

文章编号: 1000-7032(2024)08-1343-11

基于多功能苯乙基溴化铵修饰层的喷墨打印 钙钛矿量子点发光二极管

陈逸群, 林立华, 胡海龙, 李福山*

(福州大学 物理与信息工程学院, 福建 福州 350106)

摘要: 钙钛矿量子点(PQD)的喷墨打印技术在全彩显示应用中具有巨大潜力,但一些关键问题仍然影响其发光效率,例如不平衡的载流子注入、低质量的钙钛矿薄膜以及PQD自身的非辐射复合通道等。为解决这些问题,我们引入了界面修饰层苯乙基溴化铵(PEABr)以平衡器件的载流子传输。PEABr与钙钛矿二元溶剂(甲苯、萘)具有相似的结构,可改善PQD的印刷特性和成膜能力,并有效钝化PQD膜的Br⁻空位和界面缺陷。基于这一策略,成功实现了在414 cd/m²亮度下,最大外量子效率(EQE)达到8.82%、电流效率(CE)达到29.15 cd/A的喷墨打印钙钛矿量子点发光二极管(PeLED),为喷墨打印技术在未来显示领域中的应用提供了有益的思路。

关键词: 钙钛矿量子点; 喷墨打印; 电致发光器件; 界面修饰

中图分类号: TN312.8 文献标识码: A DOI: 10.37188/CJL.20240127

Inkjet Printed Perovskite Quantum Dot Light-emitting Diodes Based on Multifunctional Phenethylammonium Bromide Modification Layer

CHEN Yiqun, LIN Lihua, HU Hailong, LI Fushan*

(College of Physics and Information Engineering, Fuzhou University, Fuzhou 350106, China)

* Corresponding Author, E-mail: fsli@fzu.edu.cn

Abstract: Inkjet printing technology of perovskite quantum dots (PQD) hold great potential in full-color display applications, but several key issues still affect their efficiency, such as unbalanced charge carrier injection, low-quality perovskite films, and non-radiative recombination pathways of PQDs themselves. To address these issues, we introduce an interface improvement layer of Phenethylammonium bromide (PEABr) to balance the charge carrier transport in devices. PEABr has a similar structure to the binary solvent of perovskite (toluene, naphthalene), which can improve the printing characteristics and film-forming ability of PQDs and effectively passivate the Br⁻ vacancies and interface defects of PQD films. Based on this strategy, we successfully achieved inkjet-printed perovskite quantum dot light-emitting diodes (PeLEDs) with a maximum external quantum efficiency (EQE) of 8.82% and a current efficiency (CE) of 29.15 cd/A at a brightness of 414 cd/m², providing beneficial insights for inkjet printing technology in future display applications.

Key words: perovskite quantum dots; inkjet printing; light-emitting devices; interface modification

1 引 言

无机铯铅卤化物钙钛矿(CsPbX₃, X=Cl, Br, I)量子点凭借其卓越的光学和电子性能已成为显示

领域和新一代显示技术中备受关注的材料之一,如具有高色彩纯度、高缺陷容忍度、可广泛调节的发射波长以及接近100%的发光量子产率(PLQY)^[1-7]。与其他钙钛矿量子点相比,它表现出更为优异的

收稿日期: 2024-05-10; 修订日期: 2024-05-16

基金项目: 国家重点研究与发展计划(2022YFB3606500); 国家自然科学基金(62075043)

Supported by National Key Research and Development Program of China(2022YFB3606500); National Natural Science Foundation of China(62075043)

光、热和环境稳定性^[8-9]。由于这些优势, CsPbX₃量子点无需惰性气体保护, 可在室温下生产且易于控制, 使其能够用于商业化大规模生产^[10-12]。迄今为止, 红色和绿色无机钙钛矿量子点发光二极管 (PeLED) 的最大外量子效率 (EQE) 均已突破 20%^[13-15], 蓝色钙钛矿量子点发光二极管的 EQE 也超过了 10%^[16]。PeLED 展现了在照明和显示器领域应用的光明前景。

喷墨打印是一种非接触、高分辨率的新型图案化印刷技术^[17-23]。尽管已有一些针对喷墨打印钙钛矿的研究, 例如, 我们团队^[24]通过高沸点溶剂十二烷和低沸点溶剂正辛烷组成的混合溶剂制备可印刷的钙钛矿量子点墨水, 制备了 EQE 为 3.03% 的喷墨打印 PeLED; Li 等^[22]在原始空穴传输层上沉积了一层亲水性聚合物 PVP 作为表面活性剂, 抑制了钙钛矿前驱体溶液的晶体尺寸, 降低其表面张力, 并诱发溶剂形成马戈兰尼流从而抑制咖啡环的形成, 制备出了 EQE 为 9.0% 的喷墨打印 PeLED; Kang 等^[25]使用具有低表面能—CF₃ 端基的 1H, 1H, 2H, 2H-全氟十二烷基三甲氧基硅烷 (PFOS) 功能硅对衬底进行改性, 使衬底的表面润湿性相对较低, 获得了均匀厚的颜色转换膜。然而, 与采用旋涂法制造的器件相比, 喷墨打印的器件在电致发光 (EL) 性能和稳定性方面仍存在一定的差距^[26-28]。在以往的器件结构中, 通常采用有机聚合物 (如聚 (3, 4-亚乙基二氧噻吩): 聚 (苯乙烯磺酸盐 (PEDOT:PSS))) 作为空穴注入层^[29-32]。但是, PEDOT:PSS 具有较强的吸湿性和酸性, 严重腐蚀器件的电极^[33-35], 因此需要重新评估其作为空穴注入层 (HIL) 的合理性。而氧化镍 (NiO_x) 作为空穴注入层具有优异的物理和化学稳定性、高载流子迁移率、适当的能级以及易于合成和低成本等特点^[36-37], 已经受到一些研究者的广泛关注且得到应用, 并取得了一系列的研究成果。因此, 本文采用氧化镍作为喷墨打印器件的空穴注入层。然而, 器件的结构、油墨的成分配方、微小像素的成膜控制以及量子点本身的质量仍存在一定问题^[18, 38-40]。因此, 开发新策略将喷墨打印技术应用于钙钛矿量子点具有重要学术意义。

本工作通过在空穴传输层与发光层之间引入苯乙基溴化铵 (PEABr) 夹层, 合理地调控了载流子的行为, 实现了空穴-电子注入的平衡。此外, PEABr 与二元钙钛矿量子点溶剂属于相同类型的

芳香化合物, 使得钙钛矿量子点在基板上具有良好的浸润性^[41], 形成了紧密且高质量的钙钛矿发射极层。最重要的是, 由界面提供的富含 Br⁻ 环境有效抑制了点空位和界面非辐射复合中心的形成。因此, 器件的外量子效率 (EQE) 和电流效率 (CE) 得到了近两倍的显著提高, 表现出 8.82% 的峰值 EQE 和 29.15 cd/A 的 CE。

2 实 验

2.1 化学材料

溴化铅 (PbBr₂, 99.99%)、碳酸铯 (Cs₂CO₃, 99.99%)、正辛酸 (OTAc, 99%)、乙酸甲脒 (FA (Ac), 99%)、二十二烷基二甲基溴化铵 (DDAB, 98%) 和四辛基溴化铵 (TOAB, 98%) 均购自阿拉丁公司。甲苯 (≥99.5%)、丙酮 (≥99.5%) 由中国医药化学试剂有限公司提供。氯苯 (≥99.5%)、乙醇 (≥99.9%) 和乙酸乙酯 (≥99.9%) 从 Sigma-Aldrich 购得。质量分数 2.5% 的氧化镍 (NiO_x) 纳米颗粒水分散液、PEABr (苯乙基溴化铵)、Poly-TPD (聚[双(4-苯基)(4-丁基苯基)胺]) 和 TPBi (1, 3, 5-Tris(1-苯基-1-苯并咪唑-2-基)苯) 均采购自西安聚合物光技术公司 (PLT)。

2.2 量子点合成与提纯

FA⁺ 掺杂的 CsPbBr₃ 量子点的合成和提纯过程如下: 首先, 将 0.5 mmol 的 Cs₂CO₃ 和 5 mL 的正辛基胺 (OTAc) 装入 10 mL 的小瓶中, 制备铯前驱体, 混合物在室温下搅拌至澄清。接着, 将 1 mmol 的 FA (Ac) 和 5 mL 的 OTAc 装入 10 mL 的小瓶中, 制备 FA 前驱体, 同样在室温下搅拌至澄清。接下来, 制备 PbBr₂ 前体溶液, 将 1 mmol 的 PbBr₂ 和 2 mmol 的三辛基铵溴化物 (TOAB) 溶解在 10 mL 的甲苯中, 混合物在室温下搅拌至澄清。

FA-CsPbBr₃ 量子点的合成: 首先将 0.15 mL 的 FA⁺ 前驱体混合物和 0.85 mL 的 Cs⁺ 前驱体混合均匀, 然后将 1 mL 的混合溶液迅速加入到 9 mL 的 PbBr₂ 甲苯溶液中, 使用磁力搅拌 5 min。随后, 加入 3 mL 的二十二烷基二甲基苄基氨基乙酸盐 (DDAB) 溶液 (浓度为 10 mg/mL 的甲苯溶液)。再经过 7 min, 以乙酸乙酯和甲苯的体积比为 2:1 的比例将溶剂加入到反应溶液中。离心后, 收集沉淀物, 并将其分散在 2 mL 甲苯中。接着, 再次离心, 单独收集沉淀物并分散在甲苯中。随后, 将 4 mL 的乙酸乙酯加入到甲苯分散液中, 再次离心后, 收集沉淀物, 重新分散在甲苯中。

2.3 PeQD-LED喷墨打印器件制备

制备的EL器件结构为ITO/NiO_x/Poly-TPD/PEABr/PQD/TPBi/LiF/Al。氧化铟锡(ITO)基片首先使用去离子水、丙酮和乙醇清洗20 min,接着对清洗好的基板在黄光环境下进行涂胶、前烘、曝光、显影冲洗、后烘的光刻工艺得到像素空槽,然后进行紫外线臭氧处理15 min。NiO_x纳米颗粒水溶液经过过滤后以3 000 r/min的速率旋转涂覆在清洗后的ITO衬底上形成空穴注入层,旋涂时间为60 s。随后在150 °C下进行20 min的退火处理。Poly-TPD(氯苯,浓度为8 mg/mL)和PEABr(乙醇,浓度为2 mg/mL)分别在4 000 r/min和5 000 r/min的速率下依次旋涂,旋涂时间分别为60 s和40 s。然后分别在150 °C和100 °C下进行20 min和5 min的退火处理,用于喷墨打印器件的制备。接下来,将基片放置在JetlabII打印机下,使用30 μm直径的喷嘴在每个像素空槽喷射3个墨滴,间隔为100 μm,设置横向距离参数为480 μm,喷射循环25次,纵向距离参数为160 μm,喷射循环75次,形成面积为2 cm×2 cm的像素发光阵列。然后,在1.3 kPa的真空环境下干燥10 min,随后在60 °C下进行10 min的退火。最后,在约2×10⁻⁴ Pa的高真空下,通过热蒸发系统沉积TPBi(40 nm)和LiF/Al电极(1 nm/100 nm)。

2.4 材料表征与器件测试

使用Hitachi F-4600荧光分光光度计收集PL光谱,而Shimadzu UV-3600紫外-可见光谱仪用于测量PQD的吸收光谱。具体地,我们通过将20 μL PQD油墨分散在2 mL己烷中来制备样品进行吸收和PL测量。TEM(Tecnai G2F20 S-TWIN)用于PQD的微观表征,并使用纳米软件测量PQD的直径。UV1200紫外线光电子能谱仪用于测试材料的能级。黏度、表面张力和溶液密度在Kinexus Lab+ Malvern Rheometer仪器、Kibron EZ Pi-Plus张力计和Anton-Paar DMA 35便携式密度计上记录。DLS粒子分布和Zeta电位在Malvern颗粒度仪(Zetasizer Nano, ZS90)上进行测试。接触角由光学接触角测角仪(model SL150)进行测量。我们使用Olympus BX51M型荧光显微镜获得光学显微镜图像,利用Nova Nano SEM 230场扫描电子显微镜(SEM)和Bruker Multimode 8原子力显微镜(AFM)来表征PQD膜的形态。PLQY使用Quantaaurus-QY绝对光致发光量子产率分光光

度计(C11347-11, Hamamatsu Photonics)确定。我们使用HORIBA Scientific荧光寿命测量系统通过时间分辨光致发光(TRPL)测量获得PQD和PEABr-PQD膜的衰变寿命。我们通过将PQD油墨滴到硅片上制备XRD样品,并使用PANalytical X'Pert PRO衍射仪测试获得XRD图案。Thermo Fisher Scientific Skarab-250 X射线光电子能谱(XPS)用于验证PQD样品的表面化学状态,这些样品是通过将PQD油墨旋涂到硅衬底上制备的。EL光谱、J-V-L特性、EQE和CIE坐标通过Keithley 2400(应用直流偏置)和Keithley6485(测量电性能)获得。使用Polaronix M6000老化寿命测试仪进行寿命测量。相关器件在测试之前使用玻璃和紫外线固化环氧树脂进行封装。

3 结果与讨论

3.1 钙钛矿量子点的能带修正

图1(a)显示了传统NiO_x基PeLED的结构(ITO/NiO_x/Poly-TPD/PQD/1,3,5-三(1-苯基-1H-苯并咪唑-2-基)苯(TPBi)/LiF/Al)。其中,NiO_x在ITO上沉积,呈现出光滑平整的薄膜(图S1),紧接着在上面旋涂空穴注入层Poly-TPD,而PQD在准备好的光刻基板上使用JetlabII通过喷墨打印沉积(图S2,S3),打印的电压参数如图S4,像素大小为100 μm×300 μm(图S5)。最后,在高真空的环境下沉积电子传输层与电子注入层。由于NiO_x空穴传输层(HTL)与传统电子传输层(ETL)之间存在电子空穴传输速率的失配^[34,36],这导致了器件存在大量载流子损失,过快的电子传输速率导致载流子在HTL/钙钛矿发射层(EML)界面积累,引起了非辐射复合和俄歇复合并产生焦耳热。此外,一些载流子在HTL/EML界面大量堆积引起电子泄露,进一步导致了器件性能下降(图1(a))。因此,我们在EML与HTL之间制备了一层苯乙基溴化铵(PEABr)夹层用于管理载流子的平衡运输,相应地构建了纯电子器件(EOD)和纯空穴器件(HOD)用来更好地理解载流子传输特性。其结构分别为ITO/TPBi/(PEABr)/PQDs/TPBi/LiF/Al和ITO/NiO_x/Poly-TPD/(PEABr)/PQDs/TCTA/Al。图1(b)表明,EOD的电流密度高于HOD的电流密度,在加入PEABr夹层后,EOD的电流密度被抑制,而HOD的电流密度提升,两者的传输速率达到了相对平衡的效果。相应地利用Mott-Gurney

定律和 Pool-Frenkel 定律计算了电场相关的电荷迁移率(μ)的数值,其拟合结果如图 S6 和表 S1、表 S2 所示。由此我们可以得到场依赖的电荷迁移率与电场的关系(图 1(c)),控制 EOD 和 HOD 的初使电荷迁移率(μ_0)分别为 $2.48 \times 10^{-7} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ 和 $6.82 \times 10^{-10} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$,在电场为 600 V/cm 的电荷迁移率(μ_e)分别为 $5.44 \times 10^{-4} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ 和 $2.16 \times 10^{-7} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$,表明电子和空穴的传输速率失衡;而加入 PEABr 层后,EOD 和 HOD 的初使电荷迁移率(μ_0)分别为 $2.27 \times 10^{-11} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ 和 $7.37 \times 10^{-8} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$,在电场为 600 V/cm 的电荷迁移率(μ_e)分别为 $5.61 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ 和 $6.75 \times 10^{-7} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$,表现出较为平衡的载流子传输速

率,特别是在电压值为 3.96 V 时呈现出电子空穴传输率平衡的结果($\mu = 2.59 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)。为了解释这一现象,我们用紫外光电子能谱(UPS)来测试具有和不具有 PEABr 层的钙钛矿量子点薄膜的结合能。如图 1(d)和表 S3 所示,在添加 PEABr 功能层后,钙钛矿薄膜的费米能级从 -4.31 eV 增加到 -4.02 eV ,而吸收光谱则表明两者的吸收带隙几乎保持不变。这意味着在添加 PEABr 层后,钙钛矿量子点膜的 HOMO 转移到更浅的能级($\Delta E \approx 0.29 \text{ eV}$),有利于器件对于空穴的提取;并且由于 PEABr 层的绝缘性质,导致了电子传输效率降低,相应的结果如图 1(e)所示。

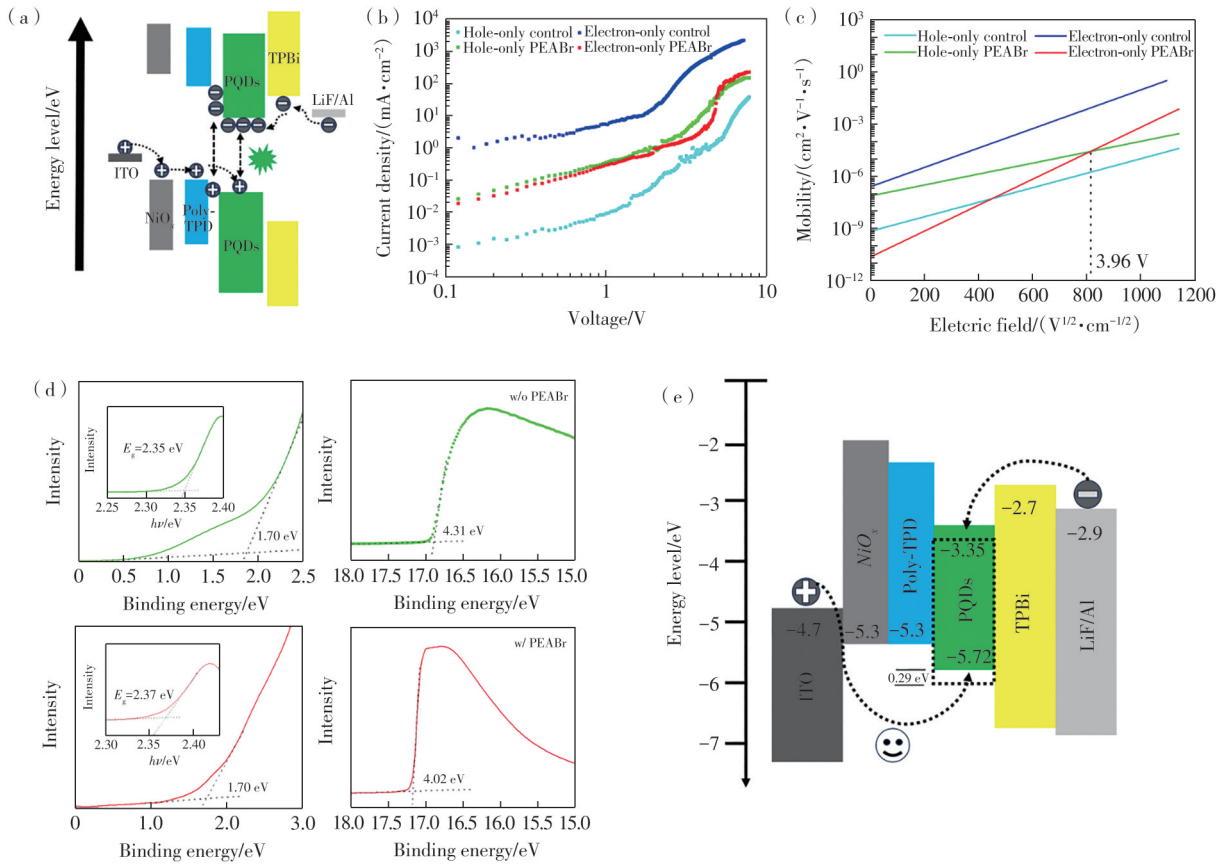


图 1 PEABr 夹层平衡载流子传输。(a)PeLED 结构及载流子传输复合示意图;(b)仅空穴器件 ITO/NiO_x/Poly-TPD/(PEABr)/PQD/TCTA/AL 和仅电子器件 ITO/TPBi/(PEABr)/PQD/TPBi/LiF/AL 的电流密度-电压曲线;(c)单电子和单空穴器件在不同电场下的载流子迁移率;(d)PQD 薄膜的 UPS 光谱;(e)喷墨打印 PeLED 的能级结构图

Fig.1 Balancing charge carrier transport with PEABr interlayers. (a)Schematic diagram of PeLED structure and charge carrier transport composite. (b)Current density-voltage curves of hole-only device ITO/NiO_x/Poly-TPD/(PEABr)/PQD/TCTA/AL and electron-only device ITO/TPBi/(PEABr)/PQD/TPBi/LiF/AL. (c)Charge carrier mobility of single electron and single hole devices at different electric fields. (d)UPS spectrum of PQD film. (e)Energy level diagram of inkjet-printed PeLED

3.2 钙钛矿量子点的薄膜形貌

此外,咖啡环的消除在提升喷墨打印钙钛矿器件性能中起到了重要作用^[17,42]。通常基板的浸

润性由 O₂ 等离子处理形成碳-氧键获得,但是这个过程会破坏 HTL 表面从而影响 PeLED 的性能^[38]。在这里我们使用和 PEABr 基板同为芳香族化合

物甲苯和萘作为钙钛矿量子点的溶剂,其结构如图 2(a)所示,旨在利用它们相似的化学特性使得

钙钛矿量子点能够在基板有更良好的铺展。而 CsPbBr₃ 量子点则由先前 Zeng 等采用的方案在室

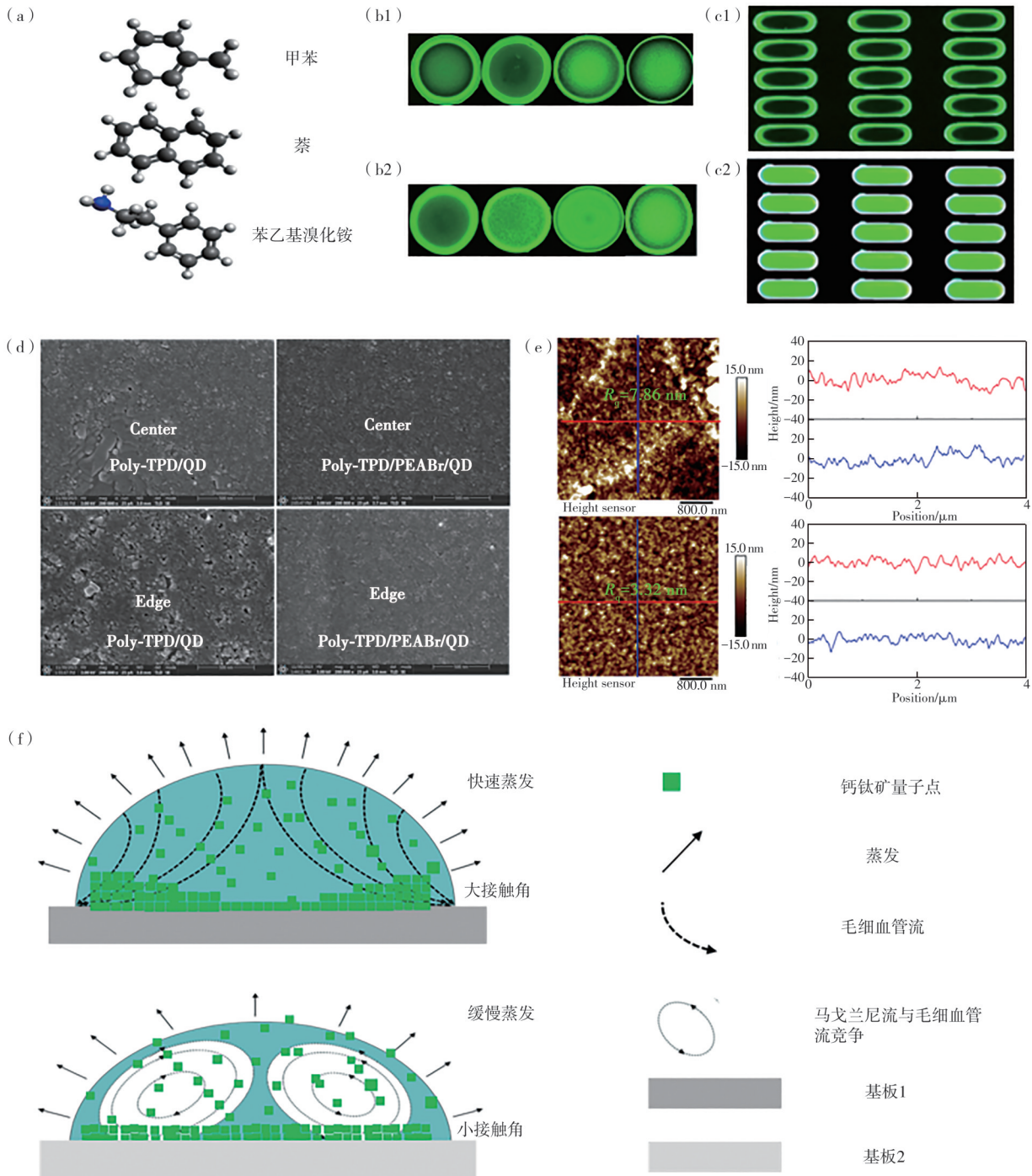


图 2 PEABr 夹层优化薄膜形貌。(a) 甲苯、萘、苯乙基溴化铵结构图;(b) 体积比为 0:10, 1:9, 2:8, 3:7 的萘/甲苯二元溶剂在 Poly-TPD 和 PEABr 基板的单个墨滴的荧光图;(c) 萘/甲苯体积比为 2:8 在 Poly-TPD 和 PEABr 基板的像素荧光阵列图;(d) 像素阵列的边缘、中心的扫描电子显微镜(SEM)图;(e) 像素阵列的原子力显微镜(AFM)图;(f) 溶剂蒸发, 流动, 量子点薄膜组装示意图

Fig.2 Optimization of film morphology with PEABr interlayers. (a) Structural diagrams of toluene, naphthalene, and benzyl ammonium bromide. (b) Fluorescence images of single droplets of naphthalene/toluene at different volume ratios on Poly-TPD and PEABr substrates. (c) Pixel fluorescence array of naphthalene/toluene at a volume ratio of 2:8 on Poly-TPD and PEABr substrates. (d) Scanning electron microscope (SEM) images of the edge and center of the pixel array. (e) Atomic force microscope (AFM) images of the pixel array. (f) Schematic diagram of solvent evaporation, flow, and quantum dot film assembly

温下合成(图 S7)^[43],相关光学特性如图 S8 所示。在透射电子显微镜(TEM)观察其微观结构,如图 S9 所示,量子点清晰无团聚呈现斜立方结构,尺寸大小在(8±1.5) nm 左右。考虑到墨水的流体物理性质(表面张力、粘度和沸点)对于喷墨打印的影响(表 S4),我们研究了不同基板下萘/甲苯体积比为 0:10,1:9,2:8,3:7 的单个墨滴薄膜荧光图(图 2(b1)、(b2))以及萘/溴体积比为 2:8 的 3D 显微镜图像(图 S10)。对于 Poly-TPD 基板,随着萘的体积分数由 0% 增加到 30%,基板始终存在咖啡环效应,但边缘处堆积的量子点数量有着一定程度的降低;随着萘的体积比超过 30%,由于粘度问题导致喷嘴无法顺利喷出液滴。对于 PEABr 基板,可以看到在体积分数为 20% 时展示出最佳的薄膜状态,并且没有表现出咖啡环,相应地构建相关系数 $A(r)$ 来衡量咖啡环的严重程度(图 S11)。墨滴的动力学原理可以由图 2(f) 表示,在不添加萘时,由于毛细血管流的存在,薄膜显示出咖啡环效应;而随着萘的添加,溶剂的沸点和粘度不断增大,沸点的提高使得喷嘴能够形成连续稳定液滴,长时间不会堵塞。但蒸发时间变长意味着溶质有更多的时间由中心向边缘扩散,而粘度的增加又使得溶质的边缘移动变得困难,并且两种溶剂不同的沸点形成的马戈兰尼流与毛细血管流的竞争又进一步阻止了溶质的转移,在其综合结果的影响下最终在 20% 的体积比显示了无咖啡环平整的薄膜。

为了更直观地比较 PEABr 基板上对于抑制咖啡环的作用,我们选择在单个墨滴薄膜表现最好的萘/甲苯体积比为 2:8 作为量子点溶剂作进一步研究。首先我们用动态光子散射(DLS)法测试了量子点分散粒径并与甲苯溶液作为比较(图 S12),二元溶剂的胶体分散粒径为(70.34±23.14) nm,而甲苯溶剂的分散直径为(106.40±33.45) nm,表明该溶剂有更好的胶体分散性。而 Zeta 电位的测量结果表明,二元溶剂展现了更负的电位(图 S13),展现了更好的溶液稳定性和抗聚集性,有实验表明更小的粒径分布有利于在喷墨打印的过程中实现光滑紧凑的薄膜^[44]。基于此,我们使用该二元溶剂进行下一步实验并拍摄了两种基板下的光学显微镜像素阵列图(图 2(c1)、(c2)),可以清晰地看到在 Poly-TPD 基板上有着严重的咖啡环,而 PEABr 基板上钙钛矿薄膜表现出平整均

一的像素阵列,相应的接触角由 7.181° 减少到 4.217°(图 S14)。通过扫描电子显微镜(SEM)可以看到(图 2(d)),插入 PEABr 层后,像素薄膜阵列从中心到边缘都显示出更紧密的堆积,表明 PEABr 可以增强相邻 PQD 的结晶度。通过原子力显微镜(AFM)进一步观察 PQD 薄膜成膜状态以及粗糙程度(图 2(e),图 S15),在插入 PEABr 后,薄膜均方根粗糙度(R_q)也由 7.86 nm 降低到了 3.32 nm。这些结果都表明,在加入 PEABr 基板后钙钛矿量子点像素阵列薄膜呈现出更光滑更均匀的表面。

3.3 钙钛矿量子点的点缺陷修复

在溶剂蒸发的过程中,钙钛矿量子点表面的配体也会随之脱落,导致大量的悬挂键和未配位的原子(如 Pb/卤素空位)出现,这些未配位的原子在量子点之间形成的非辐射复合中心显著降低了薄膜的光致发光(PL)强度以及器件的性能^[45-46];并且为离子迁移提供了通道,从而降低了器件的稳定性^[47-50]。我们认为,未配位的 Pb^{2+} 与 PEABr 提供的卤素元素之间的相互作用是钝化量子点薄膜的关键因素(图 3(a))。为了揭示 PEABr 层对于钙钛矿量子点发射层的直接改善作用,我们首先拍摄了两者的薄膜荧光图片(图 S16),并测量了它们的光致发光(PL)光谱(图 3(b))、PL 稳定性(图 S17)以及荧光量子产率(PLQY)(图 3(c))。结果显示,添加了 PEABr 层后,钙钛矿量子点的 PL 峰几乎保持不变,但 PL 的强度明显增强,并且表现出更好的 PL 稳定性,相应地 PLQY 从 27% 增加到了 58%。

我们进一步使用双指数拟合对时间分辨光致发光光谱(TRPL)进行了研究,并进行了激子动力学分析,结果如图 3(d)和表 S5 所示。原始 PQD 膜的 TRPL 寿命为 7.89 ns,而插入 PEABr 层后则显示了较长的寿命,为 19.24 ns。荧光寿命的增强表明,PQD 薄膜内非辐射复合通道和缺陷明显减少^[51],这为 PEABr 层钝化了 PQD 提供了有力的证据。

为了更好地理解 PEABr 层对于 PQD 薄膜的改善,我们进一步进行了 X 射线光电子能谱(XPS)和 X 射线衍射(XRD)材料表征。XPS 能谱表明(图 3(e),图 S18),在添加了 PEABr 层后,被钝化的 PQD 膜的 Pb 4f_{7/2}、Pb 4f_{5/2} 轨道和 Br 3d_{5/2}、Br 3d_{3/2} 轨道的结合能向更低的方向进行了一定

的移动, 这表明这些元素之间发生了一些电荷转移^[52]。而 XPS 的定量分析则表明, 插入 PEABr 层之后, Br/Pb 的比值由 3.07 ± 0.23 增加到了 4.29 ± 0.20 , N 元素的含量由 $5.10\% \pm 1.02\%$ 增加到了 $7.82\% \pm 1.01\%$ (表 S6)。这表明, 在 PQD 中的 Br⁻ 空位在被富余 Br⁻ 填充时, 剩余部分也相应地停留在了 PQD 的表面^[53]。通过 XRD 结果 (图 3(f)) 我们观察到 PQD 在 (100)、(110)、(200)、(201)、(211) 和 (202) 方向上均表现出

相应的衍射峰, 这证明了 PQD 的单斜向结构^[54], 并且在喷墨打印过程中晶体结构表现出良好状态。同时, 在插入 PEABr 层后, XRD 的衍射峰没有发生移动, 表明 PEABr 没有进入到 PQD 的晶格^[55]。而 XRD 的衍射峰强度有一定程度的提高, 这表明缺失的 Br⁻ 空位被填充, 并且使 PQD 之间形成了更紧密的堆叠^[56]。这两者的结果都证明, 添加 PEABr 层有利于改善 Br⁻ 空位引起的 PQD 缺陷。

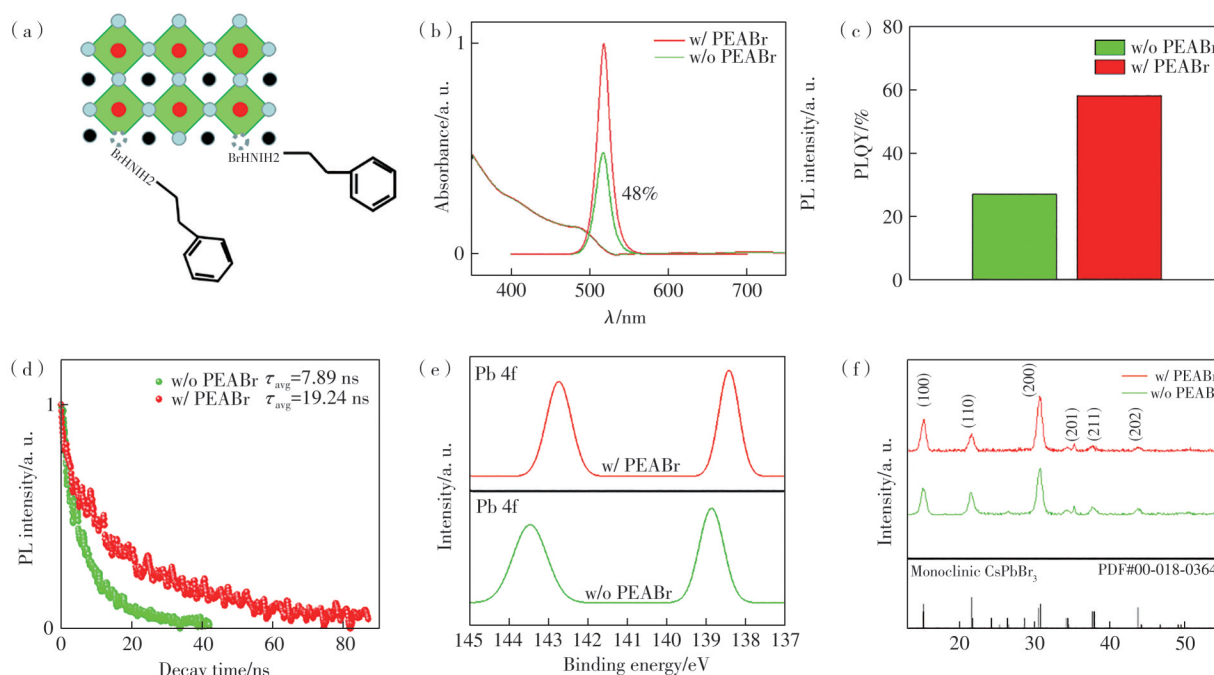


图 3 PEABr 夹层钝化前后的钙钛矿量子点薄膜性能。(a) 钝化机理; (b) PL 光谱和吸收谱; (c) 荧光量子产率; (d) 时间分辨光致发光光谱 (TRPL); (e) Pb 元素的 X 射线光电子能谱 (XPS); (f) X 射线多晶衍射谱 (XRD)

Fig.3 Performance of perovskite quantum dot films before and after passivation with PEABr interlayers. (a) Passivation mechanism. (b) PL spectra and absorption spectra. (c) Fluorescence quantum yield. (d) Time-resolved photoluminescence spectra (TRPL). (e) X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) of Pb element. (f) X-ray diffraction spectra (XRD)

3.4 钙钛矿量子点的喷墨打印器件性能

在平衡载流子传输、改善咖啡环效应、增强 PQD 结晶后, 我们制造了器件结构为 ITO/NiO_x/Poly-TPD/PEABr/PQD/TPBi/LiF/Al 的 PeLED 喷墨打印器件 (图 4(a)), 其相关性能如表 1 所示, 并对 PEABr 层的厚度做了一定的优化 (图 S19)。图 4(b) 显示了在不同电压下的 EL 光谱以及在 3 V 的电致发光图像 (图 S20), 该器件表现出 518 nm 的 EL 峰值、18 nm 的极窄半峰宽。其色度 (CIE) 坐标在图 S21 中显示为 (0.11, 0.78), 并且未观察到传输层的寄生发射。图 4(c) 分别显示了具有和不具有 PEABr 层的 PeLED 电流密度-电压-亮度 (J-V-L) 曲线。从图中可以看出, 器件的开启电压

由 2.8 V 降低到 2.4 V, 这与 UPS 中改善载流子注入的结果一致。同时, 具有 PEABr 修饰层的器件电流密度降低, 而亮度却有一定程度的提升。这两者的综合结果表明了器件漏电流的有效抑制以及缺陷钝化促使 PQD 对于载流子的有效捕获, 在 4.26 mA/cm^2 的电流密度下实现了 8.82% 的最高 EQE (图 4(d)) 以及 29.15 cd/A 的电流效率 (图 4(e))。对 20 个控制器件以及实验器件分别进行 EQE 性能统计 (图 4(f)), 均展现出良好的可重复性, 平均值分别为 $3.51\% \pm 0.61\%$ 、 $6.68\% \pm 1.04\%$, 有着近一倍的性能提升。最后对设备进行了稳定性测试 (图 S22), 在初始统一亮度 (L_0) 为 100 cd/m^2 的恒流条件下测量其 T_{50} (亮度降到初始亮度 L_0 所

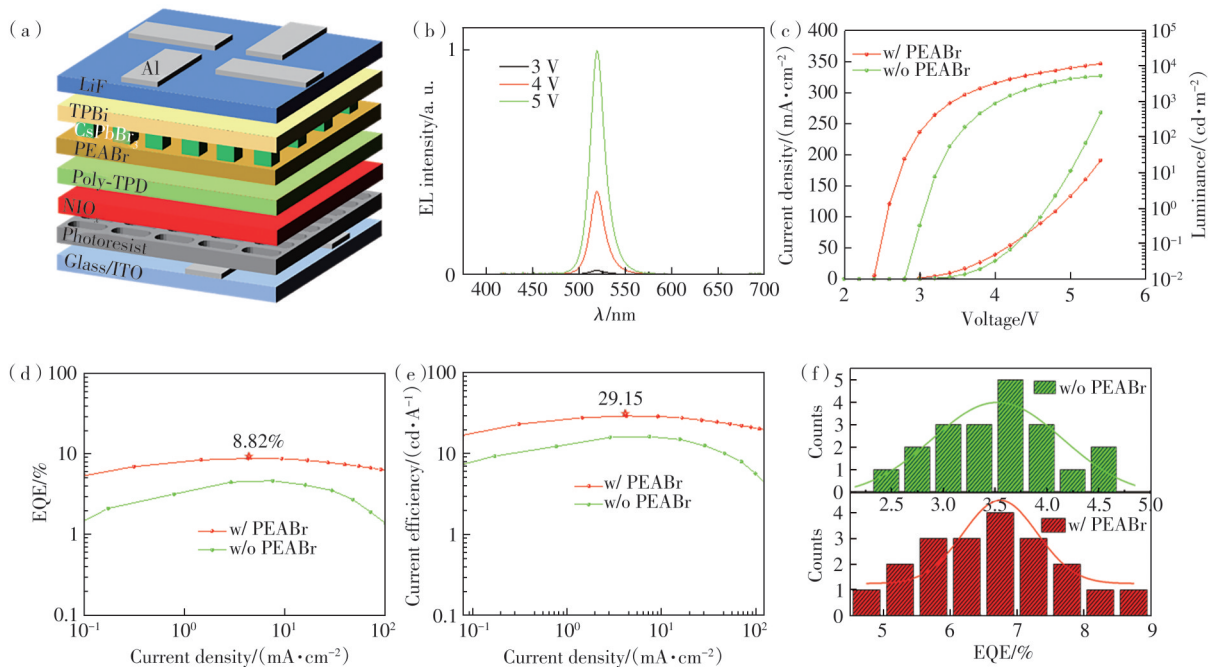


图 4 有无 PEABr 夹层的喷墨打印 PeQD LED 器件结构和性能特点。(a) 设备体系结构示意图;(b) 不同驱动电压下的归一化 EL 光谱;(c) 电流密度-电压-亮度 (J - V - L) 曲线;(d) 电流密度-外量子效率 (J -EQE) 曲线;(e) 电流密度-电流效率 (J -CE) 曲线;(f) 喷墨打印器件的 EQE 统计直方图

Fig.4 Structure and performance characteristics of inkjet-printed PeQD LED devices with and without PEABr interlayers. (a) Schematic diagram of device architecture. (b) Normalized EL spectra at different driving voltages. (c) Current density-voltage-luminance (J - V - L) curves. (d) Current density-external quantum efficiency (J -EQE) curves. (e) Current density-current efficiency (J -CE) curves. (f) Histogram of EQE for inkjet-printed devices

表 1 有/无 PEABr 层的钙钛矿量子点发光二极管性能

Tab.1 Performance of perovskite quantum dot light-emitting diodes with and without PEABr layer

| 器件 | V_{on}/V | L_{max}/cd | EL_{peak}/nm | $EQE_{max}/%$ | $CE_{max}/(cd \cdot A^{-1})$ |
|-----------|------------|--------------|----------------|---------------|------------------------------|
| PQD | 2.8 | 5 205 | 518 | 4.66 | 16.22 |
| PEABr/PQD | 2.4 | 11 396 | 518 | 8.82 | 29.15 |

需要的时间),控制组器件的 T_{50} 为 9.84 min,而实验组器件的 T_{50} 寿命为 59.7 min,稳定性提升超过了 6 倍。

4 结 论

本文通过引入多功能 PEABr 修饰层实现了高性能的喷墨打印钙钛矿量子点发光二极管。结果表明,PEABr 修饰层可以抑制器件中过快的电子传输,为钙钛矿量子点提供了更为合理的能级结构,促进了空穴的注入,从而实现了载流

子的注入和传输相对平衡。并且 PEABr 修饰层可以诱导钙钛矿量子点微小结晶的形成,改善了钙钛矿量子点油墨的可打印性,并优化了钙钛矿量子点薄膜的成膜水平,从而获得了无咖啡环平整且优异的钙钛矿量子点薄膜。最后,PEABr 修饰层提供了富 Br^- 环境,钝化了钙钛矿量子点的点缺陷和界面缺陷,减少了离子迁移的通道,从而提升了器件的稳定性。基于这一策略制造的喷墨打印绿色钙钛矿量子点发光二极管实现了 8.82% 的最大外量子效率以及超过 6 倍的寿命提升。钙钛矿量子点的界面修饰方案为制造喷墨打印高性能 PeLED 显示器提供了一种可行性思路。

本文补充文件和专家审稿意见及作者回复内容的下载地址: <http://cjil.lightpublishing.cn/thesisDetails#10.37188/CJL.20240127>.

参 考 文 献:

[1] 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.
- [2] JU S M, MAO C M, ZHENG J P, *et al.* Perovskite quantum dot light-emitting memcapacitor [J]. *ACS Appl. Nano Mater.*, 2023, 6(11): 9219-9225.
- [3] JU S M, MAO C M, LIU Y, *et al.* Inhibiting phase separation of perovskite quantum dots for achieving stable blue light-emitting diodes [J]. *Org. Electron.*, 2023, 113: 106718.
- [4] YANG K Y, MAO J L, ZHENG J P, *et al.* Achieving efficient light-emitting diodes by controlling phase distribution of quasi-2D perovskites [J]. *Adv. Electron. Mater.*, 2023, 9(4): 2201199.
- [5] SONG J Z, LI J H, LI X M, *et al.* Quantum dot light-emitting diodes based on inorganic perovskite cesium lead halides (CsPbX₃) [J]. *Adv. Mater.*, 2015, 27(44): 7162-7167.
- [6] ZHOU Y H, FANG T, LIU G Y, *et al.* Perovskite anion exchange: a microdynamics model and a polar adsorption strategy for precise control of luminescence color [J]. *Adv. Funct. Mater.*, 2021, 31(51): 2106871.
- [7] WANG R, XIANG H Y, LI Y, *et al.* Minimizing energy barrier in intermediate connection layer for monolithic tandem WPeLEDs with wide color gamut [J]. *Adv. Funct. Mater.*, 2023, 33(21): 2215189.
- [8] 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.
- [9] HUANG H, BODNARCHUK M I, KERSHAW S V, *et al.* Lead halide perovskite nanocrystals in the research spotlight: stability and defect tolerance [J]. *ACS Energy Lett.*, 2017, 2(9): 2071-2083.
- [10] AKKERMAN Q A, RAINÒ G, KOVALENKO M V, *et al.* Genesis, challenges and opportunities for colloidal lead halide perovskite nanocrystals [J]. *Nat. Mater.*, 2018, 17(5): 394-405.
- [11] GAO Q J, QI J H, CHEN K, *et al.* Halide perovskite crystallization processes and methods in nanocrystals, single crystals, and thin films [J]. *Adv. Mater.*, 2022, 34(52): 2200720.
- [12] LIU P Z, CHEN W, WANG W G, *et al.* Halide-rich synthesized cesium lead bromide perovskite nanocrystals for light-emitting diodes with improved performance [J]. *Chem. Mater.*, 2017, 29(12): 5168-5173.
- [13] KIM Y H, PARK J, KIM S, *et al.* Exploiting the full advantages of colloidal perovskite nanocrystals for large-area efficient light-emitting diodes [J]. *Nat. Nanotechnol.*, 2022, 17(6): 590-597.
- [14] 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.
- [15] 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.
- [16] JIANG Y Z, SUN C J, XU J, *et al.* Synthesis-on-substrate of quantum dot solids [J]. *Nature*, 2022, 612(7941): 679-684.
- [17] JIANG C B, ZHONG Z M, LIU B Q, *et al.* Coffee-ring-free quantum dot thin film using inkjet printing from a mixed-solvent system on modified ZnO transport layer for light-emitting devices [J]. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2016, 8(39): 26162-26168.
- [18] WEI C T, SU W M, LI J T, *et al.* A universal ternary-solvent-ink strategy toward efficient inkjet-printed perovskite quantum dot light-emitting diodes [J]. *Adv. Mater.*, 2022, 34(10): 2107798.
- [19] HAVERINEN H M, MYLLYLÄ R A, JABBOUR G E. Inkjet printed RGB quantum dot-hybrid LED [J]. *J. Disp. Technol.*, 2010, 6(3): 87-89.
- [20] HU Z P, YIN Y M, ALI M U, *et al.* Inkjet printed uniform quantum dots as color conversion layers for full-color OLED displays [J]. *Nanoscale*, 2020, 12(3): 2103-2110.
- [21] BAI J Y, HU H L, YU Y S, *et al.* Achieving high performance InP quantum dot light-emitting devices by using inkjet printing [J]. *Org. Electron.*, 2023, 113: 106705.
- [22] LI Y, CHEN Z W, LIANG D, *et al.* Coffee-stain-free perovskite film for efficient printed light-emitting diode [J]. *Adv. Opt. Mater.*, 2021, 9(17): 2100553.
- [23] 欧家琦, 彭曾一, 王俊杰, 等. 喷墨打印量子点薄膜: 墨水溶剂的选择策略 [J]. *发光学报*, 2023, 44(12): 2085-2097.
- OU J Q, PENG Z Y, WANG J J, *et al.* Inkjet printing quantum dot films: Solvent selection strategies for jetting inks [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2023, 44(12): 2085-2097. (in Chinese)

- [24] ZHENG C B, ZHENG X, FENG C, *et al.* High-brightness perovskite quantum dot light-emitting devices using inkjet printing [J]. *Org. Electron.*, 2021, 93: 106168.
- [25] KANG C B, ZHOU Z C, HALPERT J E, *et al.* Inkjet printed patterned bank structure with encapsulated perovskite colour filters for modern display [J]. *Nanoscale*, 2022, 14(22): 8060-8068.
- [26] XIONG X Y, WEI C T, XIE L M, *et al.* Realizing 17.0% external quantum efficiency in red quantum dot light-emitting diodes by pursuing the ideal inkjet-printed film and interface [J]. *Org. Electron.*, 2019, 73: 247-254.
- [27] ROH H, KO D, SHIN D Y, *et al.* Enhanced performance of pixelated quantum dot light-emitting diodes by inkjet printing of quantum dot-polymer composites [J]. *Adv. Opt. Mater.*, 2021, 9(11): 2002129.
- [28] 郑春波, 郑鑫, 冯晨, 等. 基于 LiF 修饰层的喷墨打印钙钛矿发光二极管 [J]. 发光学报, 2021, 42(5): 565-574.
ZHENG C B, ZHENG X, FENG C, *et al.* Inkjet printed perovskite light-emitting diode based on LiF modification layer [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2021, 42(5): 565-574. (in Chinese)
- [29] PAN J, QUAN L N, ZHAO Y B, *et al.* Highly efficient perovskite-quantum-dot light-emitting diodes by surface engineering [J]. *Adv. Mater.*, 2016, 28(39): 8718-8725.
- [30] PAL B N, GHOSH Y, BROVELLI S, *et al.* 'Giant' CdSe/CdS core/shell nanocrystal quantum dots as efficient electroluminescent materials: Strong influence of shell thickness on light-emitting diode performance [J]. *Nano Lett.*, 2012, 12(1): 331-336.
- [31] WANG J H, SONG C, HE Z W, *et al.* All-solution-processed pure formamidinium-based perovskite light-emitting diodes [J]. *Adv. Mater.*, 2018, 30(39): 1804137.
- [32] JING J P, LIN L H, YANG K Y, *et al.* Highly efficient inverted quantum dot light-emitting diodes employing sol-gel derived Li-doped ZnO as electron transport layer [J]. *Org. Electron.*, 2022, 103: 106466.
- [33] WANG K C, JENG J Y, SHEN P S, *et al.* P-type mesoscopic nickel oxide/organometallic perovskite heterojunction solar cells [J]. *Sci. Rep.*, 2014, 4: 4756.
- [34] ZHANG Q, ZHAO Y P, QIN X Q, *et al.* Efficient perovskite light-emitting diodes enabled by nickel acetate interlayer [J]. *Adv. Funct. Mater.*, 2024, 34(12): 2308547.
- [35] 王益飞, 相恒阳, 周怡辉, 等. 基于共价有机聚合物空穴注入层的钙钛矿发光二极管 [J]. 发光学报, 2022, 43(10): 1574-1582.
WANG Y F, XIANG H Y, ZHOU Y H, *et al.* Perovskite light emitting diodes using covalent organic polymers as hole injection layers [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2022, 43(10): 1574-1582. (in Chinese)
- [36] BAI W H, XUAN T T, ZHAO H Y, *et al.* Perovskite light-emitting diodes with an external quantum efficiency exceeding 30% [J]. *Adv. Mater.*, 2023, 35(39): 2302283.
- [37] 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.
- [38] WANG J J, LI D Y, LUO Y, *et al.* Inkjet printing efficient defined-pixel matrix perovskite light-emitting diodes with a polar polymer modification layer [J]. *Adv. Mater. Technol.*, 2022, 7(12): 2200370.
- [39] LIANG C, LI P W, GU H, *et al.* One-step inkjet printed perovskite in air for efficient light harvesting [J]. *Solar RRL*, 2018, 2(2): 1700217.
- [40] LI D Y, WANG J J, LI M Z, *et al.* Inkjet printing matrix perovskite quantum dot light-emitting devices [J]. *Adv. Mater. Technol.*, 2020, 5(6): 2000099.
- [41] ZHANG S, YE F Y, WANG X Y, *et al.* Minimizing buried interfacial defects for efficient inverted perovskite solar cells [J]. *Science*, 2023, 380(6643): 404-409.
- [42] SOLTMAN D, SUBRAMANIAN V. Inkjet-printed line morphologies and temperature control of the coffee ring effect [J]. *Langmuir*, 2008, 24(5): 2224-2231.
- [43] SONG J Z, LI J H, XU L M, *et al.* Room-temperature triple-ligand surface engineering synergistically boosts ink stability, recombination dynamics, and charge injection toward EQE-11.6% perovskite QLEDs [J]. *Adv. Mater.*, 2018, 30(30): 1800764.
- [44] SHEN X Y, HO C M, WONG T S. Minimal size of coffee ring structure [J]. *J. Phys. Chem. B*, 2010, 114(16): 5269-5274.
- [45] TANG J, KEMP K W, HOOGLAND S, *et al.* Colloidal-quantum-dot photovoltaics using atomic-ligand passivation [J].

- Nat. Mater.*, 2011, 10(10): 765-771.
- [46] IP A H, THON S M, HOOGLAND S, *et al.* Hybrid passivated colloidal quantum dot solids [J]. *Nat. Nanotechnol.*, 2012, 7(9): 577-582.
- [47] CHO H, KIM Y H, WOLF C, *et al.* Improving the stability of metal halide perovskite materials and light-emitting diodes [J]. *Adv. Mater.*, 2018, 30(42): 1704587.
- [48] KARLSSON M, YI Z Y, REICHERT S, *et al.* Mixed halide perovskites for spectrally stable and high-efficiency blue light-emitting diodes [J]. *Nat. Commun.*, 2021, 12(1): 361.
- [49] WANG H C, BAO Z, TSAI H Y, *et al.* Perovskite quantum dots and their application in light-emitting diodes [J]. *Small*, 2018, 14(1): 1702433.
- [50] WU Y, LI X M, ZENG H B. Highly luminescent and stable halide perovskite nanocrystals [J]. *ACS Energy Lett.*, 2019, 4(3): 673-681.
- [51] LUO B B, PU Y C, YANG Y, *et al.* Synthesis, optical properties, and exciton dynamics of organolead bromide perovskite nanocrystals [J]. *J. Phys. Chem. C*, 2015, 119(47): 26672-26682.
- [52] ZHANG Z H, GAO Y F, LI Z C, *et al.* Marked passivation effect of naphthalene-1, 8-dicarboximides in high-performance perovskite solar cells [J]. *Adv. Mater.*, 2021, 33(31): 2008405.
- [53] YANG K Y, ZHENG J P, MAO J L, *et al.* Interface-induced crystallinity enhancement of perovskite quantum dots for highly efficient light-emitting diodes [J]. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2023, 15(33): 40062-40069.
- [54] CHEN J S, LIU D Z, AL-MARRI M J, *et al.* Photo-stability of CsPbBr₃ perovskite quantum dots for optoelectronic application [J]. *Sci. China Mater.*, 2016, 59(9): 719-727.
- [55] HUANG H, RAITH J, KERSHAW S V, *et al.* Growth mechanism of strongly emitting CH₃NH₃PbBr₃ perovskite nanocrystals with a tunable bandgap [J]. *Nat. Commun.*, 2017, 8(1): 996.
- [56] CHU Z M, ZHAO Y, MA F, *et al.* Large cation ethylammonium incorporated perovskite for efficient and spectra stable blue light-emitting diodes [J]. *Nat. Commun.*, 2020, 11(1): 4165.



陈逸群(1998-),男,福建泉州人,硕士研究生,2020年于福州大学获得学士学位,主要从事发光材料和器件的研究。

E-mail: 6164915@qq.com



李福山(1978-),男,福建莆田人,博士,教授,博士生导师,2005年于北京大学获得博士学位,主要从事半导体量子点和新型纳米光电子器件的研究。

E-mail: fslf@fzu.edu.cn