

DOI:10.20176/j.cnki.nxdz.20251207

## 二维有机-无机杂化钙钛矿光电器件： 稳定性增强与效率提升的机制研究及应用进展

史振宇<sup>1,2</sup>, 朱重钦<sup>3,4\*</sup>, 杨坤<sup>1,2</sup>, 马薇<sup>1,2</sup>

(1.宁夏大学 材料与新能源学院,宁夏 银川 750021;2.宁夏大学 宁夏光伏重点实验室,宁夏 银川 750021;  
3.北京师范大学 化学学院,北京 100875;4.北京师范大学 理论与计算光化学教育部重点实验室,北京 100875)

**摘要:**因有机间隔阳离子的引入,二维有机-无机杂化钙钛矿的耐湿性、热稳定性均优于三维钙钛矿,且其制备工艺简单,这些优势使其成为光电器件领域的研究热点。为了探究二维有机-无机杂化钙钛矿光电器件领域的研究脉络、破解稳定性与效率协同提升等关键难题,综述该领域近年来的核心研究成果与技术进展,总结二维钙钛矿的结构性质及其在太阳能电池、发光二极管和光电探测器中的应用与研究。结果表明,有机配体调控与异质结设计的协同应用,是实现二维钙钛矿光电器件稳定性与效率同步提升的核心路径,这为未来该类光电器件的性能优化、技术突破及商业化开发提供了参考依据。同时,提出当前二维钙钛矿研究的瓶颈,并对该领域未来的研究方向进行展望。

**关键词:**二维钙钛矿;太阳能电池;发光二极管;光电探测器

**分类号:**(中图)TB34 **文献标志码:**A

钙钛矿作为一类晶体材料,凭借独特的晶体结构与卓越的光电性能,在光电器件领域展现出巨大应用潜力,备受关注。1839年,自德国科学家Gustav Rose发现CaTiO<sub>3</sub>矿物,研究者将具有相似晶体结构的一类物质归类为钙钛矿,其分子通式为ABX<sub>3</sub>。在钙钛矿八面体晶体结构中,A代表半径较大的阳离子,B代表半径较小的阳离子,X代表阴离子,每个A离子被由B、X离子共同构成的八面体配位结构包围。这种结构使钙钛矿具有特殊的物理化学性质。而且,钙钛矿材料具有光吸收系数高、载流子迁移率大及合成工艺简单的优势,不仅能降低光电器件的制造成本,还能提升器件的性能。近年来,二维钙钛矿在提升光电器件稳定性方面发挥了关键作用。二维钙钛矿是通过向钙钛矿材料中引入大尺寸有机间隔阳离子形成的,其中,阳离子具有的疏水性、热稳定性、较高晶体形成能和稳定结

构,大大增强了二维钙钛矿材料的稳定性。此外,二维钙钛矿材料还能显著改善钙钛矿薄膜的形貌,替代反溶剂工程,简化制备工艺,进而满足工业化生产需求。与三维钙钛矿相比,二维钙钛矿在晶体结构、稳定性和载流子输运等方面呈现明显优势。

2014年,Smith等<sup>[1]</sup>首次以苯乙胺离子为间隔阳离子,制备RP(Ruddlesden-Popper)相结构二维钙钛矿,并将其用作电池的吸光层材料。实验结果显示,在稳态情况下,以RP相二维钙钛矿材料为吸光层的太阳能电池器件,展现出4.73%的光电转换效率(power conversion efficiency, PCE)和1.18 V的开路电压,且在相对湿度为52%环境下工作46 d后仍能保持较好的稳定性。二维钙钛矿太阳能电池已展示出许多优势,如在潮湿和强光环境下的稳定性高、制造成本低及加工简便,使其成为极具应用潜力的光伏材料替代品。发光二极管(light-

收稿日期:2025-09-04

基金项目:国家自然科学基金资助项目(52462036,22173011);宁夏自然科学基金资助项目(2023AAC05002);国家自然科学基金重大研究计划培育项目(92477140)

作者简介:史振宇(2001—),男,硕士研究生,主要从事二维钙钛矿电子学性质研究,(电子信箱)18043071422@163.com。

\*通信联系人:朱重钦(1988—),男,教授,博士研究生导师,主要从事复杂化学体系多尺度模拟方法研究,(电子信箱)cqzhu@bnu.edu.cn。

引用格式:史振宇,朱重钦,杨坤,等.二维有机-无机杂化钙钛矿光电器件:稳定性增强与效率提升的机制研究及应用进展[J].宁夏大学学报(自然科学版中英文),2025,46(4):405-417,427.

emitting diodes, LED)通过将电子和空穴注入同一半导体材料,促使二者发生辐射复合,从而实现发光。在 20 世纪 90 年代以前,钙钛矿材料就被用于 LED 领域<sup>[2-3]</sup>,但由于初始钙钛矿 LED 器件的发光效率、稳定性较差,并未引起研究者的足够重视。初始钙钛矿 LED 器件的效率较低,源于三维钙钛矿材料本身存在问题:一是,钙钛矿薄膜的制备工艺不完善,导致薄膜内部产生大量缺陷,这些缺陷会诱发更多非辐射复合过程,最终导致材料的辐射效率低。二是,三维钙钛矿结构中激子结合能较小,使载流子更容易分离而非结合。而二维钙钛矿具有天然的量子阱结构,其中的激子结合能很大,能显著提高辐射复合效率。此外,二维钙钛矿还具有带隙可调、缺陷更少等优点,这使以二维钙钛矿材料为发光层的 LED 器件再次成为研究热点。光电探测器基于半导体光电导效应,能将光信号转换为电信号,进而实现对特定波段光的探测与测量。同时,二维钙钛矿具有的直接带隙结构、良好的稳定性等特点,使其在光电探测器领域也得到了广泛应用。此外,通过改变二维钙钛矿中层状结构参数  $n$ ,还能调节吸收光的波长范围。相比于体相钙钛矿,二维钙钛矿材料缺陷更少,能够降低载流子复合几率,提升基于二维钙钛矿器件的光响应性能。文中详细综述二维钙钛矿在太阳能电池、发光二极管及光电探测器中的应用进展。

## 1 二维钙钛矿的结构及光电性质

### 1.1 二维钙钛矿的结构

二维或准二维钙钛矿是由稍大尺寸的有机胺阳离子,完全或部分替代三维钙钛矿中的 A 阳离子制得的,其结构形成机制:尺寸较大的有机胺阳离子将钙钛矿晶体沿  $\langle 001 \rangle$  晶向“切开”;八面体  $[MX_6]^{4-}$  形成无机层,层间为较大的有机胺层;无机层与有机胺层相互交替,依靠库仑力相互连接,最终形成二维或准二维钙钛矿结构<sup>[4]</sup>。根据插入的阳离子不同,二维钙钛矿可分为 RP (Ruddlesden-Popper) 相、DJ (Dion-Jacobson) 相和 ACI (alternating cations in the interlayer space) 相(图 1(a))<sup>[5]</sup>:(1)RP 相钙钛矿的晶体结构中有两种单价阳离子,其结构通式为  $A'_{n-2}A_{n-1}B_nX_{3n+1}$ ,其中,  $A'$  代表有机单胺阳离子,  $A$  代表八面体间隙阳离子(如甲胺离子  $MA^+$ ),  $B$  代表金属(如 Pb、Sn)离子,  $X$  代表卤素离子,  $n$  代表无机钙钛矿的层数<sup>[6]</sup>。因 RP 相钙钛矿中多含苯环、链状烷基等疏水性基团,由它制成的器件在潮湿环境下表现出卓越的稳

定性<sup>[7-8]</sup>。然而,  $A'$  位有机阳离子通常尺寸较大、介电常数低、导电性差,导致无机层中有有机阳离子层间范德华带隙较宽、载流子迁移率低,阻碍光生载流子有效分离和传输,进而限制电池效率<sup>[9-10]</sup>。(2)DJ 相钙钛矿的晶体结构通式为  $A'A_{n-1}B_nX_{3n+1}$ ,其中,  $A'$  代表二价有机双胺阳离子<sup>[11]</sup>。与 RP 相钙钛矿相比, DJ 相钙钛矿中相邻无机层间,通过  $A'$  位阳离子两端的氨基形成了较强的氢键作用。因此,相邻无机层的层间距越小,材料的结构稳定性越好,带隙也更小。并且, DJ 相钙钛矿中较小的有机双胺阳离子,有助于降低载流子在层间传输时的势垒,进而提高电池的 PCE<sup>[12]</sup>。然而, DJ 相结构中的层间氢键,使其相较于 RP 相更难剥离,且亲水性的双氨基基团,导致其在潮湿环境下的长期稳定性逊于 RP 型钙钛矿。(3)ACI 相钙钛矿晶体结构通式为  $A'A_nB_nX_{3n+1}$ ,其中,  $A'$  代表胍离子( $GA^+$ )、丁二胺(BDA)等双胺阳离子<sup>[13]</sup>。ACI 相钙钛矿中相邻无机层,由单胺离子与双胺离子通过范德华作用和氢键相连,其带隙一般较窄<sup>[14]</sup>,扩大了光吸收范围,提高了材料的光捕获效率。与 DJ 相结构类似, ACI 相钙钛矿中的疏水基团含量较低,限制了其湿稳定性。

在二维钙钛矿材料中,  $n$  是调节材料结构和光电性能的关键参数(图 1(b))<sup>[15]</sup>:当  $n=1$  时,金属卤化物八面体中无机层仅有 1 层,即为纯相二维钙钛矿<sup>[16]</sup>,此时,二维钙钛矿的稳定性最好,但由于量子尺寸效应,其带隙增大,削弱了其光吸收能力。随着  $n$  逐渐增大,其带隙变窄、光吸收能力变强,相应器件的初始 PCE 也逐渐提高,但结构稳定性却逐渐减弱(图 1(c))。当  $n$  增大到无穷时( $n=\infty$ ),有机胺层的影响忽略不计,此时,二维钙钛矿的结构可近似为三维钙钛矿。

### 1.2 二维钙钛矿的稳定性及光电性质

在二维钙钛矿结构中,无机层与间隔阳离子之间存在的较强分子间作用力(范德华力和氢键),使二维钙钛矿具有较高的形成能,因此二维钙钛矿具有优异的耐热性<sup>[17-19]</sup>。Quan 等<sup>[20]</sup>通过第一性原理计算得出,将固态的甲基碘化铵(MAI)和苯乙基碘化铵(PEAI)完全降解成气态,所需要的能量分别为 2.15, 2.51 eV,表明相较于 PEA, MAI 更容易从晶格中溢出。同时,钙钛矿材料的形成能,随着  $n$  的增加而逐渐增大,表明钙钛矿的稳定性随着  $n$  的增大而逐渐降低。

向二维钙钛矿中引入疏水性有机间隔阳离子,能够防止水分子渗入钙钛矿晶格,进而提升钙钛矿的水

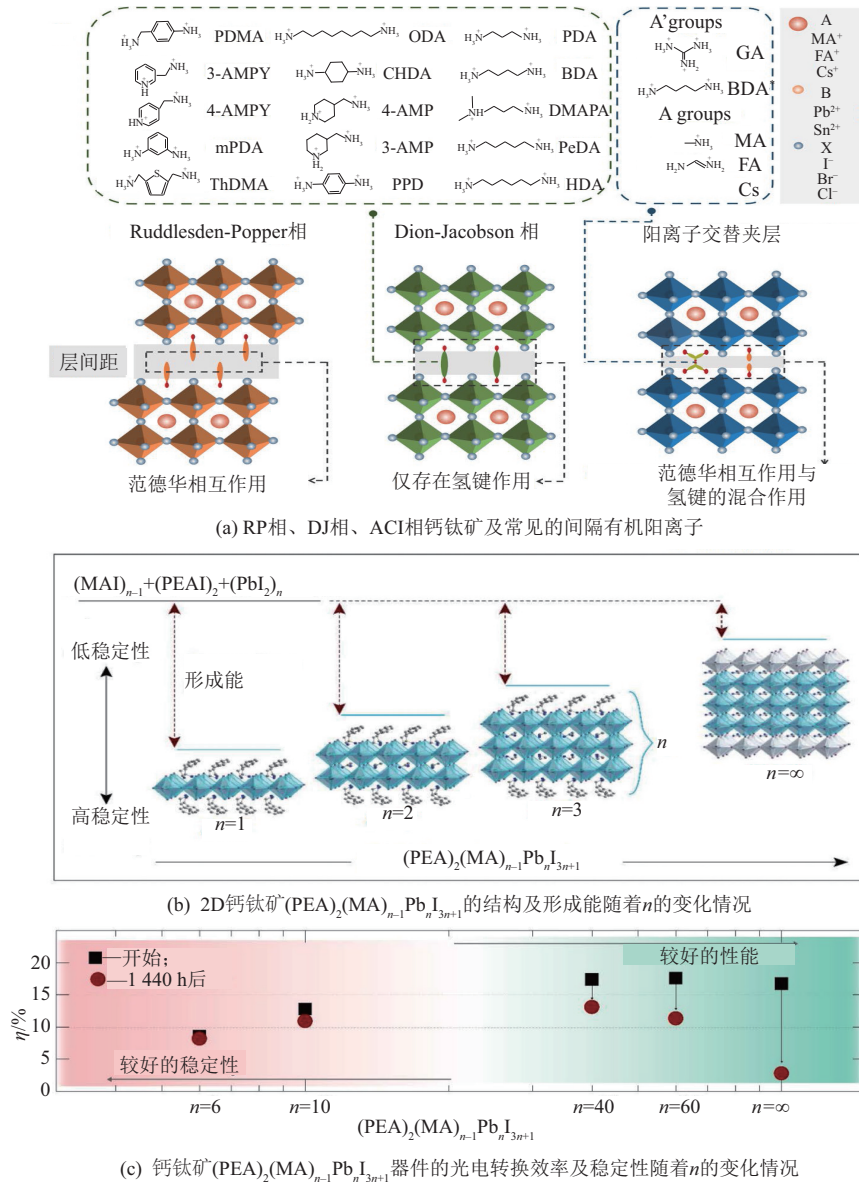


图 1 二维钙钛矿的结构

稳定性(图 2)<sup>[21-24]</sup>。在图 2(b)中,从左到右依次为  $\text{MA}_2\text{MA}_2\text{Pb}_3\text{I}_{10}$ 、 $\text{BA}_2\text{MA}_2\text{Pb}_3\text{I}_{10}$ 、 $\text{PEA}_2\text{MA}_2\text{Pb}_3\text{I}_{10}$ <sup>[21]</sup>;在图 2(c)中,相对湿度为 40%,放置时间为两个月<sup>[18]</sup>。而且,二维钙钛矿中有机胺层内部的范德华力,增加了钙钛矿降解所需的能量(去除卤化有机胺)<sup>[22]</sup>,抑制了钙钛矿中离子的运动和迁移,进而使二维钙钛矿太阳能电池展现出较好的结构稳定性<sup>[23]</sup>。

在二维钙钛矿中,介电常数差异较大的有机层和无机层交替堆叠形成多量子阱结构,其中,有机阳离子层作为势垒,无机层作为势阱(图 3(a))<sup>[1,21]</sup>。这种有机、无机层交替堆叠的多量子阱结构产生的量子限域效应和增强的介电限制作用<sup>[25]</sup>,使二维钙钛矿的激子结合能较高(如  $\text{PEA}_2\text{PbI}_4$  的激子结合能约为 200 meV<sup>[26-27]</sup>)。室温下,激子能稳定存在并被限制在内建电场中,难以解离为电子和空穴,这

严重制约了器件中光生载流子的分离<sup>[25,28]</sup>。

近期的研究报道了一些有利于激子分离和传输的新机制。Zhao 等<sup>[29]</sup>通过超快速时间分辨光谱学技术,观测到  $\text{PEA}_2\text{MA}_{n-1}\text{Pb}_n\text{I}_{3n+1}$  中存在长距离载流子传输现象,并提出缺陷态辅助的长距离载流子运输新途径。随后,他们进一步观测到二维钙钛矿中激子的快速动态解离过程,并由此提出了由极化子屏蔽效应诱导的激子解离新机制<sup>[22]</sup>。目前,有关二维钙钛矿中激子独特动力学行为的相关理论研究仍相对匮乏。因此,从微观层面深入理解激子行为及其潜在机理,对推动二维钙钛矿材料在光伏器件中的应用意义重大。

二维钙钛矿中存在的独特光物理过程,如激子、自陷激子的产生及电声耦合介导的能量转移等过程,也受到科研人员的广泛关注。在二维钙钛矿

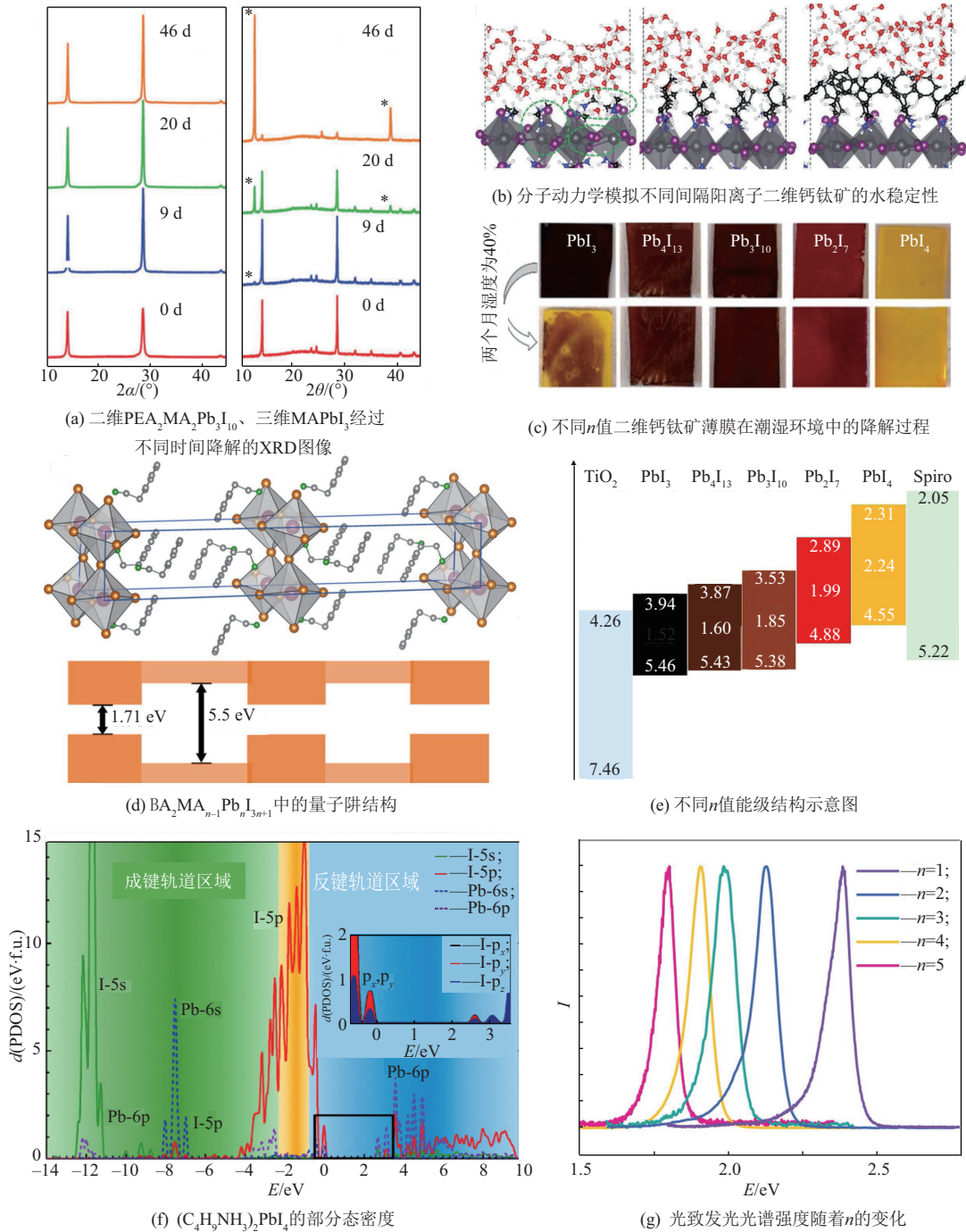


图 2 二维钙钛矿的性质

中,由于介电屏蔽作用减弱和显著的量子限域效应,光激发产生的强束缚激子,能够与晶格声子耦合形成激子极化子。这种极化子可引发电荷屏蔽和局域化效应,从而抑制电荷载流子因散射引发的复合。激子极化子的声子振动波包表现出特定振动行为,使共振激发产生的激子极化子遵循位移激发机制,而非共振激发产生的声子振动波包则遵循受激拉曼激发机制<sup>[30]</sup>。

在低维材料中,较低的弹性模量与原子间相互作用强度,导致晶格在受到外界扰动时更容易发生

位移或变形。在二维钙钛矿中,这种“柔软”的特性,使其电子-声子相互作用更强。当电子受激形成激子时,激子与晶格发生强耦合作用,导致局部晶格变形。这种晶格形变会形成势阱,使激子束缚其中,最终形成自陷激子<sup>[31-32]</sup>。

量子尺寸效应引起能带分裂,导致二维钙钛矿的材料带隙相较于三维更宽( $>2\text{ eV}$ )、光谱吸收范围更窄,吸光性能较差。此外,二维钙钛矿晶体的尺寸减小和分子取向增强,打破了原有的对称性结构,导致其光学吸收呈现各向异性<sup>[25-26]</sup>。虽然增大

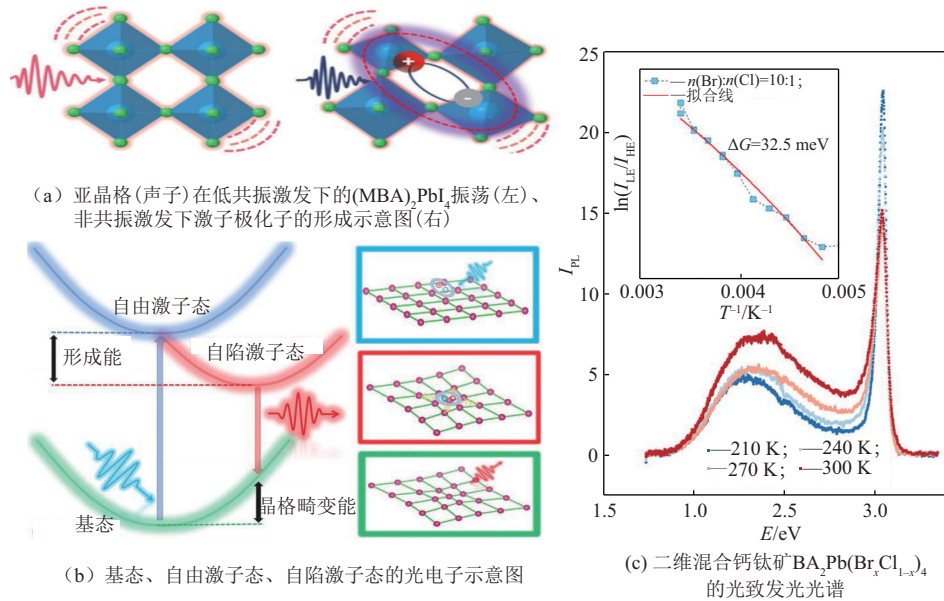


图 3 二维钙钛矿的独特光物理过程

$n$  可提高光电功能体系的光吸收强度,但其稳定性会受到限制。因此,选择参数  $n$  时,需兼顾光电转换效率和环境稳定性。

## 2 二维钙钛矿的应用

二维钙钛矿在钙钛矿太阳能电池(perovskite solar cells, PSCs)中的应用形式大体可分为两类:一类是直接将二维钙钛矿作为电池的光吸收层<sup>[22,33]</sup>;另一类是将二维钙钛矿作为钝化层<sup>[34-37]</sup>,与三维钙

钛矿结合形成二维-三维异质结薄膜<sup>[38-39]</sup>(图 4)。二维钙钛矿在 LED 与光电探测器领域也具备独特优势,其中的天然量子阱结构会产生高激子结合能,进而提升 LED 的辐射复合效率,同时,带隙可调特性支持全光谱发光。而二维钙钛矿具有的直接带隙、低缺陷密度及稳定性,又能优化、延长光电探测器的光响应性能与工作寿命,进而为光电器件的光电转换效率提升与环境稳定性增强,提供新路径。

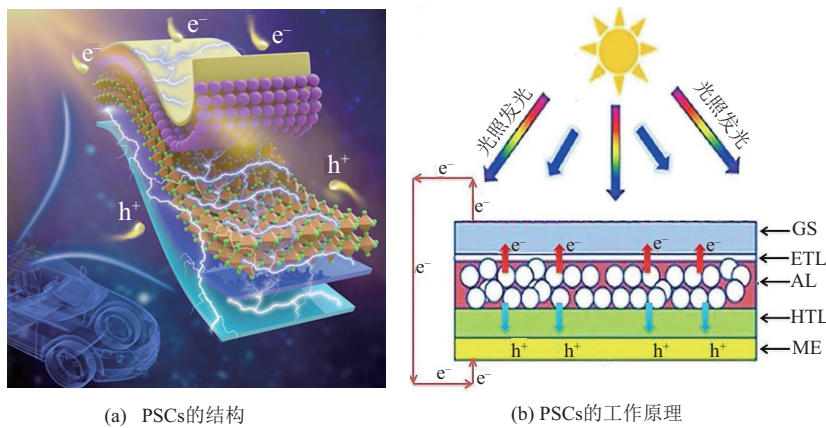


图 4 钙钛矿太阳能电池器件的结构及原理

近年来,研究人员一直致力于二维钙钛矿在光电领域的研究,使二维钙钛矿的光吸收效率不断提升。在太阳能电池中,二维钙钛矿除了作为光吸收层外,还可作为界面钝化层,与三维钙钛矿组成异质结,从而大大提升器件的光电转换效率。同时,二维钙钛矿凭借高激子结合能、带隙可调及低缺陷密度等特性,在 LED 的高效发光层构建、光电探测器的高响应度感光层设计中,也展现出潜在应用价

值,这为多类光电器件性能优化提供了支撑。

### 2.1 以二维钙钛矿作为 PSCs 的光吸收层

尽管二维钙钛矿具有良好的稳定性,但宽带隙、高激子结合能可导致其吸光性能差、载流子难解离。同时,二维钙钛矿中的有机层表现出较强的绝缘性,使载流子迁移率降低<sup>[25,28]</sup>,阻碍了光生电荷的有效传输;另一方面,当将二维钙钛矿单独作为吸光层时,其厚度较薄,光吸收能力远小于三维钙

钛矿,这些因素都限制了二维钙钛矿在光电领域的广泛应用。因此,以二维钙钛矿为活性层PSCs的PCE,相比于三维钙钛矿的低。为了提高PSCs的PCE,提高其载流子迁移率是必要的。首先通过优化材料的制备和晶体生长工艺,改善器件的电学性能。二维钙钛矿的晶体生长取向主要分为两种,即垂直于基底或平行于基底(图5)。当二维钙钛矿的晶体生长取向平行于基底时,有机层的介电常数较小,使其与无机层之间存在介电不匹配现象,进而产生较高势垒,阻碍载流子传输<sup>[27]</sup>,而改用晶体垂直生长取向的二维钙钛矿,可有效解决这一问题。大量研究通过优化制备工艺、调整生长基底等

手段,调控二维钙钛矿的结晶过程和晶体取向排列<sup>[40-41]</sup>。

Wu等<sup>[42]</sup>采用慢后退火(slow post-annealing, SPA)工艺,处理二维钙钛矿 $BA_2MA_3Pb_4I_{13}$ ,结果显示,该工艺在提高电池的开路电压、短路电流和填充系数的同时,实现了17.26%的PCE;采用SPA处理,钙钛矿晶体的垂直取向增强,排列良好,有效促进了载流子的传输和提取,减少了其复合损耗(图5(c)~5(d))。Xu等<sup>[43]</sup>研究溶剂环境对低维钙钛矿薄膜及其光电性能的影响。通过分别引入4种不同碱性添加剂(*N,N*-二甲基丙烯脲(DMPU)、二甲基亚砷(DMSO)、四亚甲基亚砷(TMSO)和*N*-

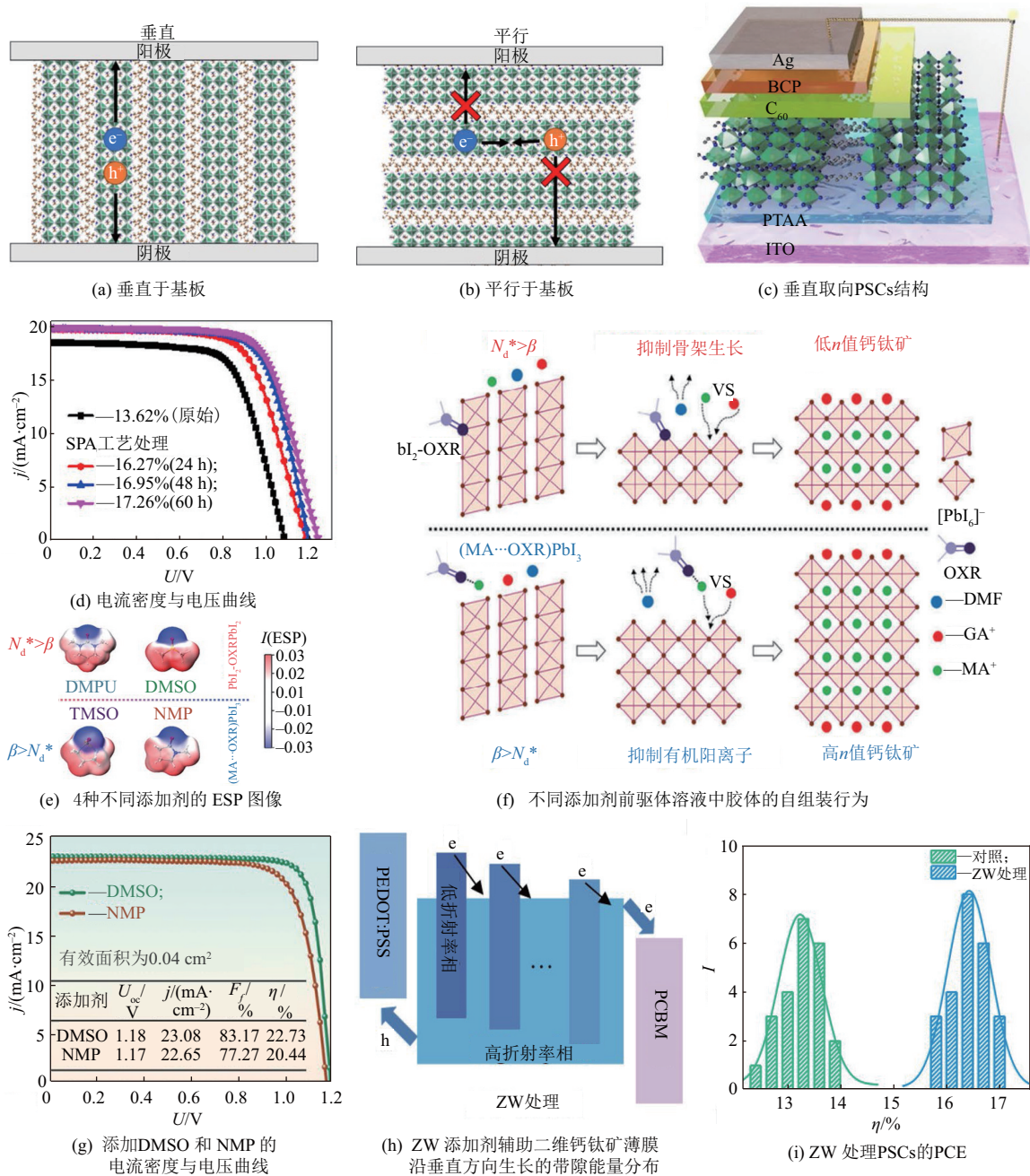


图5 二维钙钛矿的晶体生长取向及其薄膜的光电性能

甲基吡咯烷酮(NMP)),调控量子阱的生长和低维钙钛矿薄膜的光电性能。根据添加剂与 $Pb^{2+}$ 或有机阳离子的相互作用方式,将添加剂分为两类:以配位键作用为主的DMPU、DMSO,其 $N_D^*$ (配体的净给电子数) $> \beta$ (临界阈值);以氢键作用为主的TMSO、NMP,其 $\beta > N_D^*$ 。通过改变添加剂的种类,调控溶剂中配位键和氢键的相对强度,进而影响钙钛矿前驱体溶液中胶体粒子的自组装行为,从而调控量子阱的生长和低维钙钛矿薄膜的形成。研究结果显示,当添加剂以配位键为主时,钙钛矿薄膜的均匀性、稳定性及光电性能更好,表明优化溶剂环境可显著提高低维PSCs的PCE,尤其是添加DMSO时,PSCs的PCE最高可达22.73%(图5(e)~5(g))。

组分工程可以调整材料内部光电子的行为,进而优化器件的性能<sup>[44-45]</sup>。二维钙钛矿材料的带隙较宽且层间距离一般较大,限制了载流子运输。组分工程可有效改善上述问题,从而提升二维钙钛矿的电荷传输能力。纪登辉等<sup>[44]</sup>研究发现,随着Bi的质量分数增加, $CH_3NH_3Pb_{1-x}Bi_xBr_3$ 带隙有逐渐减小的趋势,特别是当 $x=0.50$ 时,实现了半导体向导体转变;当 $w(Bi)=0.25$ 时, $CH_3NH_3Pb_{0.775}Bi_{0.25}Br_3$ 具有可以吸收可见光的能带结构。Chao等<sup>[46]</sup>通过向正丁基铵阳离子 $BA^+$ 中引入双键和三键,形成具有共轭结构的1-氨基-3-丁烯盐酸盐(BEA)及3-丁炔-1-胺盐酸盐(BYA)。这种离散化特征阳离子中的电子有利于层间电子传输,最终使器件实现16.1%,15.1%的PCE。Liang等<sup>[34]</sup>引入一种离子液体,即采用有机胺盐代替传统卤化物间隔基碘化正丁胺(BAI),成功制备出纯相量子阱结构的二维钙钛矿薄膜,实现了有效的载流子分离和电荷传输,最终得到PCE高达16.25%且稳定性较好的PSCs。

随着薄膜制备工艺、晶体取向调整技术、组分工程等的不断发展,以二维钙钛矿作为活性层PSCs的PCE已经超过22%<sup>[43]</sup>,但与三维钙钛矿相比仍有差距。因此,需要对二维钙钛矿的结构和特性进行设计,开展进一步的研究与优化。从微观角度探究二维钙钛矿中原子结构、电子结构与其光电性质的相互影响,揭示结构与物理化学性的内在规律,可为设计高效稳定的二维钙钛矿材料提供理论支撑,助力优化PSCs器件的性能。

目前,针对二维钙钛矿与电荷传输层界面的电子结构及电荷传输特性,研究不够深入。实际上,界面电子结构失配会导致电荷输运受阻、电势损失

等,进而引发非辐射复合损耗,这是实现准二维钙钛矿器件高效率的关键瓶颈。研究准二维钙钛矿PSCs面微观结构与电荷传输动力学之间的构效关系,有助于深入理解器件界面能量损失机制,指导界面设计,从而提升器件的性能。

## 2.2 以二维钙钛矿作为PSCs界面钝化层

受制备工艺影响,三维钙钛矿表面和晶界存在的大量缺陷<sup>[47]</sup>,影响PSCs的PCE和稳定性。一方面,界面缺陷易捕获光生载流子,加速电子-空穴的非辐射复合,从而影响PSCs的PCE;另一方面,钙钛矿的降解从表(界)面缺陷、晶界处开始,加速了钙钛矿分解,从而影响PSCs的长期稳定性<sup>[48]</sup>。以二维钙钛矿为三维钙钛矿薄膜表面钝化剂形成的二维-三维异质结<sup>[49]</sup>,具有多方面优势:(1)二维钙钛矿中间隔阳离子末端基团 $NH_3^+$ 与I,可修复三维钙钛矿薄膜表面的空位缺陷,提高薄膜质量;(2)二维钙钛矿中的间隔有机层,能够有效抑制、阻挡离子迁移和水分侵蚀,且具有较大形成能,保障了异质结的热稳定性<sup>[35-36]</sup>;(3)由二维-三维钙钛矿堆叠形成的异质结,有效促进了电荷转移、提取,进而提高了PSCs的光伏性能<sup>[46-47]</sup>。因此,以二维钙钛矿为界面钝化层的PSCs,既具有三维钙钛矿的高光吸收率、载流子迁移率,又具有二维钙钛矿的强稳定性,是目前研究的主流方向。

制备高效率且稳定的二维-三维异质结电池,关键在于二维层中有机阳离子的精准设计。不同的间隔阳离子起到不同的功能,如含长碳链或大体积共轭骨架的有机阳离子,在钙钛矿表面可形成强阻挡层,能够延长PSCs在潮湿环境及高温下的寿命。如Kore等<sup>[50]</sup>用长链烷胺阳离子修饰钙钛矿表面(图6(a)~6(c)),不仅钝化了表面缺陷,提高了结晶度,还保障了PSCs的长期工作稳定性,如在相对湿度为25%~80%下暴露6个月,PSCs的PCE仅下降20%。

在有机阳离子中,可使用电负性强的元素取代氢原子,因为电负性强的元素可与氨基形成偶极子,而偶极子产生的电场能够调节载流子运输。如Qiu等<sup>[51]</sup>采用含氟基团取代 $(PEA)_2PbI_4$ 中有机阳离子苯环上的氢原子,使改性后的有机阳离子在界面处形成偶极子,进而增强器件的内建电场。实验结果显示,载流子更容易被分离出去,而非被陷阱捕获,使PSCs的PCE达22.4%(图6(d)~6(e))。

当采用较小的DJ型离子(双氨基有机阳离子)取代RP型离子(单氨基阳离子)时,载流子在相邻层间运输无需跨越范德华势垒。Zhang等<sup>[52]</sup>采用非

对称阳离子,构建亚稳态的DJ相二维钙钛矿结构,从而降低空穴面外传输的能量势垒。实验结果显示,通过这种结构修饰获的三维钙钛矿PSCs的PCE接近24.7%;该PSCs在40℃氮气环境下可稳定工作近1000h(图6(f)~6(h))。三维钙钛矿器件的顶部和底部界面存在的缺陷,导致电荷复合、离子迁移和电场不均匀,进而降低了PSCs的性能和运行稳定性。而长烷基胺配体在三维钙钛矿光吸收剂的顶部和底部界面,可生成近纯相二维钙钛矿,从而有效解决上述问题。Azmi等<sup>[53]</sup>发现,烷基胺配体通过与有机空穴传输自组装单层分子中的磷酸基团发生酸碱反应,来增强与基底的相互作用,进而调节二维钙钛矿的形成过程。基于此,具有双面二维-三维异质结的反式PSCs实现了25.6%的PCE(认证为25.0%),且在空气中、85℃

及太阳光照射1000h下,PSCs的PCE仍保持初始值的95%(图7)。

### 2.3 二维钙钛矿在发光二极管中的应用

Liu等<sup>[54]</sup>利用双添加剂(冠醚(18-crown-6)、聚乙二醇甲基醚丙烯酸酯(MPEG-MAA))的优势互补和协同作用,合成具有低缺陷密度、高环境稳定性的二维钙钛矿薄膜,进而制备兼具高效率、稳定性好的绿光LED(最大发光效率达28.1%)。Kong等<sup>[55]</sup>通过在准二维钙钛矿成膜过程中添加少量甲磺酸盐重构薄膜结构,有效减小了薄膜表面缺陷态密度,优化了激子能量转移路径,使准二维钙钛矿中的能量转移效率大幅度提升,PSCs的PCE突破20%。Yan等<sup>[56]</sup>研究添加溴化锌对苯基铵阳离子溴氯混合二维钙钛矿晶体结构(RP型)的影响。结果显示,加入溴化锌,不仅使二维钙钛矿的形态发生

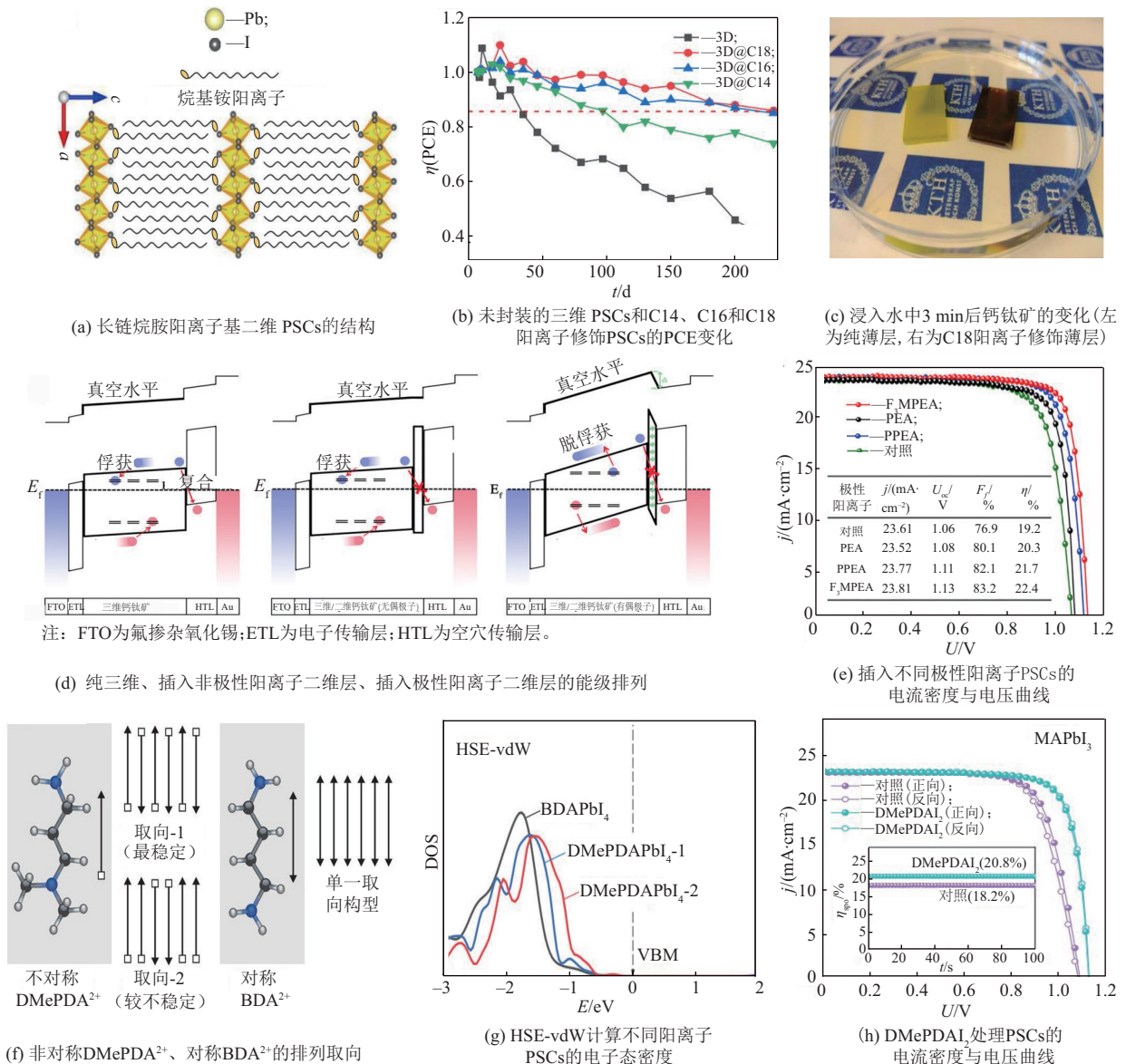


图6 二维钙钛矿用作钝化层

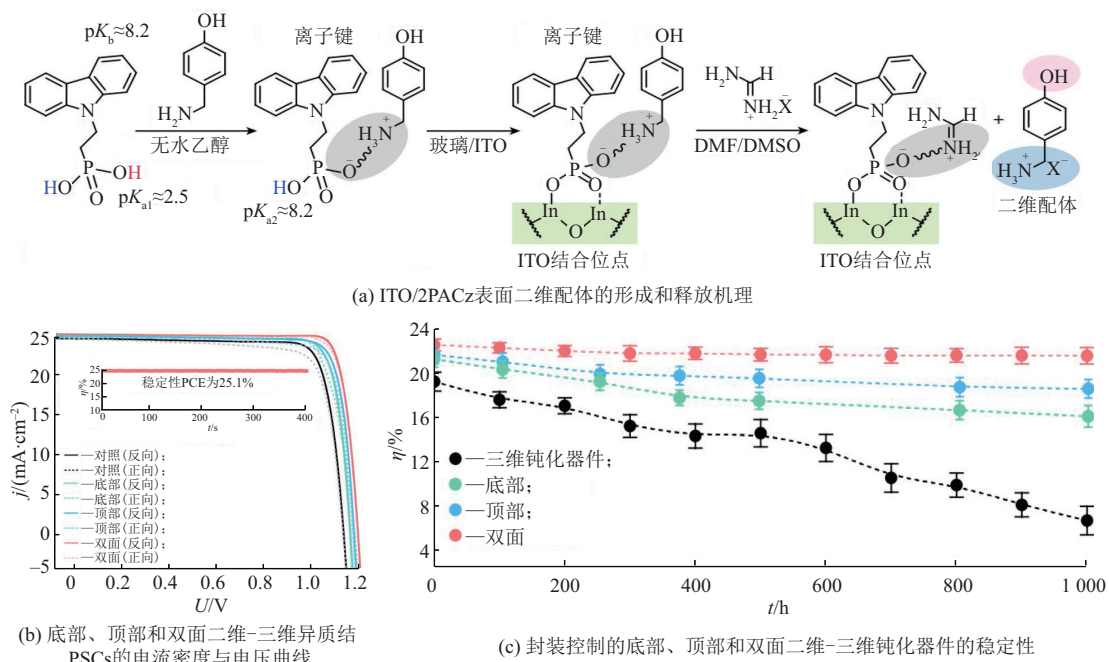


图 7 二维钙钛矿钝化层结构、电学性质及稳定性

变化,还有效解决了离子缺陷填充、空间结构-性质转换问题;优化后LED器件的亮度达 $1\ 245\ \text{cd}/\text{m}^2$ 、高外量子效率(external quantum efficiency, EQE)达 $1.30\%$ ;优化后LED器件的稳定性大幅度提高。最近,手性诱导的自旋选择性(chiral-induced spin selectivity, CISS),成为实现自旋LED的一种新范式,因为它不需要任何磁性元件且在室温下可稳定运行。Yao等<sup>[57]</sup>开发手性准二维钙钛矿( $R/S$ ) $\text{NEA}_2(\text{FA}_{0.8}\text{MA}_{0.2})_2\text{Pb}_3\text{Br}_{(10-x)}\text{I}_x$ ,通过调整卤化物成分,制造从红色到NIR的可调波长高效自旋LED。优化后手性钙钛矿薄膜在 $675\sim 788\ \text{nm}$ 表现出高效的圆偏振发光,光致发光量子产率(photoluminescence quantum yield, PLQY)超过 $86\%$ 。室温下高效红光和近红外光自旋LED的EQE最高达 $12.4\%$ (图8)。

#### 2.4 二维钙钛矿在光电探测器中的应用

2016年, Tan等<sup>[58]</sup>首次报道基于单晶二维钙钛矿( $\text{C}_4\text{H}_9\text{NH}_3$ ) $_2\text{PbI}_4$ 的光电探测器:以二维钙钛矿为感光层,在其顶部覆盖单层石墨烯;该石墨烯同时用作保护层与电极材料。制得的器件表现出优异的光电性质,比如高达 $2100\ \text{A}/\text{W}$ 的光电响应度,极低的暗电流( $10^{-10}\ \text{A}$ )以及高电流开关比( $10^3$ )。该研究成功制备出单晶二维钙钛矿光电探测器,极大地鼓励了研究者,也使各种成分的二维钙钛矿被用于感光层,并使器件具有良好的光电性能(图9)<sup>[59-60]</sup>。

将二维钙钛矿分别与石墨烯、六方氮化硼及过渡金属硫化物等材料复合,制备异质结光探测器,

是目前研究的主要方向。Fang等<sup>[61]</sup>报道基于二硫化钼( $\text{MoS}_2$ )的无铅二维钙钛矿( $\text{PEA})_2\text{SnI}_4$ 异质结光电探测器,其中的异质结界面的范德华键连接,不仅有效消除了界面悬挂键的不良影响,还达到了更优的能级匹配状态,使器件在可见光范围内表现出 $1\ 100\ \text{A}/\text{W}$ 的高响应度及约 $40\ \text{ms}$ 的快速响应速度。Wang等<sup>[62]</sup>探究了单层二硫化钨-二维钙钛矿( $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}_2\text{H}_4\text{NH}_3$ ) $_2\text{PbI}_4$ 垂直异质结中的光伏效应和光电探测性能,其中的异质结形成II型能带结构,有利于光生载流子分离,使制成的自驱动光探测器表现出 $1\ 500$ 的高开关比。

### 3 总结与展望

目前,以二维钙钛矿为界面钝化层的太阳能电池(PSCs),已经实现了高稳定性、高能量转换效率,但PSCs的性能仍有较大的提升空间。为进一步提高PSCs的转换效率和稳定性,设计和开发具有更高迁移率、载流子密度,更好能级匹配及稳定性的最佳二维钙钛矿界面钝化材料,仍是一个挑战性问题。此外,由于钙钛矿表面和晶界处的缺陷种类复杂多样,钝化机制比较复杂。因此,需对钙钛矿材料的钝化机制进行深入研究,如对缺陷种类进行分类,有针对性探究最佳的钝化策略。更重要的是,全面了解二维-三维异质结的基本光物理性质,对研究中材料和工艺的设计至关重要。目前,有关三维钙钛矿的光物理性质研究较多,相比之下,二维钙钛矿中涉及激子自陷、电荷转移、激子-激子湮灭

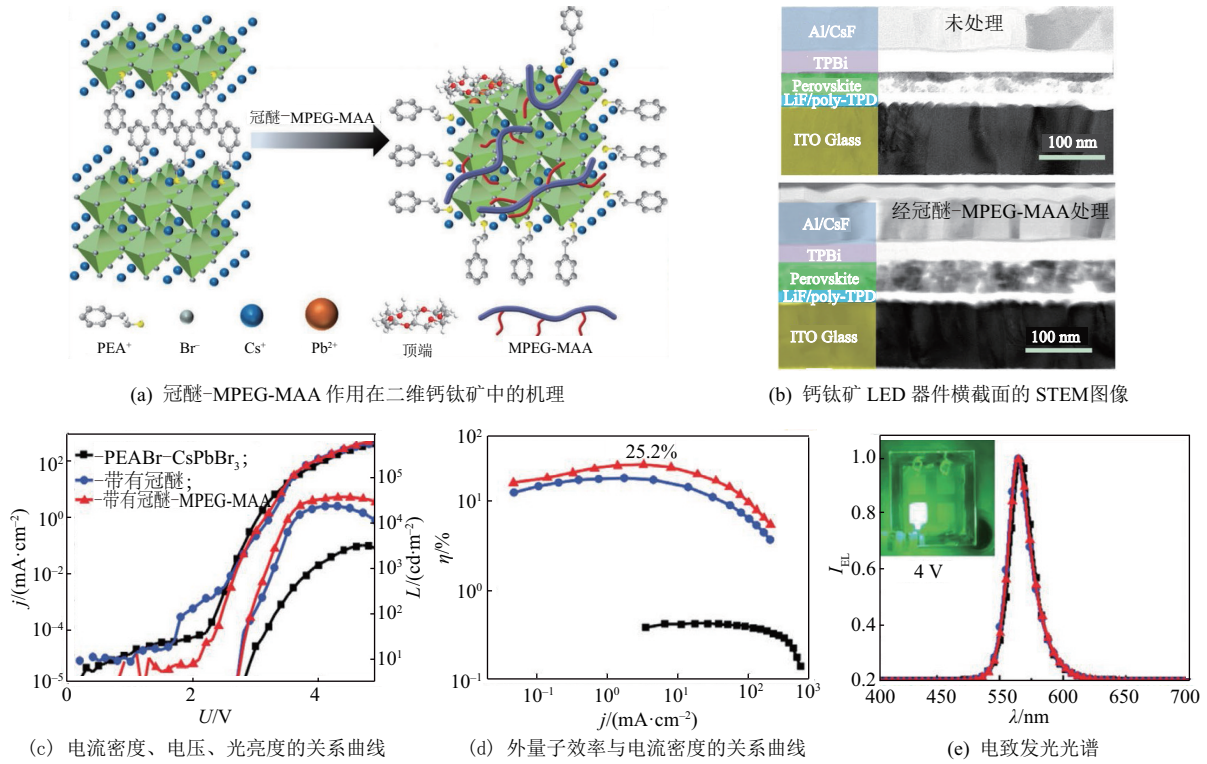


图 8 二维钙钛矿应用于 LED

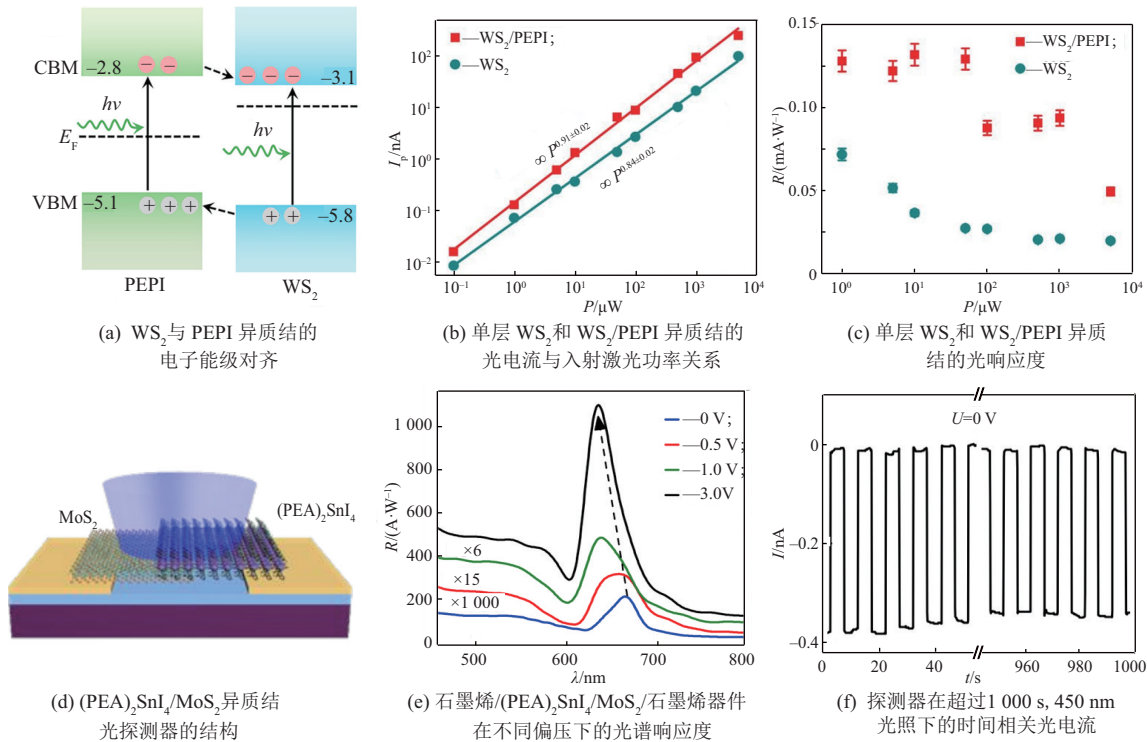


图 9 二维钙钛矿应用于光电探测器

等过程的载流子动力学机制,仍不明确。因此,揭示复杂过程中二维-三维异质结所表现出的基本光物理性质,是化学、物理学领域需携手攻克挑战。

近年来,基于二维钙钛矿的 LED 器件研究,在可见光发射领域取得了丰硕成果。但是在持续工

作过程中,器件产生的热,促使有机成分分解并从器件中逸散,导致钙钛矿材料中的缺陷增加,进而影响器件的长期稳定性。因此,如何同时提高二维钙钛矿基 LED 器件的稳定性、效率,是未来研究中需要重点关注的问题。

目前,二维钙钛矿因具有直接带隙、低缺陷密

度等特性,在光电探测器领域应用成效显著,既可单独作感光层(如 $(\text{C}_4\text{H}_9\text{NH}_3)_2\text{PbI}_4$ 探测器的响应度达 $2\ 100\ \text{A/W}$ ),也可与 $\text{MoS}_2$ 等构成异质结,进而大大提升器件的性能。但研究中仍存在异质结界面电荷传输机制不明、无铅钙钛矿稳定性差及高频响应速度待提升等问题,未来的研究需聚焦解析界面机制、优化材料稳定性、提高器件性能等方面。

## 参考文献:

- [1] 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): 11232-5. DOI: 10.1002/anie.201406466.
- [2] ERA M, MORIMOTO S, TSUTSUI T, et al. Organic-inorganic heterostructure electroluminescent device using a layered perovskite semiconductor ( $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}_2\text{H}_4\text{NH}_3$ ) $_2\text{PbI}_4$  [J]. *Applied Physics Letters*, 1994, 65(6): 676-678.
- [3] ISHIHARA T, BRUNTHALER G, WALECKI W, et al. Distributed feedback operation of optically pumped ZnSe quantum-well lasers in the blue-green [J]. *Applied Physics Letters*, 1992, 84(20): 2460-2462.
- [4] MA Shuang, CAI Molang, CHENG Tai, et al. Two-dimensional organic-inorganic hybrid perovskite: From material properties to device applications [J]. *Science China Materials*, 2018, 61(10): 1257-1277.
- [5] RICCIARDULLI A G, YANG Sheng, SMET J H, et al. Emerging perovskite monolayers [J]. *Nature Materials*, 2021, 20(10): 1325-1336.
- [6] GONG Jue, HAO Mingwei, ZHANG Yalan, et al. Layered 2D halide perovskites beyond the Ruddlesden-Popper phase: Tailored interlayer chemistries for high-performance solar cells [J]. *Angewandte Chemie: International Edition*, 2022, 61(10): e202112022. DOI: 10.1002/anie.202112022.
- [7] DENG Shibin, SHI Enzheng, YUAN Long, et al. Long-range exciton transport and slow annihilation in two-dimensional hybrid perovskites [J]. *Nature Communications*, 2020, 11(1): 664-671.
- [8] LI Xiaotong, HOFFMAN J M, KANATZIDIS M G. The 2D halide perovskite rulebook: How the spacer influences everything from the structure to optoelectronic device efficiency [J]. *Chemical Reviews*, 2021, 121(4): 2230-2291.
- [9] TSAIH, NIE W, BLANCON J C, et al. High-efficiency two-dimensional Ruddlesden-Popper perovskite solar cells [J]. *Nature*, 2016, 536(7616): 312-316.
- [10] YAN Linfang, MA Junjie, LI Pengwei, et al. Charge-carrier transport in quasi-2D Ruddlesden-Popper perovskite solar cells [J]. *Advanced Materials*, 2022, 34(7): 2106822. DOI: 10.1002/adma.202106822.
- [11] MAO Lingling, KE Weijun, PEDESSEAU L, et al. Hybrid Dion-Jacobson 2D lead iodide perovskites [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2018, 140(10): 3775-3783.
- [12] LAI Zhengxun, DONG Ruoting, ZHU Qi, et al. Bication-mediated quasi-2D halide perovskites for high-performance flexible photodetectors: From Ruddlesden-Popper type to Dion-Jacobson type [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2020, 12(35): 39567-39577.
- [13] GU Hao, LIANG Chao, XIA Yingdong, et al. Nanoscale hybrid multidimensional perovskites with alternating cations for high performance photovoltaic [J]. *Nano Energy*, 2019, 65: 104050. DOI: 10.1016/j.nanoen.2019.104050.
- [14] LI Pengwei, LIANG Chao, LIU Xiaolong, et al. Low-dimensional perovskites with diammonium and monoammonium alternant cations for high-performance photovoltaics [J]. *Advanced Material*, 2019, 31(35): 1901966. DOI: 10.1002/adma.201901966.
- [15] QUINTERO-BERMUDEZ R, GOLD-PARKER A, PROPPE A H, et al. Compositional and orientational control in metal halide perovskites of reduced dimensionality [J]. *Nature Materials*, 2018, 17(10): 900-907.
- [16] SPANOPOULOS I, HADAR I, KE Weijun, et al. Uniaxial expansion of the 2D Ruddlesden-Popper perovskite family for improved environmental stability [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2019, 141(13): 5518-5534.
- [17] LUO Tao, ZHANG Yalan, XU Zhuo, et al. Compositional control in 2D perovskites with alternating cations in the interlayer space for photovoltaics with efficiency over 18% [J]. *Advanced Materials*, 2019, 31(44): 1903848. DOI: 10.1002/adma.201903848.
- [18] CAO D H, STOU MPOS C C, FARHA O K, et al. 2D homologous perovskites as light-absorbing materials for solar cell applications [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2015, 137(24): 7843-7850.
- [19] SHAO Ming, BIE Tong, YANG Lüpeng, et al. Over 21% efficiency stable 2D perovskite solar cells [J]. *Advanced Materials*, 2021, 34(1): 2107211. DOI: 10.1002/adma.202107211.
- [20] QUAN Li Na, YUAN Mingjian, COMIN R, et al. Ligand-stabilized reduced-dimensionality perovskites [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2016,

- 138(8): 2649-2655.
- [21] SHI Zhiming, CAO Zhen, SUN Xiaojuan, et al. Uncovering the mechanism behind the improved stability of 2D organic-inorganic hybrid perovskites [J]. *Small*, 2019, 15 (16) : 1900462. DOI: 10.1002/smll.201900462.
- [22] SUN Qi, ZHAO Chunyi, YIN Zixi, et al. Ultrafast and high-yield polaronic exciton dissociation in two-dimensional perovskites [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2021, 143(45): 19128-19136.
- [23] LENG Kai, FU Wei, LIU Yanpeng, et al. From bulk to molecularly thin hybrid perovskites [J]. *Nature Reviews Materials*, 2020, 5(7): 482-500.
- [24] LIU Xiaojie, CHANANA A, HUYNH U, et al. Circular photogalvanic spectroscopy of Rashba splitting in 2D hybrid organic-inorganic perovskite multiple quantum wells [J]. *Nature Communications*, 2020, 11(1): 323-330.
- [25] KAMMINGA M E, FANG Honghua, FILIP M R, et al. Confinement effects in low-dimensional lead iodide perovskite hybrids [J]. *Chemistry of Materials*, 2016, 28(13): 4554-4562.
- [26] ZHAO Yuqing, MA Qirui, LIU Biao, et al. Layer-dependent transport and optoelectronic property in two-dimensional perovskite: (PEA)<sub>2</sub>PbI<sub>4</sub> [J]. *Nanoscale*, 2018, 10(18): 8677-8688.
- [27] GRANCINI G, NAZEERUDDIN M K. Dimensional tailoring of hybrid perovskites for photovoltaics, [J]. *Nature Reviews Materials*, 2019, 4(1): 4-22.
- [28] WANG Da, WEN Bo, ZHU Yanan, et al. First-principles study of novel two-dimensional (C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>PbX<sub>4</sub> perovskites for solar cell absorbers [J]. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2017, 8(4): 876-883.
- [29] ZHAO Chunyi, TIAN Wenming, SUN Qi, et al. Trap-enabled long-distance carrier transport in perovskite quantum wells [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2020, 142(35): 15091-15097.
- [30] QIN Tingxiao, ZHANG Xiu, LIU Haiyun, et al. Coherent exciton spin relaxation dynamics and exciton polaron character in layered two-dimensional lead-halide perovskites [J]. *ACS Nano*, 2025, 19 (4) : 4186-4194.
- [31] BAI Yunfei, WANG Yaxian, MENG Sheng. Ab initio self-trapped excitons [J]. *Physical Review Letters*, 2024, 133(4): 046903. DOI: 10.1103/PhysRevLett.133.046903.
- [32] YANG Cheng, WEI Qi, GONG Yiyang, et al. Correlated self-trapped excitons and free excitons with intermediate exciton-phonon coupling in 2D mixed-halide perovskites [J]. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2023, 14(44): 10046-10053.
- [33] CHEN Jinbo, YANG Yingguo, DONG Hua, et al. Highly efficient and stable perovskite solar cells enabled by low-dimensional perovskitoids [J]. *Science Advances*, 2022, 8 (4) : eabk2722. DOI: 10.1126/sciadv.abk2722.
- [34] LIANG Chao, GU Hao, XIA Yingdong, et al. low-dimensional Ruddlesden-Popper layered perovskite solar cells based on phase-pure thin films [J]. *Nature Energy*, 2020, 6(1): 38-45.
- [35] GAN Xiaoyan, ZHAO Wenhui, XU Tianye, et al. Multilayered Ruddlesden-Popper perovskite hybrids with alternative organic spacers of 4-XC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>NH<sub>2</sub> (where X = H, Br, Cl) for solar cell applications [J]. *Journal of Materials Science*, 2021, 56(30): 17167-17177.
- [36] WANG Chao, ZHENG Haiying, DONG Xinhe, et al. Lock FA/MA cations by constructing multiple hydrogen bonds for efficient and stable 2D/3D perovskite solar cells [J]. *Advanced Functional Materials*, 2024, 34 (9) : 2416330. DOI: DOI: 10.1002/adfm.202416330.
- [37] Li Qianhui, LIU Hang, ZHOU Tong. Highly efficient and stable 2D/3D perovskite solar cells based on surface reconstruction and energy level alignment [J]. *Science China Chemistry*, 2024, 67(9): 3083-3090.
- [38] ZHENG Kaibo, CHEN Yani, SUN Yong, et al. Inter-phase charge and energy transfer in Ruddlesden-Popper 2D perovskites: Critical role of the spacing cations [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2018, 6 (15) : 6244-6250.
- [39] LIU Jieqiong, YE Tao, YU Dongqu, et al. Recoverable flexible perovskite solar cells for next-generation portable power sources [J]. *Angewandte Chemie: International Edition*, 2023, 62 (40) : e202307225. DOI:10.1002/anie.202307225.
- [40] WANG Xiaojie, ZHAO Yu, LI Bin, et al. Interfacial modification via a 1, 4-butanediamine-based 2D capping layer for perovskite solar cells with enhanced stability and efficiency [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2021, 14(20) : 22879-22888.
- [41] HOU Yu, ZHOU Zi Ren, WEN Tian Yu, et al. Enhanced moisture stability of metal halide perovskite solar cells based on sulfur-oleylamine surface modification [J]. *Nanoscale Horizons*, 2019, 4(1): 208-213.
- [42] WU Guangbao, LI Xing, ZHOU Jiyu, et al. Fine multi-phase alignments in 2D perovskite solar cells with efficiency over 17% via slow post-annealing [J]. *Advanced Materials*, 2019, 31 (42) : 1903889. DOI: 10.1002/adma.201903889.
- [43] XU Kaiqin, XING Zhi, LI Dengxue, et al. Boosting efficiency to 22.73%: Unraveling the role of solvent environment in low-dimensional perovskites through

- competitive bonding interactions[J]. *Advanced Functional Materials*, 2024, 35 (7) : 2415429. DOI: 10.1002/adfm.202415429.
- [44] 纪登辉,董润宇,封顺珍,等. Bi替代 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Pb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{Br}_3$ 钙钛矿实现带隙调控[J]. *宁夏大学学报(自然科学版)*, 2021, 42 (4): 401-407.
- [45] ZHENG Hualin, ZHANG Ting, WANG Yafei, et al. Zwitterion-assisted crystal growth of 2D perovskites with unfavorable phase suppression for high-performance solar Cells[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2022, 14(1): 814-825.
- [46] CHAO Lingfeng, NIU Tingting, XIA Yingdong, et al. Efficient and stable low-dimensional Ruddlesden-Popper perovskite solar cells enabled by reducing tunnel barrier[J]. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2019, 10(6): 1173-1179.
- [47] CHEN Bo, RUDD P N, YANG Shuang, et al. Imperfections and their passivation in halide perovskite solar cells[J]. *Chemical Society Reviews*, 2019, 48 (14): 3842-3867.
- [48] AHN N, KWAK K, JANG M S, et al. Trapped charge-driven degradation of perovskite solar cells[J]. *Nature Communications*, 2016, 7(1): 13422-13430.
- [49] WU Guangbao, LIANG Rui, GE Mingzheng, et al. Surface passivation using 2D perovskites toward efficient and stable perovskite solar cells[J]. *Advanced Materials*, 2022, 34 (8) : 2105635. DOI: 10.1002/adma.202105635.
- [50] KORE B P, ZHANG Wei, HOOGENDOORN B W, et al. Moisture tolerant solar cells by encapsulating 3D perovskite with long-chain alkylammonium cation-based 2D perovskite [J]. *Communications Materials*, 2021, 2(1): 100-109.
- [51] QIU Yankun, LIANG Jianghu, ZHANG Zhanfei, et al. Tuning the interfacial dipole moment of spacer cations for charge extraction in efficient and ultrastable perovskite solar cells [J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2021, 125(2): 1256-1268.
- [52] ZHANG Fei, PARK S Y, YAO Canglang, et al. Metastable Dion-Jacobson 2D structure enables efficient and stable perovskite solar cells [J]. *Science*, 2022, 375(6576): 71-76.
- [53] AZMI R, UTOMO SATRIO D, VISHAL B, et al. Double-side 2D/3D heterojunctions for inverted perovskite solar cells[J]. *Nature*, 2024, 628(8006): 93-98.
- [54] LIU Zhe, QIU Weidong, PENG Xiaomei, et al. Perovskite light-emitting diodes with EQE exceeding 28% through a synergetic dual-additive strategy for defect passivation and nanostructure regulation [J]. *Advanced Materials*, 2021, 33(43): 2103268. DOI: 10.1002/adma.202103268.
- [55] KONG Lingmei, ZHANG Xiaoyu, LI Yunguo, et al. Smoothing the energy transfer pathway in quasi-2D perovskite films using methanesulfonate leads to highly efficient light-emitting devices [J]. *Nature Communications*, 2021, 12(1): 1246-1271.
- [56] YAN Zhenli, BENAS J S, CHUEH C C, et al. Stable blue perovskite light-emitting diodes achieved by optimization of crystal dimension through zinc bromide addition [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 414: 128774. DOI: 10.1016/j.cej.2021.128774.
- [57] YAO Jingwen, HUANG Yuling, SUN Haifeng, et al. Efficient spin-light-emitting diodes with tunable red to near-infrared emission at room temperature [J]. *Advanced Materials*, 2025, 37(10): 2101210. DOI: 10.1002/adma.202413669.
- [58] TAN Zhenjun, WU Yue, HONG Hao, et al. Two-dimensional  $(\text{C}_4\text{H}_9\text{NH}_3)_2\text{PbBr}_4$  perovskite crystals for high-performance photodetector [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2016, 138(51): 16612-16615.
- [59] LI Siyuan, ZHANG Yong, YANG Wei, et al. 2D perovskite  $\text{Sr}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$  for high-performance UV photodetectors [J]. *Advanced Materials*, 2020, 32 (7) : 1905443. DOI: 10.1002/adma.201905443.
- [60] ZHANG Yong, LI Siyuan, LI Ziliang, et al. High-performance two-dimensional perovskite  $\text{Ca}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$  UV photodetectors [J]. *Nano Letters*, 2021, 21(1): 382-388.
- [61] FANG Chen, WANG Haizhen, SHEN Zixi, et al. High-performance photodetectors based on lead-free 2D Ruddlesden-Popper perovskite/ $\text{MoS}_2$  heterostructures [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2019, 11(8): 8419-8427.
- [62] WANG Qixing, ZHANG Qi, LUO Xin, et al. Optoelectronic properties of a van der Waals  $\text{WS}_2$  monolayer/2D perovskite vertical heterostructure [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2020, 12(40): 45235-45242.