

文章编号: 1005-5630(2022)05-0077-07

DOI: 10.3969/j.issn.1005-5630.2022.005.010

聚合物包覆改善二维钙钛矿 (FPEA)₂PbI₄ 光学性能

马鹏飞, 徐公杰

(上海理工大学 光电信息与计算机工程学院, 上海 200093)

摘要: 环境因素(如光照、水蒸气、氧气等)会引发二维钙钛矿材料的降解, 其稳定性极大地限制该材料的进一步发展及市场化进程。利用氟化物的强稳定性与疏水性, 将其以含氟苯乙胺的形式引入二维钙钛矿的有机层, 可以有效地改善二维钙钛矿稳定性, 但是荧光效率有所降低。针对这一问题, 本文采用聚苯乙烯(PS)、聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)、环烯烃聚合物(COP)三种高分子聚合物对二维钙钛矿薄膜进行包覆, 使其荧光强度分别得到 2.2、1.3 和 1.4 倍的改善, 光照稳定性分别得到 3.3、3.1 和 3.9 倍的提升, 并进一步验证湿度稳定性。该研究为二维钙钛矿薄膜在光电器件上的开发提供了新思路。

关键词: 二维钙钛矿; 封装; 荧光强度; 高分子聚合物

中图分类号: O 432.1+2 **文献标志码:** A

Improvement of the optical properties of two-dimensional perovskite (FPEA)₂PbI₄ by polymer encapsulation

MA Pengfei, XU Gongjie

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

Abstract: The environmental factors, such as light radiation, water vapor, and oxygen, induce the degradation of two-dimensional perovskites, and therefore its stability greatly limits the further development and marketization of this material. Taking advantage of the strong stability and hydrophobicity of fluoride, fluorophenylethylamine was introduced into the organic layer of two-dimensional perovskites, which could effectively improve the stability of two-dimensional perovskites, but the fluorescence efficiency was partly reduced. To solve this problem, polystyrene (PS), polymethylmethacrylate (PMMA) and cycloolefin polymer (COP) were employed to encapsulate the two-dimensional perovskite film. The photoluminescence intensity was improved by 2.2, 1.3 and 1.4 times, respectively. The light stability was improved by 3.3, 3.1 and 3.9 times, respectively. Furthermore the humidity stability was also verified. This study provides a new idea for the development of two-dimensional perovskite films in optoelectronic devices.

收稿日期: 2022-02-22

作者简介: 马鹏飞(1997—), 男, 硕士研究生, 研究方向为二维钙钛矿。E-mail: 2670525629@qq.com

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

Keywords: two-dimensional perovskite; encapsulation; photoluminescence intensity; high molecular polymers

引 言

有机-无机杂化钙钛矿是一类新兴光电材料, 结构通式为 ABX_3 , 其中 A 为有机或无机阳离子 ($CH_3NH_3^+$, $(CH_2(NH_2))^+$, Cs^+), B 为二价金属阳离子 (Pb^{2+} , Sn^{2+} , Ge^{2+}), X 为负一价卤素阴离子 (Br^- , I^- , Cl^-)^[1-3]。因具备优异的光电特性, 钙钛矿材料成为近十年来光电材料与器件的研究热点。二维钙钛矿的结构通式为 $(RNH_3)_2A_{n-1}B_nX_{3n+1}$, 其中 RNH_3 为含胺基的有机分子, n 为 BX_6^{4-} 八面体的层数, 当 $n=1$ 时对应单层二维体系, $n=\infty$ 时构成三维结构^[4-6]。二维钙钛矿因有机绝缘层的引入, 其稳定性相对于三维体系有明显改善。此外, 有机层与无机层分别为电子的势垒和势阱, 形成三明治式的量子阱结构^[7-9]。由于量子限制效应, 激子结合能较大, 可达 0.3 eV ^[10](比 GaAs 大 2 个量级), 因此, 可以提高激子的复合效率, 并且对半导体中的电荷传输及光电性质都有重要作用^[11-12]。比如, 在太阳能电池应用中, Kim 等^[13]利用硫氰酸盐 (SCN) 对 $(PEA)_2PbI_4$ 进行阴离子钝化缺陷操作, 使二维钙钛矿在长达 1000 h 照射后仍保持 20.7% 的光电转换效率 (PCE)。

二维钙钛矿的表面容易形成缺陷, 对应于能带中的深能级, 这些缺陷成为复合中心, 极大地降低了量子产率, 其典型数值仅为 0.5%^[14], 远低于全无机钙钛矿量子点 $CsPbBr_3$ 的 95% 以上^[15]。二维钙钛矿发光效率主要由非辐射复合与辐射复合竞争所决定, 缺陷成为其非辐射复合中心^[16-17]。目前, 研究者主要从以下几个方面进行改善。Emma 等^[18]采用掺入少量的等电子杂质, 使主体材料出现局部势阱的方式, 实现二维溴化铅钙钛矿的 9% 的量子效率。Li 等^[19]用石墨烯对二维钙钛矿 $(iso-BA)_2PbI_4$ 进行封装, 得到的量子效率提升了近 28 倍。Pang 等^[20]通过改变钙钛矿的维度实现蓝光发射, 并且外量子效率达到 11.7%。Abdelhamie 等^[21]发现采用高分子聚合物-聚乙烯吡咯烷酮对 $(PEA)_2PbI_4$ (其中 PEA 为

苯乙胺)进行包覆, 其荧光强度提高了近 4 倍。

鉴于有机物封装能够改善 $(PEA)_2PbI_4$ 的发光特性^[22-23], 本文将以稳定性更高但效率有所下降的 $(FPEA)_2PbI_4$ 为研究体系^[24], 其中 FPEA 为氟化苯乙胺。二维钙钛矿结构如图 1(a) 所示, 通过有机高分子封装对这一体系发光特性的改善情况进行研究。我们采用三种成本低廉、工艺成熟、兼容性高的聚合物, 聚苯乙烯 (PS)、聚甲基丙烯酸甲酯 (PMMA) 和环烯烃聚合物 (COP), 对二维钙钛矿薄膜进行包覆, 研究最适合用于包覆二维钙钛矿薄膜的材料, 并对比不同聚合物封装对二维钙钛矿荧光强度的改善效果, 同时得到相应的光照稳定性与湿度稳定性。

1 二维钙钛矿薄膜的制备及封装

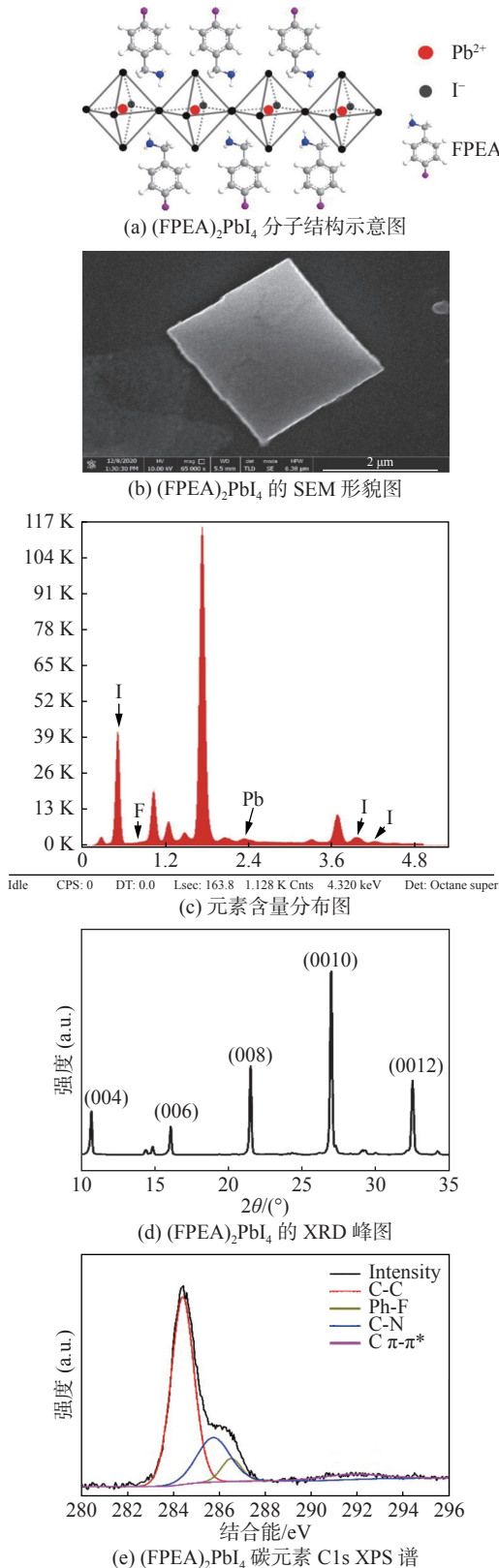
1.1 材料及化学试剂

碘化铅 (PbI_2 , 99.99%, TCI), 氢碘酸 (HI, 57%, 阿拉丁), 2-四氟苯基乙胺 (FPEA, 98%, 阿拉丁), 甲醇 (99.9%, J&K), 异丙醇 (AR, Collins), 甲苯 (99.5%, SCR), 二甲基甲酰胺 (DMF, 99.9%, J&K), 环烯烃聚合物 (COP, ZEONEX), 聚苯乙烯系塑料 (PS, ZEONEX), 聚甲基丙烯酸甲酯 (PMMA, ALDRICH)。所有材料与试剂均为直接使用, 未作进一步提纯处理。

1.2 二维钙钛矿薄膜的制备

二维钙钛矿晶体和前驱体溶液制备: 将 PbI_2 (0.546 g) 溶解到 5 mL 的 HI (57%) 中, 在冰水浴条件下搅拌 30 min。待 PbI_2 完全溶解后, 在溶液中滴加 10 mL 的 CH_3OH , 随后缓慢加入 0.3 mL 的 FPEA。静置过夜后, 溶液中析出橙红色层状晶体。将晶体溶液通过减压抽滤后, 放入真空干燥箱中, 在 $70\text{ }^\circ\text{C}$ 下真空烘干 2 h 后, 装入密封样品瓶。为了进一步制备二维钙钛矿薄膜, 配制质量分数为 10% 的 DMF 钙钛矿前驱液。

薄膜制备: 选取三块方形玻璃基板, 经过丙

图 1 (FPEA)₂PbI₄ 的形貌及结构表征Fig. 1 Morphology and structure characterization of (FPEA)₂PbI₄

酮、甲醇及异丙醇溶液的超声清洗,清洗时长为 30 min。将这三块玻璃基板放置于紫外臭氧机(PSD-UV4, 迈可诺)中处理 2 h。然后,将玻璃基板放置在台式匀膜机(KW-4A 型,中国科学院微电子研究所)上,滴加约 30 μ L 的二维钙钛矿前驱体溶液到玻璃板上。溶液铺满玻璃基板后,开始匀膜,转速为 3400 r/min,10 s 后,取下玻璃基板,放置在加热台 100 $^{\circ}$ C 退火 10 min。

封装:配制质量分数为 10% 的聚合物(PS, PMMA, COP)甲苯溶液。将高分子溶液滴加到钙钛矿薄膜基板上,使用台式匀膜机以 3400 r/min 涂匀后,静置在加热台上,100 $^{\circ}$ C 加热 5 min,直到甲苯完全挥发。

2 结果与讨论

2.1 二维钙钛矿的表面形貌及结构表征

对样品进行形貌及结构表征。利用扫描电镜(SEM),得到二维钙钛矿晶体的表面形貌,如图 1(b)所示,可以看出薄膜表面较平滑,边缘较规则。同时,采用能谱分析(EDS)对样品的元素含量进行分析,如图 1(c)所示,其中 F、Pb 及 I 的元素比例分别为 3.49%、2.57% 和 12.41%,占比接近 1.35 : 1 : 4.82,与理想化学结构比例(2 : 1 : 4)存在一定偏差,主要是因为氟属于轻元素范畴,EDS 方法标定轻元素不太准确。对晶体结构进行 X 射线衍射(XRD)表征,如图 1(d)所示。图中清晰地显示出 5 个衍射峰,角度分别为 10.7 $^{\circ}$ 、16.08 $^{\circ}$ 、21.50 $^{\circ}$ 、26.97 $^{\circ}$ 和 32.49 $^{\circ}$,它们对应的晶面指数分别为(004)、(006)、(008)、(0010)和(0012)。之前的研究^[25]中角度分别为 11.4 $^{\circ}$ 、16.8 $^{\circ}$ 、22.3 $^{\circ}$ 、27.8 $^{\circ}$ 和 33.4 $^{\circ}$,与之相比这组衍射角有较小平移。出现这一现象的主要原因在于引入氟苯乙胺后,晶面间距加大,结合 Bragg 公式 $2d_{hkl} \times \sin\theta = m\lambda$ (其中 d 为晶面间距, θ 为衍射峰的角度, λ 为入射波长)可知,衍射角度随之减小。同时,5 个衍射峰的半峰全宽较小,分别为 0.149 $^{\circ}$ 、0.147 $^{\circ}$ 、0.147 $^{\circ}$ 、0.165 $^{\circ}$ 和 0.186 $^{\circ}$,说明合成的二维钙钛矿具有较好的单晶性。为了研究晶体中的成键方式,采用 X 射线光电子能谱(XPS)测试, C 1s XPS 如图 1(e)所示。对该

谱线进行拟合并对比结合能成键表, 得到拟合后的峰分别为 C-C 键、C-N 键、Ph-F 键和 C π - π^* 键等。同时, 利用 XPS 对其进行元素含量的定量分析, 氟元素占比为 8.41%, 铅元素占比为 2.92%, 碘元素占比为 9.27%, 与理想化学结构比例较接近。

2.2 发光及荧光寿命特性

对样品的光学特性进行测试, 测试仪器为 ZEISS Axio Scope A1 显微镜和激发波长为 365 nm 的汞灯光源以及 Shimadzu UV-2600 紫外分光光度计。结果如图 2(a) 所示, 吸收峰在 517 nm, 光致发光峰在 521 nm。对比已报道的 (PEA)₂PbI₄ 的 516 nm 吸收峰, (FPEA)₂PbI₄ 吸收谱出现了 1 nm 的红移^[26], 原因在于氟原子的引入造成激子结合能增大, 从而使吸收带隙变窄。图中的吸收与荧光重叠的部分称为自吸收区域, 这一区域的增大导致量子效率降低; 另外, 氟化物的引入, 使二维钙钛矿形成的薄膜颗粒更小, 缺陷更多^[21], 效率也会降低。利用时间关联单光子计数(TCSPC)技术测试光致发光寿命, 测试设备为 Qutools GmbH, 激发波长为 450 nm, 记录波长为 521 nm, 如图 2(b) 所示。与相同条件下 (PEA)₂PbI₄ 的寿命对比, (FPEA)₂PbI₄ 寿命更短, 说明其中包含更多的缺陷^[24]。图中清晰反映出荧光寿命随功率增大而不断减小, 并且由于二维钙钛矿的辐射复合以两种方式从激发态跃迁至基态, 分别为直接跃迁与间接跃迁, 结合双指数拟合公式和平均寿命计算公式, 得到相关数据, 如表 1 所示。表中 A_1 与 A_2 为直接跃迁与间接跃迁的复合系数, τ_1 和 τ_2 为直接跃迁和间接跃迁的寿命。因此, 在 200 μ W、300 μ W 和 400 μ W 泵浦功率下荧光寿命分别为 0.405 ns、0.388 ns 和 0.323 ns。由于激发功率的增加产生更多的激子(即电子空穴对), 而二维钙钛矿天然的量子阱

结构, 使激子与激子之间的碰撞加剧, 产生更多的俄歇复合, 从而缩短荧光寿命^[27]。

2.3 聚合物包覆对 (FPEA)₂PbI₄ 荧光强度的改善

利用台式匀膜机, 将三种聚合物分别包覆在 (FPEA)₂PbI₄ 薄膜上, 本文采用的三种聚合物甲苯的浓度均为 100 mg/mL。同时, 利用荧光显微镜对包覆前后的样品进行记录, 如图 3(a) 所示。图中可以看到包覆前的 (FPEA)₂PbI₄ 存在很多暗点, 说明薄膜不均匀且表面孔洞较多, 而 PS 包覆后的薄膜质量得到明显改善, 薄膜表面

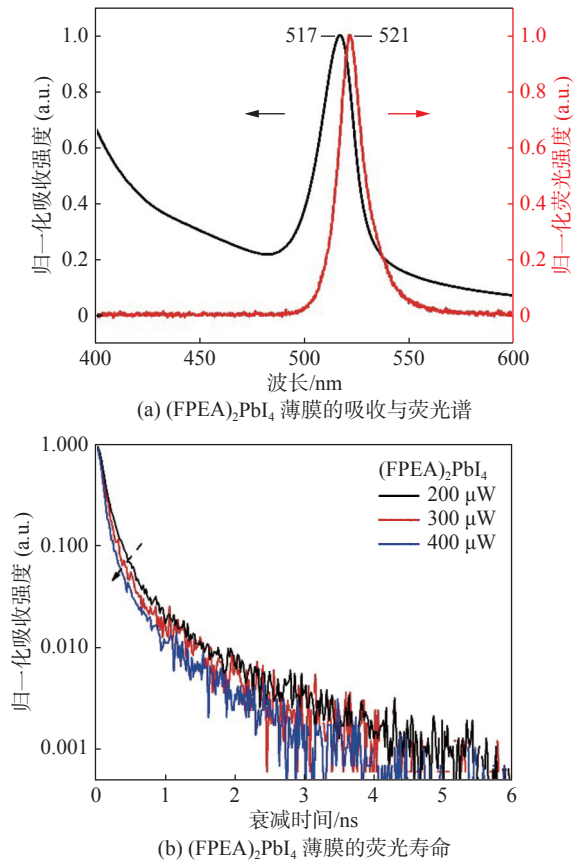


图 2 二维钙钛矿光学特性表征

Fig. 2 Optical characteristics of 2D perovskite film

表 1 拟合数据

Tab. 1 The Fitting data of 2D perovskite film

激发功率/ μ W	A_1	τ_1 /ns	A_2	τ_2 /ns	τ /ns
200	1.05579	0.13735	0.04739	1.13165	0.405789
300	1.06944	0.1215	0.03346	1.2306	0.388389
400	1.06648	0.10055	0.03061	1.06051	0.323622

的孔洞减少。PMMA 包覆后的薄膜质量变差, 薄膜表面的孔洞明显增多, 说明发生不同程度的降解。相对于前两种聚合物包覆, COP 包覆后的薄膜表面形貌未发生明显变化。因此, PS 对 (FPEA)₂PbI₄ 的包覆效果最好。

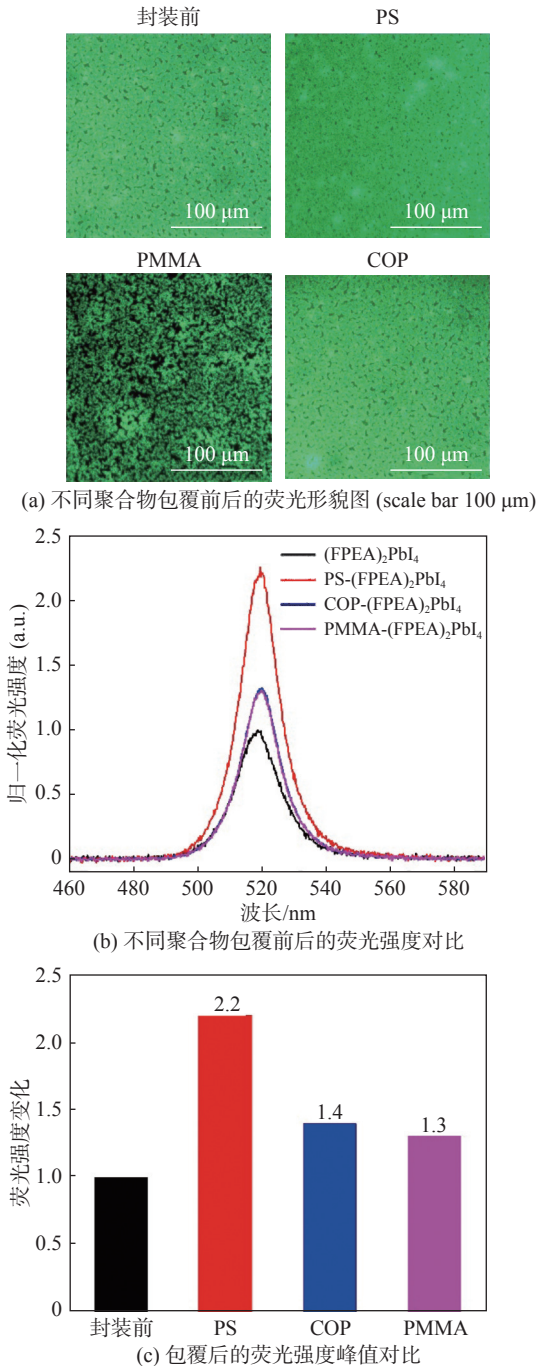


图 3 三种聚合物包覆前后的荧光强度对比
Fig. 3 The comparison of PL intensity by encapsulation of three polymers

为了反映包覆前后发光特性的变化, 利用荧光光谱仪得到包覆前后的光致发光光谱, 如图 3(b) 所示。与未包覆的 (FPEA)₂PbI₄ 薄膜相比, PS、PMMA 和 COP 包覆后的荧光强度分别为初始值的 2.2 倍、1.3 倍和 1.4 倍, 此数据直观对比如图 3(c) 所示。因此, 采用 PS 包覆可更加有效地改善 (FPEA)₂PbI₄ 薄膜的荧光强度。其实, 三种聚合物包覆都可以有效改善二维钙钛矿发光特性。主要有两方面原因: 1) 聚合物包覆会在退火过程中减缓钙钛矿晶体的长大, 从而保障更多高质量的二维钙钛矿晶粒, 减少更多缺陷的产生, 进而降低非辐射复合, 增大辐射复合的相对比例, 因此能够提高荧光量子效率^[16-17]; 2) 聚合物包覆可以有效防止或者减缓光照引发的晶格畸变动力学过程, 阻挡氯化苯乙胺或碘化氢的挥发^[22,24]。

2.4 聚合物包覆对 (FPEA)₂PbI₄ 光照稳定性的改善

无论应用于太阳能电池, 还是光电探测器, 二维钙钛矿的光稳定性都是最重要的。因此, 对聚合物包覆后的 (FPEA)₂PbI₄ 的光照稳定性进行表征。采用 365 nm 的汞灯光源持续照射样品, 并记录荧光光强变化, 汞灯光源能量密度为 650 mW/cm², 所有样品均以初始值进行归一化, 如图 4 所示。PS、COP 和 PMMA 包覆后的 (FPEA)₂PbI₄ 薄膜衰减到初始值 1/e 时的时长分别为 44 min、51 min 和 41 min; 而未包覆的

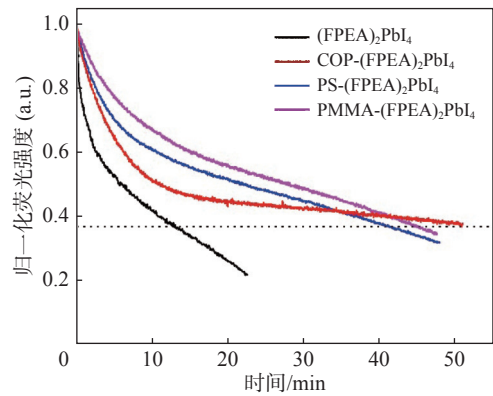


图 4 聚合物包覆对二维钙钛矿 (FPEA)₂PbI₄ 光照稳定性的改善

Fig. 4 Improved optical stability of two-dimensional perovskite (FPEA)₂PbI₄ by polymer encapsulation

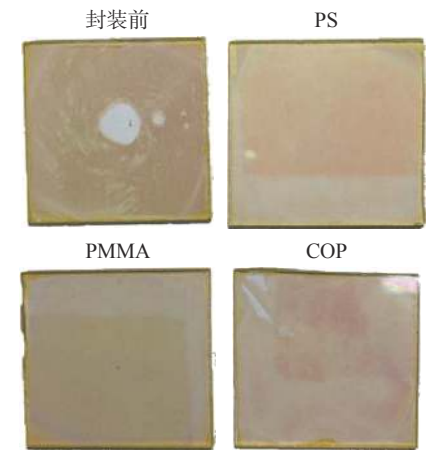
(FPEA)₂PbI₄ 薄膜荧光强度衰减到 1/e 时仅用 13 min。针对上述结果, 持续紫外光照会引发二维钙钛矿中的晶格畸变, 产生更多的碘空位缺陷, 导致氟苯乙胺或碘化氢的快速挥发。而采用高气密性的聚合物的包覆将减缓两种气体的快速挥发, 从而保持较好的荧光稳定性。根据材料物理特性^[28], COP 相对于 PS 和 PMMA 具有更好的水蒸气气密性, 从而具有更好的光照稳定性。因此, 高气密性的聚合物包覆可以更好地维持二维钙钛矿在持续光照下的荧光稳定性。

2.5 聚合物包覆对 (FPEA)₂PbI₄ 湿度稳定性的改善

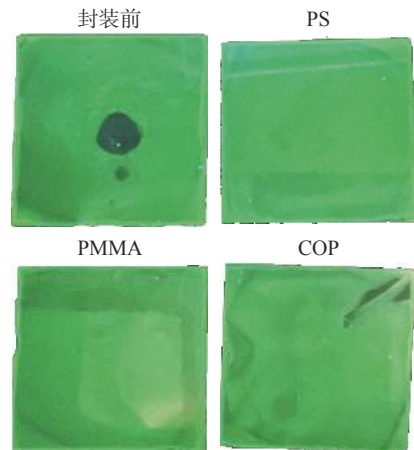
为了验证聚合物包覆对水的隔绝作用, 在封装前后的薄膜上分别滴加 10 μL 水, 30 s 后擦除水滴, 分别记录明场与荧光图像, 如图 5(a) 和 5(b) 所示。在水滴位置处, 未包覆的 (FPEA)₂PbI₄ 薄膜已经被完全降解, 而且荧光消失; 而包覆后的钙钛矿未降解, 且保持一定的荧光。因此, 聚合物包覆对水的隔绝作用非常明显。为了定量对比三种聚合物包覆后 (FPEA)₂PbI₄ 的湿度稳定性, 记录滴水处的 (FPEA)₂PbI₄ 荧光强度变化 (每 10 min 记录一次), 如图 5(c) 所示。PS 和 COP 包覆后的钙钛矿薄膜在 40 min 时荧光仅衰减 12% 和 10%, 而 PMMA 封装后的薄膜却衰减 62%, 由于水渗透进入两种聚合物的速率不同, 这造成稳定性的差异。PS、COP 和 PMMA 的吸水率^[29] 分别为 0.05%、0.01% 和 0.30%, 高吸水率意味着水渗透进入薄膜的速率更快, PMMA 湿度稳定性也就更差。因此, 低吸水的聚合物包覆可以较长时间地维持二维钙钛矿 (FPEA)₂PbI₄ 的湿度稳定性。

3 结 论

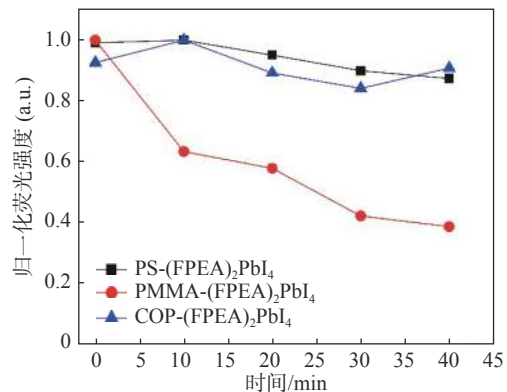
针对稳定性较高的二维钙钛矿 (FPEA)₂PbI₄ 发光效率较低这一问题, 本文通过三种聚合物 PS、COP 和 PMMA 的包覆, 成功实现了该钙钛矿材料发光性能的改善, 同时也实现了光照与湿度稳定性的改善。经研究发现, PS、COP 和 PMMA 包覆后的二维钙钛矿 (FPEA)₂PbI₄ 薄膜的荧光强度分别得到 2.2、1.4 和 1.3 倍的改善, 这



(a) 聚合物包覆前后 (FPEA)₂PbI₄ 的明场对比图



(b) 聚合物包覆前后 (FPEA)₂PbI₄ 的荧光对比图



(c) 聚合物包覆后 (FPEA)₂PbI₄ 湿度稳定性荧光强度对比

图 5 聚合物包覆对 (FPEA)₂PbI₄ 湿度稳定性的改善

Fig. 5 Improved humidity stability of (FPEA)₂PbI₄ by polymer encapsulation

主要归因于包覆后的二维钙钛矿的缺陷得到钝化, 进而抑制非辐射复合, 提高荧光效率。COP、PS 和 PMMA 包覆后的钙钛矿光照稳定性分别得到 3.9、3.3 和 3.1 倍的改善, 主要由于有机物包覆产生的物理隔绝, 可以有效阻挡晶格畸

变引起的二维钙钛矿的降解和挥发, 从而提升光照稳定性。COP、PS 和 PMMA 包覆后的钙钛矿暴露在高湿度环境 40 min 后, 荧光强度分别保持初始值的 90%、87% 和 38%, 主要原因是三种聚合物吸水率的差异造成了包覆后湿度稳定性的较大差异。因此, 本文利用聚合物对二维钙钛矿 (FPEA)₂PbI₄ 薄膜包覆的方法, 为改善二维钙钛矿光学性质提供了新思路。

参考文献:

- [1] STRANKS S D, SNAITH H J. Metal-halide perovskites for photovoltaic and light-emitting devices[J]. *Nature Nanotechnology*, 2015, 10(5): 391 – 402.
- [2] ZHANG Q, YIN Y D. All-inorganic metal halide perovskite nanocrystals: opportunities and challenges[J]. *ACS Central Science*, 2018, 4(6): 668 – 679.
- [3] HAN D B, IMRAN M, ZHANG M J, et al. Efficient light-emitting diodes based on *in situ* fabricated FAPbBr₃ nanocrystals: the enhancing role of the ligand-assisted reprecipitation process[J]. *ACS Nano*, 2018, 12(8): 8808 – 8816.
- [4] STOUPOS C C, CAO D H, CLARK D J, et al. Ruddlesden–Popper hybrid lead iodide perovskite 2D homologous semiconductors[J]. *Chemistry of Materials*, 2016, 28(8): 2852 – 2867.
- [5] CAO D H, STOUPOS 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.
- [6] BLANCON J C, TSAI H, NIE W, et al. Extremely efficient internal exciton dissociation through edge states in layered 2D perovskites[J]. *Science*, 2017, 355(6331): 1288 – 1292.
- [7] LIU W W, XING J, ZHAO J X, et al. Giant two-photon absorption and its saturation in 2D organic–inorganic perovskite[J]. *Advanced Optical Materials*, 2017, 5(7): 1601045.
- [8] WEI W J, JIANG X X, DONG L Y, et al. Regulating second-harmonic generation by van der Waals interactions in two-dimensional lead halide perovskite nanosheets[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2019, 141(23): 9134 – 9139.
- [9] FANG C, WANG H Z, SHEN Z X, et al. High-performance photodetectors based on lead-free 2D Ruddlesden–Popper perovskite/MoS₂ heterostructures[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2019, 11(8): 8419 – 8427.
- [10] YAFFE O, CHERNIKOV A, NORMAN Z M, et al. Excitons in ultrathin organic-inorganic perovskite crystals[J]. *Physical Review B*, 2015, 92(4): 045414.
- [11] GU L L, TAVAKOLI M M, ZHANG D Q, et al. 3D arrays of 1024-pixel image sensors based on lead halide perovskite nanowires[J]. *Advanced Materials*, 2016, 28(44): 9713 – 9721.
- [12] ZHOU C K, TIAN Y, KHABOU O, et al. Manganese-doped one-dimensional organic lead bromide perovskites with bright white emissions[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2017, 9(46): 40446 – 40451.
- [13] KIM D, JUNG H J, PARK I J, et al. Efficient, stable silicon tandem cells enabled by anion-engineered wide-bandgap perovskites[J]. *Science*, 2020, 368(6487): 155 – 160.
- [14] LI R Z, YI C, GE R, et al. Room-temperature electroluminescence from two-dimensional lead halide perovskites[J]. *Applied Physics Letters*, 2016, 109(15): 151101.
- [15] PROTESESCU L, YAKUNIN S, BODNARCHUK M I, et al. Nanocrystals of cesium lead halide perovskites (CsPbX₃, X = Cl, Br, and I): novel optoelectronic materials showing bright emission with wide color gamut[J]. *Nano Letters*, 2015, 15(6): 3692 – 3696.
- [16] WANG Y N, HE J, CHEN H, et al. Ultrastable, highly luminescent organic-inorganic perovskite-polymer composite films[J]. *Advanced Materials*, 2016, 28(48): 10710 – 10717.
- [17] BI D Q, YI C Y, LUO J S, et al. Polymer-templated nucleation and crystal growth of perovskite films for solar cells with efficiency greater than 21%[J]. *Nature Energy*, 2016, 1(10): 16142.
- [18] DOHNER E R, JAFFE A, BRADSHAW L R, et al. Intrinsic white-light emission from layered hybrid perovskites[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2014, 136(38): 13154 – 13157.
- [19] LI W C, MA J Q, CHENG X, et al. Giant enhancement of photoluminescence quantum yield in 2D perovskite thin microplates by graphene encapsulation[J]. *Nano Research*, 2021, 14(6): 1980 – 1984.

(下转第 94 页)