材料、结构及工艺

DOI: 10.16818/j.issn1001－5868.20251119001

双金属离子掺杂调控准二维钙钛矿薄膜光学性质

季思航，胡言松，张婉怡，袁　曦*

（吉林师范大学 吉林省宽带隙半导体材料生长与器件应用重点实验室，长春 130103）

摘　要： 准二维铅卤钙钛矿薄膜（$A_2B_{n-1}Pb_nBr_{3n+1}$）具有发光线宽窄、激子束缚能高和载流子扩散寿命长等优势，但该材料在发光效率和光稳定性方面仍存在不足，在多种实际应用场景中仍然面临挑战。为此，文章提出一种双金属协同掺杂策略，以增强薄膜的光量子产率。通过在准二维锌钛矿（$BA_2MA_{n-1}Pb_nBr_{3n+1}$）薄膜中共掺杂$Cs^+$和$Cd^{2+}$离子，显著优化了薄膜的光学性能和相稳定性。X射线衍射证实了准二维钙钛矿的结构演变，层数从$n=1$增加至$n>3$。扫描电子显微镜展示出掺杂薄膜的平坦形貌、表面针孔被有效修饰。X射线光电子能谱特征峰证明，Cs^+和Cd^{2+}离子被有效掺杂到晶格。光谱分析表明，一价Cs^+离子掺杂会迫使准二维钙钛矿层数增加，导致使激子发光峰红移，而二价Cd^{2+}离子掺杂会引起晶格收缩，导致激子发光蓝移。将这两种金属离子引入晶格后，有效钝化了薄膜的能级缺陷态，延长了带边的复合寿命，进而提高了薄膜量子产率至85%。此外，Cs^+和Cd^{2+}离子的协同作用改善了薄膜的相稳定性，在12 h后仍能维持高质量发光。

关键词： 准二维钙钛矿薄膜；金属离子掺杂；缺陷态；光致发光；相稳定性

中图分类号： TN36　**文章编号：** 1001－5868(2026)01－0116－08

Regulating the Optical Properties of Quasi-2D $BA_2MA_{n-1}Pb_nBr_{3n+1}$ Films via Bimetallic Ion Doping

JI Sihang, HU Yangsong, ZHANG Wanyi, YUAN Xi

(**Jilin Provincial Key Laboratory of Wide Bandgap Semiconductor Material Growth and Device Applications, Jilin Normal University, Changchun 130103, CHN**)

Abstract: Quasi-2D lead halide perovskite films ($A_2B_{n-1}Pb_nBr_{3n+1}$) possess distinct advantages such as narrow photoluminescence (PL) linewidth, high exciton binding energy, and long carrier diffusion lifetime. However, this material exhibits low luminous efficiency and poor photostability, which pose significant challenges to its practical application. Herein, we propose a bimetallic synergistic doping strategy to enhance the quantum yields of such films. Codoping of Cs^+ and Cd^{2+} ions optimizes the optical properties and phase stability of the $BA_2MA_{n-1}Pb_nBr_{3n+1}$ films. X-ray diffraction (XRD) analyses confirm that these quasi-2D perovskites exhibit structural evolution as the number of layers is increased from $n = 1$ to $n > 3$. Scanning electron microscopy (SEM) results demonstrate the flat morphology of the doped films, where the surface pinholes are effectively passivated. The characteristics peaks observed in the X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) profiles of the films verify the successful incorporation of the Cs^+ and Cd^{2+} ions into the film lattices. The PL spectral analysis indicates that monovalent Cs^+ doping increases the number of quasi-2D perovskite layers, causing redshift of the exciton emission peak. Conversely, divalent Cd^{2+} doping

收稿日期：2025－11－19.

基金项目：吉林省科技发展计划项目（YDZJ202301ZYTS389）.

* **通信作者：**袁　曦

induces lattice contraction, resulting in blueshift of the exciton emission peak. The introduced two metal ions efficiently passivate the energy-level defect states, extend the band-edge recombination lifetime, and ultimately boost the quantum yield of the films to 85%. Furthermore, the synergistic effect of Cs^+ and Cd^{2+} enhances the phase stability of the films, which consequently retain high-quality luminescence even after 12 h.

Key words: Quasi-2D perovskite films; metal-ion doping; defect state; photoluminescence; phase stability

0　引言

近年来，有机无机杂化钙钛矿材料因其卓越的光电特性在太阳能电池、发光二极管和光电探测器等领域受到广泛关注[1]。然而，以$MAPbI_3$为代表的传统三维钙钛矿存在稳定性差，易受湿度、温度和光照影响而降解的问题，这严重制约了其商业化进程。在二维钙钛矿中引入大尺寸疏水有机间隔阳离子，能显著提升环境稳定性，改善光学性能，拓展固态显示和照明相关应用[2]。然而，二维钙钛矿高度依赖晶面的取向排列，否则其载流子迁移率将急剧下降。在此背景下，准二维钙钛矿调控维度工程的核心策略应运而生。该类材料通过调控无机层数形成多相异质结构，兼具二维结构稳定性与三维相的高效电荷传输特性[3]。一般来说，准二维卤化铅钙钛矿的化学式为$A'_2A_{n-1}Pb_nX_{3n+1}$，其中A′为大有机阳离子，如OAm，PEA，GA；A为小阳离子，如FA，MA，Cs；X=Cl，Br，I)[4]，其核心结构表现为由$[PbX_6]^{4-}$八面体构成的纳米级无机层($n\geqslant2$)被大阳离子绝缘层分隔，形成天然“多量子阱”[5]。

准二维钙钛矿可以引入A/B位杂质离子，A位掺杂(如Cs，Rb)调控结晶动力学，减小晶粒尺寸，提升相均一性[6]；B位掺杂(如Cd^{2+}，Mn^{2+}，Zn^{2+}，Ni^{2+})降低缺陷密度，增强激子局域化[7]。2017年，Donega等利用B位阳离子交换技术制备了金属离子掺杂的$CsPb_{1-x}M_xBr_3$纳米晶(M=Sn^{2+}，Cd^{2+}和Zn^{2+})，其中M^{2+}部分取代Pb^{2+}导致光谱蓝移，同时保持了超过50%的高光致发光量子产率。多种元素引入后会形成高熵合金，增加构型熵，降低吉布斯自由能，从而获得优异的力学稳定性和光物理特性[8]。高熵晶体具有高熵效应，该效应有利于杂化钙钛矿相的稳定，减少多维相分离。此外，高熵合金的扩散效应能显著抑制晶格中的离子扩散，其核心机制在于引入多种元素诱导的严重晶格畸变和强局域应力场。2022年，Solair等利用高熵合金化策略合成了多元素共掺的$MA(PbM)Br_3$纳米晶(M=Mg^{2+}，Zn^{2+}，Cd^{2+})，多种金属离子协同取代Pb^{2+}导致光谱蓝移，并显著提升了光致发光量子产率(55%)[9]。2024年，王胜等利用熵驱动合金化策略合成了$CsCd_{0.1}Pb_{0.8}Sr_{0.1}Br_3$钙钛矿纳米晶，并实现了外量子效率22.2%的发光二极管，器件工作寿命达10 h[10]。2024年，薛晶晶等利用A位阳离子杂化技术合成了高熵钙钛矿，多种烷基铵阳离子(如4C，6C，8C，10C，12C)等摩尔混合导致构型熵增加，形成有序无机框架与无序有机层交替的稳定结构。该材料在150°C下热分解显著延迟，应用于倒置结构太阳能电池获得25.7%的光电转换效率(认证效率为25.5%)[11]。

本文改良了金属离子掺杂技术，通过原位和后处理结合法，实现价态差异化离子共掺杂，制备了高质量的$BA_2MA_{n-1}Pb_nBr_{3n+1}$薄膜，并探究了其相关的光物理特性。通过原位晶体生长引入Cs^+，甲苯后处理引入Cd^{2+}离子，获得的钙钛矿薄膜量子产率高达85%。通过XRD和SEM观测了二维到三维相的转变过程和极其平整的表面形貌，利用XPS证明了Cs^+和Cd^{2+}离子被有效掺杂到薄膜晶格。所提共掺杂策略有效改善了薄膜光学性能，增加了激子复合寿命。不同金属离子掺杂能调控波长的发光中心，实现可变层数和光学带隙。在连续光照条件下，准二维薄膜稳定性也有明显提高，相分离现象被极大避免。

1　实验

1.1　化学药品

溴化铯(CsBr，99.9%)、溴化镉($CdBr_2$，98%)、溴化铅($PbBr_2$，99.9%)、溴化甲胺(MABr，99.5%)、溴化丁胺(BABr，98%)、和N，N-二甲基甲酰胺(DMF，99.8%)、乙醇(C_2H_5OH)、甲苯(C_7H_8，99.5%)、油胺(OLA，90%)，所有化学品未进一步纯化即可直接使用。

1.2 前驱体制备

以BA/MA为2/1的摩尔比为例，将BABr（0.2 mmol），MABr（0.1 mmol）和PbBr2（0.2 mmol）的混合物溶解在DMF（0.5 ml）中，以制备$BA_2MA_{n-1}Pb_nBr_{3n+1}$钙钛矿前体溶液。$Cs^+$掺杂的前体溶剂与BABr，MABr，CsBr和$PbBr_2$一并溶解在DMF（0.5 mL）中。其中，$Cs^+$与总A位阳离子（BA＋MA）的摩尔进料比分别为0.01，0.02，0.05和0.1（Cs/总A位离子分别为1/100，1/50，1/20和1/10）。通过金属离子后处理方式将Cd离子掺杂到纳米晶薄膜中。Cd^{2+}添加到甲苯中，Cd/Pb比为1/200，1/100和1/50。由于金属盐通常不溶于甲苯等非极性溶剂，需要加入油胺以改变其溶解度，油胺与甲苯的比例为1/1 000。最后，将前体溶液在40℃下加热8 h。

1.3 薄膜制备

玻璃基板首先在洗涤剂和去离子水中通过超声波处理清洗三次，每次15分钟。然后，将基材转移到充氮手套箱中，在其中以3 300 rpm的速度将0.4 M的钙钛矿前体溶液在DMF中旋涂到玻璃基材上50 s。在旋涂5～10 s后，将80 μL的甲苯与$CdBr_2$（油胺辅助溶解$CdBr_2$）滴到准二维钙钛矿薄膜上以控制二次结晶，在80℃下退火5 min。

1.4 测试表征

测量膜的UV-可见吸收光谱使用岛津UV-2 700 UV-可见分光光度计进行测量。钙钛矿薄膜的稳态和时间分辨荧光光谱则采用Horiba-Jobin-Yvon Fluorog-3进行测量。使用大冢积分球QE-2 000测定量子产率。利用场发射扫描电子显微镜SEM，JSM 5 600LV）分析掺杂薄膜的形态，使用理学D/max-2 500衍射仪（Cu Kα，λ＝0.154 nm）获得了薄膜的X射线衍射图。

2 结果与讨论

2.1 $BA_2MA_{n-1}Pb_nBr_{3n+1}$薄膜的发光性质

图1为不同BA/MA摩尔比例的准二维钙钛矿薄膜$BA_2MA_{n-1}Pb_nBr_{3n+1}$的吸收和光致发光图谱，图（a）和（b）分别对应BA/MA摩尔比例为2/1和10/1。可以从吸收谱中看出两者都有明显的吸收峰[12]，甚至在BA/MA＝10/1的$BA_2MA_{n-1}Pb_nBr_{3n+1}$薄膜中出现了两个吸收峰。如图1（a）所示，在波长为430 nm处有清晰吸收峰，而在486 nm处有明显清晰的发光峰。在图1（b）中，401 nm和428 nm处有两个吸收峰和一个在波长为435 nm的发射峰，其中波长401 nm的吸收峰为二维吸收峰。不同BA/MA比例的薄膜$BA_2MA_{n-1}Pb_nBr_{3n+1}$的吸收峰位和发射峰位不同，因此可以通过调控BA/MA的摩尔比例，以实现对吸收光光谱范围和发光光谱范围的调控。从BA/MA＝2/1转变为BA/MA＝10/1，可实现吸收峰和发光峰蓝移。这种光学性质的显著变化是源于BA/MA比例增加引起的钙钛矿结构维度和量子限域效应[13]。BA^+（丁胺阳离子）是体积较大的有机间隔阳离子，而MA^+（甲胺阳离子）是较小的A位阳离子。增加BA/MA比例，意味着结构中引入了更多的大体积BA^+配体，从而引起$BA_2MA_{n-1}Pb_nBr_{3n+1}$薄膜的$n$值减小，使材料的禁带宽度增大，从而直接导致吸收光谱和发光光谱向更高能量（更短波长）的方向移动，即观察到的蓝移现象。通过简单调节BA/MA的摩尔比例，可以有效调控准二维钙钛矿薄膜的量子阱结构，进而实现对其光吸收范围和发光颜色的精确调控。

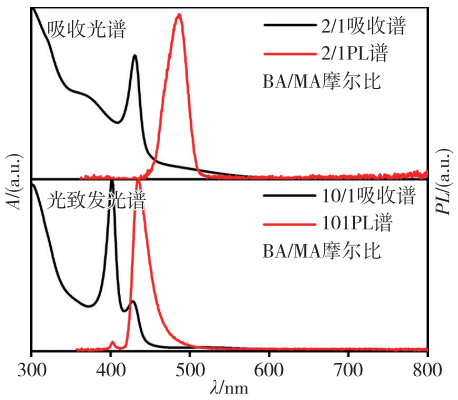
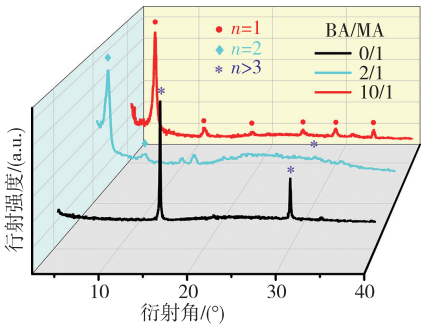


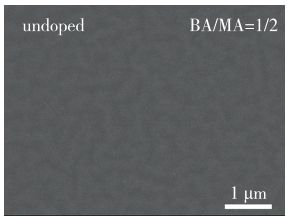
图1 不同BA/MA摩尔比例的$BA_2MA_{n-1}Pb_nBr_{3n+1}$薄膜的吸收和光致发光谱

2.2 X射线衍射、SEM和XPS表征

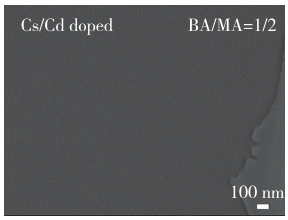
图2为不同BA/MA摩尔比的XRD、未掺杂和掺杂SEM和Cs，Cd的XPS特征峰。图2（a）为BA/MA分别为0/1，2/1，10/1的XRD结构分析，当BA/MA＝10/1时，高比例的BA，形成了多个低n相的衍射峰[14]，分别在6.14°，12.65°，18.9°，25.5°，29.9°和34.9°；随着BA量的减少，MA量的增加，当BA/MA＝2/1时，出现了n＝2和n＞3两种类型的衍射峰，表明薄膜混合相共存[15]；当BA/MA＝0/1时，$MAPbBr_3$钙钛矿薄膜表现出明显的三维结构，三维结构的特征峰在15°和30°，分别对应（100）晶面和（200）晶面。



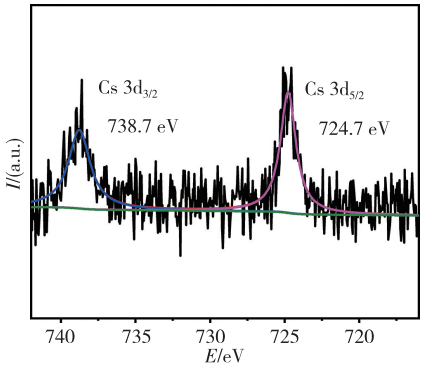
（a）三种 BA/MA 比例钙钛矿薄膜的 XRD 图



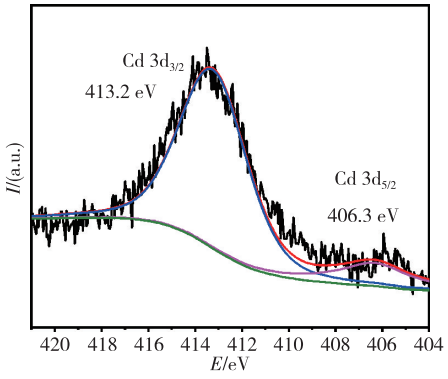
（b）未掺杂薄膜的 SEM 图



（c）Cs 与 Cd 共掺杂薄膜的 SEM 图



（d）Cs 3d 轨道的 XPS 图



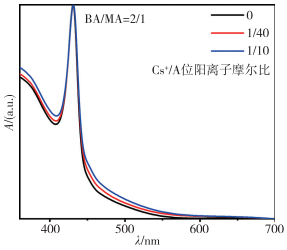
（e）Cd 3d 轨道的 XPS 图

图 2　不同 BA/MA 摩尔比得 XRD 图、BA/MA=1/2 的准 2 维钙钛矿薄膜的 SEM 图、全掺杂钙钛矿薄膜的 Cs 和 Cd 的 XPS 图

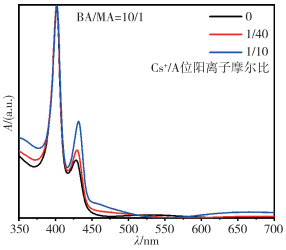
图 2(b)和(c)分别为未掺杂样品和 Cs/Cd 掺杂样品，未掺杂样品表面颗粒较大，形貌较粗糙，存在针孔；Cs/Cd 掺杂样品颗粒更细小、分布更均匀，表明掺杂金属离子显著修饰薄膜形貌，结晶更致密均一。图 2(d)为 Cs 的 3d XPS 特征峰，分峰拟合只展示出单一的 Cs $3d_{5/2}$(724.7 eV)和 Cs $3d_{3/2}$(738.7 eV)能级，证明 A 位 Cs 离子被成功掺杂。图 2(e)为 Cd 的 3d XPS 特征峰，分别为 Cd $3d_{3/2}$(413.2 eV)和 Cd $3d_{5/2}$(406.3 eV)，证明 Cd-Br 以+2 价成功掺入[16]。此外，掺杂相对合金化的晶体，XPS 特征峰会相对减弱，并且 B 位金属离子掺杂也会导致 Pb 的结合蓝移。

2.3　Cs^+掺杂 $BA_2MA_{n-1}Pb_nBr_{3n+1}$ 薄膜的发光性质

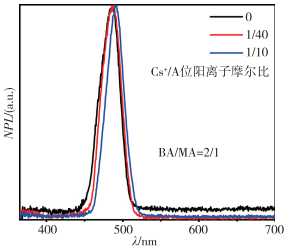
图 3 为不同 BA/MA 摩尔比例制备的 Cs 掺杂 $BA_2MA_{n-1}Pb_nBr_{3n+1}$ 薄膜的吸收和光致发光谱。实验调整了 Cs^+占所有 A 位阳离子(BA+MA)摩尔比例。从图中的吸收谱看出，提高 Cs^+/A 位阳离子的比例，Cs^+可以逐渐取代基质中的 MA^+，从而合成出不同 Cs^+掺杂浓度的 Cs:$BA_2MA_{n-1}Pb_nBr_{3n+1}$ 薄膜。不同 Cs^+含量的 $BA_2MA_{n-1}Pb_nBr_{3n+1}$ 薄膜都有明显的吸收峰。随着 Cs^+投入比增加，两种 BA/MA 摩尔比例的薄膜，发射峰都产生明显的红移。Cs^+的离子半径小于 MA^+，掺杂后矫正晶格常数，提升结晶质量及载流子迁移率，促进更高 n 值相的形成，导致长波吸收增强和发光峰红移。



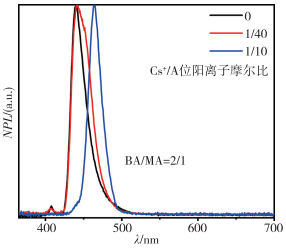
（a）BA/MA 为 2/1 钙钛矿薄膜随 Cs 掺杂量变化的吸收谱



（b）BA/MA 为 10/1 钙钛矿薄膜随 Cs 掺杂量变化的吸收谱



（c）BA/MA 为 2/1 钙钛矿薄膜随 Cs 掺杂量变化的光致发光谱



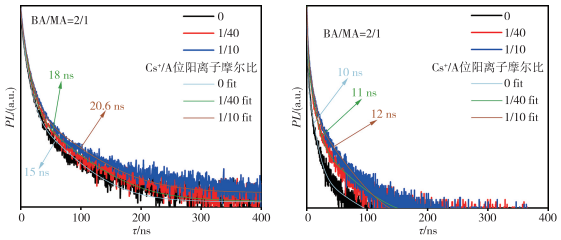
（d）BA/MA 为 10/1 钙钛矿薄膜随 Cs 掺杂浓度变化的吸收谱

图 3　不同 Cs 离子掺杂浓度的 $BA_2MA_{n-1}Pb_nBr_{3n+1}$ 薄膜的吸收和光致发光谱

在图 3 的吸收谱中，如图 3(a)为不同 Cs^+浓度的 BA/MA=2/1 的薄膜吸收谱，随着 Cs^+浓度的增加，

吸收带边提高。当BA/MA=10/1时，通过改变Cs^+的浓度，促使429 nm的吸收峰显著增强，高BA比例下Cs^+诱导n=1，2，3多相共存，如图3(b)所示[17]。在图3的光致发光谱中，当BA/MA为2/1时，通过改变Cs^+的投料比，发射峰发生红移，从486 nm红移至491 nm，如图3(c)所示。如图3(d)所示，在BA/MA为10/1下，随着Cs^+掺杂浓度的增加，发光峰位的波长从440 nm红移至464 nm。两个不同BA/MA比例下的钙钛矿薄膜发光峰都发生了红移，但BA/MA=2/1的Cs:$BA_2MA_{n-1}Pb_nBr_{3n+1}$只红移5 nm，这可能是由于初始高$n$值相为主，$Cs^+$提升$n$相空间有限。而BA/MA=2/1的Cs:$BA_2MA_{n-1}Pb_nBr_{3n+1}$中$Cs^+$诱导高$n$值，从而导致带隙变窄，发光峰位红移[18]。

图4为不同BA/MA摩尔比例下的随掺杂Cs^+浓度变化的带边衰减曲线。



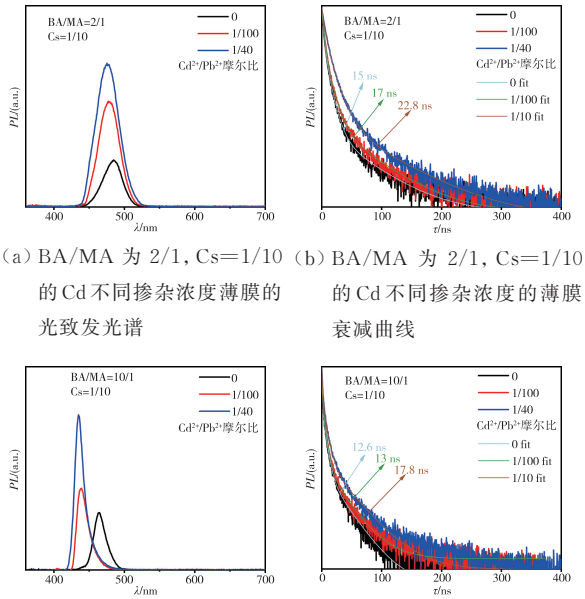
(a) BA/MA为2/1钙钛矿薄膜随Cs掺杂浓度变化的衰减寿命图　(b) BA/MA为10/1钙钛矿薄膜随Cs掺杂浓度变化的衰减寿命图

图4　不同Cs离子掺杂浓度的$BA_2MA_{n-1}Pb_nBr_{3n+1}$薄膜的衰减寿命图

可以看到，不同BA/MA摩尔比例的钙钛矿薄膜衰减寿命是不同的，相比于BA/MA=2/1的薄膜，BA/MA=10/1的薄膜寿命更短。通过调节BA/MA的比例，可以实现对薄膜激子复合时间的调控[19]。数据拟合采用三指数拟合衰减曲线，使用公式：$I(t)=A_1\exp(-t/\tau_1)+A_2\exp(-t/\tau_2)+A_3\exp(-t/\tau_3)+y_0$，由此拟合不同辐射中心的占比，并通过计算所有占比的加权，得到平均寿命$\tau_{ave}=(A_1\tau_1^2+A_2\tau_2^2+A_3\tau_3^2)/(A_1\tau_1+A_2\tau_2+A_3\tau_3)$。提供的寿命均为整个跃迁到复合过程的平均寿命。图4(a)和(b)中都呈现出随着Cs^+掺杂浓度的增加，衰减寿命延长的光学行为。2/1的薄膜寿命从15 ns增加到20.6 ns，而10/1的薄膜寿命增加不明显，从10 ns到12 ns。这种寿命的延迟是掺杂Cs离子导致的维度提高，准二维钙钛矿中存在低维到高维的能量转递，因此维度增加寿命延长。与图3的光致发光谱相对应，随着掺杂浓度的增加，不仅使发光峰红移，而且使寿命更长。当BA/MA=10/1时，n值较小，量子限域效应强，激子被强烈限制在狭窄空间内，导致其波函数重叠显著，辐射复合速率极快，其寿命较短。相反，当n值较大(如BA/MA=2/1)时，结构更接近三维钙钛矿，量子限域效应减弱，激子波函数扩展空间更大，电子与空穴分离程度增高，复合更为困难，因此表现出更长的寿命[20]。

2.4　Cd^{2+}掺杂$BA_2MA_{n-1}Pb_nBr_{3n+1}$薄膜的发光性质

图5为不同BA/MA摩尔比的Cs离子掺杂$BA_2MA_{n-1}Pb_nBr_{3n+1}$薄膜的光致发光谱、衰减寿命图和量子产率与拟合寿命图。



(a) BA/MA为2/1，Cs=1/10的Cd不同掺杂浓度薄膜的光致发光谱　(b) BA/MA为2/1，Cs=1/10的Cd不同掺杂浓度的薄膜衰减曲线

(c) BA/MA为10/1，Cs=1/10的Cd不同掺杂浓度薄膜的光致发光谱　(d) BA/MA为10/1，Cs=1/10的Cd不同掺杂浓度的薄膜衰减曲线

(e) Cs/Cd共掺杂准二位钙钛矿薄膜的量子产生随Cd浓度的变化关系　(f) Cs/Cd共掺杂准二位钙钛矿薄膜的拟合寿命随Cd浓度的变化关系

图5　不同Cd掺杂浓度Cs:$BA_2MA_{n-1}Pb_nBr_{3n+1}$的光致发光、衰减寿命、量子产率和拟合寿命图

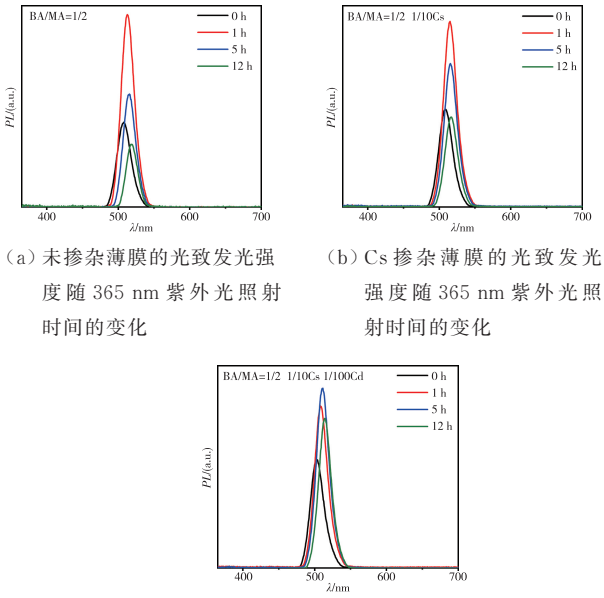
图5(a)和(b)分别是BA/MA的比例为2/1，Cs^+摩尔量与A位阳离子之比为1/10的光谱和衰减曲线。图5(c)和(d)分别是BA/MA的比例为10/1，

Cs^+摩尔量与A位阳离子之比为1/10的光谱和衰减曲线。从发光图谱中看出，两个不同比例的薄膜都呈现出发光峰蓝移和发光强度增强的现象，Cd^{2+}离子半径小于Pb^{2+}，掺杂后晶格收缩，导致带隙增大，量子限域效应增强，从而引发蓝移[7]。如图5(a)所示，在BA/MA=2/1的Cs:$BA_2MA_{n-1}Pb_nBr_{3n+1}$薄膜下，随着$Cd^{2+}$掺杂浓度的增加，发光峰蓝移，从波长484 nm蓝移至475 nm，蓝移了9 nm，并伴随有发光强度的增强，而且增强幅度极为明显。对于BA/MA=10/1的Cs:$BA_2MA_{n-1}Pb_nBr_{3n+1}$薄膜，随着$Cd^{2+}$掺杂浓度的增加，发光峰蓝移，从波长464 nm蓝移至435 nm，蓝移了29 nm，同时可观察到极为明显的发光强度增强。两者相比较，呈现出BA/MA比例越高，Cd^{2+}掺杂引发的蓝移幅度越大。BA比例越高(10/1)，准二维钙钛矿薄膜的n值越小，掺杂对带隙的调制更敏感，故蓝移幅度更大。从衰减寿命图可以看到，随着Cd^{2+}掺杂浓度的增加，两者都呈现出寿命延长的现象。这可能是由于Cd^{2+}填充Pb^{2+}空位或钝化晶界缺陷，减少非辐射复合中心，抑制非辐射复合[21]，延长寿命。寿命延长也证明了效率的改善，金属离子掺杂后，带边能级进行精细调控，辐射复合速率有效改善。结合光致发光谱和衰减寿命图，可以看到，两者都是典型的发光体系，因为两者在发光强度增强的同时伴随光致发光寿命的延长。从图5(e)图可以看出，随着Cd/Pb摩尔比从0提高至1/40，两种比例的薄膜的量子产率均呈现显著上升趋势。BA/MA=2/1体系的量子产率由约35%提升至85%，而BA/MA=10/1体系也从约16%增至36%，表明Cd^{2+}掺杂对提升辐射复合效率具有普遍且显著的作用。图5(f)的衰减寿命数据与量子产率数据变化趋势一致，两种组分下的平均寿命也随Cd^{2+}掺杂浓度的增加而明显延长，2/1薄膜寿命从15到22.8 ns，10/1薄膜寿命从12.3到17.8 ns，这进一步证实了Cd^{2+}的引入有效抑制了非辐射复合通道。

这些结果共同表明，适量的Cd^{2+}掺杂能够有效钝化钙钛矿晶格中的缺陷，降低非辐射复合概率，从而同时增强发光强度与延长发光寿命，显著优化了材料的发光性能。这一规律在不同n值的准二维钙钛矿中均成立，说明Cd^{2+}掺杂是一种普适性的性能优化策略。

2.5　三种样本光照后的发光强度对比

图6为BA/MA摩尔比为1/2的$BA_2MA_{n-1}Pb_nBr_{3n+1}$、Cs离子掺杂$BA_2MA_{n-1}Pb_nBr_{3n+1}$、Cd/Cs共掺杂$BA_2MA_{n-1}Pb_nBr_{3n+1}$的发光峰值波长随辐照时间的变化图。



(a) 未掺杂薄膜的光致发光强度随365 nm紫外光照射时间的变化

(b) Cs掺杂薄膜的光致发光强度随365 nm紫外光照射时间的变化

(c) Cs与Cd共掺杂薄膜的光致发光强度随365 nm紫外光照射时间的变化

图6　$BA_2MA_{n-1}Pb_nBr_{3n+1}$，Cs:$BA_2MA_{n-1}Pb_nBr_{3n+1}$和Cd/Cs:$BA_2MA_{n-1}Pb_nBr_{3n+1}$的发光峰值波长随辐照时间的变化

图像呈现了三种样品在刚制作成功的1 h，5 h，12 h的发光强度。可以看到，三种样品都呈现出发光强度先增强后减弱，同时发光峰一直随时间持续红移，其中在未掺杂入Cs和Cd时，样品发光强度随时间变化明显，稳定性差，经过12 h后发光峰波长从508 nm红移至518 nm处。在掺杂入Cs后，样品发光强度变化幅度明显降低，强度变化更平缓，提高了其发光稳定性，在12 h内仍保持一定强度，经过12 h后发光峰波长从509 nm红移至516 nm处，Cs^+离子填充晶格空位，抑制MA^+离子的光致迁移，减少了缺陷的生成，使强度变化更平缓[22]。在继续掺杂入Cd后，12 h时仍维持高发光强度，红移幅度最小，稳定性最优，经过12 h后发光峰波长从503 nm红移至509 nm处，Cd^{2+}部分取代Pb^{2+}，从而形成更强键合，与Cs^+协同作用，强力抑制离子迁移，因此在12 h后仍保持高发光强度[23]，红移最缓。发光峰波长红移现象，可能是MA^+，Pb^{2+}等离子在光照下扩散，诱导了缺陷产生相分离，导致三维相增加，从而使带隙减小，最终造成红移现象。强度的变化表现出“先增后减”的趋势，可能的原因有：

在初期,发光强度的增强是由于光照促进载流子辐射复合,或薄膜在光照下进一步结晶使得缺陷被钝化,发光效率提升;在长期光照下,缺陷积累加剧,导致发光载流子数量饱和,并生成更多缺陷态,最终使得强度下降[24]。值得注意的是,Cd^{2+}和Cs^{+}协同增强光稳定性,使样品在12 h辐照后仍维持高发光强度,是更优的掺杂策略。

3 结论

本文制备了不同BA/MA摩尔比的$BA_2MA_{n-1}Pb_nBr_{3n+1}$准二维钙钛矿薄膜,$Cs^{+}$掺杂的钙钛矿薄膜和$Cs^{+}$和$Cd^{2+}$共掺杂的钙钛矿薄膜,研究了其光致发光特性。可以观察到,不同BA/MA摩尔比的$BA_2MA_{n-1}Pb_nBr_{3n+1}$的吸收峰和发光峰峰位不同,随着比例的增加,发光峰位蓝移。此外,XRD表明不同BA/MA摩尔比的样品拥有不同的准二维结构n=1到n>3。SEM观测了双金属离子掺杂的平坦形貌,XPS特征峰证明了Cs^{+}和Cd^{2+}离子的有效掺杂。Cs^{+}的掺杂改变了钙钛矿薄膜的发光特性,增强了吸收峰强度的同时使发光峰位红移,延长其衰减寿命,随着掺杂浓度的增加,其作用越明显。Cd^{2+}的掺杂使发光峰位蓝移,并延长了衰减寿命。Cd^{2+}和Cs^{+}协同增强了薄膜的光稳定性,使共掺杂的钙钛矿薄在12 h后仍然能够维持较高的发光强度。这表明该共掺杂策略在优化薄膜光学性能方面具有显著效果。

参考文献:

[1] Cho S H, Jung Y, Jang Y W, et al. Fabrication strategies for 2D halide perovskite towards next-generation optoelectronic applications[J]. International Journal of Precision Engineering and Manufacturing-Green Technology, 2025, 12(1): 349-380.

[2] Davis M, Yu Z. A review of flexible halide perovskite solar cells towards scalable manufacturing and environmental sustainability[J]. Journal of Semiconductors, 2020, 41(4): 041603.

[3] Zhao X, Liu T, Loo Y L. Advancing 2D perovskites for efficient and stable solar cells: challenges and opportunities[J]. Advanced Materials, 2022, 34(3): e2105849.

[4] Dey A, Ye J, De A, et al. State of the art and prospects for halide perovskite nanocrystals[J]. ACS Nano, 2021, 15(7): 10775-10981.

[5] Jiang X, Lu G, Wang X, et al. Mixing dion - jacobson and ruddlesden - popper structures in quasi-2D perovskite films for thermal- and photo-stable stimulated emission[J]. Advanced Optical Materials, 2023, 11(21): 2300806.

[6] Ahmad S, Lu R, Liu Y, et al. Cesium-doped Dion-Jacobson 2D perovskites for highly stable photovoltaics with an 18.3% efficiency[J]. Nano Energy, 2022, 103: 107822.

[7] Chen Y, Zhao Y, Ye Q, et al. Improved efficiency and photostability of methylamine-free perovskite solar cells *via* cadmium doping [J]. Journal of Semiconductors, 2019, 40(12): 122201.

[8] Chiang Y T, Shivarudraiah S B, Wieczorek A, et al. Understanding optical properties and electronic structures of high-entropy alloyed perovskite nanocrystals[J]. Angewandte Chemie (International Ed in English), 2025, 64(37): e202505890.

[9] Solari S F, Poon L N, Wörle M, et al. Stabilization of lead-reduced metal halide perovskite nanocrystals by high-entropy alloying[J]. Journal of the American Chemical Society, 2022, 144(13): 5864-5870.

[10] Long T, Miao H, Wang S, et al. Efficient and stable light-emitting diodes enabled by entropy-driven alloyed perovskite nanocrystals [J]. IEEE Electron Device Letters, 2024, 45(10): 1867-1870.

[11] Tian Y, Zhang X, Zhao K, et al. High-entropy hybrid perovskites with disordered organic moieties for perovskite solar cells[J]. Nature Photonics, 2024, 18(9): 960-966.

[12] Ma D, Qin X, Dai N, et al. Tunable photoluminescence and enhanced stability in two-dimensional $(C_3H_7NH_3)_2(MA)_{n-1}Pb_nBr_{3n+1}$ perovskite colloidal nanocrystals [J]. Optical Materials, 2022, 133: 113072.

[13] Li Z, Lin Y, Gu H, et al. Large-n quasi-phase-pure two-dimensional halide perovskite: a toolbox from materials to devices[J]. Science Bulletin, 2024, 69(3): 382-418.

[14] Cohen B E, Wierzbowska M, Etgar L. High efficiency and high open circuit voltage in quasi 2D perovskite based solar cells [J]. Advanced Functional Materials, 2017, 27(5): 1604733.

[15] Chen C H, Kuo Y H, Lin Y K, et al. Enhancing the performance of quasi-2D perovskite light-emitting diodes using natural cyclic molecules with distinct phase regulation behaviors[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2022, 14(7): 9587-9596.

[16] Fan Y J, Peng K L, Huang Y L, et al. Enhanced thermoelectric performance of Cu_2SnSe_3 *via* synergistic effects of Cd-doping and $CuGaTe_2$ alloying[J]. Rare Metals, 2022, 41(10): 3466-3474.

[17] Xie J, Zhou W, Li H, et al. Visualizing carrier diffusion in Cs-doping FAPbI3 perovskite thin films using transient absorption microscopy [J]. Advanced Optical Materials, 2024, 12(18): 2303004.

[18] Lou X, Yao L, Zhang J, et al. Competition of carrier kinetics contributes to amplified spontaneous emission in quasi-2D/3D $(PBA)_2MA_{n-1}Pb_nBr_{3n+1}$ thin films under strip light mode[J].

The Journal of Physical Chemistry Letters, 2023, 14(17): 4050-4057.

[19] Liu P, Li X, Cai T, et al. Molecular structure tailoring of organic spacers for high-performance ruddlesden-popper perovskite solar cells [J]. Nano-Micro Letters, 2024, 17(1): 35.

[20] Asogwa L I, Nkele A C, Ezekoye V A, et al. Synthesis, characterization, and comparative study of titanium dioxide and methyl ammonium lead iodide perovskite doped with cesium [J]. Indian Journal of Physics, 2025, 99(2): 451-461.

[21] Bouich A, Marí-Guaita J, Soucase B M, et al. Bright future by enhancing the stability of methylammonium lead triiodide perovskites thin films through Rb, Cs and Li as dopants[J]. Materials Research Bulletin, 2023, 163: 112213.

[22] Liu J, Liu S, Enomoto K, et al. Efficient and stable blue $CsPbBr_3$ perovskite nanocrystals through Cd-ion thermal doping of CdS quantum dots[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2025, 17(32): 46025-46033.

[23] Ahmad S, Khan M B, Yadav P, et al. Rapid PL enhancement in Cd doped Alq3 nanowires[J]. Physica B: Condensed Matter, 2024, 676: 415675.

[24] Attia A, Hussain S, Khan M I, et al. Tuning the band gap edges of perovskite material by Cd doping for achieving high current density in perovskite solar cells [J]. Ceramics International, 2023, 49(12): 20465-20469.

作者简介：

季思航(1993—)，男，吉林省四平市人，博士，讲师，主要研究方向为铅卤钙钛矿材料发光及其光电器件；

袁　曦(1987—)，女，辽宁省本溪市人，博士，教授，主要研究方向为半导体量子点的光学性质和光电器件。