

文章编号: 1000-7032(2025)06-1014-23

高效铅基绿光钙钛矿发光二极管研究进展: 材料合成与器件性能优化

马培金, 赵彪*, 谭占鳌*

(北京化工大学 北京软物质科学与工程高精尖创新中心, 北京 100029)

摘要: 随着新型显示与照明技术的快速发展,对高效、稳定的绿光发光器件的需求日益增加。钙钛矿发光二极管(PeLEDs)具有发光效率高、制备成本低、色纯度高优势,在光电显示及照明领域展现出巨大的应用潜力。绿光作为光谱中人眼最敏感的波段,近年来基于绿光发射的钙钛矿材料及器件引起了广泛关注,并取得显著进展。本文从材料合成与器件优化的角度出发,概述了不同维度的钙钛矿材料的晶体结构及其制备方法,总结了目前实现高性能绿光PeLEDs的多种器件优化策略。最后,探讨了绿光PeLEDs当前的挑战和未来的发展前景。

关键词: 绿光钙钛矿; 发光二极管; 材料合成; 器件优化

中图分类号: TN312.8 文献标识码: A

DOI: 10.37188/CJL.20250008

CSTR: 32170.14.CJL.20250008

Research Progress on High-efficiency Lead-based Perovskite Green Light-emitting Diodes: Material Synthesis and Device Optimization

MA Peijin, ZHAO Biao*, TAN Zhan'ao*

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

* Corresponding Authors, E-mail: zhaobiao@mail.buct.edu.cn; tanzhanao@mail.buct.edu.cn

Abstract: With the rapid development of new display and lighting technologies, the demand for efficient and stable green light emitting devices has been increasing. Perovskite light-emitting diodes (PeLEDs) have demonstrated significant potential in optoelectronic displays and lighting applications, owing to their high luminous efficiency, low fabrication costs, and high color purity. As green light is the most sensitive wavelength band to the human eye, perovskite materials and devices based on green light emission have garnered widespread attention in recent years, achieving notable progress. This paper provides an overview of the crystal structures and fabrication methods of perovskite materials in different dimensions from the perspectives of material synthesis and device optimization. It also summarizes various device optimization strategies for achieving high-performance green PeLEDs. Finally, the paper discusses the current challenges and future development prospects of green PeLEDs.

Key words: green perovskite; light-emitting diode; material synthesis; device optimization

1 引言

随着光电子领域的蓬勃发展,照明和显示技术已成为日常生活中不可或缺的一部分,这对光

电材料的设计与器件性能的优化提出了更高的要求。传统的Ⅲ-V族半导体材料、有机发光材料和量子点材料具有高昂的生产成本以及复杂的制备工艺,因此探索新型发光材料以推进超高清显示

收稿日期: 2025-01-07; 修订日期: 2025-01-24

基金项目: 北京市自然科学基金(Z220007)

Supported by the Beijing Natural Science Foundation (Z220007)

与照明领域的发展尤为必要^[1-4]。近年来,金属卤化物钙钛矿作为一种优良的半导体材料,因其具有高色彩饱和度、高荧光量子产率、发光波长可调、高缺陷容忍特性、低成本、可溶液加工等优势^[5-9],被广泛用于光电器件的研究并取得了令人瞩目的进展,有望应用于下一代照明与显示领域。

基于结构维度和物理性质的差异,金属卤化物钙钛矿大致可分为三维(3D)钙钛矿、二维(2D)/准二维(Quasi-2D)钙钛矿和钙钛矿量子点(PQDs)。有关金属卤化物钙钛矿材料的研究报道最早可以追溯至1893年^[10],但是由于对钙钛矿材料研究的局限性与电致发光技术的限制,在很长的一段时间内仅能在液氮条件下实现钙钛矿发光二极管(PeLEDs)的电致发光。随着研究人员对钙钛矿材料晶体结构和物化性能的深入探究,2014年, Friend团队采用溶液加工的方法首次实现了室温PeLEDs,器件亮度为 $364 \text{ cd} \cdot \text{m}^{-2}$,外量子效率(EQE)达到了0.1%^[11]。在随后的十年里,经过研究人员的不懈努力,绿光、蓝光、红光以及近红外PeLEDs的EQE均已突破20%的大关,可以与目前报道的有机发光二极管和量子点发光二极管相媲美^[12-15]。

绿光作为三基色之一,其在照明与显示、环境保护和日常生活中都发挥着重要的作用,人们对于绿光PeLEDs的探索从未止步。2015年, Lee团队利用纳米晶钉扎和改变前驱体溶液组分比例的方法,将绿光PeLEDs的EQE提升到了8.53%^[16]。2018年,魏展画、熊启华等通过构建CsPbBr₃@CH₃NH₃Br半核壳结构以及在发光层和电子传输层间插入PMMA阻挡层,首次实现了EQE超过20%的绿光PeLEDs,工作寿命(t_{50})超过了100 h,为实现绿光PeLEDs的商业化应用提供了可能^[17]。2024年,冯敏强团队设计了一种各向异性的多功能电子传输材料,将绿光PeLEDs的EQE记录进一步刷新到32.1%^[18]。本文系统总结了绿光PeLEDs器件的发展历程,综述了不同类型的绿光钙钛矿材料的晶体结构及合成方法,介绍了绿光PeLEDs的器件优化策略,并探讨了绿光PeLEDs目前面临的问题以及未来的发展方向。

2 绿光钙钛矿材料的合成

2.1 三维(3D)绿光钙钛矿材料

3D钙钛矿材料具有典型的八面体结构,通常可以用结构通式 ABX_3 来表示,如图1(a)所示。其

中 A 代表一价阳离子,包括甲脒离子($\text{CH}(\text{NH}_2)^+$, FA^+)、甲胺离子(CH_3NH_3^+ , MA^+)、铯离子(Cs^+)等; B 代表二价金属阳离子,包括铅离子(Pb^{2+})、锡离子(Sn^{2+})、锗离子(Ge^{2+})等; X 代表卤素离子(Cl^- 、 Br^- 、 I^-)^[19-22]。通常情况下,金属卤化物钙钛矿的晶胞具有如下结构:卤素离子与二价金属阳离子构成稳定的 $[\text{BX}_6]^{2-}$ 八面体, B 位离子位于八面体的中心,八面体间通过 X 位的角共享相互连接, A 位离子填充在相邻八面体形成的空腔中。3D钙钛矿具有连续的晶格排列,允许电子和空穴在所有三个维度上自由运动^[23-24]。3D钙钛矿的结构稳定性通常由Goldschmidt容忍因子(t)和八面体因子(u)这两个参数来评估:

$$t = \frac{R_A + R_X}{\sqrt{2}(R_B + R_X)}, \quad (1)$$

$$u = \frac{R_B}{R_X}, \quad (2)$$

其中, R_A 、 R_B 、 R_X 分别表示结构通式 ABX_3 中各个离子的离子半径。普遍认为, t 值在0.81~1.11范围内可以形成稳定的结构^[25]。 t 值越接近1,形成的钙钛矿的结构稳定性越强, t 值过大或者过小,都会引起结构的扭曲或者塌陷,因此需要尽可能保证 A 位离子与 B 位离子具有恰当的半径比^[26-27]。

3D钙钛矿材料的连续晶格结构为电子和空穴提供了较长的迁移路径,有效减少了电荷复合和能量损耗,表现出卓越的电荷传输性能。较大的晶格空间使得载流子能够更自由地移动和分布,从而减少了因陷阱态导致的电荷损失^[28-29]。此外,3D结构中的较大晶格降低了激子的结合能,使量子限域效应较为微弱,有利于在光致发光和电致发光过程中实现电荷传输与载流子空间限制的平衡^[30],这意味着3D钙钛矿能够在保持高效光致发光的同时,具备良好的电荷注入能力。3D钙钛矿的电子能带结构还支持较宽光谱范围的吸收,并且能够保持高效的光子发射特性^[31],进一步增强其在光电器件中的应用。

3D钙钛矿纳米晶薄膜最常用的制备方法是溶液法,如图1(b)所示。首先,将前驱体原料分散在极性溶剂(如二甲基亚砜、 N,N -二甲基甲酰胺)中形成钙钛矿前驱体溶液。然后将溶液滴加到基底上,旋转基底使溶液均匀地分布并形成薄膜。旋涂操作的转速和时间决定了钙钛矿薄膜的厚度与纳米结构的形成,溶剂的挥发速率对钙钛

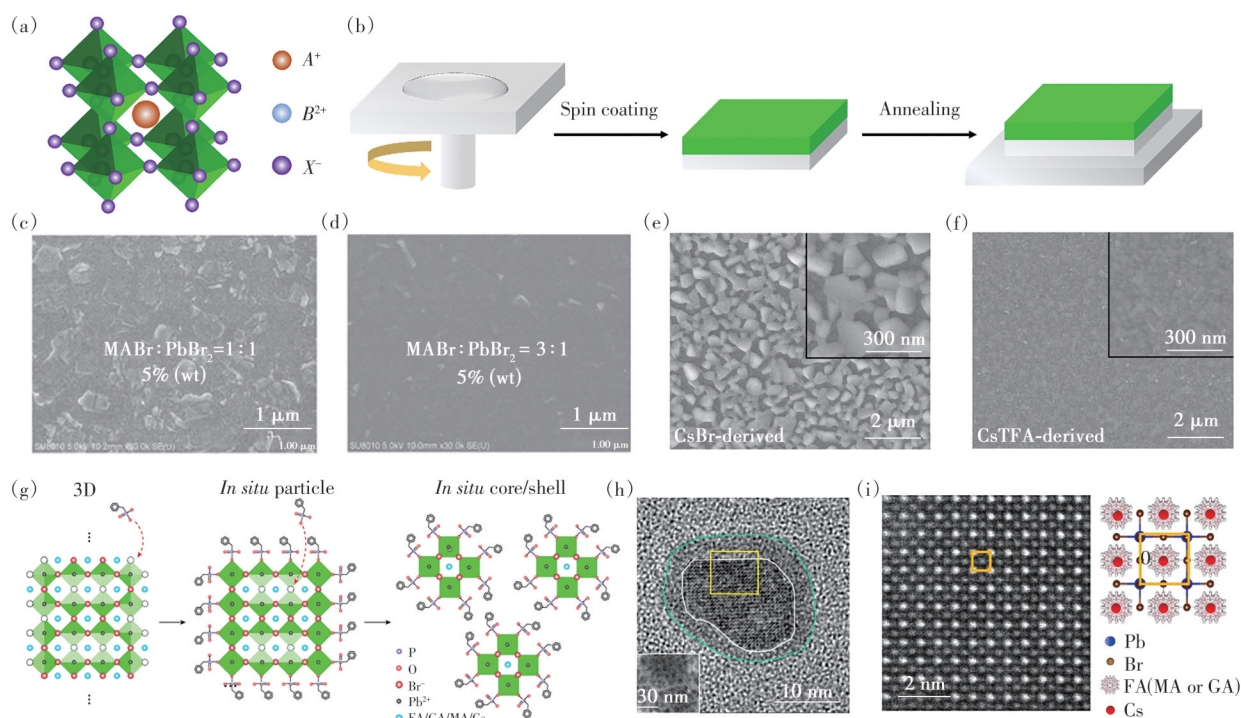


图1 三维(3D)绿光钙钛矿纳米晶。(a)3D钙钛矿的晶体结构;(b)钙钛矿薄膜的制备过程;MABr:PbBr₂量比为(c)1:1和(d)3:1的MAPbBr₃薄膜的SEM图像^[32];(e)CsBr和(f)CsTFA基CsPbBr₃钙钛矿薄膜的SEM图像^[35];(g)利用BPA处理将3D(左)转化为原位颗粒(中)和原位核/壳(右)结构的过程示意图;(h)原位核/壳结构钙钛矿纳米粒子的TEM图像;(i)原位核/壳钙钛矿粒子核区域的原子分辨HAADF-STEM图像^[14]

Fig. 1 Three-dimensional (3D) green perovskite nanocrystals. (a) Crystal structure of 3D perovskite. (b) Preparation process of perovskite film. SEM images of MAPbBr₃ films with MABr:PbBr₂ molar ratios of (c) 1:1 and (d) 3:1^[32]. SEM images of (e) CsBr and (f) CsTFA-based CsPbBr₃ perovskite films^[35]. (g) Schematic diagram of the process of converting 3D (left) into *in situ* particles (middle) and *in situ* core/shell (right) structures using BPA treatment. (h) TEM image of *in situ* core/shell perovskite nanoparticles. (i) Atomic-resolution HAADF-STEM image of the core region of *in situ* core/shell perovskite particles^[14]

矿薄膜的形貌有着直接的影响。接下来,对钙钛矿薄膜立刻进行退火处理,以去除旋涂过程中的溶剂残留,避免对薄膜的结构和性能产生负面影响。同时,退火处理有助于促进钙钛矿相的生成与晶体的生长,改善薄膜的表面质量,修复因旋涂过程中不均匀溶剂挥发或配体吸附导致的缺陷。本课题组前期研究发现,采用非化学计量比的前驱体可以有效调控3D绿光钙钛矿纳米晶的晶体尺寸与薄膜形貌,如图1(c)、(d)所示^[32]。过量的MABr前驱体原料降低了晶粒的尺寸,提高了薄膜的覆盖率,降低了3D钙钛矿晶体的缺陷态密度,从而提高了薄膜的发光性能。2017年,Manna团队通过热退火以及与普鲁士蓝的化学反应实现了对钙钛矿纳米晶中CsBr的提取,将零维绿光钙钛矿纳米晶成功转化为了3D结构^[33]。

为了制备高效的绿光PeLEDs,人们对3D绿光钙钛矿纳米晶进行了一系列的探索与优化。

2017年,游经碧团队通过在CsPbBr₃晶格中掺杂少量的MA⁺,同时优化功能层之间的界面传输,获得了以有机-无机杂化3D钙钛矿纳米晶作为发光层的绿光PeLEDs,实现了91 000 cd·m⁻²的超高亮度以及10.4%的EQE^[34]。与有机-无机杂化3D钙钛矿相比,全无机钙钛矿表现出更好的稳定性。但是由于全无机3D钙钛矿的晶粒尺寸比较大,降低了辐射复合的概率,导致在晶界处容易产生大量缺陷态,从而限制了其在PeLEDs中的应用。2019年,杨绪勇团队通过在全无机钙钛矿中引入三氟乙酸阴离子钝化表面缺陷并控制晶体生长,得到了表面光滑、无孔洞的小晶粒全无机钙钛矿薄膜,如图1(e)、(f),提高了光致发光量子产率(PLQY),制备出EQE达到了10.5%的绿光PeLEDs,工作寿命(*t*₅₀)超过了250 h^[35]。2022年, Lee团队在3D钙钛矿纳米晶中添加苺基膦酸(BPA),形成了核/壳结构的钙钛矿纳米晶,如图

1(g)~(i)所示。BPA通过共价键与钙钛矿中不饱和的Pb配位,大幅减少了缺陷态密度,同时保持了优良的电荷传输性能,实现了高效绿光PeLEDs,其最大亮度可达约 $470\,000\text{ cd}\cdot\text{m}^{-2}$,最大EQE为28.9%,在 $1\,000\text{ cd}\cdot\text{m}^{-2}$ 的初始亮度下 t_{50} 达到了520 h^[14]。

2.2 二维(2D)/准二维(Quasi-2D)绿光钙钛矿材料

钙钛矿八面体结构由于倾斜旋转会造成晶格畸变,从而形成2D钙钛矿。其中 $[BX_6]^{+}$ 八面体通过角共享相互链接,具有一定体积的A位阳

离子位于空腔中,起到支撑2D网络的作用,晶胞的化学组成一般用 A_2BX_4 表示,如图2(a)所示^[36-37]。2D钙钛矿呈现出一种层状结构,在沿晶体的垂直方向上具有显著的量子限域效应,因此相较于3D钙钛矿通常表现出更高的激子结合能以及更好的稳定性。Quasi-2D钙钛矿可以理解利用长链有机配体对3D钙钛矿进行的片状切割。通常情况下,长链有机配体作为绝缘层将不同层数的 $[BX_6]^{+}$ 八面体无机层隔离开,这些无机层通过共享角连接在一起,而A位阳离子则占据框架内的空隙^[38-40]。

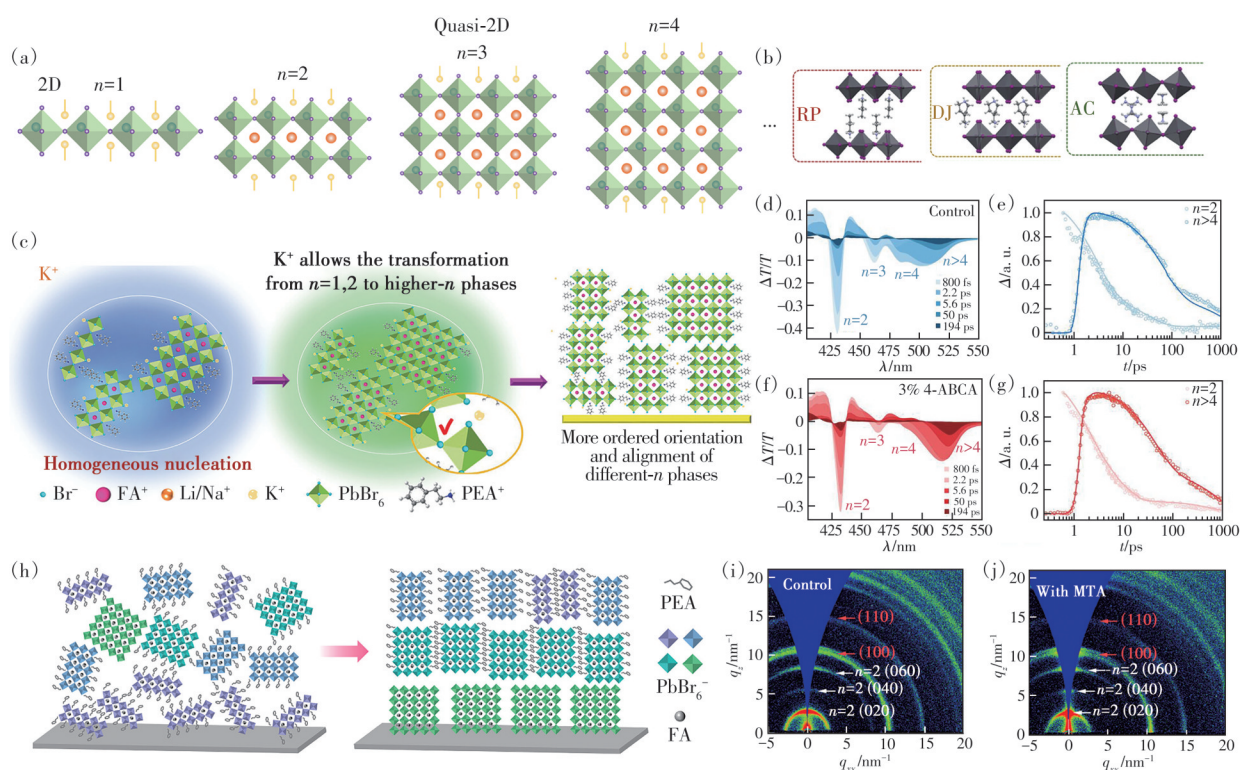


图2 二维(2D)及准二维(Quasi-2D)绿光钙钛矿纳米晶。(a)2D及Quasi-2D钙钛矿纳米晶的晶体结构;(b)Quasi-2D钙钛矿纳米晶的分类^[37];(c) K^+ 对Quasi-2D钙钛矿成核和生长的影响示意图^[50];(d)不添加和(f)添加了4-ABCA的 $PEA_2(FAPbBr_3)_2PbBr_4$ 薄膜在不同延迟时间下的Fs-TAS;(e)不添加和(g)添加了4-ABCA的 $PEA_2(FAPbBr_3)_2PbBr_4$ 薄膜的Fs-TAS光谱在选定波长下延迟时间的函数图像^[51];(h)无相管理和有相管理的Quasi-2D $PEA_2(FAPbBr_3)_2PbBr_4$ 钙钛矿示意图;(i)对照组和(j)MTA优化的钙钛矿薄膜的GIWAXS图像^[52]

Fig. 2 Two-dimensional (2D) and quasi-two-dimensional (Quasi-2D) green perovskite nanocrystals. (a) Crystal structure of 2D and Quasi-2D perovskite nanocrystals. (b) Classification of Quasi-2D perovskite nanocrystals^[37]. (c) Schematic diagram of the effect of K^+ on the nucleation and growth of Quasi-2D perovskite^[50]. (d) Fs-TAS of $PEA_2(FAPbBr_3)_2PbBr_4$ films without and (f) 4-ABCA added at different delay time. (e) Fs-TAS spectra of $PEA_2(FAPbBr_3)_2PbBr_4$ films without and (g) 4-ABCA added as a function of delay time at selected wavelengths^[51]. (h) Schematic diagram of Quasi-2D $PEA_2(FAPbBr_3)_2PbBr_4$ perovskite without phase management and with phase management. (i) GIWAXS images of control and (j) MTA-optimized perovskite films^[52]

Quasi-2D钙钛矿形成的层状结构沿基底面呈现出周期性分布,并在晶体的垂直方向上受到约

束。根据有机配体的变化,Quasi-2D钙钛矿可以分为三类,即 Ruddlesden-Popper(RP)相钙钛矿、

Dion-Jacobson (DJ) 相钙钛矿和层间交替阳离子 (ACI) 相钙钛矿, 如图 2(b) 所示^[37,41-43], 其中以层状的 RP 相钙钛矿最为常见。RP 相钙钛矿的相邻八面体层呈现出交错构型, 通过范德华力相互连接^[44]。RP 相钙钛矿的化学通式为 $L_2A_{n-1}B_nX_{3n+1}$, 其中 L 代表长链脂肪族或芳香族烷基胺阳离子, 例如乙胺 (EA)、苯乙胺 (PEA) 等, n 代表两层无机 $[BX_6]^{+}$ 八面体单元之间的间隔层数。量子限域效应随 n 减小而增强, 使带隙随 n 减小而增大。受能量漏斗效应的影响, 激子的能量从带隙大的相 (即较低 n 值) 转移到带隙小的相 (即较高 n 值), 最终在较高 n 值的相中复合^[41,45]。因此, 不同 n 值的钙钛矿相之间通常存在能量转移。在该能量转移过程中, 只有在带隙最小相中的缺陷态才会导致载流子的非辐射复合, 从而大大降低了材料中缺陷态的密度, 减少了由此引发的激子猝灭, 促进了载流子的辐射复合, 使得 Quasi-2D 钙钛矿即使在低泵浦密度下也能表现出较高的 PLQY, 有助于提升器件的发光效率^[46-47]。

Quasi-2D 钙钛矿纳米晶薄膜的制备方式与 3D 钙钛矿类似, 一般采用溶液加工的方法, 直接在衬底上自组装形成具有层状结构的 Quasi-2D 钙钛矿薄膜。相比于具有高发光效率的 3D 钙钛矿纳米晶, Quasi-2D 钙钛矿保留了一定的光电性能, 同时极大程度上提高了材料的环境稳定性; 相比于 2D 钙钛矿, Quasi-2D 钙钛矿通过引入多个无机层提升了电荷传输效率, 实现了纳米晶的稳定性与光电性能平衡^[48], 弥补了 3D 钙钛矿和 2D 钙钛矿纳米晶的不足, 展现出广阔的应用前景。

关于绿光 Quasi-2D 钙钛矿纳米晶的探索, 研究人员主要聚焦于 n 相间能量转移的设计与优化。理想情况下, 较低 n 相会将能量传递给较高 n 相。然而, 由于界面缺陷、能量转移效率不足、激发态能量捕获不完全等因素, 激发态的部分能量无法通过辐射或能量转移的形式得到有效利用, 导致发光效率的损失^[49]。2021 年, 周欢萍团队在 Quasi-2D 钙钛矿中引入了一系列碱金属溴化物, 利用碱金属离子与带负电的 $[PbBr_6]^{-}$ 框架之间的库仑相互作用来调控绿光 Quasi-2D 钙钛矿的能量转移动力学^[50]。其研究表明, KBr 的加入能够限制高 n 相钙钛矿的成核并加速低 n 相的生长, 有助于促进不同 n 相的空间均匀分布, 提高能量转

移效率, 如图 2(c) 所示。经过 KBr 修饰的 Quasi-2D 钙钛矿薄膜的 PLQY 提高到 66.8%, 制备出的绿光 PeLEDs 器件实现了 $25\,800\text{ cd}\cdot\text{m}^{-2}$ 的亮度以及 18.15% 的 EQE。白雪团队将 4'-(氨基)-联苯-3-羧酸引入到 Quasi-2D 钙钛矿中, 利用羧基和氨基分别配位 Pb^{2+} 和 Br^{-} , 从而重构 Quasi-2D 钙钛矿的相分布, 减小范德华间隙, 实现载流子在不同 n 值相间的高效能量转移 (图 2(d) ~ (g)), 制备的绿光 PeLEDs 的 EQE 达到了 23.15%, 最大亮度为 $133\,560\text{ cd}\cdot\text{m}^{-2}$ ^[51]。张宇团队利用 2-(甲基磺酰基)-4-(三氟甲基)苯甲酸来调控 Quasi-2D 钙钛矿的结晶过程, 如图 2(h) ~ (j) 所示, 不仅促进了从 $n=2$ 相到 3D 相的快速能量转移, 而且优化了晶体取向, 将绝缘有机间隔阳离子的随机取向相改变为以垂直取向相为主导, 提供了更顺畅的电荷传输通道, 有利于加快电荷传输过程以及提高传输效率。制备的绿光 PeLEDs 的 EQE 达到 25.9%, 最大亮度为 $288\,798\text{ cd}\cdot\text{m}^{-2}$ ^[52]。

2.3 零维绿光钙钛矿量子点 (PQDs)

零维钙钛矿量子点 (PQDs) 通常是指尺寸在 2 ~ 10 nm 范围内, 与 3D 钙钛矿以及 2D/Quasi-2D 钙钛矿纳米晶相比, 具有更为显著量子限域效应的零维纳米材料^[53]。由于量子点的尺寸非常小, 其电子的运动在三个维度上都受到限制, 能级完全离散, 使得 PQDs 的光学和电子性质可通过改变量子点的尺寸精确调控, 发光波长可以覆盖紫外到近红外的范围, 适用于多彩显示领域的应用。与钙钛矿纳米晶相比, PQDs 具有极高的 PLQY, 发射光谱非常窄, 有助于实现高色彩饱和度, 同时可以通过低温溶液法合成并适用于多种溶液加工技术, 易于实现大面积生产和低成本制造^[54-57]。

2014 年, Pérez-Prieto 团队利用甲基溴化胺 (CH_3NH_3Br) 与中长链的烷基溴化铵的混合物, 在油酸 (OA) 和十八烯 (ODE) 存在下与 $PbBr_2$ 反应, 首次制备出粒径仅 6 nm 左右的 PQDs^[58]。该 PQDs 的荧光发射峰出现在 527 nm, PLQY 达到了 20%, 可以在固态和浓缩溶液中稳定保持三个月以上。该报道打开了对 PQDs 探索的大门, 在之后的十年里, 人们一直致力于建立可靠、可控的合成方案, 开发出了一系列 PQDs 的制备方法, 例如热注入法 (HI)、室温配体辅助再沉淀法 (LARP)、阴离子交换法、机械研磨法和

超声辅助合成法等^[59-62],其中以前两种制备方法最常用。

典型的HI法的流程路线如图3(a)所示^[63]。在惰性氛围下,将钙钛矿前驱体(如油酸铯)迅速注入到溶解了 PbX_2 和配体(如OA、油胺(OAm))的高沸点溶剂(如ODE)的热溶液中,前驱体中的金属阳离子和卤素阴离子结合形成钙钛矿晶核。反应在高温条件下进行,有利于迅速超过晶体成核的临界点,从而在极短的时间内诱导钙钛矿晶体成核。在成核之后,剩余的前驱体在晶核的表面逐渐沉积,在经过短暂的尺寸聚焦过程后,通过冰水浴迅速降温终止PQDs尺寸的增长,然后使用乙酸甲酯(MeOAc)、乙酸乙酯(EtOAc)等反溶剂进行纯化,以去除过量的配体并加速PQDs的沉降^[64-65]。在这种情况下,通过改变前驱体浓度、反应温度和时间、配

体种类和配比等,可以实现对PQDs尺寸和形貌的精确控制。Manna、De Trizio团队利用苯甲酰基卤化物作为卤化物源,实现阳离子和卤化物前驱体用量的独立调节,得到了可以严格调控尺寸分布以及具有高相纯度的绿光PQDs,PLQY达到了92%,半峰宽(FWHM)仅18 nm^[66]。曾海波团队提出了一种Br等价配体策略,利用强离子特性的磺酸端基与裸露的 Pb^{2+} 结合,形成稳定的配合态,有效地降低了由溴空位引发的激子俘获概率,制备出的PQDs在经过8次纯化循环、5个多月的储存以及高通量光照射后仍能保持相对优异的性能^[67]。HI法作为一种成熟的PQDs制备技术,具有制备高质量PQDs的独特优势;但其面临的对于高温的需求以及反应可控性弱、设备和能耗要求高等问题,限制了HI法的大规模工业化应用。

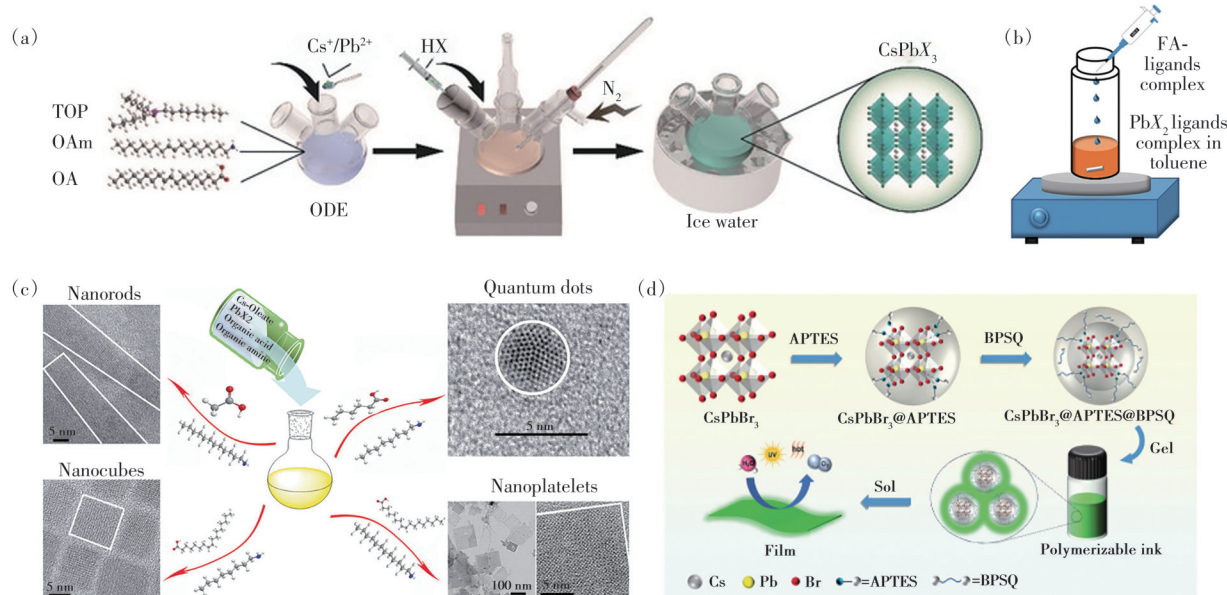


图3 绿光钙钛矿量子点(PQDs)。(a)热注入法制备PQDs示意图^[63];(b)室温配体辅助再沉淀法制备PQDs示意图^[72];(c)室温下由有机酸和胺配体诱导的不同形状的 CsPbX_3 ($X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) PQDs的形成过程^[73];(d) CsPbBr_3 @APTES@BPSQ薄膜的化学相互作用示意图^[77]

Fig. 3 Green perovskite quantum dots (PQDs). (a) Schematic diagram of the preparation of PQDs by hot injection method^[63]. (b) Schematic diagram of the preparation of PQDs by ligand-assisted reprecipitation method at room temperature^[72]. (c) The formation process of CsPbX_3 ($X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) PQDs of different shapes induced by organic acid and amine ligands at room temperature^[73]. (d) Schematic diagram of the chemical interaction of CsPbBr_3 @APTES@BPSQ film^[77]

与HI法相比,LARP法通常是在室温或接近室温的条件下进行,具有工艺简单、成本低的特点,拓宽了溶剂与配体的选择范围,避免了高温操作的复杂性,并可以灵活调控PQDs的尺寸,更适合PQDs的工业化生产^[68-71]。LARP法的操作流程

如图3(b)所示^[72]。首先,利用极性溶剂(如 N,N -二甲基甲酰胺(DMF)、二甲基亚砜(DMSO)等)溶解钙钛矿前驱体原料和有机配体制成前驱体溶液,然后迅速注入到非极性溶剂(如甲苯、己烷等)中,在剧烈的搅拌下诱导钙钛矿瞬间达到过饱和

状态生成 PQDs。由于 LARP 法具有高速的反应动力学,其晶体的成核和生长阶段无法在不同时间段内完全分离。因此,极性溶剂和非极性溶剂体系刚接触时形成的晶核的结晶度和形貌在很大程度上决定了最终 PQDs 的质量。2016 年,邓正涛团队采用 LARP 法首次合成了球形全无机 PQDs,具有比 II-VI 族量子点更窄的 FWHM 和更高的 PLQY,并且通过改变合成过程中有机酸和有机胺配体的种类,还获得了其他形状的 CsPbX₃ 纳米晶体材料,如纳米方块、一维纳米棒和二维纳米片材料(图 3(c))^[73]。2023 年,曾海波、侯林涛、王磊等通过对铅前驱体的系统研究以及对钙钛矿的原位表征,揭示了铅前驱体的反向胶束特性,构建了一个全新的包含两个成核阶段的破乳-结晶模型:在反向胶束的内部发生的不利的体相成核过程;在破乳过程中的定向成核过程^[74]。由于破乳阶段是钙钛矿有利结晶的起始过程,因此该团队提出了一种多酸阴离子协同辅助策略,以加速破乳和结晶过程,从而提高钙钛矿的晶体质量,最终制备出的 PeLED 实现了 22.5% 的最大 EQE。虽然 LARP 法具有操作简便、低成本的优势,但方法本身存在反应控制困难、PQDs 尺寸均匀性差、配体覆盖不足、工艺重复性弱等问题,仍然制约着 PQDs 的规模化制备。

为了制备出高质量的绿光 PQDs,研究者们采取了一系列的优化手段。2020 年, Manna 团队采用油基膦酸替代具有线性烷基链的膦酸,在较低的温度下合成了具有强量子限域效应的 CsPbBr₃ PQDs,即使在浓度很低以及暴露在空气中的情况下,也能形成非常稳定的胶体溶液^[75]。该 PQDs 的尺寸仅有 5 nm,表现出高效、蓝移发射的特点,并且在低温下具有超低的发射动力学,这与较大粒径的 PQDs 的快速衰变截然不同,表明与尺寸相关的激子的结构和捕获-释放动态决定了共存的辐射过程之间的热平衡。为了提高 PQDs 的量子效率和稳定性, Kim、Jang 团队采用镍(Ni)掺杂 PQDs 来优化其结构和光学特性。与未掺杂的 PQDs 相比,掺杂了 Ni 的 CsPbBr₃ PQDs 具有更强的发光能力、更高的量子效率和更长的寿命, Ni²⁺有效钝化了 PQDs 中的缺陷,降低了电子和空穴的复合率,提高了 PQDs 的水稳定性与光稳定性^[76]。2024 年,刘生忠团队设计了一种分子级杂化的桥接聚硅氧烷,如图 3(d)所示,通过化学键锚定改善 CsPbBr₃ PQDs

与基质之间的界面相容性,以获得有机物的柔韧性和无机物的稳定性。制备出的 PQDs 的 PLQY 为 61%,同时表现出突出的环境稳定性、抗紫外线能力、水稳定性(浸水 168 h 后发光强度仅下降 18%)和高温稳定性(可承受高达 500 K 的温度)^[77]。

3 绿光钙钛矿发光二极管的性能优化策略

PeLED 的器件结构与传统的 OLED、QLED 一致,都属于典型的“三明治”结构,其核心组件包括阳极、空穴传输层(HTL)、钙钛矿发光层、电子传输层(ETL)、阴极,其他功能层位于电极与传输层、传输层与发光层中间,例如常见的空穴阻挡层、钝化层等。理想的 PeLED 的设计原则首先要遵循载流子注入平衡,即 HTL 的最高占据分子轨道(HOMO)和 ETL 最低未占据分子轨道(LUMO)与钙钛矿发光层的能级相匹配,降低空穴和电子的注入能垒,同时电子和空穴的注入与传输必须平衡,以确保有效的辐射复合并减少非辐射复合损耗。

在 PeLEDs 的研究中, EQE 是衡量器件性能的关键指标之一,其(η_{EQE})完整的表达式为:

$$\eta_{\text{EQE}} = \eta_{\text{inj}} \times \eta_{\text{rec}} \times \eta_{\text{rad}} \times \eta_{\text{out}}, \quad (3)$$

其中, η_{inj} 代表电子-空穴注入效率, η_{rec} 代表电荷传输与复合效率, η_{rad} 代表光子辐射效率, η_{out} 代表光取出效率。虽然绿光 PeLEDs 的峰值 EQE 已超过 30%,接近商业化水平,但要在保持高运行稳定性的同时实现高效率依旧面临着挑战。近年来,许多研究人员对于优化绿光 PeLEDs 的性能进行了系列探索,同时提出了一些重要策略。在前文中,我们从不同维度的绿光钙钛矿材料出发,介绍了相关合成方法、性质以及研究人员的探索。接下来,我们将绿光 PeLEDs 的性能优化策略划分为“发光层改性”与“器件结构设计”两大类。前者从配体策略、添加剂策略与离子掺杂策略出发,通过影响 η_{rec} 和 η_{rad} ,降低缺陷态密度,增加有效的发光复合中心,进而提高发光效率;后者站在界面策略、光耦合策略与叠层策略的角度,通过调控 η_{inj} 和 η_{out} ,优化载流子的注入、传输以及光学结构,增强绿光 PeLEDs 的整体性能。表 1 汇总了文中报道的采用不同的器件优化策略实现的绿光 PeLEDs 的器件性能。

表 1 绿光 PeLEDs 的优化策略及相关器件性能

Tab. 1 Optimization strategies for green PeLEDs and related device performance

优化策略	发光材料	器件结构	EL/nm	$L_{\max}/(\text{cd}\cdot\text{m}^{-2})$	$\text{EQE}_{\max}/\%$	稳定性(t_{50})	Ref
配体策略	S-CsCoPbBr ₃	ITO/PEDOT:PSS/Poly-TPD/Perovskite/TPBi/LiF/Al	525	60 000	21. 80	—	[78]
	CsPbBr ₃	ITO/PEDOT:PSS/Poly-TPD/Perovskite/TPBi/LiF/Al	518	109 427	23. 45	77 s@2. 5 mA·cm ⁻²	[79]
	CsPbBr ₃	ITO/PEDOT:PSS/PTAA/PMMA/Perovskite/TPBi/PO-T2T/LiF/Al	517	33 009	24. 13	54 min@ $I_0=10\,000\text{ cd}\cdot\text{m}^{-2}$	[80]
	FA _{0.9} GA _{0.1} PbBr ₃	ITO/PEDOT:PSS:PFI/Perovskite/TPBi/LiF/Al	531	100 000+	26. 1	5 h@ $I_0=100\text{ cd}\cdot\text{m}^{-2}$	[81]
添加剂策略	(FA _{0.7} MA _{0.1} GA _{0.2}) _{0.87} -Cs _{0.13} PbBr ₃	ITO/PEDOT:PSS:PFI/Perovskite/ZADN/LiF/Al	540	473 990	28. 9	520 h@ $I_0=1\,000\text{ cd}\cdot\text{m}^{-2}$	[14]
	Cs _{0.87} MA _{0.13} PbBr ₃	ITO/ZnO/PVP/Perovskite/CBP/MoO ₃ /Al	520	91 000	10. 4	—	[35]
	PEA ₂ FA ₂ Pb ₃ Br ₁₀	ITO/PEDOT:PSS/Perovskite/TPBi/LiF/Al	530	25 800	18. 15	59 min@ $I_0=140\text{ cd}\cdot\text{m}^{-2}$	[50]
	PEA ₂ (FAPbBr ₃) ₂ PbBr ₄	ITO/PEDOT:PSS/Poly-TPD/Perovskite/TPBi/LiF/Al	530	133 560	23. 15	74. 7 min@4 V	[51]
	PEA ₂ (FAPbBr ₃) ₂ PbBr ₄	ITO/PEDOT:PSS/Perovskite/PO-T2T/LiF/Al	530	288 798	25. 9	91. 1 min@ $I_0=100\text{ cd}\cdot\text{m}^{-2}$	[52]
	PEA-CsPbBr ₃	ITO/PEDOT:PSS/TFB+BPQDs/Perovskite/TPBi/LiF/Al	530	128 842	25. 32	174 min@4 V	[82]
	PEA ₂ Cs _{1.6} MA _{0.4} Pb ₃ Br ₁₀	ITO/PEDOT:PSS:PFI/Perovskite/3TPYMB/LiF/Al	517	52 000	25. 6	115 min@7 200 cd·m ⁻²	[83]
	PEABr:CsPbBr ₃	ITO/Poly-TPD/LiF/Perovskite/TPBi/CsF/Al	514	36 500	28. 1	4. 04 h@ $I_0=100\text{ cd}\cdot\text{m}^{-2}$	[84]
	PEA ₂ FA ₃ Pb ₄ Br ₁₃	FTO/NiO _x /PVP/perovskites/TmPPyTz/LiF/Al	531	147 872	29. 5	5. 7 years@ $I_0=100\text{ cd}\cdot\text{m}^{-2}$	[85]
	BA ₂ Cs _{n-1} Pb _n Br _{3n+1}	ITO/TFB:PVK/GABr/Perovskite/TPBi/LiF/Al	512	105 428	20. 1	15. 3 h@ $I_0=100\text{ cd}\cdot\text{m}^{-2}$	[86]
离子掺杂策略	FAPbBr ₃	ITO/PEDOT:PSS/Poly-TPD/Perovskite/TPBi/LiF/Al	534	9 783	29. 4	111. 8 min@ $I_0=100\text{ cd}\cdot\text{m}^{-2}$	[87]
	PEA ₂ FA ₄ MA _{0.5} -Pb ₅ Br ₁₆ Cl _{0.5}	ITO/PVK/DBPF-OK/Perovskite/TPBi/LiF/Al	~528	~60 000	23. 2	200 min@ $I_0=100\text{ cd}\cdot\text{m}^{-2}$	[88]
界面策略	Cs ₄ PbBr ₆ /CsPbBr ₃	ITO/Poly-TPD/Me-4PACz:PVP/Perovskites/PO-T2T/LiF/Al	515	90 295	27. 8	7 691. 1 h@ $I_0=100\text{ cd}\cdot\text{m}^{-2}$	[89]
	CsPbBr ₃ PQDs	ITO/PEDOT:PSS/PTAA/Perovskites/3P/LiF/Al	520	53 270	30. 2	3 220 h@ $I_0=100\text{ cd}\cdot\text{m}^{-2}$	[90]
	PEA ₂ (FAPbBr ₃) ₂ PbBr ₄	ITO/Ni _{0.9} Mg _{0.1} O _x /PVK/PEG/Perovskites/TPBi/LiF/Al	524	39 393	30. 84	100. 6 min@ $I_0=100\text{ cd}\cdot\text{m}^{-2}$	[91]
	PBABr:CsPbBr ₃	ITO/NiO _x /TFB/PVK/Perovskites/TPBi/LiF/Al	518	3 140	23. 6	15 min@ $I_0=1\,080\text{ cd}\cdot\text{m}^{-2}$	[92]
光耦合策略	PEABr:CsPbBr ₃	ITO/ZnO/PEDOT:PSS/Perovskites/TPBi/LiF/Al	514	~30 000	28. 2	—	[93]
	PEABr:CsPbBr ₃	ITO/TFB/PVK/Perovskites/BPBiPA/LiF/Al	516	11 370	32. 1	3. 56 h@ $I_0=100\text{ cd}\cdot\text{m}^{-2}$	[18]
	FAGAPbBr ₃	ITO/PEDOT:PSS:PFI/Perovskites/TPBi/ZADN/BCP:Li/MoO ₃ /TAPC/TCTA/Irppy ₂ acac/CBP/TPBi/ZADN/LiF/Al	530	28 579	37	113 h@ $I_0=1\,000\text{ cd}\cdot\text{m}^{-2}$	[94]
叠层策略	PEABr:CsPbBr ₃	ITO/TFB/PVK/Perovskites/TPBi/Bphen:Cs ₂ CO ₃ /Al/HAT-CN/MoO ₃ /CBP/Irppy ₂ acac/Bphen/LiF/Al	516	176 166	43. 42	13. 2 h@ $I_0=15\,000\text{ cd}\cdot\text{m}^{-2}$	[95]

3.1 发光层改性

3.1.1 配体策略

在绿光钙钛矿材料的制备过程中,配体在调控晶体的尺寸与形貌、钝化本征缺陷、提高钙钛矿的稳定性等方面发挥着重要的作用。通过引入或设计合适的配体分子,调控钙钛矿的结构、性能以及外界环境的相互作用,可以显著改善钙钛矿材料的光电性能和稳定性。郑伟涛团队设计了一种双齿配体(S-TBP),利用配体交换的方法将其引入到钙钛矿的表面^[78]。制备的短链S-TBP配体具有很高的空间位阻,可以有效减少钙钛矿纳米晶的间距和表面配体密度,从而改善载流子注入和传输。同时,经过配体交换的钙钛矿纳米晶表面的卤素空位被大量填充,形成了以铅-硫-磷元素为主的外壳,大大降低了缺陷态密度,提高了钙

钛矿材料的稳定性,在经过 298 ~ 363 K 的热循环测试后,可以保留 83% 的初始荧光强度(图 4(a)),制备出的 PeLEDs 的 EQE 达到了 22%。张晓亮、华雍等提出了一种原位配体补偿(ILC)策略,利用亲核取代反应修复绿光 PQDs 配体脱落后的表面,大大抑制了缺陷诱导的非辐射复合^[79]。该研究利用二甲基丁胺和乙基溴化物的亲核取代反应,在纯化 PQDs 的过程中形成了短链的二甲基乙基丁基溴化铵(DMEBAB),有效钝化了 PQDs 表面的铯离子空位和溴离子空位。同时,理论计算与实验验证表明,ILC 处理还能动态地去除部分初始的 OA/OAm 配体,从而改善 PQDs 的电子耦合和晶体取向,促进 PQDs 内部的电荷传输(图 4(b) ~ (d))。基于该 PQDs 的绿光 PeLEDs 的 EQE 高达 23.45%,最高亮度为 109 427 cd·m⁻²。

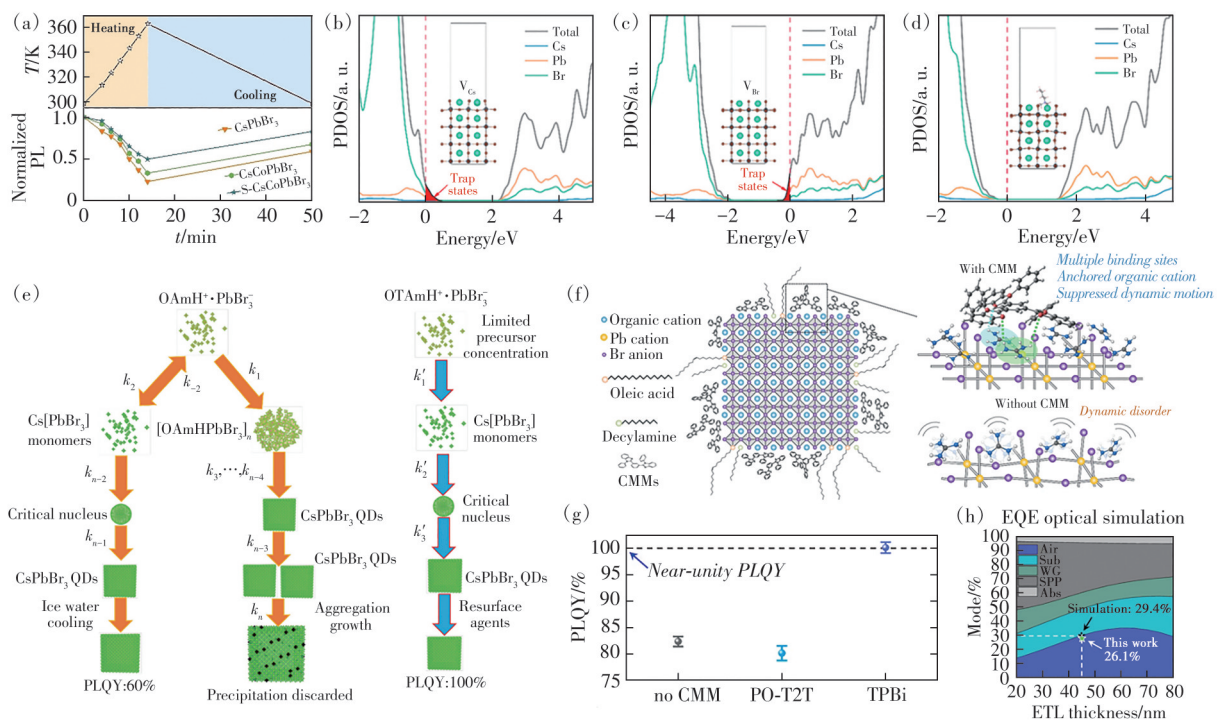


图 4 绿光 PeLEDs 的配体策略。(a) CsPbBr₃、CsCoPbBr₃ 和 S-CsCoPbBr₃ 纳米晶薄膜的热稳定性^[78]; PQDs 的 (b) V_{cs} , (c) V_{br} 以及 (d) 经过二甲基丁基乙基溴化铵离子钝化的 DOS 曲线,插图代表相应结构的示意图^[79]; (e) 钙钛矿纳米晶使用 OA/OAm 作为表面活性剂以及引入 OTAc/OTAm 作为其他表面活性剂的改进反应路径,其中 $k_1, \dots, k_n$ 和 $k'_1, \dots, k'_n$ 代表不同的反应动力学常数^[80]; (f) CMMs 抑制钙钛矿纳米晶表面的动力学迁移示意图; (g) FA_{0.9}GA_{0.1}PbBr₃ 钙钛矿纳米晶的 PLQY 曲线; (h) 光学模拟的 EQE 与电子传输层厚度的关系^[81]

Fig. 4 Ligand strategy for green PeLEDs. (a) Thermal stability of CsPbBr₃, CsCoPbBr₃ and S-CsCoPbBr₃ nanocrystal films^[78]. (b) V_{cs} , (c) V_{br} and (d) DOS curves of PQDs after passivation with dimethyl ethyl butyl ammonium bromide ions, with the inset representing the schematic diagram of the corresponding structure^[79]. (e) Improved reaction pathway of perovskite nanocrystals using OA/OAm as surfactants and introducing OTAc/OTAm as other surfactants, where $k_1, \dots, k_n$ and $k'_1, \dots, k'_n$ represent different reaction kinetic constants^[80]. (f) Schematic diagram of CMMs suppressing the kinetic migration of perovskite nanocrystal surfaces. (g) PLQY curve of FA_{0.9}GA_{0.1}PbBr₃ perovskite nanocrystals. (h) Relationship between EQE and electron transport layer thickness from optical simulation^[81]

用于LED的钙钛矿纳米晶通常是通过不可控的复分解反应合成的,存在产率低、生长不均匀和稳定性差等问题。为实现可控的钙钛矿晶体成核动力学,向超宇、闫玉英、任勇等通过使用高离解常数的酸或碱调控钙钛矿的结晶,在消除团簇中间相的同时,实现了钙钛矿纳米晶的均质成核,合成出稳定、形状均匀、尺寸分布窄的绿光钙钛矿纳米晶,如图4(e)所示^[80]。这种钙钛矿纳米晶薄膜在湿度为80%的空气中表现出卓越的稳定性,16 h后PL强度仅下降10%,制备的绿光PeLEDs的峰值EQE达到了24.13%。虽然通过缩小钙钛矿晶体的尺寸限制激子并钝化表面缺陷推动了PeLEDs发光效率的提升,但PeLEDs电致发光效率的光学极限与钙钛矿纳米晶体的光致发光效率之间仍存在巨大的差距。单靠缺陷钝化不足以实现高效的绿光PeLEDs。2024年, Lee、Rappe团队提出了一种调控钙钛矿表面动态特性的方案,利用共轭分子多足体(CMMs),通过多足氢键和范德华力吸附在钙钛矿的表面,从而增强近表面的钙钛矿晶格并减少了与非辐射复合相关的离子迁移^[81]。CMM处理增强了钙钛矿晶格的稳定性并抑制其动态无序,如图4(f)~(h)所示,从而得到了接近100%的PLQY的钙钛矿薄膜,以及EQE高达26.1%的绿光PeLEDs。其标准的纯绿光发射符合Rec. 2020的色域标准,适用于下一代的全彩显示。

3.1.2 添加剂策略

添加剂策略是指在器件制备的过程中,通过添加少量的外来物质,调控钙钛矿的结构与性能。添加剂可以是有机小分子、聚合物、金属盐等,其作用不仅仅局限于调整钙钛矿的化学环境,还能影响其物理性质和界面行为。为解决钙钛矿薄膜中缺陷数量多和能量传递效率低的问题,张宇团队在CsPbBr₃钙钛矿纳米晶中引入了多功能添加剂苯乙基溴化铵,不但实现了晶体的异相成核和诱导生长,钝化了钙钛矿薄膜的内在缺陷,还构建起一条从准二维钙钛矿的小 n 相到大 n 相的新载流子传输通道,加速了能量传递过程并促进了载流子的辐射复合,如图5(a)所示^[82]。他们通过构建聚(3,4-乙基烯二氧噻吩):聚苯乙烯磺酸盐/聚[9,9-二辛基芴基-N-[4-(3-甲基丙基)]二苯胺]:黑磷量子点双空穴传输层,增强了载流子的注入和电荷传输能力,制备出的绿光PeLEDs的EQE达

到了25.32%,最大亮度突破了128 842 cd·m⁻²。

PeLEDs虽然显示出较高的EQE和窄发射FWHM,但其操作稳定性有限。而由量子阱(QWs)和有机阳离子夹层组成的低维钙钛矿具有较高的激子结合能,有望同时提高稳定性和PLQY。Sargent、魏展画等报道了一种具有均一QWs分布的高亮度绿光钙钛矿材料,通过合成氟化三苯基氧磷双功能分子添加剂来控制低维钙钛矿的多分散性并钝化QWs表面,如图5(b)~(d)所示^[83]。添加剂分子通过与有机阳离子的氢键作用控制其在沉积过程中的扩散,抑制了低厚度QWs的生成,这使得制备出的钙钛矿薄膜致密、光滑且均匀,具有窄发射FWHM和高PLQY,由此实现了EQE为25.6%的绿光PeLEDs。苏仕健、祁争健、侯林涛等提出了一种协同双添加剂策略,采用18-冠-6和聚乙二醇甲基醚丙烯酸酯(MPEG-MAA)作为添加剂,制备出低缺陷态密度和高环境稳定性的钙钛矿薄膜^[84]。含有C—O—C键的双添加剂不仅能有效减少钙钛矿的缺陷,还能抑制有机配体的自聚集,诱导形成具有准核/壳结构的钙钛矿纳米晶。而MPEG-MAA可以利用C=C键聚合形成梳状聚合物,进一步保护钙钛矿纳米晶体免受水分和氧气的侵蚀。最终,制备出具有最大EQE达到28.1%的绿光PeLEDs,其在空气环境下的器件 t_{50} 提高了10倍以上(图5(e)、(f))。

2024年,向超宇团队提出了一种简单的化学洗涤方法——溶剂筛法,用来解决钙钛矿的相维度问题^[85]。溶剂筛由极性溶剂和非极性反溶剂混合而成,如图5(g)所示。极性溶剂充当溶剂筛网的网眼,与钙钛矿相互作用,而非极性溶剂充当框架部分,对钙钛矿没有筛分作用。由于钙钛矿晶体的离子特性,将混合溶剂直接浇注到钙钛矿薄膜上以后,钙钛矿可以溶解在极性溶剂中而不溶于非极性的反溶剂,进而实现将富含缺陷的低 n 相选择性地剔除。这一结论通过掠入射广角X射线散射(GIWAXS)表征进一步得到验证,如图5(h)、(i)所示。利用这种内在结构的改进,制备出的绿光PeLEDs不仅展示出29.5%的EQE以及在12 000 cd·m⁻²的初始亮度下 t_{50} 为18.67 h,最大亮度超过了147 872.8 cd·m⁻²,还表现出极佳稳定性(图5(j)、(k))。在常温环境下存储100 d后,钙钛矿薄膜的PLQY保持在75%以上,器件的EQE仍维持在80%。

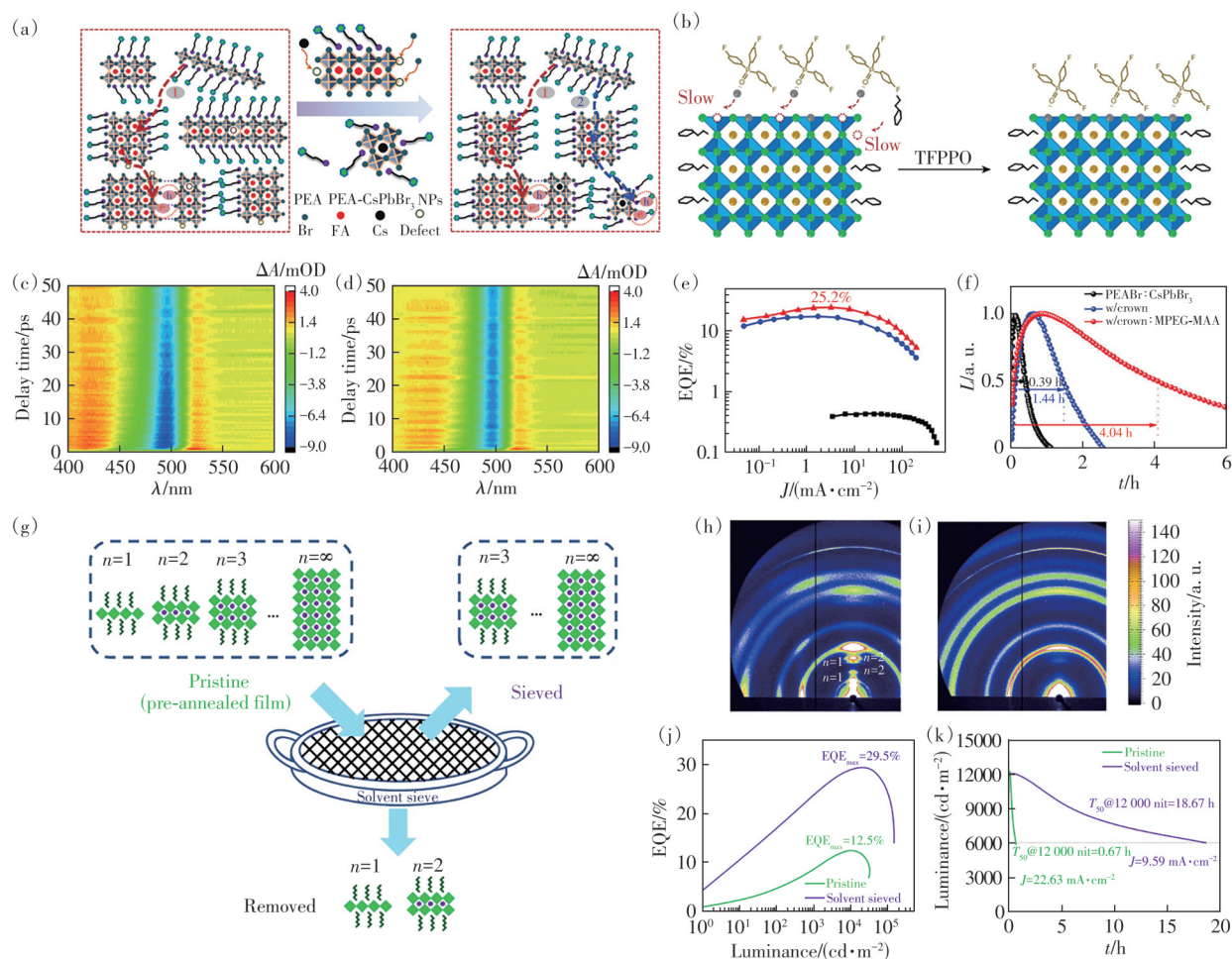


图 5 绿光 PeLEDs 的添加剂策略。(a) 准二维 PEA-CsPbBr₃ 钙钛矿纳米晶的作用机理示意图^[82];(b) TFPPO 对于准二维钙钛矿纳米晶的作用机理示意图;经过(c)TPPO 处理和(d)TFPPO 处理的准二维钙钛矿纳米晶的 TA 光谱^[83];经过 crown:MPEG-MAA 处理的 PeLEDs 的(e)EQE-J 曲线和(f)在初始亮度 100 cd·m⁻²的条件下,在空气中未封装时的半衰期曲线^[84];(g)溶剂筛机理;(h)对照组和(i)溶剂筛处理的钙钛矿薄膜的 GIWAXS 图像;采用溶剂筛处理后制备的 PeLEDs 的(j)EQE-L 曲线以及(k)工作寿命曲线^[85]

Fig. 5 Additive strategy for green PeLEDs. (a) Schematic diagram of the mechanism of action of quasi-two-dimensional PEA-CsPbBr₃ perovskite nanocrystals^[82]. (b) Schematic diagram of the mechanism of action of TFPPO on quasi-two-dimensional perovskite nanocrystals. TA spectra of quasi-two-dimensional perovskite nanocrystals treated with (c) TPPO and (d) TFPPO^[83]. (e) EQE-J curve of PeLEDs treated with crown:MPEG-MAA and (f) half-life curve of PeLEDs without encapsulation in air at an initial brightness of 100 cd·m⁻²^[84]. (g) Solvent sieving mechanism. GIWAXS images of perovskite films treated with (h) control and (i) solvent sieving. (j) EQE-L curve and (k) working life curve of PeLEDs prepared by solvent sieving treatment^[85]

3.1.3 离子掺杂策略

近年来,具有相似离子半径或价态的金属离子被广泛地应用于钙钛矿材料的体相掺杂中。与添加剂策略的本质差异在于,离子掺杂策略是将特定的离子掺入到钙钛矿的晶格中,通常是替代原有的离子。这种方式能够有效调节钙钛矿的电子结构和光学性能,常用于改变其发光特性、提高材料的稳定性以及调节钙钛矿的能级结构,改变材料的电荷传输特性、载流子复合速率以及发光效率。杨绪勇、张承玺等提出了一种间隔阳离子

辅助钙钛矿晶体成核与生长的方法,在钙钛矿前驱体中以及 HTL 与钙钛矿层之间引入了胍(GA⁺)间隔物,为钙钛矿晶体提供更多的成核位点,得到了更加致密、均匀的钙钛矿薄膜,如图 6(a)~(c)所示^[86]。在钙钛矿前驱体中,由于 GA⁺的强氢键相互作用,降低了结晶速率,从而促进了高质量钙钛矿薄膜的生长。此外,GA⁺由于离子化的氨基,不仅有助于形成多分散的晶域分布,还能借助其氨基或亚氨基提供的孤对电子与未配位的铅缺陷配位,从而降低了电荷缺陷密度,制备的绿光

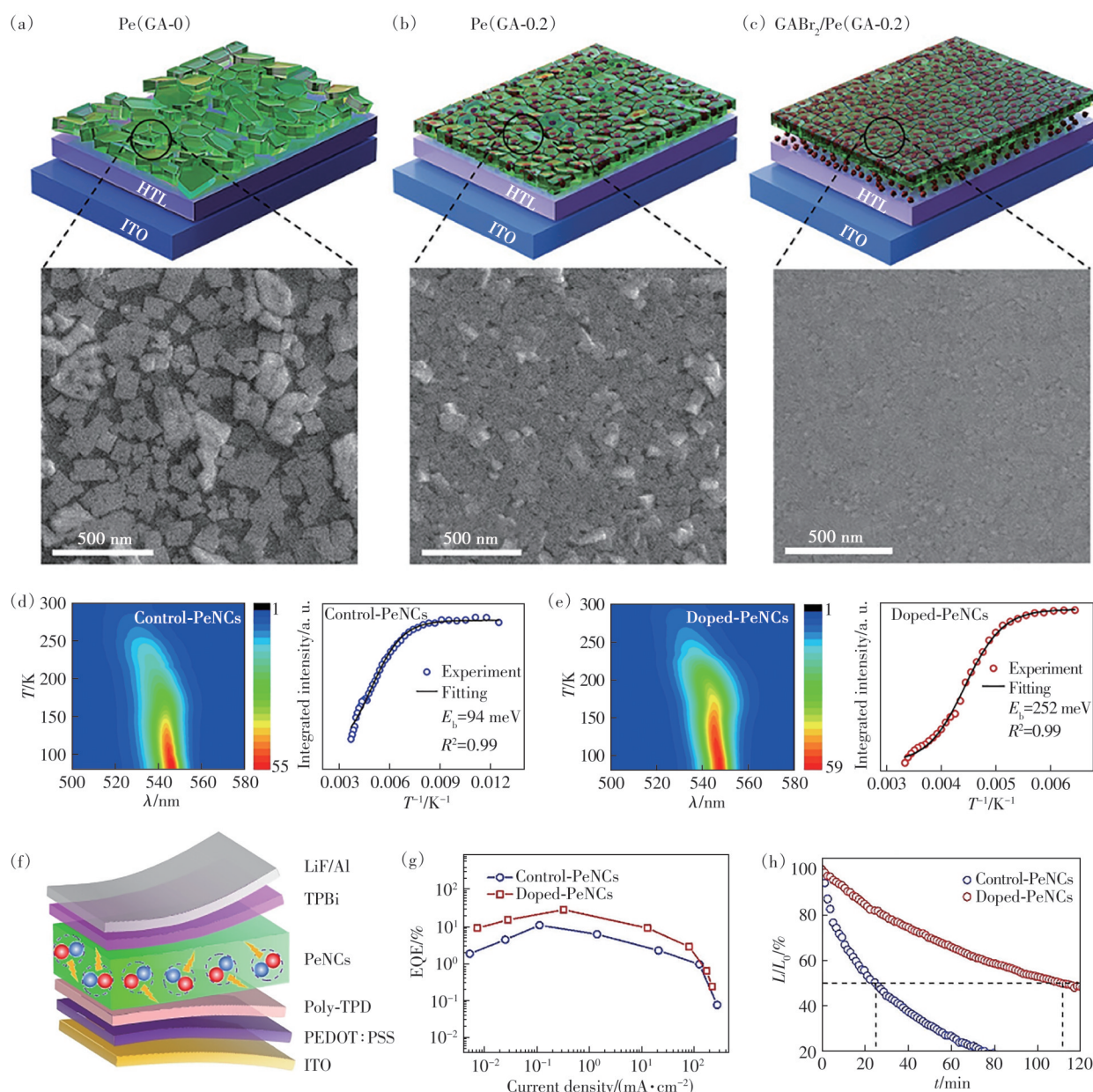


图6 绿光PeLEDs的离子掺杂策略。(a)无添加剂的Pe(GA-0), (b)掺杂GABr的Pe(GA-0.2)以及(c)具有界面层GABr₂的Pe(GA-0.2)的钙钛矿薄膜示意图和相应的SEM图像,比例尺为500 nm^[86]; (d)对照组钙钛矿纳米晶和(e)Cd²⁺掺杂的钙钛矿纳米晶的温度依赖PL光谱及其E_b拟合曲线; Cd²⁺掺杂制备的PeLEDs的(f)器件结构, (g)EQE-J曲线和(h)在初始亮度为100 cd·m⁻²条件下的半衰期曲线^[87]

Fig. 6 Ion doping strategy for green PeLEDs. Schematic diagram and corresponding SEM images of (a) Pe(GA-0) without additives, (b) Pe(GA-0.2) doped with GABr, and (c) Pe(GA-0.2) with an interfacial layer of GABr₂, the scale bar is 500 nm^[86]. Temperature-dependent PL spectra of (d) the control perovskite nanocrystals and (e) Cd²⁺-doped perovskite nanocrystals and their E_b fitting curves. (f) Device structure of PeLEDs prepared by Cd²⁺ doping. (g) EQE-J curve, and (h) half-life curve at an initial brightness of 100 cd·m⁻²^[87]

PeLEDs的峰值EQE超过了20%,亮度高达100 000 cd·m⁻²。2024年,该团队再一次提出了在钙钛矿纳米晶中掺杂微量的Cd²⁺,在不影响晶体尺寸的情况下提高了激子的有效利用率^[87]。Cd²⁺的掺杂引起了钙钛矿[BX₆]⁺八面体的轻微扭曲,激子结合能增加了约2.7倍,如图6(d)、(e)所示,

但是其俄歇复合速率几乎没有变化,得到了PLQY高达96%的高亮度、色彩饱和度的绿光钙钛矿纳米晶体。Cd²⁺掺杂还使得钙钛矿纳米晶体的能级相对于费米能级上移,从而使高度n型掺杂的发光层转变为轻度n型掺杂,提高了PeLEDs的电荷注入效率。基于该纳米晶体的绿光

PeLEDs 实现了 29.4% 的高 EQE, 对应的电流效率为 $123 \text{ cd} \cdot \text{A}^{-1}$ (图 6(f) ~ (h)), 器件的寿命显著提高。

3.2 器件结构设计

3.2.1 界面策略

在钙钛矿 LED 器件的制备中, 各功能层间的界面直接影响载流子的注入、传输、复合等关键过程。功能层界面常常存在缺陷, 这些缺陷会成为载流子的非辐射复合中心, 导致器件性能下降。对于钙钛矿 LED 器件界面的优化, 研究人员作出了许多尝试。秦川江、王利祥等开发了具有不同末端官能团的 9,9-取代茆衍生物, 以实现钙钛矿的体相、表面与埋底界面的全面钝化^[88]。其中, 2,7-二溴-9,9-双(3'-二乙氧基磷酰丙基)茆用于表面钝化, 以减少非辐射复合并获得高 PLQY 的钙钛矿薄膜; 2,7-二溴-9,9-双(3'-磷酸丙基)茆在薄膜内部不仅能够钝化未配位的 Pb^{2+} 缺陷, 还能通过氢键更有效地锚定卤素离子; 2,7-二溴-9,9-双(3'-磷酸丙基)茆钾盐用于钝化钙钛矿的埋底界面, 填充空位缺陷, 减少注入过程的空穴损失。三种钝化剂的作用机理如图 7(a) 所示。最终, 在多界面处理的协同策略下, 制备出的绿光 PeLEDs 的 EQE 提高到了 23.2%, t_{50} 提高了六倍多, 同时还降低了启亮电压。

作为一种宽带隙的零维钙钛矿衍生物, Cs_4PbBr_6 因其元素相容性和晶格匹配性而备受关注, 有助于钝化和稳定钙钛矿晶体。王志斌、袁方龙、陈大钦等将 CsPbBr_3 纳米晶嵌入到零维 Cs_4PbBr_6 中, 开发出一种三维/零维异质结构的钙钛矿材料, 如图 7(b)、(c) 所示, 实现了接近 100% 的 PLQY 和快速的辐射复合^[89]。为了制备出性能优异的 PeLEDs, 该团队重新设计了空穴和电子传输层: 在 [4-(3,6-二甲基-9H-吡啶-9-基)丁基]磷酸中引入了高亲水性的聚乙烯吡咯烷酮 (Me-4PACz: PVP) 作为空穴缓冲层, 利用磷酸钝化钙钛矿层的界面缺陷, 促进空穴的注入与传输; 筛选了具有更高电子迁移率的 2,4,6-三[3-(二苯基磷酰基)苯基]-1,3,5-三嗪 (PO-T2T) 作为电子传输层, 降低电子注入势垒, 同时利用 PO-T2T 中的 $\text{P}=\text{O}$ 官能团钝化钙钛矿薄膜的上表面。制备出的绿光 PeLEDs 实现了 27.8% 的峰值 EQE 以及 $90\,295 \text{ cd} \cdot \text{m}^{-2}$ 的最大亮度, 启亮电压仅为 1.7 V, 大幅度减少了器件运行中产生的焦耳热, 如图 7(d)、(e) 所示, 将

PeLEDs 的 t_{50} 延长至 7 691.1 h, 提高了器件的运行稳定性。

ETL 的选择对制备高效、稳定的 PeLEDs 至关重要。宋继中团队设计了一种新的电子传输材料——2,4,6-三(3'-(吡啶-3-基)联苯-3-基)-1,3,5-三嗪 (3P), 兼具吡啶和三嗪的强吸电子基团, 与钙钛矿层具有较强的相互作用, 可以有效抑制钙钛矿表面 Pb^{2+} 缺陷引起的界面非辐射复合^[90]。3P 作为 PeLEDs 的 ETL 表现出更加匹配的能级和优异的电子迁移率, 最大限度地提高了激子复合效率。此外, 3P 表现出的高热阻明显提高了钙钛矿在变温、连续紫外光照射和电场激发下的稳定性, 如图 7(f)、(g) 所示。基于此, 采用 3P 作为 ETL 制备出的绿光 PeLEDs 实现了 30.2% 的 EQE, t_{50} 达到 3 220 h。解荣军、王乐等采用高折射率、高空穴迁移率的 $\text{Ni}_{0.9}\text{Mg}_{0.1}\text{O}_x$ 作为空穴注入层, 以平衡载流子注入, 并在 HTL 和钙钛矿发光层之间插入聚乙二醇 (PEG), 以阻挡电子泄漏并减少光子损耗^[91]。有/无 PEG 层的 PVK HTL 与钙钛矿 EML 之间的能级排列如图 7(h)、(i) 所示, 加入 PEG 层后, PVK 层的 HOMO 与钙钛矿 EML 的价带顶 (VBM) 之间的能级势垒从 $\approx 0.59 \text{ eV}$ 下降到 $\approx 0.25 \text{ eV}$, 提高了 PeLEDs 的空穴注入效率。而有/无聚合物层的钙钛矿 EML 的 PL 强度和寿命的图像 (图 7(j)) 表明, PEG 层的引入不仅增强了钙钛矿的 PL 强度, 还消除了空洞, 形成了均匀致密的 EML, 制备出的绿光 PeLEDs 的峰值 EQE 达到了 30.84%。

3.2.2 光耦合策略

由于钙钛矿材料具有较高的折射率, 而注入层的折射率较低, 这导致了大量光线被困在钙钛矿材料内部, 并沿横向方向传播, 从而降低了光提取效率。因此, 通过光耦合优化光在钙钛矿 LED 器件中的吸收、传输和散射路径, 最大限度地减少光损失, 增强光取出效率, 是提高器件发光性能的另一有效策略。采用具有高比例的水平跃迁偶极矩 (TDM) 的发光层有望提高 LED 的光外耦合, 然而由于难以同时实现控制 TDM 的取向、高 PLQY 以及在组装的纳米结构薄膜中实现电荷平衡, 基于各向异性的钙钛矿发光层的 PeLEDs 仍然效率偏低^[96-99]。金一政、叶志镇等在钙钛矿前驱体溶液中引入溴化锂 (LiBr), 设计出一种由单层面取向的纳米片组成的原位生长的钙钛矿薄膜, 其水平 TDM 比例约为 84%, 如图 8(a)、(b) 所示, 从而

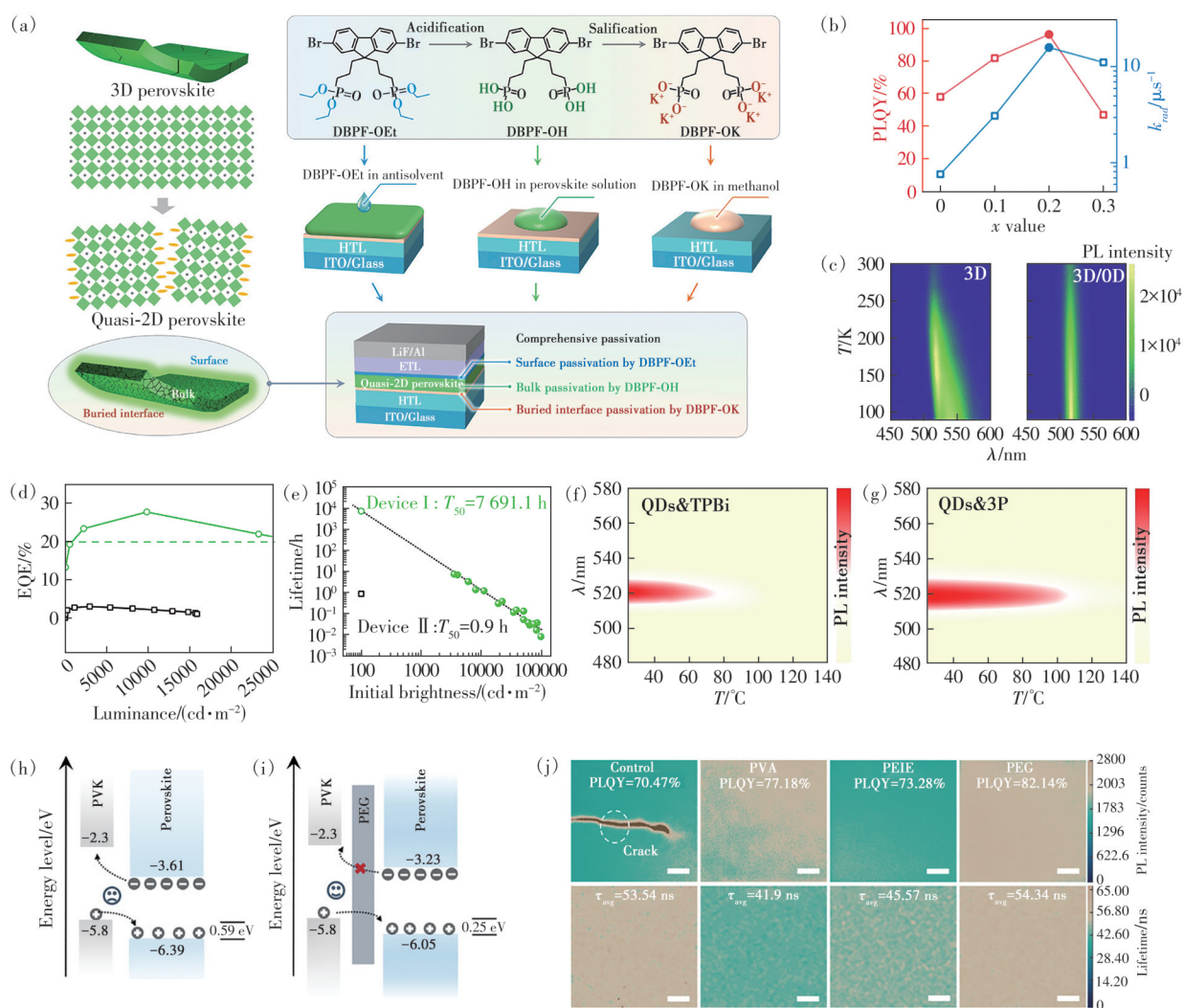


图7 绿光 PeLEDs 的界面策略。(a)准二维钙钛矿与三维钙钛矿的对比图以及多种钝化分子结构和准二维钙钛矿薄膜的表面、本体和埋底界面的钝化机理示意图^[88];(b)三维/零维异质结钙钛矿随 FABr 添加比例变化的 PLQY 曲线与辐射复合速率曲线;(c)三维与三维/零维异质结钙钛矿的温度依赖 PL 光谱;(d)PeLEDs 的 EQE-L 曲线和(e)在不同初始亮度下的 t_{50} 工作寿命^[89];(f)TPBi 和(g)3P 包覆的量子点的温度依赖 PL 光谱^[90];(h)PVK/钙钛矿发光层和(i)PVK/PEG/钙钛矿发光层的能级排列;(j)有无聚合物层的钙钛矿薄膜的 PL 强度与寿命图像^[91]

Fig. 7 Interface strategies for green PeLEDs. (a) Comparison of quasi-2D perovskites and 3D perovskites and schematic diagrams of the passivation mechanisms of the surface, bulk and buried interfaces of various passivation molecular structures and quasi-2D perovskite films^[88]. (b) PLQY curves and radiative recombination rate curves of 3D/0D heterojunction perovskites with the change of FABr addition ratio. (c) Temperature-dependent PL spectra of 3D and 3D/0D heterojunction perovskites. (d) EQE-L curves of PeLEDs and (e) t_{50} working lifetime at different initial brightness^[89]. Temperature-dependent PL spectra of quantum dots coated with (f) TPBi and (g) 3P^[90]. (h) Energy level arrangement of PVK/perovskite light-emitting layer and (i) PVK/PEG/perovskite light-emitting layer. (j) PL intensity and lifetime images of perovskite films with and without polymer layers^[91]

实现了大约 31% 的光外耦合效率,大大高于各向同性的发光层的效率^[92]。此外,温度依赖的 PL (图 8(c))表明,含有 LiBr 的钙钛矿样品中低于激子水平的能级较少,因此光生激子产生的非辐射损耗也较少, LiBr 的引入实现了钙钛矿纳米晶体的有效钝化,制备出的绿光 PeLEDs 的峰值 EQE

达到了 23.6%。

为了提高传统 LED 的光取出效率,研究人员在适当的器件界面设计了多种光子结构,如微透镜阵列、衍射光栅、高或低折射率的耦合层等^[100-103]。最近,人们探讨了在 PeLEDs 中基于自发形成的亚微米级钙钛矿结构,或高折射率的纳米

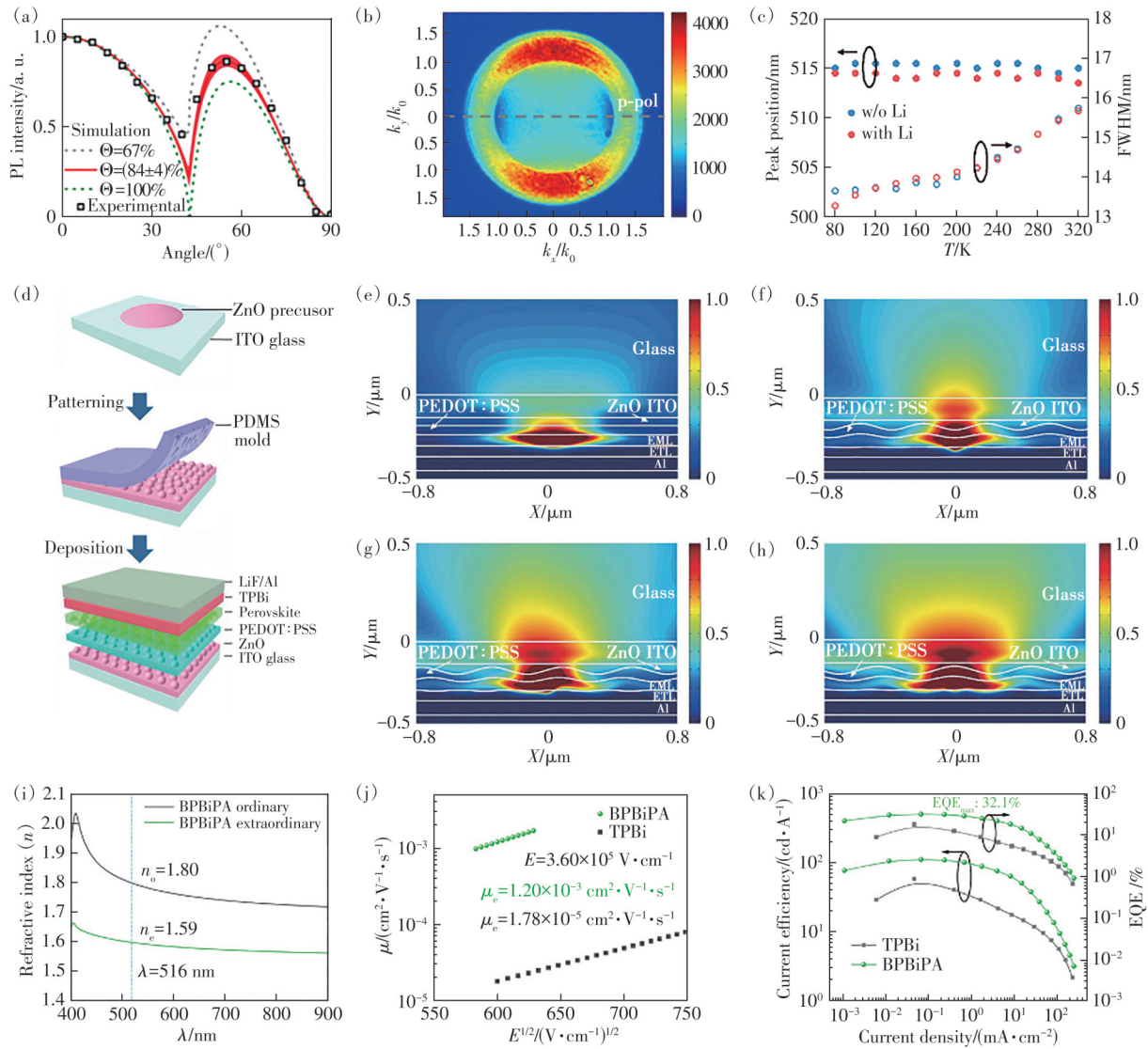


图 8 绿光 PeLEDs 的光耦合策略。(a)在石英/TFB/PVK 衬底上钙钛矿薄膜的角度依赖 PL 测试,实验数据(灰色方块)由经典电磁偶极子模型(红线)拟合,得到 $(84 \pm 4)\%$ 的水平 TDM 比;(b)钙钛矿薄膜的后焦平面(BFP)图像;(c)有无 Li-Br 引入的 CsPbBr₃ 纳米片薄膜的温度依赖峰位置与 FWHM 变化^[92];(d)具有印痕纳米结构的 CsPbBr₃ PeLEDs 的制备过程示意图;在 514 nm 波长下,TE 偏振光的归一化近场强度分布,水平偶极子分别放置在(e)平面器件以及图案化器件中的情况:放置在压印纳米结构的(f)凹槽、(g)斜坡和(h)波峰上^[93];(i)BPBiPA 的折射指数曲线;(j)室温下 TPBi 与 BPBiPA 的电场依赖的电子迁移率曲线;(k)采用 TPBi 或 BPBiPA 作为传输层制备的 PeLEDs 的 CE-J-EQE 曲线^[18]

Fig. 8 Light coupling strategy for green PeLEDs. (a) Angle-dependent PL measurement of perovskite film on quartz/TFB/PVK substrate. The experimental data (grey squares) were fitted by the classical electromagnetic dipole model (red line), resulting in a horizontal TDM ratio of $(84 \pm 4)\%$. (b) Back focal plane (BFP) image of the perovskite film. (c) Temperature-dependent peak position and FWHM changes of CsPbBr₃ nanosheet films with and without LiBr introduction^[92]. (d) Schematic diagram of the preparation process of CsPbBr₃ PeLEDs with imprinted nanostructures. Normalized near-field intensity distribution of TE polarized light at a wavelength of 514 nm, horizontal dipoles placed in (e) planar devices and patterned devices: placed on the (f) groove, (g) slope and (h) peak of the imprinted nanostructure^[93]. (i) Refractive index curve of BPBiPA. (j) Electric field-dependent electron mobility curves of TPBi and BPBiPA at room temperature. (k) CE-J-EQE curves of PeLEDs prepared using TPBi or BPBiPA as transport layers^[18]

阵列提高外耦合效率的方法。研究表明,准晶体或随机结构具有丰富的傅立叶光谱,可以避免特定视角下不理想的光谱畸变或有限响应,从而实

现光外耦合的镜面和角度独立性^[104-105]。唐建新、李述汤等受具有二维亚波长特征的生物蛾眼纳米结构(MEN)的启发,通过软压印技术在电极/钙钛

矿界面前嵌入了MEN,如图8(d)所示,从而在PeLEDs中实现波导光的外耦合^[93]。在保留了光谱和角度独立性的同时,嵌入的MEN可以显著去除波导光。图8(e)~(h)显示了平面和图案化的PeLEDs中横向电偏振光近场强度的模拟截面图。与平面器件结构相比,由于MEN图案的存在,即使偶极光源位于图案化器件的不同位置,也会有一定的内部约束光被有效地耦合到玻璃基板上。经MEN修饰的绿光PeLEDs的最大EQE提高到了20.3%,并且在半球形透镜的作用下将基底中捕获的光耦合出来,成功地将EQE提高到了28.2%。冯敏强、樊健等设计了一种各向异性的多功能电子传输材料——9,10-双(4-(2-苯基-1H-苯并[d]咪唑-1-基)苯基)蒽(BPBiPA),如图8(i)~(k)所示,具有超低的折射率(n_e)和超高的电子迁移率,有利于平衡载流子的辐射复合。其光学模拟结果表明,BPBiPA的低 n_e 值可以有效缓解表面等离子极化激元损耗,提高波导模式下的光取出效率,抑制有机层内的光子循环,从而提高PeLEDs的光外耦合效率,最终实现了绿光PeLEDs创纪录的32.1%的EQE^[18]。

3.2.3 叠层策略

为了得到具有突出性能的PeLED器件,叠层策略以叠层LED技术作为参考,通过在垂直方向上堆叠多个发光层,提供了提高光输出功率、增强亮度和效率、改善色彩性能、提升可靠性和耐用性等多重优势,具有巨大的发展潜力。然而,简单地将不同特性的LED组合在一起并不能保证实现窄FWHM发光和高效率,因为这可能会导致电致发光光谱变宽以及电荷传输不平衡。因此,在设计叠层PeLED时,材料的带隙必须与电流驱动的需求相匹配。由于叠层PeLED结构涉及多个界面,界面层的设计对于器件的效率和稳定性至关重要,须保证材料的能带结构与相邻传输层的良好对接,避免由于能带不匹配导致的能量损失和效率降低。因此,需要设计高效的界面层材料以促进电荷的有效注入和传输,避免电荷积累和复合,确保叠层结构中的电流匹配。

Lee团队通过对混合串联(h-tandem)PeLEDs进行光学模拟,发现了一个关键的光学微腔结构,即h-tandem谷,如图9(a)所示,使得h-tandem PeLEDs能够同时实现高效率以及窄FWHM发

光^[94]。器件结构位于h-tandem谷的中心,通过对微腔结构的精细控制,PeLEDs和OLED单元的不同EL发射实现了光谱匹配,从而使h-tandem PeLEDs的EL发射的FWHM非常窄,仅为27.3 nm。该团队通过采用2,9-二甲基-4,7-二苯基-1,10-菲罗啉:锂/三氧化钼(BCP:Li/MoO₃)作为连接层(ICL),并将1,3,5-三(1-苯基-1H-苯并咪唑-2-基)苯(TPBi-BCP:Li)界面替换为2-[4-(9,10-二萘-2-基)苯基]-1-苯基-1H-苯并咪唑(ZADN-BCP:Li),降低了电子注入势垒,电荷的产生和电子注入变得高效,实现了近乎完美的电荷平衡。PeLEDs单元和OLED单元为绿光h-tandem PeLEDs的效率做出了贡献,而且没有额外的电损耗,器件EQE高达37.0%,并且预估 t_{50} 达到了5 596 h(图9(b)、(c)),为将不同类型的发光器件集成到实际显示应用中提供了宝贵的光学和电学经验。

ICL的选择与设计是实现高效、稳定的叠层LED的关键。2024年,杨绪勇、张建华等设计了一种具有p型界面掺杂的高效ICL,由1,4,5,8,9,11-六氮杂三苯六腈(HAT-CN)/MoO₃/(4,4-双(N-咔唑基)-1,1-联苯)(CBP)组成,可以提供良好的光电耦合并降低了器件运行的焦耳热,器件结构如图9(h)所示^[95]。通过对两种具有HAT-CN/CBP和HAT-CN/MoO₃(1 nm)/CBP结构的ICL进行模拟和理论计算,如图9(d)~(g)所示,发现MoO₃层有利于电荷载流子从ICL界面产生和分离,然后通过各自的电荷传输层实现顺利的传输,从而使子单元中的激子有效复合。由于超薄MoO₃层的存在,更多电子从CBP转移到HATCN,CBP中的空穴浓度增加,导致空穴电流增大,电子和空穴被注入底部的PeLEDs和顶部的OLED单元,从而改善了辐射复合^[106]。因此,具有相近PL峰的绿光PeLEDs与OLED实现了很好的连接,最大限度地提高了光子的发射而不产生光子的重吸收,实现了窄FWHM发射光谱,制备出的绿光钙钛矿-有机叠层LED的最大亮度为176 166 cd·m⁻²,EQE的峰值达到了惊人的43.42%,并且实现了42 080 h的超长 t_{50} (图9(i)、(j))。该项工作展示了将两种或多种显示技术结合应用于实际中的巨大潜力,具有高色纯度、极高效率和长寿命的LED将是下一代全彩显示器和固态照明市场的有力竞争者。

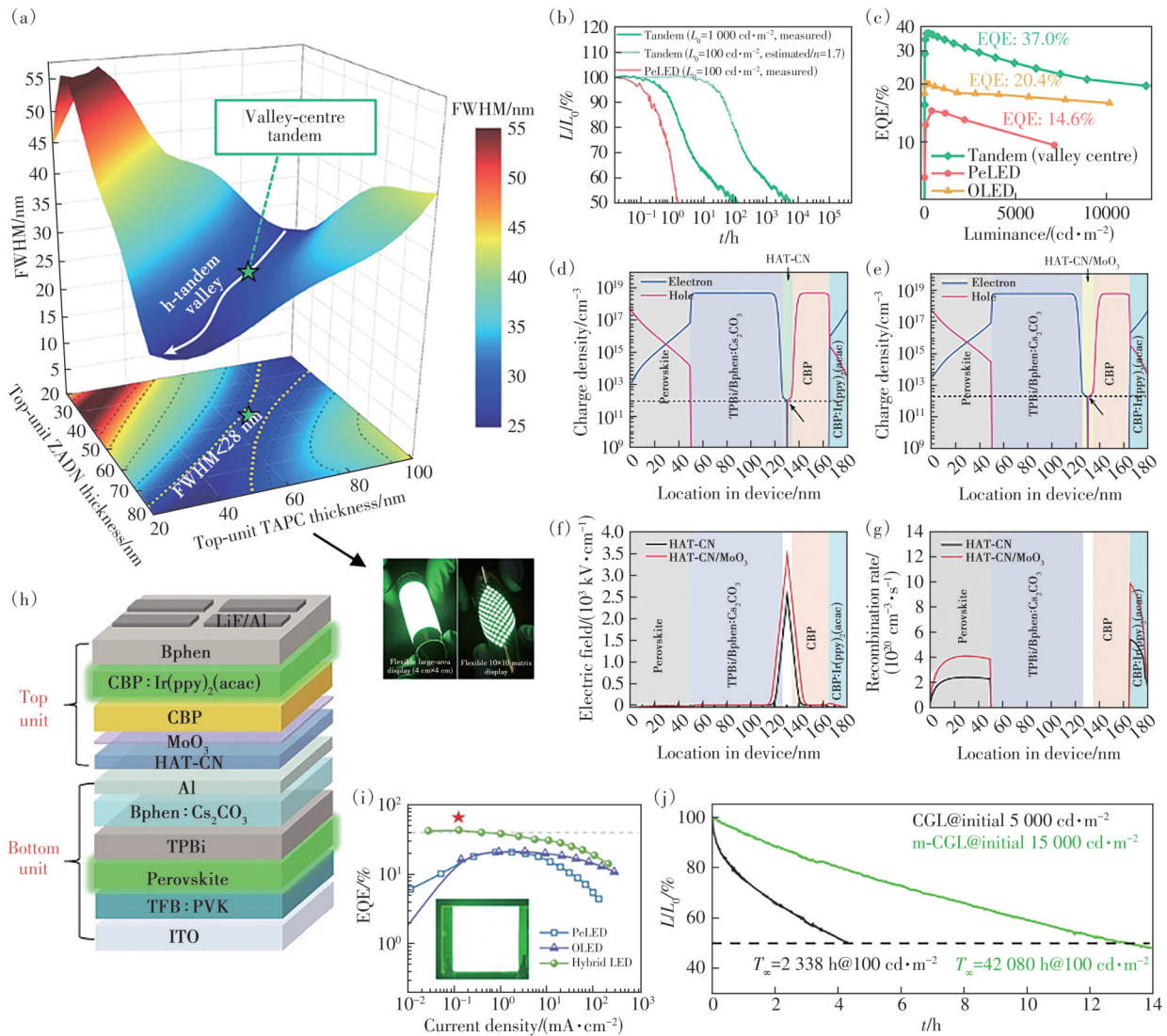


图9 绿光 PeLEDs 的叠层策略。(a) h-串联 PeLEDs 的 FWHM 的光学模拟;(b) PeLEDs 和混合串联 PeLEDs 的器件寿命曲线;(c) PeLEDs、OLED 以及 h-tandem PeLEDs 的 EQE-L 曲线^[94];具有 (d) CGL 和 (e) m-CGL 的混合 LED 的电荷密度分布;CGL 和 m-CGL 混合 LED 中 (f) 电场和 (g) 复合速率的分布;(h) 混合 LED 的器件结构;(i) PeLEDs、OLED 以及混合 LED 的 EQE-J 曲线;(j) 具有 CGL 和 m-CGL 的混合 LED 的运行稳定性曲线^[95]

Fig. 9 Stacking strategy for green PeLEDs. (a) Optical simulation of the FWHM of h-tandem PeLEDs. (b) Device lifetime curves of PeLEDs and hybrid tandem PeLEDs. (c) EQE-L curves of PeLEDs, OLEDs and h-tandem PeLEDs^[94]. Charge density distribution of hybrid LEDs with (d) CGL and (e) m-CGL. (f) Electric field and (g) recombination rate distribution in hybrid LEDs with CGL and m-CGL. (h) Device structure of hybrid LEDs. (i) EQE-J curves of PeLEDs, OLEDs and hybrid LEDs. (j) Operational stability curve of hybrid LEDs with CGL and m-CGL^[95]

4 总结与展望

绿光 PeLEDs 作为新一代显示和照明技术的重点研究对象,在未来有巨大的发展潜力。目前,经过人们的多角度探索,绿光 PeLEDs 在材料制备、器件效率、稳定性等方面已取得显著进展,但仍有许多挑战需要解决,以满足广泛的商业化需求。展望未来,绿光 PeLEDs 的研究可以侧重于以下几个方面:提高发光效率、增强环境稳定性、优

化界面工程以及开发低成本、环保的制备工艺。

(1) 提高发光效率。虽然绿光 PeLEDs 展示出较高的内量子效率 (IQE),但其 EQE 仍然有较大的提升空间。未来的研究可以通过纳米结构设计和优化光学器件来提高光的提取效率。目前,光子重吸收、光散射损失以及不均匀的电场分布等问题依然限制了 PeLEDs 的效率提升。为此,未来的研究可以借鉴其他光电子器件中的微纳光子结构 (如光子晶体、纳米光栅和微透镜阵列) 来增强

光耦合效率,减少光的反射和散射。此外,以传统叠层LED作为参考,发展叠层PeLEDs以优化电荷注入和传输路径,减少电荷复合损失,可以显著提高PeLEDs的发光效率、稳定性和使用寿命,为PeLEDs的大规模制备以及商业化提供了很好的选择。

(2)增强环境稳定性。钙钛矿材料在空气、湿度、光照和热等环境中的不稳定性是制约其商业化的重要因素之一。钙钛矿的晶体结构在受热或光照时易发生离子迁移现象,导致设备老化和发光效率下降。因此,抑制离子迁移的材料设计将成为未来的研究热点。未来的研究可以继续围绕钙钛矿材料的表面钝化和结构稳定性展开。一方面,通过化学修饰或外加界面层可以有效抑制材料表面的缺陷态和非辐射复合中心,从而增强材料的发光性能;另一方面,需要开发新型的封装技术,避免环境因素对器件的侵蚀。

(3)界面工程与电荷输运优化。钙钛矿LED的效率和稳定性在很大程度上取决于电荷注入和输运层的性能。未来,界面工程的研究可着眼于优化电荷注入、减少界面缺陷态以及提高载流子传输效率。传统的有机电荷传输层如PEDOT:PSS、Poly-TPD等虽然与钙钛矿材料有良好的匹配性,但在长期使用中容易降解。因此,研究更为稳定的无机电荷传输材料(如氧化镍、氧化锌等)将成为一个重要的发展方向。此外,通过对界面材料进行能级调控以及界面修饰,可以减少界面

电荷复合损失,从而提高载流子注入效率。未来研究还可以尝试引入自组装分子、二维材料或共轭聚合物等新型界面材料,以进一步优化电荷输运性能并提高器件的整体效率。

(4)低成本、环保的制备技术。为了实现商业化,PeLEDs的制备工艺必须具备低成本、高效率 and 可大规模生产的特点。未来的研究需要探索更为简便的制备方法,如3D打印、喷涂技术等,降低生产成本。在设备架构方面,未来研究可以探索柔性基板、可拉伸结构等新型器件,以满足下一代柔性显示、可穿戴设备的需求。尤其是在可卷曲、可弯曲显示屏领域,PeLEDs由于其独特的物理化学特性,将有望在未来显示技术中占据主导地位。此外,使用无铅钙钛矿材料来替代含铅材料,减少毒性和对环境的影响,也是未来发展的重要方向之一。

总体来看,绿光PeLEDs的发展前景十分广阔。随着材料科学、纳米技术和光电子技术的不断进步,PeLEDs有望实现从实验室到产业化的飞跃。尽管目前还存在一些技术挑战,但通过多学科的交叉研究和技术创新,PeLEDs有望在绿色照明、柔性显示等领域带来革命性的突破。

本文专家审稿意见和作者回复内容下载地址:
<http://cjl.lightpublishing.cn/thesisDetails#10.37188/CJL.20250008>

参 考 文 献:

- [1] 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.
- [2] 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.
- [3] ZHAN Y, LI C, CHE Z G, *et al.* Light management using photonic structures towards high-index perovskite optoelectronics: fundamentals, designing, and applications [J]. *Energy Environ. Sci.*, 2023, 16(10): 4135-4163.
- [4] XIE Y M, LIAO L S, FUNG M K. Hybrid design of light-emitting diodes in tandem structures [J]. *Adv. Funct. Mater.*, 2024, 34(20): 2401789.
- [5] ZHU Z H, ZHU C, YANG L, *et al.* Room-temperature epitaxial welding of 3D and 2D perovskites [J]. *Nat. Mater.*, 2022, 21(9): 1042-1049.
- [6] JANG E, JANG H. Review: quantum dot light-emitting diodes [J]. *Chem. Rev.*, 2023, 123(8): 4663-4692.
- [7] FIUZA-MANEIRO N, SUN K, LÓPEZ-FERNÁNDEZ I, *et al.* Ligand chemistry of inorganic lead halide perovskite nanocrystals [J]. *ACS Energy Lett.*, 2023, 8(2): 1152-1191.
- [8] HASSAN Y, PARK J H, CRAWFORD M L, *et al.* Ligand-engineered bandgap stability in mixed-halide perovskite LEDs [J]. *Nature*, 2021, 591(7848): 72-77.
- [9] ZHAO B D, VASILOPOULOU M, FAKHARUDDIN A, *et al.* Light management for perovskite light-emitting diodes

- [J]. *Nat. Nanotechnol.*, 2023, 18(9): 981-992.
- [10] WELLS H L. Über die cäsium- und kalium-bleihalogenide [J]. *Z. Anorg. Chem.*, 1893, 3(1): 195-210.
- [11] 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.
- [12] 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.
- [13] YUAN S, DAI L J, SUN Y Q, *et al.* Efficient blue electroluminescence from reduced-dimensional perovskites [J]. *Nat. Photonics*, 2024, 18(5): 425-431.
- [14] 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.
- [15] 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.
- [16] CHO H, JEONG S H, PARK M H, *et al.* Overcoming the electroluminescence efficiency limitations of perovskite light-emitting diodes [J]. *Science*, 2015, 350(6265): 1222-1225.
- [17] 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.
- [18] 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.
- [19] 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.
- [20] YANG C, WU Y H, MA Q S, *et al.* Nanocrystals of halide perovskite: synthesis, properties, and applications [J]. *J. Energy Chem.*, 2018, 27(3): 622-636.
- [21] ZHANG Q P, ZHANG D Q, LIAO Z B, *et al.* Perovskite light-emitting diodes with quantum wires and nanorods [J]. *Adv. Mater.*, 2024, 36(35): 2405418.
- [22] XIAO Z W, SONG Z N, YAN Y F. From lead halide perovskites to lead-free metal halide perovskites and perovskite derivatives [J]. *Adv. Mater.*, 2019, 31(47): 1803792.
- [23] WOO S J, KIM J S, LEE T W. Characterization of stability and challenges to improve lifetime in perovskite LEDs [J]. *Nat. Photonics*, 2021, 15(9): 630-634.
- [24] FU P F, SHAN Q S, SHANG Y Q, *et al.* Perovskite nanocrystals: synthesis, properties and applications [J]. *Sci. Bull.*, 2017, 62(5): 369-380.
- [25] WEI Y, CHENG Z Y, LIN J. Correction: an overview on enhancing the stability of lead halide perovskite quantum dots and their applications in phosphor-converted LEDs [J]. *Chem. Soc. Rev.*, 2019, 48(1): 310-350.
- [26] LI C, LU X, DING W, *et al.* Formability of ABX_3 ($X = F, Cl, Br, I$) halide perovskites [J]. *Acta Crystallogr. Sect. B*, 2008, 64(6): 702-707.
- [27] GREEN M A, HO-BAILLIE A, SNAITH H J. The emergence of perovskite solar cells [J]. *Nat. Photonics*, 2014, 8(7): 506-514.
- [28] LANIGAN-ATKINS T, HE X, KROGSTAD M J, *et al.* Two-dimensional overdamped fluctuations of the soft perovskite lattice in $CsPbBr_3$ [J]. *Nat. Mater.*, 2021, 20(7): 977-983.
- [29] LI X T, FU Y P, PEDESSEAU L, *et al.* Negative pressure engineering with large cage cations in 2D halide perovskites causes lattice softening [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2020, 142(26): 11486-11496.
- [30] POLAVARAPU L, NICKEL B, FELDMANN J, *et al.* Advances in quantum-confined perovskite nanocrystals for optoelectronics [J]. *Adv. Energy Mater.*, 2017, 7(16): 1700267.
- [31] MOTTI S G, CROTHERS T, YANG R, *et al.* Heterogeneous photon recycling and charge diffusion enhance charge transport in quasi-2D lead-halide perovskite films [J]. *Nano Lett.*, 2019, 19(6): 3953-3960.
- [32] WANG Z B, CHENG T, WANG F Z, *et al.* Morphology engineering for high-performance and multicolored perovskite light-emitting diodes with simple device structures [J]. *Small*, 2016, 12(32): 4412-4420.
- [33] PALAZON F, URSO C, DE TRIZIO L, *et al.* Postsynthesis transformation of insulating Cs_4PbBr_6 nanocrystals into bright perovskite $CsPbBr_3$ through physical and chemical extraction of $CsBr$ [J]. *ACS Energy Lett.*, 2017, 2(10): 2445-2448.

- [34] ZHANG L Q, YANG X L, JIANG Q, *et al.* Ultra-bright and highly efficient inorganic based perovskite light-emitting diodes [J]. *Nat. Commun.*, 2017, 8(1): 15640.
- [35] WANG H R, ZHANG X Y, WU Q Q, *et al.* Trifluoroacetate induced small-grained CsPbBr₃ perovskite films result in efficient and stable light-emitting devices [J]. *Nat. Commun.*, 2019, 10(1): 665.
- [36] BYUN J, CHO H, WOLF C, *et al.* Efficient visible quasi-2D perovskite light-emitting diodes [J]. *Adv. Mater.*, 2016, 28(34): 7515-7520.
- [37] 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.
- [38] CHEN Z Z, GUO Y W, WERTZ E, *et al.* Merits and challenges of Ruddlesden-Popper soft halide perovskites in electro-optics and optoelectronics [J]. *Adv. Mater.*, 2019, 31(1): 1803514.
- [39] CHEN J Y, ZHAI Z H, LIU Q, *et al.* The rise of quasi-2D Dion-Jacobson perovskites for photovoltaics [J]. *Nanoscale Horiz.*, 2023, 8(12): 1628-1651.
- [40] KIM E B, AKHTAR M S, SHIN H S, *et al.* A review on two-dimensional (2D) and 2D-3D multidimensional perovskite solar cells: perovskites structures, stability, and photovoltaic performances [J]. *J. Photochem. Photobiol. C: Photochem. Rev.*, 2021, 48: 100405.
- [41] ZHANG L, SUN C J, HE T W, *et al.* High-performance quasi-2D perovskite light-emitting diodes: from materials to devices [J]. *Light Sci. Appl.*, 2021, 10(1): 61.
- [42] MAO L L, KE W J, PEDESSEAU L, *et al.* Hybrid Dion-Jacobson 2D lead iodide perovskites [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2018, 140(10): 3775-3783.
- [43] SOE C M M, STOUMPOS C C, KEPENEKIAN M, *et al.* New type of 2D perovskites with alternating cations in the inter-layer space, (C(NH₂)₃)(CH₃NH₃)_nPb_nI_{3n+1}: structure, properties, and photovoltaic performance [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2017, 139(45): 16297-16309.
- [44] ZHENG Y T, NIU T T, RAN X Q, *et al.* Unique characteristics of 2D Ruddlesden-Popper (2DRP) perovskite for future photovoltaic application [J]. *J. Mater. Chem. A*, 2019, 7(23): 13860-13872.
- [45] CHEN P, MENG Y, AHMADI M, *et al.* Charge-transfer *versus* energy-transfer in quasi-2D perovskite light-emitting diodes [J]. *Nano Energy*, 2018, 50: 615-622.
- [46] CHENG H Y, FENG Y M, FU Y, *et al.* Understanding and minimizing non-radiative recombination losses in perovskite light-emitting diodes [J]. *J. Mater. Chem. C*, 2022, 10(37): 13590-13610.
- [47] ZHOU Y, POLI I, MEGGIOLARO D, *et al.* Defect activity in metal halide perovskites with wide and narrow bandgap [J]. *Nat. Rev. Mater.*, 2021, 6(11): 986-1002.
- [48] XIA P F, LU Y, LI Y Z, *et al.* Solution-processed quasi-two-dimensional/nanocrystals perovskite composite film enhances the efficiency and stability of perovskite light-emitting diodes [J]. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2020, 12(35): 39720-39729.
- [49] DUBOSE J T, KAMAT P V. Energy *versus* electron transfer: managing excited-state interactions in perovskite nanocrystal-molecular hybrids [J]. *Chem. Rev.*, 2022, 122(15): 12475-12494.
- [50] GUO Z Y, ZHANG Y, WANG B Z, *et al.* Promoting energy transfer *via* manipulation of crystallization kinetics of quasi-2D perovskites for efficient green light-emitting diodes [J]. *Adv. Mater.*, 2021, 33(40): 2102246.
- [51] BAO X Y, GAO Y B, LIU Y, *et al.* Molecular bridging strategy enables high performance and stable quasi-2D perovskite light-emitting devices [J]. *ACS Energy Lett.*, 2023, 8(2): 1018-1025.
- [52] LIU A Q, LU P, LU M, *et al.* Multiple phase regulation enables efficient and bright quasi-2D perovskite light-emitting diodes [J]. *Nano Lett.*, 2023, 23(23): 11082-11090.
- [53] NANDE A, RAUT S, TANGUTURI R G, *et al.* 7-Perovskite quantum dots [M]. THEJO KALYANI N, DHOBLE S J, MICHALSKA-DOMAŃSKA M, *et al.* *Quantum Dots*. Sawston: Woodhead Publishing, 2023: 189-214.
- [54] 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.
- [55] REN X X, ZHANG X, XIE H X, *et al.* Perovskite quantum dots for emerging displays: recent progress and perspectives [J]. *Nanomaterials*, 2022, 12(13): 2243.
- [56] LI X M, WU Y, ZHANG S L, *et al.* CsPbX₃ quantum dots for lighting and displays: room-temperature synthesis,

- photoluminescence superiorities, underlying origins and white light-emitting diodes [J]. *Adv. Funct. Mater.*, 2016, 26 (15): 2435-2445.
- [57] XU H W, WANG J, XUAN T T, *et al.* Convenient and large-scale synthesis of high-quality, all-inorganic lead halide perovskite nanocrystals for white light-emitting diodes [J]. *Chem. Eng. J.*, 2019, 364: 20-27.
- [58] SCHMIDT L C, PERTEGÁS A, GONZÁLEZ-CARRERO S, *et al.* Nontemplate synthesis of $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ perovskite nanoparticles [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2014, 136(3): 850-853.
- [59] SHAMSI J, URBAN A S, IMRAN M, *et al.* Metal halide perovskite nanocrystals: synthesis, post-synthesis modifications, and their optical properties [J]. *Chem. Rev.*, 2019, 119(5): 3296-3348.
- [60] MURRAY C B, NORRIS D J, BAWENDI M G. Synthesis and characterization of nearly monodisperse CdE ($E = \text{sulfur, selenium, tellurium}$) semiconductor nanocrystallites [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 1993, 115(19): 8706-8715.
- [61] SHAMSI J, RASTOGI P, CALIGIURI V, *et al.* Bright-emitting perovskite films by large-scale synthesis and photoinduced solid-state transformation of CsPbBr_3 nanoplatelets [J]. *ACS Nano*, 2017, 11(10): 10206-10213.
- [62] HASSAN Y, SONG Y, PENSACK R D, *et al.* Structure-tuned lead halide perovskite nanocrystals [J]. *Adv. Mater.*, 2016, 28(3): 566-573.
- [63] GONG Z L, ZHENG W, GAO Y, *et al.* Full-spectrum persistent luminescence tuning using all-inorganic perovskite quantum dots [J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2019, 58(21): 6943-6947.
- [64] IM T Y, KIM J Y, JANG W, *et al.* Surface defect mitigation *via* alkyl-ligand-controlled purification for stable and high-luminescence perovskite quantum dots [J]. *Nanoscale*, 2024, 16(25): 12118-12126.
- [65] XUE J J, ZHANG Z Y, ZHENG F F, *et al.* Efficient solid-state electrochemiluminescence from high-quality perovskite quantum dot films [J]. *Anal. Chem.*, 2017, 89(16): 8212-8216.
- [66] IMRAN M, CALIGIURI V, WANG M J, *et al.* Benzoyl halides as alternative precursors for the colloidal synthesis of lead-based halide perovskite nanocrystals [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2018, 140(7): 2656-2664.
- [67] SONG J Z, LI J H, LI X M, *et al.* Quantum dot light-emitting diodes based on inorganic perovskite cesium lead halides (CsPbX_3) [J]. *Adv. Mater.*, 2015, 27(44): 7162-7167.
- [68] HAN Y, CHANG X R, CHENG X H, *et al.* Recent progress of organic-inorganic hybrid perovskite quantum dots: preparation, optical regulation, and application in light-emitting diodes [J]. *Laser Photonics Rev.*, 2023, 17(11): 2300383.
- [69] DENG W, FANG H, JIN X C, *et al.* Organic-inorganic hybrid perovskite quantum dots for light-emitting diodes [J]. *J. Mater. Chem. C*, 2018, 6(18): 4831-4841.
- [70] ASWATHI K V, SUBASHCHANDRAN S, MARIYAPPAN P. Investigation on optical properties of lead-free $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{Br}_9$ perovskite derivative quantum dots synthesised *via* modified LARP method [J]. *Opt. Quant. Electron.*, 2024, 56(6): 1044.
- [71] CHEN H T, FAN L W, ZHANG R, *et al.* High-efficiency formamidinium lead bromide perovskite nanocrystal-based light-emitting diodes fabricated *via* a surface defect self-passivation strategy [J]. *Adv. Opt. Mater.*, 2020, 8(6): 1901390.
- [72] HUANG H, LI Y X, TONG Y, *et al.* Spontaneous crystallization of perovskite nanocrystals in nonpolar organic solvents: a versatile approach for their shape-controlled synthesis [J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2019, 58(46): 16558-16562.
- [73] SUN S B, YUAN D, XU Y, *et al.* Ligand-mediated synthesis of shape-controlled cesium lead halide perovskite nanocrystals *via* reprecipitation process at room temperature [J]. *ACS Nano*, 2016, 10(3): 3648-3657.
- [74] PENG C C, ZHANG R, CHEN H T, *et al.* A demulsification-crystallization model for high-quality perovskite nanocrystals [J]. *Adv. Mater.*, 2023, 35(2): 2206969.
- [75] ZHANG B W, GOLDONI L, LAMBRUSCHINI C, *et al.* Stable and size tunable CsPbBr_3 nanocrystals synthesized with oleylphosphonic acid [J]. *Nano Lett.*, 2020, 20(12): 8847-8853.
- [76] KIM H, BAE S R, LEE T H, *et al.* Enhanced optical properties and stability of CsPbBr_3 nanocrystals through nickel doping [J]. *Adv. Funct. Mater.*, 2021, 31(28): 2102770.
- [77] MA C, ZHANG M Y, ZHANG J R, *et al.* Highly luminescent and stable perovskite quantum dots films for light-emitting devices and information encryption [J]. *Adv. Funct. Mater.*, 2024, 34(28): 2316717.
- [78] YIN W X, LI M K, DONG W, *et al.* Overcoming the ambient manufacturability-performance bottleneck in perovskite nanocrystal emitters for efficient light-emitting diodes [J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2023, 62(26): e202303462.

- [79] MEI X Y, WANG J X, ZHANG X Y, *et al.* *In situ* ligand compensation of perovskite quantum dots for efficient light-emitting diodes [J]. *ACS Energy Lett.*, 2023, 8(10): 4386-4396.
- [80] ZHANG X Y, WANG Q Q, YAO Z W, *et al.* Stable perovskite quantum dots light-emitting diodes with efficiency exceeding 24% [J]. *Adv. Sci.*, 2023, 10(36): 2304696.
- [81] KIM D H, WOO S J, HUELMO C P, *et al.* Surface-binding molecular multipods strengthen the halide perovskite lattice and boost luminescence [J]. *Nat. Commun.*, 2024, 15(1): 6245.
- [82] GAO Y B, LIU Y, ZHANG F J, *et al.* High-performance perovskite light-emitting diodes enabled by passivating defect and constructing dual energy-transfer pathway through functional perovskite nanocrystals [J]. *Adv. Mater.*, 2022, 34(43): 2207445.
- [83] MA D X, LIN K B, DONG Y T, *et al.* Distribution control enables efficient reduced-dimensional perovskite LEDs [J]. *Nature*, 2021, 599(7886): 594-598.
- [84] LIU Z, QIU W D, PENG X M, *et al.* Perovskite light-emitting diodes with EQE exceeding 28% through a synergetic dual-additive strategy for defect passivation and nanostructure regulation [J]. *Adv. Mater.*, 2021, 33(43): 2103268.
- [85] DING S, WANG Q Q, GU W C, *et al.* Phase dimensions resolving of efficient and stable perovskite light-emitting diodes at high brightness [J]. *Nat. Photonics*, 2024, 18(4): 363-370.
- [86] KONG L M, LUO Y N, TURYSKA L, *et al.* A spacer cation assisted nucleation and growth strategy enables efficient and high-luminance quasi-2D perovskite LEDs [J]. *Adv. Funct. Mater.*, 2023, 33(2): 2209186.
- [87] ZHANG J F, WANG J H, CAI L, *et al.* Fine-tuning crystal structures of lead bromide perovskite nanocrystals through trace Cadmium (II) doping for efficient color-saturated green LEDs [J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2024, 63(26): e202403996.
- [88] ZHANG D Z, FU Y X, WU W P, *et al.* Comprehensive passivation for high-performance quasi-2D perovskite LEDs [J]. *Small*, 2023, 19(11): 2206927.
- [89] ZHENG S, WANG Z B, JIANG N Z, *et al.* Ultralow voltage-driven efficient and stable perovskite light-emitting diodes [J]. *Sci. Adv.*, 2024, 10(36): eadp8473.
- [90] WANG J D, LI M Y, CAI B, *et al.* Matched electron-transport materials enabling efficient and stable perovskite quantum-dot-based light-emitting diodes [J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2024, 63(42): e202410689.
- [91] 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.
- [92] CUI J Y, LIU Y, DENG Y Z, *et al.* Efficient light-emitting diodes based on oriented perovskite nanoplatelets [J]. *Sci. Adv.*, 2021, 7(41): eabg8458.
- [93] SHEN Y, CHENG L P, LI Y Q, *et al.* High-efficiency perovskite light-emitting diodes with synergetic outcoupling enhancement [J]. *Adv. Mater.*, 2019, 31(24): 1901517.
- [94] LEE H D, WOO S J, KIM S, *et al.* Valley-centre tandem perovskite light-emitting diodes [J]. *Nat. Nanotechnol.*, 2024, 19(5): 624-631.
- [95] KONG L M, LUO Y, WU Q Q, *et al.* Efficient and stable hybrid perovskite-organic light-emitting diodes with external quantum efficiency exceeding 40 percent [J]. *Light Sci. Appl.*, 2024, 13(1): 138.
- [96] JAGIELSKI J, SOLARI S F, JORDAN L, *et al.* Scalable photonic sources using two-dimensional lead halide perovskite superlattices [J]. *Nat. Commun.*, 2020, 11(1): 387.
- [97] SCOTT R, HECKMANN J, PRUDNIKAU A V, *et al.* Directed emission of CdSe nanoplatelets originating from strongly anisotropic 2D electronic structure [J]. *Nat. Nanotechnol.*, 2017, 12(12): 1155-1160.
- [98] WU T L, HUANG M J, LIN C C, *et al.* Diboron compound-based organic light-emitting diodes with high efficiency and reduced efficiency roll-off [J]. *Nat. Photonics*, 2018, 12(4): 235-240.
- [99] JUROW M J, MORGENSTERN T, EISLER C, *et al.* Manipulating the transition dipole moment of CsPbBr₃ perovskite nanocrystals for superior optical properties [J]. *Nano Lett.*, 2019, 19(4): 2489-2496.
- [100] YANG J P, BAO Q Y, XU Z Q, *et al.* Light out-coupling enhancement of organic light-emitting devices with microlens array [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2010, 97(22): 223303.
- [101] REINEKE S, LINDNER F, SCHWARTZ G, *et al.* White organic light-emitting diodes with fluorescent tube efficiency [J]. *Nature*, 2009, 459(7244): 234-238.

- [102] WANG Z B, HELANDER M G, QIU J, *et al.* Unlocking the full potential of organic light-emitting diodes on flexible plastic [J]. *Nat. Photonics*, 2011, 5(12): 753-757.
- [103] SUN Y R, FORREST S R. Enhanced light out-coupling of organic light-emitting devices using embedded low-index grids [J]. *Nat. Photonics*, 2008, 2(8): 483-487.
- [104] MARTINS E R, LI J T, LIU Y K, *et al.* Deterministic quasi-random nanostructures for photon control [J]. *Nat. Commun.*, 2013, 4(1): 2665.
- [105] CAO Y, WANG N N, TIAN H, *et al.* Perovskite light-emitting diodes based on spontaneously formed submicrometre-scale structures [J]. *Nature*, 2018, 562(7726): 249-253.
- [106] HAMWIS, MEYER J, KRÖGER M, *et al.* The role of transition metal oxides in charge-generation layers for stacked organic light-emitting diodes [J]. *Adv. Funct. Mater.*, 2010, 20(11): 1762-1766.



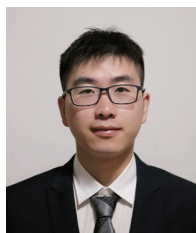
马培金(1999-),男,山东泰安人,硕士研究生,2022年于青岛科技大学获得学士学位,主要从事钙钛矿发光二极管的研究。

E-mail: mpj120038923@163.com



谭占鳌(1978-),男,湖北利川人,博士,教授,2007年于中国科学院化学研究所获得博士学位,主要从事光电功能材料与器件方面的研究。

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



赵彪(1992-),男,河南信阳人,博士,副教授,2019年于北京化工大学获得博士学位,主要从事手性发光材料与器件方面的研究。

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