

基于氯源优化的准二维蓝光钙钛矿发光二极管

张嘉颖, 邱浪文, 黄键铭, 金海凤, 张嘉轩, 邹嘉瑶, 邹森龙, 邓智友

五邑大学应用材料与物理学院, 广东 江门

收稿日期: 2026年4月25日; 录用日期: 2026年5月17日; 发布日期: 2026年5月29日

摘要

金属卤化物钙钛矿发光二极管(PeLED)因其优异的光电特性引起了研究者的广泛关注。但是蓝光器件的性能较其他光色仍相对滞后, 限制了其全彩显示应用。本文通过比较两种不同氯源对准二维天蓝光PeLED性能的影响, 并结合添加剂工程, 实现了天蓝光PeLED的制备。首先, 以无机盐 $PbCl_2$ 作为氯源, 调控 $PbBr_2/PbCl_2$ 的摩尔比例, 使电致发光(EL)光谱由512 nm蓝移至496 nm, 虽然继续增加 $PbCl_2$ 比例光色可以进一步蓝移, 但是器件效率太差无法得到有效性能数据。由于 $PbCl_2$ 在DMSO溶剂中溶解性差, 导致薄膜成核过程不受控制并引发了严重的非辐射复合, 器件的外量子效率(EQE)由2.06%急剧下降至0.93%。作为对比, 我们使用溶解性更好的邻氟苯乙基氯化胺(o-F-PEACl)有机间隔层配体代替无机盐 $PbCl_2$ 作为氯源, 器件的EL光谱由512 nm蓝移至492 nm, 器件的最大EQE由2.06%提升至2.83%。这一结果表明, 采用溶解性更好的有机氯源可以有效抑制非辐射复合, 在实现光谱蓝移的同时提升器件效率。在此基础上, 进一步引入二苯(甲氧基甲基)氧化膦(MMPO)添加剂, 通过配位作用钝化卤素空位缺陷, 有效抑制非辐射复合, 器件最大EQE由2.83%提升至3.83%。本工作为发展蓝光PeLED提供了一种可行的研究思路。

关键词

钙钛矿, 天蓝光, 发光二极管, 氯源, 添加剂

Chlorine Source Optimization for Blue Quasi-2D Perovskite Light-Emitting Diode

Jiaying Zhang, Langwen Qiu, Jianming Huang, Haifeng Jin, Jiaxuan Zhang, Jiayao Zou, Senlong Zou, Zhiyou Deng

School of Applied Physics and Materials, Wuyi University, Jiangmen Guangdong

Received: April 25, 2026; accepted: May 17, 2026; published: May 29, 2026

Abstract

Metal halide perovskite light-emitting diodes (PeLEDs) have attracted extensive attention due to their excellent optoelectronic properties. However, the performance of blue PeLEDs still lags behind that of their red and green counterparts, which limits their application in full-color displays. In this work, we investigated the influence of two different chlorine sources on the performance of blue quasi-2D PeLEDs and further combined additive engineering to achieve efficient device fabrication. First, using inorganic PbCl_2 as the chlorine source, we adjusted the $\text{PbBr}_2/\text{PbCl}_2$ molar ratio, which shifted the electroluminescence (EL) peak from 512 nm to 496 nm. Although a higher PbCl_2 proportion could further blue-shift the emission, the device performance deteriorated severely, preventing reliable characterization. Because PbCl_2 has poor solubility in DMSO, the film nucleation process became uncontrolled, leading to serious non-radiative recombination. As a result, the external quantum efficiency (EQE) dropped sharply from 2.06% to 0.93%. In contrast, we replaced inorganic PbCl_2 with *o*-fluorophenethylammonium chloride (*o*-F-PEACl), an organic spacer ligand that exhibits much better solubility. Using *o*-F-PEACl as the chlorine source, the EL peak shifted from 512 nm to 492 nm, and the maximum EQE increased from 2.06% to 2.83%. This comparison demonstrates that the organic chlorine source avoids the nucleation issues caused by the poor solubility of PbCl_2 , thereby achieving a spectral blue shift and simultaneously improving device efficiency. Based on this, we further introduced methoxymethyl(diphenyl)phosphine oxide (MMPO) as an additive. The P=O group in MMPO can coordinate with halogen vacancies, passivating defects and suppressing non-radiative recombination. Consequently, the maximum EQE was further enhanced from 2.83% to 3.83%. This work provides a feasible strategy for the development of blue PeLEDs.

Keywords

Perovskite, Sky-Blue, Light-Emitting Diodes, Chlorine Sources, Additive

Copyright © 2026 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

近年来,在虚拟现实显示、柔性以及全彩显示等需求的驱动下,新型发光二极管技术得到了蓬勃发展。其中,金属卤化物钙钛矿因其光谱半峰宽窄、发光颜色易调节以及制备成本低等优点,受到了科研工作者的广泛关注[1]-[3]。蓝光是显示三基色之一,其性能对全彩显示应用至关重要。然而,蓝光钙钛矿发光二极管(PeLED)的效率仍远落后于红、绿光器件[4] [5],这在很大程度上阻碍了 PeLED 在全彩显示中的实际应用。

实现蓝光发射的常见策略主要有两种。一是通过混合氯离子(Cl^-)和溴离子(Br^-)来拓宽钙钛矿的带隙。然而,混合卤素体系面临光谱稳定性的挑战。在 $\text{CsPb}(\text{Br}/\text{Cl})_3$ 混合卤素体系中, Br^- 与 Cl^- 半径存在明显差异,导致混合卤化物钙钛矿在器件运行过程中容易发生相分离,原本均匀混合的卤素相会偏移形成富 Br 相和富 Cl 相[3] [6] [7]。这些相分别具有不同的禁带宽度,使得电致发光(EL)光谱发生漂移,器件发光颜色不稳定。同时,卤素相分离还会引入更多的缺陷位点,造成非辐射复合损失,显著降低器件的电致发光效率[8]。例如,Max Karlsson 等人[9]研究表明在混合卤素蓝光 PeLED 中,随着氯离子比例的增加,薄膜中的缺陷态密度显著上升,导致器件性能急剧下降。二是采用准二维钙钛矿结构。在准二维钙钛矿中,通过引入大体积有机阳离子作为间隔层,可以形成具有不同八面体层数(用 n 值表示)的多量子阱结构。 n 值较小的相具有较大的带隙,因此可以通过调控 n 值分布来实现蓝光发射[10]。更重要的是,准二维钙钛

矿中不同 n 值相之间可以发生快速的激子能量转移, 能量从宽带隙的低 n 相转移至窄带隙的高 n 相, 最终在较高 n 相复合发光。这种不同 n 相之间的能量转移过程有助于避免激子在低 n 相的发光淬灭, 从而提升发光性能[11]。然而, 在实际薄膜制备中, 低 n 值相(尤其是 $n = 1$ 相)往往过度形成, $n = 1$ 相以非辐射复合为主导, 会严重影响器件性能[12]。例如, Masoud Alahbakhshi 等人采用双配体工程, 引入双面乙烷-1,2-二胺溴化物(EDBr₂)和甲基苯胺氯化物(MeCl)配体, 减弱了钙钛矿层间范德华力并形成 Dion-Jacobson 结构, 从而改善钙钛矿层间相互作用与相分布, 提高了其光电性能[13] [14]。

此外, 添加剂策略被广泛用于进一步钝化缺陷、提升器件效率。例如, Dezhong Zhang 等人设计了一种含 P=O 官能团的离子迁移抑制添加剂, 该添加剂能够锚定卤化物离子、抑制离子迁移, 并有效抑制非辐射复合, 相应器件性能比对照结构提高约 1.31 倍[15]; Ying Li 等人将小分子添加剂 2,8-二溴二苯并吡喃(diBDF)掺入钙钛矿前驱液中, 其氧原子可作为路易斯碱与未配位的 Pb²⁺形成配位键从而钝化钙钛矿晶体缺陷, 并调控钙钛矿相分布, 器件性能比对照结构提高约 1.42 倍[16]-[18]。上述研究为提升蓝光 PeLED 的器件性能提供了重要基础。

基于上述分析, 本研究重点比较了无机氯化铅(PbCl₂)与有机间隔层配体邻氟苯乙基氯化胺(o-F-PEACl)两种不同氯源对准二维天蓝光 PeLED 性能的影响, 并在此基础上引入添加剂工程, 成功制备了天蓝光准二维 PeLED。首先, 以 PbCl₂ 作为氯源, 通过精确调节 PbBr₂ 与 PbCl₂ 的摩尔比, 实现了由绿光(512 nm)至天蓝光(496 nm)的连续调节。然而, 由于 PbCl₂ 在 DMSO 中溶解性差, 导致薄膜成核过程不受控制, 非辐射复合加剧, 使得外量子效率(EQE)从 2.06% 急剧下降至 0.93%。作为对比, 我们改用溶解性更好的 o-F-PEACl 作为氯源。该策略在实现 EL 光谱蓝移至 492 nm 的同时, 将 EQE 提升至 2.83%。在此基础上, 我们进一步引入二苯(甲氧基甲基)氧化膦(MMPO)添加剂。实验结果表明, 该添加剂有效抑制了非辐射复合通道, 器件的最大 EQE 进一步提升至 3.83%。最终, 我们通过氯源优化与添加剂工程的协同策略, 成功制备了基于混合卤素的准二维天蓝光 PeLED。

2. PeLED 的制备与表征

2.1. 试验材料

本研究所用材料: 1,3,5-三(1-苯基-1H-苯并咪唑-2-基)苯(TPBi, 99.9%)、溴化铯(CsBr, 99.9%)、氯化铅(PbCl₂, 99.99%)、溴化铅(PbBr₂, 99.99%)、N,N'-二苯基-N,N'-二(3-甲基苯基)-1,1-联苯-4,4'-二胺(TPD, 99%)、邻氟苯乙基氯化胺(o-F-PEACl, 99.5%)、对氟苯乙基溴化胺(p-F-PEABr, 99.5%)购自西安浴日光能科技有限公司; 聚(9-乙烯基咪唑)(PVK)平均分子量为 25,000~50,000, 购自西格玛奥德里奇(上海)贸易有限公司; 氟化锂(LiF, 99%)购自机光科技股份有限公司; 二甲基亚砜(DMSO, 99.9%)购自北京百灵威科技有限公司; 二苯(甲氧基甲基)氧化膦(MMPO, 97%)购自上海阿拉丁生化科技股份有限公司; 铝颗粒(Al, 99.999%)购自蒂姆新材料技术有限公司。所有材料均未经过其他处理直接使用。

2.2. 钙钛矿前驱体溶液配制

混合卤素工程: (1) 以 PbCl₂ 为氯源: 将 CsBr、p-F-PEABr、PbCl₂、PbBr₂ 按照 1:0.8:x:y (x:y = 0:10, 1:9, 2:8, 3:7, x + y = 1)的摩尔比例溶解于无水 DMSO 中; (2) 以 o-F-PEACl 为氯源: 将材料按照 CsBr:p-F-PEABr:(p-F-PEACl)_m:(PbBr₂)_n = 1:0.8:m:n (其中 m:n = 0:10, 1:9, 2:8, 3:7; m + n = 1)的摩尔比例溶解于无水 DMSO 中。添加剂工程: 在有机间隔层配体氯源最优条件的基础上(m:n = 2:8), 取一定量的 0.25 mol/L MMPO 溶液(0 uL, 20 uL, 50 uL, 80 uL, 100 uL)加入钙钛矿前驱体溶液之中, 其 MMPO 和 PbBr₂ 的摩尔比例分别为 0:1、0.2:1、0.5:1、0.8:1、1:1。以上前驱体溶液在使用前均需置于 40℃ 热台上加热 12 小时, 冷却至室温后使用。所有溶液配制过程均在氮气手套箱中完成。

2.3. 钙钛矿发光二极管制备

首先, 清洗氧化铟锡(ITO)玻璃基底。依次使用去离子水、丙酮和异丙醇超声处理 60 min, 然后置于 150°C 的热台上烘干, 冷却后进行等离子体(plasma)处理 15 min。接着, 制备空穴传输层, 该层材料 (PVK:TPD = 7:1, 氯苯溶剂, 6 mg/ml), 旋涂转速为 3000 rpm, 旋涂时间为 30 s, 旋转结束后立即进行退火, 退火温度为 135°C, 退火时间 20 min, 冷却后得到 PVK:TPD 空穴传输层薄膜。接着, 制备钙钛矿发光层, 采用多步旋涂: 2000 rpm 旋涂 6 s, 随后 5000 rpm 旋涂 70 s; 旋转结束后立即进行胶带封装退火 [19]退火温度为 75°C, 退火时间 2 min, 冷却后得到钙钛矿发光层薄膜。最后, 在制备好的钙钛矿发光层薄膜表面上, 利用真空蒸镀技术, 依次沉积电子传输层 TPBi、电子注入层 LiF 和阴极 Al, 厚度分别为 40 nm、1 nm 和 120 nm。

3. 结果与讨论

3.1. 基于混合卤素调控准二维钙钛矿的光电性能

3.1.1. 无机 PbCl_2 氯源

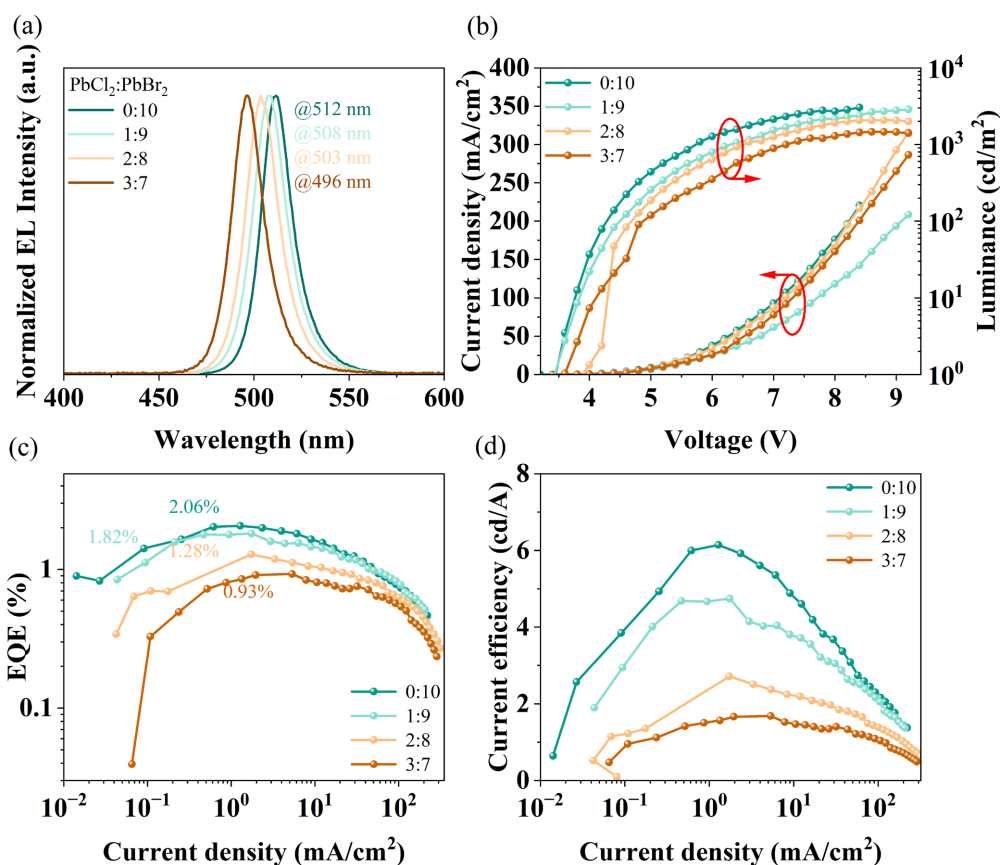


Figure 1. Optoelectronic characterization of quasi-2D perovskite light-emitting diodes (PeLEDs) with varying PbCl_2 : PbBr_2 molar ratios (0:10, 1:9, 2:8, 3:7); (a) Normalized electroluminescence (EL) spectra recorded at the maximum luminance for each device; (b) Current density-voltage-luminance (J-V-L) characteristics; (c) External quantum efficiency (EQE) as a function of current density (EQE-J); (d) Current efficiency (CE) as a function of current density (CE-J)

图 1. 不同 PbCl_2 : PbBr_2 摩尔比(0:10, 1:9, 2:8, 3:7)的准二维钙钛矿发光二极管(PeLED)的光电性能表征; (a) 各器件在最大亮度下测得的归一化电致发光(EL)光谱; (b) 电流密度 - 电压 - 亮度(J-V-L)特性曲线; (c) 外量子效率(EQE)-电流密度曲线(EQE-J); (d) 电流效率(CE)-电流密度曲线(CE-J)

钙钛矿的发光颜色可通过卤素混合进行连续调控。我们使用无机 PbCl_2 作为氯源, 通过调控 PbCl_2 与 PbBr_2 的摩尔比例实现蓝光发射。本章节系统制备了 PbCl_2 与 PbBr_2 摩尔比分别为 0:10、1:9、2:8 及 3:7 的钙钛矿发光器件, 并对其电致发光性能进行表征, 结果如图 1 所示。图 1(a)展示了不同 PbBr_2 与 PbCl_2 混合比例器件的 EL 光谱, 随着 PbCl_2 添加比例的增加, EL 光谱呈现蓝移趋势。未添加氯离子时, 发射波长为 510 nm; 当 PbBr_2 : PbCl_2 比例为 9:1 时, 蓝移至 508 nm; 比例为 2:8 时, 蓝移至 503 nm; 当比例为 3:7 时, 进一步蓝移至 496 nm。该蓝移现象说明氯离子成功掺入 CsPbBr_3 钙钛矿晶格[20]。进一步分析器件的电流密度 - 电压 - 亮度(J-V-L)特性(图 1(b)), PbCl_2 : $\text{PbBr}_2 = 0:10$ 时器件的最大亮度为 3036 cd/m^2 , 最大电流密度为 220 mA/cm^2 , 启亮电压为 3.6 V; 而 PbCl_2 : $\text{PbBr}_2 = 3:7$ 时器件的最大亮度为 1459 cd/m^2 , 最大电流密度为 266 mA/cm^2 , 启亮电压为 3.6 V。随着 PbCl_2 比例增加, 器件的最大亮度逐渐下降, 我们将此现象归因于氯离子掺入后带隙变宽导致的载流子注入势垒增加[21]。图 1(c)和图 1(d)分别展示了器件的 EQE 和电流效率(CE)随电流密度的变化曲线, 随着 PbCl_2 添加比例的增加, 器件效率呈急剧下降趋势。对照器件(PbCl_2 : $\text{PbBr}_2 = 0:10$)最大 EQE 为 2.06%, 最大 CE 为 6.14 cd/A 。当 PbCl_2 : $\text{PbBr}_2 = 3:7$ 时, EQE 骤降至 0.93%, CE 降至 1.68 cd/A , 降幅分别高达 54.9%和 72.6%。这一结果表明, 过量掺入氯离子对器件效率有明显的抑制作用。我们进一步分析效率下降的原因。首先, 当使用无机 PbCl_2 作为氯源时, 由于 PbCl_2 在常用溶剂(如 DMSO)中溶解性较差, 容易导致薄膜成核过程不受控制, 出现针孔多、覆盖率低等问题, 进而引发严重的非辐射复合[22]-[24]。其次, 在混合卤素准二维钙钛矿中, Cl^- 比例过高会加剧卤素相分离及离子迁移, 最终导致器件性能的显著劣化[25]-[27]。因此, 尽管通过调控 PbCl_2 与 PbBr_2 比例可以实现电致发光光谱的光色调控, 但器件效率的严重衰减表明, 单纯依赖无机氯源的组分工程无法满足高效蓝光 PeLED 的制备需求。

3.1.2. 有机 o-F-PEACl 氯源

与无机 PbCl_2 相比, 有机 o-F-PEACl 氯源在常用溶剂中具有更好的溶解性, 且其可作为有机间隔层配体, 有望在实现氯离子掺杂的同时调控准二维钙钛矿的结晶动力学, 有效抑制非辐射复合[27] [28]。基于此, 本研究制备了 o-F-PEACl 与 PbBr_2 摩尔比分别为 0:10、1:9、2:8、3:7 的准二维 PeLED, 并对其电致发光性能进行表征, 结果如图 2 所示。图 2(a)为不同 o-F-PEACl 比例器件的归一化 EL 光谱, 随着 o-F-PEACl 添加比例的增加, 器件 EL 光谱峰位呈现规律的蓝移趋势。未添加 o-F-PEACl 时, EL 发射峰位于 512 nm; 当 o-F-PEACl: $\text{PbBr}_2 = 1:9$ 时, 峰位蓝移至 504 nm; 当比例达到 2:8 时, 进一步蓝移至 492 nm。需要指出的是, 当 o-F-PEACl 与 PbBr_2 摩尔比为 3:7 时, 该器件直接猝灭, 这可能归因于过高浓度的 o-F-PEACl⁺阳离子引起的浓度猝灭效应[29] [30]。与使用无机 PbCl_2 氯源的实验结果相比, o-F-PEACl 同样实现了光谱蓝移, 说明无论是有机还是无机氯源均能实现蓝光发射。进一步分析器件的 J-V-L 特性曲线, 其测试结果如图 2(b)所示。o-F-PEACl: $\text{PbBr}_2 = 0:10$ 器件的最大亮度为 3036 cd/m^2 , 最大电流密度为 220 mA/cm^2 , 启亮电压为 3.6 V; 而 o-F-PEACl: $\text{PbBr}_2 = 1:9$ 器件的最大亮度为 1587 cd/m^2 , 最大电流密度为 159 mA/cm^2 , 启亮电压为 3.6 V; o-F-PEACl: $\text{PbBr}_2 = 2:8$ 器件的最大亮度为 344 cd/m^2 , 最大电流密度为 62 mA/cm^2 , 启亮电压为 3.8 V。亮度的下降可能与 o-F-PEACl 作为绝缘配体增加了薄膜体电阻有关。图 2(c)和图 2(d)分别展示了器件的 EQE 和 CE 随电流密度的变化。与 PbCl_2 体系效率急剧下降的趋势相反, 随着 o-F-PEACl 比例的增加, 器件外量子效率呈现上升趋势。参比器件(o-F-PEACl: $\text{PbBr}_2 = 0:10$)的最大 EQE 为 2.06%, 最大 CE 为 6.14 cd/A 。当 o-F-PEACl: $\text{PbBr}_2 = 2:8$ 时, 最大 EQE 提升至 2.83%, 提升了约 37.4%。

我们分析性能改善的原因如下。首先, o-F-PEACl 在 DMSO 中溶解性远优于 PbCl_2 , 避免了因溶解性差导致的薄膜成核失控、针孔多、覆盖率低等问题[22] [31]。其次, o-F-PEACl 可作为间隔层在实现氯离子掺杂的同时调控准二维钙钛矿的结晶动力学, 有效抑制非辐射复合[31] [32]。因此, 尽管混合卤素体系

仍存在相分离的潜在风险, 但有机氯源 o-F-PEACl 在实现光谱蓝移的同时有效提升了器件效率。综上所述, 选择合适的氯源是缓解混合卤素蓝光 PeLED 效率衰减的有效途径。

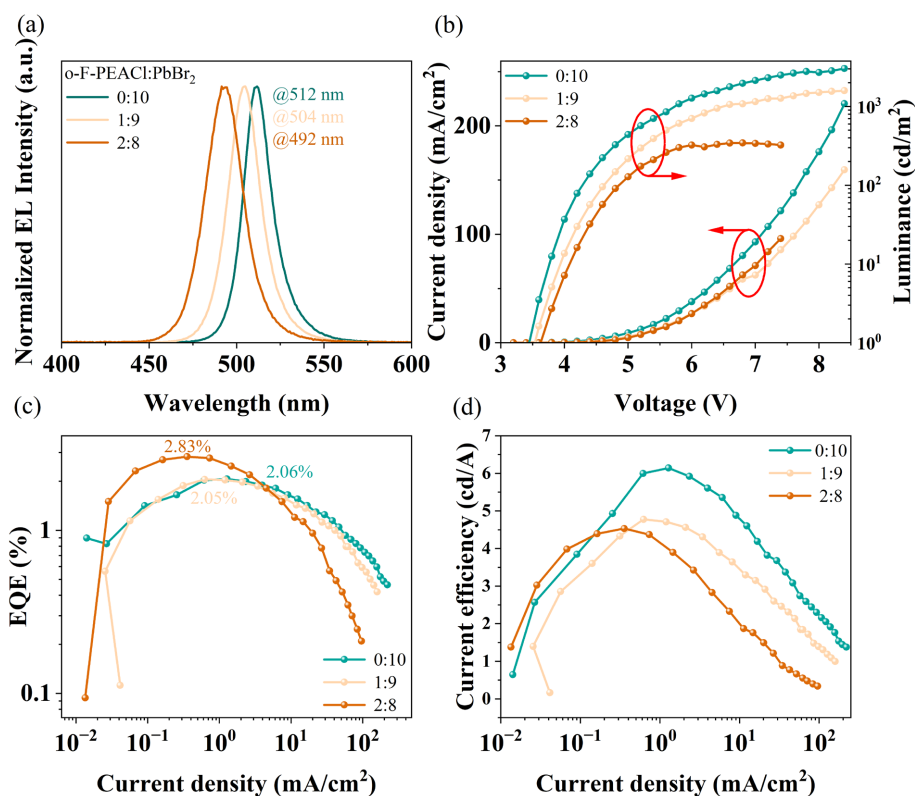


Figure 2. Optoelectronic characterization of quasi-2D perovskite light-emitting diodes (PeLEDs) with varying o-F-PEACl:PbBr₂ molar ratios (0:10, 1:9, 2:8, 3:7); (a) Normalized electroluminescence (EL) spectra recorded at the maximum luminance for each device; (b) Current density-voltage-luminance (J-V-L) characteristics; (c) External quantum efficiency (EQE) as a function of current density (EQE-J); (d) Current efficiency (CE) as a function of current density (CE-J)

图 2. 不同 o-F-PEACl:PbBr₂ 摩尔比(0:10, 1:9, 2:8, 3:7)的准二维钙钛矿发光二极管(PeLED)的光电性能表征; (a) 各器件在最大亮度下测得的归一化电致发光(EL)光谱; (b) 电流密度 - 电压 - 亮度(J-V-L)特性曲线; (c) 外量子效率(EQE)随电流密度的变化关系(EQE-J); (d) 电流效率(CE)随电流密度的变化关系(CE-J)

3.2. 添加剂工程提升钙钛矿光电性能

为进一步抑制非辐射复合, 我们引入了二苯(甲氧基甲基)氧化膦(MMPO)添加剂。MMPO 分子中的 P=O 官能团可与卤素空位发生配位作用, 有望钝化缺陷, 提升器件效率。

基于此, 本研究配制浓度为 0.25 mol/L 的 MMPO 溶液, 分别移取 0、20、50、80 及 100 μ L 加入至钙钛矿前驱体溶液中, 对应的 MMPO 和 PbBr₂ 的摩尔比例分别为 0:1、0.2:1、0.5:1、0.8:1、1:1。器件的电致发光性能表征如图 3 所示。图 3(a)的结果表明, 随着 MMPO 添加剂量的增加, 器件 EL 光谱峰位呈现规律的蓝移趋势, 当 MMPO:PbBr₂ = 1:1 时, EL 发射峰位于 488 nm。这归因于 MMPO 可以与钙钛矿前驱体形成配位中间体调控结晶动力学, 优化钙钛矿的相分布, 从而使发光蓝移[33]。如图 3(b)所示, 进一步分析器件的 J-V-L 特性曲线, 未修饰器件(MMPO:PbBr₂=0:1)的最大亮度为 1074 cd/m², 最大电流密度为 143 mA/cm², 启亮电压为 3.8 V; 当 MMPO:PbBr₂=0.2:1 时, 器件的最大亮度为 509 cd/m², 最大电流密度为 72 mA/cm², 启亮电压为 3.8 V; 当 MMPO:PbBr₂ = 0.5:1 时, 器件的最大亮度为 509 cd/m², 最大电流密度为 72 mA/cm², 启亮电压为 3.8 V; 当 MMPO:PbBr₂=0.8:1 时, 器件的最大亮度为 359 cd/m²,

最大电流密度为 73 mA/cm^2 ，启亮电压为 3.6 V ；当 $\text{MMPO:PbBr}_2 = 1:1$ 时，器件的最大亮度为 292 cd/m^2 ，最大电流密度为 105 mA/cm^2 ，启亮电压为 3.8 V 。由此可见，过量 MMPO 的引入导致器件最大亮度降低、开启电压升高。这是由于 MMPO 本身的绝缘特性使其在晶界处聚集，增大了薄膜体电阻，从而增加了载流子注入与传输的能垒[34]。图 3(c)和 3(d)分别展示了器件的 EQE 和 CE 随电流密度的变化曲线。与未添加 MMPO 的器件相比，适量 MMPO 的加入显著提升了外量子效率。当 $\text{MMPO:PbBr}_2 = 0.2:1$ 时，器件的最大 EQE 增至 3.83% ，提升了 1.23 倍。继续增加 MMPO 添加量(如 $0.5:1$ 及以上)，EQE 开始缓慢下降。这一结果表明，适量 MMPO 添加剂能够有效抑制非辐射复合，在实现光谱蓝移的同时显著提升器件效率。

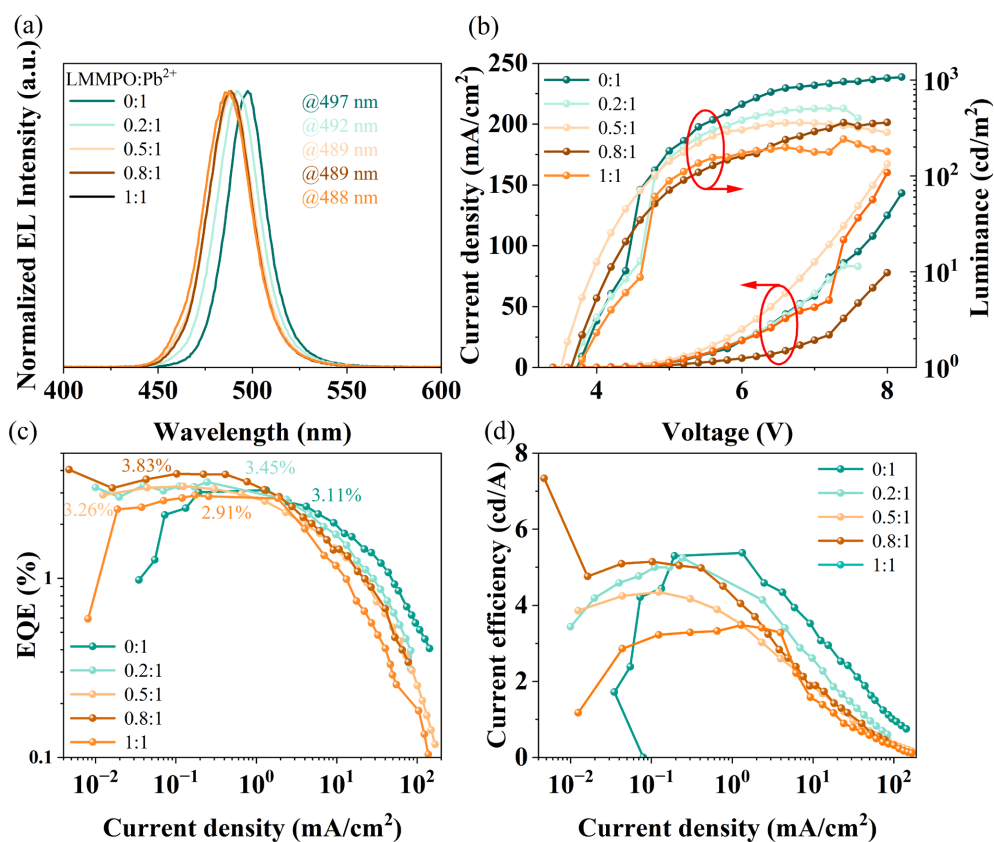


Figure 3. Optoelectronic characterization of quasi-2D perovskite light-emitting diodes (PeLEDs) with varying MMPO:Pb^{2+} molar ratios (0:1, 0.2:1, 0.5:1, 0.8:1, 1:1); (a) Normalized electroluminescence (EL) spectra recorded at the maximum luminance for each device; (b) Current density-voltage-luminance (J-V-L) characteristics; (c) External quantum efficiency (EQE) as a function of current density (EQE-J); (d) Current efficiency (CE) as a function of current density (CE-J)

图 3. 不同 MMPO:Pb^{2+} 的摩尔比例分别为(0:1, 0.2:1, 0.5:1, 0.8:1, 1:1)的准二维钙钛矿发光二极管(PeLED)的光电性能表征; (a) 各器件在最大亮度下测得的归一化电致发光(EL)光谱; (b) 电流密度 - 电压 - 亮度(J-V-L)特性曲线; (c) 外量子效率(EQE)随电流密度的变化关系(EQE-J); (d) 电流效率(CE)随电流密度的变化关系(CE-J)

如附录图 A1 所示，我们使用紫外可见吸收光谱进一步验证了无机 PbCl_2 氯源、有机 $o\text{-F-PEACl}$ 氯源以及 MMPO 添加剂对钙钛矿相分布的调控作用。实验结果表明，无机氯源薄膜只有 $n > 4$ 的吸收峰，说明 Cl^- 主要是掺入钙钛矿晶格，形成混合卤素，实现电致发光光谱的光色调控[20]。而基于有机间隔层配体 $o\text{-F-PEACl}$ 薄膜，不仅 $n = 2$ 的吸收峰明显增强，且伴有弱的 $n = 3$ 吸收峰，这归因于 $o\text{-F-PEA}^+$ 作为有机间隔层配体对相分布的调控作用，从而实现了有效的相间能量转移，有利于获得更佳器件性能；同时，

该薄膜中的 Cl⁻与无机氯源作用一致，即通过掺入晶格形成混合卤素，协同实现了光色调控[32]。而在引入 MMPO 添加剂的薄膜中， $n = 2$ 相吸收峰强度的略有下降，说明 MMPO 添加剂在实现缺陷钝化的同时，通过与前驱体溶液中的铅离子配位影响了结晶动力学，影响了钙钛矿的相分布，从而导致 EL 峰蓝移[33][34]。如附录图 A2~A4 所示，我们分别对基于无机 PbCl₂ 氯源、有机 o-F-PEACl 氯源以及基于 MMPO 添加剂工程最优器件的 EL 光谱随电压变化进行了研究。实验结果表明，基于无机 PbCl₂ 氯源的器件随着电压升高，EL 光谱由 496 nm 逐渐红移至 498 nm；基于有机 o-F-PEACl 氯源器件的 EL 光谱随电压升高仅有略微波动，说明氯源的选择对混合卤素钙钛矿的光谱稳定性有较大影响；而基于 MMPO 添加剂的器件，其 EL 光谱随电压升高没有发生可见变化，说明添加剂工程进一步提高了混合卤素钙钛矿的光谱稳定性。

4. 结语

本研究通过比较两种不同氯源并结合添加剂工程，系统研究了天蓝光准二维 PeLED 的性能优化路径。实验结果表明，氯源的选择对器件的外量子效率具有关键影响。以无机 PbCl₂ 为氯源时，虽然实现了光谱蓝移，但 EQE 从 2.06% 急剧下降至 0.93%。以有机 o-F-PEACl 为氯源时，在相近的光谱蓝移条件下，EQE 提升至 2.83%。在有机氯源最佳比例基础上进一步引入 MMPO 添加剂，EQE 进一步提升至 3.83%。这一递进优化过程揭示了一个规律，混合卤素蓝光 PeLED 的效率瓶颈可以通过选择合适氯源并结合缺陷钝化添加剂的协同策略有效突破。其中氯源决定基础成膜质量与效率，添加剂则在此基础上进一步抑制非辐射复合，实现效率的二次提升。本工作为推动蓝光 PeLED 的发展提供了一种可行的研究思路。

基金项目

感谢五邑大学大学生创新训练计划项目(S202511349026)、广东省研究生教育创新计划项目(2025KCJS_098)对本研究的支持。

参考文献

- [1] Akkerman, Q.A., Rainò, G., Kovalenko, M.V. and Manna, L. (2018) Genesis, Challenges and Opportunities for Colloidal Lead Halide Perovskite Nanocrystals. *Nature Materials*, **17**, 394-405. <https://doi.org/10.1038/s41563-018-0018-4>
- [2] Sutherland, B.R. and Sargent, E.H. (2016) Perovskite Photonic Sources. *Nature Photonics*, **10**, 295-302. <https://doi.org/10.1038/nphoton.2016.62>
- [3] Zhang, C., Ono, L.K. and Qi, Y. (2024) Color/Spectral Stability of Mixed Halide Perovskite Light-Emitting Diodes. *Advanced Functional Materials*, **34**, Article ID: 2314762. <https://doi.org/10.1002/adfm.202314762>
- [4] Gaurav, A., Lu, Y., Shamsi, J. and Abdi-Jalebi, M. (2025) Multi-Color Perovskite Light-Emitting Diode via Color Conversion and Tandem Architecture. *Matter*, **8**, Article ID: 102417. <https://doi.org/10.1016/j.matt.2025.102417>
- [5] Li, W., Hu, Q., Xu, Y., Wu, H., Tang, J., Wang, L., et al. (2025) Pure Blue Emissive Lead Halide Perovskite Materials for Light-Emitting Diodes: Preparation, Progress, and Challenges. *ACS Applied Materials & Interfaces*, **17**, 55666-55688. <https://doi.org/10.1021/acsami.5c09129>
- [6] Livakas, N., Toso, S., Ivanov, Y.P., Das, T., Chakraborty, S., Divitini, G., et al. (2023) CsPbCl₃ → CsPbI₃ Exchange in Perovskite Nanocrystals Proceeds through a Jump-the-Gap Reaction Mechanism. *Journal of the American Chemical Society*, **145**, 20442-20450. <https://doi.org/10.1021/jacs.3c06214>
- [7] Kong, L., Zhang, X., Zhang, C., Wang, L., Wang, S., Cao, F., et al. (2022) Stability of Perovskite Light-Emitting Diodes: Existing Issues and Mitigation Strategies Related to Both Material and Device Aspects. *Advanced Materials*, **34**, Article ID: 2205217. <https://doi.org/10.1002/adma.202205217>
- [8] Liu, B., Li, J., Wang, G., Ye, F., Yan, H., Zhang, M., et al. (2022) Lattice Strain Modulation toward Efficient Blue Perovskite Light-Emitting Diodes. *Science Advances*, **8**, eabq0138. <https://doi.org/10.1126/sciadv.abq0138>
- [9] Karlsson, M., Qin, J., Niu, K., Luo, X., Rosen, J., Björk, J., et al. (2023) Role of Chloride on the Instability of Blue Emitting Mixed-Halide Perovskites. *Frontiers of Optoelectronics*, **16**, Article No. 37. <https://doi.org/10.1007/s12200-023-00088-x>

- [10] Yuan, M., Quan, L.N., Comin, R., Walters, G., Sabatini, R., Voznyy, O., *et al.* (2016) Perovskite Energy Funnel for Efficient Light-Emitting Diodes. *Nature Nanotechnology*, **11**, 872-877. <https://doi.org/10.1038/nnano.2016.110>
- [11] Xia, Y., Li, Y., Wang, Z. and Liao, L. (2023) Domain Distribution Management of Quasi-2D Perovskites toward High-Performance Blue Light-Emitting Diodes. *Advanced Functional Materials*, **33**, Article ID: 2303423. <https://doi.org/10.1002/adfm.202303423>
- [12] Pang, P., Jin, G., Liang, C., Wang, B., Xiang, W., Zhang, D., *et al.* (2020) Rearranging Low-Dimensional Phase Distribution of Quasi-2D Perovskites for Efficient Sky-Blue Perovskite Light-Emitting Diodes. *ACS Nano*, **14**, 11420-11430. <https://doi.org/10.1021/acsnano.0c03765>
- [13] Alahbakhshi, M., Mishra, A., Verkhogliadov, G., Turner, E.E., Haroldson, R., Adams, A.C., *et al.* (2023) Highly Efficient Quasi 2D Blue Perovskite Electroluminescence Leveraging a Dual Ligand Composition. *Advanced Functional Materials*, **33**, Article ID: 2214315. <https://doi.org/10.1002/adfm.202214315>
- [14] Li, H., Zhang, X., Wang, H., Hu, S., Wu, J., Yang, P., *et al.* (2024) Dual Ligands Synergy Enables Thermal and Moisture Stability-Enhanced Blue Quasi-2D Perovskite for Efficient Light-Emitting Diodes. *Chemical Engineering Journal*, **482**, Article ID: 148659. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2024.148659>
- [15] Zhang, D., Liu, C., Sun, J., Xiong, Q., Xiao, X., Li, D., *et al.* (2024) Self-Stabilized Quasi-2D Perovskite with an Ion-Migration-Inhibition Ligand for Pure Green LEDs. *ACS Energy Letters*, **9**, 1133-1140. <https://doi.org/10.1021/acsenergylett.3c02418>
- [16] Li, Y., Li, F., Yu, Z., Tamilavan, V., Oh, C., Jeong, W.H., *et al.* (2024) Effective Small Organic Molecule as a Defect Passivator for Highly Efficient Quasi-2D Perovskite Light-Emitting Diodes. *Small*, **20**, Article ID: 2308847. <https://doi.org/10.1002/sml.202308847>
- [17] Do, J.J., Lee, H.J., Young, R.M., Carella, A., Wasielewski, M.R. and Jung, J.W. (2025) Augmentation of Pure-Blue Electroluminescence in Quasi-2D Perovskite Light-Emitting Diodes Using a Multifunctional Additive of 4-Aminobenzophenone. *ACS Applied Materials & Interfaces*, **17**, 44728-44737. <https://doi.org/10.1021/acsaami.5c10043>
- [18] He, H., Zhao, D., Yin, J., Xing, Y., Tian, P., Mei, S., *et al.* (2025) Enhancing Quasi-2D Perovskite Blue Light-Emitting Diodes via a Bifunctional Small-Molecule Agent. *Materials Today Energy*, **52**, Article ID: 101926. <https://doi.org/10.1016/j.mtener.2025.101926>
- [19] Meng, F., Yuan, G., Zhong, G., Qiu, L., Li, B., Sun, G., *et al.* (2024) High-Performance Sky-Blue Quasi-2D Perovskite Light-Emitting Diodes via Synergistic Defect Passivation and Phase Narrowing Strategies. *Chemical Engineering Journal*, **496**, Article ID: 154188. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2024.154188>
- [20] Ory, D., Ammirati, G., Paci, B., Baranek, P., Generosi, A., Fournier, O., *et al.* (2024) Effect of Chlorine Inclusion in Wide Band Gap FAPbBr₃ Perovskites. *Advanced Optical Materials*, **12**, Article ID: 2401212. <https://doi.org/10.1002/adom.202401212>
- [21] Gao, Y., Cai, Q., He, Y., Zhang, D., Cao, Q., Zhu, M., *et al.* (2024) Highly Efficient Blue Light-Emitting Diodes Based on Mixed-Halide Perovskites with Reduced Chlorine Defects. *Science Advances*, **10**, eado5645. <https://doi.org/10.1126/sciadv.ado5645>
- [22] Gong, B., Lei, J., Wang, Y., Chao, L., Song, Q., Li, D., *et al.* (2025) Synergistic Control of Organic Lead Chloride Perovskite Crystallization through the Precursor and Growth Substrate for High-Performance and Stable Transparent Optoelectronics. *ACS Applied Materials & Interfaces*, **17**, 26045-26054. <https://doi.org/10.1021/acsaami.5c03992>
- [23] Lee, J., Jang, G., Lee, C.U., Son, J., Jeong, W., Yang, S., *et al.* (2024) Retarded Crystallization Kinetics of One-Step Deposited MAPbCl₃ Perovskite Enabling Fully Transparent Solar Cells. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, **12**, 5272-5282. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.4c00201>
- [24] Zia, W., Malekshahi Byranvand, M., Rudolph, T., Rai, M., Kot, M., Das, C., *et al.* (2024) MAPbCl₃ Light Absorber for Highest Voltage Perovskite Solar Cells. *ACS Energy Letters*, **9**, 1017-1024. <https://doi.org/10.1021/acsenergylett.3c02777>
- [25] Do, J.J., Kim, D.H. and Jung, J.W. (2024) Simultaneous Improvement in Blue-Light Emission and Operational Stability of Nanometer-Thick Perovskite Light-Emitting Diodes by Incorporating Multiple Organic/Inorganic Chloride Salts. *ACS Applied Nano Materials*, **7**, 25729-25740. <https://doi.org/10.1021/acsaanm.4c04882>
- [26] Yu, B., Duan, X., Xing, Z., Liu, J., Pan, Y., Wang, L., *et al.* (2025) Multifunctional Biguanide Additive Stabilizes Chloride-Rich Quasi-2D Perovskites for Efficient and Stable Pure-Blue LEDs. *ACS Applied Materials & Interfaces*, **17**, 45927-45936. <https://doi.org/10.1021/acsaami.5c12585>
- [27] Brennan, M.C., Draguta, S., Kamat, P.V. and Kuno, M. (2018) Light-Induced Anion Phase Segregation in Mixed Halide Perovskites. *ACS Energy Letters*, **3**, 204-213. <https://doi.org/10.1021/acsenergylett.7b01151>
- [28] Fu, Z.W., Zhen, Y.W., Wenda, S., *et al.* (2024) High Performance Quasi-2D Perovskite Sky-Blue Light-Emitting Diodes Using a Dual-Ligand Strategy. *Advanced Optical Materials*, **12**, Article ID: 2401212.
- [29] Li, D., Cheng, Y., Hou, Y., Song, J., Sun, C., Yue, C., *et al.* (2022) Modulating Photoelectron Localization Degree to

-
- Achieve Controllable Photoluminescence Quenching and Activation of 0D Hybrid Antimony Perovskites. *Journal of Materials Chemistry C*, **10**, 3746-3755. <https://doi.org/10.1039/d1tc05807j>
- [30] Ding, W., Liu, H., Zhang, S., Qiu, D., Li, X. and Wang, S. (2021) Transformation of Quasi-2D Perovskite into 3D Perovskite Using Formamidinium Acetate Additive for Efficient Blue Light-Emitting Diodes. *Advanced Functional Materials*, **32**, Article ID: 2105164. <https://doi.org/10.1002/adfm.202105164>
- [31] He, B., Liu, T., Wang, C., Wen, Z., Sun, B., Wen, W., *et al.* (2023) Improving Crystallinity and Out-of-Plane Orientation in Quasi-2D Ruddlesden-Popper Perovskite by Fluorinated Organic Salt for Light-Emitting Diodes. *Small*, **19**, Article ID: 2303255. <https://doi.org/10.1002/sml.202303255>
- [32] Jiang, Y., Cui, M., Li, S., Sun, C., Huang, Y., Wei, J., *et al.* (2021) Reducing the Impact of Auger Recombination in Quasi-2D Perovskite Light-Emitting Diodes. *Nature Communications*, **12**, Article No. 336. <https://doi.org/10.1038/s41467-020-20555-9>
- [33] Wang, H., Liu, Y., Liu, K., Zhang, S., Liu, H., Kong, M., *et al.* (2026) Synergistic Strategy of Phase Management and Defect Passivation toward Efficient and Bright Quasi-2D Perovskite Light-Emitting Diodes. *Chemical Engineering Journal*, **529**, Article ID: 173166. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2026.173166>
- [34] Jang, C.H., Kim, Y.I., Harit, A.K., Ha, J.M., Park, S., Noh, Y.W., *et al.* (2023) Multifunctional Conjugated Molecular Additives for Highly Efficient Perovskite Light-Emitting Diodes. *Advanced Materials*, **35**, Article ID: 2210511. <https://doi.org/10.1002/adma.202210511>

附录

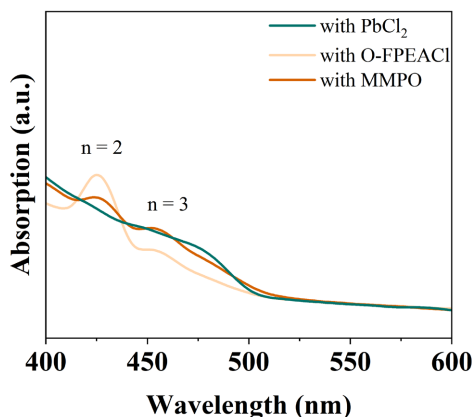


Figure A1. UV-vis absorption spectra of quasi-2D perovskites with under different target treatments (PbCl_2 , o-F-PEACl, MMPO). The absorption peaks corresponding to $n = 2$ and $n = 3$ phases are labeled

图 A1. 不同处理策略(PbCl_2 , o-F-PEACl, MMPO)下准二维钙钛矿的紫外 - 可见吸收光谱。图中标出了 $n = 2$ 和 $n = 3$ 相所对应的吸收峰

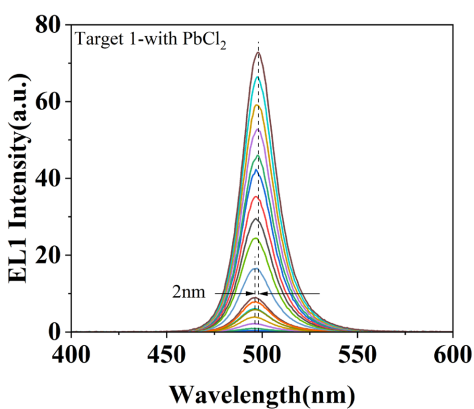


Figure A2. Electroluminescence (EL) spectra of quasi-2D perovskite light-emitting diodes (PeLEDs) under different voltage treatments: EL spectrum based on inorganic chlorine source

图 A2. 准二维 PeLED 在不同电压下的 EL 图：基于无机氯源

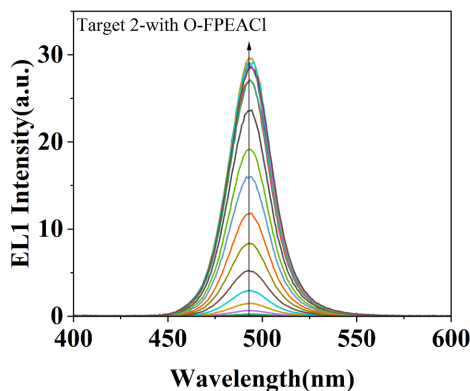


Figure A3. Electroluminescence (EL) spectra of quasi-2D perovskite light-emitting diodes (PeLEDs) under different voltage treatments: EL spectrum based on o-F-PEACl chlorine source

图 A3. 准二维 PeLED 在不同电压下的 EL 图：基于 o-F-PEACl 氯源

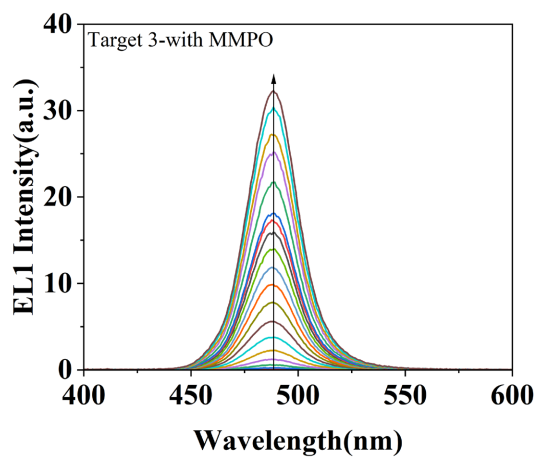


Figure A4. Electroluminescence (EL) spectra of quasi-2D perovskite light-emitting diodes (PeLEDs) under different voltage treatments: EL spectrum based on MMPO additive

图 A4. 准二维 PeLED 在不同电压下的 EL 图：基于 MMPO 添加剂