

文章编号: 1005-5630(2024)02-0086-09

DOI: 10.3969/j.issn.1005-5630.202303070043

锰掺杂二维钙钛矿 (PMA)₂PbBr₄ 中的 发光性质及能量转移机制

王梓屹, 徐公杰

(上海理工大学 光电信息与计算机工程学院, 上海 200093)

摘要: 通过锰掺杂, 可以调节钙钛矿的发光波长, 提高其发光量子产率。在二维钙钛矿 (PMA)₂PbBr₄ 中引入 Mn²⁺ 掺杂, 研究了 (PMA)₂PbBr₄ 中 Mn²⁺ 掺杂的发光性质以及能量转移机制。研究表明, 锰掺杂后, 原来二维钙钛矿的激子复合发光峰(419 nm)变成了 Mn²⁺ 轨道 ⁴T₁→⁶A₁ 之间的跃迁发光(608 nm), 其中发生了有效的能量转移。Mn²⁺ 的引入导致晶格一定程度的畸变, 进而激子寿命显著降低(从 6.51 ns 到 0.30 ns); 同时, 由 Mn²⁺ 带来的发光寿命却对掺杂浓度并不敏感(0.23 ms), 这源于此时发光对应于 Mn²⁺ 对应于 ⁴T₁→⁶A₁ 之间的跃迁。Mn²⁺ 掺杂后, 其光稳定性有了明显改善。因此, 锰掺杂对于调节二维钙钛矿的发光波长或带宽, 提高发光效率是一个有效手段, 为二维钙钛矿在白光照明方面的应用提供可能性。

关键词: 二维钙钛矿; 锰掺杂; 发光机制; 能量转移机制

中图分类号: O 432.1+2 **文献标志码:** A

Luminescence properties and energy transfer mechanism in Mn-doped two-dimensional perovskite (PMA)₂PbBr₄

WANG Ziyi, XU Gongjie

(School of Optical-Electrical and Computer Engineering, University of Shanghai for
Science and Technology, Shanghai 200093, China)

Abstract: Through manganese doping, the luminescence wavelength of perovskite can be adjusted to improve its quantum yield. In this paper, Mn²⁺ doping was lead into two-dimensional perovskite (PMA)₂PbBr₄ and the luminescence properties and energy transfer mechanism in Mn-doped two-dimensional perovskite (PMA)₂PbBr₄ were studied. The results show that after manganese doping, the exciton recombination luminescence peak (419 nm) of the original two-dimensional perovskite changed into a transition (608 nm) between the Mn²⁺ orbital ⁴T₁→⁶A₁, in which an effective energy transfer occurred. The introduction of Mn²⁺ leads to a certain degree of lattice distortion, and then the exciton lifetime decreases (from 6.51 ns to 0.30 ns); at the same time, the luminescence lifetime brought by Mn²⁺ is not sensitive to the doping concentration (0.23 ms), because the luminescence corresponds to the transition between ⁴T₁ and ⁶A₁ of Mn²⁺ at this time. After manganese doping, its

收稿日期: 2023-03-07

第一作者: 王梓屹(1998—), 男, 硕士研究生, 研究方向为二维钙钛矿。E-mail: 601880243@qq.com

通信作者: 徐公杰(1983—), 男, 副教授, 研究方向为光电功能材料及器件。E-mail: gjxu@usst.edu.cn

optical stability has also been significantly improved. Therefore, manganese doping is an effective means to adjust the wavelength or bandwidth of two-dimensional perovskite and improve the luminous efficiency, which provides the possibility for the application of two-dimensional perovskite in white light lighting.

Keywords: two-dimensional perovskite; manganese doping; luminous mechanism; energy transfer mechanism

引言

有机-无机杂化钙钛矿是一类重要的光电材料, 化学通式为 ABX_3 , A 位通常为+1 价阳离子(如: MA^+ 、 Cs^+ 、 FA^+ 等), B 位为+2 价金属阳离子(如: Pb^{2+} 、 Sn^{2+} 等), X 位则为-1 价卤族元素(如: Cl^- 、 Br^- 、 I^-)^[1]。由于有机-无机杂化钙钛矿具有窄带宽、高量子产率、可调带隙等特性^[2-5], 因此, 它引起了高效发光二极管^[6]、太阳能电池^[7]、光电探测器^[8]等器件领域的极大关注。其中, 基于钙钛矿开发的单结太阳能电池的效率已达 25.6%^[9]。三维铅卤钙钛矿因具有优异的光电子性能被广泛研究。但三维钙钛矿(例如, $CH_3NH_3PbI_3$)的一些缺点也成为人们关注的焦点, 特别是其长期稳定性不足等^[10]。

其实, 存在着另外一种有机-无机杂化钙钛矿——二维钙钛矿, 其通式为 $L_2A_{n-1}B_nX_{3n+1}$ ($n \geq 1$), L 是一个烷烃有机阳离子, 可以是正丁铵(BA)、苯甲胺(PMA)、苯乙胺(PEA)等^[11], 它位于 $[PbX_6]^{4-}$ 八面体的两侧, 它们形成了一个类“三明治”层状结构, 因此二维钙钛矿也被称为 Ruddlesden-Popper 钙钛矿(RPP)^[2-3]。由于有机绝缘层的引入, 二维钙钛矿的稳定性(特别是湿度稳定性)得到了极大提升。同时, 二维钙钛矿还有其他优势: 它具有典型的强束缚激子, 即使在室温下也具有高结合能和快速的辐射衰减率^[12]; 源于固有的量子阱结构, 它的带隙比三维的带隙更宽^[13]; 除了利用卤素调节带隙外, 还可通过八面体的层数(即 n)来进行带隙调节^[14]。然而, 二维钙钛矿也存在自身的问题, 如发光效率不高, 例如 $(PEA)_2PbI_4$ 的发光效率都在 0.5%^[15]。掺杂是调节钙钛矿光电性质的有效手段^[16], 如全无机钙钛矿 $CsPbCl_3$ 量子点锰掺杂后发光量子产率增加了 5 倍^[17], 并发生了能量转移过程。然而二维钙钛矿中进行锰掺杂的研究不

多。Biswas 等^[18] 合成了锰掺杂的 $(C_4H_9NH_3)_2PbBr_4$ 二维钙钛矿, 其稳定性优于锰掺杂的 $CsPbCl_3$ 。该课题组报道的锰掺杂二维乙二胺溴化铅钙钛矿显示出高度红移的 Mn^{2+} 发射峰(670 nm)^[19]。

在以往有机层为苯胺类的二维钙钛矿锰掺杂中均具有宽阔的橙色 Mn^{2+} 发光^[20]。同时, 优异的光稳定性和热稳定性^[21] 也让其在白光照明中有广泛的应用。但是这些研究中 Mn^{2+} 掺杂, X 为单一卤族元素, 如 Br^- , 以此得出结论, 其发光性质及能量转移机制均与量子点锰掺杂后的机理相似^[18]。混合卤素时的 Mn^{2+} 掺杂情况的研究并不多, 但又十分重要。因为在二维钙钛矿中改变卤素成分可以调节带隙^[2-3], 而不同带隙时 Mn^{2+} 掺杂后的发光效率及能量转移效果又不同^[17]。本文以苯甲胺(PMA)为有机绝缘层, 二维钙钛矿材料 $(PMA)_2PbBr_4$ 为研究体系, 较为系统地研究了不同卤素比例体系中有效锰掺杂后二维钙钛矿的性质, 包括晶体结构、吸收及发光、载流子寿命等的变化, 阐述了其能量转移过程, 同时还简单讨论了有机层对锰掺杂的影响。

1 锰掺杂二维钙钛矿的制备

1.1 材料及化学试剂

溴化铅 ($PbBr_2$, 99.99%, 阿拉丁), 四水合氯化锰 ($MnCl_2 \cdot 4H_2O$, 99.0%, 阿拉丁), 苯甲胺 (PMA, 99.0%, TCI), 丁胺 (BA, 99.0%, 阿拉丁), 二甲基甲酰胺 (DMF, 99.9%, J&K), 三氯甲烷 ($CHCl_3$, 99.0%, 沪试), 以上纯度均为质量分数, 所有材料与试剂均为直接使用, 未作进一步提纯处理。

1.2 锰掺杂二维钙钛矿 $(PMA)_2PbBr_4$ 的制备

(1) 锰掺杂二维钙钛矿 $(PMA)_2PbBr_4$ 前驱体

制备：采用配体辅助再沉淀 (ligand assisted reprecipitation, LARP) 法合成锰掺杂 (0.5 mmol $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) 的前驱体溶液。室温下, PbBr_2 (73.40 mg, 0.2 mmol), $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (98.95 mg, 0.5 mmol) 完全溶解于 2.0 mL 的 DMF, 然后快速注入 PMA 溶液 (170 μL , 0.5 mmol), 得到前驱体溶液。改变 $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 的量, 分别设为 0 mmol, 0.2 mmol, 0.5 mmol, 0.6 mmol, 可得到不同浓度的锰掺杂二维钙钛矿 $(\text{PMA})_2\text{PbBr}_4$ 的前驱体溶液。

(2) 锰掺杂二维钙钛矿 $(\text{PMA})_2\text{PbBr}_4$ 的制备：在 800 r/min 的剧烈搅拌下将前驱体溶液快速注入 5 mL 三氯甲烷中, 得到不稳定的锰掺杂二维钙钛矿 $(\text{PMA})_2\text{PbBr}_4$ 悬浊液。将其放入离心机, 调节转速为 1×10^4 r/min, 离心 10 min, 得到离心管底部的钙钛矿。将钙钛矿置于真空烘干箱, 60°C 下真空烘干于 1 h, 得到锰掺杂二维钙钛矿 $(\text{PMA})_2\text{PbBr}_4$ 的晶体。

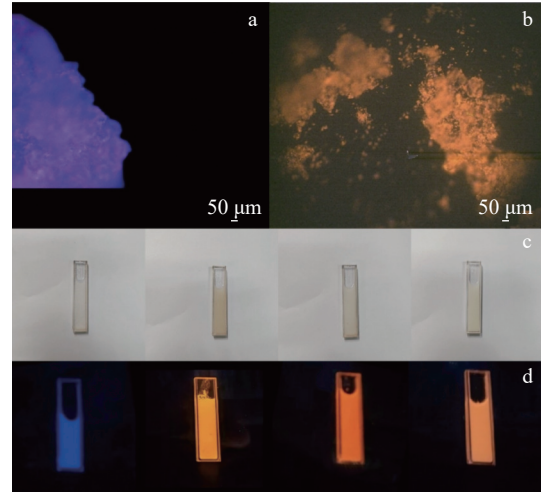
(3) 锰掺杂二维钙钛矿 $(\text{BA})_2\text{PbBr}_4$ 的制备：与锰掺杂二维钙钛矿 $(\text{PMA})_2\text{PbBr}_4$ 的制备类似, 将有机层换为丁胺 (BA), 得到锰掺杂二维钙钛矿 $(\text{BA})_2\text{PbBr}_4$ 。

2 结果与讨论

2.1 锰掺杂二维钙钛矿 $(\text{PMA})_2\text{PbBr}_4$ 的形貌和结构表征

所制备的 $(\text{PMA})_2\text{PbBr}_4$ 样品呈粉末状, 掺杂前后的荧光图像 (365 nm 的汞灯) 对比见图 1(a) 和 (b)。锰掺杂前样品发蓝紫光, 掺杂后样品发橙黄光。为了获得锰掺杂的最佳比例, 向 0.2 mmol 的 PbBr_2 中分别加入 0, 0.2, 0.5, 0.6 mmol 的 $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, 来制备 $(\text{PMA})_2\text{PbBr}_4$ 。如图 1(c) 所示, 自然光下各组样品形态差别不大: 未掺杂的样品呈纯白色; 0.2 mmol 锰掺杂样品略显橙色; 0.5 mmol 与 0.6 mmol 锰掺杂样品的橙色要更浅一点, 这源于其对短波的吸收增强。而在 365 nm 紫外灯下, 各组的对比如图 1(d) 所示, 未掺杂的 $(\text{PMA})_2\text{PbBr}_4$ 发蓝光, 而引入 Mn^{2+} 离子后则发强烈的橙光。这说明加入的锰

成功掺入到二维钙钛矿 $(\text{PMA})_2\text{PbBr}_4$ 的晶格中, 这种特性与 CsPbCl_3 量子点掺入锰的性质一致^[17]。



(a) 锰掺杂前荧光图像 (b) 掺杂 0.5 mmol 锰的荧光图像 (c) 自然光照射下的锰掺杂二维钙钛矿 $(\text{PMA})_2\text{PbBr}_4$ (从左至右掺杂的 $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 的物质的量为 0, 0.2, 0.5, 0.6 mmol) (d) 紫光灯照射下的锰掺杂二维钙钛矿 $(\text{PMA})_2\text{PbBr}_4$ (从左至右掺杂的 $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 的物质的量为 0, 0.2, 0.5, 0.6 mmol)

图 1 锰掺杂前后二维钙钛矿 $(\text{PMA})_2\text{PbBr}_4$ 的荧光图像
Fig. 1 structure characterization of Mn-undoped/doped two-dimensional perovskite $(\text{PMA})_2\text{PbBr}_4$

为明确所制备的二维钙钛矿材料的结构, 对样品进行了 X 射线衍射 (XRD) 测试, 测试仪器为理学 Mini Flex 600 X 射线衍射仪, 测试体系为固体粉末体系, 结果如图 2 所示。从图 2(a) 可以看到, 锰掺杂前后的衍射角度略有变化, 结果说明形成的是同一个 XRD 相。未掺杂的 $(\text{PMA})_2\text{PbBr}_4$ 的 5 个明显的衍射峰的衍射角度为 5.41° , 10.65° , 15.95° , 21.27° 和 26.66° , 分别对应晶面 Miller 指数为 (002), (004), (006), (008) 和 (0010), 这与所报道的 RPP 型二维钙钛矿基本一致^[22], 即所合成的锰掺杂 $(\text{PMA})_2\text{PbBr}_4$ 也是 RPP 型二维钙钛矿。锰掺杂后结构的衍射角度略有变化, 以 5° 和 26° 附近的衍射峰为例 (见 2(b)), 随着锰掺杂量的增加, 这 2 个衍射峰先向大角度偏移, 达到极值后又向小角度偏移。前一个趋势源于 Mn^{2+} 对 Pb^{2+} 的逐步取代, 由于 Mn^{2+} 离子半径是 67 pm ($1 \text{ pm} = 10^{-12} \text{ m}$), 而 Pb^{2+} 离子半径是 119 pm^[22], 取代后形成的八面体结构收缩, 即晶面间距降低。根据 Bragg 衍

射公式 $2d_{hkl} \sin \theta = m\lambda$ (d_{hkl} 为晶面间距, θ 为衍射峰的角度, λ 为入射波长, m 为整数), 晶面间距减小, 衍射角度随之增大。这一结果也与其

他研究报道一致^[23-24]。而锰掺杂浓度再升高, 衍射角度又减小的原因, 可能是随着 Mn^{2+} 浓度的增加, 晶体畸变, 导致衰变动力学作用减小^[23]。

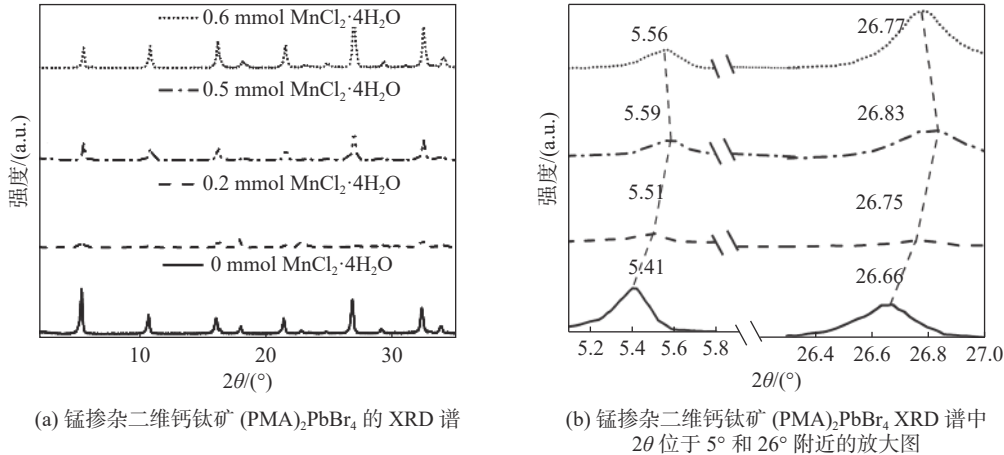


图2 锰掺杂二维钙钛矿 (PMA)₂PbBr₄ 的 X 射线衍射

Fig. 2 X-ray diffraction of Mn-doped two-dimensional perovskite (PMA)₂PbBr₄

2.2 锰掺杂二维钙钛矿 (PMA)₂PbBr₄ 的荧光特性

锰掺杂 (PMA)₂PbBr₄ 后, 橙光发光机理如图 3(a) 所示。365 nm 激发三氯甲烷分散体系下二维钙钛矿中高能激子, 若没有锰, 则发出蓝紫光, 如图 1(d) 所示; 引入锰后, 它在 (PMA)₂PbBr₄ 的禁带中产生了 2 条源于 3d 轨道的杂质能带, 分别对应于 Mn^{2+} 离子的第一激发态 (4T_1) 和基态 (6A_1)。激发到 (PMA)₂PbBr₄ 上的电子, 能够进行能量转移, 即激发产生锰的激发态 4T_1 , 然后发生 ${}^4T_1 \rightarrow {}^6A_1$ (即 d-d 跃迁) 这 2 条能带之间的跃迁, 发出橙光^[25]。样品的光致发光光谱 (PL 光谱) 如图 3(b) 所示, 测试光源为 ZEISS Axio Scope A1 显微镜的汞灯光源, 光谱仪为 Idea Optics PG2000-Pro。从图 3(b) 可以看出, 未掺杂的样品在 419 nm 发光, 即蓝紫光范围, 对应于图 3(b); 掺入锰之后, 对应于 419 nm 的发光强度降低甚至消失, 同时 608 nm 的发光峰增强, 中间发生了能量转移过程, 如图 3(a) 所示。 Mn^{2+} 发光峰在 608 nm 附近, 这与之前的三维钙钛矿锰掺杂^[19] 和二维层状钙钛矿^[26] 基本一致。此外, 本研究还进行了锰掺杂最佳比例的实验。掺入 0~0.6 mmol 的 $MnCl_2 \cdot 4H_2O$, 记录最大发光波长 (608 nm) 的峰值强度, 如图 3(c) 所

示。随着 Mn^{2+} 的增加, 发光强度先逐步增大, 在 0.5 mmol 达到峰值后再下降。可能原因是, 当掺杂浓度大于最佳浓度时, 晶体中相邻 Mn^{2+} 离子间发生无辐射共振能量转移, 且被无辐射跃迁 (缺陷) 中心捕获, 导致 PL 强度下降, 与之前 II-VI 族半导体掺杂情况类似^[26-27]。一般进行能量转移过程中, 随着掺杂浓度的增大, 都会存在原激子发光峰逐渐降低, 能量转移后的发光强度逐渐增强的过程^[17, 26], 而本研究中未出现双峰共存的光谱, 这是由于选用的掺杂剂为 $MnCl_2 \cdot 4H_2O$, 其导致晶体结构畸变, 致使 419 nm 处发光峰较弱, 甚至消失。

为了进一步验证锰掺杂后的发光机理与能量转移过程相关, 对样品进行了光致发光激发谱 (PLE 光谱) 测试, 测试装置为爱丁堡-稳态/瞬态荧光光谱仪 FLS1000, 光源为 425 nm 的激光器, 样品选择有代表性的 0.5 mmol 锰掺杂和未掺杂的 (PMA)₂PbBr₄ 固体材料, 其吸收谱、激发谱及发光谱如图 3(d) 和 (e) 所示。锰掺杂后材料的吸收谱在带边附近变化不大, 说明掺杂前后的材料对激发光的吸收相同。在发光谱中, 未掺杂时材料对应的是激子复合发光, 峰值在 419 nm 附近, 其 Stokes 位移很小, 只有几个纳米; 而掺入锰后, 其发光谱峰值在 608 nm 附近, 其 Stokes 位移达到近 200 nm, 对应于

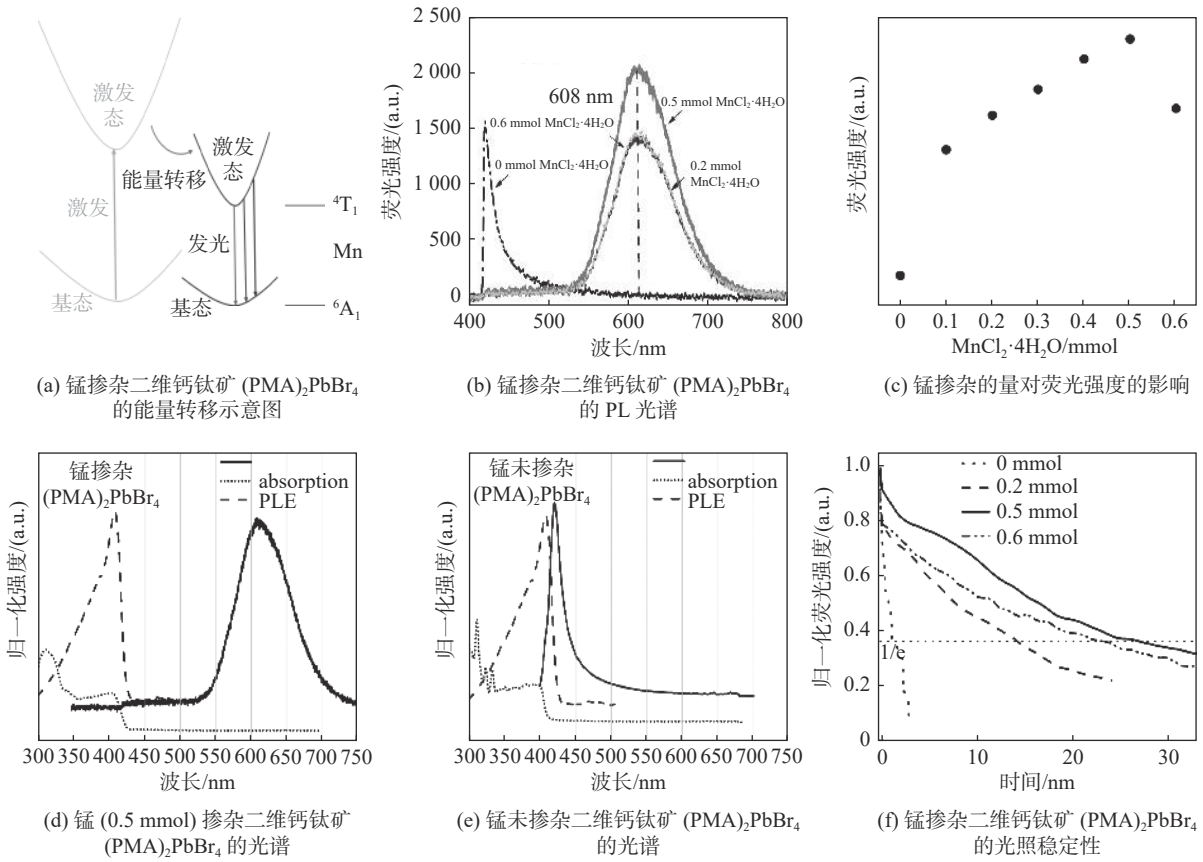


图 3 锰掺杂二维钙钛矿 (PMA)₂PbBr₄ 的荧光特性

Fig. 3 Fluorescence characteristics of Mn-doped two-dimensional perovskite (PMA)₂PbBr₄

Mn²⁺的⁴T₁→⁶A₁发光。其中的 PLE 谱中掺杂前后记录的发光波长位置分别为 419 nm 和 608 nm, 结果表明两者的 PLE 谱中激发峰值分别在 414 nm 和 416 nm, 两者非常接近, 掺杂前后样品发光的能量来源是一致的。也就是说, Mn²⁺电子轨道跃迁的激发源于 (PMA)₂PbBr₄ 激子的能量转移。419 nm 发射的吸收谱与 PLE 谱的相似性则证明激子发射是由于二维钙钛矿材料中电子-空穴对的形成^[23]。

稳定性一直是钙钛矿材料体系关注的焦点, 本文以光稳定为例来说明锰掺杂前后的影响。将不同 Mn²⁺浓度的三氯甲烷分散体系样品分别置于 365 nm 的汞灯光源下持续照射, 记录荧光中心波长的强度变化。未掺杂前, 记录 419 nm 处的强度; 掺杂后, 记录 608 nm 处的强度, 均以初始值进行归一化, 结果如图 3(f)所示。未掺杂前, 二维钙钛矿衰减到初始值 1/e 时的时长为 4 min, 0.2, 0.5, 0.6 mmol 锰掺杂的 (PMA)₂PbBr₄ 的时长分别为 13, 26, 23 min。这说明锰掺杂

可以显著改善二维钙钛矿的光稳定性, 而且锰掺杂浓度为 0.5 mmol 时的改善效果最佳。这主要是由于这个比例时钙钛矿的晶格畸变最大, 发生有效能量转移的同时, 又能阻止卤素离子迁移, 有效减缓了卤素空位的产生^[28]。

2.3 锰掺杂二维钙钛矿 (PMA)₂PbBr₄ 的荧光寿命特性

为进一步阐明锰掺杂后发光性质及能量转移机理, 对锰掺杂二维钙钛矿 (PMA)₂PbBr₄ 进行了 PL 寿命表征, 测试装置是爱丁堡-稳态/瞬态荧光光谱仪 FLS1000, 激发 419 nm 荧光的光源是 363.4 nm 的激光器, 测试 608 nm 荧光寿命采用的是波长为 365 nm 的微秒脉冲激光器, 测试体系为固体粉末。荧光强度随时间的变化情况可表示为

$$I(t) = I_0 \exp(-t/\tau) \quad (1)$$

式中: I₀ 是激发光脉冲之后的初始荧光发射强

度; $I(t)$ 是在 t 时刻测量的荧光强度; τ 为光生载流子平均寿命。二维钙钛矿材料的拟合方式采用双指数拟合, 可表示为

$$I(t) = A_1 \exp(-t/\tau_1) + A_2 \exp(-t/\tau_2) \quad (2)$$

式中: A_1 和 A_2 为常数。

表 1、表 2 中的拟合率均大于 0.99 (1 ± 0.2 时为理想结果), 说明晶体中存在 τ_1 直接跃迁与 τ_2 间接跃迁, 平均寿命 τ 为

$$\tau = (A_1\tau_1^2 + A_2\tau_2^2) / (A_1\tau_1 + A_2\tau_2) \quad (3)$$

未掺杂和 0.15 mmol 锰掺杂的 (PMA)₂PbBr₄ 在 419 nm 的荧光寿命对比结果如图 4(a) 所示, 相关数据如表 1 所示。未掺杂和 0.15 mmol 锰掺杂的 (PMA)₂PbBr₄ 的 τ_1 与 τ_2 相比均明显减小, 即直接跃迁时间比间接跃迁时间明显减小。未掺

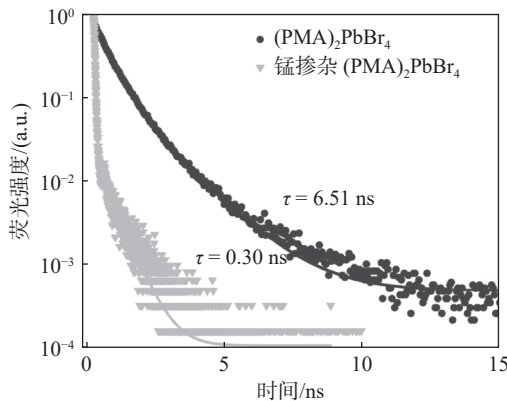
表 1 419 nm 荧光寿命拟合数据
Tab. 1 419 nm fluorescence lifetime fitting data

(PMA) ₂ PbBr ₄	A_1	τ_1/ns	A_2	τ_2/ns	τ/ns
无掺杂	4.71	4.77	0.59	12.01	6.51
0.15 mmol 锰掺杂	11157.49	0.30	0.03	5.48	0.30

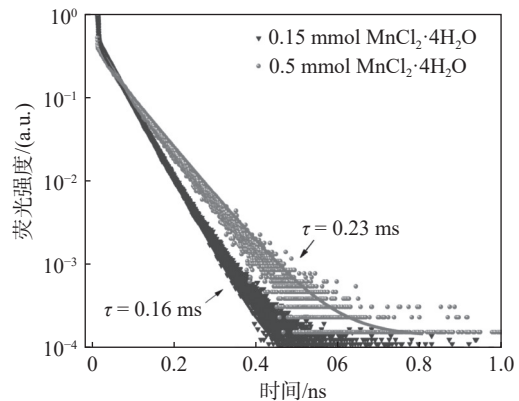
表 2 608 nm 荧光寿命拟合数据
Tab. 2 608 nm fluorescence lifetime fitting data

(PMA) ₂ PbBr ₄	A_1	τ_1/ms	A_2	τ_2/ms	τ/ms
0.15 mmol 锰掺杂	137.15	0.23	0.59	0.49	0.23
0.50 mmol 锰掺杂	20588	0.16	0.47	0.61	0.16

杂时的激子寿命为 6.51 ns, 0.15 mmol 锰掺杂的激子寿命降为 0.30 ns。寿命的降低源于锰掺杂后形成的晶格畸变(由图 3 衍射峰的展宽可知), 光生激子复合得更快。



(a) 未掺杂和 0.15 mmol 锰掺杂的 (PMA)₂PbBr₄ 在 419 nm 的荧光寿命



(b) 0.15 mmol 锰掺杂和 0.5 mmol 锰掺杂的 (PMA)₂PbBr₄ 在 608 nm 的荧光寿命

图 4 锰掺杂二维钙钛矿 (PMA)₂PbBr₄ 的荧光寿命特性

Fig. 4 Fluorescence lifetime of Mn-doped two-dimensional perovskite (PMA)₂PbBr₄

0.15 mmol 和 0.5 mmol 锰掺杂的 (PMA)₂PbBr₄ 在 608 nm 的荧光寿命对比结果如图 4(b) 所示, 相关数据如表 2 所示。0.15 mmol 锰掺杂的 (PMA)₂PbBr₄ 的荧光寿命为 0.23 ms, 0.5 mmol 锰掺杂的荧光寿命为 0.16 ms, 两组荧光寿命时长接近。且 608 nm 发射峰荧光寿命相较于 419 nm 激子荧光寿命显著延长, 这证实了从带边激子到 Mn²⁺ d-d 跃迁的有效能量转移。如图 4(b) 所示, 与锰掺杂的钙钛矿量子点不同^[22], 增加 Mn²⁺ 浓度对 608 nm 发射峰荧光寿命的影

响较小。在锰掺杂二维钙钛矿 (C₄H₉NH₃)₂PbBr₄ 中也发现, 掺杂不同浓度的 Mn²⁺ 时, 荧光寿命表现出相似的规律^[18]。

2.4 有机层对锰掺杂二维钙钛矿 L₂PbBr₄ 光学性质的影响

二维钙钛矿中的有机层也会对其光学性质产生影响^[29], 把 PMA 换成 BA, 得到有机层对锰掺杂的影响, 锰的掺杂量都为 0.5 mmol, 测试体系均为固体粉末体系。图 5(a) 所示为两种不

同有机层的锰掺杂二维钙钛矿 L_2PbBr_4 的 PL 光谱。从图 5(a)可以看出,有机层为 PMA 时形成的二维钙钛矿比有机层为 BA 时在 608 nm 处的发光强度更高,说明 PMA 体系中锰掺杂效果更有效。这一点可以归因于结构差异,之前的研究指出八面体畸变容易获得荧光更强的钙钛矿材料^[30-32]。因为畸变能够降低能带色散,产生具有更小的玻尔半径的激子,从而获得更快的辐射衰减率和更强的荧光强度。为了进一步验证这一点,对比了 $(BA)_2PbBr_4$ 和 $(PMA)_2PbBr_4$ 的 XRD 数据。图 5(b)和(c)所示为,锰掺杂前后 $(BA)_2PbBr_4$ 和 $(PMA)_2PbBr_4$ 的 XRD 谱中位于

5° 附近的衍射峰。有机层为 PMA 时,掺杂前后 2θ 从 5.41° 变到 5.59° ;而有机层为 BA 时,掺杂前后 2θ 从 6.41° 变到 6.51° 。因此有机层为 PMA 时的 2θ 变化更大,其产生的晶格畸变更强烈,所以锰掺杂后形成的能量转移更有效。图 5(d)为锰掺杂的 $(PMA)_2PbBr_4$ 和 $(BA)_2PbBr_4$ XRD 在 (002)晶面与(004)晶面衍射强度对比,锰掺杂 $(PMA)_2PbBr_4$ 的这 2 个衍射强度均小于 $(BA)_2PbBr_4$ 体系。这说明有机层为苯甲胺时形成的钙钛矿晶体结构更加无序,单晶性更差。综上所述, Mn^{2+} 掺杂的 $(PMA)_2PbBr_4$ 的结构相较于 $(BA)_2PbBr_4$ 更加扭曲,导致前者 Mn^{2+} 的 ${}^4T_1 \rightarrow {}^6A_1$ 发光更有效。

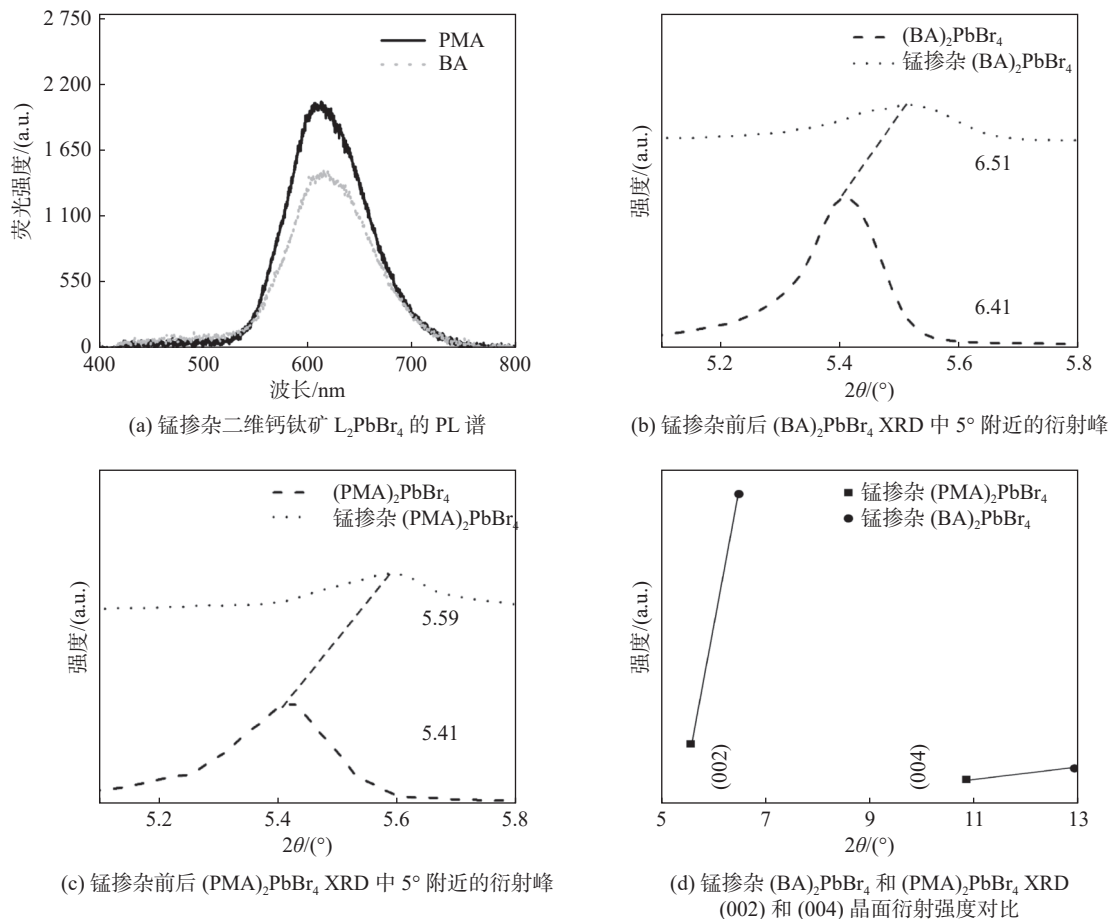


图 5 有机层对锰掺杂二维钙钛矿 L_2PbBr_4 的影响

Fig. 5 Effect of organic layer on Mn-doped two-dimensional perovskite L_2PbBr_4

3 结 论

本文使用 LARP 法成功将 Mn^{2+} 掺杂至二维钙钛矿 $(PMA)_2PbBr_4$ 中。通过结构、发光特性、荧光寿命等表征手段研究了 $(PMA)_2PbBr_4$

中 Mn^{2+} 掺杂的发光性质及能量转移机制,证明了二维钙钛矿的激子复合发光峰(419 nm)变成了 Mn^{2+} 轨道 ${}^4T_1 \rightarrow {}^6A_1$ 之间的跃迁发光(608 nm)中发生了有效的能量转移机制, Mn^{2+} 电子轨道跃迁的激发源于 $(PMA)_2PbBr_4$ 激子的能量转

移。二维钙钛矿激子寿命的显著降低(从 6.51 ns 到 0.30 ns)源于锰掺杂后形成的晶格畸变, 但增加 Mn²⁺ 浓度对 608 nm 发射峰荧光寿命的影响较小。Mn²⁺ 掺杂后, 其光稳定性也有了明显改善。通过 X 射线衍射证明, 合成的锰掺杂 (PMA)₂PbBr₄ 也是 RPP 型二维钙钛矿。此外, 二维钙钛矿中的有机层也会对其光学性质产生影响, 有机层为 PMA 时形成的二维钙钛矿比 BA 时所形成的在 608 nm 处的发光强度更高, PMA 体系中锰掺杂效果更有效。本文所采用的二维钙钛矿锰掺杂方法简单快捷, 原料易获得, 实验条件要求简单, 是扩大钙钛矿应用范围的理想选择。

参考文献:

- [1] 肖立新. 钙钛矿太阳能电池 [M]. 2 版. 北京: 北京大学出版社, 2020.
- [2] ROGHABADI F A. Stability progress of perovskite solar cells dependent on the crystalline structure: from 3D ABX₃ to 2D Ruddlesden-popper perovskite absorbers[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2019, 7(11): 5898 – 5933.
- [3] STOU MPOS C C, CAO D H, CLARK D J, et al. Ruddlesden – popper hybrid lead iodide perovskite 2D homologous semiconductors[J]. *Chemistry of Materials*, 2016, 28(8): 2852 – 2867.
- [4] MANSER J S, CHRISTIANS J A, KAMAT P V. Intriguing optoelectronic properties of metal halide perovskites[J]. *Chemical Reviews*, 2016, 116(21): 12956 – 13008.
- [5] YETTAPU G R, TALUKDAR D, SARKAR S, et al. Terahertz conductivity within colloidal CsPbBr₃ perovskite nanocrystals: remarkably high carrier mobilities and large diffusion lengths[J]. *Nano Letters*, 2016, 16(8): 4838 – 4848.
- [6] WANG Y, LI X M, SONG J Z, et al. All-inorganic colloidal perovskite quantum dots: a new class of lasing materials with favorable characteristics[J]. *Advanced Materials*, 2015, 27(14): 7101 – 7108.
- [7] FU Y P, ZHU H M, SCHRADER A W, et al. Nanowire lasers of formamidinium lead halide perovskites and their stabilized alloys with improved stability[J]. *Nano Letters*, 2016, 16(2): 1000 – 1008.
- [8] SMITH I C, HOKE E T, SOLIS-IBARRA D, et al. A layered hybrid perovskite solar-cell absorber with enhanced moisture stability[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2014, 53(42): 11232 – 11235.
- [9] CHEN S, SHI G Q. Two-dimensional materials for halide perovskite-based optoelectronic devices[J]. *Advanced Materials*, 2017, 29(24): 1605448.
- [10] ZHAO Y, MA F, QU Z H, et al. Inactive (PbI₂)₂RbCl stabilizes perovskite films for efficient solar cells[J]. *Science*, 2022, 377(6605): 531 – 534.
- [11] 马鹏飞, 徐公杰. 聚合物包覆改善二维钙钛矿 (FPEA)₂PbI₄ 光学性能 [J]. *光学仪器*, 2022, 44(5): 77 – 83,94.
- [12] MITZI D B. Templating and structural engineering in organic – inorganic perovskites[J]. *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions*, 2001(1): 1 – 12.
- [13] GAO Y, DOU L T. Organic semiconductor-incorporated two-dimensional halide perovskites[J]. *National Science Review*, 2022, 9(5): nwab111.
- [14] DOU L T, WONG A B, YU Y, et al. Atomically thin two-dimensional organic-inorganic hybrid perovskites [J]. *Science*, 2015, 349(6255): 1518 – 1521.
- [15] 庄园, 徐公杰. 高分子聚合物封装对 (PEA)₂PbI₄ 荧光稳定性的改善 [J]. *光学仪器*, 2021, 43(5): 75 – 82.
- [16] XU L, YUAN S, ZENG H, et al. A comprehensive review of doping in perovskite nanocrystals/quantum dots: evolution of structure, electronics, optics, and light-emitting diodes[J]. *Materials Today Nano*, 2019, 6: 100036.
- [17] LIU W Y, LIN Q L, LI H B, et al. Mn²⁺-doped lead halide perovskite nanocrystals with dual-color emission controlled by halide content[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2016, 138(45): 14954 – 14961.
- [18] BISWAS A, BAKTHAVATSALAM R, KUNDU J. Efficient exciton to dopant energy transfer in Mn²⁺-doped (C₄H₉NH₃)₂PbBr₄ two-dimensional (2D) layered perovskites[J]. *Chemistry of Materials*, 2017, 29(18): 7816 – 7825.
- [19] 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]. *Inorganic Chemistry*, 2018, 57(21): 13443 – 13452.
- [20] MIR W J, JAGADEESWARARAO M, DAS S, et al. Colloidal Mn-doped cesium lead halide perovskite nanoplatelets[J]. *ACS Energy Letters*, 2017, 2(3): 537 – 543.

- [21] SU B B, MOLOKEEV M S, XIA Z G. Unveiling Mn²⁺ dopant states in two-dimensional halide perovskite toward highly efficient photoluminescence[J]. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2020, 11(7): 2510 – 2517.
- [22] JI S H, YUAN X, JI W Y, et al. Near-unity photoluminescence quantum yield Mn-doped two-dimensional halide perovskite platelets via hydrobromic acid-assisted synthesis[J]. *Journal of Luminescence*, 2022, 245: 118790.
- [23] 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 Applied Materials & Interfaces*, 2019, 11(37): 34109 – 34116.
- [24] SMITH M D, KARUNADASA H I. White-light emission from layered halide perovskites[J]. *Accounts of Chemical Research*, 2018, 51(3): 619 – 627.
- [25] NAG A, CHAKRABORTY S, SARMA D D. To dope Mn²⁺ in a semiconducting nanocrystal[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2008, 130(32): 10605 – 10611.
- [26] CHEN C X, ZHANG S, ZENG R S, et al. Competing energy transfer in two-dimensional Mn²⁺-doped BDACdBr₄ hybrid layered perovskites with near-unity photoluminescence quantum yield[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2022, 14(40): 45725 – 45733.
- [27] GURIA A K, DUTTA S K, DAS ADHIKARI S, et al. Doping Mn²⁺ in lead halide perovskite nanocrystals: successes and Challenges[J]. *ACS Energy Letters*, 2017, 2(5): 1014 – 1021.
- [28] MAO L L, WU Y L, STOUMPOS C C, et al. White-light emission and structural distortion in new corrugated two-dimensional lead bromide perovskites [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2017, 139(14): 5210 – 5215.
- [29] UMEBAYASHI T, ASAI K, KONDO T, et al. Electronic structures of lead iodide based low-dimensional crystals[J]. *Physical Review B*, 2003, 67(15): 155405.
- [30] SMITH M D, CONNOR B A, KARUNADASA H I. Tuning the luminescence of layered halide perovskites [J]. *Chemical Reviews*, 2019, 119(5): 3104 – 3139.
- [31] KAWANO N, KOSHIMIZU M, SUN Y, et al. Effects of organic moieties on luminescence properties of organic-inorganic layered perovskite-type compounds [J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2014, 118(17): 9101 – 9106.
- [32] 黄鹤, 徐京城. 氮化改性 Sr₂Ta₂O₇/SrTa₄O₁₁ 光催化劑用于光电催化性能研究.[J]. *有色金属材料与工程*, 2022, 43(2): 30–35.

(编辑: 李晓莉)