

文章编号: 1000-7032(2024)10-1604-09

基于准二维钙钛矿发光层优化的蓝色发光二极管研究进展

刘茜茜, 韩 鹏, 张 勇*

(哈尔滨工业大学 材料科学与工程学院, 黑龙江 哈尔滨 150006)

摘要: 金属卤化物钙钛矿材料因其简单的制备工艺和独特的光电性能, 在照明、显示等光电子领域有着巨大的发展潜力。目前, 钙钛矿发光二极管在绿光、红光等领域均取得了一定进展, 然而实现高效率蓝色发光二极管仍存在较大挑战。近年来, 研究人员主要通过组分工程和维度工程两种途径实现钙钛矿蓝光调控。其中, 准二维钙钛矿材料具有自组装量子阱结构, 在蓝光发射方面表现出独特优势。由此, 本文综述了目前准二维钙钛矿蓝色发光二极管的相关进展。首先阐述了准二维钙钛矿的结构和光学性质; 重点从器件的发光层出发, 系统地总结了提升器件性能的方法策略; 然后围绕器件稳定性展开了相关描述; 最后就准二维钙钛矿蓝色发光二极管的发展提出了部分总结和展望, 期待其性能不断突破。

关键词: 准二维钙钛矿; 发光层优化; 蓝光; 发光二极管

中图分类号: TN312.8

文献标识码: A

DOI: 10.37188/CJL.20240151

Research Progress of Blue Light-emitting Diodes Based on Quasi-two-dimensional Perovskite Light-emitting Layer Optimization

LIU Qianqian, HAN Peng, ZHANG Yong*

(School of Material Science and Engineering, Harbin Institute of Technology, Harbin 150006, China)

* Corresponding Author, E-mail: yongzhang@hit.edu.cn

Abstract: Metal halide perovskite materials have great potential for development in the fields of lighting, display, and other optoelectronics due to their simple preparation process and unique optoelectronic properties. Currently, perovskite light-emitting diodes (PeLEDs) have made some progress in the fields of green light and red light. However, there are still big challenges to realize high-efficiency blue PeLEDs. In recent years, researchers have realized the blue light modulation of perovskites mainly through two ways: component engineering and dimensional engineering. Among them, quasi-two-dimensional perovskite materials have self-assembled quantum well structures, which exhibit unique advantages in blue light emission. As a result, this paper summarizes the current progress related to quasi-two-dimensional perovskite blue light diodes. Firstly, the quasi-2D perovskite blue light material system is briefly introduced, and then the structure and optical properties of quasi-2D perovskite are described. Secondly, focusing on the light-emitting layer of the device, we systematically summarize the methods and strategies to improve the performance of the device and finally put forward a partial summary and outlook on the development of quasi-2D perovskite blue light diodes in anticipation of a continuous breakthrough in their performance.

Key words: quasi-two-dimensional perovskites; light-emitting layer optimization; blue-ray; light-emitting diodes

1 引言

在过去几十年里, 发光二极管 (Light-emitting

diodes, LEDs) 技术因使用寿命长、稳定性好等优点受到了持续的关注和研究, 广泛应用于照明、显示、通讯、医疗等领域^[1-2]。随着社会的发展, 照明

收稿日期: 2024-06-25; 修订日期: 2024-07-08

基金项目: 国家自然科学基金 (22175049)

Supported by National Natural Science Foundation of China (22175049)

和显示技术的应用场景越来越丰富,要求LED具备发光强度高、色纯度高、柔性、能耗低等特点^[3]。通常来讲,LED的性能主要受发光层材料性质的影响。因此,寻求一种新型发光材料是实现高性能LED的关键因素之一。近年来,钙钛矿材料因其独特的光电性质,如高吸收系数、长扩散距离、高载流子迁移率、带隙可调及高色纯度等^[4],被认为是一种有潜力的新一代发光与显示材料。2014年,Tan等^[5]首次实现了基于溶液处理的有机金属卤化物钙钛矿二极管的室温电致发光(Electroluminescence, EL),受到了科研工作者的广泛关注。目前,钙钛矿发光二极管(Perovskite light-emitting diodes, PeLEDs)在红光^[6]、绿光^[7]等波段均实现了超25%的外量子效率(External quantum efficiencies, EQEs)。然而,由于实现蓝光发射需要更宽的带隙、更大的发光能量,再加上含氯组分溶解度较低,蓝光PeLEDs的发光效率和器件稳定性仍不理想,远落后于在红光和绿光领域的发展,阻碍了PeLEDs在全彩显示和白光照明方面的应用。

金属卤化物钙钛矿的分子式为 ABX_3 ,其中A位是一价阳离子、B位是二价阳离子、X位是卤素离子,其发光波长可通过多种方法来控制。当前,实现钙钛矿材料蓝光发射主要有组分工程和维度工程,如图S1(a)所示(见补充文件)。组分工程是通过卤素离子的替代与掺杂、阳离子调控和物质掺杂等方法,其中卤素离子调控钙钛矿薄膜发光颜色是最常见的方法。例如,Kabra团队^[8]以 $CH_3NH_3Pb(Br_{1-x}Cl_x)_3$ 为研究对象,通过调控氯离子的比例,可以实现发光颜色从绿色转变为蓝色,钙钛矿薄膜的带隙也从2.42 eV增加到3.16 eV。此外,发光颜色还可以通过改变A位或B位离子来调节。Jiang等^[9]用 Rb^+ 部分取代 Cs^+ ,小半径的 Rb^+ 增大了薄膜的光学带隙,实现了450~490 nm范围内的蓝光发射。维度工程即通过引入大分子沿至少一个方向截断和限制三维钙钛矿材料的生长,形成低维结构^[10]。通常而言,三维钙钛矿材料由于缺陷密度较高导致载流子非辐射复合现象严重,只有在较高电流密度下才能发生有效的辐射复合发光。同时,三维钙钛矿材料具有小的激子结合能(E_b)和较大的漏电流,导致辐射复合速率较低,不具备高发光效率。此外,在混合卤素三维钙钛矿材料中,不同卤素原子由于晶格匹配性和热力学驱动力的差异,易于发生离子迁移,从而在晶体内部形成不均匀分布的现象。这种不均匀性

可能导致材料内部的应力积累,影响其电子传输特性和稳定性。这种不均匀性还可能会导致吸收或发射光谱的位移。混合卤素钙钛矿中离子迁移所导致的相偏析和光谱漂移现象,致使器件的发光效率和稳定性受到影响。相比之下,通过维度工程实现的准二维钙钛矿材料具有薄膜表面形貌优良、多层量子阱结构等优点,在实现高效钙钛矿蓝光发射方面表现出较大的应用潜力。例如,Cheng等^[11]于2016年首次通过混合有机物4-苯基丁胺(4-Phenylbutylamine, 4PBA)和无机 Cs^+ 沉积形成准二维钙钛矿材料 $(PEA)_2MA_{n-1}Pb_nBr_{3n+1}$ 。所制备的器件电致发光峰值为491 nm,最大EQE为0.015%。黄劲松团队^[12]将苯乙基氯化铵混合到铯铅卤化物钙钛矿中形成准二维结构($CsPbBr_3$:PEACl),获得光致发光量子效率(Photoluminescence quantum yield, PLQY)的提升。在体系中继续添加氯化铯,在天蓝色PeLEDs中获得了11%的EQE。因此,与三维钙钛矿相比,准二维钙钛矿在实现蓝光发射方面具有极大的研究价值。

本文着眼于准二维钙钛矿材料在蓝光PeLEDs方面的优势,首先阐述了准二维钙钛矿材料的结构性质和光学性质,然后进一步围绕钙钛矿发光二极管器件结构,从成膜工艺、薄膜缺陷钝化和相位分布管理三方面着重介绍了准二维钙钛矿蓝光发射的优化策略。并围绕稳定性对准二维蓝光PeLEDs进行了相关讨论。最后,就蓝光PeLEDs的现存问题及发展进行总结与展望。

2 准二维钙钛矿材料

2.1 准二维钙钛矿材料的结构性质

三维钙钛矿是立方对称的,其空间结构可以看成由八面体共享顶点排列成骨架,A离子填充在由八面体骨架组成的间隙中。准二维钙钛矿组分由无机的B-X八面体层和有机间隔阳离子组成,这可以理解为由大的有机配体沿(h k l)对三维钙钛矿进行切割。按照相的不同可将准二维钙钛矿分为Ruddlesden-Popper(RP)相、Dion-Jacobson(DJ)相和Alternating Cation in the Interlayer(ACI)相^[13],如图1(a)所示。有机阳离子与 $[BX_6]^-$ 中的卤素离子结合,存在于八面体链的间隙,形成有机和无机交替排列的层状结构,也即量子阱,如图1(b)所示。RP相钙钛矿的分子式一般表示为 $L_2A_{n-1}B_nX_{3n+1}$,其中L是一价长链配体,n是两个间隔层之间无机八面体单元的数目。DJ相钙钛矿

的分子式一般表示为 $DA_{n-1}B_nX_{3n+1}$, 其中 D 为二价长链配体。ACI 相钙钛矿的分子式一般表示为 $(GA)_nB_nX_{3n+1}$, 通过大阳离子交替替换 A 位离子

而形成。对于 DJ 相的准二维钙钛矿, 其各层完全重叠, 无任何位移。而对于 RP 相的准二维钙钛矿, 各层均表现出相同的位移。

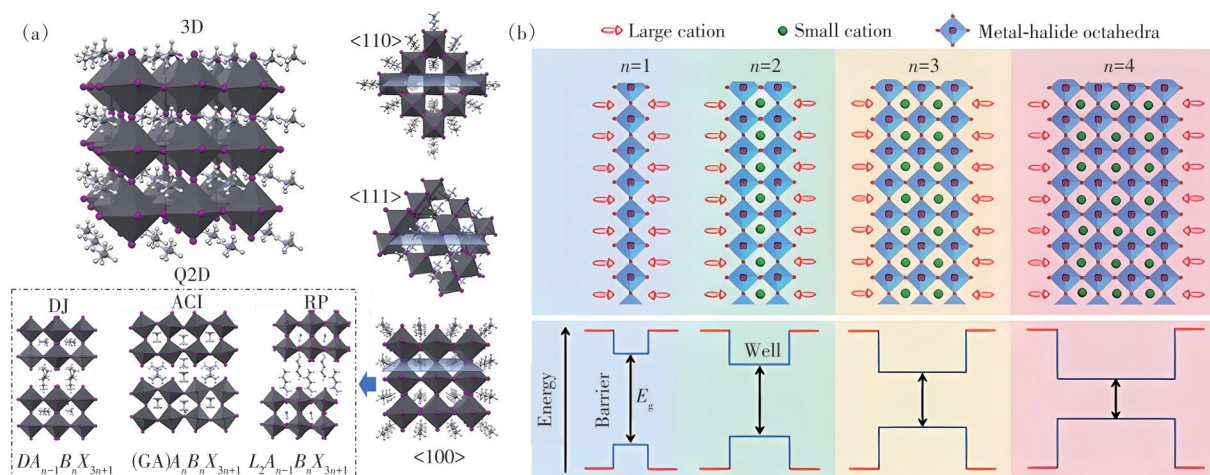


图 1 (a) 不同类型准二维钙钛矿示意图; (b) 多量子阱钙钛矿示意图^[14]

Fig. 1 (a) Schematic diagram of different types of quasi-2D perovskites. (b) Schematic diagram of multiple quantum well perovskites^[14]

2.2 准二维钙钛矿材料的光学性质

钙钛矿的光学特性主要受金属阳离子 B 和卤素离子 X 的影响。在准二维钙钛矿体系中, 复合过程主要分为两类: 辐射复合和非辐射复合。辐射复合进一步细分为激子复合和载流子复合; 非辐射复合则包括俄歇复合和材料内部缺陷引起的复合。这些不同的复合机制共同决定体系的发光效率, 发光材料的 PLQY 是辐射复合和非辐射复合竞争的结果。在准二维钙钛矿中, 由于级联效应形成能量阶梯, 载流子沿能量阶梯传输并汇聚在大 n 相, 少部分载流子抵消了缺陷, 致使激子辐射复合远大于缺陷诱导的非辐射复合。因此, 准二维钙钛矿具有较高的 PLQY。在准二维钙钛矿中, 带隙由 n 值决定, 低 n 对应大带隙^[15], 如图 S2(b) 所示。此外, 如图 S2(c) 所示, n 值还影响材料体系的激子结合能和光致发光。因此准二维钙钛矿发光峰位可调谐, 通过调节 n 的数目和组分, 从而实现近红外、近紫外和整个可见光光谱范围内的发光。报道的准二维钙钛矿薄膜一般具有较差的电荷传输特性, 因此其电致发光效率和光致发光效率存在着一定的差值^[16]。

3 准二维钙钛矿发光器件结构与性能提升策略

3.1 器件结构

如图 2(a) 所示, 蓝光 PeLEDs 采用 p-i-n 型结

构, 由阳极、空穴传输层、发光层、电子传输层和阴极组成。其中, 阳极一般为 ITO, 空穴传输层多为 PEDOT:PSS 或其他芳香胺类材料。其他有机材料像聚乙烯吡咯烷酮 (Polyvinylpyrrolidone, PVP)、聚(9-乙烯咔唑) (poly(9-vinylcarbazole), PVK)、聚[双(4-苯基)(2,4,6-三甲基苯基)胺] (Poly[bis(4-phenyl)(2,4,6-trimethylphenyl)amine], PTAA)、无机材料像氧化镍 (Oxide nickel, NiO_x) 也可作为空穴传输层。电子传输层多为 1,3,5-三(N -苯基苯并咪唑-2-基)苯 (1,3,5-Tris(N -phenylbenzimidazol-2-yl)benzene, TPBi), 4,6-双(3,5-二-3-吡啶基苯基)-2-甲基嘧啶 (4,6-Bis(3,5-bis-3-pyridylphenyl)-2-methylpyrimidine, B3PYMPM)、1,3,5-三(3-吡啶基-3-苯基)苯 (1,3,5-Tris(3-pyridyl-3-phenyl)benzene, TmPyPB)、2,4,6-三[3-(二苯基膦氧基)苯基]-1,3,5-三嗪 (2,4,6-tris[3-(diphenylphosphinyl)phenyl]-1,3,5-triazine, POT2T) 等有机物也常作为准二维钙钛矿蓝色发光二极管电子传输层。PeLEDs 的工作原理如图 2(b) 所示, 当向器件施加正向偏压时, 空穴和电子克服势垒, 空穴顺利抵达空穴传输层, 电子则到达电子传输层, 随后跃迁至发光层中, 形成激子, 激子进一步辐射发光。为了实现有效的载流子注入, 就需要空穴传输层和电子传输层与钙钛矿发光层有着合适的能级匹配。合适的能级匹配有利于载流子的注入和输运, 从而提高器件的发光效率, 常见的电荷传输层能级如图 2(c)、(d) 所示。

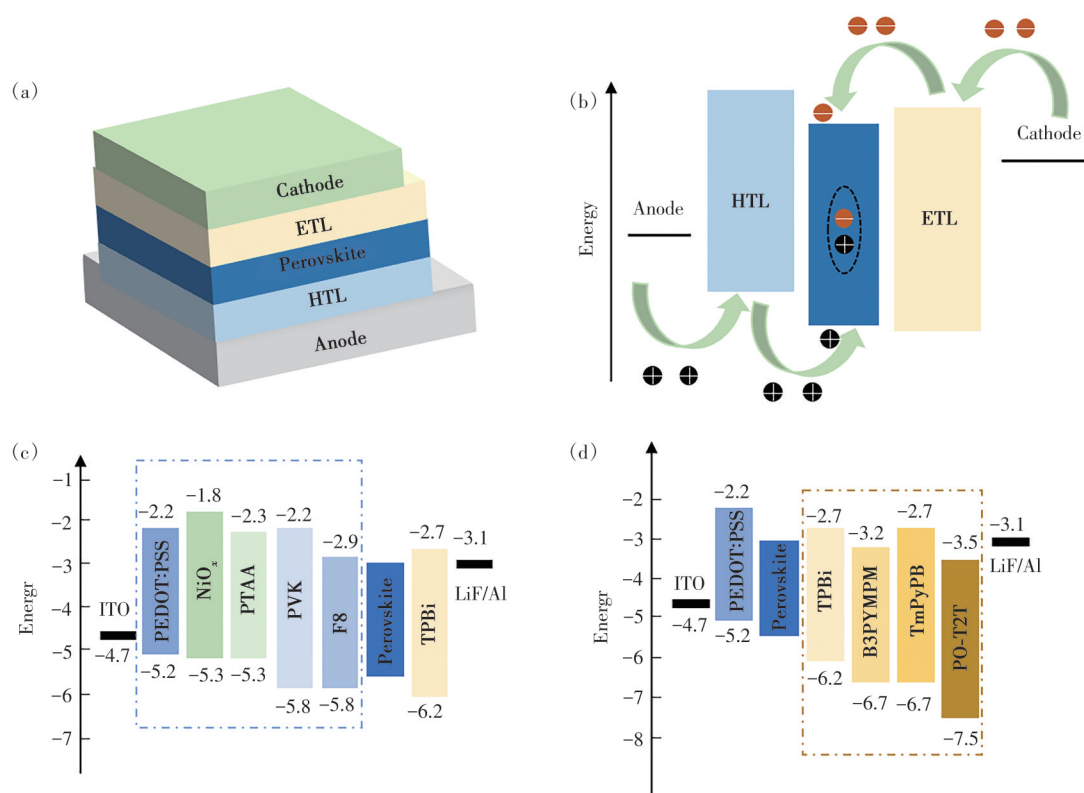


图2 (a)器件结构;(b)载流子迁移过程;(c)空穴传输层材料及能级;(d)电子传输层材料及能级

Fig. 2 (a) Device structure. (b) Carrier migration process. (c) Hole transport layer materials and energy levels. (d) Electron transport layer materials and energy levels

3.2 准二维钙钛矿蓝光器件性能提升策略

由于不同准二维相的形成能不同,准二维钙钛矿中存在多样的 n 相和大量的表面缺陷,致使准二维蓝色PeLEDs在常规工作条件下的稳定性存在不足,以及发光层的电荷传输性能较差。这些因素会在PeLEDs的电致发光过程中引发一系列不利的影响。具体而言,这些影响主要包括能量的不利转移所带来的发光效率降低和非辐射复合现象所导致的器件能耗和热量加剧。下面将从钙钛矿发光材料的成膜工艺、缺陷钝化和相位分布管理等三方面探索提高PeLEDs发光效率的方法。

3.2.1 成膜工艺调控

作为发光层,钙钛矿薄膜的结晶质量和薄膜形貌等极大地影响PeLEDs器件的效率和稳定性。致密的、光滑的钙钛矿薄膜有利于载流子的输送,从而提高器件的发光效率;粗糙的薄膜表面存在很多缺陷,导致器件的发光效率和稳定性下降。而制备工艺直接影响钙钛矿薄膜的质量,目前探索高质量钙钛矿薄膜的制备工艺有很多。在实验室通常使用的方法为溶液法,最简单的溶液法为

一步旋涂^[17]。即将准二维钙钛矿前驱体溶解到有机溶剂中,旋涂后进行退火处理,使有机溶剂蒸发,形成钙钛矿薄膜。该方法形成的薄膜极易受操作过程影响,需格外注意前驱体溶液各组分比例、溶剂类型、退火温度和操作工艺。比如,黄维团队^[18]通过在准二维钙钛矿蓝光体系(3FBBA:CsBr:MABr:PbBr₃)中滴加反溶剂(2-propanol),制备的PeLEDs在465 nm处显示出稳定的电致发光,最高EQE达2.4%。这是一种与旋涂相结合的成膜工艺,在准二维钙钛矿前驱体溶液旋涂过程中滴加反溶剂诱导钙钛矿结晶。将反溶剂滴加到钙钛矿前驱体溶液中时,反溶剂会与溶剂反应使钙钛矿前驱体溶液局部过饱和,促进前驱体溶液成核。同时,滴加反溶剂调节调控前驱体溶液微粒之间的相互作用,促进晶体生长。此外,滴加的反溶剂加速了前驱体溶剂的挥发,有利于提高薄膜的均匀性。反溶剂的滴加会加速纳米晶的成核和生长,从而改善结晶行为和薄膜形貌,提高发光效率。两步旋涂法由黄劲松团队^[19]在2014年首次提出,与一步旋涂法不同的是,两步旋涂法首先将有机胺盐(或卤化铯)溶液滴加到快速旋转的

前驱膜上,然后进行一次热处理退火以促进钙钛矿薄膜产生,通过退火可实现两层薄膜间的相互反应与扩散。该方法形成的准二维钙钛矿薄膜具有较高的平整度,有利于提高器件的发光效率。

简单的旋涂法无法满足大面积钙钛矿薄膜的制备需求,真空蒸发沉积、刮涂法、脉冲激光沉积和喷墨打印等多种方法有望推动 PeLEDs 实现大面积生产,进而实现商业化应用,部分如图 S3 所示。其中,喷墨打印等工艺已在准二维蓝色 PeLEDs 中实现应用,喷墨印刷包括墨滴的形成、喷射、飞行、与基板碰撞、铺展和干燥结晶成膜,每一个过程都影响着钙钛矿薄膜的均匀性,进而影响器件的效率和稳定性。其中,液滴在基底上干燥时,由于液滴边缘的蒸发速率大于液滴中心,导致溶质向液滴边缘聚积,类似于咖啡环效应,所形成的钙钛矿薄膜分布不均匀。因此,精确调控溶液中溶质的分布可以抑制咖啡环现象,进而提高器件的发光效率。例如,Wang 等^[20]首次通过喷墨打印形成彩色钙钛矿器件。通过引入苯基丁基铵阳离子并使用真空辅助快速干燥工艺,抑制了咖啡环效应,实现了具有良好发射结构的高质量钙钛矿薄膜。分辨率为每英寸 120 像素的 RGB 单色钙钛矿矩阵器件表现出电致发光,蓝光发射的最大 EQE 为 1.0%。

3.2.2 缺陷钝化

在制备钙钛矿薄膜的过程中,晶界或薄膜表面往往会存在一些缺陷^[21]。一般来说,位于导带底或价带顶的浅能级缺陷易于形成,而在晶界处易形成深能级缺陷。钙钛矿材料中的本征点缺陷主要分为三类:空位型缺陷、间隙型缺陷、反位取代型缺陷,这些缺陷的形成与晶体结构中的原子排列有关。除了这些基本类型的缺陷之外,体系内的缺陷和杂质还倾向于在晶面和薄膜表面上聚集。钝化这些缺陷有利于提升钙钛矿材料的性能。一方面,这些缺陷会增强非辐射复合,进而减小载流子寿命,影响发光效率;另一方面,缺陷的存在会促进水汽渗透,加速分解,影响器件的稳定性。基于这种情况,科研人员尝试了许多种方法(见表 S1),比如利用路易斯酸碱理论中的配位中和作用,同时结合两性离子、阳离子和阴离子的特性,通过形成稳定的离子键来有效地减少钙钛矿材料中的缺陷,提高钙钛矿发光效率。

有机添加剂对准二维 PeLEDs 的性能有重大

影响。许多有机添加剂^[22]可以与不饱和铅离子络合,从而达到钝化缺陷提升发光性能的目的。侯林涛团队^[23]在制备准二维蓝色 $\text{PEA}_2\text{Cs}_{n-1}\text{Pb}_n(\text{Cl}/\text{Br})_{3n+1}$ 薄膜时引入 3-(苄基二甲基氨基)苯磺酸盐(3-(Benzyl dimethylamino)benzene sulfonate, 3-BAS), 3-BAS 上的磺酸根可以与钙钛矿表面未配位的 Pb^{2+} 结合,从而钝化表面缺陷,制备的 PeLEDs 的发光波长为 466 nm, EQE 和亮度分别达到 9.25% 和 $1\,806\text{ cd/m}^2$ (见表 S2),同时具有良好的光谱稳定性。Yu 等^[24]将双钝化添加剂二苯基膦酰胺(Diphenylphosphonamide, DPPA)融入钙钛矿薄膜中,通过密度泛函理论(DFT)计算和一系列实验表征, DPPA 上的氧化膦基团与不饱和铅离子配位,钝化钙钛矿缺陷;而氨基与相邻的卤化物离子形成氢键,抑制其迁移,进一步强化钝化效果。基于 DPPA 修饰的钙钛矿薄膜的蓝光准二维 PeLEDs 实现了 12.31% 的 EQE,发射峰在 486 nm(见表 S2)。此外,由于钙钛矿薄膜中缺陷密度的降低和离子迁移的抑制,器件的使用寿命延长了 32%,光谱更加稳定。无独有偶,唐建新研究团队^[25]通过加入多功能两性离子氨基磺酸钾实现了高效蓝光发射。磺酸根可以与未配位铅原子实现良好配位,降低陷阱态;而氨基与卤素之间的氢键作用可以抑制卤素空位的产生。基于上述缺陷态显著降低的钙钛矿薄膜制备出了发光波长为 478 nm 的纯蓝色 PeLEDs,其 EQE 达到 17.32%(见表 S2)。Ren 等^[26]将 4-(2-氨基乙基)苯甲酸(4-(2-Aminoethyl)benzoic acid, ABA)阳离子引入准二维钙钛矿中,引入的 ABA 可以钝化钙钛矿缺陷,减少非辐射复合,从而实现了 EQE 为 10.11% 的蓝光 PeLEDs(见表 S2)。详细器件性能如图 S4 所示,加入 ABA 的准二维钙钛矿在效率-电流密度曲线、效率-亮度曲线、EL 光谱、EQE 等方面均与原始准二维钙钛矿体系存在差异,表现为明显提升。

此外,引入与缺陷电荷互补的离子也可以与缺陷离子形成键合以消除缺陷。阴离子 Cl^- 、 I^- ,金属离子 Na^+ 、 K^+ 以及 Rb^+ 都被证实可以有效钝化钙钛矿薄膜中的缺陷。无机金属盐可以与卤素离子相互作用,抑制卤化物离子的迁移,从而减少卤素离子空位^[27]。Wu 等^[28]在准二维钙钛矿材料 $\text{PEA}_x\text{CsPbBr}_{3-y}\text{Cl}_y$ 的基础上引入双添加聚乙二醇(Polyethylene glycol, PEG)和溴化钾(KBr),可以钝化薄膜表面缺陷态,减小晶粒尺寸,抑制离子迁

移与非辐射复合损耗,进而提升蓝光 PeLEDs 的效率和光谱稳定性。最终获得发光波长为 488 nm, EQE 和亮度分别为 4.6% 和 1 049 cd/m²。Ren 等^[29]通过在钙钛矿中引入 K⁺,薄膜质量得到改善,陷阱态减少,最终实现了 1.45% 的 EQE 和 4 358 cd/m² 的高亮蓝色 PeLEDs。Yuan 等^[30]最近提出多阳离子 (Cs/FA/PEA/Rb/K) 的添加策略, Rb⁺ 的引入可以改善薄膜的形貌, K⁺ 的引入可以钝化晶界和表面的缺陷态,降低了陷阱态密度,最终成功实现了稳定高效的蓝色发光。

3.2.3 相位分布管理

快速结晶过程通常会引引起相组成不受控制的变化,其特征是产生具有不同 n 值的准二维钙钛矿混合相,激子的能量转移通常受到其相位分布的影响,如果相位分布不均匀,会导致能量转移不完全。在准二维钙钛矿中,为了实现蓝光发射,应该抑制等于无穷相的生成,与此同时,避免过多小 n 相的产生影响电荷传输特性。因此,相位分布管理有助于实现高效蓝光发射。一般地,准二维钙钛矿相位分布管理可以从两方面来实施,一方面通过调控钙钛矿前驱体溶液的组分来实现;另一方面,选取合适的后处理策略。

准二维钙钛矿薄膜组分的改变可以通过间隔阳离子、A 位离子的改变以及有机盐、无机盐的添加来实现^[31]。理论上来说,增加准二维钙钛矿中

间隔阳离子的含量可以降低体系平均 n 值,致使发光波长蓝移,但是过多的有机阳离子会在钙钛矿薄膜中形成偏聚,成为非辐射复合中心,不利于发光。因此,研究人员引入两种间隔阳离子协同配合来调控相位分布。例如,钟海政研究团队^[32]使用 PEABr 和 3,3-二苯基丙胺溴化物 (3,3-Diphenylpropyl-amine bromide, DPPABr) 的混合配体原位制备 CsPbClBr₂ 发光材料。PEABr 主导了具有小 n 域的准二维钙钛矿的形成,而 DPPABr 诱导了大 n 域的形成。由于形成较窄的量子阱宽度分布,通过混合 PEABr 和 DPPABr 配体获得了 470 nm 处的强蓝色发射, PLQY 高达 60%。基于这些薄膜,成功制备出发光波长为 473 nm、最大 EQE 为 8.8% 的高效蓝色 PeLEDs (见表 S3)。A 位离子的改变直接影响钙钛矿体系的相位分布。例如, Liu 等^[33]将大体积有机阳离子 DA⁺ 引入到准二维钙钛矿中,部分取代 Cs⁺, 调节 n 相分布以便于载流子传输和能量汇集。最终获得了 EQE 高达 14.71% 的天蓝色 PeLEDs。此外, Pang 等^[34]在准二维钙钛矿中加入溴化钠,显著改变了低维相的分布,发现不利于发光的 2D 相 ($n = 1$) 被显著抑制,其他小 n 值 (如 $n = 2, 3, 4$) 的相明显增多,如图 3 所示。所制备的 PeLEDs 发光波长为 488 nm, 其效率和亮度有了显著改善,最大 EQE 高达 11.7% (见表 S3)。

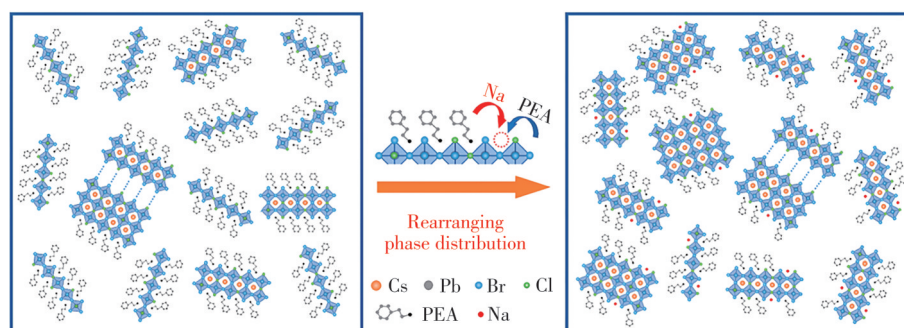


图 3 准二维钙钛矿相位分布管理^[34]

Fig. 3 Quasi-two-dimensional perovskite phase distribution management^[34]

同样地,可以在体系中加入一些无机盐、有机盐作为添加剂^[35],间接对相位进行调控。Zhang 等^[36]采用硫氰酸胍 (Guanidine thiocyanate, GASCN) 作为钙钛矿薄膜底部的预沉积薄膜,以管理 PBA₂Cs _{$n-1$} Pb _{n} Br _{$3n+1$} 准二维钙钛矿薄膜的相位分布 (其中 n 是 [PbBr₆]⁴⁻ 片片的数量, PBA 是苯基丁基铵)。预沉积的 GASCN 不仅可以抑制小 n 相,而且可以避免大 n 相过度生长导致的发射红移,从而有效地

加速能量转移,加强载流子传输,提高发光效率。最终器件表现出 16.40% 的 EQE 和 8 290 cd/m² 的最大亮度 (见表 S3)。Chu 等^[37]在空穴注入层中加入碱金属盐,在改善注入层载流子传输的同时,又能间接地调控相位分布。在氯化铯掺杂的衬底上生长的钙钛矿层其相位分布会重新排列,有利于发光性能的提升。基于此,制备出了天蓝色准二维 PeLEDs,其发光峰位于 486 nm,峰值 EQE 为

16.07%,并且具有良好的稳定性。Wang 等^[38]在准二维铯铅溴化物($\text{PEA}_2\text{Cs}_{n-1}\text{Pb}_n\text{Br}_{3n+1}$)的蓝色 LED 中加入螯合添加剂氨基酸分子 γ -氨基丁酸(γ -aminobutyric acid, GABA),实现了量子阱的窄尺寸分布。GABA 是一种两性离子,钝化不配位的铅位点。超快瞬态吸收光谱测量结果显示了 GABA 在调节量子阱厚度分布方面的作用,GABA 有助于控制量子阱的厚度分布,该物质破坏了量子阱表面铅物质的稳定性,进一步抑制了较厚量子阱的生长。经过 GABA 处理的钙钛矿发光二极管 EQE 可达 6.3%(见表 S3)。

3.3 稳定性

PeLEDs 的外量子效率已经发展到一定水平,材料固有属性所导致的较高亮度也是其特殊的优势。然而,稳定性是制约器件发展乃至商业化应用的一个关键因素。准二维器件的稳定性优于三维器件,主要原因是有机大阳离子的引入一定程度上隔绝了空气中的水氧。合理选择有机阳离子可以提高器件的稳定性,但其效果有限。同时,影响准二维蓝光器件稳定性的因素是多样的。非辐射俄歇复合是导致准二维 PeLEDs 工作稳定性降低的重要因素。非辐射俄歇复合导致准二维 PeLEDs 发光猝灭,效率滚降严重。此外,准二维 PeLEDs 中俄歇复合的电流密度阈值远低于三维结构器件。可能是因为准二维钙钛矿薄膜中高效的能量转移导致了局部过高的载流子浓度,使其易受俄歇复合的影响。同时,准二维钙钛矿较大的 E_b 也增加了非辐射俄歇复合的概率。混卤型准二维蓝光钙钛矿存在不同卤素离子晶格匹配度等的差异问题,易于发生离子迁移,进而导致相偏析和光谱漂移,严重影响器件的稳定性。在外界

条件如电场、光照的持续作用下,这种现象会更加严重,不仅制约准二维蓝色发光二极管的发展和应用,混合卤素所带来的离子迁移对整个钙钛矿光伏器件群体都是一个不小的挑战。

4 结 语

本文主要从成膜工艺、缺陷钝化、相位分布调控三个方面探讨发光层优化在准二维钙钛矿蓝光发射中的影响。在一个完整的发光体系中,影响最终性能的因素是多样的,例如空穴传输层与钙钛矿能级是否匹配、载流子注入是否平衡、界面是否平整以及电子传输层材料选择是否合适。具体地,在准二维钙钛矿中,空穴传输层与薄膜之间的界面很大程度上影响着发光性能。其一,该界面是载流子输运的通道;其二,该界面是钙钛矿薄膜生长的基底,直接影响薄膜的结晶质量。目前,蓝色发光的效率和稳定性还远未达到商业化水平,需要在性能优化方面做出更多的研究。钙钛矿量子点的研究为高效蓝光发射开辟了新思路。虽然准二维钙钛矿发光二极管在红光、绿光领域均取得了长足的进步,效率基本可与 OLED 持平。但是,在稳定性方面仍有很大的进步空间。准二维钙钛矿是一种离子晶体,在外加偏压下,会发生离子迁移进而影响钙钛矿材料的稳定性。针对这种情况,为了改善 PeLEDs 工作寿命问题,科研人员初步尝试了一些办法,诸如低温、添加剂工程、界面工程。在提升器件稳定性这一问题上,还需要不断地探索。

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://cjl.lightpublishing.cn/thesisDetails#10.37188/CJL.20240151>.

参 考 文 献:

- [1] SINGH V, MISHRA V. A review on the current application of light-emitting diodes for microalgae cultivation and its fiscal analysis [J]. *Crit. Rev. Biotechnol.*, 2023, 43(5): 665-679.
- [2] WANG S Z, WANG J T, LOU Y H, *et al.* Environment-friendly perovskite light-emitting diodes: progress and perspective [J]. *Adv. Mater. Interfaces*, 2022, 9(22): 2200772.
- [3] GU C, JIA A B, ZHANG Y M, *et al.* Emerging electrochromic materials and devices for future displays [J]. *Chem. Rev.*, 2022, 122(18): 14679-14721.
- [4] WU Y, FENG J S, YANG Z, *et al.* Halide perovskite: a promising candidate for next-generation X-ray detectors [J]. *Adv. Sci.*, 2023, 10(1): 2205536.
- [5] 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.
- [6] JIANG J, CHU Z M, YIN Z G, *et al.* Red perovskite light-emitting diodes with efficiency exceeding 25% realized by

- co-spacer cations [J]. *Adv. Mater.*, 2022, 34(36): 2204460.
- [7] 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.
- [8] 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.
- [9] 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.
- [10] 叶子青, 张灯亮, 段兴兴, 等. 基于氟代苯乙胺有机阳离子的准二维钙钛矿发光二极管 [J]. *发光学报*, 2022, 43(8): 1244-1255.
- YE Z Q, ZHANG D L, DUAN X X, *et al.* Quasi-2D perovskite light-emitting diodes with fluorophenethylammonium as organic cations [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2022, 43(8): 1244-1255. (in Chinese)
- [11] 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.
- [12] 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.
- [13] LEUNG T L, AHMAD I, SYED A A, *et al.* Stability of 2D and quasi-2D perovskite materials and devices [J]. *Commun. Mater.*, 2022, 3(1): 63.
- [14] CHENG L, JIANG T, CAO Y, *et al.* Multiple-quantum-well perovskites for high-performance light-emitting diodes [J]. *Adv. Mater.*, 2020, 32(15): 1904163.
- [15] RIGHETTO M, GIOVANNI D, LIM S S, *et al.* The photophysics of Ruddlesden-Popper perovskites: a tale of energy, charges, and spins [J]. *Appl. Phys. Rev.*, 2021, 8(1): 011318.
- [16] SHEN Y, LI Y Q, ZHANG K, *et al.* Multifunctional crystal regulation enables efficient and stable sky-blue perovskite light-emitting diodes [J]. *Adv. Funct. Mater.*, 2022, 32(41): 2206574.
- [17] 韩鹏, 刘鹤, 国风云, 等. BiI_3 修饰 $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ 自供能光电化学型探测器制备及其性能 [J]. *发光学报*, 2023, 44(8): 1471-1478.
- HAN P, LIU H, GUO F Y, *et al.* Fabrication and performance of self-powered photoelectrochemical detectors based on BiI_3 modified $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2023, 44(8): 1471-1478. (in Chinese)
- [18] XU W J, JI R Q, LIU P L, *et al.* *In situ*-fabricated perovskite nanocrystals for deep-blue light-emitting diodes [J]. *J. Phys. Chem. Lett.*, 2020, 11(24): 10348-10353.
- [19] XIAO Z G, BI C, SHAO Y C, *et al.* Efficient, high yield perovskite photovoltaic devices grown by interdiffusion of solution-processed precursor stacking layers [J]. *Energy Environ. Sci.*, 2014, 7(8): 2619-2623.
- [20] WANG J J, LI D Y, MU L, *et al.* Inkjet-printed full-color matrix quasi-two-dimensional perovskite light-emitting diodes [J]. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2021, 13(35): 41773-41781.
- [21] SUN Y L, YANG J, LI S A, *et al.* Defect engineering in perovskite oxide thin films [J]. *Chem. Commun.*, 2021, 57(68): 8402-8420.
- [22] LI Y H, XIA Y, ZHANG Z P, *et al.* *In situ* hydrolysis of phosphate enabling sky-blue perovskite light-emitting diode with EQE approaching 16.32% [J]. *ACS Nano*, 2024, 18(8): 6513-6522.
- [23] SHEN C, FANG S Y, ZHANG J B, *et al.* High performance and stable pure-blue quasi-2D perovskite light-emitting diodes by multifunctional zwitterionic passivation engineering [J]. *Adv. Photonics*, 2024, 6(2): 026002.
- [24] YU Z K, SHEN X Y, FAN X Y, *et al.* Hydrogen bond-assisted dual passivation for blue perovskite light-emitting diodes [J]. *ACS Energy Lett.*, 2023, 8(10): 4296-4303.
- [25] YU Y, WANG B F, SHEN Y, *et al.* Regulating perovskite crystallization through interfacial engineering using a zwitterionic additive potassium sulfamate for efficient pure-blue light-emitting diodes [J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2024, 63(7): e202319730.
- [26] REN Z W, YU J H, QIN Z T, *et al.* High-performance blue perovskite light-emitting diodes enabled by efficient energy transfer between coupled quasi-2D perovskite layers [J]. *Adv. Mater.*, 2021, 33(1): 2005570.
- [27] SHEN X Y, KANG K, YU Z K, *et al.* Passivation strategies for mitigating defect challenges in halide perovskite light-emitting diodes [J]. *Joule*, 2023, 7(2): 272-308.

- [28] 吴海妍, 唐建新, 李艳青. 基于缺陷态钝化的高效稳定蓝光钙钛矿发光二极管 [J]. 物理学报, 2020, 69(13): 138502.
- WU H Y, TANG J X, LI Y Q. Efficient and stable blue perovskite light emitting diodes based on defect passivation [J]. *Acta Phys. Sinica*, 2020, 69(13): 138502. (in Chinese)
- [29] REN Z W, XIAO X T, MA R M, *et al.* Hole transport bilayer structure for quasi-2D perovskite based blue light-emitting diodes with high brightness and good spectral stability [J]. *Adv. Funct. Mater.*, 2019, 29(43): 1905339.
- [30] 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.
- [31] PANG P Y, XING Z H, XIA J M, *et al.* Deep-blue light-emitting diodes constructed with perovskite quasi-2D and nanocrystal mixtures [J]. *Adv. Opt. Mater.*, 2022, 10(20): 2201112.
- [32] WANG C H, HAN D B, WANG J H, *et al.* Dimension control of *in situ* fabricated CsPbClBr₂ nanocrystal films toward efficient blue light-emitting diodes [J]. *Nat. Commun.*, 2020, 11(1): 6428.
- [33] 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.
- [34] PANG P Y, JIN G R, LIANG C, *et al.* Rearranging low-dimensional phase distribution of quasi-2D perovskites for efficient sky-blue perovskite light-emitting diodes [J]. *ACS Nano*, 2020, 14(9): 11420-11430.
- [35] CAI W Q, ALI M U, LIU P, *et al.* Unravelling alkali-metal-assisted domain distribution of quasi-2D perovskites for cascade energy transfer toward efficient blue light-emitting diodes [J]. *Adv. Sci.*, 2022, 9(20): 2200393.
- [36] ZHANG F J, GAO Y B, WANG D D, *et al.* Phase distribution management for high-efficiency and bright blue perovskite light-emitting diodes [J]. *Nano Energy*, 2024, 120: 109144.
- [37] CHU Z M, ZHANG W, JIANG J, *et al.* Blue light-emitting diodes based on quasi-two-dimensional perovskite with efficient charge injection and optimized phase distribution *via* an alkali metal salt [J]. *Nat. Electronics*, 2023, 6(5): 360-369.
- [38] WANG Y K, MA D X, YUAN F L, *et al.* Chelating-agent-assisted control of CsPbBr₃ quantum well growth enables stable blue perovskite emitters [J]. *Nat. Commun.*, 2020, 11(1): 3674.



刘茜茜(2002–), 女, 河南濮阳人, 硕士研究生, 2023 年于南京航空航天大学获得学士学位, 主要从事有机光电材料的研究。

E-mail: 23S009008@stu.hit.edu.cn



张勇(1980–), 男, 河南周口人, 博士, 教授, 博士生导师, 2007 年于华南理工大学获得博士学位, 主要从事有机光电材料的研究。

E-mail: yongzhang@hit.edu.cn