

文章编号: 1000-7032(2024)10-1683-16

红光钙钛矿发光二极管研究进展

邓艳红*, 朱莹, 陈默, 戴志新, 王金江*, 包焱, 李丹丹, 刘昱

(衡阳师范学院 物理与电子工程学院, 湖南 衡阳 421002)

摘要: 红光钙钛矿发光二极管(PeLEDs)以其卓越的节能降耗特性而备受关注,其可促进植物生长、细胞再生与代谢过程,并在显示技术、照明系统、农业栽培及医疗领域均展现出广泛的应用前景。本文旨在综述用于红光 PeLEDs 的材料本质特征,剖析当前面临的技术瓶颈,并探讨一系列创新性的解决方案。特别聚焦于采用共间隔阳离子调控策略、精细分子工程策略、高效钝化技术、原位无机配体引入策略、迁移活化能增强方法、亚稳相结晶优化途径,以及添加剂诱导的晶体重构策略等,以实现高效红光发射的 PeLEDs。此外,本文深入阐述了发展低毒性、低环境负担的无铅 PeLEDs 的迫切需求及其面临的挑战,通过抑制 Sn^{2+} 离子的氧化倾向、探索新型替代元素以取代铅元素,以及开发无铅双钙钛矿材料等途径,力图提升无铅红光 PeLEDs 的性能。文章还展示了红光 PeLEDs 在促进室内植物健康生长及推动柔性显示技术革新等具体领域的实际应用案例。最后,展望了红光 PeLEDs 领域未来可能遭遇的挑战与潜在的发展方向,为相关领域的科研人员与从业者提供了宝贵的参考与启示。

关键词: 红光钙钛矿发光二极管(PeLEDs); 高效策略; 低毒性方法

中图分类号: TN312.8

文献标识码: A

DOI: 10.37188/CJL.20240166

Research Progress of Red Perovskite Light-emitting Diodes

DENG Yanhong*, ZHU Ying, CHEN Mo, DAI Zhixin, WANG Jinjiang*,

BAO Yan, LI Dandan, LIU Yu

(College of Physics and Electronic Engineering, Hengyang Normal University, Hengyang 421002, China)

* Corresponding Authors, E-mail: 2006318dyh@hynu.edu.cn; wangjj_391@163.com

Abstract: Red perovskite light emitting diodes (PeLEDs) have attracted much attention for their excellent energy saving properties, which can promote plant growth, cell regeneration and metabolic processes, and show a wide range of applications in display technology, lighting systems, agricultural cultivation and medical fields. In this paper, the essential characteristics of materials used in red PeLEDs are reviewed, the current technical bottlenecks are analyzed, and a series of innovative solutions are explored to achieve high efficiency red PeLEDs. Special focus is on strategies such as co-spacer cation regulation, fine molecular engineering, efficient passivation technology, *in situ* inorganic ligand introduction, migration activation energy enhancement method, metastable phase crystallization optimization approach, additive induced crystal reconstruction strategy. In addition, the urgent need and challenges of developing lead-free PeLEDs with low toxicity and low environmental burden are discussed in depth, trying to improve performance of the lead-free red PeLEDs by inhibiting the oxidation tendency of Sn^{2+} ions, exploring new alternative elements to replace lead, and developing lead-free double perovskite materials. At the same time, the practical application cases of red PeLEDs in the specific fields such as promoting the healthy growth of indoor plants and advancing the innovation of flexible display technology. Finally, the future challenges and potential development direction in the field of red PeLEDs are prospected, which provide valuable reference and inspiration for researchers and practitioners in related fields.

Key words: red perovskite light-emitting diodes (PeLEDs); high efficiency strategy; low toxicity method

收稿日期: 2024-07-06; 修订日期: 2024-07-23

基金项目: 国家级大学生创新创业训练计划项目(202210546005)

Supported by National Innovation and Entrepreneurship Program for College Students(202210546005)

1 引 言

钙钛矿是一类具有 ABX_3 结构的天然矿物质,化学式 ABX_3 中的 A 、 B 均代表正价阳离子,其中, A 位阳离子通常为 FA^+ 、 MA^+ 、 Cs^+ 和 Rb^+ , B 位阳离子通常为 Pb^{2+} 和 Sn^{2+} , X 代表负价阴离子 Cl^- 、 Br^- 和 I^- ,三者共同组成稳定结构的钙钛矿体系^[1]。钙钛矿材料因其溶液可加工性和优异的光电性能(带隙连续可调、缺陷容忍度高、荧光量子产率高、载流子迁移率高等)而被认为是下一代光电器件中有前途的半导体材料。

钙钛矿材料自 2012 年在太阳能电池应用中取得突破以后^[2-3],逐渐渗透到光电探测器^[4-6]、发光二极管(LEDs)^[7-10]等领域。早在 1994 年,钙钛矿的电致发光现象被发现,但因其效率低下并没有引起人们的关注^[11]。直到 2014 年,剑桥大学学者报道了室温下近红外光和绿光的钙钛矿发光二极管(它们的最大外量子效率分别是 0.76% 和 0.1%)^[12],有关红光钙钛矿发光二极管(PeLEDs)的研究出现井喷式发展。科研人员通过优化材料组成和器件结构,成功提升了其发光效率和稳定

性。目前,PeLEDs 的外量子效率已超过 30%,接近产业化水平,并且在提升器件性能和延长器件寿命方面也取得了重要突破。尽管如此,PeLEDs 在实现商业化应用之前,仍面临着一些挑战,例如工作寿命、稳定性和效率有待进一步提高,且铅基钙钛矿材料的毒性问题亟待解决。2024 年,苏州大学/中国澳门科技大学冯敏强课题组制备的绿光 PeLEDs 外量子效率(EQE)达到了 32.1%^[13],接近绿光有机发光二极管(OLEDs)35.2%^[14]和超过绿光量子点发光二极管(QLEDs)28.7%^[15]的效率,显示了其商用化应用的巨大潜力。目前,红光、蓝光、白光 PeLEDs 的最大外量子效率(EQE_{max})分别为 28.7%^[7]、26.4%^[16]和 23.9%^[17]。

钙钛矿原材料易获取且器件制备成本低。基于钙钛矿材料的发光二极管具有颜色可调、节能降耗等优点。此外,红光对人体组织具有高穿透性,还可以促进植物生长。因此,红光 PeLEDs 在显示、照明、医疗、农业等领域具有广泛的应用潜力。然而,红光钙钛矿发光二极管的性能(见表 1)

表 1 基于不同发射体的红光 PeLEDs 性能
Tab. 1 The performance of red PeLEDs with different emitters

Emitters	EL peak/nm	FWHM/nm	$L_{\max}/(\text{cd}\cdot\text{m}^{-2})$	EQE _{max} /%	Lifetime	References
(FA/Cs)Pb(I/Br/SCN) ₃	649	25.4	35 149	13.1	6 h (45 mA/cm ²)	[18]
GuaI-CsPbI _{3-x} Br _x	655	26.1	33 549	18.8	50.3 h	[19]
CsPbI _{3-x} Br _x	671	28.0	10 745	17.03	15.4 h (20 mA/cm ²)	[20]
FA _{0.47} Cs _{0.53} Pb(I _{0.67} Br _{0.33}) ₃	662	27.3	8 547	8.7	8 h	[21]
PEABr-CsPbI ₃	672	31.2	6 078	19.6	300 min	[22]
ZnSe _y S _{1-y} QDs	615	16	330 000	20.7	125 000 000 h (100 cd/m ²)	[23]
(PEA/m-F-PEA) ₃ NMA _{1-x}) ₂ CsPb ₂ I ₇	680	34	1 300	25.8	—	[24]
MM-MOPA perovskite	638	—	>1 000	28.7	7 600 min	[7]
FAPbI ₃	805	—	—	32.0	17 h	[8]
CdSe-based col-loidal red QDs	627.8	—	—	44.5	—	[25]
POEA-based red perovskite	653	41	1 052	10.3	32 min	[26]
quasi-2D perovskite/PEO	680	39	1 392	6.23	—	[27]
FDPA-POEA ₂ Cs _{n-1} Pb _{n-3n+1} I _n	653	—	2 545	18.5	131 min	[28]
CsPbI ₃ :Sr NC	687	37	576	21.8	69 min	[29]
CsPbI _{3-x} Br _x QDs	637	36	2 653	21.8	70 min (150 cd/m ²)	[30]
CsPb(Br/I) ₃ PNCs	648	—	11 233	13.2	—	[31]
CsPb(Br/I) ₃ NCs	635	33	12 910	22.8	63 min	[32]
2D PEA ₂ SnI ₄	633	29.7	98.7	1.87	—	[33]
GSH-PEA ₂ SnI ₄	625	33	328.2	9.32	—	[34]
Cs ₄ PbI ₆ /FA _x Cs _{1-x} PbI ₃	705	34	1 400	21.0	—	[35]
CsPbI ₃ QDs	623	33	4 203	26.4	729 min (1 000 cd/m ²)	[36]
(PEA ₅ NMA ₅) _{0.2} CsPb ₂ I ₇	639	45	2 508	21.8	—	[37]

还有很大提升空间, 它们的 EQE_{max} 才刚刚超过 28%, 与 EQE_{max} 将近 40% 的红光 OLEDs^[38-39] 和超过 44% 的红光 QLEDs^[25] 相比还有一定的差距。加之钙钛矿材料的固有不稳定性和 PeLEDs 工作不稳定性, 严重阻碍了其发展。此外, 铅基钙钛矿有毒, 如何制备低毒甚至无毒且性能较好的钙钛矿发光二极管是急需解决的问题。基于上述调研结果, 本文结合钙钛矿材料不稳定性的影响因素及提高钙钛矿材料效率和稳定性的方法, 重点综述了实现高效红光 PeLEDs 发射的策略, 总结了开发低铅或无铅钙钛矿的方法, 列举了红光钙钛矿发光二极管的应用实例。最后, 展望了红光钙钛矿发光二极管的未来发展方向和应用领域。

2 实现高效红光 PeLEDs 的策略

红光 PeLEDs 有倒置和正置两种结构 (见图 S1(a)、(b)), 其发光机制主要为: 电子和空穴分别从阴极和阳极注入, 经电子传输层 (ETL) 和空穴传输层 (HTL) 传输到钙钛矿发光层中, 在电场的作用下, 电子和空穴结合形成激子, 激子辐射衰减而发光 (见图 S1(c))。

评价 PeLEDs 器件性能的指标有很多, 如 EQE、光致发光量子产率 (PLQY)、内量子效率 (IQE)、寿命等。其中, EQE 是表征 LED 性能最重要的参数之一, 定义为从器件发射的光子数与注入的载流子数比值, 表达式为^[40]:

$$\eta_{\text{EQE}} = \eta_{\text{out}} \cdot \eta_{\text{IQE}} = \eta_{\text{out}} \cdot \eta_{\text{in}} \cdot \eta_{\text{r}}, \quad (1)$$

其中, η_{out} 为光耦合系数, η_{in} 为载流子注入效率, η_{r} 为激子辐射效率。

PLQY 也可以表示为辐射复合率与总复合率之比^[41]:

$$\eta_{\text{PLQY}} = \sum R_{\text{r}} / (\sum R_{\text{r}} + \sum R_{\text{nr}}), \quad (2)$$

其中, R_{r} 和 R_{nr} 分别为辐射复合率和非辐射复合率。

工作寿命 (T_{50}) 为器件亮度降低到其初始值一半的时间, 可以表示为^[42]:

$$T_{50} \times L_0^n = \text{constant}, \quad (3)$$

L_0 为初始亮度。

对于任何发光器件, 要实现高的 EQE 都需要高的 IQE 和 PLQY。通过增加辐射复合率, 降低非辐射复合率, 可使 PLQY 接近于 1。

调研发现, 钙钛矿材料的相歧化、表面缺陷、离子迁移等是影响 PeLEDs 性能的主要因素。为实现红光钙钛矿器件的优异发光性能, 科研人员在提升器件的光电性能与稳定性方面做了大量工作^[40]。图 1 归纳了提升铅基钙钛矿器件性能的多元化策略, 包括共间隔阳离子调控策略、精细分子工程策略、高效钝化技术、原位无机配体引入策略、迁移活化能增强策略、抑制离子迁移、抑制 Sn^{2+} 氧化反应、创新元素替代铅元素、构建无铅双钙钛矿材料、抑制缺陷、优化亚稳态相结晶策略、添加剂诱导晶体重构策略。同时, 也展示了无铅钙钛矿器件性能提升的策略: 有效抑制 Sn^{2+} 的氧化反应、采用创新元素替代铅元素以及构建高性能无铅双钙钛矿材料的创新方法。

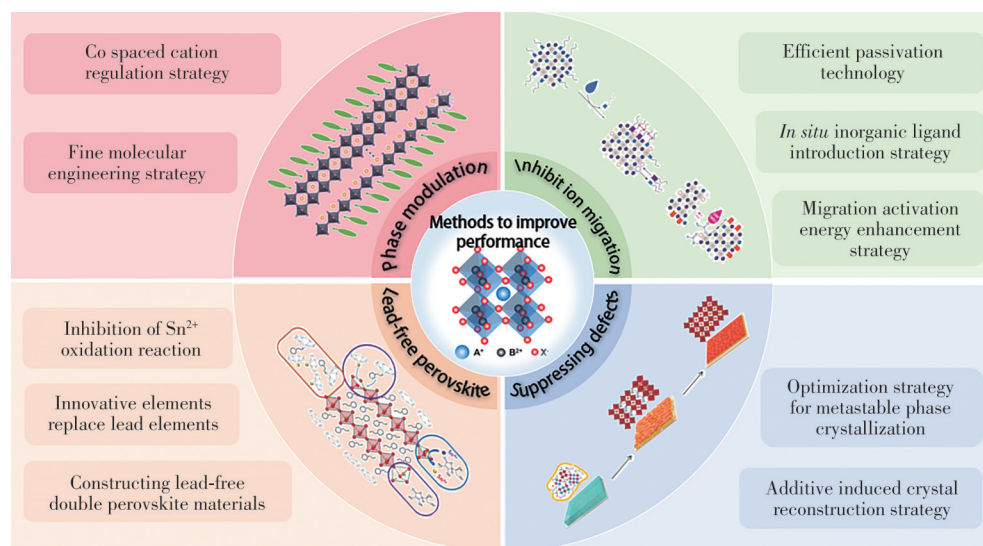


图 1 提升红光 PeLEDs 性能策略总结图

Fig. 1 Summary of strategies for improving the performance of red PeLEDs

其中, 共间隔阳离子调控和精细分子工程策略可以通过抑制钙钛矿相歧化、增强钝化作用提

高器件稳定性和效率, 高效钝化技术、原位无机配体引入策略和迁移活化能增强方法则通过抑制离

子迁移、减少表面缺陷提高器件效率和稳定性,而亚稳相结晶优化途径以及添加剂诱导的晶体重构策略通过减少非辐射复合和空位缺陷提高器件的性能。然而,铅基钙钛矿的毒性且对环境不友好,促使科研人员研发无铅 PeLEDs。目前,无铅 PeLEDs 的效率和稳定性很差,是未来研究的重要方向。

2.1 抑制钙钛矿相歧化提高器件稳定性和效率

与三维(3D)和量子点(QD)钙钛矿相比,准二维(2D)钙钛矿具有较高的激子结合能、多量子阱结构和良好的电荷转移特性,可避免三维钙钛矿卤化物分离的问题,从而制得具有单一碘化物成分且光谱稳定的纯红色 PeLEDs。但准 2D 钙钛矿的发光颜色和 PLQY 严重依赖量子阱(QW)分布,从低 n 相到高 n 相有效的能量转移对于实现高性能 PeLED 至关重要。抑制 $n = 1$ 相将产生强激子-声子耦合,导致低效的能量传递和严重的非辐射复合。高阶相(较大的 n 相和三维类相)过多会导致能量从目标相流向高 n 相,加重非辐射复合和能量损失,严重降低发光效率,并导致发射峰红移偏离纯红色区域。因此,抑制高阶相位的形成是实现高效率 and 良好光谱稳定性的纯红色准 2D PeLEDs 的关键。

2.1.1 共间隔阳离子调控策略

共间隔阳离子调控是一种有效提高红光 PeLEDs 性能的策略,通过控制相分布可以抑制高阶相的形成,降低缺陷密度,改善器件的性能。在钙钛矿材料 A 位的位点中加入共间隔阳离子^[29-30],能调控相分布,提高器件效率和稳定性。基于间隔阳离子的钙钛矿器件性能总结在表 S1 中。图 2 为间隔阳离子作用原理图, n 代表相邻绝缘有机阳离子层之间的金属卤化物八面体的数量。Ma 等发现,添加不同浓度的苄基铵阳离子(BA^+)能

改变钙钛矿材料的 n 相分布^[29],制得发光峰为 680 nm 的 PeLED 的亮度为 1 392 cd/m²,EQE 为 6.23%。随后,2-丙氧基苯甲酸(PBA)和 3-甲基-5-苯基-4-异恶唑甲酸(MBZA)阳离子被用作双间隔阳离子,通过简单地调整双间隔阳离子的合金配比,可以在不破坏其电荷运输能力和能量漏斗过程的前提下,精确地调制 Ruddlesden-Popper 钙钛矿(RPP)薄膜中量子阱的厚度分布,从而实现峰值 EQE 高达 11.5% 的高效 PeLED^[43]。此外,PBA、苯乙胺(PEA)和 4-氟苯基-3s-羟甲基-1-甲基哌啶(NMA)阳离子可用于形成三间隔阳离子。其中的 PBA^+ 作为第三个间隔阳离子,建立了三元共间隔阳离子体系,改变了前驱体溶液的胶体大小并调节膜中的相分布。加上额外的缺陷钝化效应,基于该间隔阳离子的器件具有 15.7% 的 EQE,国际发光委员会(CIE)坐标为(0.709,0.290),并具有良好的光谱稳定性^[44]。Jiang 等将 3-氟苯基乙基碘化铵(m-F-PEA)和 NMA 阳离子加入 $CsPb_2I_7$ 钙钛矿来控制 RPP 膜中的相分布,有效地减少了表面孔洞并抑制了大的孤立粒子形成,制得的钙钛矿膜的 PLQY 明显增加,平均光致发光(PL)寿命也有所提高。当 m-F-PEA 和 NMA 的比值为 6:4 时,PeLED 的 EQE 为 25.8%^[24]。采用“共组装”策略结合具有不同构型特征的共间隔阳离子,其中体积较大的阳离子扰乱了细长阳离子与溴化铅片之间的组装,有助于形成具有有效钝化作用的均匀发射相(见图 S2)。通过加入三苯甲烷铵(TPMA)阳离子至苯乙胺基准二维(Q-2D)钙钛矿($\langle n \rangle = 3$)中,实现了均匀的相分布,其分支末端抑制阳离子聚集成低 n 相,并能提供足够的阳离子作为钝化配体。因此,该 LED 器件的最大 EQE 达到了 23.9%^[45]。

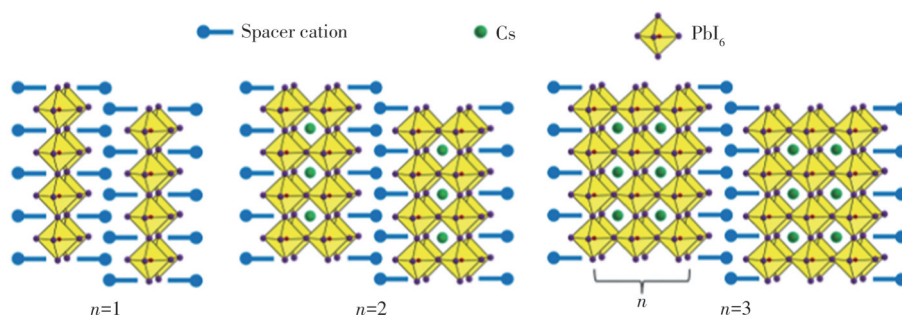


图 2 间隔阳离子作用示意图,Spacer cation 为间隔阳离子^[43]

Fig. 2 Schematic diagram of spacer cation interaction, where the “Spacer cation” is a spacer cation^[43]

2.1.2 精细分子工程策略

精细分子工程策略是指在分子层面上对钙钛

矿材料的组成、结构以及界面性质进行精确设计和调控,以提高其性能和稳定性的方法。在典型

的 2D 钙钛矿材料中, $n=1$ 相具有最低的相对焓值, 处于稳定的平衡态, $n>1$ 相不稳定存在, 中间 n 值相会自发地歧化为低 n 相。在相分离期间, 准二维钙钛矿层之间发生离子扩散, 通过精细分子工程策略设计配体调节离子扩散的界面缺陷数量或层间扩散势垒可抑制准二维 PeLEDs 中的相歧化。

Wang 等设计并合成了两种有机共轭配体 2-(5-(3',5'-二甲基-[1,1'-联苯]-4-基)噻吩-2-基)乙基-1-碘化铵 (PPT') 和 2-(5-(2,2'-二甲基-[1,1'-联苯]-4-基)噻吩-2-基)乙基-1-碘化铵 (PPT)^[46], 发现延长 π 共轭长度和增加配体的横截面积可以显著抑制钙

钛矿薄膜的离子扩散, 抑制相歧化。图 3(a) 是准二维钙钛矿的一般结构和大型有机配体丁基铵 (BA)、硫代苯乙基铵 (TEA)、PPT' 和 PPT 的化学结构示意图, PPT' 和 PPT 共轭长度和横截面积大于 BA 和 TEA。图 3(b) 为器件结构图, PVSK 表示加有 PPT(m FPEA _{x} NMA _{$1-x$})₂CsPb₂I₇ 的准二维钙钛矿, 图 3(c) 是基于 BA 和 TEA、PPT' 和 PPT 器件的电流密度-电压-辐照度 (J - V - R) 和 EQE 特性。从图中可知, 使用 PPT 配体控制 n 相, 器件启亮电压显著降低, 基于 PPT 的准二维钙钛矿器件性能最好, 最大 EQE 达到了 26.3%。

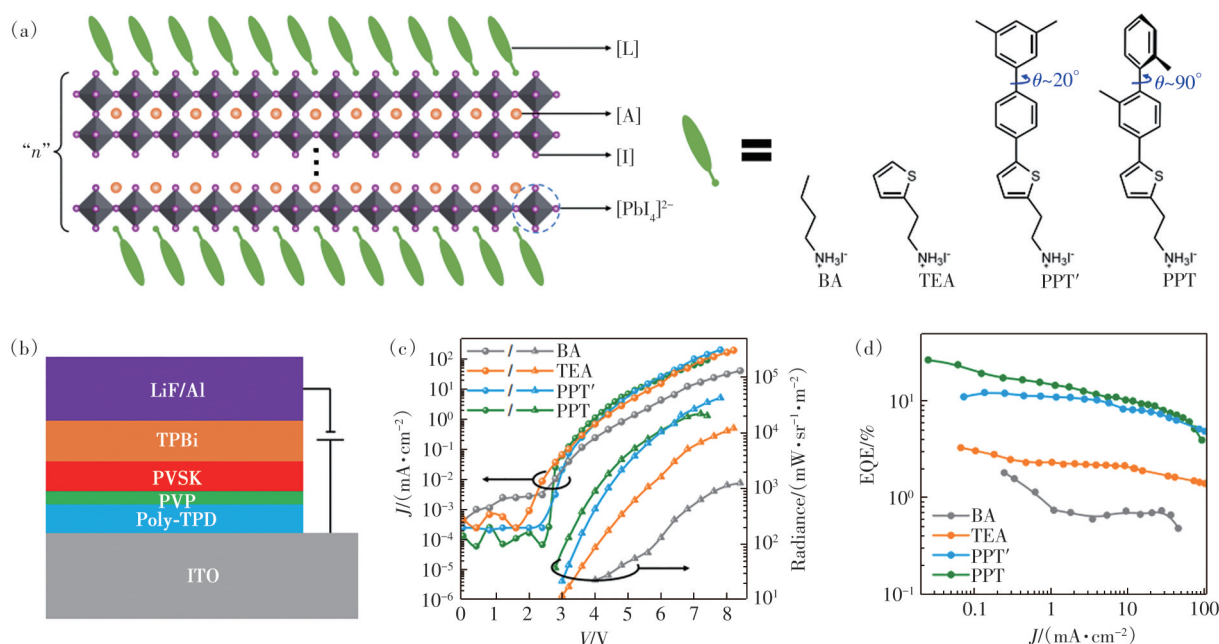


图 3 (a) 准二维钙钛矿的一般结构和大型有机配体 BA、TEA、PPT' 和 PPT 的化学结构示意图; (b) 器件结构图; 不同器件的 J - V - R 图 (c) 和 EQE- J 特性图 (d)^[46]

Fig. 3 (a) Schematic diagram of the general structure of quasi-two-dimensional perovskite and the chemical structure of large organic ligands BA, TEA, PPT' and PPT. (b) Device structure diagram. J - V - R (c) and EQE- J (d) characteristics of different devices^[46]

此外, 准 2D 钙钛矿层由于间隔阳离子的存在而彼此分离。为解决这个问题, Liang 等开发设计出 3,3'-(9H-芴-9,9-二基)二丙酰胺 (FDPA) 对称分子^[28], 将其加入钙钛矿中可以显著减少非配位 Pb²⁺ 相关缺陷, 减小相邻准 2D 钙钛矿层之间的范德华间隙和非辐射复合损失, 制得的红色 PeLED 最大 EQE 为 18.5%, 最大亮度为 2 545 cd/m², 发射峰稳定于 653 nm 处。

由此可见, 共间隔阳离子材料及浓度可以调控钙钛矿膜中 n 相的分布, 抑制高阶相的形成, 钝化表面, 降低缺陷密度。然而, 大多数的间隔阳离子只与一侧的钙钛矿层发生作用, 在两个相邻的

无机钙钛矿之间留下了很大的范德华间隙, 导致能量转移被抑制和相位不稳定。通过精细分子工程设计有机配体分子可减少钙钛矿层之间的范德华间隙, 调节离子扩散的界面缺陷数量或层间扩散势垒, 还可抑制准二维 PeLEDs 中的相歧化。

2.2 卤化物抑制离子迁移提高器件效率和稳定性

卤化铅钙钛矿中的光谱调谐通常通过混合卤化物成分或量子限域效应实现。卤化物离子由于其热力学活化能 (E_a) 较低而容易在钙钛矿中迁移。由卤化物空位引起的离子迁移导致混合卤化物钙钛矿器件在运行过程中光谱不稳定和器件效

率低^[47]。高效钝化技术、引入原位无机配体、增加离子迁移活化能可以抑制离子迁移,提高器件的效率和稳定性。

2.2.1 高效钝化技术

由于载流子注入不平衡,全无机 CsPbX_3 ($X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) 钙钛矿纳米晶体(NC)在界面处的电荷积累导致载流子猝灭,降低了 PeLEDs 的效率和稳定性。碘化钾(KI)是典型的偶极分子,具有良好的热导率,是发光器件中调节电荷转移和钝化钙钛矿碳纳米管的最佳选择之一。Chen 等在空穴传输层和电子传输层之间插入额外的 KI 钝化层^[29],由于 $\text{CsPbI}_3:\text{Sr NCs}$ 中的 K^+ 和 I^- 之间的强偶极相互作用,促使 KI 层与钙钛矿溶液之间具有很强的亲和力,有利于形成均匀致密的 EML,抑制电流泄漏,增强器件稳定性。基于 KI 的 PeLED 显示出 21.8% 的 EQE。Jiang 等在钙钛矿层中引入超小尺寸的甲酸铯和醋酸铯分子实现了有效的缺陷钝化。当铯盐被引入到埋藏界面时,这些小分子可以扩散到钙钛矿层中,有助于在埋藏界面和本体处缺陷钝化。此外,小尺寸铯盐的加入利于形成连续的亲水电荷输运层,促进钙钛矿层的生长,减少非辐射复合。制得发射波长为 639 nm 的红光 PeLED, EQE 为 24.2%,是当时报道的最高效率^[48]。Zhou 等采用可以占据卤素空位从而释放钙

钛矿晶体中的微应变和钝化缺陷的假卤素硫氰酸盐离子(SCN^-)取代一些卤化物离子,抑制混合卤化物相偏析,制得了光谱稳定的亮红色 PeLED,其具有 $>35\,000\text{ cd/m}^2$ 的高亮度和稳定的发光性能, CIE 坐标为 (0.713, 0.282)^[18]。将 1,3,5-三(1-苯基-1h-苯并咪唑-2-基)苯(TPBi)引入到 n-i-p 钙钛矿基体中,不仅可以钝化缺陷,还可以平衡载流子迁移率,调节钙钛矿与电子传递层之间的能级排列。n 型 TPBi 可以阻止钙钛矿发射体中空穴的移动,增强电子注入,还可以提升钙钛矿的费米能级(提高了 0.32 eV),减小氧化锌与钙钛矿发射体之间的导带偏移,从而减轻了界面处电荷的积累。因此,TPBi 修饰的 PeLED 发射峰恒定在 735 nm 左右,外量子效率为 14.22%^[49]。采用挥发性烷基氯铵钝化剂,在 625 nm 处实现了一系列高效的红色 PeLEDs。前驱体溶液中 PbI_2 与丙胺(PA) $\cdots \text{H}^+\text{Cl}^-$ 的相互作用有效地钝化了缺陷,减少了非辐射复合,提高了器件性能。通过优化 PACl 的用量,获得了 16.1% 的 EQE 和 $1\,701\text{ cd/m}^2$ 的最大亮度^[50]。Shen 等采用简单的温度依赖热注射结合低温梯度离心的方法合成了高质量、稳定的纯红色和深红色 CsPbI_3 量子点(见图 4)。使用 DBSA 钝化的 CsPbI_3 量子点表现出良好的稳定性,在环境条件下,纯红色和深红色量子点溶液的 PL 半衰期分别

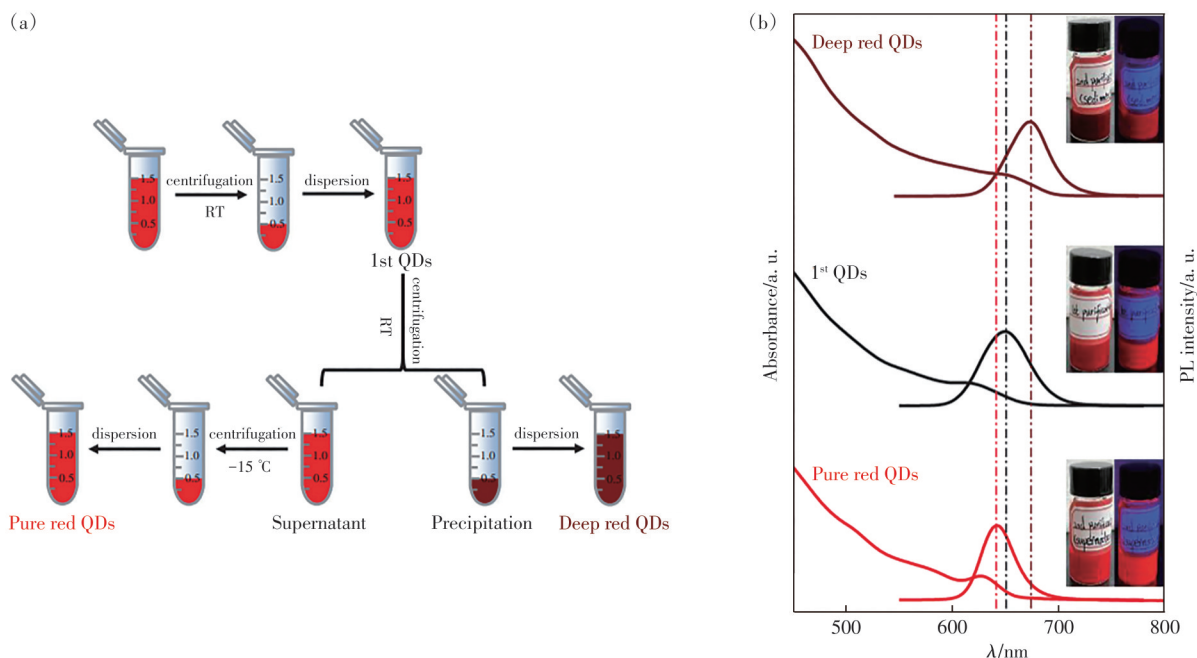


图 4 CsPbI_3 QDs 的纯化过程(a)及紫外-可见和 PL 光谱(b)。其中, (b)中插图是相应样品在室内光和紫外光(365 nm)下的图像^[51]

Fig. 4 Purification process(a), UV-Vis and PL spectrograms(b) of CsPbI_3 QDs. The illustrations in (b) are the images of the corresponding samples under room light and UV-light(365 nm)^[51]

可高达 210 d 和 190 d。利用 NH_4I 后处理减少配体长度, 可以大大提高纯红色量子点的电导率。CIE 坐标为(0.707, 0.290)的纯红色 QDs LED EQE 值高达 9.4%, 半衰期为 25.1 min, 在恒电流密度为 3.5 mA/cm^2 的条件下连续工作 30 min 后颜色漂移(0.002, 0.002)。深红色 QDs LED 的最大 EQE 为 12.0%, 半衰期为 19.0 min, 在恒电流密度为 3.5 mA/cm^2 的条件下连续工作 25 min 后颜色漂移(0.002, 0.002)^[51]。

2.2.2 原位无机配体引入策略

原位无机配体可以较好地钝化表面, 抑制缺陷的形成, 改善器件的导电性和载流子注入, 还可以有效抑制离子迁移, 进而提高器件的光学性能和稳定性。Wang 等报道了一种温和极性的反溶剂乙酸乙酯辅助的原位无机配体策略(见图 S3), 这种策略有助于饱和纯化过程中有机配体引起的表面陷阱, 并提高 LED 中纳米晶体的导电性, 增加金属卤化物钙钛矿的带隙稳定性。基于该策略的 MHPs 的 EQE 为 24.4%, 发射峰较窄(半峰全宽(FWHM)为 30 nm), 在亮度为 290 cd/m^2 条件下的 $T_{50} \approx 20 \text{ h}$, 相比于外量子效率 >20% 的最稳定红色 PeLEDs, 其寿命提高了 6 倍^[52]。Xie 等首先通过 CsPbI_3 量子点与氢溴酸之间的阴离子交换来制备混合卤化物 $\text{CsPbI}_{3-x}\text{Br}_x$ 量子点, 借助 Br^- 有效地钝化量子点上的碘空位。进一步地将油酸配体替换为 1-十二烷基硫醇(1-DT), 通过巯基与量子点表面的强结合来抑制卤化物离子的迁移, 增强器件稳定性, 制备的纯红色 PeLED 的 EQE 为 21.8%^[30]。Zhao 等报道了一种在非极性溶剂中具有良好溶解度的化学活性剂碘三甲基硅烷(TMIS), 其与油酸配体强反应后提供了丰富的 I 可钝化不配位的 Pb^{2+} , 显著改善了 CsPbI_3 NCs 性能。在 120°C 、180 min 的老化条件下, 基于油酸配体的薄膜的稳定性提高了 3 倍, 面内和面外的迁移率提高了 1.5 倍。也显示出比未经处理的对照膜的激子结合能高 1.7 倍, PLQY 从 76% 提高到 99%, 制得的红色 PeLEDs 的 EQE 为 23%^[53]。这种配体策略在纯溴体系中也通用。

2.2.3 迁移活化能增加方法

卤素键($X-X$ 键)与材料中的卤负离子作用后, 会增加迁移活化能, 抑制离子迁移以提高发光材料的寿命。但准二维钙钛矿中有机卤素和无机卤素之间的距离(d)通常大于形成卤素键的键合

要求。Fu 等使用分子设计方法构建层间锁定结构来调节 d 值, 在准二维钙钛矿晶格中引入强而均匀的 $X-X$ 键, 再通过有机分子取代基调整 σ 空穴的强度, 构建出的 $X-X$ 键进一步增加了活化能, 抑制了离子迁移。设计出纯红色 $\text{I-MBA}_2\text{CsPb}(\text{I}_x\text{Br}_{3-x})$ 基钙钛矿器件的 EQE 为 18.3%, CIE 色坐标为(0.67, 0.33), 符合 Rec. 2100 标准。在初始亮度为 100 cd/m^2 时, T_{50} 为 540 min, 是当时报道的最稳定的混合卤化物红色 PeLED 之一^[54]。Ferdani 等在 MAPbI_3 中加入 FA^+/Cs^+ 和 Br^- 增加了离子迁移的活化能, 因为 FA^+ 和 Br^- 之间的氢键更强, Cs^+ 和 Br^- 之间的静电相互作用更强, 抑制了 FA^+ 和 Br^- 空位的形成。此外, 在 MAPbI_3 中引入较大的胍阳离子(GA^+)会在很大程度上扭曲无机骨架, 导致 I 迁移的路径弯曲, 提高 I 的迁移活化能, 从而抑制 I 迁移^[55]。

2.3 晶体重构抑制表面缺陷提高器件效率

表面卤化物空位引起的非辐射复合重组和自掺杂效应, 通常会导致器件性能降低。抑制俄歇复合后, 可以降低非辐射复合率, 有效提高卤化铅钙钛矿 LED 的性能^[56]。通过亚稳态相结晶策略、加入添加剂诱导晶体重构减少非辐射复合和空位缺陷, 提高器件效率。常见的缺陷种类及卤化物空位如图 5 所示。

2.3.1 亚稳相结晶优化途径

在金属卤化物钙钛矿发光二极管中, 由于混合卤化物晶格中的卤素分布不均匀, 会导致晶格产生强烈的畸变。这种畸变会在钙钛矿团簇组装过程中的晶界和晶内形成, 表现为高维晶格缺陷。 $\text{CsPbI}_{3-x}\text{Br}_x$ 薄膜中准二维平面缺陷是缺陷的主要形式, 这些缺陷严重限制了器件的效率和稳定性。然而, 亚稳态相结晶(MPC)策略是减少钙钛矿中缺陷和提高钙钛矿 LED 性能的有效方法。Song 等开发了一种逐步亚稳相结晶策(如图 S4 所示), 通过在 $\text{CsPbI}_{3-x}\text{Br}_x$ 薄膜中引入 P 型聚合物, 减小材料孔隙。L-精氨酸(L-Arg)胍基与钙钛矿前驱体之间的强氢键相互作用, 使 MPC 前体薄膜在低温(90°C)退火条件下出现了微晶结构, 高温(120°C)退火后, 完全转变为 3D 钙钛矿结构。通过 MPC 得到的 $\text{CsPbI}_{3-x}\text{Br}_x$ 薄膜尺寸分布最均匀、表面覆盖率最大。此外, 使用硫酸辛酸胺溶液处理 MPC 薄膜, 可进一步减少其表面缺陷, 制得基于涂有 SO_4^{2-} 的 MPC 薄膜的 LED, 其最大 EQE 为

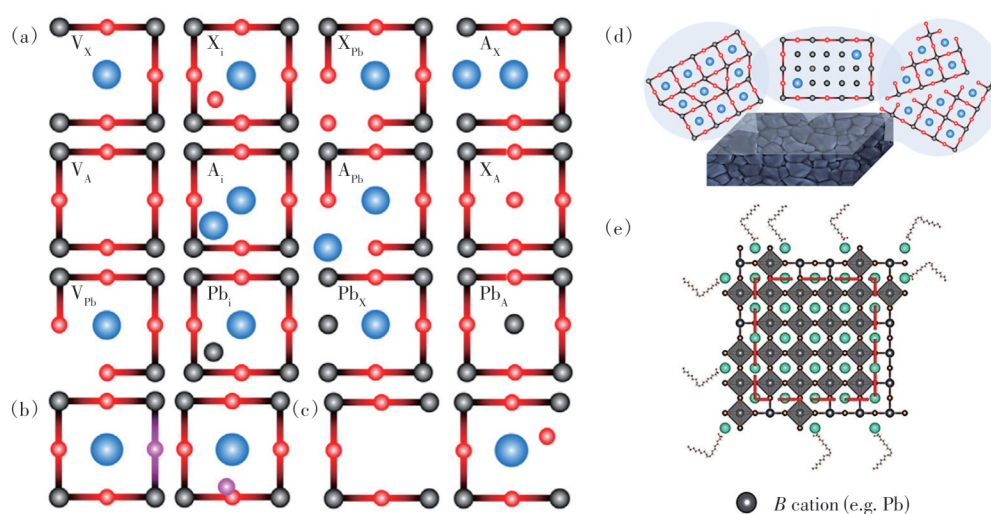


图5 MHPs中的12种原生点缺陷(a),杂质缺陷(b),Frenkel与Schottky缺陷(c),位错、GB和沉淀(d)^[58]; (e)卤化物空位示意图^[59]

Fig. 5 The 12 types of native point defects(a), impurity defects(b), Frenkel and Schottky defects(c), dislocation, GB and precipitate(d) in MHP films^[58]. (e) Schematic of halide vacancies at the MHP NC surfaces^[59]

17.8%, 最大亮度为 9 000 cd/m², 颜色坐标为 (0.706, 0.294)^[57]。

Hu 等关注了 FAPbI₃ 和 CsPbI₃ 黑色钙钛矿亚稳相问题, 提出了多种促进亚稳相形成和稳定的策略, 包括: (1) 中间相工程。通过在钙钛矿前驱体溶液中添加挥发性添加剂 (如 MAI、DMAI、PAI、Cl、DMACI、MASCN、FASCN 等), 形成亚稳态中间相, 降低形成能垒, 从而促进黑色钙钛矿相的形成。(2) 应变工程。利用外延生长、层状钙钛矿模板、PbS 胶体量子点等策略, 在钙钛矿薄膜中引入应变, 从而稳定黑色钙钛矿。(3) 两步法: 通过两步沉积技术, 避免在成核过程中形成不希望的黄色非钙钛矿相, 从而获得高质量的黑相钙钛矿薄膜。(4) 组成工程: 通过掺杂 MA⁺、Cs⁺、Rb⁺、Br⁻、Sn²⁺、Mn²⁺、Bi³⁺、Sb³⁺ 等元素, 改变钙钛矿的组成, 提高其容忍因子和稳定性。(5) 添加剂工程: 通过添加苯基铵碘化物、六氟苯等添加剂, 增强钙钛矿薄膜的界面稳定性和表面钝化效果。图 S5 中的过程 I 代表采用中间相工程、应变工程、两步法降低亚稳态钙钛矿的形成能垒。过程 II 为降低 Gibbs 自由能促进亚稳态钙钛矿的形成和稳定。过程 III 为增加能垒抑制钙钛矿相转向非钙钛矿相^[60]。

立方相 (α -相) FAPbI₃ 在室温下是亚稳态的, 由于非钙钛矿六方相 (δ -相) 热力学更稳定, FAPbI₃ 会自发降解为六方相 (δ -相)。Han 等通过诱导 MHP 纳米颗粒自发形成的薄表面 -2D A₂BX₄/

体-3D ABX₃ 异相, 实现了纯 α 相 FA MHP 晶体的功能化。与传统的纯 3D 或准 2D LED ($T_{50} < 0.2$ h) 相比, 异相 MHP LED 在工作寿命 ($T_{50} > 200$ h) 和电致发光效率方面都有显著改善^[61]。

2.3.2 添加剂诱导的晶体重构策略

通过紧密结合的导电配体对钙钛矿纳米晶体进行表面修饰, 可以有效解决配体-表面的相互作用问题, 从而提高 PeLEDs 的性能。然而, 现有的表面配体往往表现出弱的路易斯酸/碱相互作用, 或者需要高极性溶剂才能溶解和钝化。因此, 加入添加剂诱导晶体重建, 成为减少空位缺陷、提高器件效率的有效途径。

Zhu 等发现, 3-丙酸铵 (3-APA) 能使钙钛矿晶体发生重构从而减少材料孔隙^[62]。基于 3-APA 阳离子的 CsPbI₃ PeLED 在 638 nm 处发光, EQE 为 2.0%, CIE 坐标为 (0.705, 0.280), 符合 Rec. 2020 的超高清彩色显示器的要求。Zhang 等利用配体诱导 PbI₆⁻ 八面体与色氨酸 (TRP) 分子的强相互作用使钙钛矿 NCs 晶体重构, 掺入的小尺寸芳香族 TRP 配体提高了 CsPb(Br/I)₃ NCs 的电荷传输性能和 PL 性能, 增强了光谱稳定性^[32]。制备了 635 nm 处的纯红色 PeLED, FWHM 约为 33 nm, EQE 为 22.8%, 最大亮度为 12 910 cd/m², 对应的 CIE 坐标几乎与 Rec. 2020 规定的红色原色 (0.708, 0.292) 相同。此外, 将苯磺酸盐的阴离子 (BS⁻) 作为多功能添加剂引入到 CsPb(Br/I)₃ NCs 中^[63], 能钝化纳米晶体表面与 Pb²⁺ 相关的非配位缺陷, 提高卤化物

空位的形成能。此外,磺酸基的强吸电子性质可以减少自掺杂效应。最终制备出 CIE 坐标为 (0.70,0.30) 和 EQE 为 23.5% 的纯红色 PeLED。

亚稳态相结晶与添加剂诱导晶体重构这两种策略都旨在改善晶体的质量,减少缺陷,从而提高器件的效率和稳定性。亚稳态相结晶策略通过控制结晶过程来避免缺陷的形成,而添加剂诱导晶体重构则通过引入添加剂来改善晶体结构。

总之,本章采用的方法在提升钙钛矿效率和稳定性上既有区别又有联系,除上文分类的调控范围外,它们还与其他分类有共同之处,例如,共间隔阳离子,添加剂诱导的晶体重构,原位无机配体和钝化技术,都可以钝化表面和减少缺陷,精细分子工程策略也可抑制离子迁移。设想如果能综合相关联的调控方法,器件的性能将会有更大的提升空间。

3 开发低污染、低毒性红光钙钛矿 LED

传统的纯红色 PeLEDs 常以 Pb 作为原材料,铅的毒性很大^[64-65]。因此,迫切需要开发高稳定性和光电性能优良的无铅 PeLEDs。据了解,对钙钛矿材料进行 A 位点掺杂可以改善钙钛矿量子点的光电性能,提高薄膜荧光量子产率;B 位点掺杂能取代部分或全部的 Pb²⁺,降低或消除钙钛矿的毒性。用无毒金属取代有毒的铅,应注意取代金属元素的离子半径和电荷中性。元素的选择必须满足适当的离子半径要求,以保持钙钛矿晶格的结构完整性。取代应确保晶体结构内的电荷中性,以保持整体静电平衡。综合上述要求,Sn、Bi、Sb、Cu 为有希望的候选元素。目前,用 Sn 取代 Pb 的研究居多,因为 Sn²⁺的离子半径与 Pb²⁺相似,且对环境友好和人体友善,更适合应用于环境友好型器件的开发。通常采用 Sn²⁺替换 Pb²⁺的方法^[66],但 Sn²⁺容易氧化为 Sn⁴⁺。此外,Sn 基钙钛矿的结晶速度比 Pb 基更快,退火过程中易导致高密度的缺陷,降低薄膜质量并限制 Sn 基 PeLEDs 的性能。

为了改善无铅 PeLEDs 在电传输能力、光学特性和稳定性方面的性能,科研人员在抑制 Sn²⁺氧化、开发新的铅基替换材料、双钙钛矿材料等方面做了一些工作,表 S2 总结了无铅红光 PeLEDs 的结构和光电性能。

3.1 抑制 Sn²⁺氧化

Ma 等报道,使用聚乙二醇二甲醚(NHD)后^[67],钙钛矿材料中 Sn²⁺变为 Sn⁴⁺的数量减少,结晶速度减慢,材料性能得到提高。Chen 等使用双添加剂策略^[33],使用天然抗氧化剂维生素 C(VitC)作为添加剂来抑制 Sn²⁺,再加入 18-冠-6-醚(18-Crown-6)作为第二添加剂与维生素 C 协同作用,进一步提高钙钛矿膜质量,减少了非辐射复合。这种协同效应提高了 2D 红色锡基 PeLEDs 的颜色纯度和稳定性,FWHM 值仅为 29.7 nm,最大 EQE 为 1.87%。Bai 等利用 L-谷胱甘肽(GSH)作为表面配体^[34]构建高质量的苯乙基碘化锡胺(PEA₂SnI₄)钙钛矿薄膜,GSH 和 PEA₂SnI₄之间的氢键和配位相互作用有效降低了钙钛矿的结晶速率,抑制了 Sn²⁺的氧化和缺陷的形成。改进后的纯红色钙钛矿薄膜具有良好的均匀性、密度和覆盖率、光学性能和稳定性,制得的纯红色 PeLEDs 最大 EQE 为 9.32%。

3.2 寻找新元素替代铅

Zhou 等采用热注入法在 CsPbCl₃ 中引入 FA⁺和 Mn²⁺^[68]取代钙钛矿结构的 Cs⁺(A 位)和 Pb²⁺(B 位),减少了 FA⁺和 Mn²⁺共掺杂 CsPbCl₃量子点中的非辐射跃迁,增加了器件平均寿命,且表现出良好的热稳定性。同时,FA⁺、Mn²⁺共掺杂也能有效提高钙钛矿量子点的水稳定性和紫外光稳定性。

八面体的 La 和 I 之间的强相互作用能够有效抑制缺陷,促进辐射复合,通过引入 La³⁺来部分取代 Pb²⁺,缩小了空穴注入势垒,提高了形成能,增强了 NC 的稳定性^[69],PLQY 达到 99.3%。制备 PeLED 的 EQE 提高了 5 倍(从 1.19% 提高到 6.01%),寿命延长了 2 倍(从 1 451 s 延长到 2 956 s)。

3.3 开发无铅双钙钛矿材料

双钙钛矿材料由于其可调谐的光电特性,耐热、防潮、耐光的高稳定性成为替代 Pb 基钙钛矿的候选材料,但这些材料易分解相变^[70-71]。用 Sb³⁺或 Bi³⁺取代 Pb²⁺可以使钙钛矿中载流子的有效质量增加,降低载流子迁移率,但产生的钙钛矿不能保持 3D 模型结构,其稳定性和发光性能降低。双钙钛矿结构通过用 B⁺和 B³⁺取代两个 B²⁺来保持电中性,形成电荷有序、结构稳定的双钙钛矿(A₂BB'X₆),也降低了毒性。

Gong 等用 K⁺和 Br⁻制备了 Cs_{2-x}K_xAg_{0.6}Na_{0.4}-In_{0.8}Bi_{0.2}Cl_{6-x}Br_x无铅双钙钛矿,在低温下实现了蓝

光激发的窄红色光致发光。KBr 的加入改变了激子的激发和跃迁过程,形成了过渡的非定域供体能级。随着 x 值的增加, $\text{Cs}_{2-x}\text{K}_x\text{Ag}_{0.6}\text{Na}_{0.4}\text{In}_{0.8}\text{Bi}_{0.2}\text{Cl}_{6-x}\text{Br}_x$ 在 150 K 时可被蓝光激发并发射出窄红光。当加入 1:1 KBr 时, $\text{Cs}_{2-x}\text{K}_x\text{Ag}_{0.6}\text{Na}_{0.4}\text{In}_{0.8}\text{Bi}_{0.2}\text{Cl}_{6-x}\text{Br}_x$ 在 10 K 下受 467 nm 蓝光激发,发射红光的 FWHM 进一步窄至 73 nm^[72]。You 等将稀土 Ho^{3+} 引入热稳定的 $\text{Cs}_2\text{NaScCl}_6$ 双钙钛矿中,在紫外激发下, Ho^{3+} 跃迁产生以 660 nm 为中心的深红色发射带。通过 Sb^{3+} 向 Ho^{3+} 的高效能量传递, $\text{Cs}_2\text{NaScCl}_6:1\%\text{Sb}^{3+}$, 40% Ho^{3+} 的 PLQY 达到了 53.8%,提高了 17 倍。在 423 K 时仍能保持 80% 的发射强度,具有良好的耐热淬火性能^[73]。

目前,为解决铅毒性问题,无铅 PeLEDs 逐渐发展,也取得了一定的进展。使用合适的添加剂可抑制 Sn^{2+} 氧化, Sn 、 Bi 、 Sb 、 Cu 、 Mn 、 La 可作为铅的替代元素,结构稳定的双钙钛矿 ($\text{A}_2\text{BB}'\text{X}_6$) 也被开发得到各种颜色的光。总之,无铅双钙钛矿器件效率和稳定性还很差,需要更多研究提升性能的材料和方法。

4 红光钙钛矿 LED 的应用

4.1 室内植物生长

室内植物照明技术可以避免极端天气、自然灾害和昆虫灾害等对植物生长的不利因素。植物光敏色素的光学吸收主要位于两个光谱区:440 ~ 550 nm 的蓝绿色和 640 ~ 750 nm 的红色光谱区。红光 PeLEDs 发射与植物光敏色素吸收光谱区相匹配的红光,可有效促进植物的光合作用和生长,为室内植物种植提供了一种高效、节能的解决方案,在农业领域有很大的应用空间^[74-77]。

过渡金属 Mn 廉价且富饶,是一种具有优异发光性能的非稀土发光活性剂,且 Mn^{4+} 的吸收带可以覆盖紫外-可见光区域,是双钙钛矿的较佳掺杂材料。Xie 等^[78]将 Mn^{4+} 掺入 $\text{Sr}_2\text{ScNbO}_6$ 双钙钛矿荧光粉中,制得 $\text{Sr}_2\text{ScNbO}_6:0.6\%\text{Mn}^{4+}$ 荧光粉的 IQE 为 21.35%。结合 $\text{Sr}_2\text{ScNbO}_6:0.6\%\text{Mn}^{4+}$ 荧光粉与 365 nm LED 芯片,制备了用于植物照明的远红光 LED 器件。

无铅卤化物双钙钛矿因其优异的光学性能而受到广泛关注。但由于缺乏深红光和耐热性差,严重限制了其在植物照明领域的应用。You 等在热稳定的 $\text{Cs}_2\text{NaScCl}_6$ 主体中加入 Ho^{3+} , 获得了

660 nm 的深红光发射。将其与 340 nm 紫外芯片结合,制备的 LED 器件的发射光谱与叶绿素 A 和叶绿素 B 的吸收光谱区非常相似,能够促进植物生长^[73]。Elhamdi 等采用高温固态反应方法合成远红外荧光粉 $\text{ZnAl}_{1.95}\text{Cr}_{0.05}\text{O}_4$ ^[79],这种荧光粉在 390 nm 照射下能够发出与植物光敏色素吸收波长范围相似红光,其与紫外芯片结合制得 LED 可用于植物生长。Jiang 等采用高温固相反应首次合成了具有双钙钛矿结构的新型 Sm^{3+} 活化 $\text{Ba}_2\text{Gd-SbO}_6$ (BGSO) 铋酸盐荧光粉,基于 BGSO:0.02 Sm^{3+} 的红色发光二极管的电致发光光谱与光敏色素的吸收光谱有很好的重叠,表明其作为植物栽培光源的潜力^[80]。Chen 等采用高温固相反应合成了 Mn^{4+} 活化双钙钛矿型 $\text{Ca}_2\text{ScSbO}_6$ (CSS) 荧光粉。优化后的 CSS:0.3% Mn^{4+} 荧光粉在 310 nm 激发下及 640 ~ 720 nm 窄带范围内呈现出明亮的深红色发光,与光敏色素的吸收光谱重叠,合成的该类型荧光粉在植物生长照明方面表现出巨大的潜力^[81]。

4.2 柔性显示器

如今人们对可穿戴显示器的需求越来越大^[82],但是可穿戴显示器首先必须具有机械可变形性。其次,因为可穿戴电子设备的电源有限,设计的可穿戴显示器必须高效。此外,在有限屏幕尺寸的显示器上需具备高清晰度红/绿/蓝 (RGB) 子像素。钙钛矿发光二极管的超薄厚度 ($<1\text{ }\mu\text{m}$, 不包括衬底厚度) 使其有望应用于超薄和可变形 (即柔性、可折叠和可拉伸) 显示器。

目前,大多数研究都集中使用旋涂法制备单色钙钛矿纳米晶体 (PeNC) 薄膜来提高器件性能^[83-86],但在制作商用的全彩显示器方面仍有挑战。Kwon 等采用双层干转移印花技术印制超薄高分辨率全彩 PeNC 图案^[87],基于该双层转移印刷制作的超薄 PeLED 可自由变形承受各种机械变形,能够在各种表面拓扑结构上实现共形接触。例如,图 6(a) 为附着在人体皮肤上的超薄多色 PeLED,图 6(b)、(c) 为在各种变形下附着在人体皮肤上的超薄 PeLED,图 6(d) 为压在叶子上的超薄 PeLED 层。用于上部和下部封装的聚对二甲苯对空气、汗液和水滴中的水分具有防水性,如图 6(e) 为超薄 PeLED 的耐水性演示。超薄多色 PeLED 在钙钛矿显示器和可穿戴设备上,以及未来的物联网、虚拟现实和增强现实设备中具有很大的应用潜力。

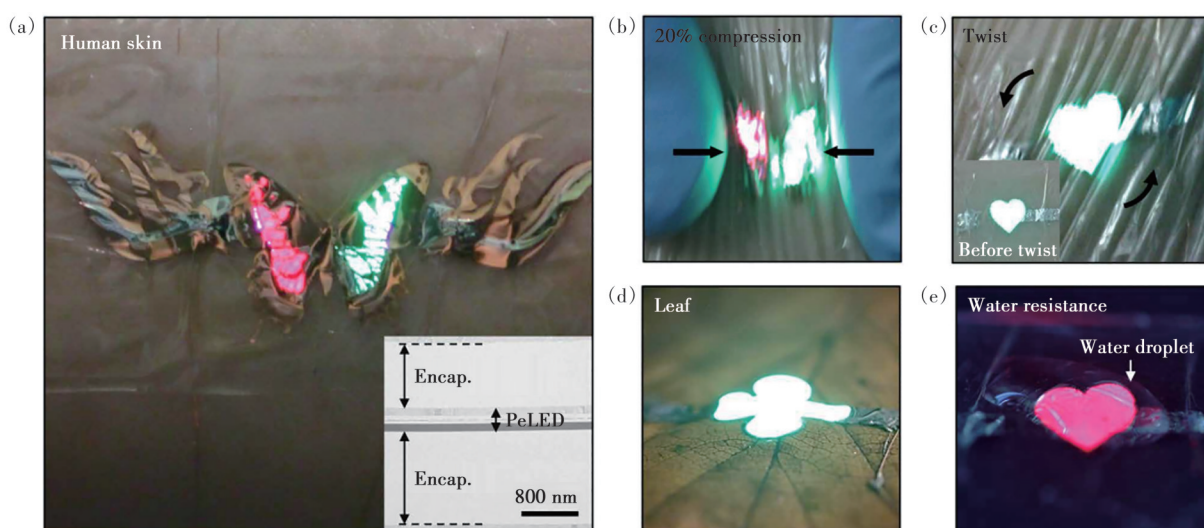


图 6 (a)附着在人体皮肤上的超薄多色 PeLED 照片;(b)~(c)在各种变形下附着在人体皮肤上的超薄 PeLED;(d)超薄 PeLED 层压在叶子上;(e)超薄 PeLED 的耐水性演示^[87]

Fig. 6 (a) Photo of ultra-thin multi-color PeLED attached to human skin. (b)~(c) Ultra-thin PeLED attached to human skin under various deformations. (d) Ultra-thin PeLED laminated on a leaf. (e) Water resistance demonstration of ultra-thin PeLED^[87]

4.3 生物医疗

由于红光具有很强的穿透性,红光 PeLED 有望成为一种新型的可穿戴传感器件的光源,通过

检测血液中的光吸收,实现对血液的无损伤监控(图 7(a))^[88],为医疗健康监测提供了一种便捷、舒适的方式。

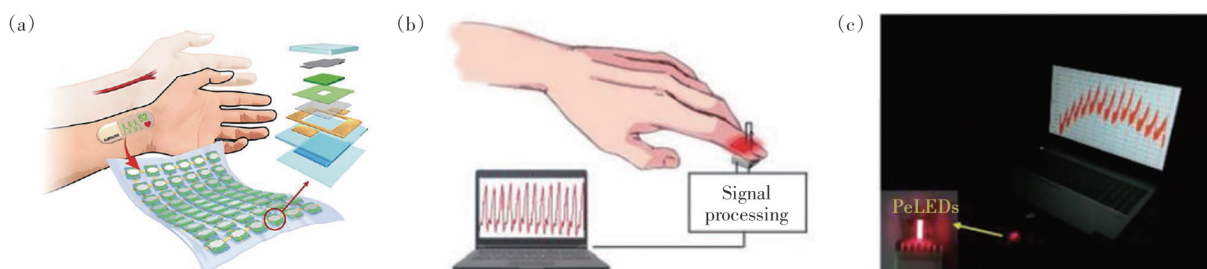


图 7 (a)柔性 and 可拉伸 LED 器件应用原理图^[88];(b)心率监测仪原理图^[28];(c)基于 PeLED 的心脏脉搏监测仪和照片^[28]

Fig. 7 (a) Application schematic diagram of flexible and stretchable LED devices^[88]. (b) Schematic diagram of heart rate monitor. (c) Cardiac pulse monitors and photographs based on PeLED^[28]

Liang 等通过一步旋涂法在准 2D 钙钛矿中引入具有两个官能酰氨基的对称分子添加剂 3,3'-(9H-芴-9,9'-二基)二丙酰胺(FDPA),构建了具有 $\text{POEA}_2\text{Cs}_{n-1}\text{Pb}_n\text{I}_{3n+1}$ 分子式的准 2D 钙钛矿^[28],其可减小钙钛矿层间的范德华间隙,并钝化在准二维钙钛矿的表面和晶界处不配位的 Pb^{2+} 相关缺陷,从而真正实现了准二维钙钛矿薄膜中有效的能量传递。由于这个 PeLED 的发射峰位于光动力治疗的最佳照射区域,作者将其作为光源与硅光电二极管组合实现了心率监测仪(见图 7(b)、(c))。使用该红色 PeLED/FDPA 测量心脏周期(74 次/min)与商用红色 LED(77 次/min)的结果差不多,验证了其再现性和可用性。 Cs_4PbI_6 可以促进低

缺陷 $\text{FA}_x\text{Cs}_{1-x}\text{PbI}_3$ 的生长,同时作为低折射率网格,可以减少非辐射复合和增强光提取。Ke 等使用 $\text{Cs}_4\text{PbI}_6/\text{FA}_x\text{Cs}_{1-x}\text{PbI}_3$ 异质结构^[35],设计的 PeLED 器件在 $1.75 \times 10^{21}/(\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1})$ 的光子通量下达到 21.0% 的 EQE,比已有的高效深红钙钛矿 LED 高出近两个数量级。这些 PeLEDs 适用于脉搏氧仪,与商用血氧仪相比,显示血氧饱和度的误差 $< 2\%$ 。

综上,红光 PeLEDs 可以发射与植物光敏色素吸收光谱区相匹配的红光,有效促进植物的光合作用和生长,为室内植物种植提供了一种高效、节能的解决方案。柔性 PeLEDs 可以作为可穿戴式光电容积脉搏波描记法传感器的光源,实现无创心率监测,为医疗健康监测提供了一种便捷、舒适

的方式。然而,柔性发光二极管与刚性发光二极管相比,其透明阳极的高电阻损害了发射层的电荷注入,导致光学效率较低。此外,还需提升红光 PeLEDs 的效率和稳定性,以促进其商业化发展。

5 总结与展望

本文深入探讨了红光 PeLEDs 当前所面临的挑战,总结了提高其性能的关键策略。首先,分析了影响红光 PeLEDs 效率和稳定性的因素,例如相歧化、离子迁移和表面缺陷等。随后,详细介绍了多种提升器件性能的创新方法,包括共间隔阳离子调控策略、精细分子工程策略、高效钝化技术、亚稳态相结晶策略等。此外,还探讨了开发低毒性、低环境负担的无铅 PeLEDs 的必要性,并介绍了抑制 Sn^{2+} 氧化、寻找新型替代元素、开发无铅双钙钛矿材料等策略。最后,展示了红光 PeLEDs 在医疗和柔性显示器等领域的实际应用案例,并展望了其未来发展方向和应用前景。

近年来,红光钙钛矿发光二极管的性能得到了显著提高,EQE 已超过 26%,部分红光 PeLEDs 的 CIE 坐标符合 Rec. 2020 的要求,但工作寿命、稳定性和效率总体仍不能达到商业化的标准。通过共间隔阳离子来调控准二维钙钛矿相分布,设计新的配体阻断离子传输抑制相歧化在解决低电荷注入和严重的非辐射复合等问题上取得了不错

的效果,采用亚稳态相结晶策略在一定程度上能促进晶体重组提高器件效率,KI 钝化策略能够有效提高器件稳定性。但是,仍需寻找更加合适的无机配体材料、卤素阴离子、添加剂来继续提高器件性能。铅基钙钛矿带来的环境污染是不可忽视的问题,但 Sn 基钙钛矿中 Sn^{2+} 易氧化,需继续开发合适的添加剂抑制其氧化。通过引入 FA^+ 、 Mn^{2+} 阳离子部分取代 Cs^+ 和 Pb^{2+} 发展无铅钙钛矿的研究远远不够,同时,无铅双钙钛矿材料的研究尚处于起步阶段,其结构和性能优化仍需深入研究,为高性能无铅 PeLEDs 的制备奠定基础。此外,红光 PeLEDs 虽在室内农业照明、柔性可穿戴显示器、医疗心率监测器等领域有所应用,但还有更多有待开发的应用领域。

未来,科研人员需要进一步探索红光钙钛矿材料的本质,优化器件结构,发展新型制备工艺,开发高性能、低毒性、环境友好的无铅红光 PeLEDs,并拓宽红光 PeLEDs 的应用领域,推动其产业化进程。随着科研人员的不断努力,红光 PeLEDs 将会在未来发光材料领域发挥重要作用,为人类社会做出巨大贡献。

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.20240166>.

参 考 文 献:

- [1] SUN C J, JIANG Y Z, WEI K Y, *et al.* Perovskite light-emitting diodes toward commercial full-colour displays: progress and key technical obstacles [J]. *Light Adv. Manuf.*, 2023, 4(3): 272-291.
- [2] ZUO C T, BOLINK H J, HAN H W, *et al.* Advances in perovskite solar cells [J]. *Adv. Sci.*, 2016, 3(7): 1500324.
- [3] ABATE A. Stable tin-based perovskite solar cells [J]. *ACS Energy Lett.*, 2023, 8(4): 1896-1899.
- [4] SAIDAMINOV M I, ADINOLFI V, COMIN R, *et al.* Planar-integrated single-crystalline perovskite photodetectors [J]. *Nat. Commun.*, 2015, 6: 8724.
- [5] 杨洁,皮明雨,张丁可,等. 低维钙钛矿光电探测器研究进展 [J]. *发光学报*, 2021, 42(6): 755-773.
YANG J, PI M Y, ZHANG D K, *et al.* Recent progress on low-dimensional perovskite photodetectors [J]. *Chin. J. Lum.*, 2021, 42(6): 755-773. (in Chinese)
- [6] GUO Z Y, ZHANG J Y, LIU X, *et al.* Optoelectronic synapses and photodetectors based on organic semiconductor/halide perovskite heterojunctions: materials, devices, and applications [J]. *Adv. Funct. Mater.*, 2023, 33(46): 2305508.
- [7] KONG L M, SUN Y Q, ZHAO B, *et al.* Fabrication of red-emitting perovskite LEDs by stabilizing their octahedral structure [J]. *Nature*, 2024, 631(8019): 73-79.
- [8] LI M M, YANG Y G, KUANG Z Y, *et al.* Acceleration of radiative recombination for efficient perovskite LEDs [J]. *Nature*, 2024, 630(8017): 631-635.
- [9] HAN D Y, WANG J, AGOSTA L, *et al.* Tautomeric mixture coordination enables efficient lead-free perovskite LEDs [J]. *Nature*, 2023, 622(7983): 493-498.

- [10] SUN Y Q, GE L S, DAI L J, *et al.* Bright and stable perovskite light-emitting diodes in the near-infrared range [J]. *Nature*, 2023, 615(7954): 830-835.
- [11] ERA M, MORIMOTO S, TSUTSUI T, *et al.* Organic-inorganic heterostructure electroluminescent device using a layered perovskite semiconductor ($\text{C}_6\text{H}_5\text{C}_2\text{H}_4\text{NH}_3$)₂PbI₄ [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1994, 65(6): 676-678.
- [12] 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.
- [13] SUN S Q, TAI J W, HE W, *et al.* Enhancing light outcoupling efficiency via anisotropic low refractive index electron transporting materials for efficient perovskite light-emitting diodes [J]. *Adv. Mater.*, 2024, 36(24): 2400421.
- [14] FAN X C, WANG K, SHI Y Z, *et al.* Ultrapure green organic light-emitting diodes based on highly distorted fused π -conjugated molecular design [J]. *Nat. Photonics*, 2023, 17(3): 280-285.
- [15] DENG Y Z, PENG F, LU Y, *et al.* Solution-processed green and blue quantum-dot light-emitting diodes with eliminated charge leakage [J]. *Nat. Photonics*, 2022, 16(7): 505-511.
- [16] GAO Y, CAI Q T, HE Y F, *et al.* Highly efficient blue light-emitting diodes based on mixed-halide perovskites with reduced chlorine defects [J]. *Sci. Adv.*, 2024, 10(29): eado5645.
- [17] SUN S Q, CAI Y T, ZHU M, *et al.* Highly efficient hybrid perovskite/organic tandem white light emitting-diodes with external quantum efficiency exceeding 20% [J]. *Adv. Funct. Mater.*, 2023, 33(51): 2306549.
- [18] ZHOU F Y, YI C, WU J H, *et al.* Spectrally stable and bright red perovskite light-emitting diodes [J]. *J. Phys. Chem. Lett.*, 2024, 15(29): 7419-7423.
- [19] ZENG J J, SUN X Y, LIU Y, *et al.* Switchable interfacial reaction enables bright and stable deep-red perovskite light-emitting diodes [J]. *Nat. Photonics*, 2024, 18(4): 325-333.
- [20] LI N, APERGI S, CHAN C C S, *et al.* Diammonium-mediated perovskite film formation for high-luminescence red perovskite light-emitting diodes [J]. *Adv. Mater.*, 2022, 34(30): 2202042.
- [21] KE Y, WANG N N, KONG D C, *et al.* Defect passivation for red perovskite light-emitting diodes with improved brightness and stability [J]. *J. Phys. Chem. Lett.*, 2019, 10(3): 380-385.
- [22] ZHANG D L, CHAO L F, JIN G R, *et al.* Highly efficient red perovskite light-emitting diodes with reduced efficiency roll-off enabled by manipulating crystallization of quasi-2D perovskites [J]. *Adv. Funct. Mater.*, 2022, 32(36): 2205707.
- [23] LEE T, KIM B J, LEE H, *et al.* Bright and stable quantum dot light-emitting diodes [J]. *Adv. Mater.*, 2022, 34(4): 2106276.
- [24] 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.
- [25] LI H T, ZHOU S M, CHEN S M. Highly efficient top-emitting quantum-dot light-emitting diodes with record-breaking external quantum efficiency of over 44.5% [J]. *Laser Photonics Rev.*, 2023, 17(8): 2300371.
- [26] QING J, RAMESH S, LIU X K, *et al.* Spacer cation engineering in Ruddlesden-Popper perovskites for efficient red light-emitting diodes with recommendation 2020 color coordinates [J]. *Appl. Surf. Sci.*, 2023, 616: 156454.
- [27] TIAN Y, ZHOU C K, WORKU M, *et al.* Highly efficient spectrally stable red perovskite light-emitting diodes [J]. *Adv. Mater.*, 2018, 30(20): 1707093.
- [28] LIANG X F, LIU Z, ZHANG J B, *et al.* Promoting energy transfer between quasi-2D perovskite layers toward highly efficient red light-emitting diodes [J]. *Small*, 2022, 18(49): 2204638.
- [29] CHEN C, XUAN T T, YANG Y, *et al.* Passivation layer of potassium iodide yielding high efficiency and stable deep red perovskite light-emitting diodes [J]. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2022, 14(14): 16404-16412.
- [30] XIE M Y, GUO J, ZHANG X Y, *et al.* Suppressing ion migration of mixed-halide perovskite quantum dots for high efficiency pure-red light-emitting diodes [J]. *Adv. Funct. Mater.*, 2023, 33(32): 2300116.
- [31] SHEN X Y, ZHANG X Y, WANG Z Y, *et al.* Bright and efficient pure red perovskite nanocrystals light-emitting devices via in situ modification [J]. *Adv. Funct. Mater.*, 2022, 32(8): 2110048.
- [32] ZHANG J B, CAI B, ZHOU X, *et al.* Ligand-induced cation- π interactions enable high-efficiency, bright, and spectrally stable Rec. 2020 pure-red perovskite light-emitting diodes [J]. *Adv. Mater.*, 2023, 35(45): 2303938.
- [33] CHEN C H, YU M H, WANG Y Y, *et al.* Enhancing the performance of 2D Tin-based pure red perovskite light-emitting

- diodes through the synergistic effect of natural antioxidants and cyclic molecular additives [J]. *Small*, 2024, 20(25): 2307774.
- [34] BAI W H, LIANG M M, XUAN T T, *et al.* Ligand engineering enables efficient pure red tin-based perovskite light-emitting diodes [J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2023, 62(50): e202312728.
- [35] KE Y, GUO J S, KONG D C, *et al.* Efficient and bright deep-red light-emitting diodes based on a lateral 0D/3D perovskite heterostructure [J]. *Adv. Mater.*, 2024, 36(20): 2207301.
- [36] LI Y M, DENG M, ZHANG X Y, *et al.* Stable and efficient CsPbI₃ quantum-dot light-emitting diodes with strong quantum confinement [J]. *Nat. Commun.*, 2024, 15(1): 5696.
- [37] YANG F, DONG W, KANG C Y, *et al.* Solvent-reconstructed interface that enhances light out-coupling in quasi-two-dimensional perovskite light-emitting diodes [J]. *Nano Lett.*, 2024, 24(23): 7012-7018.
- [38] SHARMA A, DAS T D. Highly efficient OLED device based on the double emissive layer with an EQE about 39% [J]. *Optik*, 2020, 221: 165350.
- [39] CHENG Y C, FAN X C, HUANG F, *et al.* A highly twisted carbazole-fused DABNA derivative as an orange-red TADF emitter for OLEDs with nearly 40% EQE [J]. *Angew. Chem.*, 2022, 134(47): e202212575.
- [40] YU Y, TANG Y Y, WANG B F, *et al.* Red perovskite light-emitting diodes: recent advances and perspectives [J]. *Laser Photonics Rev.*, 2023, 17(2): 2200608.
- [41] 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.
- [42] SCHOLZ S, KONDAKOV D, LÜSSEM B, *et al.* Degradation mechanisms and reactions in organic light-emitting devices [J]. *Chem. Rev.*, 2015, 115(16): 8449-8503.
- [43] QING J, RAMESH S, XU Q, *et al.* Spacer cation alloying in Ruddlesden-Popper perovskites for efficient red light-emitting diodes with precisely tunable wavelengths [J]. *Adv. Mater.*, 2021, 33(49): 2104381.
- [44] LIU S W, ZHAN H M, QIN C L, *et al.* Controlling of precursor micelle size by ternary co-spacer cations for efficient pure red quasi-2D PeLEDs with recommendation 2020 color coordinates [J]. *Chem. Eng. J.*, 2024, 479: 147866.
- [45] GUO Z Y, LIANG Y, NI D Y, *et al.* Homogeneous phase distribution in Q-2D perovskites *via* co-assembly of spacer cations for efficient light-emitting diodes [J]. *Adv. Mater.*, 2023, 35(38): 2302711.
- [46] WANG K, LIN Z Y, ZHANG Z H, *et al.* Suppressing phase disproportionation in quasi-2D perovskite light-emitting diodes [J]. *Nat. Commun.*, 2023, 14(1): 397.
- [47] 王润, 相恒阳, 曾海波. 钙钛矿多色级联发光二极管中多中心载流子均衡分布调控研究 [J]. *无机材料学报*, 2023, 38(9): 1062-1068.
- WANG R, XIANG H Y, ZENG H B. Carrier balanced distribution regulation of multi-emissive centers in tandem PeLEDs [J]. *J. Inorg. Mater.*, 2023, 38(9): 1062-1068. (in Chinese)
- [48] JIANG J, SHI M M, XIA Z C, *et al.* Efficient pure-red perovskite light-emitting diodes with strong passivation *via* ultrasmall-sized molecules [J]. *Sci. Adv.*, 2024, 10(18): eadn5683.
- [49] WANG S X, LIU Y J, LIU C W, *et al.* Balanced charge-carrier transport and defect passivation in far-red perovskite light-emitting diodes [J]. *Laser Photonics Rev.*, 2023, 17(4): 2200871.
- [50] SHEN P Y, TANG Z B, FAN J P, *et al.* Highly efficient pure-red quasi-2D perovskite light-emitting diodes enabled by propylammonium chloride passivator [J]. *Adv. Opt. Mater.*, 2024, 12(17): 2303237.
- [51] SHEN W, SU Z, CHEN S, *et al.* Spectrally stable pure red CsPbI₃ quantum dots light-emitting diodes *via* effective low temperature gradient centrifugation separation and surface modification [J]. *Adv. Opt. Mater.*, 2023, 11(16): 2300306.
- [52] 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.
- [53] ZHAO F, DUAN H W, LI S N, *et al.* Iodotrimethylsilane as a reactive ligand for surface etching and passivation of perovskite nanocrystals toward efficient pure-red to deep-red LEDs [J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2023, 62(46): e202311089.
- [54] FU X L, WANG M, JIANG Y Z, *et al.* Mixed-halide perovskites with halogen bond induced interlayer locking structure for stable pure-red PeLEDs [J]. *Nano Lett.*, 2023, 23(14): 6465-6473.

- [55] FERDANI D W, PERING S R, GHOSH D, *et al.* Partial cation substitution reduces iodide ion transport in lead iodide perovskite solar cells [J]. *Energy Environ. Sci.*, 2019, 12(7): 2264-2272.
- [56] GUO J, XIE M Y, LI H R, *et al.* High efficiency and low roll-off pure-red perovskite led enabled by simultaneously inhibiting Auger and trap recombination of quantum dots [J]. *Nano Lett.*, 2024, 24(21): 6410-6416.
- [57] SONG Y H, GE J, MAO L B, *et al.* Planar defect-free pure red perovskite light-emitting diodes *via* metastable phase crystallization [J]. *Sci. Adv.*, 2022, 8(45): eabq2321.
- [58] 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.
- [59] YE J Z, BYRANVAND M M, MARTÍNEZ C O, *et al.* Defect passivation in lead-halide perovskite nanocrystals and thin films: toward efficient LEDs and solar cells [J]. *Angew. Chem.*, 2021, 133(40): 21804-21828.
- [60] HU S Y, TAPA A R, ZHOU X C, *et al.* Formation and stabilization of metastable halide perovskite phases for photovoltaics [J]. *Cell Rep. Phys. Sci.*, 2024, 5(2): 101825.
- [61] HAN T H, LEE J W, CHOI Y J, *et al.* Surface-2D/bulk-3D heterophased perovskite nanograins for long-term-stable light-emitting diodes [J]. *Adv. Mater.*, 2020, 32(1): 1905674.
- [62] ZHU B S, WANG T, TAN Z K. Amino-acid-directed formation of quasi-zero-dimensional perovskites for high-purity blue and red luminescence [J]. *J. Mater. Chem. C*, 2022, 10(29): 10464-10472.
- [63] ZHANG J B, ZHANG T K, MA Z Z, *et al.* A multifunctional “halide-equivalent” anion enabling efficient CsPb(Br/I)₃ nanocrystals pure-red light-emitting diodes with external quantum efficiency exceeding 23% [J]. *Adv. Mater.*, 2023, 35(8): 2209002.
- [64] VOZNY O. Realizing ultra-pure red emission with Sn-based lead-free perovskites [J]. *Rare Met.*, 2020, 39(4): 330-331.
- [65] GAO Y T, PAN Y F, ZHOU F, *et al.* Lead-free halide perovskites: a review of the structure-property relationship and applications in light emitting devices and radiation detectors [J]. *J. Mater. Chem. A*, 2021, 9(20): 11931-11943.
- [66] ZHU H, LIU G Y, SUN B H, *et al.* Environmentally friendly perovskite-based photovoltaics and luminescence: lead less or lead free [J]. *Solar RRL*, 2023, 7(24): 2300754.
- [67] MA Z G, SHEN Y, ZHANG K, *et al.* Regulated crystallization with minimized degradation for pure-red lead-free perovskite light-emitting diodes [J]. *J. Mater. Chem. C*, 2023, 11(29): 9916-9924.
- [68] ZHOU X J, ZHAO S C, ZHANG J, *et al.* FA⁺ and Mn²⁺ codoped CsPbCl₃ perovskite quantum dots with super thermal stability [J]. *Ceram. Int.*, 2023, 49(1): 1002-1008.
- [69] XIA W L, REN Z W, ZHENG Z S, *et al.* Highly stable lanthanide-doped CsPbI₃ perovskite nanocrystals with near-unity quantum yield for efficient red light-emitting diodes [J]. *Nanoscale*, 2023, 15(3): 1109-1118.
- [70] MENG W W, WANG X M, XIAO Z W, *et al.* Parity-forbidden transitions and their impact on the optical absorption properties of lead-free metal halide perovskites and double perovskites [J]. *J. Phys. Chem. Lett.*, 2017, 8(13): 2999-3007.
- [71] YANG B, CHEN J S, YANG S Q, *et al.* Lead-free silver-bismuth halide double perovskite nanocrystals [J]. *Angew. Chem.*, 2018, 130(19): 5457-5461.
- [72] GONG X K, ZHANG X S, LI L, *et al.* Blue-light-excited narrowing red photoluminescence in lead-free double perovskite Cs_{2-x}K_xAg_{0.6}Na_{0.4}In_{0.8}Bi_{0.2}Cl_{6-x}Br_x with cryogenic effects [J]. *Inorg. Chem. Front.*, 2022, 9(9): 1879-1889.
- [73] YOU H J, GUAN G X Y, LANG T C, *et al.* High thermally stable deep red-emitting Sb³⁺, Ho³⁺-codoped Cs₂NaScCl₆ double perovskite for plant lighting [J]. *J. Rare Earths*, 2023, doi: 10.1016/j.jre.2023.10.012.
- [74] FANG S Q, LANG T C, CAI M S, *et al.* Light keys open locks of plant photoresponses: a review of phosphors for plant cultivation LEDs [J]. *J. Alloys Compd.*, 2022, 902: 163825.
- [75] HAN B J, YANG X H, JIANG Y H, *et al.* Highly efficient and thermally stable red emitting CaGdMgNbO₆:Mn⁴⁺ double perovskites for indoor plant growth LEDs [J]. *Mater. Today Commun.*, 2022, 31: 103809.
- [76] ZHAO S N, XIANG J M, FANG M H, *et al.* A novel high thermal stability Ba₂CaWO₆:Mn⁴⁺ far-red emitting phosphor with a double-perovskite structure for plant growth LEDs [J]. *Opt. Mater.*, 2022, 124: 112052.
- [77] HUANG W T, SU T Y, CHUANG J H, *et al.* Plant growth modeling and response from broadband phosphor-converted lighting for indoor agriculture [J]. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2023, 15(27): 32589-32596.

- [78] XIE J, CAO Q W, LI L, *et al.* A double-perovskite Mn^{4+} -doped $\text{Sr}_2\text{ScNbO}_6$ phosphor for indoor plant growth lighting [J]. *Opt. Mater.*, 2023, 143: 114212.
- [79] ELHAMDI I, MSELMI F, KAMMOUN S, *et al.* A far-red-emitting $\text{ZnAl}_{1.95}\text{Cr}_{0.05}\text{O}_4$ phosphor for plant growth led applications [J]. *Dalton Trans.*, 2023, 52(27): 9301-9314.
- [80] JIANG K Z, ZHOU C, LI W H, *et al.* A novel highly thermal-stable $\text{Ba}_2\text{GdSbO}_6:\text{Sm}^{3+}$ phosphor with intrinsic deep-red emission for personal identification and plant cultivation LEDs [J]. *J. Alloys Compd.*, 2024, 980: 173518.
- [81] CHEN Z L, TIAN Z B, ZHANG J, *et al.* Deep-red-emitting $\text{Ca}_2\text{ScSbO}_6:\text{Mn}^{4+}$ phosphors with a double perovskite structure: synthesis, characterization and potential in plant growth lighting [J]. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2022, 105(3): 2094-2104.
- [82] CHOI M K, YANG J, HYEON T, *et al.* Flexible quantum dot light-emitting diodes for next-generation displays [J]. *npj Flex. Electron.*, 2018, 2(1): 10.
- [83] CHO C, ZHAO B D, TAINTER G D, *et al.* The role of photon recycling in perovskite light-emitting diodes [J]. *Nat. Commun.*, 2020, 11(1): 611.
- [84] SHI Y F, WU W, DONG H, *et al.* A strategy for architecture design of crystalline perovskite light-emitting diodes with high performance [J]. *Adv. Mater.*, 2018, 30(25): 1800251.
- [85] ZHANG X Y, LIN H, HUANG H, *et al.* Enhancing the brightness of cesium lead halide perovskite nanocrystal based green light-emitting devices through the interface engineering with perfluorinated ionomer [J]. *Nano Lett.*, 2016, 16(2): 1415-1420.
- [86] KIM Y H, KIM S, KAKEKHANI A, *et al.* Comprehensive defect suppression in perovskite nanocrystals for high-efficiency light-emitting diodes [J]. *Nat. Photonics*, 2021, 15(2): 148-155.
- [87] KWON J I, PARK G, LEE G H, *et al.* Ultrahigh-resolution full-color perovskite nanocrystal patterning for ultrathin skin-attachable displays [J]. *Sci. Adv.*, 2022, 8(43): eadd0697.
- [88] LEE Y, CHUNG J W, LEE G H, *et al.* Standalone real-time health monitoring patch based on a stretchable organic optoelectronic system. *Sci. Adv.*, 2021, 7(23): eabg9180.



邓艳红(1985-),女,湖南永州人,博士,副教授,2014年于苏州大学获得博士学位,主要从事发光二极管的研究。

E-mail: 2006318dyh@hynu.edu.cn



王金江(1985-),男,湖南永州人,博士研究生,实验员,2020年于南华大学获得硕士学位,主要从事发光二极管的研究。

E-mail: wangjj_391@163.com