叠的有机层和无机层的结构。

图 1(c) 所示为样品 $(\text{PEA})_2\text{MAPb}_2\text{Br}_7:x\% \text{Mn}$ 的 XRD 图谱。对于未掺杂 Mn^{2+} 离子的 $(\text{PEA})_2\text{MAPb}_2\text{Br}_7$ 样品, XRD 谱图中展示的衍射峰 5.15°、10.42°、15.76°、21.04°、26.56°、32.06°、36.99° 分别对应着 2D 钙钛矿 $(\text{PEA})_2\text{PbBr}_4$ 的 (002)、(004)、(006)、(008)、(010) 和 (012) 晶面 (标记为 ●), 14.78°、21.56°、30.05°、33.66°、37.58°、42.99° 处的衍射峰对应着 3D 钙钛矿 MAPbBr_3 的立方结构的 (001)、(110)、(002)、(210)、(211) 和 (220) 晶格面 (标记为 ▲), 这与之前的研究报道一致^[19-21]。在 Q-2D 钙钛矿中存在多个 n 相, 其中可能包括 $n = 1, 2$ 或 $n \geq 3$ 相^[22]。所以 $n = 2$ 的 $(\text{PEA})_2\text{MAPb}_2\text{Br}_7$ 样品是以 2D/3D 混合相存在。由 XRD 可知, 当 Mn^{2+} 离子掺入量较小时, XRD 谱图显示 Q-2D 钙钛矿样品中仍然存在 3D 的立方相结构; 随着 Mn^{2+} 离子掺杂量增大, 3D 钙钛矿 MAPbBr_3 的晶面特征逐渐消失, 只留下 2D 特征衍射峰。这种转变可以归结为离子半径较小的 Mn^{2+} (67 pm) 替代半径较大的 Pb^{2+} (119 pm)^[23-24], 形成了 $[\text{MnBr}_6]^{4-}$ 和 $[\text{PbBr}_6]^{4-}$ 交替出现的八面体结构无机框架层。由于 Mn^{2+} 离子半径较小, 导致 MA^+ 阳离子无法填充在由 $[\text{MnBr}_6]^{4-}$ 正八面体单元堆叠而成的空隙, 从而减低了混合相中 3D 比例, 提高了 2D 比例^[25]。XRD 的放大图谱显示, 随着 Mn^{2+} 掺杂, 衍射峰向大角度偏移。这是晶格收缩导致晶面间距减小, 衍射角度随之增大。当 Mn^{2+} 掺杂浓度再升高, 衍射角度又减小的原因可能是随着 Mn^{2+} 的增加, 晶体畸变加大, 晶格畸变可能影响晶格振动模式从而改变声子的传播特性, 引起衰变动力学作用减小^[17]。

图 1(d) 是 $(\text{PEA})_2\text{MAPb}_2\text{Br}_7:80\% \text{Mn}$ 样品在室温下的 EPR 谱图。图中显示了由 Mn^{2+} 离子未配对的 $3d^5$ 电子的自旋 ($S = 5/2$) 和核自旋 ($I = 5/2$) 引起的 6 倍超精细分裂结构。由实验测得 $G = 2.001$, 这与之前的报道相似^[26], 证实 Mn^{2+} 被成功掺杂到准二维钙钛矿晶格中, 并且不存在较强的 Mn-Mn 相互作用。

图 S1 (a) ~ (b) 是 $(\text{PEA})_2\text{MAPb}_2\text{Br}_7:80\% \text{Mn}$ 钙钛矿的 SEM 图像。由图中可见 $(\text{PEA})_2\text{MAPb}_2\text{Br}_7:80\% \text{Mn}$ 由片状堆积而成, 尺寸约为 2.0 μm 左右。说明掺杂较多的 Mn^{2+} 使得 Q-2D 钙钛矿形貌更趋近于 2D 钙钛矿结构, 结果与 XRD 一致^[27-28]。采用 EDS 谱测定其中的元素组成, 如图 S1 (c) ~ (f) 所

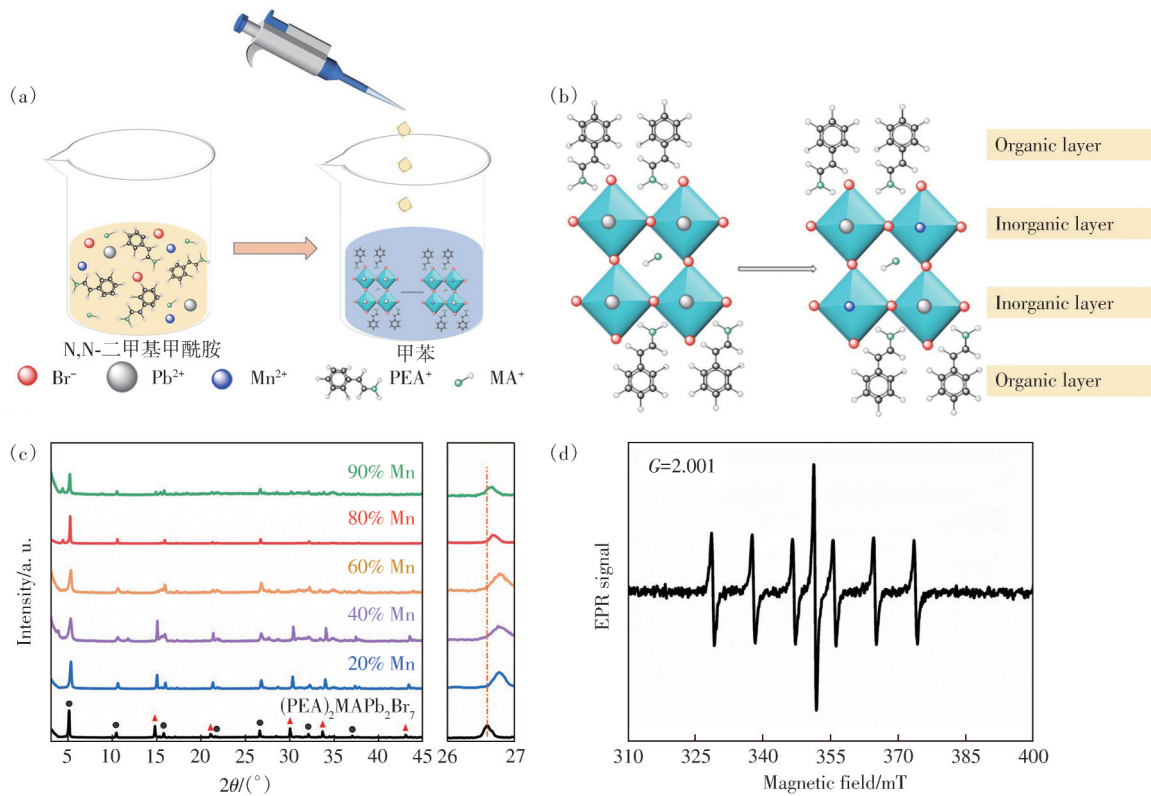


图 1 $(\text{PEA})_2\text{MAPb}_2\text{Br}_7:x\% \text{Mn}$ 的流程示意图(a)、结构示意图(b)、XRD 谱图(c);(d) $(\text{PEA})_2\text{MAPb}_2\text{Br}_7:80\% \text{Mn}$ 的 EPR 图谱
Fig 1 Process diagram (a), Structural diagram (b), XRD spectra (c) of $(\text{PEA})_2\text{MAPb}_2\text{Br}_7:x\% \text{Mn}$. (d) EPR spectra of $(\text{PEA})_2\text{MAPb}_2\text{Br}_7:80\% \text{Mn}$

示。EDS-mapping 显示了 Pb、N、Mn 和 Br 元素,证实了这些元素均匀地分布在样品中。使用 ICP-OES 测定了 $(\text{PEA})_2\text{MAPb}_2\text{Br}_7:80\% \text{Mn}$ 钙钛矿中 Pb^{2+} 和 Mn^{2+} 的实际掺杂含量,结果如表 S1 所示。ICP-OES 结果表明,掺杂量为 80% Mn^{2+} 的 $(\text{PEA})_2\text{MAPb}_2\text{Br}_7$ 钙钛矿中, Mn^{2+} 的实际含量 ($\text{Mn}/(\text{Pb}+\text{Mn})$) 为 77.6%。然而,ICP-OES 测试无法表明 Mn^{2+} 离子是否存在于晶格内部。由于 EPR 显示出

Mn^{2+} 的精细六重分裂峰,说明 Q-2D 钙钛矿晶格中 Mn^{2+} 离子含量较少。综上所述,部分 Mn^{2+} 离子掺杂进入晶格,部分 Mn^{2+} 离子吸附在 Q-2D 钙钛矿表面,所以没有出现较强的 Mn-Mn 相互作用。

通过 XPS 进一步研究了 Mn^{2+} 掺杂前后 $(\text{PEA})_2\text{MAPb}_2\text{Br}_7$ 的化学成分和电子特性(图 2)。由图 2(a) 观察到两个样品均出现 Pb、Br、C、O、N 元素相关的特征峰,并在 $(\text{PEA})_2\text{MAPb}_2\text{Br}_7:80\% \text{Mn}$ 样

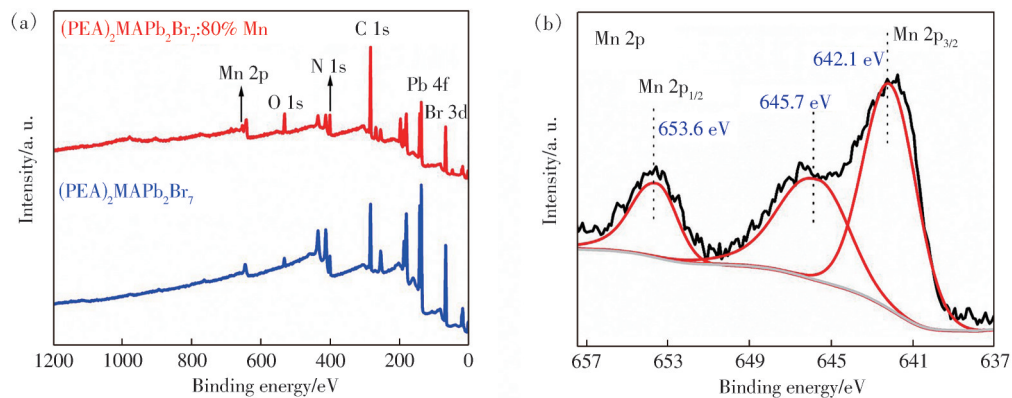


图 2 (a) $(\text{PEA})_2\text{MAPb}_2\text{Br}_7$ 和 $(\text{PEA})_2\text{MAPb}_2\text{Br}_7:80\% \text{Mn}$ 的全谱图;(b) $(\text{PEA})_2\text{MAPb}_2\text{Br}_7:80\% \text{Mn}$ 样品中 Mn 的高分辨 XPS 谱图

Fig. 2 (a) Survey spectrum of $(\text{PEA})_2\text{MAPb}_2\text{Br}_7$ 和 $(\text{PEA})_2\text{MAPb}_2\text{Br}_7:80\% \text{Mn}$. (b) High-resolution XPS spectra of Mn in the $(\text{PEA})_2\text{MAPb}_2\text{Br}_7:80\% \text{Mn}$

品中还观察到 Mn 的特征峰。图 2 (b) 给出了 $(PEA)_2MAPb_2Br_7:80\% Mn$ 中 Mn 的高分辨 XPS 谱图, 位于 653.6 eV 和 642.1 eV 的信号峰分别归属于 Mn 2p 的 Mn 2p_{1/2} 和 Mn 2p_{3/2}, 证实了 Mn—Br 键的存在^[29]。图 S2 (a) 是 $(PEA)_2MAPb_2Br_7$ 和 $(PEA)_2MAPb_2Br_7:80\% Mn$ 的 Pb 的高分辨 XPS 图谱, 未掺杂样品 XPS 谱图中位于 143.3 eV 和 138.6 eV 的两个信号峰分别属于 Pb 4f_{5/2} 和 Pb 4f_{7/2}。在掺杂样品中, 这两个峰均向低结合能方向移动了 0.4 eV, 分别达到了 143.0 eV 和 138.2 eV。图 S2 (b) 为掺杂前后样品的 Br 的高分辨 XPS 谱图, 未掺杂样品中位于 69.4 eV 和 68.4 eV 的两个信号峰分别属于 Br 3d 的 Br 3d_{3/2} 和 Br 3d_{5/2}。掺杂样品中, 这两个峰分别向低结合能方向移动了 0.3 eV 和 0.4 eV, 分别达到了 69.1 eV 和 68.0 eV。这是由于离子半径较小的 Mn^{2+} 取代 Pb^{2+} 离子

时, 发生晶格收缩, 这些离子周围的电子密度增大; 同时, Mn 的电负性小于 Pb 的电负性所导致的。

3.2 Q-2D 钙钛矿光学特性分析

图 3(a) 是掺杂不同比例 Mn^{2+} 的 Q-2D 钙钛矿的紫外-可见吸收光谱。从图中可见, 位于 401 nm 和 426 nm 处的激子吸收峰对应于 Q-2D 钙钛矿中 $n=1$ 和 $n=2$ 的相, 3D 钙钛矿 $MAPbBr_3$ 的带边吸收为 536 nm^[30]。 Mn^{2+} 掺杂前后均表现出相似的激子吸收峰, 说明 Mn^{2+} 离子的引入并未破坏 Q-2D 钙钛矿的结构。图 S3 是样品的漫反射光谱的 Tauc plot 图。由图中可见, 随着 Mn^{2+} 离子掺杂含量的提高, $(PEA)_2MAPb_2Br_7:x\% Mn$ 的带隙变宽, 吸收带边发生明显的蓝移。这是由于半径较小的 Mn^{2+} 取代 Pb^{2+} , 导致 $[PbBr_6]^{4-}$ 晶格收缩, 说明 Mn^{2+} 在 Q-2D 钙钛矿中实现了掺杂^[31]。

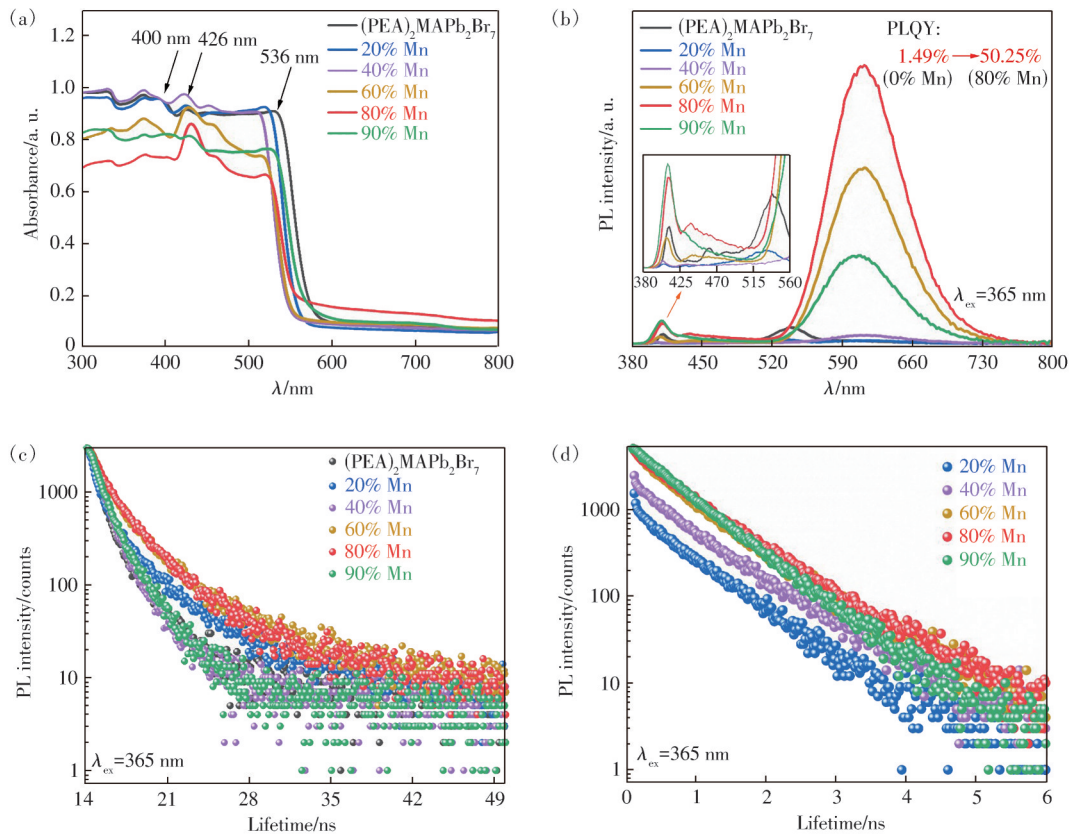


图 3 $(PEA)_2MAPb_2Br_7:x\% Mn$ 的紫外可见吸收光谱(a)、荧光发射光谱(b); $(PEA)_2MAPb_2Br_7:x\% Mn$ 在 365 nm 激发下在 410 nm(c)、610 nm(d) 发光峰的时间分辨荧光光谱

Fig. 3 UV-Vis absorption spectra (a), PL spectra (b) of $(PEA)_2MAPb_2Br_7:x\% Mn$. Time-resolved PL decay of $(PEA)_2MAPb_2Br_7:x\% Mn$ at 410 nm(c) and 610 nm(d) excited by 365 nm light

图 3(b) 是样品的荧光发射光谱。由图中可见, 对于没有 Mn^{2+} 掺杂的样品, 在 410 nm 和 436 nm 处的发射峰分别归属 Q-2D 钙钛矿中 $n=1$ 和 $n=2$ 的激子发射, 位于 460 nm 和 480 nm 处的发射峰可能属

于 Q-2D 钙钛矿中 $n \geq 3$ 的激子发射, 位于 540 nm 的发射峰属于 3D 钙钛矿 $MAPbBr_3$ 的带边发光。对于 Mn^{2+} 掺杂 $(PEA)_2MAPb_2Br_7$ 样品, 位于 610 nm 附近的发射峰属于 Mn^{2+} 的特征发射, 其来源于 Mn^{2+}

的 ${}^4T_1-{}^6A_1$ 跃迁发射^[32]。随着 Mn^{2+} 的增加,3D钙钛矿的带边发光和Q-2D钙钛矿中激子发射强度降低, $n=1$ 的2D钙钛矿的激子发射强度先降低后升高,而 Mn^{2+} 离子的发射峰先升高后降低。2D钙钛矿的激子发射峰降低以及 Mn^{2+} 离子的发射峰升高是由于 Mn^{2+} 离子掺杂后发生激子能量转移到 Mn^{2+} 离子的d-d跃迁中^[33]。当掺杂量增大时,2D钙钛矿的激子发射峰升高,这是由于随着 Mn^{2+} 离子掺杂,Q-2D钙钛矿中3D钙钛矿的比例降低,2D钙钛矿的比例增加,2D钙钛矿的激子发射峰强度随之提高。此外,我们测量了Q-2D钙钛矿 $(PEA)_2MAPb_2Br_7$ 在 Mn^{2+} 掺杂前后的PLQY,Q-2D钙钛矿掺杂前的PLQY为1.49%,掺杂后 $(PEA)_2MAPb_2Br_7:80\% Mn$ 的PLQY最高,等于50.25%。

我们还测试了样品在365 nm激发波长下,2D钙钛矿激子、3D钙钛矿激子以及 Mn^{2+} 发光峰的PL衰变光谱。2D钙钛矿激子和 Mn^{2+} 发光峰的时间分辨光谱如图3(c)~(d)所示,3D钙钛矿激子的时间分辨光谱如图S4所示。2D钙钛矿激子和3D钙

钛矿激子的荧光寿命曲线均采用双指数函数进行拟合,寿命的参数分布如表S2和表S3所示。随着 Mn^{2+} 掺杂量的提高,位于410 nm处的激子峰荧光寿命先减小后又升高,位于540 nm处的激子峰寿命一直减小,这些变化均与荧光发射光谱的变化相吻合。 Mn^{2+} 发射的荧光寿命曲线采用单指数函数进行拟合。其寿命由0.21 ms增至0.71 ms,这是由于 Mn^{2+} 离子掺杂浓度的增加, $Mn-Mn$ 相互作用降低了PL衰减动力学并延长了寿命,而 Mn^{2+} 离子较长的寿命是由 Mn^{2+} 的 ${}^4T_1-{}^6A_1$ 跃迁的禁阻性质以及相邻的 Mn^{2+} 离子之间共同作用导致的^[34]。

为了进一步探究 Mn^{2+} 掺杂Q-2D钙钛矿的发光机理,我们对 Mn^{2+} 掺杂前后的样品进行变温荧光光谱测试,如图4(a)~(b)所示。根据 $(PEA)_2MAPb_2Br_7$ 的变温荧光光谱,位于540 nm处的发射峰随温度升高而降低,而410 nm处的激子发射峰变化不大。说明Q-2D钙钛矿中3D相钙钛矿结构对热敏感,更容易发生热猝灭现象,2D相钙钛矿结构更

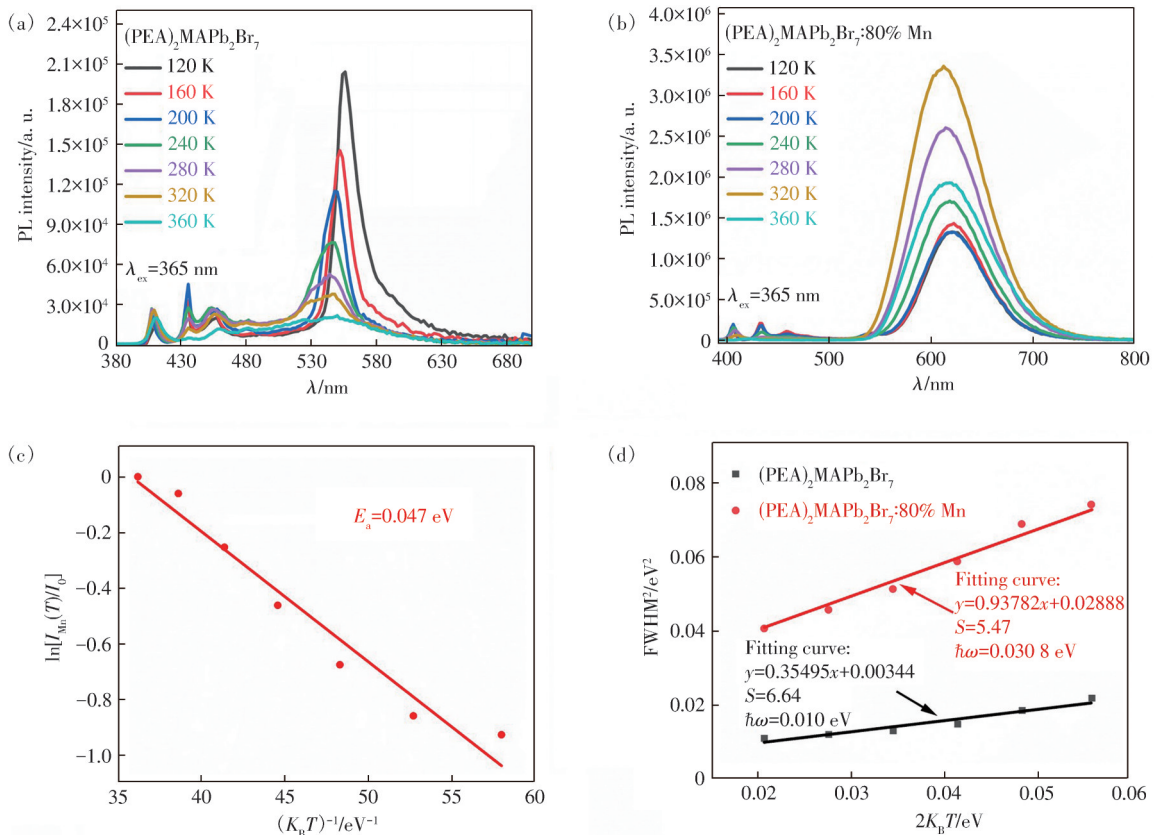


图4 $(PEA)_2MAPb_2Br_7$ (a)和 $(PEA)_2MAPb_2Br_7:80\% Mn$ (b)的变温荧光光谱;(c) Mn^{2+} 离子的PL强度-温度相关的玻尔兹曼分析;(d)FWHM²对于 $2K_B T$ 的拟合结果

Fig.4 Temperature-dependent PL spectra of $(PEA)_2MAPb_2Br_7$ (a) and $(PEA)_2MAPb_2Br_7:80\% Mn$ (b). (c) Fitting results of the integrated PL intensity as a function of temperature for $(PEA)_2MAPb_2Br_7:80\% Mn$. (b) The fitting results of FWHM² as a function of $2K_B T$

稳定。根据 $(\text{PEA})_2\text{MAPb}_2\text{Br}_7:80\% \text{Mn}$ 的变温荧光光谱,随着温度的升高,2D 钙钛矿激子发射强度逐渐降低,而 Mn^{2+} 离子发射峰强度逐渐增加。这是因为更高的温度促进了 Q-2D 钙钛矿的激子向 Mn^{2+} 辐射中心的扩散,从而提高了能量传递效率。当温度大于 320 K 时,发生热猝灭现象使得发光强度降低。此外, Mn^{2+} 离子发射峰随着温度的升高向较短的波长偏移,这是由于宿主晶格热膨胀导致晶体场强度减弱,从而增加了 Mn^{2+} 离子 d-d 跃迁的能量^[35]。

根据 Mn^{2+} 掺杂 Q-2D 钙钛矿在不同温度下的 PL 光谱,可以通过以下公式计算激子转移到 Mn^{2+} 所需的热活化能 E_a 以及电子-声子耦合效应。首先,通过公式(1)计算了激子从 $[\text{PbX}_6]^{4-}$ 单元转移到 $[\text{MnX}_6]^{4-}$ 单元所需的热活化能 E_a ^[9]:

$$I_{\text{Mn}}(T) = I_0 e^{-E_a/K_B T}, \quad (1)$$

其中, $I_{\text{Mn}}(T)$ 是在温度 $T(\text{K})$ 下的积分 PL 强度, K_B 表示玻尔兹曼常数。经过计算, $(\text{PEA})_2\text{MAPb}_2\text{Br}_7:80\% \text{Mn}$ 的热活化能 $\sim 47 \text{ meV}$ (如图 4(c) 所示),远低于纯 $\text{PEA}_2\text{PbBr}_4$ 中的激子结合能量 ($\sim 310 \text{ meV}$),如此小的能垒证实了能量传递过程在室温下基本上是自发进行的^[36]。

之后,使用公式(2),通过变温荧光发射峰的半高峰宽(Full width at half maximum,FWHM) W 计

算电子-声子耦合效应^[37]:

$$W = 2.36 \sqrt{S} \hbar \omega \sqrt{\coth\left(\frac{\hbar \omega}{2K_B T}\right)}, \quad (2)$$

其中, ω 为声子频率, T 为开尔文温度, S 为 Huang-Rhys 参数。拟合结果如图 4(d) 所示。 $(\text{PEA})_2\text{MAPb}_2\text{Br}_7: \hbar \omega = 0.010 \text{ eV} = 10.0 \text{ meV}$, $S = 6.64$; $(\text{PEA})_2\text{MAPb}_2\text{Br}_7:80\% \text{Mn}: \hbar \omega = 0.0308 \text{ eV} = 30.8 \text{ meV}$, $S = 5.47$ 。因此, $(\text{PEA})_2\text{MAPb}_2\text{Br}_7$ 存在较强的电子-声子耦合效应^[38], $(\text{PEA})_2\text{MAPb}_2\text{Br}_7:80\% \text{Mn}$ 的热稳定性强于 $(\text{PEA})_2\text{MAPb}_2\text{Br}_7$, 表明在 Q-2D 钙钛矿中掺杂 Mn^{2+} 离子能够提高其稳定性。

根据上述结果,我们提出了 Mn^{2+} 离子掺杂 Q-2D 钙钛矿 $(\text{PEA})_2\text{MAPb}_2\text{Br}_7$ 的发光机理,如图 5 所示。Q-2D 钙钛矿由无机层和有机层交替排列,具有多重量子阱结构^[39-40]。在紫外光激发下, $n=1$ 相和 $n=2$ 相吸收能量,电子从基态跃迁至激发态。由于 $n=1$ 相具有更强的量子限域效应使其有更大的带隙,因此电子和空穴会从 $n=1$ 相转移到 $n=2$ 相,在 $n=2$ 相发生激子辐射复合。 Mn^{2+} 离子掺杂后,抑制了 3D 钙钛矿的合成,增加了 Q-2D 钙钛矿中 2D 钙钛矿的比例,使得 2D 钙钛矿的发光增强;同时,有更多的激子能量转移到 Mn^{2+} 离子使其 d-d 跃迁发射增强,实现明亮的橙色发射。

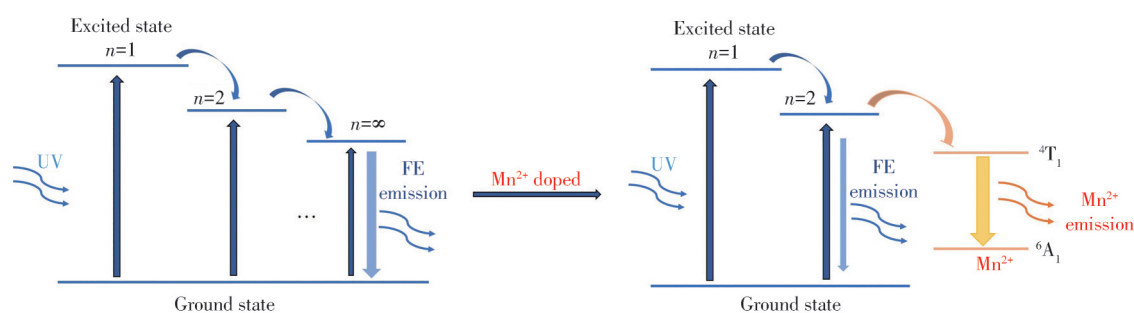


图 5 $(\text{PEA})_2\text{MAPb}_2\text{Br}_7$ 和 $(\text{PEA})_2\text{MAPb}_2\text{Br}_7:x\% \text{Mn}$ 的发光机理示意图

Fig. 5 Schematic diagram of the luminescence mechanism of $(\text{PEA})_2\text{MAPb}_2\text{Br}_7$ and $(\text{PEA})_2\text{MAPb}_2\text{Br}_7:x\% \text{Mn}$

4 结 论

本工作采用简单的室温反溶剂法制备了 Mn^{2+} 离子掺杂 Q-2D 钙钛矿,合成了 $(\text{PEA})_2\text{MAPb}_2\text{Br}_7:x\% \text{Mn}$,并通过 XRD、XPS、EPR 等结构表征证明 Mn^{2+} 离子被成功掺杂进入 Q-2D 钙钛矿 $(\text{PEA})_2\text{-MAPb}_2\text{Br}_7$ 中。其 PL 光谱呈现出多个 n 相的较弱的激子发射和位于 610 nm 的 Mn^{2+} 离子的强橙色发射,PLQY 从掺杂前的 1.49% 提高到 50.25%。这是由于 Mn^{2+} 离子的掺杂抑制了 3D 钙钛矿结构的形成并提高了 Q-2D 钙钛矿中 2D

钙钛矿的比例。2D 钙钛矿具有更强的量子限域效应,能量从 2D 钙钛矿中高效转移到 Mn^{2+} 离子的 ${}^4\text{T}_1\text{-}{}^6\text{A}_1$ 内部跃迁中,实现了明亮的橙色发射。本工作有助于探索具有较好发光性能的金属离子掺杂 Q-2D 钙钛矿简单快捷的制备方法,这对于推进材料向高发光效率的钙钛矿发展至关重要。

本文补充文件和专家审稿意见及作者回复内容的下载地址: <http://cjil.lightpublishing.cn/thesisDetails#10.37188/CJL.20240163>.

参 考 文 献:

- [1] ZHU N N, XU K X, XING J, *et al.* Ionic liquid passivation eliminates low-*n* quantum well domains in blue quasi-2D perovskite films [J]. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2021, 13(48): 57540-57547.
- [2] WANG J X, LIU X R, ZHOU L, *et al.* Highly luminescent and stable quasi-2D perovskite quantum dots by introducing large organic cations [J]. *Nanoscale Adv.*, 2021, 3(18): 5393-5398.
- [3] YADAV A, RAHIL M, AHMAD S. Facile and effective band gap engineering of 2D Ruddlesden-Popper perovskites with improved structural and optoelectronic properties [J]. *ACS Appl. Electron. Mater.*, 2023, 5(2): 1024-1034.
- [4] BYUN J, CHO H, WOLF C, *et al.* Efficient visible quasi-2D perovskite light-emitting diodes [J]. *Adv. Mater.*, 2016, 28(34): 7515-7520.
- [5] ZHANG L, SUN C J, HE T W, *et al.* High-performance quasi-2D perovskite light-emitting diodes: from materials to devices [J]. *Light: Sci. Appl.*, 2021, 10(1): 61.
- [6] 林钰涵. 准二维钙钛矿薄膜的掺杂及其PeLED器件光电特性研究 [D]. 合肥: 合肥工业大学, 2021.
LIN Y H. *Study on Doping of Quasi-2D Perovskite Thin Films and Photoelectric Characteristics of PeLED Devices* [D]. Hefei: Hefei University of Technology, 2021. (in Chinese)
- [7] LIU D H, LIU X Y, SUN G W, *et al.* Efficient Zn-alloyed low-toxicity quasi-two-dimensional pure-red perovskite light-emitting diodes [J]. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2021, 13(46): 55412-55419.
- [8] 谢光耀, 王俊杰, 毛雨, 等. 锗合金准二维钙钛矿发光二极管 [J]. *发光学报*, 2023, 44(8): 1451-1462.
XIE G Y, WANG J J, MAO Y, *et al.* Ge-alloyed quasi-two-dimensional perovskite light-emitting diodes [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2023, 44(8): 1451-1462. (in Chinese)
- [9] JING L, CEN Q M, PANG Q, *et al.* Enhancing photoluminescence and stability of Mn-doped Cs₂InCl₅·H₂O microcrystals with introduced Bi³⁺ ion [J]. *J. Phys. Chem. C*, 2023, 127(5): 2448-2455.
- [10] MIR W J, JAGADEESWARARAO M, DAS S, *et al.* Colloidal Mn-doped cesium lead halide perovskite nanoplatelets [J]. *ACS Energy Lett.*, 2017, 2(3): 537-543.
- [11] ZHOU S, ZHU Y W, ZHONG J S, *et al.* Chlorine-additive-promoted incorporation of Mn²⁺ dopants into CsPbCl₃ perovskite nanocrystals [J]. *Nanoscale*, 2019, 11(26): 12465-12470.
- [12] FORDE A, THOMAS S A, PETERSEN R J, *et al.* Size-dependent doping synergy and dual-color emission in CsPb_{1-x}Mn_xCl₃ nanocrystals [J]. *J. Phys. Chem. C*, 2021, 125(34): 18849-18856.
- [13] ZHOU G J, WANG Y T, MAO Y L, *et al.* Temperature/component-dependent luminescence in lead-free hybrid metal halides for temperature sensor and anti-counterfeiting [J]. *Adv. Funct. Mater.*, 2024, 34(34): 2401860.
- [14] ZHOU G J, LIU Z Y, HUANG J L, *et al.* Unraveling the near-unity narrow-band green emission in zero-dimensional Mn²⁺-based metal halides: a case study of (C₁₀H₁₆N)₂Zn_{1-x}Mn_xBr₄ solid solutions [J]. *J. Phys. Chem. Lett.*, 2020, 11(15): 5956-5962.
- [15] BISWAS A, BAKTHAVATSALAM R, KUNDU J. Efficient exciton to dopant energy transfer in Mn²⁺-doped (C₄H₉NH₃)₂PbBr₄ two-dimensional (2D) layered perovskites [J]. *Chem. Mater.*, 2017, 29(18): 7816-7825.
- [16] HARIS M P U, BAKTHAVATSALAM R, SHAIKH S, *et al.* Synthetic control on structure/dimensionality and photophysical properties of low dimensional organic lead bromide perovskite [J]. *Inorg. Chem.*, 2018, 57(21): 13443-13452.
- [17] SUN C, GAO Z Y, DENG Y C, *et al.* Orange to red, emission-tunable Mn-doped two-dimensional perovskites with high luminescence and stability [J]. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2019, 11(37): 34109-34116.
- [18] ZHOU G J, JIANG X X, MOLOKKEEV M, *et al.* Optically modulated ultra-broad-band warm white emission in Mn²⁺-doped (C₆H₁₈N₂O₂)PbBr₄ hybrid metal halide phosphor [J]. *Chem. Mater.*, 2019, 31(15): 5788-5795.
- [19] CAO D H, STOUMPOS C C, FARHA O K, *et al.* 2D Homologous perovskites as light-absorbing materials for solar cell applications [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2015, 137(24): 7843-7850.
- [20] LIU Y C, ZHANG Y X, ZHAO K, *et al.* A 1 300 mm² ultrahigh-performance digital imaging assembly using high-quality perovskite single crystals [J]. *Adv. Mater.*, 2018, 30(29): 1707314.
- [21] WANG X D, LI W G, LIAO J F, *et al.* Recent advances in halide perovskite single-crystal thin films: fabrication methods and optoelectronic applications [J]. *Sol. RRL*, 2019, 3(4): 1800294.
- [22] WANG Y, MA Z Z, LI Y, *et al.* Low-dimensional phases engineering for improving the emission efficiency and stability

- of quasi-2D perovskite films [J]. *Chin. Phys. B*, 2021, 30(6): 067802.
- [23] 邹义琪, 胡朴, 窦林涛, 等. 钠离子电池正极材料 $\text{Na}_{3.5}\text{Mn}_{0.5}\text{V}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$ 的制备和电化学性能 [J]. 武汉工程大学学报, 2022, 44(4): 412-416.
ZOU Y Q, HU P, DOU L T, *et al.* Preparation and electrochemical performance of $\text{Na}_{3.5}\text{Mn}_{0.5}\text{V}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$ as cathode material for sodium-ion battery [J]. *J. Wuhan Inst. Technol.*, 2022, 44(4): 412-416. (in Chinese)
- [24] ZHANG H, LEE J W, NASTI G, *et al.* Lead immobilization for environmentally sustainable perovskite solar cells [J]. *Nature*, 2023, 617(7962): 687-695.
- [25] BECKER M, KLÜNER T, WARK M. Formation of hybrid ABX_3 perovskite compounds for solar cell application: first-principles calculations of effective ionic radii and determination of tolerance factors [J]. *Dalton Trans.*, 2017, 46(11): 3500-3509.
- [26] DE SIENA M C, SOMMER D E, CREUTZ S E, *et al.* Spinodal decomposition during anion exchange in colloidal Mn^{2+} -doped CsPbX_3 ($X = \text{Cl}, \text{Br}$) perovskite nanocrystals [J]. *Chem. Mater.*, 2019, 31(18): 7711-7722.
- [27] DING J X, ZHAO Y, DU S J, *et al.* Controlled growth of MAPbBr_3 single crystal: understanding the growth morphologies of vicinal hillocks on (100) facet to form perfect cubes [J]. *J. Mater. Sci.*, 2017, 52(13): 7907-7916.
- [28] CHO Y, JUNG H R, KIM Y S, *et al.* High speed growth of MAPbBr_3 single crystals *via* low-temperature inverting solubility: enhancement of mobility and trap density for photodetector applications [J]. *Nanoscale*, 2021, 13(17): 8275-8282.
- [29] MENG Q, ZHOU L Y, PANG Q, *et al.* Enhanced photoluminescence of all-inorganic manganese halide perovskite-analogue nanocrystals by lead ion incorporation [J]. *J. Phys. Chem. Lett.*, 2021, 12(41): 10204-10211.
- [30] YU S W, LIU P R, XIAO S J. A review of main characterization methods for identifying two-dimensional organic-inorganic halide perovskites [J]. *J. Mater. Sci.*, 2021, 56(20): 11656-11681.
- [31] HOSSEINI-HAJIVAR M M, JAMALI-SHEINI F, YOUSEFI R. Microwave-assisted solvothermal synthesis and physical properties of Zn-doped MnS nanoparticles [J]. *Solid State Sci.*, 2019, 93: 31-36.
- [32] LI Z C, CHEN Z M, YANG Y C, *et al.* Modulation of recombination zone position for quasi-two-dimensional blue perovskite light-emitting diodes with efficiency exceeding 5% [J]. *Nat. Commun.*, 2019, 10(1): 1027.
- [33] 高旭鹏. 二维铅基卤化物钙钛矿的制备和发光特性的研究 [D]. 长春: 吉林大学, 2021.
GAO X P. *Two-dimensional Lead Halide Perovskite: Synthesis and Photoluminescence Properties* [D]. Changchun: Jilin University, 2021. (in Chinese)
- [34] HOFMAN E, ROBINSON R J, LI Z J, *et al.* Controlled dopant migration in CdS/ZnS core/shell quantum dots [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2017, 139(26): 8878-8885.
- [35] YUAN X, ZHENG J J, ZENG R S, *et al.* Thermal stability of Mn^{2+} ion luminescence in Mn-doped core-shell quantum dots [J]. *Nanoscale*, 2014, 6(1): 300-307.
- [36] GUO B L, LUO C, YAN C, *et al.* Understanding excitonic behavior in light absorption and recombination process [J]. *J. Phys. Chem. C*, 2020, 124(47): 26076-26082.
- [37] CHEN D W, ZHANG X G, WEI J W, *et al.* Simultaneous enhancement of near infrared luminescence and stability of $\text{Cs}_2\text{AgInCl}_6:\text{Cr}^{3+}$ double perovskite single crystals enabled by a Yb^{3+} dopant [J]. *Inorg. Chem. Front.*, 2022, 9(18): 4695-4704.
- [38] WU S C, WU C S, CHIEN C H, *et al.* Carrier-phonon interaction induced large negative thermal-optic coefficient at near band edge of quasi-2D $(\text{PEA})_2\text{PbBr}_4$ perovskite [J]. *Adv. Funct. Mater.*, 2023, 33(25): 2213427.
- [39] JIANG Y Z, WEI J L, YUAN M J. Energy-funneling process in quasi-2D perovskite light-emitting diodes [J]. *J. Phys. Chem. Lett.*, 2021, 12(10): 2593-2606.
- [40] SHANG Q Y, WANG Y N, ZHONG Y G, *et al.* Unveiling structurally engineered carrier dynamics in hybrid quasi-two-dimensional perovskite thin films toward controllable emission [J]. *J. Phys. Chem. Lett.*, 2017, 8(18): 4431-4438.



朱珂欣(1997-),女,陕西西安人,硕士研究生,2020年于陕西科技大学获得学士学位,主要从事金属卤化物掺杂发光的研究。

E-mail: zhukexinlz@163.com



庞起(1975-),女,广西玉林人,博士,教授,2004年于中山大学获得博士学位,主要从事卤化物钙钛矿材料的制备、稳定性及发光、光电性能方面的研究。

E-mail: qipang@gxu.edu.cn