

文章编号: 1000-7032(2022)08-1244-12

基于氟代苯乙胺有机阳离子的准二维钙钛矿发光二极管

叶子青, 张灯亮, 段兴兴, 余不凡, 邢朝晖, 陈江山*

(华南理工大学 发光材料与器件国家重点实验室, 广东 广州 510641)

摘要: 近年来, 钙钛矿发光二极管(PeLEDs)发展非常迅速, 其性能得到了大幅提升, 而构筑具有量子阱结构的准二维钙钛矿是开发高性能PeLEDs的有效方法之一。大尺寸有机阳离子是构成准二维钙钛矿的关键组分, 对调节准二维钙钛矿的薄膜结构和光电性质具有重要作用。本文通过在铯铅卤化物(CsPbX_3)钙钛矿中引入两种单氟取代的溴化苯乙胺(*o*-FPEABr(邻位取代)和*p*-FPEABr(对位取代)), 采用无反溶剂的一步法制备了准二维钙钛矿薄膜和发光器件, 研究了它们对准二维钙钛矿成相分布和器件性能的影响。研究发现, *p*-FPEABr使准二维钙钛矿形成了大量的低维相, 特别是具有强激子-声子耦合的二维相, 而高维相含量较少。相反地, *o*-FPEABr能够有效地抑制低维相, 并促进高维相的形成, 有利于降低非辐射复合和提高辐射复合。形成能计算结果显示, 基于*p*-FPEABr的低维相比基于*o*-FPEABr的低维相具有更好的热力学稳定性, 导致了准二维钙钛矿中成相分布的差异, 表明改变氟原子的取代位置能够调控准二维钙钛矿的结晶动力学过程, 进而影响器件的发光性能。基于*o*-FPEABr, 我们制备出高效的绿光和蓝光PeLEDs。其中绿光器件的最大外量子效率(EQE)达到了10.27%, 发光峰位于521 nm; 而蓝光器件的最大EQE也达到了8.88%, 发光峰位于488 nm。

关键词: 准二维钙钛矿; 有机阳离子; 氟代苯乙胺; 发光二极管

中图分类号: TN312.8

文献标识码: A

DOI: 10.37188/CJL.20220194

Quasi-2D Perovskite Light-emitting Diodes with Fluorophenethylammonium as Organic Cations

YE Zi-qing, ZHANG Deng-liang, DUAN Xing-xing, YU Bu-fan, XING Zhao-hui, CHEN Jiang-shan*

(State Key Laboratory of Luminescent Materials and Devices, South China University of Technology, Guangzhou 510641, China)

* Corresponding Author, E-mail: msjschen@scut.edu.cn

Abstract: During the past few years, the performance of perovskite light-emitting diodes (PeLEDs) has been greatly improved. Constructing quasi-2D perovskites with quantum wells is an effective approach to develop high performance PeLEDs. And the organic cations with large size are crucial to quasi-2D perovskites, which play an important role in regulating the film structures and optoelectronic properties of quasi-2D perovskites. Here we incorporated 2-fluorophenethylammonium bromide (*ortho*-substituted *o*-FPEABr) and 4-fluorophenethylammonium bromide (*para*-substituted *p*-FPEABr) into cesium lead halides to prepare quasi-2D perovskite films by one-step method without anti-solvent for PeLEDs, and studied the effect of the fluorine substituted organic cations on the phase distribution and device performance. It was found that *p*-FPEABr allowed the quasi-2D perovskites to form abundant low-*n* phases, especially the 2D phases ($n=1$) with strong exciton-phonon coupling, and a few high-*n* phases. On the contrary, the incorporation of *o*-FPEABr suppressed the formation of low-*n* phases and promoted the formation of high-*n* phases, which is conducive to reduce

收稿日期: 2022-05-11; 修订日期: 2022-05-30

基金项目: 国家自然科学基金(U2001219, 51973064); 广东省基础与应用基础研究基金(2019A1515012142); 武汉光电国家研究中心开放基金(2021WNLOKF014)资助项目

Supported by National Natural Science Foundation of China(U2001219, 51973064); Guangdong Basic and Applied Basic Research Foundation(2019A1515012142); Open Project Program of Wuhan National Laboratory for Optoelectronics(2021WNLOKF014)

non-radiative recombination and improve radiative recombination. The determined formation energies indicated that the low-*n* phases based on *p*-FPEABr show higher thermodynamic stability than those based on *o*-FPEABr, leading to the difference of phase distribution in the quasi-2D perovskite films. This demonstrated that changing the fluorine substituted position in organic cations can regulate the crystallization kinetic of quasi-2D perovskites, and then affect the device performance. Based on *o*-FPEABr, efficient green and blue PeLEDs were fabricated, a green device with emission peak at 521 nm achieved the maximum external quantum efficiency (EQE) of 10.27%, and a blue device with emission peak at 488 nm showed the maximum EQE of 8.88%.

Key words: quasi-2D perovskites; organic cations; fluorine substituted phenylethylamine; light-emitting diodes

1 引 言

金属卤化物钙钛矿由于具有高荧光量子产率、可调的光学带隙和窄发光光谱等优异特性,在发光研究领域受到了极大关注^[1-10]。特别是钙钛矿发光二极管(PeLEDs),其性能最近几年不断突破,已经成为发光领域的一大研究热点,展现出了良好的发展潜力^[11-17]。

三维铅卤钙钛矿一般具有较低的激子束缚能,不利于辐射复合,导致发光效率较低^[18]。引入大尺寸离子基团可以限制钙钛矿的晶体生长,诱导形成具有多相结构的准二维钙钛矿^[18-20]。在准二维钙钛矿中,合理的相分布可以形成有效的多量子阱,促进激子能量从低维相向高维相快速转移,有利于提升发光效率;而不合理的相分布则会造成能量转移不充分,导致能量损耗。而且具有多相结构的准二维钙钛矿拥有大量的晶界和表面,容易产生缺陷,导致缺陷辅助复合的发生。此外,准二维钙钛矿中的二维结构在室温下具有很强的激子-声子耦合作用,不利于能量转移和辐射复合。因此,要想制备高性能的准二维钙钛矿发光器件,需要精确地调控准二维钙钛矿薄膜中的相分布,并有效地钝化缺陷,通常采用的手段是在组分调节的基础上使用反溶剂处理和引入添加剂或钝化剂等^[21-23]。但反溶剂处理需要精确控制反溶剂的用量和滴加时间,操作比较困难且重复性较差,而引入添加剂或钝化剂将使得准二维钙钛矿的组分变得复杂,这些都不利于PeLEDs的低成本和规模化制备。

苯乙胺阳离子(PEA⁺)是目前十分常用的大尺寸有机离子,不但可以诱导形成低维钙钛矿,而且可以钝化钙钛矿^[24]。自从2016年PEA⁺被用于

PeLEDs并成功实现室温电致发光以来^[25-26],已经有许多课题组使用PEA⁺来制备准二维钙钛矿及其发光器件。而对于PEA⁺进行合理的改性,可以丰富和改善其性质,进一步提高器件的性能^[27]。目前对PEA⁺的改性主要在苯环单元上,文献已经报道了一些PEA⁺的同系物和衍生物,如苄胺离子(BA⁺)、4-三氟甲基苯乙胺离子(CF₃PEA⁺)和苯基二乙胺离子(PDEA⁺)等^[28-29]。而苯环上的单氟取代是对PEA⁺的最小扰动之一,不会显著改变有机离子的尺寸或增加额外的光电功能^[30]。但氟原子为强吸电子基,会改变有机阳离子的电子云密度和偶极矩,导致钙钛矿性能改变。缺电子的氟原子与相邻离子的苯环之间具有强烈的层间静电吸引力,再加上偶极相互作用,有助于晶体结构对齐,提高钙钛矿的结晶度^[31]。氟在苯环上的取代位置不同,也会带来较大的差异^[30,32-33]。目前,研究氟取代有机阳离子在钙钛矿太阳能电池中的应用较多,且体系不同规律也不相同,而在钙钛矿发光器件中的研究并不多见。

本文将2-氟苯乙基溴化胺(*o*-FPEABr)和4-氟苯乙基溴化胺(*p*-FPEABr)引入到全无机钙钛矿CsPbX₃中,采用无反溶剂的一步法制备了无添加剂和钝化剂的准二维钙钛矿发光层,通过分析钙钛矿薄膜的光电性能、相结构分布和载流子动力学,研究了*o*-FPEABr和*p*-FPEABr对准二维PeLED器件性能的影响。研究发现,*p*-FPEABr会使准二维钙钛矿形成大量的低维相和较少的高维相,其器件表现出较差的发光性能;而*o*-FPEABr能够抑制低维相而促进高维相生长,其器件表现出较高的发光效率。基于*o*-FPEABr的绿光PeLED获得了10.27%的发光效率,发光峰位于521 nm;而蓝光器件也实现了8.88%的发光效率,发光峰

位于 488 nm。

2 实 验

2.1 原料与试剂

2-氟苯乙基溴化胺(*o*-FPEABr)、4-氟苯乙基溴化胺(*p*-FPEABr)、聚[双(4-苯基)(2,4,6-三甲苯基)胺](PTAA)从西安宝莱特光电科技有限公司购买,*o*-FPEABr和*p*-FPEABr的分子结构如图1(a)、(b)所示。聚乙烯吡唑(PVK)、溴化铅(PbBr₂)、溴化铯(CsBr)、氯化铯(CsCl)、二甲基亚砜(DMSO,无水)、乙醇(无水)和氯苯(无水)从Sigma-Aldrich公司购买。四水乙酸镍和乙醇胺从ACROS ORGANICS购买。1,3,5-三(1-苯基-1H-苯并咪唑-2-基)苯(TPBi)和氟化锂(LiF)从吉林奥来德光电材料股份有限公司购买。所有材料均为购买后直接使用。

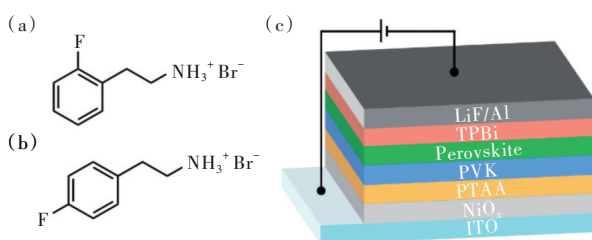


图1 *o*-FPEABr(a)和*p*-FPEABr(b)的结构式;(c)钙钛矿发光二极管器件结构示意图。

Fig.1 Structural formulas of *o*-FPEABr(a) and *p*-FPEABr(b). (c) Device configuration diagram of our PeLEDs.

2.2 样品制备

氧化镍前驱液配制:称取0.4977g的四水乙酸镍,在空气加入10 mL乙醇,并在热台上70 °C搅拌溶解;溶液变澄清后,加入0.12 mL的乙醇胺,继续搅拌1 h;然后用0.22 μm孔径的滤头过滤。

钙钛矿前驱液配制:在手套箱中称取*o*-FPEABr和*p*-FPEABr,用DMSO配制成浓度为1.2 mol·L⁻¹的溶液;同样称取PbBr₂,用DMSO配制成浓度为0.75 mol·L⁻¹的溶液。称取CsBr和CsCl于玻璃瓶,与其他溶液按组分要求进行混合得到钙钛矿前驱体溶液,在45 °C下搅拌过夜,然后用0.22 μm孔径的滤头过滤。

发光器件制备:本文PeLEDs所用的器件结构如图1(c)所示,其中ITO为透明阳极,NiO_x为空穴注入层,PTAA/PVK为空穴传输层,TPBi为电子传输层,LiF为电子注入层,Al为金属阴极。先将图

案化的ITO在洗液中超声清洗90 min,随后用去离子水反复冲洗,氮气吹干后120 °C干燥30 min,冷却至室温后用紫外臭氧处理5 min。然后在空气中旋涂NiO_x前驱液,旋转转速为4 000 r/min,持续30 s,并在空气中350 °C退火1 h。将ITO/NiO_x自然冷却至室温后转移到手套箱中,先旋涂8 mg·mL⁻¹的PTAA氯苯溶液,170 °C退火30 min,冷却后再用氯苯旋涂得到PTAA超薄层。接下来旋涂8 mg·mL⁻¹的PVK氯苯溶液,同样170 °C退火30 min,旋涂参数与氧化镍层相同。然后旋涂钙钛矿前驱液,绿光钙钛矿旋涂转速为4 000 r/min,蓝光钙钛矿为2 500 r/min,持续120 s,在设定温度下退火10 min后冷却至室温。将样品转移到真空蒸镀设备中,在1×10⁻⁴ Pa下依次沉积TPBi(40 nm)、LiF(1 nm)和Al电极(100 nm)。器件的发光面积为0.08 cm²。

2.3 样品表征

发光器件的电流密度-电压-亮度(*J-V-L*)曲线由可编程的数字源表Keithley 2400和亮度计Konica Minolta LS-110测量得到,而EL光谱用微型光纤光谱仪Ocean Optics USB2000+采集,发光效率根据*J-V-L*和EL光谱计算得到。稳态吸收光谱用分光光度计SHIMADZU UV-3600测量,PL和TRPL用荧光光谱仪Edinburgh FLS980测量,TA用超快瞬态吸收光谱仪Light Conversion HARPIA-TA测量和分析,XRD用X射线衍射仪Rigaku Smartlab SE测量。二维钙钛矿的形成能由中国厦门大学邢贵川教授课题组计算。

3 结果与讨论

3.1 *o*-FPEABr和*p*-FPEABr含量对绿光器件的影响

全无机CsPbBr₃是一种常用的绿光钙钛矿体系,具有较好的热稳定性,但纯三维CsPbBr₃的成膜性并不理想,特别是在不采用反溶剂的情况下较难形成高质量和高覆盖率的薄膜^[34]。在CsPbBr₃中添加有机阳离子不但能够改善成膜性,还能够调控维度结构。我们将*o*-FPEABr和*p*-FPEABr引入CsPbBr₃构建了准二维钙钛矿,并以它们作为发光层制备了结构如图1(c)所示的发光器件。

首先研究了*o*-FPEABr和*p*-FPEABr在CsPbBr₃中的添加量对器件性能的影响。为方便起见,我们将这两种大阳离子合称为*x*-FPEABr,钙钛矿发光层的前驱液组分的量比为*x*-FPEABr:CsBr:

$\text{PbBr}_2 = x:1:1$, 其中 x 从 0% 变化到 100%, 固定 Pb-Br_2 的浓度为 $0.3 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 钙钛矿层的退火温度为 110°C 。制备的 PeLEDs 的电流密度-电压-亮度 (J - V - L) 特性、外量子效率-亮度 (EQE- L) 特性和电致发光 (EL) 光谱如图 2 所示, 主要性能参数总结在表 1 中。在不添加有机阳离子时, 纯 CsPbBr_3 表现出极差的器件性能, 最大 EQE 仅为 0.03%。随着 o -FPEABr 的加入, 器件性能显著提高, 当 o -FPEABr 含量为 80% 时, 器件的最大 EQE 达到了 9.65%, 但是器件的亮度较低, 最大亮度只有 $1276 \text{ cd} \cdot \text{m}^{-2}$ 。虽然 p -FPEABr 的加入也能够提高器件性能, 但是器件效率仍然很低, 最大 EQE 仅为 1.34%,

说明在这种准二维钙钛矿体系中, 非辐射复合依然十分严重。从以上发光器件的研究可以看出, 不同氟取代位置的 o -FPEABr 和 p -FPEABr 对准二维钙钛矿的影响存在显著的差异性。二者的加入可以不同程度地提高发光器件的性能, 但是它们的添加量有一个适度范围。当添加量过大时, 器件亮度会显著下降, 原因可能是过多的有机大阳离子会使钙钛矿层的导电性降低, 发光层中载流子浓度过低将不利于复合发光。基于 p -FPEABr 的器件表现出较差的性能, 而基于 o -FPEABr 的器件可以实现较高的发光效率, 但是在亮度方面并不尽如人意。因此我们将对两种器件做进一步的优化。

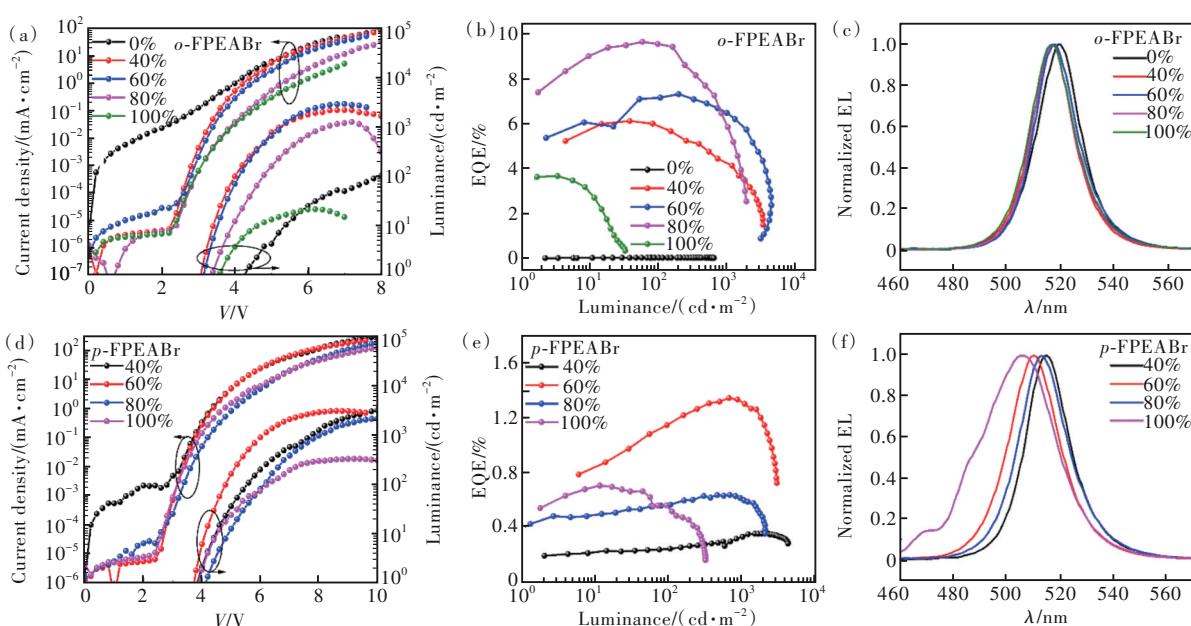


图 2 不同 o -FPEABr 含量时绿光器件的 J - V - L 曲线 (a)、EQE- L 曲线 (b) 和 EL 光谱 (c); 不同 p -FPEABr 含量时绿光器件的 J - V - L 曲线 (d)、EQE- L 曲线 (e) 和 EL 光谱 (f)。

Fig.2 Performance of the green PeLEDs with different x -FPEABr contents: (a), (d) current density-voltage-luminance (J - V - L) characteristics; (b), (e) external quantum efficiency-luminance (EQE- L) characteristics; (c), (f) electroluminescence (EL) spectra.

表 1 不同 x -FPEABr 含量时绿光 PeLEDs 的性能参数

Tab. 1 Performance parameters obtained from the EL characteristics as shown in Fig. 2

x -FPEABr 种类	x -FPEABr 含量/ %	启亮电压/ V	最大亮度/ ($\text{cd} \cdot \text{m}^{-2}$)	最大 CE*/ ($\text{cd} \cdot \text{A}^{-1}$)	最大 EQE/ %	发光峰/ nm
无	0	4.4	429	0.11	0.03	520
	40	3.2	2 229	20.44	6.12	517
	60	3.2	2 965	25.03	7.32	518
	80	3.4	1 276	32.56	9.65	517
	100	3.6	22	12.33	3.67	517
o -FPEABr	40	4.0	4 361	1.12	0.35	515
	60	4.0	3 079	3.67	1.34	510
	80	4.2	2 129	1.93	0.63	513
	100	4.0	326	1.61	0.72	506

*CE 为 Current efficiency, 电流效率。

3.2 准二维钙钛矿的退火温度对绿光器件的影响

在不使用反溶剂的旋涂工艺中,钙钛矿的晶体生长通常受退火过程的影响比较大。因此接下来我们着重研究了退火温度对准二维钙钛矿发光性能的影响。在前面的研究中,发现当 *o*-FPEABr 的含量为 80% 时,绿光器件实现了较高的发光效率,因此我们选择有机阳离子含量为 80% 的钙钛矿进行退火温度的优化。图 3 给出了 80% *x*-FPEABr 的准二维钙钛矿在不同退火温度时的器件性能,对应的主要性能参数总结在表 2 中,图 R1 给出了不同退火温度的两种钙钛矿薄膜的吸收光谱(见作者回复信)。基于 *o*-FPEABr 的 PeLEDs,随

着退火温度的升高 EL 光谱会发生红移,原因可能是钙钛矿晶粒尺寸增大和发光的高维相结构更趋近于三维结构。器件的亮度也不断提升,当退火温度为 130 °C 时器件的最大亮度提高到 7 613 $\text{cd}\cdot\text{m}^{-2}$,最大 EQE 也达到了 10.27%,发光峰红移至 521 nm。而基于 *p*-FPEABr 的器件,其 EL 光谱也随退火温度升高逐步红移,但是器件的性能仍然较差,最大 EQE 均小于 1%,且退火温度增大到 130 °C 时器件的亮度和电流明显降低。当退火温度继续升高到 140 °C 以上时,两种钙钛矿薄膜开始泛黄,紫外灯下的荧光显著减弱,应该是退火温度过高会破坏钙钛矿的薄膜结构,从图 R1 和 R2 中可以清晰地看到不同退火温度处理的钙钛矿薄膜的光学性

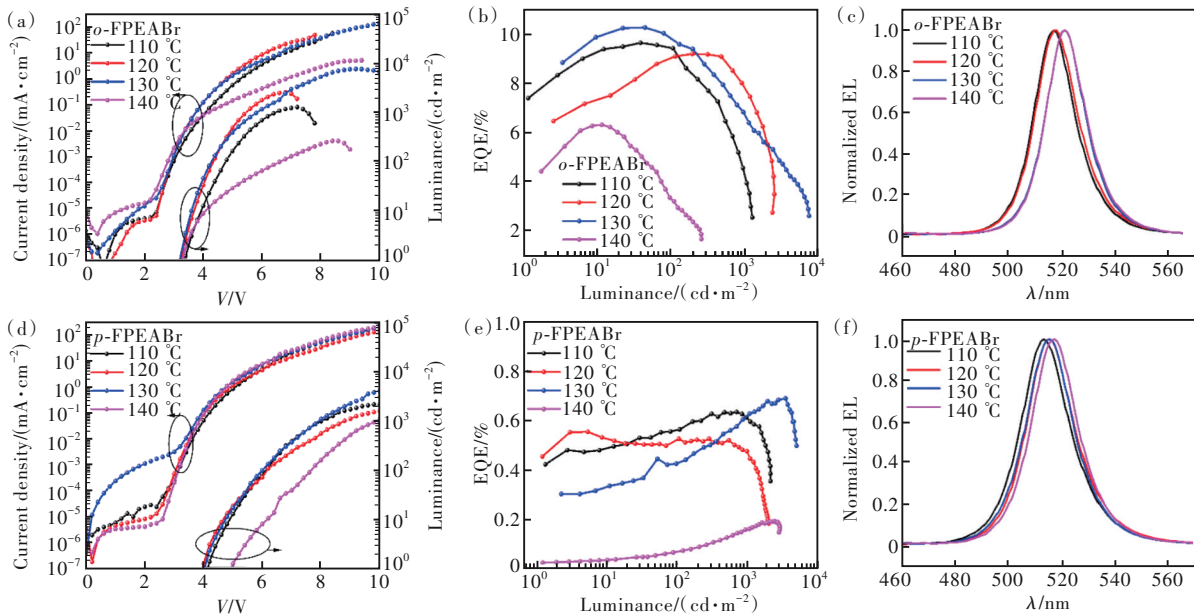


图 3 基于 80% *x*-FPEABr 的准二维钙钛矿在不同退火温度条件下的器件性能:(a),(d)*J*-*V*-*L* 曲线;(b),(e)EQE-*L* 曲线;(c),(f)EL 光谱。

Fig.3 Performance of the green PeLEDs based on the 80% *x*-FPEABr films: (a), (d)*J*-*V*-*L* characteristics; (b), (e)EQE-*V* characteristics; (c), (f)EL spectra.

表 2 基于 80% *x*-FPEABr 的绿光钙钛矿在不同退火温度下的器件性能

Tab. 2 Performance parameters obtained from the EL characteristics as shown in Fig. 3

<i>x</i> -FPEABr 种类	退火温度/ °C	启亮电压/ V	最大亮度/ ($\text{cd}\cdot\text{m}^{-2}$)	最大 CE/ ($\text{cd}\cdot\text{A}^{-1}$)	最大 EQE/ %	发光峰/ nm
<i>o</i> -FPEABr	110	3.4	1 276	32.56	9.65	517
	120	3.4	2 544	31.91	9.20	518
	130	3.4	7 613	37.89	10.27	521
	140	3.4	260	23.23	6.32	521
<i>p</i> -FPEABr	110	4.2	2 129	1.93	0.63	513
	120	4.0	2 025	1.78	0.55	515
	130	4.2	5 008	2.17	0.69	515
	140	5.0	2 819	0.62	0.19	517

质差异(见作者回复信)。

3.3 绿光准二维钙钛矿的薄膜结构

在绿光器件的研究基础上,我们对 x -FPEABr 含量为 80% 和退火温度为 130 °C 的准二维钙钛矿薄膜进行了对比分析。首先测试了 o -FPEABr 和 p -FPEABr 钙钛矿薄膜的稳态吸收和 PL 光谱,如图 4(a)、(b) 所示。可以看到, p -FPEABr 钙钛矿薄膜具有丰富的低维相, 407, 437, 465 nm 处的吸收峰分别归属于 $n=1, 2, 3$ 的低维相;而高维相的吸收非常弱,说明发光相含量较少。而在 o -FPEABr 钙钛矿薄膜中观察不到低维相的吸收峰,但高维相的吸收较强,说明 o -FPEABr 能够抑制低维相的生成,而促进高维相

的生成。通常来说, $n=1$ 相即二维钙钛矿在室温下具有很强的激子-声子耦合作用,并不利于辐射发光;而 $n=2, 3$ 的低维相能够与其他高 n 值相形成多量子阱结构,激子能量可以从低 n 值相向高 n 值相传递,最后富集到能量最低的发光相。虽然 p -FPEABr 钙钛矿可以形成多量子阱结构,但是含有较多的 $n=1$ 相,且发光相含量很少,这种不合理的相结构分布难以实现有效的能量传递,会造成能量损耗而导致发光效率降低。从 PL 光谱可以看出, p -FPEABr 钙钛矿薄膜中低维相的发光较为明显,说明能量传递不完全;而 o -FPEABr 钙钛矿薄膜中几乎没有低维相发光,其 PL 主要来源于高维的发光相。

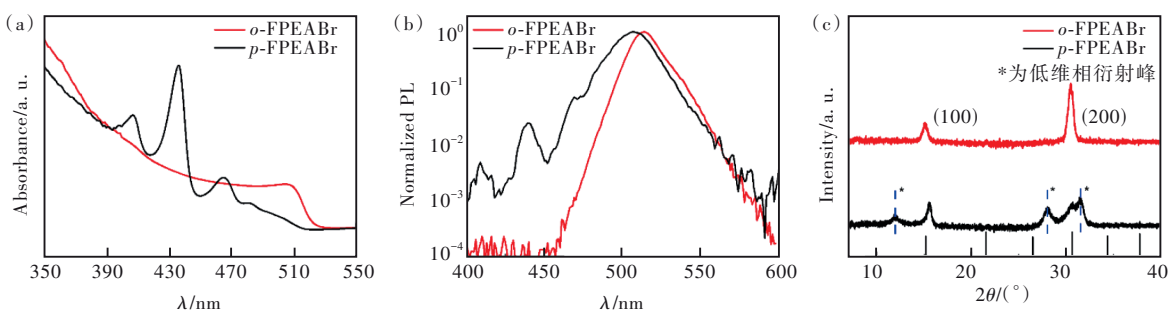


图4 o -FPEABr 和 p -FPEABr 钙钛矿薄膜的吸收光谱(a)、PL 光谱(b)和 XRD 图谱(c)。

Fig.4 Absorption spectra(a), PL spectra(b) and XRD patterns(c) of o -FPEABr and p -FPEABr perovskite films.

我们进一步用 XRD 对两种钙钛矿薄膜的结晶性进行了研究,如图 4(c) 所示。可以看到 o -FPEABr 钙钛矿薄膜在 15.1°(100) 和 30.5°(200)、 p -FPEABr 钙钛矿薄膜在 15.5°(100) 和 30.7°(200) 出现了较强的衍射峰,与立方相 CsPbBr₃ 的 $Pm-3m$ 空间群对应。此外, p -FPEABr 钙钛矿薄膜在 12.0°、28.1° 和 31.58° 出现了较强的低维相衍射峰,且 30.7°(200) 的衍射峰明显减弱,这与吸收光谱的规律一致。

从上面的结果来看,两种钙钛矿薄膜的相结构及其分布具有显著差异,而这种差异仅仅是氟原子在苯乙胺离子的苯环上取代位置不同引起的,这种结构上的微扰应该影响到了有机离子间的相互作用。为了探究有机离子的分子结构对钙钛矿晶体结构的影响,我们用密度泛函理论(DFT)结合材料模拟计算软件 VASP 估算了 $T=0$ K 时两种钙钛矿二维相的形成能(ΔH_f),由公式(1)计算:

$$\Delta H_f = E_{2D} - 2E_{ABr} - E_{PbBr_2}, \quad (1)$$

其中 E_{2D} 为二维钙钛矿 x -FPEA₂PbBr₄ 的能量, E_{ABr} 为 x -FPEABr 的能量, E_{PbBr_2} 为 PbBr₂ 的能量。我们将已报道的 PEABr 结构上的苯环间位氢原子进

行氟代,然后弛豫得到 x -FPEABr 结构;将已报道的 x -FPEA₂PbI₄ 上的 I 替换为 Br,然后弛豫得到 x -FPEA₂PbBr₄ 结构^[30,35],计算结果如表 3 所示。

表3 二维钙钛矿 o -FPEA₂PbBr₄ 和 p -FPEA₂PbBr₄ 的形成能的计算结果

Tab.3 Calculation results of formation enthalpy of 2D perovskites of o -FPEA₂PbBr₄ and p -FPEA₂PbBr₄

Perovskite	$\Delta H_f^{0K}/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$
o -FPEA ₂ PbBr ₄	-31.78
p -FPEA ₂ PbBr ₄	-66.26

可以看到 p -FPEA₂PbBr₄ 比 o -FPEA₂PbBr₄ 具有更低的形成能,说明其热稳定性更好,这也是在 p -FPEABr 钙钛矿薄膜中更容易形成 $n=1$ 相和其他低维相的主要原因。有研究报道,氟原子取代会改变 PEA⁺ 的电子状态,诱导出较强的偶极矩;而对位取代的 p -FPEA⁺ 具有更大的偶极矩,能够增强偶极相互作用,有助于促进苯环的 π - π 堆积,进而影响钙钛矿的晶体结构^[2,19,30]。

钙钛矿晶体结构的变化会影响表面形貌,因此我们用 SEM 考察了两种钙钛矿的薄膜形貌,如图 5

所示。可以看到,*p*-FPEABr钙钛矿薄膜较为平整和致密,可能是由于大量紧密堆积的低维结构导致的。而*o*-FPEABr钙钛矿薄膜相对粗糙,且钙钛矿的晶粒

清晰可辨,尺寸比较规则,这应该和它具有大量的高维钙钛矿结构相关。此外,这种较为粗糙的表面有利于光取出,也可以提高发光器件的性能^[2]。

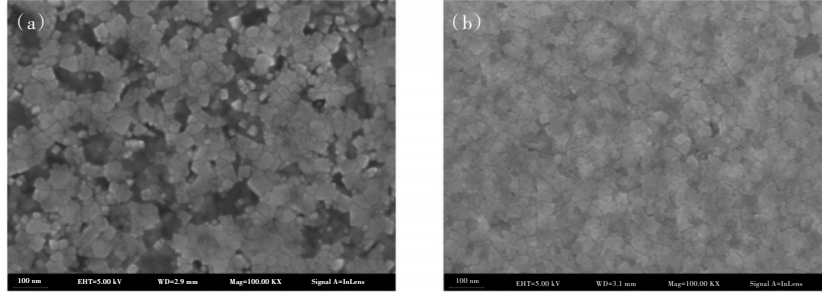


图5 *o*-FPEABr(a)和*p*-FPEABr(b)钙钛矿薄膜的SEM图

Fig.5 SEM images of the perovskite films based on *o*-FPEABr(a) and *p*-FPEABr(b)

3.4 绿光准二维钙钛矿薄膜中的载流子动力学分析

接下来我们对两种绿光钙钛矿薄膜的载流子动力学过程进行了研究。首先采用单光子计数技术测量了钙钛矿薄膜的时间分辨荧光光谱(TRPL),并用积分球测得了两种钙钛矿薄膜的PLQY,如图6所示。采用公式(2)对TRPL的衰减曲线进行三指数拟合:

$$I = \sum B_i e^{-\frac{t}{\tau_i}}, \quad i = 1, 2, 3, \quad (2)$$

其中*I*为归一化荧光强度,*t*为时间, τ_1 、 τ_2 和 τ_3 表示载流子的衰减寿命, B_1 、 B_2 和 B_3 对应于衰减的幅度,且 $B_1 + B_2 + B_3 = 1$ 。载流子的平均寿命 τ_{ave} 可以用公式(3)计算:

$$\tau_{ave} = \frac{\sum B_i \tau_i^2}{\sum B_i \tau_i}, \quad i = 1, 2, 3, \quad (3)$$

TRPL拟合结果如表4所示,*o*-FPEABr钙钛矿的平均寿命较长。*o*-FPEABr钙钛矿薄膜的PLQY为60.54%,远高于*p*-FPEABr钙钛矿薄膜的15.41%。结合 τ_{ave} 和PLQY数据,我们可以通过公式(4)和(5)计算出*o*-FPEABr钙钛矿薄膜和*p*-FPEABr钙钛矿薄膜的辐射复合速率与非辐射复合速率之比分别为1.55和0.19:

$$\frac{1}{\tau_{ave}} = K_r + K_{nr}, \quad (4)$$

$$\eta_{PLQY} = \frac{K_r}{K_r + K_{nr}}, \quad (5)$$

其中 K_r 和 K_{nr} 分别为辐射复合速率和非辐射复合速率。

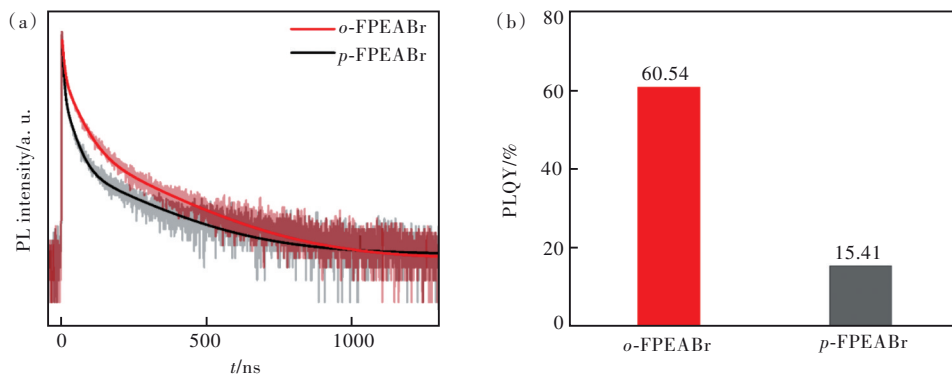


图6 *o*-FPEABr和*p*-FPEABr钙钛矿薄膜的TRPL谱(a)和PLQY(b)

Fig.6 TRPL spectra(a) and PLQY(b) of the *o*-FPEABr and *p*-FPEABr perovskite films

表4 *o*-FPEABr和*p*-FPEABr钙钛矿薄膜的荧光寿命拟合结果

Tab.4 Fitting results from TRPL spectra of *o*-FPEABr and *p*-FPEABr perovskite films

Sample	B_1	τ_1/ns	B_2	τ_2/ns	B_3	τ_3/ns	τ_{ave}/ns	K_r/K_{nr}
<i>o</i> -FPEABr	0.17	5.84	0.49	40.51	0.33	216.1	93.30	1.55
<i>p</i> -FPEABr	0.28	4.17	0.39	27.84	0.32	214.1	81.60	0.19

这说明与 *p*-FPEABr 钙钛矿薄膜相比, *o*-FPEABr 钙钛矿薄膜中的辐射复合增强, 而非辐射复合降低, 有利于器件性能的提升。

此外, 我们还用瞬态吸收 (TA) 光谱对两种钙钛矿薄膜的载流子动力学过程进行了研究, 如图 7 所示。对于 *o*-FPEABr 钙钛矿薄膜, 在 507 nm 处可以检测到明显的基态漂白 (GSB) 峰, 应该归属

于 $n \geq 5$ 的高维相; 而低维相的信号十分微弱, 这是由于低维相的含量较少且被附近激发态吸收的正信号覆盖所导致。而在 *p*-FPEABr 钙钛矿中, 分别在 406 nm ($n=1$)、435 nm ($n=2$)、464 nm ($n=3$)、481 nm ($n=4$) 和 503 nm ($n \geq 5$) 处观察到了明显的 GSB 峰。不难发现两种钙钛矿的 TA 数据与前面稳态吸收光谱的结果基本一致。

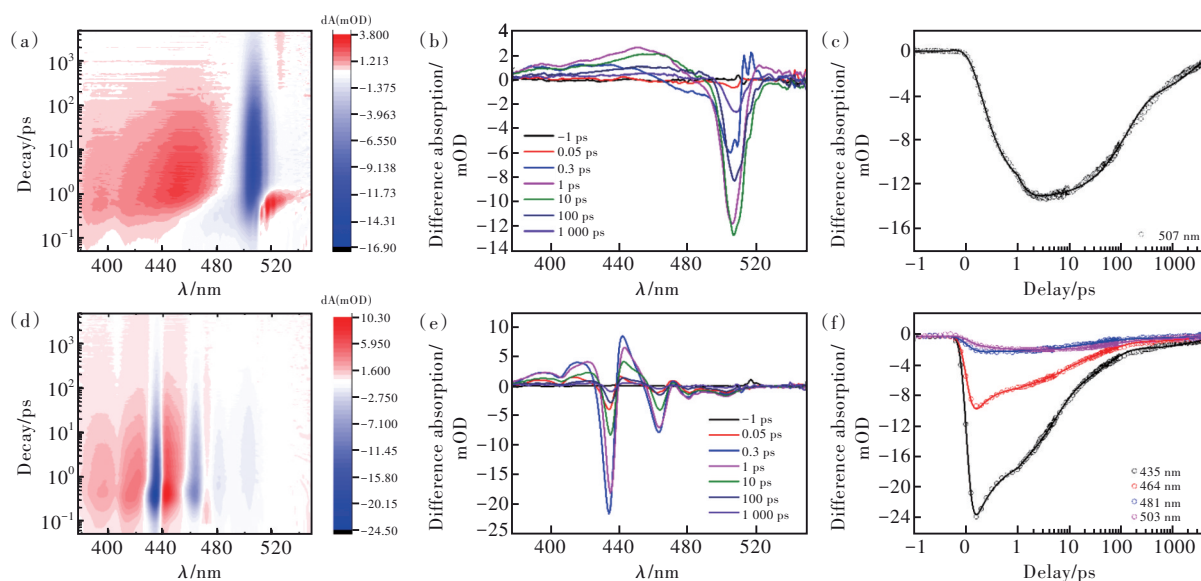


图 7 *o*-FPEABr 钙钛矿的衰减时间-波长-吸收图 (a)、不同探测时间下的 TA 光谱 (b) 和不同相对应波长下的衰减动力学曲线 (c); *p*-FPEABr 钙钛矿的衰减时间-波长-吸收图 (d)、不同探测时间下的 TA 谱 (e) 和不同相对应波长下的衰减动力学曲线 (f)。

Fig.7 Decay time-wavelength-absorption pattern (a), TA spectra at selected timescales (b) and TA spectra at different wavelengths (c) as a function of delay time of the *o*-FPEABr perovskite film. Decay time-wavelength-absorption pattern (d), TA spectra at selected timescales (e) and TA spectra at different wavelengths (f) as a function of delay time of the *p*-FPEABr perovskite film.

在 *o*-FPEABr 钙钛矿薄膜中, $n \geq 5$ 的高维相在最初的 0.5 ps 内被直接激发, 随后开始衰减。在 *p*-FPEABr 钙钛矿薄膜中, 各相的 GSB 峰也都在 0.5 ps 内形成, 然后不断衰减。为了探究准二维钙钛矿薄膜中的能量转移过程, 我们分析了 $n=2, 3, 4$ 的低维相和 $n \geq 5$ 的高维相中的载流子动力学。我们对载流子衰减的动力学过程采用如下公式进行拟合:

$$\Delta A = \sum_{n=i} a_i e^{-\frac{t}{\tau_i}} - c_1 e^{-\frac{t}{\tau_1}}, \quad i = 1, 2, 3 \dots, \quad (6)$$

其中 a_i 和 c_1 对应于组分的幅度, τ_i 是对应组分的衰减时间常数, 而 τ_1 是形成时间常数, 拟合结果如表 5 所示^[36-38]。在 *o*-FPEABr 钙钛矿薄膜中, 我们用三指数对 $n \geq 5$ 的高维相进行拟合, 得到的 $\tau_i = 0.44$ ps, 说明高维相的 GSB 具有超快的形成时间。在 *p*-FPEABr 钙钛矿薄膜中, 我们同样用三指数对

表 5 *o*-FPEABr 和 *p*-FPEABr 钙钛矿薄膜的载流子动力学拟合结果

Tab. 5 Fitting parameters of the kinetics for *o*-FPEABr and *p*-FPEABr perovskite films

样品	GSB	τ_i /ps	τ_1 /ps	τ_2 /ps	τ_3 /ps
<i>o</i> -FPEABr	$n \geq 5$	0.44	125.23	2.468	
	$n=2$	0.37	4.95	50.07	3.213
<i>p</i> -FPEABr	$n=3$	0.30	6.70	59.25	2.379
	$n=4$	0.34	7.25	58.00	2.169
	$n \geq 5$	0.38	81.87	2.595	

$n \geq 5$ 的高维相进行拟合得到其 $\tau_i = 0.38$ ps。而用四指数对 $n=2, 3, 4$ 的低维相进行拟合, 可以看到低维相的 GSB 同样具有超快的形成时间 (< 0.4 ps), 但是快速衰减的时间常数 τ_1 较长, 分别为 4.95 ps、6.70 ps 和 7.25 ps。而 τ_i 通常对应于低维相向高维相的快速能量转移过程, 由于低维相

的 τ_1 比高维相的 τ_1 大了一个数量级,说明在这种多量子阱结构中激子能量无法有效地转移到高维发光相,因此会造成极大的能量损耗。

以上分析表明,虽然 p -FPEABr 钙钛矿薄膜形成了多量子阱结构,但是由于相结构分布不合理,无法实现有效的能量转移,不利于辐射复合;而且生成的 $n=1$ 相在室温下具有强的激子-声子耦合作用,加剧了非辐射复合。因此基于 p -FPEABr 的器件表现出较差的发光性能。而 o -FPEABr 钙钛矿薄膜几乎都是由 $n \geq 5$ 的高维相组成,由于这些高维相的能级结构十分接近以至于难以区分,因此可以近似地认为其形成了单量子阱结构。这种近似的单量子阱可以有效地将激子富集并限制在量子阱的底部,从而实现高效发光。

3.5 o -FPEABr 和 p -FPEABr 在蓝光器件中的应用

在绿光研究的基础上,我们还考察了 o -FPEABr 和 p -FPEABr 在蓝光准二维 PeLEDs 中的应用。将 80% o -FPEABr 和 p -FPEABr 引入到溴/氯混合的三维蓝光钙钛矿 $\text{CsPbCl}_{0.9}\text{Br}_{2.1}$ 中,前驱液浓度为 $0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$,采用同样的器件结构制备了蓝光器件,器件性能如图 8(a)~(d) 所示,具体性能参数总结在表 6 中。可以发现基于 80% p -FPEABr 的器件具有较蓝的光谱,发光峰在 482 nm,最大 EQE 只有 1.04%,且亮度极低。而基于 80% o -FPEABr 的器件虽然光谱发生了红移,发光峰位于 488 nm 处,但是其最大 EQE 达到了 8.88%,最大亮度也超过了 $2000 \text{ cd} \cdot \text{m}^{-2}$ 。

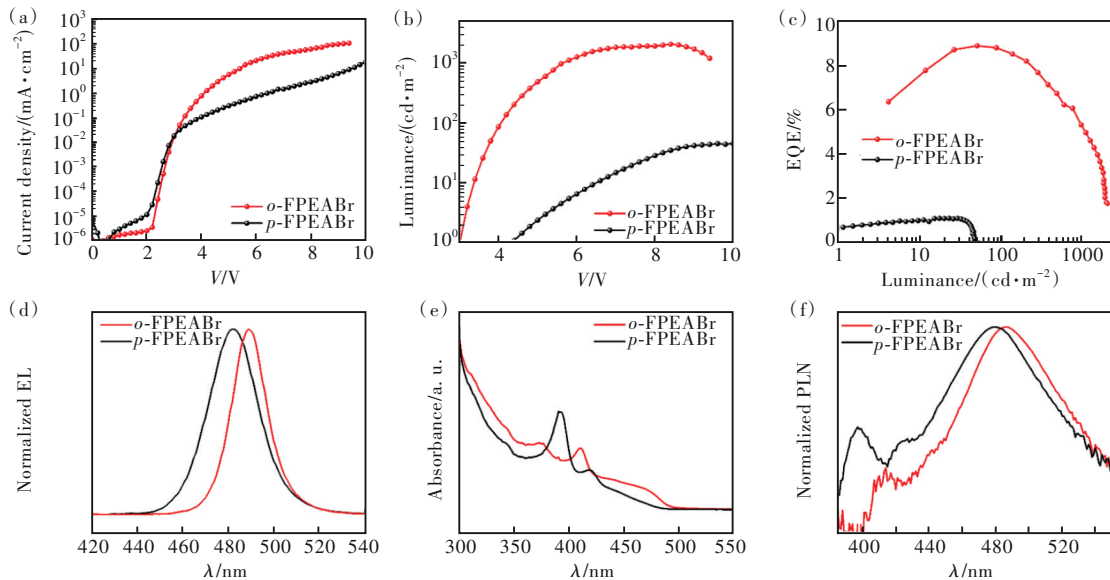


图 8 在 $\text{CsPbCl}_{0.9}\text{Br}_{2.1}$ 中添加 80% o -FPEABr 和 p -FPEABr 的蓝光 PeLEDs 的器件性能:(a) J - V 曲线,(b) L - V 曲线,(c) EQE- L 曲线,(d) EL 光谱,对应发光层的吸收光谱(e)和 PL 光谱(f)。

Fig.8 Performance of the blue PeLEDs based on the perovskites of 80% x -FPEABr incorporating into $\text{CsPbCl}_{0.9}\text{Br}_{2.1}$: J - V characteristics(a), L - V characteristics(b), EQE- L characteristics(c) and EL spectra(d). Absorption spectra(e) and PL spectra(f) of the corresponding perovskite emitting layers.

表 6 在 $\text{CsPbCl}_{0.9}\text{Br}_{2.1}$ 中添加 80% o -FPEABr 和 p -FPEABr 的蓝光 PeLEDs 性能

Tab. 6 Performance parameters of the blue PeLEDs with the 80% x -FPEABr: $\text{CsPbCl}_{0.9}\text{Br}_{2.1}$ emitting layers

	启亮电压/V	最大亮度/ $(\text{cd} \cdot \text{m}^{-2})$	最大 CE/ $(\text{cd} \cdot \text{A}^{-1})$	最大 EQE/%	发光峰/nm	CIE(x, y)
80% o -FPEABr	3.2	2 065	11.45	8.88	488	(0.065, 0.289)
80% p -FPEABr	4.4	47	1.04	1.04	482	(0.098, 0.168)

同样,我们测试了两个蓝光钙钛矿薄膜的吸收光谱和 PL 光谱,如图 8(e)、(f) 所示。基于 o -FPEABr 和 p -FPEABr 的蓝光钙钛矿的 PL 峰分别位于 486 nm 和 480 nm,蓝移情况与器件的 EL 光谱对应。基于 p -FPEABr 的蓝光钙钛矿薄膜具有非

常强的 $n=1$ 相吸收峰,而 $n=2$ 相吸收峰较弱,不利于能量传递和辐射复合。而在基于 o -FPEABr 的蓝光钙钛矿中,低维相的吸收峰发生了蓝移,说明低维相带隙变大。而且 $n=1$ 相的吸收峰强度明显减弱, $n=2$ 相和其他 n 值相的吸收峰增强,这样可

以形成有效的量子阱结构,有利于能量从 $n=2$ 相向其他 n 值相的转移,这应该是 o -FPEABr蓝光PeLED效率高的主要原因。

4 结 论

本文将 o -FPEABr和 p -FPEABr分别引入到全无机 CsPbBr_3 和 $\text{CsPbCl}_x\text{Br}_{3-x}$ 中,制备了绿光和蓝光准二维钙钛矿发光器件。结果表明,具有不同氟取代位置的 o -FPEABr和 p -FPEABr对准二维钙钛矿的晶体生长和成相分布产生了不同的影响。由于形成能的差异, o -FPEABr比 p -FPEABr更容易抑制二维钙钛矿结构的形成,大

大降低了激子-声子耦合带来的能量损耗,同时促进了高维钙钛矿的形成,改善了高维相的结晶性,有利于提高器件的发光性能。基于 o -FPEABr的绿光器件实现了10.27%的发光效率,蓝光器件也获得了8.88%的发光效率。这种通过改变有机阳离子中氟原子取代位置来调节准二维钙钛矿的方法,为制备高性能PeLEDs提供了一种简单而有效的途径。

本文专家审稿意见及作者回复内容的下载地址:
<http://cjl.lightpublishing.cn/thesisDetails#10.37188/CJL.20220194>.

参 考 文 献:

- [1] STRANKS S D, EPERON G E, GRANCINI G, *et al.* Electron-hole diffusion lengths exceeding 1 micrometer in an organometal trihalide perovskite absorber [J]. *Science*, 2013, 342(6156): 341-344.
- [2] CHEN Z M, LI Z C, HOPPER T R, *et al.* Materials, photophysics and device engineering of perovskite light-emitting diodes [J]. *Rep. Prog. Phys.*, 2021, 84(4): 046401-1-45.
- [3] JI K Y, ANAYA M, ABFALTERER A, *et al.* Halide perovskite light-emitting diode technologies [J]. *Adv. Opt. Mater.*, 2021, 9(18): 2002128-1-20.
- [4] CAO Y, WANG N N, TIAN H, *et al.* Perovskite light-emitting diodes based on spontaneously formed submicrometre-scale structures [J]. *Nature*, 2018, 562(7726): 249-253.
- [5] SCHÜNEMANN S, BRITTMAN S, CHEN K, *et al.* Halide perovskite 3D photonic crystals for distributed feedback lasers [J]. *ACS Photonics*, 2017, 4(10): 2522-2528.
- [6] CHIN X Y, CORTECCHIA D, YIN J, *et al.* Lead iodide perovskite light-emitting field-effect transistor [J]. *Nat. Commun.*, 2015, 6: 7383-1-9.
- [7] ZHANG H M, LIN H, LIANG C J, *et al.* Organic-inorganic perovskite light-emitting electrochemical cells with a large capacitance [J]. *Adv. Funct. Mater.*, 2015, 25(46): 7226-7232.
- [8] 宋宏伟,徐文. 钙钛矿发光-光电器件中的光谱调控 [J]. *发光学报*, 2021, 42(5): 575-579.
SONG H W, XU W. Spectra control of perovskite luminescence and optoelectronic devices [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2021, 42(5): 575-579. (in Chinese)
- [9] 刘玉宇,陈斐,孔淑祺,等. 全无机钙钛矿量子点的合成、性质及发光二极管应用进展 [J]. *发光学报*, 2020, 41(2): 117-133.
LIU W Y, CHEN F, KONG S Q, *et al.* Synthesis, properties and application of all-inorganic perovskite quantum dots [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2020, 41(2): 117-133. (in Chinese)
- [10] ANDRIČEVIĆ P, METTAN X, KOLLAR M, *et al.* Light-emitting electrochemical cells of single crystal hybrid halide perovskite with vertically aligned carbon nanotubes contacts [J]. *ACS Photonics*, 2019, 6(4): 967-975.
- [11] ZHU L, CAO H, XUE C, *et al.* Unveiling the additive-assisted oriented growth of perovskite crystallite for high performance light-emitting diodes [J]. *Nat. Commun.*, 2021, 12(1): 5081-1-8.
- [12] WANG Y K, YUAN F L, DONG Y T, *et al.* All-inorganic quantum-dot LEDs based on a phase-stabilized A-CsPbI₃ perovskite [J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2021, 60(29): 16164-16170.
- [13] LIU Z, QIU W D, PENG X M, *et al.* Perovskite light-emitting diodes with EQE exceeding 28% through a synergetic dual-additive strategy for defect passivation and nanostructure regulation [J]. *Adv. Mater.*, 2021, 33(43): 2103268-1-9.
- [14] 郑春波,郑鑫,冯晨,等. 基于LiF修饰层的喷墨打印钙钛矿发光二极管 [J]. *发光学报*, 2021, 42(5): 565-574.
ZHENG C B, ZHENG X, FENG C, *et al.* Inkjet printed perovskite light-emitting diode based on LiF modification layer [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2021, 42(5): 565-574. (in Chinese)

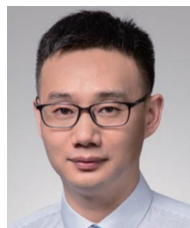
- [15] 刘欢, 毕文涛, 高逢强, 等. $\text{MA}_{0.6}\text{Cs}_{0.4}\text{PbBr}_3$ 钙钛矿发光二极管瞬态电致发光研究 [J]. 发光学报, 2019, 40(1): 89-96.
LIU H, BI W T, GAO F Q, *et al.* Investigation on transient electroluminescence from perovskite light emitting diode based on $\text{MA}_{0.6}\text{Cs}_{0.4}\text{PbBr}_3$ [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2019, 40(1): 89-96. (in Chinese)
- [16] 王志斌, 朱晓东, 贾浩然, 等. 蓝光钙钛矿发光二极管: 从材料制备到器件优化 [J]. 发光学报, 2020, 41(8): 879-898.
WANG Z B, ZHU X D, JIA H R, *et al.* Blue perovskite light-emitting diodes: from material preparation to device optimization [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2020, 41(8): 879-898. (in Chinese)
- [17] SHEN Y, WU H Y, LI Y Q, *et al.* Interfacial nucleation seeding for electroluminescent manipulation in blue perovskite light-emitting diodes [J]. *Adv. Funct. Mater.*, 2021, 31(45): 2103870-1-8.
- [18] XING G C, WU B, WU X Y, *et al.* Transcending the slow bimolecular recombination in lead-halide perovskites for electroluminescence [J]. *Nat. Commun.*, 2017, 8: 14558-1-9.
- [19] JIANG Y Z, CUI M H, LI S S, *et al.* Reducing the impact of auger recombination in quasi-2D perovskite light-emitting diodes [J]. *Nat. Commun.*, 2021, 12(1): 336-1-10.
- [20] PANG P Y, JIN G R, LIANG C, *et al.* Rearranging low-dimensional phase distribution of quasi-2D perovskites for efficient sky-blue perovskite light-emitting diodes [J]. *ACS Nano*, 2020, 14(9): 11420-11430.
- [21] YU J C, KIM D W, KIM D B, *et al.* Effect of the solvent used for fabrication of perovskite films by solvent dropping on performance of perovskite light-emitting diodes [J]. *Nanoscale*, 2017, 9(5): 2088-2094.
- [22] 肖毅, 李丹阳, 罗宇, 等. 共掺 Rb^+ 和 Zn^{2+} 蓝光钙钛矿量子点发光二极管研究 [J]. 发光学报, 2022, 43(6): 901-910.
XIAO Y, LI D Y, LUO Y, *et al.* Research on blue perovskite quantum dot light emitting diodes co-doped with rubidium and zinc ions [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2022, 43(6): 901-910. (in Chinese)
- [23] LIU S, GUAN Y J, SHENG Y S, *et al.* A review on additives for halide perovskite solar cells [J]. *Adv. Energy Mater.*, 2020, 10(13): 1902492-1-28.
- [24] QIN C J, MATSUSHIMA T, POTSCAVAGE JR W J, *et al.* Triplet management for efficient perovskite light-emitting diodes [J]. *Nat. Photonics*, 2020, 14(2): 70-75.
- [25] LIANG D, PENG Y L, FU Y P, *et al.* Color-pure violet-light-emitting diodes based on layered lead halide perovskite nanoplates [J]. *ACS Nano*, 2016, 10(7): 6897-6904.
- [26] YUAN M J, QUAN L N, COMIN R, *et al.* Perovskite energy funnels for efficient light-emitting diodes [J]. *Nat. Nanotechnol.*, 2016, 11(10): 872-877.
- [27] WARBY J H, WENGER B, RAMADAN A J, *et al.* Revealing factors influencing the operational stability of perovskite light-emitting diodes [J]. *ACS Nano*, 2020, 14(7): 8855-8865.
- [28] FENG W H, TAN Y, YANG M F, *et al.* Small amines bring big benefits to perovskite-based solar cells and light-emitting diodes [J]. *Chem*, 2022, 8(2): 351-383.
- [29] LIU C, YANG Y, RAKSTYS K, *et al.* Tuning structural isomers of phenylenediammonium to afford efficient and stable perovskite solar cells and modules [J]. *Nat. Commun.*, 2021, 12(1): 6394-1-9.
- [30] HU J, OSWALD I W H, STUARD S J, *et al.* Synthetic control over orientational degeneracy of spacer cations enhances solar cell efficiency in two-dimensional perovskites [J]. *Nat. Commun.*, 2019, 10(1): 1276-1-11.
- [31] ZHANG T, NAKAJIMA T, CAO H H, *et al.* Controlling quantum-well width distribution and crystal orientation in two-dimensional tin halide perovskites *via* a strong interlayer electrostatic interaction [J]. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2021, 13(42): 49907-49915.
- [32] 王松, 侯有政, 张帆, 等. 钙钛矿太阳能电池中钝化层对缺陷复合行为的影响 [J]. 发光学报, 2021, 42(7): 1029-1039.
WANG S, HOU Y Z, ZHANG F, *et al.* Effect of passivation layer on trap assisted recombination in inverted perovskite solar cells [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2021, 42(7): 1029-1039. (in Chinese)
- [33] ZHOU Q, XIONG Q, ZHANG Z L, *et al.* Fluoroaromatic cation-assisted planar junction perovskite solar cells with improved V_{oc} and stability: the role of fluorination position [J]. *Sol. RRL*, 2020, 4(7): 2000107-1-10.
- [34] JIN G R, LIU T H, LI Y Z, *et al.* Low-dimensional phase suppression and defect passivation of quasi-2D perovskites for

- efficient electroluminescence and low-threshold amplified spontaneous emission [J]. *Nanoscale*, 2022, 14(3): 919-929.
- [35] RADEMEYER M. 2-phenylethylammonium bromide [J]. *Acta Cryst.*, 2007, E63: o221-o223.
- [36] GUO Z Y, ZHANG Y, WANG B Z, *et al.* Promoting energy transfer *via* manipulation of crystallization kinetics of quasi-2D perovskites for efficient green light-emitting diodes [J]. *Adv. Mater.*, 2021, 33(40): 2102246-1-10.
- [37] LI M L, GAO Q G, LIU P, *et al.* Amplified spontaneous emission based on 2D ruddlesden-popper perovskites [J]. *Adv. Funct. Mater.*, 2018, 28(17): 1707006-1-9.
- [38] CHO H, JEONG S H, PARK M H, *et al.* Overcoming the electroluminescence efficiency limitations of perovskite light-emitting diodes [J]. *Science*, 2015, 350(6265): 1222-1225.



叶子青(1996-),男,河南驻马店人,硕士生研究生,2018年于湖北大学获得学士学位,主要从事钙钛矿发光材料与器件的研究。

E-mail: 201920118081@mail.scut.edu.cn



陈江山(1978-),男,湖南邵阳人,博士,研究员,2006年于中国科学院长春应用化学研究所获得博士学位,主要从事半导体光电材料与器件的研究。

E-mail: msjschen@scut.edu.cn