

文章编号: 1005-5630(2023)06-0042-10

DOI: 10.3969/j.issn.1005-5630.202303030037

基于二维钙钛矿的复合型白光 LED 研究

贾潜伟, 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: 二维钙钛矿的宽带发射引起了人们对单组分白光二极管的兴趣。二维钙钛矿 $(\text{PEA})_2\text{PbBr}_2\text{Cl}_2$ 和 $(\text{C}_6\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_2)\text{PbBr}_4$ 具有软晶格特性, 因而能产生很强的光声耦合作用, 使得受激产生的电子-空穴对(激子)很容易引起晶格畸变从而被晶格捕获, 形成自陷激子(self-trapping excitons, STEs), 发射出全光谱白光。研究表明: 这 2 种材料的半高全宽可以达到 232 nm 和 194 nm; 斯托克斯位移分别为 182 nm 和 198 nm; 荧光寿命为 9.812 ns 和 13.465 ns。它们在 CIE 色度图上坐标分别为 (0.36, 0.40) 和 (0.40, 0.44), 显色指数(color rendering indexes, CRI)为 86.93 和 82.23。基于这 2 种钙钛矿, 结合商用的紫外 LED, 制成的复合型 LED 色温在 5000 K 左右, 为设计单组分白光二极管提供了新的思路和方法。

关键词: 二维钙钛矿; 自陷激子; 宽谱发射; 白光发射; LED

中图分类号: O 432.1+2 **文献标志码:** A

Study on compound white LED based on two-dimensional perovskite

JIA Qianwei, XU Gongjie

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

Abstract: Broadband emission of two-dimensional perovskite has aroused interest in single-component white-light-emitting diodes. In this paper, we use the soft lattice properties of two-dimensional perovskite $(\text{PEA})_2\text{PbBr}_2\text{Cl}_2$ and $(\text{C}_6\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_2)\text{PbBr}_4$, which have strong photoacoustic coupling effect. The photo-excited electron-hole pair (exciton) is easy to cause lattice distortion and thus be captured by the lattice, forming self-trapping excitons (STEs), which can emit full spectrum white light. The results show that the half-height and full width of the two materials can reach 232 nm and 194 nm, the stokes shift is 182 nm and 198 nm respectively, and the fluorescence lifetime is 9.812 ns and 13.465 ns. Their coordinates on chrominance diagrams (CIE) are (0.36, 0.40) and (0.40, 0.44), color rendering indexes (CRI) are 86.93 and 82.23. Based on these two kinds of perovskites, combined with commercial UV LED, the composite LED color temperature is about

收稿日期: 2023-03-03

基金项目: 上海市自然科学基金 (20ZR437400)

第一作者: 贾潜伟 (1996—), 男, 硕士研究生, 研究方向为二维钙钛矿。E-mail: 1601529789@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.com

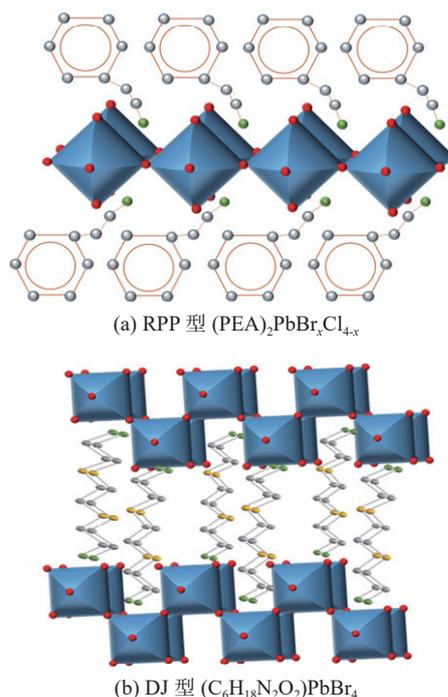
5 000 K, providing a new understanding and perspective for the design of single-component white-light-emitting diodes.

Keywords: two-dimensional perovskite; STEs; broad spectrum emitting; white-light emission; LED

引 言

全球有近 20% 的电力用于照明, 高效的照明源可以实现大规模的节能, 为进一步实现碳达峰和碳中和做出贡献。然而, 高效、高质量的白光照明仍是一个挑战^[1]。有机-无机卤化物钙钛矿材料因吸收系数高, 带隙可调, 载流子迁移率高等优点^[2], 在太阳能电池、发光二极管、光电探测器等领域具有广泛的应用前景^[3-5]。通常把化学式为 ABX_3 和晶体结构类似 $CaTiO_3$ 的材料统称为钙钛矿, 其中 A 为 +1 价有机或无机阳离子 ($CH_3NH_3^+$, $(CH_2(NH_2))^+$, Cs^+); B 为 +2 价金属阳离子 (Pb^{2+} , Sn^{2+} , Ge^{2+}); X 为 -1 价卤素 (I^- , Br^- , Cl^-)^[6]。3 种离子半径满足 Goldschmidt 容忍因子规则要求, 才能形成稳定的晶体结构^[7]。沿着三维钙钛矿材料的晶面进行剪切后形成片层, 并添加导电性差或者绝缘性的有机官能团, 可形成二维钙钛矿材料^[8]。层状二维钙钛矿的有机长链和无机层的连接方式, 常见的形式有 2 种: 一种为 Ruddlesden-Popper (RPP) 相钙钛矿, 结构通式为 $L_2A_{n-1}B_nX_{3n+1}$ ($n \geq 1$); 另一种为 Dion-Jacobson (DJ) 相钙钛矿, 结构通式为 $LA_{n-1}B_nX_{3n+1}$ ($n \geq 1$)。其中 L 表示长链有机分子基团, RPP 相钙钛矿材料的层间有机基团只带有 1 个胺根, 通常为苯乙胺 (PEA^+)、苯甲胺 (PMA^+)、丁胺 (BA^+) 等^[9]; 而 DJ 相钙钛矿材料的层间基团有 2 个胺根^[10]。它们的结构示意图见图 1。

钙钛矿材料的发光一般是自由激子的复合, 发光特征为窄带发射, 且半高全宽约为 10 meV, 可应用于显示领域^[11]。研究发现, 钙钛矿材料的软晶格会捕获一些激子, 导致较大的斯托克斯位移, 从而引发宽带发射^[12]。大多数研究者把



灰球、红球、绿球和黄球分别代表 C、Br 或 Cl、N 和 O 原子

图 1 不同类型二维钙钛矿分子结构示意图

Fig. 1 Molecular structures of different types of two-dimensional perovskites

这种宽带白光发射解释为激子的自捕获, 即激子与晶格振动耦合产生瞬态弹性晶格畸变, 可以看成激发态缺陷^[13]。2014 年, Dohner 等^[14]报道了 3 种二维钙钛矿在近紫外激发下的宽带白光发射。2017 年, Smith 等^[15]通过对一系列二维杂化钙钛矿的结构和光学研究, 发现 (001) 溴化铅钙钛矿普遍存在较大的斯托克斯位移, 在近紫外激发下为宽带发射。2021 年, Chen 等^[16]报道了基于 α/δ - $CsPbI_3$ 发光层的钙钛矿白光 LED, 通过调节混合相的比例来获得白光发射材料。2022 年, Sun 等^[17]通过向单组分的钙钛矿纳米晶体中掺杂 Ln^{3+} , 实现了高效稳定的白光 LED。商用白光光源中由三基色 LED 或蓝光 LED 加荧光

粉组合实现白光发射。但是,白光发射时各组合材料的降解速率不同,会导致色温不稳定,且成本也比较高。因此,具有单一组分的二维钙钛矿宽谱发射有望解决白光照明问题^[12]。

所选取的 RPP 相钙钛矿 $(\text{PEA})_2\text{PbBr}_x\text{Cl}_{4-x}$ 的结构如图 1(a)所示,图 1(b)所示为 DJ 相钙钛矿 $(\text{C}_6\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_2)\text{PbBr}_4$ 的结构,将它们作为研究宽谱发射的样品,对比其结构差异及光学性质。进一步结合商用紫外 LED,制备出复合型白光 LED,研究其电致发光特性,得到白光输出在色度图上的坐标和色温等性质,为进一步推进二维钙钛矿宽带白光发射的应用奠定基础。

1 二维钙钛矿材料的制备

1.1 材料及化学试剂

溴化铅(PbBr_2 , 99.99%, 阿拉丁),氯化铅(PbCl_2 , 99.99%, 阿拉丁), β -苯乙胺(PEA, 98%, 阿拉丁),1,2-双(2-氨基乙氧基)乙烷($\text{C}_6\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_2$, 98%, TCI),二甲基甲酰胺(DMF, 99.9%, J&K),丙酮($\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$, 99.5%, AR),氢溴酸(HBr, 47%, 阿拉丁),乙醇($\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$, 99%, J&K),乙醚($\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$, 99.5%, AR),聚苯乙烯系塑料(PS, ZEONEX),二氯甲烷(DCM, 99.9%, AR),所有试剂均未经过进一步提纯处理,直接使用。

PEABr 的制备:将 10 mL 乙醇和 2.52 mL 苯乙胺在三口瓶中混合,在 0 °C 的冰水浴条件下,滴入 2.29 mL HBr,并搅拌 2.5 h,确保其完全反应。将三口瓶中的溶液用旋转蒸发仪在 60 °C 条件下减压蒸馏,直到出现粉末状晶体,待残余溶剂完全蒸发,收集粉末,用乙醚洗涤 3 次,将洗涤好的粉末放到 60 °C 的真空干燥箱中干燥 24 h。PEACl 用类似的方法制备,只是将 HBr 换成 HCl。

1.2 二维钙钛矿材料的合成

$(\text{PEA})_2\text{PbBr}_x\text{Cl}_{4-x}$ 的制备:将 0.4 mmol 卤化苯乙胺和 0.2 mmol 卤化铅混合并溶解在 1 mL 的 DMF 中。在 70 °C 下搅拌 3 h,然后向溶液中

加入 10 mL 丙酮,在室温下剧烈搅拌 30 min,形成白色粉末。白色粉末用丙酮清洗过滤后,放入真空干燥箱,于 80 °C 干燥 12 h。如果不加丙酮,则将搅拌好的 $(\text{PEA})_2\text{PbBr}_x\text{Cl}_{4-x}$ 溶液放在室温下的丙酮蒸气中,3 d 后可以获得无色块状单晶。各个组分的钙钛矿所需材料比如表 1 所示。

表 1 卤化苯乙胺和卤化铅的成分比
Tab. 1 Composition ratio of phenethylamine halide to lead halide

	PEACl	PEABr	PbCl ₂	PbBr ₂
X ₀	0.4 mmol (63.0 mg)		0.20 mmol (55.6 mg)	
X _{1.5}	0.4 mmol (63.0 mg)		0.05 mmol (13.9 mg)	0.15 mmol (55.1 mg)
X ₂	0.4 mmol (63.0 mg)			0.20 mmol (73.4 mg)
X _{2.5}	0.3 mmol (47.3 mg)	0.1 mmol (20.2 mg)		0.20 mmol (73.4 mg)
X ₃	0.2 mmol (31.5 mg)	0.2 mmol (40.4 mg)		0.20 mmol (73.4 mg)
X ₄		0.4 mmol (80.8 mg)		0.20 mmol (73.4 mg)

$(\text{C}_6\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_2)\text{PbBr}_4$ 的制备:将 $\text{C}_6\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_2$ (1 mmol, 148.2 mg)和 PbBr_2 (1 mmol, 367 mg)溶解在 2 mL HBr 中,在 60 °C 下剧烈搅拌 1 h。向上述溶液中加入 10 mL 乙醇,去除上清液,用乙醇反复清洗样品。过滤后,在 70 °C 下真空干燥过夜。如果不加乙醇,缓慢降温可得到块状单晶。

1.3 复合型钙钛矿 LED 的制备

100 mg 聚苯乙烯(PS)溶解在 4 mL 二氯甲烷中,把 200 mg 二维钙钛矿样品混合在溶液中,再将混合物滴注到商用 GaN 紫外 365 nm LED(深圳春达鑫公司)上,待二氯甲烷完全挥发后,通电测试。

2 结果与讨论

2.1 二维钙钛矿材料的结构表征

$(\text{PEA})_2\text{PbBr}_2\text{Cl}_2$ 和 $(\text{C}_6\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_2)\text{PbBr}_4$ 在日光下的晶体形貌见图 2(a)和(b),可以看到前者呈片状,相对尺寸较大,后者呈粉末状。两者的显

微照片 (ZEISS Axio Scope A1 显微镜, 激发光源为波长为 365 nm 的汞灯) 如图 2(c) 和 (d) 所示, 前者呈方形片状, 后者呈菱形片状, 晶体的表面平整, 在晶体边缘发出明显的白光, 根据标尺 (100 μm) 可以估算晶体大小分别为 0.504 mm^2 和 0.160 mm^2 。

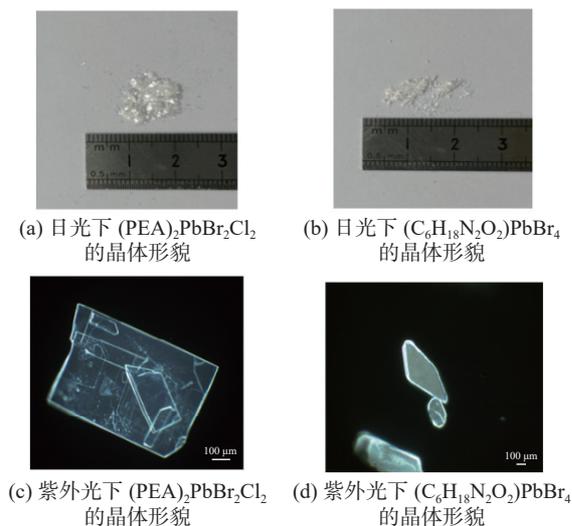


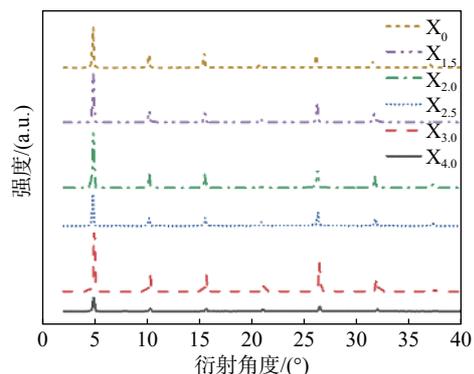
图 2 (PEA)₂PbBr₂Cl₂ 和 (C₆H₁₈N₂O₂)PbBr₄ 的晶体形貌

Fig. 2 Crystal morphology of (PEA)₂PbBr₂Cl₂ and (C₆H₁₈N₂O₂)PbBr₄

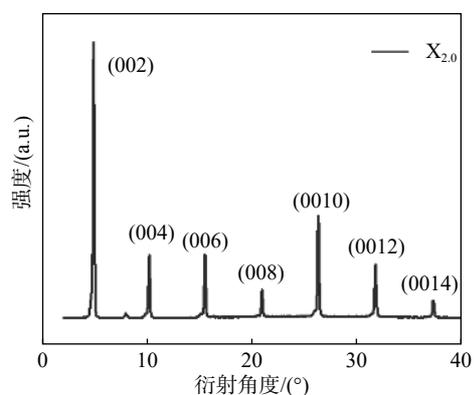
对制备得到的 2 种样品 (PEA)₂PbBr_xCl_{4-x} 和 (C₆H₁₈N₂O₂)PbBr₄ 进行了 X 射线衍射 (X-ray diffraction, XRD) 表征, 测试仪器为理学 Mini Flex 800X 射线衍射仪, 衍射光源为 $\lambda = 0.15406 \text{ nm}$ 的铜靶, 测试步长为 $2^\circ/\text{min}$, 测试结果如图 3 所示。(PEA)₂PbBr_xCl_{4-x} 的 XRD 的衍射结果 (见图 3(a)) 显示出一系列尖锐、清晰的衍射峰, 对应于等间距的晶面 (00h) ($h = 2, 4, 6, 8 \dots$), 表明钙钛矿晶体质量较高, 并且其结构在 (00h) 面有明显的生长择优性。其衍射峰位置偏移量很小 ($2\theta < 0.04^\circ$), 说明 Br 元素的引入没有明显改变晶体的结构。以 X₂ 为例, 晶面指数如图 3(b) 所示, 可见样品具有二维层状取向性^[18]。晶面间距 d 可以用布拉格公式表示为

$$2d \sin \theta = n\lambda \quad (1)$$

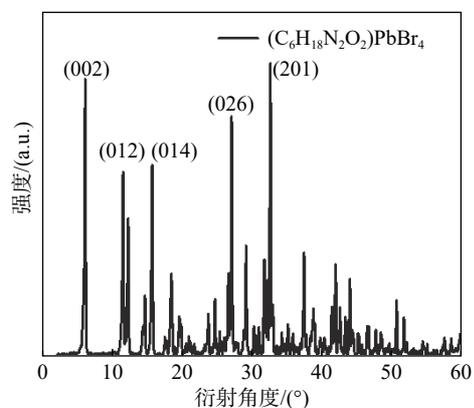
式中: θ 为衍射峰的角度; λ 为入射波长。XRD 图的衍射角位置 ($2\theta = 4.849^\circ, 10.151^\circ,$



(a) (PEA)₂PbBr_xCl_{4-x} 的 XRD 衍射图



(b) (PEA)₂PbBr₂Cl₂ 的 XRD 衍射图



(c) (C₆H₁₈N₂O₂)PbBr₄ 的 XRD 衍射图谱

图 3 二维钙钛矿的 XRD 衍射图谱

Fig. 3 XRD pattern of the two-dimensional perovskite

$15.471^\circ, 20.830^\circ, 26.191^\circ, 31.649^\circ, 37.151^\circ$) 对应于晶面 (00h) ($h = 2, 4, 6, 8 \dots$)。 (C₆H₁₈N₂O₂)PbBr₄ 的 XRD 如图 3(c) 所示, 其衍射峰的位置与常见的二维钙钛矿不同, 具有代表性的 XRD 图的衍射角位置 ($2\theta = 6.130^\circ, 11.569^\circ, 15.731^\circ, 27.092^\circ, 32.651^\circ$) 对应的密勒指数与之前报道结果一致^[19]。

2.2 发光和载流子寿命

自陷激子发光过程如图 4(a)所示, 激子从基态跃迁到激发态, 从而形成自由激子, 由于固有的软晶格特性, 二维钙钛矿 $(\text{PEA})_2\text{PbBr}_x\text{Cl}_{4-x}$

和 $(\text{C}_6\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_2)\text{PbBr}_4$ 具有很强的光声耦合作用, 自由激子很容易引起晶格畸变从而被晶格捕获, 形成自陷激子 (STEs), 从而形成宽谱发射^[20]。

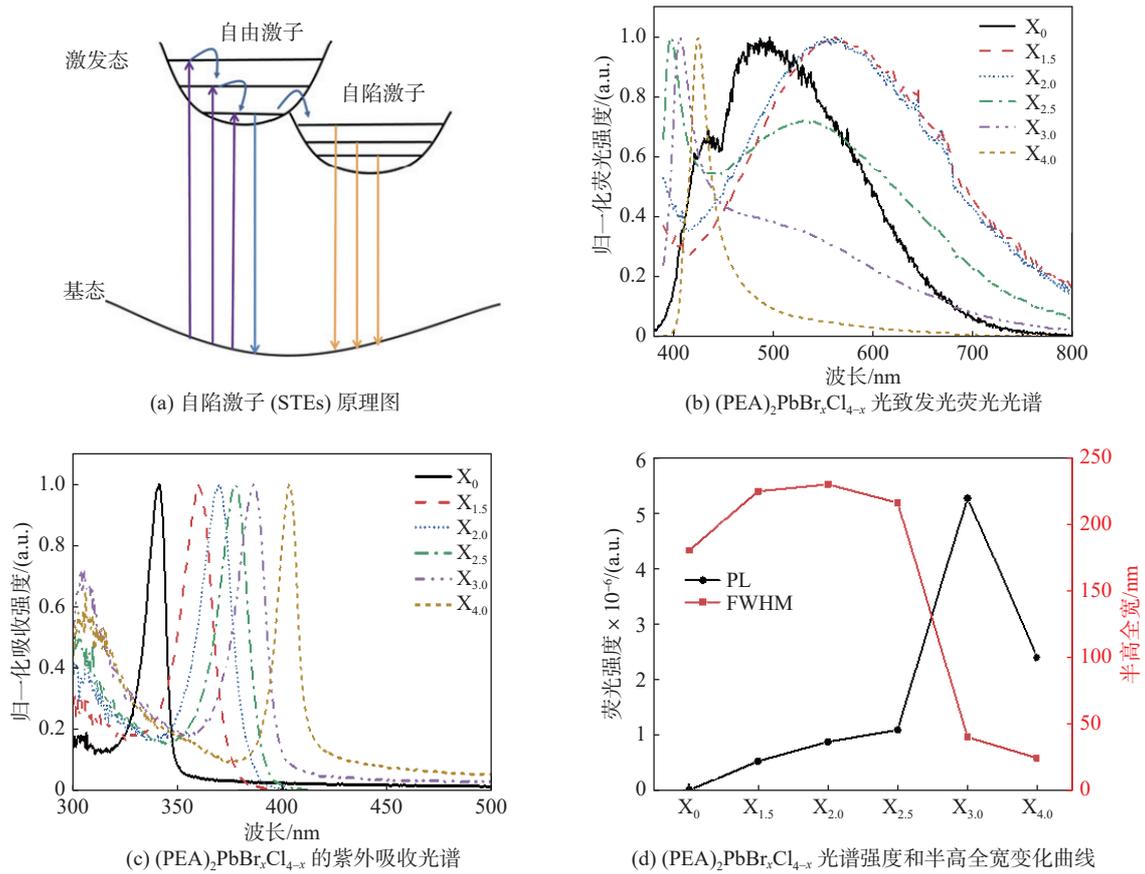


图 4 自陷激子 (STEs) 原理图和 $(\text{PEA})_2\text{PbBr}_x\text{Cl}_{4-x}$ 光学特性表征

Fig. 4 Schematic diagram of self-trapping exciton (STEs) and optical characterization of $(\text{PEA})_2\text{PbBr}_x\text{Cl}_{4-x}$

样品的光致发光特性的测试采用爱丁堡稳态/瞬态荧光光谱仪 FLS1000, 激发波长为 365 nm, 吸收光谱采用 Shimadzu UV-2600 紫外分光光度计。图 4(b) 为 $(\text{PEA})_2\text{PbBr}_x\text{Cl}_{4-x}$ 的归一化的光致发光谱, $(\text{PEA})_2\text{PbBr}_4$ 在紫外激发下的中心波长为 425 nm, 半高全宽只有 25 nm, 这说明其只有自由激子复合发光^[8]。随着 Cl 元素的加入, 自由激子复合发光峰逐渐蓝移, 同时出现了明显的宽带发光峰, 半高全宽可以达到 232 nm。这是因为随着 Cl 掺杂比例的变大, 其 3p 电子轨道与铅电子轨道耦合增强, 带隙增大, 从而使自由激子发光蓝移。同时, Cl 的引入导致钙钛矿

材料晶格发生畸变, 自捕获激子增加, 并发生辐射复合, 产生宽带发光。由图 4(c) 可知, 随着 Cl 元素含量的增加, 吸收光谱出现了蓝移, 峰值从 403 nm 移到了 341 nm。因为 Cl 取代 Br 后, 前者的 3p 轨道电子与铅的耦合比后者 4p 电子强, 形成的带隙更大, 这与文献报道的结果一致^[21]。取图 4(b) 中 PL 谱最强对应波长处 (X_0 对应 497 nm, $X_{1.5}$ 对应 561 nm, X_2 对应 552 nm, $X_{2.5}$ 对应 397 nm, X_3 对应 407 nm, X_4 对应 425 nm) 的强度和宽谱的半高全宽汇总到图 4(d) 中。虽然 X_2 的发光强度不是最高, 但半高全宽最宽, 最符合宽谱的要求。因此, 针对 $(\text{PEA})_2\text{PbBr}_x\text{Cl}_{4-x}$

这个体系, 选取 X_2 为研究对象。

此外, 针对 2 个代表性的宽谱样品 $(\text{PEA})_2\text{PbBr}_2\text{Cl}_2$ 和 $(\text{C}_6\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_2)\text{PbBr}_4$, 还测试了它们的激发谱, 测试仪器为爱丁堡稳态/瞬态荧光光谱仪 FLS1000, 结果如图 5 所示。选择 $(\text{PEA})_2\text{PbBr}_2\text{Cl}_2$ 的 PL 谱中心 552 nm 处记录激发谱, 如图 5(a) 所示, 激发谱在 378 nm 处最强; 选择 $(\text{C}_6\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_2)\text{PbBr}_4$ 的 PL 谱中心 575 nm 处记录激发谱, 激发谱在 386 nm 处最强 (见图 5(b))。这个样品的吸收谱如图 5(c) 所示, 它们的吸收最大位置分别为 370 nm 和 377 nm, 比激发谱极值略蓝移, 这与以往报道类似^[22]。因为材料吸收能量后电子跃迁形成激子, 激子的复合分成辐射和非辐射复合, 辐射复合又是宽

谱。而激发谱只记录单一波长处发光强度, 也就是说这 2 个量对应的物理过程是不同的。通过以上测量, 可以计算出这 2 个样品的斯托克斯位移分别是 182 nm 和 198 nm, 较大的斯托克斯位移是形成宽带发射的原因, 这与之前的文献报道一致^[23]。图 5(d) 给出了 $(\text{PEA})_2\text{PbBr}_2\text{Cl}_2$ 和 $(\text{C}_6\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_2)\text{PbBr}_4$ 的光谱在 CIE 色度图上的坐标分别为红色五角形 (0.36, 0.40) 和蓝色四角形 (0.40, 0.44), CRI 分别为 86.93, 82.23。标准白光光源的色度图坐标为 (0.33, 0.33), 显色指数最低要求在 80 以上。因此, 这 2 个钙钛矿样品的色度坐标离标准白光还有一点差距, 但显色指数已达到要求。

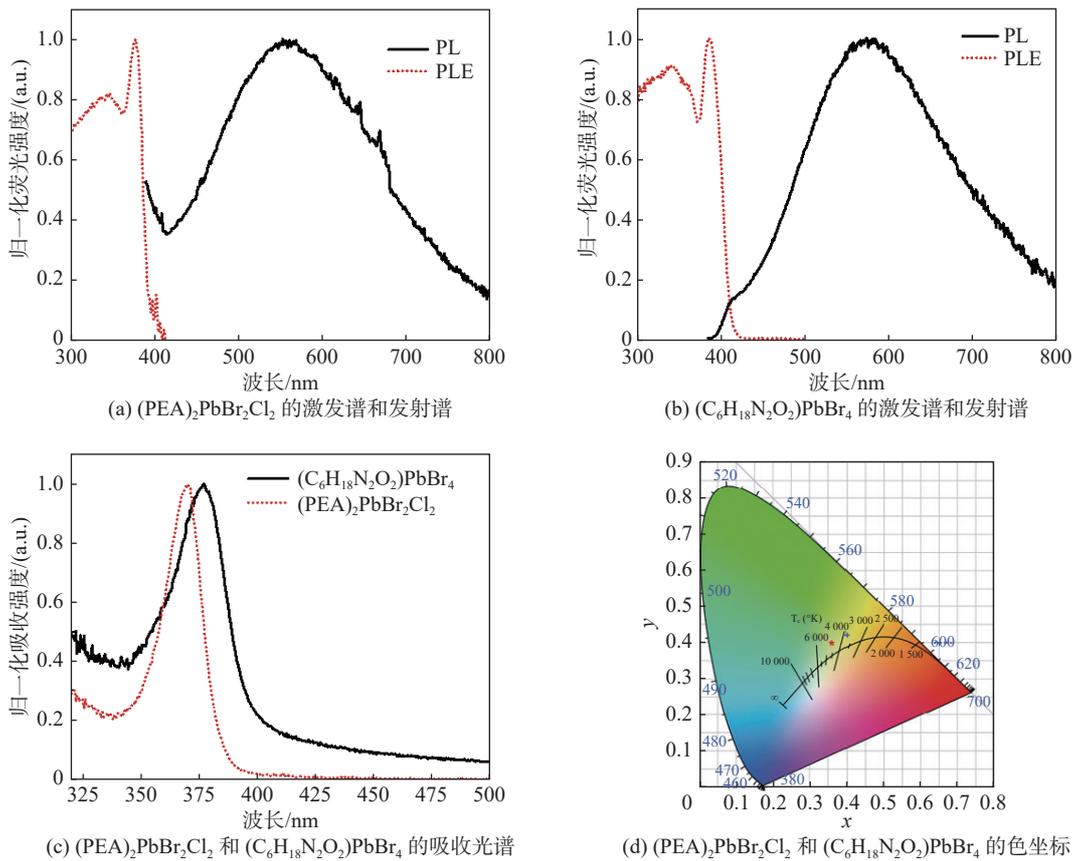


图 5 $(\text{PEA})_2\text{PbBr}_2\text{Cl}_2$ 和 $(\text{C}_6\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_2)\text{PbBr}_4$ 的荧光光谱、激发光谱、吸收光谱及色坐标图
 Fig. 5 Fluorescence spectra, excitation spectra, absorption spectra and chrominance diagrams of $(\text{PEA})_2\text{PbBr}_2\text{Cl}_2$ and $(\text{C}_6\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_2)\text{PbBr}_4$

对 $(\text{PEA})_2\text{PbBr}_2\text{Cl}_2$ 和 $(\text{C}_6\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_2)\text{PbBr}_4$ 进行荧光寿命测试, 测试装置为爱丁堡稳态/瞬态荧光光谱仪 FLS1000 中的时间关联单光子计数

(time-correlated single-photon counting, TCSPC) 部分。荧光的衰减规律如式(2)所示, 因为二维钙钛矿存在缺陷, 电子有直接跃迁和间接跃迁 2

种方式，所以利用双指数拟合来计算荧光寿命。

$$I = I_0 \exp(-t/\tau) \quad (2)$$

$$I = A_1 \exp(-t/\tau_1) + A_2 \exp(-t/\tau_2) \quad (3)$$

$$\tau = \frac{A_1 \tau_1^2 + A_2 \tau_2^2}{A_1 \tau_1 + A_2 \tau_2} \quad (4)$$

式中： I_0 为初始光强； t 为时间； A_1 和 A_2 分别代表 2 个指数函数的振幅； τ_1 和 τ_2 分别为直接跃迁和间接跃迁的寿命。图 6 给出 $(\text{PEA})_2\text{PbBr}_2\text{Cl}_2$ 和 $(\text{C}_6\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_2)\text{PbBr}_4$ 的荧光寿命测试结果，经过双指数拟合（图中红色实线）可以得到表 2 所示的具体参数，最大荧光强度衰减到 $1/e$ 的时候，载流子寿命分别为 9.812 ns 和 13.465 ns，其荧光寿命远大于没有 STEs 发光的二维钙钛矿（典型值为 $0.4 \text{ ns}^{[5]}$ ）。

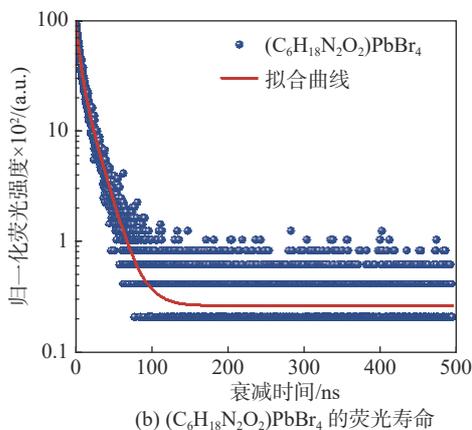
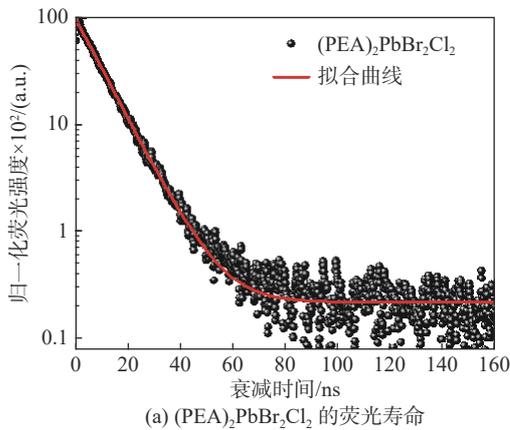


图 6 $(\text{PEA})_2\text{PbBr}_2\text{Cl}_2$ 和 $(\text{C}_6\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_2)\text{PbBr}_4$ 的荧光寿命图

Fig. 6 Fluorescence lifetime of $(\text{PEA})_2\text{PbBr}_2\text{Cl}_2$ and $(\text{C}_6\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_2)\text{PbBr}_4$

表 2 荧光寿命拟合参数

Tab. 2 Fitting parameters of fluorescence lifetime

材料	A_1	τ_1/ns	A_2	τ_2/ns	τ/ns
$(\text{PEA})_2\text{PbBr}_2\text{Cl}_2$	0.98009	8.80506	0.02226	24.14084	9.812
$(\text{C}_6\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_2)\text{PbBr}_4$	0.57259	4.61058	0.38670	17.01751	13.465

2.3 白光 LED 器件的发光性质

将 $(\text{PEA})_2\text{PbBr}_2\text{Cl}_2$ 和 $(\text{C}_6\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_2)\text{PbBr}_4$ 这 2 种代表性宽谱材料和聚苯乙烯塑料混合，滴加到商用紫外 365 nm 的 LED，形成复合型白光 LED。对于二维钙钛矿材料而言，其仍然是光（365 nm）致发光。但是，可以通过改变紫外 LED 的电压来调节 365 nm 处光的光强。在 3.4~3.9 V 的电压驱动下，对这 2 个 LED 进行了电致发光测试，结果如图 7 所示：图 7(a)~(b) 是这 2 个样品电致发光谱，图 7(c)~(d) 是它们的 CIE 图。从图 7(a)~(b) 可以看出，随着电压的增加，材料发出的宽谱荧光强度逐渐变大，且在 400~410 nm 处都出现了自由激子复合产生的窄带发光峰。比较图 7(a) 和 (b) 发现，基于 $(\text{PEA})_2\text{PbBr}_2\text{Cl}_2$ 材料的复合型 LED 有更宽的光谱输出。在色度图中，不同的电压激发下，色度坐标有所不同，如图 7(c) 和 (d) 所示。正白光的 CIE 坐标为 (0.33, 0.33)；基于 $(\text{PEA})_2\text{PbBr}_2\text{Cl}_2$ 做成的 LED 在电压为 3.6 V 时，其 CIE 为 (0.31, 0.35)，离标准最近；而基于 $(\text{C}_6\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_2)\text{PbBr}_4$ 做成的 LED 在电压为 3.4 V 时，其 CIE 坐标为 (0.36, 0.39)，离标准最近。对不同电压下 430~800 nm 的 LED 发光光谱进行积分，结果如图 7(e) 所示。电致发光积分强度随着电压的增大而变大， $(\text{PEA})_2\text{PbBr}_2\text{Cl}_2$ -LED 比 $(\text{C}_6\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_2)\text{PbBr}_4$ -LED 的电致发光强度高。通过光谱图可知，2 个样品在 700 nm 左右的发光较低，如果要提高白光质量，需要提高长波的发光效率。正白光色温在 4 000~8 000 K，普通的日光灯的色温在 5 500 K 左右，色温越低，光色越黄^[24]。基于 $(\text{PEA})_2\text{PbBr}_2\text{Cl}_2$ 做成的 LED 色温在 5 000~6 000 K 之间，而 $(\text{C}_6\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_2)\text{PbBr}_4$ 的 LED 的色温在 4 500 K 左右。将这 2 个器件进行横向比较可知， $(\text{PEA})_2\text{PbBr}_2\text{Cl}_2$ 做成的 LED 白光性能更佳。

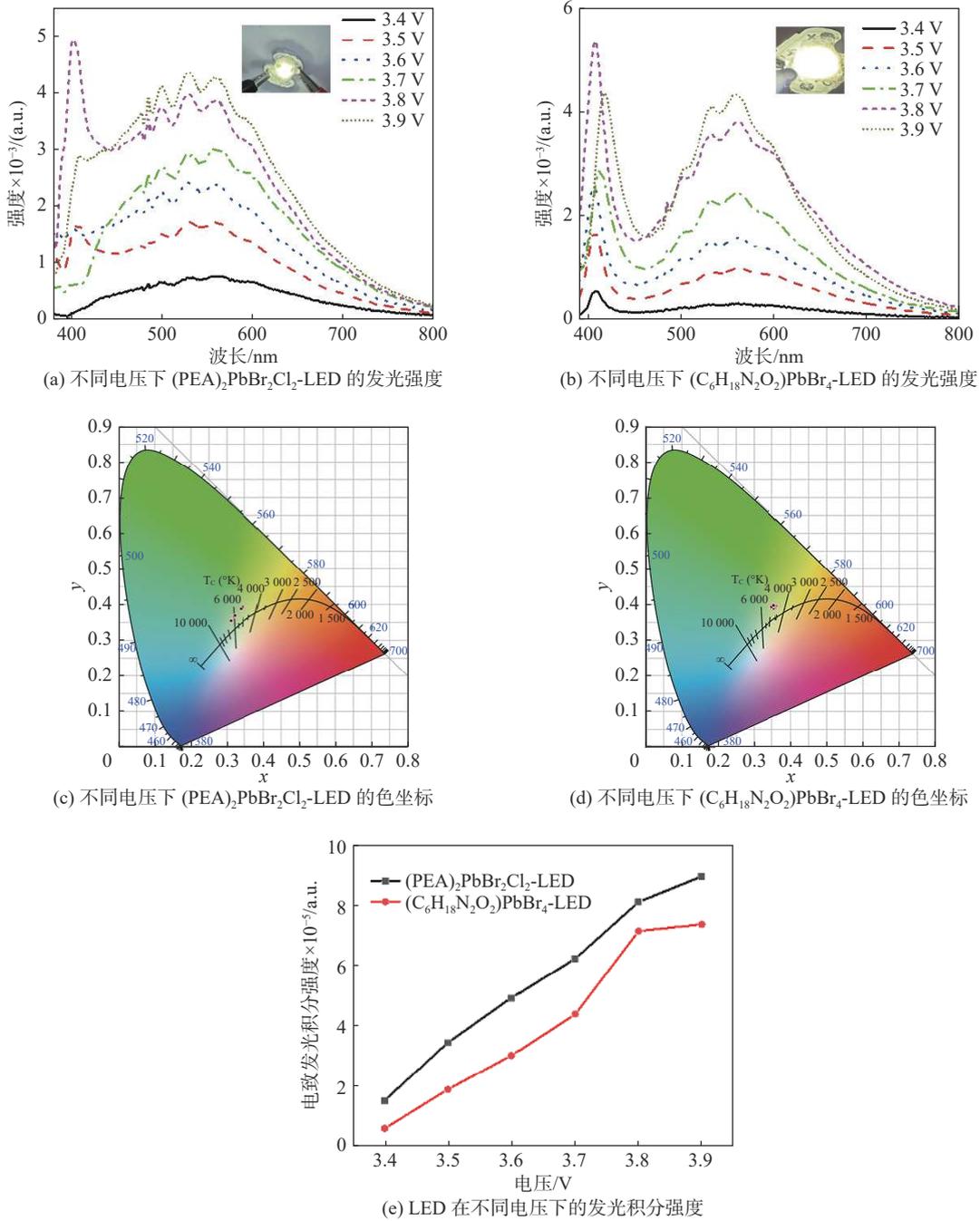


图 7 LED 在不同电压下的 EL 光谱和 CIE 色坐标图

Fig. 7 EL spectra and CIE coordinates of LED under different voltages

3 总 结

研究了基于自限激子发光机制的二维钙钛矿 $(\text{PEA})_2\text{PbBr}_2\text{Cl}_2$ 和 $(\text{C}_6\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_2)\text{PbBr}_4$ 材料体系的发光性质, 制备了复合型白光 LED, 并对白光 LED 的性质进行了简单讨论。研究发现, 这

2 种材料的半高全宽可以达到 232 nm 和 194 nm, 斯托克斯位移分别为 182 nm 和 198 nm, 荧光寿命为 9.812 ns 和 13.465 ns。它们在 CIE 色度图上的坐标分别为 (0.36, 0.40) 和 (0.40, 0.44), CRI 分别为 86.93 和 82.23, 制成的复合型白光 LED 色温在 5 000 K 左右。综合以上结果, 认为 $(\text{PEA})_2\text{PbBr}_2\text{Cl}_2$ 的白光输出特性要比

(C₆H₁₈N₂O₂)PbBr₄优异。但该 LED 还存在一些问题,如二维钙钛矿的量子产率不高,导致制备的 LED 发光不强,简易封装会造成紫外光外泄等。另外,有研究表明,Mn²⁺有望能进一步提高卤化物钙钛矿的发光效率,一些稀土元素(Eu²⁺, Ce³⁺等)和过渡族金属离子(Bi²⁺, Ni³⁺等)同样是宽带发射的光学活性离子^[25-26]。这些都为二维钙钛矿宽谱发射在发光二极管上的应用提供了更多的选择。

参考文献:

- [1] LIU S N, YUE Y F, ZHANG X H, et al. A controllable and reversible phase transformation between all-inorganic perovskites for white light emitting diodes[J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2020, 8(25): 8374 – 8379.
- [2] KOJIMA A, TESHIMA K, SHIRAI Y, et al. Organometal halide perovskites as visible-light sensitizers for photovoltaic cells[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2009, 131(17): 6050 – 6051.
- [3] GAN X Y, WANG O, LIU K Y, et al. 2D homologous organic-inorganic hybrids as light-absorbers for planer and nanorod-based perovskite solar cells[J]. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2017, 162: 93 – 102.
- [4] LIU Y J, TAO C, CAO Y, et al. Synergistic passivation and STEpped-dimensional perovskite analogs enable high-efficiency near-infrared light-emitting diodes[J]. *Nature Communications*, 2022, 13(1): 7425.
- [5] QIAN L, SUN Y L, SUN M X, et al. 2D perovskite microsheets for high-performance photodetectors[J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2019, 7(18): 5353 – 5358.
- [6] 马鹏飞, 徐公杰. 聚合物包覆改善二维钙钛矿 (FPEA)₂PbI₄ 光学性能 [J]. *光学仪器*, 2022, 44(5): 77 – 83, 94.
- [7] LI Z, YANG M J, PARK J S, et al. Stabilizing perovskite structures by tuning tolerance factor: formation of formamidinium and cesium lead iodide solid-state alloys[J]. *Chemistry of Materials*, 2016, 28(1): 284 – 292.
- [8] BELLANI S, BARTOLOTTA A, AGRESTI A, et al. Solution-processed two-dimensional materials for next-generation photovoltaics[J]. *Chemical Society Reviews*, 2021, 50(21): 11870 – 11965.
- [9] MA P F, ZHUANG Y, LIN H, et al. Quantum yield and stability improvement of two-dimensional perovskite via a second fluorinated insulator layer[J]. *Advanced Materials Interfaces*, 2023, 10(9): 2202003.
- [10] MAO L L, KE W J, PEDESSEAU L, et al. Hybrid Dion-Jacobson 2D lead iodide perovskites[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2018, 140(10): 3775 – 3783.
- [11] KAHMANN S, TEKELENBURG E K, DUIM H, et al. Extrinsic nature of the broad photoluminescence in lead iodide-based Ruddlesden-Popper perovskites[J]. *Nature Communications*, 2020, 11(1): 2344.
- [12] SMITH M D, KARUNADASA H I. White-light emission from layered halide perovskites[J]. *Accounts of Chemical Research*, 2018, 51(3): 619 – 627.
- [13] DOHNER E R, HOKE E T, KARUNADASA H I. Self-assembly of broadband white-light emitters[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2014, 136(5): 1718 – 1721.
- [14] 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.
- [15] SMITH M D, JAFFE A, DOHNER E R, et al. Structural origins of broadband emission from layered Pb-Br hybrid perovskites[J]. *Chemical Science*, 2017, 8(6): 4497 – 4504.
- [16] CHEN J W, WANG J, XU X B, et al. Efficient and bright white light-emitting diodes based on single-layer heterophase halide perovskites[J]. *Nature Photonics*, 2021, 15(3): 238 – 244.
- [17] SUN R, ZHOU D L, DING Y J, et al. Efficient single-component white light emitting diodes enabled by lanthanide ions doped lead halide perovskites via controlling Förster energy transfer and specific defect clearance[J]. *Light: Science & Applications*, 2022, 11(1): 340.
- [18] ZHANG Y X, LIU Y C, XU Z, et al. Two-dimensional (PEA)₂PbBr₄ perovskite single crystals for a high performance UV-detector[J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2019, 7(6): 1584 – 1591.
- [19] YUAN Z, ZHOU C K, MESSIER J, et al. A microscale perovskite as single component broadband phosphor for downconversion white-light-emitting devices[J]. *Advanced Optical Materials*, 2016, 4(12): 2009 – 2015.
- [20] LIU N, ZHAO X, XIA M L, et al. Light-emitting diodes based on all-inorganic copper halide perovskite

- with self-trapped excitons[J]. *Journal of Semiconductors*, 2020, 41(5): 052204.
- [21] ZHOU C Y, WANG C, CHU Y, et al. Defect passivation and lattice distortion enhance solid-state photoluminescence of two-dimensional perovskites[J]. *2D Materials*, 2020, 7(3): 031008.
- [22] YANG S M, LIN Z H, WANG J W, et al. High color rendering index white-light emission from UV-driven LEDs based on single luminescent materials: two-dimensional perovskites $(\text{C}_6\text{H}_5\text{C}_2\text{H}_4\text{NH}_3)_2\text{PbBr}_x\text{Cl}_{4-x}$ [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2018, 10(18): 15980 – 15987.
- [23] ZHOU G J, JIANG X X, MOLOKKEEV M, et al. Optically modulated ultra-broad-band warm white emission in Mn^{2+} -doped $(\text{C}_6\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_2)\text{PbBr}_4$ hybrid metal halide phosphor[J]. *Chemistry of Materials*, 2019, 31(15): 5788 – 5795.
- [24] CHEN Z M, LI Z C, CHEN Z, et al. Utilization of trapped optical modes for white perovskite light-emitting diodes with efficiency over 12%[J]. *Joule*, 2021, 5(2): 456 – 466.
- [25] ZHOU G J, JIANG X X, ZHAO J, et al. Two-dimensional-layered perovskite $\text{ALaTa}_2\text{O}_7: \text{Bi}^{3+}$ (A=K and Na) phosphors with versatile structures and tunable photoluminescence[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2018, 10(29): 24648 – 24655.
- [26] WANG Z, ZHANG B, TAN D Z, et al. OSTEsensibly perpetual optical data storage in glass with ultra-high stability and tailored photoluminescence[J]. *Opto-Electronic Advances*, 2023, 6(1): 220008.

(编辑: 李晓莉)