



异质形核构筑的高效钙钛矿发光二极管

车思远, 徐凌波, 崔 灿

(浙江理工大学理学院, 杭州 310018)

摘 要: 钙钛矿薄膜的制备方法对发光层的性质及发光二极管(LED)的性能有较大影响。将无机钙钛矿 CsPbBr_3 量子点引入到反溶剂中作为形核位点诱导 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 薄膜异质形核, 然后将该薄膜应用于制备发光二极管。结果表明: 应用这种异质形核方法不仅能有效降低 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 薄膜中晶粒尺寸, 提高薄膜质量, 限制载流子扩散, 且量子点表面多余的配体基团可以对 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 薄膜中表面及晶界的缺陷产生钝化作用, 减小非辐射复合, 从而增强载流子寿命和提高辐射复合效率; 应用该 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 薄膜作为发光层制备的 LED 器件, 在低电压下具有较低漏电流, 最大外量子效率达到 0.17%, 相比于基础器件提高了 3 倍。研究结果将为高质量钙钛矿薄膜及发光器件的制备提供有效途径。

关键词: 钙钛矿; 发光二极管; CsPbBr_3 量子点; 反溶剂; 异质形核

中图分类号: TM914.4

文献标志码: A

文章编号: 1673-3851(2019)11-0740-06

Efficient perovskite light-emitting diodes based on heterogeneous nucleation

CHE Siyuan, XU Lingbo, CUI Can

(School of Sciences, Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou 310018, China)

Abstract: The preparation methods of perovskite films have a great influence on properties of emissive layers and the performance of light-emitting diodes. Inorganic perovskite CsPbBr_3 quantum dots were introduced into the antisolvent as nucleation sites to induce heterogeneous nucleation of $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ film. Then, the $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ films were used to prepare light-emitting diodes. The result indicates that such heterogeneous nucleation method can effectively lower grain size in $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ films, improve film quality and restrict carrier diffusion. In addition to these, the excess ligand groups on the surface of quantum dots can passivate defects located on surfaces and grain boundaries in $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ films and decrease non-radiation recombination, thus enhancing carrier lifetime and radiative recombination efficiency. The light-emitting diodes fabricated by using the above-mentioned $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ films as the luminescent layer showed low leakage current at a low voltage, and the maximum external quantum efficiency reached 0.17%, 3 times higher than that of basic components. The result provides an effective strategy to fabricate high-quality perovskite films and high-performance light-emitting devices.

Key words: perovskite; light-emitting diodes; CsPbBr_3 quantum dots; antisolvent; heterogeneous nucleation

收稿日期: 2019-03-03 网络出版日期: 2019-05-05

基金项目: 浙江省自然科学基金项目(LY17F040005)

作者简介: 车思远(1994-), 女, 黑龙江哈尔滨人, 硕士研究生, 主要从事钙钛矿发光二极管方面的研究。

通信作者: 崔 灿, E-mail: cuican@zstu.edu.cn

0 引言

近年来,有机-无机杂化钙钛矿材料因具有直接带隙、吸收系数高、载流子迁移率大以及载流子扩散长度长等优异光电特性^[1-3],在光伏领域异军突起。应用有机-无机杂化钙钛矿材料可使太阳能电池的能量转换效率从3.5%快速增长至23.7%^[4]。同时,钙钛矿材料还具有连续可调节光谱范围、高颜色纯度和高发光效率等优点,引起了学者的密切关注,有望成为下一代发光二极管(LED)制造材料的有力竞争者^[5-7]。此外,由于 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ (MAPbI₃)钙钛矿材料能够发出760~800 nm光谱范围内近红外光,其成为近红外发光二极管重要应用材料^[8]。

由于 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 的激子结合能较低(16 meV),器件工作时结合激子会发生热电离,从而会导致 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 钙钛矿发光二极管发光效率大幅度降低^[9-11]。因此,减少 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 薄膜中激子的扩散与分离对于提升器件效率至关重要。研究表明:将 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 钙钛矿材料制备成准二维结构、纳米晶结构或小晶粒尺寸的薄膜均可抑制 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 薄膜中激子扩散及分离^[12-16]。Hu等^[12]报道了在 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 中加入有机铵离子形成多量子阱结构,从而增大了 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 结合能,进一步提升了发光效率。Xiao等^[13]同样在 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 前驱体溶液中加入不同量的有机铵离子,结果显示生成了纳米级尺寸晶体薄膜,能够极大程度避免激子分离现象的产生,从而提高器件效率。Lin等^[15]在甲基溴化碘前驱体溶液中添加不同量的聚(2-乙基-2-唑啉)(PEtOz)减小晶粒,形成致密、平滑的钙钛矿-PEtOz纳米复合物薄膜,并同时提高了载流子复合速率,增加了有效辐射复合。但是,晶粒的减小会使薄膜表面与晶界处引入更多缺陷,这往往又限制了器件发光效率的提高^[17]。因此要找到一种材料,既可以减小薄膜晶粒,又可以钝化因晶粒减小而产生的缺陷。除了添加有机物制备低维结构和阻碍钙钛矿薄膜晶粒长大以外,根据晶体学原理可知,增加结晶时的形核位点亦可以降低晶粒尺寸^[18]。无机钙钛矿量子点 CsPbBr_3 与 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 晶体结构相似,有较低的自由形核能势垒。当籽晶在低饱和度下 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 就能生长,由此得到的薄膜质量较高,并且该量子点性能稳定^[19-21]。

本文将 CsPbBr_3 量子点引入到反溶剂中作为形核位点诱导钙钛矿薄膜异质形核,通过调节晶粒尺寸及薄膜质量,从而增强载流子辐射复合;此外,

量子点表面多余的丁胺配体可以钝化由晶粒减小带来的缺陷^[22],可进一步降低非辐射复合,从而显著提升近红外LED的性能。

1 实验部分

1.1 实验材料

FTO玻璃(8~10 Ω/square ,日本NSG);乙酰丙酮镍(95.00%,Sigma-Aldrich贸易有限公司);碘化铅(PbI_2 ,99.99%,西安宝莱特科技有限公司);甲基碘化胺($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$, $\geq 99.50\%$,西安宝莱特科技有限公司);溴化铅(PbBr_2 ,99.99%,西安宝莱特科技有限公司);溴化铯(CsBr , $\geq 99.50\%$,西安宝莱特科技有限公司);[6,6]-苯基-C61-丁酸异甲酯(PCBM,99.50%,台湾Luminescence Technology公司);银(Ag ,99.99%,北京有色金属股份有限公司);N,N-二甲基甲酰胺(DMF,99.80%,Sigma-Aldrich贸易有限公司);二甲基亚砜(DMSO,99.90%,Sigma-Aldrich贸易有限公司);正丁胺(BA,99.00%,日本TCI公司);乙腈(ACN,99.80%,Sigma-Aldrich贸易有限公司);氯苯(CB,99.80%,Sigma-Aldrich贸易有限公司);乙醇(EA,99.50%,Sigma-Aldrich贸易有限公司);丙酮(CP,AR,国药集团化学试剂股份有限公司);无水乙醇(AR,国药集团化学试剂股份有限公司);无水乙醚(AR,国药集团化学试剂股份有限公司)。

1.2 无机钙钛矿 CsPbBr_3 量子点的制备

首先将0.1 mol 溴化铯、0.1 mol 溴化铅和0.1 mol 二甲基亚砜混合,再溶于3 mL N,N-二甲基甲酰胺中,室温下搅拌0.5 h后,取50 μL 丁胺注入搅拌的溶液中,继续搅拌24 h,得到前驱体溶液。随后把50 μL 前驱体溶液滴加到持续搅拌的20 mL乙醚中获得浑浊黄绿色量子点分散液。最后对量子点分散液进行离心提纯,先在1500 r/min低速离心5 min,取上清液后继续在10000 r/min高速离心10 min,除去上清液,将离心管中底部沉淀分散到乙醚溶剂中,得到的淡绿色 CsPbBr_3 量子点溶液。

1.3 器件的制备

FTO玻璃刻蚀和清洗:首先利用锌粉和稀盐酸对FTO玻璃进行刻蚀处理,然后将刻蚀好的玻璃切割成1.55 cm \times 1.55 cm大小并分别用洗洁精、丙酮、无水乙醇、去离子水超声清洗5 min,随后用氮气枪吹干。最后放在紫外-臭氧机中处理20 min,增加其表面浸润性。

热喷法制备NiO致密层:在30 mL乙腈/乙醇

的混合溶剂中加入 92.5 mg 乙酰丙酮镍,超声处理得到蓝色溶液,随后用热喷瓶将蓝色溶液均匀喷射到 500 °C 的热 FTO 玻璃上,喷射过程持续 8~10 min。喷射结束后,FTO 玻璃继续在 500 °C 的加热台上处理 30 min,随后自然冷却至室温。

钙钛矿 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 层的制备:取 461 mg 碘化铅、159 mg 甲基碘化胺和 71 μL 的二甲基亚砜,溶于 625 μL 的 N,N-二甲基甲酰胺,配制成浓度为 1.6 mol/L 钙钛矿前驱体溶液。取 40 μL 前驱体溶液旋涂于衬底上,先以 1000 r/min 的转速旋涂 15 s,再以 5000 r/min 的转速旋涂 20 s,在旋涂过程中滴加 1 mL 乙醚反溶剂。旋涂完成后,在 100 °C 下加热 10 min。

PCBM 电子传输层的制备:配制 20 mg/mL 的 PCBM 溶液,溶剂为氯苯。将 PCBM 溶液以 1000 r/min 的转速旋涂 30 s,得到 PCBM 薄膜。

制备 Ag 电极:采用电子束热蒸发法利用掩模板制备 Ag 电极,Ag 电极厚度为 150 nm。

1.4 测试与表征

使用日立 S4800 型扫描电子显微镜表征薄膜表面形貌,工作电压为 5 kV。使用 JEOL JEM-2100 型透射电镜测试量子点的形貌,工作电压为 40 kV。使用 Edinburgh 的 FLS920 测试钙钛矿薄膜的光致发光谱和时间分辨光致发光衰减谱。使用 Bruker D8 AdvanceX 射线衍射仪器测试薄膜的晶体结构。LED 测试设备为光纤-光谱仪(Ocean Optics QE pro)-积分球(FOIS-1)-数字源表(Keithley 2635B)。通过光谱仪和积分球得到亮度及电致发光谱图,通过 Keithley 2635B 读出电流-电压数值。

2 结果与讨论

2.1 CsPbBr_3 量子点的形貌表征

图 1 显示了无机钙钛矿 CsPbBr_3 量子点的透射电镜图片。从图 1 中可以看出, CsPbBr_3 量子点分散均匀,结晶良好。对量子点尺寸进行测量,其平均尺寸为 4.85 nm。通过软件测算得到量子点的晶面间距为 0.34 nm,对应于钙钛矿 CsPbBr_3 的(111)晶面^[23]。

2.2 CsPbBr_3 量子点对 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 薄膜形貌及晶体结构的影响

将制备的 CsPbBr_3 量子点分散液分别稀释成不同浓度(0.025、0.050 wt% 和 0.100 wt%),然后在钙钛矿前驱体溶液旋涂时滴加进去,获得了不同形貌的钙钛矿 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 薄膜,如图 2 所示。从图

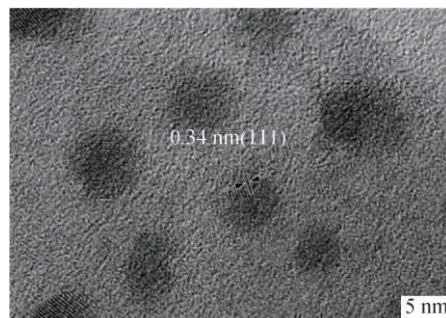


图 1 CsPbBr_3 量子点的高分辨率透射电镜图

2 中可以看出,基础样品(0 wt%)的薄膜晶粒尺寸大,形貌致密。加入少量的量子点(0.025 wt%)之后,薄膜致密程度并无太大差异,但晶粒尺寸已经开始减小。当 CsPbBr_3 量子点浓度为 0.050 wt% 时,晶粒尺寸显著地减小,且薄膜质量没有改变。当浓度达到 0.100 wt% 时,薄膜表面出现了大量孔洞,并且已无清晰的晶粒形状。这是由于引入了大量的量子点导致 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 钙钛矿前驱体溶液形核位点过多,薄膜结晶不致密,内部被架空,从而形成了多孔的结构。因此,量子点浓度从 0 wt% 至 0.050 wt%,形成的 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 薄膜晶粒尺寸逐渐减小,形成纳米晶;而量子点浓度为 0.100 wt%,钙钛矿薄膜形貌被破坏。

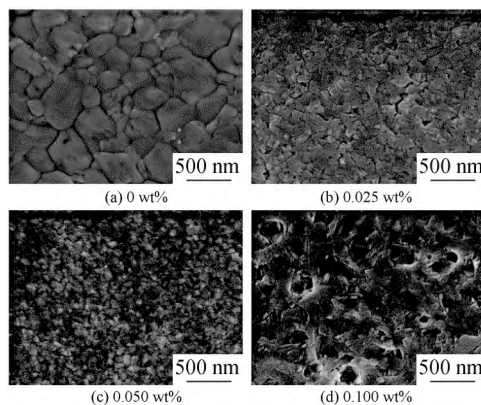


图 2 加入不同浓度 CsPbBr_3 量子点制备的钙钛矿 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 薄膜的扫描电镜图

为进一步证明引入 CsPbBr_3 量子点减小 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 薄膜晶粒尺寸,对不同薄膜进行了 XRD 测试,测试结果如图 3 所示。从图 3 中看出,衍射峰尖锐说明 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 薄膜结晶性良好。基础样和用量子点反溶剂法得到的 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 薄膜 XRD 在 14.54°、28.85° 和 32.30° 均有较强衍射峰,分别对应于钙钛矿的(110)、(220)和(310)晶面,说明制备的 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 薄膜为四方晶体^[15]。并且随着量子点浓度增加,XRD 衍射峰位置没有发生改变,但半峰宽逐渐变宽,分别为 0.24°、0.28°、

0.30°和0.31°,说明晶粒尺寸呈现逐渐减小的趋势,与图2的薄膜形貌图相对应。

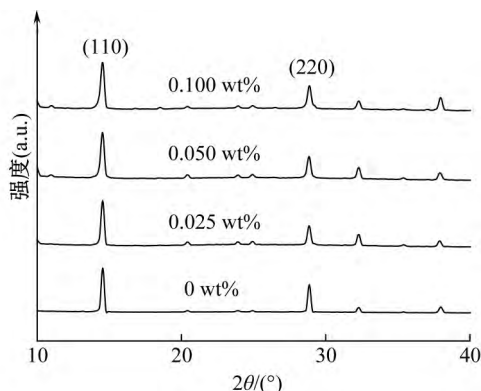
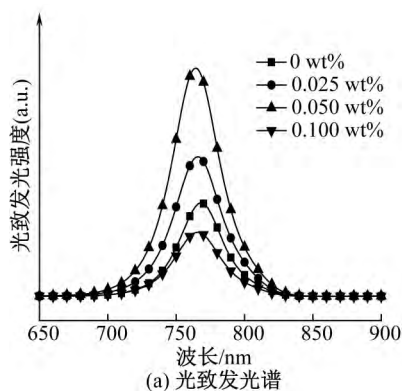


图3 加入不同浓度CsPbBr₃量子点制备的钙钛矿CH₃NH₃PbI₃薄膜的X射线衍射图



2.3 CsPbBr₃量子点对钙钛矿CH₃NH₃PbI₃薄膜光学性能的影响

为探究钙钛矿CH₃NH₃PbI₃薄膜的光学性能,分别对薄膜进行了光致发光谱和时间分辨光致发光衰减谱测试,测试结果如图4所示。从图4(a)光致发光谱图可以看出,随着CsPbBr₃量子点浓度的增加,光致发光强度呈现先增强后减弱的趋势,当量子点浓度在0.050 wt%时,CH₃NH₃PbI₃薄膜的光致发光强度达到最大,约为基础样的2.5倍。以上表明加入一定浓度的量子点分散液有助于提升CH₃NH₃PbI₃薄膜的光学性质。而当量子点浓度过大时,发光强度明显减弱,这与较差的CH₃NH₃PbI₃薄膜形貌有关。此外,从图4(a)中还可以看出,发光峰位随着量子点浓度增加而发生蓝移,这是由于薄膜中晶粒尺寸减小,破坏晶格周期性,从而引起的无序效应^[13, 24]。

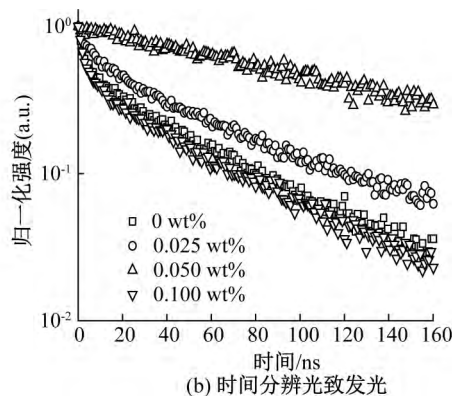


图4 加入不同浓度CsPbBr₃量子点制备的钙钛矿CH₃NH₃PbI₃薄膜的光致发光谱和时间分辨光致发光衰减谱图

通过图4(b)的光致发光衰减谱分析薄膜缺陷态。根据指数衰减拟合公式对加入不同浓度量子点的CH₃NH₃PbI₃薄膜的光致发光衰减谱进行拟合,指数衰减拟合公式可以表示为:

$$I(t) = A_1 \exp(-t/\tau_1) + A_2 \exp(-t/\tau_2) + y_0 \quad (1)$$

其中: A_1 和 A_2 为衰变振幅; τ_1 和 τ_2 分别为表面与晶界处的缺陷引起的快速复合寿命和CH₃NH₃PbI₃钙钛矿本体的寿命; y_0 为常数。

加入不同浓度量子点的CH₃NH₃PbI₃薄膜的光致发光寿命拟合数值见表1。载流子寿命随着量子点浓度增加而逐渐增长,在浓度为0.050 wt%时的CH₃NH₃PbI₃薄膜载流子寿命达到最长($\tau_1=87.4$ ns和 $\tau_2=128.6$ ns),这是因为量子点表面多余的丁胺配体对钙钛矿薄膜中晶界处缺陷产生钝化作用。但是当进一步增大量子点浓度到0.100 wt%时,薄膜的载流子寿命降低,是因为CH₃NH₃PbI₃薄膜中出现的孔洞作为了非辐射复合中心促进了载流子复合。

因此,光致发光强度的增强和载流子寿命的增长,归因于晶粒减小与缺陷态减少共同作用的结果。

表1 CH₃NH₃PbI₃薄膜的光致发光衰减谱拟合的数值

样品	A_1	τ_1 /ns	A_2	τ_2 /ns
0 wt%	0.46	2.5	0.49	44.2
0.025 wt%	0.34	6.1	0.57	53.4
0.050 wt%	0.03	87.4	0.96	128.6
0.100 wt%	0.56	2.4	0.49	44.2

2.4 CsPbBr₃量子点对LED性能的影响

将制备的钙钛矿CH₃NH₃PbI₃薄膜作为光发射层应用到LED器件中,器件结构为FTO/NiO/Perovskite/PCBM/Ag。其中NiO作为空穴传输层,PCBM作为电子传输层,Ag作为电极,器件结构示意图如图5所示。

LED器件的电流密度-电压特性及性能测试结果如图6所示。图6(a)显示,与基础器件相比,当加入CsPbBr₃量子点浓度为0.025 wt%和0.050 wt%时,

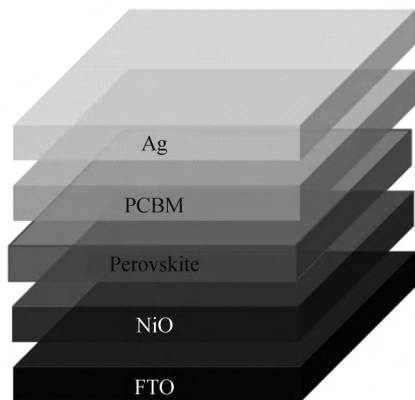


图5 LED器件结构示意图

器件漏电流降低,说明引入适量的量子点有利于提高 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 薄膜质量。而当浓度为0.100 wt%时,由于 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 薄膜出现了大量孔洞,疏松多孔的形貌导致漏电流的增加。从图6(a)—(c)中可以看出,随着量子点浓度从0 wt%增加到0.100 wt%,器件性能均处于先增长后衰减的状态。加入 CsPbBr_3 量子点浓度0.050 wt%时,器件拥有较低的开启电压(1.0 V)、最大的亮度(1.14 cd/m^2),以及最高的

外量子效率(0.17%)。结合之前光学性质的测试,分析其原因主要是两方面。一是因为钙钛矿晶粒尺寸的减小,注入的电子空穴被限制在晶粒当中,更加有利于发生有效的辐射复合;二是因为量子点表面多余的丁胺配体有效钝化界面处缺陷,减少了缺陷捕获电子空穴的几率,更多的电子空穴发生辐射复合。而浓度为0.100 wt%时,器件亮度与外量子效率最低(见表2),这主要是因为 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 薄膜形貌结构疏松,孔洞大,缺陷多导致电学性能差。图6(d)为器件在4 V电压下的电致发光谱图,从图中可以看出,与光致发光谱图一致,随着量子点浓度增加,这四种器件的电致发光强度也呈现先增加后减小的趋势。当量子点浓度为0.050 wt%,器件电致发光强度最强,发射峰位于772 nm左右,处于近红外位置,并且半峰宽约为43 nm,说明 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 薄膜的辐射复合效率高并且发出的颜色较纯。而浓度增加到0.100 wt%时, $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 薄膜结构疏松,产生大量孔洞,导致器件电致发光强度大大地衰减。除此之外,由于 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 薄膜中缺陷态的减少,电致发光峰位也出现轻微的蓝移现象。

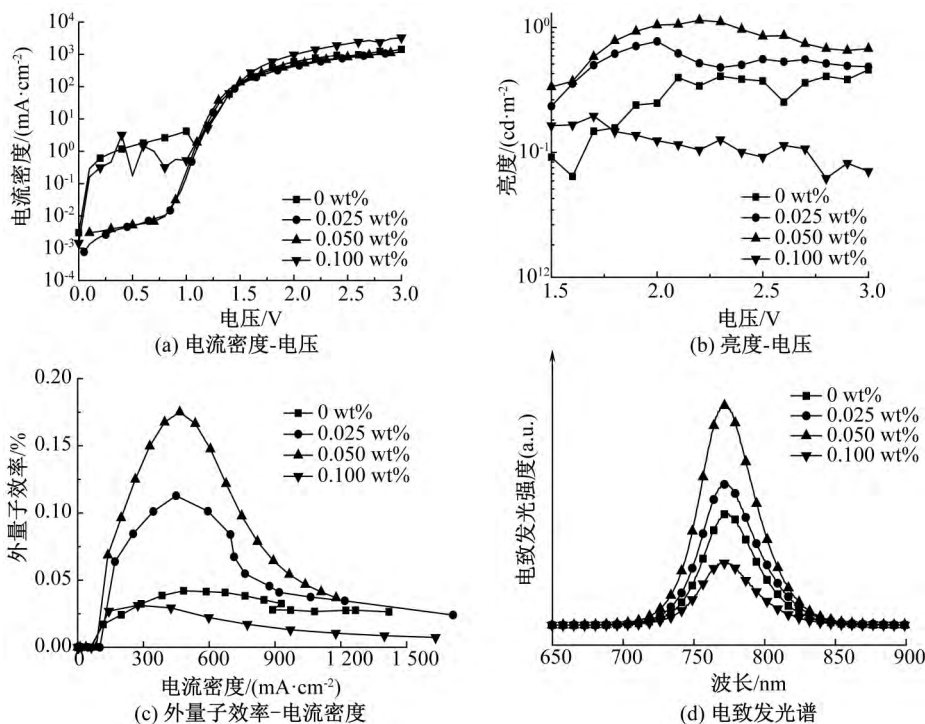


图6 钙钛矿LED的器件性能曲线

表2 加入不同浓度 CsPbBr_3 量子点的器件性能数值

样品浓度/wt%	亮度/($\text{cd}\cdot\text{m}^{-2}$)	外量子效率/%
0	0.40	0.04
0.025	0.77	0.11
0.050	1.14	0.17
0.100	0.19	0.03

3 结论

采用常温下制备的短碳链丁胺包覆的 CsPbBr_3 量子点作为形核位点,通过异质形核法将其应用于多晶钙钛矿 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 薄膜的制备。这种方法

可以显著减小 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 薄膜的晶粒尺寸, 提升薄膜质量, 与此同时, 量子点表面的丁胺配体还可以对 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 薄膜中表面与晶界的缺陷起到钝化作用, 减小非辐射复合, 提高辐射复合效率; 在 LED 器件中, 小尺寸的晶粒和较少的缺陷有助于提升电致发光和外量子效率, 高质量薄膜有利于减小器件的漏电流, 降低其开启电压; 优化后的 LED 器件外量子效率比基础器件提高了 3 倍。

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] 陆新荣, 赵颖, 刘建, 等. ABX_3 型钙钛矿光伏材料的结构与性质调控[J]. *无机化学学报*, 2015, 31(9): 1678-1686.
- [3] Li W, Wang Z M, Deschler F, et al. Chemically diverse and multifunctional hybrid organic-inorganic perovskites[J]. *Nature Reviews Materials*, 2017, 2(3): 16099.
- [4] National Renewable Energy Laboratory. Best Research-cell Efficiency Chart [EB/OL]. [2019-01-30]. <https://www.nrel.gov/pv/assets/pdfs/best-research-cell-efficiencies.pdf>.
- [5] 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.
- [6] 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.
- [7] 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.
- [8] Wang N N, Cheng L, Ge R, et al. Perovskite light-emitting diodes based on solution-processed self-organized multiple quantum wells[J]. *Nature Photonics*, 2016, 10(11): 699-704.
- [9] Johnston M B, Herz L M. Hybrid perovskites for photovoltaics; charge-carrier recombination, diffusion, and radiative efficiencies [J]. *Accounts of Chemical Research*, 2015, 49(1): 146-154.
- [10] Miyata A, Mitoglu A, Plochocka P, et al. Direct measurement of the exciton binding energy and effective masses for charge carriers in organic-inorganic tri-halide perovskites[J]. *Nature Physics*, 2015, 11(7): 582-587.
- [11] Zheng K, Zhu Q, Abdellah M, et al. Exciton binding energy and the nature of emissive states in organometal halide perovskites[J]. *Journal of Physical Chemistry Letters*, 2015, 6(15): 2969-2975.
- [12] Hu H W, Salim T, Chen B B, et al. Molecularly engineered organic-inorganic hybrid perovskite with multiple quantum well structure for multicolored light-emitting diodes[J]. *Scientific Reports*, 2016, 6: 33546.
- [13] 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.
- [14] Zhao L F, Yeh Y W, Tran N L, et al. In situ preparation of metal halide perovskite nanocrystal thin films for improved light-emitting devices[J]. *ACS Nano*, 2017, 11(4): 3957-3964.
- [15] Lin H, Zhu L, Huang H, et al. Efficient near-infrared light-emitting diodes based on organometallic halide perovskite-poly(2-ethyl-2-oxazoline) nanocomposite thin films[J]. *Nanoscale*, 2016, 8(47): 19846-19852.
- [16] Xiao Z G, Kerner R A, Tran N, et al. Engineering perovskite nanocrystal surface termination for light-emitting diodes with external quantum efficiency exceeding 15% [J]. *Advanced Functional Materials*, 2019, 29(11): 1807284.
- [17] 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: 570.
- [18] Wang P, Xie J S, Xiao K, et al. $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ quantum dot-induced nucleation for high performance perovskite light-emitting solar cells [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2018, 10(26): 22320-22328.
- [19] Li X M, Cao F, Yu D J, et al. All inorganic halide perovskites nanosystem; Synthesis, structural features, optical properties and optoelectronic applications [J]. *Small*, 2017, 13(9): 1603996.
- [20] 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.
- [21] Du X F, Wu G, Cheng J, et al. High-quality CsPbBr_3 perovskite nanocrystals for quantum dot light-emitting diodes [J]. *RSC Advances*, 2017, 7(17): 10391-10396.
- [22] Xu L B, Qiang Y P, Hu H H, et al. Effects of n-butyl amine incorporation on the performance of perovskite light emitting diodes[J]. *Nanotechnology*, 2019, 30: 105703.
- [23] 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.
- [24] Scholes G D, Rumbles G. Excitons in nanoscale systems[J]. *Nature Materials*, 2006, 5: 683-696.

(责任编辑: 刘国金)