

文章编号: 1000-7032(2023)06-1013-10

基于维度调制的准二维蓝色钙钛矿发光二极管

张志清, 罗忠明, 朱明超, 蓝 茜, 邵志良, 叶方浩*, 李贵君*

(深圳大学 物理与光电工程学院, 广东 深圳 518060)

摘要: 金属卤化物钙钛矿(MHP)作为一种新兴的半导体材料,目前已在光电应用中表现出优异的性能。其中,基于MHP的发光二极管(PeLED)发展迅猛,红光和绿光器件的效率已达到商用水平。然而,蓝光PeLED的效率还远落后于红、绿光器件,这在很大程度上阻碍了PeLED在全彩显示领域中的应用。本文通过调节混合卤素阴离子的比例以及准二维钙钛矿组分来实现基于维度调制的准二维蓝色PeLED制备。首先,我们采用在CsPbBr₃:PEABr准二维钙钛矿中添加苯乙基氯化胺(PEACl)逐步替换苯乙基溴化胺(PEABr),实现了发光峰从502 nm到476 nm的可调制发射。然而,随着PEACl的增加,薄膜中的缺陷及 $n = 1$ 低维相逐渐增多,导致器件效率降低。我们将溴化胍(GABr)引入到CsPbBr₃:PEACl准二维钙钛矿中, $n = 1$ 低维相得到了显著的抑制,这有利于激子能量的转移,最终蓝光范围内准二维PeLED性能得到了显著提升。本工作为实现高效蓝光PeLED提供了新的思路。

关键词: 钙钛矿发光二极管; 维度调制; 蓝光; PEACl掺杂; GABr掺杂

中图分类号: TN312.8

文献标识码: A

DOI: 10.37188/CJL.20230004

Quasi-two-dimensional Blue Perovskite Light-emitting Diodes Based on Phase Modulation

ZHANG Zhiqing, LUO Zhongming, ZHU Mingchao, LAN Xi, SHAO Zhiliang, YE Fanghao*, LI Guijun*

(College of Physics and Optoelectronic Engineering, Shenzhen University, Shenzhen 518060, China)

* Corresponding Authors, E-mail: yefanghao@szu.edu.cn; gliad@connect.ust.hk

Abstract: As a new semiconductor material, metal halide perovskite (MHP) has shown excellent performance in photoelectric applications. Among them, MHP based light emitting diodes (PeLEDs) have developed rapidly, and the efficiency of red and green light devices has reached the commercial level. However, the efficiency of blue PeLED still lags far behind the counterparts, which largely hinders the application of PeLED in the field of full color display. In this paper, the blue-color quasi two-dimensional PeLED based on dimensional modulation is prepared by adjusting the proportion of mixed halogen anions and the composition of quasi two-dimensional perovskite. Firstly, we used the addition of phenylethylamine chloride (PEACl) to CsPbBr₃:PEABr quasi two-dimensional perovskite to gradually replace phenylethylamine bromide (PEABr), and realized the modulated emission peak from 502 nm to 476 nm. However, with the increase of PEACl, the defects and $n = 1$ low-dimensional phase in thin films gradually increase, leading to a decrease of device efficiency. We introduced guanidine bromide (GABr) into CsPbBr₃:PEACl blue quasi-two-dimensional perovskite, and the $n = 1$ low-dimensional phase was significantly inhibited, which was conducive to exciton energy transfer, and finally the performance of quasi-two-dimensional PeLED was significantly improved in the range of blue light. This work provides a new approach for realizing efficient blue PeLED.

Key words: perovskite light-emitting diode; phase modulation; blue emission; PEACl doping; GABr doping

收稿日期: 2023-01-10; 修订日期: 2023-02-03

基金项目: 深圳市科技计划(SGDx20201103095607022, JCYJ20210324095003011)

Supported by The Science and Technology Program of Shenzhen(SGDx20201103095607022, JCYJ20210324095003011)

1 引 言

近年来,在AR(增强现实)/VR(虚拟现实)显示、柔性可折叠的异形屏、半透明显示以及大尺寸显示等旺盛需求的驱动下,新型发光二极管(LED)技术进入了蓬勃发展时期。这里包括有机LED(OLED)、量子点LED(QLED)、钙钛矿LED(PeLED)以及Micro-LED^[1-3]。其中,基于金属卤化物钙钛矿(MHP)的PeLED器件受到了科研工作者极大的关注。最主要的原因是MHP具有极窄的发射光谱半峰宽,这意味着它能够在可见光波段显示出更丰富、饱和度更高的色彩^[4]。此外,MHP具有制备成本低、发光颜色易调节以及载流子迁移率高等优点,因此基于该材料的PeLED器件展现出了前所未有的优势^[5-9]。目前,绿光和红光PeLED的外量子效率(EQE)均达到了24%以上^[10-11],而蓝光器件为18%^[12],尤其是在显示应用中所必须的纯蓝光波段(460~470 nm),最高效率仅为10%^[12]。因此,蓝光PeLED亟待进一步的研究和改进来加快提升其性能。

MHP材料的一个优点是在可见光范围内可以通过简单地改变卤素阴离子的组成来连续调节发射光谱^[13]。对于蓝光而言,将Cl混合到基于纯Br的钙钛矿中可以拓宽带隙,因而可通过调节Cl/Br钙钛矿中Cl的含量来实现绿光到蓝光的调节^[14]。然而,在混合Cl/Br的PeLED中,尤其是Cl掺入量大的情况下,卤素很容易发生相分离,导致发射光谱不稳定^[15]。在外加偏压的情况下,“卤素偏析”现象不仅会导致器件的颜色纯度下降,还会引入更多的缺陷位点,这将对PeLED的效率和稳定性产生不利影响^[16-20]。采用量子限域效应来拓宽带隙被认为是不错的选择^[21]。其中,准二维MHP具有多量子阱结构,能让能量自发地从宽带隙量子阱快速地往窄带隙量子阱转移,显著提升激子结合能,从而极大地增强MHP室温下的发光性能,被认为是提升蓝光PeLED性能的有效方案^[22]。通过插入大的有机阳离子作为间隔层,可以在准二维钙钛矿中得到不同数量(n)的金属卤化物八面体层的相。 n 值较小的相具有较大的带隙。因此,可以通过降低钙钛矿的 n 值来制备蓝光PeLED。要形成小 n 值的相,通常需要添加大量的有机阳离子,这会造成两方面的问题。一个是有机阳离子本身的导电性较差的,大量的有

机阳离子会使得薄膜导电性变得很差,电荷难以注入^[23]。另一个是更容易形成 $n=1$ 的相,从而导致薄膜中存在严重的电子-声子耦合,这种非辐射复合过程会极大地限制准二维器件效率的提升^[24]。在钙钛矿光伏领域,有机阳离子可以有效钝化钙钛矿表面和晶界缺陷,形成稳定钙钛矿的晶体结构,从而提高器件的光伏性能^[25-26]。在钙钛矿量子点领域,有报道在量子点合成过程中引入溴化胍(GABr),实现了光电性能提高和较好的环境稳定性^[27-28]。

考虑到混合卤素比例和有机阳离子掺入量的问题,这里,我们首先在CsPbBr₃:PEABr准二维钙钛矿中添加苯乙基氯化胺(PEACl)逐步替换苯乙基溴化胺(PEABr),在调节Cl/Br比例的同时实现准二维体系钙钛矿的调制,从而实现了发射波长从502 nm到476 nm的调控。然而,薄膜中 $n=1$ 低维相随着PEACl含量的增加而增多,导致器件效率降低。因此,我们将GABr引入到前驱液中,结果显示GABr的引入有效地抑制了 $n=1$ 低维相的形成,减少了非辐射复合路径,实现了准二维蓝色PeLED性能的显著提升。最终,我们实现了基于维度调制的准二维蓝色钙钛矿发光二极管制备。本工作为实现高效蓝光PeLED提供了新的思路。

2 实 验

2.1 实验材料

1,3,5-三(1-苯基-1H-苯并咪唑-2-基)苯(TP-Bi, 99%)、二甲亚砜(DMSO, 无水, 99.9%)、乙醇胺(ETA, 99.5%)和氟化锂(LiF, 99.99%)购自上海Aladdin生化科技股份有限公司。溴化铯(CsBr, 99.0%)、溴化铅(PbBr₂, 99.0%)、苯乙基溴化胺(PEABr)、苯乙基氯化胺(PEACl)、溴化胍(GABr)和PEDOT:PSS 4083购自西安p-OLED光电科技有限公司。所有材料均未经其他处理直接使用。

2.2 钙钛矿溶液制备

准二维CsPbBr₃:PEA(Br/Cl)钙钛矿前驱体溶液由0.2 mol/L CsBr、0.2 mol/L PbBr₂和0.2 mol/L PEACl:PEABr=0%, 25%, 50%, 75%, 100%混合溶解于DMSO中配制而成。基于GABr添加的准二维CsPbBr₃:PEACl:GABr钙钛矿前驱体溶液由0.2 mol/L CsBr、0.2 mol/L PbBr₂、0.2 mol/L PEACl

和不同添加比例的 GABr(0,4,8,12,16 mg/mL)混合溶解于 DMSO 中配制而成。此外,所有前驱体溶液在使用前置于加热板上 45 °C 加热 30 min。钙钛矿前驱体溶液的制备过程全程在 N₂ 手套箱中完成。

2.3 PeLED 器件制备

分别使用去离子水(Deionized water)、异丙醇(IPA)和丙酮(Acetone)依次超声清洗 ITO 玻璃基底,清洗干净后放入烘烤箱中 90 °C 烘干。在旋涂空穴层材料之前,将 ITO 玻璃基底置于紫外臭氧清洗机清洗 30 min。空穴层由 PEDOT:PSS 4083 溶液(含 0.4% ETA)以 4 000 r/min 的速度旋涂并置于热板 150 °C 退火 20 min 制备而成,随后将基底转移到 N₂ 手套箱中。钙钛矿发光层由钙钛矿前驱体溶液在空穴层薄膜上以 5 000 r/min 的速度旋涂并置于热板 90 °C 退火 12 min 制备而成。最后,使用蒸镀仪依次蒸镀电子层 TPBi(48.5 nm)、电子注入层 LiF(1 nm)和阴极 Al(120 nm)。

2.4 PeLED 器件表征

通过 UV-VIS-NIR 分光光度计(Shimadzu, Sol-

idSpec-3700)获得钙钛矿薄膜的紫外-可见吸收光谱。钙钛矿薄膜的光致发光量子产率(PLQY)以及 PeLED 的电流-亮度-电压(*I-L-V*)特性曲线均由电致发光 EL 测试系统(Enlitech, LQ-100)测量。

3 结果与讨论

3.1 基于混合卤素的准二维钙钛矿光电性能表征

卤化物钙钛矿(CsPbX₃)是一种广泛使用的全无机钙钛矿,其发光颜色可通过混合卤素调节。通过将卤化铯和卤化铅混合于前驱体溶液中,制备三维钙钛矿薄膜,同时保持其总含量,通过调节各卤素的量比,从而控制其发光颜色。将 PEABr 引入 CsPbX₃ 钙钛矿中是制备准二维钙钛矿薄膜的有效策略之一。到目前为止,准二维钙钛矿中不同 *n* 值的量子阱之间有效电荷转移使得基于 PEA 的准二维钙钛矿表现出一个单一的发射峰^[29]。然而,仅使用 PEABr 添加的准二维钙钛矿不能很好地实现蓝光发射。因此,为了实现蓝光发射,作者通过添加 PEACl 逐步替换 CsPbBr₃:PEABr 钙钛矿体系中的 PEABr 进行实验探究。

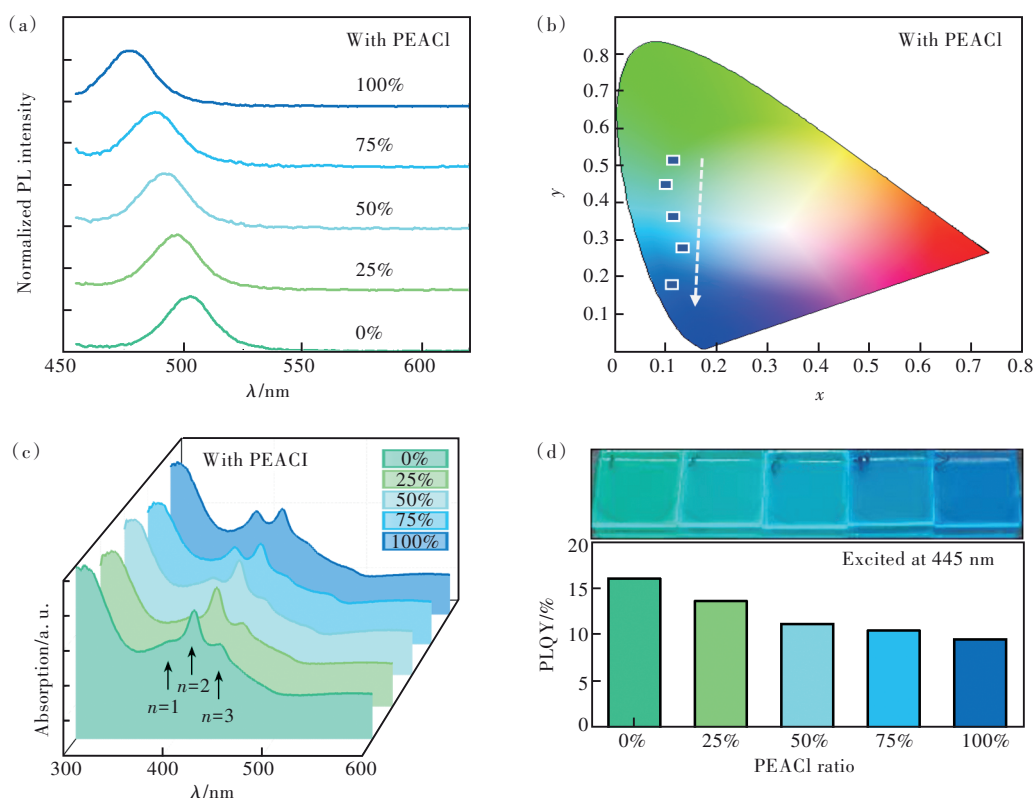


图1 不同PEACl替换比例条件下的钙钛矿薄膜。(a)PL光谱;(b)PL光谱对应的CIE坐标;(c)紫外-吸收光谱;(d)PLQY数据。

Fig.1 Perovskite films at different PEACl replacement ratios. (a)PL spectra. (b)The corresponding CIE coordinate. (c)UV-absorption spectra. (d)PLQY data.

为了探究钙钛矿薄膜的光学性质,作者基于 $\text{CsPbBr}_3:\text{PEABr}$ (0.2 mol/L:0.2 mol/L) 钙钛矿体系,对不同 PEACl 替换比例(PEACl 与 PEABr 的量比)的钙钛矿薄膜进行了紫外吸收光谱和光致发光测试。如图 1(a)所示,随着 PEACl 比例的增加,发光光谱逐渐蓝移,PL 发射峰分别位于 503 nm (0%)、498 nm (25%)、492 nm (50%)、488 nm (75%) 和 477 nm (100%),并且均具有较窄的发射光谱半峰宽(FWHM)(~ 24 nm),PL 光谱由高 n 相和 3D 相决定。窄的发射半峰宽表明钙钛矿结构高度有序并具有低缺陷密度。相应的 CIE 坐标如图 1(b)所示。图 1(c)为紫外吸收光谱,在 ~ 393 , ~ 419 , ~ 446 nm 处分别对应于 n 值为 1, 2, 3 的激子吸收峰。从图中可以看出薄膜中 $n \geq 2$ 相的激子吸

收随着 PEACl 比例的增加而逐渐减少, $n = 1$ 的特征吸收峰则逐渐凸显,表明 $n = 1$ 低维相的组分随着 PEACl 的引入而增加。然而, $n = 1$ 相已被证明是由非辐射复合所主导的,这不利于激子的转移和利用。因此,为了提高效率,必须在准二维钙钛矿中抑制 $n = 1$ 相的形成,这一点从 PLQY 数据得以验证。如图 1(d)所示,薄膜 PLQY 随着 PEACl 比例的增加而减小,这与 $n=1$ 相比比例增加和过多的 Cl 有关。

表 1 是不同 PEACl 替换比例条件下制备的 PeLED 的电致发光性能参数。PeLED 器件结构如图 2(a)所示(p-i-n 结构:ITO/PEDOT:PSS/CsPbBr₃:PEA(Br/Cl)/TPBi/LiF/Al)。器件电致发光(EL)光谱如图 2(b)所示,混合卤素实现准二维蓝

表 1 $\text{CsPbBr}_3:\text{PEA}(\text{Br/Cl})$ PeLED 器件电致发光参数

Tab. 1 Electroluminescence parameters of $\text{CsPbBr}_3:\text{PEA}(\text{Br/Cl})$ PeLED device

PEACl/%	V_{on}/V	$\text{EQE}_{\text{Max}}/\%$	$\text{CE}_{\text{Max}}/(\text{cd}\cdot\text{A}^{-1})$	$\text{PE}_{\text{Max}}/(\text{lm}\cdot\text{W}^{-1})$	$L_{\text{Max}}/(\text{cd}\cdot\text{m}^{-2})$	EL peak/nm	FWHM/nm
0	3.1	4.1	8.7	6.9	2 884	502	25
25	3.1	3.6	6.1	4.9	1 590	496	27
50	3.1	2.9	4.2	3.3	1 367	492	27
75	3.1	3.1	3.8	2.9	1 235	488	26
100	3.1	2.6	2.2	1.7	409	476	25

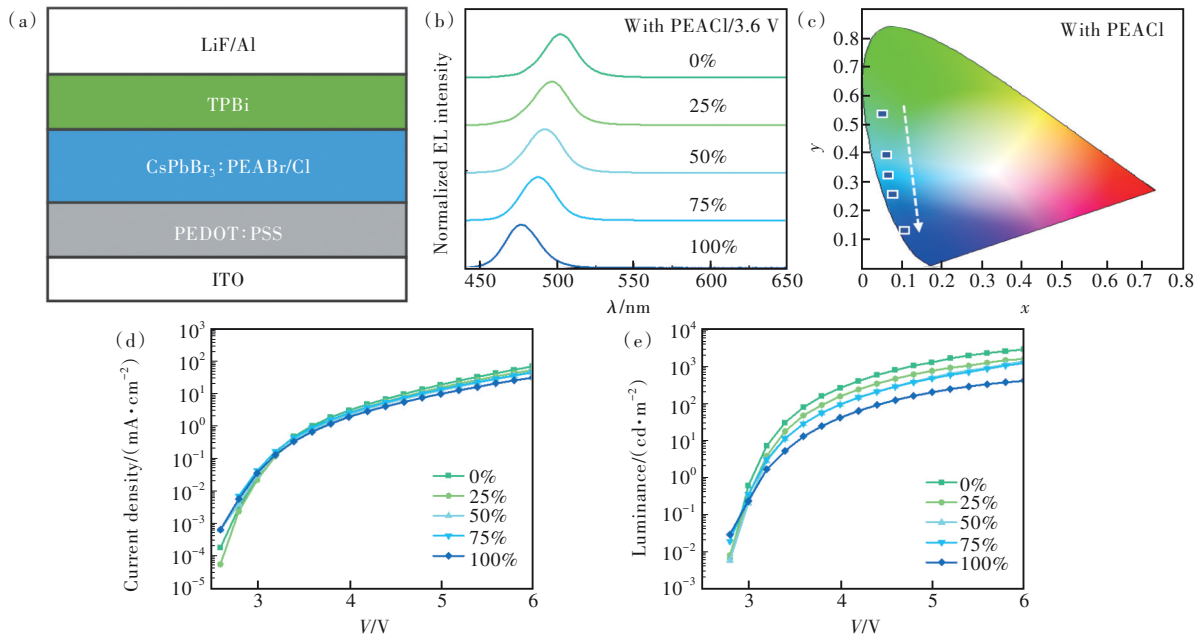


图 2 不同 PEACl 替换比例条件下制备的 PeLED 电致发光性能。(a)PeLED 器件结构示意图(结构:ITO/PEDOT:PSS/ $\text{CsPbBr}_3:\text{PEA}/\text{TPBi}/\text{LiF}/\text{Al}$);(b)EL 光谱;(c)CIE 图;(d)电流密度-电压曲线;(e)亮度-电压曲线。

Fig. 2 The EL performance of PeLED prepared under different PEACl substitution ratio. (a)Device structure diagram(structure: ITO/PEDOT:SS/ $\text{CsPbBr}_3:\text{PEA}/\text{TPBi}/\text{LiF}/\text{Al}$). (b)EL spectra. (c)CIE diagram. (d)Current density-voltage curves. (e) Luminance-voltage curves.

光发射策略效果得以体现。器件EL光谱与钙钛矿薄膜PL光谱趋势一致,随着PEACl比例的增加PeLED有效实现了准二维绿光-蓝光PeLED的可调发射,EL发射峰分别位于502 nm(0%)、496 nm(25%)、492 nm(50%)、488 nm(75%)和476 nm(100%),并且均拥有较窄的FWHM,相应的CIE坐标如图2(c)所示。电流注入和亮度与PEACl比例的关系如图2(d)、(e)所示。PEACl比例为0%的器件电流注入最大,亮度最高(2884 cd/m²)。随着PEACl比例的增加,电流注入和亮度曲线呈现相同的下降趋势。

随着PEACl比例的增加,光谱逐渐发生蓝移,

薄膜中的缺陷也随之增多。这在一定程度上阻碍了电荷传输和复合,导致器件电流注入和亮度降低,并且造成器件性能下降。这一点在器件发光效率数据(图3)中得以体现。器件在PEACl比例为0%时效率最高(电流效率CE_{Max}为8.7 cd/A、功率效率PE_{Max}为6.9 lm/W、外量子效率EQE_{Max}为4.1%),随着PEACl比例的增加效率逐步下降,PEACl比例为100%时效率最低(电流效率CE_{Max}为2.2 cd/A、功率效率PE_{Max}为1.7 lm/W、外量子效率EQE_{Max}为2.6%)。从上述结果中我们发现,PEACl的引入会在一定程度上影响发光效率,但是在发光颜色方面能够实现绿光-蓝光的颜色调控。

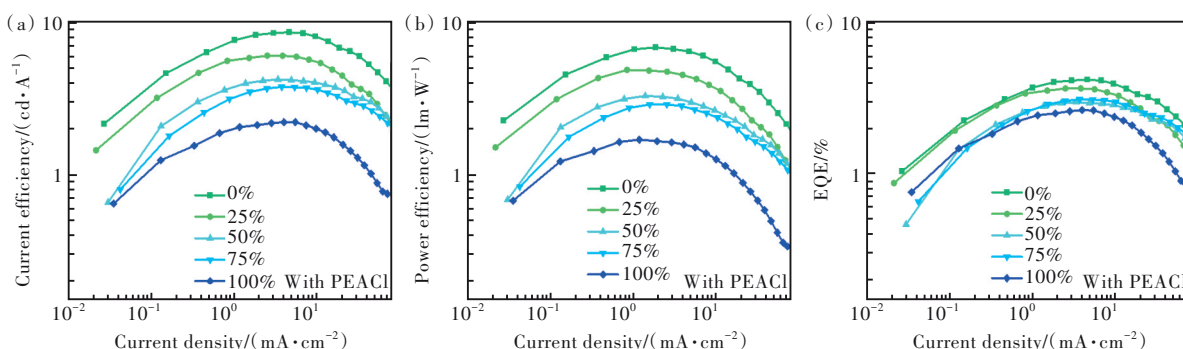


图3 不同PEACl替换比例条件下制备的PeLED的电致发光效率。(a)电流效率(CE)-电流密度曲线;(b)功率效率(PE)-电流密度曲线;(c)外量子效率(EQE)-电流密度曲线。

Fig.3 EL efficiency of PeLED prepared with different PEACl replacement ratios. (a) Current efficiency (CE)-current density curves. (b) Power efficiency (PE)-current density curves. (c) External quantum efficiency (EQE)-current density curves.

3.2 基于溴化胍添加的准二维钙钛矿光电性能表征

在实验过程中作者发现了准二维钙钛矿中存在的强电子-声子耦合以及非辐射复合对准二维PeLED电致发光性能的影响。有机胍离子(GA⁺)含基团(-NH₂)能与钙钛矿晶格上的卤化物阴离子(X)形成N-H...X氢键^[27]。在有效抑制非辐射复合的同时,GA⁺也可作为二维层状钙钛矿的“间隔层”,大尺寸有机阳离子的引入还可能带来缺陷钝化以及离子迁移的抑制效果,进一步提升器件性能^[22,30]。因此,为了在提高电致发光性能的同时实现准二维蓝光发射,作者将GABr添加于上述PEACl 100%添加条件下CsPbBr₃:PEACl准二维蓝光钙钛矿中,尝试去调制钙钛矿相分布,使非辐射复合得到了有效抑制,最终实现准二维蓝光PeLED性能的提升。

为了评估GABr添加对钙钛矿薄膜光学性能方面的影响,作者对钙钛矿薄膜进行了紫外可见吸收光谱和光致发光(PL)测试。图4(a)为添加

不同比例的GABr后钙钛矿薄膜的吸收光谱,从结果可以看出GABr添加后在~393,~419,~446 nm处具有分别对应于n值为1,2,3的激子吸收峰,表明GABr的添加没有破坏原来的准二维结构,依旧展现出典型的准二维钙钛矿的吸收特征。随着GABr的加入,n=1相激子吸收峰强度明显降低,而n=3相的激子吸收峰强度有所增强,说明准二维钙钛矿中n=1相得到了有效的抑制。这不仅将带来非辐射复合的抑制效果,更有利于激子的转移,为器件效率的提高提供了可靠的基础^[31]。薄膜的PLQY变化如图4(b)所示,随着GABr添加比例的增加,PLQY逐步增加,在GABr为16 mg/mL时PLQY达到最高。如图4(c)所示,PL发射峰分别位于480(0 mg/mL),483(4 mg/mL),488(8 mg/mL),491(12 mg/mL),493(16 mg/mL) nm,并且均拥有较窄的FWHM(~24 nm),相应的CIE如图4(d)所示。可以看出,由于Br比例的逐步增加,与初始钙钛矿薄膜相比发射峰逐渐红移,但是依旧在蓝光范围之内。为此,作者分析

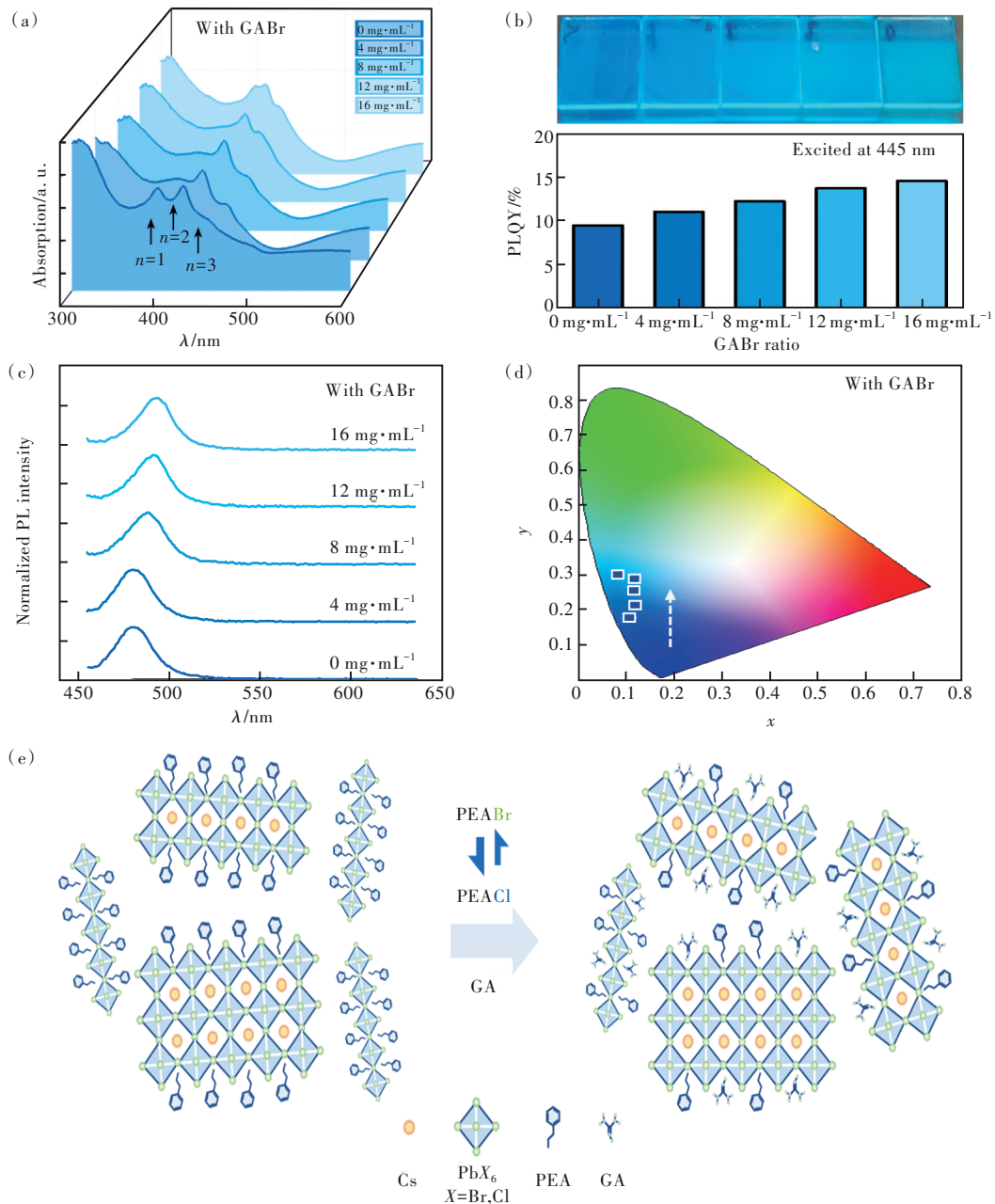


图4 不同 GABr 添加比例条件下的钙钛矿薄膜。(a)紫外-可见吸收光谱;(b)PLQY 数据;(c)PL 光谱;(d)CIE 图;(e) GABr 添加作用示意图。

Fig.4 Perovskite films with different GABr ratios. (a)UV-visible absorption spectra. (b)PLQY data. (c)PL spectra. (d)CIE diagram. (e)Schematic diagram of the role of GABr addition.

引入 GABr 的作用如图 4(e) 所示, 当前驱液中只存在 PEA 阳离子时, 由于大量的大体积的有机阳离子之间存在强的范德华相互作用, 使得钙钛矿前驱体快速结晶而极易形成 $n=1$ 的低维相。当引入 GABr 后, 小体积的 GA 阳离子部分取代 PEA 阳离子, 与 PbX_6 八面体相互作用, 减弱了 PEA 阳离子之间的相互作用, 从而延缓了 $n=1$ 相的形成^[32]。

表 2 是不同 GABr 添加比例条件下制备的 PeLED 的电致发光性能参数。如图 5(a) 所示, 器件

依旧采用 p-i-n 结构: ITO/PEDOT: PSS/CsPbBr₃: PEACl:GABr/TPBi/LiF/Al。器件 EL 光谱如图 5(b) 所示, 准二维蓝光 PeLED EL 光谱与钙钛矿薄膜 PL 光谱趋势一致, EL 发射峰分别位于 476(0 mg/mL), 480(4 mg/mL), 488(8 mg/mL), 492(12 mg/mL), 493(16 mg/mL) nm, 并且均具有较窄的 FWHM, 实现了蓝光范围内准二维 PeLED 的可调发射, 相应的 CIE 如图 5(c) 所示。GABr 的添加得发光光谱红移以及薄膜中缺陷减少, 在一定程度上改善了电荷传输和

表 2 CsPbBr₃:PEACl:GABr PeLED 器件电致发光参数

Tab. 2 Electroluminescence parameters of CsPbBr₃:PEACl:GABr PeLED device

GABr/(mg·mL ⁻¹)	V _{on} /V	EQE _{Max} /%	CE _{Max} /(cd·A ⁻¹)	PE _{Max} /(lm·W ⁻¹)	L _{Max} /(cd·m ⁻²)	EL peak/nm	FWHM/nm
0	3.1	2.6	2.2	1.7	409	476	25
4	3.1	3.1	2.9	2.2	664	480	29
8	2.9	4.9	6.1	5.2	1 577	488	31
12	2.9	7.6	10.3	9.0	1 839	492	29
16	2.9	8.6	11.9	11.0	2 990	493	27

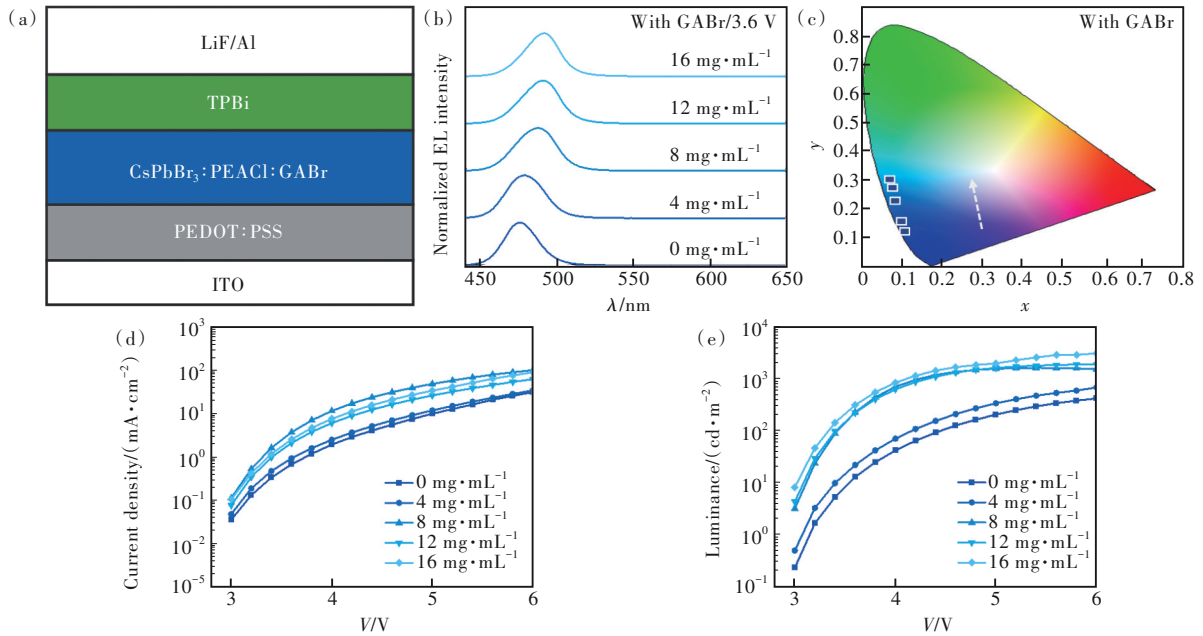


图 5 不同 GABr 添加比例条件下制备的 PeLED 的电致发光性能参数。(a)PeLED 器件结构示意图(结构:ITO/PEDOT:PSS/CsPbBr₃:PEACl:GABr/TPBi/LiF/Al);(b)EL 光谱;(c)CIE 图;(d)电流密度-电压曲线;(e)亮度-电流密度曲线。

Fig.5 Different GABr adding ratio under the condition of the preparation of PeLED electroluminescent performance parameters. (a)Device structure diagram(structure: ITO/PEDOT:PSS/CsPbBr₃:PEACl:GABr/TPBi/LiF/Al). (b)EL spectra. (c)CIE diagram. (d)Current density-voltage curves. (e)Luminance-voltage curves.

复合,从而使器件电流注入和亮度随着 GABr 添加比例的增加而增大(图 5(d)、(e))。

器件效率如图 6 所示,随着 GABr 添加比例的增加,器件效率随之增加,参考器件即无 GABr

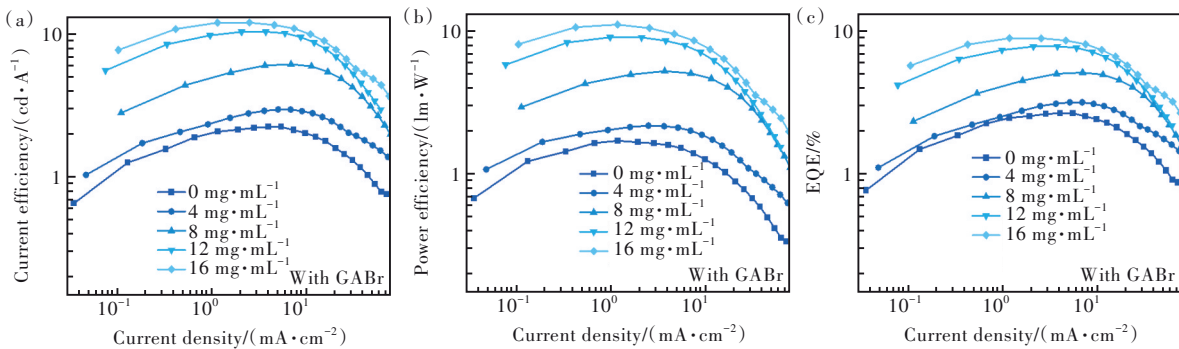


图 6 不同 GABr 添加比例条件下制备的 PeLED 的电致发光效率参数。(a)电流效率(CE)-电流密度曲线;(b)功率效率(PE)-电流密度曲线;(c)外量子效率(EQE)-电流密度曲线。

Fig.6 EL efficiency parameters of PeLED prepared with different GABr addition ratios. (a)Current efficiency(CE)-current density curves. (b)Power efficiency(PE)-current density curves. (c) External quantum efficiency(EQE)-current density curves.

添加时效率最低(电流效率 CE_{Max} 为 2.2 cd/A、功率效率 PE_{Max} 为 1.7 lm/W、外量子效率 EQE_{Max} 为 2.6%)。随着 GABr 比例的增加效率逐步上升, GABr 比例为 16 mg/mL 时效率最高,能够实现电流效率 CE_{Max} 为 11.9 cd/A、功率效率 PE_{Max} 为 11.0 lm/W 和外量子效率 EQE_{Max} 为 8.6% 的高性能准二维天蓝光 PeLED。对比纯 PEA 体系,发射峰位在 493 nm 附近时(50%PEACl),EQE 仅有 3% 左右。作者进一步对 50%PEACl 和 16 mg/mL GABr 样品进行了薄膜形貌和晶体结构的表征。如

图 7(a)、(b)所示,从扫描电子显微镜(SEM)中可以看出两个样品之间的形貌差别不大。从 X 射线电子衍射谱(XRD)(图 7(c))中可以看出两个样品的结晶特性上相差不大,峰位基本一致。作者对两个样品组装的器件进行了运行稳定性测试。结果如图 7(d)所示,50%PEACl 样品在初始亮度为 710 cd/m^2 时,器件亮度在 10 s 内就衰减了一半;而 16 mg/mL GABr 样品在初始亮度为 830 cd/m^2 的情况下,器件亮度在 28 s 左右才衰减至一半。

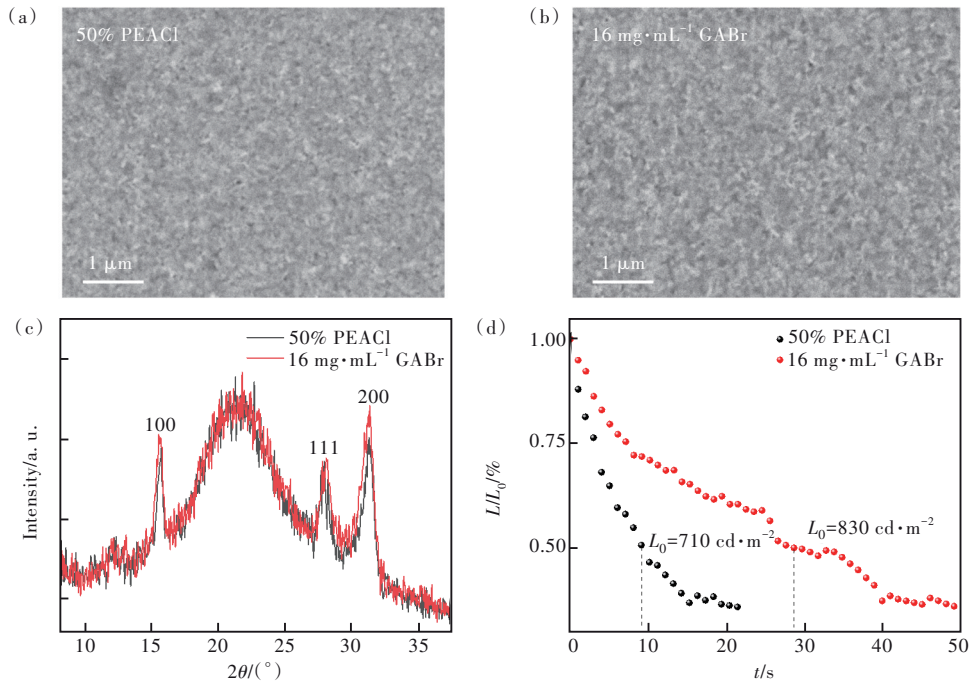


图 7 扫描电子显微镜。(a)50%PEACl 样品;(b)16 mg/mL GABr 样品;(c)X 射线衍射谱;(d)在恒定电流密度下(15 mA/cm²)器件的运行稳定性对比。

Fig.7 Scanning electron micrographs of the perovskite film. 50%PEACl(a) and 16 mg/mL(b) GABr sample. (c)X-ray diffraction spectra. (d)The comparison of the device operational stability under a constant current density of 15 mA/cm².

4 结 论

本文基于维度调制实现了蓝钙钛矿发光二极管制备。基于 CsPbBr₃:PEABr 准二维钙钛矿,添加 PEACl 逐步替换 PEABr,在调节混合卤素 Cl/Br 比例的同时对准二维体系钙钛矿 n 值分布进行调制,从而实现准二维绿光-蓝光钙钛矿薄膜以及 PeLED 发光颜色的调控。在此基础上将 GABr 引入到 CsPbBr₃:PEACl 准二维蓝光钙钛矿中,有效

减少 PEA 体系 $n = 1$ 低维相带来的负面影响,使非辐射复合得到有效抑制的同时实现准二维钙钛矿薄膜以及 PeLED 蓝光范围内的发射性能有效提升,为准二维蓝光钙钛矿提供了新的思路与解决方案。

本文专家审稿意见及作者回复内容的下载地址:
<http://cjl.lightpublishing.cn/thesisDetails#10.37188/CJL.20230004>.

参 考 文 献:

- [1] WON Y H, CHO O, KIM T, *et al.* Highly efficient and stable InP/ZnSe/ZnS quantum dot light-emitting diodes [J].

- Nature*, 2019, 575(7784): 634-638.
- [2] HUANG Y G, HSIANG E L, DENG M Y, *et al.* Mini-LED, Micro-LED and OLED displays: present status and future perspectives [J]. *Light: Sci. Appl.*, 2020, 9(1): 105-1-16.
- [3] HAN T H, JANG K Y, DONG Y T, *et al.* A roadmap for the commercialization of perovskite light emitters [J]. *Nat. Rev. Mater.*, 2022, 7(10): 757-777.
- [4] WU X G, JI H L, YAN X L, *et al.* Industry outlook of perovskite quantum dots for display applications [J]. *Nat. Nanotechnol.*, 2022, 17(8): 813-816.
- [5] LIU X K, XU W D, BAI S, *et al.* Metal halide perovskites for light-emitting diodes [J]. *Nat. Mater.*, 2021, 20(1): 10-21.
- [6] 皮慧慧, 李国辉, 周博林, 等. 高效率钙钛矿量子点发光二极管研究进展 [J]. *发光学报*, 2021, 42(5): 650-667.
PI H H, LI G H, ZHOU B L, *et al.* Progress of high-efficiency perovskite quantum dot light-emitting diodes [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2021, 42(5): 650-667. (in Chinese)
- [7] 许玉帅, 王海龙, 陈良, 等. 蓝光钙钛矿材料及其电致发光器件 [J]. *液晶与显示*, 2021, 36(1): 113-122.
XU Y S, WANG H L, CHEN L, *et al.* Blue perovskite materials for light-emitting diodes [J]. *Chin. J. Liq. Cryst. Disp.*, 2021, 36(1): 113-122. (in Chinese)
- [8] 李今朝, 曹焕奇, 张超, 等. 气相辅助刮刀涂布法制备钙钛矿薄膜 [J]. *中国光学*, 2019, 12(5): 1028-1039.
LI J Z, CAO H Q, ZHANG C, *et al.* Vapor assisted doctor blading process to fabricate perovskite thin films [J]. *Chin. Opt.*, 2019, 12(5): 1028-1039. (in Chinese)
- [9] 陈捷达, 李东栋, 朱绪飞, 等. 柔性钙钛矿电池的机械稳定性提升策略 [J]. *光学精密工程*, 2022, 30(19): 2332-2352.
CHEN J D, LI D D, ZHU X F, *et al.* Strategy of improving mechanical stability of flexible perovskite solar cells [J]. *Opt. Precision Eng.*, 2022, 30(19): 2332-2352. (in Chinese)
- [10] KIM J S, HEO J M, PARK G S, *et al.* Ultra-bright, efficient and stable perovskite light-emitting diodes [J]. *Nature*, 2022, 611(7937): 688-694.
- [11] WANG Y K, SINGH K, LI J Y, *et al.* *In situ* inorganic ligand replenishment enables bandgap stability in mixed-halide perovskite quantum dot solids [J]. *Adv. Mater.*, 2022, 34(21): 2200854-1-6.
- [12] JIANG Y Z, SUN C J, XU J, *et al.* Synthesis-on-substrate of quantum dot solids [J]. *Nature*, 2022, 612(7941): 679-684.
- [13] AKKERMAN Q A, D'INNOCENZO V, ACCORNERO S, *et al.* Tuning the optical properties of cesium lead halide perovskite nanocrystals by anion exchange reactions [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2015, 137(32): 10276-10281.
- [14] SCHARF E, KRIEG F, ELIMELECH O, *et al.* Ligands mediate anion exchange between colloidal lead-halide perovskite nanocrystals [J]. *Nano Lett.*, 2022, 22(11): 4340-4346.
- [15] YE F H, YAN H B, LIU S Y, *et al.* Interface engineering with quaternary ammonium-based ionic liquids toward efficient blue perovskite light-emitting diodes [J]. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2022, 14(44): 50393-50400.
- [16] JACOBS D A, WOLFF C M, CHIN X Y, *et al.* Lateral ion migration accelerates degradation in halide perovskite devices [J]. *Energy Environ. Sci.*, 2022, 15(12): 5324-5339.
- [17] YAN X, FAN W Q, CHENG F Y, *et al.* Ion migration in hybrid perovskites: classification, identification, and manipulation [J]. *Nano Today*, 2022, 44: 101503.
- [18] LIU Y T, IEVLEV A V, BORODINOV N, *et al.* Direct observation of photoinduced ion migration in lead halide perovskites [J]. *Adv. Funct. Mater.*, 2021, 31(8): 2008777-1-8.
- [19] SAKHATSKYI K, JOHN R A, GUERRERO A, *et al.* Assessing the drawbacks and benefits of ion migration in lead halide perovskites [J]. *ACS Energy Lett.*, 2022, 7(10): 3401-3414.
- [20] XU Z J, KERNER R A, BERRY J J, *et al.* Iodine electrochemistry dictates voltage-induced halide segregation thresholds in mixed-halide perovskite devices [J]. *Adv. Funct. Mater.*, 2022, 32(33): 2203432-1-10.
- [21] LIU B X, LI J Z, WANG G, *et al.* Lattice strain modulation toward efficient blue perovskite light-emitting diodes [J]. *Sci. Adv.*, 2022, 8(38): eabq0138-1-8.
- [22] ZHOU Y H, WANG C Y, YUAN S, *et al.* Stabilized low-dimensional species for deep-blue perovskite light-emitting diodes with EQE approaching 3.4% [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2022, 144(40): 18470-18478.

- [23] LUO Z M, LIU B X, ZHENG T, *et al.* High-efficiency sky-blue perovskite light-emitting diodes *via* the trade-off between the electron-phonon coupling loss and defect passivation [J]. *ACS Photonics*, 2022, 9(7): 2422-2430.
- [24] REN Z W, LI L, YU J H, *et al.* Simultaneous low-order phase suppression and defect passivation for efficient and stable blue light-emitting diodes [J]. *ACS Energy Lett.*, 2020, 5(8): 2569-2579.
- [25] XI J C, WU Y Y, CHEN W J, *et al.* Cross-linkable molecule in spatial dimension boosting water-stable and high-efficiency perovskite solar cells [J]. *Nano Energy*, 2022, 93: 106846.
- [26] ZHANG F, ZHU K. Additive engineering for efficient and stable perovskite solar cells [J]. *Adv. Energy Mater.*, 2020, 10(13): 1902579-1-26.
- [27] ZHANG F J, SONG J Z, CAI B, *et al.* Stabilizing electroluminescence color of blue perovskite LEDs *via* amine group doping [J]. *Sci. Bull.*, 2021, 66(21): 2189-2198.
- [28] KIM Y H, KIM S, KAKEKHANI A, *et al.* Comprehensive defect suppression in perovskite nanocrystals for high-efficiency light-emitting diodes [J]. *Nat. Photon.*, 2021, 15(2): 148-155.
- [29] SUN C J, JIANG Y Z, CUI M H, *et al.* High-performance large-area quasi-2D perovskite light-emitting diodes [J]. *Nat. Commun.*, 2021, 12(1): 2207-1-11.
- [30] ZHANG F J, CAI B, SONG J Z, *et al.* Efficient blue perovskite light-emitting diodes boosted by 2D/3D energy cascade channels [J]. *Adv. Funct. Mater.*, 2020, 30(27): 2001732-1-11.
- [31] KONG L M, ZHANG X Y, LI Y G, *et al.* Smoothing the energy transfer pathway in quasi-2D perovskite films using methanesulfonate leads to highly efficient light-emitting devices [J]. *Nat. Commun.*, 2021, 12(1): 1246-1-8.
- [32] 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.



张志清(1994-),男,山西阳泉人,硕士研究生,2017年于山西大同大学获得学士学位,主要从事发光材料与器件方面的研究。

E-mail: 2110456026@email.szu.edu.cn



李贵君(1984-),男,贵州兴义人,博士,副教授,2016年于中国香港科技大学获得博士学位,主要从事新型显示技术和高效光伏电池技术方向的研究。

E-mail: gliad@connect.ust.hk



叶方浩(1991-),男,湖北武汉人,博士,2020年于武汉理工大学获得博士学位,主要从事发光材料与器件方面的研究。

E-mail: yefanghao@szu.edu.cn