

无机钙钛矿白光 LED 及可见光通信研究进展 (特邀)

赵双易, 莫琼花, 汪百前, 臧志刚*

(重庆大学光电工程学院, 重庆 400044)

摘要: 在现代社会中, 白光发光二极管 (LED) 在照明和显示背板等诸多领域都有着重要的基础性作用。为了获得具有优异性能的白光 LED, 首先需要获得满足白光 LED 发光需要的高性能的发光材料。而作为一类新兴的半导体材料, 无机钙钛矿 (CsPbX_3 , $X = \text{Cl, Br, I}$) 由于其具有的高发光量子产率、发光波长可调、色纯度高和稳定性好等优点, 在发光应用特别是白光 LED 领域展现出了巨大的潜力。文中将首先分别从光致白光 LED 和电致白光 LED 两个方面出发, 综述近期在基于无机钙钛矿的白光 LED 方面所取得的研究进展, 随后分别介绍以上两个体系中改性后的无机钙钛矿发光材料与其他发光材料复合形成白光以及无机钙钛矿单组分白光的代表性成果。最后, 对钙钛矿白光 LED 在可见光通信方面所取得的最新进展进行介绍, 并且对白光 LED 以及可见光通信的研究发展趋势与挑战进行了总结和展望。

关键词: 白光 LED; 钙钛矿发光材料; 可见光通信

中图分类号: O439 文献标志码: A DOI: 10.3788/IRLA20210772

Research progress in inorganic perovskites white LEDs and visible light communication (*Invited*)

Zhao Shuangyi, Mo Qionghua, Wang Baiqian, Zang Zhigang*

(College of Optoelectronic Engineering, Chongqing University, Chongqing 400044, China)

Abstract: In the modern world, the white light-emitting diodes (LEDs) play an important and basic role on various fields, including illumination and display back board. To obtain excellent performance white LEDs, the emissive materials needed to be studied. As a kind of promising semiconductor, inorganic perovskites (CsPbX_3 , $X = \text{Cl, Br, I}$) exhibit prominent potentials in the white LEDs, due to their high photoluminescence quantum yields, tunable emission wavelength, high color purity and excellent stability. In this review, the research progresses in the electroluminescent and photoluminescent white LEDs based on inorganic perovskites were introduced. Then, the represent achievements on the white LEDs of the mix of improved inorganic perovskites and other emissive materials, as well as the single components of inorganic perovskites, could be exhibited. In the end, the employment of the white LEDs on visible light communication was highlighted. In addition, the development trends of the white LEDs and visible light communication were summarized and prospected.

Key words: white LEDs; perovskites luminescent material; visible light communication

收稿日期: 2021-10-25; 修订日期: 2021-12-17

基金项目: 国家自然科学基金面上项目 (11974063); 国家自然科学基金青年科学基金 (61904023); 重庆市自然科学基金 (cstc2019 jcyj-bshX0078)

作者简介: 赵双易, 男, 博士, 主要从事半导体纳米材料及其光电器件方面的研究。

通讯作者: 臧志刚, 男, 教授, 博士生导师, 博士, 主要从事半导体纳米材料及其光电器件方面的研究。

0 引言

作为白光照明和显示背板等发光器件的核心,高性能白光发光二极管(LED)一直是研究人员长期关注的重要热点。对白光发光二极管而言,从激发方式上可以分为光致发光和电致发光两种^[1-2]。对这两种白光LED而言,其性能均主要由发光材料决定。因此,获得适合白光LED的发光材料成为了现阶段发展白光LED的关键所在。

无机钙钛矿材料(CsPbX_3 , $X = \text{Cl, Br, I}$)是一种新型的半导体材料,由于其具有发光效率高、波长可调、发光纯度高以及稳定性较好等优势,近年来在发光器件领域得到了极大的研究和发展^[3-5]。利用 CsPbX_3 无机钙钛矿高发光效率的特点,将不同发光波长的钙钛矿材料按照一定比例加以组合,或者将钙钛矿材料与其他发光材料进行组合,可以实现较宽光谱的白光发射。此外,通过包覆、表面配体修饰和嵌入等方式,可以进一步提高钙钛矿的发光效率和稳定性,从而得到高性能的白光LED^[6-7]。除了采用传统的 CsPbX_3 无机钙钛矿作为白光LED的发光材料外,近年来无机非铅钙钛矿由于其独特的自缺陷发光机理,显示出了包括大的斯托克斯位移和宽的发光半高宽在内的性能,实现了单组分白光发射^[8-10]。这些新的无机非铅钙钛矿材料的研究和发展为高性能白光LED的构建带来了新的机遇。

此外,利用钙钛矿LED发光光谱宽和发光强度高的特点将其运用于可见光通信(visible light communication, VLC)上,展示出较宽的通信带宽和较快的通信速率^[11]。基于无机钙钛矿的LED由于体积较小并且驱动电压较低,可以作为无线光通信的理想光源。不仅如此,与其他可见光通信光源材料相比,无机钙钛矿的制备工艺较为简单,成本较低,并且稳定性较好,这些都展示出无机钙钛矿材料在下一代无线光通信光源中的巨大优势与潜力。

文中立足于无机钙钛矿材料,主要从无机钙钛矿材料本身的改性出发介绍了不同的改性策略对白光LED性能的提升作用,并且根据白光形成的材料组合分别总结了近年来基于无机钙钛矿的白光LED的重要研究进展,最后探讨了无机钙钛矿在可见光通信中的应用发展。

1 白光LED和无机钙钛矿的基本性质

1.1 白光LED的应用和实现方案

根据相关统计结果,我国照明用电约占全年总发电量的10%左右,并且随着城市化的不断发展,照明用电量还会继续攀升。因此,减少照明用电以实现碳减排是实现我国提出的“碳达峰”,“碳中和”战略的一项重要举措。与传统的白炽灯/荧光灯照明光源相比,以白光LED为代表的新一代照明光源具有耗电量少、发热量小、流明效率高和发光强度大等优势,成为了减少碳排放最为直接有效的策略。此外,白光LED还具有固体化、体积小、寿命长和不易破损等特点,因此获得了研究人员的广泛关注。

对于白光LED而言,最重要的是要形成宽光谱的白光发射,而白光的实现方案主要有以下两种^[12]:

(1) 红、绿、蓝三基色通过一定比例混合实现白光; (2) 蓝色和黄色通过一定比例混合实现白光。

在目前商用的白光LED中,蓝光主要来源于蓝光LED发光芯片,而红、绿和黄光则是由对应颜色的发光材料(主要是荧光粉)所构成。此外,对于一些可以在紫外进行激发的发光材料而言,也可以利用紫外发光芯片作为激发源激发红/蓝/绿或蓝/黄组合的发光材料形成白光。

利用蓝光或紫外芯片激发白光的方式被称为光泵(light-pump)或者光致(photoluminescence)白光,这种方式也是目前商用的白光LED的实现方式。与电致白光(electroluminescence),即通过电压驱动电子空穴在发光材料中直接复合发光的方式相比,光致白光的能量转换效率较低^[13]。但是,电致白光LED的制备工艺较为复杂,并且成本较高,因此目前电致发光白光LED距离产业化尚需一定的时间。

在白光LED的两种实现方案中,都需要借助发光材料才能得到高性能的白光,因此发光材料的质量直接影响了所获得白光的性能。然而,目前商用的白光LED中大量使用的发光材料是含有稀土元素的荧光粉,这类荧光粉不仅发光效率有限,而且会大量消耗昂贵的稀土元素。因此,探索其他的高效率发光材料并将其运用于白光LED的中,不仅可以减少稀土元素的使用,同时还可以促进白光LED的进一步发展。在众多的发光材料中,无机钙钛矿材料近年来得

到了广泛研究,其可作为白光 LED 的发光材料,推动白光 LED 的深入发展。

1.2 无机钙钛矿的制备与性能

无机钙钛矿 (CsPbX_3 , $X = \text{Cl, Br, I}$) 是一种在近十年来得到广为关注的材料,其基本结构为铅离子 (Pb^{2+}) 与卤离子 (X^-) 所构成的八面体,铯离子 (Cs^+) 则主要起到平衡电荷和稳定结构的作用^[14]。由于以 CsPbX_3 为代表的无机钙钛矿属于离子型化合物,因此研究人员有针对性地采用不同的方法来制备 CsPbX_3 钙钛矿材料。其中,对于尺寸较小并且研究最多的 CsPbX_3 纳米晶而言,使用较为广泛的是热注入法和常温法。在热注入法中,一般将 PbX_2 作为前驱体,在高温和氮气气氛下加热促进其溶解,并且加入有机酸/胺(例如油酸、油胺)作为表面配体,随后在其中注入含有 Cs^+ 离子的前驱体溶液,保持一定形核生长时间后立即将其冰浴以控制尺寸。而对于常温法而言,则是首先采用极性溶剂(如二甲基亚砜(DMSO)和 N, N-二甲基甲酰胺(DMF))充分溶解 PbX_2 和 CsX 前驱体,随后将前驱体溶液加入弱极性或非极性溶剂(如甲苯)中。此时,由于加入的前驱体在这些溶剂中的溶解性较低,因此会以 CsPbX_3 的形式析出,从而完成结晶过程。

研究发现, CsPbX_3 的发光性质主要由 Pb 和 X 来决定。具体来说, Pb^{2+} 与 X^- 离子的轨道共同组成了钙钛矿的导带和价带,因此可以通过改变 X^- 离子的种类来有效调整无机钙钛矿的禁带宽度,从而起到调节其发光峰位的效果。另外,对于无机钙钛矿纳米晶而言,还可以通过改变量子点的尺寸来调节其发光峰

位。除此之外,无机钙钛矿还具有发光量子产率高、吸收系数高、缺陷容忍度高、发光色纯度高和稳定性较好等特点^[15]。因此,无机钙钛矿是一种优异的发光材料,可以被应用于单色或多色 LED 器件中。

2 基于无机铅卤钙钛矿的光致白光 LED

对于应用于白光 LED 的无机钙钛矿而言,首先需要具备高的发光效率。然而,无机钙钛矿特别是量子点在制备过程中不可避免地会引入一定的缺陷,其中包括卤素空位、Pb 空位和 Pb 间隙等。这些缺陷将会成为非辐射复合中心,使光生激子和光生载流子发生淬灭,从而极大地降低无机钙钛矿的发光效率^[16]。除此之外,无机钙钛矿还容易受到水、热、光照和极性溶剂的影响,造成其稳定性降低,发光效率出现衰减。因此,需要通过包括包覆、表面配体交换、嵌入等在内的一系列策略减少其缺陷密度,同时优化表面形貌,达到提升无机钙钛矿发光性能和稳定性的作用^[17-19]。

此外,为了满足白光发射光谱的需要,发光材料也必须具有较宽的发光光谱。但是由于无机钙钛矿的结构较为稳定,离子键结合能较强,因此其发光光谱较窄(半高宽一般仅有 10~20 nm),无法满足宽光谱白光的需要。因此,还需要通过掺杂等方法在无机钙钛矿中引入新的宽发光峰,或者通过与其他发光材料以一定比例混合形成多个不同峰位的发光峰,以获得宽光谱的白光发射。近年来一些典型的无机钙钛矿白光 LED 的优化工艺和器件参数如表 1 所示。

表 1 一些典型的无机钙钛矿白光 LED 的优化工艺和器件参数

Tab.1 Optimized technologies and device parameters of typical inorganic perovskite white LEDs

Emitting materials	CIE coordinates	CCT/K	CRI	Luminous efficiency/ $\text{lm} \cdot \text{W}^{-1}$	Gamut NTSC	Ref.
Photoluminescent WLEDs based on inorganic lead halide perovskites						
$\text{CsPbBr}_3/\text{CsPbBr}_{1.2}\text{I}_{1.8}$	(0.33, 0.30)				120%	[20]
$\text{CsPbBr}_3/\text{CsPbBr}_x\text{I}_{3-x}$	(0.31, 0.34)					[21]
$\text{CsPbBr}_3/\text{red phosphors}$	(0.334, 0.362)	5 447	93.2			[22]
$\text{CsPbBr}_3/\text{red phosphors}$	(0.33, 0.33)	5 569		18.9	126%	[23]
$\text{CsPbBr}_3/\text{red phosphors}$	(0.32, 0.30)			98	130%	[24]

续表 1

Continued Tab.1

Emitting materials	CIE coordinates	CCT/K	CRI	Luminous efficiency/lm·W ⁻¹	Gamut NTSC	Ref.
CsPbBr ₃ nanocrystal and nanosheet/CsPbBr _{1.5} I _{1.5}	(0.33, 0.34)				123%	[25]
CsPbBr ₃ /CsPb(Br/I) ₃	(0.33, 0.33)			61.2		[26]
CsPbBr ₃ /Ag-In-Zn-S	(0.404, 0.411)	3689	91	40.6		[27]
CsPbBr ₃ /red phosphors	(0.351, 0.346)	4743		64		[28]
CsPbBr ₃ /CdSe	(0.30, 0.32)		63		138%	[29]
CsPb(BrCl) ₃ /CsPbBr ₃ /CsPb(BrI) ₃	(0.31, 0.38)					[30]
CsPbBr ₃ /CsPb(Br _{0.4} I _{0.6}) ₃	(0.38, 0.37)	3876			114%	[31]
CsPbBr ₃ /CsPb(Br _{0.4} I _{0.6}) ₃	(0.24, 0.28)			30	113%	[32]
Zn:CsPbCl ₃ /CsPbBr ₃ /CsPbI ₃	(0.321, 0.296)	6285	86.3	67.5	118%	[33]
Al:CsPbBr ₃ /CsPbBr ₃ /CdSe@ZnS	(0.32, 0.34)			21.6	116%	[34]
Nd:CsPbBr ₃ /CsPbBr ₃ /CsPbI ₃	(0.34, 0.33)	5310			122%	[35]
Sn:CsPbBr ₃ /CsPbBr ₃ /Ag-In-Zn-S	(0.41, 0.48)	3954	89	43.2		[36]
Mn:CsPb(Br/Cl) ₃ /CsPbBr ₃		3857	91	68.4		[37]
Ce ³⁺ /Mn ²⁺ : CsPbCl _x Br _{3-x}	(0.32, 0.29)		89	51		[38]
Photoluminescent WLEDs based on inorganic lead-free perovskites						
CsCu ₂ Cl ₃ /Cs ₃ Cu ₂ Cl ₅ /red phosphors	(0.37, 0.338)	5285	94			[39]
Cs ₄ MnBi ₂ Cl ₁₂ /green and blue phosphors	(0.32, 0.30)					[40]
Pb: Cs ₃ Cu ₂ Br ₅	(0.333, 0.341)	5469	98			[41]
Sb ³⁺ /Bi ³⁺ : Cs ₂ NaInCl ₆						[42]
Cs ₂ (Ag _{0.6} Na _{0.4})InCl ₆	(0.396, 0.448)	4054				[43]

2.1 组分、形貌和表面配体调控无机铅卤钙钛矿性能

对于无机钙钛矿而言,可以通过在制备过程中改变工艺参数以控制其组分与形貌,从而得到不同发光峰位的无机钙钛矿。2016年,南京理工大学曾海波课题组^[20]就利用常温法制备出不同卤素组分的CsPbX₃纳米晶,随后他们将绿色的CsPbBr₃和红色的CsPbBr_{1.2}I_{1.8}两种纳米晶滴在发光在460 nm的蓝光芯片上,制备了白光LED器件。通过调整红绿两种钙钛矿纳米晶的比例,所获得的白光色温可以在2500~11500 K范围内移动,即分别对应纯白光(色坐标在(0.33, 0.33)处的白光)和暖白光。随后,王恺等^[21]将弱极性的低沸点低毒性溶剂加入到前驱体中,在常

温下制备了不同卤素组分的CsPbX₃。以异丙醇为代表的弱极性溶剂可以有效地促进前驱体的定向生长,最后可以得到CsPbX₃纳米线。同时,与传统常温法制备的CsPbX₃纳米晶相比,这种改进的方法可以显著地提高纳米晶的稳定性和发光效率,所得到的CsPbBr₃与CsPbBr_xI_{3-x}在蓝光LED的激发下可以发射出明亮的白光,其色坐标为(0.31, 0.34)。

对于热注入法而言,加热反应的温度可以直接决定无机钙钛矿最终的尺寸和形貌^[22]。在油酸作为表面配体辅助生长的过程中,当温度低于80℃时,所得到的CsPbBr₃纳米晶尺寸仅有3.2 nm,并且其中混有部分中间产物。随着热注入温度的升高,纳米晶尺寸

不断增大,并且形貌由低温下的球形变化到高温下的立方体,发光峰位也会随之发生移动,如图 1(a)~(c)所示。将得到的绿光 CsPbBr₃ 纳米晶(荧光量子产率(PLQY)为 72%)和红色荧光粉一起滴在蓝色芯片上就可以形成白光 LED 器件,其色坐标为 (0.334, 0.362),显色指数 (color rendering index, CRI) 高达 93.2, 色温 (correlated color temperature, CCT) 为 5447 K。

对于无机钙钛矿特别是纳米晶而言,由于纳米晶的比表面也很大,同时纳米晶的表面存在着大量的缺陷,会极大地降低其发光效率,因此对纳米晶进行一定的表面修饰是提高其发光效率的一个有效的策略。在纳米晶的合成过程中,一般使用油酸和油胺作为其表面配体,但是油酸和油胺在无机钙钛矿纳米晶表面的结合能很低,很容易在纳米晶生长和后期处理

的过程中从表面脱离,造成的结果是表面缺陷增多,同时纳米晶极易团聚。针对这一问题,研究人员提出对纳米晶表面进行配体优化,旨在减少纳米晶表面缺陷以降低团聚。臧志刚等^[44]利用含有两个支链的己基癸酸代替传统的油酸,将其加入热注入的前驱体溶液中,制备了表面为己基癸酸的 CsPbBr₃ 纳米晶。与油酸作为表面配体的 CsPbBr₃ 纳米晶相比,含有新配体的纳米晶其 PLQY 和稳定性均有所提高。褚君浩等^[23]在常温法中采用 4,4'-偶氮双(4-氰基戊酸)作为表面配体,也制备出了 PLQY 高达 72% 的 CsPbBr₃ 纳米晶。将其与红色荧光粉一起滴在蓝色芯片上,就可以制备出白光 LED,其色坐标为 (0.33, 0.33), CCT 为 5569 K, 流明效率为 18.9 lm/W。

除了表面配体优化之外,针对纳米晶表面的缺陷

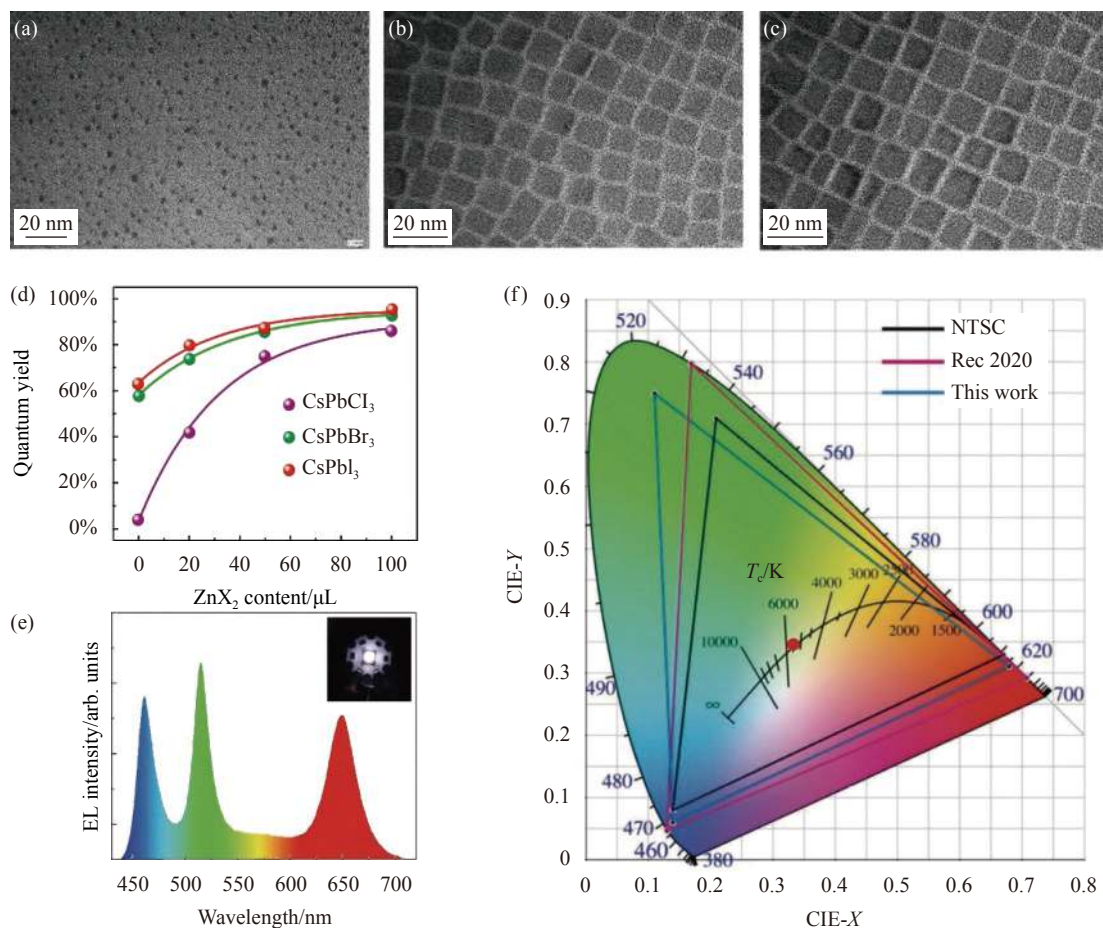


图 1 (a) 80 °C, (b) 120 °C 和 (c) 140 °C 下热注入得到的 CsPbBr₃ 纳米晶的形貌^[22]; (d) CsPbX₃ 纳米晶的 PLQYs 与 ZnX₂ 加入量的关系^[24]; 基于 CsPbBr₃ 与 CsPbBr_{1.5}I_{1.5} 的 (e) 白光 LED 光谱和 (f) CIE 色坐标和色三角^[25]

Fig.1 Morphologies of CsPbBr₃ NCs synthesized at (a) 80 °C, (b) 120 °C and (c) 140 °C^[22]; (d) Variations of the PLQYs depending on the added amounts of ZnX₂ of CsPbBr₃ NCs^[24]; (e) Spectra of white LED and (f) CIE color coordinates and color triangle based on CsPbBr₃ and CsPbBr_{1.5}I_{1.5}^[25]

类型, 研究人员进一步提出了利用卤离子化合物直接钝化其表面的卤离子空位缺陷, 达到减少表面缺陷密度的作用。夏志国等^[24]利用后处理的方式, 直接将溶于正己烷中的 ZnX_2 溶液加入热注入法合成的相应卤素的 $CsPbX_3$ 纳米晶中。如图 1(d) 所示, 经过一定时间的常温搅拌之后, $CsPbX_3$ 的 PLQY 上升, 并且会随着 ZnX_2 溶液加入量的增加而继续上升, 说明纳米晶表面与卤离子相关的缺陷受到了钝化, 这种后处理的方法可以在常温和较短时间内实现对纳米晶发光效率的提升。唐志康等^[25]进一步采用 KBr 作为表面钝化剂作用于 $CsPbBr_3$ 纳米晶中, 同时起到了钝化纳米晶表面 Cs 空位和 Br 空位的效果, 实现了荧光效率和稳定性的大幅度提升。他们将得到的 $CsPbBr_3$ 纳米晶与红光 $CsPbBr_{1.5}I_{1.5}$ 按照一定的比例混合, 再使用蓝光芯片进行激发, 制备了白光 LED 器件, 如图 1(e) 所示。所得到的白光色坐标为 (0.33, 0.34), 并且其色域是 NTSC(National Television System Committee) 标准的 123%, 是 Rec. 2020 标准的 92%, 显示出较宽的色域优势, 如图 1(f) 所示。

2.2 包覆调控无机铅钙钛矿性能

对于商用的白光 LED 而言, 发光材料的稳定性是决定白光器件使用寿命的关键。虽然无机钙钛矿相比有机杂化钙钛矿的稳定性高, 但是其仍然易受到水、热、紫外光和极性溶剂的影响而出现分解, 造成发光性能衰减。包覆是一种常见的提高材料稳定性的方法, 一般采用稳定性较好的材料进行包覆, 从而起到保护其内部来达到提高稳定性的效果。

无机氧化物作为一种十分稳定的材料, 非常适合于作为包覆层以稳定其中的无机钙钛矿。W. Yu 等^[26]在 2016 年就提出了利用 (3-苯胺基)-三乙基硅烷作为包覆前驱体, 在常温下水解形成 SiO_2 以包覆 $CsPbX_3$ 纳米晶。他们分别将 SiO_2 包覆的绿色 $CsPbBr_3$ 和红色 $CsPb(Br/I)_3$ 混合滴在蓝光芯片上形成白光 LED。器件的色坐标在 (0.33, 0.33), 流明效率为 61.2 lm/W, 器件在连续工作 10 h 之后发光未出现较大的衰减, 说明通过包覆起到了提升器件发光性能和稳定性的作用。臧志刚等^[27]将 (3-苯胺基)-三乙基硅烷直接加入 $CsPbBr_3$ 纳米晶的前驱体中, 在常温下合成纳米晶的同时, 利用包覆剂的快速水解 SiO_2 层完成了对纳米晶的包覆。由于包覆剂水解和常温纳米晶形核长大

的时间基本一致, 因此所得到的是单包覆的纳米晶, 即一个 SiO_2 层中只包覆一个纳米晶, 如图 2(a) 所示。 SiO_2 层的引入可以在一定程度上起到钝化纳米晶表面缺陷的作用, 因此随着所加入的包覆剂量的增加, 纳米晶表面的 SiO_2 层的厚度不断增加, 其 PLQY 也随之不断上升。但是当过量的包覆剂水解后, 其 PLQY 会出现下降。除此之外, 在包覆后的纳米晶中加入极性溶剂乙醇 30 min 后, 纳米晶的发光仍然可以保持在初始值的 80% 以上, 而没有包覆的纳米晶的发光则基本完全淬灭, 这说明了 SiO_2 包覆对纳米晶稳定性的显著提升作用。包覆后的 $CsPbBr_3$ 纳米晶与红色的 Ag-In-Zn-S 纳米晶在蓝色芯片激发下发射出明亮的暖白光, 器件的 CCT 为 3689 K, CRI 为 91, 流明效率为 40.6 lm/W, 显示出了较好的照明特性。另外, 他们还在 $CsPbBr_3$ 纳米晶表面包覆了 ZrO_2 , 包覆后的纳米晶的 PLQY 和稳定性也得到了一定程度的提高^[28]。他们将 ZrO_2 包覆的 $CsPbBr_3$ 纳米晶与红色荧光粉分别沉积在蓝色芯片上, 制备了白光 LED, 其流明效率进一步增加到了 64 lm/W。

除了完全包覆在纳米晶表面形成核壳结构外, 无机氧化物包覆纳米晶的部分表面后, 同样也可以起到类似的作用。张桥等^[29]利用 Cs_4PbBr_6 在水中转化为 $CsPbBr_3$ 的特点, 在 Cs_4PbBr_6 的正己烷分散液中, 加入作为包覆前驱体的四甲基硅烷和水。水的加入一方面导致 Cs_4PbBr_6 转化为 $CsPbBr_3$, 另一方面引起了四甲基硅烷分解为 SiO_2 , 并在水与正己烷的界面处形成了包覆纳米晶一个面的 Janus 结构, 如图 2(b) 所示。此外, 也可以通过同样的方法在纳米晶表面形成 $CsPbBr_3/Ta_2O_5$ Janus 结构, 如图 2(c) 所示。与无机氧化物形成的 Janus 结构可以有效地提高 $CsPbBr_3$ 纳米晶的发光稳定性, 由 $CsPbBr_3/SiO_2$ 纳米晶作为绿光成分并结合红光的 CdSe 纳米晶, 在蓝色芯片的激发下可以发射出明亮的白光, 器件的色坐标为 (0.30, 0.33), CRI 为 63。

同样, 有机聚合物也可以作为无机钙钛矿纳米晶的包覆剂, 并且其本身带有的特殊官能团能够与纳米晶紧密结合, 有利于促进包覆的进行。L. Manna 等^[30]利用双亲聚苯乙烯-聚丙烯酸聚合物作为包覆剂, 将其直接加入至纳米晶前驱体溶液中。在纳米晶生长的过程中聚合物中的聚丙烯酸一端接在纳米晶表面,

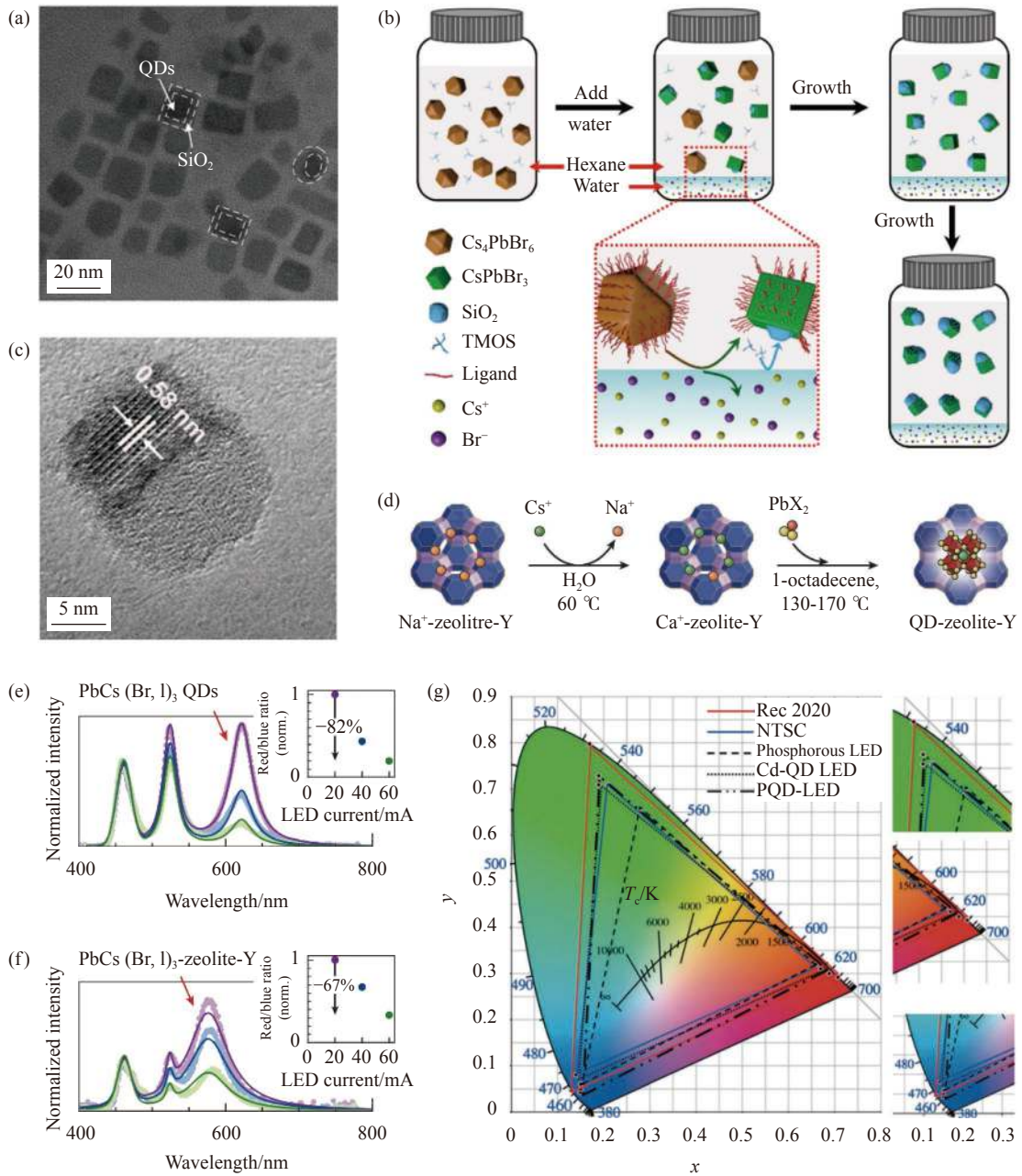


图 2 (a) SiO₂ 包覆 CsPbBr₃ 纳米晶的 TEM 图^[27]; (b) Janus 结构纳米晶 SiO₂/CsPbBr₃ TEM 图; (c) 生长 Janus 结构纳米晶 CsPbBr₃/SiO₂ 示意图^[29]; (d) 利用两步法生长 CsPbX₃-zeolite-Y 示意图; 基于 (e) CsPb(Br,I)₃ 钙钛矿量子点和 (f) CsPb(Br,I)₃-zeolite-Y 的白光 LED 随着驱动电流增加的光谱变化^[31]; (g) 基于多孔 SiO₂ 的 CsPbX₃ 纳米晶的白光 LEDCIE 色坐标和色三角^[32]

Fig.2 (a) TEM image of SiO₂-coating CsPbBr₃ NCs^[27]; (b) TEM image of SiO₂/CsPbBr₃ NCs with Janus structure; (c) Schematic of the whole formation process of CsPbBr₃/SiO₂ NCs with Janus structure^[29]; (d) Schematic of the two-step synthesis of CsPbX₃-zeolite-Y composites; Spectra change of white LEDs composed of (e) CsPb(Br,I)₃ perovskite QDs and (f) CsPb(Br,I)₃-zeolite-Y composites with increase of currents^[31]; (g) CIE color coordinate and color triangle of white LEDs based on mesoporous silica CsPbBr₃ NCs^[32]

而另一端聚苯乙烯则成为支链。在加入甲醇之后，聚苯乙烯由于溶解度降低而逐渐发生聚集，从而形成一层较为致密的聚合物包覆壳层。经过这种方法包覆后的 CsPb(BrCl)₃、CsPbBr₃ 和 CsPb(BrI)₃ 纳米晶在一

定比例混合后可以制备白光 LED，其色坐标为 (0.31, 0.38)，在四个周老化测试后白光性能几乎没有出现衰减，说明有机聚合物包覆对器件稳定性具有较为明显的提升作用。

另外一种包覆的方式是利用多孔或框架材料内部存在空间和活性位点的特点,将无机钙钛矿嵌入其中而实现对纳米晶的保护。华南理工大学研究人员^[31]在含有 Na^+ 离子的多孔状沸石中加入 CsBr 并在 $60\text{ }^\circ\text{C}$ 下进行搅拌,其中的 Na^+ 就会被 Cs^+ 取代。如图 2(d) 所示,此时沸石将与 PbX_2 在 $130\sim 170\text{ }^\circ\text{C}$ 下继续反应,生成嵌入在沸石中的 CsPbX_3 纳米晶。通过改变加入的 PbX_2 的卤素组分可以得到不同发光的无机钙钛矿固体。他们将嵌入沸石中的绿色 CsPbBr_3 与红色 $\text{CsPb}(\text{Br}_{0.4}\text{I}_{0.6})_3$ 共同滴在蓝色芯片上,制备了白光 LED,器件的色坐标为 (0.38, 0.37)。如图 2(e) 和 (f) 所示,其中作为红光成分的 $\text{CsPb}(\text{Br}_{0.4}\text{I}_{0.6})_3$ 纳米晶在大电流下下降至初始值的 82%,而嵌入沸石中的 $\text{CsPb}(\text{Br}_{0.4}\text{I}_{0.6})_3$ 在同样的器件电流下则下降至 67%,显示出与沸石形成的复合结构对器件稳定性的提升。

刘如熹等^[32]在含有 CsPbX_3 纳米晶的正己烷溶液中加入孔径为 $12\sim 14\text{ nm}$ 的多孔二氧化硅,从而使纳米晶可以进入其多孔位置,形成了类似包覆的结构,提高纳米晶的稳定性。他们将不同卤素组分的红光和绿光纳米晶混合后滴在蓝光芯片上,制备了白光 LED,白光对应的色坐标在 (0.24, 0.28), 流明效率为 30 lm/W 。与传统的基于荧光粉和 Cd 基纳米晶的两种白光 LED 相比,基于无机钙钛矿纳米晶的白光 LED 色域分别是 NTSC 和 Rec 2020 标准的 113% 和 85%,如图 2(g) 所示,显示出较宽的色域和优异的照明能力。

2.3 掺杂调控无机铅卤钙钛矿性能

作为一种典型的半导体材料,无机铅卤钙钛矿的性能可以通过掺杂这种重要的方法来进行调控。具体而言,对无机铅卤钙钛矿的掺杂主要目的是提高其发光效率,以及通过掺杂引入新的发光峰。对于白光 LED 的无机铅卤钙钛矿而言,通过掺杂来对其进行性能调控也是提高白光器件性能的一个重要的策略。

N. Lee 等^[33]在热注入制备 CsPbCl_3 纳米晶过程中加入了 ZnCl_2 作为掺杂前驱体,在 $210\text{ }^\circ\text{C}$ 下实现了 Zn 的掺杂。掺杂进入晶格的 Zn^{2+} 会替代部分的 Pb^{2+} ,而由于 Zn-Cl 键的键长短于 Pb-Cl 键,导致晶格形成能增加。所以, Zn 掺杂后虽然 CsPbCl_3 纳米晶的 PL 峰没有出现明显的移动,但是其 PLQY 却会增加至 85% 以上。这样高发光效率的 Zn: CsPbCl_3 纳米晶

可以作为白光 LED 的蓝光成分,并与绿光 CsPbBr_3 和红光 CsPbI_3 共同组成白光 LED 的发光层。在紫外芯片的激发下,他们所制备的白光 LED 的色坐标位于 (0.321, 0.296), CCT 为 6285 K , CRI 为 86.3, 而流明效率可以高达 67.5 lm/W , 显示出良好的亮度性能。

相比之下,大多数掺杂离子进入铅卤钙钛矿中后,由于其离子半径和价态与 Pb^{2+} 不同,会引起晶格出现变形,从而改变铅卤钙钛矿的发光峰位。研究人员^[34]在热注入前驱体中加入了 AlBr_3 作为 Al^{3+} 的掺杂剂,在 $150\text{ }^\circ\text{C}$ 下实现了 Al^{3+} 掺杂 CsPbX_3 纳米晶。研究发现, Al_2Br_6 二聚体中的 Al-Br 键的键长与 Pb-Br 键长十分接近,因此有利于 Al^{3+} 以二聚体的形式代替原来的 Pb-Br 八面体,实现 Al^{3+} 的掺杂,如图 3(a) 所示。 Al^{3+} 的 s 轨道会与 Br 的 p 轨道以及 Pb 的 p 轨道杂化而形成一个新的能级,从而导致发光峰位出现蓝移。B. Monserrat 等^[35]将 Nd^{3+} 掺入到 CsPbBr_3 纳米晶中,由于 Nd^{3+} 的掺入使得禁带发生展宽,所以纳米晶的发光峰随着 Nd^{3+} 掺入量的增加而不断蓝移。他们制备的白光 LED 以 Nd^{3+} 掺杂的 CsPbBr_3 、无掺杂的 CsPbBr_3 和 $\text{CsPbBr}_{1.2}\text{I}_{1.8}$ 分别作为蓝、绿和红光成分,得到的白光色坐标为 (0.34, 0.33), CCT 为 5310 K 。

臧志刚等^[36]在常温下将不同比例的 Sn^{2+} 掺入 CsPbBr_3 纳米晶中,他们发现随着 Sn^{2+} 比例的不断增加, CsPbBr_3 纳米晶会首先出现发光峰的蓝移,同时 PLQY 也会上升。当 Sn^{2+} 的比例超过 20% 之后,随后继续增加 Sn^{2+} , 纳米晶发光峰位开始逐渐红移,并且 PLQY 不断下降,如图 3(b) 和 (c) 所示。除了光学性能的改善之外, 20% Sn^{2+} 掺入后还会引起纳米晶热稳定性的上升,这都与 Sn^{2+} 对纳米晶表面的钝化作用有关。他们随后将 20% Sn^{2+} 掺杂的 CsPbBr_3 纳米晶和红色 Ag-In-Zn-S 纳米晶一起滴在蓝色芯片上形成了白光 LED, 其色坐标位于 (0.41, 0.48), CCT 为 3954 K , 而 CRI 为 89, 流明效率为 43.2 lm/W 。唐孝生等^[37]利用常温法在 $\text{CsPb}(\text{Br}/\text{Cl})_3$ 纳米晶中掺杂 Mn^{2+} , 由于 Mn^{2+} 在纳米晶中引入了新的能级, 因此掺杂后出现了发光峰在 607 nm 的宽的黄光发射。他们将掺杂后的 $\text{CsPb}(\text{Br}/\text{Cl})_3$ 纳米晶与 CsPbBr_3 纳米晶混合后滴在蓝光芯片上,制备了白光 LED。如图 3(d) 所示,随着器件驱动电流的增加,白光光谱的强度也出现上升,并且对应于红、绿和蓝(由 $\text{CsPb}(\text{Br}/\text{Cl})_3$ 纳米晶本征发

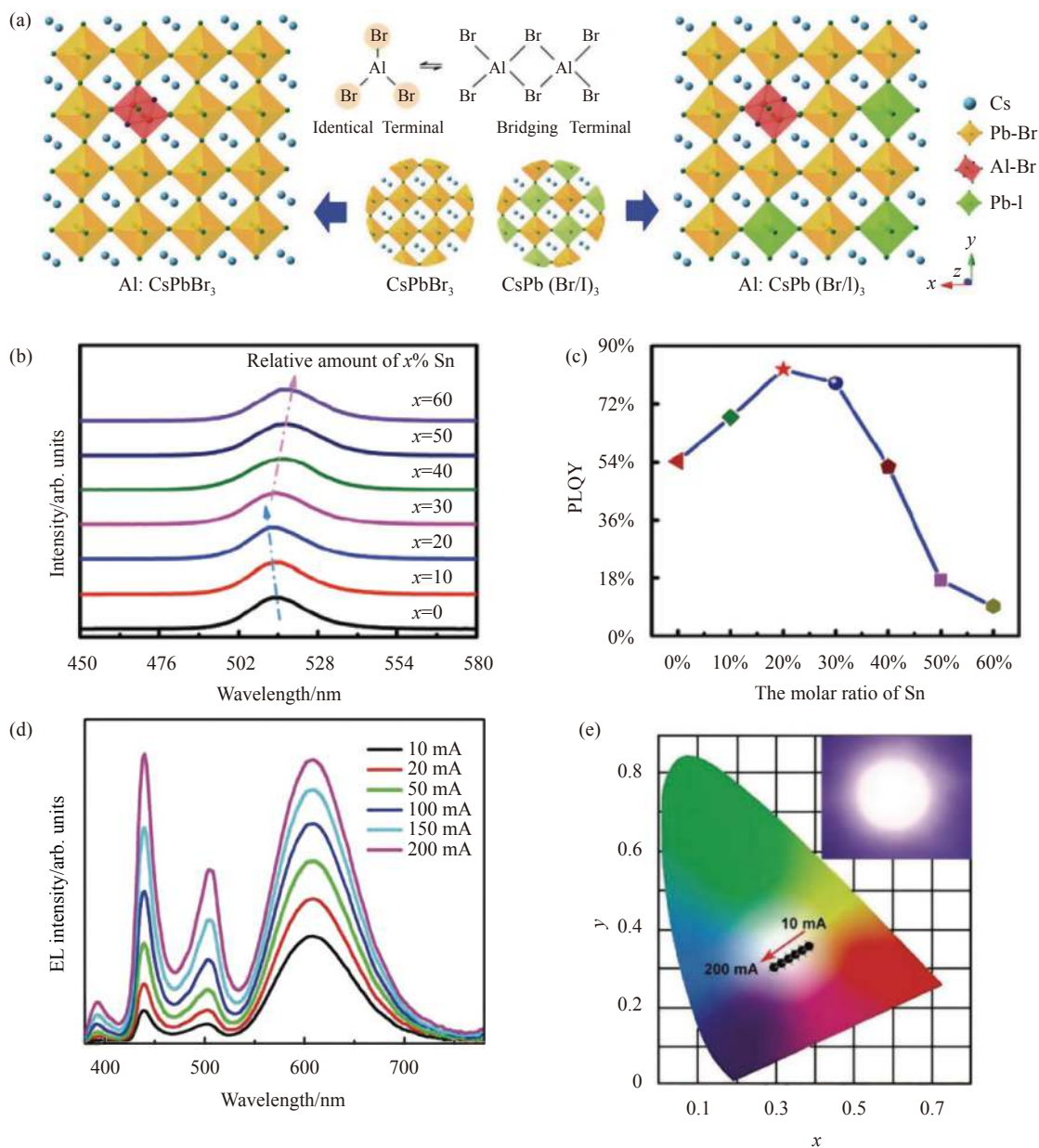


图 3 (a) Al³⁺以二聚体形式完成掺杂的过程^[34]; 随着 Sn²⁺比例的增加, 纳米晶的 (b) PL 光谱和 (c) PLQY 的变化^[36]; 在基于 Mn²⁺掺杂 CsPb(Br/Cl)₃ 的白光 LED 在不同的驱动电流下 (d) 发光光谱和 (e) CIE 色坐标的变化^[37]

Fig.3 (a) Schematics showing the Al³⁺ doping in dimer form^[34]; Variety of (b) PL spectra and (c) PLQY of NCs with increase of doping ratio of Sn²⁺^[36]; Evolution of (d) EL spectra and (e) CIE color coordinates of white LEDs based on Mn²⁺-doping CsPb(Br/Cl)₃^[37]

光贡献) 三色的发光峰也同时上升。但是, 由于电流的增加加剧了量子点的热淬灭, 因此白光器件的 CCT 逐渐向蓝光区域移动, 如图 3(e) 所示。

宋宏伟等提出利用共掺杂的策略在无机铅卤钙钛矿中掺杂两种不同种类的离子, 实现对其多重性能调控的效果。他们^[45] 首先研究证明当掺杂 8.7% 的 Bi³⁺ 和 2.5% 的 Mn²⁺ 之后, 可以得到发光性能较好的白光 LED, 而调整其中的 Bi³⁺/Mn²⁺ 的比例则能够有针对

性地调节器件白光的色温 (2750~19000 K 内变化)。随后, 他们将 Bi³⁺、Mn²⁺、Eu³⁺、Sm³⁺ 和 Ce³⁺ 离子分别组合对 CsPbCl_xBr_{3-x} 纳米晶进行共掺杂^[38]。其中, Ce³⁺/Mn²⁺ 共掺杂时所得到的纳米晶 PLQY 最高, Ce³⁺ 中的 4f-5d 跃迁能级会引起纳米晶中出现 434 nm 的蓝色发光峰, 而 Mn²⁺ 中的 ⁴T₁-⁶A₁ 能级跃迁则会引入一个位于 592 nm 的宽的发光峰。另外, 在共掺杂中当固定 Ce³⁺ 的浓度后, 随着掺入的 Mn²⁺ 浓度的增

加, Mn^{2+} 对应的 592 nm 处的发光强度将不断增强, 最后过量的 Mn^{2+} 掺入会引起发光出现略微的下降。而相比之下, Ce^{3+} 对应的发光峰强度则会由于出现能量转移而随着 Mn^{2+} 浓度的增加不断下降。他们利用共掺杂后纳米晶中出现多个发光峰的特点, 直接用蓝色芯片激发掺杂 2.9% Ce^{3+} 和 9.1% Mn^{2+} 的 $CsPbCl_{1.8}Br_{1.2}$, 制备了色坐标位于 (0.33, 0.29), CRI 为 89, 而流明效率为 51 lm/W 的白光 LED。白光器件在日常环境下 20 h 后, 发光光谱未发生较大的变化, 说明白光器件具有较好的稳定性。

3 基于无机非铅钙钛矿的光致白光 LED

无机铅卤钙钛矿材料经过十多年的发展, 在白光 LED 领域展现出了巨大的应用能力和前景。但是, 无机铅卤钙钛矿中含有的有毒铅元素是目前阻碍其产业化的最大障碍。不仅如此, 在基于无机铅卤钙钛矿的白光 LED 中, 白光的显色指数 (CRI) 比较低, 一般仅有 80~90。对于白光 LED 而言, 显色指数是衡量其性能的一个重要参数。显色指数的最大值为 100, 对应太阳光的白光发射。从白光的发射光谱上看, 其最

终的光谱与太阳光谱越接近, 显色指数就越高。然而, 由于无机铅卤钙钛矿的晶体结合能较大, 因此其发光光谱较窄, 无法满足宽的白光光谱的需要。近年来, 无机非铅钙钛矿材料被不断制备出来, 其具有的宽的发光光谱和大的斯托克斯位移等性质也使其成为制备白光 LED 的另一个重要选择。

3.1 基于多组分的无机非铅钙钛矿白光 LED

在可供选择的非铅元素中, 铜 (Cu) 是一种含量丰富并且无毒的元素。研究人员利用 Cu^+ 离子可以与卤离子形成较为稳定结构的特点, 制备了铜基非铅钙钛矿并应用于白光 LED 中。H. Hosono 等^[46] 制备了 $Cs_3Cu_2I_5$ 非铅钙钛矿, 其 PL 峰在 445 nm, 而光致发光激发峰 (PLE) 却位于 290 nm, 如图 4(a) 所示。由于 Cu^+ 的轨道结构和离子半径与 Pb^{2+} 相比均有着显著差异, 因此在两种 Cu 基非铅钙钛矿中, Cu^+ 与卤素离子形成的是 $[CuX_3]^{2-}$ 平面三角形和 $[CuX_4]^{3-}$ 四面体, 并且这两种结构之间的结合紧密程度也远远低于铅卤钙钛矿中的 $[PbX_6]^{4-}$ 八面体结构, 如图 4(b) 所示。因此, 这将会导致在非铅钙钛矿中的多面体是以低维度 (零维、一维或二维) 组成微观结构, 并且在低维度

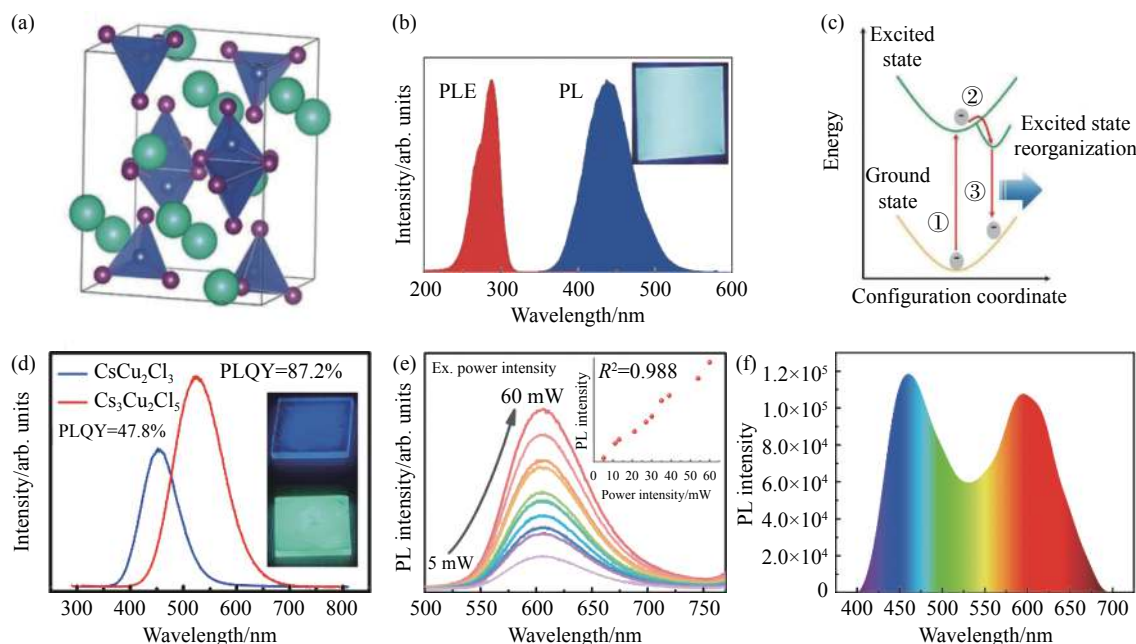


图 4 $Cs_3Cu_2I_5$ 的 (a) 晶体结构, (b) PL 和 PLE 光谱以及 (c) 光激发态重组后的构型坐标示意图^[46]; (d) 不同温度合成的 $Cs_3Cu_2Cl_5$ 和 $CsCu_2Cl_3$ 的 PL 光谱^[39]; (e) $Cs_4MnBi_2Cl_{12}$ 在不同激发功率下的 PL 光谱变化; (f) 基于 $Cs_4MnBi_2Cl_{12}$ 的白光 LED 光谱^[40]

Fig.4 (a) Crystal structure, (b) PL and PLE spectra, (c) schematic configuration coordinate for the excited-state reorganization of $Cs_3Cu_2I_5$ ^[46]; (d) PL spectra of $Cs_3Cu_2Cl_5$ and $CsCu_2Cl_3$ synthesized at different temperatures^[39]; (e) Power-dependent PL spectra of $Cs_4MnBi_2Cl_{12}$; (f) Spectra of white LEDs based on $Cs_4MnBi_2Cl_{12}$ ^[40]

下的多面体极易在外界影响下发生变形。所以,无机非铅钙钛矿的金属-卤素结构在光激发下因降低整体能量而出现变形,即所谓的“Jahn-Teller 变形”。变形的结果是直接导致在材料的能带中出现了一个新的能级位置,而被激发的电子则会驰豫到这个能量较低的能级位置,而后发生辐射复合,放出光子。这一过程被称为自陷激子发光 (self-trapping excitons, STEs),而变形形成的能级就称为 STEs 能级,如图 4(c)所示。由于 STEs 能级在禁带中,因此在以 STEs 为发光机理的非铅钙钛矿材料中,其 PL 发光峰对应的能量会小于 PLE,即出现较大的斯托克斯位移,其自吸收效应就会大大减少。同时,由于发光在 STEs 能级上发生,因此发光光谱也会比较宽,瞬态发光寿命较长。当无机非铅钙钛矿作为白光 LED 的发光材料时,这些发光特点都非常有利于获得高性能的白光器件。

臧志刚等^[39]在热注入法中通过调控合成温度,分别在 70 °C 和 120 °C 下制备出 CsCu₂Cl₃ 和 Cs₃Cu₂Cl₅ 两种非铅钙钛矿材料。如图 4(d)所示, Cs₃Cu₂Cl₅ 的发光峰位于 518 nm,而 CsCu₂Cl₃ 的发光峰则位于 453 nm。二者的发光机理均为 STEs 发光,并且 PLQY 分别为 84.2% 和 47.8%。随后他们将两种 Cu 基钙钛矿与红色荧光粉共同滴涂在紫外芯片上,制备了白光 LED。器件的色坐标位于 (0.337, 0.338), CRI 为 94, CCT 为 5285 K。在单个非铅元素替代 Pb 元素形成非铅钙钛矿的基础上,研究人员还提出利用两个不同价态的非铅元素形成所谓“双钙钛矿”的策略。匡代彬等^[40]制备了 Cs₄MnBi₂Cl₁₂ 非铅单晶,在紫外灯的激发下, Cs₄MnBi₂Cl₁₂ 单晶发射明亮的红光,其 PL 峰位位于 610 nm, PLQY 为 25.7%。为了证明其发光属于 STEs 发光机制,他们首先在不同的激发波长下测试了 Cs₄MnBi₂Cl₁₂ 的 PL 发射谱,结果发现 PL 峰位随着激发波长的变化没有移动,说明其发光能级是相对固定不变的。另外,他们通过不断增加激发光的功率,发现 PL 峰位也没有移动,仅仅发生了强度变化。具体而言, PL 强度随着激发光功率的增加而线性增加,这进一步排除了缺陷发光的可能(由于缺陷密度是一定的,缺陷发光的强度会随着激发光功率的增加而先增加后饱和),如图 4(e)所示。因此,

Cs₄MnBi₂Cl₁₂ 也属于 STEs 发光机理,并且其光谱的半高宽高达~100 nm,非常适合于作为白光 LED 的发光材料。因此,他们将红光 Cs₄MnBi₂Cl₁₂ 与绿光和蓝光荧光粉混合,用紫外芯片进行激发,制备了白光 LED 器件,色坐标位于 (0.32, 0.30),其发光光谱如图 4(f)所示。

3.2 掺杂和合金化调控无机非铅钙钛矿白光 LED

值得注意的是,对于非铅钙钛矿而言,虽然其 PL 光谱较宽,但是白光器件较高的 CRI 值仍然需要借助荧光粉的加入方能得到实现。为了减少荧光粉的使用达到稀土元素的高效利用,可以通过掺杂和合金化的方式在无机非铅钙钛矿中引入新的发光峰,或者是拓宽原来的发光峰,使其满足白光 LED 的需求。

臧志刚等^[41]利用热注入法在 Cs₃Cu₂Br₅ 中掺杂了 Pb²⁺,由于其中形成的 [PbBr₆]⁴⁻八面体无法与 Cu-Br 多面体相连,因此, [PbBr₆]⁴⁻八面体将以零维形式分散在原来的 Cs₃Cu₂Br₅ 基体中,如图 5(a)所示。在这种情况下,激发光会引起孤立的 [PbBr₆]⁴⁻八面体发生一定的变形,从而引起一个位于 636 nm 的宽的发光峰。如图 5(b)所示,在 310 nm 的激发下,由 Pb²⁺引起红色发光峰会与 Cs₃Cu₂Br₅ 的本征蓝光一起组成白光。将 Pb²⁺:Cs₃Cu₂Br₅ 滴在紫外芯片上后,可以得到白光 LED,其色坐标位于 (0.333, 0.341), CCT 为 5469 K,而 CRI 则高达 98,是目前报道的基于钙钛矿材料的白光 LED 中的最高 CRI 值。时玉萌等^[42]采取共掺杂的方法将 Sb³⁺和 Bi³⁺引入到 Cs₂NaInCl₆ 双钙钛矿中。掺杂后的双钙钛矿呈现两个较宽的发光峰,其中蓝色的发光峰来源于 [SbCl₆]³⁻八面体的 STEs 发光,而 Bi³⁺的掺杂会引起八面体出现较大程度的变形,因此出现另一个属于 STEs 的黄光发射。两个较宽的发射峰可以实现单一材料的白光发射,如图 5(c)所示,说明掺杂是一种实现高性能白光 LED 的有效策略。

合金化是另一种在无机非铅钙钛矿中实现高性能单组分白光发射的策略。唐江等^[43]在 Cs₂AgInCl₆ 双钙钛矿中引入 Na⁺替代部分的 Ag⁺以形成 Cs₂(Ag_{0.6}Na_{0.4})InCl₆ 合金,Na⁺可以打破跃迁禁阻并且降低电子的维度,最终实现了高效和稳定的 STEs 白光发射。在合金后的 Cs₂(Ag_{0.6}Na_{0.4})InCl₆ 中加入 0.04% 的 Bi³⁺后,其 PLQY 高达 86.2%,如图 5(d)所示。所得

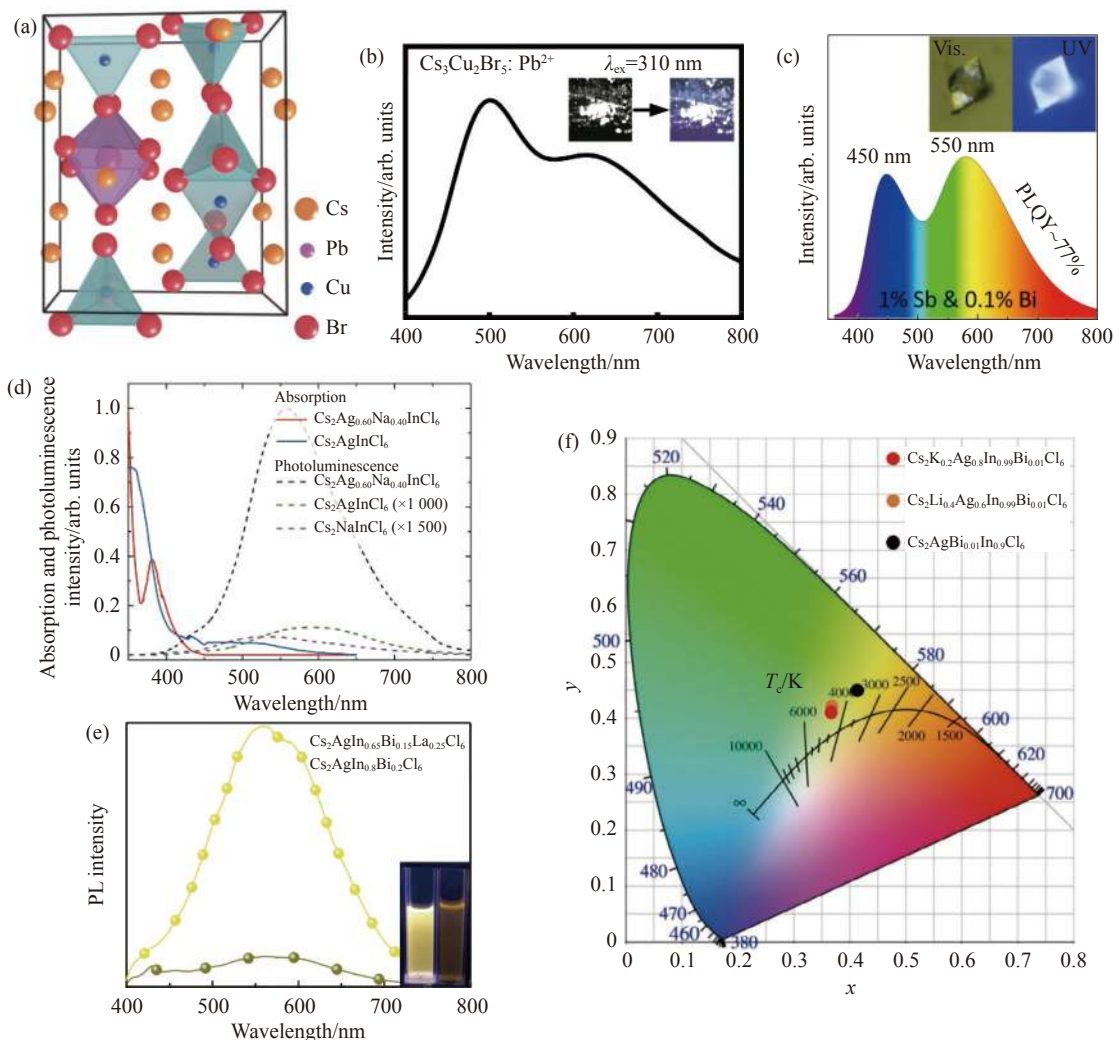


图 5 Pb^{2+} 掺杂 $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{Br}_5$ 的 (a) 晶体结构和 (b) 在 310 nm 下激发的 PL 光谱图^[41]; (c) $\text{Sb}^{3+}/\text{Bi}^{3+}$ 共掺 $\text{Cs}_2\text{NaInCl}_6$ 的白光 PL 光谱^[42]; (d) $\text{Cs}_2\text{AgInCl}_6$ 和 $\text{Cs}_2\text{Ag}_{0.6}\text{Na}_{0.4}\text{InCl}_6$ 的光学吸收和 PL 光谱图^[43]; (e) $\text{Cs}_2\text{AgIn}_{0.6}\text{Bi}_{0.15}\text{La}_{0.25}\text{Cl}_6$ 和 $\text{Cs}_2\text{AgIn}_{0.8}\text{Bi}_{0.2}\text{Cl}_6$ 的 PL 光谱^[47]; (f) 在 $\text{Cs}_2\text{AgBi}_{0.01}\text{In}_{0.99}\text{Cl}_6$ 引入 Li^+ 与 K^+ 合金后的 CIE 色坐标^[48]

Fig.5 (a) Crystal structure and (b) PL spectra excited under 310 nm of Pb^{2+} -doped $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{Br}_5$ ^[41]; (c) White-light PL spectra in $\text{Sb}^{3+}/\text{Bi}^{3+}$ -codoped $\text{Cs}_2\text{NaInCl}_6$ ^[42]; (d) Optical absorption and PL spectra of $\text{Cs}_2\text{AgInCl}_6$ and $\text{Cs}_2\text{Ag}_{0.6}\text{Na}_{0.4}\text{InCl}_6$ ^[43]; (e) PL spectra of $\text{Cs}_2\text{AgIn}_{0.6}\text{Bi}_{0.15}\text{La}_{0.25}\text{Cl}_6$ and $\text{Cs}_2\text{AgIn}_{0.8}\text{Bi}_{0.2}\text{Cl}_6$ ^[47]; (f) CIE color coordinates of Li^+/K^+ alloyed $\text{Cs}_2\text{AgBi}_{0.01}\text{In}_{0.99}\text{Cl}_6$ ^[48]

到的 $\text{Cs}_2(\text{Ag}_{0.6}\text{Na}_{0.4})\text{InCl}_6$ 薄膜白光的色坐标位于 (0.396, 0.448), CCT 为 4 054 K, 可以满足室内照明光源的需要。在 150 °C 和紫外光连续照射 1 000 h 后, 其白光发光强度可以保持在初始值的 95% 以上。V. K. Michaelis 等^[49] 研究了 $\text{Cs}_2\text{AgBi}_{1-x}\text{In}_x\text{Cl}_6$ 双钙钛矿合金, 结果表明: 随着其中 In^{3+} 离子比例的不断增大, 双钙钛矿将发生从间接禁带向直接禁带的转变, 同时 PL 峰出现蓝移的趋势, PLQY 在 $x = 0.915$ 时达到最大。韩克利等^[47] 在 $\text{Cs}_2\text{AgBi}_{1-x}\text{In}_x\text{Cl}_6$ 加入 La^{3+} 形成合金。由于 La^{3+} 的最外层电子结构与 In^{3+} 不同, 因此合

金后 La^{3+} - Bi^{3+} 相互作用会引起单态和三重态的转变, 从而提高发光寿命, 加快系间穿越过程。不同的合金比例将会直接影响双钙钛矿的发光峰位和 PLQY, 经过优化得到的 $\text{Cs}_2\text{AgIn}_{0.6}\text{Bi}_{0.15}\text{La}_{0.25}\text{Cl}_6$ 可以在单组分下实现暖白光发射, 如图 5(e) 所示。随后, 他们进一步将 Li^+ 与 K^+ 引入 $\text{Cs}_2\text{AgBi}_{0.01}\text{In}_{0.99}\text{Cl}_6$ 中形成合金, Li^+ 与 K^+ 可以有效地调节 STEs 的发光性能, 实现宽光谱的白光发射, 如图 5(f) 所示^[48]。在非铅钙钛矿中进行掺杂和合金, 目的就在于打破跃迁禁阻, 引入新的发光能级以增加发光峰, 最终旨在实现高效和宽的白

光发射,同时在一定程度上增强了无机非铅钙钛矿的稳定性,为商用白光 LED 的发展开拓了新的思路。

4 基于无机钙钛矿的电致白光 LED

对于光致发光白光 LED 而言,首先需要电驱动激发蓝光或者紫外光芯片,随后利用芯片发光再激发发光材料释放出白光,因此光致白光 LED 可以被视为一种“二次发光”,其发光的流明效率还不够高。另外,由于器件发热量大所带来的耗电量增加等问题,也是目前在白光 LED 领域亟待解决的关键难点。与光致发光的白光 LED 相比,采取电致发光的方式直接驱动载流子进入器件中,利用载流子传输层将载流子局限于发光层中发光,对电能是一种高效的利用。电致发光的单色和白光器件在几十年的研究过程中取得了很大的发展,其中所取得的研究基础对基于无机钙钛矿的电致发光特别是电致白光 LED 起到了极大的促进和推动作用。

2017 年,美国加州大学的杨阳等^[50]在制备好的蓝光 CsPbBr_xCl_{3-x} 纳米晶中加入了橙光有机物 MEH:PPV(聚 [2-甲氧基-5-(2-乙基己氧基)-1,4-苯撑乙炔撑]),随后将二者一起旋涂在预先制备了 NiO_x 空穴传输层的 ITO 衬底上,随后依次蒸发 TPBi(2,2,2-[1,3,5-三(1-苯基-1 H-苯并咪唑-2-基)]苯)和 LiF/Al 作为电子传输层和电极,制备了电致发光的白光 LED,器件结构如图 6(a) 所示。通过调整其中的 CsPbBr_xCl_{3-x} 纳米晶与 MEH:PPV 的比例可以得到不同的白光,优化后的白光器件的色坐标位于 (0.33, 0.34),光亮度为 350 cd/m²,如图 6(b) 所示。W. C. H. Choy 等^[51]通过合理设计器件结构将蓝绿光 CsPb(Br,Cl)₃ 和红色杂化 PA₂CsPbI₇ 钙钛矿(PA:丁胺)作为发光层,以类似“叠层”结构的方式将二者之间的相互影响降到最低,实现了白光器件在较高电压下的光谱稳定性。宋宏伟等^[52]从材料的角度出发首先在 CsPbCl₃ 纳米晶中掺杂 Sm³⁺离子,利用 Sm³⁺中能级跃迁较多的特点,在 CsPbCl₃ 纳米晶引入了 550~600 nm 的多个新的发光峰,实现了掺杂后 Sm³⁺离子与纳米晶本征发光混合的白光发射。随后他们采取反式器件结构,在 ITO 衬底上沉积了一层 ZnO 作为电子传输层,随后将得到的纳米晶旋涂在 ZnO 之上,再沉积空穴传输层和电极,

完成了电致发光白光 LED 的制备。器件的白光色坐标位于 (0.32, 0.31),最高外量子效率为 1.2%,CRI 为 93,而最高光亮度为 938 cd/m²。曾海波等^[53]利用 CsPbI₃ 在不同温度下存在两个相 (α 和 δ 相)并且二者可以相互转化的特点,制备了含有两种不同相 CsPbI₃ 的白光 LED,器件结构和发光示意图如图 6(c) 和 (d) 所示。他们发现,其中 α -CsPbI₃ 有很好的电子传输性能,而 δ -CsPbI₃ 则会由于形成 STEs 而得到较宽的白光发射。所以,他们将两种相以一定的比例混合在一起, α -CsPbI₃ 相充当载流子输入层作用,并将载流子有效地传输给 δ -CsPbI₃ 实现白光发射。通过这种“混合相界面效应”所制备的白光 LED 的性能参数如图 6(e) 和 (f) 所示,器件的色坐标为 (0.35, 0.43),最高外量子效率为 6.5%,光亮度最大达到 12 000 cd/m²,最高电功率也达到了 12.23 cd/A,显示出了电致发光器件的独特优势。

对于无机非铅钙钛矿而言,研究人员也制备了电致白光 LED 器件。史志锋等^[54]选择 CsCu₂I₃@Cs₃Cu₂I₅ 体系作为非铅白光的发光层。如图 7(a) 所示,他们首先将 CsI 和 CuI 溶解到 DMF 中形成前驱液,随后将前驱体在衬底上旋涂成膜后,在其上再旋涂一层甲苯作为反溶剂,使其中的前驱体形核生长最终形成 CsCu₂I₃@Cs₃Cu₂I₅ 混合薄膜。为了进一步提高薄膜的结晶性能,他们将制备好的薄膜在 100 °C 下进行加热,冷却后就可以得到质量较好的薄膜。他们采用正型器件的结构,将有机的空穴传输层首先旋涂在 ITO 衬底上,随后生长 CsCu₂I₃@Cs₃Cu₂I₅ 薄膜,最后热蒸发沉积有机电子传输层和电极,完成电致发光器件的制备。通过调整前驱体溶液中 CsI 和 CuI 的比例可以改变薄膜中 CsCu₂I₃ 和 Cs₃Cu₂I₅ 的相对比例,从而获得不同的白光光谱,如图 7(b) 所示。器件的最高 CRI 为 91.6,最大外量子效率为 0.15%,最大光亮度为 145 cd/m²。器件在连续工作 238.5 min 后,其表面的温度从初始的 37.5 °C 增加到 59.9 °C,引起器件因热淬灭而导致的发光亮度衰减。王娜娜等^[55]在制备 CsCu₂I₃/Cs₃Cu₂I₅ 的过程中加入了一种别名为“吐温”的有机添加剂聚氧乙烯山梨糖醇酐单油酸酯。如图 7(c) 和 (d) 所示,从掠入射宽角 X 射线散射分析结果中可以看到,在没有添加“吐温”时,前驱体几乎在

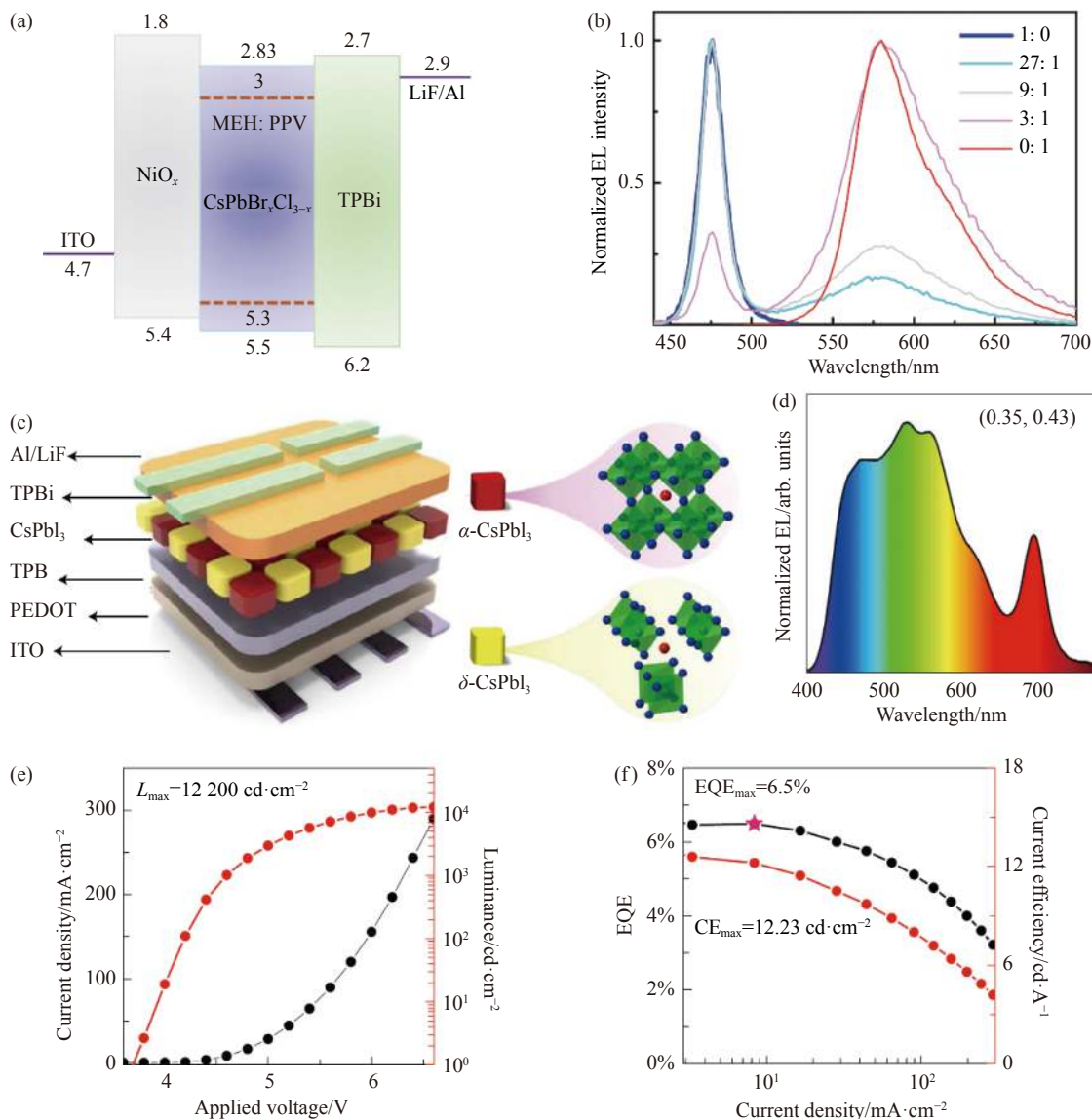


图 6 以 $\text{CsPbBr}_x\text{Cl}_{3-x}$ 混合 MEH: PPV 为发光层的白光 LED 的 (a) 能带结构图和 (b) EL 光谱与混合比例的关系^[50]; $\alpha/\delta\text{-CsPbI}_3$ 混合相白光 LED 的 (c) 器件结构、(d) EL 光谱、(e) 电流-电压和光亮度-电压的曲线以及 (f) 外量子效率-电流和电功率-电流曲线^[53]

Fig.6 (a) Schematic of band structure and (b) variety of EL spectra with the changes of blend ratio of white LED in $\text{CsPbBr}_x\text{Cl}_{3-x}$ /MEH:PPV as luminous layer^[50]; (c) Device structure, (d) EL spectrum, (e) current density-voltage and luminance-voltage curves, (f) EQE-current density and current efficiency-current density curves of white LEDs mixed with $\alpha/\delta\text{-CsPbI}_3$ emitting layers^[53]

33 s 后同时形成 $\text{CsCu}_2\text{I}_3/\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$, 而当加入了“吐温”添加剂后, 由于其与 CsI 存在静电作用, 因此在大约 42 s 时出现了与“吐温”有关的卤化物, 而 4 s 后才观察到 CsCu_2I_3 的出现。这说明“吐温”加入后其与 Cs^+ 之间的化学作用延缓了旋涂过程中前驱体的形核, 从而使得形成的薄膜具有更好的结晶性。因此, “吐温”的加入能够有效地降低薄膜的缺陷密度以增强其发光性能。此外, “吐温”还可以增大薄膜的表面

态, 有利于在电致发光 LED 器件中空穴的注入和传输。在优化后薄膜的基础上, 他们将有机空穴、电子传输层和电极分别沉积在发光层的两端, 制备了电致发光白光 LED。如图 7(e) 所示, 器件在 3~5 V 下发光光谱没有发生峰位上的移动。白光的色坐标为 (0.44, 0.53), CCT 为 3 650 K, 属于暖白光的范围。器件的开启电压为 2.7 V, 最高亮度为 1570 cd/m^2 , 最高外量子效率为 3.1%, 如图 7(f) 所示, 展现出单组分无机非铅

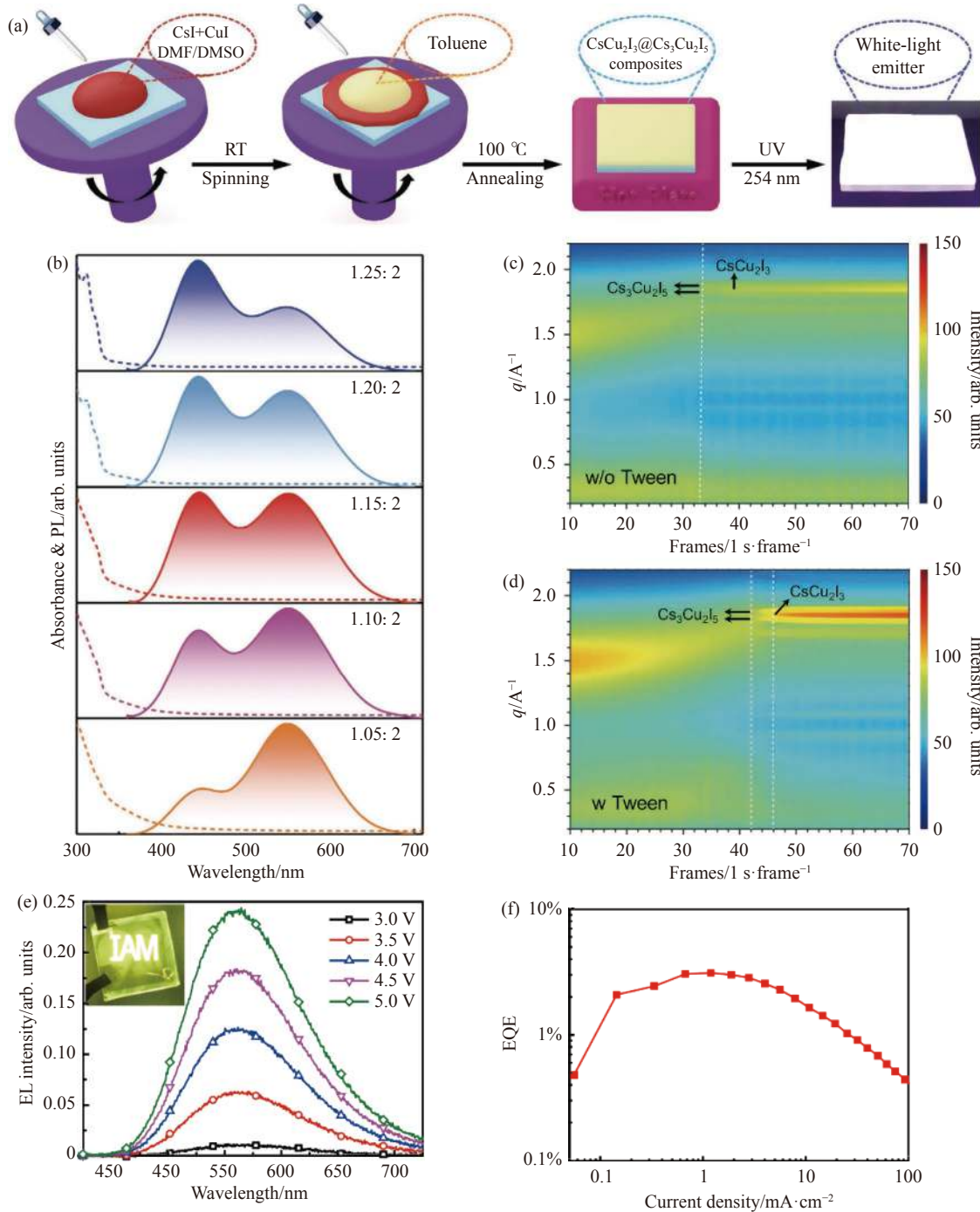


图 7 (a) $\text{CsCu}_2\text{I}_3/\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$ 薄膜的制备方法示意图; (b) 不同比例前驱体制备得到 $\text{CsCu}_2\text{I}_3/\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$ 薄膜的吸收和 PL 光谱^[54]; (c) 未加“吐温”和 (d) 加了“吐温”的 $\text{CsCu}_2\text{I}_3/\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$ 薄膜的时间分辨掠入射宽角 X 射线散射图; 经过“吐温”处理后的 $\text{CsCu}_2\text{I}_3/\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$ 白光 LED 的 (e) 不同电压下的器件 EL 光谱图和 (f) 外量子效率-电流密度曲线^[55]

Fig.7 (a) Schematic diagram of the preparation process of $\text{CsCu}_2\text{I}_3/\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$ composites; (b) Absorption and PL spectra of the $\text{CsCu}_2\text{I}_3/\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$ composites with varied CsI/CuI molar ratios precursor^[54]; Time-resolved GIWAXS profiles of $\text{CsCu}_2\text{I}_3/\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$ composites (c) without Tween and (d) with Tween; (e) EL spectra of the device under different voltages and (f) curve of EQE versus current density^[55] of white LED after $\text{CsCu}_2\text{I}_3/\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$ processed by Tween

钙钛矿电致发光白光 LED 的独特优势。

5 基于无机钙钛矿白光的可见光通信

在白光 LED 的应用中,除了作为固态照明的光源外,其在无线光通信中也开拓出了一条新的方向,并且逐渐发展成为无线光通信光源的首选器件。2016年,O. M. Bark 等^[56]将 CsPbBr₃ 与红色荧光粉混合并在蓝光激发下形成的白光器件作为光源,首次实现了无机钙钛矿白光 LED 在可见光通信中的应用。他们所制备的器件在作为通信光源时-3 dB 带宽为 491.4 MHz,并且在 2.0 Gbps 下的比特误码率为 7.4×10^{-5} ,远低于误码修正标准 (3.8×10^{-3}),如图 8(a)所示。然而,由于他们所制备的白光器件需要利用

450 nm 激光进行激发,在一定程度上阻碍其商业化的发展。田朋飞等^[57]将黄光 CsPbBr_{1.8}I_{1.2} 纳米晶与蓝色 GaN 芯片直接结合形成的白光 LED 应用于光通信中。结果表明:器件传输带宽(-3 dB 带宽)为 85 MHz,而相比之下 GaN 芯片的传输带宽为 160 MHz 左右,说明此时白光器件的传输带宽受到 CsPbBr_{1.8}I_{1.2} 纳米晶影响,提高纳米晶的带宽可以进一步提高白光通信的性能。臧志刚等^[58]利用表面配体改性和包覆策略提高了 CsPbBr₃ 纳米晶的发光性能,并将基于改性后纳米晶的白光 LED 应用于可见光通信中。如图 8(b)所示,基于改性后 CsPbBr₃ 纳米晶的白光 LED 受到波形发生器的调控发光,而发射出的光信号则被光电探测器探测并转化为电信号传输给示波器进行分析。

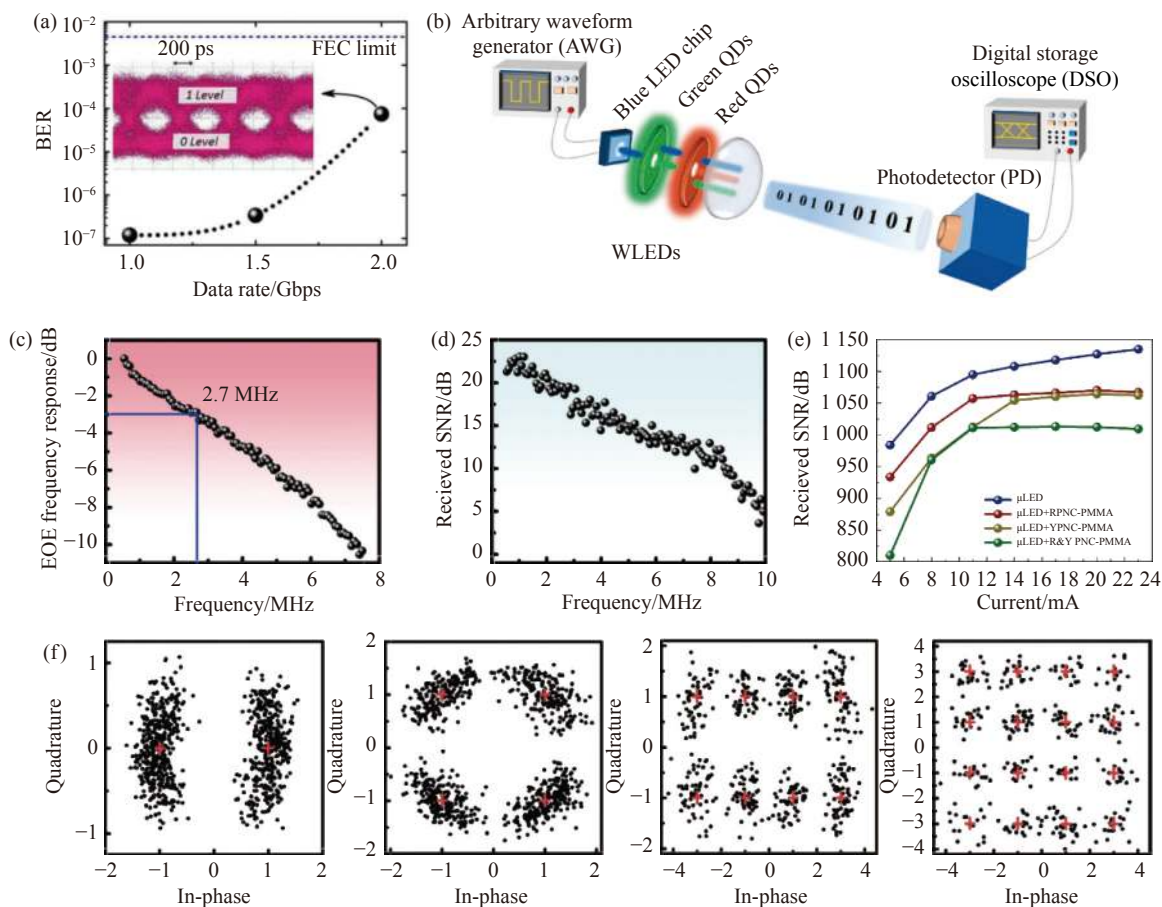


图 8 (a) 在不同的传输速率下的比特误码率^[56]; (b) 典型的可见光通信测试系统示意图^[58]; (c) 基于 ZrO₂/CsPbBr₃ 白光 LED 的可见光通信中不同电频率下 (c) 电-光-电频率响应和 (d) 接受信号的信噪比^[28]; (e) 在不同的驱动电流下白光 LED 的频率响应^[59]; (f) 基于 Cs₃Cu₂Cl₅ 纳米晶白光 LED 的可见光通信星座图^[60]

Fig.8 (a) Bit-error rates(BERs) at different data rates^[56]; (b) Typical schematic diagrams of VLC test system^[58]; (c) Electrical-optical-electrical frequency response and (d) received signal-to-noise ratio of white LEDs signal in VLC system based on ZrO₂/CsPbBr₃^[28]; (e) Frequency response of white LEDs at different current densities^[59]; (f) Constellation diagrams for white LEDs in VCL based on Cs₃Cu₂Cl₅ NCs^[60]

如图 8(c) 和 (d) 所示, 他们所制备的白光器件在 3 V 电压的驱动下显示出 2.7 MHz 的 -3 dB 带宽, 同时器件在 10 MHz 下可以保持较高的信噪比^[28]。在正交频分复用调制下, 光信号传输的最大速率可以达到 33.5 MHz, 是其带宽的 12 倍左右。

随后, 研究人员将热注入法制备的 CsPbBr₃ 与 CsPbI₃ 按照一定比例混合后形成了黄光的 CsPb(Br/I)₃, 并与蓝光芯片结合制备白光 LED^[61]。作为光通信系统的白光光源后, 当器件的驱动电流密度分别为 7 kA/cm² 和 15 kA/cm² 时, 光通信带宽分别达到 400 MHz 和 750 MHz。韦国丹等^[59] 将黄光的 CsPb(Br/I)₃ 与红光的 CsPbI₃ 量子点嵌入到聚甲基丙烯酸甲酯中, 再利用蓝光 LED 对这两种量子点进行激发, 得到了可用于可见光通信的白光 LED 光源。在一定电流的驱动下, 这一器件表现出 1.005 GHz 的带宽(如图 8(e) 所示) 和 1.7 Gbps 的高信号传递速率, 是目前基于无机钙钛矿白光 LED 的最高通信带宽记录。

臧志刚等^[60] 利用无机非铅钙钛矿材料制备的白光 LED 也实现了可见光通信功能。他们将经过氧化硅包覆的 Cs₃Cu₂Cl₅ 纳米晶与红色荧光粉结合, 在紫外芯片的激发下得到稳定高性能的白光发射。由于非铅 Cs₃Cu₂Cl₅ 纳米晶中的 STEs 引起的发光寿命较长, 导致器件在光通信中的带宽不高 (420 kHz)。随后, 他们采用正交频分复用测试了白光 LED 光源在光通信中的比特加载, 可以得到其最高的信息传递速率为 2.65 Mbps。图 8(f) 是可见光通信光源的比特加载示意图, 即所谓的星座图。在信号的驱动下, 所制备的光源在比特加载中完成了二进制相位键控 (BPSK), 4 位正交幅度调制 (4QAM)、8 位正交幅度调制 (8QAM) 和 16 位正交幅度调制 (16QAM)。该课题组又采用压力辅助降温法制备的高质量非铅 Cs₃Cu₂I₅ 和 CsCu₂I₃ 单晶作为器件的发光材料, 实现了白光光通信。由于发光材料具有较高的发光效率和较短的荧光寿命, 这种白光器件的光通信带宽和信号传输速率可以分别提高至 10.1 MHz 和 87.7 Mbps, 进一步展现出无机钙钛矿特别是无机非铅钙钛矿在无线光信息传输方面的巨大应用潜力。

6 挑战与展望

6.1 发展挑战

随着无机钙钛矿材料的研究和发展, 其在光电器

件方面展示出了优异的应用前景。无机钙钛矿本身具有优良的发光性能和稳定性, 并且其制备工艺简单, 成本较低, 在白光 LED 和可见光通信方面的应用优势愈加显现。在目前研究较多的基于无机钙钛矿光致白光 LED 中, 为了优化白光 LED 的性能, 提升器件的 CRI 和流明效率, 研究人员一般采用包覆、配体改性和掺杂等一系列方法提升无机钙钛矿的发光和稳定性, 同时采取引入掺杂能级或者与其他发光材料进行复合等方式拓宽其发光光谱, 实现白光发射。然而, 无论是采用掺杂还是材料复合的方式, 都需要增加白光 LED 制备的工艺复杂性和成本, 同时大量使用含有稀土元素的荧光粉更会导致对稀土资源的低效率利用。此外, 目前研究和报道的白光 LED 中绝大多数都属于光致发光白光器件, 即使用蓝色或紫外芯片激发发光材料产生白光。但是这种“二次激发”产生白光的方式效率低并且光亮度相对较低, 无法满足节能低碳的要求。相比之下, 在电致发光白光 LED 中, 电驱动的载流子可以直接在发光层进行复合发光, 器件光亮度会大大增加。不仅如此, 电致发光白光 LED 还可以实现柔性化可穿戴, 有利于其在室内和个人光通信方面的应用。但是, 相比光致发光白光 LED 而言, 电致发光器件的制备工艺较为复杂, 并且需要使用有机载流子传输层和界面修饰层, 从而导致器件的稳定性降低, 制备成本升高。

对于白光 LED 在可见光通信上的应用而言, 基于无机钙钛矿的白光 LED 已经取得了一定的发展, 作为光源在光通信系统中实现了对光信号的发射与传输功能, 同时传输的带宽和数据传输速率以及误码率等指标也达到了目前通信的基本要求。但是, 目前基于无机钙钛矿白光 LED 的可见光通信带宽还不够高, 无法适应物联网和 5 G、6 G 高速通信的不断发展需求。究其原因在于无机非铅钙钛矿和荧光粉等发光材料的荧光寿命过长, 同时光致发光体系中蓝光和紫外芯片的激发带宽有限, 无法实现 GHz 级别的发光。

6.2 展望

面对无机钙钛矿白光材料与器件目前发展所遇到的问题, 研究人员有针对性地提出了解决方案和今后发展的思路。具体来说, 对于无机钙钛矿材料而言, 可以利用无机非铅钙钛矿中的 STEs 产生宽发光的特点在合理选择和优化材料的基础上实现单组分的白光发射。此外, 由于无机非铅钙钛矿可以采

用合金化的方式继续扩展其发光光谱,同时合金化还可以在在一定程度上提高无机非铅钙钛矿的发光量子产率和稳定性,因此采用无机非铅钙钛矿为发光层制备白光 LED 是实现高性能白光器件的有效方法,也是本领域重要的发展方向之一。

对于电致发光器件制备工艺复杂和成本较高的问题,研究人员计划运用技术较为成熟的 OLED 产线来制备基于无机钙钛矿的电致发光白光器件,并且对器件进行封装,这样就可以在很大程度上解决工艺和稳定性的问题。另外,研究人员提出利用热蒸发的方式直接沉积前驱体形成无机钙钛矿薄膜并结晶,以期完成无机钙钛矿白光 LED 大面积产业化的“最后一公里”。

最后,在可见光通信应用方面,针对目前基于无机钙钛矿的可见光通信带宽不够高的现状,研究人员提出研究荧光寿命较短的无机钙钛矿材料并将其制备成电致发光结构的器件,从材料和器件两个方面入手,以期在不久的将来将用于可见光通信的白光 LED 的带宽提高到 GHz 级别,为新一代可见光通信光源提供新思路和新方案。

参考文献:

- [1] Garcia de Arquer F P, Talapin D V, Klimov V I, et al. Semiconductor quantum dots: Technological progress and future challenges [J]. *Science*, 2021, 373(6555): 640.
- [2] Zhang F, Song J, Han B, et al. High-efficiency pure-color inorganic halide perovskite emitters for ultrahigh-definition displays: Progress for backlighting displays and electrically driven devices [J]. *Small Methods*, 2018, 2(10): 1700382.
- [3] 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.
- [4] Quan L N, Garcia de Arquer F P, Sabatini R P, et al. Perovskites for light emission [J]. *Adv Mater*, 2018, 30(45): e1801996.
- [5] Zhou G, Su B, Huang J, et al. Broad-band emission in metal halide perovskites: mechanism, materials, and applications [J]. *Mater Sci Eng R*, 2020, 141: 100548.
- [6] Lv W, Li L, Xu M, et al. Improving the stability of metal halide perovskite quantum dots by encapsulation [J]. *Adv Mater*, 2019, 31(28): e1900682.
- [7] Liu X K, Xu W, Bai S, et al. Metal halide perovskites for light-emitting diodes [J]. *Nat Mater*, 2021, 20(1): 10-21.
- [8] Zhao S, Cai W, Wang H, et al. All-inorganic lead-free perovskite(-Like) single crystals: Synthesis, properties, and applications [J]. *Small Methods*, 2021, 5(5): 2001308.
- [9] Yang B, Han K. Ultrafast dynamics of self-trapped excitons in lead-free perovskite nanocrystals [J]. *J Phys Chem Lett*, 2021, 12(34): 8256-8262.
- [10] Li X, Gao X, Zhang X, et al. Lead-free halide perovskites for light emission: Recent advances and perspectives [J]. *Adv Sci*, 2021, 8(4): 2003334.
- [11] Ren A, Wang H, Zhang W, et al. Emerging light-emitting diodes for next-generation data communications [J]. *Nat Electron*, 2021, 4(8): 559-572.
- [12] Wei Y, Cheng Z, Lin J. An overview on enhancing the stability of lead halide perovskite quantum dots and their applications in phosphor-converted LEDs [J]. *Chem Soc Rev*, 2019, 48(1): 310-350.
- [13] Deng Y, Lin X, Fang W, et al. Deciphering exciton-generation processes in quantum-dot electroluminescence [J]. *Nat Commun*, 2020, 11(1): 2309.
- [14] Wang X, Zhang T, Lou Y, et al. All-inorganic lead-free perovskites for optoelectronic applications [J]. *Mater Chem Front*, 2019, 3(3): 365-375.
- [15] Chouhan L, Ghimire S, Subrahmanyam C, et al. Synthesis, optoelectronic properties and applications of halide perovskites [J]. *Chem Soc Rev*, 2020, 49(10): 2869-2885.
- [16] Fu Y, Zhu H, Chen J, et al. Metal halide perovskite nanostructures for optoelectronic applications and the study of physical properties [J]. *Nat Rev Mater*, 2019, 4(3): 169-188.
- [17] Nie Z, Gao X, Ren Y, et al. Harnessing hot phonon bottleneck in metal halide perovskite nanocrystals via interfacial electron-phonon coupling [J]. *Nano Lett*, 2020, 20(6): 4610-4617.
- [18] Ren Y, Nie Z, Deng F, et al. Deciphering the excited-state dynamics and multicarrier interactions in perovskite core-shell type hetero-nanocrystals [J]. *Nanoscale*, 2021, 13(1): 292-299.
- [19] Zhao S, Zhang Y, Zang Z. Room-temperature doping of ytterbium into efficient near-infrared emission CsPbBr_{1.5}Cl_{1.5} perovskite quantum dots [J]. *Chem Commun*, 2020, 56(43): 5811-5814.
- [20] Li X, Wu Y, Zhang S, et al. CsPbX₃ quantum dots for lighting and displays: Room-temperature synthesis, photoluminescence superiorities, underlying origins and white light-emitting diodes [J]. *Adv Funct Mater*, 2016, 26(15): 2435-2445.
- [21] Fang F, Chen W, Li Y, et al. Employing polar solvent controlled ionization in precursors for synthesis of high-quality inorganic perovskite nanocrystals at room temperature [J]. *Adv Funct*

- Mater*, 2018, 28(10): 1706000.
- [22] Li G, Wang H, Zhang T, et al. Solvent-polarity-engineered controllable synthesis of highly fluorescent cesium lead halide perovskite quantum dots and their use in white light-emitting diodes [J]. *Adv Funct Mater*, 2016, 26(46): 8478-8486.
- [23] Zhang Y, Li G, She C, et al. Room temperature preparation of highly stable cesium lead halide perovskite nanocrystals by ligand modification for white light-emitting diodes [J]. *Nano Res*, 2021, 14(8): 2770-2775.
- [24] Li F, Liu Y, Wang H, et al. Postsynthetic surface trap removal of CsPbX₃(X=Cl, Br, or I) quantum dots via a ZnX₂/hexane solution toward an enhanced luminescence quantum yield [J]. *Chem Mater*, 2018, 30(23): 8546-8554.
- [25] Lin H, Wei Q, Ng K W, et al. Stable and efficient blue-emitting CsPbBr₃ nanoplatelets with potassium bromide surface passivation [J]. *Small*, 2021, 17(43): e2101359.
- [26] Sun C, Zhang Y, Ruan C, et al. Efficient and stable white LEDs with silica-coated inorganic perovskite quantum dots [J]. *Adv Mater*, 2016, 28(45): 10088-10094.
- [27] Guan H, Zhao S, Wang H, et al. Room temperature synthesis of stable single silica-coated CsPbBr₃ quantum dots combining tunable red emission of Ag-In-Zn-S for High-CRI white light-emitting diodes [J]. *Nano Energy*, 2020, 67: 104279.
- [28] Mo Q, Chen C, Cai W, et al. Room temperature synthesis of stable zirconia - coated CsPbBr₃ nanocrystals for white light - emitting diodes and visible light communication [J]. *Laser Photonics Rev*, 2021, 15(10): 2100278.
- [29] Hu H, Wu L, Tan Y, et al. Interfacial synthesis of highly stable CsPbX₃/oxide Janus nanoparticles [J]. *J Am Chem Soc*, 2018, 140(1): 406-412.
- [30] Imran M, Mai B T, Goldoni L, et al. Switchable anion exchange in polymer-encapsulated APbX₃ nanocrystals delivers stable all-perovskite white emitters [J]. *ACS Energy Lett*, 2021, 6(8): 2844-2853.
- [31] Sun J Y, Rabouw F T, Yang X F, et al. Facile two-step synthesis of all-inorganic perovskite CsPbX₃(X=Cl, Br, and I) zeolite-Y composite phosphors for potential backlight display application [J]. *Adv Funct Mater*, 2017, 27(45): 1704371.
- [32] Wang H C, Lin S Y, Tang A C, et al. Mesoporous silica particles integrated with all-inorganic CsPbBr₃ perovskite quantum-dot nanocomposites (MP-PQDs) with high stability and wide color gamut used for backlight display [J]. *Angew Chem Int Ed*, 2016, 55(28): 7924-7929.
- [33] Naresh V, Lee N. Zn(II)-doped cesium lead halide perovskite nanocrystals with high quantum yield and wide color tunability for color-conversion light-emitting displays [J]. *ACS Appl Nano Mater*, 2020, 3(8): 7621-7632.
- [34] Liu M, Zhong G, Yin Y, et al. Aluminum-doped cesium lead bromide perovskite nanocrystals with stable blue photoluminescence used for display backlight [J]. *Adv Sci*, 2017, 4(11): 1700335.
- [35] Xie Y, Peng B, Bravic I, et al. Highly efficient blue-emitting CsPbBr₃ perovskite nanocrystals through neodymium doping [J]. *Adv Sci*, 2020, 7(20): 2001698.
- [36] Yan D, Mo Q, Zhao S, et al. Room temperature synthesis of Sn²⁺ doped highly luminescent CsPbBr₃ quantum dots for high CRI white light-emitting diodes [J]. *Nanoscale*, 2021, 13(21): 9740-9746.
- [37] Tang X, Chen W, Liu Z, et al. Ultrathin, core-shell structured SiO₂ coated Mn²⁺ -doped perovskite quantum dots for bright white light-emitting diodes [J]. *Small*, 2019, 15(19): e1900484.
- [38] Pan G, Bai X, Xu W, et al. Impurity ions codoped cesium lead halide perovskite nanocrystals with bright white light emission toward ultraviolet-white light-emitting diode [J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2018, 10(45): 39040-39048.
- [39] Zhao S, Mo Q, Cai W, et al. Inorganic lead-free cesium copper chlorine nanocrystal for highly efficient and stable warm white light-emitting diodes [J]. *Photonics Res*, 2021, 9(2): 187.
- [40] Wei J H, Liao J F, Wang X D, et al. All-inorganic lead-free heterometallic Cs₄MnBi₂Cl₁₂ perovskite single crystal with highly efficient orange emission [J]. *Matter*, 2020, 3(3): 892-903.
- [41] Zhao S, Jiang S, Cai W, et al. Intrinsic white-light emission from low-dimensional perovskites for white-light-emitting diodes with high-color-rendering index [J]. *Cell Rep Phys Sci*, 2021, 2(10): 100585.
- [42] Zhou B, Liu Z, Fang S, et al. Efficient white photoluminescence from self-trapped excitons in Sb³⁺/Bi³⁺-codoped Cs₂NaInCl₆ double perovskites with tunable dual-emission [J]. *ACS Energy Lett*, 2021, 6(9): 3343-3351.
- [43] Luo J, Wang X, Li S, et al. Efficient and stable emission of warm-white light from lead-free halide double perovskites [J]. *Nature*, 2018, 563(7732): 541-545.
- [44] Yan D, Shi T, Zang Z, et al. Ultrastable CsPbBr₃ perovskite quantum dot and their enhanced amplified spontaneous emission by surface ligand modification [J]. *Small*, 2019, 15(23): e1901173.
- [45] Shao H, Bai X, Cui H, et al. White light emission in Bi³⁺/Mn²⁺ ion co-doped CsPbCl₃ perovskite nanocrystals [J]. *Nanoscale*, 2018, 10(3): 1023-1029.

- [46] Jun T, Sim K, Imura S, et al. Lead-free highly efficient blue-emitting $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$ with 0 D electronic structure [J]. *Adv Mater*, 2018, 30(43): e1804547.
- [47] Yin H, Kong Q, Zhang R, et al. Lead-free rare-earth double perovskite $\text{Cs}_2\text{AgIn}_{1-x}\text{Bi}_x\text{La}_y\text{Cl}_6$ nanocrystals with highly efficient warm-white emission [J]. *Sci China Mater*, 2021, 64(11): 2667-2674.
- [48] Cong M, Yang B, Hong F, et al. Self-trapped exciton engineering for white-light emission in colloidal lead-free double perovskite nanocrystals [J]. *Sci Bull*, 2020, 65(13): 1078-1084.
- [49] Karmakar A, Bernard G M, Meldrum A, et al. Tailorable indirect to direct band-gap double perovskites with bright white-light emission: Decoding chemical structure using solid-state NMR [J]. *J Am Chem Soc*, 2020, 142(24): 10780-10793.
- [50] Yao E P, Yang Z, Meng L, et al. High-brightness blue and white LEDs based on inorganic perovskite nanocrystals and their composites [J]. *Adv Mater*, 2017, 23: 1606859.
- [51] Mao J, Lin H, Ye F, et al. All-perovskite emission architecture for white light-emitting diodes [J]. *ACS Nano*, 2018, 12(10): 10486-10492.
- [52] Sun R, Lu P, Zhou D, et al. Samarium-doped metal halide perovskite nanocrystals for single-component electroluminescent white light-emitting diodes [J]. *ACS Energy Lett*, 2020, 5(7): 2131-2139.
- [53] Chen J, Wang J, Xu X, et al. Efficient and bright white light-emitting diodes based on single-layer heterophase halide perovskites [J]. *Nat Photon*, 2020, 15(3): 238-244.
- [54] Ma Z, Shi Z, Yang D, et al. High color-rendering index and stable white light-emitting diodes by assembling two broadband emissive self-trapped excitons [J]. *Adv Mater*, 2021, 33(2): e2001367.
- [55] Chen H, Zhu L, Xue C, et al. Efficient and bright warm-white electroluminescence from lead-free metal halides [J]. *Nat Commun*, 2021, 12(1): 1421.
- [56] Dursun I, Shen C, Parida M R, et al. Perovskite nanocrystals as a color converter for visible light communication [J]. *ACS Photonics*, 2016, 3(7): 1150-1156.
- [57] Mei S, Liu X, Zhang W, et al. High-bandwidth white-light system combining a micro-LED with perovskite quantum dots for visible light communication [J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2018, 10(6): 5641-5648.
- [58] Li X, Cai W, Guan H, et al. Highly stable CsPbBr_3 quantum dots by silica-coating and ligand modification for white light-emitting diodes and visible light communication [J]. *Chem Eng J*, 2021, 419: 129551.
- [59] Wang Z, Wei Z, Cai W, et al. Encapsulation-enabled perovskite-PMMA films combining a micro-LED for high-speed white-light communication [J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2021, 13(45): 54143-54151.
- [60] Zhao S, Chen C, Cai Y, et al. Efficiently luminescent and stable lead-free $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{Cl}_5$ @silica nanocrystals for white light-emitting diodes and communication [J]. *Adv Opt Mater*, 2021, 9(13): 2100307.
- [61] Ma Z, Li X, Zhang C, et al. $\text{CsPb}(\text{Br}/\text{I})_3$ perovskite nanocrystals for hybrid GaN-based high-bandwidth white light-emitting diodes [J]. *ACS Appl Nano Mater*, 2021, 4(8): 8383-8389.