

文章编号: 1000-7032(XXXX)XX-0001-09

偶极分子界面实现高效蓝光钙钛矿发光二极管

梁朝晖¹, 张晓飞¹, 陈泓希¹, 王继浩¹, 孔令媚^{2*}, 杨绪勇^{1,3*}, 王 林^{1*}

(1. 上海大学 新型显示技术及应用集成教育部重点实验室, 上海 200072;

2. 同济大学 材料科学与工程学院, 上海 201804;

3. 上海大学 上海市集成电路和先进显示材料工程研究中心, 上海 201899)

摘要: 准二维纯溴基钙钛矿是理想的蓝色发光材料,但宽带隙导致的高空穴注入势垒与界面缺陷严重限制了其发光二极管(Light-Emitting Diode, LED)的性能。本研究提出一种多功能偶极分子界面策略,通过在空穴传输层与钙钛矿层之间引入大偶极矩的4-(2-溴乙基)苯磺酸钠(Sodium 4-(2-bromoethyl) benzenesulfonate, BrBS)分子,钝化界面缺陷的同时改善空穴注入。该分子中具有孤对电子的磺酸根基团($-\text{SO}_3^-$)能与钙钛矿底界面的未配位铅离子(Pb^{2+})发生配位作用,有效钝化界面缺陷态,使得钙钛矿薄膜的光致发光量子产率(Photo-luminescence Quantum Yield, PLQY)从45.8%跃升至81.1%。更重要的是,BrBS能产生界面偶极,将钙钛矿层与空穴传输层之间的空穴注入势垒从0.30 eV降低至0.12 eV,从而显著增强了空穴载流子向钙钛矿发光层的注入。最终,制备的准二维纯溴基蓝光钙钛矿发光二极管(Perovskite Light-Emitting Diode, PeLED)在490 nm发射波长下,实现了12.1%的峰值外量子效率(External Quantum Efficiency, EQE)和5398 cd m^{-2} 的最大亮度,分别是对照组器件的4倍和4.7倍。器件在100 cd m^{-2} 的初始亮度下的工作寿命达到562 min。

关键词: 纯溴基钙钛矿; 蓝色发光二极管; 偶极分子; 能级匹配; 缺陷钝化

中图分类号: O482.31

文献标识码: A

DOI: 10.37188/CJL.20260190

CSTR: 32170.14.CJL.20260190

Dipolar Molecular Interface for Efficient Blue Perovskite Light-Emitting Diodes

LIANG Chaohui¹, ZHANG Xiaofei¹, CHEN Hongxi¹, WANG Jihao¹, KONG Lingmei^{2*},
YANG Xuyong^{1,3*}, WANG Lin^{1*}

(1. Key Laboratory of Advanced Display and System Application of Ministry of Education, Shanghai University,
Shanghai 200072, China;

2. School of Materials Science and Engineering, Tongji University, Shanghai 201804, China;

3. Shanghai Engineering Research Center for Integrated Circuits and Advanced Display Materials, Shanghai University,
Shanghai 201899, China)

* Corresponding Authors, E-mail: lin_wang@shu.edu.cn; yangxy@shu.edu.cn; klmmm@tongji.edu.cn

Abstract: Quasi-two-dimensional pure-bromide perovskites are ideal blue light-emitting materials; however, the high hole injection barrier caused by wide bandgap of perovskite and interface defects severely limit the performance of their light-emitting diodes (LEDs). This work proposes a multifunctional dipolar molecular interface strategy by introducing Sodium 4-(2-bromoethyl) benzenesulfonate (BrBS) dipolar molecules between the hole transport layer and perovskite layer to passivate interface defects and simultaneously improve hole injection. The sulfonate group ($-\text{SO}_3^-$) of BrBS with lone pair electrons coordinates with undercoordinated Pb^{2+} at the interface, effectively passivating interfacial trap states and boosting the photoluminescence quantum yield (PLQY) of the perovskite film from 45.8% to

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(2024YFB3612404, 2022YFB3602900)、国家自然科学基金(T2525035, 12404479, 12504493)
National Key Research and Development Program of China (2024YFB3612404, 2022YFB3602900), National Natural Science Foundation of China (T2525035, 12404479, 12504493).

81.1%. Importantly, BrBS can generate an interfacial dipole that reduces the hole injection barrier between the perovskite layer and the hole transport layer from 0.30 eV to 0.12 eV, thereby substantially enhancing hole carrier injection into the perovskite emissive layer. As a result, the fabricated quasi-two-dimensional pure-bromide blue perovskite light-emitting diode (PeLED) achieves a peak external quantum efficiency (EQE) of 12.1% and a maximum luminance of 5398 cd m^{-2} at an emission wavelength of 490 nm, which are 4.0-fold and 4.7-fold of the control device, respectively. The device demonstrates an operational lifetime of 837 min at an initial luminance of 100 cd m^{-2} .

Keywords: pure-bromide perovskites; blue light-emitting diodes; dipolar molecule; energy level matching; defect passivation

1 引 言

金属卤化物钙钛矿材料因具有光致发光量子产率 (Photoluminescence Quantum Yield, PLQY) 高、发光光谱可调以及色纯度高优异特性,在下一代高清显示与固态照明领域展现出巨大应用潜力^[1-4]。近年来,红光与绿光钙钛矿发光二极管 (Perovskite Light-Emitting Diode, PeLED) 的外量子效率 (External Quantum Efficiency, EQE) 均已经突破 30%^[5-8],但蓝光 PeLED 的发展相对滞后,成为制约该技术全彩化显示的核心瓶颈。蓝光器件多采取混合卤素 (Cl/Br) 策略来拓宽带隙实现蓝光发射^[9-11],然而混合卤素蓝光器件在电场驱动下易发生卤化物相分离,导致发光光谱红移与器件稳定性骤降^[12-14]。相比之下,引入大体积有机阳离子构筑准二维纯溴基钙钛矿的策略,不仅能够利用量子限域效应实现稳定的蓝光发射,还能缓解相分离问题,并获得更高的激子结合能以增强辐射复合,被认为是实现高效蓝光 PeLED 的可行性方案^[15-16]。尽管准二维纯溴基蓝光 PeLED 展现出广阔的前景,但其器件性能仍受制于几个亟待解决的关键问题。其一,宽带隙特性导致钙钛矿薄膜的价带最大值 (Valence Band Maximum, VBM) 较深,与常用的空穴传输层如聚(9-乙烯基咔唑) (Poly(9-vinylcarbazole), PVK) 的最高占据分子轨道 (Highest Occupied Molecular Orbital, HOMO) 能级之间存在较大的能级偏差,限制了空穴的有效注入^[17-18]。其二,准二维结构中长链有机铵阳离子的绝缘特性降低了钙钛矿的载流子迁移率,注入的电荷易在界面聚集,不利于电荷传输^[19];其三,宽带隙蓝光钙钛矿相比红、绿光体系具有更广的缺陷态能量区域^[20-21],尤其在底界面异质成核的无序环境中,易形成大量未配位铅离子 (Pb^{2+}) 与卤素空位等缺陷态。这些缺陷态不仅是诱发非辐射

复合的活性中心,导致薄膜低的 PLQY,更为离子迁移提供了通道,促使器件在电场下退化,降低器件的稳定性^[22-24]。针对上述难题,王洪强团队将全氟辛酸 (Perfluorooctanoic Acid, PFOA) 引入聚 3,4-乙烯二氧噻吩:聚苯乙烯磺酸盐 (Poly(3,4-ethylenedioxythiophene): Poly(styrenesulfonate), PEDOT:PSS) 中,促使 PEDOT 分子链发生重构并有序排列,优化了空穴传输层的能级匹配,器件在 478 nm 处实现了 6.86% 的峰值 EQE^[25];游经碧团队借助碱金属盐氯化铯改善空穴注入层中的载流子传输,从而提高电荷注入效率,器件在 486 nm 处实现 16.07% 的峰值 EQE^[26];苏仕健团队则是将 2-乙酰柠檬酸酯 (Triethyl 2-acetyl citrate, TEAC) 作为体相添加分子,利用其多个 C=O 基团的多位点配位优势,在钝化溴空位缺陷的同时窄化相分布,使得纯溴基蓝光器件获得 2541 cd m^{-2} 的最大亮度^[27]。尽管如此,报道的准二维溴基蓝光器件性能仍落后于最先进的水平^[19],探索一种能够同时实现高效载流子注入以及缺陷钝化的综合调控策略具有重要意义。

本工作针对以上问题,在空穴传输层与钙钛矿层之间引入多功能偶极分子 4-(2-溴乙基)苯磺酸钠 (Sodium 4-(2-bromoethyl)benzenesulfonate, BrBS) 界面。该分子中的磺酸根基团 ($-\text{SO}_3^-$) 能与钙钛矿底界面的未配位 Pb^{2+} 配位,有效钝化界面缺陷,进而抑制非辐射复合,使钙钛矿薄膜的 PLQY 从 45.8% 提升至 81.1%。同时,BrBS 分子产生的界面偶极,将钙钛矿层与空穴传输层之间的空穴注入势垒从 0.30 eV 降低至 0.12 eV,增强了空穴载流子向钙钛矿层的注入。最终,制备的准二维纯溴基蓝光 PeLED 在 490 nm 发射波长下,实现了 12.1% 的峰值 EQE 和 5398 cd m^{-2} 的最大亮度,分别为对照组的 4 倍和 4.7 倍,在 100 cd m^{-2} 初

始亮度下的工作寿命为 562 min。

2 实 验

2.1 样品制备

将 CsBr、PbBr₂、苯丁基溴化铵和氢溴酸胍分别以摩尔比 1:1.2:1.1:0.2 混合后溶解于二甲基亚砜 (Dimethyl Sulfoxide, DMSO) 溶剂中, 得到 PbBr₂ 浓度为 0.15 mol L⁻¹ 的钙钛矿前驱体溶液。依次用去离子水、丙酮和异丙醇超声清洗氧化铟锡 (Indium Tin Oxide, ITO) 基板 15 min, 然后在空气中干燥。使用氧等离子清洗机处理基板 15 min, 以 5000 r min⁻¹ 旋涂 PEDOT:PSS, 结束后放置在 150 °C 的加热台上退火 20 min。将样品转移至充满氮气的手套箱中, 以 4000 r min⁻¹ 旋涂 6 mg mL⁻¹ 的 PVK/氯苯溶液, 放置在 110 °C 的加热台上退火 20 min。以 4000 r min⁻¹ 旋涂 0.008 mol L⁻¹ 的 BrBS/甲醇溶液, 随后放置在 70 °C 的加热台上退火 3 min。以 3000 r min⁻¹ 旋涂钙钛矿前驱体溶液 60 s, 在旋涂进行至第 30 s 时, 迅速滴加 220 μL 反溶剂乙酸乙酯, 旋涂结束后将样品移至 60 °C 的加热台上退火 5 min。将样品转移至有机气相沉积仪中, 抽真空至真空度低于 5×10⁻⁴ Pa, 分别以 1、0.1 和 2 Å s⁻¹ 的速率依次沉积厚度为 40、1 和 100 nm 的 1,3,5-三(1-苯基-1H-苯并咪唑-2-基)苯 (1,3,5-Tris(1-phenyl-1H-benzimidazol-2-yl)benzene, TPBi)、氟化锂 (Lithium Fluoride, LiF) 和 Al。单空穴器件的制备是将 TPBi 和 LiF 换为 MoO₃, Al 换为 Ag, 其余制备过程和 PeLED 的一致。MoO₃ 以 0.1 Å s⁻¹ 的速率蒸镀 15 nm, Ag 以 1 Å s⁻¹ 的速率蒸镀 100 nm。

2.2 样品表征

基于密度泛函理论 (Density Functional Theory, DFT) 的第一性原理进行计算。傅里叶变换红外 (Fourier Transform Infrared, FTIR) 光谱使用 Nicolet Nexus 470 型光谱仪测量, 光谱范围覆盖 4000~400 cm⁻¹。X 射线光电子能谱 (X-Ray Photoelectron Spectroscopy, XPS) 和接触角分别采用 Thermo Scientific K-Alpha 光谱仪和 Dataphysics OCA20 测量仪获取。原位 (*in situ*) 退火过程的光致发光 (Photoluminescence, PL) 光谱和稳态 PL 光谱由 QE Pro650 光谱仪收集。扫描电子显微镜 (Scanning Electron Microscopy, SEM) 表面形貌图通过 Hitachi Regulus 8230 获得。紫外-可见 (Ultraviolet-visible, UV-vis) 吸收光谱通过 PerkinElmer Lambda 950 UV-vis-NIR 光谱仪记录。瞬态光

致发光 (Time-Resolved Photoluminescence, TRPL) 光谱采用 Fluorolog QM 荧光发光光谱仪进行测试, 以 405 nm、4 MHz 皮秒激光作为激发源。PLQY 在爱丁堡仪器 FS5 荧光光谱仪上进行, 以 405 nm 激发波长、150 W 氙灯为激发源。用于计算薄膜电导率的电流-电压 (*I-V*) 曲线由半导体参数分析仪 (Keithley, 4200) 和探针台 (LakeShore, TTP4) 测量得到。紫外光电子能谱 (Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy, UPS) 采用 Thermo Scientific ESCALAB Xi+ 光谱仪进行测量。电致发光 (Electroluminescence, EL) 光谱、电流密度-电压 (*J-V*)、亮度-电压 (*L-V*) 和外量子效率-电流密度 (*EQE-J*) 曲线采用由 QE Pro650 光谱仪、Keithley 2400 数字源表和积分球 (直径 50 mm, 深圳 Py-nect) 组成的测试系统进行测量。电容-电压 (*C_p-V*) 曲线由 Wayne Kerr 6500B 精密阻抗分析仪测量得到。在充满氮气的手套箱中采用商用 OLED 老化系统 (ZJZCL-1) 测试未封装器件的工作寿命。

3 结果与讨论

3.1 界面作用机理

为理解 BrBS 对钙钛矿薄膜的能级调控与缺陷钝化机制, 本文首先通过 DFT 计算了 BrBS 分子的静电势 (Electrostatic Potential, ESP) 及偶极矩 (图 1a)。该分子中 -SO₃⁻ 所含氧原子具有高电子密度, 在静电势分布图中表现为负电势的红色区域; 而苯环及溴乙基表现为电势较高的蓝色区域。由于这种显著不对称的电荷分布, BrBS 分子具有高达 16.5 Debye 的偶极矩^[28-29]。此外, -SO₃⁻ 中带有孤对电子的氧原子能与钙钛矿薄膜底界面中未配位的 Pb²⁺ 配位 (图 1b)。为深入研究配位机制, 利用 FTIR 光谱研究了 BrBS 与 Pb²⁺ 的化学作用 (图 1c)。纯 BrBS 粉末中位于 1046 cm⁻¹ 处的 -SO₃⁻ 对称伸缩振动峰在与 PbBr₂ 混合后红移至 1039 cm⁻¹, 表明 -SO₃⁻ 中氧原子的电子云密度下降, 其孤对电子能够向未配位的 Pb²⁺ 转移, 形成配位作用^[30-32]。随即进一步采用氙离子束对钙钛矿薄膜表面进行刻蚀 (深度约 30 nm), 而后进行 XPS 测试, 图 1d 的 XPS 图谱展示了由 Pb 自旋轨道分裂引起的典型双峰特征。相比在 PVK 基底上的钙钛矿薄膜 (对照组), 在 PVK/BrBS 基底上的钙钛矿薄膜 (目标组) Pb 4f 特征峰均向低结合能方向移动。这可以归因于 BrBS 分子中 -SO₃⁻ 的孤对电子向未配位的 Pb²⁺ 转移, 增加了 Pb 局部区域的电子云密度, 增强

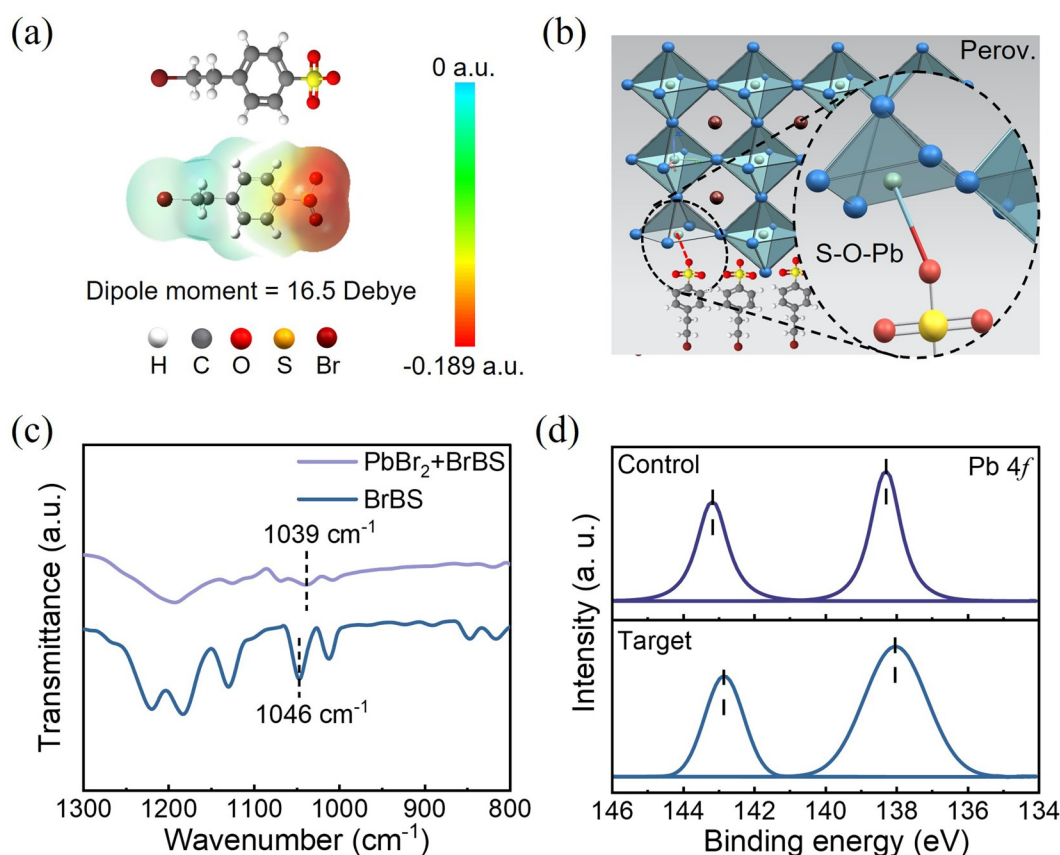


图1 (a)BrBS分子的静电势分布图及偶极矩;(b)BrBS与 Pb^{2+} 配位作用示意图;(c)BrBS和BrBS+ $PbBr_2$ 粉末的FTIR光谱;(d)刻蚀深度为30 nm的对照组与目标组薄膜的XPS Pb 4f图谱

Fig. 1 (a) ESP distribution map and dipole moment of the BrBS molecule. (b) Schematic diagram of coordination interaction between BrBS and Pb^{2+} ; (c) FTIR spectra of BrBS and BrBS+ $PbBr_2$ mixture powders. (d) XPS Pb 4f patterns of the control and target films with an etching depth of 30 nm

了其核外电子对原子核的屏蔽效应,导致对应的特征峰向低结合能方向发生偏移^[33-35],与FTIR结果相互印证。

3.2 钙钛矿薄膜结晶动力学研究

为评估BrBS界面对钙钛矿薄膜结晶动力学的具体影响,首先测量了静态接触角(图2a、b),前驱体溶液在PVK基底上的接触角为61.75°,这源于PVK固有的疏水性。而在PVK/BrBS基底上的接触角则显著降低至25.07°,表明基底的润湿性增强^[36],这有效促进了前驱体溶液的均匀铺展,有利于形成均匀、致密的薄膜。借助原位退火PL光谱技术实时监测了BrBS界面对结晶过程的影响。退火过程中,对照组薄膜PL强度增加到最高点后逐渐降低(图2c),这主要归因于缺陷引起的非辐射复合^[37]。相比之下,目标组薄膜在热处理过程中没有观察到PL的衰减,且最终的PL强度更强(图2d)。利用SEM观察两种薄膜的最终表面形貌(图2e、f)。对照组薄膜表面存在密集针

孔,晶粒间隙较大;而目标组薄膜针孔显著减少,晶粒排列更为致密,证明了BrBS界面可调控钙钛矿薄膜的结晶动力学,获得更高的成膜质量。

3.3 BrBS界面对薄膜缺陷态和能级的影响

图3a记录了两组钙钛矿薄膜的UV-vis吸收光谱。对照组薄膜在390 nm处存在明显的小n相吸收特征,这种小n相不利于载流子输运与电荷注入平衡。而目标组薄膜中n=1相的吸收特征被抑制,424 nm处的n=2相和450 nm处的n=3相的相对含量显著提升,吸收边更为尖锐。这表明BrBS界面的引入有效抑制了小n相的形成,促进了大n相的优先生长,这有助于促进器件的载流子输运,提升器件效率。图3b为钙钛矿薄膜的归一化稳态PL光谱,两种薄膜均在490 nm处具有蓝色发光峰。通过TRPL光谱探究了激子动力学行为(图3c),对照组薄膜平均荧光寿命为4.64 ns,而目标组薄膜的提升至16.21 ns,这表明BrBS有效抑制了界面缺陷引起的激子淬灭,

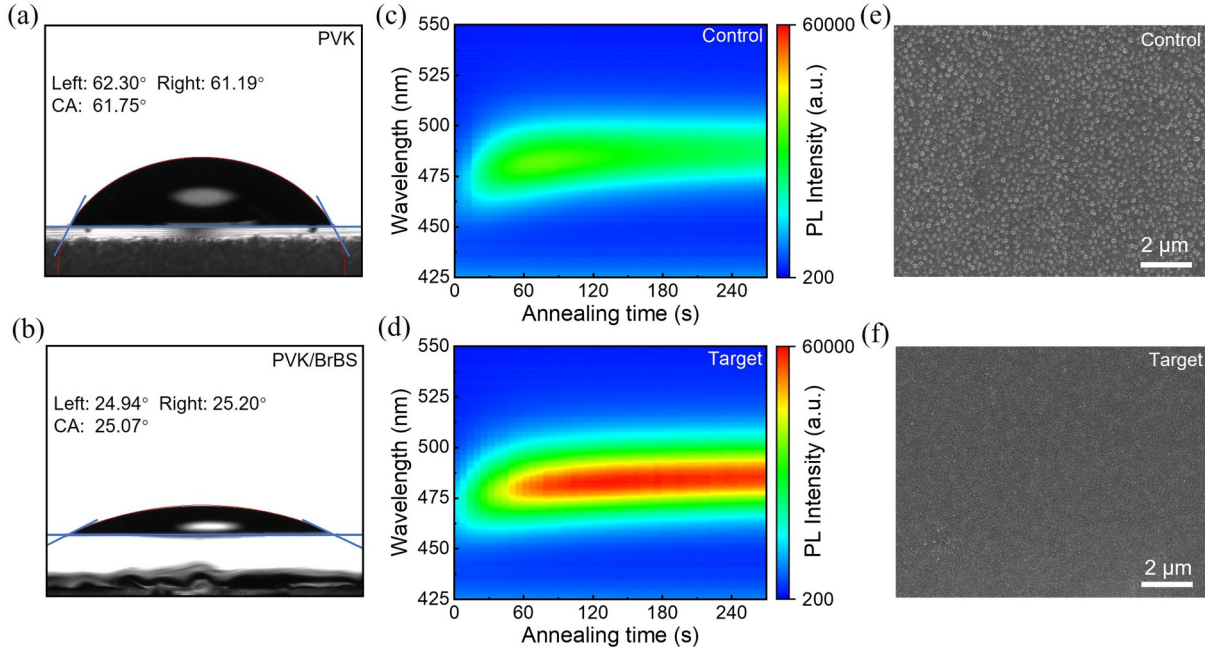


图2 前驱体溶液在(a)PVK基底和(b)PVK/BrBS基底上的接触角;(c)对照组和(d)目标组薄膜的原位退火PL光谱;(e)对照组和(f)目标组薄膜的SEM表面形貌图

Fig. 2 Contact angle of the precursor solution on (a) PVK and (b) PVK/BrBS substrate. *In situ* annealing PL spectra of the (c) control and (d) target films. SEM surface morphology images of the (e) control and (f) target films

从而促进了激子的辐射复合。因此,薄膜的PLQY从45.8%跃升至81.1%(图3d)。进一步制备了结构为ITO/PEDOT:PSS/PVK/含或不含BrBS/钙钛矿/MoO₃/Ag的单空穴器件,并结合空间电荷限制电流(SCLC)法定量评估BrBS界面对缺陷态的抑制效果(图3e)。在双对数坐标的*J-V*曲线中,两种器件均表现出较低电压下的欧姆(Ohmic)区、较高电压下的陷阱填充限制(Trap-Filled Limit, TFL)区。目标组器件从Ohmic区向TFL区转变的拐点电压(V_{TFL})低于对照组器件,根据公式(1)计算薄膜缺陷态密度(N_t)^[38-39]:

$$N_t = \frac{2\epsilon_r \epsilon_0 V_{TFL}}{ed^2} \#(1)$$

其中, ϵ_r 为钙钛矿薄膜的相对介电常数, ϵ_0 为真空介电常数, e 是基本电荷, d 为钙钛矿发光层的厚度(50 nm)。代入 V_{TFL} 计算可知,对照组单空穴器件的 N_t 达 $5.54 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$,而目标组的 N_t 降低至 $3.59 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ 。在未修饰的薄膜中,界面处未配位的Pb²⁺易形成缺陷中心。这些缺陷能够俘获载流子,进而引发严重的非辐射复合。引入BrBS分子后,其-SO₃⁻与钙钛矿中的Pb²⁺形成配位键,有效钝化了界面缺陷态。为研究偶极作用对器件电荷传输性能的影响,制备了结构为ITO/含或不含BrBS/钙钛矿/Al的垂直结构器件,钙钛矿薄膜电

导率(σ)根据公式(2)进行计算(图3f):

$$\sigma = \frac{d}{A \times R} \#(2)$$

其中, A 为电极面积(0.04 cm^2), R 为电阻(即*I-V*曲线斜率的倒数)。经过计算,对照组和目标组薄膜电导率分别为 $1.68 \times 10^{-6} \text{ S cm}^{-1}$ 和 $3.25 \times 10^{-6} \text{ S cm}^{-1}$,电导率的显著提升意味着载流子传输性能得到改善,这是实现高性能蓝色PeLED所必需的。接着利用UPS分析BrBS偶极分子对钙钛矿薄膜的能级的影响(图3g、h),并根据二次电子截止边(E_{cutoff})和起始边(E_{onset}),结合吸收曲线计算钙钛矿薄膜的VBM和导带最小值(Conduction Band Minimum, CBM)^[40]。经过计算,钙钛矿薄膜的VBM和CBM整体上移,分别从-6.10 eV和-3.57 eV移至-5.92 eV和-3.39 eV。结合PVK固有的HOMO能级(约-5.80 eV)^[17],目标组薄膜的空穴从PVK层注入到钙钛矿层的势垒由0.30 eV降低至0.12 eV(图3i)。这种变化可以归因于BrBS自身的偶极矩和界面电荷分布特性,当BrBS修饰于底界面时,由于配位作用,负电荷中心指向钙钛矿薄膜,正电荷中心指向空穴传输层,因此在界面处形成偶极层。这种偶极作用使钙钛矿薄膜的VBM上移,优化了界面能级匹配。

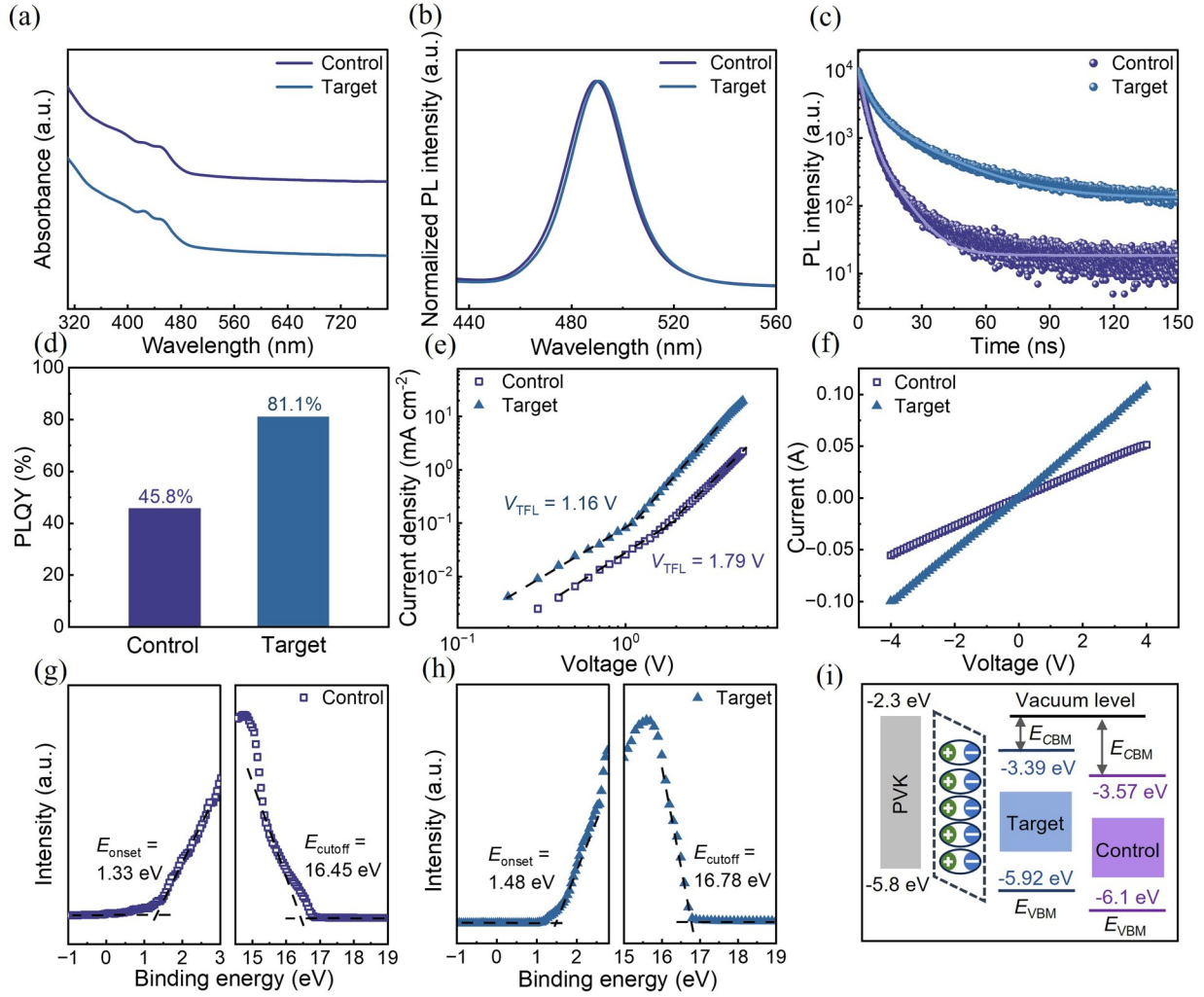


图3 对照组和目标组薄膜的(a)UV-vis吸收、(b)稳态PL光谱、(c)TRPL光谱和(d)PLQY直方图;(e)基于对照组和目标组薄膜的单空穴器件SCLC测试;(f)对照组和目标组薄膜的*I-V*曲线;(g)对照组和(h)目标组薄膜的UPS测试;(i) BrBS调控钙钛矿薄膜能级的机制示意图

Fig. 3 (a) UV-vis absorption, (b) steady-state PL spectra, (c) TRPL spectra and (d) PLQY histograms of the control and target films. (e) SCLC measurements of the hole-only devices based on control and target films. (f) *I-V* curves of the control and target films. UPS spectra of the (g) control and (h) target films. (i) Mechanism schematic diagram of BrBS regulatory perovskite film energy level

3.4 PeLED器件的电学与发光特性

图4a为制备的PeLED器件结构:ITO/PEDOT:PSS/PVK/含或不含BrBS/钙钛矿/TPBi/LiF/Al。对照组和目标组器件在490 nm处展现出蓝光发射(图4b,插图为目标组器件工作时的发光照片)。得益于以上优化,目标组器件的最大亮度为5398 cd m⁻²,约是对照组(1146 cd m⁻²)的4.7倍(图4c、d);峰值EQE达到12.1%,约为对照组(3.0%)的4倍(图4e);且开启电压从3.3 V降低至3.1 V,表明界面偶极有效促进了载流子注入。目标组器件的平均EQE为10.04%,是对照组(2.86%)的3.5倍(图4f)。随后测试了*C_p-V*曲线(图4g),与对照组器件

相比,目标组器件具有较低的最大电容,进一步证明电荷注入与传输得到加速,界面电荷积聚和离子迁移被有效抑制^[16]。同时,在器件的正向和反向扫描迟滞(hysteresis)*J-V*曲线中(图4h),目标组器件的正向扫描和反向扫描*J-V*曲线几乎一致,而对照组器件表现出明显的迟滞,这与*C_p-V*曲线得出的结论一致^[41]。图4i比较了PeLED的工作寿命*T*₅₀(器件初始亮度*L*₀衰减至其50%所需的时间)。所有器件均未封装且在充满氮气的手套箱中进行恒流测试,在100 cd m⁻²的*L*₀下,对照组与目标组的*T*₅₀分别为347和562 min,证明了偶极分子界面策略能够增强准二维纯溴基蓝光PeLED的工作稳定性。

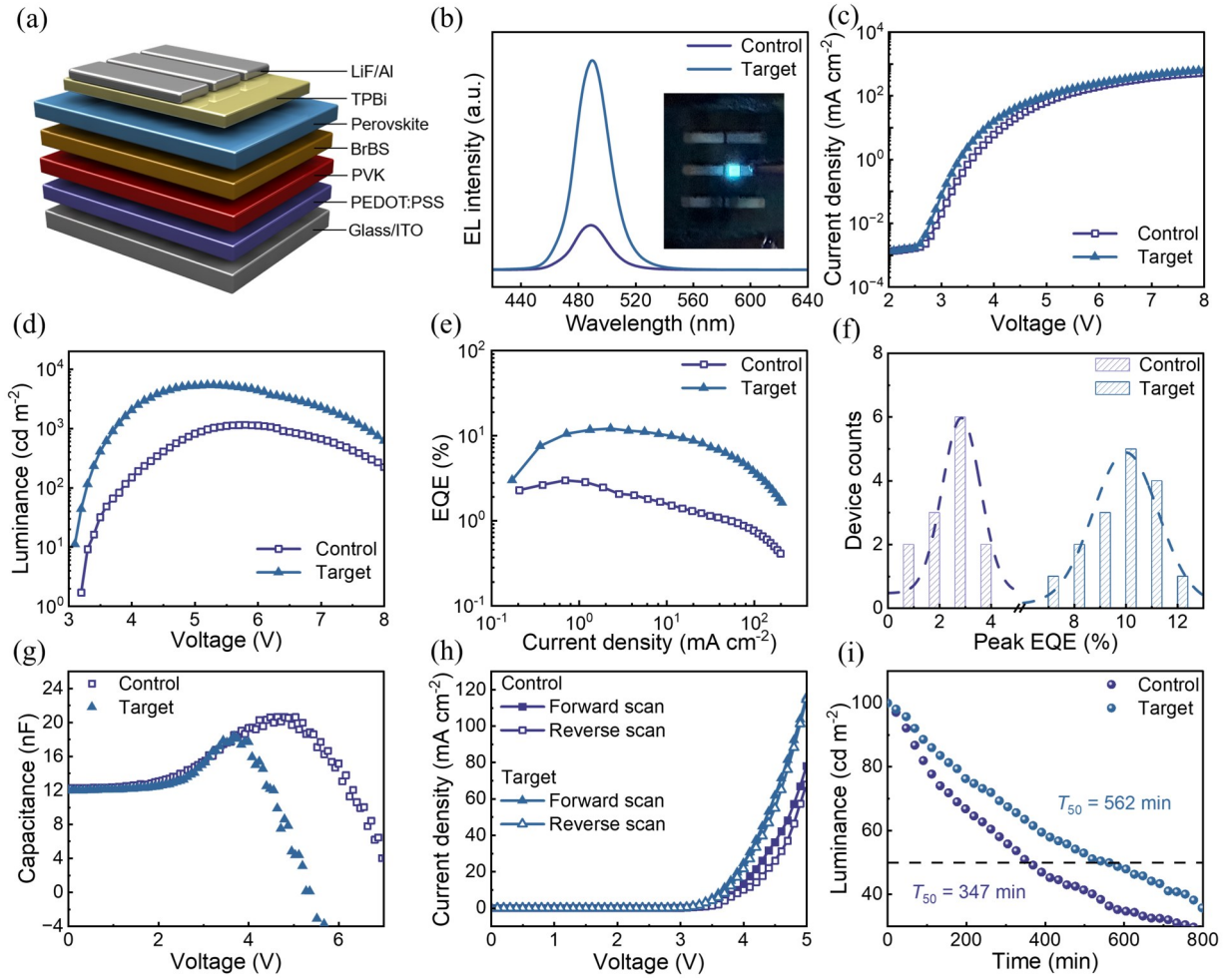


图4 (a)PeLED器件结构示意图;对照组和目标组器件的(b)EL光谱(插图为目标组器件工作时的发光照片)、(c) J - V 曲线、(d) L - V 曲线、(e) EQE - J 曲线、(f)峰值EQE直方图统计、(g) C_p - V 曲线、(h)迟滞 J - V 曲线和(i) T_{50} 曲线

Fig. 4 (a) Schematic diagram of the PeLED device structure. (b) EL spectra (the inset is a photograph of the operating target device), (c) J - V curves, (d) L - V curves, (e) EQE - J curves, (f) histogram statistics of maximum EQE, (g) C_p - V curves, (h) hysteresis J - V curves, and (i) T_{50} curves of the control and target devices

4 结 论

综上所述,本文提出在空穴传输层与钙钛矿层之间引入多功能BrBS界面,有效缓解了准二维纯溴基蓝光PeLED中空穴注入困难,以及钙钛矿底界面非辐射复合严重的问题。BrBS分子中具有孤对电子的 $-SO_3^-$ 与钙钛矿底界面处未配位 Pb^{2+} 配位,有效钝化界面缺陷态并抑制非辐射复合,薄膜的PLQY从45.8%提升至81.1%;更关键的是,BrBS产生的界面偶极使钙钛矿薄膜的VBM上移,

空穴注入势垒由0.30 eV降低至0.12 eV,表明更优的界面能级匹配。最终,基于该策略制备的PeLED在490 nm处实现了12.1%的峰值EQE,且最大亮度为5398 $cd\ m^{-2}$,分别为对照组的4倍和4.7倍。此外,器件稳定性得到提升,在100 $cd\ m^{-2}$ 初始亮度下的工作寿命为562 min。

本文(补充文件及)专家审稿意见和作者回复内容
下载地址:[\(http://cjl.lightpublishing.cn/thesisDetails#10.37188/CJL.2026****\)](http://cjl.lightpublishing.cn/thesisDetails#10.37188/CJL.2026****)(2026****为文章稿号)。

参 考 文 献:

- [1] ZHANG X, LUO J, CHEN E, *et al.* Tandem light-emitting technology accelerates the commercial application of perovskite LEDs [J]. *Light: Sci. Appl.*, 2024,13:292.

-
- [2] LU M, ZHANG Y, WANG S, *et al.* Metal halide perovskite light-emitting devices: promising technology for next-generation displays [J]. *Adv. Funct. Mater.*, 2019,29(30):1902008.
- [3] ZHANG X, KONG L, WANG L, *et al.* A mixed organic-inorganic interlayer with tunable electrical properties enabling stable and efficient perovskite light-emitting diodes [J]. *IEEE Electron Device Lett.*, 2023,44(3):456-459.
- [4] KONG L, SUN Y, ZHAO B, *et al.* Fabrication of red-emitting perovskite LEDs by stabilizing their octahedral structure [J]. *Nature*, 2024,631:73-79.
- [5] SUN S-Q, TAI J-W, 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.
- [6] JIANG J, XIA Z, SHI M, *et al.* Efficient red perovskite LEDs with iodine management via volatile additive I₂ [J]. *Adv. Mater.*, 2025,37(32):2503699.
- [7] ZHOU Y, HUA Y, LI S, *et al.* Use of CsPbCl₃ quantum dots as a chlorine source enables formation of thick quasi-2D perovskite films for high-performance blue light emitting diodes [J]. *Adv. Mater.*, 2025,37(38):2506970.
- [8] 邓艳红,朱莹,陈默,等. 红光钙钛矿发光二极管研究进展 [J]. *发光学报*,2024,45(10):1683-1698.
- [9] YUAN S, DAI L, SUN Y, *et al.* Efficient blue electroluminescence from reduced-dimensional perovskites [J]. *Nat. Photonics*, 2024,18:425-431.
- [10] KARLSSON M, YI Z, REICHERT S, *et al.* Mixed halide perovskites for spectrally stable and high-efficiency blue light-emitting diodes [J]. *Nat. Commun.*, 2021,12:361.
- [11] 陆佳,马健豪,白志玮,等. 多功能钝化剂协同调控准二维蓝光钙钛矿发光二极管性能 [J]. *发光学报*,DOI: 10.37188/CJL.20260081.
- [12] LUO C, YAN C, LI W, *et al.* Ultrafast thermodynamic control for stable and efficient mixed halide perovskite nanocrystals [J]. *Adv. Funct. Mater.*, 2020,30(19):2000026.
- [13] ZHANG K, SHEN Y, CAO L-X, *et al.* Nondestructive halide exchange via S_N2-like mechanism for efficient blue perovskite light-emitting diodes [J]. *Nat. Commun.*, 2024,15:10621.
- [14] ZHOU X, REN Z, ZHENG Z, *et al.* Efficient and stable blue perovskite light-emitting diodes enabled by effective hydrolysis of dichloride [J]. *Adv. Funct. Mater.*, 2025,35(2):2412894.
- [15] GUO Y, CHEN Z, ZHENG Y, *et al.* Outcoupling efficiency enhanced blue perovskite light-emitting diodes constructed on the mesoporous surface of nonplanar rigid molecular scaffolds [J]. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2025,17(13):20051-20059.
- [16] ZHANG X, LIU Z, WANG L, *et al.* Manipulating charge transfer dynamics and stabilizing lead bromide octahedra for efficient blue perovskite light-emitting diodes [J]. *Nat. Commun.*, 2026,17:1610.
- [17] KUMAWAT N K, LIU X-K, KABRA D, *et al.* Blue perovskite light-emitting diodes: Progress, challenges and future directions [J]. *Nanoscale*, 2019,11:2109-2120.
- [18] LIU H, LI Z, MEI Y, *et al.* Dipole-molecular buffer interface engineering for mitigating hole injection barrier and interface defect in high-efficiency quasi-2D blue perovskite light-emitting diodes [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2025,127(14):141903.
- [19] CHU Z, YOU J. Blue light-emitting diodes based on pure bromide perovskites [J]. *Adv. Mater.*, 2025,37(25):2409867.
- [20] LIU X-K, XU W, BAI S, *et al.* Metal halide perovskites for light-emitting diodes [J]. *Nat. Mater.*, 2021,20:10-21.
- [21] LI C H, ZHOU Z, VASHISHTHA P, *et al.* The future is blue (LEDs): Why chemistry is the key to perovskite displays [J]. *Chem. Mater.*, 2019,31(16):6003-6032.
- [22] WANG M, ZHAO Y, JIANG X, *et al.* Rational selection of the polymeric structure for interface engineering of perovskite solar cells [J]. *Joule*, 2022,6(5):1032-1038.
- [23] LIU S, GUO Z, WU X, *et al.* Zwitterions narrow distribution of perovskite quantum wells for blue light-emitting diodes with efficiency exceeding 15% [J]. *Adv. Mater.*, 2022,35(3):2208078.
- [24] ZHANG J, YANG C, ZHAO H, *et al.* Modulations of quasi-two-dimensional metal halide perovskites toward high-performance blue light-emitting diodes [J]. *Adv. Funct. Mater.*, 2025,36(22):2509226.
- [25] GUO Y, LI H, YANG P, *et al.* Perfluorooctanoic acid interface modification enabling efficient true-blue perovskite light-emitting diodes and air-processing compatibility [J]. *Chem. Eng. J.*, 2024,490:151764.

- [26] CHU Z, 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.*, 2023,6:360-369.
- [27] MENG F, YUAN G, ZHONG G, *et al.* High-performance sky-blue quasi-2D perovskite light-emitting diodes via synergistic defect passivation and phase narrowing strategies [J]. *Chem. Eng. J.*, 2024,496:154188.
- [28] YU B, SUN Y, ZHANG J, *et al.* Synergetic regulation of interface defects and carriers dynamics for high-performance lead-free perovskite solar cells [J]. *Small*, 2023,20(12):2307025.
- [29] ZHAO S, GONG Y, PAN F, *et al.* Terminal group engineering of A - DA'D - A non-fullerene acceptors as electron transport materials for efficient inverted perovskite solar cells [J]. *RSC Adv.*, 2026,16:26756-26763.
- [30] SHISHLOV N M, KHURSAN S L. Effect of ion interactions on the IR spectrum of benzenesulfonate ion. Restoration of sulfonate ion symmetry in sodium benzenesulfonate dimer [J]. *J. Mol. Struct.*, 2016,1123:360-366.
- [31] PARKER S F, ZHONG L. Vibrational spectroscopy of metal methanesulfonates: M = Na, Cs, Cu, Ag, Cd [J]. *R. Soc. Open Sci.*, 2018,5(4):171574.
- [32] BAI W, LIANG M, XUAN T, *et al.* Ligand engineering enables efficient pure red tin-based perovskite light-emitting diodes [J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2023,62:e202312728.
- [33] WANG F, DU J, ZHAO C, *et al.* Modulating crystallization and defect passivation by butyrolactone molecule for perovskite solar cells [J]. *Molecules*, 2023,28(14):5542.
- [34] LI J, HONG Y, ZHENG H, *et al.* Lewis based-Cs₄PbBr₆/EP with excellent radiation shielding properties achieved by the trade-off between electron density and electron binding energy [J]. *Mater. Today Chem.*, 2025,47:102797.
- [35] ZHU J, GE C, JIANG B, *et al.* Efficient pure-red tin-based perovskite light-emitting diodes enabled by multifunctional Lewis-base additives [J]. *Adv. Funct. Mater.*, 2025,35(42):2506504.
- [36] ZHAO Y, LI M, QIN X, *et al.* Efficient perovskite light-emitting diodes by buried interface modification with triphenylphosphine oxide [J]. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2023,15(2):3644-3650.
- [37] FENG J, HUO S, JIN X, *et al.* In situ proton-feeding retards the deprotonation for efficient and stable red perovskite light-emitting diodes [J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2025,64(29):e202506179.
- [38] CORRE V M L, DUIJNSTEE E A, TAMBOULI O E, *et al.* Revealing charge carrier mobility and defect densities in metal halide perovskites via space-charge-limited current measurements [J]. *ACS Energy Lett.*, 2021,6:1087-1094.
- [39] RÖHR J A, MOIA D, HAQUE S A, *et al.* Exploring the validity and limitations of the Mott - Gurney law for charge-carrier mobility determination of semiconducting thin-films [J]. *J. Phys. : Condens. Matter*, 2018,30(10):105901.
- [40] WHITTEN J E. Ultraviolet photoelectron spectroscopy: Practical aspects and best practices [J]. *Appl. Surf. Sci. Adv.*, 2023,13:100384.
- [41] XU Y, GUO W, YAO J, *et al.* Multisite cross-linked ligand suppressing ion migration for efficient and stable CsPbBr₃ perovskite quantum dot-based light-emitting diodes [J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2025,64(20):e202422823.



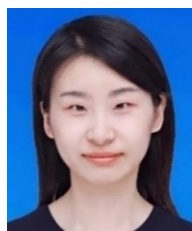
梁朝晖,男,硕士研究生,2023年于上海应用技术大学获得学士学位,主要从事钙钛矿发光二极管器件的研究。
E-mail: liangch524@163.com



杨绪勇,男,博士,教授,2014年于新加坡南洋理工大学获得博士学位,主要从事杂化半导体显示技术与集成制造研究。
E-mail: yangxy@shu.edu.cn



王林,女,博士,副研究员,2018年于湖北大学获得博士学位,主要从事新型半导体光电器件的微纳制造与系统集成研究。
E-mail: lin_wang@shu.edu.cn



孔令媚,女,博士,研究员,2024年于上海大学获得博士学位,主要从事低维发光半导体材料与光电器件研究。
E-mail: klmmm@tongji.edu.cn