

## 次磷酸增强的准二维钙钛矿天蓝色发光器件

杨晔, 杨小丽, 何丽红, 高九林, 连亚军, 杨晓晖\*

西南大学物理科学与技术学院, 重庆 400715

**摘要** 提高蓝光器件的性能是钙钛矿发光器件实用化进程中亟待解决的问题。本文研究了次磷酸添加剂对混卤素二元长链胺准二维钙钛矿材料形貌、结晶性和光物理特性的影响。结果表明:次磷酸添加剂能改善钙钛矿薄膜的结晶性,促进发光相的形成,有效钝化缺陷和促进电荷传输。制备的准二维钙钛矿天蓝色发光器件的最大外量子效率为 7.9%,最大亮度为 7300 cd/m<sup>2</sup>,分别约为未添加次磷酸器件的 4.2 倍和 2.9 倍,同时器件的驱动稳定性也有一定程度的提高。

**关键词** 光学器件; 混合卤化物钙钛矿; 准二维钙钛矿; 次磷酸; 缺陷钝化

中图分类号 O469

文献标志码 A

doi: 10.3788/AOS202141.1716001

## Quasi-Two-Dimensional Sky-Blue Perovskite Light-Emitting Devices Enhanced by Hypophosphorous Acid Incorporation

Yang Ye, Yang Xiaoli, He Lihong, Gao Jiulin, Lian Yajun, Yang Xiaohui\*

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

**Abstract** Improving the performance of blue light-emitting devices is an urgent requirement for the practical application of perovskite light-emitting devices. In this study, we investigated the effects of the hypophosphorous acid (HPA) additive on the morphology, crystallinity, and photophysical characteristics of quasi-two-dimensional perovskites containing mixed-halide anions and binary long-chain ammonium cations. The results show that the HPA additive can improve the crystallinity of perovskite films, boost the formation of the light emission phase, effectively passivate the defects, and enhance charge transport. The maximum external quantum efficiency and maximum luminance of the quasi-two-dimensional sky-blue perovskite light-emitting devices are 7.9% and 7300 cd/m<sup>2</sup>, respectively, which are about 4.2 and 2.9 times that of the devices without HPA. The operational stability of the devices is also improved.

**Key words** optical devices; mixed-halide perovskites; quasi-two-dimensional perovskites; hypophosphorous acid; defect passivation

**OCIS codes** 160.6000; 250.5590; 310.6188

## 1 引言

金属卤化物钙钛矿具有可溶液加工制备、高的发光效率和良好的缺陷容忍性等优点,近年来受到了研究人员的广泛关注<sup>[1-6]</sup>。自 2014 年 Tan 等<sup>[7]</sup>首次报道了在室温下工作的近红外和绿光钙钛矿发光器件以来,器件的外量子效率得到了迅速提

高<sup>[8-9]</sup>。目前,绿光、红光和近红外发光器件的最高外量子效率均超过了 20%<sup>[10-12]</sup>,但蓝光器件的性能仍落后于绿光和红光器件,从而限制了钙钛矿发光器件在显示、固态照明和激光器等方面的应用<sup>[13]</sup>;因此,大量学者致力于提高钙钛矿蓝光器件效率和稳定性的研究<sup>[14-17]</sup>。人们通常采用两种方法来制备蓝色发光的钙钛矿多晶薄膜:一种方法是用 Cl<sup>-</sup>部

收稿日期: 2021-01-27; 修回日期: 2021-03-16; 录用日期: 2021-03-29

基金项目: 国家自然科学基金(11474232)

通信作者: \*xyang@swu.edu.cn

分取代  $\text{APbBr}_3$  钙钛矿八面体中(A 是一价阳离子  $\text{Cs}^+$ 、 $\text{MA}^+$ 、 $\text{FA}^+$ )的  $\text{Br}^-$ , 形成混卤素钙钛矿材料<sup>[18]</sup>; 另一种方法是引入大尺寸胺阳离子(L)形成结构为  $\text{L}_2\text{A}_{n-1}\text{Pb}_n\text{Br}_{3n+1}$  的准二维钙钛矿量子阱( $n$  是有机间隔层 L 之间无机单元层的数目)<sup>[19]</sup>。混卤素钙钛矿材料在电场作用下会发生卤素相分离, 影响器件光谱的稳定性<sup>[20]</sup>。随着  $n$  值的降低, 准二维钙钛矿材料无机层中的非辐射复合显著增加<sup>[21]</sup>。绝缘性的大尺寸有机胺会阻碍电荷传输<sup>[19]</sup>。在准二维钙钛矿中采用混卤素的复合设计能够降低对  $n$  值的限制, 而且大尺寸胺阳离子能有效抑制卤素离子迁移, 便于实现高效的钙钛矿蓝光器件<sup>[22]</sup>。

在前驱体溶液中引入酸添加剂能有效调节钙钛矿薄膜的形貌、结晶性和光电性能<sup>[23-24]</sup>。Yu 等<sup>[23]</sup>认为氢溴酸(HBr)辅助  $\text{MAPbBr}_3$  前驱体溶液中无机组分的溶解能够降低钙钛矿的结晶速率, 有助于形成均匀、连续的钙钛矿薄膜。Wu 等<sup>[24]</sup>利用甲苯反溶剂中的正辛基磷酸(OPA)对  $\text{FAPbBr}_3$  纳米材料进行配体补偿, 有效钝化了材料中的缺陷。混杂不同的有机间隔阳离子对调控准二维钙钛矿的形貌、缺陷水平和相分布等具有重要作用。Leung 等<sup>[25]</sup>报道了包含  $\text{PEA}^+$  和  $\text{BA}^+$  阳离子的准二维钙钛矿薄膜具有比  $\text{PEA/BA}$  (溴化苯乙胺/丁基溴化胺)单有机间隔阳离子材料更高的相纯度、更弱的晶格应变和电子-声子耦合以及更高的稳定性。钙钛矿材料的离子特性使其在结晶过程中会不可避免地产生缺陷, 缺陷来源普遍认为与离子缺陷有关, 如卤素空缺<sup>[26-27]</sup>, 缺陷钝化能够显著提高钙钛矿材料的发光效率<sup>[12]</sup>。

本文提出在混合卤化物和有机间隔阳离子的准二维钙钛矿前驱体溶液中添加适量的次磷酸(HPA)来降低大尺寸胺对电荷传输的阻碍作用, 并调节准二维钙钛矿中的相分布。次磷酸添加剂能有效促进发光相的形成及钝化缺陷, 显著提高电荷传输和发光效率。本团队制备的天蓝色发光器件的最大外量子效率为 7.9%, 最大亮度为  $7300 \text{ cd/m}^2$ , 分别约为未添加次磷酸器件的 4.2 倍和 2.9 倍。本研究工作提供了一种提高准二维钙钛矿蓝光发光器件特性的有效方法, 并指出准二维钙钛矿材料的结晶性对材料的发光特性具有重要影响。

## 2 实验部分

### 2.1 实验材料

溴化苯乙胺(PEABr)、丁基溴化胺(BABr)、溴

化铯(CsBr)、溴化铅( $\text{PbBr}_2$ )、氯化铅( $\text{PbCl}_2$ )、1,3,5-三(3-(3-吡啶基)苯基)苯(TmPyPB)、1,3-二-9-咔唑基苯(mCP)和氟化锂(LiF)购自西安宝莱特光电科技有限公司。聚(3,4-乙烯二氧噻吩):聚苯乙烯磺酸(PEDOT:PSS) (A14083)购自 Heraeus Corp (德国)。二甲基亚砜(DMSO)购自阿法埃莎(中国)化学有限公司。氯仿(CF)、聚氧化乙烯(PEO)和次磷酸水溶液(50%, 质量分数)购自西格玛奥德里奇(上海)贸易有限公司。所有材料在使用前均未作进一步处理。

### 2.2 前驱体溶液的制备

配制次磷酸和 DMSO 体积比为 1:25 的稀释液。将 BABr (0.087 mmol)、PEABr (0.043 mmol)、CsBr (0.233 mmol)、 $\text{PbBr}_2$  (0.11 mmol)、 $\text{PbCl}_2$  (0.073 mmol) 和 PEO (2.6 mg)溶解于 1 mL 的 DMSO 中, 加入 PEO(以改善薄膜形貌<sup>[28]</sup>), 搅拌至完全溶解, 得到化学组成为  $\text{BA}_{0.48}\text{PEA}_{0.24}\text{Cs}_{1.27}\text{PbBr}_{3.19}\text{Cl}_{0.8}$  的钙钛矿溶液。次磷酸在钙钛矿溶液中的掺杂浓度(次磷酸与 Pb 的物质的量之比)分别为 5%、10%和 20%。

### 2.3 器件的制备

用去离子水、无水乙醇、丙酮对氧化铟锡(ITO)导电玻璃进行超声清洗, 然后将 ITO 导电玻璃放入真空干燥箱中。实验前, 对 ITO 进行 30 min 的紫外线臭氧处理, 以 5000 r/min 的速度将 PEDOT:PSS 水分散体旋涂在 ITO 基片上, 在大气环境中于  $170^\circ\text{C}$  烘烤 10 min。随后, 将样品转移到氮气手套箱中, 在 PEDOT:PSS 薄膜上以 3000 r/min 的转速旋涂钙钛矿前驱体溶液 90 s, 在旋涂过程中将 350  $\mu\text{L}$  氯仿滴加到样品表面(加速钙钛矿结晶), 然后将样品在加热台上进行  $95^\circ\text{C}/10 \text{ min}$  的退火处理。将样品转移到高真空热阻蒸发仪内, 在钙钛矿层上依次蒸镀厚度为 45 nm 的 TmPyPB、厚度为 1 nm 的 LiF 和厚度为 150 nm 的铝制备发光器件, 蒸镀厚度为 20 nm 的 mCP 和 150 nm 的铝制备空穴主导型器件。

### 2.4 钙钛矿薄膜和器件的表征

采用 Jeon-7100F 型扫描电子显微镜(SEM)观察薄膜的表面形貌; 薄膜的晶体结构通过配备有  $\text{Cu-K}\alpha$  辐射源的 Rigaku D/Max-B 型 X 射线衍射仪(XRD)进行分析; 采用 UV-2600 型分光光度计测量薄膜的吸收光谱; 采用 Edinburgh FLS1000 荧光分光光度计测试薄膜的瞬态光致发光(TRPL)光谱; 采用 Nicolet iN10 红外显微镜测试薄膜的傅里叶变换红外(FTIR)光谱。

器件的电流密度-发光亮度-电压( $J$ - $L$ - $V$ )特性采用程序化 Keithley 2400 直流电源和 Konica-Minolta CS-100A 色度计进行测试;电致发光(EL)光谱采用 USB4000-UV-VIS 光纤光谱仪进行测试。以上所有测试均在大气环境中进行。

### 3 结果与讨论

图 1(a)~(d)分别给出了在氧化铟锡(ITO)/PEDOT:PSS 衬底上制备的次磷酸掺杂浓度分别为 0%、5%、10%、20% 的钙钛矿薄膜的 SEM 图像。如图 1(a)~(d)所示,样品的衬底覆盖率良好,没有明显的针孔。从插图中显示的高倍放大图像可以看出,次磷酸浓度不同的薄膜具有相似的形貌,说明次

磷酸对薄膜表面形貌的影响较小。获得的致密无针孔薄膜有利于降低器件的漏电流,从而制备出特性较好的发光器件。

本团队进一步测量了次磷酸掺杂浓度不同的样品的 X 射线衍射(XRD)图谱,如图 1(e)所示。样品的特征峰位于  $15.2^\circ$  和  $30.5^\circ$  处,分别对应(111)和(222)晶面<sup>[25]</sup>。随着次磷酸浓度从 0 增加到 10%,衍射峰强度明显增大,表明次磷酸促进了钙钛矿结晶。结晶性提高可能归因于次磷酸同钙钛矿前驱体之间较强的相互作用对薄膜结晶的推迟作用<sup>[29]</sup>。当次磷酸掺杂浓度增大到 20% 时,衍射峰强度开始略微下降,这可能是由于过多的次磷酸阻碍了钙钛矿的结晶<sup>[24]</sup>。

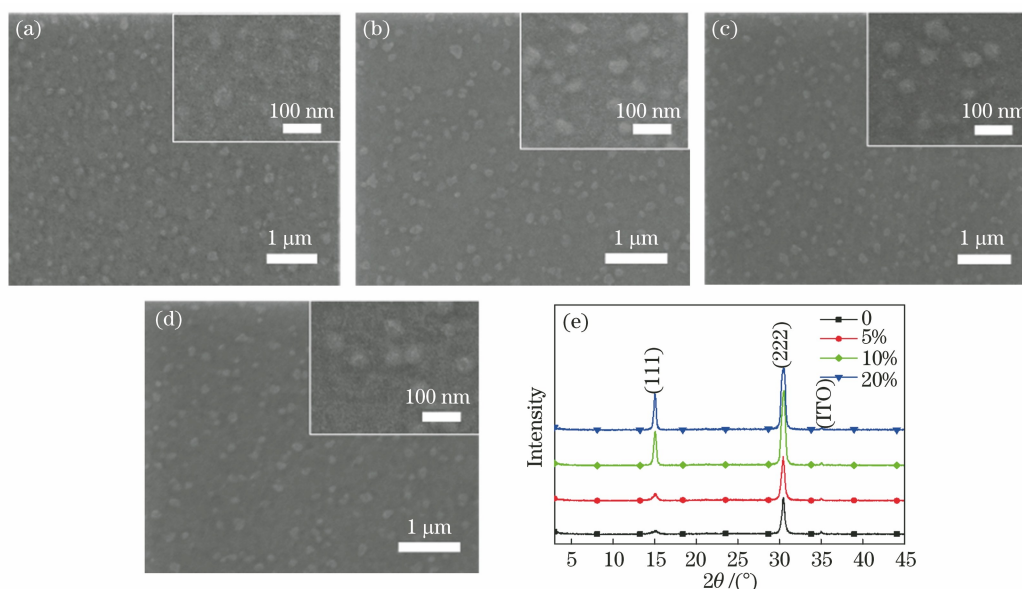


图 1 次磷酸掺杂浓度不同的钙钛矿薄膜的 SEM 形貌和 XRD 图谱,插图为高分辨率 SEM 图像。(a)次磷酸掺杂浓度为 0%;(b)次磷酸掺杂浓度为 5%;(c)次磷酸掺杂浓度为 10%;(d)次磷酸掺杂浓度为 20%;(e) XRD 图谱

Fig. 1 Morphologies and XRD patterns of perovskite films with different doping concentrations of HPA, where the insets are high-resolution SEM images. (a) Doping concentration of HPA is 0%; (b) doping concentration of HPA is 5%; (c) doping concentration of HPA is 10%; (d) doping concentration of HPA is 20%; (e) XRD patterns

薄膜样品的吸收光谱如图 2(a)所示,可见,随着次磷酸掺杂浓度增加,475~500 nm 波段范围内来源于大  $n$  值相的吸收明显增加,说明加入次磷酸能够有效调控准二维钙钛矿材料的相分布,有助于发光相的形成,吸收带边从 492 nm 红移到 496 nm。如图 2(b)所示,随着次磷酸掺杂浓度增加,光致发光光谱发生红移,PL 发射峰位的最大值由 494 nm 移至 497 nm。大  $n$  值相的增加,特别是结晶性的提高,可能是吸收带边和光致发光光谱红移的主要原因。同时,随着次磷酸掺杂浓度增加,光致发光强度先增大后降低,并在次磷酸掺杂浓度为 10% 时达到最

大,约为未掺杂次磷酸样品的 2~3 倍。光致发光强度的提高主要是由于次磷酸能够钝化缺陷,抑制了非辐射复合<sup>[24]</sup>。

此外,本团队还表征了薄膜样品在 405 nm 激发波长下的瞬态光致发光(TRPL)特性,测量结果如图 2(c)所示。利用双指数函数  $I(t) = A_1 \exp\left(-\frac{t}{\tau_1}\right) + A_2 \exp\left(-\frac{t}{\tau_2}\right)$  对测量曲线进行了拟合,其中: $\tau_1$  和  $\tau_2$  分别是快衰减寿命和慢衰减寿命,对应陷阱诱导的非辐射复合过程和空穴电子双分子辐射复合过程; $A_1$  和  $A_2$  分别是快速衰减和慢

速衰减过程的权重。通过公式  $\tau_{avg} = \frac{A_1 \tau_1 + A_2 \tau_2}{A_1 + A_2}$  计算了样品的平均寿命 ( $\tau_{avg}$ )<sup>[2]</sup>。对 TRPL 特性进行拟合可以得到  $A_1$ 、 $A_2$ 、 $\tau_1$ 、 $\tau_2$  和  $\tau_{avg}$ ，拟合结果如表 1 所示。可以看出，次磷酸掺杂浓度为 10% 的薄膜

的平均寿命约为 15.48 ns，高于未掺入次磷酸样品的平均寿命 (7.77 ns)。这是由于次磷酸能够钝化薄膜中的发光猝灭中心，提高辐射复合<sup>[24]</sup>。但当次磷酸掺杂浓度增加到 20% 时，样品的平均寿命降低，同稳态光致发光测量结果一致。

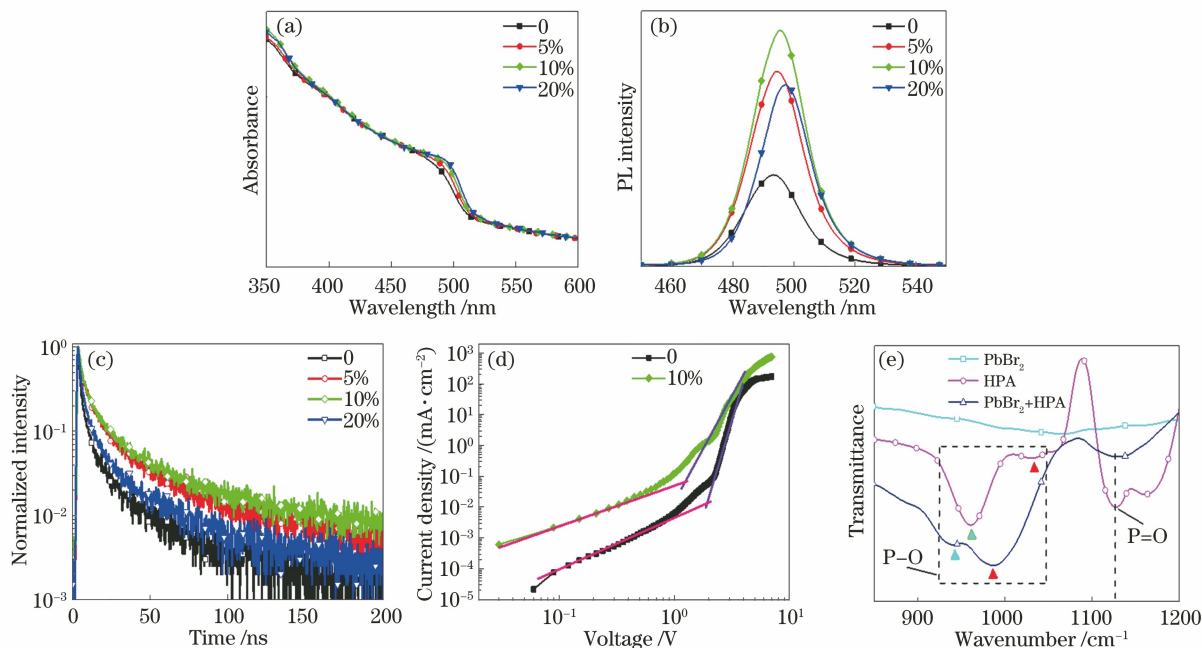


图 2 次磷酸掺杂浓度不同的钙钛矿薄膜的特性。(a)吸收光谱;(b)光致发光光谱;(c) TRPL 特性;  
(d)空穴主导型器件的电流-电压特性;(e) PbBr<sub>2</sub>、次磷酸和 PbBr<sub>2</sub>+次磷酸样品的 FTIR 谱

Fig. 2 Characteristics of perovskite films with different doping concentrations of HPA. (a) Absorption spectra; (b) photoluminescence spectra; (c) TRPL characteristics; (d) current-voltage characteristics of hole-dominated devices; (e) Fourier transform infrared spectra of PbBr<sub>2</sub>, HPA, and PbBr<sub>2</sub>+HPA samples

表 1 不同次磷酸掺杂浓度钙钛矿薄膜瞬态发光的拟合参数

Table 1 Fitting parameters of TRPL characteristics of perovskite films with different doping concentrations of HPA

Doping concentration of HPA / %	$A_1$	$\tau_1$ / ns	$A_2$	$\tau_2$ / ns	$\tau_{avg}$ / ns
0	0.89	4.21	0.11	36.54	7.77
5	0.87	7.96	0.13	59.53	14.66
10	0.86	7.61	0.14	63.81	15.48
20	0.90	5.38	0.10	50.34	9.88

为了进一步研究次磷酸掺杂对钙钛矿薄膜缺陷态密度和电荷传输特性的影响，测量了次磷酸掺杂浓度分别为 0 和 10% 的空穴主导型器件 (ITO/PEDOT:PSS/钙钛矿/mCP/Al) 的电流-电压特性曲线，测量结果如图 2(d) 所示。根据缺陷态密度计算公式  $n_t = \frac{2V_{TFL}\epsilon\epsilon_0}{eL^2}$  ( $n_t$  为缺陷态密度,  $\epsilon$  为相对介电常数,  $V_{TFL}$  为陷阱填充电压,  $\epsilon_0$  为真空介电常数,  $e$  为元电荷,  $L$  为钙钛矿层的厚度) 计算可得，次磷酸掺杂浓度为 0 和 10% 的钙钛矿薄膜样品中的空穴缺陷态密度分别为  $1.2 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  和  $7.5 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ 。这表明次磷酸能够有效钝化缺陷，同稳

态和瞬态光致发光光谱的测量结果一致。根据 Mott-Gurney 定律  $J = \frac{9}{8} \left( \frac{\epsilon\epsilon_0 \mu V^2}{L^3} \right)^{[31]}$  ( $J$  为电流密度,  $\mu$  为载流子迁移率,  $V$  为电压) 可以计算出次磷酸掺杂浓度为 10% 的钙钛矿薄膜样品的空穴迁移率为  $1.29 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ，未掺杂次磷酸的钙钛矿薄膜样品的空穴迁移率为  $2.93 \times 10^{-7} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ，这说明次磷酸的掺入能提高空穴迁移率，但目前仍需进一步研究来降低缺陷态密度和提高载流子迁移率<sup>[32]</sup>。

为了分析次磷酸的作用机制，本团队测量了 PbBr<sub>2</sub>、次磷酸和 PbBr<sub>2</sub>+次磷酸薄膜的 FTIR 谱，

结果如图 2 (e) 所示。PbBr<sub>2</sub> 薄膜在 850 ~ 1200 cm<sup>-1</sup> 范围内没有明显的红外吸收峰;在次磷酸以及 PbBr<sub>2</sub> + 次磷酸薄膜样品的 FTIR 谱中, 1127 cm<sup>-1</sup> 处有一个吸收峰, 该吸收峰来源于 P=O 键的伸缩振动<sup>[33-35]</sup>。此外, 对于次磷酸以及 PbBr<sub>2</sub> + 次磷酸薄膜样品, 该吸收峰(1127 cm<sup>-1</sup>) 的位置没有发生变化, 说明 P=O 未与 PbBr<sub>2</sub> 形成路易斯酸碱类型的加合物。此外, 在次磷酸样品中观察到了 1031 cm<sup>-1</sup> 和 961 cm<sup>-1</sup> 处的吸收峰, 这两处吸收峰来源于 P-O 键的伸缩振动, 而在 PbBr<sub>2</sub> + 次磷酸样品中, 吸收峰分别移至 986 cm<sup>-1</sup> 和 935 cm<sup>-1</sup> 处, 表明次磷酸与 PbBr<sub>2</sub> 之间存在类似于 P-OH...Br 的氢键相互作用<sup>[24, 34-35]</sup>。

器件结构如图 3(a) 所示, 该器件采用了传统的多层结构 ITO/PEDOT:PSS/perovskite/TmPyPB/LiF/Al, 其中 PEDOT:PSS 为空穴注入/传输层, TmPyPB 和 LiF 分别作为电子传输层和电子注入层。器件的电流密度-亮度-电压特性如图 3 (b) 所示, 在相同的工作电压下, 添加次磷酸明显提高了器件的电流密度和亮度, 次磷酸掺杂浓度为

10% 的器件具有最大的电流密度和亮度, 在 5.4 V 电压下其电流密度和亮度分别为 144.2 mA/cm<sup>2</sup> 和 7300 cd/m<sup>2</sup>, 分别为未掺杂次磷酸器件的 3.1 倍和 4.8 倍。随着次磷酸掺杂浓度从 0 增大到 10%, 器件的最大亮度从 2550 cd/m<sup>2</sup> 增大到 7300 cd/m<sup>2</sup>, 后者约为前者的 2.9 倍。电流密度的提高可能与钙钛矿薄膜空穴迁移率的增大有关。如图 3(c) 所示, 随着掺杂浓度的增加, 电致发光(EL)谱红移了 2~4 nm, 与图 2(b) 中光致发光光谱的结果一致。EL 谱的半峰全宽仅为 20 nm。如图 3(e) 所示, 次磷酸掺杂浓度为 10% 的器件的色度为 (0.049, 0.457), 说明器件的发光具有良好的色纯度。图 3(c) 插图中给出了器件发光的照片, 可以看出, 器件的发光较均匀, 亮度较好。如图 3(d) 所示, 随着次磷酸掺杂浓度从 0 增加到 10%, 器件的外量子效率从 1.9% 增大到 7.9%, 后者约为前者的 4.2 倍, 这是目前钙钛矿蓝光器件达到的较高的外量子效率<sup>[14-17]</sup>。器件效率的提高主要是因为加入的次磷酸能够提高发光器件的电荷传输特性和钙钛矿薄膜的发光效率。继续增大次磷酸的浓度, 器件的外量子效率有所降低。

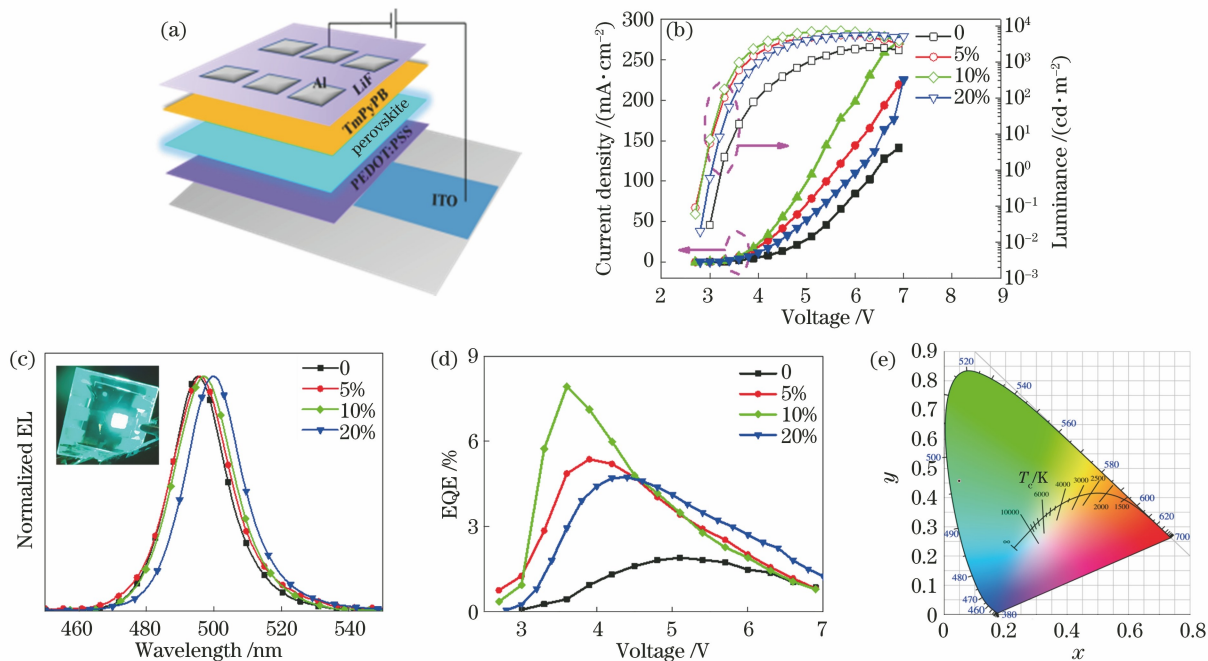


图 3 次磷酸掺杂浓度不同的钙钛矿发光器件的特性。(a) 器件结构; (b) 电流密度-亮度-电压特性; (c) 电致发光(EL)光谱; (d) 外量子效率(EQE)-电压特性; (e) 次磷酸掺杂浓度为 10% 的器件的 CIE 坐标

Fig. 3 Characteristics of perovskite light-emitting devices with different doping concentrations of HPA. (a) Device structure; (b) current density-luminance-voltage characteristics; (c) electroluminescent spectra; (d) external quantum efficiency (EQE)-voltage characteristics; (e) CIE coordinates of devices with HPA doping concentration of 10%

本团队测试了次磷酸掺杂浓度为 0 和 10% 的器件在不同工作电压下的 EL 谱, 测试结果如图 4

(a)~(b) 所示。可以看出, EL 峰位不随电压的变化而改变, 说明器件的光谱稳定性较好。在恒电流

密度模式下测试了器件在  $100 \text{ cd/m}^2$  初始亮度下的驱动稳定性,测试结果如图 4(c)所示。次磷酸掺杂浓度为 10% 的器件的寿命 ( $T_{50}$ ) 约为 300 s,比未掺杂次磷酸器件的寿命(100 s)更长,这表明掺杂次磷

酸的器件的工作稳定性得到了提高。然而,器件寿命距离实际应用还相差很远,这是目前钙钛矿发光器件研究中亟待解决的问题,也是本课题组继续开展相关研究的动力。

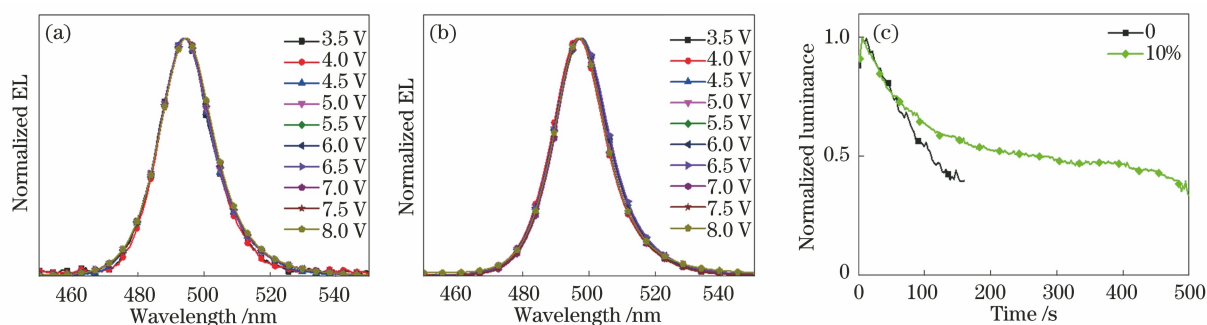


图 4 发光器件的特性。(a)未掺杂次磷酸的器件不同电压下的 EL 光谱;(b)次磷酸掺杂浓度为 10% 的器件在不同电压下的 EL 光谱;(c)次磷酸掺杂浓度为 0 和 10% 的器件在  $100 \text{ cd/m}^2$  初始亮度下的工作寿命

Fig. 4 Features of light-emitting devices. (a) EL spectra of devices without HPA doping; (b) EL spectra of device with HPA doping concentration of 10% under different voltages; (c) operational lifetime of devices with HPA doping concentration of 0 and 10% with an initial luminance of  $100 \text{ cd/m}^2$

## 4 结 论

采用次磷酸添加剂能够改善混卤素二元长链胺准二维钙钛矿材料的结晶性,促进发光相的形成,降低缺陷密度,提高空穴迁移率和辐射复合。采用次磷酸添加剂的混合卤化物准二维钙钛矿天蓝色发光器件的最高外量子效率为 7.9%,约为未掺杂次磷酸器件外量子效率的 4.2 倍,同时前者的驱动稳定性也有一定程度的提高。

### 参 考 文 献

- [1] Park N G. Perovskite solar cells: an emerging photovoltaic technology[J]. *Materials Today*, 2015, 18(2): 65-72.
- [2] Dong Q F, Fang Y J, Shao Y C, et al. Electron-hole diffusion lengths  $> 175 \mu\text{m}$  in solution-grown  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  single crystals[J]. *Science*, 2015, 347(6225): 967-970.
- [3] Tan H R, Che F L, Wei M Y, et al. Dipolar cations confer defect tolerance in wide-bandgap metal halide perovskites[J]. *Nature Communications*, 2018, 9: 3100.
- [4] Li W, Feng Z, Su H, et al. Quantum conversion efficiency measurement of organic-inorganic hybrid perovskite light-emitting diode based on integrating sphere system [J]. *Laser & Optoelectronics Progress*, 2020, 57(21): 212201. 李婉, 冯州, 苏杭, 等. 基于积分球系统的有机-无机杂化钙钛矿发光二极管量子转化效率的测量[J]. *激光与光电子学进展*, 2020, 57(21): 212201.
- [5] Liu Y Z, Li G H, Cui Y X, et al. Research progress in perovskite photodetectors [J]. *Laser & Optoelectronics Progress*, 2019, 56(1): 010001. 刘艳珍, 李国辉, 崔艳霞, 等. 钙钛矿光电探测器的研究进展[J]. *激光与光电子学进展*, 2019, 56(1): 010001.
- [6] Huang S H, Liu Z Z, Du J, et al. Review of perovskite micro-and nano-lasers [J]. *Laser & Optoelectronics Progress*, 2020, 57(7): 071602. 黄斯豪, 刘征征, 杜鹃, 等. 钙钛矿微纳激光器研究进展[J]. *激光与光电子学进展*, 2020, 57(7): 071602.
- [7] 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.
- [8] Yang X H, Wang Q, Xiao Z W, et al. Highly efficient green-emitting devices based on mixed-cation perovskites[J]. *Acta Optica Sinica*, 2019, 39(10): 1016002. 杨晓晖, 王琦, 肖择武, 等. 混合阳离子钙钛矿的高效率绿色发光器件[J]. *光学学报*, 2019, 39(10): 1016002.
- [9] 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.

- [10] 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.
- [11] Lin K B, Xing J, Quan L N, et al. Perovskite light-emitting diodes with external quantum efficiency exceeding 20 per cent [J]. *Nature*, 2018, 562(7726): 245-248.
- [12] Fang Z B, Chen W J, Shi Y L, et al. Dual passivation of perovskite defects for light-emitting diodes with external quantum efficiency exceeding 20% [J]. *Advanced Functional Materials*, 2020, 30(12): 1909754.
- [13] Han N, Ji T, Cui Y X, et al. Research progress of two-dimensional layered perovskite materials and their applications [J]. *Laser & Optoelectronics Progress*, 2019, 56(7): 070002.  
韩娜, 冀婷, 崔艳霞, 等. 二维层状钙钛矿材料及其应用研究进展 [J]. *激光与光电子学进展*, 2019, 56(7): 070002.
- [14] Li Z C, Chen Z M, Yang Y C, et al. Modulation of recombination zone position for quasi-two-dimensional blue perovskite light-emitting diodes with efficiency exceeding 5% [J]. *Nature Communications*, 2019, 10(1): 1027.
- [15] Vashishtha P, Ng M, Shivarudraiah S B, et al. High efficiency blue and green light-emitting diodes using ruddlesden-popper inorganic mixed halide perovskites with butylammonium interlayers [J]. *Chemistry of Materials*, 2019, 31(1): 83-89.
- [16] Wang Q, Ren J, Peng X F, et al. Efficient sky-blue perovskite light-emitting devices based on ethylammonium bromide induced layered perovskites [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2017, 9(35): 29901-29906.
- [17] Wang Q, Wang X M, Yang Z, et al. Efficient sky-blue perovskite light-emitting diodes via photoluminescence enhancement [J]. *Nature Communications*, 2019, 10(1): 1-8.
- [18] Kumawat N K, Dey A, Kumar A, et al. Band gap tuning of  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Pb}(\text{Br}_{1-x}\text{Cl}_x)_3$  hybrid perovskite for blue electroluminescence [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2015, 7(24): 13119-13124.
- [19] Yantara N, Jamaludin N F, Febriansyah B, et al. Designing the perovskite structural landscape for efficient blue emission [J]. *ACS Energy Letters*, 2020, 5(5): 1593-1600.
- [20] Luo M H, Jiang Y Z, He T W, et al. Metal halide perovskites for blue light emitting materials [J]. *APL Materials*, 2020, 8(4): 040907.
- [21] Blancon J C, Tsai H, Nie W, et al. Extremely efficient internal exciton dissociation through edge states in layered 2D perovskites [J]. *Science*, 2017, 355(6331): 1288-1292.
- [22] Xing J, Zhao Y B, Askerka M, et al. Color-stable highly luminescent sky-blue perovskite light-emitting diodes [J]. *Nature Communications*, 2018, 9(1): 3541.
- [23] Yu J C, Kim D B, Jung E D, et al. High-performance perovskite light-emitting diodes via morphological control of perovskite films [J]. *Nanoscale*, 2016, 8(13): 7036-7042.
- [24] Wu Y N, Liu L H, Wang W, et al. Enhanced stability and performance of light-emitting diodes based on *in situ* fabricated  $\text{FAPbBr}_3$  nanocrystals via ligand compensation with *n*-octylphosphonic acid [J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2020, 8(29): 9936-9944.
- [25] Leung T L, Tam H W, Liu F Z, et al. Mixed spacer cation stabilization of blue-emitting  $n=2$  ruddlesden-popper organic-inorganic halide perovskite films [J]. *Advanced Optical Materials*, 2020, 8(4): 1901679.
- [26] Yu H, Wang F, Xie F Y, et al. The role of chlorine in the formation process of " $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ " perovskite [J]. *Advanced Functional Materials*, 2014, 24(45): 7102-7108.
- [27] Zhang W, Pathak S, Sakai N, et al. Enhanced optoelectronic quality of perovskite thin films with hypophosphorous acid for planar heterojunction solar cells [J]. *Nature Communications*, 2015, 6: 10030.
- [28] He L H, Xiao Z W, Yang X L, et al. Green and sky blue perovskite light-emitting devices with a diamine additive [J]. *Journal of Materials Science*, 2020, 55(18): 7691-7701.
- [29] Long M Z, Zhang T K, Xu W Y, et al. Perovskite solar cells: large-grain formamidinium  $\text{PbI}_{3-x}\text{Br}_x$  for high-performance perovskite solar cells via intermediate halide exchange [J]. *Advanced Energy Materials*, 2017, 7(12): 1601882.
- [30] Chen J, Park N G. Causes and solutions of recombination in perovskite solar cells [J]. *Advanced Materials*, 2019, 31(47): e1803019.
- [31] Zheng Y T, Niu T T, Qiu J, et al. Oriented and uniform distribution of Dion-Jacobson phase perovskites controlled by quantum well barrier thickness [J]. *Solar RRL*, 2019, 3(9): 1900090.
- [32] Noel N K, Abate A, Stranks S D, et al. Enhanced photoluminescence and solar cell performance via lewis base passivation of organic-inorganic lead halide perovskites [J]. *ACS Nano*, 2014, 8(10): 9815-9821.
- [33] Yang X L, Zhang X W, Deng J X, et al. Efficient

- green light-emitting diodes based on quasi-two-dimensional composition and phase engineered perovskite with surface passivation [J]. *Nature Communications*, 2018, 9(1): 570.
- [34] Brown A A M, Hooper T J N, Veldhuis S A, et al. Self-assembly of a robust hydrogen-bonded octylphosphonate network on cesium lead bromide perovskite nanocrystals for light-emitting diodes [J]. *Nanoscale*, 2019, 11(25): 12370-12380.
- [35] Son J G, Choi E, Piao Y Z, et al. Probing organic ligands and their binding schemes on nanocrystals by mass spectrometric and FT-IR spectroscopic imaging [J]. *Nanoscale*, 2016, 8(8): 4573-4578.