

准二维蓝光钙钛矿发光二极管的研究进展

冯 超

聊城大学物理科学与信息工程学院 山东 聊城 252000

【摘要】：金属卤化物钙钛矿发光二极管（Perovskite Light-Emitting Diodes, PeLEDs）凭借高荧光量子产率（PLQY）、窄发射光谱、可调谐带隙及溶液可加工性等优势，成为下一代显示与照明技术的核心候选材料。蓝光 PeLEDs 作为三基色显示的关键，其性能直接决定全彩显示的色域与画质。传统三维钙钛矿蓝光器件面临带隙调控难、光谱稳定性差、非辐射复合严重等瓶颈，而准二维（Quasi-2D）钙钛矿通过引入大尺寸有机阳离子构筑量子阱结构，利用量子限域效应实现蓝光发射，兼具结构稳定性与光电性能可调性，有效缓解了三维钙钛矿的固有缺陷，成为研究热点。本文系统综述准二维蓝光 PeLEDs 的研究进展，介绍其结构特征与发光机理，阐述薄膜制备方法、性能调控策略，分析当前面临的效率与稳定性瓶颈，总结研究现状并展望发展方向，为高性能器件的研发与商业化应用提供参考。

【关键词】：准二维钙钛矿；蓝光发光二极管；量子阱；缺陷钝化；光电性能；

DOI:10.12417/3083-5526.25.06.003

1 引言

显示与照明技术的迭代推动新型发光材料发展，发光二极管（LED）因能耗低、寿命长、响应快等优势广泛应用于各类电子设备^[1]。全彩显示与高保真照明对红、绿、蓝三基色器件的发光效率、色纯度和稳定性要求极高，其中蓝光器件是实现超高色域（如 Rec.2020 标准）的核心。传统 GaN 基蓝光 LED 需高温外延生长，设备成本高，且难以实现柔性与大面积制备，限制了其在新兴显示领域的应用。研究人员首次实现溶液法制备有机-无机杂化钙钛矿 LED 的室温电致发光，开启钙钛矿发光领域研究热潮。金属卤化物钙钛矿通式为 ABX_3 （A 为有机/无机阳离子，B 为 Pb^{2+} 等金属阳离子，X 为卤族阴离子），具有高吸收系数、长载流子扩散长度、高迁移率及溶液可加工性等优势，契合柔性显示与大面积照明需求^[2]。目前红光、绿光 PeLEDs 外量子效率（EQE）已突破 25%，接近商业化水准，但蓝光 PeLEDs 研发仍面临诸多挑战：宽禁带钙钛矿非辐射复合概率高、载流子注入不平衡；三维蓝光器件易发生卤素离子迁移与相分离，导致光谱漂移；含氯组分低溶解度增加薄膜制备难度。

准二维钙钛矿由大尺寸有机阳离子（如 PEA^+ 、 BA^+ ）与三维钙钛矿前驱体组装形成，呈“有机层-无机量子阱”交替堆叠结构^[3]。其量子限域效应可精准调控带隙实现蓝光发射，大尺寸有机阳离子可抑制离子迁移与相分离，有机层还能修饰界面、改善载流子传输。近年来，蓝光 PeLEDs 的 EQE 从不足 1% 提升至 22.5%，部分器件已应用于可见光通信。本文系统梳理其研究进展，为后续研究提供参考。

2 准二维蓝光钙钛矿的结构特征与发光机理

2.1 结构特征

准二维钙钛矿的核心是“有机间隔层-无机钙钛矿量子阱”交替堆叠，结构多样性由有机阳离子种类、n 值及卤族元素组

成决定^[4]。与三维钙钛矿（ $n \rightarrow \infty$ ）相比，无机钙钛矿层被大尺寸有机阳离子分隔，形成孤立量子阱，显著改变电子结构与光电特性。

有机间隔阳离子是构筑层状结构的关键，分为芳香族（ PEA^+ 、 $MeO-PEA^+$ ）与脂肪族（ BA^+ 、 HA^+ ），前者通过 $\pi-\pi$ 相互作用提升结构稳定性，后者溶解性好利于薄膜制备。大尺寸阳离子的空间位阻效应限制无机层生长，使 n 值可控：n 越小，量子限域效应越强，带隙越宽，发射波长越短（n=1 时 413 nm 深蓝光，n=3 时 443 nm 纯蓝光，n=5 时 477 nm 浅蓝光）。无机量子阱层 $(A)_{n-1}B_nX_{3n+1}$ 是发光核心，A 阳离子（ CS^+ 、 MA^+ 等）越小越易嵌入晶格提升结晶质量；B 阳离子以 Pb^{2+} 为主， Sn^{2+} 、 Ge^{2+} 等无铅阳离子用于解决毒性问题；X 阴离子以 Br^- 与 Cl^- 混合体系为主，调控二者比例可精准调节带隙，但 Cl^- 低溶解度易导致薄膜结晶不均^[5]。

结构有序性至关重要，理想状态下量子阱均匀堆叠形成能量级联结构，促进载流子转移与辐射复合；但实际制备中易形成 n 值分布不均的混合相，导致能量转移效率下降、非辐射复合增加，影响器件性能。

2.2 蓝光发射机理

准二维蓝光钙钛矿发光基于量子限域效应与激子辐射复合，同时受能量转移、缺陷态复合影响，核心过程分为载流子产生、激子形成、能量转移与辐射复合四阶段。

量子限域效应是蓝光发射的核心：三维钙钛矿中载流子可三维自由运动，电子态为连续能带；准二维钙钛矿中载流子被限制在二维平面，电子态呈量子化能级，带隙增大、波长蓝移，且 n 值越小蓝移越明显。例如暨南大学团队制备的 $PEA_2Csn-1Pbn(Cl/Br)_{3n+1}$ 钙钛矿^[6]，通过调控 n 值与 Cl/Br 比例实现 466 nm 纯蓝光发射。

激子辐射复合是发光核心过程：准二维钙钛矿激子束缚能

(100-300 meV) 远高于室温热能 (26 meV), 室温下可形成稳定激子, 辐射复合释放光子。薄膜缺陷 (空位、界面缺陷等) 会形成非辐射复合中心, 降低 PLQY 与器件 EQE, 如未配位 Pb^{2+} 与卤素空位会显著损耗激子能量。

能量转移影响发光效率: 实际薄膜存在不同 n 值混合相, n 值大 (带隙窄) 与 n 值小 (带隙宽) 形成能量级联, 载流子与激子从高能级向低能级转移并辐射复合, 可提升效率; 但 n 值分布不均会导致能量转移混乱, 增加非辐射损耗。Nature 报道的中间相直接钉扎法, 可稳定亚稳态中间相、促进中等 n 值相结晶, 实现窄线宽蓝光发射。

界面电荷转移与复合同样影响性能: 有机-无机界面能级失配易形成缺陷, 电极与传输层界面接触不良会导致载流子堆积, 均会增加非辐射复合。因此界面修饰与缺陷钝化是提升器件性能的关键。

3 准二维蓝光钙钛矿薄膜的制备方法

准二维蓝光钙钛矿薄膜的制备质量直接决定器件性能, 核心要求是均匀性、高结晶度、低缺陷密度及 n 值精准调控。目前主要采用溶液加工工艺 (旋涂法、喷墨打印法、刮涂法), 气相沉积法用于制备高质量薄膜, 具体如下:

3.1 旋涂法

旋涂法是实验室最常用方法, 原理是将前驱体溶液滴涂衬底, 高速旋转使溶液均匀铺展, 经溶剂挥发与退火形成薄膜, 具有操作简便、重复性好、可精准调控薄膜厚度与 n 值的优势。前驱体溶液由有机间隔阳离子盐、无机前驱体与混合溶剂 (如 DMF:DMSO=4:1) 组成, 溶剂需兼顾溶解性与挥发速率; 旋涂参数 (3000-6000 r/min 旋转速度、30-60 s 旋转时间、80-150°C 退火 (10-30 min) 影响薄膜质量, 引入反溶剂 (氯苯、甲苯) 可加速结晶、减少溶剂残留。其局限性是难以实现大面积均匀制备, 适合实验室小规模研发。

3.2 喷墨打印法

喷墨打印法为非接触式溶液加工, 将前驱体溶液喷射为微小液滴至衬底, 退火后形成薄膜, 具有图案化、大面积制备、材料利用率高、柔性兼容等优势, 适合工业化生产。关键是控制前驱体溶液粘度 (10-20 mPa·s) 与表面张力 (25-35 mN/m), 匹配喷嘴尺寸与喷射速度, 同时修饰衬底润湿性。Nature 报道通过该方法制备大面积准二维蓝光 PeLEDs 阵列, EQE 达 22.5%, 但存在薄膜结晶度低于旋涂法、喷嘴易堵塞等问题。

3.3 刮涂法

刮涂法通过刮刀将前驱体溶液涂覆衬底形成薄膜, 具有制备速度快、设备成本低、可大面积制备的优势, 适合柔性衬底与无图案照明面板制备。关键是控制刮涂速度 (5-20 mm/s)、刮刀间距 (50-200 μ m) 与前驱体浓度, 环境湿度需低于 30% 避免薄膜被水分破坏。其局限性是薄膜结晶度与均匀性略低,

图案化制备难度大。

3.4 气相沉积法

气相沉积法 (热蒸发、CVD) 为非溶液方法, 具有薄膜结晶度高、缺陷密度低、无溶剂残留的优势, 适合制备高质量薄膜。热蒸发法通过共蒸发有机与无机前驱体精准调控薄膜成分与 n 值, PLQY 可达 80% 以上, 但设备成本高、难以大面积制备; CVD 法通过气相反应沉积薄膜, 制备温度低、均匀性好, 但工艺控制难度大。

4 准二维蓝光钙钛矿发光二极管的性能调控策略

准二维蓝光 PeLEDs 的核心性能指标为发光效率、色纯度、亮度与稳定性, 常用调控策略包括组分工程、缺陷钝化工程、界面工程、结晶动力学调控, 协同解决 n 值分布不均、缺陷密度高、载流子注入不平衡等问题。

4.1 组分工程

组分工程通过调节有机阳离子、无机阳离子与卤族阴离子的种类及比例, 精准调控带隙与发光波长, 优化结晶性与稳定性。

有机阳离子调控: 选择不同尺寸与种类的 A' , 大尺寸阳离子使 n 值减小、带隙增宽; 混合 PEA^+ 与 BA^+ 可改善量子阱均匀性, 提升能量转移效率与 PLQY。无机阳离子调控: Cs^+ 提升稳定性, MA^+ 、 FA^+ 改善结晶均匀性, 混合体系可协同优化; 南开大学袁明鉴课题组制备的 $PEA_2(Rb_xCs_{1-x})_2Pb_3Br_{10}$ 合金钙钛矿, 可实现 454-492 nm 蓝光发射, RbBr-rich 体系 PLQY 达 82%。

卤族阴离子调控: Cl^- 增大带隙使波长蓝移, Br^- 决定亮度与效率, 优化 Cl^-/Br^- 比例可在实现蓝光发射的同时保证结晶质量。暨南大学团队调控 $PEA_2Csn-1Pbn(Cl/Br)_{3n+1}$ 体系的 Cl/Br 比例, 结合添加剂工程实现 466 nm 纯蓝光发射, EQE 达 9.25%, 亮度 1806 cd/m^2 。

4.2 缺陷钝化工程

薄膜缺陷 (Pb^{2+} 空位、卤素空位等) 会形成非辐射复合中心, 降低器件性能, 缺陷钝化通过引入钝化剂消除缺陷, 常用钝化剂包括: 有机胺类 (BA 、 PEI 等), 通过氨基与 Pb^{2+} 空位结合; Lewis 碱 (吡啶等), 通过孤对电子与 Pb^{2+} 配位; 两性离子化合物 (如 3-BAS), 可同时钝化阴阳离子缺陷, 抑制卤素迁移, 提升 PLQY 与光谱稳定性。此外, 金属离子 (Li^+ 、 Na^+) 与界面钝化层 (Al_2O_3) 也可用于缺陷调控。

4.3 界面工程

界面特性直接影响载流子注入与传输效率, 界面工程通过修饰界面、优化能级匹配、钝化缺陷提升性能。空穴传输层 (HTL) 方面, PEDOT:PSS 酸性强易腐蚀钙钛矿, 引入 PEI 等缓冲层可中和酸性、优化能级; 电子传输层 (ETL) 方面, SnO_2 是理想材料, Al^{3+} 、 Zr^{4+} 掺杂可提升电子迁移率; 电极界面

方面,ITO表面修饰可改善与HTL接触,阴极引入LiF等可降低电子注入势垒。

4.4 结晶动力学调控

结晶过程影响薄膜结晶质量与n值分布,常用调控策略包括:溶剂工程(混合溶剂、反溶剂)优化成核与生长;添加剂工程(如中间相钉扎剂)抑制小n相、促进中等n相结晶,Nature报道通过该方法实现窄线宽天空蓝光发射,EQE达22.5%;退火工艺优化(80-150 °C、10-30 min,惰性气体氛围)提升结晶质量与稳定性。

5 准二维蓝光钙钛矿发光二极管的应用前景与面临的挑战

5.1 应用前景

准二维蓝光PeLEDs在全彩显示、柔性照明、可见光通信等领域前景广阔:全彩显示中,可与红、绿光PeLEDs组合实现超高色域,适合高端显示与柔性设备;柔性照明中,可制备轻量化、可弯曲照明面板,降低制备成本;可见光通信中,可作为高速通信光源,暨南大学团队已实现语音信号高效传输,同时还可应用于生物成像、光检测等领域。

5.2 面临的挑战

尽管研究取得显著进展,但距离商业化仍有差距,主要挑

战包括:一是发光效率不足,EQE低于红、绿光器件,非辐射复合与能量转移损耗是主要原因;二是稳定性差,材料本身易发生离子迁移与有机阳离子挥发,界面易降解,环境因素(水、氧、光照)加速器件衰减,多数器件T50低于100分钟,远未达到商业化要求(>1000小时);三是色纯度与光谱稳定性欠佳,n值分布宽与卤素相分离导致光谱展宽、漂移,难以满足Rec.2020标准;四是工业化制备不成熟,大面积制备工艺(喷墨打印、刮涂)存在结晶度低、重复性差等问题;五是铅毒性问题,无铅钙钛矿性能仍远低于铅基材料。

6 总结与展望

准二维钙钛矿凭借独特的量子阱结构与可调谐光电性能,为蓝光PeLEDs研发提供了新路径,经过多年发展,器件EQE已提升至22.5%,在多个领域展现出应用潜力,但仍面临诸多挑战。未来研究重点应集中在:优化多策略协同调控,提升发光效率与稳定性;精准调控n值分布与卤族比例,改善色纯度与光谱稳定性;完善大面积制备与封装技术,推动工业化生产;研发高性能无铅钙钛矿,解决毒性问题;拓展多元化应用场景,提升市场竞争力。相信随着技术不断突破,准二维蓝光PeLEDs将逐步实现商业化,推动显示与照明技术革新。

参考文献:

- [1] 陈月花,向勋勋,蒋劲舟,等.准二维钙钛矿相分布调控及其蓝光发光二极管[J].发光学报,2025,46(12):2325-2333.
- [2] 贺新雨,包春雄.金属卤化物钙钛矿薄单晶光电器件研究进展[J].物理学进展,2025,45(05):223-249.DOI:10.13725/j.cnki.pip.2025.05.002.
- [3] 陈淑娴.准二维钙钛矿薄膜相调控及光伏器件性能优化研究[D].扬州大学,2025.
- [4] 周朔,杜必强,门雪珂,等.二维钙钛矿单晶材料制备及X射线响应性能研究[J/OL].机电工程技术,20250515.0921.002.
- [5] 冯继雨,刘敏,屈正国,等.光谱稳定的混合卤素蓝光钙钛矿LED设计[J].物理学报,2025,74(14):304-312.