



蓝光钙钛矿发光二极管:从材料制备到器件优化

王志斌, 朱晓东, 贾浩然, 谭占鳌

引用本文:

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 Zhi-bin, ZHU Xiao-dong, JIA Hao-ran, et al. Blue Perovskite Light-emitting Diodes: from Material Preparation to Device Optimization[J]. *Chinese Journal of Luminescence*, 2020, 41(8): 879–898.

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.37188/fgxb20204108.0879>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

MA_{0.6}Cs_{0.4}PbBr₃钙钛矿发光二极管瞬态电致发光研究

Investigation on Transient Electroluminescence from Perovskite Light Emitting Diode Based on MA_{0.6} Cs_{0.4} PbBr₃
发光学报. 2019, 40(1): 89–96 <https://doi.org/10.3788/fgxb20194001.0089>

以硫氰酸亚铜作为空穴注入层的钙钛矿发光器件

Perovskite Light-emitting Devices Based on CuSCN Hole Injection Layer
发光学报. 2019, 40(4): 504–510 <https://doi.org/10.3788/fgxb20194004.0504>

Ir配合物染料调节有机发光二极管发光特性

Properties Adjustment for Organic Light-emitting Diodes by Doping Ir-complex Dyes
发光学报. 2016, 37(5): 548–555 <https://doi.org/10.3788/fgxb20163705.0548>

基于含苝菲并咪唑衍生物的可湿法加工的蓝光有机电致发光器件

Solution-processable Blue Organic Light-emitting Diodes Based on Fluorene of Phenanthroimidazole Derivatives
发光学报. 2015(7): 834–840 <https://doi.org/10.3788/fgxb20153607.0834>

Cs掺杂的高性能(NH₂CH=NH₂)_{1-x}Cs_xPbI₃光电探测器

High-performance Photodetectors Based on Cs-doped(NH₂CH—NH₂)_{1-x}Cs_xPbI₃ Thin Film
发光学报. 2018, 39(11): 1613–1620 <https://doi.org/10.3788/fgxb20183911.1613>

文章编号: 1000-7032(2020)08-0879-20

蓝光钙钛矿发光二极管:从材料制备到器件优化

王志斌¹, 朱晓东¹, 贾浩然², 谭占鳌^{2*}

(1. 华北电力大学 新能源电力系统国家重点实验室, 北京 102206;

2. 北京化工大学 北京软物质科学与工程高精尖创新中心, 北京 100029)

摘要: 金属卤化物钙钛矿材料凭借其低成本、高色彩饱和度、高荧光量子产率、可调的发光波长和溶液加工等特点,在下一代平板显示和固体照明领域极具应用前景。得益于对钙钛矿材料的设计、器件结构的优化和发光机理的深刻认识,自2014年首次观察到室温下的钙钛矿电致发光现象以来,绿光、红光和近红外钙钛矿电致发光二极管(PeLED)的外量子效率(EQE)目前已迅速突破了20%。然而,作为三基色之一的蓝光PeLED发展较为缓慢,这严重制约了全彩色PeLED的发展。最近一年来,蓝光PeLED的效率增长显著,EQE已经超过10%。本文总结了蓝光钙钛矿材料的制备和器件结构的优化,并对未来蓝光PeLED发展方向和所面临的问题进行了讨论,以期促进蓝光PeLED的发展。

关键词: 蓝光发射; 钙钛矿; 发光二极管; 材料制备; 器件优化

中图分类号: O482.31 文献标识码: A DOI: 10.37188/fgxb20204108.0879

Blue Perovskite Light-emitting Diodes: from Material Preparation to Device Optimization

WANG Zhi-bin¹, ZHU Xiao-dong¹, JIA Hao-ran², TAN Zhan-ao^{2*}

(1. State Key Laboratory of Alternate Electrical Power System with Renewable Energy Sources,

North China Electric Power University, Beijing 102206, China;

2. Beijing Advanced Innovation Center for Soft Matter Science and Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

* Corresponding Author, E-mail: tanzhanao@mail.buct.edu.cn

Abstract: Metal halide perovskite materials have great application potential in the next generation flat panel display and solid state lighting, due to their unique features such as low cost, high color saturation, high photoluminescence quantum yield, tunable emission and solution processing. Since the first observation of perovskite electroluminescence at room temperature in 2014, the external quantum efficiencies (EQEs) of green, red and near-infrared perovskite light-emitting diodes (PeLED) have rapidly exceeded 20% to date. Such rapid efficiency improvement can be ascribed to the continuous optimization of perovskite materials and device structures, as well as a deeper understanding of their luminescence mechanism. Compared with green, red and near-infrared PeLEDs, the development of blue PeLED is relatively slow, which seriously restricts the development of full-color PeLEDs. In the last year, the efficiency of blue PeLED has increased significantly, and the EQE has reached over 10%. In this review, we summarize the design and preparation of blue perovskite materials and the optimization strategies of device structure for high performance PeLEDs, and the development direction and problems of blue PeLED are discussed in the end.

收稿日期: 2020-05-31; 修订日期: 2020-06-19

基金项目: 国家自然科学基金(21975071)资助项目

Supported by National Natural Science Foundation of China(21975071)

Key words: blue emission; perovskite; light-emitting diodes; material preparation; device optimization

1 引 言

近年来,金属卤化物钙钛矿材料作为一种性能优良的半导体材料,在光伏电池^[1]、发光二极管^[2]、激光^[3]和光电探测器^[4]等光电器件上获得了令人瞩目的进展。这类材料可以通过低温溶液加工的方式制备出带隙可调^[5]、缺陷态密度低^[6]、吸收系数高^[7]、双极性传输的钙钛矿薄膜。通过对钙钛矿的组分和结晶维度进行调节,可以制备出一系列发光波长可调^[8]、高色彩饱和度^[9]、高荧光量子产率^[10]的钙钛矿发光材料,十分适合于未来低成本、轻便、柔性、高色域的显示领域应用^[11-12]。

自 2014 年首次在室温条件下观察到钙钛矿的电致发光现象以来^[13],短短 6 年间,绿光、红光和近红外钙钛矿发光二极管 (PeLED) 的外量子效率已经突破 20%^[14-19],可以与目前的有机发光二极管 (OLED) 和量子点发光二极管 (QLED) 相媲美^[20]。2018 年,魏展画课题组利用“准核壳”结构的 CsPbBr₃/MABr 钙钛矿首次实现了外量子效率 (EQE) 超过 20% 的绿光 PeLED 器件,器件寿命在 100 cd · m⁻² 亮度下达到 46 h^[14]。同时期,王建浦课题组在近红外 PeLED (发射峰:803 nm) 上也取得了 20.7% 的 EQE,在 100 mA · cm⁻² 的电流密度下,寿命达到 20 h^[15]。

然而,在 PeLED 中,作为三基色之一的蓝光器件却一直面临着亮度低^[21]、效率低^[22]、光谱稳定性差^[23]、寿命短^[24]等问题^[25]。如何实现高性能的蓝光 PeLED 是实现钙钛矿全色显示的关键。本文总结了近年来蓝光 PeLED 器件的发展历程,首先介绍了不同种类的蓝光钙钛矿材料的制备方法,其次介绍了蓝光 PeLED 器件的优化策略,最后总结了各类蓝光 PeLED 器件存在的问题及未来的发展方向。

图 1 为近几年报道的蓝光 PeLED 器件效率统计图。按照蓝光钙钛矿发光层的种类,将其分为三维 (3D) PeLED、准二维 (Quasi-2D) PeLED 和量子点 (QDs) PeLED。此外,我们根据发光峰位置的不同将其分为天蓝光 (> 480 nm)、正蓝光 (460 ~ 480 nm) 和深蓝光 (< 460 nm),并用不同的颜色标出。由于三维蓝光钙钛矿很难获得高量子产率的发光薄膜,且存在较为严重的相分离情

况,导致三维蓝光 PeLED 的报道较少。早期,性能较好的蓝光钙钛矿主要以钙钛矿量子点为主^[22,26-27]。通过配体工程将钙钛矿材料制备成量子点之后,量子产率有了很大的提升^[28-29]。虽然长链的有机配体 (油胺、油酸) 可以钝化钙钛矿量子点,提高发光效率,但是这些绝缘的配体会降低薄膜的导电性,从而降低 PeLED 器件的亮度和效率^[30]。随着准二维钙钛矿的出现,可以通过溶液法直接制备出高量子产率的钙钛矿发光层,从而推动了蓝光 PeLED 器件的发展^[31-32]。最近两年,蓝光 PeLED 的报道显著增加,并且主要以准二维钙钛矿为主。相比于量子点 PeLED,准二维 PeLED 的亮度和效率普遍较高,这是因为准二维钙钛矿有效平衡了高电荷传输性能和高量子产率两个关键因素。遗憾的是,目前报道的准二维蓝光 PeLED 的发光光谱普遍处于较长波区域 (> 480 nm),无法满足纯蓝光显示的要求。针对不同类型的蓝光 PeLED,需要根据不同材料的特点对发光层和器件结构进行优化,才能够进一步提高蓝光 PeLED 器件的性能。

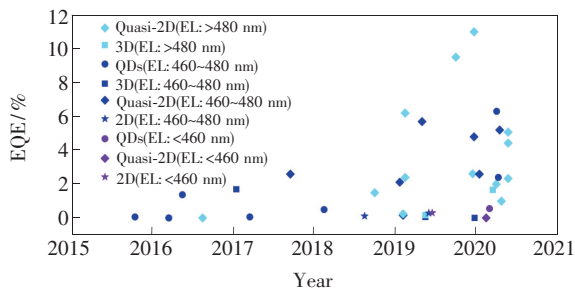


图 1 近几年来蓝光钙钛矿 PeLEDs 的效率分布图

Fig. 1 Efficiency distribution of blue PeLEDs in recent years

2 蓝光钙钛矿的材料制备

2.1 三维蓝光钙钛矿

钙钛矿的结构通式为 ABX_3 , 其中“ A ”位为甲胺离子 ($CH_3NH_3^+$ 、 MA^+)、甲脒离子 ($CH(NH_2)_2^+$ 、 FA^+) 或铯离子 (Cs^+), “ B ”位为二价铅离子 (Pb^{2+})、锡离子 (Sn^{2+}) 等, “ X ”位为卤素阴离子 (Cl^- 、 Br^- 、 I^-)^[33]。一般的三维钙钛矿指的是多晶或者单晶的 ABX_3 钙钛矿。而在发光二极管或者太阳能电池领域中,多晶 ABX_3 薄膜是应用最广泛的活性层材料^[34]。由于纯溴基和纯氯基的三

维钙钛矿发射光谱分别位于绿光和深紫光区域, 因此可以通过氯溴混合的方法制备蓝光发射的三维钙钛矿。然而氯溴混合的蓝光钙钛矿缺陷态密度大, 导致量子产率低, 从而严重制约了器件性能的提升。

一般的三维钙钛矿材料的制备方式为溶液法, 将钙钛矿前驱体分散在极性溶剂如 N, N 二甲基甲酰胺 (DMF)、二甲基亚砜 (DMSO) 或者两者的混合溶剂中, 通过旋涂法制备多晶钙钛矿发光薄膜。如图 2 (a) 所示, Kumawat 等将 MAX 与 PbX_2 按照化学计量比配置了氯溴混合的钙钛矿

前驱体溶液, 利用 $MAPbBr_{1.08}Cl_{1.92}$ 作为发光层, 首次实现了三维蓝光 PeLED 器件 (发射峰: 482 nm) [35]。由于制备的薄膜发光效率较低, 器件的最大亮度仅为 $2 \text{ cd} \cdot \text{m}^{-2}$ (如图 2(b) 所示)。除了以卤化铅为铅源, 醋酸铅也可以作为钙钛矿的铅源。剑桥大学 Friend 课题组利用 MACl 和醋酸铅为原料, 制备了发射峰为 427 nm、半峰宽仅为 5 nm 的 $MAPbCl_3$ 钙钛矿, 通过氯溴混合可以制备在蓝光区域发射可调的混合卤素钙钛矿 (图 2(c)) [36]。然而, 由于钙钛矿薄膜在室温条件下激子猝灭严重, 只能在液氮 (77 K) 温度下观察到电致发光现象。

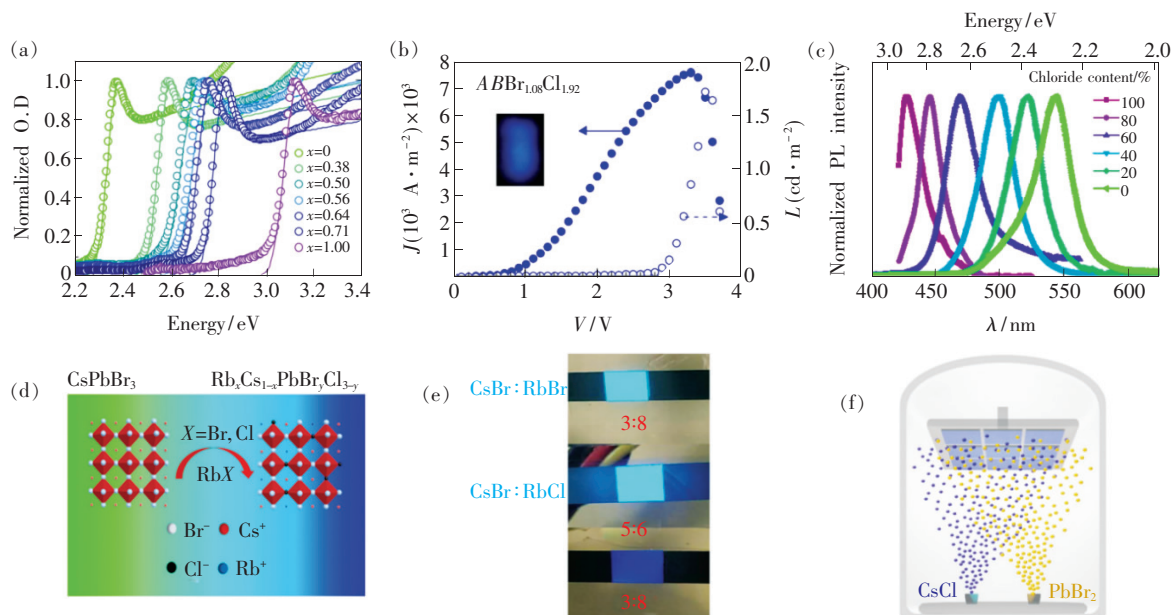


图 2 三维蓝光钙钛矿的制备。(a) $MAPb(Br_{1-x}Cl_x)_3$ 蓝光钙钛矿的吸收光谱; (b) $MAPbBr_{1.06}Cl_{1.92}$ 蓝光钙钛矿的电流密度-电压-亮度曲线以及对对应器件的照片 [35]; (c) 以醋酸铅为铅源的蓝光钙钛矿 PL 光谱 [36]; (d) 铷掺杂的蓝光钙钛矿示意图; (e) RbBr 和 RbCl 掺杂的蓝光 PeLED 器件照片 [39]; (f) 双源共蒸法制备蓝光钙钛矿示意图 [40]。

Fig. 2 Preparation of 3D blue perovskite. (a) Absorption spectra of blue $MAPb(Br_{1-x}Cl_x)_3$ perovskite. (b) Current density-voltage-luminance curves of $MAPbBr_{1.06}Cl_{1.92}$ blue perovskite and the corresponding photo of device [35]. (c) Absorption spectra of blue perovskite with lead acetate as lead source [36]. (d) Schematic diagram of Rb-doped blue perovskite. (e) Photos of RbBr- and RbCl-doped blue PeLEDs [39]. (f) Schematic diagram of blue perovskite prepared by dual-source co-evaporation method [40].

在蓝光 PeLED 的发展初期, 薄膜的量子产率普遍较低。本课题组发现, 采用非化学计量比的前驱体可以显著钝化钙钛矿的缺陷态、提高薄膜的覆盖率和提升薄膜的发光效率 [37-38]。通过添加过量的 MAX ($MACl : PbBr_2 = 2 : 1$), 我们获得了亮度达到 $154 \text{ cd} \cdot \text{m}^{-2}$ 、发射峰位于 490 nm 的天蓝光 PeLED 器件 [37]。一般的三维蓝光钙钛矿是通过卤素位的掺杂实现的。如图 2 (d) 所示,

Wang 等发现通过引入离子半径更小的铷元素进行 A 位阳离子的掺杂, 同时配合卤素掺杂可以更好地对蓝光钙基钙钛矿进行调控 [39]。相比于 CsCl, RbX 在 DMSO 中具有更高的溶解度 ($RbBr > 0.4 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 、 $RbCl > 0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 、 $CsCl < 0.05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$), 从而可以大剂量地进行掺杂。利用非化学计量比的前驱体 ($(CsBr + RbX) : PbBr_2$ 为 2 : 2 : 1), 通过调节 RbX 的量, 获得了发射峰分别位于

492 nm 和 468 nm 的天蓝光和蓝光钙钛矿(图 2(e))。结果表明,Rb 掺杂还可以提高辐射复合效率,提升薄膜的覆盖率。所制备的天蓝光和纯蓝光 PeLED 器件分别获得了 $244 \text{ cd} \cdot \text{m}^{-2}$ 、 $112 \text{ cd} \cdot \text{m}^{-2}$ 的亮度和 0.17%、0.062% 的 EQE。值得一提的是,在不同电压下,Rb 掺杂的 PeLED 表现出良好的光谱稳定性。

由于溶液法制备的三维蓝光钙钛矿,特别是铯基钙钛矿,经常面临前驱体溶解度低和薄膜形貌差的问题,唐江课题组首次报道了基于真空热蒸镀的蓝光 PeLED 器件^[40]。如图 2(f)所示,他们选用 CsCl 与 PbBr_2 为蒸发源,并通过控制两者的比例,制备了 $\text{Cs}_4\text{PbBr}_x\text{Cl}_{6-x}$ 与 $\text{CsPbBr}_x\text{Cl}_{3-x}$ 共存的混合相钙钛矿发光层。 $\text{Cs}_4\text{PbBr}_x\text{Cl}_{6-x}$ 的存在能够钝化 $\text{CsPbBr}_x\text{Cl}_{3-x}$ 的表面缺陷,提高材料的量子产率。此外,在持续加热或者紫外光照射下对发光层材料进行稳定性分析,与有机-无机杂化的蓝光钙钛矿体系相比,该体系具有更好的热稳定性、光稳定性和环境稳定性。得益于蒸镀技术,可以不考虑前驱体的溶解度问题,便可以获得平整、完全覆盖的发光层。最终,他们实现了发射为 468 nm、亮度达到 $121 \text{ cd} \cdot \text{m}^{-2}$ 、EQE 为 0.38% 的纯蓝光 PeLED 器件。

2.2 量子点蓝光钙钛矿

相比于三维钙钛矿薄膜材料,零维的钙钛矿量子点由于量子限域效应,激子束缚能有了很大的提升,从而提高了辐射复合的效率。此外,量子点表面通常引入油胺、油酸等配体进行表面缺陷钝化,所以量子产率普遍很高。蓝光钙钛矿量子点的制备方式有:热注入法^[9]、室温共沉淀法^[41]、阴离子交换法^[42]、机械研磨法^[43]和超声法^[44]等。一般通过调控钙钛矿中的卤素阴离子改变材料带隙,使其发射光谱在整个可见光区连续可调^[45]。2015 年,曾海波课题组利用热注入法将硬脂酸铯与 PbX_2 溶液反应,制备出高质量的 CsPbX_3 量子点,能够均匀地分散在非极性溶剂中(甲苯、正辛烷和正己烷)。接下来,他们首次实现了基于钙钛矿量子点的红绿蓝三基色 PeLED,其中蓝光的 PeLED 发射波长位于 455 nm,亮度达到 $742 \text{ cd} \cdot \text{m}^{-2}$,EQE 为 0.07%^[22]。

除了 X 位阴离子调节,B 位金属阳离子替换也可以改变钙钛矿的晶格尺寸,从而调控材料的发射光谱。不仅如此,B 位金属阳离子掺杂还是

改善蓝光钙钛矿量子点发光效率的一个重要策略。目前报道的 B 位金属阳离子有 Mn^{2+} ^[46]、 Ni^{2+} ^[47]、 Cu^{2+} ^[48]、 Cd^{2+} ^[49]、 Sn^{2+} ^[49]、 Zn^{2+} ^[49]、 Y^{3+} ^[50]和 Al^{3+} ^[51]等。

在利用 B 位阳离子改变发光波长方面,Stam 等利用二价金属 Cd 和 Zn 阳离子对合成的 CsPbBr_3 量子点中的 Pb 离子进行部分的取代(如图 3(a)所示)^[49]。结果表明,Cd 或 Zn 离子取代可以使原本的晶格收缩,从而增加带隙,使光谱发生蓝移。与传统的阴离子交换或者直接混合卤素合成的蓝光钙钛矿量子点不同的是,阳离子交换获得的蓝光钙钛矿量子点保留了原本绿光钙钛矿较高的量子产率($> 60\%$)和窄的发射光谱。除了二价金属阳离子,利用三价的金属阳离子也可以获得蓝光的发射。如图 3(b)所示,Liu 等利用改进的热注入法将 AlBr_3 作为前驱体对 CsPbBr_3 钙钛矿量子点进行掺杂,获得了稳定蓝光发射的 Al: CsPbBr_3 钙钛矿量子点(PL:456 nm)^[51]。与未掺杂的 CsPbBr_3 钙钛矿量子点相比,Al: CsPbBr_3 的量子产率从 78% 降低到 42%,但仍然比直接合成的 $\text{CsPb}(\text{Br}/\text{Cl})_3$ 高(32%)。

金属阳离子掺杂不仅可以改变钙钛矿材料的带隙,还可以起到缺陷钝化的作用。相比于纯溴的绿光钙钛矿量子点,蓝光钙钛矿量子点的量子产率普遍较低。这与混合卤素钙钛矿中容易形成大量的 Cl 空位有关,Cl 空位会引入深能级缺陷,从而导致强烈的非辐射复合。如何钝化这些深能级缺陷是提高蓝光钙钛矿量子点发光效率的关键。Ahmed 等利用 YCl_3 后处理的方法对 CsPbCl_3 钙钛矿量子点的表面缺陷进行钝化^[50]。结果表明, YCl_3 可以钝化量子点表面未反应的 Pb^{2+} 离子,从而将量子点的量子产率提升了 60 多倍(如图 3(c)所示)。

Cl 空位不仅存在于量子点表面,还存在于晶格内部,所以为了进一步提高量子产率,对晶格内的缺陷钝化也尤为重要。Yong 等发现未掺杂的蓝光钙钛矿量子产率普遍很低,这与晶格内的本征缺陷(如卤素空位)引起的晶格短程无序有关,他们发现通过 Ni^{2+} 离子掺杂可以有效地消除这些缺陷,提高晶格的短程有序度(如图 3(d))^[47]。密度泛函理论计算结果表明,Ni 掺杂能够提高钙钛矿量子点中缺陷的形成能,并且不在带隙中引入深能级陷阱,从而使得晶格结构更加有序。最

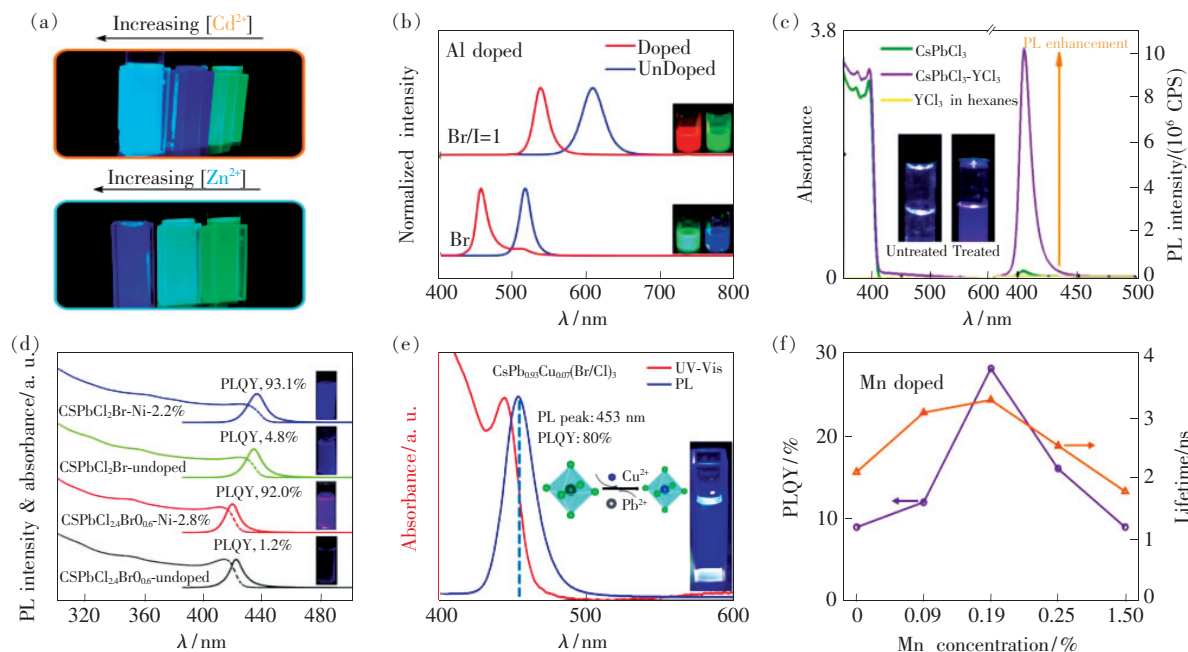


图 3 蓝光钙钛矿量子点的 B 位阳离子替换策略。(a) Cd 和 Zn 掺杂和未掺杂的 CsPbBr_3 量子点的照片^[49]; (b) Al 掺杂的 CsPbBr_3 和 $\text{CsPb}(\text{Br}/\text{I})_3$ 量子点的荧光光谱^[51]; (c) YCl_3 表面钝化前后 CsPbCl_3 的稳态吸收和荧光光谱^[50]; (d) Ni 掺杂和未掺杂的 $\text{CsPb}(\text{Br}/\text{Cl})_3$ 量子点的稳态荧光和吸收光谱^[47]; (e) Cu 掺杂的蓝光钙钛矿量子点的稳态荧光和吸收光谱^[48]; (f) 不同 Mn 掺杂的钙钛矿纳米晶薄膜的量子产率和荧光寿命^[46]。

Fig. 3 B -site cation substitution strategy of blue perovskite QDs. (a) Photos of Cd and Zn doped and undoped CsPbBr_3 QDs^[49]. (b) PL spectra of Al doped CsPbBr_3 and $\text{CsPb}(\text{Br}/\text{I})_3$ QDs^[51]. (c) Steady-state absorption and PL spectra of CsPbCl_3 before and after surface passivation of YCl_3 ^[50]. (d) Steady-state PL and absorption spectra of Ni doped and undoped $\text{CsPb}(\text{Br}/\text{Cl})_3$ QDs^[47]. (e) Steady-state PL and absorption spectra of Cu doped blue perovskite QDs^[48]. (f) Quantum yield and PL lifetime of different Mn doped perovskite nanocrystalline films^[46].

终,他们获得了接近 100% 量子产率的紫光 CsPbCl_3 钙钛矿量子点。此外, Ni 掺杂的策略在混合卤素的钙钛矿量子点中也具有同样的钝化效果。例如,对 $\text{CsPbCl}_{2.4}\text{Br}_{0.6}$ 钙钛矿量子点进行 2.8% 的 Ni 掺杂,量子点的量子产率从 1.2% 显著提升至 92.0%,对 CsPbCl_2Br 钙钛矿量子点进行 2.2% 的 Ni 掺杂,量子产率从 2.2% 提升至 93.1%。

除此之外, Cu 掺杂和 Mn 掺杂也可起到改善发光效率的作用。Rogach 课题组引入 Cu^{2+} 离子制备了 $\text{CsPb}_{1-x}\text{Cu}_x\text{X}_3$ 钙钛矿量子点。如图 3(e) 所示, Cu 离子的引入也会导致晶格收缩,从而提高了钙钛矿量子点的晶格形成能和短程有序度,最终起到降低卤素空位缺陷和提高发光效率的作用^[48]。不仅如此, Cu 掺杂还可以有效地提高量子点的热稳定性,使其在 250 °C 下都可以维持良好的发光特性。发光效率和热稳定性的提高是因为引入较小的 Cu^{2+} 离子可以使钙钛矿的晶格收缩。这种晶格收缩增加了 Pb 和卤素轨道之间的

相互作用,降低了 CsPbX_3 量子点中的卤素缺陷密度和短程无序程度。如图 3(f) 所示, Hou 等通过精细调控 Mn 的掺杂量,在不引入 Mn 发射的条件下,将蓝光钙钛矿量子点薄膜的量子产率提高了 3 倍(从 9% 提升至 28%),半峰宽也从 25.1 nm 降低到 17.9 nm^[46]。与标准器件相比, 0.19% Mn 掺杂的 PeLED 器件获得了 2.12% 的 EQE,最高亮度达到 $245 \text{ cd} \cdot \text{m}^{-2}$,发射峰位于 466 nm。

除了金属阳离子, Ahemd 等利用 NaBF_4 或 NH_4BF_4 对 CsPbX_3 纳米晶进行后处理,从而对其表面缺陷进行钝化^[52]。结果表明, BF_4^- 离子可以剥离纳米晶表面未反应的 Pb 原子。经过四氟硼酸根钝化后的 CsPbCl_3 的量子产率提高了 50 多倍,达到 50%,混合卤素的 $\text{CsPbCl}_x\text{Br}_{3-x}$ 纳米晶的量子产率均超过 95%。除此之外,配体交换工程也是提高钙钛矿量子点发光效率的重要策略。通过引入合适的软路易斯碱配体可以填补钙钛矿量子点表面的卤素空位,并与未成键的铅离子结合,

从而提升量子点的发光效率。

一般蓝光发射的钙钛矿量子点主要以氯溴混合量子点为主,而利用量子限域效应对钙钛矿材料进行精细的尺寸调控可以直接获得蓝光发射的纯溴钙钛矿纳米材料。2017年,Ahmed等在MAPbBr₃纳米晶的合成过程中引入小分子吡啶,将三维的钙钛矿立方体变成二维的纳米片^[53]。密度泛函理论计算结果表明,吡啶会自发地与钙钛矿表面的Pb原子作用,促使其朝二维方向生长。钟海政课题组将相转移策略引入到乳液法合成钙钛矿量子点中^[54]。该方法能够将新生成的量子点快速转移到非极性溶剂中,不仅能够避免量子点过度地生长,还能够实现高产率的钙钛矿量子点的宏量制备。通过对量子点的尺寸控制,实现了453 nm蓝光发射的MAPbBr₃量子点,半峰宽仅为14 nm。不仅如此,利用蓝光MAPbBr₃量子点制备的PeLED器件还获得了32 cd·m⁻²的最高亮度。曾海波课题组利用原位钝化的策略引入过量的Br⁻制备了无卤素空位的CsPbBr₃纳米片,具有超纯蓝光发射(发射峰为460 nm,半峰宽仅为12 nm)^[55]。图4(a)为Cl空位钝化示意

图,通过有效的缺陷钝化在室温下获得了绝对量子产率高达96%的钙钛矿纳米片。从图4(b)可以看出,钙钛矿纳米片的有机层厚度约为2.7 nm,无机层厚度约为1.8 nm。X射线衍射谱(XRD)和透射电镜(TEM)结果也可以观察到明显的二维结构。得益于有效的氯空位钝化,最终获得了最大亮度为62 cd·m⁻²、EQE为0.124%的纯蓝光PeLED器件。

纯二维钙钛矿材料也可以制备蓝光钙钛矿纳米片。如图4(d)所示,Deng等利用电场沉积的方法将PEA₂PbBr₄纳米片制备成光滑致密的钙钛矿发光层^[56]。PEA₂PbBr₄纳米片的发射峰在410 nm,属于深蓝光发射,半峰宽仅为10.6 nm,并且显示出良好的环境稳定性。相比于PEA₂PbBr₄块体材料,PEA₂PbBr₄纳米片具有更高的量子产率(15%~25%)。图4(e)为PEA₂PbBr₄纳米片和块体材料随温度变化的荧光强度,可以拟合出PEA₂PbBr₄块体材料激子束缚能约为114.2 meV,PEA₂PbBr₄纳米片激子束缚能约为398.7 meV。这是由于PEA₂PbBr₄纳米片被介电常数较低的配体包覆,导致材料的激子束缚能增加,从而提高了

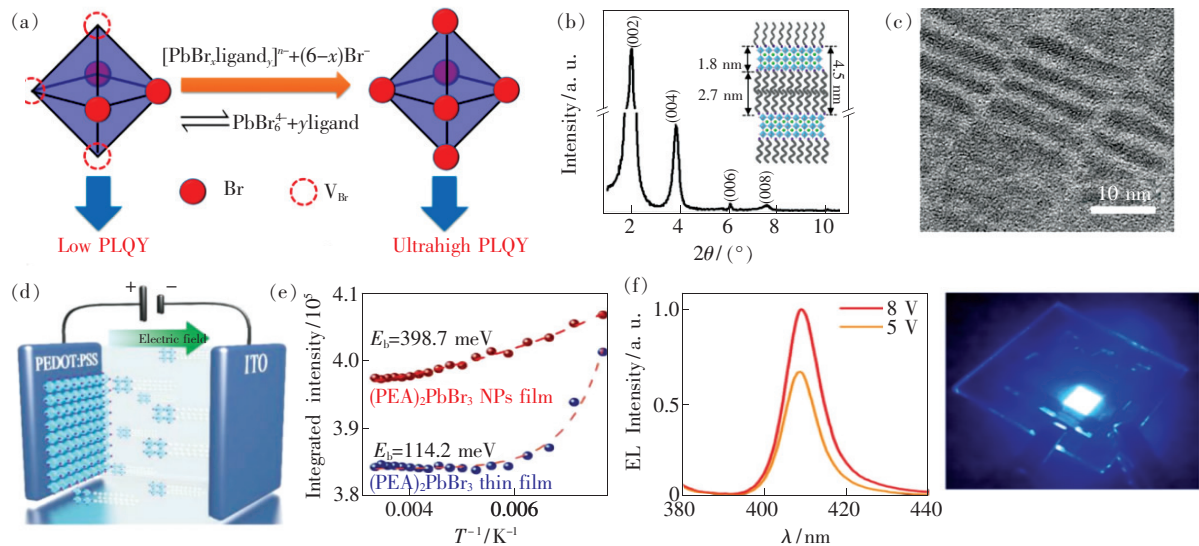


图4 蓝光钙钛矿纳米片的制备。(a)氯空位钝化示意图;CsPbBr₃纳米片的小角XRD衍射谱(b)和TEM图像(c)^[55]; (d)电场沉积法制备PEA₂PbBr₄纳米片薄膜示意图;(e)PEA₂PbBr₄纳米片和薄膜随温度变化的荧光强度曲线;(f)PEA₂PbBr₄ PeLED在5 V和8 V电压下的EL光谱以及深蓝光器件的照片^[56]。

Fig. 4 Preparation of blue perovskite nanoplatelets. (a) Schematic diagram of chlorine vacancy passivation. Small angle XRD (b) and TEM images (c) of CsPbBr₃ nanoplatelets^[55]. (d) Schematic diagram of PEA₂PbBr₄ nanoplatelets film prepared by electric-field-deposition method. (e) Plots of integrated PL intensity as a function of temperature for PEA₂PbBr₄ nanoplatelets film and thin film, respectively. (f) EL spectra of PEA₂PbBr₄ PeLED at 5 V and 8 V and the responding photos of deep blue PeLED device^[56].

辐射复合效率。最终,由 $\text{PEA}_2\text{PbBr}_4$ 纳米片制备的深蓝光 PeLED 器件显示出 0.31% 的 EQE 以及 $147.6 \text{ cd} \cdot \text{m}^{-2}$ 的最高亮度。得益于表面配体和二维钙钛矿结构的双重作用,在 60% 左右的相对湿度环境下放置 1 350 min, PeLED 仍然保持 80% 以上的效率,稳定性远高于三维蓝光 PeLED 器件。

经过一系列优化手段,蓝光钙钛矿量子点材料已经具备很高的量子产率,但是上述报道多集中于蓝光量子点材料的制备,对于器件的应用涉及较少或者所报道的器件效率和亮度普遍不高。这是由于高量子产率的钙钛矿量子点通常是在溶液状态下实现的,在固体薄膜状态下量子产率下降严重^[57]。此外,长链配体的引入(油胺、油酸等)会导致成膜形貌差,电荷迁移率降低,进一步限制了器件的效率和亮度^[30]。量子点 PeLED 器件效率的进一步提升需要考虑薄膜的量子产率、形貌、电荷传输以及界面优化等一系列问题。

2.3 准二维蓝光钙钛矿

钙钛矿纳米晶材料是通过空间尺寸上对钙钛矿的结晶维度进行调控,准二维钙钛矿则是在分子层面对钙钛矿的结晶维度进行调控^[58]。通过引入长链的有机阳离子,将不同层数的 $[\text{MX}_6]^{4-}$ 八面体无机层分隔开,形成具有多量子阱的钙钛矿结构,有效提高了材料的发光性能。准二维钙钛矿中,以层状的 Ruddlesden-Popper 钙钛矿最为出名,其结构通式可以表示为 $A'_2A_{n-1}B_nX_{3n+1}$,其中“ A' ”位为长链脂肪族或芳香族烷基胺阳离子,例如丁胺(BA)^[59]、乙胺(EA)^[60]、苯乙胺(PEA)^[61]、苯氧乙胺(POEA)^[62]、苯丁胺(PBA)^[32]和噻吩乙胺(TEA)^[63]等。引入长链有机阳离子将三维钙钛矿转变为准二维钙钛矿会产生量子限域效应和介电效应,从而提高材料的激子束缚能并且增加材料的带隙。相比于三维钙钛矿,由于绝缘的长链间隔阳离子的引入,准二维钙钛矿在垂直于无机层方向的电荷传输能力大大降低。

准二维钙钛矿的制备方式与三维钙钛矿薄膜材料类似,一般采用溶液加工的方法在衬底上直接自组装生成多量子阱结构的准二维钙钛矿薄膜。其中,带隙较大的有机间隔阳离子充当势垒,无机框架层相当于势阱,两者之间通过范德瓦尔斯力结合在一起。相比于三维钙钛矿,准二维钙

钛矿具有较好的成膜性,而量子限域效应和介电限域的存在提高了材料的激子束缚能和辐射复合效率,十分适合发光领域应用。

准二维 PeLED 器件通过引入不同的长链阳离子,可以将纯溴体系的绿光钙钛矿的带隙增大,使发光光谱蓝移到天蓝光区域。例如,王建浦课题组将 PBABr 引入到 CsPbBr_3 钙钛矿中,首次实现了发射峰位于 491 nm 的天蓝光 PeLED(如图 5(a)所示)^[32]。器件的启动电压仅为 2.9 V,最高 EQE 达到 0.015%,亮度达到 $186 \text{ cd} \cdot \text{m}^{-2}$ 。如图

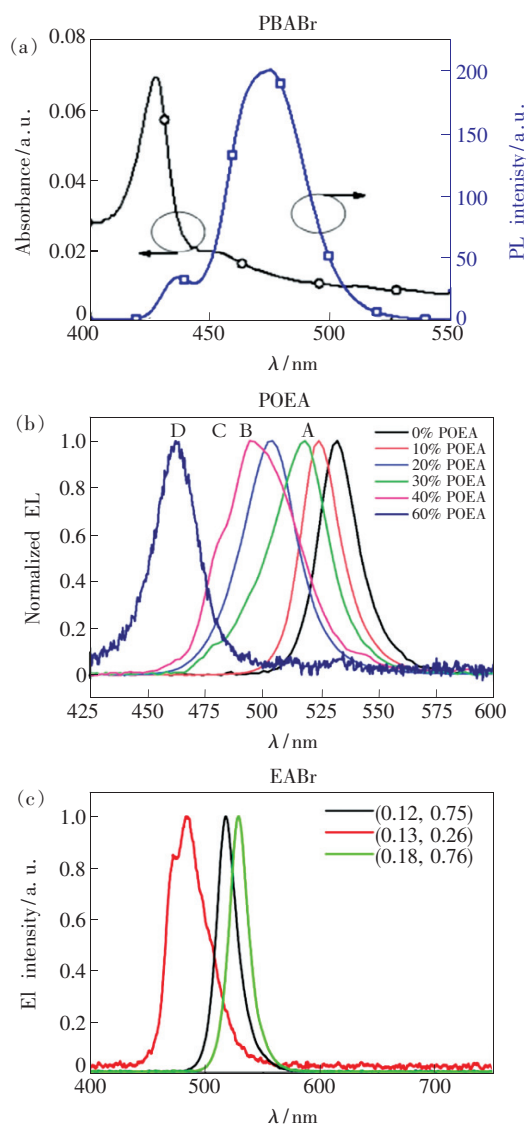


图 5 不同长链阳离子的准二维钙钛矿。基于 PBABr (a)^[32]、POEA (b)^[62]、EABr (c)^[60] 的准二维蓝光钙钛矿的吸收、PL 和 EL 光谱。

Fig. 5 Quasi-2D perovskite based on different long-chain cations. The absorption, PL and EL spectra of quasi-2D perovskite based on PBABr (a)^[32], POEA (b)^[62] and EABr (c)^[60].

5(b)所示,Chen 等引入 POEA 阳离子到 MAPbBr₃ 体系中,在 40% POEA 掺杂的条件下,获得了具有多重发射峰(480,494,508 nm)的蓝光 PeLED 器件^[62]。之后,Wang 等将 EABr 引入到 MAPbBr₃ 钙钛矿中,获得了 EQE 为 2.6%、最高亮度为 200 cd·m⁻²的天蓝光 PeLED,EL 光谱上表现出两个分别位于 473 nm 和 485 nm 的发射峰(如图 5(c)所示)^[60]。可以看出,单纯提高长链阳离子比例来增加钙钛矿的带隙往往会引入过多的低维相,这些低维相往往能量转移不充分,从而产生多个低维相发光,降低了发光色纯度。

为了在准二维钙钛矿体系中获得发射波长更短纯蓝光发射,需要引入氯元素进行掺杂,使发射光谱在蓝光区域连续可调。然而,氯元素掺杂会导致薄膜的量子产率、电荷传输能力下降,还会引起严重的相分离问题。Yao 课题组利用 PBABr 作为长链阳离子,并对钙钛矿进行氯掺杂,制备了荧光光谱在 504~470 nm 连续可调的准二维钙钛矿薄膜^[64]。随着氯元素含量的不断增加,发射光

谱逐渐蓝移,但是荧光量子产率也逐渐下降。最终,他们在 30%、40% 和 50% 氯元素掺杂条件下,分别获得了电致发光光谱在 490,481,473 nm 的 PeLED 器件。尽管氯掺杂可以对钙钛矿的发光峰进行可控调节,但是氯掺杂的准二维 PeLED 器件在不同电压或者不断通电情况下,电致发光光谱会逐渐红移。从图 6(a)~(c)可以看出,随着氯掺杂比例的提高,光谱的不稳定越来越明显。Vashishtha 等在 BAbBr:CsPbBr_xCl_{3-x} 蓝光准二维钙钛矿体系中也观察到类似的光谱不稳定现象^[65]。从图 5(d)和 5(e)可以看出,纯溴和少量 Cl 掺杂的情况下,器件的光谱稳定,不随时间变化。而在纯蓝光 PeLED 器件里(图 6(f)),随着通电时间的不断增加,器件的 EL 有明显的红移,最终变成绿光发射。这是由于氯溴混合的钙钛矿相十分不稳定,在电场的作用下,相分离现象愈加明显。虽然跟三维钙钛矿相比,准二维钙钛矿的有机阳离子能够抑制薄膜中的离子迁移,但是对于氯掺杂的准二维钙钛矿仍需要更为有效的方法来提高光谱稳定性。

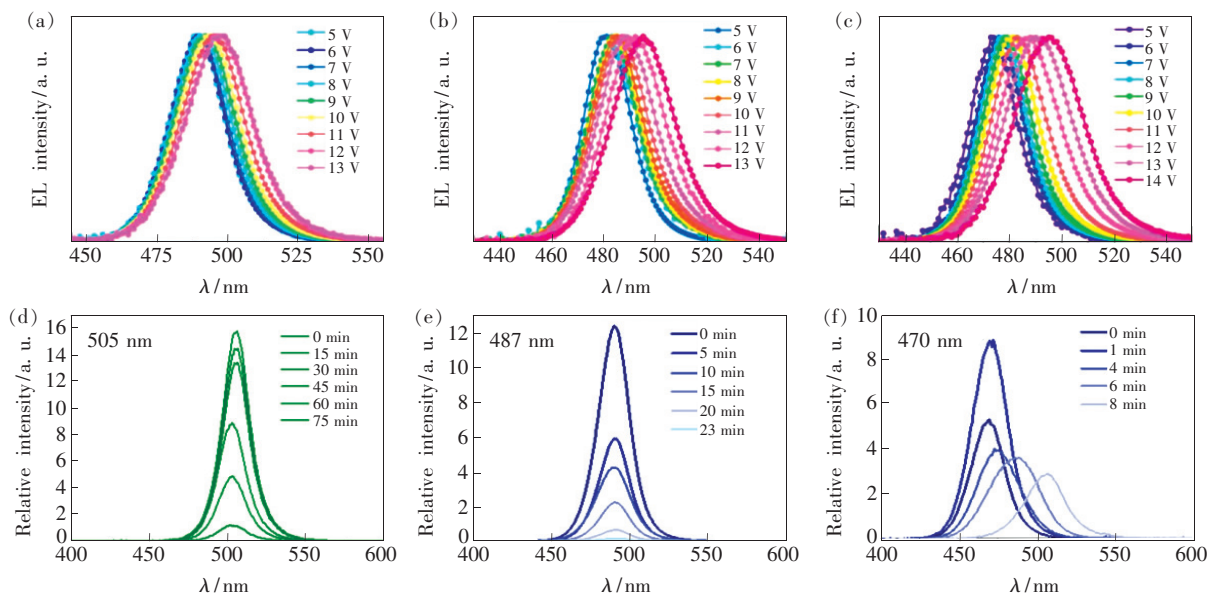


图 6 蓝光准二维钙钛矿的光谱稳定性。30% (a)、40% (b)、50% (c) Cl 掺杂的准二维 CsPbBr_xCl_{3-x} 在不同偏压下的 EL 光谱^[64]。绿光(d)、天蓝光(e)和蓝光(f)的准二维 PeLEDs 随时间变化的 EL 光谱^[65]。

Fig. 6 Spectral stability of blue quasi-2D perovskite. The EL spectra of 30% (a), 40% (b) and 50% (c) Cl doped CsPbBr_xCl_{3-x} at different voltage^[64]. Time dependent EL spectra of green(d), sky-blue(e) and blue(f) quasi-2D PeLEDs^[65].

2.4 非铅蓝光钙钛矿

目前报道的蓝光钙钛矿基本以铅基钙钛矿为主,而铅的毒性是制约其商业化应用的一大问题。相比于铅基钙钛矿,锡基、铋基和铜基等钙钛矿材料的毒性远远低于铅基钙钛矿,是作为蓝光发光

材料极具潜力的候选材料^[66]。

2016 年,唐江课题组首次报道了利用配体辅助再沉淀的方法制备 MA₃Bi₂Br₉ 铋基钙钛矿量子点(如图 7(a)所示)^[67]。MA₃Bi₂Br₉ 量子点发射峰位于 423 nm,半峰宽为 62 nm,量子产率为

12% (如图 7(b) 所示)。图 7(c) 为 $\text{MA}_3\text{Bi}_2\text{Br}_9$ 量子点的高分辨 TEM 图, 其平均直径在 3.05 nm 左右。此外, 通过卤素阴离子交换可以将 $\text{MA}_3\text{Bi}_2\text{Br}_9$ 量子点的光致发光峰在 360 ~ 540 nm 范围内进行调节。由于铋基钙钛矿量子点缺陷态密度较多, 且存在较大的声子-光子耦合作用, 量子产率较低。2018 年, 该课题组以溴化铋和氯化铋为前驱体, 采用配体辅助再沉淀法合成了发射波长位于 422 nm 的 $\text{MA}_3\text{Bi}_2\text{Br}_9$ 量子点^[68], 图 7(d) 为不同氯掺杂浓度的量子点的拉曼光谱。如图 7(e) 所示, 由于 $\text{MA}_3\text{Bi}_2\text{Br}_9$ 与 $\text{MA}_3\text{Bi}_2\text{Cl}_9$ 的晶体结构不相容, 以及合成过程中的动力学控制, 氯离子主要作为钝化配体分布在量子点表面, 有效

地抑制了表面缺陷, 从而提高了量子产率。采用 33.3% 氯掺杂的 $\text{MA}_3\text{Bi}_2\text{Br}_9$ 量子点的量子产率提高到了 54.1%。由于钝化效应, 氯钝化的 $\text{MA}_3\text{Bi}_2\text{Br}_9$ 量子点也表现出比单纯的 $\text{MA}_3\text{Bi}_2\text{Br}_9$ 具有更好的光稳定性和长期稳定性。除了有机-无机杂化铋基钙钛矿, 该课题组还实现了全无机 $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{X}_9$ 铋基钙钛矿量子点 (如图 7(f) 所示)^[69]。他们以环保、绿色的乙醇为反溶剂, 合成了直径为 3.88 nm 的 $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{X}_9$ 量子点, 半峰宽为 48 ~ 70 nm, 发光波长在 393 ~ 545 nm 之间, 最高量子产率达到 26.4%。通过图 7(g) 的热重分析可以看出, $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{Br}_9$ 的热稳定性要远高于 $\text{MA}_3\text{Bi}_2\text{Br}_9$ 。此外, 他们还发现 $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{Br}_9$ 量子点

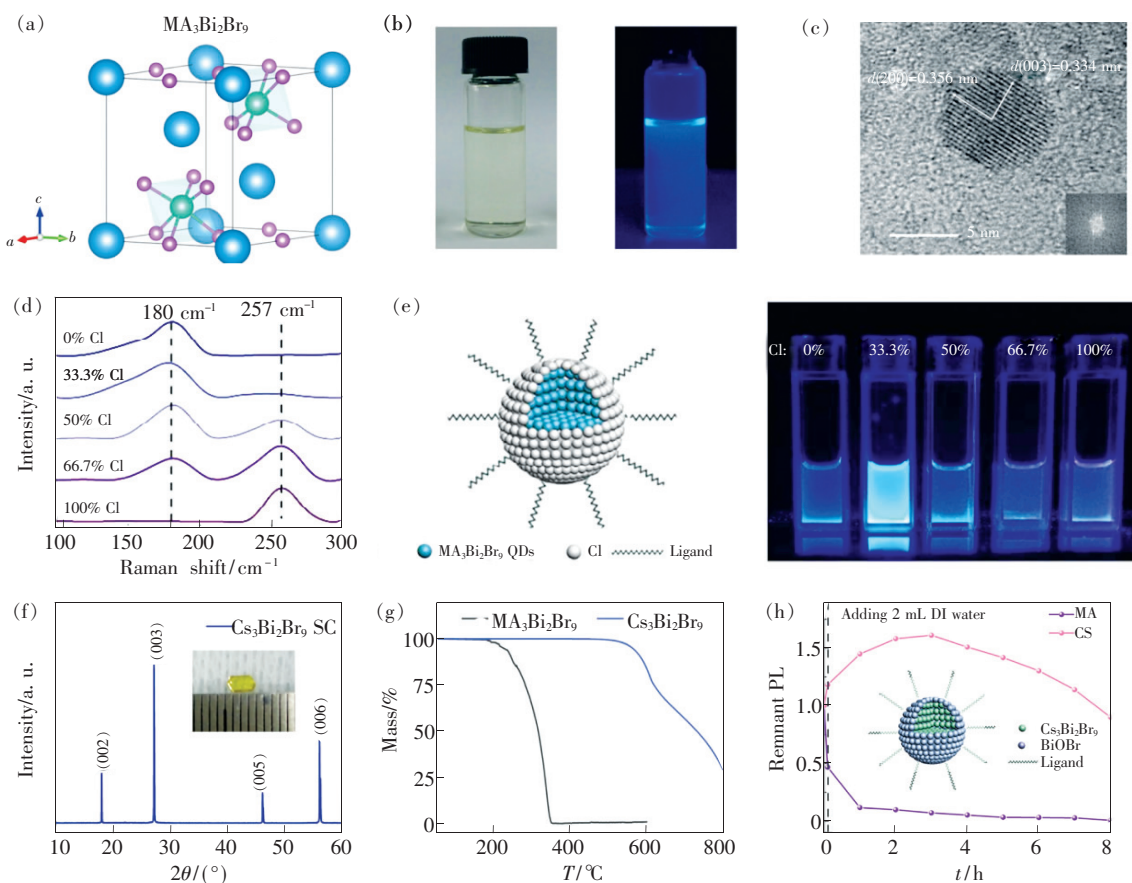


图 7 蓝光铋基钙钛矿。(a) $\text{MA}_3\text{Bi}_2\text{Br}_9$ 的晶体结构示意图; $\text{MA}_3\text{Bi}_2\text{Br}_9$ 量子点溶液的照片 (b) 和 TEM 图像 (c)^[67]; (d) 不同 Cl 掺杂浓度的 $\text{MA}_3\text{Bi}_2(\text{Cl}, \text{Br})_9$ 量子点的拉曼光谱; (e) Cl 钝化的 $\text{MA}_3\text{Bi}_2\text{Br}_9$ 量子点的结构示意图和溶液照片^[68]; (f) $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{Br}_9$ 单晶的 XRD 衍射图谱; (g) $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{Br}_9$ 和 $\text{MA}_3\text{Bi}_2\text{Br}_9$ 粉末的热重分析; (h) 向 $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{Br}_9$ 和 $\text{MA}_3\text{Bi}_2\text{Br}_9$ 量子点溶液中加入去离子水后的 PL 稳定性^[69]。

Fig. 7 Blue Bi-based perovskite. (a) Crystal structure of $\text{MA}_3\text{Bi}_2\text{Br}_9$. Photos of $\text{MA}_3\text{Bi}_2\text{Br}_9$ QDs solution (b) and the corresponding TEM images (c)^[67]. (d) Raman spectra of $\text{MA}_3\text{Bi}_2(\text{Cl}, \text{Br})_9$ QDs with different Cl doping concentrations. (e) Structure diagram and solution picture of the Cl passivated $\text{MA}_3\text{Bi}_2\text{Br}_9$ QDs^[68]. (f) XRD diffraction pattern of $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{Br}_9$ single crystal. (g) Thermogravimetric analysis of $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{Br}_9$ and $\text{MA}_3\text{Bi}_2\text{Br}_9$ powders. (h) PL stability of $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{Br}_9$ and $\text{MA}_3\text{Bi}_2\text{Br}_9$ QDs after adding deionized water^[69].

在水中表现出荧光发射增强的现象,这是由于量子点表面与水反应生成水解产物 BiOBr ,而 BiOBr 具有自钝化的作用,从而提高了稳定性和发光效率(如图 7(h))。

锡基钙钛矿也可以通过卤素调节获得蓝光发射。如图 8(a)所示,唐江课题组用铋掺杂空位制备了 Cs_2SnCl_6 钙钛矿,所得的 $\text{Cs}_2\text{SnCl}_6:\text{Bi}$ 在 455 nm 处表现出高效的深蓝色发光,斯托克斯位移为 106 nm,PLQY 接近 80% (图 8(b))^[70]。在水氧的作用下表面的 Cs_2SnCl_6 分解形成稳定的 Sn^{4+} 化合物和 BiOCl 的保护层,提高了材料的热稳定性和水稳定性。

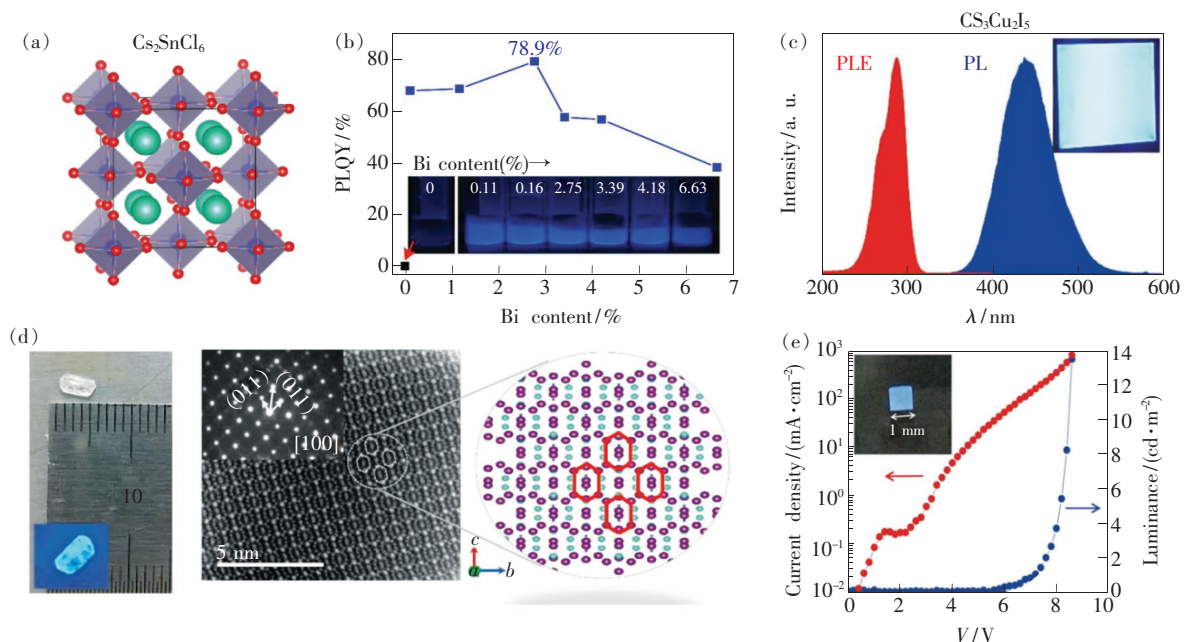


图 8 蓝光非铅钙钛矿。(a) Cs_2SnCl_6 的晶体结构示意图;(b) 随 Bi 掺杂浓度变化的 Cs_2SnCl_6 的照片和量子产率^[70]。(c) $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$ 薄膜的荧光发射光谱、激发光谱以及薄膜照片;(d) $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$ 单晶的照片以及 TEM 图像;(e) $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$ 薄膜为发光层的 PeLED 电流密度-电压-亮度曲线以及器件照片^[71]。

Fig. 8 Blue lead-free perovskite. (a) Crystal structure of Cs_2SnCl_6 . (b) Photo and quantum yield of Cs_2SnCl_6 with different Bi doping concentrations^[70]. (c) PL spectrum, excitation spectrum and photos of $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$ thin film. (d) Photo and TEM image of $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$ single crystal. (e) Current density-voltage-luminance curves of $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$ PeLED and the corresponding photo of device^[71].

3 蓝光钙钛矿的器件优化

3.1 三维蓝光 PeLED 的器件优化

三维蓝光钙钛矿必须借助混合卤素的方法获得带隙较大的蓝光发射。其中,A 位置阳离子工程是提升三维 PeLED 器件性能的重要策略之一。Nazeeruddin 等将 Cs、FA 和 MA 3 种阳离子同时引入钙钛矿发光层中,并通过卤素比例调控制备了

然而,上述的非铅蓝光材料并未实现电致发光,这可能与材料的成膜性、电荷传输性能差有关。Jun 等通过生长单晶和溶液旋涂的方法,分别制备了量子产率高达 90% 和 60% 的 $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$ 铜基钙钛矿发光材料(如图 8(c)所示)^[71]。 $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$ 中铯离子将 $[\text{Cu}_2\text{I}_5]^{3-}$ 发光体单元分隔开,在分子层面形成零维结构,具有高达 490 meV 的激子束缚能(如图 8(d)所示)。零维 $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$ 具有 155 nm 左右的斯托克斯位移,其发光机理与激发态结构重组有关。最终,他们实现了发射波长位于 440 nm 的蓝光 $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$ 电致发光(如图 8(e)所示)。

红、绿、蓝三种颜色的 PeLED 器件^[72]。得益于光滑致密且量子产率高的发光层,再配合界面工程优化器件结构,最终获得了发射峰位于 475 nm、亮度达到 $3\ 567\ \text{cd} \cdot \text{m}^{-2}$ 、EQE 为 1.7% 的蓝光 PeLED 器件。Xie 等在之前报道的 Rb 掺杂的蓝光钙钛矿的基础上^[39],引入 RbCl 作为 PEDOT:PSS 的修饰层,减少 PEDOT:PSS/发光层之间的激子猝灭,并通过反溶剂优化发光层的形貌,提高

薄膜的结晶性。优化后的蓝色 PeLED 的最大外量子效率为 1.66%, 发射峰为 484 nm, 最大亮度为 $9\,243\text{ cd}\cdot\text{m}^{-2}$, 半峰宽仅为 18 nm ^[73]。

3.2 量子点蓝光 PeLED 的器件优化

之前的钙钛矿量子点主要以材料合成为主, 随着蓝光材料光学性能的不断优化, 涉及器件优化的报道也逐渐兴起。而在 PeLED 器件中, 除了量子点材料的光学性能, 其电学传输性能、能级匹配、界面钝化和载流子注入平衡问题也是制约其性能的主要因素。

Yang 等通过引入钾离子来获得高效稳定的蓝光 CsPb(Br/Cl)₃ 纳米晶^[74]。结果表明, 适量的 K⁺ 可以与量子点表面的卤素阴离子键合, 从而钝化表面缺陷, 减少非辐射复合, 使得制备的钙钛矿纳米晶不仅具有较好的发光性能, 而且具有较好的稳定性。不仅如此, 由于表面的 KBr(或 KCl) 可以看作结合在钙钛矿纳米晶的表面配体, 因此长链有机配体的含量显著降低, 从而有利于钙钛矿的电荷注入。在器件结构方面, 引入双空穴传输层, 改善空穴注入, 采用电子迁移率更高的

电子传输层, 促进电荷注入平衡。最终, 实现了 477 nm 发射、EQE 为 1.96% 的纯蓝光 PeLED 器件。Pan 等利用过饱和再结晶的方法在室温条件下合成了 Ni 掺杂的 CsPbCl_xBr_{3-x} 蓝光钙钛矿量子点^[75]。2.5% Ni 掺杂的蓝光钙钛矿量子产率可达 89% (470 nm)。图 9(a) 为器件的能级结构图, Ni 掺杂不仅提高了发光效率, 还减小了电荷注入势垒, 提高了注入电流密度(图 9(b))。与未掺杂的 CsPbClBr₂ PeLED 相比, 亮度和 EQE 分别提升了 6 倍和 20 多倍, 亮度达到 $612\text{ cd}\cdot\text{m}^{-2}$, EQE 达到 2.4% (图 9(c))。

蓝光钙钛矿量子点的量子产率较低主要是由氯空位引入的深能级缺陷造成的。Zheng 等利用易溶于非极性溶剂的有机拟卤化物(正十二烷基硫氰酸铵(DAT))钝化钙钛矿量子点中的 Cl 空位缺陷, 使得蓝光 PeLED 的效率大大提高^[76]。密度泛函理论计算表明, SCN⁻ 基团可以填补量子点表面的氯空位, 消除带隙间的电子缺陷态, 图 9(d) 为 DAT 钝化氯空位的示意图。经过 DAT 处理的 CsPb(Br_xCl_{1-x})₃ 量子点的量子产率接近

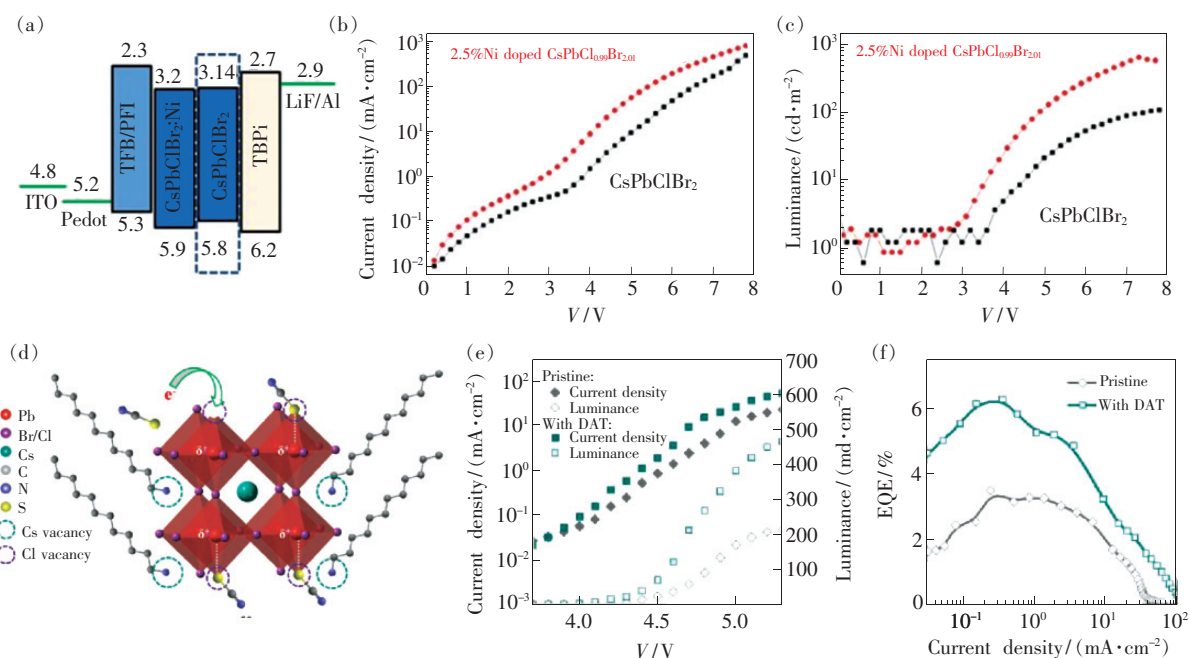


图 9 量子点蓝光 PeLED 的器件优化。(a) 2.5% Ni 掺杂的 CsPbClBr₂ PeLED 的能级图; 掺杂和未掺杂的 CsPbClBr₂ PeLED 器件的电流密度-电压曲线(b)和亮度-电压曲线(c);(d) DAT 钝化氯空位示意图^[75]; DAT 处理和未处理的蓝光量子点 PeLED 的电流密度-电压-亮度曲线(e)和 EQE-电流密度曲线(f)^[76]。

Fig. 9 Device optimization of blue QD PeLED devices. (a) Energy level diagram of 2.5% Ni doped CsPbClBr₂ PeLED. Current density-voltage curve(b) and luminance-voltage curve(c) of CsPbClBr₂ PeLED devices with and without Ni doping. (d) DAT passivation chlorine vacancy diagram^[75]. Current density-voltage-luminance curves(e) and EQE-current density curve(f) of DAT treated and untreated blue QD PeLED devices^[76].

100%。其蓝光 PeLED 表现出纯蓝光发射(约 470 nm),达到了 Rec. 2020 显示标准,最高亮度达到 $465 \text{ cd} \cdot \text{m}^{-2}$ (图 9(e))。图 9(f)为器件的 EQE-电流密度曲线,与参比器件相比,EQE 从 3.5% 提升到 6.3%,这是目前报道的量子点基 PeLED 的最高效率。

3.3 准二维蓝光 PeLED 的器件优化

准二维钙钛矿与其他类型钙钛矿最主要的不同点之一是其独特的低维混合相结构,而最终的发光波长取决于混合相中带隙最窄的相组分。合理地调控低维相的组成和分布是提高准二维钙钛矿发光效率和电荷传输的重要手段。

A 位阳离子调控是通过引入 Rb、Cs、MA 和 FA 一价阳离子提高准二维钙钛矿的薄膜形貌、量子产率、稳定性、能级结构和相分布。Rb 掺杂在三维钙钛矿中能够获得光谱稳定的蓝光发射,在准二维蓝光钙钛矿中也起到了同样的作用。袁明鉴课题组通过 Cs 和 Rb 两种 A 位阳离子的策略,制备了光谱稳定的蓝光 PeLED^[77]。通过组分调控和原位钝化工艺,纯蓝光钙钛矿薄膜(475 nm)的量子产率可以在低激发功率下($1.5 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$)达

到 82%。通过 Rb 部分取代 Cs,可以获得单卤素的纯蓝光准二维钙钛矿,相比于氯溴混合的准二维钙钛矿体系,有效解决了卤素分离导致的相不稳定问题。而相比于低量子产率的三维 $\text{Rb}_{0.6}\text{Cs}_{0.4}\text{PbBr}_3$ (0.7%),准二维的 $\text{PEA}_2(\text{Rb}_{0.6}\text{Cs}_{0.4})_{n-1}\text{Pb}_n\text{Br}_{3n+1}$ 量子产率可以达到 11%。继续进行过量的 RbBr 掺杂可以进一步钝化薄膜的缺陷,将量子产率提升至 82%。最终纯蓝光准二维 PeLED 获得了 1.35% 的 EQE,器件 EL 光谱稳定,寿命可达 14.5 min。

随着越来越多的不同一价阳离子的出现,需要对它们各自的特性进行进一步的研究。最近, Yuan 等报道了基于 Cs、Rb、FA、PEA 和 K 5 种阳离子混合的策略,优化了一种“鸡尾酒式”的 $(\text{Cs}/\text{Rb}/\text{FA}/\text{PEA})\text{Pb}(\text{Cl}/\text{Br})_3$ 蓝光钙钛矿,并深入探究了这些阳离子对钙钛矿光电性质的影响^[78]。他们发现 Rb 掺杂可以改善钙钛矿的形貌,并提高荧光效率。PEA 和 K 离子由于离子半径差异,不会进入钙钛矿晶格,而是在钙钛矿晶界表面起到空位钝化的作用。如图 10(a)、(b)所示,以 $\text{CsPb}(\text{Cl}/\text{Br})_3$ 为参比样的量子产率仅为 0.94%,

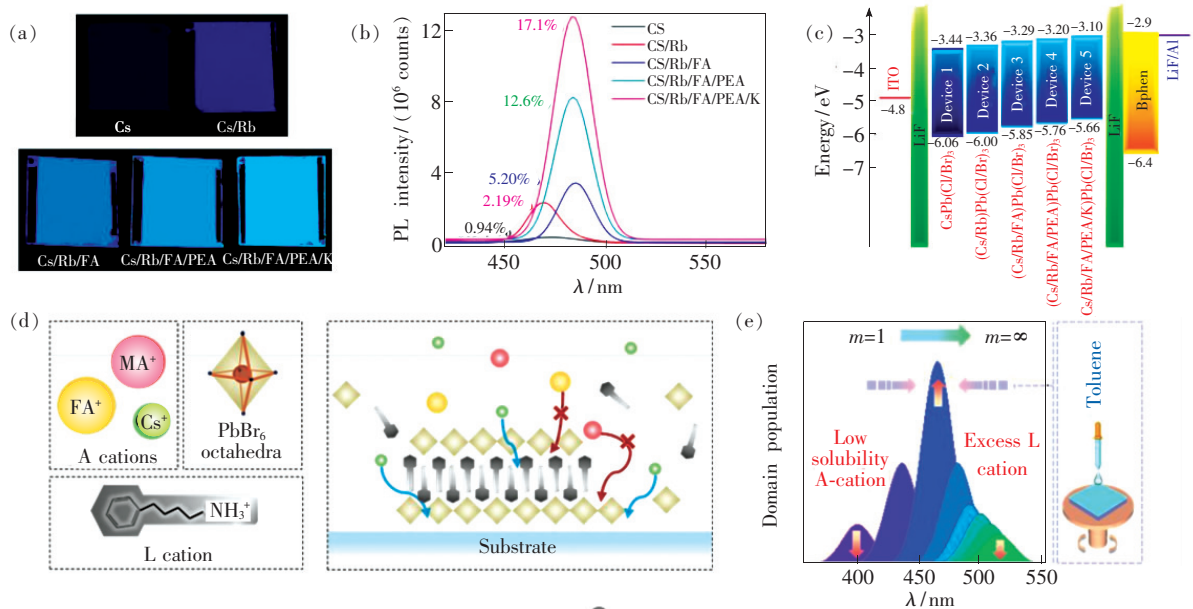


图 10 准二维蓝光 PeLED 的 A 位阳离子优化。不同阳离子掺杂的 $\text{CsPb}(\text{Cl}/\text{Br})_3$ 照片(a)和 PL 光谱(b);(c)多阳离子准二维蓝光钙钛矿的能级图^[78]; (d)不同阳离子钙钛矿结晶示意图;(e)不同阳离子和反溶剂对准二维钙钛矿的相分布影响示意图^[79]。

Fig. 10 A-site cation optimization of quasi-2D blue PeLED. Photo(a) and PL spectra(b) of $\text{CsPb}(\text{Cl}/\text{Br})_3$ with different doped cations. (c)Energy level diagram of multi-cation quasi-2D blue perovskite^[78]. (d)Crystal diagram of perovskite with different cations. (e)Schematic diagram of the influence of different cations and antisolvent on the phase distribution of quasi-2D perovskite^[79].

随着 Rb、FA、PEA 和 K 逐渐加入, 量子产率从 0.94% 依次提高到 2.19%、5.20%、12.6% 和 17.1%。从图 10(c) 的能级图可以看出, 钙钛矿的导带和价带也逐渐上移, 更加有利于电荷注入。虽然 Rb 和 PEA 的加入提升了薄膜的形貌和发光效率, 但是会恶化钙钛矿的导电性, 而通过适量添加 FA 可以提高薄膜的导电性。得益于形貌、量子产率、能级结构和传输性能的多重调控, 最终 484 nm 发射的蓝光 PeLED 获得了 $4\,015\text{ cd}\cdot\text{m}^{-2}$ 的亮度和 2.01% 的 EQE。

准二维钙钛矿往往存在很多 $n=1$ 的纯二维相, 这是造成电荷传输性能差的主要原因之一。直接通过减少长链阳离子的添加比例来减少纯二维相 ($n=1$) 的形成往往会产生过多的三维相 ($n=\infty$), 使得光谱红移。所以, 尽量减少纯二维相且不引入过多的三维相是得到高性能蓝光准二维钙钛矿的关键。Yantara 等发现, 不同一价阳离子的溶解度具有很大的差异, 例如 CsBr、MABr 和 FABr 在 DMSO-DMF 混合溶剂中的溶解度分别为 0.05, 5, 10 mol · L⁻¹[79]。溶解度的巨大差异导致不同体系钙钛矿薄膜结晶速率的不同, 最终影

响钙钛矿薄膜中低维相的分布情况。为了获得更集中、合理的低维相分布, 即减少 $n=1$ 和 $n=\infty$ 的钙钛矿相, 他们利用低溶解度的 CsBr 抑制 $n=1$ 低维相的形成, 同时使用过量的低溶解度的长链阳离子 PBABr 抑制 $n=\infty$ 钙钛矿相的形成。除此之外, 反溶剂快速结晶也是获得更集中的低维相分布的有效策略。在低溶解度的 A 位阳离子、过量 A' 位长链阳离子和反溶剂法三者的共同作用下, 最终获得了相分布集中的准二维钙钛矿 ($n=2\sim 5$), 纯蓝光和天蓝光 PeLED 的 EQE 分别达到 2.34% 和 5.08%。

除了 A 位阳离子工程, 二元的甚至是三元的 A' 位长链阳离子策略也开始应用于高性能准二维蓝光 PeLED 器件。不同长链阳离子与无机钙钛矿层之间具有严重的电子-声子耦合, 极易造成非辐射复合损失[80]。通过 A' 位长链阳离子工程提高准二维相的结构刚性, 降低分子间的振动, 是提高准二维钙钛矿发光效率和稳定性的重要策略。Sargent 课题组通过用较短链的 A' 位阳离子 (异丙基胺, IPA) 部分取代长链配体 PEA[81]。图 11(a) 为不同 n 值钙钛矿相的形成能, 可以看出, 在 IPA

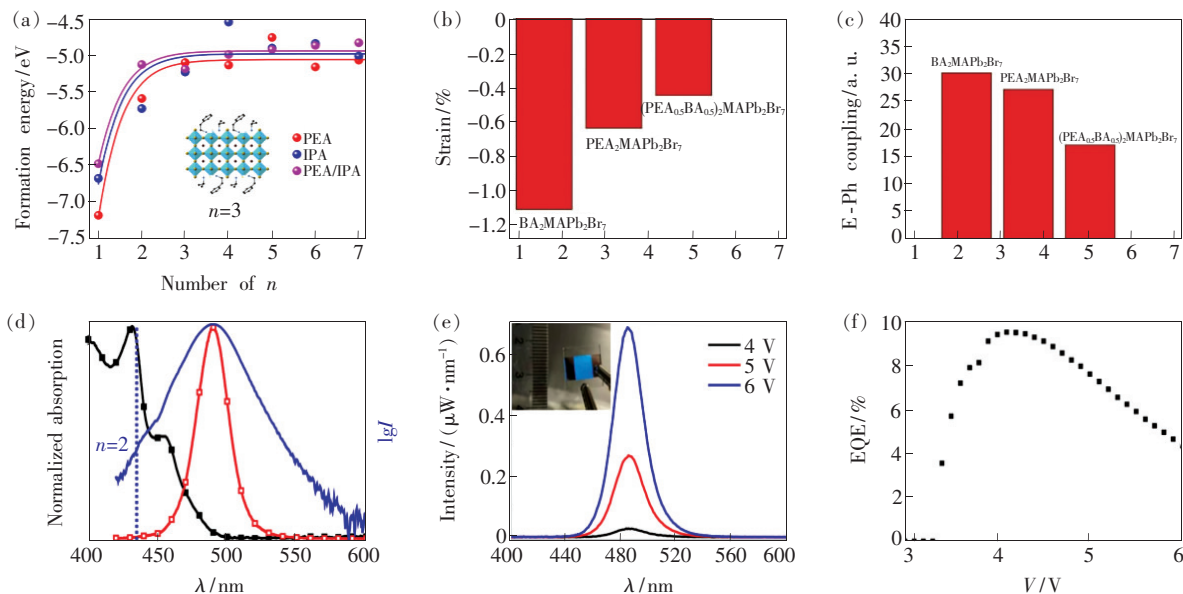


图 11 准二维蓝光 PeLED 的相分布管理。(a) 不同 n 值的 PEA_{*n*}Br、IPA_{*n*}Br 及其混合准二维钙钛矿的形成能^[81]; BA₂MAPb₂Br₇、PEA₂MAPb₂Br₇ 和 (BA_{0.5}PEA_{0.5})₂MAPb₂Br₇ 的拉伸 (b)、电子-声子耦合 (c)^[82]; (d) PBABr_{1.1} (Cs_{0.7}-FA_{0.3}PbBr₃) 准二维钙钛矿的吸收和 PL 光谱; (e) PeLED 在不同电压下的光谱; (f) EQE-电压特性曲线^[83]。

Fig. 11 Phase distribution management of quasi-2D blue PeLED. (a) Formation energy of PEA_{*n*}Br, IPA_{*n*}Br and their mixed quasi-2D perovskites with different n values^[81]. Strain (b) and electron-phonon coupling (c)^[82] for BA₂MAPb₂Br₇, PEA₂MAPb₂Br₇ and (BA_{0.5}PEA_{0.5})₂MAPb₂Br₇^[82]. (d) Absorption and PL spectra of PBABr_{1.1} (Cs_{0.7}FA_{0.3}PbBr₃) quasi-2D perovskite. (e) Spectra of PeLED at different voltages. (f) EQE-voltage characteristic curve^[83].

和 PEA 共混膜中, $n = 1$ 二维钙钛矿的形成能从 -7.2 eV 提高到 -6.5 eV, 表明 $n = 1$ 相受到抑制, 从而增加了 $n = 2, 3, 4$ 低维相的比例和均一性。 $n = 1$ 相的消除使得准二维钙钛矿薄膜的发光效率和传输性能均得到了提高。最终, 合成的钙钛矿薄膜具有单一、稳定的蓝光发射峰 (477 nm), 量子产率高达 88%。在紫外线照射 1 h 后, PL 波长没有变化, 显示出良好的相稳定性。而制备的 490 nm 发射波长的 PeLED 最大亮度可达 $2480 \text{ cd} \cdot \text{m}^{-2}$, EQE 为 1.50%。Leung 等通过 BA 和 PEA 双阳离子制备了 $(\text{BA}_{0.5}\text{PEA}_{0.5})_2\text{MAPb}_2\text{Br}_7$ 准二维钙钛矿^[82]。如图 11 (b)、(c) 所示, 与 $\text{PEA}_2\text{MAPb}_2\text{Br}_7$ 、 $\text{BA}_2\text{MAPb}_2\text{Br}_7$ 相比, 混合长链阳离子的 $(\text{BA}_{0.5}\text{PEA}_{0.5})_2\text{MAPb}_2\text{Br}_7$ 准二维钙钛矿具有更轻微的结构伸缩和电子-声子耦合作用, 而这两者是导致钙钛矿结构不稳定和非辐射复合损失的主要原因。此外, 混合阳离子策略还能够有效地避免 $n = 1$ 相的产生, 获得纯蓝光发射的准二维钙钛矿 ($n = 2$), 并保持良好的环境稳定性和热稳定性。

金一政课题组利用 PBABr、FABr、CsBr 和 PbBr_2 为前驱体, 结合乙酸乙酯作为反溶剂, 制备了厚度仅为 10 nm 左右的超薄准二维钙钛矿发光层^[83]。过量的 PBABr 可以限制钙钛矿晶粒的生长, 从而在没有氯掺杂的情况下获得发射为 483 nm 的蓝光钙钛矿。乙酸乙酯不仅可以加快结晶速率, 细化钙钛矿晶粒, 还可以去除表面多余的 PBA 长链阳离子, 提高发光层的电荷传输性能。图 11 (d) 为 $\text{PBABr}_{1.1}(\text{Cs}_{0.7}\text{FA}_{0.3}\text{PbBr}_3)$ 归一化的吸收和荧光光谱。可以看出, 钙钛矿薄膜中没有 $n = 1$ 二维相的生成, 且 PL 为单一发射峰, 具有良好的能量转移过程。由于没有氯掺杂, 蓝光 PeLED 器件在不同电压下均保持了稳定的发射峰 (图 11 (e))。最终, 取得了高达 9.5% 的 EQE (如图 11 (f) 所示)。

为了提高准二维钙钛矿的稳定性, 需要提高有机层与无机层之间的结合力。使用长链双胺阳离子可以形成 Dion-Jacobson (DJ) 钙钛矿, 比常见的 Ruddlesden-Popper (RP) 钙钛矿具有更高的层间结合能和分子解离能, 有望解决准二维结构的稳定性问题^[84]。纯 DJ 相钙钛矿的发光效率低于 RP 钙钛矿, 所以将两种长链阳离子共同使用, 可以结合各自的优点, 从而制备出高稳定性和发光效率优异的准二维钙钛矿。如图 12 (a) 所示, 廖

良生课题组使用 PEABr 和 NPABr_2 (N-(2-Bromoethyl)-1,3-propanediamine dihydrobromide) 两种长链阳离子, PEABr 能够提高薄膜的量子产率, 而 NPABr_2 可以使薄膜发光光谱蓝移 (如图 12 (b)、(c) 所示)^[84]。图 12 (d) 为不同准二维钙钛矿在加热和紫外光照射下的光谱稳定性, 使用双配体策略的钙钛矿薄膜在 70 °C 加热和紫外光照射下发光峰位不发生移动, 显示出良好的热稳定性和光照稳定性。通过 PEABr 和 NPABr_2 制备的天蓝光 PeLED (EL: 485 nm) 具有良好的稳定性, 最高 EQE 为 2.62%, 寿命为 8.8 min。接下来, 该课题组引入刚性的 1,4-苯二甲胺溴 (P-PDABr_2) 与 PEABr 充当准二维钙钛矿的配体^[85]。PEABr 与无机层之间通过范德瓦尔斯键相连接, 与 PEABr 相比, P-PDABr_2 两端的氨基可以与 $[\text{PbBr}_6]^{4-}$ 形成更强的氢键, 有利于稳定准二维钙钛矿相 (如图 12 (e) 所示)。而调控 P-PDABr_2 : PEABr 的比例可以减少 $n = 1$ 低维相的产生, 将薄膜的量子产率提高至 77%, 使发光峰主要来源于 $n = 3$ 的深蓝光低维钙钛矿 (465 nm)。图 12 (f) 为二元混合阳离子的深蓝光 PeLED 的器件性能图, 最高亮度达到 $211 \text{ cd} \cdot \text{m}^{-2}$, EQE 为 2.6%。在不同的偏压下, 器件表现出良好的电致发光稳定性。

除此之外, 使用合适的添加剂进行掺杂, 也能起到钝化钙钛矿缺陷、抑制氯空位迁移导致的相分离现象。例如, Sargent 课题组在钙钛矿前驱体中引入二苯基氯化磷 (DPPOCl)^[86]。DPPOCl 会与前驱体溶液中的微量水发生反应生成二苯基磷酸 (DPPOOH) 和氯离子, 分离的 Cl^- 最终进入 $\text{PEA}_2\text{Cs}_{1.6}\text{MA}_{0.4}\text{Pb}_3\text{Br}_{10}$ 钙钛矿晶格, 导致发射光谱发生蓝移。而 DPPOOH 会与钙钛矿表面的铅悬挂键结合, 并与卤素离子产生氢键作用, 最终起到钝化卤素空位、提高发光效率的作用。黄劲松课题组将 PEACl 掺入到三维 CsPbBr_3 中, 制备成准二维钙钛矿, 使薄膜量子产率从 1.1% 提高到 19.8%^[87]。通过在准二维钙钛矿中加入 YCl_3 , 将量子产率进一步提高到 49.7%。结果表明, YCl_3 会富集在钙钛矿的晶界处, 提高薄膜的带隙, 从而促使晶粒内的载流子进行有效的辐射复合。此外, YCl_3 还可以抑制钙钛矿的离子迁移, 从而避免由相分离导致的光谱不稳定的问题。最终, 天蓝光和蓝光 PeLED 器件分别获得了 11.0% 和 4.8% 的 EQE。

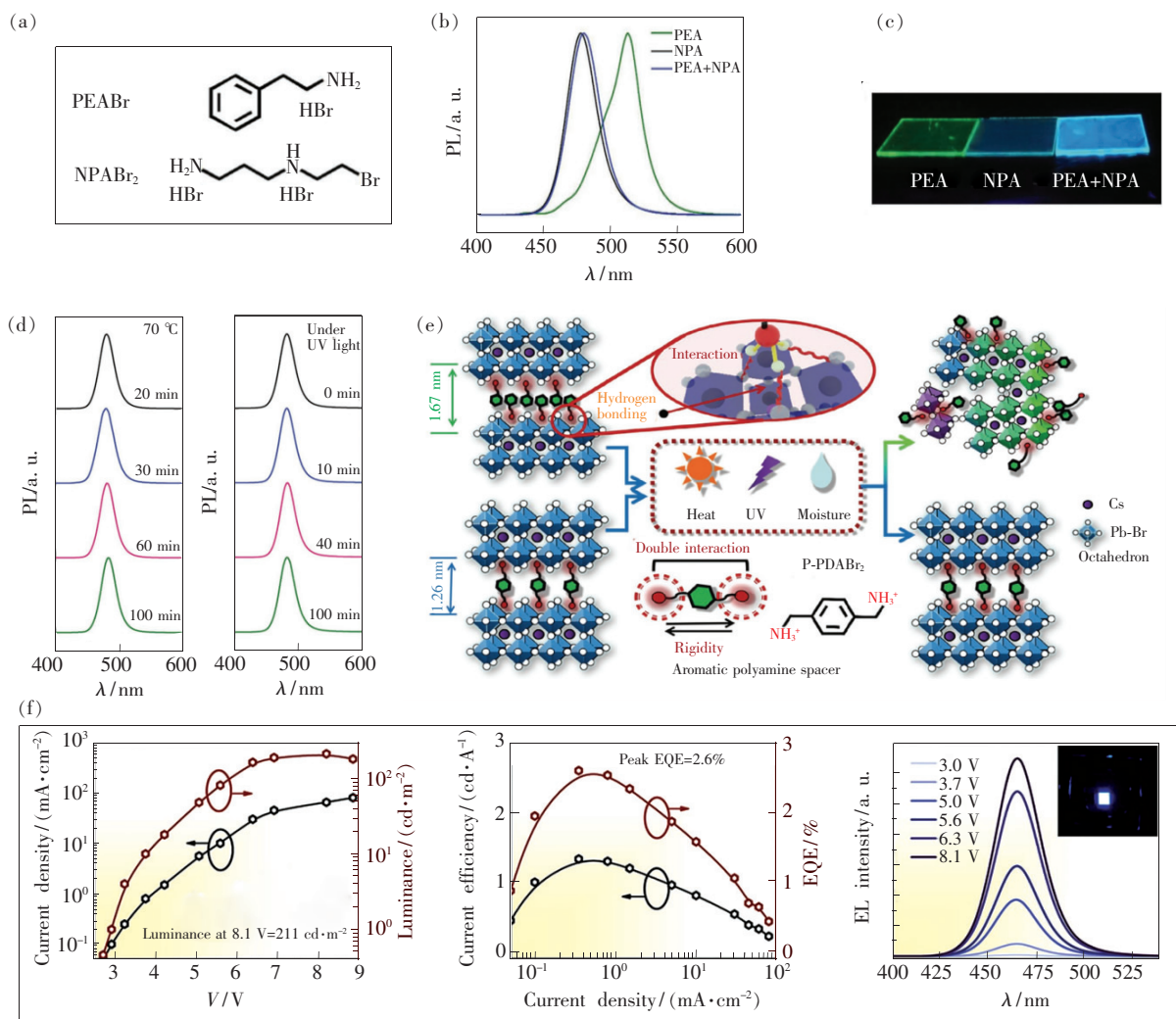


图 12 双长链阳离子的准二维蓝光 PeLED。(a)PEABr 和 NPABr₂ 的分子结构;以 PEA、NPA 和 PEA + NPA 制备的钙钛矿薄膜的 PL 光谱(b)和薄膜照片(c);(d)以 PEA + NPA 制备的准二维钙钛矿薄膜在 70 °C 和紫外光下(365 nm, 6 W · cm⁻²)的光谱稳定性^[84]; (e)不同阳离子的准二维钙钛矿示意图^[85]; (f)基于 P-PDABr₂ 和 PEABr 的准二维钙钛矿器件性能曲线。

Fig. 12 Quasi-2D blue PeLED with dual long chain cations. (a)Molecular structure of PEABr and NPABr₂. PL spectra(b) and photos(c) of perovskite films prepared by PEA, NPA and PEA + NPA. (d)Spectral stability of the quasi-2D perovskite thin films prepared by PEA + NPA at 70 °C and ultraviolet(365 nm, 6 W · cm⁻²)^[84]. (e)Schematic diagram of quasi-2D perovskite with different cations^[85]. (f)Device performance of quasi-2D PeLED based on P-PDABr₂ and PEABr.

4 总结与展望

本文对蓝光钙钛矿材料的制备与器件的优化进行了总结,回顾了不同类型蓝光钙钛矿的研究进展,并分析了制约蓝光钙钛矿器件性能的影响因素。为了实现高效稳定的蓝光 PeLED 器件,需要满足高薄膜量子产率、高载流子迁移率、高相稳定性、抑制界面激子猝灭、能级匹配和电荷注入平衡等条件。我们需要结合不同类型的蓝光钙钛矿特点进行优化,未来的发展方向包括:

(1)对于三维蓝光 PeLED 器件,其主要优点是由于不需要使用长链有机配体,电荷传输性能好,能够制备出高亮度的 PeLED 器件。然而,由于没有引入有机配体对钙钛矿的结晶维度和表面缺陷进行调控,使得钙钛矿发光层的激子束缚能较小、表面缺陷较多,导致量子产率普遍较低。此外,三维蓝光钙钛矿通常需要引入氯离子调节带隙,容易造成严重的相分离,导致发光光谱红移。目前的研究结果表明,Rb 元素的引入可以提高钙钛矿的带隙,并且发射光谱较为稳定,具有较大的

发展潜力。针对三维蓝光钙钛矿发光效率较低的问题,可以引入适当的添加剂进行钝化,有望大幅度提高其器件性能。

(2)对于量子点蓝光 PeLED 器件,主要优点是量子点溶液的量子产率已经接近 100%,并且量子点的结构具有更高的相均一性和稳定性。然而,绝缘的长链配体会严重降低发光层的电荷传输性能,进而导致 PeLED 亮度和效率的降低。此外,量子点材料在固体薄膜状态下量子产率的下降及界面激子猝灭等问题也制约着其器件性能的进一步提高。未来的蓝光钙钛矿量子点应该针对其在电致发光器件方面的应用,设计导电性能较好的有机配体,并且调控钙钛矿量子点的成膜性和维持高的固态荧光量子产率。此外,通过适当的溶剂清洗工艺,去除表面多余的配体和缺陷态,也可以有效提高器件的性能。

(3)对于准二维蓝光 PeLED 器件,其性质介于三维钙钛矿和量子点钙钛矿之间。准二维钙钛矿中混合相的分布情况会影响薄膜发光效率、电荷传输和相稳定性。通过改变长链阳离子的种类、引入二元、三元配体或者双胺配体等,可以调控准二维钙钛矿的相分布,提高有机层与无机层之间的作用力,从而获得高量子产率、高稳定性且传输性能良好的钙钛矿发光层。此外,还可以通过添加剂、金属离子掺杂等策略钝化钙钛矿中的缺陷,提高晶格结构的稳定性。

(4)开发无毒或者低毒的非铅蓝光钙钛矿对于钙钛矿材料的大规模商业应用有着十分重大的意义。提高蓝光非铅钙钛矿材料的发光效率、稳定性、色纯度和传输性能是制备高性能非铅 PeLED 的前提条件。目前报道的非铅钙钛矿种类众多,基于非铅的蓝光 PeLED 需要研究者们对不同体系非铅钙钛矿进行更为深入的探索。

参 考 文 献:

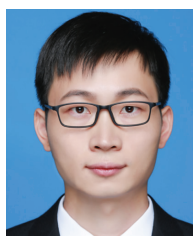
- [1] BURSCHEKA J, PELLET N, MOON S J, *et al.*. Sequential deposition as a route to high-performance perovskite-sensitized solar cells [J]. *Nature*, 2013, 499(7458):316-319.
- [2] CHO H, JEONG S H, PARK M H, *et al.*. Overcoming the electroluminescence efficiency limitations of perovskite light-emitting diodes [J]. *Science*, 2015, 350(6265):1222-1225.
- [3] LI X M, WANG Y, SUN H D, *et al.*. Amino-mediated anchoring perovskite quantum dots for stable and low-threshold random lasing [J]. *Adv. Mater.*, 2017, 29(36):1701185-1-9.
- [4] TAN Z J, WU Y, HONG H, *et al.*. Two-dimensional $(C_4H_9NH_3)_2PbBr_4$ perovskite crystals for high-performance photodetector [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2016, 138(51):16612-16615.
- [5] SUTTON R J, EPERON G E, MIRANDA L, *et al.*. Bandgap-tunable cesium lead halide perovskites with high thermal stability for efficient solar cells [J]. *Adv. Energy Mater.*, 2016, 6(8):1502458-1-6.
- [6] SHI D, ADINOLFI V, COMIN R, *et al.*. Low trap-state density and long carrier diffusion in organolead trihalide perovskite single crystals [J]. *Science*, 2015, 347(6221):519-522.
- [7] IM J H, JANG I H, PELLET N, *et al.*. Growth of $CH_3NH_3PbI_3$ cuboids with controlled size for high-efficiency perovskite solar cells [J]. *Nat. Nanotechnol.*, 2014, 9(11):927-932.
- [8] ZHANG F, ZHONG H Z, CHEN C, *et al.*. Brightly luminescent and color-tunable colloidal $CH_3NH_3PbX_3$ ($X = Br, I, Cl$) quantum dots: potential alternatives for display technology [J]. *ACS Nano*, 2015, 9(4):4533-4542.
- [9] PROTESESCU L, YAKUNIN S, BODNARCHUK M I, *et al.*. Nanocrystals of cesium lead halide perovskites ($CsPbX_3$, $X = Cl, Br, and I$): novel optoelectronic materials showing bright emission with wide color gamut [J]. *Nano Lett.*, 2015, 15(6):3692-3696.
- [10] LIU F, ZHANG Y H, DING C, *et al.*. Highly luminescent phase-stable $CsPbI_3$ perovskite quantum dots achieving near 100% absolute photoluminescence quantum yield [J]. *ACS Nano*, 2017, 11(10):10373-10383.
- [11] BAI Z L, ZHONG H Z. Halide perovskite quantum dots: potential candidates for display technology [J]. *Sci. Bull.*, 2015, 60(18):1622-1624.
- [12] DAI X L, DENG Y Z, PENG X G, *et al.*. Quantum-dot light-emitting diodes for large-area displays: towards the dawn of commercialization [J]. *Adv. Mater.*, 2017, 29(14):1607022-1-22.

- [13] TAN Z K, MOGHADDAM R S, LAI M L, *et al.*. Bright light-emitting diodes based on organometal halide perovskite [J]. *Nat. Nanotechnol.*, 2014, 9(9): 687-692.
- [14] LIN K B, XING J, QUAN L N, *et al.*. Perovskite light-emitting diodes with external quantum efficiency exceeding 20 percent [J]. *Nature*, 2018, 562(7726): 245-248.
- [15] CAO Y, WANG N N, TIAN H, *et al.*. Perovskite light-emitting diodes based on spontaneously formed submicrometre-scale structures [J]. *Nature*, 2018, 562(7726): 249-253.
- [16] ZHAO B D, BAI S, KIM V, *et al.*. High-efficiency perovskite-polymer bulk heterostructure light-emitting diodes [J]. *Nat. Photonics*, 2018, 12(12): 783-789.
- [17] XU W D, HU Q, BAI S, *et al.*. Rational molecular passivation for high-performance perovskite light-emitting diodes [J]. *Nat. Photonics*, 2019, 13(6): 418-424.
- [18] SHEN Y, CHENG L P, LI Y Q, *et al.*. High-efficiency perovskite light-emitting diodes with synergetic outcoupling enhancement [J]. *Adv. Mater.*, 2019, 31(24): 1901517-1-8.
- [19] CHIBA T, HAYASHI Y, EBE H, *et al.*. Anion-exchange red perovskite quantum dots with ammonium iodine salts for highly efficient light-emitting devices [J]. *Nat. Photonics*, 2018, 12(11): 681-687.
- [20] SHEN H B, GAO Q, ZHANG Y B, *et al.*. Visible quantum dot light-emitting diodes with simultaneous high brightness and efficiency [J]. *Nat. Photonics*, 2019, 13(3): 192-197.
- [21] LI G R, RIVAROLA F W R, DAVIS N J L K, *et al.*. Highly efficient perovskite nanocrystal light-emitting diodes enabled by a universal crosslinking method [J]. *Adv. Mater.*, 2016, 28(18): 3528-3534.
- [22] SONG J Z, LI J H, LI X M, *et al.*. Quantum dot light-emitting diodes based on inorganic perovskite cesium lead halides (CsPbX_3) [J]. *Adv. Mater.*, 2015, 27(44): 7162-7167.
- [23] LI Z C, CHEN Z M, YANG Y C, *et al.*. Modulation of recombination zone position for quasi-two-dimensional blue perovskite light-emitting diodes with efficiency exceeding 5% [J]. *Nat. Commun.*, 2019, 10(1): 1027-1-10.
- [24] HOYE R L Z, LAI M L, ANAYA M, *et al.*. Identifying and reducing interfacial losses to enhance color-pure electroluminescence in blue-emitting perovskite nanoplatelet light-emitting diodes [J]. *ACS Energy Lett.*, 2019, 4(5): 1181-1188.
- [25] FANG T, ZHANG F J, YUAN S C, *et al.*. Recent advances and prospects toward blue perovskite materials and light-emitting diodes [J]. *InfoMat*, 2019, 1(2): 211-233.
- [26] DENG W, XU X Z, ZHANG X J, *et al.*. Organometal halide perovskite quantum dot light-emitting diodes [J]. *Adv. Funct. Mater.*, 2016, 26(26): 4797-4802.
- [27] YAO E P, YANG Z L, MENG L, *et al.*. High-brightness blue and white leds based on inorganic perovskite nanocrystals and their composites [J]. *Adv. Mater.*, 2017, 29(23): 1606859-1-7.
- [28] SWARNKAR A, CHULLIYIL R, RAVI V K, *et al.*. Colloidal CsPbBr_3 perovskite nanocrystals: luminescence beyond traditional quantum dots [J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2015, 54(51): 15424-15428.
- [29] SCHMIDT L C, PERTEGÁS A, GONZÁLEZ-CARRERO S, *et al.*. Nontemplate synthesis of $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ perovskite nanoparticles [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2014, 136(3): 850-853.
- [30] LI J H, XU L M, WANG T, *et al.*. 50-fold EQE improvement up to 6.27% of solution-processed all-inorganic perovskite CsPbBr_3 QLEDs via surface ligand density control [J]. *Adv. Mater.*, 2017, 29(5): 1603885-1-9.
- [31] YUAN M J, QUAN L N, COMIN R, *et al.*. Perovskite energy funnels for efficient light-emitting diodes [J]. *Nature Nanotechnol.*, 2016, 11(10): 872-877.
- [32] CHENG L, CAO Y, GE R, *et al.*. Sky-blue perovskite light-emitting diodes based on quasi-two-dimensional layered perovskites [J]. *Chin. Chem. Lett.*, 2017, 28(1): 29-31.
- [33] JEON T, KIM S J, YOON J, *et al.*. Hybrid perovskites: effective crystal growth for optoelectronic applications [J]. *Adv. Energy Mater.*, 2017, 7(19): 1602596-1-29.
- [34] KIM Y H, KIM S, JO S H, *et al.*. Metal halide perovskites: from crystal formations to light-emitting-diode applications [J]. *Small Methods*, 2018, 2(11): 1800093-1-21.
- [35] KUMAWAT N K, DEY A, KUMAR A, *et al.*. Band gap tuning of $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Pb}(\text{Br}_{1-x}\text{Cl}_x)_3$ hybrid perovskite for blue electroluminescence [J]. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2015, 7(24): 13119-13124.
- [36] SADHANALA A, AHMAD S, ZHAO B D, *et al.*. Blue-green color tunable solution processable organolead chloride-

- bromide mixed halide perovskites for optoelectronic applications [J]. *Nano Lett.*, 2015,15(9):6095-6101.
- [37] WANG Z B, CHENG T, WANG F Z, *et al.*. Morphology engineering for high-performance and multicolored perovskite light-emitting diodes with simple device structures [J]. *Small*, 2016,12(32):4412-4420.
- [38] WANG Z B, LUO Z, ZHAO C Y, *et al.*. Efficient and stable pure green all-inorganic perovskite CsPbBr₃ light-emitting diodes with a solution-processed NiO_x interlayer [J]. *J Phys. Chem. C*, 2017,121(50):28132-28138.
- [39] WANG H L, ZHAO X F, ZHANG B H, *et al.*. Blue perovskite light-emitting diodes based on RbX-doped polycrystalline CsPbBr₃ perovskite films [J]. *J. Mater. Chem. C*, 2019,7(19):5596-5603.
- [40] DU P P, LI J H, WANG L, *et al.*. Vacuum-deposited blue inorganic perovskite light-emitting diodes [J]. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2019,11(50):47083-47090.
- [41] LI X M, WU Y, ZHANG S L, *et al.*. CsPbX₃ quantum dots for lighting and displays: room-temperature synthesis, photoluminescence superiorities, underlying origins and white light-emitting diodes [J]. *Adv. Funct. Mater.*, 2016,26(15):2435-2445.
- [42] NEDELUCU G, PROTESESCU L, YAKUNIN S, *et al.*. Fast anion-exchange in highly luminescent nanocrystals of cesium lead halide perovskites (CsPbX₃, X = Cl, Br, I) [J]. *Nano Lett.*, 2015,15(8):5635-5640.
- [43] ZHU Z Y, YANG Q Q, GAO L F, *et al.*. Solvent-free mechanochemistry of composition-tunable cesium lead halide perovskite quantum dots [J]. *J. Phys. Chem. Lett.*, 2017,8(7):1610-1614.
- [44] HUANG H, XUE Q, CHEN B K, *et al.*. Top-down fabrication of stable methylammonium lead halide perovskite nanocrystals by employing a mixture of ligands as coordinating solvents [J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2017,56(32):9571-9576.
- [45] TONG Y, BLADT E, AYGÜLER M F, *et al.*. Highly luminescent cesium lead halide perovskite nanocrystals with tunable composition and thickness by ultrasonication [J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2016,55(44):13887-13892.
- [46] HOU S C, GANGISHETTY M K, QUAN Q M, *et al.*. Efficient blue and white perovskite light-emitting diodes via manganese doping [J]. *Joule*, 2018,2(11):2421-2433.
- [47] YONG Z J, GUO S Q, MA J P, *et al.*. Doping-enhanced short-range order of perovskite nanocrystals for near-unity violet luminescence quantum yield [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2018,140(31):9942-9951.
- [48] BI C H, WANG S X, LI Q, *et al.*. Thermally stable copper(II)-doped cesium lead halide perovskite quantum dots with strong blue emission [J]. *J. Phys. Chem. Lett.*, 2019,10(5):943-952.
- [49] VAN DER STAM W, GEUCHIES J J, ALTANTZIS T, *et al.*. Highly emissive divalent-ion-doped colloidal CsPb_{1-x}M_xBr₃ perovskite nanocrystals through cation exchange [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2017,139(11):4087-4097.
- [50] AHMED G H, EL-DEMELLAWI J K, YIN J, *et al.*. Giant photoluminescence enhancement in CsPbCl₃ perovskite nanocrystals by simultaneous dual-surface passivation [J]. *ACS Energy Lett.*, 2018,3(10):2301-2307.
- [51] LIU M, ZHONG G H, YIN Y M, *et al.*. Aluminum-doped cesium lead bromide perovskite nanocrystals with stable blue photoluminescence used for display backlight [J]. *Adv. Sci.*, 2017,4(11):1700335-1-8.
- [52] AHMED T, SETH S, SAMANTA A. Boosting the photoluminescence of CsPbX₃ (X = Cl, Br, I) perovskite nanocrystals covering a wide wavelength range by postsynthetic treatment with tetrafluoroborate salts [J]. *Chem. Mater.*, 2018,30(11):3633-3637.
- [53] AHMED G H, YIN J, BOSE R, *et al.*. Pyridine-induced dimensionality change in hybrid perovskite nanocrystals [J]. *Chem. Mater.*, 2017,29(10):4393-4400.
- [54] ZHANG F, XIAO C T, LI Y F, *et al.*. Gram-scale synthesis of blue-emitting CH₃NH₃PbBr₃ quantum dots through phase transfer strategy [J]. *Front. Chem.*, 2018,6,444-1-8.
- [55] WU Y, WEI C T, LI X M, *et al.*. *In situ* passivation of PbBr₆⁴⁻ octahedra toward blue luminescent CsPbBr₃ nanoplatelets with near 100% absolute quantum yield [J]. *ACS Energy Lett.*, 2018,3(9):2030-2037.
- [56] DENG W, JIN X C, LV Y, *et al.*. 2D ruddlesden-popper perovskite nanoplate based deep-blue light-emitting diodes for light communication [J]. *Adv. Funct. Mater.*, 2019,29(40):1903861.
- [57] ZHITOMIRSKY D, VOZNYI O, HOOGLAND S, *et al.*. Measuring charge carrier diffusion in coupled colloidal quantum dot solids [J]. *ACS Nano*, 2013,7(6):5282-5290.
- [58] ZHOU C K, LIN H R, HE Q Q, *et al.*. Low dimensional metal halide perovskites and hybrids [J]. *Mat. Sci. Eng. R Rep.*, 2019,137:38-65.

- [59] WANG Z B, WANG F Z, SUN W D, *et al.*. Manipulating the trade-off between quantum yield and electrical conductivity for high-brightness quasi-2D perovskite light-emitting diodes [J]. *Adv. Funct. Mater.*, 2018, 28(47):1804187-1-10.
- [60] WANG Q, REN J, PENG X F, *et al.*. Efficient sky-blue perovskite light-emitting devices based on ethylammonium bromide induced layered perovskites [J]. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2017, 9(35):29901-29906.
- [61] WANG Z B, YUAN F L, SUN W D, *et al.*. Multifunctional p-type carbon quantum dots: a novel hole injection layer for high-performance perovskite light-emitting diodes with significantly enhanced stability [J]. *Adv. Opt. Mater.*, 2019, 7(24):1901299.
- [62] CHEN Z M, ZHANG C Y, JIANG X F, *et al.*. High-performance color-tunable perovskite light emitting devices through structural modulation from bulk to layered film [J]. *Adv. Mater.*, 2017, 29(8):1603157-1-8.
- [63] WANG Z B, WANG F Z, ZHAO B, *et al.*. Efficient two-dimensional tin halide perovskite light-emitting diodes *via* a spacer cation substitution strategy [J]. *J. Phys. Chem. Lett.*, 2020, 11(3):1120-1127.
- [64] WANG K H, PENG Y D, GE J, *et al.*. Efficient and color-tunable quasi-2D CsPbBr_xCl_{3-x} perovskite blue light-emitting diodes [J]. *ACS Photonics*, 2019, 6(3):667-676.
- [65] VASHISHTHA P, NG M, SHIVARUDRAIAH S B, *et al.*. High efficiency blue and green light-emitting diodes using Ruddlesden-Popper inorganic mixed halide perovskites with butylammonium interlayers [J]. *Chem. Mater.*, 2019, 31(1):83-89.
- [66] NING W H, GAO F. Structural and functional diversity in lead-free halide perovskite materials [J]. *Adv. Mater.*, 2019, 31(22):1900326-1-21.
- [67] LENG M Y, CHEN Z W, YANG Y, *et al.*. Lead-free, blue emitting bismuth halide perovskite quantum dots [J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2016, 55(48):15012-15016.
- [68] LENG M Y, YANG Y, CHEN Z W, *et al.*. Surface passivation of bismuth-based perovskite variant quantum dots to achieve efficient blue emission [J]. *Nano Lett.*, 2018, 18(9):6076-6083.
- [69] LENG M Y, YANG Y, ZENG K, *et al.*. All-inorganic bismuth-based perovskite quantum dots with bright blue photoluminescence and excellent stability [J]. *Adv. Funct. Mater.*, 2018, 28(1):1704446-1-11.
- [70] TAN Z F, LI J H, ZHANG C, *et al.*. Highly efficient blue-emitting Bi-doped Cs₂SnCl₆ perovskite variant: photoluminescence induced by impurity doping [J]. *Adv. Funct. Mater.*, 2018, 28(29):1801131-1-10.
- [71] JUN T, SIM K, HIMURA S, *et al.*. Lead-free highly efficient blue-emitting Cs₃Cu₂I₅ with 0 D electronic structure [J]. *Adv. Mater.*, 2018, 30(43):1804547.
- [72] KIM H P, KIM J, KIM B S, *et al.*. High-efficiency, blue, green, and near-infrared light-emitting diodes based on triple cation perovskite [J]. *Adv. Opt. Mater.*, 2017, 5(7):1600920-1-9.
- [73] WANG H L, XU Y S, WU J, *et al.*. Bright and color-stable blue-light-emitting diodes based on three-dimensional perovskite polycrystalline films *via* morphology and interface engineering [J]. *J. Phys. Chem. Lett.*, 2020, 11(4):1411-1418.
- [74] YANG F, CHEN H T, ZHANG R, *et al.*. Efficient and spectrally stable blue perovskite light-emitting diodes based on potassium passivated nanocrystals [J]. *Adv. Funct. Mater.*, 2020, 30(10):1908760.
- [75] PAN G C, BAI X, XU W, *et al.*. Bright blue light emission of Ni²⁺ ion-doped CsPbCl_xBr_{3-x} perovskite quantum dots enabling efficient light-emitting devices [J]. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2020, 12(12):14195-14202.
- [76] ZHENG X P, YUAN S, LIU J K, *et al.*. Chlorine vacancy passivation in mixed halide perovskite quantum dots by organic pseudohalides enables efficient rec. 2020 blue light-emitting diodes [J]. *ACS Energy Lett.*, 2020, 5(3):793-798.
- [77] JIANG Y Z, QIN C C, CUI M H, *et al.*. Spectra stable blue perovskite light-emitting diodes [J]. *Nat. Commun.*, 2019, 10(1):1868.
- [78] YUAN F, RAN C X, ZHANG L, *et al.*. A cocktail of multiple cations in inorganic halide perovskite toward efficient and highly stable blue light-emitting diodes [J]. *ACS Energy Lett.*, 2020, 5(4):1062-1069.
- [79] YANTARA N, JAMALUDIN N F, FEBRIANSYAH B, *et al.*. Designing the perovskite structural landscape for efficient blue emission [J]. *ACS Energy Lett.*, 2020, 5(5):1593-1600.
- [80] GONG X W, VOZNYI O, JAIN A, *et al.*. Electron-phonon interaction in efficient perovskite blue emitters [J]. *Nat. Mater.*, 2018, 17(6):550-556.
- [81] XING J, ZHAO Y B, ASKERKA M, *et al.*. Color-stable highly luminescent sky-blue perovskite light-emitting diodes [J].

- Nat. Commun.*, 2018,9(1):3541-1-8.
- [82] LEUNG T L, TAM H W, LIU F Z, *et al.*. Mixed spacer cation stabilization of blue-emitting $n = 2$ Ruddlesden-Popper organic-inorganic halide perovskite films [J]. *Adv. Opt. Mater.*, 2020,8(4):1901679.
- [83] LIU Y, CUI J Y, DU K, *et al.*. Efficient blue light-emitting diodes based on quantum-confined bromide perovskite nanostructures [J]. *Nat. Photonics*, 2019,13(11):760-764.
- [84] JIN Y, WANG Z K, YUAN S, *et al.*. Synergistic effect of dual ligands on stable blue quasi-2D perovskite light-emitting diodes [J]. *Adv. Funct. Mater.*, 2020,30(6):1908339.
- [85] YUAN S, WANG Z K, XIAO L X, *et al.*. Optimization of low-dimensional components of quasi-2D perovskite films for deep-blue light-emitting diodes [J]. *Adv. Mater.*, 2019,31(44):1904319.
- [86] MA D X, TODOROVIC P, MESHKAT S, *et al.*. Chloride insertion-immobilization enables bright, narrowband, and stable blue-emitting perovskite diodes [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2020,142(11):5126-5134.
- [87] WANG Q, WANG X M, YANG Z, *et al.*. Efficient sky-blue perovskite light-emitting diodes *via* photoluminescence enhancement [J]. *Nat. Commun.*, 2019,10(1):5633.



王志斌(1993 -),男,福建莆田人,博士,2020年于华北电力大学获得博士学位,主要从事钙钛矿和量子点材料发光二极管的研究。

E-mail: zhibinwang1101@163.com



谭占鳌(1978 -),男,湖北利川人,博士,教授,博士研究生导师,2007年于中国科学院化学研究所获得博士学位,主要从事聚合物/钙钛矿太阳能电池材料与器件、量子点/钙钛矿电致发光材料与器件的研究。

E-mail: tanzhanao@mail.buct.edu.cn

青年编委介绍:

谭占鳌,《发光学报》第一届青年编委,教授/博士研究生导师。2007年于中国科学院化学研究所获得博士学位;2007—2009年在美国宾夕法尼亚州立大学做博士后研究;2009—2019年在华北电力大学可再生能源学院工作;2019年11月至今在北京化工大学软物质科学与工程高精尖中心工作。2010年入选北京市科技新星计划,2012年入选教育部新世纪优秀人才支持计划。2014年、2018年两次获北京市科学技术奖。主要研究方向:聚合物/钙钛矿太阳能电池材料与器件,量子点/钙钛矿电致发光材料与器件。在 *Nat. Commun.*, *Adv. Mater.*, *J. Am. Chem. Soc.*, *Nano Lett.* 等国际期刊上发表 SCI 收录论文 160 余篇,被引用 7 600 余次。作为项目负责人主持及完成自然科学基金 5 项,包括国际合作基金 1 项,面上基金 3 项,青年基金 1 项;参与完成科技部 863 项目和基金委重点项目各 1 项。