

混合阳离子钙钛矿的高效率绿色发光器件

杨晓晖^{1*}, 王琦¹, 肖择武¹, 吴小龔², 任杰¹, 吴燕婷¹

¹西南大学物理科学与技术学院, 重庆 400715;

²中国工程物理研究院流体物理研究所, 四川 绵阳 621900

摘要 有机-无机金属卤化物钙钛矿材料具有可溶液加工性、良好色纯度和发光波长易调节等优点, 易于制备低成本高分辨率的发光显示器件。研究了包含甲基胺(MA⁺)和乙基胺(EA⁺)的混合阳离子钙钛矿材料, 其发光波长可以通过改变 MA⁺ 和 EA⁺ 的比例进行调节。混合 EA⁺ 可以显著降低材料缺陷态密度, 提高发光量子产率和光稳定性。采用该材料制备的绿光器件的最大外量子效率为 7.7%, 功率效率为 25.1 lm·W⁻¹, 分别为 MAPbBr₃ 器件的 1.9 倍和 1.7 倍, 器件稳定性有一定程度的提高。

关键词 材料; 钙钛矿发光器件; 乙基胺阳离子; 缺陷钝化

中图分类号 O469

文献标识码 A

doi: 10.3788/AOS201939.1016002

Highly Efficient Green-Emitting Devices Based on Mixed-Cation Perovskites

Yang Xiaohui^{1*}, Wang Qi¹, Xiao Zewu¹, Wu Xiaoyan², Ren Jie¹, Wu Yanting¹

¹School of Physical Science and Technology, Southwest University, Chongqing 400715, China;

²Institute of Fluid Physics, China Academy of Engineering Physics, Mianyang, Sichuan 621900, China

Abstract Organic-inorganic lead halide perovskites are intensively studied for their large potential in low-cost and high-resolution light-emitting devices due to the advantages of solution-processability, good color purity, and facile emission wavelength tunability. We study the perovskite materials containing a mixture of methylammonium (MA⁺) and ethylammonium cations (EA⁺), which show the cation-ratio dependent emission wavelength. Introduction of EA⁺ cations increases the photoluminescence quantum yield and photo-stability simultaneously, reduces the density of defect states significantly. Related green-emitting devices show a maximum external quantum efficiency and power efficiency of 7.7% and 25.1 lm·W⁻¹, which are 1.9 and 1.7 times as those of the MAPbBr₃-based analogs, respectively, along with improved operational stability.

Key words materials; perovskite light-emitting device; ethylammonium cation; defect passivation

OCIS codes 160.6000; 250.5590; 310.6188

1 引 言

有机-无机金属卤化物钙钛矿作为新一代半导体材料, 具有可溶液加工性、良好结晶性和高载流子迁移率等特性, 受到广泛关注^[1]。在过去的几年中, 钙钛矿太阳能电池的功率转换效率迅速提高, 已达到或超过多晶硅太阳能电池的功率转换效率^[2-3]。基于钙钛矿材料的发光、光电探测和激光器件也在迅猛发展^[4-6]。Tan 等^[4]采用溶液加工方法分别制备了以甲胺碘氯铅 (MAPbI_{3-x}Cl_x) 和甲胺溴铅

(MAPbBr₃) 作为发光层的近红外和绿光器件, 器件的最大外量子效率 (EQE) 分别为 0.76% 和 0.1%。钙钛矿薄膜制备方法、器件结构优化及界面修饰等方面的研究工作极大地促进了器件发光效率的提高。目前, 绿光、红光和近红外钙钛矿器件的 EQE 已超过 20%, 接近有机和量子点发光器件的 EQE^[7-8]。阳离子混杂方法能够有效提高钙钛矿材料的光电特性和稳定性, 已被广泛应用于钙钛矿光电器件的研究^[9]。Gholipour 等^[10]合成了包含甲基胺 (MA⁺) 和乙基胺 (EA⁺) 的混合阳离子

收稿日期: 2019-04-28; 修回日期: 2019-06-02; 录用日期: 2019-06-25

基金项目: 国家自然科学基金(11474232)

* E-mail: xhyang@swu.edu.cn

钙钛矿材料,相关太阳能电池的开路电压可达 1.6 V。Si 等^[11]研究后发现 MA:Cs 混合阳离子钙钛矿发光器件的 EQE 远高于 MAPbBr₃ 器件,并认为这主要得益于钙钛矿薄膜表面形貌和辐射复合效率的改善。目前混合阳离子钙钛矿发光材料的研究工作主要集中在引入 Cs^[12]、Rb^[13-14] 和 K^[15] 等碱金属阳离子方面,而包含混合有机阳离子的钙钛矿发光材料还有待进一步研究。最近,Mei 等^[16] 合成了钙钛矿纳米材料 FA_xMA_(1-x)PbBr₃ [FA = CH(NH₂)₂, 甲脒离子],发光器件的最大 EQE 和亮度分别为 3.36% 和 2020 cd·m⁻²。

本文研究 MA:EA 混合阳离子钙钛矿材料的发光特性,混杂 EA⁺ 可显著降低材料缺陷态密度,提高

发光量子产率和光稳定性。相关发光器件的最大 EQE 为 7.7%,同 MAPbBr₃ 器件相比有显著提升。

2 实验部分

发光器件结构如图 1(a) 所示,在器件中钙钛矿材料作为发光层,聚(3,4-乙烯二氧噻吩):聚苯乙烯磺酸(PEDOT:PSS)作为空穴注入层,CsF 作为电子注入层,1,3,5-三(3-(3-吡啶基)苯基)苯(TmPyPB)作为电子传输层,铟锡氧化物(ITO)和铝(Al)分别作为透明阳极和阴极。器件能级结构如图 1(b) 所示,采用紫外光电子能谱方法测量钙钛矿材料的能级结构,其他材料的能级参数和电极功函数来源于文献[17]。

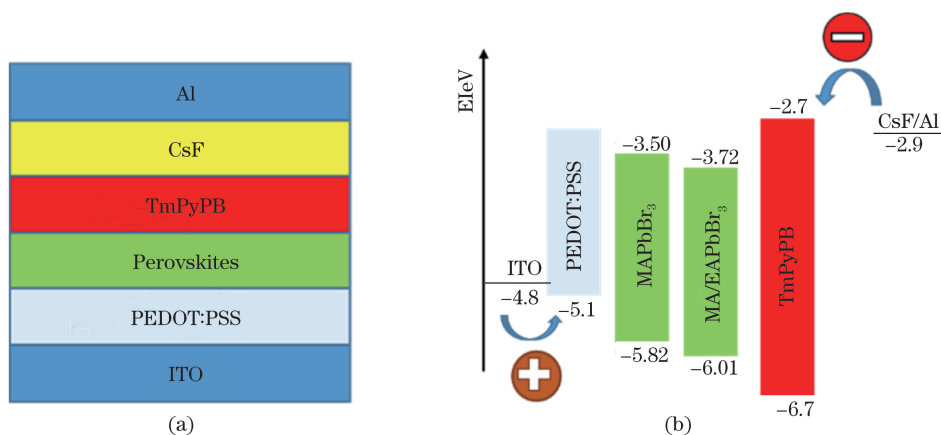


图 1 发光器件结构与能级图。(a) 结构图;(b) 能级图

Fig. 1 Configuration and energy level diagram of light-emitting devices. (a) Configuration; (b) energy level

甲基溴化胺(MABr)、乙基溴化胺(EABr)、溴化铅(PbBr₂)和 TmPyPB 购自西安宝莱特光电科技有限公司。PEDOT:PSS 及二甲基甲酰胺(DMF)、氯苯(CB)及聚苯乙烯磺酸钠(Na-PSS)分别购自 Heraeus Corp(德国)和 Sigma-Aldrich(上海)。所有材料在使用前均未作进一步处理。

器件制备过程:在经紫外-臭氧处理过的 ITO 衬底上旋涂制备 Na-PSS 改性的 PEDOT:PSS 薄膜^[17],然后在 170 °C 下加热 10 min 以除去水分。在氮气气氛中配制 PbBr₂ 与 (MABr+EABr) 物质的量比为 1:1.2,且 MABr 与 EABr 物质的量比分别为 1:0、5:1、2:1、1:2 和 0:1 的钙钛矿前体 DMF 溶液,前体溶液在室温下过夜搅拌备用。下文中采用 MABr 与 EABr 的物质的量比来表示钙钛矿样品和发光器件。将钙钛矿前体溶液以 3000 r/min 的转速旋涂到 PEDOT:PSS 层上,在旋涂制备过程开始 5 s 后将 350 μL 氯苯滴加到样品表面以加速钙钛矿结晶过程^[18],样品在 70 °C 下热处理 20 min。之后

将样品转移到高真空热阻蒸发台内,在钙钛矿层上依次蒸镀 60 nm TmPyPB、1 nm CsF 和 200 nm Al。在钙钛矿层上沉积 10 nm MoO₃ 和 100 nm Ag 来制备空穴主导型器件。

采用程序化的 Keithley 2400 直流电源(美国, Keithley Instruments)和 Konica-Minolta CS-100A 色度计(日本, Konica-Minolta Corporation)测量器件的电流密度-发光亮度-电压(*J-L-V*)特性;电致发光光谱通过 Ocean Optics USB4000-UV-VIS 光纤光谱仪(加拿大, Ocean Insight)进行记录;薄膜晶体结构通过配备 Cu-K_α 辐射源的 Rigaku D/Max-B X 射线衍射仪(XRD,日本 Rigaku Corporation)进行分析;采用 Jeon-7100F 扫描电子显微镜(SEM,日本 JEOL Corporation)观察表面形貌;采用 Edinburgh FLS920 荧光分光光度计(英国, Edinburgh Instruments)和 Shimadzu UV-2600 分光光度计(日本, Shimadzu Corporation)测量稳态和瞬态光致发光(PL)特性和吸收光谱;发光量子产率

(PLQY)通过积分球方法测量^[19];采用 ESCALAB 250Xi 系统(美国, ThermoFisher Scientific)测量紫外光电子能谱。在功率密度为 $400 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$, 波长为 405 nm 激光照射下测量 MAPbBr₃ 和 2:1 样品的光稳定性。在氮气气氛下测量 MAPbBr₃ 和 2:1 器件在 $1 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 下的驱动稳定性。

3 分析与讨论

如图 2(a)所示, MAPbBr₃ 样品位于 14.9° 、 21.2° 、 30.1° 、 33.8° 、 37.0° 、 43.1° 和 45.8° 处的衍射峰来源于 MAPbBr₃ 立方晶体结构的 (100)、(110)、(200)、(210)、(112)、(220) 和 (300) 晶面^[20]。5:1 和 2:1 样品具有与 MAPbBr₃ 样品接近的衍射图谱, 1:2 样品位于

14.9° 和 30.1° 处的衍射峰与 MAPbBr₃ 类似, 11.1° 、 26.8° 和 30.8° 处的衍射峰来源于 EAPbBr₃^[21], 表明样品中存在结构不同的成分。MAPbBr₃、5:1、2:1 和 1:2 样品的 (100) 衍射峰依次向小角度方向移动, 如图 2(b) 所示, 表明在三维钙钛矿晶格中引入尺寸较大的 EA⁺ 会导致晶格常数增大, 如图 2(c) 所示^[10]。依据布拉格公式, MAPbBr₃、5:1 和 2:1 样品的晶格常数分别为 0.590 nm 、 0.594 nm 和 0.598 nm 。1:2 样品的 (100) 衍射峰发生劈裂表明样品中包含结构不同的成分。图 2(d) 为 MA_xEA_(1-x)PbBr₃ 的容忍因子。随着 MA⁺ 含量减少, 容忍因子逐渐增加, 接近具有良好晶体稳定性的容忍因子 $0.95 \sim 0.98$ ^[22]。

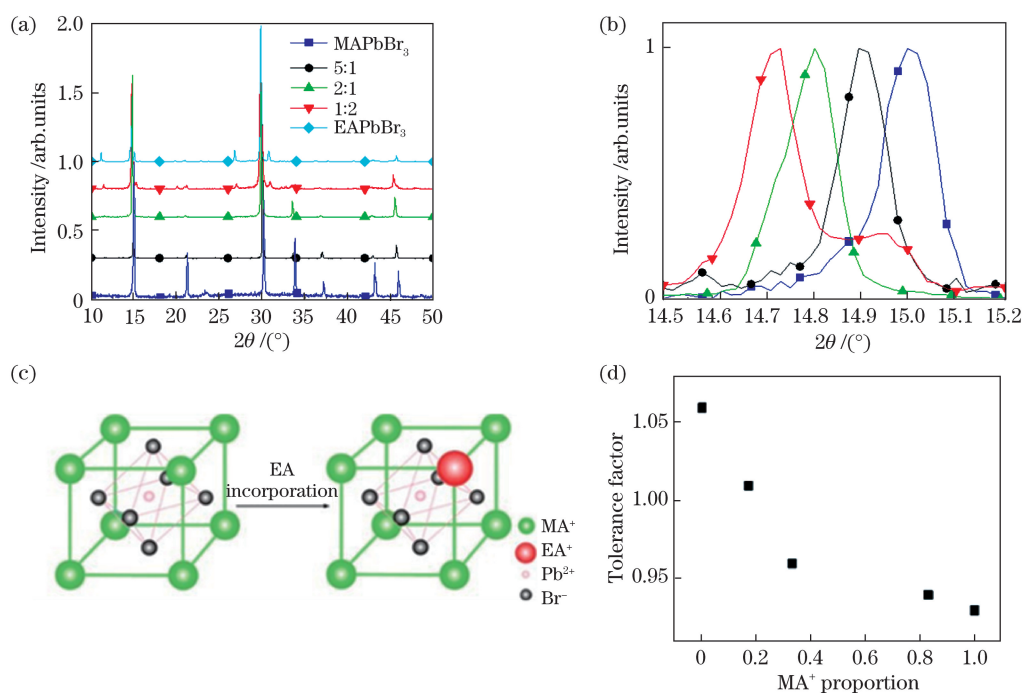


图 2 钙钛矿材料的晶体结构。(a) XRD 图谱;(b) (100) 衍射峰的放大图谱;(c) EA⁺ 离子取代 MAPbBr₃ 晶格中的 MA⁺ 离子;(d) MA_xEA_(1-x)PbBr₃ 的容忍因子

Fig. 2 Crystal structures of perovskite materials. (a) XRD patterns; (b) enlarged version of the (100) diffraction peak region; (c) substitution of MA⁺ in the MAPbBr₃ core by EA⁺; (d) tolerance factor of MA_xEA_(1-x)PbBr₃ as a function of the MA⁺ proportion

图 3 为在 PEDOT:PSS 层上制备的 MAPbBr₃、5:1、2:1 和 1:2 样品的 SEM 图像。所有样品均为连续晶态薄膜, 衬底覆盖率良好。与 MAPbBr₃ 相比, 5:1、2:1 和 1:2 样品的晶界不太明显, 如高分辨率 SEM 图像(图 3 插图)所示。随着 EA⁺ 含量增加, 5:1 和 2:1 样品的晶粒尺寸逐渐减小, 进一步增加 EA⁺ 含量, 晶粒尺寸增加。图 3(e) 给出 2:1 样品的截面 SEM 图像, 可以看出钙钛矿层致密无明显针孔, 与 PEDOT:PSS 层形成良好接触。

MAPbBr₃ 样品的吸收带边约在 540 nm 附近, 吸光度随波长减小而逐渐增加^[23], 如图 4(a) 所示。5:1 和 2:1 样品具有与 MAPbBr₃ 类似的吸收光谱, 吸收边随 EA⁺ 含量增加而逐渐蓝移。1:2 样品的吸收光谱中在 430 nm 附近出现激子吸收峰, 说明样品中存在准二维钙钛矿 EA₂MA_{n-1}Pb_nBr_{3n+1} ($n = 2$) 成分^[24]。5:1 和 2:1 样品 PL 光谱峰值分别位于 530 nm 和 526 nm , 同 MAPbBr₃ 光谱峰值 (533 nm) 相比蓝移 3 nm 和 7 nm , 如图 4(b) 所示。图 4(b) 插

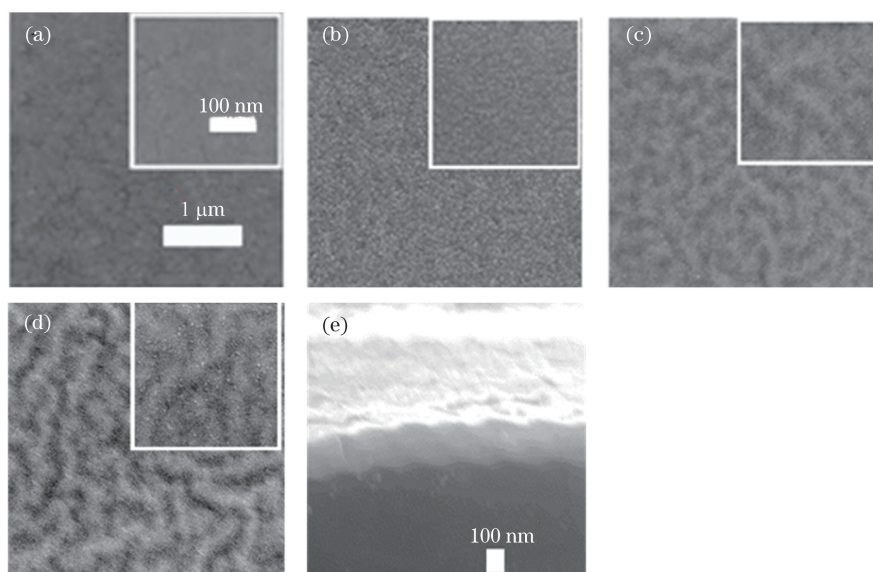


图 3 钙钛矿样品的形貌(插图 of 高分辨率 SEM 图像)。(a) MAPbBr₃, 正面;(b) 5:1 样品, 正面;(c) 2:1 样品, 正面;(d) 1:2 样品, 正面;(e) 2:1 样品的截面 SEM 图像

Fig. 3 Morphologies of perovskite samples (intest show high-resolution SEM images). (a) MAPbBr₃, top-view; (b) 5:1 sample, top-view; (c) 2:1 sample, top-view; (d) 1:2 sample, top-view; (e) cross-sectional SEM image of the 2:1 sample

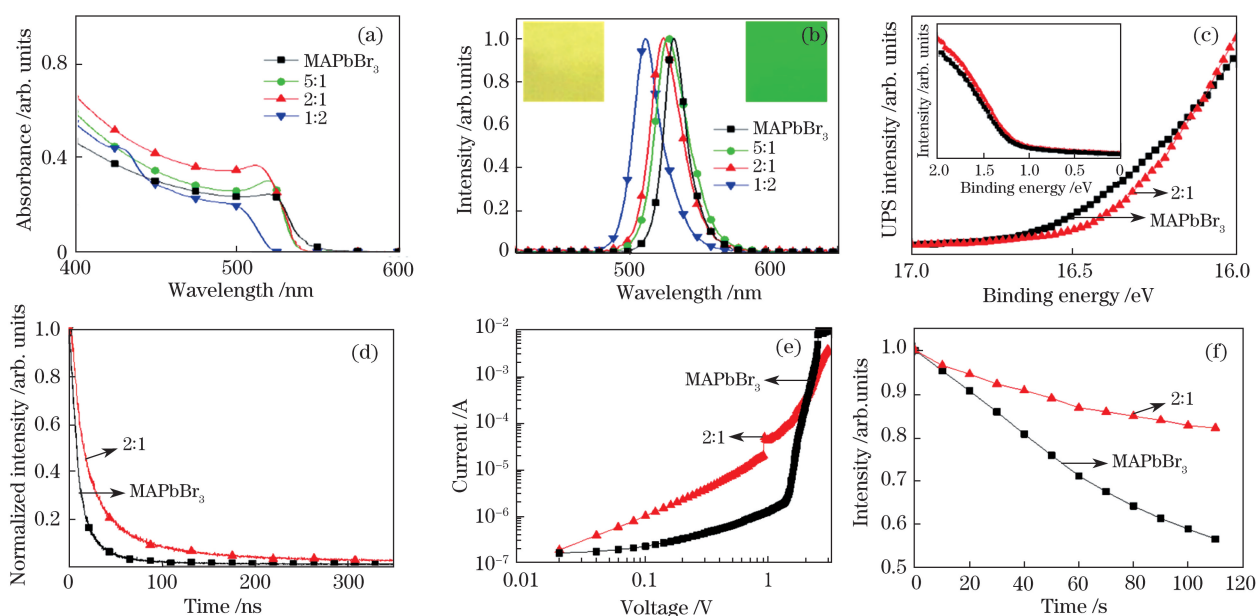


图 4 钙钛矿材料的光物理特性。(a) UV-vis 吸收光谱;(b) 稳态 PL 光谱, 插图为 2:1 样品在白光和紫外光下的照片; MAPbBr₃ 和 2:1 样品的 (c) 紫外光电子能谱图, (d) 时间分辨发光衰减曲线, (e) 空穴主导型器件的电流-电压特性, (f) 光稳定性

Fig. 4 Photo-physics properties of the perovskite samples. (a) UV-vis absorption spectra; (b) steady-state PL spectra, insets show the images of the 2:1 sample under white (left) and UV light (right); the MAPbBr₃ and 2:1 samples for (c) UPS spectra, (d) time-resolved luminescence decay curves, (e) *I-V* characteristics of hole-dominated devices, and (f) photo-stability measurements

图为 2:1 样品在白光和紫外光下的照片, 薄膜发光均匀, 发光强度较高。1:2 样品的 PL 光谱峰值位于 513 nm, 半峰全宽约为 23 nm, 接近 5:1 和 2:1 样品

光谱的半峰全宽, 这可能在薄膜中存在能量/电荷转移过程, 发光来源于带隙较低的组分^[8]。密度泛函理论计算表明引入 EA⁺ 离子能使 Pb—Br 键长增

加, Pb 6s 和 Br 4p 态之间的轨道重叠减弱, 成键-反键轨道之间的带宽减小, 价带最大值能量降低。材料导带最小值主要来自 Pb 6p 态, 受 Pb-Br 轨道重叠变化的影响较小。这样, EA⁺ 离子引入导致材料带隙增加, 发光光谱蓝移^[21]。图 4(c) 为 MAPbBr₃ 和 2:1 样品的紫外光电子能谱图谱。MAPbBr₃ 和 2:1 样品的功函数和价带最大值能量分别为 4.66/-5.82 eV 和 4.86/-6.01 eV。同 MAPbBr₃ 相比, 2:1 样品价带最大值能量降低, 同密度泛函理论计算结果相符。5:1 和 2:1 样品的 PLQY 分别为 35.1% 和 46.6%, 约为 MAPbBr₃ 样品的 1.3 和 1.7 倍, 进一步增加 EA⁺ 含量导致 PLQY 降低, 1:2 样品的 PLQY 为 19.3%。1:2 样品的 X 射线衍射图包含来自类似 MAPbBr₃ 和 EAPbBr₃ 的衍射峰, UV-vis 吸收谱中出现了准二维钙钛矿 EA₂MA_{n-1}Pb_nBr_{3n+1} (n=2) 的吸收峰, 说明 1:2 样品中包含不同结构的成分, PLQY 降低可能同该样品中存在结构不同的成分有关系。图 4(d) 为 MAPbBr₃ 和 2:1 样品的时间分辨发光衰减曲线样品发光衰减曲线可以采用双指数衰减函数 $I = A_1 \exp(-t/\tau_1) + A_2 \exp(-t/\tau_2)$ 进行拟合, 2:1 样品的平均寿命为 30.20 ns, 明显长于 MAPbBr₃ 样品的平均寿命 (12.68 ns)。表 1 为时间分辨发光衰减特性的拟合参数, 其中, $I(t)$ 为 t 时间的发光强度, t 为时间, A_1 、 A_2 为权重系数, τ_1 、 τ_2 为发光寿命。PLQY 和时间分辨发光衰减特性测量结果表明引入 EA⁺ 能够有效降低缺陷态密度, 提高辐射复合概率。

表 1 时间分辨光致发光衰减特性的拟合参数

Table 1 Fitting parameters of the time-resolved luminescence decay characteristics of the samples

Samples	τ_1 / ns	A_1 / %	τ_2 / ns	A_2 / %	τ_{ave} / ns
MAPbBr ₃	9.30	88.98	39.97	11.02	12.68
2:1	17.31	81.68	87.68	18.32	30.20

通过测试空穴主导型器件的 I - V 特性来分析样品中的缺陷态密度, I - V 曲线如图 4(e) 所示^[25]。MAPbBr₃ 和 2:1 器件的陷阱填充限制电压分别为 1.31 V 和 0.91 V, 通过公式 $n_i = \frac{2V\epsilon\epsilon_0}{eL^2}$ (其中 n_i 是缺陷态密度, V 是陷阱填充限制电压, ϵ_0 为真空介电常数, ϵ 为相对介电常数, e 为电子电荷, L 为样品厚度) 计算得到 MAPbBr₃ 和 2:1 样品的缺陷态密度分别为 4.7×10^{16} 和 3.1×10^{16} cm⁻³, 进一步证实了混

杂 EA⁺ 能够有效钝化缺陷, 降低非辐射复合概率。经功率密度为 400 mW·cm⁻², 波长为 405 nm 的激光照射 120 s 后, MAPbBr₃ 和 2:1 样品发光强度分别衰减为照射前强度的 55% 和 85%, 如图 4(f) 所示。这表明, 相对于 MAPbBr₃, 2:1 样品的光稳定性有一定程度的提高, 这可能与添加大尺寸的 EA⁺ 使晶格稳定性提高^[26], 及缺陷态密度降低导致离子迁移减弱有关^[27-28]。

制备结构为 ITO/PEDOT:PSS/Perovskites/TmPyPB/CsF/Al 的器件 [见图 1(a)] 来研究钙钛矿材料的电致发光特性。同 MAPbBr₃ 器件相比, 2:1 器件的电流密度-电压特性向高电压方向移动, 如图 5(a) 所示, 这可能同 2:1 器件中空穴注入势垒增加有关, 如图 1(b) 所示。MAPbBr₃、5:1、2:1 和 1:2 器件的启亮电压均为 2.7 V, 在 5 V 时器件亮度分别为 15440, 14980, 11960, 2910 cd·m⁻², 器件特性如表 2 所示。5:1 和 2:1 器件的最大 EQE 分别为 4.6% 和 7.7%, 同 MAPbBr₃ 器件 (EQE 为 4.1%) 相比显著提高, 主要得益于 5:1 和 2:1 样品较高的 PLQY。进一步增加 EA⁺ 含量会导致器件发光效率 (LE) 降低, 1:2 器件的 EQE 为 4.3%。2:1 器件的最大功率效率为 25.1 lm·W⁻¹, 约为 MAPbBr₃ 器件功率效率 (PE) 的 1.7 倍, 如图 5(c) 所示。MAPbBr₃ 器件 EL 谱峰值位于 533 nm。随着 EA⁺ 含量增加, EL 谱峰值逐渐蓝移至 530 nm (5:1 器件)、526 nm (2:1 器件) 和 515 nm (1:2 器件), 如图 5(d) 所示, 发光色度从 (0.222, 0.720) 变为 (0.180, 0.761)、(0.175, 0.768)、(0.108, 0.749)。图 5(d) 插图是 2:1 器件发光的照片, 从图中可以看出器件发光比较均匀。图 5(e) 为 MAPbBr₃ 和 2:1 器件的驱动稳定性。在 1 mA·cm⁻² 电流密度驱动下, MAPbBr₃ 和 2:1 器件亮度衰减至初始值一半的时间分别约为 3~7 min 和 15~20 min, 表明引入 EA⁺ 能够在一定程度上提高器件的驱动稳定性, 这同样品光稳定性的测量结果相一致, 如图 4(f) 所示。

4 结 论

研究了混杂 EA⁺ 对钙钛矿材料表面形貌、晶体结构和光物理性质的影响。随着 EA⁺ 含量增加, 材料 (100) 衍射峰向低角度方向移动, 表明可在三维钙钛矿晶格中有效引入较大尺寸的 EA⁺; 同时, 材料吸收谱和光致发光光谱蓝移, 缺陷态密度降低, 发光量子产率和光稳定性提高。基于 MA:EA 混合阳离子钙钛矿材料绿光器件的最大外量子效率为

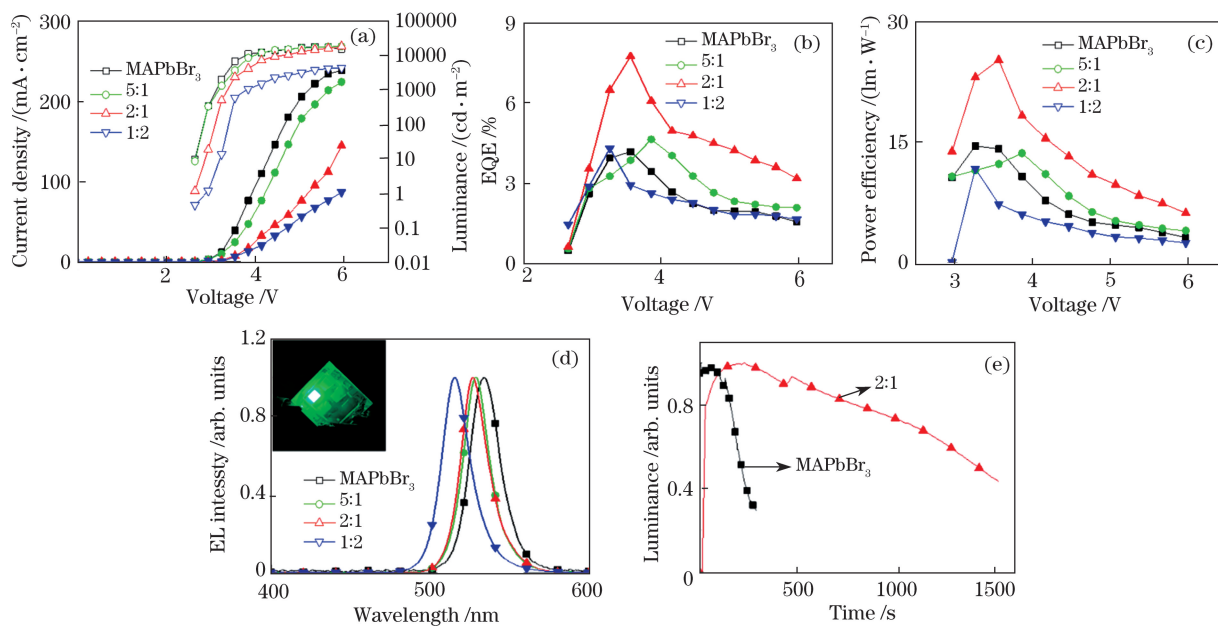


图5 发光器件的特性。(a) J - L - V 特性;(b)外量子效率-电压特性;(c)功率效率-电压特性;(d)电致发光光谱, 插图为 2:1 器件发光的照片;(e) MAPbBr_3 和 2:1 器件的驱动稳定性

Fig. 5 Properties of light-emitting devices. (a) J - L - V characteristics; (b) EQE-voltage curves; (c) power efficiency-voltage plots; (d) EL spectra, inset is a photo of 2:1 device; (e) operational stability measurements of the MAPbBr_3 and 2:1 devices

表 2 发光器件特性

Table 2 Detailed properties of light-emitting devices

Device	EQE /%	LE / ($\text{cd} \cdot \text{A}^{-1}$)	PE / ($\text{lm} \cdot \text{W}^{-1}$)	Luminance / ($\text{cd} \cdot \text{m}^{-2}$)	CIE coordinates
MAPbBr_3	4.1	16.2	14.5	15440	(0.222, 0.720)
5:1	4.6	16.9	13.6	14980	(0.180, 0.761)
2:1	7.7	28.8	25.1	11960	(0.175, 0.768)
1:2	4.3	12.2	11.6	2910	(0.108, 0.749)

7.7%, 功率效率为 $25.1 \text{ lm} \cdot \text{W}^{-1}$, 分别为 MAPbBr_3 器件的 1.9 倍和 1.7 倍, 驱动稳定性也有一定程度的提高。

参 考 文 献

- [1] Stranks S D, Snaith H J. Metal-halide perovskites for photovoltaic and light-emitting devices[J]. *Nature Nanotechnology*, 2015, 10(5): 391-402.
- [2] Kojima A, Teshima K, Shirai Y, *et al.* Organometal halide perovskites as visible-light sensitizers for photovoltaic cells[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2009, 131(17): 6050-6051.
- [3] Grancini G, Nazeeruddin M K. Dimensional tailoring of hybrid perovskites for photovoltaics[J]. *Nature Reviews Materials*, 2019, 4(1): 4-22.
- [4] Tan Z K, Moghaddam R S, Lai M L, *et al.* Bright light-emitting diodes based on organometal halide perovskite[J]. *Nature Nanotechnology*, 2014, 9(9): 687-692.
- [5] Dong R, Fang Y J, Chae J, *et al.* High-gain and low-driving-voltage photodetectors based on organolead triiodide perovskites[J]. *Advanced Materials*, 2015, 27(11): 1912-1918.
- [6] Zhu H M, Fu Y P, Meng F, *et al.* Lead halide perovskite nanowire lasers with low lasing thresholds and high quality factors[J]. *Nature Materials*, 2015, 14(6): 636-642.
- [7] 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.
- [8] 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.
- [9] Ono L K, Juarez-Perez E J, Qi Y B. Progress on perovskite materials and solar cells with mixed cations and halide anions[J]. *ACS Applied Materials*

- & Interfaces, 2017, 9(36): 30197-30246.
- [10] Gholipour S, Ali A M, Correa-Baena J P, *et al.* Globularity-selected large molecules for a new generation of multication perovskites[J]. Advanced Materials, 2017, 29(38): 1702005.
- [11] Si J J, Liu Y, Wang N N, *et al.* Green light-emitting diodes based on hybrid perovskite films with mixed cesium and methylammonium cations[J]. Nano Research, 2017, 10(4): 1329-1335.
- [12] Cho H, Kim J S, Wolf C, *et al.* High-efficiency polycrystalline perovskite light-emitting diodes based on mixed cations [J]. ACS Nano, 2018, 12(3): 2883-2892.
- [13] Shi Y F, Xi J, Lei T, *et al.* Rubidium doping for enhanced performance of highly efficient formamidinium-based perovskite light-emitting diodes[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2018, 10(11): 9849-9857.
- [14] Kanwat A, Moyan E, Cho S, *et al.* Rubidium as an alternative cation for efficient perovskite light-emitting diodes[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2018, 10(19): 16852-16860.
- [15] Abdi-Jalebi M, Andaji-Garmaroudi Z, Cacovich S, *et al.* Maximizing and stabilizing luminescence from halide perovskites with potassium passivation[J]. Nature, 2018, 555(7697): 497-501.
- [16] Mei G D, Zhang Y N, Xu B, *et al.* Bright and efficient light-emitting diodes based on perovskite quantum dots with formamidinium-methylamine hybrid cations[J]. Journal of Physics D: Applied Physics, 2018, 51(45): 454003.
- [17] Peng X F, Wu X Y, Ji X X, *et al.* Modified conducting polymer hole injection layer for high-efficiency perovskite light-emitting devices: enhanced hole injection and reduced luminescence quenching [J]. The Journal of Physical Chemistry Letters, 2017, 8(19): 4691-4697.
- [18] Xiao M D, Huang F Z, Huang W C, *et al.* A fast deposition-crystallization procedure for highly efficient lead iodide perovskite thin-film solar cells[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2014, 53(37): 9898-9903.
- [19] Greenham N C, Samuel I D W, Hayes G R, *et al.* Measurement of absolute photoluminescence quantum efficiencies in conjugated polymers[J]. Chemical Physics Letters, 1995, 241(1/2): 89-96.
- [20] Shi D, Adinolfi V, Comin R, *et al.* Low trap-state density and long carrier diffusion in organolead trihalide perovskite single crystals[J]. Science, 2015, 347(6221): 519-522.
- [21] Mittal M, Jana A, Sarkar S, *et al.* Size of the organic cation tunes the band gap of colloidal organolead bromide perovskite nanocrystals[J]. The Journal of Physical Chemistry Letters, 2016, 7(16): 3270-3277.
- [22] Li Z, Yang M J, Park J S, *et al.* Stabilizing perovskite structures by tuning tolerance factor: formation of formamidinium and cesium lead iodide solid-state alloys[J]. Chemistry of Materials, 2016, 28(1): 284-292.
- [23] Kim Y H, Cho H, Heo J H, *et al.* Multicolored organic/inorganic hybrid perovskite light-emitting diodes[J]. Advanced Materials, 2015, 27(7): 1248-1254.
- [24] Xiao Z G, Kerner R A, Zhao L F, *et al.* Efficient perovskite light-emitting diodes featuring nanometre-sized crystallites[J]. Nature Photonics, 2017, 11(2): 108-115.
- [25] Chen J Z, Park N G. Causes and solutions of recombination in perovskite solar cells[J]. Advanced Materials, 2018: 1803019.
- [26] Leijtens T, Bush K, Cheacharoen R, *et al.* Towards enabling stable lead halide perovskite solar cells; interplay between structural, environmental, and thermal stability[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2017, 5(23): 11483-11500.
- [27] Chen S, Wen X M, Sheng R, *et al.* Mobile ion induced slow carrier dynamics in Organic-Inorganic perovskite $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ [J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2016, 8(8): 5351-5357.
- [28] Ren J, Ji X X, Wang Q, *et al.* Light emitting devices based on polymer: organometallic halide perovskite composites[J]. Laser & Optoelectronics Progress, 2019, 56(3): 032301.
- 任杰, 吉霞霞, 王琦, 等. 聚合物: 有机金属卤化物钙钛矿复合发光器件 [J]. 激光与光电子学进展, 2019, 56(3): 032301.