

## 蓝光钙钛矿材料及其电致发光器件

许玉帅，王海龙，陈良，谢志元

引用本文：

许玉帅,王海龙,陈良,等. 蓝光钙钛矿材料及其电致发光器件[J]. 液晶与显示, 2021, 36(1): 113–122.

XU Yu-shuai, WANG Hai-long, CHEN liang, et al. Blue perovskite materials for light-emitting diodes[J]. *Chinese Journal of Liquid Crystals and Displays*, 2021, 36(1): 113–122.

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.37188/CJLCD.2020-0215>

## 您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

### 钙钛矿发光二极管的研究进展

Research progress of perovskite light-emitting diodes

液晶与显示. 2021, 36(1): 105–112 <https://doi.org/10.37188/CJLCD.2020-0284>

### 无镉无铅环保型蓝光量子点及其发光二极管器件

Cadmium-free and lead-free environment-friendly blue quantum dots and light-emitting diodes

液晶与显示. 2021, 36(1): 203–215 <https://doi.org/10.37188/CJLCD.2020-0271>

### 三氟乙酸盐诱导的光谱稳定的蓝光钙钛矿发光二极管

Highly stable blue perovskite light-emitting diodes induced by trifluoroacetate

液晶与显示. 2021, 36(1): 123–133 <https://doi.org/10.37188/CJLCD.2020-0286>

### 氯化铯掺杂PEDOT : PSS助力高效率、高亮度钙钛矿发光二极管

PEDOT: PSS doped with cesium chloride for highly efficient and bright metal halide perovskite light-emitting diodes

液晶与显示. 2021, 36(1): 141–148 <https://doi.org/10.37188/CJLCD.2020-0272>

### 有机添加剂在钙钛矿电致发光器件中的应用

Application of organic additive in perovskite light-emitting diodes

液晶与显示. 2021, 36(1): 149–157 <https://doi.org/10.37188/CJLCD.2020-0261>

文章编号:1007-2780(2021)01-0113-10

# 蓝光钙钛矿材料及其电致发光器件

许玉帅<sup>1,2</sup>, 王海龙<sup>1,2</sup>, 陈良<sup>1</sup>, 谢志元<sup>1,2\*</sup>

(1. 中国科学院 长春应用化学研究所 高分子物理与化学国家重点实验室, 吉林 长春 130022;

2. 中国科学技术大学 应用化学与工程学院, 安徽 合肥 230027)

**摘要:**金属卤化物钙钛矿材料具有带隙可调、半峰宽窄、载流子迁移率高和荧光量子效率高等特点,在照明和显示领域显示出良好的应用潜力。通过对钙钛矿薄膜组分和器件结构的优化,红光和绿光钙钛矿发光二极管(PeLEDs)的外量子效率均已超过了 20%,蓝光钙钛矿材料存在稳定性差、深能级陷阱多和电荷注入困难等问题,限制了蓝光 PeLEDs 的发展。因此,本文从三维钙钛矿材料、准二维钙钛矿材料和钙钛矿量子点入手,综述了这 3 种蓝光材料如何通过解决上述问题来提升相应器件的性能,对蓝光 PeLEDs 面临的机遇和挑战进行了总结和展望。

**关键词:**钙钛矿材料;蓝光;发光二极管

**中图分类号:**TP394.1;TN383+.1 **文献标识码:**A **doi:**10.37188/CJLCD.2020-0215

## Blue perovskite materials for light-emitting diodes

XU Yu-shuai<sup>1,2</sup>, WANG Hai-long<sup>1,2</sup>, CHEN liang<sup>1</sup>, XIE Zhi-yuan<sup>1,2\*</sup>(1. *State Key Laboratory of Polymer Physics and Chemistry, Changchun Institute of Applied Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Changchun 130022, China;*2. *School of Applied Chemistry and Engineering, University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China*)

**Abstract:** Metal halide perovskite materials show the promising application prospects in solid lighting and display, owing to their tunable band-gap, narrow emission, high carrier mobility, and high photoluminescence quantum yield. The external quantum efficiencies of red and green perovskite emitting-diodes (PeLEDs) have exceeded 20% by optimizing perovskite film composition and device structure. Compared with the red and green PeLEDs, the development of blue PeLEDs is far lagging behind, as a result of the wide bandgap blue perovskite emitters possess poor stability, high defect-state density, and poor charge injection ability. Therefore, this article reviews recent methods to solve these problems in three main perovskite blue emitters, including three-dimensional perovskite, quasi-two-dimensional perovskite, and perovskite quantum dots. Finally, the opportunities and challenges of blue PeLEDs have prospected.

**Key words:** perovskite; blue emission; light-emitting diodes

收稿日期:2020-08-28;修订日期:2020-10-21.

基金项目:国家自然科学基金(No.51973209, No.51903231, No.51773195)

Supported by National Natural Science Foundation of China(No.51973209, No.51903231, No.51773195)

\* 通信联系人, E-mail: xiezy\_n@ciac.ac.cn

## 1 引言

金属卤化物钙钛矿材料具有带隙可调、半峰宽窄、载流子迁移率高和荧光量子效率高等优异光电性质,作为发光层制备的钙钛矿发光二极管(PeLEDs)具有色纯度高、亮度高和色域广等优点,在照明和显示领域显示出巨大的应用潜力<sup>[1-3]</sup>。通过对钙钛矿薄膜组分和器件结构的优化,绿光<sup>[4-5]</sup>和红光<sup>[6-7]</sup> PeLEDs 的最高外量子效率(EQE)均已超过了 20%,极大地缩短了与有机发光二极管(OLEDs)的差距;蓝光 PeLEDs 因材料稳定性差、深能级陷阱多和电荷注入困难等问题,研究进展相对缓慢。

与红光和绿光材料相比,蓝光材料更宽的带隙给电荷的有效注入带来很大挑战,更高的起亮电压和驱动电压要求蓝光材料具有更好的稳定性,且宽带隙半导体通常含有更多的深能级缺陷,非辐射复合损失严重<sup>[8-9]</sup>。钙钛矿材料实现蓝光发射的策略主要有混合卤素和量子限域效应两种<sup>[10-13]</sup>。在混合卤素策略中,通过混合溴离子和氯离子,可以精细地调控钙钛矿材料的带隙,从而实现蓝光发射。混合卤素策略因不需要有机绝缘配体,更有利于器件的电荷注入和传输。但在制备薄膜过程中容易形成卤素空位缺陷,不仅造成了大量的非辐射复合损失。严重影响其发光效率,而且在外场作用下容易发生离子迁移,造成混合卤素相分离,导致光谱红移,材料稳定性差。通过加入有机长链配体,将钙钛矿尺寸减小到接近其激子波尔半径时,可以形成具有量子限域效应的钙钛矿量子点或准二维钙钛矿,也可以实现蓝光发射。表面绝缘的疏水性长链有机配体,不仅可以阻止水分的渗透,有效提高 PeLEDs 的稳定性,而且可以钝化钙钛矿晶界处的缺陷,减少非辐射复合损失。此外,量子限域效应可以增加钙钛矿材料的激子结合能,有利于激子的辐射复合。但是绝缘的有机配体会阻碍载流子的注入与传输,导致器件亮度较低,而且薄膜中不同尺寸的钙钛矿材料会导致多个发射峰或半峰宽较宽等问题。

当前蓝光钙钛矿材料存在材料稳定性差、深能级陷阱多和电荷注入困难等问题,是限制蓝光 PeLEDs 发展的主要因素。本文以三维钙钛矿材料、准二维钙钛矿材料和钙钛矿量子点 3 种蓝光

钙钛矿材料为主线,回顾了近年来蓝光 PeLEDs 领域在提高蓝光钙钛矿材料稳定性、钝化深能级缺陷和改善电荷注入等方面的研究进展,并对蓝光 PeLEDs 面临的机遇和挑战进行了总结和展望。

## 2 蓝光 PeLEDs 的研究进展

### 2.1 三维钙钛矿材料

三维钙钛矿的结构通式是  $ABX_3$ ,如图 1 所示,配位数为 6 的 B 位阳离子和 X 位阴离子形成  $BX_6$  八面体,八面体共点连接形成三维空间结构,A 位阳离子占据共角八面体的空隙。其中 A 为一价阳离子,如甲胺离子( $CH_3NH_3^+$ )、甲脒离子 $[CH(NH_2)_2]^+$ 和  $Cs^+$ ;B 为二价金属阳离子,如  $Pb^{2+}$ 和  $Sn^{2+}$ ;X 为卤素离子,如  $Cl^-$ 、 $Br^-$ 和  $I^-$ 。钙钛矿的结构稳定性可以使用容忍因子  $t$  和八面体因子  $\mu$  来初步判断。其中, $t = (r_A + r_X) / (\sqrt{2}(r_B + r_X))$ , $\mu = r_B / r_X$ ;  $r_A$ 、 $r_B$ 和  $r_X$  分别为离子 A、B 和 X 的有效离子半径,当  $t$  值为 0.8~1.0 且  $\mu$  值为 0.4~0.9 时<sup>[14-16]</sup>,可以初步判断相应元素可以形成结构稳定的钙钛矿材料。

2015 年,kumawat 等<sup>[12]</sup>首次报道了基于混合卤素的三维蓝光 PeLEDs。他们研究了钙钛矿材料带隙与  $Cl^-$  含量的关系,发现随着  $Cl^-$  含量

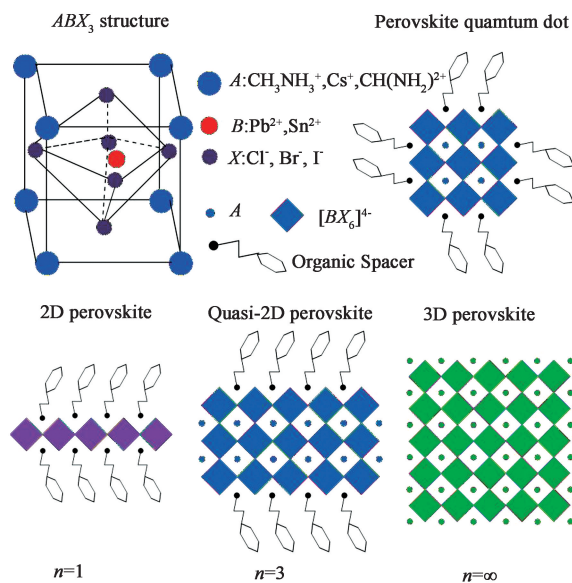


图 1 钙钛矿结构和钙钛矿材料的示意图

Fig. 1 Schematic diagram of perovskite structure and perovskite materials

增加,荧光光谱可由天蓝光调节至深蓝光范围。作者使用  $\text{MAPbBr}_{1.08}\text{Cl}_{1.92}$  作为活性层,制备了发光峰位于 482 nm 的电致发光器件。然而,受限于钙钛矿差的活性层形貌及电荷传输层能级失配等问题,器件亮度仅有  $2 \text{ cd} \cdot \text{m}^{-2}$ 。混合卤素策略可以精细调控钙钛矿的材料带隙,三维蓝光钙钛矿材料多是基于氯溴混合策略。然而,混合卤素钙钛矿材料在外场作用下,容易发生相分离,导致光谱红移。Kim 等<sup>[17]</sup>使用“三阳离子”策略稳定了氯溴混合钙钛矿的电致发光光谱,在  $\text{Cs}_{10}(\text{MA}_{0.17}\text{FA}_{0.83})_{(100-x)}\text{PbBr}_{1.5}\text{Cl}_{1.5}$  体系中,使用氯苯作为反溶剂,提高了三维钙钛矿薄膜的表面覆盖度,最终得到发光峰为 475 nm、亮度为  $3\,567 \text{ cd} \cdot \text{m}^{-2}$ 、EQE 为 1.7% 的蓝光 PeLEDs 器件。

Wang 等<sup>[18-19]</sup>通过在  $\text{CsPbBr}_3$  中使用  $\text{RbX}$  ( $X = \text{Cl}$  或  $\text{Br}$ ) 作为掺杂剂制备了蓝光钙钛矿材料。当较小离子半径的  $\text{Rb}^+$  离子 (161 pm) 部分取代  $\text{Cs}^+$  (171 pm) 时,会导致钙钛矿结构扭曲,铅卤键电子云重叠范围减小,键长减小,从而拓宽了钙钛矿带隙。在部分  $\text{Cl}^-$  取代及  $\text{Rb}^+$  掺杂的协同作用下, $\text{RbBr}$  和  $\text{RbCl}$  掺杂的钙钛矿带隙分别为 2.53 eV 和 2.65 eV,相应的电致发光峰分别位于 492 nm 和 468 nm。作者通过在聚(3,4-乙烯二氧噻吩)-聚苯乙烯磺酸(PEDOT:PSS)界面上引入  $\text{RbCl}$  修饰层减少界面处的激子猝灭,并使用异丙醇作为反溶剂改善钙钛矿结晶,得到了发射峰位于 484 nm、最大 EQE 为 1.66%、最大亮度为  $9\,243 \text{ cd} \cdot \text{m}^{-2}$  的蓝光 PeLEDs,该器件较高的亮度,显示了三维钙钛矿材料有利于电荷注入的优点。另外,如图 2 所示, $\text{RbX}$  掺杂的蓝光 PeLEDs 具有良好的光谱稳定性,在 5 V 驱动电压下持续 15 min 保持光谱不变。

研究表明,三维钙钛矿载流子寿命长,电荷迁移率高<sup>[20-21]</sup>,但氯溴混合钙钛矿在溶液加工过程中容易产生大量空位缺陷,导致三维钙钛矿中缺陷密度高,非辐射复合严重,材料稳定性差。此外,三维钙钛矿材料激子束缚能小,内部载流子主要以自由电荷形式存在,限制了器件的发光效率<sup>[22]</sup>。三维钙钛矿材料为了促进载流子的有效复合,提升器件性能,必须着力解决上述问题。

## 2.2 准二维钙钛矿材料

如图 1 所示,准二维钙钛矿的化学通式为  $\text{R}_2\text{A}_{n-1}\text{B}_n\text{X}_{3n+1}$ ,  $\text{R}$  代表大体积的有机阳离子,通

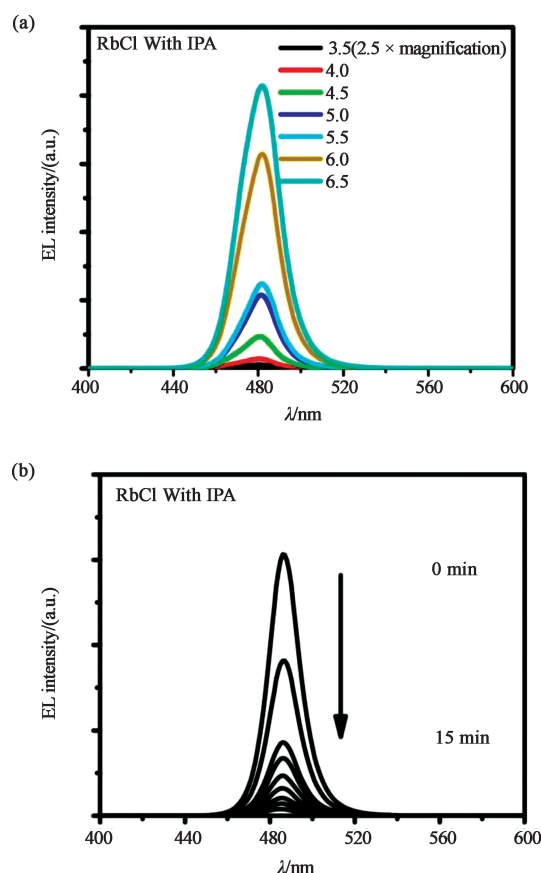


图 2 不同电压(a)和不同工作时间(b)下基于铷离子掺杂的三维蓝光 PeLEDs 的电致发光(EL)光谱<sup>[19]</sup>

Fig.2 The EL spectra of Blue PeLEDs based on Rb-doped 3D perovskites under different driving voltages (a) and operating time<sup>[19]</sup> (b)

常为有机铵盐; $n$  是铅卤八面体的层数。 $n = 1$  时,称之为二维钙钛矿; $n = \infty$  时,称之为三维钙钛矿;介于两者之间时,称之为准二维钙钛矿。在准二维钙钛矿中,低介电常数的有机阳离子位于高介电常数的钙钛矿八面体两侧,形成三明治结构,称之为量子阱<sup>[23-26]</sup>。二维钙钛矿强的激子-声子耦合作用导致相应 PeLEDs 的效率低下<sup>[27]</sup>。准二维钙钛矿可以通过调节铅卤八面体层数  $n$  来调节其材料性质,在提高激子结合能的同时可以基本保持三维钙钛矿良好的载流子传输能力。准二维钙钛矿的带隙和层数  $n$  密切相关,溶液法制备的通常为不同层数准二维钙钛矿的混合薄膜。不同带隙的准二维钙钛矿材料之间会发生能量转移<sup>[28]</sup>,激子会从带隙较大的钙钛矿材料有效传递至带隙较小的钙钛矿材料,最终汇集在带隙

最小的组分中,能有效地抑制缺陷辅助的非辐射复合,从而导致准二维钙钛矿固态薄膜的荧光量子效率(PLQE)较高。因此,准二维钙钛矿材料有望实现高效 PeLEDs。

准二维钙钛矿实现蓝光发射有两种策略:一是调控钙钛矿的组分来实现蓝光发射,主要方法是改变氯溴离子比例。2019 年, Li 等<sup>[29]</sup>通过在  $\text{CsPb}(\text{Cl}/\text{Br})_3$  钙钛矿中引入有机配体苯乙基溴化胺(PEABr),制备了发射峰为 480 nm 的准二维钙钛矿蓝光发射薄膜。他们发现钙钛矿晶粒在空间中不是均匀分布的,大部分晶粒远离 PEDOT:PSS 空穴传输层,提出了调制激子复合区位置的策略,通过减少 PEDOT:PSS 的厚度,空穴和电子在钙钛矿晶粒多的区域复合,制备了

外量子效率高达 5.7%、最大亮度高达  $3\,780\text{ cd} \cdot \text{m}^{-2}$  的蓝光 PeLEDs 器件。2020 年, Wang 等<sup>[30]</sup>将苯乙基氯化胺(PEACl)掺入  $\text{CsPbBr}_3$  钙钛矿中可得到二维和三维钙钛矿的混合物,从而将薄膜的 PLQE 从 1.1% 提高到 19.8%,向混合物中加入氯化钇( $\text{YCl}_3$ )进一步将 PLQE 提高到 49.7%。如图 3 所示,  $\text{Y}^{3+}$  能掺入三维钙钛矿晶粒中,其分布存在浓度梯度,主要富集在钙钛矿的晶界和表面。晶粒表面的  $\text{Y}^{3+}$  增加了晶粒的带隙,能够将载流子限制在晶粒内部,提升激子的辐射复合。制备的 PeLEDs 在实现了 485 nm 的天蓝光发射,最大 EQE 为 11.0%。虽然基于氯溴混合策略的准二维 PeLEDs 性能得到显著提升,但是使用氯溴混合的钙钛矿材料容易发生卤素离

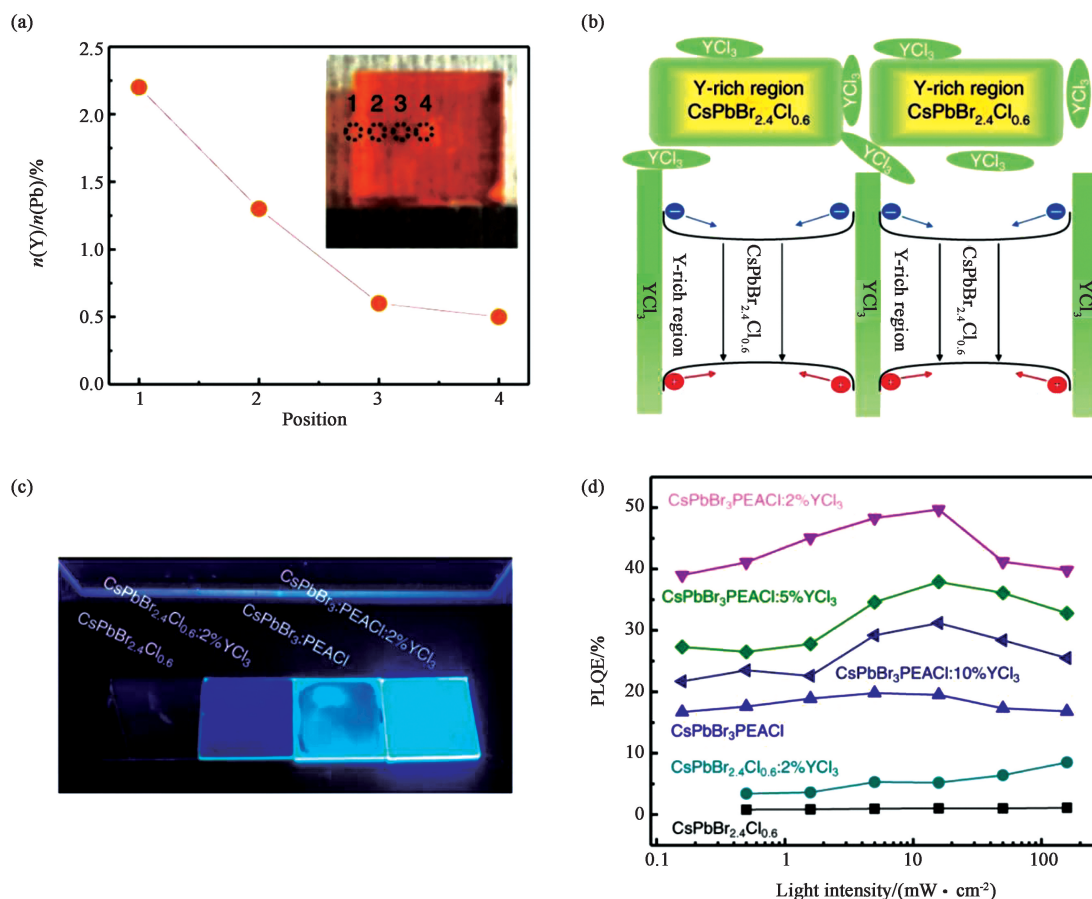


图 3 (a) 钙钛矿单晶不同位置处的 Y 与 Pb 的含量比值; (b) 钇离子在晶界处富集增加了钙钛矿晶粒表面带隙的示意图; (c) 紫外灯激发下的钙钛矿薄膜的照片; (d) 不同组分钙钛矿薄膜在不同激发光强下的荧光量子产率<sup>[30]</sup>。

Fig.3 (a)  $n(\text{Y})/n(\text{Pb})$  ratios of the perovskite single crystal at the different locations; (b) Schematic illustration of the yttrium gradient distribution in the perovskite film and its function in increasing the bandgap around the grain surface; (c) Photograph of the perovskite films under UV lamp; (d) Power-dependent PLQEs of the perovskite films with different compositions<sup>[30]</sup>.

子迁移,导致钙钛矿材料在外场作用下出现相分离,相应的电致发光光谱将从蓝光红移至绿光。Jiang 等<sup>[31]</sup>通过在三维钙钛矿材料  $\text{CsPbBr}_3$  中引入离子半径较小的  $\text{Rb}^+$  制备铷-铯合金钙钛矿,使其光谱持续蓝移,使用 PEABr 构筑准二维钙钛矿进一步将其光谱蓝移至纯蓝光,且准二维钙钛矿能够稳定铷-铯合金钙钛矿的晶相。在此基础上,作者通过向该材料体系中引入过量的  $\text{RbBr}$ ,发现过量的  $\text{RbBr}$  不仅可以钝化钙钛矿晶粒,降低缺陷态密度,抑制激子的非辐射复合,而且可以有效调节准二维钙钛矿的组分分布,增大载流子在不同组分之间的能量转移速度。最终实现了 PLQE 高达 82%,具有良好光谱稳定性的蓝光钙钛矿薄膜,相应的蓝光 PeLEDs 的最大 EQE 为 1.35%。

二是通过调控有机配体形成层数  $\leq 3$  为主的准二维钙钛矿薄膜。然而,为了实现纯蓝光发射需要加入大量有机配体,不仅会阻碍电荷传输,而且会导致薄膜中组分分布不均匀,造成不同组分之间能量转移不完全,导致相应器件发光光谱较宽或出现多个发射峰<sup>[32-34]</sup>。因此,调节准二维钙钛矿中的组分分布对于实现高效蓝光 PeLEDs 十分重要。Xing 等<sup>[35]</sup>报道了基于异丙基溴化铵 (IPABr) 和 PEABr 双配体准二维钙钛矿  $(\text{IPA}/\text{PEA})_2(\text{MA}/\text{Cs})_{n-1}\text{Pb}_n\text{Br}_{3n+1}$  的电致发光器件。如图 4 所示,引入 IPABr 可以减小 PEABr 分子间强的范德华相互作用。通过调节 PEA 和 IPA 的比例,抑制了  $n$  值为 1 的二维钙钛矿的生成,增加了适合发光的  $n=2,3,4$  的准二维钙钛矿。相应的天蓝光 PeLEDs 器件在 490 nm 处最大 EQE 为 1.9%,最大亮度为  $2480 \text{ cd} \cdot \text{m}^{-2}$ 。Yuan 等<sup>[36]</sup>

发现 PEABr 和铅卤八面体之间的氢键相互作用较弱,导致相应准二维材料不稳定,光谱容易红移。作者通过引入具有双氢键位点的 1,4-苯二甲胺 ( $\text{P-PDABr}_2$ ) 大幅提高了准二维钙钛矿材料的相分布稳定性。并利用  $\text{P-PDABr}_2$  和 PEABr 形成能的差异抑制了  $n$  值为 1 的二维钙钛矿的生成,减少了钙钛矿薄膜内的非辐射复合和激发态弛豫。最终制备的蓝光 PeLEDs 最大 EQE 为 2.6%,色坐标为 (0.14, 0.05),实现了标准的深蓝光发射。除了利用两种有机配体形成能的差异来调节准二维钙钛矿的相分布,Wang 等<sup>[37]</sup>在钙钛矿前驱体溶液中加入适量的氨基酸衍生物  $\gamma$ -氨基丁酸 (GABA),可以控制钙钛矿量子阱的生长过程,进而控制晶粒尺寸和准二维钙钛矿的相分布,最终制备的蓝光 PeLEDs 色坐标为 (0.12, 0.14),最大 EQE 超过 6%。

### 2.3 钙钛矿量子点

钙钛矿量子点 (QD) 因具有发射峰窄、发射光谱可调、激子结合能大等优点被视作优异的发光材料<sup>[38-39]</sup>。通过混合卤素策略,钙钛矿可以轻易地实现蓝光发射。2015 年, Song 等<sup>[40]</sup>首先报道了基于  $\text{CsPb}(\text{Br}_{1-x}\text{Cl}_x)_3$  ( $0 < x < 1$ ) 钙钛矿材料的蓝光量子点 LED,通过改变反应温度,可以将量子点的尺寸从 2 nm 调节至 8 nm,相应荧光光谱可从 452 nm 调节至 514 nm,相应蓝光器件在 455 nm 处 EQE 为 0.07%,最大亮度为  $742 \text{ cd} \cdot \text{m}^{-2}$ 。

钙钛矿量子点的缺陷主要集中在量子点表面。有机配体可以钝化钙钛矿表面的缺陷,然而过多的配体会阻碍电荷注入。Pan 等<sup>[40]</sup>通过配体交换的方法用双十二烷基二甲基溴化铵 (DDAB)

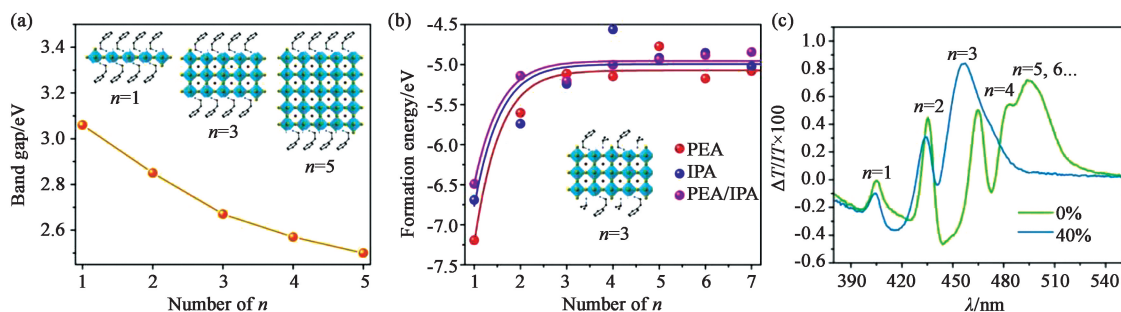


图 4 (a) 含有不同层数的准二维钙钛矿的带隙; (b) 含有不同配体的准二维钙钛矿在不同层数下的形成能; (c) 含有不同含量 IPABr 准二维钙钛矿薄膜的瞬态吸收 (TA) 光谱<sup>[35]</sup>。

Fig.4 (a) Bandgap of quasi-2D perovskite with different number of layers; (b) Calculated formation energy of quasi-2D perovskites with ligands of PEABr, IPABr, and PEABr-IPABr mixture; (c) TA spectra of  $\text{PEA}_2\text{A}_{1.5}\text{Pb}_{2.5}\text{Br}_{8.5}$  with 0 and 40% IPABr<sup>[35]</sup>.

替换长链油酸和油胺,相应器件的起亮电压降低至 3.0 V,表明选择合适的配体,器件的电荷注入可以得到明显改善。另外,他们观察到电场诱导的相分离现象,在恒定电场驱动下,电致发光光谱发生红移。相分离是氯溴混合钙钛矿中最大问题,不仅影响材料稳定性,而且会造成严重的非辐射复合,导致氯溴混合卤素钙钛矿量子点的荧光量子产率通常很低。Hou 等<sup>[41]</sup>通过使用两步法合成方法,将少量的  $\text{Mn}^{2+}$  掺杂进钙钛矿量子点体系内,不仅减少了量子点的缺陷态密度,将量子点溶液的 PLQE 提升至 27%,而且避免了  $\text{Mn}^{2+}$  的杂峰发射,电致发光器件性能取得了较大提升,发射峰位于 466 nm,最大 EQE 为 2.12%。

Yong 等<sup>[42]</sup>初步探究了氯基钙钛矿量子点 PLQE 低的原因。在铅卤八面体中,铅的理论配位数为 6,而在合成的氯基钙钛矿量子点中,这一配位数仅为 3.7,即氯基钙钛矿材料中存在大量的卤素空位缺陷。如图 5 所示,通过密度泛函理论计算,他们发现,与溴基和碘基钙钛矿的卤素空位缺陷不同,氯基钙钛矿卤素空位缺陷会产生深能级陷阱,造成严重的非辐射复合损失,具体表现为氯基钙钛矿量子点低的荧光量子产率。他们通过掺杂 11.9% 的  $\text{Ni}^{2+}$ ,提高了钙钛矿晶格的短程有序性,将  $\text{Pb}^{2+}$  的配位数提升至 5.1,大幅减少了量子点的卤素空位缺陷,将氯基钙钛矿量子点的 PLQE 提升至 96.5%。紧接着,基于  $\text{Ni}^{2+}$  和  $\text{Ca}^{2+}$  等<sup>[43-45]</sup>掺杂氯溴混合钙钛矿量子点 PeLEDs 也相

继被报道,得益于卤素空位的减少,相应器件具有良好的光谱稳定性。Wang 等<sup>[46]</sup>引入  $\text{K}^+$  作为金属离子配体,不仅能够显著改善载流子注入和传输,而且可以减少量子点的表面缺陷,抑制非辐射复合过程,促进发光效率的提升,为钙钛矿的配体设计提供了一条新的思路。

通过控制纯溴基的钙钛矿量子点的尺寸,也可以实现蓝光发射。纯溴基钙钛矿量子点用于 PeLEDs,需要用短链配体或无机配体替换长链有机配体,才能实现较好的电荷注入与传输。但由于钙钛矿的离子本质,用于配体交换的极性溶剂会分解钙钛矿材料。Dong 等<sup>[47]</sup>采用双壳结构,即阳离子作为与量子点结合的内壳、极性溶剂溶解阴离子作为保护量子点的外壳,可以显著提高钙钛矿量子点的稳定性和迁移率,从而可以实现最大 EQE 为 12.3% 的蓝光发射,这是当前蓝光 PeLEDs 的最高值。

与三维钙钛矿和准二维钙钛矿可通过简单的一步法原位制备不同,量子点通常需要复杂的合成及纯化工艺。Liu 等<sup>[48]</sup>利用形成准二维钙钛矿时易生成少量三维钙钛矿这一特性,使用乙酸乙酯作为反溶剂辅助成膜,原位制备了量子点-准二维钙钛矿共混的薄膜。分散在准二维钙钛矿薄膜中的溴基量子点的尺寸约为 5~6 nm,避免了量子点的聚集和继续生长。准二维钙钛矿到量子点之间存在非常迅速的能量转移,提高了钙钛矿薄膜的荧光量子产率。最终制备的蓝光 PeLEDs 发射峰为 483 nm,最大 EQE 为 9.5%。

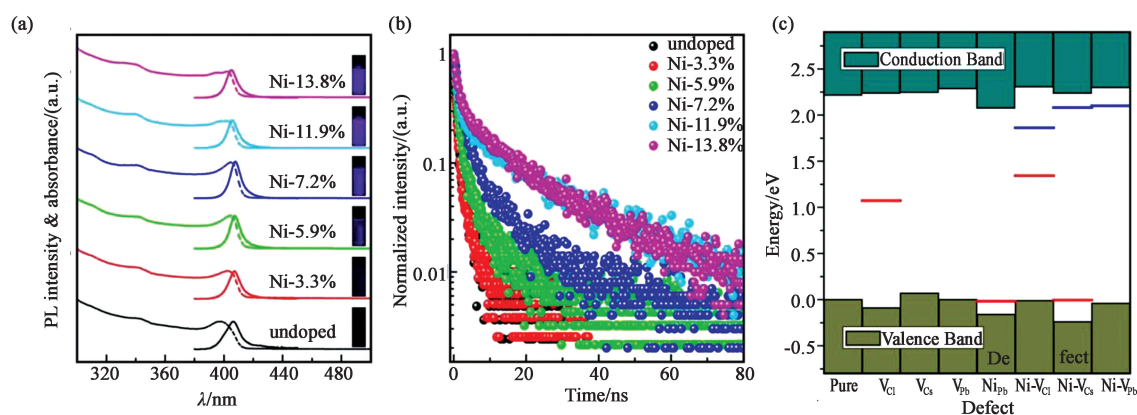


图 5 不同含量 Ni 掺杂  $\text{CsPbCl}_3$  量子点的吸收和荧光光谱(a)和时间分辨荧光光谱(b);(c)掺杂和不掺杂 Ni 的  $\text{CsPbCl}_3$  量子点的缺陷能级示意图<sup>[42]</sup>。

Fig.5 Absorption and PL (a) and transient-PL spectra (b) of  $\text{CsPbCl}_3$  QD with different Ni contents; (c) Schematic of defect levels of  $\text{CsPbCl}_3$  QD with or without Ni incorporation<sup>[42]</sup>.

### 3 总结与展望

当前蓝光钙钛矿材料不理想的材料稳定性和光电性质是发展高效稳定蓝光 PeLEDs 的最大阻碍,本文以量子点、三维和准二维钙钛矿蓝光材料为主线,综述了如何通过钝化钙钛矿材料缺陷、改善其电荷注入以及提高材料稳定性等方面来提高蓝光 PeLEDs 性能的研究工作,依照量子点、三维和准二维钙钛矿材料,对它们实现蓝光发射的方法进行了分析和总结。我们认为蓝光 PeLEDs 未来要着力解决这些问题:

(1)混合卤素是调节钙钛矿发光最简单有效的手段,但混合卤素钙钛矿中存在大量卤素空位缺陷,不仅损害 PeLEDs 的发光性能,而且降低材料稳定性,造成光谱红移。如何减少卤素空位缺陷,提高钙钛矿材料稳定性将是一个重要研究方向,也是三维钙钛矿材料实现高效稳定蓝光 PeLEDs 的关键。

(2)如何实现窄的相分布是准二维钙钛矿材料实现高效 PeLEDs 的关键。窄的相分布不

仅有利于载流子的能量传递,抑制缺陷辅助的非辐射复合,提高发光效率,而且能够减少发射峰的半峰宽,提高器件发光的色纯度。当前,使用形成能不同的有机配体是调控相分布的有效手段<sup>[49-50]</sup>。

(3)钙钛矿量子点的缺陷主要集中在表面。长链有机配体在钝化钙钛矿缺陷的同时,也妨碍了载流子的有效注入。如何调控钙钛矿量子点的表面配体密度及引入短链配体,对于实现高亮度的 PeLEDs 至关重要。与三维钙钛矿和准二维钙钛矿不同,量子点中可以掺杂偏离容忍因子的金属离子<sup>[51-52]</sup>,不仅可以提高钙钛矿晶格的短程有序性,减少卤素空位缺陷;而且可能对其电学性质及光学性质造成有趣的变化,这是钙钛矿量子点的独特优势。

(4)由于准二维钙钛矿及三维钙钛矿均是在电荷传输层材料上原位生成的,所以电荷传输层不仅影响电荷注入及传输,还将影响钙钛矿材料的晶体质量<sup>[35,53]</sup>。如何设计兼具能级匹配、电荷迁移率及适合钙钛矿晶粒生长的电荷传输层材料,也将是一个重要课题。

### 参 考 文 献:

- [1] SUTHERLAND B R, SARGENT E H. Perovskite photonic sources [J]. *Nature Photonics*, 2016, 10(5): 295-302.
- [2] QUAN L N, GARCÍA DE ARQUER F P, SABATINI R P, *et al.* Perovskites for light emission [J]. *Advanced Materials*, 2018, 30(45): 1801996.
- [3] HUANG J S, YUAN Y B, SHAO Y C, *et al.* Understanding the physical properties of hybrid perovskites for photovoltaic applications [J]. *Nature Reviews Materials*, 2017, 2(7): 17042.
- [4] 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.
- [5] SHEN Y, CHENG L P, LI Y Q, *et al.* High-efficiency perovskite light-emitting diodes with synergetic outcoupling enhancement [J]. *Advanced Materials*, 2019, 31(24): 1901517.
- [6] CHIBA T, HAYASHI Y, EBE H, *et al.* Anion-exchange red perovskite quantum dots with ammonium iodine salts for highly efficient light-emitting devices [J]. *Nature Photonics*, 2018, 12(11): 681-687.
- [7] 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.
- [8] NAKAMURA S. The roles of structural imperfections in ingan-based blue light-emitting diodes and laser diodes [J]. *Science*, 1998, 281(5379): 956-961.
- [9] WIERER JR J J, TSAO J Y, SIZOV D S. Comparison between blue lasers and light-emitting diodes for future solid-state lighting [J]. *Laser & Photonics Reviews*, 2013, 7(6): 963-993.
- [10] SONG J Z, LI J H, LI X M, *et al.* Quantum dot light-emitting diodes based on inorganic perovskite cesium lead

- halides ( $\text{CsPbX}_3$ ) [J]. *Advanced Materials*, 2015, 27(44): 7162-7167.
- [11] LI C H A, ZHOU Z C, VASHISHTHA P, *et al.* The future is blue (LEDs): why chemistry is the key to perovskite displays [J]. *Chemistry of Materials*, 2019, 31(16): 6003-6032.
- [12] 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.
- [13] KUMAWAT N K, LIU X K, KABRA D, *et al.* Blue perovskite light-emitting diodes: progress, challenges and future directions [J]. *Nanoscale*, 2019, 11(5): 2109-2120.
- [14] BRETERNITZ J, SCHORR S. What defines a perovskite? [J]. *Advanced Energy Materials*, 2018, 8(34): 1802366.
- [15] AKKERMAN Q A, MANNA L. What defines a halide perovskite? [J]. *ACS Energy Letters*, 2020, 5(2): 604-610.
- [16] KIESLICH G, SUN S J, CHEETHAM A K. An extended tolerance factor approach for organic - inorganic perovskites [J]. *Chemical Science*, 2015, 6(6): 3430-3433.
- [17] KIM H P, KIM J, KIM B S, *et al.* High-efficiency, blue, green, and near-infrared light-emitting diodes based on triple cation perovskite [J]. *Advanced Optical Materials*, 2017, 5(7): 1600920.
- [18] WANG H L, ZHAO X F, ZHANG B H, *et al.* Blue perovskite light-emitting diodes based on  $\text{RbX}$ -doped polycrystalline  $\text{CsPbBr}_3$  perovskite films [J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2019, 7(19): 5596-5603.
- [19] WANG H L, XU Y S, WU J, *et al.* Bright and color-stable blue-light-emitting diodes based on three-dimensional perovskite polycrystalline films *via* morphology and interface engineering [J]. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2020, 11(4): 1411-1418.
- [20] SHI D, ADINOLFI V, COMIN R, *et al.* Low trap-state density and long carrier diffusion in organolead trihalide perovskite single crystals [J]. *Science*, 2015, 347(6221): 519-522.
- [21] STRANKS S D, EPERON G E, GRANCINI G, *et al.* Electron-hole diffusion lengths exceeding 1 micrometer in an organometal trihalide perovskite absorber [J]. *Science*, 2013, 342(6156): 341-344.
- [22] CHO H, JEONG S H, PARK M H, *et al.* Overcoming the electroluminescence efficiency limitations of perovskite light-emitting diodes [J]. *Science*, 2015, 350(6265): 1222-1225.
- [23] CAO D H, STOUPOS C C, FARHA O K, *et al.* 2D homologous perovskites as light-absorbing materials for solar cell applications [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2015, 137(24): 7843-7850.
- [24] BYUN J, CHO H, WOLF C, *et al.* Efficient visible quasi-2D perovskite light-emitting diodes [J]. *Advanced Materials*, 2016, 28(34): 7515-7520.
- [25] QUAN L N, YUAN M J, COMIN R, *et al.* Ligand-stabilized reduced-dimensionality perovskites [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2016, 138(8): 2649-2655.
- [26] SAPAROV B, MITZI D B. Organic-inorganic perovskites: structural versatility for functional materials design [J]. *Chemical Reviews*, 2016, 116(7): 4558-4596.
- [27] ERA M, MORIMOTO S, TSUTSUI T, *et al.* Organic-inorganic heterostructure electroluminescent device using a layered perovskite semiconductor  $(\text{C}_6\text{H}_5\text{C}_2\text{H}_4\text{NH}_3)_2\text{PbI}_4$  [J]. *Applied Physics Letters*, 1994, 65(6): 676-678.
- [28] YUAN M J, QUAN L N, COMIN R, *et al.* Perovskite energy funnels for efficient light-emitting diodes [J]. *Nature Nanotechnology*, 2016, 11(10): 872-877.
- [29] 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.
- [30] 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): 5633.
- [31] JIANG Y Z, QIN C C, CUI M H, *et al.* Spectra stable blue perovskite light-emitting diodes [J]. *Nature Communications*, 2019, 10(1): 1868.
- [32] CHEN Z M, ZHANG C Y, JIANG X F, *et al.* High-performance color-tunable perovskite light emitting devices

- through structural modulation from bulk to layered film [J]. *Advanced Materials*, 2017, 29(8): 1603157.
- [33] CHENG L, CAO Y, GE R, *et al.* Sky-blue perovskite light-emitting diodes based on quasi-two-dimensional layered perovskites [J]. *Chinese Chemical Letters*, 2017, 28(1): 29-31.
- [34] CONGREVE D N, WEIDMAN M C, SEITZ M, *et al.* Tunable light-emitting diodes utilizing quantum-confined layered perovskite emitters [J]. *ACS Photonics*, 2017, 4(3): 476-481.
- [35] 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.
- [36] YUAN S, WANG Z K, XIAO L X, *et al.* Optimization of low-dimensional components of quasi-2D perovskite films for deep-blue light-emitting diodes [J]. *Advanced Materials*, 2019, 31(44): 1904319.
- [37] WANG Y K, MA D X, YUAN F L, *et al.* Chelating-agent-assisted control of CsPbBr<sub>3</sub> quantum well growth enables stable blue perovskite emitters [J]. *Nature Communications*, 2020, 11(1): 3674.
- [38] HUANG H, BODNARCHUK M I, KERSHAW S V, *et al.* Lead halide perovskite nanocrystals in the research spotlight: stability and defect tolerance [J]. *ACS Energy Letters*, 2017, 2(9): 2071-2083.
- [39] 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.
- [40] PAN J, QUAN L N, ZHAO Y B, *et al.* Highly efficient perovskite-quantum-dot light-emitting diodes by surface engineering [J]. *Advanced Materials*, 2016, 28(39): 8718-8725.
- [41] HOU S C, GANGISHETTY M K, QUAN Q M, *et al.* Efficient blue and white perovskite light-emitting diodes via manganese doping [J]. *Joule*, 2018, 2(11): 2421-2433.
- [42] YONG Z J, GUO S Q, MA J P, *et al.* Doping-enhanced short-range order of perovskite nanocrystals for near-unity violet luminescence quantum yield [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2018, 140(31): 9942-9951.
- [43] PAN G C, BAI X, XU W, *et al.* Bright blue light emission of Ni<sup>2+</sup> ion-doped CsPbCl<sub>x</sub>Br<sub>3-x</sub> perovskite quantum dots enabling efficient light-emitting devices [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2020, 12(12): 14195-14202.
- [44] YAO J S, WANG L, WANG K H, *et al.* Calcium-tributylphosphine oxide passivation enables the efficiency of pure-blue perovskite light-emitting diode up to 3.3% [J]. *Science Bulletin*, 2020, 65(14): 1150-1153.
- [45] ZHANG B B, YUAN S, MA J P, *et al.* General mild reaction creates highly luminescent organic-ligand-lacking halide perovskite nanocrystals for efficient light-emitting diodes [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2019, 141(38): 15423-15432.
- [46] YANG F, CHEN H T, ZHANG R, *et al.* Efficient and spectrally stable blue perovskite light-emitting diodes based on potassium passivated nanocrystals [J]. *Advanced Functional Materials*, 2020, 30(10): 1908760.
- [47] DONG Y T, WANG Y K, YUAN F L, *et al.* Bipolar-shell resurfacing for blue LEDs based on strongly confined perovskite quantum dots [J]. *Nature Nanotechnology*, 2020, 15(8): 668-674.
- [48] LIU Y, CUI J Y, DU K, *et al.* Efficient blue light-emitting diodes based on quantum-confined bromide perovskite nanostructures [J]. *Nature Photonics*, 2019, 13(11): 760-764.
- [49] WANG F Z, WANG Z Y, SUN W D, *et al.* High performance quasi-2D perovskite sky-blue light-emitting diodes using a dual-ligand strategy [J]. *Small*, 2020, 16(32): 2002940.
- [50] JIN Y, WANG Z K, YUAN S, *et al.* Synergistic effect of dual ligands on stable blue quasi-2D perovskite light-emitting diodes [J]. *Advanced Functional Materials*, 2020, 30(6): 1908339.
- [51] LUO B B, LI F, XU K, *et al.* B-Site doped lead halide perovskites: synthesis, band engineering, photophysics, and light emission applications [J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2019, 7(10): 2781-2808.
- [52] KUMAWAT N K, YUAN Z C, BAI S, *et al.* Metal doping/alloying of cesium lead halide perovskite nanocrystals and their applications in light-emitting diodes with enhanced efficiency and stability [J]. *Israel Journal of Chemistry*, 2019, 59(8): 695-707.

- [53] GANGISHETTY M K, HOU S C, QUAN Q M, *et al.* Reducing architecture limitations for efficient blue perovskite light-emitting diodes [J]. *Advanced Materials*, 2018, 30(20): 1706226.

作者简介:



许玉帅(1996—),男,山东菏泽人,博士研究生,2018 年于云南大学获得学士学位,主要从事钙钛矿发光二极管研究。E-mail: ysxu@ciac.ac.cn



谢志元(1970—),男,吉林长春人,博士,研究员,1999 年在吉林大学获得博士学位,主要从事有机及钙钛矿光电子器件研究。E-mail: xiezy\_n@ciac.ac.cn