钙钛矿直接线偏振电致发光

纳米片超晶格

叶俊智 [1,2]、任傲博 [3,4]、戴林杰 [1*]、Tomi Baikie [1]、郭任军 [5]、Debapriya Pal[6], Sebastian Gorgon[1], Julian E. Heger [5]、黄俊阳 [1]、孙雨琪 [1]、Rakesh Arul [1]、Gianluca Grimaldi [6]、张凯文 [7]、Javad Shamsi [1]、黄奕腾 [1]、王浩 [8]、吴江 [4]、A. Femius Koenderink [6]、Laura Torrente Murciano [7]、Matthias Schwartzkopf [9]、Stephen V. Roth [9,10]、Peter Müller-Buschbaum [5, 11]、Jeremy J. Baumberg [1]、Samuel D. Stranks [1, 7]、Neil C. Greenham [1]、Lakshminarayana Polavarapu [12]、张伟 [3]、Akshay Rao [1,*]、Robert L. Z. Hoye [2,13,*]

1. 剑桥大学卡文迪许实验室，J. J. 汤姆孙大道，剑桥 CB3 0HE，英国 2. 牛津大学无机化学实验室，南园路，牛津 OX1 3QR，英国 3. 萨里大学先进技术研究所，吉尔福德，英国 4. 电子科技大学基础与前沿科学研究院，中国成都 5. 慕尼黑工业大学功能材料教席、物理系，James-Franck-Str. 1，85748 加兴，德国 6. AMOLF 纳米光子学中心，1098 XG 阿姆斯特丹，荷兰 7. 剑桥大学化学工程与生物技术系，剑桥 CB3 0AS，英国。8. 剑桥大学工程系电气工程学部，剑桥，英国 9. 德国电子同步加速器（DESY），Notkestrasse 85，D-22607 汉堡，德国 10. 瑞典皇家理工学院纤维与聚合物技术系，Teknikringen 56–58，斯德哥尔摩，10044 瑞典 11. 慕尼黑工业大学海因茨·迈尔-莱布尼茨中心（MLZ），Lichtenbergstr. 1，D-85748 加兴，德国 12. 维戈大学 CINBIO 材料化学与物理研究组、物理化学系，As Lagoas 校园，Marcosende，36310 维戈，西班牙 13. 伦敦帝国理工学院材料系，Exhibition Road，伦敦 SW7 2AZ，英国

* 电子邮箱：ld474@cam.ac.uk（L. D.），ar525@cam.ac.uk（A. R.），robert.hoye@chem.ox.ac.uk（R.L. Z. H.）

摘要

偏振光对于广泛的应用至关重要，但通常通过滤除非偏振光来产生，这会造成显著的能量损失，并需要额外的光学器件。在此，我们利用由 $CsPbI_3$ 钙钛矿纳米片超晶格制成的发光二极管（LED），实现了线偏振光的直接发射。通过使用蒸气压不同的溶剂，实现了钙钛矿纳米片的自组装，从而能够精确调控其取向（面朝上或边缘朝上），进而调控跃迁偶极矩。得益于纳米片的高度均匀排列，以及强量子限域和介电限域，在薄膜尺度实现了较大的激子精细结构分裂，使纯红光发光二极管在无需任何光子结构的情况下呈现出高达 74.4% 的线偏振度。本研究揭示了钙钛矿纳米片作为极具前景的线偏振电致发光光源的潜力，并为利用这一高度多功能、可溶液加工的体系开发新一代 3D显示器和光通信技术开辟了道路。

关键词：胶体钙钛矿纳米片、自组装、偏振光发射、取向控制、稳定纯红光发光二极管、缺陷钝化、激子精细结构分裂

线偏振光在许多应用中至关重要，包括辐射度分析、生物成像、防伪检测、液晶显示器以及新兴的3D显示技术[1-8]。传统上，线偏振是通过让非偏振光通过线偏振片获得的；线偏振片通常由高度取向的长链分子或具有光子结构的线栅构成，会使光强降低一半或更多[1,8]。具有取向跃迁偶极矩（TDM）的有机分子可用于制备具有线偏振电致发光的发光二极管（已报道材料的比较见补充表1），但迄今为止所实现的偏振度（DOP）仅低于40% [9-11]。通常需要采用银纳米光栅等光子结构才能产生更高的偏振度（见补充表1）[12]。另一方面，各向异性无机纳米结构的单个颗粒（例如硒化镉纳米棒或磷化铟纳米线）可实现偏振度超过70%的线偏振光致发光（见补充表1）[1,2,13-21]。然而，在不使用图案化光子基底的情况下，将单颗粒集成在一起形成纳米颗粒薄膜时，偏振度会显著降低，因为此时纳米颗粒会呈随机取向，从而限制了将单颗粒的偏振发射转化为器件层级偏振发射的能力[1,18,22]。因此，需要采用相应方法对各向异性纳米结构的取向进行精细控制，以便在薄膜和器件中实现高偏振度。

胶体钙钛矿纳米晶是一类前景广阔的新兴发光材料，可用于显示应用[23]。重要的是，研究已表明钙钛矿纳米晶能够自组装[24,25]。通过调控组分和维度，其带隙可覆盖从可见光到近红外波长

范围[23,26,27]。此外，钙钛矿纳米晶具有缺陷容忍性，在碘化物钙钛矿等低带隙组分中尤为如此[28]，；并且可采用多种方法进行钝化，从而实现高达 100% 的光致发光量子产率（PLQY）[24,25,29-31]。卤化物钙钛矿还可制成各向异性纳米结构，例如纳米片和纳米线。据报道，这些结构的光致发光偏振度（DOP）较高[32-34]，因此有望用于产生线偏振光。Becker 等人发现，铯铅卤化物纳米晶具有包含不同亮三重态的激子精细结构，这有望实现强线偏振发射[34,35]。近期已有关于调控弱限域 $CsPbBr_3$ 纳米片（厚度为9±2 nm，即 10 个单层）中跃迁偶极矩（TDM）取向的开创性研究[36,37]。然而，据作者所知，目前尚无关于强限域钙钛矿纳米片取向控制自组装的报道（即厚度小于激子玻尔半径的纳米片），也尚未有研究展示卤化物钙钛矿发光二极管直接发射高偏振度线偏振电致发光。

在这项工作中，我们克服了这些紧迫挑战，实现了钙钛矿发光二极管直接产生线偏振电致发光，并以纯色发射的 $CsPbI_3$ 纳米片加以展示。为此，我们着重解决四个关键因素。首先，设计合成路线，制备均匀性高的 $CsPbI_3$ 纳米片（这是实现纯色发射的必要条件），同时实现强量子限域（这是实现激子精细结构分裂和偏振发射的必要条件）。其次，使这些 $CsPbI_3$ 纳米片自组装，形成取向一致的跃迁偶极矩。我们研究了使用蒸发速率不同的溶剂对纳米片优选取向

及其优选取向均匀性的影响。第三个因素是确保材料具有激子主导的辐射复合，并尽量减少表面缺陷对非辐射复合的影响。这需要通过有效的缺陷钝化来实现较高的光致发光量子产率（PLQY），从而制备效率更高的发光二极管。最后一个因素是实现足够大的激子精细结构分裂，以获得较高的电致发光偏振度。这不仅需要强量子限域，还需要立方晶格中的介电限域。

为了解决这四个因素，我们采用结构分析（透射电子显微镜，TEM；掠入射广角X射线散射，GIWAXS）、光学分析（*k*空间傅里叶显微术）和第一性原理分析，研究薄膜的自组装特性和偶极子排列。我们在 5.2 K 下测量光致发光光谱，以比较强限域纳米片与弱限域纳米立方体参照样品的精细结构劈裂能。我们制备了电致发光偏振度（EL DOP）达 74.4% 的纯红光 $CsPbI_3$ LED；据我们所知，这是迄今报道的所有有机或无机发光体中的最高电致发光偏振度（补充表1）。本文报道的发光二极管外量子效率（EQE）达到 2.7%，据我们所知，这是所有强限域钙钛矿发光体中的最高值；此外，我们首次展示了无机钙钛矿纳米片发光二极管的纯红光电致发光。

具有色纯发光的均匀强限域 $CsPbI_3$ 纳米片

$CsPbI_3$ 纳米片通过自发结晶法合成：以非极性溶剂甲苯溶解 PbI_2 前驱体，并以油酸处理醋酸铯前驱体（见方法）[38]。

合成的纳米片的光致发光光谱和透射电子显微镜图像见图1和补充图1。此前报道的 $CsPbI_3$ 纳米片的光致发光光谱中存在肩峰[38]。为消除这一肩峰并实现纯色发射，我们仔细研究了所用前驱体、反应温度以及前驱体混合比例的影响，如补充图2a-c所示。我们发现，使用碳酸铯作为前驱体会导致双峰厚度分布，因为碳酸根会与油酸配体反应生成水，水可能通过去除表面配体损伤纳米片，并导致团聚。为解决这一问题，我们改用乙酸根作为旁观阴离子，并通过冰浴降低反应温度，从而降低纳米片的生长速率。此外，减少醋酸铯前驱体的用量，避免了纳米晶形成（详情见补充说明1）。我们通过透射电子显微镜分析优化后纳米片的尺寸分布，确认其长度为 22±2 nm，宽度为 22±3 nm，厚度为 2。6±0.5 nm（补充图2d)。纳米片的厚度远小于 CsPbI 的玻尔半径[3] (~12 nm）[39]，因此在吸收光谱中观察到明显的激子峰（图1b-d）。光致发光峰中心约为600 nm（3单层纳米片；见图1b-d中的光谱），与弱限域的 $CsPbI_3$ 纳米晶（发射波长为700 nm）相比发生了蓝移。

通过自组装控制 $CsPbI_3$ 纳米片的取向

我们开发了一种纳米片取向控制策略，其基础是在控制不同蒸气压溶剂的蒸发过程中，纳米片在固-气界面发生自组装[40]。将粗溶液以22 769 RCF（*g*）（14 000 rpm）的转速离心10 min后，所得沉淀

纳米片分散于沸点（bp）和蒸气压（p_v）不同的溶剂中：己烷（bp = 69 °C，p_v = 20.49 kPa）、环己烷（bp = 80.75 °C，p_v = 13.01 kPa）和庚烷（bp = 98.42 °C，p_v = 6.08 kPa）。使用具有不同bp和p_v 的溶剂会改变旋涂过程中溶剂的蒸发速率。因此，纳米片可被动力学俘获在基底上，形成取向不同的薄膜，同时其尺寸不发生变化，从而保持其吸收和光致发光谱（图1b-d）。对于庚烷这类蒸发缓慢的溶剂，纳米片呈正面朝下取向（图1b）。相比之下，使用己烷这类蒸发快速的溶剂会使纳米片呈边缘朝上取向（图1d）。补充图1中展示了不同取向纳米片的其他低倍透射电子显微镜图像。

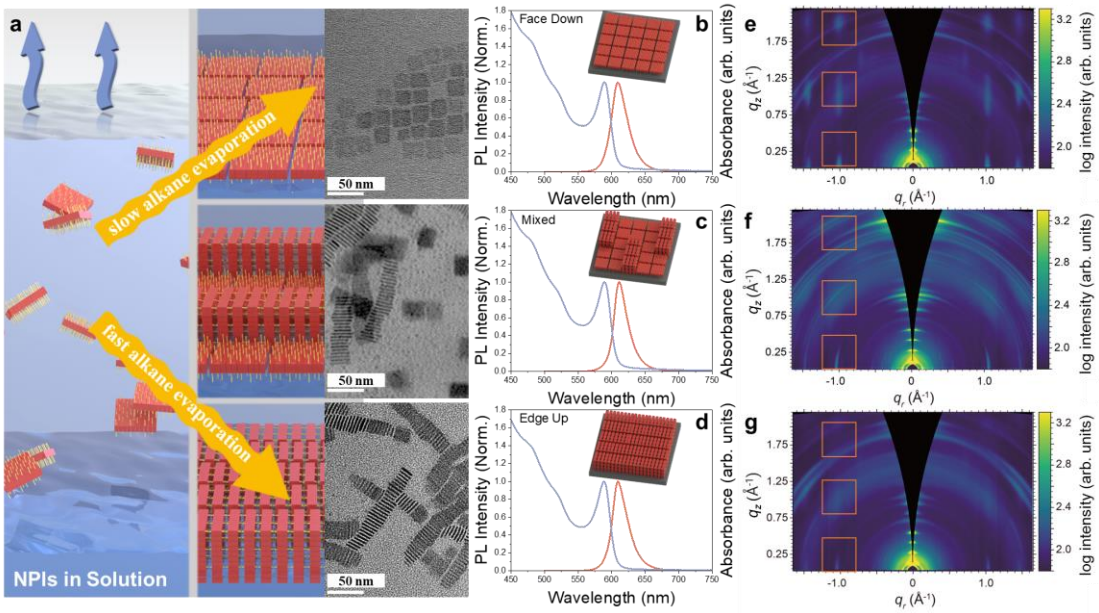

图 1 | 自组装 $CsPbI_3$ 纳米片的取向控制。 **a,** 示意图说明了如何通过调节溶剂蒸发速率来控制纳米片的取向。插图显示了正面朝下（顶部）、混合（中部）和边缘朝上（底部）纳米片的透射电子显微镜图像。**b–d,** 分别为正面朝下、混合和边缘朝上纳米片薄膜的稳态光致发光和紫外-可见光谱。**e,** 正面朝下、**f,** 混合和**g,** 边缘朝上纳米片薄膜的掠入射广角X射线散射图谱。

掠入射广角X射线散射测量证实了纳米片取向的变化（图1 e-g）。面朝下纳米片的薄膜（图1e）显示出与（100）、（101）

和（102）平面相关的明显峰（从下到上分别以橙色方框标出）；而在混合取向薄膜（图1f）和边缘朝上薄膜（图1g）中，这些峰分别减弱和消失[41]。此外，图1e中垂直于衍射环的X射线散射分布证实，正面朝下取向的纳米片呈逐层堆叠。纳米片正面朝下时的垂直堆叠比边缘朝上时形成了更多重复的平面，因此这些周期性平面产生了更强的衍射；请参见图1e和图1g橙色方框内条纹的强度差异[41]。

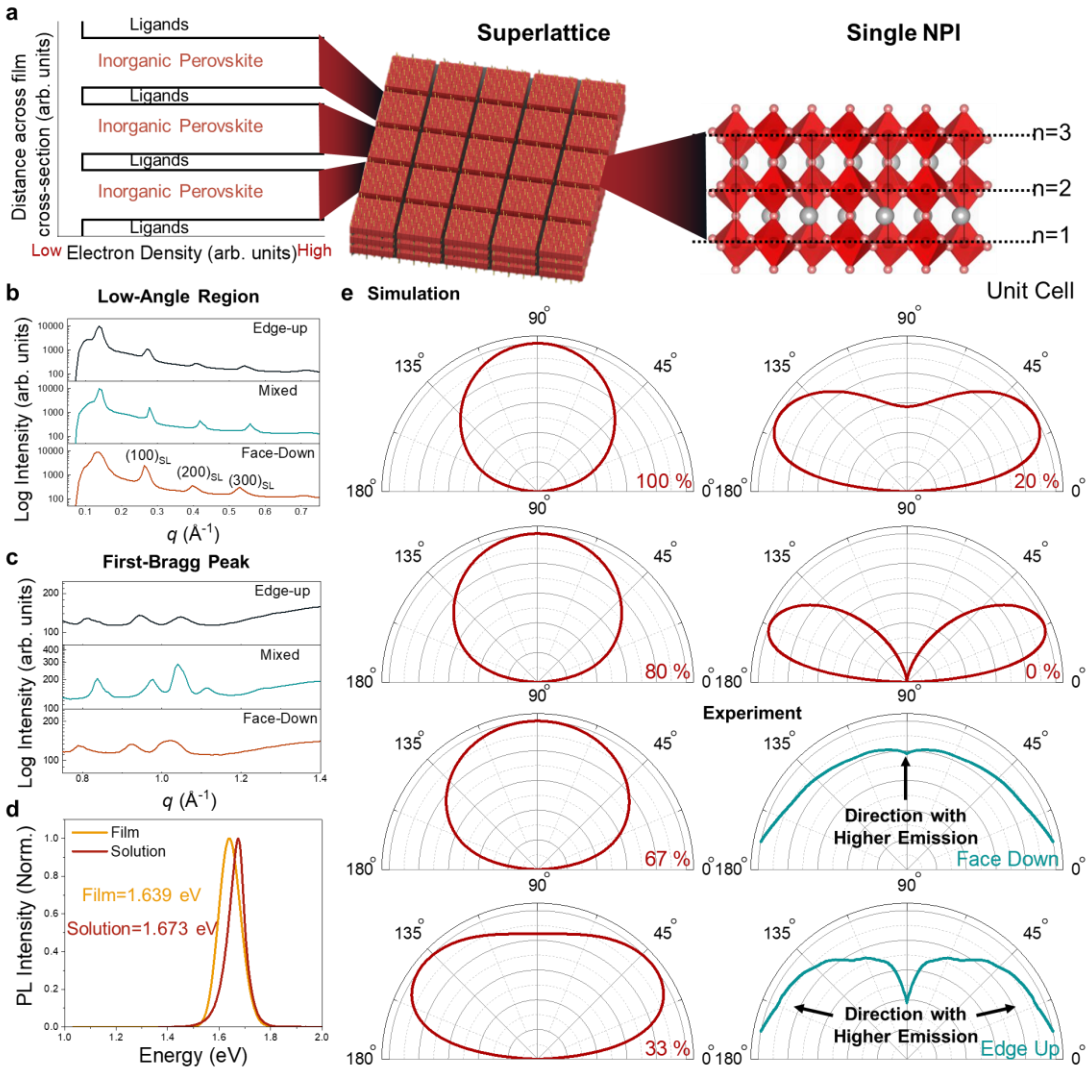

图 2 | 自组装纳米片薄膜的结构与光学表征。a, 多个纳米片堆叠形成的超晶格示意图，以及无机钙钛矿与有机配体之间电子密度的变化。**b,** 低角度区域的线切

在掠入射广角X射线散射测量中，这表明超晶格的形成。 **c,**掠入射广角X射线散射测量中第一个布拉格峰区域的线切。 **d,**纳米片在溶液和薄膜中的光致发光。光致发光从溶液到薄膜发生红移，可能是由自组装结构造成的；随着纳米片堆叠在一起，其厚度或电子耦合可能发生变化。 **e,**纳米片薄膜的模拟（红色）和实验（蓝色）光出耦。模拟具有不同水平跃迁偶极矩占比的纳米片薄膜的光出耦（100% = 表示所有纳米片正面朝下，而0% = 表示所有纳米片边缘朝上），以体现纳米片优选取向的不同程度；假设受限方向上的跃迁偶极矩对光出耦的贡献可以忽略。模拟辐射图样按方位角坐标积分，并表示为极角的函数（模拟详情见方法）。蓝色曲线表示通过*k*空间傅里叶显微镜获得的角度依赖光致发光实验测量结果。数据采集和分析详情见补充图3。0° 表示收集方向平行于基底，90° 表示收集方向垂直于基底。

对掠入射广角X射线散射数据进行线切片分析后发现，高度有序的NPl取向与薄膜形成过程中超晶格的形成有关。图2a展示了NPl超晶格的示意图，其中面朝下纳米片垂直堆叠，并由有机配体隔开。如图2a所示，超晶格横截面上的电子密度在无机子晶格（电子密度高）与有机配体（电子密度低）之间呈规律变化，因此在掠入射广角X射线散射扫描的小角散射区产生峰值（图2b） [36,41]。另一个与超晶格形成相符的现象是，如图2d所示，薄膜的光致发光能量低于胶体溶液中$CsPbI_3$ 纳米片的光致发光。这可以用两种可能的机制解释。首先，强限域纳米片中跃迁偶极矩的高度排列（如超晶格中的情况）会产生能量较低的离域发光态。其次，与溶液中的孤立纳米片相比，超晶格中每个纳米片周围环境的介电常数有所增加（因为存在许多介电常数较高的纳米片），从而减弱介电限域[42,43]。薄膜中纳米片的光致发光相较于胶体溶液中的纳米片发生了红移与.....相比，

约为34毫电子伏，这与先前关于$CsPbBr_3$和$CsPbBr_{0.72}I_{0.28}$纳米晶超晶格中光致发光红移（12–96毫电子伏）的报道相符，相较于其孤立纳米晶体。[42,43]

除了自组装的结构证据外，光学分析也提供了有力证据。图 2e 展示了具有不同跃迁偶极取向的薄膜的光发射光学模拟。这些红色等高线图中的插入标签（100% 至 0%）表示水平排列的跃迁偶极矩所占的百分比。模拟结果表明，当偶极子沿面外方向排列时（即，水平跃迁偶极矩占 0%，或纳米片完全边缘朝上），垂直发射剖面主要来自面外偶极（即，沿厚度方向），因此法线方向的光致发光强度低于水平方向。相反，当纳米片完全正面朝下时（即，水平跃迁偶极矩占 100%），垂直于平面的发射主要来自水平偶极，因此法线方向的光致发光更强。因此，将 NPl 取向从边缘朝上改变为正面朝下，会因参与该发射的水平跃迁偶极矩比例增加而提高法线方向的光致发光强度。[15,36,37,44]

为验证模拟结果，我们从*k*空间傅里叶显微测量中提取了角分辨光致发光（图2e——蓝色曲线；实验细节见补充图3和补充说明2）。在实验结果中， 90° 表示收集方向垂直于基底，0° 表示收集方向平行于基底。90° 和11° 处的光致发光光谱见补充图3b和c。通过对各收集角下的光致发光光谱进行积分，我们发现，边缘朝上的纳米片薄膜在较小收集角下的光致发光强度较高

而后随着收集角增大而显著降低。相比之下，正面朝下的纳米片薄膜的光致发光强度在整个收集角范围内相对恒定（图2e和补充图3c）。角分辨光致发光呈现的这些趋势与模拟结果一致。为消除随机误差，我们对每片薄膜的五个位置进行了采样，观察到了图2e所示的相同趋势。我们注意到，测得的正面朝下纳米片的角分辨光致发光在接近基底的收集角下，强度高于模拟中水平跃迁偶极矩占比为0%的预期值。这是因为我们在模拟中假设，受限方向上的跃迁偶极矩（面外偶极子）对发射分布的贡献可以忽略。然而，当正面朝下的纳米片垂直堆叠形成超晶格时，面外偶极子的发射会累积，并对发射分布产生不可忽略的贡献，从而解释了在所有收集角下观测到的更为各向同性的光致发光强度。此外，由于收集立体角涵盖了数个球面度，数据实际上是对多个纳米片取平均，因此难以利用现有数据准确确定面内跃迁偶极矩的占比。尽管如此，这些数据综合表明，正面朝下纳米片薄膜的垂直出光强于边缘朝上纳米片薄膜。

不同NPl取向下光出耦的差异表明，薄膜中存在显著程度的偶极子排列，这有利于产生偏振发射[15]。例如，Achtstein及其同事指出，与各向同性的球形量子点相比，单颗粒NPl具有更强的定向发射和更高的线偏振度[44]。此外，Gao及其同事表明，排列跃迁偶极矩对于实现

$MAPbBr_3$ 多晶薄膜[45]的偏振光致发光至关重要。因此，通过形成自组装超晶格来精细调控跃迁偶极矩取向，为实现偏振光发射带来了极大希望。

通过表面钝化降低非辐射复合

在将这些自组装纳米片薄膜制成发光二极管之前，我们首先识别并减少了纳米片界面处的损耗过程。我们对钙钛矿纳米片进行了X射线光电子能谱（X 射线光电子能谱）测量，发现其表面由Pb和I终止（补充图4），且含有明显数量的金属铅（Pb^0）。这些 Pb^0 物种以及可能存在的碘空位，可能会将光致发光量子产率限制在48±2%（图3a）。我们发现，用与油酸根和油胺配体配位的 PbI_2 对纳米片进行钝化，可将光致发光量子产率提高至65±1%。PbI_2 钝化剂能够与 Pb^0 配位，并填补碘空位，从而降低复合中心的密度，尤其是表面处的复合中心。详情见补充说明3。

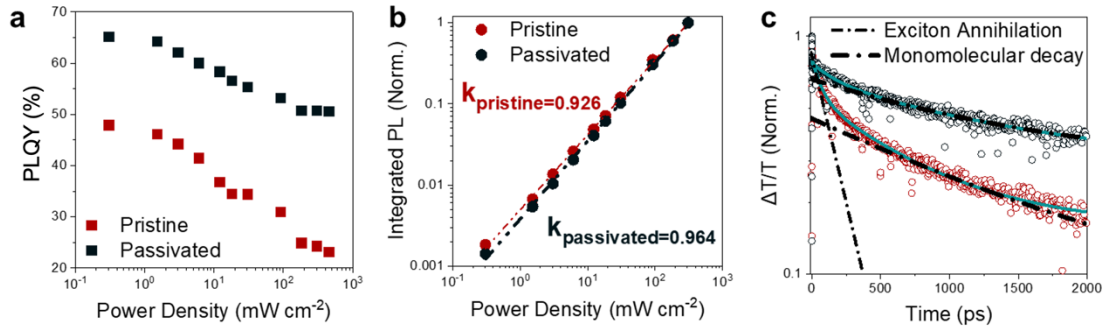

图 3 | 未处理和钝化纳米片的光致发光量子产率（PLQY）。 a, 功率密度依赖的光致发光量子产率（405 nm 连续波激光激发）。 **b,** 功率密度（P）对积分光致发光峰强度的影响。 $I_{PL} \propto P^k$，其中k 为指数。当k 接近 1 时，辐射复合以单分子方式进行，这与激子的行为一致。**c,** 短时间尺度（0–2 ns 时间窗口）下对基态漂白进行的瞬态吸收光谱测量。采用波长为 400 nm 的泵浦激光进行激发，脉冲通量为 301.5 μJ cm^{-2} $pulse^{-1}$，探测光波长为 595 nm。所有样品均为胶体溶液，在具有 1 mm 厚腔体的比色皿中进行测量。

如图3a所示，无论是否经过钝化，纳米片的光致发光量子产率都会随激发功率密度增加而降低。这一趋势与弱限域纳米晶系统相反；在此类系统中，光致发光量子产率通常会因陷阱填充而随激发功率增加[46]。纳米片的光致发光量子产率随功率密度增加而降低，是由双分子激子-激子湮灭所致。图3b显示，光致发光强度与激发功率密度呈线性关系，表明我们拥有一个激子主导的复合系统；这源于较高的激子结合能（243毫电子伏；见后文图5f），而较高的激子结合能则由强介电限域和量子限域[47,48]导致。

为更深入地了解钝化对激子动力学的影响，我们测量了纳米片溶液的时间分辨光致发光（TRPL）和瞬态吸收光谱（TAS）。控制方程以及确定速率常数的方法见补充说明3，详细信息见补充图4–6。拟合结果列于补充表2。分析表明，经过 PbI_2-配体钝化后，单分子激子辐射复合速率（k_{rad}）从 0.008 ns^{-1} （未处理）降至 0.004 ns^{-1} （钝化后）。与此同时，单分子激子非辐射俘获速率（k_{trap}）从 0.009 ns^{-1} （未处理）降至 0.002 ns^{-1} （钝化后）。综上，这些结果表明，钝化后纳米片中的复合过程越来越由辐射过程主导（与光致发光量子产率测量结果一致），且激子的辐射寿命变长。此外，非辐射双分子激子-激子湮灭（激子-激子湮灭）速率从 0.382 $cm^2\ s^{-1}$ （未处理）降至 0.282 $cm^2\ s^{-1}$ （钝化后）。从图3c中钝化和未处理的纳米片薄膜可以看出这一点。虚线

表示钝化薄膜的单指数衰减。将拟合得到的钝化样品的双分子湮灭和单分子衰减曲线叠加到图3c中未处理样品的曲线上时，拟合结果与未处理样品的实验数据明显不符，这证实了未钝化样品在激发后的早期时间尺度内存在陷阱诱导的载流子损失。

采用取向可控的 $CsPbI_3$ 纳米片实现符合 Rec. 2020 标准的线偏振 LED

采用以下结构将边缘朝上和正面朝下的纳米片薄膜制成发光二极管：氧化铟锡// PEDOT:PSS/poly-TPD/纳米片/BCP/银（图 4b 插图）。不同电压（3.5-7 V）下的电致发光光谱如图 4a 所示。器件实现了红光发射，CIE 坐标为 (0.661, 0.338)，接近纯红光发射的 Rec. 2020 标准（补充图 7a）。与混合溴碘钙钛矿体系不同，$CsPbI_3$ 纳米片在卤素位点上的组成纯度使器件即使在较高施加偏压（7 V）下也能避免卤化物偏析[46,49]。只有将施加偏压从 3 V 提高至远高于峰值外量子效率对应的工作电压后，电致发光光谱才出现明显变化。在 7 V 下，CIE 坐标仅从 3 V 时的 (0.661, 0.338) 略微变为 (0.658, 0.341)。这是由于此时较高电流密度（约 1 mA cm^{-2}）产生的焦耳热导致纳米片热诱导融合。通过纳米片取向控制，我们通过改善光出耦，将未处理器件（对照组）的平均外量子效率从 1.12% 提高至 1.22%，实现了纳米片取向从边缘朝上到正面朝下的改变（参见图 2e）。加入使用 PbI_2-配体进行表面钝化的效果后，平均外量子效率从 1.12% 提高至 1.67%（边缘朝上纳米片），从 1.22% 提高至 2.38%（正面朝下纳米片）（补充

图 7b）。钝化后注入电流降低，正面朝下纳米片器件尤为明显（补充图 7c）。最佳纳米片器件（采用 PbI_2-配体钝化的正面朝下纳米片）在 4 V（1.25 mA cm^{-2}）下实现了 2.7% 的外量子效率，并在 6 V（49.95 mA cm^{-2}）下达到 408 cd m^{-2} 的最大亮度（图 4b，补充图 7d）。

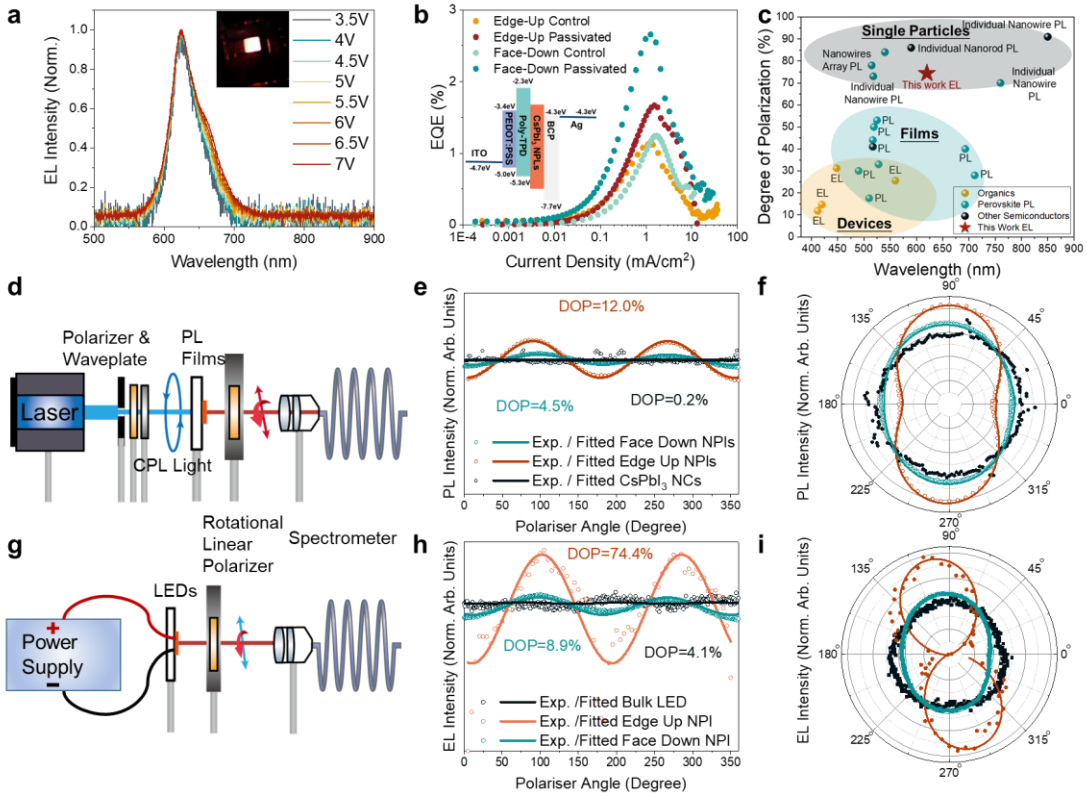

图 4 | CsPbI 纳米片薄膜和器件的线偏振发射。a, 优化后的纳米片发光二极管在 3.5 V 至 7 V 下的电致发光（EL）光谱。插图显示了工作中的发光二极管（像素面积为 0.16 cm^2）。**b,** 未处理和钝化的边缘朝上及面朝下纳米片发光二极管的电流密度与外量子效率（EQE）的关系。插图为优化后的发光二极管器件结构：ITO/PEDOT:PSS/poly-TPD/NPls/BCP/Ag。**c,** 不同材料在单颗粒、薄膜和器件层级的偏振度汇总。**d,** 制备和测试偏振光致发光的示意图。**e,** 在相对于基底法线的固定探测角 0° 下，面朝下、边缘朝上和块体 $FAPbI_3$ 薄膜的光致发光偏振依赖性。**f,** 偏振光致发光的极坐标图。**g,** 制备和测试偏振电致发光的示意图。**h,** 在相对于基底法线的固定探测角 0° 下，边缘朝上和块体 $FAPbI_3$ 发光二极管的电致发光偏振依赖性。**i,** 偏振电致发光的极坐标图。偏振度 DOP 的计算公式为：$DOP = (I_{max} - I_{min})/(I_{max} + I_{min})$

强限域且高度取向的纳米片自组装，产生了强烈线偏振的

发光二极管的电致发光，如图 4c-i 所示。为测量偏振度，将激光发光二极管发出的非偏振光依次通过线偏振片和波片，生成圆偏振光。随后，样品的发射光通过安装在电动旋转台上的线偏振片，并耦合进入光谱仪。（图 4d）。采用相同的方法记录电致发光的偏振度（图 4g）。与弱限域的 $CsPbI_3$ 纳米立方体薄膜和块体 $FAPbI_3$ 薄膜发光二极管等各向同性发射体相比，光致发光和电致发光均显示出明显的偏振发射。

在测量光致发光的偏振度（图4e）时，我们发现，边缘朝上构型的偏振度（DOP=12%，PL）高于面朝下纳米片（DOP=4.5%，PL），这与此前关于自组装CdSe纳米片[40]的报道以及理论预测[35]一致（图4f）。相比之下，各向同性的$CsPbI_3$纳米晶对照样品的光致发光偏振度仅为0.4%。为测量电致发光的偏振度，我们考虑了器件工作期间电致发光强度随时间的变化（补充图7e和f），以便在多个周期内，仅提取电致发光随旋转线偏振片角度（图4g）发生的变化。边缘朝上发光二极管的电致发光偏振度达到74.4%（图4h和i），这是迄今为止无需使用光子光栅的任何有机或无机发光二极管中报道的最高值（补充表1和图4c）[18 50,51]。值得注意的是，这些薄膜发光二极管所达到的偏振度已达到单颗粒水平（图4c）。下一节将讨论电致发光偏振度为何会高于光致发光偏振度。

Str源自较大激子精细结构分裂的高线偏振度

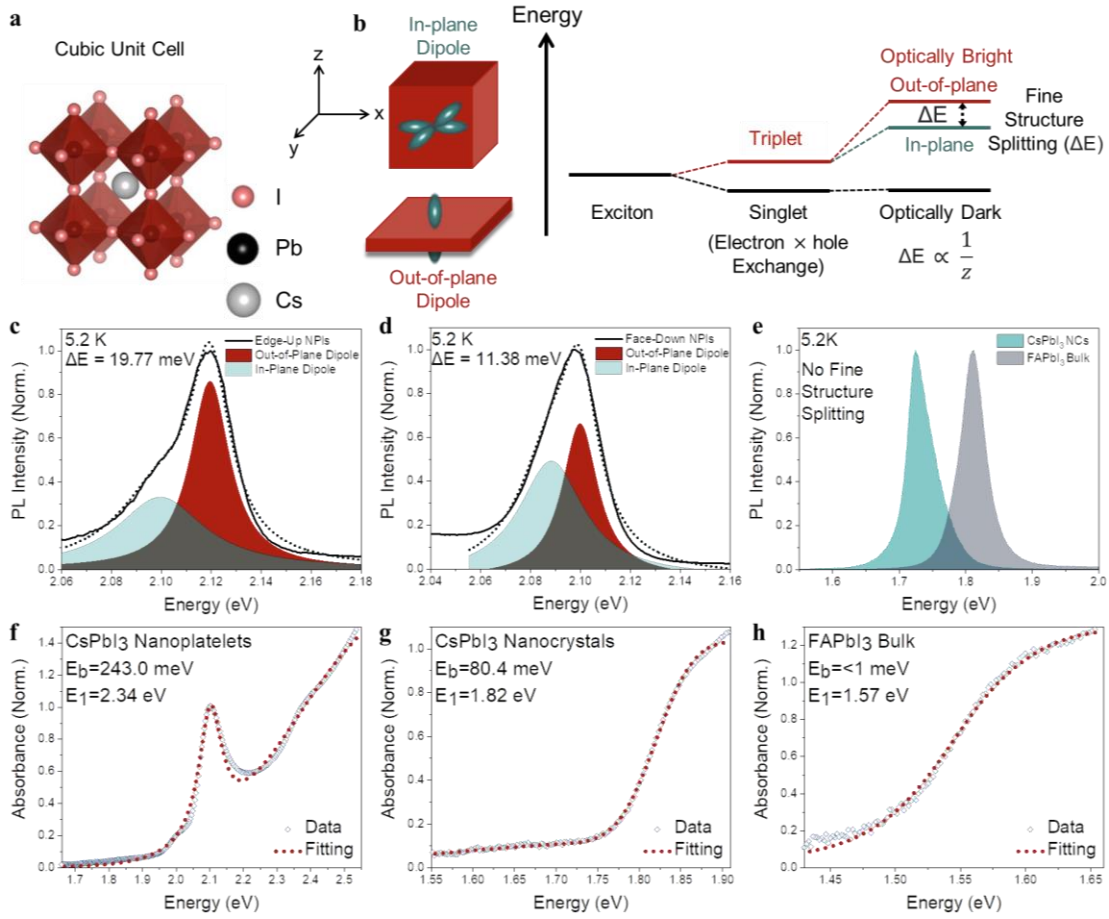

图 5 | 线偏振发射的起源。a, 立方相（α相）$CsPbI_3$（$Pm\bar{3}m$）的晶体结构。**b,** 量子限域和介电限域对激子精细结构分裂（ΔE）影响的示意图。z轴沿纳米片的厚度方向。边缘朝上和**d,** 正面朝下的纳米片薄膜在低温（5.2 K）下的光致发光光谱。拟合峰代表来自激子精细结构的发射。在这些测量中，探测器垂直于薄膜放置。**e,** $CsPbI_3$ 纳米立方体和块体$FAPbI_3$ 薄膜在低温（5.2 K）下的光致发光光谱，未观察到激子精细结构分裂。**f-g,** 采用Elliot模型拟合$CsPbI_3$ 纳米片、纳米晶和块体$FAPbI_3$ 的吸光度，以提取激子束缚能（E_b）。E_1 为第一激发态。所用拟合模型基于参考文献52（拟合代码来自参考文献53）。

为了解纳米片薄膜和器件中高偏振度的来源，我们测量了面朝下和边缘朝上的$CsPbI_3$ 纳米片薄膜的光致发光（图5a），并与5.2 K下弱限域$CsPbI_3$ 纳米晶薄膜及$FAPbI_3$ 块体薄膜进行比较。带边激子的精细结构分裂（FSS）可产生线偏振光致发光[2,35]。在铅卤钙钛矿中，短程和

长程电子–空穴（e-h）交换相互作用会使带边激子态分裂为一个光学非活性的单重态，其总角动量为$j = 0$，以及三个光学活性的三重态，其$j = 1$（图5b）[54]。在四方或正交钙钛矿中，晶场效应[54]，可以使三重态进一步分裂为两个或更多能态；在立方钙钛矿中，强量子限域和介电限域[35,55-57]也会产生这一效果。例如，Ghribi 等人通过计算分析表明，未受限域的立方钙钛矿具有简并的光学活性三重态；随着这些纳米立方体的厚度减小，面外偶极态会与两个面内偶极态分裂开来，从而形成具有强量子限域和介电限域的纳米片[34]（图5b示意了这一效应）。事实上，有研究团队报告了单颗粒$CsPbBr_3$ 纳米片中精细结构分裂的实验观测结果，即*i.e.*，在低温下，光致发光光谱会分裂成多个峰（1–3）[20,58]。然而，报告的精细结构分裂较弱；当纳米片或纳米晶随机分布时，在薄膜尺度上尤其难以观测。与以往的实验结果不同，我们在薄膜尺度上清晰地观测到了5.2 K下的光致发光分裂（图5c和d），这可能归因于纳米片取向均匀，并通过自组装使其跃迁偶极矩取向一致。通过对我们在5.2 K下测得的光致发光光谱进行拟合，提取出精细结构分裂能：边缘朝上时为19.77 meV，正面朝下时为11.38 meV。这些数值显著高于已报道的孤立立方体纳米晶的精细结构分裂能（~1 meV）[20,34]。由于我们的纳米片在z方向上受到强限域，其纵横比（厚度与长度/宽度之比）非常小（~0.13）；我们在这种低纵横比纳米片中测得的精细结构分裂值与先前理论分析的预测（~20 meV）十分吻合[35]。

与我们在此制备的强取向纳米片薄膜相比，在弱限域纳米晶或块体薄膜中未观察到明显的精细结构分裂诱导的光致发光分裂或偏振光发射（图5e）。这可能有两个原因。首先，如图5f-h所示，纳米晶（80.4 meV）和块体薄膜（可忽略不计）的激子束缚能E_b低于纳米片（243 meV）。所有样品都具有相同的立方相，因此，与E_b的影响相比，结构效应的影响微乎其微。纳米晶和块体薄膜中较小的E_b会导致：1）辐射复合并非完全由激子引起；2）精细结构分裂显著减小或可忽略不计。其次，与纳米片不同，纳米晶和块体薄膜中不存在取向一致的跃迁偶极矩。补充图9展示了滴涂在玻璃基底上的纳米片和纳米晶的X射线衍射图谱。尽管两者都具有相同的立方相，但只有纳米片薄膜中观察到明显的卫星峰，这与超晶格形成相符[59]。纳米晶中缺乏超结构，说明薄膜中的跃迁偶极矩取向更加随机，因此无法产生明确定义的偏振发射。

我们能够用两个峰对纳米片的低温光致发光光谱进行拟合（图 5c,d）。我们将能量较高的光致发光峰归因于面外偶极子（z方向）的发射，而将能量较低的光致发光峰归因于面内偶极子（x和y方向）的发射。每个精细结构态的发射都呈现单一偏振，其中x方向与y方向的偏振彼此正交。由于x和y方向的尺寸相近，这两个态在α-$CsPbI_3$, 中基本简并，其整体发射的偏振度可以忽略，因为两者相互抵消。因此，纳米片的线偏振发射应来自能量较高的态（z方向偶极子）。从图 5c,d 可以看出，边缘朝上的薄膜中这些高能态的发射更强。这是

因为收集角垂直于薄膜，而这一方向上的发射主要来自对齐的面外偶极子，该偶极子在精细结构中具有较高的能级。这或许可以解释为何边缘朝上薄膜的偏振度高于正面朝下的纳米片薄膜。不过，总偏振度和光致发光分裂应受到多种因素共同影响，包括能量转移导致的精细结构态流形内退偏振[35,60]，、相对于晶面的探测几何[58] 以及局域场效应[61]。

电致发光偏振度（74.4%）显著高于光致发光偏振度（12.0%）。这可能是因为 LED 工作期间，外加电场进一步增强了偶极子排列，使大多数注入载流子在某一特定能级发生复合，而极少向其他三重态转移能量。这一观察结果与此前关于砷化镓量子点的研究十分吻合；那些研究也发现，增大外加电场后，偏振度会随之提高 [62]。

结论

总之，我们首次展示了通过使用强限域 $CsPbI_3$纳米片，实现直接产生线偏振电致发光。此类纳米片发光二极管还符合 Rec. 2020 标准，并实现了 2.7% 的外量子效率，这是迄今为止强限域纳米片发光二极管所报道的最高值（补充图 8）[21]。纳米片的取向，以及由此决定的面内/面外跃迁偶极矩占比，可以通过胶体纳米片所分散溶剂的蒸发速率进行调控。结构表征（透射电子显微镜、掠入射广角X射线散射）和光学表征（角分辨光致发光）均证实了我们

通过自组装调控纳米片薄膜取向的能力。利用时间分辨光致发光和瞬态吸收光谱进行的详细载流子动力学测量，帮助我们开发出一种适用于 $CsPbI_3$ 纳米片的钝化工艺，降低了单分子陷阱辅助复合和双分子激子-激子湮灭。重要的是，我们在纯红光发光二极管器件的电致发光中实现了高达 74.4% 的线偏振度，这归因于三个关键因素：1）纳米片高度均匀的排列；2）较高的光致发光量子产率，使发射主要由带边激子的辐射复合主导；3）强量子限域和介电限域导致较大的激子精细结构劈裂，并且由于形成了高度取向排列的纳米片超晶格，这一特性在薄膜层面得以保留。这项工作为显示器和光通信中更高效的线偏振发光二极管应用开辟了新的前沿。

参考文献

1 Wang, M., Yang, Z. & Zhang, C. 铅卤化物钙钛矿的偏振光致发光。Adv. Opt. Mater. **9**, 2002236, doi:https://doi.org/10.1002/adom.202002236(2021)。2 Ge, Y., Meng, L., Bai, Z. & Zhong, H. 各向异性钙钛矿纳米结构的线偏振光致发光：显示技术的新兴材料。Journal of Information Display **20**, 181-192, doi:10.1080/15980316.2019.1654550 (2019)。3 Geng, J. 三维显示技术。Adv. Opt. Photon. **5**, 456-535, doi:10.1364/AOP.5.000456 (2013)。4 Cunningham, P. D. et al. 对具有偏振发射特性的各向异性半导体纳米棒和纳米片异质结构在液晶显示技术中的应用进行评估。ACS Nano **10**, 5769-5781, doi:10.1021/acsnano.5b07949 (2016)。5 Wyatt, C. L. 见《辐射度校准：理论与方法》（编者 Clair L. Wyatt）151-162（Academic Press，1978）。6 Bloxham, W., Brinks, D., Kheifets, S. & Cohen, A. E. 线偏振激发可增强荧光电压指示剂的信号。Biophys. J. **120**, 5333-5342,doi:https://doi.org/10.1016/j.bpj.2021.10.028 (2021)。

7 Pei, K. et al. 用于高容量光子条形码的镧系金属有机框架（Ln-MOF）晶体的偏振发射。Adv. Opt. Mater. 10, 2102143, doi:https://doi.org/10.1002/adom.202102143 (2022)。8 Srivastava, A. K. et al. 具有偏振发射特性的光定向纳米棒增强膜及其在液晶显示应用中的应用。Advanced Materials 29, 1701091, doi:https://doi.org/10.1002/adma.201701091 (2017)。9 Geng, Y., Culligan, S. W., Trajkovska, A., Wallace, J. U. & Chen, S. H. 形成玻璃态向列相薄膜的单分散低聚芴，实现偏振蓝光发射。Chemistry of Materials 15, 542-549, doi:10.1021/cm0208859 (2003)。10 Culligan, S. W. et al. 使用单分散玻璃态向列相低聚（芴）制备强偏振、高效蓝光有机发光二极管。Advanced Materials 15, 1176-1180, doi:https://doi.org/10.1002/adma.200304972 (2003)。11 Chen, A. C. A. et al. 利用单分散共轭低聚物通过福斯特能量转移实现有机偏振发光二极管。Advanced Materials 16, 783-788, doi:https://doi.org/10.1002/adma.200306265 (2004)。12 Ming Yi, L., Yi Jiun, C., Hoang Yan, L. & Si-Chen, L. 见2012年第12届IEEE国际纳米技术会议（IEEE-NANO）。1-4。13 Hu, J. et al. 胶体半导体量子棒的线偏振发射。Science 292, 2060-2063, doi:10.1126/science.1060810 (2001)。14 Wang, J., Gudiksen, M. S., Duan, X., Cui, Y. & Lieber, C. M. 单根磷化铟纳米线的高度偏振光致发光和光探测。Science 293, 1455-1457, doi:10.1126/science.1062340 (2001)。15 Jurow, M. J. et al. 调控CsPbBr3钙钛矿纳米晶的跃迁偶极矩，实现优异的光学性质。Nano Lett. 19, 2489-2496, doi:10.1021/acs.nanolett.9b00122 (2019)。16 Liu, J. et al. 单个FAPbBr3纳米晶的偏振发射。Journal of Luminescence 221, 117032, doi:https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2020.117032 (2020)。17 Wang, J. et al. 用于紫外光谱转换和偏振光探测器增强的强偏振光致发光CsPbBr3纳米线复合薄膜。ACS Appl. Mater. Interfaces 13, 36147-36156, doi:10.1021/acsami.1c07681 (2021)。18 Lin, C.-H. et al. 钙钛矿纳米线阵列薄膜的巨大光学各向异性。Advanced Functional Materials 30, 1909275, doi:https://doi.org/10.1002/adfm.201909275 (2020)。19 Yang, D. et al. 晶面诱导的配位竞争制备具有强偏振发射的高度有序CsPbBr3纳米片。Nano Research 15, 502-509, doi:10.1007/s12274-021-3509-6 (2022)。20 Huo, C. et al. 胶体CsPbBr3钙钛矿纳米片的单颗粒光学光谱。Nano Letters 20, 3673-3680, doi:10.1021/acs.nanolett.0c00611 (2020)。21 Otero-Martínez, C. et al. 胶体金属卤化物钙钛矿纳米片：厚度可控的合成、性质及其在发光二极管中的应用。Advanced Materials 34, 2107105, doi:https://doi.org/10.1002/adma.202107105 (2022)。22 Wei, Y. et al. 通过机械摩擦制备CsPbBr3纳米线偏振发光二极管。Chemical Communications 56, 5413-5416, doi:10.1039/C9CC10033D (2020)。23 Dey, A. et al. 卤化物钙钛矿纳米晶的研究现状与展望。ACS Nano 15, 10775–10981, doi:10.1021/acsnano.0c08903 (2021)。

24 Jana, A. 等. 钙钛矿纳米晶的自组装. Prog. Mater Sci. 129, 100975, doi:https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2022.100975 (2022). 25 Liu, J., Zheng, X., Mohammed, O. F. & Bakr, O. M. 用于光电应用的金属卤化物钙钛矿纳米晶的自组装与再生长. 《化学研究评述》55, 262- 274, doi:10.1021/acs.accounts.1c00651 (2022). 26 Byranvand, M. M. 等. 用于太阳能电池和发光二极管的混合A位阳离子卤化物钙钛矿薄膜与纳米晶的最新进展. Adv. Opt. Mater. 10, 2200423, doi:https://doi.org/10.1002/adom.202200423 (2022). 27 Hoye, R. L. Z. 等. 维度对氧化物和卤化物钙钛矿及其卤化物衍生物光电性质的影响. Adv. Energy Mater. 12, 2100499, doi:https://doi.org/10.1002/aenm.202100499 (2022). 28 Nenon, D. P. 等. 无陷阱CsPbX3纳米晶的设计原则：利用较软的路易斯碱枚举并消除表面卤素空位. Journal of the American Chemical Society 140, 17760-17772, doi:10.1021/jacs.8b11035 (2018). 29 Bi, C. 等. 用于高亮度红光发光二极管的自组装钙钛矿纳米线簇. Advanced Functional Materials 30, 2005990, doi:https://doi.org/10.1002/adfm.202005990 (2020). 30 Tong, Y. 等. 从前驱体粉末到CsPbX3钙钛矿纳米线：一锅合成、生长机制与定向自组装. Angewandte Chemie International Edition 56, 13887-13892, doi:https://doi.org/10.1002/anie.201707224 (2017). 31 Wu, Y. 等. PbBr64–八面体的原位钝化，实现近100%绝对量子产率的蓝色发光CsPbBr3纳米片. ACS Energy Lett. 3, 2030-2037, doi:10.1021/acsenergylett.8b01025 (2018). 32 Täuber, D., Dobrovolsky, A., Camacho, R. & Scheblykin, I. G. 通过单个纳米晶的光致发光各向异性探索有机金属卤化物钙钛矿的电子能带结构. Nano Letters 16, 5087-5094, doi:10.1021/acs.nanolett.6b02012 (2016). 33 Ghoshal, D. 等. 无催化剂、形貌控制生长二维钙钛矿纳米线，用于偏振光探测. Adv. Opt. Mater. 7, 1900039, doi:https://doi.org/10.1002/adom.201900039 (2019). 34 Becker, M. A. 等. 铯铅卤化物钙钛矿中的明亮三重态激子. Nature 553, 189-193, doi:10.1038/nature25147 (2018). 35 Ghribi, A. 等. 铅卤化物钙钛矿纳米片中的介电限域与激子精细结构. Nanomaterials 11 (2021). 36 Kumar, S. 等. 各向异性纳米晶超晶格突破钙钛矿量子点发光二极管固有的光提取效率极限. Nat. Commun. 13, 2106, doi:10.1038/s41467-022-29812-5 (2022). 37 Cui, J. 等. 基于定向钙钛矿纳米片的高效发光二极管. Science Advances 7, eabg8458, doi:10.1126/sciadv.abg8458 (2020). 38 Huang, H. 等. 非极性有机溶剂中钙钛矿纳米晶的自发结晶：一种通用的形貌可控合成方法. Angewandte Chemie International Edition 58, 16558-16562, doi:https://doi.org/10.1002/anie.201906862 (2019).

39 Protesescu, L. 等. 铯铅卤化物钙钛矿纳米晶（CsPbX3，X = Cl、Br和I）：具有明亮发射和宽色域的新型光电材料. Nano Lett. 15, 3692-3696, doi:10.1021/nl5048779 (2015). 40 Momper, R. 等. 半导体纳米片自组装的动力学调控. Nano Letters 20, 4102-4110, doi:10.1021/acs.nanolett.9b05270 (2020). 41 Toso, S. 等. 多层衍射揭示胶体超晶格已接近单晶的结构完美性. ACS Nano 15, 6243-6256, doi:10.1021/acsnano.0c08929 (2021). 42 Baranov, D., Toso, S., Imran, M. & Manna, L. 溴化铅铯纳米晶超晶格中光致发光红移的研究. The Journal of Physical Chemistry Letters 10, 655-660, doi:10.1021/acs.jpclett.9b00178 (2019). 43 Lapkin, D. 等. 铯铅卤化物钙钛矿超晶体的空间分辨荧光揭示纳米晶的准原子行为. Nat. Commun. 13, 892, doi:10.1038/s41467-022-28486-3 (2022). 44 Scott, R. 等. 源自强各向异性二维电子结构的硒化镉纳米片定向发射. Nat. Nanotech. 12, 1155-1160, doi:10.1038/nnano.2017.177 (2017). 45 Qin, J. 等. 调整跃迁偶极矩以实现杂化钙钛矿中的光放大与偏振发射. Adv. Opt. Mater. 9, 2100984, doi:https://doi.org/10.1002/adom.202100984 (2021). 46 Ye, J. 等. 阐明反溶剂对CsPbBrxI3-x钙钛矿纳米晶表面化学及光电性质的作用. Journal of the American Chemical Society 144, 12102-12115, doi:10.1021/jacs.2c02631 (2022). 47 Liu, Q. 等. 光激发$CsPbI_3$钙钛矿纳米晶中的激子弛豫动力学. Scientific Reports 6, 29442, doi:10.1038/srep29442 (2016). 48 Protesescu, L. 等. 铯铅卤化物钙钛矿纳米晶（CsPbX3，X = Cl、Br和I）：具有明亮发射和宽色域的新型光电材料. Nano Letters 15, 3692-3696, doi:10.1021/nl5048779 (2015). 49 Hassan, Y. 等. 配体工程化混合卤化物钙钛矿LED的带隙稳定性. Nature 591, 72-77, doi:10.1038/s41586-021-03217-8 (2021). 50 Güner, T. 等. 嵌入静电纺丝聚氨酯纤维的CsPbBr₃ 纳米线的偏振发射. Nanotechnology 29, 135202, doi:10.1088/1361-6528/aaaaef (2018). 51 Wang, D. 等. CsPbX3钙钛矿量子点的偏振发射. Nanoscale 8, 11565-11570, doi:10.1039/C6NR01915C (2016). 52 Kaiser, M. 等. 在低温下进行高通量脉冲激发时，自由激子-激子湮灭如何使束缚激子发射主导二维钙钛矿的光致发光. J. Appl. Phys. 129, 123101, doi:10.1063/5.0037800 (2021). 53 Hoye, R. L. Z. 等. 识别并减少界面损失，以提升蓝光钙钛矿纳米片发光二极管中的纯色电致发光. ACS Energy Lett. 4, 1181-1188, doi:10.1021/acsenergylett.9b00571 (2019). 54 Sercel, P. C. 等. 钙钛矿纳米晶中的激子精细结构. Nano Letters 19, 4068- 4077, doi:10.1021/acs.nanolett.9b01467 (2019). 55 Han, Y. 等. 晶格畸变诱导激子分裂与相干量子拍频

CsPbI3钙钛矿量子点。《自然·材料》，doi:10.1038/s41563-022-01349-4（2022年）。56 Takagahara, T. 介电限域和电子-空穴交换相互作用对半导体量子点中激子态的影响。《物理评论B》**47**，4569-4584，doi:10.1103/PhysRevB.47.4569（1993年）。57 Rajadell, F., Climente, J. I. & Planelles, J. 纯核、核壳及核冠CdSe纳米片中的激子：面内电子-空穴关联、空间限域与介电限域之间的相互作用。《物理评论B》**96**，035307，doi:10.1103/PhysRevB.96.035307（2017）。58 Schmitz, A. 等。单个CsPbBr3纳米片晶格构型的光学探测。Nano Letters**21**，9085-9092，doi:10.1021/acs.nanolett.1c02775（2021年）。59 Toso, S., Baranov, D., Filippi, U., Giannini, C. & Manna, L. 钙钛矿纳米晶超晶格中的集体衍射效应。《化学研究评述》**56**，66-76，doi:10.1021/acs.accounts.2c00613（2023年）。60 Gramlich, M. 等。卤化物钙钛矿纳米片中的暗激子和亮激子。《先进科学》**9**，2103013，doi:https://doi.org/10.1002/advs.202103013（2022）。61 Rodina, A. V. & Efros, A. L. 介电限域对胶体纳米结构光学性质的影响。《实验与理论物理学杂志》**122**，554-566，doi:10.1134/S1063776116030183（2016年）。62 Ghali, M., Ohtani, K., Ohno, Y. & Ohno, H. 利用电场产生并控制来自GaAs岛状量子点的偏振纠缠光子。Nat. Commun.**3**，661，doi:10.1038/ncomms1657（2012年）。63 Buffet, A. 等。P03——PETRA III储存环的微聚焦和纳米聚焦X射线散射（~~MiNaXS）束线：微聚焦实验站。《同步~~辐射杂志》**19**，647-653，doi:10.1107/s0909049512016895（2012年）。64 Reus, M. A. 等。利用原位掠入射广角X射线散射探测铅卤化物钙钛矿薄膜退火过程中的时间分辨取向与相分析。Adv. Opt. Mater.**10**，2102722，doi:https://doi.org/10.1002/adom.202102722（2022）。

致谢

J.Y. 和 R.L.Z.H. 感谢英国研究与创新署（UKRI）通过欧洲研究委员会 2021年启动资助计划授予的前沿资助（编号 EP/X029900/1）。J.Y. 还感谢剑桥哲学学会提供研究生奖学金，并感谢丘吉尔学院提供各项差旅和研究资助。R.L.Z.H. 感谢英国皇家工程院通过研究员奖学金计划提供支持（编号 RF\201718\1701），并感谢集成能源系统先进材料中心（CAM-IES；英国工程与自然科学研究委员会资助编号 EP/T012218/1）。T.K.B. 感谢新型与可持续光伏博士培训中心（EP/L01551X/2）和纳米技术博士培训中心（EP/L015978/1）提供经费支持。L.D. 感谢剑桥信托基金和国家留学基金管理委员会提供资助。M.A.R. 和 P.M.-B. 感谢德国研究联合会（DFG）在德国卓越战略框架下通过 EXC 2089/1– 390,776,260（电子转换）提供资助，并感谢 TUM.solar 在巴伐利亚协作太阳能技术混合化研究项目（SolTech）背景下提供的资助。

R.A. 感谢新西兰皇家学会 Te Apa¯rangi 的卢瑟福基金会、温顿可持续性物理学计划以及剑桥三一学院提供支持。J.J.B. 感谢欧洲研究委员会 PICOFORCE 资助（883703）。K. Z. 感谢 EPSRC 石墨烯技术博士培训中心（EP/L016087/1）提供研究生奖学金。K.Z. 和 L.T.M 感谢设备资助 EP/ P030467/1，用于获取显微数据。作者感谢 Mark Isaacs 博士在英国工程与自然科学研究委员会国家 X 射线光电子能谱设施（“HarwellXPS”）采集 X 射线光电子能谱（XPS）数据；该设施由卡迪夫大学和伦敦大学学院根据合同编号 PR16195 运营。本出版物是 NanoLEDs 项目的一部分，该项目编号为 17100，隶属于高科技系统与材料研究计划，并由荷兰研究委员会部分资助。S.D.S. 感谢英国皇家学会和塔塔集团（资助编号 UF150033）。本研究获得欧盟“地平线 2020”研究与创新计划下欧洲研究委员会的资助（HYPERION，资助协议编号 756962；PEROVSCI，957513）。作者感谢英国工程与自然科学研究委员会（EP/R023980/1、EP/S030638/1、EP/V061747/1）提供资助。L.P. 感谢西班牙科学与创新部通过拉蒙-卡哈尔资助（RYC2018-026103-I）及西班牙国家研究署（资助编号 PID2020-117371RA-I00）提供支持，并感谢加利西亚自治区政府的资助（ED431F2021/05）。

作者贡献

J.Y. 和 R.L.Z.H. 提出了该项目构想。L.D. 在 N.C.G 和 S.D.S. 的指导下参与了部分项目设计。J.Y.、J.S. 和 L.P. 合成了材料和薄膜。J.Y. 和 Y.H. 进行了瞬态吸收光谱测量。J.Y.、A.R.、J.W. 和 W.Z. 对器件进行了优化。T.B. 进行了偏振测量。R.G.、J.E.H、M.S.、S.V.R 和 P.M.B. 进行了掠入射广角 X 射线散射测量及分析。D.P.、G.G. 和 A.F. K. 构建了光学模拟模型。J.Y. 和 S.G. 进行了低温光致发光测量。J.H.、R. A 和 J.J B 进行了 k 空间傅里叶显微测量并对结果进行了分析。Y.S. 提供了 $FAPbI_3$ 发光二极管。K.Z. 和 L.T.M 进行了透射电子显微镜测量。A.R. 和 R.L.Z.H. 负责指导本研究。所有作者均参与了论文稿的撰写和编辑。

利益冲突

作者声明不存在竞争性利益。