

文章编号: 1000-7032(2022)01-0094-09

零维铋基有机-无机杂化氯化物的 自陷态激子发光及其发光二极管

蔡培庆^{1*}, 滕嵘驭¹, 张 帝¹, 王 淞¹, 占宇鑫¹, 王祥夫^{2*},
司俊杰¹, 姚 鑫¹, 艾 琦¹, 刘祖刚^{1*}

(1. 中国计量大学 光学与电子科技学院, 浙江 杭州 310000;

2. 南京邮电大学 电子与光学工程学院, 微电子学院, 江苏 南京 210023)

摘要: 新兴的零维金属卤化物材料由于其优异的光电性能, 近期引起了研究者的特别关注。本文使用反溶剂法和旋涂法分别制备了零维金属卤化物四苯基膦氯化铋 $[(C_6H_5)_4P]_2SbCl_5$ 的发光材料和器件, 通过稳态激发/发射光谱、瞬态光谱对其发光性能进行了研究。研究表明, 在紫外光激发下, $[(C_6H_5)_4P]_2SbCl_5$ 可以发出明亮的橙红光, 这种橙红光源于零维限域作用下的自陷态激子三重态发光。变温光致发光(PL)和衰减寿命研究表明该物质具有600 meV左右的热激活能, 抗热猝灭性能较强。通过优化器件结构, 引入聚[双(4-苯基)(4-丁基苯基)胺](Poly-TPD)作为空穴传输层, 通过混合Poly-TPD的荧光发射和 $[(C_6H_5)_4P]_2SbCl_5$ 的自陷激子发光, 获得了在6 V偏压下126 cd/m²的暖白光电致发光器件。本工作对溶液法加工无铅金属卤化合物电致发光器件的进程具有一定的推动作用。

关键词: 零维发光材料; 自陷态激子; 电致发光

中图分类号: O482.31; TN383+.1 文献标识码: A DOI: 10.37188/CJL.20210318

Self-trapped Exciton Luminescence and Light-emitting-diodes Based on Zero-dimensional Organic-inorganic Hybrid Antimony Chloride

CAI Pei-qing^{1*}, TENG Rong-yu¹, ZHANG Di¹, WANG Song¹, ZHAN Yu-xin¹,
WANG Xiang-fu^{2*}, SI Jun-jie¹, YAO Xin¹, AI Qi¹, LIU Zu-gang^{1*}

(1. College of Optical and Electronic Technology, China Jiliang University, Hangzhou 310000, China;

2. College of Electronic and Optical Engineering and College of Microelectronics,
Nanjing University of Posts and Telecommunications, Nanjing 210023, China)

* Corresponding Authors, E-mail: pqcai@cjl. edu. cn; xfwang@njupt. edu. cn; zgliu78@cjl. edu. cn

Abstract: The emerging of the zero-dimensional metal halide materials has attracted great attention of researchers due to their excellent photoelectric properties. Herein, the luminescent material and device based on zero-dimensional metal halide tetraphenylphosphonium antimony chloride $[(C_6H_5)_4P]_2SbCl_5$ were prepared by anti-solvent method and spin-coating method, respectively. The optoelectronic properties of $[(C_6H_5)_4P]_2SbCl_5$ were investigated by excitation spectra, emission spectra, and time-resolved spectra. The results show that $[(C_6H_5)_4P]_2SbCl_5$ can emit bright orange-red emission under the ultraviolet excitation. This orange-red emission originates from the triplet self-trapped exciton induced by the zero-dimensional spatial confinement. Temperature

收稿日期: 2021-10-06; 修订日期: 2021-10-25

基金项目: 国家自然科学基金(11904345, 61905230, 52072355, 52103241); 浙江省自然科学基金(LQ19F040004)资助项目
Supported by National Natural Science Foundation of China(11904345, 61905230, 52072355, 52103241); Natural Science Foundation of Zhejiang Province(LQ19F040004)

dependent PL and decay lifetime studies reveal that the material has a thermal activation energy with the value of ~ 600 meV, thus it has favorable anti-thermal quenching effect. By optimizing the device structure and introducing poly[bis(4-phenyl)(4-butylphenyl)amine] (Poly-TPD) as a hole transport layer, the warm white emission by mixing the fluorescence emission of Poly-TPD and the self-trapped exciton emission of $[(C_6H_5)_4P]_2SbCl_5$ was obtained with a brightness of 126 cd/m^2 under a bias of 6 V. This work provides an alternative approach for the development of the manufacture of lead-free metal halide electroluminescent devices by solution method.

Key words: zero-dimensional luminescent material; self-trapped exciton; electroluminescence

1 引 言

铅基金属卤化物钙钛矿材料由于具有优异的光电性能,近年来引起了广大研究者的关注^[1-5]。然而,其中存在的可溶性重金属铅元素对人体健康存在隐患,因此无铅金属卤化物材料逐渐成为研究热点。目前,人们已经开发出多种具有较高能量转化效率的全无机无铅金属卤化物材料和有机-无机杂化金属卤化物光电材料,并研究了这些材料在紫外光探测^[6]、X 射线成像^[7]、太阳能电池^[8]、照明与显示^[9]等领域的应用。

在无铅金属卤化物材料中,零维金属卤化物材料具有多变的空间几何特性和独特的电子结构,因此,关于该类化合物的光致发光研究已有大量的文献见诸报道,华南理工大学夏志国教授近期综述了该领域的进展^[10-11]。零维金属卤化物发光材料的发光来源主要有两大类。一类是孤立发光中心的发光,如掺杂于其中的稀土离子或者过渡金属离子;另一类是由零维金属卤化物的晶格受到光照或者偏压等诱导产生变形和极化,由此产生的束缚自陷态激子(Self-trapped exciton, STE)发光,属于复合发光的范畴。近期,该类 STE 发光现象引起了大量研究者的关注^[12-14]。零维金属卤化物材料的自陷态激子发光一般有如下特点:(1)由于空间位置的限域特性和三维空间内较强的介电屏蔽作用,激子的扩散距离往往较短,体现出类似于弗兰克尔激子和空间转移激子的特性;(2)激发态下的激子由于受晶格的束缚,电子-晶格耦合作用较强,具有较大的弗兰克-康登因子(Frank-Condon-factor),发光峰型较宽,斯托克斯位移一般较大,光子循环作用较弱,量子产率较高;(3)由于自陷态激子受零维金属卤化物中存在的卤素和金属的重原子效应影响,自旋-轨

道耦合作用较为明显,因此一般呈现出微秒级别的三重态自陷激子磷光寿命。然而,目前关于自陷态激子电致发光(Electroluminescence, EL)现象的报道较少,主要有 CsPbI₃ 体系^[15-17]、Cs₂AgInCl₆ 体系^[18]、Cs₃Cu₂I₅/CsCu₂I₃ 体系^[19-22],以及本课题组报道的二维钙钛矿体系^[23]等。因此,开拓出新型基于自陷态激子发光的电致发光器件对金属卤化物光电器件的无铅化研究非常重要。

芳香磷(氧)基团由于结构上打破共轭,可以同时调控电子效应和空间效应,因此非常适合用于构建综合性能优异的电致发光材料和器件。黑龙江大学许辉教授在该方面有综合性的评述^[24];2017年,福建物构所陈忠宁研究员报道了基于四苯基磷溴化锰的绿光电致发光器件,最高外量子效率可达 10.49%^[25];2018年,Ma 等报道了光致发光量子效率接近 100% 的四苯基磷氯化铋橙光材料^[26]。因此,通过芳香磷基无铅金属配合物获得高效电致发光器件是实现无铅化器件的可行途径之一。

本文通过反溶剂结晶的方法,合成出具有较高发光强度的零维四苯基磷氯化铋 $[(C_6H_5)_4P]_2SbCl_5$ (以下缩写为 TPP₂SbCl₅)材料,对其发光性质进行了研究。并通过溶液加工和真空镀膜等工艺,成功制备出基于自陷态激子的暖白光电致发光器件。

2 实 验

2.1 样品制备

粉末样品的制备:首先将四苯基氯化磷 $(C_6H_5)_4PCl$ (阿拉丁,98%)和三氯化铋 SbCl₃(阿拉丁,99.98%)按 2:1 的量比称取样品,溶于二甲基亚砜 DMSO(阿法埃莎,99.9%)溶液中;然后将装有 DMSO 溶液的 5 mL 小瓶置于盛有 10 mL 乙

醚(国药,分析纯)的 50 mL 烧杯中,将烧杯的开口塑封;通过乙醚的反溶剂作用,静置一周左右可析出大量白色沉淀,将产生的白色沉淀离心并置于 130 °C 的真空干燥箱内干燥过夜,所得粉末产物即为最终产物 $\text{TPP}_2\text{SbCl}_5$ 。

薄膜样品的制备:在充满氮气的手套箱中使用 DMSO 和 N,N-二甲基甲酰胺 DMF(阿法埃莎,99.9%)溶解上述获得的白色产物,然后将溶液旋涂在洁净的石英片上,将石英片置于 120 °C 的热台上退火,获得薄膜样品。

2.2 器件制备

将 ITO 玻璃基片依次使用洗涤剂 Decon 90(英国迪康)、丙酮(国药,分析纯)、超纯水、异丙醇(国药,分析纯)等超声清洗,氮气吹干并用等离子体清洗机处理后备用。

在空气氛围中,以 3 000 r/min 的转速旋涂空穴注入层聚 3,4-乙烯二氧噻吩/聚苯乙烯磺酸盐 PEDOT:PSS(西安宝莱特)于 ITO 玻璃基片上,110 °C 退火 10 min,然后将基片转移至氮气手套箱内,再次旋涂空穴传输层聚[双(4-苯基)(4-丁基苯基)胺]Poly-TPD(西安宝莱特, $M_n \geq 60\,000$)的氯苯(阿法埃莎,99.9%)溶液,120 °C 退火 10 min。然后在基片上旋涂含有 $\text{TPP}_2\text{SbCl}_5$ 的 DMSO 溶液,并经过 120 °C 退火 30 min 处理。将处理后的基片转移至真空蒸镀镀膜机中,在真空度降低至 5.33×10^{-4} Pa (4×10^{-6} torr)后,分别蒸镀电子传输层材料 1,3,5-三(1-苯基-1H-苯并咪唑-2-基)苯 TPBi(西安宝莱特,99.9%)、电子注入层 LiF(中诺新材,99.99%)和金属 Al(中诺新材,99.999%)电极,最后使用紫外固化胶(乐泰 3492)和玻璃盖板完成对器件的封装,用于下一步的器件测试。

2.3 表征手段

使用德国 Bruker D8 型 X 射线衍射仪测量粉末和薄膜的物相信息;利用爱丁堡稳态瞬态荧光光谱仪 FLS1000 测量样品的光谱数据;稳态光源选用的是欧司朗除臭氧的 450 W 氙灯,稳态激发光谱(Photoluminescence excitation,PLE)和发射光谱(Photoluminescence emission,PL)数据分别经过爱丁堡 FLS1000 内置的氙灯谱线参考文件和滨松 R928P 型光电倍增管(Photomultiplier tube,PMT)校正文件进行校正;瞬态光谱测试使用爱丁堡 375 nm 皮秒脉冲激光器作为光源,利用单光子计

数技术测量荧光衰减曲线。通过东方晨景 NCV30-2W-H 型液氮低温恒温器控制样品的测试温度。使用耐驰 STA449F3 同步热分析仪进行热重分析,使用台阶仪(美国 KLA Alpha-Step D-500)测试器件各功能层的厚度。利用 Thermo ESCALAB XI 光电子能谱仪测量紫外光电子能谱(Ultraviolet photoelectron spectrometer,UPS)。采用 Keithley 2400 电流-电压源表、硅光电探头和 PR670 光度计构成的测试系统测量电流(I)-电压(V)-亮度曲线和外量子效率(External quantum efficiency,EQE)。

3 结果与讨论

3.1 $\text{TPP}_2\text{SbCl}_5$ 的室温光致发光和结构性质分析

图 1(a)是粉末样品的发射光谱和激发光谱。激发光谱表明 $\text{TPP}_2\text{SbCl}_5$ 可以在 260 ~ 410 nm 左右的紫外区域内被有效激发,光谱在紫外区的强度分布较为平坦,没有明显的锐线激子特征峰出现,激发峰边在 370 nm 左右以后快速变陡,以上特征表明该物质具有基质晶格吸收特性。由于本实验中使用的激发光源为除臭氧型氙灯,光源在高于 260 nm 以上的紫外区域内强度较弱,因此无法探测该物质在真空紫外区的激发情况,相关性后期可以通过真空紫外光谱技术研究。另外,已有报道表明有机无机杂化卤化物的自陷态激子可以被 X 射线等高能射线有效激发^[27],因此,该类物质也可能有着良好的闪烁性能,相关性有待进一步研究。

发射光谱显示该物质的发射峰值在 700 nm 左右,为一宽带发射,可以将其归于自陷态激子的发射;发射光谱与激发光谱有着较大的斯托克斯位移,表明该物质的发光可以用强耦合模型的位型坐标图去解释。由于滨松 R928P 型 PMT 的探测范围限制,800 nm 以后的发射区域噪声过大,因此超过 800 nm 的光谱区域并未扫谱。图 1(a)中插图显示,该粉末在日光照射下为一白色物质,表明其在可见光区没有吸收;在 365 nm 的紫外灯激发下,该粉末发射出肉眼可见的明亮的橙红光,但这与实测发射光谱峰值位于 700 nm 是不一致的。该现象可以解释如下:由于该物质在 500 ~ 900 nm 左右均有非常强的宽带发射,但人眼对 680 nm 以上的深红光不敏感,所以人眼观测到该

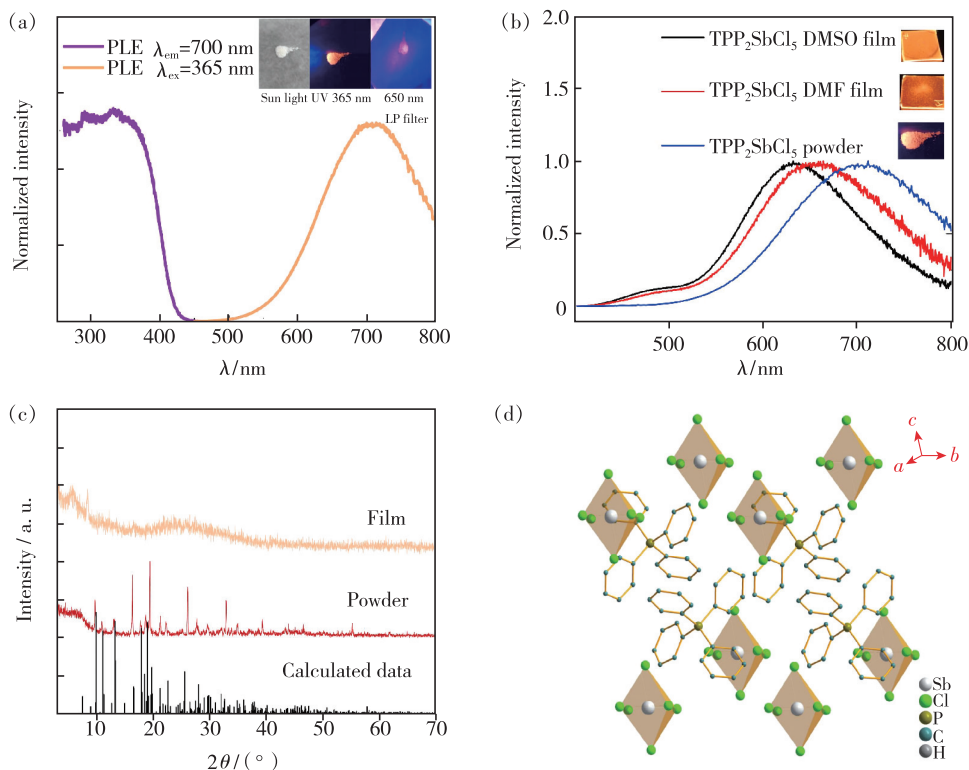


图 1 (a) TPP₂SbCl₅ 粉末的激发/发射光谱, 激发光谱的监测波长为 700 nm, 发射光谱的激发波长为 365 nm, 插图从左到右分别为粉末样品在日光下、在 365 nm 紫外灯激发下以及在 365 nm 紫外灯激发下通过 650 nm 长波通滤波片拍摄的照片; (b) TPP₂SbCl₅ 粉末和薄膜的发射光谱对比, 插图自上往下分别为在 365 nm 紫外灯激发下, 使用 DMSO、DMF 旋涂的 TPP₂SbCl₅ 薄膜, 以及 TPP₂SbCl₅ 粉末的荧光照片; (c) TPP₂SbCl₅ 粉末和薄膜的 XRD 图谱 (c) 和结构图 (d)。

Fig. 1 (a) Excitation and emission spectra of TPP₂SbCl₅, where the excitation wavelength of PL spectrum is 365 nm, and the monitoring wavelength of PLE spectrum is 700 nm, the inserts, from left to right, show the photographs of the powder sample under sun light, 365 nm UV excitation and 365 nm UV excitation with 650 nm long-pass filter, respectively. (b) PL spectra comparison of TPP₂SbCl₅ powder and films, the inserts, from top to bottom, show the photographs under 365 nm UV excitation of the TPP₂SbCl₅ films spin-coated by DMSO and DMF solution and the TPP₂SbCl₅ powder, respectively. (c) XRD data of TPP₂SbCl₅ powder and film. (d) Crystal structure of TPP₂SbCl₅.

物质的发光为橙红光。另外, 如图 1(a) 中插图所示, 通过透过 650 nm 的长波通滤波片观察, 我们可以确认该物质存在深红光区域的发射, 这也意味着该物质在植物生长补光领域有着潜在的应用^[28]。

如图 1(b) 所示, TPP₂SbCl₅ 的粉末 PL 谱与使用 DMSO、DMF 溶液旋涂的薄膜 PL 谱相比, 谱线有所不同。Ma 等在制备该样品时发现了类似的现象。他们认为, 由于金属卤化物自陷激子的荧光性质强烈依赖于软晶格的结构变化, 这种自陷激子荧光发射的差异是由不同的残留有机溶剂分子导致材料热力学稳定相的转变造成的。研究发现, 快速结晶的小颗粒薄膜样品为热力学不稳定相, 薄膜的荧光呈现黄色; 而缓慢结晶的大块样品是热力学稳

定相, 其荧光则红移至红色^[26,29]。图 1(b) 插图的薄膜样品图片显示, 使用 DMSO 旋涂而成的薄膜较为光滑, 表明晶体颗粒较小; 而用 DMF 旋涂而成的薄膜较为粗糙, 表明晶体颗粒较大。在 365 nm 紫外光激发下, DMSO 和 DMF 作为溶剂旋涂的 TPP₂SbCl₅ 薄膜发射峰值分别在 635 nm 和 660 nm 左右, 粉末的发射峰值在 705 nm 左右, 随着颗粒的增大, 光谱逐渐红移。因此, 我们的实验结果与他们的结论符合得很好。

如图 1(c) 所示, 粉末和薄膜的 XRD 衍射测试结果表明, 粉末的衍射图谱与已报道的 TPP₂SbCl₅ 结构计算所得的衍射数据相匹配。但是, 薄膜样品由于旋涂的厚度较薄 (台阶仪测得约 60 nm), 因此 X 射线衍射峰的强度较弱, 图谱

显示的仅为玻璃片的背景峰。图 1(d) 是 $\text{TPP}_2\text{SbCl}_5$ 的结构示意图。如图所示, 该物质属于三斜晶系的 $P1$ 空间群, 每个 SbCl_5^- 阴离子基团均被四苯基膦大阳离子分隔开, 形成具有较大空间位阻的零维结构。由于有机组分和无机组分的介电常数差异较大, 这样的结构可阻碍激子的有效扩散范围, 促进光生载流子自陷在 SbCl_5^- 阴离子基团周围, 增强自陷态激子的复合, 最终导致高效的激子发射。

3.2 $\text{TPP}_2\text{SbCl}_5$ 的变温光致发光分析

变温荧光性质的分析可以探究 $\text{TPP}_2\text{SbCl}_5$ 激发态的一些性质。图 2(a) 是 $\text{TPP}_2\text{SbCl}_5$ 粉末从 80 ~ 470 K 的变温荧光光谱。可以看到, 荧光强度在室温以下温区的变化不太明显, 但随着温度升高至高于室温的温区, 荧光强度呈现大幅度下

降的趋势, 这与有机分子在室温以上的分子振动增强有关。图 2(c) 的热重分析表明, 在 80 ~ 470 K 内, 样品的重量并没有明显的变化, 因此荧光强度的降低不是由于样品受热分解造成的。图 2(b) 是 $\text{TPP}_2\text{SbCl}_5$ 粉末的变温荧光寿命图谱。在 80 ~ 470 K 的测试温区内, 该样品的自陷激子态发光均呈现出单指数衰减, 并随着温度升高至室温左右, 寿命开始大幅降低。上述现象表明, 在这种零维限域结构的有机金属卤化物内, 自陷态激子复合发光衰减是一个单分子过程, 并且该过程受无辐射弛豫的影响较为明显^[30-32]。另外, 无论是在液氮温度或是 470 K 左右的高温下, 该物质的发光始终保持在时间较长的微秒量级 (5.741 ~ 0.289 μs), 说明该物质的发光源于自陷激子的三重态禁阻发射^[33]。

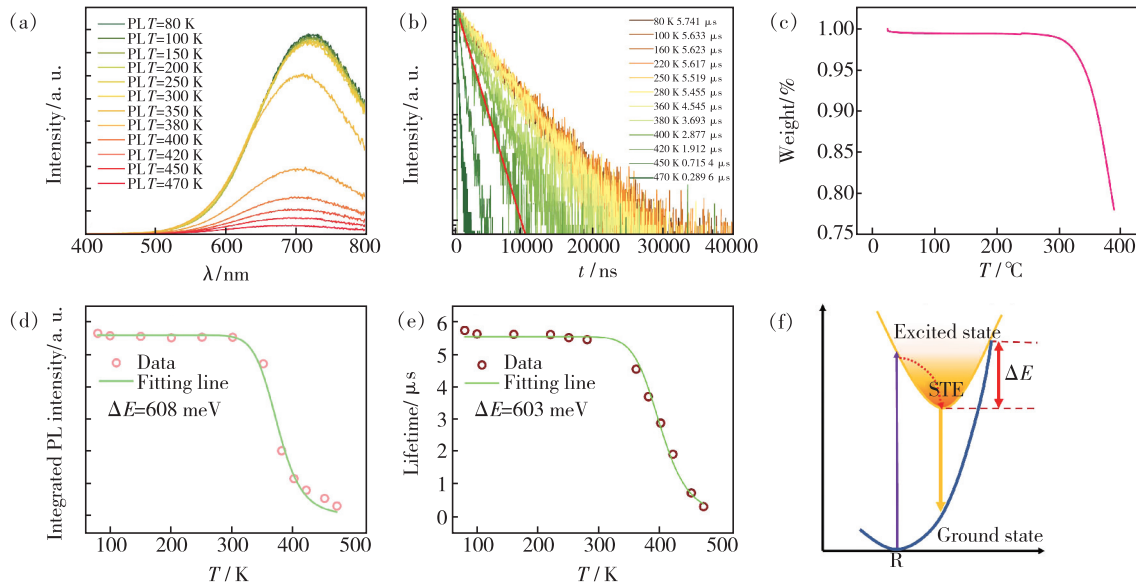


图 2 $\text{TPP}_2\text{SbCl}_5$ 粉末的变温荧光光谱(a) 和荧光衰减寿命(b); (c) $\text{TPP}_2\text{SbCl}_5$ 粉末的热重分析图; (d) ~ (e) 荧光积分强度和荧光衰减寿命随着温度变化的计算结果和拟合曲线; (f) 强耦合作用下的 STE 发光位型坐标模型图。

Fig. 2 Temperature dependent PL spectra(a) and decay curves of $\text{TPP}_2\text{SbCl}_5$ powder. (c) TG curve of the $\text{TPP}_2\text{SbCl}_5$ powder. (d) - (e) Integrated intensity of PL and lifetime values as a function of temperature, respectively. (f) Configuration coordinate diagram of STE luminescence under strong-coupling regime.

通过以上荧光光谱和衰减寿命的分析, 我们认为该物质的发光特征符合黄昆用于解释 F 色心发光行为的高温强耦合无辐射跃迁理论^[34], 可用如图 2(f) 所示的位型-坐标模型去解释。根据该理论的推导结果, 不同温度下的荧光积分强度 $I(T)$ 和荧光衰减寿命 $\tau(T)$ 随着温度 T 的变化符合如下公式^[35]:

$$I(T) = \frac{I_0}{1 + A \exp(-\Delta E/kT)}, \quad (1)$$

$$\tau(T) = \frac{\tau_r}{1 + (\tau_r/\tau_{nr}) \exp(-\Delta E/kT)}, \quad (2)$$

其中 I_0 是绝对零度时的发光强度积分, A 是前因子, τ_r 是辐射跃迁寿命, τ_{nr} 是非辐射跃迁寿命, ΔE 是热激活能, k 是玻尔兹曼常数。图 2(d)、(e) 是分别对 $I(T)$ 和 $\tau(T)$ 随着 T 的变化拟合获得的结果。拟合获得的 ΔE 值分别为 608 meV 和 603 meV, 两种拟合方式获得的 ΔE 误差值较小, 表明实验与理论符合得非常好。与室温相对应的热能

(~ 26 meV) 相比, 600 meV 左右的热激活能较大, 因此这是零维 $\text{TPP}_2\text{SbCl}_5$ 的自陷态激子在室温下没有热解离并能保持接近 100% 荧光量子效率的原因之一^[26]。

3.3 电致发光器件的构筑和发光分析

通过 UPS 测试和吸收光谱计算, 我们确定了如图 3(c) 所示的器件结构图, 并经过逐层和多次的正交参数调控和优化, 制备出以 $\text{TPP}_2\text{SbCl}_5$ 为发光层的电致发光 EL 器件, 器件参数为 ITO/PEDOT:PSS(40 nm)/Poly-TPD(30 nm)/ $\text{TPP}_2\text{SbCl}_5$ (60 nm)/TPBi(50 nm)/LiF(1.5 nm)/Al(100 nm)。图 3(a) 是该器件的 I - V - L 曲线, 从图中可以看出器件的启亮电压为 3.2 V, 在 6 V 电压下, 器件亮度达到 126 cd/m^2 。图 3(b) 展示了该器件外量子效率 EQE 与器件电流密度的函数曲线。数据结果表明, 器件的最高 EQE 为 0.39% 。图 3(d) 为 Poly-TPD/ $\text{TPP}_2\text{SbCl}_5$ 薄膜的归

一化 PL 光谱及器件 EL 的对比, 可以看出器件的蓝光发射来源于空穴传输层的 Poly-TPD 发光, 橙光来源于 $\text{TPP}_2\text{SbCl}_5$ 的自陷态激子发光。但是, $\text{TPP}_2\text{SbCl}_5$ 的 EL 光谱与 PL 光谱相比在高能区和低能区均变窄。我们经分析认为, 影响峰型窄化的因素如下: (1) 首先, 从能级的角度来看, 无论是光致发光还是电致发光, Kasha 规则确保光子必须在最低激发态下发射, 自陷态激子发生 $T_2 \rightarrow S_0$ 辐射复合造成高能区一侧谱线变宽的可能性很小; (2) 振动辅助的辐射跃迁 (Vibration assisted radiative transition) 几率降低可以导致谱线窄化。在 PL 过程和 EL 过程中, 一些在 PL 过程中允许的振动辅助跃迁在 EL 过程中很可能是禁阻的, 载流子在 STE T_1 和 S_0 的振动能级上复合的几率存在差异; 在偏压作用下, 分子的刚性增强也可能会导致振动减弱, 导致 STE EL 光谱窄化。

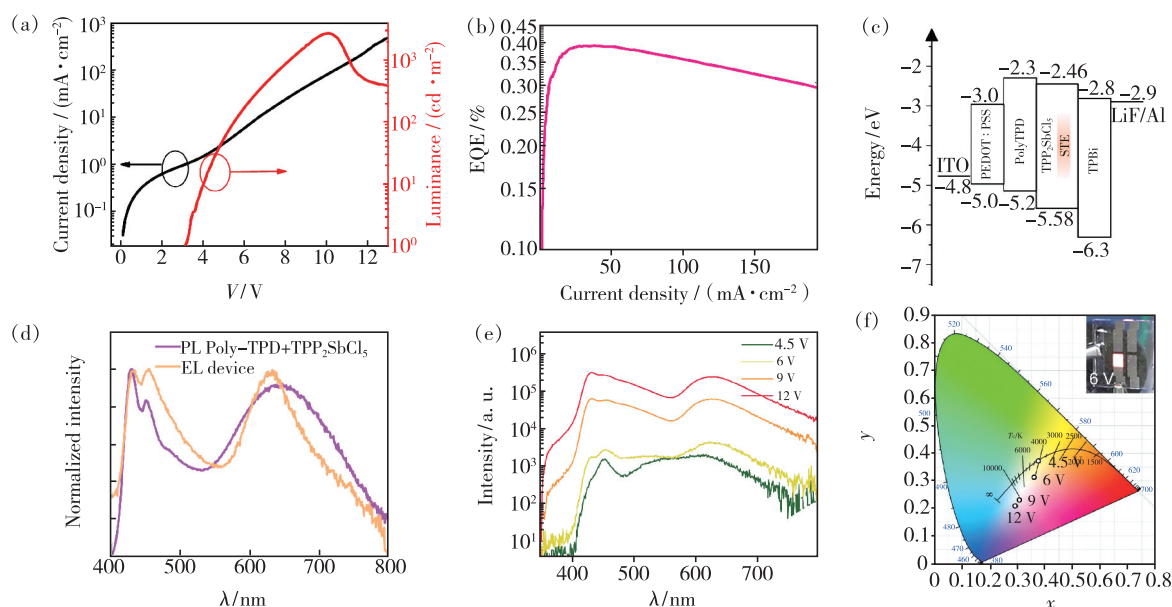


图 3 (a) 器件的 I - V - L 曲线; (b) 器件的 EQE 与电流密度函数曲线; (c) 器件的能级结构图; (d) Poly-TPD/ $\text{TPP}_2\text{SbCl}_5$ 薄膜 PL 谱及器件 EL 谱比较; (e) 不同电压下的器件 EL 谱; (f) 不同电压下的 CIE 坐标, 插图为器件在 6 V 电压下的照片。

Fig. 3 (a) I - V - L curves of the prepared device. (b) EQE data of the device as a function of the current density. (c) Energy level structure of the device. (d) Comparison of the PL spectrum of the Poly-TPD/ $\text{TPP}_2\text{SbCl}_5$ film and the device EL spectrum. (e) EL spectra of the device at different applied bias. (f) CIE coordination at different applied voltages, the insert is the photograph of the device operated at 6 V.

不同电压下的器件 EL 谱 (图 3(e)) 表明, 随着电压的增大, 蓝光部分逐渐增强, 器件运行的视频请见本文的补充文件。图 3(f) 的 Commission Internationale de L'Eclairage (CIE) 1931 图更加明显地显示了不同电压下色坐标的变化。从图

3(c) 的器件结构能级图中可以看出, 该器件空穴传输层最低占据轨道 (Lowest unoccupied molecular orbital, LUMO) 能级与发光层 LUMO 能级差较小 (0.16 eV), 无法有效阻挡电子, 而电子传输层最高占据轨道 (Highest occupied molecular orbital,

HOMO)能级和发光层 HOMO 能级的能级差较大 (0.72 eV),阻挡空穴效果较好。因此,器件在工作过程中电子与空穴并未达到注入平衡。随着电压增大,更多的电子到达空穴传输层 Poly-TPD 处,导致 Poly-TPD 蓝光增强^[36]。另外,如图 3(f)插图所示,器件在 6 V 正置偏压下可发出明亮的暖白光,色坐标为 (0.36, 0.31),表明该器件在无铅金属卤化物白光照明上有着潜在的应用。图 4 为器件在较低电流密度 20 mA/cm² 下亮度随时间变化的老化测试。其在初始亮度 110 cd/cm² 下的 T_{90} 为 5 min,器件的稳定性有待进一步改善。

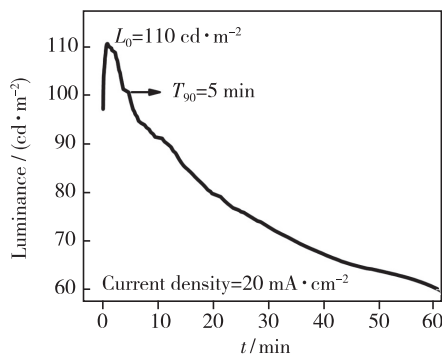


图 4 器件在 20 mA/cm² 电流密度下亮度随时间的变化
Fig. 4 The luminance of the device as a function of time under a constant driving current density of 20 mA/cm²

4 结论与展望

本文成功制备了 TPP₂SbCl₅ 发光材料和器件,并对其光致发光和电致发光性能进行了研究。结果表明,在紫外光激发下,TPP₂SbCl₅ 可以发出明亮的橙红光,这种橙红光源于零维限域作用下

的自陷态激子三重态发光;变温 PL 和衰减寿命研究表明该物质具有 600 meV 左右的热激活能,抗热猝灭性能较强。通过优化器件结构,引入 Poly-TPD 作为空穴传输层,获得了在 6 V 偏压下 126 cd/m² 的暖白光电致发光器件,但是由于 TPP₂SbCl₅ 的成膜性能一般,器件的效率和寿命有待进一步改善。

在后续有关无铅镱基 STE 电致发光的研究中仍需关注如下几点:(1)STE 电致发光无铅材料的溶液法薄膜制备工艺有待进一步优化,双源共蒸发薄膜制备工艺有待研究;(2)STE 发光的斯托克斯位移较大,在电场作用下热损耗不可避免,对器件的寿命影响较大,因此需要降低 STE 的斯托克斯位移;(3)STE 结构上类似 F 色心,是一种激发态下的暂态局域化激子,存在饱和效应,因此需要调控晶体结构来提高自陷激子态密度,以提高单位电流密度下的复合效率;(4)一般 STE 的发光为三重态磷光,衰减寿命较长,对器件的正常工作是不利因素,因此,通过降低 STE S₁ 和 T₁ 能级的能级差,引入热激活延迟荧光机制 (Thermally activated delayed fluorescence, TADF),是有效提高 STE 电致发光的可能途径。

本工作是对有机无机杂化零维无铅金属卤化物的自陷态激子发光用于发光二极管的一次有益尝试,有望进一步推动溶液法加工金属卤化合物电致发光器件的无铅化进程。

本文专家审稿意见、作者回复信及补充文件的下载地址: <http://cjl.lightpublishing.cn/thesisDetails#10.37188/CJL.20210318>.

参 考 文 献:

- [1] DOU L T, WONG A B, YU Y, *et al.* Atomically thin two-dimensional organic-inorganic hybrid perovskites [J]. *Science*, 2015, 349(6255): 1518-1521.
- [2] TSAI H, NIE W Y, BLANCON J C, *et al.* High-efficiency two-dimensional Ruddlesden-Popper perovskite solar cells [J]. *Nature*, 2016, 536(7616): 312-316.
- [3] WANG N N, CHENG L, GE R, *et al.* Perovskite light-emitting diodes based on solution-processed self-organized multiple quantum wells [J]. *Nat. Photonics*, 2016, 10(11): 699-704.
- [4] 王娜娜, 司俊杰, 金一政, 等. 可溶液加工的有机-无机杂化钙钛矿: 超越光伏应用的“梦幻”材料 [J]. *化学学报*, 2015, 73(3): 171-178.
WANG N N, SI J J, JIN Y Z, *et al.* Solution-processed organic-inorganic hybrid perovskites: a class of dream materials beyond photovoltaic applications [J]. *Acta Chim. Sinica*, 2015, 73(3): 171-178. (in Chinese)
- [5] 姚鑫, 丁艳丽, 张晓丹, 等. 钙钛矿太阳能电池综述 [J]. *物理学报*, 2015, 64(3): 038805-1-8.

- YAO X, DING Y L, ZHANG X D, *et al.* A review of the perovskite solar cells [J]. *Acta Phys. Sinica*, 2015, 64(3): 038805-1-8. (in Chinese)
- [6] LI Y, SHI Z F, LIANG W Q, *et al.* Highly stable and spectrum-selective ultraviolet photodetectors based on lead-free copper-based perovskites [J]. *Mater. Horiz.*, 2020, 7(2): 530-540.
- [7] ZHANG M Y, ZHU J S, YANG B, *et al.* Oriented-structured CsCu₂I₃ film by close-space sublimation and nanoscale seed screening for high-resolution X-ray imaging [J]. *Nano Lett.*, 2021, 21(3): 1392-1399.
- [8] LI P W, LIU X L, ZHANG Y Q, *et al.* Low-dimensional dion-jacobson-phase lead-free perovskites for high-performance photovoltaics with improved stability [J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2020, 59(17): 6909-6914.
- [9] YUAN F L, ZHENG X P, JOHNSTON A, *et al.* Color-pure red light-emitting diodes based on two-dimensional lead-free perovskites [J]. *Sci. Adv.*, 2020, 6(42): eabb0253-1-9.
- [10] LI M Z, XIA Z G. Recent progress of zero-dimensional luminescent metal halides [J]. *Chem. Soc. Rev.*, 2021, 50(4): 2626-2662.
- [11] 苏彬彬, 夏志国. 新兴零维金属卤化物的光致发光与应用研究进展 [J]. *发光学报*, 2021, 42(6): 733-754.
- SU B B, XIA Z G. Research progresses of photoluminescence and application for emerging zero-dimensional metal halides luminescence materials [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2021, 42(6): 733-754. (in Chinese)
- [12] SMITH M D, KARUNADASA H I. White-light emission from layered halide perovskites [J]. *Acc. Chem. Res.*, 2018, 51(3): 619-627.
- [13] LI Z Y, LI Y, LIANG P, *et al.* Dual-band luminescent lead-free antimony chloride halides with near-unity photoluminescence quantum efficiency [J]. *Chem. Mater.*, 2019, 31(22): 9363-9371.
- [14] ZHOU C K, XU L J, LEE S, *et al.* Recent advances in luminescent zero-dimensional organic metal halide hybrids [J]. *Adv. Opt. Mater.*, 2020, 9(18): 2001766.
- [15] 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]. *Nat. Photonics*, 2021, 15(3): 238-244.
- [16] XIANG H Y, CHEN J W, WANG R, *et al.* Perspective on single-emissive-layer white-LED based on perovskites [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2021, 119(8): 080502.
- [17] XIANG H Y, WANG R, CHEN J W, *et al.* Research progress of full electroluminescent white light-emitting diodes based on a single emissive layer [J]. *Light Sci. Appl.*, 2021, 10(1): 206-1-16.
- [18] LUO J J, WANG X M, LI S R, *et al.* Efficient and stable emission of warm-white light from lead-free halide double perovskites [J]. *Nature*, 2018, 563(7732): 541-545.
- [19] WANG L T, SHI Z F, MA Z Z, *et al.* Colloidal synthesis of ternary copper halide nanocrystals for high-efficiency deep-blue light-emitting diodes with a half-lifetime above 100 h [J]. *Nano Lett.*, 2020, 20(5): 3568-3576.
- [20] JUN T, SIM K, IIMURA S, *et al.* Lead-free highly efficient blue-emitting Cs₃Cu₂I₅ with 0D electronic structure [J]. *Adv. Mater.*, 2018, 30(43): 1804547-1-6.
- [21] 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): 1421-1-7.
- [22] JIANG X G, SI J J, LIU Z G, *et al.* Solvent engineering for Cs₃Cu₂I₅ based light-emitting diodes [C]. *Proceedings of SPIE* 11606, *ICOSM 2020: Optoelectronic Science and Materials, Hefei*, 2020: 116061A.
- [23] CAI P Q, WANG X F, SEO H J, *et al.* Bluish-white-light-emitting diodes based on two-dimensional lead halide perovskite (C₆H₅C₂H₄NH₃)₂PbCl₂Br₂ [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2018, 112(15): 153901-1-5.
- [24] 韩春苗, 许辉. 磷基电致发光材料及器件的研究进展 [J]. *科学通报*, 2019, 64(7): 663-681.
- HAN C M, XU H. Recent progress of phosphine electroluminescent materials and devices [J]. *Chin. Sci. Bull.*, 2019, 64(7): 663-681. (in Chinese)
- [25] XU L J, SUN C Z, XIAO H, *et al.* Green-light-emitting diodes based on tetrabromide manganese(II) complex through solution process [J]. *Adv. Mater.*, 2017, 29(10): 1605739-1-5.
- [26] ZHOU C K, WORKU M, NEU J, *et al.* Facile preparation of light emitting organic metal halide crystals with near-unity quantum efficiency [J]. *Chem. Mater.*, 2018, 30(7): 2374-2378.
- [27] MORAD V, SHYNKARENKO Y, YAKUNIN S, *et al.* Disphenoidal zero-dimensional lead, tin, and germanium halides:

- highly emissive singlet and triplet self-trapped excitons and X-ray scintillation [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2019, 141(25): 9764-9768.
- [28] ZHOU Z W, ZHENG J M, SHI R, *et al.* *Ab initio* site occupancy and far-red emission of Mn^{4+} in cubic-phase $La(MgTi)_{1/2}O_3$ for plant cultivation [J]. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2017, 9(7): 6177-6185.
- [29] WANG Z P, XIE D L, ZHANG F, *et al.* Controlling information duration on rewritable luminescent paper based on hybrid antimony (III) chloride/small-molecule absorbates [J]. *Sci. Adv.*, 2020, 6(48): eabc2181-1-9.
- [30] 许少鸿. 固体发光 [M]. 北京: 清华大学出版社, 2011.
XU S H. *Luminescence of Solids* [M]. Beijing: Tsinghua University Press, 2011. (in Chinese)
- [31] WILLIAMS R T, SONG K S. The self-trapped exciton [J]. *J. Phys. Chem. Solids*, 1990, 51(7): 679-716.
- [32] 黄桂芹, 刘楣, 陈凌孚. $KMgF_3$ 晶体的色心和自陷态激子研究 [J]. *物理学报*, 2005, 54(4): 1702-1706.
HUANG G Q, LIU M, CHEN L F. The colour centers and self-trapped exciton in $KMgF_3$ [J]. *Acta Phys. Sinica*, 2005, 54(4): 1702-1706. (in Chinese)
- [33] POOLEY D, RUNCIMAN W A. Recombination luminescence in alkali halides [J]. *J. Phys. C Solid State Phys.*, 1970, 3(8): 1815-1824.
- [34] 黄昆. 晶格弛豫和多声子跃迁理论 [J]. *物理学进展*, 1981, 1(1): 31-85.
HUANG K. Lattice relaxation and theory of multiphonon transitions [J]. *Prog. Phys.*, 1981, 1(1): 31-85. (in Chinese)
- [35] HENDERSON B, IMBUSCH G F. *Optical Spectroscopy of Inorganic Solids* [M]. Oxford: Oxford University Press, 2006.
- [36] 刘祖刚, 陆慧庆, 赵伟明, 等. 有机薄膜电致发光器件载流子注入和传输性质的研究 [J]. *发光学报*, 1997, 18(1): 59-64.
LIU Z G, LU H Q, ZHAO W M, *et al.* Study on the injection and transportation of carrier in organic thin film electroluminescent device [J]. *Chin. J. Lumin.*, 1997, 18(1): 59-64. (in Chinese)



蔡培庆 (1991 -), 男, 江苏盐城人, 博士, 讲师, 2018 年于韩国釜庆大学获得博士学位, 主要从事过渡金属发光材料与金属卤化物发光器件的研究。

E-mail: pqcai@cjlu.edu.cn



刘祖刚 (1961 -), 男, 湖北孝感人, 博士, 教授, 1992 年于厦门大学获得博士学位, 主要从事印刷 OLED、QLED、CIGS 太阳能电池等印刷光电子学的研究。

E-mail: zgliu78@cjlu.edu.cn



王祥夫 (1979 -), 男, 山东邹城人, 博士, 副教授, 2012 年于南京航空航天大学获得博士学位, 主要从事稀土掺杂发光玻璃和柔性电子传感器件的研究。

E-mail: xfwang@njupt.edu.cn