

文章编号: 1000-7032(2025)12-2325-09

准二维钙钛矿相分布调控及其蓝光发光二极管

陈月花*, 向勋勋, 蒋劲舟, 张新稳

(南京邮电大学 柔性电子全国重点实验室, 江苏 南京 210023)

摘要: 准二维钙钛矿因其多量子阱结构、优异的薄膜表面形貌和高发光量子效率而被用于构筑高效率的钙钛矿发光二极管(PeLEDs), 在显示和照明领域具有广阔的应用前景。由于准二维钙钛矿中大量小 n 相引起的非辐射复合, 蓝光PeLED面临能量传递效率低和发射光谱不稳定等问题, 其性能尚滞后于红、绿光器件。本文通过在空穴传输层中引入聚(4-苯乙烯磺酸钠)和氯化铯影响钙钛矿的成核和生长过程, 调控其相分布, 有效抑制了钙钛矿中的小 n 相组分, 提高了能量传递效率, 同时降低了陷阱态密度, 非辐射复合被显著抑制。此外, 氯离子扩散到钙钛矿层中通过离子交换调谐钙钛矿薄膜蓝光发射。优化后的蓝光PeLED器件发射光谱位于488 nm, 最大亮度达到2 772 cd/m², 最大外量子效率为4.9%。该工作为实现高效且光谱稳定的蓝光PeLED提供了一种有效的方法。

关键词: 蓝光钙钛矿发光二极管; 准二维钙钛矿; 相分布调控; 空穴传输层

中图分类号: TN312.8

文献标识码: A

DOI: 10.37188/CJL.20250189

CSTR: 32170.14.CJL.20250189

Regulating Phase Distribution of Quasi-two-dimensional Perovskites for Blue Light-emitting Diodes

CHEN Yuehua*, XIANG Xunxun, JIANG Jinzhou, ZHANG Xinwen

(State Key Laboratory of Flexible Electronics, Nanjing University of Posts and Telecommunications, Nanjing 210023, China)

* Corresponding Author, E-mail: iamychen@njupt.edu.cn

Abstract: Quasi-two-dimensional perovskites have been used to construct high-efficiency perovskite light-emitting diodes (PeLEDs) due to their multi-quantum well structure, cascade energy transfer and high luminescence quantum efficiency, which have broad application prospects in the fields of display and lighting. Due to the non radiative recombination caused by a large number of small n -phases in quasi-two-dimensional perovskite, blue light PeLEDs face problems such as low energy transfer efficiency and unstable emission spectra, and their performance lags behind red and green light devices. This article introduces poly (4-styrenesulfonic acid sodium) and cesium chloride to the hole transport layer to synergistically regulate the crystallization of perovskite thin films by affecting the nucleation and growth process of perovskite. The phase distribution is controlled, effectively suppressing the small n -phase components in perovskite and improving energy transfer efficiency, and reducing the trap state density. As a result, non radiative recombination is significantly suppressed. In addition, chloride ions diffuse into the perovskite layer and tune the blue emission of the thin film through ion exchange. The optimized blue PeLED device has an emission spectrum located at 488 nm, a maximum brightness of 2 772 cd/m², and a maximum external quantum efficiency of 4.9%. This work provides an effective method for achieving efficient and spectral stable blue PeLED.

Key words: blue perovskite light-emitting diodes; quasi-two-dimensional perovskite; phase distribution regulation; hole transport layer

收稿日期: 2025-07-22; 修订日期: 2025-08-07

基金项目: 国家重点研发计划(2024YFB3612500); 国家自然科学基金(62274095); 江苏省基础研究计划(BK20243057)

Supported by National Key R&D Program of China (2024YFB3612500); National Natural Science Foundation of China (62274095); Basic Research Program of Jiangsu (BK20243057)

1 引 言

金属卤化物钙钛矿作为一种新兴的发光材料,具有可调谐的发光颜色、高发光量子产率和高色纯度^[1-5],基于其制备的钙钛矿发光二极管(PeLED)在显示和照明领域受到广泛关注。到目前为止,绿光和红光PeLED器件性能已经取得重要进展,其外量子效率(EQE)都已超过了25%^[6-8];而蓝光PeLED器件性能尚滞后于红、绿光器件,主要存在发光效率低、光谱稳定性差和工作寿命短等问题^[9],严重制约了其在全彩显示和白光照明领域的应用发展。

准二维钙钛矿因其多量子阱结构、优异的薄膜表面形貌和高发光量子效率而被用于构筑高效率的蓝光PeLED器件^[10-12]。通过插入有机大阳离子可以获得不同 n 相(n 等于二维层内的八面体层数)的准二维钙钛矿,由于量子限域效应,小 n 相组分具有较宽带隙,因此通过提高小 n 相比比例可实现蓝光发射^[13-14]。然而,该策略通常需引入大量有机阳离子,而具有绝缘性质的有机阳离子会降低钙钛矿薄膜的载流子传输性能^[15]。此外,小 n 相(尤其是 $n=1$ 相)具有严重的激子-声子耦合,容易引起非辐射复合^[16-18],进而限制了器件的发光效率。为了调控准二维钙钛矿薄膜的相分布,研究人员提出了多种有效策略,例如,加入功能性添加剂抑制小 n 相形成;间隔阳离子工程调控结晶过程;通过配体设计(增大配体横截面积、延长 π 共轭长度)抑制离子迁移和相歧化;以及通过离子掺杂抑制三维相生长,提高二维相比比例^[19-22]。无机材料也可作为一种有效的相分布调控剂^[23],进一步提高蓝光PeLED的性能,例如溴化钠通过影响准二维钙钛矿的成核生长过程促进大 n 相组分的生长来调节相分布^[24],然而大 n 相激子的重组会引起发射光红移。因此,在抑制准二维钙钛矿中小 n 相的同时避免发射光谱红移,对实现高效稳定的蓝光PeLED至关重要。

本文通过在空穴传输层聚(3,4-乙烯二氧噻吩)-聚苯乙烯磺酸(PEDOT:PSS)中引入聚(4-苯乙烯磺酸钠)(PSS-Na)和氯化铯,通过影响钙钛矿的成核和生长过程来调控其相分布,有效抑制了钙钛矿中的小 n 相组分,提高了能量传递效率,同时降低了陷阱态密度,非辐射复合被显著抑制。此外,氯离子扩散到钙钛矿层中通过离子交换调控钙钛矿薄膜蓝光发射。优化后的蓝光PeLED

器件具有稳定的天蓝色发射,发射峰位于488 nm,最大亮度为2 772 cd/m²,最大外部量子效率(EQE_{max})为4.9%。

2 实 验

溴化铯(CsBr, >99.99%)、氯化铯(CsCl, >99.99%)、溴化铅(PbBr₂, >99.99%)、乙基溴化铵(EABr, >99.5%)和苯乙基溴化铵(PEABr, >99.5%)购自西安浴日光能科技有限公司。PSS-Na(M_w 70 000)、二甲基亚砜(DMSO, >99.9%)和氯苯(CB, >99.9%)购自阿拉丁试剂公司。PEDOT:PSS(Al 4083)购自 Heraeus Deutschland GmbH & Co. KG。1,3,5-三(1-苯基-1H-苯并咪唑-2-基)苯(TPBi, >99.95%)和LiF(>99.99%)购自Nichem。所有实验药品及试剂均商业采购,未经进一步纯化,直接使用。

用电子天平称取不同质量的PSS-Na和CsCl粉末加入到PEDOT:PSS水溶液中,在室温下搅拌,获得空穴传输层溶液。将CsBr、PbBr₂、EABr和PEABr溶于二甲基亚砜中,量比为1:1:0.6:0.5,浓度分别为0.10, 0.10, 0.06, 0.05 mol/L。随后,将混合物在室温下于手套箱中连续搅拌约12 h,获得钙钛矿前驱体溶液。

首先,用洗涤剂、去离子水、丙酮以及乙醇对ITO玻璃基底依次进行20 min的超声清洗,清洗干净后放入120 °C烘箱干燥,然后在紫外臭氧清洗机中处理15 min。随后,将掺杂不同浓度PSS-Na和CsCl的PEDOT:PSS水溶液旋涂在ITO玻璃上,并在120 °C退火20 min。将ITO/PEDOT:PSS转移到高纯氮气手套箱中,在PEDOT:PSS上以3 000 r/min的转速旋涂钙钛矿前驱体溶液,旋涂时间为80 s,并在60 °C下退火6 min,得到厚度~50 nm的钙钛矿发光层。然后转移到真空蒸镀机中,在 $\sim 4 \times 10^{-4}$ Pa压强下依次蒸镀制备TPBi(40 nm)、LiF(1 nm)和Al(100 nm)。

器件的电流-电压-亮度特性曲线通过Keithley2602电源和屏幕亮度计测得。使用光谱仪PR655测量器件的电致发光(EL)光谱。光致发光(PL)和紫外-可见吸收光谱分别用荧光分光光度计(岛津RF-6000)和紫外-可见分光光度计(岛津DV-3600)测得。使用场发射扫描电子显微镜(日立S-4800)对钙钛矿薄膜的表面形貌进行研究。接触角由KRÜSS(DSA20)测量。时间分辨PL光谱通过爱丁堡FLS980 PL光谱仪测得。钙钛

矿薄膜的 X 射线衍射 (XRD) 光谱以 Cu K α ($\lambda = 0.154\ 06\ \text{nm}$) 为 X 射线源, 在衍射仪 (布鲁克 D8 ADVANCE) 上测得。器件的 EQE 根据电流密度、亮度和 EL 光谱计算得出。

3 结果与讨论

准二维钙钛矿具有多量子阱结构, 其相分布对载流子复合和能量转移效率具有显著的影响。在准二维钙钛矿中, 由于其较低形成能, 具有宽带隙的小 n 相往往更容易形成。同时, 有机间隙阳离子的绝缘特性阻碍了电荷传输, 导致激子积累, 不利于从小 n 相到大 n 相的能量转移。此外, 小 n 相相关的量子限域效应引起的带隙展宽会产生缺陷态, 这些缺陷态在能量转移过程中充当了载流子陷阱, 从而降低器件的发光效率^[25]。因此, 通过调控钙钛矿薄膜的成核结晶过程优化相分布, 抑制小 n 相组分, 降低缺陷态密度, 对蓝光 PeLED 器件发光效率提升至关重要^[26]。通过扫描电子显微镜 (SEM) 探究 PEDOT:PSS 中引入 PSS-Na 对钙钛矿薄膜成核结晶的影响。如图 1 所示, 旋涂在 PEDOT:PSS 上的钙钛矿薄膜表面具有较多的缺陷孔洞, 这些缺陷会引起非辐射复合, 导致发光效率下降。而加入 PSS-Na 后, 钙钛矿薄膜缺陷明显减少。当 PSS-Na 浓度为 20 mg/mL 时, 钙钛矿薄膜具有均匀的晶粒分布, 缺陷孔洞也较少, 这是因为空穴注入层中的 PSS-Na 会诱导 PEDOT 与 PSS 组分的垂直相分离, 形成了垂直相分离驱动下的富含 PSS 的顶层。Na 离子与带负电的 PSS 链形成指向薄膜内部的偶极层; 同时, Na 离子可以屏蔽或削弱 PEDOT⁺ 与钙钛矿前驱体阴离子之间的强相互作用。这使得成核起始点从激烈的基底界面转移到薄膜的上表面或体相, 这种转移同时为钙钛

矿提供了大量均匀的成核位点, 允许钙钛矿晶体以一种更缓慢、更受控的“向下”方式生长, 最终帮助钙钛矿薄膜更加有序地生长^[27]。准二维钙钛矿为层状钙钛矿, 其 n 相即为八面体的层数, 反映到薄膜形貌上就是更为有序的钙钛矿晶体排列, 而小 n 相过多的钙钛矿薄膜晶体排列较为无序, 形貌较差。钙钛矿薄膜更加有序地生长, 能减少小 n 相, 实现更优相分布。

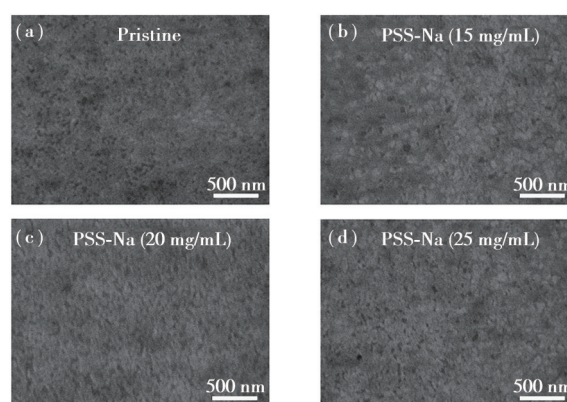


图 1 PSS-Na 浓度对钙钛矿薄膜 SEM 形貌的影响: (a) 0 mg/mL, (b) 15 mg/mL, (c) 20 mg/mL, (d) 25 mg/mL

Fig.1 The effect of PSS-Na concentrations on the SEM morphologies of perovskite films: (a) 0 mg/mL, (b) 15 mg/mL, (c) 20 mg/mL, (d) 25 mg/mL

制备在不同浓度 PSS-Na 掺杂 PEDOT:PSS 空穴传输层上钙钛矿薄膜的紫外-可见吸收光谱如图 2(a) 所示。制备在 PEDOT:PSS 上的钙钛矿薄膜在 370 nm 和 514 nm 附近有两个激子吸收峰, 分别对应于 $n=1$ 相和三维相, $n=1$ 相会导致非辐射复合, 且缺少中间相 ($n=2, 3, 4 \dots$) 作为向三维相的能量传递路径, 不利于激子能量转移。在掺入 15 mg/mL 的 PSS-Na 后, 钙钛矿薄膜除了上述两个吸收峰,

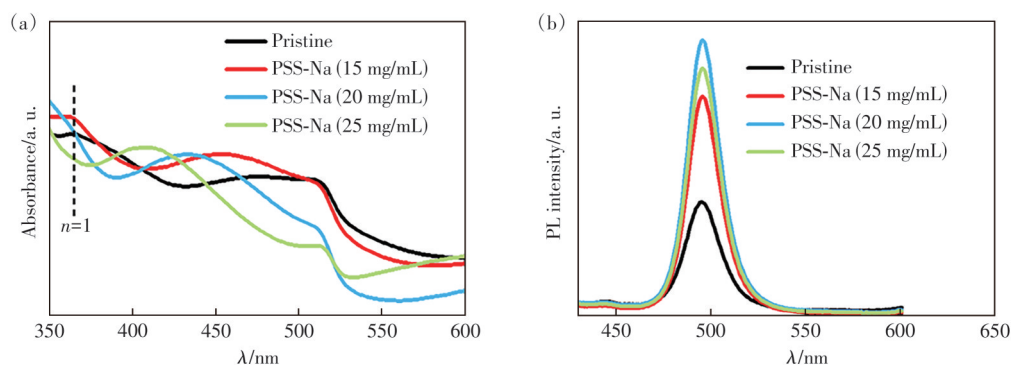


图 2 制备在 PSS-Na 掺杂 PEDOT:PSS 空穴传输层上钙钛矿薄膜的 (a) 紫外-可见吸收光谱, (b) PL 光谱

Fig.2 (a) UV-Vis absorption spectra and (b) PL spectra of perovskite films fabricated on PSS-Na doped PEDOT:PSS hole transport layers

在 455 nm 处出现了一个新的较为平滑的激子吸收峰,对应于准二维相($n=3,4,5\cdots$),且以 $n=3$ 相为主,有利于建立从小 n 相向大 n 相平滑的能量传输途径,但其 370 nm 处的 $n=1$ 相仍存在。继续增大 PSS-Na 的浓度至 20 mg/mL,位于 370 nm 处的 $n=1$ 相消失,且其准二维相移动至 430 nm ($n=2$ 相组分增加)处,能较为平滑地衔接到 514 nm 处的三维相,有利于实现高效的激子转移与复合发光。当 PSS-Na 的浓度进一步增大至 25 mg/mL 时,其准二维相的激子吸收峰位于 405 nm 处, $n=1$ 相组分增加。因此,当 PSS-Na 掺杂浓度为 20 mg/mL 时,准二维钙钛矿薄膜具有最佳的相分布,这得益于 PSS-Na 对钙钛矿薄膜的成核与生长调控,帮助钙钛矿薄膜更加有序地生长,从而优化相分布。图 2(b) 中的 PL 光谱也展现出类似的结果,当加入

15 mg/mL 和 20 mg/mL 的 PSS-Na 时,钙钛矿薄膜的 PL 强度呈逐渐增强趋势;浓度进一步增大到 25 mg/mL 时,PL 强度略有下降。这表明,适当浓度的 PSS-Na 可以有效抑制准二维钙钛矿中的小 n 相,优化相分布。

基于以上结果,我们制备了结构为 ITO/PSS-Na: PEDOT: PSS/Perovskite/TPBi/LiF/Al 蓝光 PeLED 器件,器件的亮度-电压曲线、电流密度-电压曲线和外量子效率-电流密度曲线分别如图 3(a)~(c) 所示。从实验结果发现,当 PSS-Na 掺杂浓度为 20 mg/mL 时,PeLED 器件的性能最佳,器件的启亮电压 (1 cd/m^2 时的电压) 为 3.6 V,最大亮度为 1854 cd/m^2 (6.5 V), EQE_{max} 为 2.5%,是参考器件 EQE_{max} (1.6%) 的 1.56 倍。图 3(d) 展示了器件在 6 V 电压下的 EL 光谱,与 PL 光谱相似,发射峰位于 496 nm。

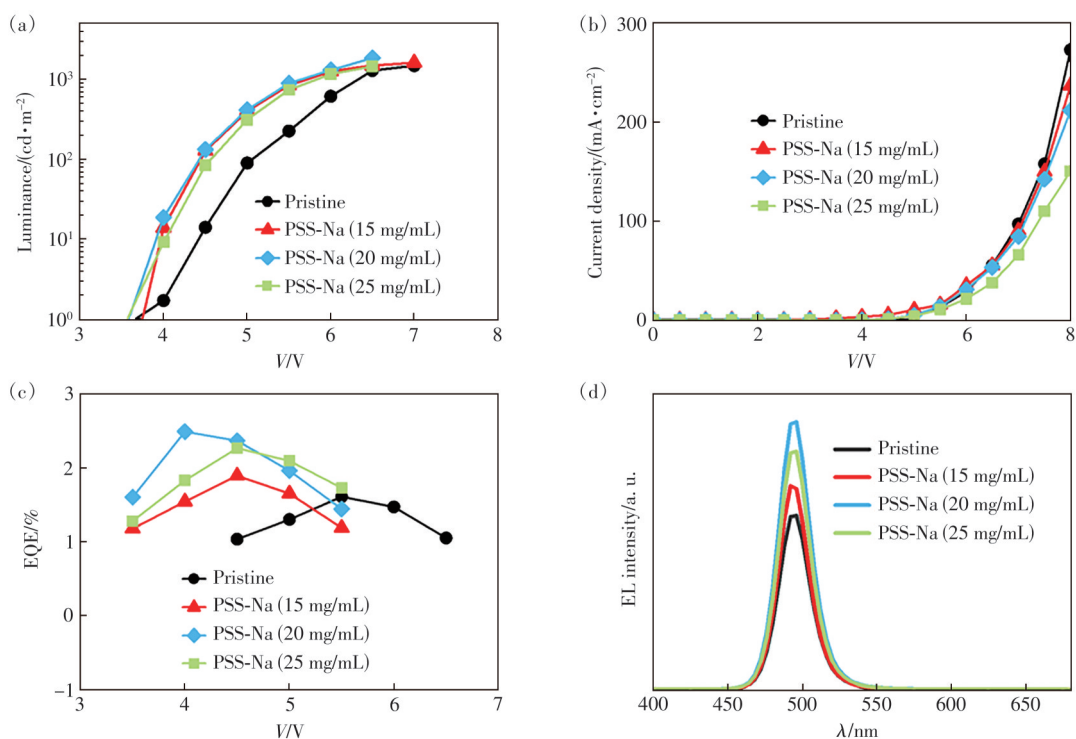


图3 PeLED 器件性能。(a)亮度-电压曲线;(b)电流密度-电压曲线;(c)外量子效率-电流密度曲线;(d)EL 光谱

Fig.3 Performance of PeLEDs. (a)Luminance-voltage curves. (b)Current density-voltage curves. (c)External quantum efficiency-current density curves. (d)EL spectra

为了进一步提高器件的发光效率和实现更蓝的光发射,在 PEDOT: PSS 空穴传输层中额外引入 CsCl。图 4 展示了在 PSS-Na (20 mg/mL) 和 CsCl 共同掺杂 PEDOT: PSS 空穴传输层上旋涂制备的准二维钙钛矿薄膜的 SEM 图像,引入 CsCl 后,钙钛矿薄膜表面出现了大片片状晶粒,这些片状晶粒是钙钛矿薄膜在结晶过程中以空穴传输层表面的

CsCl 为成核位点所形成的。同时,小尺寸的 Cl 离子向钙钛矿薄膜扩散,促进大 n 相的形成,抑制小 n 相,有利于形成更优相分布的准二维钙钛矿薄膜。当 CsCl 浓度为 25 mg/mL 时,钙钛矿薄膜具有更好的薄膜形貌。

图 5(a) 展示了钙钛矿薄膜的紫外-可见吸收光谱,制备在未掺杂 CsCl 空穴传输层上的钙钛矿

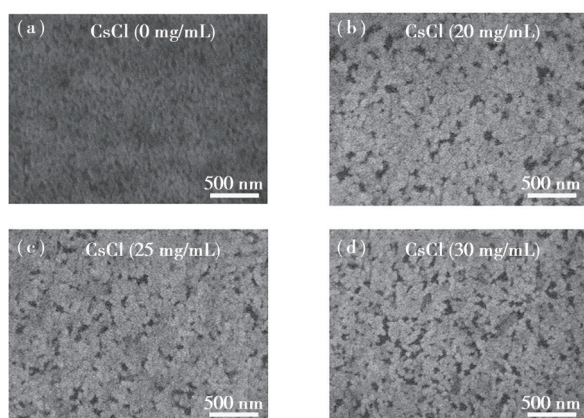


图4 CsCl浓度对钙钛矿薄膜SEM形貌的影响:(a) 0 mg/mL, (b) 20 mg/mL, (c) 25 mg/mL, (d) 30 mg/mL

Fig.4 The effect of CsCl concentrations on the SEM morphologies of perovskite films: (a) 0 mg/mL, (b) 20 mg/mL, (c) 25 mg/mL, (d) 30 mg/mL

薄膜两个激子吸收峰位于 430 nm 和 514 nm, 分别对应于准二维相和三维相的吸收。引入 CsCl 后,

钙钛矿薄膜没有 $n=1$ 相吸收 (<400 nm 的吸收峰), 其准二维相吸收峰移至 420 nm, 表明其 $n=2$ 相组分略微增加, 且与三维相的吸收曲线衔接更加平滑, 有利于建立小 n 相向大 n 相平滑的能量传递途径, 提高发光效率。当 CsCl 浓度为 25 mg/mL 时, 其吸收峰强度最大, 说明其薄膜结晶最好, 具有更高的发光效率。图 5(b) 为钙钛矿薄膜的 PL 光谱, 加入 CsCl 后, 钙钛矿薄膜发射光谱蓝移, 且随着 CsCl 浓度增大, PL 峰从 492 nm 蓝移到 480 nm, 这是由于 PEDOT:PSS 空穴传输层表面的 Cl 离子在钙钛矿薄膜旋涂过程中扩散到钙钛矿中, 部分取代钙钛矿八面体顶角上的 Br 离子, 形成 Br-Cl 混合钙钛矿薄膜, 带隙加宽, 导致发射峰蓝移^[28-29]。同时, 引入 CsCl 后钙钛矿薄膜具有更高的 PL 强度, 一方面得益于对小 n 相的抑制; 另一方面, 扩散的 Cl 离子可填充八面体中的卤化物空位, 抑制陷阱诱导的非辐射复合。

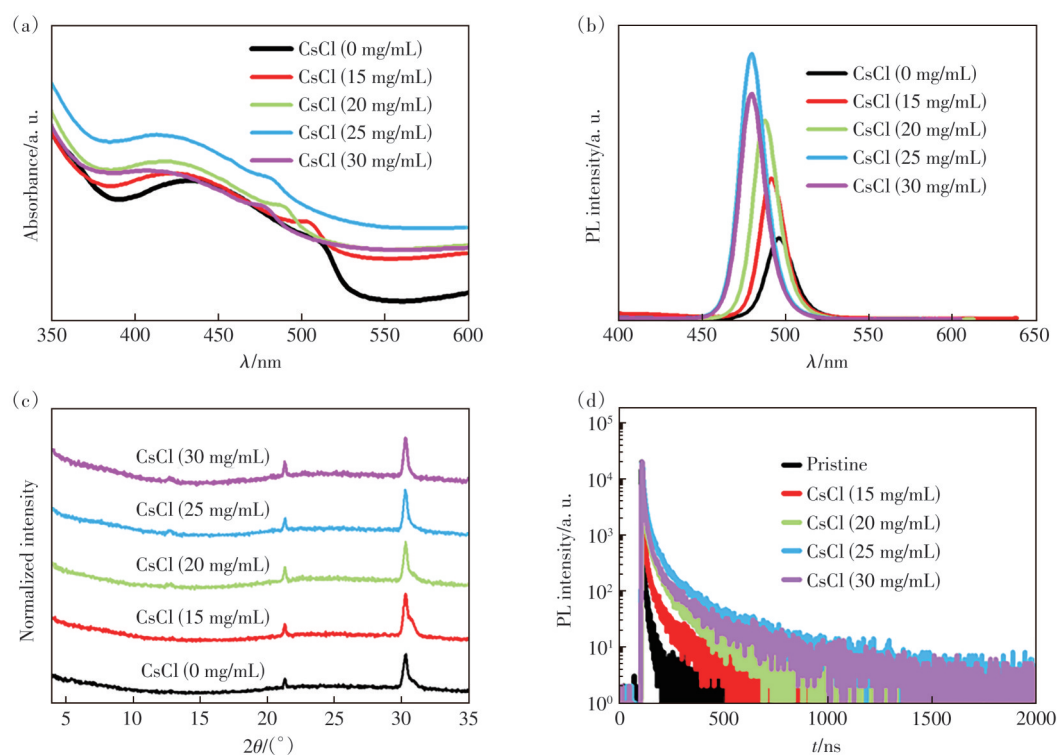


图5 钙钛矿薄膜的(a)紫外-可见吸收光谱,(b)PL光谱,(c)XRD光谱,(d)TRPL光谱

Fig.5 (a) UV-Vis absorption spectra, (b) PL spectra, (c) XRD spectra, and (d) TRPL spectra of perovskite films

为了进一步研究 CsCl 对准二维钙钛矿晶体结构特性的影响, 测量了钙钛矿薄膜的 X 射线衍射光谱, 结果如图 5(c) 所示。所有钙钛矿薄膜在 5° 附近没有观察到明显的衍射峰, 说明 $n=1$ 相被有效抑制。此外, 钙钛矿薄膜在 21.2° 和 30.3° 处都具有相同位置的衍射峰, 分别对应于三维钙钛

矿的 (110) 和 (200) 晶面, 对应准二维钙钛矿中的三维相^[30], 这些衍射峰没有明显的位移, 表明没有形成中空钙钛矿陷阱或晶格畸变。但引入 CsCl 后, 钙钛矿薄膜在 30.3° 处的衍射峰强度增大, 代表其具有更好的结晶度。此外, 当 CsCl 浓度为 20 mg/mL、25 mg/mL 和 30 mg/mL 时, 在 12.7° 处出现了小的

衍射峰,对应于准二维相,这与吸收光谱的结果一致。以上结果表明,CsCl的引入对于调控准二维钙钛矿相分布具有显著的效果。

此外,如图 5(d)所示,通过时间分辨光致发光(TRPL)光谱研究了 CsCl 对钙钛矿薄膜中激发态寿命的影响。结果表明,未掺杂 CsCl 时,钙钛矿薄膜的激发态平均寿命为 10.63 ns;加入 CsCl 后激子寿命明显增长,当 CsCl 浓度为 25 mg/mL 时,钙钛矿薄膜的激子平均寿命达到 145.43 ns,相比于未添加 CsCl 的钙钛矿薄膜增长了 12.7 倍。这得益于 CsCl 对钙钛矿相分布的优化和更少的薄膜缺陷,后续陷阱态密度相关测试也将证明 CsCl 能减少钙钛矿薄膜的缺陷。

分别制备了结构为 ITO/PSS-Na:PEDOT:PSS/Perovskite/MoO₃/Al 和 ITO/CsCl:PSS-Na:PEDOT:PSS/Perovskite/MoO₃/Al 的单空穴器件,进一步研究引入 CsCl 对钙钛矿薄膜陷阱密度的影响。其中,PSS-Na 浓度为 20 mg/mL,CsCl 浓度为 25 mg/mL,器件的电流-电压曲线如图 6(a)所示。通常情况下,单空穴器件的电流电压曲线可以根据不同的电压分为三个区域:欧姆区、陷阱填充限制区和空间电荷限制电流区^[31]。在低电压范围内,电流随着电

压的增加呈线性增加,表现出欧姆响应特性。在中间电压范围内,陷阱捕获载流子,随着电压增加,电流呈现出快速的非线性增加,直到所有的陷阱都被载流子填充,此时对应的电压被称为陷阱填充极限电压(V_{TFL}),可以根据低电压欧姆区切线和陷阱填充限制区切线之间的交点得到, V_{TFL} 越小意味着薄膜的陷阱态密度越低。钙钛矿薄膜的陷阱态密度可以通过以下公式计算^[32]:

$$N = \frac{2V_{\text{TFL}}\epsilon_r\epsilon_0}{eL^2}, \quad (1)$$

其中 ϵ_r 和 ϵ_0 是相对介电常数和真空介电常数, e 是基本电荷, L 是钙钛矿薄膜的厚度(~ 50 nm), ϵ_r 的值由下式估算:

$$\epsilon_r = \frac{CL}{\epsilon_0 S}, \quad (2)$$

其中 C 为几何电容,可以通过图 6(b)中电容-频率曲线确定。根据 1 000 Hz 时的电容计算,PEDOT:PSS 中未添加 CsCl 的钙钛矿薄膜陷阱态密度为 $4.54 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$,添加了 CsCl 的钙钛矿薄膜的陷阱态密度为 $1.48 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$,陷阱态密度降低了 3.06 倍。这证实了 CsCl 引入到 PEDOT:PSS 中能优化准二维钙钛矿的相分布,降低缺陷密度,是提高器件性能的有效方法。

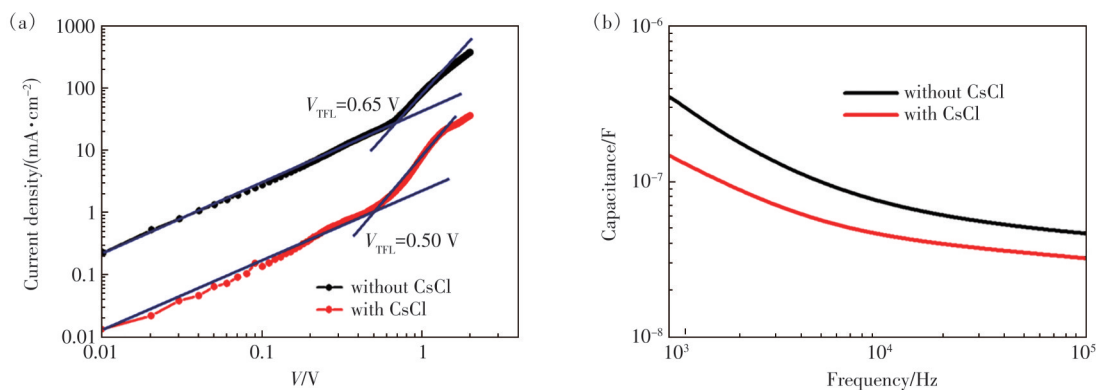


图 6 PEDOT:PSS 中有/无添加 CsCl 的单空穴器件的(a)空间电荷限制电流测试,(b)电容-频率曲线

Fig.6 (a) Space charge-limited current test, (b) capacitance-frequency curves for single-hole devices with/without CsCl addition in PEDOT:PSS

基于以上钙钛矿薄膜,制备了结构为 ITO/CsCl:PSS-Na:PEDOT:PSS/Perovskite/TPBi/LiF/Al 的蓝光 PeLED 器件,其中 PSS-Na 浓度为 20 mg/mL。PeLED 器件的亮度-电压曲线、电流密度-电压曲线和 EQE-电流密度曲线依次如图 7(a)~(c)所示,器件性能参数总结在表 1 中。当 CsCl 的浓度为 25 mg/mL 时,PeLED 器件具有最佳的性能,器件的启亮电压降低到 3.2 V,最大亮度达到 $2\,772 \text{ cd/m}^2$,

EQE_{max} 为 4.9%,与未添加 CsCl 的器件相比,最大亮度和 EQE_{max} 分别提高了 1.5 倍和 2.0 倍,也优于单独 CsCl 掺杂的 PEDOT:PSS 器件(图 S1)。同时,器件具有稳定的 EL 发射,当电压从 4 V 增大到 7 V,EL 发射峰一直稳定在 488 nm 处,如图 7(d)所示。此外,通过寿命测试系统测试了器件的工作稳定性,器件在初始亮度 300 cd/m^2 下的半衰期寿命为 ~ 137 s(图 S2)。

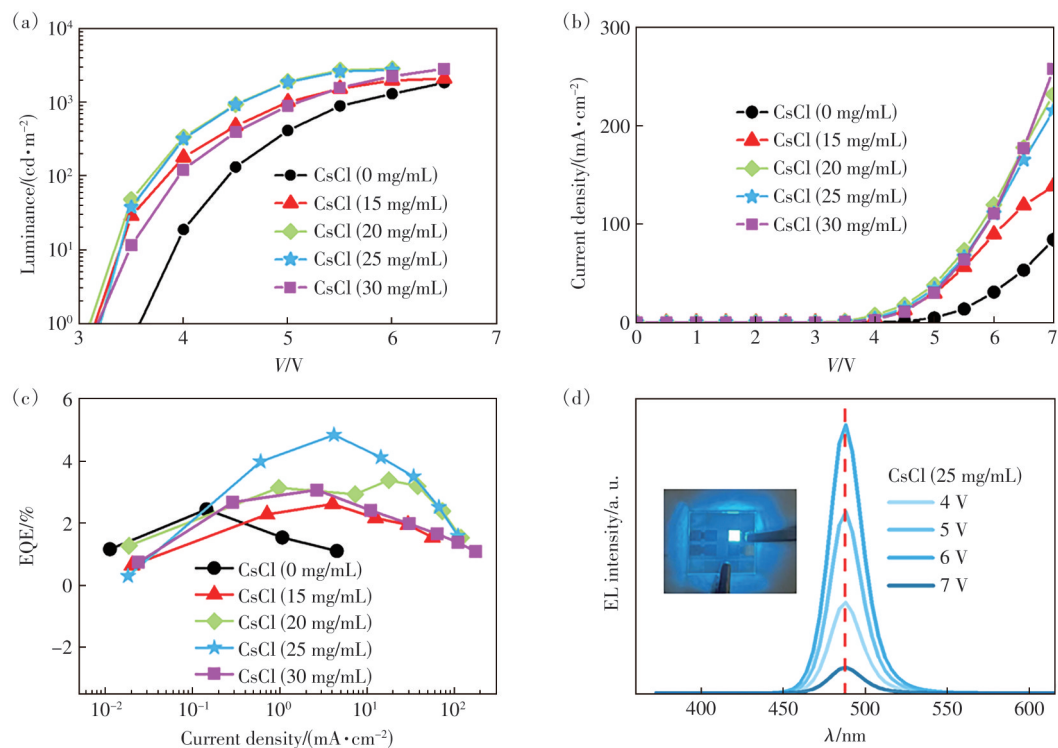


图7 PeLED 器件性能:(a)亮度-电压曲线,(b)电流密度-电压曲线,(c)外量子效率-电流密度曲线,(d)最优器件的EL 光谱

Fig.7 Performance of PeLEDs: (a) luminance-voltage curves, (b) current density-voltage curves, (c) EQE-current density curves, (d)EL spectra of the device with 25 mg/mL CsCl

表 1 添加不同浓度 CsCl 的 PeLED 光电性能

Tab. 1 Photoelectric properties of PeLED with different CsCl concentrations

CsCl 浓度/(mg·mL ⁻¹)	亮度/(cd·m ⁻²)	EL 峰@4 V/nm	电流效率/(cd·A ⁻¹)	EQE/%
0	1 854	496	5.0	2.5
15	2 112	492	5.2	2.6
20	2 884	488	6.3	3.4
25	2 772	488	7.6	4.9
30	2 859	484	5.7	3.1

4 结 论

本文在 PEDOT:PSS 中引入 PSS-Na 和 CsCl, 通过影响准二维钙钛矿的成核生长过程来调控其相分布, 有效抑制了钙钛矿中的小 *n* 相组分, 提高了能量传递效率。同时, 降低了陷阱态密度, 非辐射复合被显著抑制。此外, 氯离子扩散到钙钛矿层中通过离子交换调谐钙钛矿薄膜蓝光发射。优化

后的蓝光 PeLED 具有优异的光电性能, 最大亮度为 2 772 cd/m², EQE_{max} 为 4.9%, 同时具有 488 nm 稳定的天蓝色发射。这项工作为实现高效稳定的蓝光 PeLED 提供了一种有效方法。

本文补充文件和专家审稿意见及作者回复内容的下载地址: <http://cjllightpublishing.cn/thesisDetails#10.37188/CJL.20250189>

参 考 文 献:

[1] GE C Y, FANG Q R, LIN H R, *et al.* Review on blue perovskite light-emitting diodes: recent advances and future prospects [J]. *Front. Mater.*, 2021, 8: 635025.

[2] 刘茜茜, 韩鹏, 张勇. 基于准二维钙钛矿发光层优化的蓝色发光二极管研究进展 [J]. *发光学报*, 2024, 45(10): 1604-1612.

LIU Q Q, HAN P, ZHANG Y. Research progress of blue light-emitting diodes based on quasi-two-dimensional perovskite

- light-emitting layer optimization [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2024, 45(10): 1604-1612. (in Chinese)
- [3] KUMAR G S, SUMUKAM R R, MURALI B. Quasi-2D perovskite emitters: a boon for efficient blue light-emitting diodes [J]. *J. Mater. Chem. C*, 2020, 8(41): 14334-14347.
- [4] ZHANG F J, CAI B, SONG J Z, *et al.* Efficient blue perovskite light-Emitting diodes boosted by 2D/3D energy cascade channels [J]. *Adv. Funct. Mater.*, 2020, 30(27): 2001732.
- [5] 黄大誉, 刘冬杰, 党佩佩, 等. 锡基金属卤化物钙钛矿: 合成、发光性能与 LED 应用 [J]. *发光学报*, 2025, 46(4): 665-682.
- HUANG D Y, LIU D J, DANG P P, *et al.* Tin-based metal halide perovskite: synthesis, luminescence performance and LED applications [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2025, 46(4): 665-682. (in Chinese)
- [6] PENG J, WANG F F, LUO P, *et al.* Blue perovskite LEDs: a comprehensive review of emission control strategies for enhanced performance [J]. *Coord. Chem. Rev.*, 2025, 528: 216425.
- [7] XIAO H B, LI R, CAI W S, *et al.* Development of quasi-two-dimensional perovskites and their application in light-emitting diodes [J]. *Inorg. Chem.*, 2024, 63(6): 2853-2876.
- [8] 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)
- [9] LIU S Q, WU Y C, WU J Y, *et al.* Blue emission from metal halide perovskites: strategies and applications [J]. *Chemphotochem*, 2024, 8(11): e202400139.
- [10] WANG B, ZHOU Y H, YUAN S, *et al.* Low-dimensional phase regulation to restrain non-radiative recombination for sky-blue perovskite LEDs with EQE exceeding 15% [J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2023, 135(21): e202219255.
- [11] GAO L, GONG Y Y, ZHANG X Y, *et al.* Metal halide perovskites blue emitters and light-emitting diodes: a review on morphological and molecular dimensions [J]. *Laser Photon. Rev.*, 2024, 18(11): 2301100.
- [12] 董威, 李静, 尹文旭, 等. 准二维钙钛矿生长控制: 结构依赖的激子与电荷行为 [J]. *发光学报*, 2024, 45(11): 1767-1781.
- DONG W, LI J, YIN W X, *et al.* Growth control of quasi-two-dimensional perovskites: structure-dependent exciton and charge behavior [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2024, 45(11): 1767-1781. (in Chinese)
- [13] DO J J, CHUNG Y, KIM K S, *et al.* Large ammonium cation-induced controlled mixed-phase of CsPbBr₃ perovskites for color tunable perovskite light-emitting diodes [J]. *J. Alloys Compd.*, 2023, 940: 168913.
- [14] TANG S C, CHEN J A, LI C, *et al.* Mixing halogens improves the passivation effects of amine halide on perovskite [J]. *Electrochim. Acta*, 2022, 405: 139782.
- [15] SHENG X, LI Y H, XIA M, *et al.* Quasi-2D halide perovskite crystals and their optoelectronic applications [J]. *J. Mater. Chem. A*, 2022, 10(37): 19169-19183.
- [16] ZHU C R, ZHAO C J, YUAN F, *et al.* Energy-level regulation and low-dimensional phase rearrangement *via* a multifunctional spacer group toward efficient sky-blue quasi-2D perovskite light-emitting diodes [J]. *Adv. Opt. Mater.*, 2023, 11(10): 2202901.
- [17] FENG S C, HU X M, SHEN Y, *et al.* Phase regulation of layered perovskites toward high-performance light-emitting diodes [J]. *Adv. Funct. Mater.*, 2025, 35(21): 2310220.
- [18] 张志清, 罗忠明, 朱明超, 等. 基于维度调制的准二维蓝色钙钛矿发光二极管 [J]. *发光学报*, 2023, 44(6): 1013-1022.
- ZHANG Z Q, LUO Z M, ZHU M C, *et al.* Quasi-two-dimensional blue perovskite light-emitting diodes based on phase modulation [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2023, 44(6): 1013-1022. (in Chinese)
- [19] HE H Y, ZHAO D Y, YIN J L, *et al.* Enhancing quasi-2D perovskite blue light-emitting diodes *via* a bifunctional small-molecule agent [J]. *Mater. Today Energy*, 2025, 52: 101926.
- [20] YU B F, XING Z H, ZHANG D L, *et al.* Spacer cation engineering enables blue quasi-2D perovskites to achieve highly efficient and spectrally stable electroluminescence [J]. *Small*, 2025, 21(18): 2501333.
- [21] WANG K, LIN Z Y, ZHANG Z H, *et al.* Suppressing phase disproportionation in quasi-2D perovskite light-emitting diodes [J]. *Nat. Commun.*, 2023, 14(1): 397.

- [22] 朱珂欣, 李靖, 陈漪勃, 等. Mn^{2+} 掺杂准二维钙钛矿的制备及发光性能调控 [J]. 发光学报, 2024, 45(10): 1647-1655.
- ZHU K X, LI J, CHEN Y B, *et al.* Preparation and photoluminescence performance modulation of Mn^{2+} doped quasi-2D perovskite [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2024, 45(10): 1647-1655. (in Chinese)
- [23] LI H X, HU S L, WANG H Y, *et al.* Control of *n*-phase distribution in quasi two-dimensional perovskite for efficient blue light-emitting diodes [J]. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2023, 15(7): 9574-9583.
- [24] CAI W Q, ALI M U, LIU P, *et al.* Unravelling alkali-metal-assisted domain distribution of quasi-2D perovskites for cascade energy transfer toward efficient blue light-emitting diodes [J]. *Adv. Sci.*, 2022, 9(20): 2200393.
- [25] NAH Y, SOLANKI D, DONG Y T, *et al.* Narrowing the phase distribution of quasi-2D perovskites for stable deep-blue electroluminescence [J]. *Adv. Sci.*, 2022, 9(24): 2201807.
- [26] SHIN Y S, YOON Y J, KWEON S H, *et al.* Controlling the formation energy of perovskite phase *via* surface polarity of substrate for efficient pure-blue light-emitting diodes [J]. *Chem. Eng. J.*, 2023, 464: 142707.
- [27] LEE H, MOON T, LEE Y, *et al.* Structural mechanisms of quasi-2D perovskites for next-generation photovoltaics [J]. *Nano-Micro Lett.*, 2025, 17(1): 139.
- [28] CHU Z M, YOU J B. Blue light-emitting diodes based on pure bromide perovskites [J]. *Adv. Mater.*, 2025, 37(25): 2409867.
- [29] CHU Z M, ZHANG W, JIANG J, *et al.* Blue light-emitting diodes based on quasi-two-dimensional perovskite with efficient charge injection and optimized phase distribution *via* an alkali metal salt [J]. *Nat. Electron.*, 2023, 6(5): 360-369.
- [30] YE Y C, SHEN Y, ZHOU W, *et al.* Interfacial molecule control enables efficient perovskite light-emitting diodes [J]. *Adv. Funct. Mater.*, 2023, 33(52): 2307818.
- [31] LE CORRE V M, DUIJNSTEE E A, TAMBOULI OEL, *et al.* Revealing charge carrier mobility and defect densities in metal halide perovskites *via* space-charge-limited current measurements [J]. *ACS Energy Lett.*, 2021, 6(3): 1087-1094.
- [32] SUN J Y, REN Z W, WANG Z J, *et al.* Ionic liquid passivation for high-performance sky-blue quasi-2D perovskite light-emitting diodes [J]. *Adv. Opt. Mater.*, 2023, 11(10): 2202721.



陈月花(1980-),女,河南驻马店人,博士,高级实验师,2014年于西安交通大学获得博士学位,主要从事有机/钙钛矿光电子器件方面的研究。
E-mail: iamyhchen@njupt.edu.cn