

## 界面工程实现高效红光钙钛矿量子点发光二极管

周文圆, 郑俊豪, 向超宇\*

(中国科学院宁波材料技术与工程研究所, 浙江 宁波 315201)

**摘要:** 钙钛矿量子点发光二极管 (Pe QLEDs) 已成为下一代显示技术极具前景的候选方案。然而, 其性能仍被电子传输层 (ETL) 引起的量子点 (QD) 荧光淬灭, 以及电子注入过剩所制约。在此提出一种界面工程策略, 在发光层与 BPBiPA (2-苯基-1-(4-(10-(4-(2-苯基-3a, 7a-二氢-1H-苯并[d]咪唑-1-基) 苯基) 蒽-9-基) 苯基)-1H-苯并[d]咪唑) 电子传输层之间插入 TmPPPyTz (2, 4, 6-三(3'-(吡啶-3-基)-[1, 1'-联苯]-3-基)-1, 3, 5-三嗪), 起到了同时抑制界面淬灭、调节载流子平衡并钝化发光层界面的作用。文中进行了全面的光学和电学表征分析, 最终优化器件实现了 28.1% 的最大外量子效率 (EQE), 工作稳定性提高 1.7 倍。这项工作为实现高效稳定 Pe QLEDs 提供了一种有效的界面工程方法。

**关键词:** 钙钛矿量子点发光二极管; 界面工程; 荧光淬灭

中图分类号:

文献标识码:

DOI: 10.37188/CJL.20260154

CSTR: 32170.14.CJL.20260154

## Interface engineering enables highly efficient red perovskite quantum dot light-emitting diodes

ZHOU Wenyuan, ZHENG Junhao, XIANG Chaoyu\*

(Ningbo Institute of Materials Technology and Engineering, Chinese Academy of Sciences, Ningbo 315201, China)

\* Corresponding Author, E-mail: xiangchaoyu@nimte.ac.cn

**Abstract:** Perovskite quantum dot light-emitting diodes (Pe-QLEDs) have emerged as highly promising candidates for next-generation display technologies. Nevertheless, their performance remains severely limited by the fluorescence quenching of quantum dots (QD) induced by electron transport layers (ETL) and excessive electron injection. Herein, we propose an interface engineering strategy by inserting TmPPPyTz (2, 4, 6-tris(3'-(pyridin-3-yl)-[1, 1'-biphenyl]-3-yl)-1, 3, 5-triazine) between the emitting layer and the BPBiPA (2-phenyl-1-(4-(10-(4-(2-phenyl-3a, 7a-dihydro-1H-benzo[d]imidazol-1-yl)phenyl)anthracen-9-yl)phenyl)-1H-benzo[d]imidazole) electron transport layer, which simultaneously suppresses interfacial quenching, regulates carrier balance, and passivates the emitting layer interface. Comprehensive optical and electrical characterizations were performed in this work. The optimized device achieves an advanced maximum external quantum efficiency (EQE) of 28.1%, and a 1.7-fold enhancement in operational stability. This work provides an effective interface engineering approach for realizing efficient and stable Pe QLEDs.

**Keywords:** perovskite quantum dot light-emitting diodes; interface engineering; fluorescence quenching

### 1 引 言

钙钛矿量子点发光二极管具有卓越的色纯

度、可调节的发射光谱和高发光效率, 已成为下一代显示技术的有力候选者<sup>[1-4]</sup>。同时, 与传统材料相比, 钙钛矿具有高缺陷容忍度及色纯度, 可以实

收稿日期: XXXX-XX-XX; 修订日期: XXXX-XX-XX

基金项目: 国家重点研发计划(2022YFB3602902); 甬江人才引进计划(2021A-038-B); 宁波市重点研发计划(2025Z079, 2024Z146)  
Supported by National Key Research and Development Programme (2022YFB3602902); Yongjiang Talent Recruitment Programme (2021A-038-B); Ningbo Municipal Key Research and Development Programme (2025Z079, 2024Z146)

现高效发光和更高的色域覆盖率(>120%NTSC)<sup>[5]</sup>。近年来,由于Pe QLEDs在合成工艺及器件工程等方面取得了广泛发展,其器件性能取得了显著进展。然而,Pe QLEDs的实际应用仍面临效率与稳定性的双重考验<sup>[6-9]</sup>。其中一个关键问题是高性能电子传输材料与量子点发光层之间的界面相互作用会引发严重的荧光淬灭,导致大量非辐射复合损失。与此同时,Pe QLEDs普遍存在载流子注入不平衡的固有缺陷:即电子注入效率远高于空穴,器件内过剩电子不仅会降低辐射复合概率,还会产生热效应加速器件老化,引发严重的效率滚降<sup>[10-12]</sup>。目前,界面工程是解决上述问题的主流策略,但绝大多数研究集中于通过引入聚乙烯吡咯烷酮(PVP)、聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)等绝缘材料来抑制淬灭<sup>[13-15]</sup>。这类方法虽能在一定程度上抑制界面淬灭,但往往会同时严重阻碍载流子注入,未能从根本上解决淬灭及载流子不平衡问题;其次,热蒸LiF、原子层沉积(ALD)工艺制备Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>等无机界面层策略也存在与发光层相容性差、工艺复杂等问题<sup>[16-17]</sup>;苯基膦酸Ph-PA、双(三氟甲基磺酰基)亚胺钠(NaTFSI)等有机小分子虽被用于界面修饰,但其通常采用溶液旋涂法制备,会不可避免地对底层薄膜造成溶解与冲刷<sup>[18-19]</sup>。此外,在钙钛矿太阳能电池及发光二极管领域,针对钙钛矿的界面钝化是最为广泛的策略之一。尽管已有大量相关报道,但绝大多数策略仅能实现单一功能优化,能够同时抑制界面淬灭、平衡载流子注入并钝化表面缺陷的多功能界面工程仍较为匮乏,对提升器件性能具有重要的研究价值。

针对上述问题,本研究提出一种电子传输层侧的界面工程策略,通过在CsPbI<sub>3</sub>量子点发光层与BPBiPA层之间引入有机TmPPPyTz<sup>[20-22]</sup>。系统的光学及电学测试表明,TmPPPyTz界面层一方面作为物理隔离层,有效阻断了BPBiPA与量子点之间的淬灭,从根源上抑制了界面非辐射复合;另一方面,其合适的导电能力能够适度减缓过剩电子的注入速率,从而显著改善器件内的载流子平衡;同时对发光层界面进行了有效的钝化。实验结果显示,在引入TmPPPyTz界面层后,Pe QLEDs的最大外量子效率从21.6%提升至28.1%,工作稳定性提升至原本的1.7倍。本工作为解决Pe QLEDs中电子传输层与量子点之间的界面淬灭

问题提供了新思路,对推动高性能Pe QLEDs的发展具有重要意义。

## 2 实 验

### 2.1 实验药品与试剂

PbI<sub>2</sub>(99.9%)、ZnI<sub>2</sub>(99.999%)、OA(90%)、正己烷(98%)、正辛烷(99%)来自上海阿拉丁生化科技股份有限公司,Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>(99.99%)来自西格玛奥德里奇贸易有限公司,ODE(90%)来自赛默飞世尔科技公司,OAm(90%)、乙酸甲酯(98%)来自上海麦克林生化科技股份有限公司,PTAA(99%)来自领挚科技有限公司,TmPPPyTz(99.9%)、BPBiPA(99.9%)来自机光科技股份有限公司,LiF(99%)、Al(99.999%)来自西安浴日光能科技有限公司,ITO导电玻璃来自辽宁优选新能源科技有限公司。实验所用化学药品和试剂均为市售,使用过程中均未进一步提纯。

### 2.2 CsPbI<sub>3</sub>量子点合成

油酸铯的制备:将100 mg碳酸铯(Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>)、10 mL十八烯(ODE)和1.4 mL油酸(OA)置于50 mL三口烧瓶中。混合物在室温下真空干燥15分钟,随后加热至100℃直至形成透明溶液。将该溶液在氩气氛围及100℃下保持30分钟。所得的油酸铯(Cs-OA)溶液在氩气氛围下保存,后续在合成钙钛矿量子点过程中使用时预先加热至100℃。

CsPbI<sub>3</sub>量子点的合成:分别将172 mg碘化铅(PbI<sub>2</sub>)、300 mg碘化锌(ZnI<sub>2</sub>)和10 mL十八烯(ODE)加入50毫升体积的三口烧瓶中,在氩气氛围下于120℃干燥1小时。随后保持该条件并向三口烧瓶内注入3 mL油酸(OA)和3 mL油酰胺(OAm)。待溶液澄清后,将体系升温至170℃,并快速注入1.6 mL预先制备的油酸铯溶液。5秒后立即将三口烧瓶置于冰水浴中淬灭反应进程,并冷却至室温。首先将粗溶液以10000 rpm离心1 min以去除未反应的前驱体沉淀,再向离心后的粗溶液中加入反溶剂乙酸甲酯,7000 rpm离心3 min。将得到的CsPbI<sub>3</sub>沉淀重新分散于1 mL正己烷中,即得到初步纯化的量子点溶液。再次取1 mL初步纯化量子点溶液与3 mL乙酸甲酯混合并以4000 rpm离心3分钟,所得量子点用1 mL辛烷重新分散即获得纯化后的量子点。

### 2.3 器件制备方法

ITO导电玻璃基板依次经ITO清洗液、去离子水、丙酮、异丙醇和乙醇进行超声波清洗,每道清

洗工序持续 30 分钟。随后, 基板在紫外线臭氧清洗机中处理 20 分钟。首先, 将过滤后的 PEDOT:PSS 溶液滴于 ITO 导电玻璃基板中央, 并以 6000 转/分钟的转速旋涂 40 秒, 在 150°C 空气环境中退火 10 分钟。并迅速将制备好的基板转移至氮气氛围手套箱中。取 20  $\mu\text{L}$  提前制备的 PTAA 溶液 (10 mg/ml, 溶于 CB) 以 1000 转/分钟旋涂于 ITO 导电玻璃上, 持续 40 秒, 130°C 退火 20 分钟。取量子点溶液 (10 mg/mL) 以 6000 rpm/min 涂覆于 PTAA 层上, 旋涂时间 40 秒, 在 60°C 下退火 5 分钟。将 ITO 导电玻璃放入蒸镀仓内, 在高真空 (压力低于  $1.5 \times 10^{-4}$  Pa) 下通过热蒸发沉积 15 nm 的 TmPPPyTz 层、45 nm 的 BPBiPA 层、1 nm 的 LiF 层、100 nm 的 Al。

#### 2.4 测试与表征

使用紫外/可见/近红外分光光度计 (Lambda 950) 对量子点溶液及薄膜进行了吸收测量。通过 Ocean Optics USB 2000+ 光谱仪与电致发光效率测量系统的积分球获取电致发光 (EL) 光谱。在测量过程中, 采用 Keithley 2400 源表为器件提供恒定驱动电流。在空气环境下得到器件的电流密度-亮度-电压 (J-L-V) 特性曲线。采用 Keithley

2400 源表进行电压-电流扫描, 同时使用 Keithley 6485 皮安表与经校准的硅探测器 (Edmund) 测量光强度。采用柯尼卡美能达 LS-160 显色度计完成亮度校准, 并假设所有器件均符合朗伯辐射模型。使用 Talos F200X 透射电镜进行量子点形貌表征。

### 3 结果与讨论

#### 3.1 CsPbI<sub>3</sub>量子点性能

采用高温热注入法合成了 CsPbI<sub>3</sub> 钙钛矿量子点, 并将其作为发光层用于器件制备。如图 1(a) 的透射电子显微镜 (TEM) 表征结果所示, CsPbI<sub>3</sub> 量子点尺寸分布均匀, 无明显团聚现象, 在图 1(b) 中我们随机抽取了 100 个 QD 进行尺寸统计得到的平均粒径为 7.78 nm。图 1(c) 为 CsPbI<sub>3</sub> 量子点在正己烷溶液中的光致发光 (PL) 光谱, 其发射峰位于 667 nm, 处于 BT. 2020 色域标准的红光区间; 发射半峰宽 (FWHM) 为 37 nm, 同时测得其荧光量子产率 (PLQY) 达 95%, 表明量子点内部非辐射复合中心极少, 发光效率优异。为后续制备具有高色纯度、高外量子效率的红光 Pe QLEDs 器件奠定了基础<sup>[23-25]</sup>。

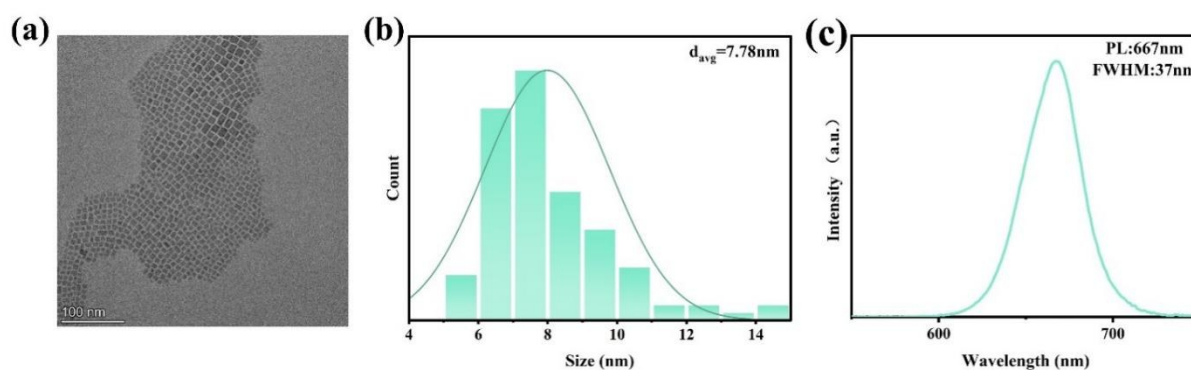


图 1 (a)透射电子显微镜;(b)量子点的尺寸分布图;(c)量子点的光致发光光谱

Fig. 1 (a)Transmission electron micrograph. (b)Size distribution of quantum dots. (c)Photoluminescence spectrum of quantum dots

#### 3.2 界面作用对量子点薄膜 PL 的影响

阻碍电子传输材料对钙钛矿量子点淬灭作用的常用方案为引入界面层以起到物理隔绝的作用。为了实现这一目标, 我们引入 TmPPPyTz 材料作为界面层。如图 2(a)~(b) 所示, 分别展示了电子传输层材料 BPBiPA 及界面层材料 TmPPPyTz 的分子结构式。两者的电子迁移率分别为  $1.2 \times 10^{-3} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ 、 $1.6 \times 10^{-4} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ , 均被广泛应用于有机发光二极管 (OLEDs)<sup>[20]</sup>。

为了探究界面层材料对钙钛矿量子点的淬灭抑制作用, 我们进行了稳态 PL 及时间分辨荧光光谱 (TRPL) 测试。如图 2(c) 所示, 与单一 QD 的 PL 相比, 当 BPBiPA 与 QD 直接接触时, QD 的 PL 发生了明显的下降, 即我们明显观察到了淬灭作用的发生。而在引入 TmPPPyTz 作为界面层的结构中, PL 强度相较单一 QD 得到了明显提升。这表明在该界面工程策略作用下, TmPPPyTz 在抑制淬灭作用的同时起到了钝化发光层表面缺陷的作

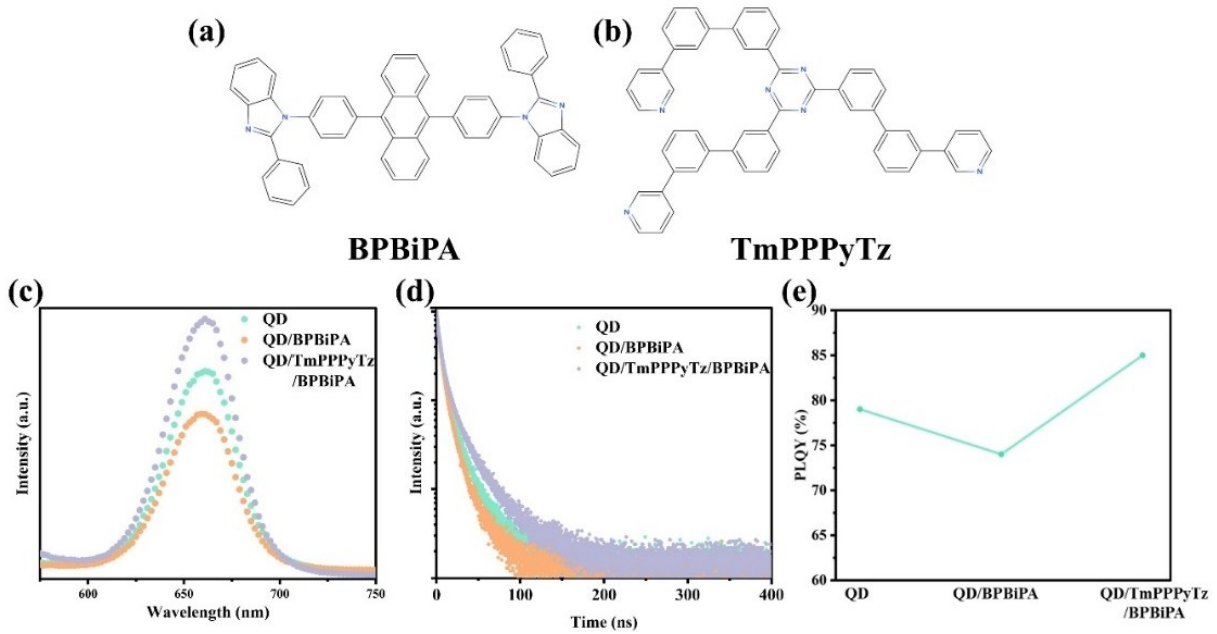


图2 (a)BPBiPA 分子结构;(b)TmPPPyTz 分子结构;(c)不同结构下的 CsPbI<sub>3</sub>量子点薄膜稳态 PL;(d)不同结构下的 CsPbI<sub>3</sub>量子点薄膜瞬态荧光光谱;(e)薄膜 PLQY 统计图

Fig. 2 (a)Molecular structure of BPBiPA. (b)Molecular structure of TmPPPyTz. (c)Steady-state photoluminescence of CsPbI<sub>3</sub> quantum dot films under different structures. (d)Transient fluorescence spectra of CsPbI<sub>3</sub> quantum dot films under different structures. (e)Statistical graph of PLQY for films

用。为了进一步验证界面层对发光层的钝化及淬灭的抑制作用,如图2(d)所示,我们进一步表征了QD在与不同材料接触时的TRPL测试,通过双指数方程拟合了衰减曲线(公式1),具体拟合信息见表1。实验发现,当BPBiPA与QD直接接触时,由于淬灭现象的发生,导致QD激子平均寿命从6.68ns降至5.67ns(公式2),而在插入界面层后,由于TmPPPyTz对淬灭的抑制及钝化作用的发生,使得激子寿命提升至7.16ns,意味着非辐射复合比例的进一步降低。

表1 不同结构下的薄膜TRPL衰变曲线拟合参数

Tab. 1 Fitting parameters for TRPL decay curves of thin films with different structures

薄膜	$\tau_1$ (ns)	$A_1$ (%)	$\tau_2$ (ns)	$A_2$ (%)	$\tau_{avg}$ (ns)
QD	4.94	85.39	17.38	14.61	6.68
BPBiPA	4.14	86.02	14.61	13.98	5.67
TmPPPyTz/BPBiPA	4.76	87.56	24.03	12.44	7.16

$$I = A_1 \exp\left(-\frac{t}{\tau_1}\right) + A_2 \exp\left(-\frac{t}{\tau_2}\right) \quad (1)$$

$$\tau_{avg} = \frac{A_1 \tau_1^2 + A_2 \tau_2^2}{A_1 \tau_1 + A_2 \tau_2} \quad (2)$$

式中:I为时间t时的荧光发光强度; $A_1$ 和 $A_2$ 分别对应各衰减路径的相对振幅(以百分比表示); $\tau_1$

和 $\tau_2$ 分别为快速衰减和慢速衰减寿命。 $\tau_{avg}$ 为平均激子寿命。

为进一步定量验证TmPPPyTz界面层的荧光淬灭抑制与表面缺陷钝化效应,我们测试了三种不同结构下薄膜的绝对光致发光量子产率(PLQY),结果如图S1及图2(e)所示。纯CsPbI<sub>3</sub>量子点薄膜的本征PLQY为79%;当量子点与BPBiPA电子传输层直接接触时,薄膜PLQY显著降至74%,这一现象可明确归因于BPBiPA与量子点界面处的荧光淬灭。而在量子点与BPBiPA之间引入TmPPPyTz界面层后,PLQY的下降趋势得到完全抑制,且复合薄膜的PLQY进一步提升至85%,显著高于纯量子点薄膜的本征值。这一结果表明:TmPPPyTz不仅有效抑制了BPBiPA对量子点的淬灭,还通过对量子点薄膜的钝化作用进一步降低表面缺陷,提高辐射复合比率。

此外,我们测试了薄膜的紫外-可见吸收光谱和红光区透过率以验证其作为界面层的适用性(图S2、S3)。如图S2所示,TmPPPyTz及BPBiPA在290nm处有一个强吸收峰,对应分子共轭骨架的 $\pi$ - $\pi^*$ 电子跃迁。在400-700nm的可见光区,TmPPPyTz的吸收非常微弱,与BPBiPA几乎一致的吸收强度,表明其具有良好的光学透明性。图

S3 展示了 TmPPPyTz 及 BPBiPA 在 600-700 nm 红光区的透过率, 即本研究中 CsPbI<sub>3</sub> 量子点的发光范围。结果表明, TmPPPyTz 薄膜在该范围内具有与 BPBiPA 几乎一致的透过率, 达 94% 以上。这表面 TmPPPyTz 作为界面层不会吸收量子点发出的光子, 因此不会引入额外的光学损失, 保证了器件的高发光效率。同时, 两种材料近乎一致的吸收特征与透过率, 也表明 TmPPPyTz 界面层的提升作用并非来自其光学特性。

### 3.3 界面层对器件载流子平衡的改善作用

在钙钛矿量子点的电致器件中, Pe QLEDs 的器件性能严重依赖于器件结构内的平衡电荷注入和传输, 即电子和空穴数目的平衡。而这很大程度上取决于器件中各功能层的载流子传输能力及能级相对位置。不平衡的载流子水平会导致器件非辐射复合加剧、效率滚降及器件快速衰减等负面问题。为了评估该器件结构的电荷传输过程, 如图 3(a) 所示, 我们绘制了器件结构及能级图。同时, 为了评估器件内部的空穴和电子水平, 我们分别制备了结构为 ITO/PEDOT:PSS/PTAA/QD/

MoO<sub>3</sub>/Ag 的单空穴器件和结构为 ITO/ZMO/QD/有或无 TmPPPyTz/BPBiPA/LiF/Ag 的单电子器件。如图 3(b) 所示, 我们将插入 TmPPPyTz 和不插入 TmPPPyTz 的单电子器件与单空穴器件进行电流 (J)-电压 (V) 分析发现, 插入 TmPPPyTz 界面层后的单电子器件其载流子水平和单空穴器件更为一致, 这表明在插入 TmPPPyTz 后器件中载流子水平更加平衡, 进一步抑制了注入失衡导致的非辐射复合加剧<sup>[26-27]</sup>。这与前文所述 TmPPPyTz 相对较低的电子迁移率相一致。同时, 我们基于不同结构下的单电子器件进行了空间电荷限制电流 (SCLC) 表征。由图 S4 所示, 随着电压增加, 器件内缺陷被不断填充。当电压增大至一定值时, 此时器件内部缺陷被完全填充, 任何额外注入的载流子均将成为自由载流子, 此时对应的电压即为缺陷填充电压  $V_{TFL}$ <sup>[25]</sup>。  $V_{TFL}$  的大小与陷阱密度成正比: 陷阱密度越高, 需要填充它们的载流子就越多, 对应的 VTFL 就越大。由图 S4 可发现, 在插入 TmPPPyTz 后缺陷填充电压由 0.36v 降至 0.25v, 表明缺陷态密度的进一步减小。该结果进一步表

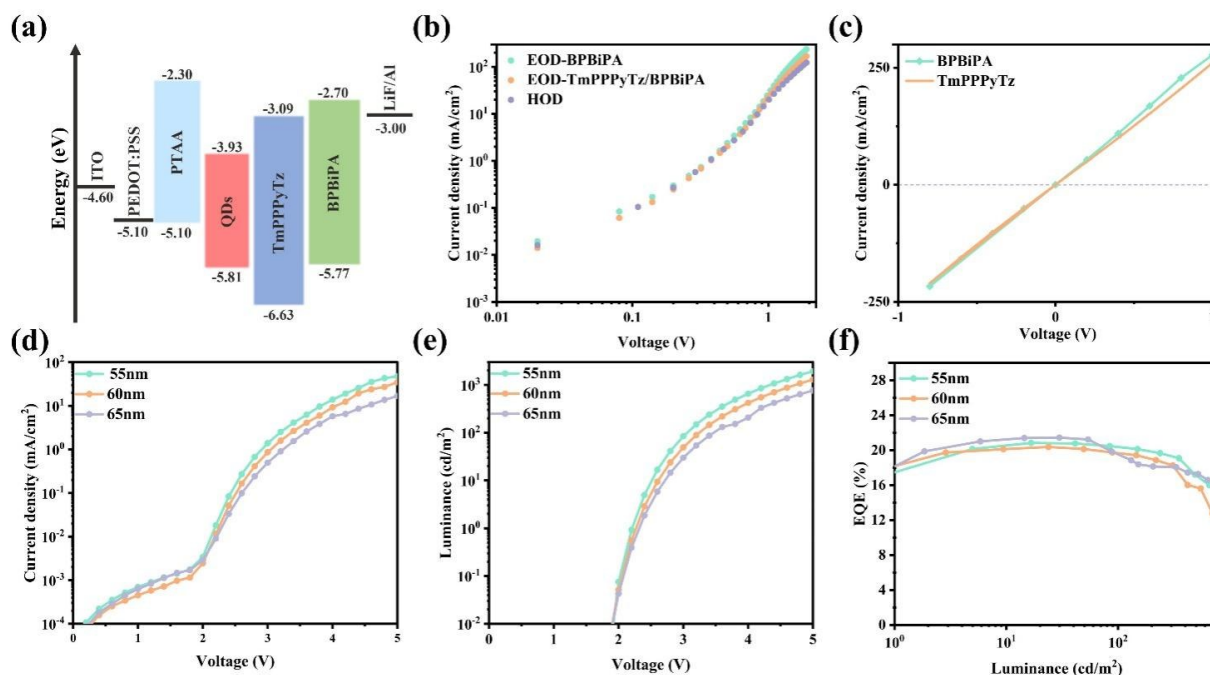


图 3 (a) 器件结构及能级图; (b) 单空穴器件及单电子器件的载流子传输特性; (c) TmPPPyTz 及 BPBiPA 的电导率 J-V 曲线; (d) 无界面层结构下不同厚度器件 J-V 曲线; (e) 无界面层结构下不同厚度器件 L-V 曲线; (f) 无界面层结构下不同厚度器件 EQE-L 曲线

Fig. 3 (a) Device structure and energy level diagram. (b) Carrier transport characteristics of single-hole and single-electron devices. (c) J-V curves for TmPPPyTz and BPBiPA. (d) J-V curves for devices of different thicknesses in the interface-free structure. (e) L-V curves for devices of different thicknesses in the interface-free structure. (f) EQE-L curves for devices of different thicknesses in the interface-free structure

明了 TmPPPyTz 界面层对钙钛矿层的有效钝化。

此外,我们分别绘制了结构为 ITO/TmPPPyTz/BPBiPA/Al 的 J-V 曲线以评估材料的本征导电能力。如图 3(c) 所示,利用公式 3 计算 BPBiPA 及 TmPPPyTz 的电导率,分别为  $1.09 \times 10^{-5} \text{ mS} \cdot \text{cm}^{-1}$  和  $1.05 \times 10^{-5} \text{ mS} \cdot \text{cm}^{-1}$ ,这表明两种材料导电能力处于同一量级,避免了由于界面间传输能力差异过大对电子传输的影响。这一结果表明,通过 BPBiPA 界面层的引入,我们有效平衡了器件内部的载流子水平,对器件的高效发光产生积极作用。

$$\sigma = \frac{J \times d}{V} \quad (3)$$

式中, J 表示电流密度, d 为薄膜厚度, V 表示对应电压。

同时为了进一步排除由于无界面层结构下载流子不平衡对于器件外量子效率的影响,我们通过增大 BPBiPA 厚度以降低电子水平,观察器件 EQE 变化。如图 3(d)~(f) 分别为不同厚度下完整器件的 J-V、L-V 及 EQE-L 特性曲线。通过将 BPBiPA 厚度从 55 nm 提升至 65 nm,进一步降低器件中电子水平,器件整体串阻变大,因此电流密度和亮度相应降低。然而,器件外量子效率却未发生明显的提高。因此,这进一步说明在该器件结构下载流子的平衡状态并非是影响器件 EQE 的主要原因。

### 3.4 器件性能

最终,构建了基于 ITO/PEDOT:PSS/PTAA/QD/TmPPPyTz/BPBiPA/LiF/Al 结构的完整器件,观察在界面层作用下对于器件性能的影响作用,对应器件截面 SEM 图像展示在图 S5 中。如图 4(a)、4(b) 及图 S6 所示,在插入界面层后,荧光淬灭得到了有效抑制,相较于器件原本 21.6% 的外量子效率,在引入 TmPPPyTz 后,提升至 28.1%,反映出载流子的辐射复合比例进一步提高。我们在表 S1 中列举了近年红光钙钛矿量子点发光二极管的器件性能。同时,如图 4(c) 最终器件展现出了 667 nm 的红色发射,与量子点光致发光峰位一致,且完美满足 BT. 2020 对红原色的波长与色域要求,满足高端显示标准。低频电容-电压 (C-V) 测量已被证明是研究 Pe QLEDs 中载流子注入、捕获及复合等载流子传输行为的有效方法<sup>[28-29]</sup>。该过程用公式 4 表示:

$$C = \frac{dQ}{dV} = \frac{dQ_{in} + dQ_{trap} - dQ_{re}}{dV} \quad (4)$$

其中, C 代表整个器件的电容变化,  $dQ_{in}$ 、 $dQ_{trap}$ 、 $dQ_{re}$  分别为载流子的注入、捕获及复合。通常,在器件导通前,由于注入及捕获过程使得电容持续增加。当达到导通电压后就会发生复合及光子的出射。在足够高的电压下复合载流子数目超过注

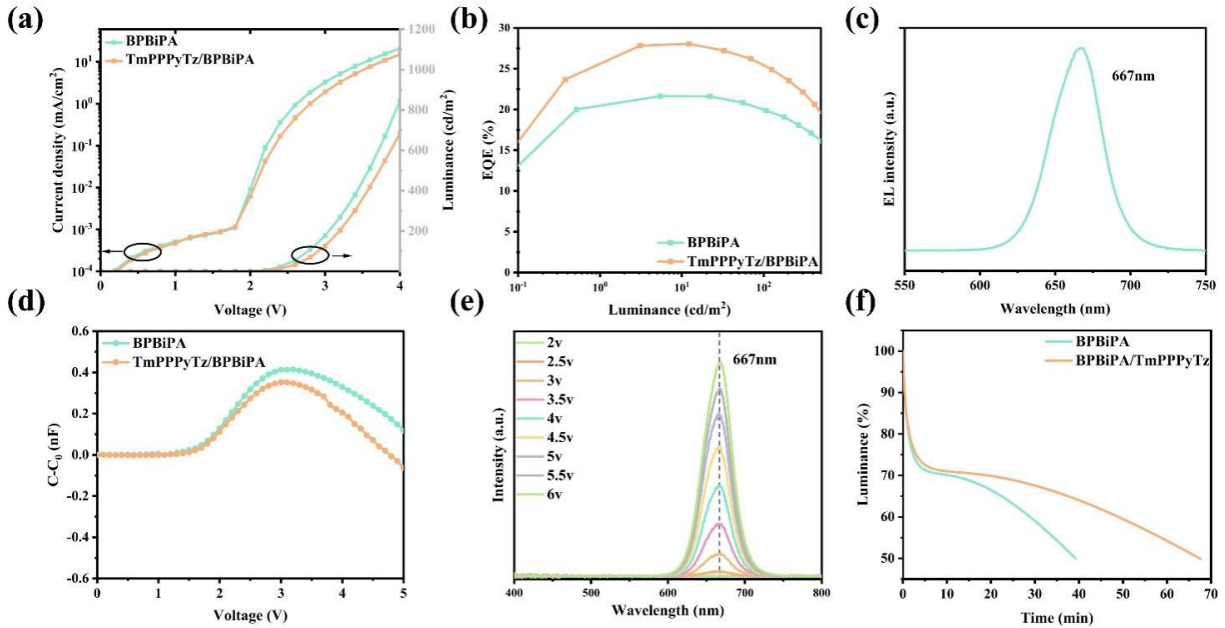


图 4 不同结构下的器件电学性能 (a) J-L-V 曲线; (b) EQE-L 曲线; (c) 电致发光峰位; (d) 5 kHz 下的 C-V 曲线; (e) 不同驱动电压下的电致 EL 光谱; (f) 不同结构下的器件运行稳定性

Fig. 4 Electrical performance of devices with different structures: (a) J-L-V curves. (b) EQE-L curves. (c) electroluminescence peak positions. (d) C-V curves at 5 kHz. (e) electroluminescence spectra at different drive voltages. (f) operational stability of devices with different structures

入及被捕获数目时,电容开始下降,在C-V曲线上形成峰值<sup>[30-31]</sup>。为进一步分析载流子动力学过程,我们表征了5kHz下不同结构的C-V曲线。如图4(d)所示,为表征器件内部不同电压下的真实电容变化,我们扣除了几何电容以消除不同器件结构对电容评估的影响,以C-C<sub>0</sub>表征器件内部真实电容变化。我们在引入TmPPPyTz界面层后,器件电容峰值明显下降,这归因于更低的缺陷捕获及更均衡的载流子注入。同时,在高电压下表现出更为快速的电容下降,减少了载流子的积累,这代表着更为高效的辐射复合。

同时,所制备的目标器件在电致发光稳定性方面同样展现出显著优势。为系统考察其光谱稳定性,我们测试了器件在不同驱动电压及功率下的电致发光光谱,分别以0.5V及0.1V为间隔,结果如图4(e)及图S7所示。对于基于TmPPPyTz/BPBiPA界面结构的优化器件,随着驱动电压及功率逐步升高,其电致发光主峰位置始终保持恒定,未出现明显的红移现象,且发光强度随电压及注入功率呈单调递增趋势,未出现明显的发光饱和现象。这表明器件在持续电场驱动下发光结构稳定,激子复合区域未发生明显偏移,仍能保持高效的辐射复合过程。此外,得益于TmPPPyTz界面层的引入,器件内部电子与空穴的传输得到了有效调控,实现了更为平衡的载流子复合动力学,有

效抑制了因载流子失衡引发的过量非辐射复合、焦耳热累积及器件老化。因此,如图4(f)所示我们将器件封装后在空气环境下,采用恒定电流驱动模式测试了器件在100cd/m<sup>2</sup>初始亮度下的器件工作稳定性。结果显示器件稳定性得到了大幅提升,半衰期由原本的39分钟提升至68分钟,提升至原器件的1.7倍。上述结果充分表明,通过界面工程可有效改善载流子平衡特性,在实现高效发光的同时,显著增强了Pe QLEDs器件在持续工作条件下的光谱及运行稳定性。

## 4 结 论

本文采用界面工程策略,以提升CsPbI<sub>3</sub>钙钛矿量子点发光二极管的光电性能。通过稳态PL与TRPL表征,明确了BPBiPA电子传输层与CsPbI<sub>3</sub>量子点界面存在严重的荧光淬灭效应。通过在量子点与电子传输层之间引入TmPPPyTz作为界面层,有效隔绝了二者的直接接触,同时调控了载流子传输过程,有效钝化发光层界面,成功解决了界面荧光淬灭和载流子注入不平衡等制约器件性能提升的关键问题。优化后器件的峰值外量子效率从原本的21.6%大幅提升至28.1%<sup>[32-35]</sup>,连续工作寿命为原本的1.7倍。本研究为CsPbI<sub>3</sub> Pe QLEDs电致发光器件的高效稳定发光提供了一种有效的界面工程方案。

## 参 考 文 献:

- [ 1 ] LI J, HU X, FENG Y, *et al.* Highly efficient pure red light-emitting diodes enabled by multifunctional ligand-coordinated CsPbI<sub>3</sub> quantum dots[J]. *Nano Energ.*, 2025, 140: 111055.
- [ 2 ] LI J, YE J, ZHANG D, *et al.* Erbium-anchoring surface engineering enables dual-shell stabilized CsPbI<sub>3</sub> quantum dots for efficient pure-red light-emitting diodes[J]. *Nano Lett.*, 2025, 25(26): 10656-10665.
- [ 3 ] WU Q, CAO F, YU W, *et al.* Homogeneous ZnSeTeS quantum dots for efficient and stable pure-blue LEDs[J]. *Nature*, 2025, 639(8055): 633-638.
- [ 4 ] XIE M, GUO J, ZHANG X, *et al.* High-efficiency pure-red perovskite quantum-dot light-emitting diodes [J]. *Nano Lett.*, 2022, 22(20): 8266-8273.
- [ 5 ] LI H, LIN H, OUYANG D, *et al.* Efficient and stable red perovskite light-emitting diodes with operational stability >300 h[J]. *Adv. Mater.*, 2021, 33(15): 2008820.
- [ 6 ] LI B, YAN Z, SONG J, *et al.* Origin of the efficiency roll-off in quantum dot light-emitting diodes: an electrically excited transient absorption spectroscopy study[J]. *Nano Lett.*, 2024, 24(34): 10650-10655.
- [ 7 ] SHIRASAKI Y, SUPRAN G J, TISDALE W A, *et al.* Origin of efficiency roll-off in colloidal quantum-dot light-emitting diodes[J]. *Phys. Rev. Lett.*, 2013, 110(21): 217403.
- [ 8 ] WANG Y, LI B, JIANG C, *et al.* Study on electron transport characterization in TPBi thin films and OLED application [J]. *J. Phys. Chem. C.*, 2021, 125(30): 16753-16758.
- [ 9 ] DENG Y, PENG F, LU Y, *et al.* Solution-processed green and blue quantum-dot light-emitting diodes with eliminated

- charge leakage[J]. *Nat. Photon.*, 2022, 16(7): 505-511.
- [ 10 ] YAN X, WU B, CHEN C, *et al.* Elucidating the impact of electron accumulation in quantum-dot light-emitting diodes [J]. *Nano Lett.*, 2024, 24(42): 13374-13380.
- [ 11 ] LU X, DENG Y, HE S, *et al.* Accelerated response speed of quantum-dot light-emitting diodes by hole-trap-induced excitation memory[J]. *Nat. Electron.*, 2025, 8(4): 331-342.
- [ 12 ] WU Q, CAO F, WANG H, *et al.* Promoted hole transport capability by improving lateral current spreading for high-efficiency quantum dot light-emitting diodes[J]. *Adv. Sci.*, 2020, 7(23): 2001760.
- [ 13 ] HUNG W Y, CHIANG P Y, LIN S W, *et al.* Balance the carrier mobility to achieve high performance exciplex OLED using a triazine-based acceptor[J]. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2016, 8(7): 4811-4818.
- [ 14 ] KURNIAWAN A, LEE C C, ISKANDAR J, *et al.* Optimization of a triazine-based acceptor (CN-T2T) as the electron transport layer for highly efficient near-infrared perovskite light-emitting diodes[J]. *J. Mater. Chem. C*, 2023, 11(34): 11564-11570.
- [ 15 ] ISKANDAR J, LEE C C, KURNIAWAN A, *et al.* Improving the efficiency of near-IR perovskite LEDs via surface passivation and ultrathin interfacial layers[J]. *Cell Rep. Phys. Sci.*, 2022, 3(12): 101170.
- [ 16 ] YOU M, WANG H, CAO F, *et al.* Improving efficiency and stability in Quasi-2D perovskite light-emitting diodes by a multifunctional LiF interlayer[J]. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2020, 12(38): 43018-43023.
- [ 17 ] DU J, HUANG Y, YUN Y, *et al.* Interface permanent dipoles induced by atomic layer deposited  $\text{Al}_2\text{O}_3$  for high-performance perovskite light-emitting diodes[J]. *Appl. Surf. Sci.*, 2025, 700: 163205.
- [ 18 ] 文超, 陈菡羽, 卢颖婕, 等. 双分子钝化埋底界面制备高效钙钛矿太阳能电池[J]. *发光学报*, 2025, 46(4): 721-729.
- WEN C, CHEN Q Y, LU Y J, *et al.* Bimolecularly passivated buried interface for highly efficient perovskite solar cells [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2025, 46(4): 721-729. (in Chinese)
- [ 19 ] 邹宇, 李昭, 陈衡慧, 等. NaTFSI界面修饰对平面 $\text{TiO}_2$ 基钙钛矿太阳能电池的影响[J]. *发光学报*, 2021, 42(5): 682-690.
- ZOU Y, LI Z, CHEN H H, *et al.* Effect of interfacial modification for  $\text{TiO}_2$ -based planar perovskite solar cells using NaTFSI[J]. *Chin. J. Lumin.*, 2021, 42(5): 682-690. (in Chinese)
- [ 20 ] WANG J, LI M, CAI B, *et al.* Matched electron-transport materials enabling efficient and stable perovskite quantum-dot-based light-emitting diodes[J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2024; e202410689.
- [ 21 ] ZHANG D, WEI P, ZHANG D, *et al.* Sterically shielded electron transporting material with nearly 100% internal quantum efficiency and long lifetime for thermally activated delayed fluorescent and phosphorescent OLEDs [J]. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2017, 9(22): 19040-19047.
- [ 22 ] SUN S, TAI J, HE W, *et al.* Enhancing light outcoupling efficiency via anisotropic low refractive index electron transporting materials for efficient perovskite light-emitting diodes[J]. *Adv. Mater.*, 2024, 36(24): 2400421.
- [ 23 ] FENG Y, LI H, ZHU M, *et al.* Nucleophilic reaction-enabled chloride modification on  $\text{CsPbI}_3$  quantum dots for pure red light-emitting diodes with efficiency exceeding 26%[J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2024, 63(11): e202318777.
- [ 24 ] WANG Y, SINGH K, LI J, *et al.* In situ inorganic ligand replenishment enables bandgap stability in mixed-halide perovskite quantum dot solids[J]. *Adv. Mater.*, 2022, 34(21): 2200854.
- [ 25 ] LV X, XU Y L, SUN S Q, *et al.* High-performance all-inorganic perovskite light-emitting diodes enabled by a self-assembled molecule additive via defect passivation and strain relaxation[J]. *J. Alloys Compd.*, 2023, 969: 172459.
- [ 26 ] ZHAI Z, GU C, WANG W, *et al.* Nondestructive direct photolithography of colloidal quantum dots enabled by benzophenone-based crosslinkers[J]. *Nano Res.*, 2025, 18(9): 94907980.
- [ 27 ] LI J, XU L, WANG T, *et al.* 50-fold EQE improvement up to 6.27% of solution-processed all-inorganic perovskite  $\text{CsPbBr}_3$  QLEDs via surface ligand density control[J]. *Adv. Mater.*, 2017, 29(5): 1603885.
- [ 28 ] XIAO X, YE T, SUN J, *et al.* Capacitance - voltage characteristics of perovskite light-emitting diodes: Modeling and implementing on the analysis of carrier behaviors[J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2022, 120(24): 243501.
- [ 29 ] QU X, MA J, WANG K, *et al.* Characteristic voltages and times from capacitance - voltage analysis of quantum dot light-emitting diodes[J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2024, 124(26): 263503.

- [ 30 ] CHEN S, CAO W, LIU T, *et al.* On the degradation mechanisms of quantum-dot light-emitting diodes[J]. *Nat. Commun.*, 2019, 10(1): 765.
- [ 31 ] WANG Q, CHEN Y, YAN C, *et al.* Molecularly designing a passivation ETL to suppress EQE roll-off of PeLEDs[J], *ACS Energy Lett.*, 2023, 8(9): 3710-3719.
- [ 32 ] LI J, CHEN X, FENG Y, *et al.* Thermally stable ethylammonium doping strategy for pure red emission in CsPbI<sub>3</sub> quantum dot light-emitting diodes[J]. *Sci. Bull.*, 2025, 70(23): 4037-4045.
- [ 33 ] ZHENG Z, REN Z, ZHOU X, *et al.* Stable and efficient pure-red perovskite light-emitting diodes[J]. *Adv. Mater.*, 2026, 38(4): e15053.
- [ 34 ] YAO J, XU Y, GUO W, *et al.* Recoverable defect suppression in CsPbI<sub>3</sub> quantum dots for efficient and stable pure-red light-emitting diodes[J]. *ACS Nano*, 20(6): 4979-4988.
- [ 35 ] WEI K, ZHOU T, JIANG Y, *et al.* Perovskite heteroepitaxy for high-efficiency and stable pure-red LEDs[J]. *Nature*, 638(8052): 949-956.



周文圆(1998-),男,陕西渭南人,硕士研究生,2022年于西安航空学院获得学士学位,主要从事钙钛矿量子点发光二极管的研究。

E-mail: zhouwenyuan@nimte. ac. cn



向超宇(1986-),男,云南昆明人,博士研究生,研究员。2014年于佛罗里达大学获得博士学位,主要从事纳米光电材料和器件的研究。

E-mail: xiangchaoyu@nimte. ac. cn