

以氟化苯乙基溴化銨修飾真空製成鈣鈦礦發光二極體

Modification of Vacuum-Processed Perovskite Light-Emitting Diodes via Fluorinated Phenethylammonium Bromide

羅璇(通訊作者)	李美惠	陳以昇	劉舜維(通訊作者)
Dian Luo	Mei-Hui Li	Yi-Sheng Chen	Shun-Wei Liu
明志科技大學電子工程 系	國立臺灣科技大學電子 工程系	明志科技大學工程學院	明志科技大學電子工 程系

摘要

金屬鹵化物鈣鈦礦發光二極體 (PeLEDs) 憑藉高色純度與連續可調帶隙，已成為下一代顯示技術的關鍵研究方向。然而，純無機三維 (3D) 鈣鈦礦 CsPbBr_3 受限於較低的激子束縛能與高密度界面缺陷，導致載流子易解離並發生非輻射複合，限制了輻射複合效率與穩定性。本研究採用全真空熱蒸鍍製程，透過對氟苯乙基溴化銨 ($p\text{-F-PEABr}$) 的共蒸鍍速率調控，系統性地探討了其對 CsPbBr_3 發光層微觀結構與光電性能的影響機制。實驗結果證實， $p\text{-F-PEABr}$ 的引入能有效誘導鈣鈦礦從三維結構轉化為準二維 (Quasi-2D) 相，顯著提升了激子束縛能並建立高效的能量漏斗效應。當 $p\text{-F-PEABr}$ 共蒸鍍速率優化至 0.5 \AA/s 時，元件展現出最佳效能，最大外部量子效率 (EQE) 由未摻雜組的 2.29% 提升至 5.23%，最大電流效率達 17.57 cd/A ，且電致發光中心峰位由 520 nm 藍移至 515 nm ，在寬電壓範圍下表現出卓越的光譜穩定性。物理結構分析顯示，氟化陽離子不僅有效鈍化了鈣鈦礦表面的不飽和鉛缺陷，更改變了晶體成長方式，優化了電荷傳輸能力並增加發光效率。本研究為全真空製程下製備高效、穩定的全無機 PeLED 提供了重要的分子工程策略，對於推動鈣鈦礦發光技術與現有真空顯示工業產線的整合具有重要學術價值。

關鍵詞：鈣鈦礦發光二極體、真空製程、缺陷修飾

Abstract

Metal halide perovskite light-emitting diodes (PeLEDs) have emerged as a pivotal research direction for next-generation display technologies due to their exceptional color purity and continuously tunable bandgaps. However, all-inorganic three-dimensional (3D) CsPbBr_3 perovskites are often constrained by low exciton binding energies and high-density interfacial defects, which facilitate carrier dissociation and non-radiative recombination, thereby limiting both radiative efficiency and operational stability. In this work, we employ a full-vacuum thermal co-evaporation process to systematically investigate the influence of p -fluorophenethylammonium bromide ($p\text{-F-PEABr}$) co-evaporation rates on the microstructural evolution and optoelectronic performance of CsPbBr_3 emissive layers. Experimental results demonstrate that the introduction of $p\text{-F-PEABr}$ effectively induces a structural transition from a 3D framework to a quasi-two-dimensional (quasi-2D) phase, significantly enhancing exciton binding energy and establishing an efficient energy funneling mechanism. At an optimized $p\text{-F-PEABr}$ co-evaporation rate of 0.5 \AA/s , the resulting devices exhibit champion performance: the maximum external quantum efficiency (EQE) increases from 2.29 % to 5.23%, with a maximum current efficiency of 17.57 cd/A . Additionally,

the electroluminescence center peak blue-shifts from 520 nm to 515 nm and remains remarkably stable across a wide range of driving voltages. Microstructural analysis reveals that the fluorinated cations not only effectively passivate undercoordinated surface lead defects but also modulate the crystal growth mode, thereby optimizing charge transport dynamics and boosting overall luminous efficiency. This study provides a critical molecular engineering strategy for fabricating high-performance and stable all-inorganic PeLEDs via vacuum-based processes, offering significant academic and practical value for integrating perovskite technology with existing industrial vacuum display applications.

Keyword: Perovskite light-emitting diodes, vacuum process, defect modification

1. 緒論

金屬鹵化物鈣鈦礦發光二極體 (PeLEDs) 自2014年由 Tan 及其研究團隊首次在室溫下成功展示綠光與近紅外發光以來[1-5]，已在短短十餘年間成為光電研究領域中發展最為迅速的技術之一，展現出與有機發光二極體 (OLEDs) 及量子點發光二極體 (QLEDs) 並駕齊驅的潛力。PeLEDs 之所以受到學術界與工業界的廣泛關注，主要歸功於鈣鈦礦材料具備優異的光學與電學特性，包括極高的色純度 (窄發射半高寬)、連續可調的帶隙能量 (涵蓋紫外到近紅外光譜)、材料成本低廉以及多樣化的加工製程，使其成為下一代高畫質顯示器與固態照明的理想候選材料。在發展初期，研究主要集中於三維 (3D) 或是尺寸較大的塊材 (Bulk) 鈣鈦礦 (如 FAPbX_3 、 MAPbX_3 或 CsPbX_3)，但這類材料在室溫下的激子束縛能較低 (約 10-40 meV) [6]，激子極易解離成自由載流子，導致非輻射複合在低載流子注入的情況下，限制了輻射發光效率。

為了克服此一物理瓶頸，研究方向隨即朝向精確控制鈣鈦礦晶體生長行為的技術發展，特別是準二維 (Quasi-2D) 結構與奈米晶體 (Nanocrystals) 的開發。準二維鈣鈦礦透過引入大尺寸有機間隔陽離子 (如 Phenethylammonium, PEA^+ 或 Fluorinated Phenethylammonium, F-PEA^+) [7,8]，形成了由無機鉛鹵八面體層與有機層交替組成的層狀結構。這種結構利用量子侷限效應顯著提升了激子束縛能 (可提升至 100 meV 以上)，此結構建立了一種獨特的「能量漏斗」(Energy Funneling) [9-11]或能量階梯機制，使激子能從寬能隙的低維度相 (低 n 相) 迅速且高效地轉移至

低能隙的奈米晶體進行輻射複合。在此技術推動下，綠光、紅光與近紅外 PeLEDs 的外部量子效率 (EQE) 已穩定突破 20%[12-14]，近年來更有研究透過精確的相分佈控制、缺陷鈍化以及 3D/0D 奈米晶體複合工程，將綠光 EQE 提升至 31% 的歷史新高[15]。相較之下，短波長 PeLEDs 由於能隙較寬，面臨著鹵素相分離導致的光譜漂移、載流子注入障礙以及更嚴重的非輻射損失。在追求效率巔峰的過程中，穩定性問題—包括鈣鈦礦本質的熱穩定性、離子遷移 (Ion Migration) 以及在高電流密度下的歐傑複合 (Auger Recombination) 成為了鈣鈦礦商業發展與應用的關鍵難題。

為解決上述問題以及提升 PeLED 的性能，目前最主要的研究方向就是透過介面工程 (鈣鈦礦與其下方傳輸層間的介面) 與加入特殊設計的功能性分子來改善缺陷。例如引入具備強偶極矩或疏水性的氟化分子來鎖定離子位置並減少水氧侵蝕，將元件的工作壽命 (T_{50}) 從數分鐘延長至數百小時。同時，製程研究也正從實驗室的小面積旋塗技術，向可擴展的大面積製造技術 (如刮刀塗佈、噴墨列印及真空蒸鍍) 跨越，旨在實現 PeLEDs 在大面積顯示面板與柔性電子產品中的實際應用。

2. 文獻回顧

近年，以有機鹵化銨鹽修飾無機鈣鈦礦 CsPbBr_3 的研究進程中，分子工程與界面性質的協同調控展現出顯著的性能優化潛力。氟化苯乙基溴化銨 (Fluorinated Phenethylammonium Bromide, F-PEABr) 作為傳統苯乙基溴化銨

(Phenethylammonium Bromide, PEABr) 的氟化衍生物, F-PEABr 是在傳統 PEABr 的苯環上引入氟原子而形成的衍生物[16]。氟原子的引入並非簡單的元素替代, 而是基於氟元素極高的電負性 (Electronegativity) 以及較小的原子半徑, 對有機陽離子的偶極矩 (Dipole moment)、疏水性以及與無機鈣鈦礦前驅物的相互作用進行深度修飾。這種分子層級的工程設計, 旨在解決傳統 PEA^+ 陽離子在相分佈控制不均、電荷注入障礙以及環境穩定性不足等方面的局限性。F-PEABr 顯著改變了有機間隔陽離子的電子分佈與偶極矩, 進而深度影響了準二維鈣鈦礦的晶體成長方式與激子動力學[17]。

相關研究表明, 氟原子的引入增強了有機陽離子與無機八面體框架之間的相互作用力, 並提升了材料的疏水性, 有效緩解了無機鈣鈦礦易受水氧侵蝕以及晶體轉相的缺陷。在結晶控制方面, 不同取代位置的同分異構體 (鄰位、間位與對位) 展現出截然不同的誘導效應。例如間位取代的 *m*-F-PEABr 被證實在調節相分佈方面具有獨特優勢, 它能有效抑制非輻射複合嚴重的 $n=1$ 相形成, 並在退火過程中促進低 n 相向發光效率更高的高 n 相轉化, 使激子能超快地轉移至窄帶隙發光中心。基於 *m*-F-PEABr 修飾的 $CsPbBr_3$ 綠光 PeLED 元件在不使用額外添加劑的情況下, 外部量子效率 (EQE) 可達 16.66%, 亮度超過 10,000 cd/m^2 , 展現出明顯高於摻雜未氟化銨鹽元件的輻射複合效率[7]。特別是對位取代的 *p*-F-PEABr, 因其分子偶極矩特徵能誘導鈣鈦礦晶體產生強烈的垂直基板取向 (Out-of-plane orientation) [18], 其前驅體溶液中的膠體粒子尺寸可由傳統 PEABr 的 350 nm 提升至 630 nm, 這種較大的膠體模板有助於加速垂直向結晶過程, 優化了電荷在發光層內的傳輸效率在光學工程層面, F-PEABr 的引入還能調控發光層的折射率與分子偶極取向。以 *m*-F-PEABr 為例, 其較低的電子極化率可使發光層折射率降低約 0.4, 並將水平偶極矩 (Horizontal dipole moment) 比例提升至 77%, 大幅增強了元件的出光效率 (Outcoupling efficiency), 使其 EQE 接近理論上限。此外, F-PEABr 作為界面鈍化劑時, 能與 $CsPbBr_3$ 晶體表面的不飽和鉛缺陷

形成穩定的化學鍵, 有效鎖定鹵素離子遷移路徑, 減少了在高電流密度下的非輻射複合損失與色坐標漂移。

為了驗證大尺寸有機銨鹽應用於優化真空製程 PeLED 的能力, 在本研究中我們以真空熱蒸鍍技術製作以 $CsPbBr_3$ 為主要組成的 PeLEDs, 引入對位修飾氟基的苯乙基溴化銨衍生物 (4-Fluoro-Phenethylammonium Bromide, *p*-F-PEABr) 對 $CsPbBr_3$ 進行缺陷修飾與改質, 透過調變不同的 *p*-F-PEABr 共蒸鍍速率之下我們觀察到元件的效率由 2% 至 5.27% 的明顯提升, 並且有發光光譜藍移的趨勢。

3. 實驗方法

本實驗所使用的有機材料、金屬氧化物與金屬電極材料均購自萬翔材料科技 (Shine Materials Technology)。銻錫氧化物導電基板與鈣鈦礦前驅物均採購自勢得科研股份有限公司 (STAREK Scientific)。PeLED 元件與其薄膜製程係於壓力維持在 10^{-6} Torr 的真空腔體中進行, 分別以 1 Å/s 與 5 Å/s 的蒸鍍速率進行有機層與金屬層的熱蒸鍍沉積, 鈣鈦礦發光層為溴化銻 (CsBr)、溴化鉛 ($PbBr_2$) 以 3 Å/s : 2 Å/s 與不同速率之 *p*-F-PEABr 進行共蒸鍍, 在完成共蒸鍍鈣鈦礦層之後, 元件將在氮氣循環手套箱中進行 80°C 10 分鐘的熱退火處理, 隨後在轉移回到真空腔體中完成剩餘薄膜的蒸鍍。PeLED 元件的發光有效面積 (Active area) 為 6 mm^2 。為確保元件穩定性, 所有製備完成的 PeLED 元件均隨即移入氮氣循環手套箱內進行封裝, 利用蓋玻片與紫外線固化膠完成封裝。PeLED 元件的電致發光 (EL) 特性採用 Keithley 2400 數位電表, 並結合光焱科技 (Enlitech) LQ-100R 積分球光譜儀系統進行光電數據量測。薄膜樣品的吸收光譜以及 X-ray 繞射特性分別透過 JASCO V-770 以及 Bruker D2 Phaser 完成。

4. 結果與討論

為了驗證根據圖一的元件特性數據, 本研究所使用的元件結構如下: ITO 150 nm / 三氧化鉬 (MoO_3) 15 nm / 9,9'-Diphenyl-9H,9'H-3,3'-bicarbazole (BCzPh) 35 nm / $CsBr:PbBr_2$: *p*-F-PEABr 30 nm / 3',3''',3''''-(1,3,5-triazine-2,4,6-triyl)

tris([1,1'-biphenyl]-3-carbonitrile) (CN-T2T) 35 nm / 8-Quinolinolato lithium (LiQ) 1 nm / Al 150 nm。其中 MoO₃、BCzPh、CN-T2T、LiQ 與 Al 分別扮演電洞注入層 (Hole injection layer, HIL)、電洞傳輸層 (Hole transfer layer, HTL)、電子傳輸層 (Electron transfer layer, ETL)、電子注入層 (Electron injection layer, EIL) 以及陰極 (Cathode) [19]。相關有機分子結構如圖一所示。

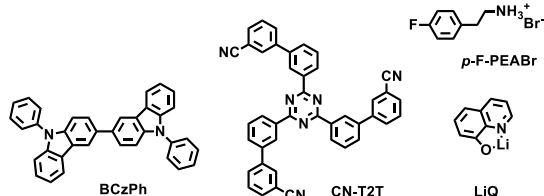


圖1. PeLED 元件中使用的有機分子結構圖。

在發光層參數設計上我們系統性地探討了不同 *p*-F-PEABr 摻雜時的共蒸鍍速率 (0、0.1、0.3、0.5、1.0 Å/s) 分析 *p*-F-PEABr 濃度對無機 CsPbBr₃ PeLED EL 性能的影響。從圖2.(a) 的歸一化電致發光 (EL) 光譜觀察到，隨著 *p*-F-PEABr 速率的增加，發射峰呈現微小的藍移現象，主發射峰展現出從約 520 nm 逐漸藍移至 513 nm 的趨勢。這歸因於 *p*-F-PEABr 作為大尺寸有機陽離子，成功誘導了準二維結構的形成典型特徵，說明大尺寸的 *p*-F-PEA⁺ 陽離子成功嵌入了三維 CsPbBr₃ 晶格，進而產生量子侷限效應導致。圖2. (b) 為 PeLED 在 4V 操作下的 CIE 1931 色座標圖，未摻雜的元件之色座標為 (0.106, 0.786)，再逐步提高摻雜速率後的元件座標由原始的綠光區域向藍綠色區域移動，最終在摻雜速率 1.0 Å/s 時達到 (0.075, 0.743)，與光譜藍移趨勢一致。在關鍵的電學與亮度性能方面，由圖2. (c) 的電流密度-電壓-亮度 (J-V-L) 曲線可見，發現導電性與發光性能之間存在互補且競爭的關係。首先，在導電趨勢方面，於 2V 之前，未摻雜 (0 Å/s) 的元件表現出最高的電流密度，在高 *p*-F-PEABr 摻雜濃度下元件的電流密度曲線明顯向高電壓方向偏移 (即在相同電壓下電流降低，這種導電性下降的主因在於 *p*-F-PEABr 作為一種長鏈有機間隔陽離子，其本身具有絕緣性質，當其嵌入鈣鈦礦層形成準二維結構時，會增加電荷載子在鈣鈦礦層間遷移的障礙，進而抑制了元件在低電壓下的縱向電荷傳輸效率。隨著操作電

壓提升，未進行 *p*-F-PEABr 摻雜的 PeLED 受到內部缺陷的影響展現了較差的導電特性。在適當摻雜濃度下 (0.1、0.3、0.5 Å/s) 的 PeLED 元件則呈現了較好的電性表現，這是歸因於適量的 *p*-F-PEABr 摻雜能夠降低鈣鈦礦層中的缺陷密度，使得其注入的電荷不會被缺陷誘捕，使其具有較好的載子傳輸能力。同時也能觀察到高摻雜濃度下 (1.0 Å/s) 的 PeLED 具有最差的導電能力，這說明過多 *p*-F-PEABr 因其本身的絕緣性進一步限制了 PeLED 的電學特性。

另一方面，亮度趨勢卻呈現出與電性趨勢不同的表現。其中 *p*-F-PEABr 0.5 Å/s 條件在低電壓下的導電性與未摻雜的元件差異不大，但其亮度增長斜率最為陡峭，且最大亮度遠超未摻雜的元件。未摻雜的元件展現了最差的亮度表現趨勢。這顯示了在未摻雜的元件中由於晶界處存在大量不飽和鉛離子等缺陷態，注入的電荷載流子大多消耗於非輻射複合 (如陷阱輔助複合)，這也導致其啟動電壓為本組員建中最高 (2.6 V) 最大亮度也僅達到接近 1,000 cd m⁻²。當引入適量 (0.5 Å/s) 的 *p*-F-PEABr 後，氟原子的強電負性與分子偶極矩能有效鈍化這些表面缺陷，顯著降低了陷阱密度。同時，鈣鈦礦層內的準二維結構有效的提高了激子的束縛能，大幅提升了輻射複合速率。

元件的 EL 效率顯示於圖2. (d) 與圖2. (e)。當 *p*-F-PEABr 速率為 0.5 Å/s 時，元件的電流效率 (CE) 達到約 17.5 cd/A，外部量子效率 (EQE) 突破了 5.2%，遠高於未摻雜元件的 2.3% 以及過量摻雜 (1.0 Å/s) 導致的效率衰減。這證明了在該摻雜條件下，元件成功平衡了「載流子注入限制」與「缺陷鈍化增益」之間的矛盾。當速率進一步提升至 1.0 Å/s 時，過量的有機組分雖然提供了更強的激子侷限，但由於其過高的電阻導致電荷注入嚴重失衡，反而造成亮度下降與嚴重的效率滾降 (Efficiency roll-off)。因此，本研究確定 0.5 Å/s 為最佳製備條件，它在維持足夠導電性的同時，極大化了激子的輻射複合效率，達到了光電轉換性能的最優解。相關 EL 數據總結於表1中。

圖 3.(a) 與 3.(b) 的 EL 強度隨波長與電壓變化的等高線圖清晰顯示，兩者在 3 V 至 6V 的寬電壓範圍內均具備優異的光譜純度，未見額外發射峰

產生。細看圖 3.(c) 的數值化分析，可以發現 *p*-F-PEABr 修飾後對光譜穩定性與色純度的顯著優化。未摻雜元件的峰值波長 (Peak Wavelength) 穩定在約 520 nm，而 0.5 Å/s 元件則穩定在約 513 nm，這約 7 nm 的藍移證實了 *p*-F-PEABr 誘導產生的低維相造成的光譜藍移。未摻雜組別的 FWHM 約為 19.7 nm，而 *p*-F-PEABr 速率 0.5 Å/s 的 FWHM 略寬至約 21.3 nm，兩者隨電壓波動性較低。其峰值位移幾乎為零，FWHM 亦維持恆定，這對於顯示應用中的演色性與色彩穩定度至關重要。

圖4.(a) 的紫外線-可見光吸收光譜顯示，兩者在 520 nm 附近均具有明顯的激子吸收邊緣 (Exciton absorption edge) [20, 21]，對應 3D CsPbBr₃ 的能隙。然而，0.5 Å/s 摻雜後的薄膜，整體吸收度較無摻雜樣品略低，這說明薄膜中的 3D CsPbBr₃ 晶體受到摻入的 *p*-F-PEABr 稀釋。其吸收曲線在 360-370 nm 區間呈現細微的台階狀結構，這顯示了薄膜中存在少量準二維相。圖 4(b) 的 X 光繞射 (XRD) 圖譜則提供了結晶學上的決定性證據。兩組樣品均在繞射角 15.6°、21.9° 與 31.0° 附近展現出對應於 CsPbBr₃ 晶體 (101)、(121) 與 (202) 晶面的特徵繞射峰。顯著的差異在於，0.5 Å/s 樣品的繞射峰強度較未摻雜樣品有所改變，且峰值更為銳利，這反映了 *p*-F-PEABr 的引入並未破壞無機鈣鈦礦的晶格。觀察 21.9° 附近 (121) 晶面的峰強比例，0.5 Å/s 組別的相對強度有所提升，這意味著 *p*-F-PEABr 有助於誘導晶體朝向更有利於電荷垂直傳輸的取向生長。結合吸收光譜與 XRD 結果可以推斷，*p*-F-PEABr 在真空製程中扮演了晶體行為控制以及缺陷修補的角色，不僅鈍化了原有的缺陷，更將 CsPbBr₃ 分割成尺寸更小的準二維型態，進而從本徵物理結構上解釋了為何 0.5 Å/s 條件能產生最高的 EQE 與最佳的光電性能。這種微觀結構的優化，是 PeLED 元件效率從 2.3% 躍升至 5.2% 關鍵因素。

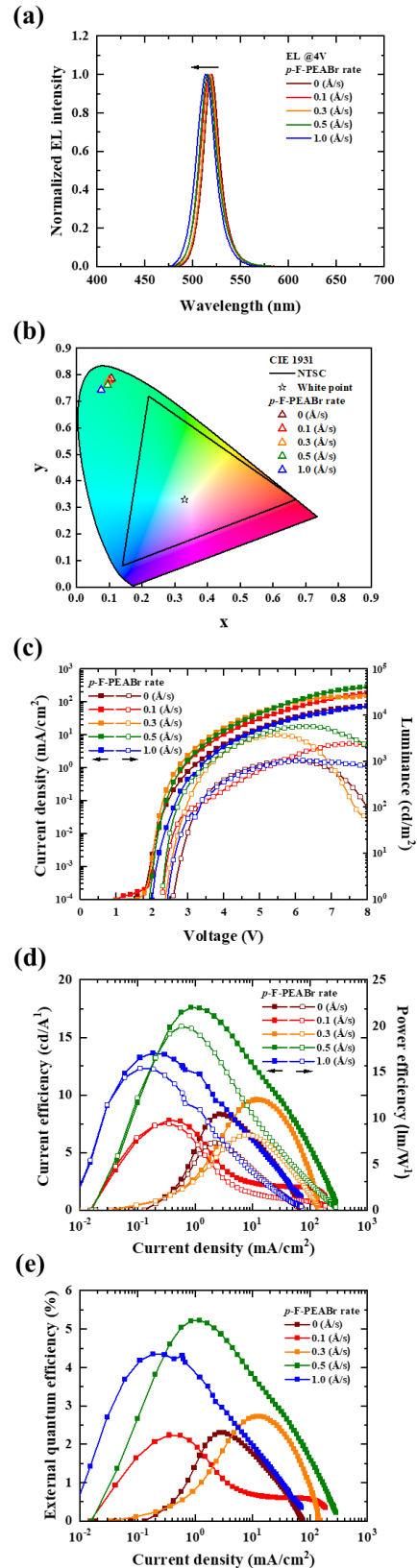


圖2. 不同 *p*-F-PEABr 蒸鍍速率修飾之 PeLED 元件

EL 特性數據。(a) 元件在 4 V 驅動電壓下之歸一化電致發光 (EL) 光譜；(b) 元件在 4 V 驅動電壓之 CIE 1931 色座標圖；(c) 電流密度-電壓-亮度 (J-V-L) 特性曲線，實心符號代表電流密度 (mA/cm^2)，空心符號代表亮度 (cd/m^2)；(d) 電流效率 (CE) 與功率效率 (PE) 隨電流密度變化曲線；(e) 外部量子效率 (EQE) 隨電流密度變化曲線。

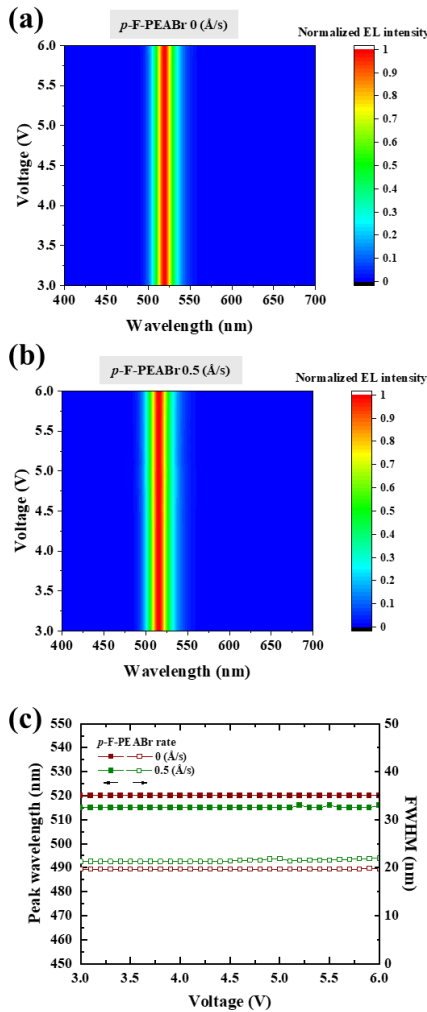


圖 3. p -F-PEABr 修飾之 CsPbBr_3 元件電致發光 (EL) 光譜穩定性分析。(a) 未摻雜組 ($0 \text{ \AA}/\text{s}$) 與 (b) 最佳摻雜組 ($0.5 \text{ \AA}/\text{s}$) 在 3 V 至 6 V 驅動電壓下之歸一化 EL 光譜趨勢圖；(c) 元件中心發射波長 (實心符號，左軸) 與半高全寬 (空心符號，右軸) 隨驅動電壓之變化趨勢圖。

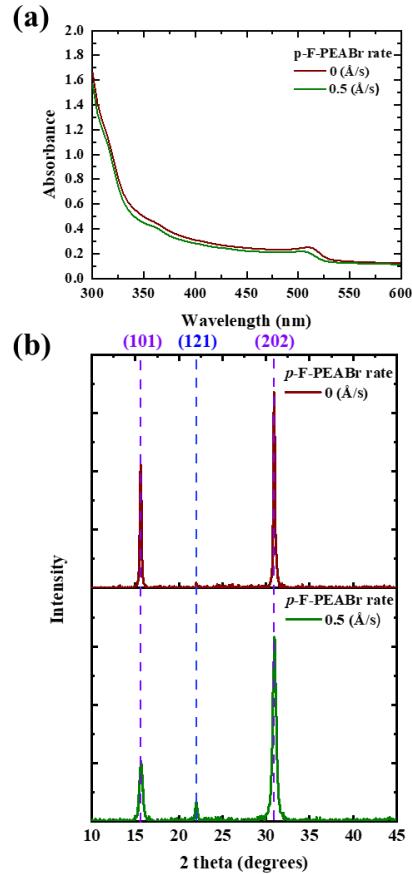


圖 4. p -F-PEABr 修飾之 CsPbBr_3 薄膜之光學與結構特性分析。未摻雜組與最佳摻雜速率組 ($0.5 \text{ \AA}/\text{s}$) 之 (a) 紫外-可見吸收光譜；(b) X 射線繞射 (XRD) 圖譜。

表 1. 不同 p -F-PEABr 速率下的 PeLED 特性表。

p -F-PEABr Rate ($\text{\AA}/\text{s}$)	0	0.1	0.3	0.5	1.0
V_{on}^{a} (V)	2.6	2.3	2.3	2.3	2.4
Luminance ^b (cd/m^2)	1033	2384	3701	5713	1024
$\text{EQE}_{\text{max}}^{\text{b}}$ (%)	2.29	2.22	2.72	5.23	4.35
$\text{CE}_{\text{max}}^{\text{b}}$ (cd/A)	8.32	7.79	9.58	17.57	14.38
$\text{PE}_{\text{max}}^{\text{b}}$ (lm/W)	7.34	9.41	8.16	19.95	15.4
Peak Wavelength (nm)	520	518	518	515	513
CIE 1931 (x,y)	0.106, 0.786	0.100, 0.780	0.096, 0.774	0.094, 0.761	0.075, 0.743
FWHM (nm)	19.7	21.7	19.3	21.3	22.5

^a Voltage @ 1 cd/m^2 .
^b Maximum value.

5. 結論

本研究成功開發出一種利用氟化苯乙基溴化銨 (*p*-F-PEABr) 修飾全真空製程 CsPbBr₃ 鈣鈦礦發光二極體的高效策略，並透過完整的元件物理與結構表徵，深層揭示了氟化分子對光電性能的優化機制。結論指出，*p*-F-PEABr 的引入是實現高效能 PeLED 的關鍵驅動力，其作用體現在相分佈控制、缺陷鈍化與結構取向優化三個維度。首先，由電致發光 (EL) 與吸收光譜可觀測到，隨 *p*-F-PEABr 蒸鍍速率提升，光譜主峰產生顯著藍移 (由 520 nm 移至 513 nm)，且吸收光譜在短波長區間出現多量子阱結構的特徵吸收峰，這確證了 *p*-F-PEABr 成功嵌入三維晶格並誘導生成了具備強激子侷限效應的準二維相。在電學特徵方面，我們發現儘管混入相對絕緣性的 *p*-F-PEABr 分子，但其導電能力並未受到損害，並且其發光亮度卻因非輻射複合被抑制而顯著提升。未摻雜組在高電壓下最大亮度僅約 1,000 cd/m²，而 0.5 Å/s 在低操作電壓時亮度增長斜率最為陡峭，最終實現了 5.23% 的 EQE 與 17.57 cd/A 的電流效率，相較於純 3D 元件提升超過一倍。這歸功於氟原子極強的電負性與偶極矩，能有效鎖定晶界處的不飽和鉛離子並抑制鹵素遷移，進而大幅降低了陷阱輔助的非輻射損耗。本研究確定 0.5 Å/s 為真空製程下的最佳摻雜條件，成功平衡了載子注入限制與缺陷修復增益之間的矛盾。這種全真空熱蒸鍍製程不僅避免了溶液法中抗溶劑處理的隨機性，亦具備與當前蒸鍍型面板產線高度相容的工業化潛力。

6. 參考文獻

1. Tan Z.K. et al (2014), "Bright light-emitting diodes based on organometal halide perovskite." *Nature Nanotechnology*, Vol.9, pp.687-692.
2. Jang D.M. et al (2015), "Reversible Halide Exchange Reaction of Organometal Trihalide Perovskite Colloidal Nanocrystals for Full-Range Band Gap Tuning." *Nano Letters*, Vol.15, pp.5191-5199.
3. Steele J.A. et al (2023), "How to GIWAXS: Grazing Incidence Wide Angle X-Ray Scattering Applied to Metal Halide Perovskite Thin Films." *Advanced Energy Materials*, Vol.13, Article 2300760
4. Protesescu L. et al (2015), "Nanocrystals of Cesium Lead Halide Perovskites (CsPbX₃, X = Cl, Br, and I): Novel Optoelectronic Materials Showing Bright Emission with Wide Color Gamut." *Nano Letters*, Vol.15, pp.3692-3696.
5. Ban M. et al (2018), "Solution-processed perovskite light emitting diodes with efficiency exceeding 15% through additive-controlled nanostructure tailoring." *Nature Communications*, Vol.9, pp.3892.
6. Ziffer M.E. et al (2016), "Electroabsorption Spectroscopy Measurements of the Exciton Binding Energy, Electron-Hole Reduced Effective Mass, and Band Gap in the Perovskite CH₃NH₃PbI₃." *ACS Photonics*, Vol.3, pp.1060-1068.
7. Ye Ziqing et al (2022), "Efficient Quasi-2D Perovskite Light-Emitting Diodes Enabled by Regulating Phase Distribution with a Fluorinated Organic Cation." *Nanomaterials*, Vol.12, Article 3495.
8. Pang P. et al (2025), "Improving Performance of Quasi-2D Perovskite Light-Emitting Diodes by Solvent Atmospheric Post-Treatment." *ACS Applied Materials & Interfaces*, Vol.8, pp. 42108-42117.
9. Ng Y.F. et al (2017), "Highly efficient Cs-based perovskite light-emitting diodes enabled by energy funneling." *Chemical Communications*, Vol.53, pp.12004-12007.
10. Zheng R. et al (2025), "Dipole orientation-induced interfacial energy level alignment difference in 2D perovskite passivated 3D perovskite by in situ investigation." *Sustainable Energy & Fuels*, Vol.9, pp.3831-3837.
11. Kim G.M. et al (2021), "Phenethylamine-Based Interfacial Dipole Engineering for High Voc Triple-Cation Perovskite Solar Cells." *Advanced Energy Materials*, Vol.12, Article 2102856.
12. Lin K. et al (2018), "Perovskite light-emitting diodes with external quantum efficiency exceeding 20 percent." *Nature*, Vol.562, pp.245-

248. Vacuum." *Advanced Science*, Vol.10, Article 2206076.
13. Cao Y. et al (2018) , "Perovskite light-emitting diodes based on solution-processed self-organized multiple quantum wells." *Nature*, Vol.562, pp.249-253.
14. Kim Y.H. et al (2021) , "Comprehensive defect suppression in perovskite nanocrystals for high-efficiency light-emitting diodes." *Nature Photonics*, Vol.15, pp.148-155.
15. Xing G. et al (2024) , "Ions-induced Assembly of Perovskite Nanocomposites for Highly Efficient Light-Emitting Diodes with EQE Exceeding 30%." *Advanced Materials*, Vol.36, Article 2406706.
16. He S. et al (2022) , "Efficient Quasi-2D Perovskite Light-Emitting Diodes Enabled by Regulating Phase Distribution with a Fluorinated Organic Cation." *Nanomaterials*, Vol.12, Article 3495.
17. He B. 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*, Vol.19, Article 2303255.
18. Liu Y. et al (2023) , "Efficient and Stable Quasi-2D Perovskite Light-Emitting Diodes via Interfacial Dipole Engineering." *Advanced Optical Materials*, Vol.11, Article 2300486.2300486.
19. Wang M.S. et al (2023) , "Extending Anisotropy Dynamics of Light-Emitting Dipoles as Necessary Condition Toward Developing Highly-Efficient OLEDs." *Advanced Optical Materials*, Vol.11, Article 2202477.
20. Zhang X. et al (2017) , "Enhancing Efficiency of Perovskite Light-Emitting Diodes by Interface Engineering." *ACS Applied Materials & Interfaces*, Vol.9, pp.40516-40522.
21. Advincula R.C. et al (2023) , "Vacuum-Deposited Inorganic Perovskite Light-Emitting Diodes with External Quantum Efficiency Exceeding 10% via Composition and Crystallinity Manipulation of Emission Layer under High