

二维钙钛矿单晶纳米片的漂浮法制备及其光电探测性能

洪恩柳¹, 涂欣晨¹, 李自清², 方晓生¹

(复旦大学 1. 智能材料与未来能源创新学院, 聚合物分子工程全国重点实验室; 2. 光电研究院, 未来信息创新学院, 光伏科学与技术全国重点实验室, 上海市智能光电与感知前沿科学研究基地, 上海 200433)

摘 要: Ruddlesden-Popper(RP)型二维层状钙钛矿因其本征量子阱结构、可调谐物理化学性质和良好光电性能, 在光电子领域展现出突出的应用潜力。然而, 如何快速且高质量地制备二维钙钛矿单晶薄片仍面临挑战。本工作开发了一种快速简便的液-气界面漂浮生长方法, 成功制备了一系列不同组分的高质量二维 RP 型钙钛矿单晶纳米片。该方法基于表面张力驱动晶体在液-气界面进行各向异性二维生长, 实现了对单晶纳米片的可控合成。通过调节前驱体溶液中长链铵盐、有机阳离子和卤素的种类与比例, 成功合成出 12 种组分不同、形状各异(条状、片状、板状等)的 RP 型钙钛矿单晶纳米片, 并验证了该策略的普适性。不同手段表征结果显示, 所制备的纳米片具有优异的结晶质量、原子级平整的表面和均匀的元素分布。这些结构和成分特性是获得稳定、一致光电性能的重要基础。进一步地, 基于(BA)₂PbBr₄单晶纳米片构筑的光电探测器展现出良好的紫外光探测性能, 其在 370 nm 紫外光照和 3 V 偏压下响应度达到 19.7 mA/W, 探测率达到 1.14×10^{11} Jones, 充分显示出其成为紫外光电探测器有力候选材料的潜力。本研究为构建微型化钙钛矿光电子器件提供了良好的材料基础。

关 键 词: 二维钙钛矿; 单晶纳米片; 快速制备; 光电探测器

中图分类号: TQ174 文献标志码: A 文章编号: 1000-324X(2026)06-0787-08

Two-dimensional Perovskite Single Crystal Nanosheets: Floating Growth and Optoelectronic Performance

HONG Enliu¹, TU Xincheng¹, LI Ziqing², FANG Xiaosheng¹

(1. State Key Laboratory of Molecular Engineering of Polymers, College of Smart Materials and Future Energy, Fudan University, Shanghai 200433, China; 2. Shanghai Frontiers Science Research Base of Intelligent Optoelectronics and Perception, State Key Laboratory of Photovoltaic Science and Technology, College of Future Information, Institute of Optoelectronics, Fudan University, Shanghai 200433, China)

Abstract: Ruddlesden-Popper (RP) two-dimensional layered perovskites have garnered extensive attention in the fields of optoelectronics due to their intrinsic natural quantum-well structures, tunable physicochemical properties, and remarkable optoelectronic performance. However, the rapid and high-quality preparation of two-dimensional single-crystalline perovskite flakes remains a significant challenge. In this work, a rapid and facile floating method

收稿日期: 2025-10-28; 收到修改稿日期: 2025-12-23; 网络出版日期: 2026-01-22

基金项目: 国家自然科学基金(524B2017, 62204047)

National Natural Science Foundation of China (524B2017, 62204047)

作者简介: 洪恩柳(2000—), 男, 博士研究生. E-mail: 21110300005@m.fudan.edu.cn

HONG Enliu (2000—), male, PhD candidate. E-mail: 21110300005@m.fudan.edu.cn

通信作者: 李自清, 副教授. E-mail: lzq@fudan.edu.cn; 方晓生, 教授. E-mail: xshfang@fudan.edu.cn

LI Ziqing, associate professor. E-mail: lzq@fudan.edu.cn; FANG Xiaosheng, professor. E-mail: xshfang@fudan.edu.cn

was developed for growing a series of high-quality two-dimensional RP-type perovskite single-crystalline nanosheets with different compositions. The method involves the controlled growth of single-crystalline nanosheets at the liquid-air interface, where surface tension plays a critical role in driving the anisotropic two-dimensional growth of the crystals. By adjusting the types and proportions of long-chain ammonium salts, organic cations and halogens in the precursor solution, 12 kinds of RP-type perovskite single-crystalline nanosheets with different components and shapes (strip-shaped, flake-shaped, plate-shaped, *etc.*) are successfully prepared, demonstrating the universality of this strategy. The resultant nanosheets exhibit excellent crystalline quality, atomically flat surfaces, and uniform elemental distributions, as confirmed by different characterizations. These structural and compositional properties are essential for achieving consistent and stable optoelectronic performance. Moreover, the photodetectors fabricated based on $(\text{BA})_2\text{PbBr}_4$ nanosheets exhibit ultraviolet detection capabilities. Under the conditions of 370 nm ultraviolet illumination and 3 V bias voltage, it achieves a responsivity of 19.7 mA/W and a specific detectivity of 1.14×10^{11} Jones, demonstrating its strong potential as a promising candidate for ultraviolet photodetectors. This study provides a solid foundation for the miniaturization of perovskite optoelectronic devices.

Key words: two-dimensional perovskite; single-crystalline nanosheet; rapid preparation; photodetector

钙钛矿半导体材料凭借其优异的光电特性成为光电子领域的研究热点, 广泛用于太阳能电池、发光二极管和光电探测器等领域^[1-3]。其中, Ruddlesden-Popper(RP)二维钙钛矿凭借其独特的层状结构特性和丰富可调谐的物理化学性质备受关注^[4-5]。该类材料的化学通式可表示为 $\text{R}_2\text{A}_{n-1}\text{B}_n\text{X}_{3n+1}$, 其中 R 为长链有机胺阳离子(如丁胺 BA^+ 、苯乙胺 PEA^+ 等); A 和 B 分别为小分子阳离子(如甲胺离子 MA^+ 、甲脒离子 FA^+ 等)和金属阳离子(如铅离子 Pb^{2+} 、锡离子 Sn^{2+} 等); X 为 Cl^- 、 Br^- 、 I^- 卤素阴离子; n 值表示相邻有机层间的无机八面体层数^[6-7]。RP 型钙钛矿具有天然量子阱特征: $[\text{BX}_6]^{4-}$ 无机八面体层构成量子阱, 有机层则充当量子势垒, 由此产生出显著的量子限域效应和高达数百毫电子伏特的激子结合能^[8-11]。

得益于二维层状钙钛矿的结构多样性, 通过调节 n 值、有机/无机组分及卤素比例等手段可以赋予 RP 型二维钙钛矿丰富的物理化学特性^[12], 进而构建高性能光电器件。例如, 通过热调控方法制备的 $(\text{PEA})_2\text{FA}_4\text{Pb}_5\text{I}_{16}$ 钙钛矿薄膜具有近红外吸收特性与弱成像能力, 基于其构筑的光电探测器表现出低噪声电流、高开关比以及微秒量级快速响应的特性^[13]。通过相工程制备出的高质量 RP 型钙钛矿薄膜可实现从低 n 值相到高 n 值相的超快速阶梯形载流子传输, 相应太阳能电池展现出高达 21.15% 的光电转换效率和 1.26 V 的开路电压^[14]。虽然 RP 型二维钙钛矿备受关注, 但当前研究仍大多集中于多晶薄膜体系^[15-17]。然而, 多晶薄膜的稳定性较差, 严重制约其商业化进程^[18]。此外, 在载流子长距离传输过程中,

多晶薄膜的晶界缺陷极易捕获光生载流子, 导致非辐射复合和光电流损失, 严重制约器件性能的上限^[19]。为突破上述限制, 研制载流子迁移率更高、载流子寿命更长及缺陷密度更低的高质量二维 RP 型钙钛矿单晶成为关键发展方向^[20-21]。目前, 二维钙钛矿单晶的制备方法主要包括溶液缓慢冷却法、逆温度结晶法、空间限制法和气相外延法等, 仍缺少一种快速且简便的层状二维钙钛矿单晶生长方法^[22-24]。

本工作发展了一种液气界面诱导二维钙钛矿单晶生长的新方法, 在室温下简便快速地制备出一系列组分可调的高质量 RP 型二维钙钛矿单晶纳米片。基于此, 通过干法转移技术构筑了金属-半导体-金属(MSM)结构光电探测器。该器件在紫外光探测中展现出 19.7 mA/W 的响应度和 1.14×10^{11} Jones 的探测率, 并具备自供电特性, 展示了该类材料在紫外光探测领域的应用潜力。

1 实验方法

1.1 材料与试剂

正丁基碘化铵(BAI, 99.9%)、正丁基溴化铵(BABr, 99.9%)、苯乙基碘化铵(PEAI, 99.9%)、甲基溴化铵(MABr, 99.9%)、甲基碘化铵(MAI, 99.9%)、甲脒碘盐(FAI, 99.9%)均购自辽宁优选新能源科技有限公司; 碘化铅(PbI_2 , 99.9%)、溴化铅(PbBr_2 , 99.9%)、氢碘酸(HI, 99.99%)、氢溴酸(HBr, 99.99%)均购自阿拉丁试剂有限公司。所有药品、试剂均直

接使用, 未经进一步纯化。

1.2 单晶纳米片的漂浮法制备

基于钙钛矿材料的溶液可加工特性^[21], 采用漂浮法制备二维钙钛矿单晶纳米片, 具体流程如图 1 所示。以 $(\text{BA})_2\text{PbBr}_4$ 为例: 首先, 将 BABr 和 PbBr_2 按摩尔比 2 : 1 加入到质量分数为 48.0% 的 HBr 水溶液中, 在 110 °C 下搅拌溶解, 配制成 0.17 mol/L 的澄清前驱体溶液, 并保存在 70 °C 恒温干燥箱中备用。然后, 取出前驱体溶液, 使用移液枪吸取 3 μL 前驱体母液滴加至干燥洁净疏水玻片基底上。30 s 内, 液滴的液气界面顶部即可析出单晶纳米片。最后, 借助聚二甲基硅氧烷(PDMS)转移技术将纳米片从液滴顶部拾出, 并利用其热释放特性将纳米片转移至目标基底。该漂浮生长法的关键生长机制一方面在于表面张力的诱导作用, 当晶体漂浮在液滴顶部时, 纳米片同时受到重力、浮力和表面张力的平衡作用。侧向表面张力来源于液膜表面的微小形变, 其水平分量对单晶片施加拉力作用, 驱动其各向异性二维生长; 另一方面, 根据经典形核理论, 暴露在空气中的晶体顶面具有较低表面自由能, 因此晶体趋向于沿顶面扩展生长^[25]。在上述双重形核驱动机制作用下, 单晶纳米片实现二维生长。需要指出的是, 前驱体溶液浓度过高或者环境温度过低都会导致晶体的快速大量析出和有序堆叠挤压, 不

利于晶体高质量生长。此外, 环境湿度也对生长过程有双重影响: 一方面, 高湿度可减缓液滴蒸发, 保持液面长时间稳定, 促进晶体生长; 另一方面, 过高的湿度可能引起钙钛矿晶体表面与水蒸气发生反应, 导致部分溶解。因此, 需合理控制湿度条件以获得高质量单晶纳米片。

1.3 器件的构筑

纳米片基光电探测器的构筑流程如图 2 所示。首先, 利用标准微纳加工工艺(光刻-显影-薄膜沉积-去胶)在硅片上制备对称电极基底。随后, 借助 PDMS 辅助干法转移技术将二维钙钛矿单晶纳米片无损转移至提前制得的底部 Au 对称电极表面, 构筑出 MSM 光电导型光电探测器。该方法确保了纳米片在转移后保持结构完整和表面洁净。

1.4 测试与表征

使用光学显微镜(Olympus BX51M)观测纳米片形貌, 使用扫描电子显微镜(SEM, Zeiss Sigma 300)和能谱仪(EDS)分析样品的微观形貌、元素组成及分布。采用 X 射线衍射仪(XRD, Bruker D8-A25)验证纳米片的单晶属性。采用台阶仪(KLA-Tencor)测量纳米片的厚度。采用紫外-可见分光光度计(Hitachi U-3900H)和激光显微共聚焦荧光拉曼光谱仪(Renishaw inVia-Qontor)表征样品的光学性质。采用透射电子显微镜(TEM, JEOL JEM-F200)分析纳米片的晶体

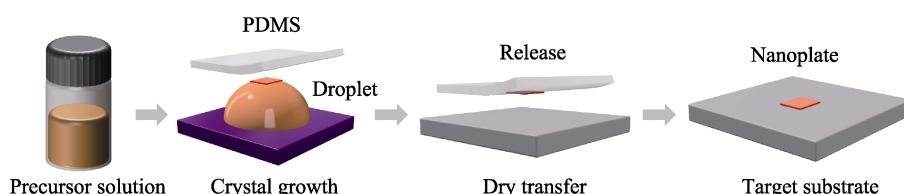


图 1 采用液-气界面漂浮生长法制备单晶纳米片的实验过程示意图

Fig. 1 Experimental procedures of preparing single crystal nanosheets by liquid-air interface floating growth method

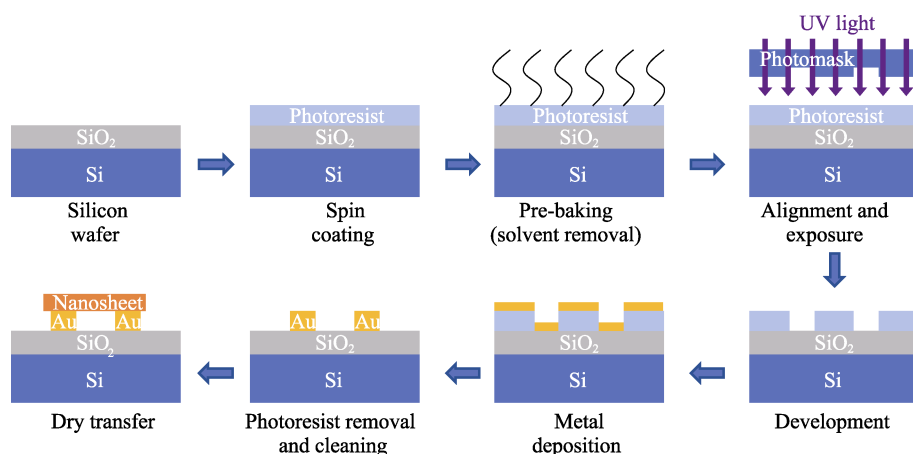


图 2 利用微纳加工工艺和干法转移技术构筑 MSM 结构器件的全流程示意图

Fig. 2 Flowchart of constructing MSM-structure photodetectors using micro-nano processing technology and dry transfer technique

结构。在光电探测性能测试中,使用半导体参数分析仪(Keithley 4200-SCS)配合四探针台(Lake Shore)记录器件的光电转换输出信号,并以 75 W 氙灯作为激发光源。

2 结果与讨论

2.1 纳米片漂浮生长

液-气界面漂浮生长法作为一种基于天然曲面的限域方法,具有操作简便、成本低廉、无损转移等优点。生长过程中,钙钛矿的软晶格特性赋予其动态可调节性,晶格中长链烷基铵阳离子通过范德瓦尔斯力在液滴表面形成动态结构,即“软模板”,为晶体提供潜在的成核位点,降低了表面成核势垒,从而显著提高了成核效率。在软模板引导下,钙钛矿晶体沿液-气界面进行二维扩展生长,呈现“软外延”模式,形成具有高度平面取向性的单晶纳米片。此外,软模板的限域作用可引导晶体沿特定方向生长,抑制随机形核,进一步提升二维取向的选择性。通过精确调控前驱体浓度与冷却温度,优化过饱和度并抑制体相成核与螺旋位错缺陷的形成,最终获得大面积、厚度可控(纳米至微米级)的分子级薄纳米片。在理论指导下,本研究验证了漂浮法生长 RP

型二维钙钛矿单晶纳米片的策略普适性。如图 3 所示,通过调节前驱体溶液中长链铵盐(BA^+/PEA^+)、有机阳离子(MA^+/FA^+)和卤素阴离子(Br^-/I^-)的种类与化学计量比,成功制备出 12 种组分不同、形态各异(条状、片状、板状等)的 RP 型钙钛矿单晶纳米片,表明该方法具有高度普适性。此外,以 $(\text{BA})_2\text{PbBr}_4$ 为特定组分进行了工艺稳定性验证(如图 S1 所示),多批次实验结果表明,在合适的实验条件下均可稳定获得高质量单晶纳米片。该方法的普适性和稳定性源于对晶体生长热力学与动力学的精细调控,且不依赖特定材料体系,为后续构建微尺度的钙钛矿器件提供了适用且可靠的材料基础。

2.2 结构与物理表征

以制备的 $(\text{BA})_2\text{PbBr}_4$ 纳米片为代表,对其元素组分与光学性质进行了系统分析,结果如图 4 所示。图 4(a, b)的明场与暗场光学照片显示,纳米片呈现规则对称的四边形轮廓,表面洁净,无宏观缺陷;暗场下近乎透明的光学表现直观反映了其超薄特性。台阶仪测试(图 4(c))显示纳米片厚度约为 130 nm,表面起伏小于 5 nm,证实了其具有优异的表面平整度,满足高性能器件制备需求。XRD 图谱(图 4(d))显示样品仅在特定角度($2\theta=12.7^\circ$ 、 19.1° 、 25.7° 、 32.3° 、 39.0° 、 45.9° 和 52.9°)出现衍射峰,分别对应

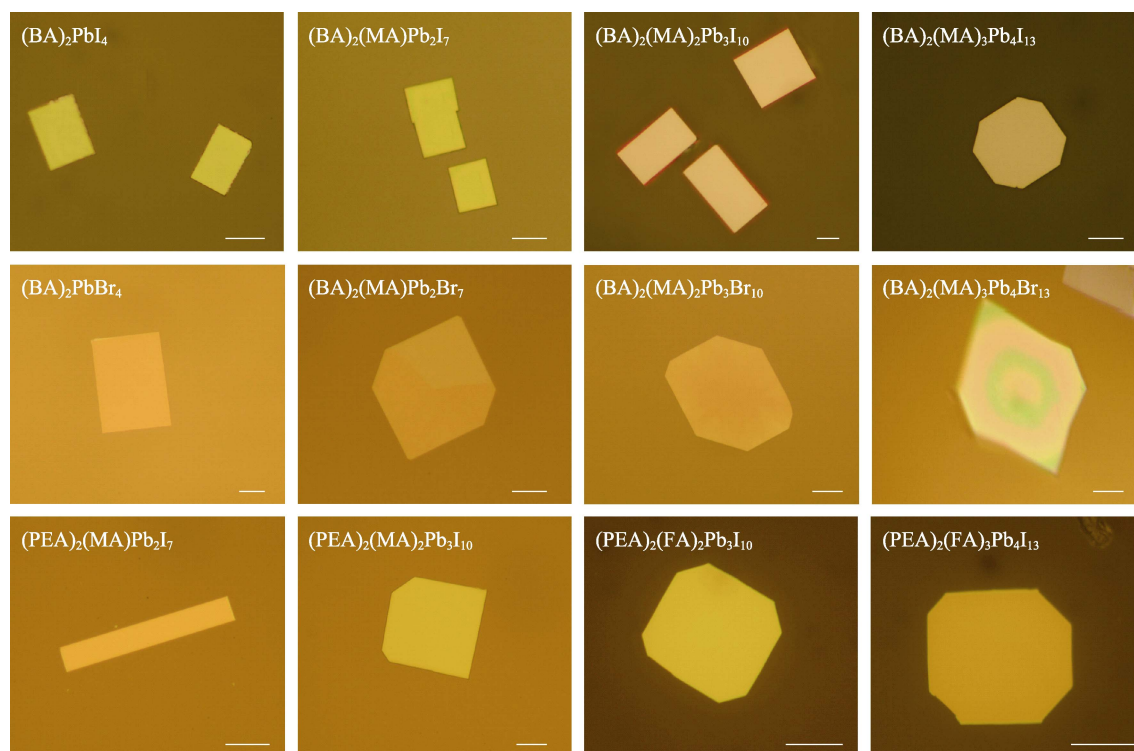


图 3 液-气界面漂浮生长法制备的一系列组分可调的二维钙钛矿单晶纳米片的光学显微图像

Fig. 3 Optical microscopic images of various compositions of two-dimensional perovskite nanosheets grown by the liquid-air interfacial floating method

Scale bar: 30 μm

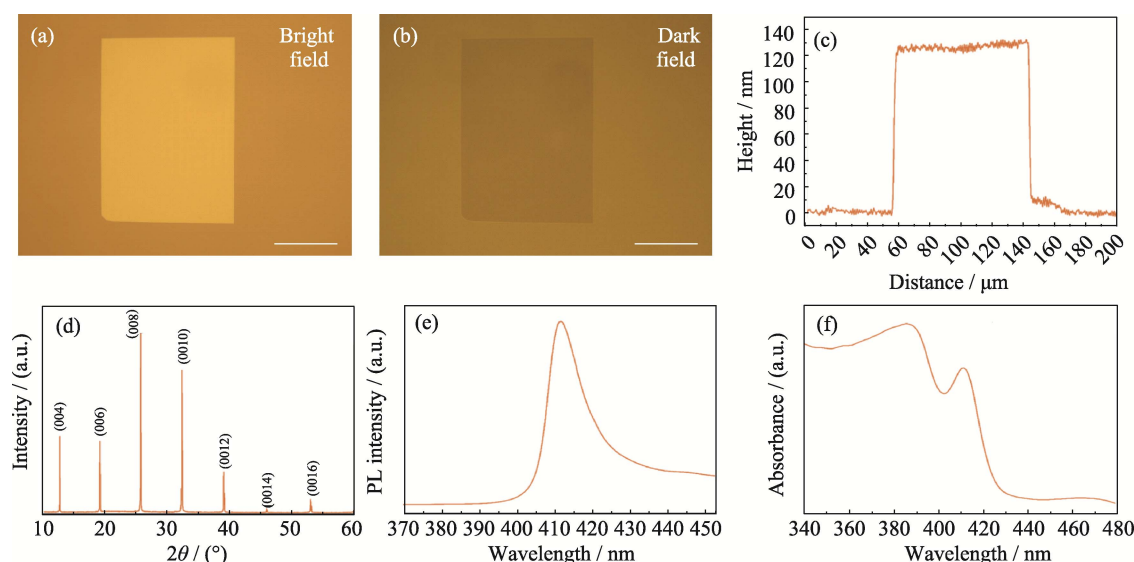


图4 (BA)₂PbBr₄ 纳米片的物质组成与光学性质分析

Fig. 4 Analysis of the composition and optical properties of (BA)₂PbBr₄ nanosheets

(a, b) Optical microscope magnification images in (a) bright field and (b) dark field (scale bar: 30 μm); (c) Thickness profile; (d) XRD pattern; (e) Photoluminescence spectrum; (f) UV-visible absorption spectrum

于(004)、(006)、(008)、(0010)、(0012)、(0014)和(0016)晶面。衍射峰呈等间距排列,表明所有峰均属于同一 c 轴取向的晶面族,极窄的衍射峰半高宽(FWHM)也证明样品结晶度高,排除了多晶或混相的可能。光学性质方面,纳米片的光致发光(PL)光谱(图4(e))显示发射峰位于412 nm,对应约3.0 eV的宽直接带隙。同时,吸收光谱(图4(f))显示,样品吸收边位于430 nm以下紫外区域,且呈现双吸收边特征(约390、420 nm)。这一特征源于RP型钙钛矿材料中的本征激子效应^[26-27]:层状结构中有机介电层降低了无机势阱层中电子和空穴的屏蔽作用,增强了电子-空穴结合的库仑作用力,使激子结合能显著增大^[28],从而在吸收光谱中分离出激子基态(390 nm)与激发态(420 nm)的独立跃迁。该现象为理解层状钙钛矿的激子动力学提供了直接光谱证据。以上结果证明,所制备纳米片具有高结晶度、原子级平整表面及显著激子效应,为开发紫外光电探测器提供了材料选择。

进一步采用TEM和SEM表征了纳米片的晶体结构、微观形貌和化学元素组成及分布,结果如图5所示。图5(a)展示了RP型钙钛矿(BA)₂PbBr₄的二维层状结构特点,其结构由两层[PbBr₆]⁴⁻无机八面体作为主体框架,中间夹有机层(正丁胺阳离子BA⁺)构成。有机基团起到空间填充和支撑作用,而无机八面体框架通过共顶点溴原子相互连接,是决定材料光电等性能的重要结构单元。这种二维层状结构赋予材料独特的物理化学性质,如在二维平面内具有较好的电荷传输性能^[29-30]。图5(b)为纳米片的

SEM照片及对应元素分布,从图中可以观察到,纳米片表面光滑平整,边界锐利规则,均匀的形貌意味着在器件制备过程中可以形成良好且高性能的金属-半导体接触,这对光电器件性能优化和集成具有重要意义。化学元素组成及分布特征图显示C、N、Pb、Br四种元素在纳米片内分布均匀,表明纳米片化学组成一致性良好,有助于保障材料性能的一致性和稳定性。值得一提的是,C、N元素的信号强度较弱,这主要源于EDS对轻元素(如碳、氮、氧等)的检测灵敏度较低,而非材料本身的不均匀性。高分辨TEM照片(图5(c))中清晰可见周期性原子排列,表明纳米片的结晶质量高。纳米片的TEM选区电子衍射图案(图5(d))显示周期性衍射斑点,同样表明纳米片在微观尺度上具有高度有序的晶体结构,这对于光电器件中的电子输运和光学稳定性至关重要^[31]。综上,这些表征结果证明制备的纳米片具有清晰的晶体结构、良好的形貌控制以及均匀的元素分布,为理解(BA)₂PbBr₄纳米片的材料性能及其在光电器件中的应用提供了重要的微观结构依据。

2.3 光电探测器件性能

光电探测器的主要性能参数包括开关比(Switch ratio)、响应度(Responsivity)、探测率(Detectivity)和光谱选择性(Spectral selectivity)等。开关比($I_{\text{on/off}}$)反映探测器在光照状态和黑暗状态下的电流差异,可使用以下公式计算:

$$I_{\text{on/off}} = \frac{I_p}{I_d} \quad (1)$$

式中, I_p 和 I_d 分别为光电流和暗电流。

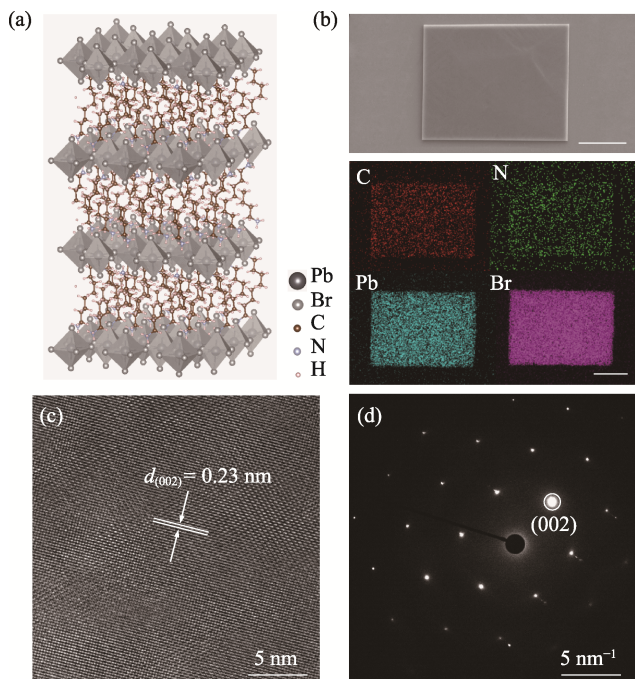


图 5 (BA)₂PbBr₄ 纳米片的(a)晶体结构、(b) SEM 照片(上)及对应的元素分布图(下)(比例尺: 30 μm)、(c)高分辨率 TEM 照片和(d)选区电子衍射图案

Fig. 5 (a) Crystal structure depiction, (b) SEM image (upper) and corresponding elemental distribution mappings (lower) (scale bar: 30 μm), (c) high-resolution TEM image and (d) selected area electron diffraction pattern of (BA)₂PbBr₄ nanosheets

响应度(R_λ)描述光电探测器将入射光信号转换为输出电信号的能力, 其定义为光生电流与入射光功率的比值。实际上, 由于器件有源区面积有限, 入射光的总功率无法完全作用于光电探测器。因此, 有必要引入有效面积(器件的光吸收面积)概念, 以便更准确地计算 R_λ 。在特定波长 λ 的单色光照射下, 计算公式为:

$$R_\lambda = \frac{I_p - I_d}{P_\lambda S} \quad (2)$$

式中, P_λ 表示光功率密度, S 表示器件有效面积。

探测率(D^*)是衡量光电探测器在噪声背景下检测微弱光信号能力的指标, 综合考虑了探测器在特定波长下的灵敏度和噪声特性。其计算公式如下:

$$D^* = \frac{\sqrt{SAf}}{\text{NEP}} = \frac{R_\lambda \sqrt{SAf}}{I_n} \quad (3)$$

式中, Δf (Hz) 表示测量噪声的带宽, NEP 表示噪声等效功率, I_n 为噪声电流。光谱选择性则指光电探测器对特定波长光的优先响应能力, 可通过光谱响应范围和截止波长来评价。针对特定应用所需的光谱响应范围(紫外线、可见光或红外线), 光电探测器可选择带隙合适的半导体作为光敏材料。

基于(BA)₂PbBr₄ 纳米片构建的 MSM 结构光电探测器性能如图 6 所示。器件结构示意图及其光学

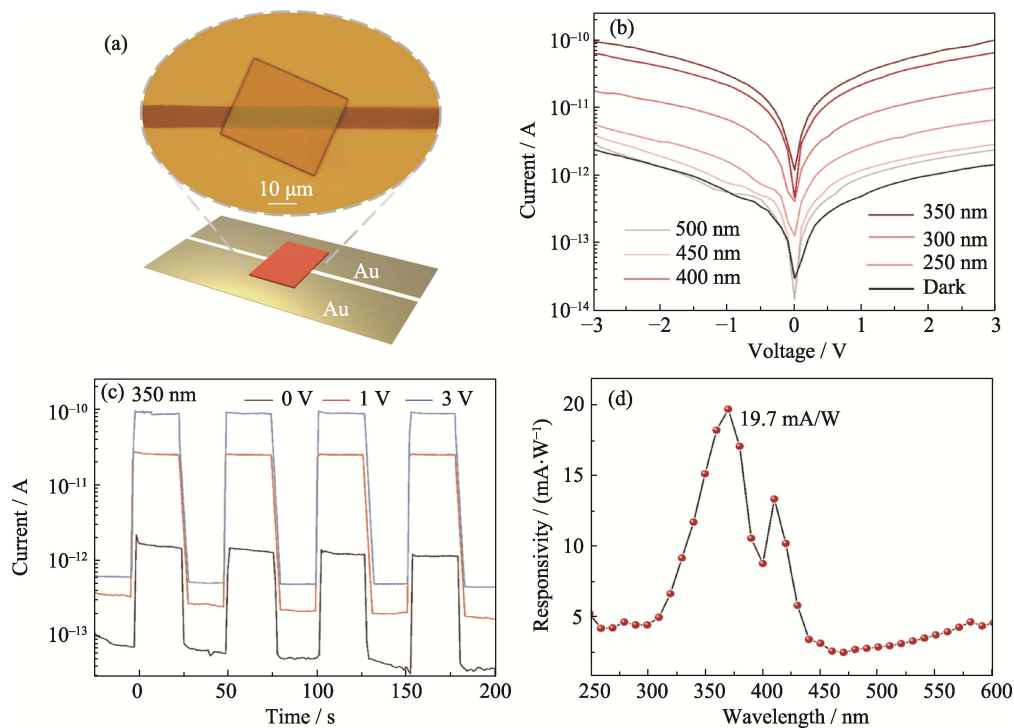


图 6 基于(BA)₂PbBr₄ 纳米片的光电探测性能分析

Fig. 6 Analysis of the optoelectronic properties of (BA)₂PbBr₄ nanosheets

- (a) Structural diagram of the device and the corresponding optical microscope image; (b) I - V curves of the device under light of different wavelengths; (c) I - t curves of the device at the optimal response wavelength with different bias voltages; (d) Responsivity curve of the device as a function of wavelength at 3 V bias voltage. Colorful figures are available on website

显微镜照片如图 6(a)所示, 采用 Au 对称电极, 沟道间距约 10 μm 。图 6(b)给出了器件在 250~500 nm(间隔 50 nm)不同波长光照下的电流-电压(I - V)曲线。其中, 最佳响应波长为 350 nm, 表明该探测器在紫外波段具有显著的响应能力, 这与其宽带隙特性相符。图 6(c)为器件在最佳响应波长 350 nm、不同偏压下的电流-时间(I - t)曲线, 从中可以清晰地看到在外加偏压下器件能够产生持续稳定的电流跃升(开关比达到 2.3×10^2)。此外, 该器件在零偏压下依然能产生明显的电流响应, 具备自供电能力^[32], 这极大降低了器件功耗, 提高了其实用性^[33]。本工作中器件采用由单组分材料和对称 Au 电极组成的 MSM 结构, 其自供电特性可能源于 RP 型二维钙钛矿的自发铁电极化所形成的内建电场^[34-35]。该电场可促进光生载流子的分离, 从而提高零偏压下器件的光电响应性能。器件的响应度随波长变化曲线如图 6(d)所示, 在 370 nm 紫外光照和 3 V 偏压下该探测器响应度达到峰值 19.7 mA/W, 表明该器件具有较高的光电转换效率。结合响应度等参数, 可计算出该器件在 370 nm 紫外光照下的探测率为 1.14×10^{11} Jones, 说明该探测器在噪声环境中仍能有效检测微弱的紫外光信号。与其他同类器件相比(表 S1), 本工作中器件的关键参数(如响应度、探测率、光谱选择性等)虽未达到国际顶尖水平, 但仍展示出良好的紫外光探测性能。综上所述, 在 400 nm 以下紫外波段, 基于 $(\text{BA})_2\text{PbBr}_4$ 纳米片构筑的光电探测器表现出可靠的紫外光探测能力、自供电响应特性和良好的光谱选择性等优异性能, 有望推动 RP 型二维钙钛矿应用于紫外光电探测领域。

3 结论

本研究报道了一种低成本、操作简便的策略, 实现了高质量二维层状 RP 型钙钛矿单晶纳米片的可控制备。该方法具有良好的普适性, 获得的单晶纳米片具有良好结晶质量、原子级平整表面以及均匀的元素分布。以此为基础, 构筑了水平结构光电导型探测器。基于 $(\text{BA})_2\text{PbBr}_4$ 纳米片构建的器件在 370 nm 紫外光照和 3 V 偏压下表现出良好的光电探测性能, 其响应度达到 19.7 mA/W, 探测率达到 1.14×10^{11} Jones, 在紫外光探测领域展现出良好的应用潜力。本研究可为下一代微型化、集成化钙钛矿光电子器件提供可扩展的材料制备选择。

补充材料:

本文相关补充材料请登录 <https://doi.org/10.15541/jim20250426> 查阅。

参考文献:

- [1] LI L, YAO J, ZHU J, *et al.* Colloid driven low supersaturation crystallization for atomically thin Bismuth halide perovskite. *Nature Communications*, 2023, **14**: 3764.
- [2] LIN K B, YAN C Z, SABATINI R P, *et al.* Dual-phase regulation for high-efficiency perovskite light-emitting diodes. *Advanced Functional Materials*, 2022, **32**(24): 2200350.
- [3] HONG E L, LI Z Q, ZHANG X Y, *et al.* Deterministic fabrication and quantum-well modulation of phase-pure 2D perovskite heterostructures for encrypted light communication. *Advanced Materials*, 2024, **36**(29): 202400365.
- [4] LIANG C, SALIM K M M, LI P W, *et al.* Controlling the film structure by regulating 2D Ruddlesden-Popper perovskite formation enthalpy for efficient and stable tri-cation perovskite solar cells. *Journal of Materials Chemistry A*, 2020, **8**(12): 5874.
- [5] LI J W, YU Q, HE Y H, *et al.* $\text{Cs}_2\text{PbI}_2\text{Cl}_2$, all-inorganic two-dimensional Ruddlesden-Popper mixed halide perovskite with optoelectronic response. *Journal of the American Chemical Society*, 2018, **140**(35): 11085.
- [6] CAI K, JIN Z W. Photodetector based on two-dimensional perovskite $(\text{PEA})_2\text{PbI}_4$. *Journal of Inorganic Materials*, 2023, **38**(9): 1069.
- [7] HU Y, LI Z Q, FANG X S. Solution-prepared AgBi_2I_7 thin films and their photodetecting properties. *Journal of Inorganic Materials*, 2023, **38**(9): 1055.
- [8] TIAN X X, ZHANG Y Z, ZHENG R K, *et al.* Two-dimensional organic-inorganic hybrid Ruddlesden-Popper perovskite materials: preparation, enhanced stability, and applications in photodetection. *Sustainable Energy & Fuels*, 2020, **4**(5): 2087.
- [9] LIANG J, ZHANG Z, XUE Q, *et al.* A finely regulated quantum well structure in quasi-2D Ruddlesden-Popper perovskite solar cells with efficiency exceeding 20%. *Energy & Environmental Science*, 2022, **15**(1): 296.
- [10] YAN L, MA J, LI P, *et al.* Charge-carrier transport in quasi-2D Ruddlesden-Popper perovskite solar cells. *Advanced Materials*, 2022, **34**(7): 2106822.
- [11] CHEN K, ZHANG Q P, LIANG Y, *et al.* Quasi-two dimensional Ruddlesden-Popper halide perovskites for laser applications. *Frontiers of Physics*, 2024, **19**(2): 23502.
- [12] GAO X, ZHANG X, YIN W, *et al.* Ruddlesden-Popper perovskites: synthesis and optical properties for optoelectronic applications. *Advanced Science*, 2019, **6**(22): 1900941.
- [13] WU L F, CAO Q W, LI H Y, *et al.* A 2D perovskite photodetector for NIR range and weak-light imaging applications via thermal regulation. *Advanced Functional Materials*, 2025, **35**(48): 2505180.
- [14] LI Z J, GU H, LIU X L, *et al.* Uniform phase permutation of efficient Ruddlesden-Popper perovskite solar cells via binary spacers and single crystal coordination. *Advanced Materials*, 2024, **36**(48): 2410408.
- [15] TEALE S, DEGANI M, CHEN B, *et al.* Molecular cation and low-dimensional perovskite surface passivation in perovskite solar

- cells. *Nature Energy*, 2024, **9**(10): 779.
- [16] LI S H, WU Y, ZHONG J, *et al.* Toward efficient and stable Ruddlesden-Popper perovskite: unraveling the selection rule of binary spacer cations. *Advanced Functional Materials*, 2025, **35**(19): 2420854.
- [17] WAN J X, YUAN H, XIAO Z X, *et al.* 2D Ruddlesden-Popper polycrystalline perovskite pyro-phototronic photodetectors. *Small*, 2023, **19**(38): 202207185.
- [18] WANG R, DONG X Y, LING Q, *et al.* Nucleation and crystallization in 2D-Ruddlesden-Popper perovskites using formamidinium-based organic semiconductor spacers for efficient solar cells. *Angewandte Chemie-International Edition*, 2023, **62**(50): 202314690.
- [19] LI J, HUANG J, MA F, *et al.* Unveiling microscopic carrier loss mechanisms in 12% efficient $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ solar cells. *Nature Energy*, 2022, **7**(8): 754.
- [20] WEI L J, LIU Y, MA Y, *et al.* Centimeter-level double perovskite single crystals with strong interlaminar hydrogen bonds for high-performance X-ray detection. *Journal of Materials Chemistry C*, 2025, **13**(4): 1675.
- [21] CAO F, LIU Y, ZHANG X L, *et al.* Lead-free single crystal metal halide perovskite detectors. *Materials Science & Engineering R-Reports*, 2025, **164**(10): 100991.
- [22] DI J Y, CHANG J J, LIU S Z. Recent progress of two-dimensional lead halide perovskite single crystals: crystal growth, physical properties, and device applications. *Ecological Materials*, 2020, **2**(3): 12036.
- [23] ZHANG Y R, HAN E Q, ZHANG B W, *et al.* 2D and quasi-2D hybrid halide perovskite single crystals: from fundamentals to functionalized photodetectors. *Nano Energy*, 2024, **132**(17): 110368.
- [24] LEE Y H, PARK J Y, NIU P R, *et al.* One-step solution patterning for two-dimensional perovskite nanoplate arrays. *ACS Nano*, 2023, **17**(14): 13840.
- [25] YAN J K, LI H J, ALDAMASY M H, *et al.* Advances in the synthesis of halide perovskite single crystals for optoelectronic applications. *Chemistry of Materials*, 2023, **35**(7): 2683.
- [26] GAO W, WEI Q, WANG T, *et al.* Two-photon lasing from two-dimensional homologous Ruddlesden-Popper perovskite with giant nonlinear absorption and natural microcavities. *American Chemical Society Nano*, 2022, **16**(8): 13082.
- [27] LUO J, LIU B, YANG J L, *et al.* Regulation of luminescence properties of the ultrathin two-dimensional halide perovskite $\text{Cs}_2\text{PbI}_x\text{Cl}_{4-x}$ ($x=0, 1, 2, 3, 4$) with Ruddlesden-Popper structure. *Physical Review Applied*, 2023, **20**(2): 024047.
- [28] DING Y F, ZHAO Q Q, YU Z L, *et al.* Strong thickness-dependent quantum confinement in all-inorganic perovskite Cs_2PbI_4 with a Ruddlesden-Popper structure. *Journal of Materials Chemistry C*, 2019, **7**(24): 7433.
- [29] WANG Z, LIU X D, REN H, *et al.* Insight into the enhanced charge transport in quasi-2D perovskite via fluorination of ammonium cations for photovoltaic applications. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2022, **14**(6): 7917.
- [30] CAO J G, DUAN C H, LI Z H, *et al.* Theoretical selection of 2D perovskite for constructing efficient heterojunction solar cells. *ACS Materials Letters*, 2023, **5**(4): 970.
- [31] DU J Y, ZHANG M Q, TIAN J J. Controlled crystal orientation of two-dimensional Ruddlesden-Popper halide perovskite films for solar cells. *International Journal of Minerals Metallurgy and Materials*, 2022, **29**(1): 49.
- [32] YANG B, GUO P, HAO D D, *et al.* Self-powered photodetectors based on CsPbBr quantum dots/organic semiconductors/ SnO heterojunction for weak light detection. *Science China-Materials*, 2023, **66**(2): 716.
- [33] GUAN X Y, CHEN Y, MA Y H, *et al.* New paradigms of 2D layered material self-driven photodetectors. *Nanoscale*, 2024, **16**(45): 20811.
- [34] HAN S G, LIU X T, LIU Y, *et al.* High-temperature antiferroelectric of lead iodide hybrid perovskites. *Journal of the American Chemical Society*, 2019, **141**(32): 12470.
- [35] LIU X T, WANG S S, LONG P Q, *et al.* Polarization-driven self-powered photodetection in a single-phase biaxial hybrid perovskite ferroelectric. *Angewandte Chemie International Edition*, 2019, **58**(41): 14504.

补充材料:

二维钙钛矿单晶纳米片的漂浮法制备及其光电探测性能

洪恩柳¹, 涂欣晨¹, 李自清², 方晓生¹

(复旦大学 1. 智能材料与未来能源创新学院, 聚合物分子工程全国重点实验室; 2. 光电研究院, 未来信息创新学院, 光伏科学与技术全国重点实验室, 上海市智能光电与感知前沿科学研究基地, 上海 200433)

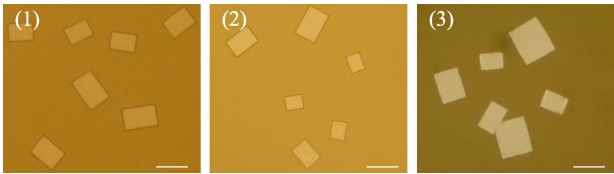


图 S1 漂浮法多批次的工艺稳定性验证

Fig. S1 Verification of process reliability of multiple batches by floating method
Taking the (BA)₂PbBr₄ component as an example; Scale bar: 100 μm

表 S1 本工作器件与其他同类器件的性能对比

Table S1 Performance comparison of this working device with other similar devices

Material	Type	Testing condition	Responsivity/ (mA·W ⁻¹)	Specific detectivity/ Jones	I _{on/off}	Ref.
MoS ₂ /CsPbBr ₃	Film	10 V, 385 nm	0.4	3.5×10 ⁹	—	[S1]
(OA) ₂ FA _{n-1} Pb _n Br _{3n+1}	Film	3 V, 442 nm	3.2×10 ⁴	—	—	[S2]
(BA) ₂ Pb(Cl _{0.1} Br _{0.9}) ₄	Single crystal	10 V, 340 nm	3.19	3.87×10 ¹¹	~10	[S3]
MAPbI ₃ /(BA) ₂ (MA) ₃ Pb ₄ I ₁₃	Film	3 V, 405 nm	9.4	3.1×10 ⁸	8.91×10 ³	[S4]
(BA) ₂ (MA) ₂ Pb ₃ I ₁₀	Film	30 V, —	12.78	—	1.6×10 ³	[S5]
MAPbI ₃	Film	10 V, 650 nm	1×10 ²	1.02×10 ¹²	3×10 ²	[S6]
MoS ₂ /CsPbBr ₃	Single crystal	10 V, 442 nm	4.4×10 ³	2.5×10 ¹⁰	1.67×10 ⁴	[S7]
(PEA) ₂ (MA) ₂ Pb ₂ I ₇	Single crystal	9.5 V, 600 nm	3.87	2.92×10 ¹⁰	~10 ³	[S8]
(BA) ₂ (MA) ₃ Pb ₄ I ₁₃	Single crystal	3 V, 532 nm	71.9	1.1×10 ¹²	~10 ⁵	[S9]
Si/CsPbBr ₃	Film	-1 V, 532 nm	24.85	1.01×10 ¹¹	~9×10 ²	[S10]
(BA) ₂ PbBr ₄	Single crystal	3 V, 370 nm	19.7	1.14×10 ¹¹	2.3×10 ²	This work

参考文献:

[S1] DIAS S, GANESH N. Perovskite-based photodetectors in the lateral device geometry. *Journal of Electronic Materials*, 2021, **50**(12): 7214.

[S2] YU D J, CAO F, SHEN Y L, *et al.* Dimensionality and interface engineering of 2D homologous perovskites for boosted charge-carrier transport and photodetection performances. *Journal of Physical Chemistry Letters*, 2017, **8**(12): 2565.

[S3] WANG Q H, WANG H Y, SUN M, *et al.* Two-dimensional hybrid perovskite crystals for highly sensitive and stable UV light detector. *Optical Materials*, 2023, **145**(11): 114408.

[S4] CHEN L J, LI Q Q, SHAO C R, *et al.* High-performance and stable perovskite photodetector with mixed 2D/3D perovskite surface passivation layer. *Semiconductor Science and Technology*, 2021, **36**(12): 244200781.

[S5] ZHOU J C, CHU Y L, HUANG J. Photodetectors based on two-dimensional layer-structured hybrid lead iodide perovskite semiconductors. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2016, **8**(39): 25660.

[S6] DENG H, YANG X K, DONG D D, *et al.* Flexible and semitransparent organolead triiodide perovskite network photodetector arrays with high stability. *Nano Letters*, 2015, **15**(12): 7963.

[S7] SONG X F, LIU X H, YU D J, *et al.* Boosting two-dimensional MoS₂/CsPbBr₃ photodetectors via enhanced light absorbance and interfacial carrier separation. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2018, **10**(3): 2801.

[S8] HAN S G, WANG P, ZHANG J, *et al.* Exploring a polar two-dimensional multi-layered hybrid perovskite of (C₅H₁₁NH₃)₂(CH₃NH₃)Pb₂I₇ for ultrafast-responding photodetection. *Laser & Photonics Reviews*, 2018, **12**(8): 1800060.

[S9] LENG K, ABDELWAHAB I, VERZHBITSKIY I, *et al.* Molecularly thin two-dimensional hybrid perovskites with tunable optoelectronic properties due to reversible surface relaxation. *Nature Materials*, 2018, **17**(10): 908.

[S10] WU C Y, CHENG C, LIU Y H, *et al.* Si/CsPbBr₃ photodetector prepared by dual-source vapor deposition. *Micronanoelectronic Technology*, 2023, **60**(9): 1386.