

文章编号: 1000-7032(2026)02-0258-09

柠檬酸配体改善绿光钙钛矿发光二极管发光效率

白雯昊^{1,2}, 任冠华¹, 宋坤洁¹, 迪达尔·叶尔扎提¹, 周嘉婧¹,
宣瞳瞳^{1,3*}, 解荣军^{1,3*}

(1. 厦门大学 材料学院, 福建 厦门 361005;

2. 厦门大学 物理科学与技术学院, 福建 厦门 361005;

3. 厦门大学深圳研究院, 广东 深圳 518000)

摘要: 金属卤化物钙钛矿纳米晶(CsPbX_3)因其优异的光电特性成为显示技术的理想候选材料,但传统长链配体(如油酸/油胺)的弱配位性与长链结构导致表面缺陷及载流子传输受限,制约了发光二极管(PeLED)性能提升。本研究开发了短链、强螯合性柠檬酸(CA)配体,通过羧基($-\text{COOH}$)和羟基($-\text{OH}$)与 CsPbBr_3 表面形成配位键及氢键,实现了纳米晶表面缺陷的高效钝化。实验与密度泛函理论(DFT)计算表明,柠檬酸配体的吸附能显著高于传统油酸/油胺配体,促使纳米晶尺寸分布均一化,光致发光量子效率(PLQY)显著提升,非辐射复合速率大幅下降。基于柠檬酸改性 CsPbBr_3 纳米晶构建的绿光钙钛矿发光二极管器件展现出优异的电致发光性能,峰值外量子效率(EQE)和电流效率分别提升至 13.58% 和 42.93 cd/A。本研究发展的低成本配体工程策略为钙钛矿表面调控提供了新方法,为拓展光电探测器、太阳能电池等光电子器件应用奠定了基础。

关键词: 钙钛矿; 发光二极管; 配体; 外量子效率

中图分类号: O482. 31; TN312. 8

文献标识码: A

DOI: 10. 37188/CJL. 20250240

CSTR: 32170. 14. CJL. 20250240

Citric Acid Ligands for Enhancing Efficiency of Green Perovskite Light-emitting Diodes

BAI Wenhao^{1,2}, REN Guanhua¹, SONG Kunjie¹, YERZHAT Didar¹, ZHOU Jiajing¹,
XUAN Tongtong^{1,3*}, XIE Rongjun^{1,3*}

(1. College of Materials, Xiamen University, Xiamen 361005, China;

2. College of Physical Science and Technology, Xiamen University, Xiamen 361005, China;

3. Shenzhen Research Institute, Xiamen University, Shenzhen 518000, China)

* Corresponding Authors, E-mail: ttxuan@xmu.edu.cn; rjxie@xmu.edu.cn

Abstract: Metal halide perovskite nanocrystals (CsPbX_3) have emerged as promising candidate materials for display technologies due to their excellent optoelectronic properties. However, the weak coordination and long-chain structure of conventional ligands, such as oleic acid and oleylamine (OA/OLA), result in surface defects and hindered carrier transport, which significantly limit the performance enhancement of perovskite light-emitting diodes (PeLEDs). In this study, a short-chain, strongly chelating citric acid (CA) ligand was introduced. This ligand forms both coordination bonds and hydrogen bonds with the CsPbBr_3 surface through its carboxyl ($-\text{COOH}$) and hydroxyl ($-\text{OH}$) functional groups, effectively passivating surface defects of the nanocrystals. Experimental results combined with density functional theory (DFT) calculations demonstrate that the adsorption energy of citric acid

收稿日期: 2025-11-13; 修订日期: 2025-11-21

基金项目: 国家自然科学基金(523B2016, 12374385); 广东省基础与应用基础研究基金(2023A1515030004); 深圳市科技计划(JCYJ20230807091404009); 中央高校基本科研业务费专项资金(20720250116); 福建省优秀博士后支持专项

Supported by National Natural Science Foundation of China (523B2016, 12374385); Guangdong Basic and Applied Basic Research Foundation (2023A1515030004); Shenzhen Science and Technology Program (JCYJ20230807091404009); the Fundamental Research Funds for the Central Universities (20720250116); Fujian Province Excellent Postdoctoral Support Special Program

ligands is considerably higher than that of traditional OA/OLA ligands. This leads to a more uniform nanocrystal size distribution, significantly enhanced photoluminescence quantum yield (PLQY), and a substantial reduction in the non-radiative recombination rate. Green-emitting PeLEDs based on citric acid-modified CsPbBr₃ nanocrystals exhibit excellent electroluminescent performance, achieving a peak external quantum efficiency (EQE) of 13.58% and a peak current efficiency of 42.93 cd/A. This study presents a novel strategy for surface defect engineering of perovskites through cost-effective ligand design, and the multidentate chelating mechanism may be applicable to other optoelectronic devices such as photodetectors and solar cells.

Keywords: perovskite; light-emitting diode; ligands; external quantum efficiency

1 引言

近年来,金属卤化物钙钛矿(CsPbX₃, X=Cl, Br, I)纳米晶因其优异的光电特性,包括长载流子扩散长度、可调谐窄带发射、高吸收系数及高光致发光量子效率(PLQY)等,在下一代全彩显示领域展现出重要应用价值^[1-6]。但钙钛矿纳米晶目前普遍采用的油酸/油胺(OA/OLA)长链配体体系存在显著缺陷:其一,配位基团与晶体表面结合能较低,导致配体分子处于吸附-解吸附动态平衡状态,易引发卤化物空位形成与铅原子欠配位,致使表面缺陷密度升高;其二,长链有机配体产生的空间位阻效应会在纳米晶间形成电绝缘层,显著降低钙钛矿薄膜的载流子迁移率,进而制约发光二极管器件的电致发光效率^[7-10]。

基于此,各研究团队相继开发出多种新型表面配体体系以突破传统配体限制。2016年,加拿大多伦多大学Edward H. Sargent团队率先引入季胺盐替代油胺,该策略虽有效降低了有机物残留并提升了纳米晶稳定性,但由于电荷注入效率不足及严重的俄歇复合效应,所得绿光钙钛矿发光二极管(PeLED)的峰值外量子效率(EQE)仅为0.325%^[11]。2018年,苏州大学孙宝全团队创新地采用辛基膦酸(OPA)作为双齿螯合配体,其与铅离子的强配位作用使CsPbBr₃纳米晶经四次抗溶剂洗涤后仍保持80%以上的光致发光量子效率,且基于该体系的绿光钙钛矿发光二极管实现6.5%的峰值外量子效率突破^[12]。2023年,南京理工大学曾海波团队选用十二烷基苯磺酸(DBSA)作为强配体,虽显著改善了CsPbBr₃纳米晶的稳定性和量子效率,但因胶体稳定性与薄膜电导率失衡,对应器件的峰值外量子效率仍停留在2.8%^[13]。2024年,重庆邮电大学唐孝生团队开发了2-苯乙基溴化铵(PEABr)短链配体,其通过精准钝化Br

空位、抑制非辐射复合并优化薄膜形貌,成功地将绿光钙钛矿发光二极管的峰值外量子效率提升至9.67%,同时实现了低电流泄漏和高效电子注入^[14]。上述研究表明,设计兼具强配位能力与动态平衡调控的短链配体,已成为提升钙钛矿纳米晶发光器件性能的核心方向^[15-18]。

本研究成功开发了基于柠檬酸配体(CA)的CsPbBr₃纳米晶(CA-CsPbBr₃)体系,通过引入短链、强配位的柠檬酸配体策略,显著提升了绿光钙钛矿发光二极管器件性能。实验表征与理论计算协同揭示,柠檬酸配体通过配位与氢键作用稳定结合于CsPbBr₃纳米晶表面,有效钝化表面缺陷并降低非辐射复合速率,实现了高达95.5%的PLQY。得益于此,基于CA-CsPbBr₃纳米晶构建的钙钛矿发光二极管展现出优异的电致发光特性:峰值亮度达1 208 cd/m²,峰值外量子效率提升至13.58%,同时获得42.93 cd/A的峰值电流效率。该研究不仅证实柠檬酸配体在金属卤化物钙钛矿体系中的高效钝化作用,更通过低成本配体工程策略为高性能光电器件开发提供了新思路,其表面改性机制有望进一步拓展至光电探测器、太阳能电池等器件体系。

2 实验

2.1 实验试剂

溴化铅(PbBr₂, 99.99%)、氟化锂(LiF, 99.99%)、聚(9-乙烯基咔唑)(PVK, 98%)和1,3,5-三(1-苯基-1*H*-苯并咪唑-2-基)苯(TPBi, 99.5%)均采购于西安浴日光能科技有限公司。乙醇胺(C₂H₇NO, ≥99%)、柠檬酸(C₆H₈O₇, 99.5%)、油酸(C₁₈H₃₄O₂, ≥99%)、油胺(C₁₈H₃₇N, C18:80~90%)、十八烯(C₁₈H₃₆, >90.0%)和四水合乙酸镍(Ni(CH₃COO)₂·4H₂O, 99.9%)购自阿拉丁试剂公司。碳酸铯(Cs₂CO₃, 99.9%)、辛烷(C₈H₁₈, 98.5%, 超

干)、氯苯($\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$, 99%, 超干)购自安徽泽升科技有限公司(安耐吉)。所有化学品均未经纯化直接使用。

2.2 钙钛矿纳米晶制备

CsPbBr_3 钙钛矿纳米晶采用热注射法制备^[19-20], 具体流程如下。

油酸铯前驱体制备: 在四口烧瓶中加入碳酸铯(800 mg)、油酸(2.5 mL)及十八烯(40 mL), 于真空条件下 110 °C 恒温脱气 30 min。切换至氮气氛围后升温至 150 °C 持续反应 2 h, 得到透明油酸铯前驱体溶液。

钙钛矿纳米晶合成: 在另一四口烧瓶中依次加入溴化铅(69 mg)、油酸(0.5 mL)、油胺(0.5 mL)及十八烯(5 mL), 120 °C 真空脱气 1 h 后置换氮气, 升温至 160 °C 使前驱体完全溶解。快速注入油酸铯前驱体溶液(0.5 mL), 反应 10 s 后立即冰浴至室温。粗产物经离心纯化(10 000 r/min, 3 min)去除未反应前驱体, 沉淀分散于辛烷(1 mL)备用。

配体交换处理: 在油酸/油胺体系纳米晶辛烷分散液中, 加入 5 mg 柠檬酸(CA)。随后, 在持续氮气保护与室温(~25 °C)条件下, 将混合溶液磁力搅拌 2 h, 以确保柠檬酸配体与纳米晶表面充分作用。反应完成后, 采用与油酸/油胺体系完全相同的纯化流程进行处理: 即加入 3 mL 乙酸乙酯, 经两次离心(8 000 r/min, 3 min)纯化, 最终将沉淀分散于 1 mL 辛烷中, 并通过低速离心(3 000 r/min, 3 min)收集清澈的上清液, 获得最终的 CA- CsPbBr_3 纳米晶分散液。

2.3 钙钛矿发光二极管器件制备

ITO 玻璃依次经洗涤剂、丙酮、乙醇及去离子水超声清洗(各 30 min), 氮气吹干后采用紫外臭氧处理 15 min 以去除表面污染物。将四水合乙酸镍(0.25 mmol)与乙醇胺(15 μL)溶于无水乙醇(2.5 mL), 60 °C 搅拌 4 h 后室温持续搅拌 12 h, 获得氧化镍(NiO_x)前驱体溶液; 经 0.45 μm PTFE 滤头过滤后, 以 4 000 r/min/40 s 旋涂于 ITO 表面, 经退火(280 °C/30 min)后臭氧等离子体处理 30 min。在氮气手套箱内依次旋涂 Poly-TPD 氯苯溶液(3 000 r/min/60 s, 130 °C 退火 10 min)及钙钛矿纳米晶溶液(3 000 r/min/60 s, 80 °C 退火 10 min)。采用热蒸发系统在 2×10^{-4} Pa 真空度下顺序沉积 TPBi(50 nm)、LiF(1 nm)和 Al(120 nm)层, 完成钙钛矿发光二极管的制备。

2.4 表征测试

材料化学结构通过傅里叶变换红外光谱仪

(FT-IR, Thermo Scientific Nicolet iS10)解析。光学吸收特性采用紫外-可见-近红外分光光度计(Shimadzu, UV-3600 Plus)表征。稳态荧光光谱(FLS980, Edinburgh Instruments)在 365 nm 激发波长下采集, 时间分辨光致发光(TRPL)衰减曲线由 375 nm 纳秒脉冲激光激发系统记录。光致发光量子效率测试采用 365 nm 激发光源。变温光致发光光谱测试使用耦合了冷热台(Linkam THMS600)与光纤光谱仪(Ocean Optics USB 2000+)的系统进行。测试时, 将纳米晶薄膜样品置于冷热台中, 以预设的 25 °C/min 速率进行控温。光谱数据在从低温至高温的变温过程中采集, 激发光源为 365 nm 的 LED 光源, 以确保在不同温度下能准确获取纳米晶的发光特性。电致发光性能(电致发光光谱、 J - V - L 特性曲线及外量子效率)由手套箱内集成的电致发光测试系统完成, 该系统包含数字源表(Keithley 2400)与光谱辐射系统(Ocean Optics QE Pro 光谱仪/GPS-4P-SL 积分球), 经标准辐射光源(HL-3P-INT-CAL)校准。

2.5 密度泛函理论(DFT)计算

第一性原理计算基于 Vienna *Ab initio* Simulation Package(VASP)进行, 采用投影增强平面波(PAW)方法处理电子-离子相互作用^[21-22]。交换关联势通过 Perdew-Burke-Ernzerhof(PBE)泛函描述, 平面波截断能设为 500 eV。Kohn-Sham 方程求解的能量收敛阈值为 10^{-5} eV, 几何优化过程中原子受力收敛标准设为 0.2 eV/nm, 确保结构充分弛豫。为消除周期性边界条件的层间相互作用, 在表面模型垂直方向构建 2.0 nm 厚度的真空层。

配体在钙钛矿表面的吸附能(E_a)通过以下公式进行计算^[23-24]:

$$E_a = E_{\text{slab} + \text{molecule}} - E_{\text{slab}} - E_{\text{molecule}}, \quad (1)$$

其中, E_a 表示吸附能, $E_{\text{slab} + \text{molecule}}$ 表示表面吸附分子或原子体系的总能量, E_{slab} 表示裸表面的能量, E_{molecule} 表示吸附分子或原子的能量。

3 结果与讨论

3.1 CsPbBr_3 纳米晶的合成及表面配体相互作用

CsPbBr_3 纳米晶采用热注射法合成(实验细节见 2.2), 经离心纯化后通过柠檬酸(CA)进行后合成配体交换(图 1)。该过程通过竞争配位机制成功置换原始 OA/OLA 长链配体, 同步实现表面缺陷钝化与载流子传输性能优化^[25-27]。



图1 热注射法合成CsPbBr₃纳米晶及配体交换过程示意图

Fig.1 Schematic illustration of the synthesis of CsPbBr₃ nanocrystals *via* the hot-injection method and the subsequent ligand exchange process

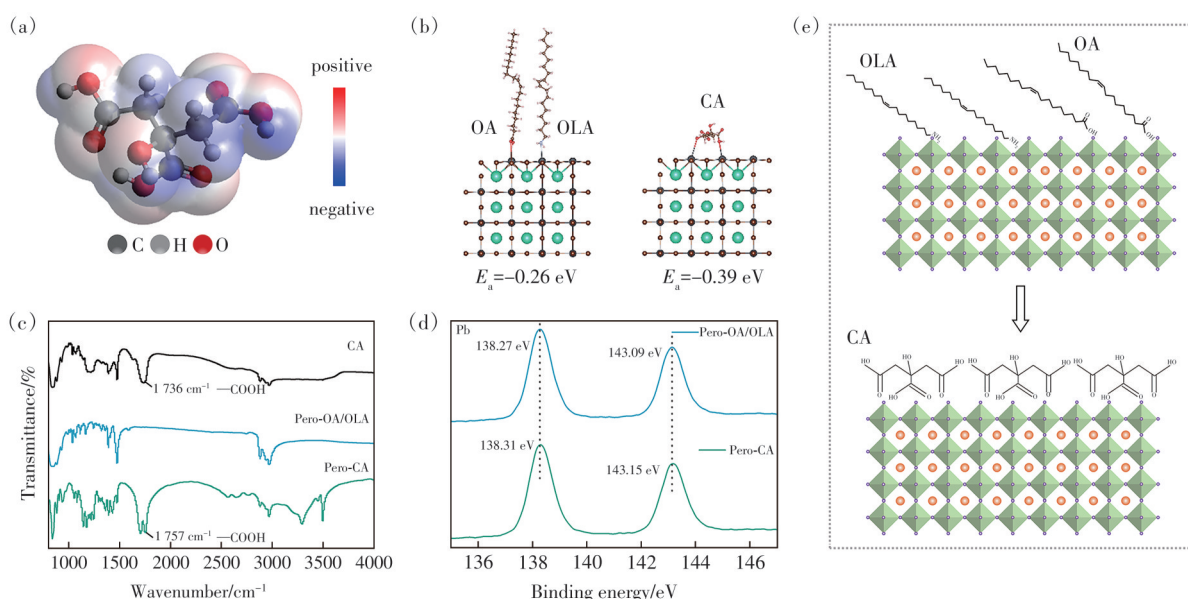


图2 (a)柠檬酸分子的静电势分布图;(b)油酸/油胺配体和柠檬酸配体在CsPbBr₃钙钛矿表面的吸附构型和吸附能;(c)游离柠檬酸(CA)、经柠檬酸配体处理的CsPbBr₃纳米晶(Pero-CA)以及油酸/油胺配体的CsPbBr₃纳米晶(Pero-OA/OLA)的傅里叶变换红外光谱;(d)游离柠檬酸(CA)、经柠檬酸配体处理的CsPbBr₃纳米晶(Pero-CA)以及油酸/油胺配体的CsPbBr₃纳米晶(Pero-OA/OLA)的X射线光电子能谱(XPS);(e)油酸/油胺和柠檬酸配体结合于钙钛矿纳米晶表面示意图

Fig.2 (a) Electrostatic potential distribution map of citric acid molecule. (b) Adsorption configurations and adsorption energies of oleic acid (OA)/oleylamine (OLA) and citric acid (CA) ligands on the CsPbBr₃ perovskite surface. (c) Fourier transform infrared (FTIR) spectra of pure citric acid (CA), CA-treated CsPbBr₃ nanocrystals (Pero-CA), and OA/OLA-capped CsPbBr₃ nanocrystals (Pero-OA/OLA). (d) X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) profiles of Pero-CA and Pero-OA/OLA nanocrystals. (e) Schematic illustration of OA/OLA and CA ligands binding to the surface of perovskite nanocrystals

进一步基于密度泛函理论(DFT)计算,量化分析了不同配体与CsPbBr₃的表面结合特性。计算结果显示,油酸/油胺配体的吸附能(E_a)为 -0.26 eV,而柠檬酸配体展现出显著增强的结合强度($E_a=-0.39$ eV),证实其更强的表面结合能力(图2(b))。负吸附能表明配体与CsPbBr₃表面形成化学键合作用,且结构优化表明柠檬酸配体的两个羧酸基团与CsPbBr₃表面形成双齿配位模式(图2(b))。结合能的增强趋势揭示了柠檬酸更优的表面结合能力,从热力学角度阐释了配体交

换过程中动态取代的驱动力^[30-31]。柠檬酸作为多齿螯合配体,其分子结构特征如补充文件图S1所示。静电势(ESP)分析表明,羧酸基团($-\text{COOH}$)和羟基($-\text{OH}$)的氧原子周围存在正静电势分布,氢原子周围存在显著的负静电势区域(图2(a)),这种双极性电荷分布为CsPbBr₃纳米晶表面提供了多重结合位点。同时,羧酸基团与羟基均具有孤对电子的Lewis碱性质^[28-29],结合其分子构型特征,表明二者可通过双齿或三齿配位模式与 $[\text{PbBr}_6]^{4-}$ 八面体形成稳定表面结合。

换过程中动态取代的驱动力^[30-31]。

傅里叶变换红外光谱显示(图2(c)),柠檬酸改性后纳米晶(CA-CsPbBr₃)在 1757 cm^{-1} 处出现羧酸基团特征峰,较游离柠檬酸(1738 cm^{-1})发生 19 cm^{-1} 蓝移,该现象归因于配位作用导致的O—H键极化增强^[32-33]。X射线光电子能谱(XPS)分析进一步揭示Pb 4f结合能向高能方向偏移,证实铅离子与柠檬酸配体羟基间存在氢键作用(图2(d))^[24]。理论计算与实验表征共同揭示,柠檬酸通过双齿配位(羧酸基)与氢键协同(羟

基)双重作用机制,实现与 CsPbBr₃ 表面的结合(图 2(e))。

3.2 CsPbBr₃ 纳米晶的形貌与光学特性

通过透射电子显微镜(TEM)表征揭示了柠檬酸配体对 CsPbBr₃ 纳米晶结构与形貌的影响。如图 3(a)、(b)所示,原始(OA/OLA 配体)CsPbBr₃ 纳

米晶(OA/OLA-CsPbBr₃)及 CA-CsPbBr₃ 纳米晶均呈现典型立方晶相特征。尺寸统计分析表明,CA-CsPbBr₃ 纳米晶平均尺寸由(12.7±2.2) nm 减小至(11.3±2.0) nm,且尺寸分布更为集中(图 3(a)、(b))。元素面分布图谱(图 S2)显示,Cs、Pb、Br 元素空间分布与晶格结构高度匹配。

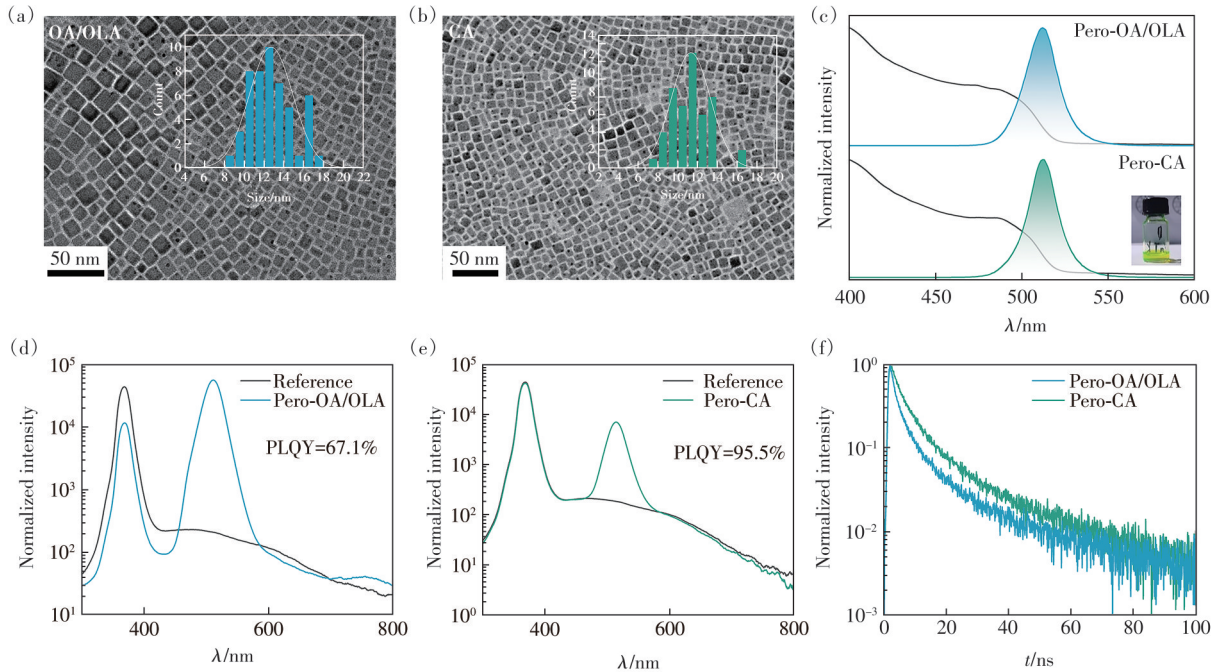


图 3 (a)OA/OLA-CsPbBr₃ 纳米晶的透射电子显微镜图及尺寸分布图;(b)CA-CsPbBr₃ 纳米晶的透射电子显微镜图及尺寸分布图;(c)OA/OLA-CsPbBr₃ 和 CA-CsPbBr₃ 纳米晶的紫外-可见吸收光谱及发射光谱,插图 CA-CsPbBr₃ 纳米晶分散液的日光照照片;(d)~(e)OA/OLA-CsPbBr₃ 和 CA-CsPbBr₃ 纳米晶的光致发光量子效率;(f)OA/OLA-CsPbBr₃ 和 CA-CsPbBr₃ 纳米晶的时间分辨光致发光衰减曲线

Fig.3 (a) Transmission electron microscopy (TEM) images and size distribution diagrams of OA/OLA-CsPbBr₃ nanocrystals. (b) Transmission electron microscopy (TEM) images and size distribution diagrams of CA-CsPbBr₃ nanocrystals. (c) UV-Vis absorption spectra and emission spectra of OA/OLA-CsPbBr₃ and CA-CsPbBr₃ nanocrystals. The inset shows a photograph of the CA-CsPbBr₃ nanocrystal dispersion under daylight. (d)~(e) Photoluminescence quantum yield of OA/OLA-CsPbBr₃ and CA-CsPbBr₃ nanocrystals. (f) Time-resolved photoluminescence decay curves of OA/OLA-CsPbBr₃ and CA-CsPbBr₃ nanocrystals

通过吸收光谱与光致发光光谱表征揭示了钙钛矿纳米晶的光学特性。OA/OLA-CsPbBr₃ 纳米晶在 512 nm 处呈现发射峰,半峰宽为 22.1 nm(图 3(c)); CA-CsPbBr₃ 纳米晶发射峰稳定在 513 nm 且半峰宽收窄至 19.7 nm(图 3(c)),与 TEM 分析的尺寸均一性提升相印证。PLQY 从 67.1% 显著提升至 95.5%(图 3(d)、(e)),证实表面缺陷得到有效钝化。

时间分辨荧光衰减曲线(图 3(f))采用双指数模型拟合,平均寿命计算式为^[34]:

$$\tau_{\text{avg}} = \frac{B_1 \tau_1^2 + B_2 \tau_2^2}{B_1 \tau_1 + B_2 \tau_2}, \quad (2)$$

B_1 与 B_2 分别为各组分振幅, τ_1 、 τ_2 为对应寿命值。

拟合结果表明,平均寿命从 OA/OLA-CsPbBr₃ 的 4.8 ns 增至 CA-CsPbBr₃ 的 8.4 ns,结合 PLQY(公式中表示为 η_{PLQY})数据可计算获得非辐射复合速率。

非辐射复合速率计算公式为^[34]:

$$k_{\text{nr}} = \frac{1 - \eta_{\text{PLQY}}}{\tau_{\text{avg}}}, \quad (3)$$

数据拟合显示,非辐射复合速率从 OA/OLA-CsPbBr₃ 的 68.5 μs^{-1} 显著降低至 CA-CsPbBr₃ 的 5.4 μs^{-1} ,证实柠檬酸配体通过抑制非辐射复合通道,实现了有效的缺陷钝化(表 1)。

引入柠檬酸配体同时显著提升了材料的热稳定性,如图 S3 所示,OA/OLA-CsPbBr₃ 纳米晶在

表 1 时间分辨光致发光衰减曲线拟合与非辐射复合速率计算结果

Tab. 1 Results of time-resolved photoluminescence decay curve fitting and calculations of non-radiative recombination rates

Films	τ_1/ns	B_1	τ_2/ns	B_2	$\tau_{\text{avg}}/\text{ns}$	PLQY/%	$k_{\text{nr}}/\mu\text{s}^{-1}$
OA/OLA-CsPbBr ₃	1.6	2.5	9.3	0.3	4.8	67.1	68.5
CA-CsPbBr ₃	3.3	1.4	14.0	0.3	8.4	95.5	5.4

100 ℃热处理后荧光强度降至室温值的 17%, 而 CA-CsPbBr₃ 纳米晶仍维持 21% 的初始强度, 表明配体工程也有效抑制了热活化非辐射复合通道。

进一步通过低温光谱分析了钙钛矿纳米晶的激子结合能(图 4)。拟合公式如下^[35-36]:

$$I = \frac{I_0}{1 + Ae^{-(E_b/k_B)T}}, \tag{4}$$

其中 I_0 为 0 K 下的荧光强度, k_B 为玻尔兹曼常数 1.380649×10^{-23} J/K, E_b 为激子结合能。拟合结果显示, 激子结合能从 OA/OLA-CsPbBr₃ 的 96.9 meV 提升至 CA-CsPbBr₃ 的 145.3 meV (图 4(b)、(d)), 这种强化的激子束缚能(>100 meV)使体系在高温下仍维持激子主导的复合路径, 协同提升了热稳定性与发光效率^[37]。

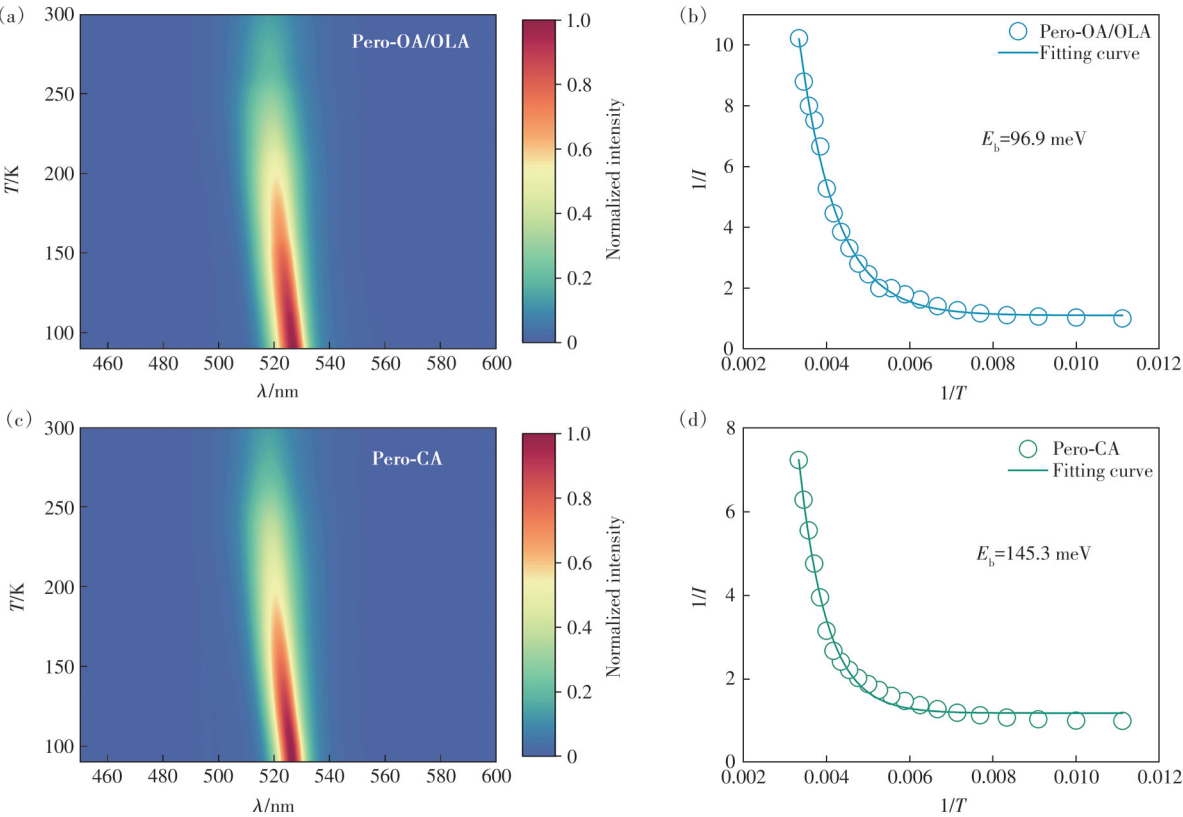


图 4 (a) OA/OLA-CsPbBr₃ 纳米晶的低温光谱; (b) OA/OLA-CsPbBr₃ 纳米晶低温光谱拟合获得的激子结合能; (c) CA-CsPbBr₃ 纳米晶的低温光谱; (d) CA-CsPbBr₃ 纳米晶低温光谱拟合获得的激子结合能

Fig.4 (a) Low-temperature spectrum of OA/OLA-CsPbBr₃ nanocrystals. (b) Exciton binding energy obtained by fitting the low-temperature spectra of OA/OLA-CsPbBr₃ nanocrystals. (c) Low-temperature spectrum of CA-CsPbBr₃ nanocrystals. (d) Exciton binding energy obtained by fitting the low-temperature spectra of CA-CsPbBr₃ nanocrystals

3.3 钙钛矿发光二极管器件性能

基于 CsPbBr₃ 纳米晶的光学性能优化, 构建了 ITO/NiO_x/Poly-TPD/CsPbBr₃/TPBi/LiF/Al 结构的绿光钙钛矿发光二极管(图 5(a))。其中, ITO 为阳极, NiO_x 为空穴注入层, Poly-TPD 为空穴传输层, CsPbBr₃ 为发光层, TPBi 为电子传输层, LiF/Al 为阴极。

电致发光性能测试显示, 基于 OA/OLA-CsPbBr₃ 的钙钛矿发光二极管器件发射峰位于 511 nm (半峰宽 23 nm, 图 S4), 而基于 CA-CsPbBr₃ 的钙钛矿发光二极管器件发射峰位红移至 517 nm (半峰宽 22 nm, 图 5(b)), 其国际照明委员会 (CIE) 色坐标为 (0.099, 0.755), 远超美国国

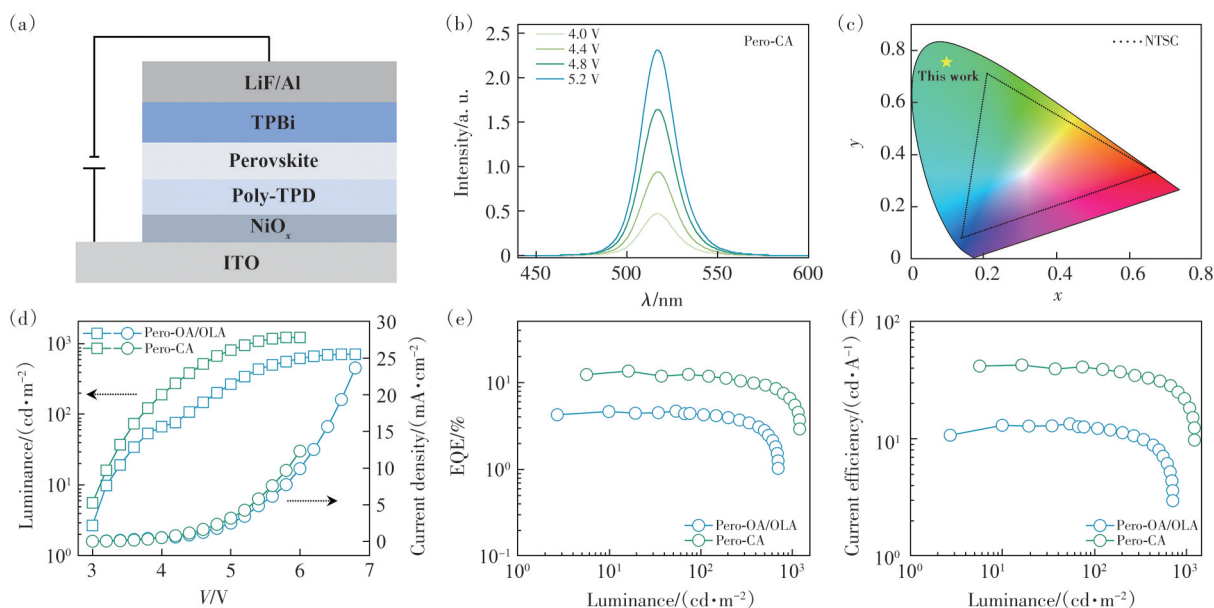


图5 (a)绿光钙钛矿发光二极管的器件结构;(b)基于CA-CsPbBr₃的钙钛矿发光二极管的电致发光光谱;(c)基于CA-CsPbBr₃的钙钛矿发光二极管的色坐标;(d)钙钛矿发光二极管的电流密度-电压-亮度(J - V - L)关系曲线;(e)钙钛矿发光二极管的外量子效率-亮度(EQE- L)关系曲线;(f)钙钛矿发光二极管的电流效率-亮度(CE- L)关系曲线

Fig.5 (a) Device structure of the green perovskite light-emitting diode (PeLED). (b) Electroluminescence (EL) spectra of the CA-CsPbBr₃-based PeLED. (c) CIE chromaticity coordinates of the CA-CsPbBr₃-based PeLED. (d) Current density-voltage-luminance (J - V - L) characteristics of the PeLEDs. (e) External quantum efficiency-luminance (EQE- L) characteristics of the PeLEDs. (f) Current efficiency-luminance (CE- L) characteristics of the PeLEDs

家电视系统委员会(NTSC)色域规定的绿光标准(图5(c))。CA-CsPbBr₃纳米晶因缺陷钝化作用,钙钛矿发光二极管器件峰值亮度达1208 cd/m²,较基于OA/OLA-CsPbBr₃的钙钛矿发光二极管器件(703 cd/m²)显著提升(图5(d))。外量子效率分析表明(图5(e)),基于CA-CsPbBr₃的钙钛矿发光二极管器件峰值外量子效率高达13.58%,是油酸/油胺体系(4.68%)的2.9倍;峰值电流效率同步提升至42.93 cd/A(油酸/油胺体系仅为13.48 cd/A)(图5(f))。该性能改善归因于表面配体工程有效钝化了缺陷、调控载流子复合路径并优化其传输平衡(图S5~S7)。

4 结 论

本研究通过引入短链、强配位的柠檬酸(CA)配体,实现了CsPbBr₃钙钛矿纳米晶光电性能及发

光二极管(PeLED)效率的显著提升。理论计算结合实验分析表明,柠檬酸通过羧基(—COOH)和羟基(—OH)的配位键和氢键相互作用结合于CsPbBr₃表面。配体交换后,纳米晶尺寸分布更趋均匀,光致发光量子效率显著提升,非辐射复合得到有效抑制。基于CA-CsPbBr₃的钙钛矿发光二极管器件表现出优异的发光性能:CIE色坐标为(0.099, 0.755),远超NTSC绿光标准;峰值亮度达1208 cd/m²,峰值外量子效率和电流效率分别提升至13.58%和42.93 cd/A。该研究为钙钛矿表面工程提供了低成本高效型配体工程策略,为向光电探测器、太阳能电池等光电子器件领域的拓展奠定了基础。

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://ejl.lightpublishing.cn/thesisDetails#10.37188/CJL.20250240>

参 考 文 献:

- [1] YUAN M, FENG J G, LI H, *et al.* Remote epitaxial crystalline perovskites for ultrahigh-resolution micro-LED displays [J]. *Nat. Nanotechnol.*, 2025, 20(3): 381-387.
- [2] ZHANG F H, GUO R D, ZENG H B, *et al.* Role of small organic molecules in perovskite light-emitting diodes: Applica-

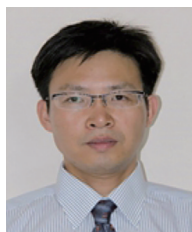
- tions, mechanisms and prospects [J]. *Adv. Funct. Mater.*, 2025, 35(26): 2500348.
- [3] LI X, AFTAB S, MUKHTAR M, *et al.* Exploring nanoscale perovskite materials for next-generation photodetectors: A comprehensive review and future directions [J]. *Nano-Micro Lett.*, 2025, 17(1): 28.
- [4] 石俊俊, 白雯昊, 王若楠, 等. 维生素C添加剂改善纯红锡基钙钛矿电致发光性能 [J]. *发光学报*, 2024, 45(4): 525-533.
- SHI J J, BAI W H, WANG R N, *et al.* Enhanced electroluminescence properties of tin-based perovskites by vitamin C additives [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2024, 45(4): 525-533. (in Chinese)
- [5] 瞿壮静, 张淑兰, 段嘉欣, 等. 基于 HEDTA 配体修饰的纯红色 CsPb(Br/I)₃ 钙钛矿发光二极管 [J]. *发光学报*, 2024, 45(9): 1399-1409.
- QU M J, ZHANG S L, DUAN J X, *et al.* Pure red lead-based perovskite light-emitting diodes modified with HEDTA ligands [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2024, 45(9): 1399-1409. (in Chinese)
- [6] 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)
- [7] GUO X X, WANG L W, SONG S, *et al.* CsPbBr₃ perovskite quantum dots with excellent water stability and optical properties synthesized through modifying with 6-aminohexanoic acid [J]. *J. Alloys Compd.*, 2025, 1010: 177163.
- [8] ISLAM A, HAIDER Z, IMRAN M, *et al.* Amino acids for perovskite light-emitting diodes: Conformations, mechanisms, and applications [J]. *Adv. Opt. Mater.*, 2025, 13(3): 2401920.
- [9] BLACH D D, LUMSARGIS-ROTH V A, CHUANG C, *et al.* Environment-assisted quantum transport of excitons in perovskite nanocrystal superlattices [J]. *Nat. Commun.*, 2025, 16(1): 1270.
- [10] LIU Y, MA Z Z, ZHANG J B, *et al.* Light-emitting diodes based on metal halide perovskite and perovskite related nanocrystals [J]. *Adv. Mater.*, 2025, 37(25): 2415606.
- [11] YASSITEPE E, YANG Z Y, VOZNYI O, *et al.* Amine-free synthesis of cesium lead halide perovskite quantum dots for efficient light-emitting diodes [J]. *Adv. Funct. Mater.*, 2016, 26(47): 8757-8763.
- [12] SUH Y H, KIM T, CHOI J W, *et al.* High-performance CsPbX₃ perovskite quantum-dot light-emitting devices *via* solid-state ligand exchange [J]. *ACS Appl. Nano Mater.*, 2018, 1(2): 488-496.
- [13] LIU Y, LI Y L, HU X D, *et al.* Ligands for CsPbBr₃ perovskite quantum dots: the stronger the better? [J]. *Chem. Eng. J.*, 2023, 453: 139904.
- [14] CHEN W W, HU L, WANG Y, *et al.* Surface passivation strategies for CsPbBr₃ quantum dots aiming at nonradiative suppression and enhancement of electroluminescent light-emitting diodes [J]. *Dalton Trans.*, 2025, 54(5): 2156-2165.
- [15] PAN Q Y, ZHAO Q, WEI P X, *et al.* Surface ligands for perovskite quantum dots [J]. *ChemSusChem*, 2025, 18(4): e202401875.
- [16] LIU Z S, WANG Y, ZHAO F, *et al.* Liquid bidentate ligand for full ligand coverage towards efficient near-infrared perovskite quantum dot LEDs [J]. *Light: Sci. Appl.*, 2025, 14(1): 35.
- [17] LI Y W, ALAM A, ZHOU T, *et al.* Functional ligand-modified perovskite quantum dots for stable full-color microarrays *via* photopolymerization [J]. *Adv. Funct. Mater.*, 2025, 35(4): 2413963.
- [18] HUANG P H, YANG S H. Surface ligand engineering of pure-red perovskite nanocrystals with enhanced stability by diphenylammonium halide molecules [J]. *J. Mater. Chem. C*, 2025, 13(15): 7462-7471.
- [19] PROTESCU L, YAKUNIN S, BODNARCHUK M I, *et al.* Nanocrystals of cesium lead halide perovskites (CsPbX₃, X=Cl, Br, and I): Novel optoelectronic materials showing bright emission with wide color gamut [J]. *Nano Lett.*, 2015, 15(6): 3692-3696.
- [20] LONG Z W, YANG S, PI J C, *et al.* All-inorganic halide perovskite (CsPbX₃, X=Cl, Br, I) quantum dots synthesized *via* fast anion hot injection by using trimethylhalosilanes [J]. *Ceram. Int.*, 2022, 48(23): 35474-35479.
- [21] HAFNER J, KRESSE G. The Vienna *ab-initio* simulation program VASP: an efficient and versatile tool for studying the structural, dynamic, and electronic properties of materials [M]. GONIS A, MEIKE A, TURCHI P E A. *Properties of Complex Inorganic Solids*. New York: Springer, 1997: 69-82.
- [22] SUN G Y, KÜRTI J, RAJCZY P, *et al.* Performance of the Vienna *ab initio* simulation package (VASP) in chemical applications [J]. *J. Mol. Struct. THEOCHEM*, 2003, 624(1-3): 37-45.

- [23] HASSAN Y, PARK J H, CRAWFORD M L, *et al.* Ligand-engineered bandgap stability in mixed-halide perovskite LEDs [J]. *Nature*, 2021, 591(7848): 72-77.
- [24] BAI W H, LIANG M M, XUAN T T, *et al.* Ligand engineering enables efficient pure red tin-based perovskite light-emitting diodes [J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2023, 62(50): e202312728.
- [25] BI C H, KERSHAW S V, ROGACH A L, *et al.* Improved stability and photodetector performance of CsPbI₃ perovskite quantum dots by ligand exchange with aminoethanethiol [J]. *Adv. Funct. Mater.*, 2019, 29(29): 1902446.
- [26] SUN S P, HUANG P, WU X G, *et al.* Ligand exchange-induced shape transformation of CsPbBr₃ nanocrystals boosts the efficiency of perovskite light-emitting diodes [J]. *J. Phys. Chem. C*, 2024, 128(8): 3602-3608.
- [27] SHAH S A B, GHIMIRE S, LESYUK R, *et al.* Tailoring charge donor-acceptor interaction in CsPbBr₃ perovskite nanocrystals through ligand exchange [J]. *Small Sci.*, 2024, 4(5): 2300348.
- [28] LI C W, WANG X M, BI E B, *et al.* Rational design of Lewis base molecules for stable and efficient inverted perovskite solar cells [J]. *Science*, 2023, 379(6633): 690-694.
- [29] WANG S R, WANG A L, DENG X Y, *et al.* Lewis acid/base approach for efficacious defect passivation in perovskite solar cells [J]. *J. Mater. Chem. A*, 2020, 8(25): 12201-12225.
- [30] LIU M, TANG G, LIU Y, *et al.* Ligand exchange of quantum dots: a thermodynamic perspective [J]. *J. Phys. Chem. Lett.*, 2024, 15(7): 1975-1984.
- [31] SMOCK S R, WILLIAMS T J, BRUTCHEY R L. Quantifying the thermodynamics of ligand binding to CsPbBr₃ quantum dots [J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2018, 57(36): 11711-11715.
- [32] ZHANG Z S, FANG W H, LONG R, *et al.* Exciton dissociation and suppressed charge recombination at 2D perovskite edges: key roles of unsaturated halide bonds and thermal disorder [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2019, 141(39): 15557-15566.
- [33] LI X D, KE S Z, FENG X X, *et al.* Enhancing the stability of perovskite solar cells through cross-linkable and hydrogen bonding multifunctional additives [J]. *J. Mater. Chem. A*, 2021, 9(21): 12684-12689.
- [34] XUAN T T, GUO S Q, BAI W H, *et al.* Ultrastable and highly efficient green-emitting perovskite quantum dot composites for Mini-LED displays or backlights [J]. *Nano Energy*, 2022, 95: 107003.
- [35] HAN D Y, WANG J, AGOSTA L, *et al.* Tautomeric mixture coordination enables efficient lead-free perovskite LEDs [J]. *Nature*, 2023, 622(7983): 493-498.
- [36] LUO Y, KONG L M, WANG L, *et al.* A multifunctional ionic liquid additive enabling stable and efficient perovskite light-emitting diodes [J]. *Small*, 2022, 18(19): 2200498.
- [37] YANG Y, YANG M J, LI Z, *et al.* Comparison of recombination dynamics in CH₃NH₃PbBr₃ and CH₃NH₃PbI₃ perovskite films: influence of exciton binding energy [J]. *J. Phys. Chem. Lett.*, 2015, 6(23): 4688-4692.



白雯昊(1997-),男,河北唐山人,博士,2025年于厦门大学获得博士学位,主要从事钙钛矿发光材料与器件应用的研究。

E-mail: whbai@stu.xmu.edu.cn



解荣军(1969-),男,江苏镇江人,博士,教授,1998年于中国科学院上海硅酸盐研究所获得博士学位,主要从事发光材料与器件应用的研究。

E-mail: rxjie@xmu.edu.cn



宣瞳瞳(1988-),男,江苏东台人,博士,助理教授,2016年于华东师范大学获得博士学位,主要从事低维半导体发光材料与器件的研究。

E-mail: ttxuan@xmu.edu.cn