

激光与光电子学进展

钙钛矿发光二极管的研究进展与机遇挑战

康汝燕^{1,2}, 闫莉莉^{1,2}, 张子琦^{1,2}, 左致远^{1,2*}, 李志强^{1,2**}

¹山东大学光学高等研究中心, 山东 青岛 266237;

²山东大学激光与红外系统集成技术教育部重点实验室, 山东 青岛 266237

摘要 钙钛矿发光二极管具有效率高、色纯度高、成本低、发光波长在可见光区域连续可调等优势, 在显示、照明、成像等领域具有很大的应用潜力。从钙钛矿发光二极管的基本结构与工作机制等方面入手, 重点介绍提升钙钛矿发光二极管器件的荧光量子产率、光提取效率、载流子注入效率和可靠性等性能的主要技术手段, 系统阐述了蓝光、绿光、红光和近红外多个波段钙钛矿发光二极管的关键参数提升方法的发展历程, 简单介绍了无铅钙钛矿发光二极管的最新研究进展, 探讨了钙钛矿发光二极管的技术发展动向, 并对进一步提升钙钛矿发光二极管各项性能的方法与思路进行了展望。

关键词 材料; 钙钛矿; 发光二极管; 效率; 可靠性; 多波段

中图分类号 TB133

文献标志码 A

doi: 10.3788/LOP202158.1100001

Research Progresses, Opportunities, and Challenges of Perovskite Light-Emitting Diodes

Kang Ruyan^{1,2}, Yan Lili^{1,2}, Zhang Ziqi^{1,2}, Zuo Zhiyuan^{1,2*}, Li Zhiqiang^{1,2**}

¹Center for Optics Research and Engineering, Shandong University, Qingdao, Shandong 266237, China;

²Key Laboratory of Laser & Infrared System, Ministry of Education, Shandong University, Qingdao, Shandong 266237, China

Abstract Perovskite light-emitting diodes show great potential in the fields such as display, lighting, and imaging because of their high efficiency, high color purity, low fabrication cost, and widely tunable light emission spectra. Starting from the basic structure and working mechanism of perovskite light-emitting diodes, this review focuses on the main technical means to improve the fluorescence quantum yield, light extraction efficiency, carrier injection efficiency, and reliability of perovskite light-emitting diode devices. The development process of the key parameter improvement method for the blue, green, red, and near-infrared perovskite light-emitting diodes is systematically explained, and the latest research progress of lead-free perovskite light-emitting diodes is briefly introduced. The technology development trend of light-emitting diodes is discussed, and the methods and ideas to further improve the performance and reliability of perovskite light-emitting diodes are prospected.

Key words materials; perovskite; light-emitting diodes; efficiency; reliability; multiband

OCIS codes 160.6000; 230.3670; 260.3800

收稿日期: 2020-07-13; 修回日期: 2020-08-13; 录用日期: 2020-08-25

基金项目: 国家重点研发计划(2016YFB0401802)、国家自然科学基金(51702186)、山东省重点研发计划(2018GGX101033)、山东大学青年学者未来计划

*E-mail: zuozhiyuan@sdu.edu.cn; **E-mail: lzq@sdu.edu.cn

1 引言

卤素钙钛矿材料化学通式为 ABX_3 , 其中 A 代表有机阳离子基团甲胺离子 (MA^+)、甲脒离子 (FA^+) 或无机阳离子 Cs^+ 等, B 代表金属阳离子如 Pb^{2+} 、 Sn^{2+} 等, X 为卤素离子如 Cl^- 、 Br^- 、 I^- 。其中 B 与 X 构成八面体结构, A 填充于八面体之间^[1]。复合钙钛矿材料具有带隙连续可调、载流子迁移距离长、载流子注入速率平衡、量子产率高、缺陷容忍度高等特性^[1-3], 在光伏发电^[1]、照明^[4]、显示^[2]、激光^[5-6]、成像与探测^[7]等领域均呈现出较大的应用潜力。其中卤素钙钛矿材料作为有源区的钙钛矿发光二极管 (PeLEDs) 近年来发展迅速, 自 2014 年首支室温 PeLEDs 问世以来, 其以光电性能优异、合成成本低、器件工艺简单等优点受到广泛关注, PeLEDs 器件的各项关键指标持续取得突破。文献报道的最高荧光量子产率 (PLQY) 已接近 100%^[8-9], 且绿光^[10-11]、红光^[12-13] 和近红外^[14-17] 波段 PeLEDs 的外量子效率 (EQE) 亦均超过 20%, 其在效率方面已经可以与有机发光二极管 (OLED)^[18-19] 媲美。

在 PeLEDs 的工作波段方面, 通过对卤素元素组成的精确调控可实现钙钛矿材料带隙的可控调节, 进而制备得到可见光全波段与近红外光源器件^[20]。以常见的甲胺 (MA) 基钙钛矿为例, 通过组分调控, 得到 $MAPbI_{3-x}Cl_x$ 的吸收边约为 800 nm, $MAPbI_2Br$ 的吸收边约为 700 nm^[21]。值得注意的是, $MAPbBr_3$ 材料的禁带宽度约为 2.3 eV, 对应的带边辐射复合的发光波长约为 539 nm^[20,22], 在绿光波段 (500~560 nm) 具备可观的发光效率与可靠性。近年来, 高效率、大带宽绿光光源器件在高端显示和 underwater 通信、照明、成像等领域的需求日益紧迫^[23-24], 然而 III-V 族化合物材料在绿光器件制备方面面临着“阱不够深”或“垒不够高”的局限性, 因此 PeLEDs 在绿光波段光源方面的应用受到广泛关注。在载流子输运性能方面, 氟代甲脒 (FA) 基

钙钛矿具有比 MA 基钙钛矿更加优异的载流子寿命与载流子扩散长度, 且容忍因子接近于 1^[25], 从晶体稳定性角度考虑, FA 基钙钛矿是制备高效 PeLEDs 的理想选择。此外, PeLEDs 器件还具有制备成本低、制备工艺完备、易于与其他半导体器件集成等优势^[26-27], 在新型光源器件领域具有较大的应用潜力。

虽然 PeLEDs 器件具备一系列优越特性, 但其发展仍然面临若干挑战。一方面, 界面态和缺陷诱导的非辐射复合过程仍然极大地限制了器件的量子效率; 另一方面, 采用溶液法制备 PeLEDs 器件不可避免地会产生缺陷晶界, 高密度的多晶薄膜表面缺陷会导致激子猝灭, 限制器件发光性能^[28-29]。此外, 钙钛矿材料较高的折射率导致光提取效率低下, 显著制约了外量子效率的水平。在提升载流子注入效率方面, 寻找能级匹配的高效电荷注入材料始终是本领域的关键研究方向。本文从 PeLEDs 器件的多项关键参数的优化技术出发, 对近年来 PeLEDs 器件的研究进展进行系统分析, 探讨了 PeLEDs 器件的最新研究动向与进一步提升器件可靠性的潜在技术路线。

2 PeLEDs 的基本结构、关键参数及其最新进展

2.1 PeLEDs 的器件结构与工作机制

典型的 PeLEDs 为“三明治”器件结构, 钙钛矿层位于 n 型电子传输层 (ETL) 与 p 型空穴传输层 (HTL) 之间。根据氧化铟锡 (ITO) 透明导电层与顶电极之间的结构差异, 可将常见的 PeLEDs 器件结构分为正置 p-i-n 和倒置 n-i-p 两种。PeLEDs 器件结构中, 载流子通过电极与电荷传输层注入钙钛矿有源发光层并发生辐射复合, 最终实现光子发射^[30-31] (图 1)。有源发光区的钙钛矿材料可制备成三维、二维、一维和零维等形式。通常情况下, 维数越低, 激子结合能越大, 对应的内量子效率越高。在钙钛矿量子阱结构中, 量子阱的禁带宽度随着量



图 1 PeLEDs 结构与工作机制图^[31]。(a) 倒置结构 (n-i-p); (b) 正置结构 (p-i-n); (c) 两种结构的运行机理

Fig. 1 PeLEDs structure and operation mechanism diagram^[31]. (a) Inverted LED structure (n-i-p); (b) normal LED structure (p-i-n); (c) operation mechanism of the two structures

子阱厚度的减小而增大^[32](图 2), 禁带宽度的变化在一定程度上影响器件的发光效率。器件的正极材料和负极材料要求分别使用高功函数和低功函数的金属进行制备, 载流子传输层材料需与有源区材料之间的能带密切匹配, 同时兼顾化学兼容性和载流子迁移率。此外, 空穴传输材料还要求具备较低的电子亲和能以阻挡电子穿越, 电子传输材料要求具有较深的价带能级以阻挡空穴涌入, 从而保证电子与空穴在钙钛矿有源区范围内聚集、复合、发光。常见的空穴传输材料有聚(3,4-乙炔二氧噻吩)-聚(苯乙烯磺酸酯)(PEDOT:PSS)、[9,9-二辛基芴-共-N-[4-(3-甲基丙基)]-二苯基胺](TFB)、氧化镍(NiO)和聚苯乙烯(PS)和三苯基二胺(TPD)。其中 PEDOT:PSS 与钙钛矿有源区的能级匹配较好, 是最常用的空穴传输材料; 常见的电子传输材料包括氧化锌(ZnO)和 1,3,5-三(1-苯基-1H-苯并咪唑-2-基)苯(TPBi), ZnO 的电荷迁移率高但易水解, 难以实现长时间稳定工作^[15,33-34]。MA 基钙钛矿与几种 ETL、HTL 的能带对准排列如图 3 所示^[35]。

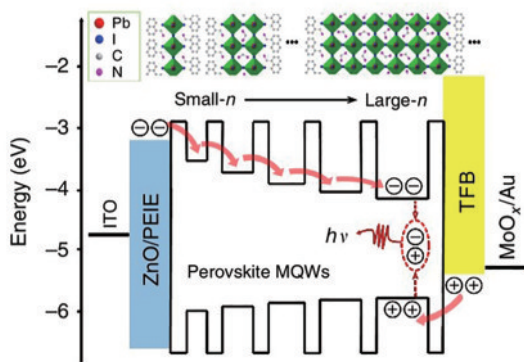


图 2 量子阱带隙宽度随量子阱厚度的减小而增大^[32]

Fig. 2 Band gap width of quantum well increases with decrease of quantum well thickness^[32]

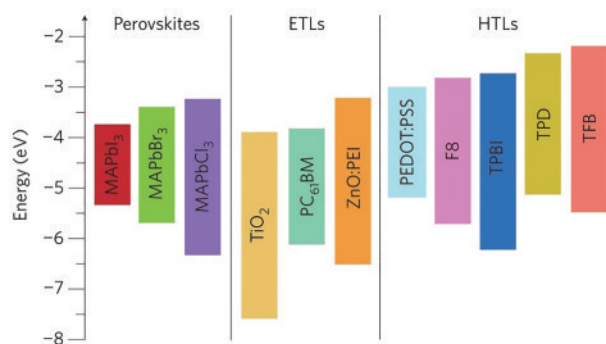


图 3 MA 基卤化物钙钛矿与几种 ETL、HTL 的能带排列^[35]

Fig. 3 Energy-band alignment of methylammonium halide perovskites and various ETLs and HTLs^[35]

2.2 PeLEDs 器件的关键参数及其发展路线

PeLEDs 的主要评价指标包括 PLQY、EQE 和工作寿命等。PLQY 的定义为荧光物质单位时间出射的荧光光子数与所吸收的激发光子数之比, EQE 的定义为单位时间出射到自由空间的光子数与注入载流子数之比^[36-37]。通常使用器件半衰期寿命 L_{50} (亮度衰减至初始亮度的 50% 时的工作寿命) 作为工作寿命的评价指标。进一步实现 PeLEDs 高亮度下的高效率是未来研究工作的重心所在, 其中 PeLEDs 的效率由 PLQY、载流子注入效率与光提取效率共同决定, 下面将对 PeLEDs 的上述三种效率与器件可靠性的发展路线及其最新进展进行系统介绍。

2.2.1 PLQY 优化

提高钙钛矿薄膜中的辐射复合效率与减少缺陷诱导的非辐射复合是提升 PLQY 的关键。采用多量子阱(MQW)、量子点(QDs)和纳米晶(NCs)钙钛矿等钙钛矿有源区低维化的技术手段可以显著提高量子限域效应, 实现较高的激子结合能和有效激子束缚, 从而提高电子空穴对的辐射复合效率。基于此, 2014 年初, Schmidt 等^[23]制备了粒径为 6 nm 的 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ 钙钛矿 QDs 胶体溶液并首次将钙钛矿 QDs 材料在室温条件下应用于电致发光器件, 最终获得了约 20% 的 PLQY。2016 年, Xing 等^[38]合成了一系列具有非晶结构的胶体卤化物钙钛矿 MAPbX_3 QDs, 实现了峰值波长为 512 nm、半峰全宽(FWHM)为 26 nm 的电致发光, 其 PLQY 达到了 77%, 图 4 为 MAPbBr_3 光致发光(PL)光谱与 FWHM 对温度的响应图。Yang 等^[39]通过调节 NCs 的纵横比制备得到光学性能优良的纳米棒, 其 PLQY 可高达 87%。除低维化技术之外, 通过对 A、B 和 X 位的组分调控, 可实现对钙钛矿材料的带隙等光学参数的精确调节、减小载流子扩散长度、实现窄的发光峰, 这对提高器件的 PLQY 具有重要意义。2019 年, 南开大学 Yuan 课题组通过将 Rn^+ 掺入 3D 钙钛矿中得到了合金化的钙钛矿材料, 通过对各离子组分的精确调控, 实现了约 82% 的 PLQY, 制备出光谱稳定的蓝光 PeLEDs^[40], 此外, 通过精准调控 Zn^{2+} 或 Cu^{2+} 掺杂的钙钛矿也可获得超过 90% 的 PLQY^[9,41]。2020 年初, Quan 等^[42]发现器件边缘光氧化是器件快速光退化的主要原因, 并据此开发了一种边缘钝化技术, 将 P=O 掺入钙钛矿中形成尺寸较小的

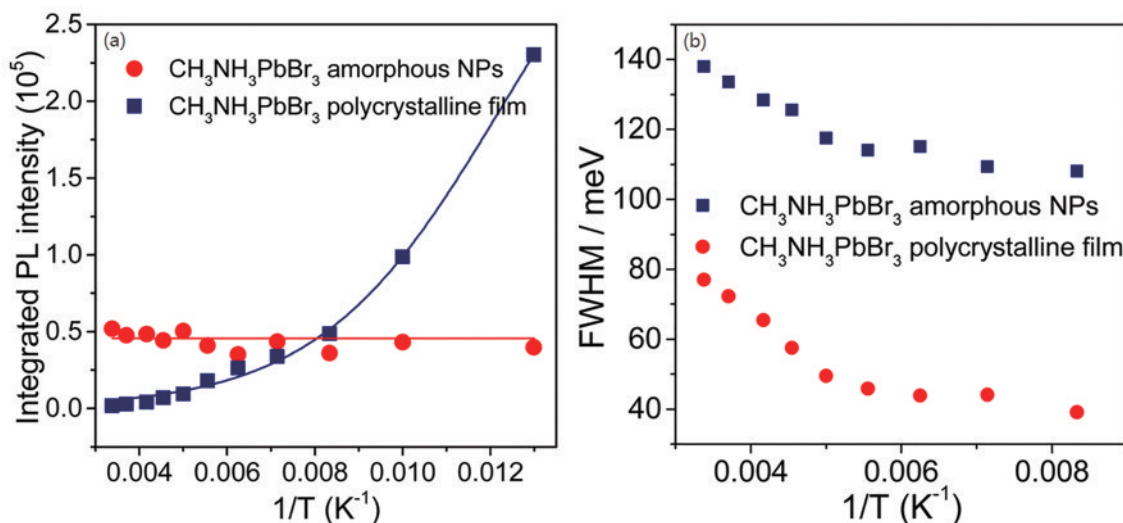


图4 温度对非晶态纳米颗粒和多晶薄膜MAPbBr₃的PL光谱与FWHM的影响^[38]。(a) PL光谱强度;(b) FWHM

Fig. 4 Temperature-dependent PL and FWHM of MAPbBr₃ in amorphous nanoparticles and polycrystalline film^[38].

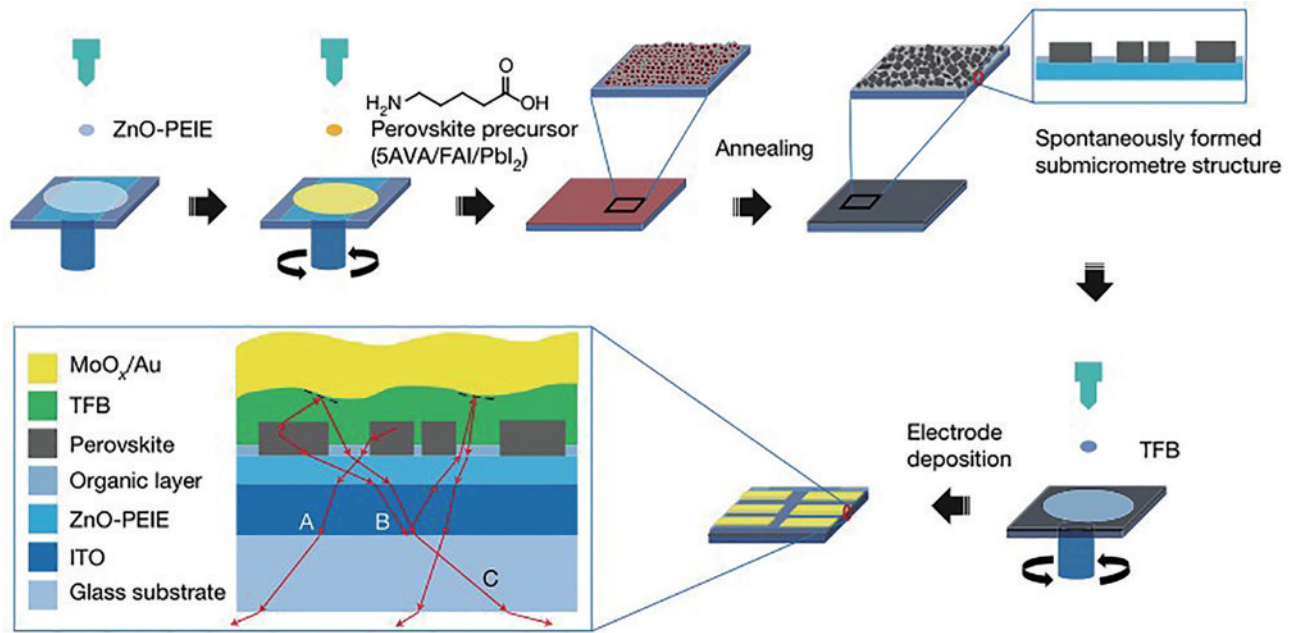
(a) PL spectral intensity; (b) FWHM

钙钛矿层,以有效钝化钙钛矿层的不饱和和铅位,同时通过精确调节Cs⁺与MA⁺的化学计量比,使PLQY达到了98%。Bakr课题组通过调节混合钙钛矿层中Cl⁻、Br⁻的比例,同时采用十二烷基硫氰酸铵(DAT)对QDs中的Cl⁻空位进行钝化,实现了接近100%的PLQY^[8]。Pan等^[43]借助在温室下对CsPbCl_xBr_{3-x} QDs溶液进行过饱和重结晶的方法将Ni²⁺掺入钙钛矿QDs内部,以取代部分Pb²⁺,研究发现适量的Ni²⁺掺杂可以显著消除QDs中的激子陷阱,利用2.5%的Ni²⁺掺杂即可在470 nm处得到89%的PLQY。

2.2.2 光提取效率的优化

由于钙钛矿材料的折射率较大、光输出耦合效率低,目前PeLEDs的EQE仅为20%左右。有研究表明,对于PLQY达到70%的复合钙钛矿发光材料,其平板型PeLEDs的EQE仅为15%^[44]。因此,研究人员在提高光输出耦合效率等方面开展了调节薄膜形态、改进器件结构设计等多方面的研究。首支室温PeLEDs诞生于2014年,其EQE仅为0.1%^[2]。2年后,Huang课题组制备了由不同禁带宽度材料组合而成的钙钛矿有源区,实现了11.7%的EQE^[45]。PeLEDs的EQE在2018年突破了20%,Lin等^[10]将MABr加入CsPbBr₃前驱体溶液中,使MABr嵌入CsPbBr₃层,制备了表面平整的钙钛矿壳核结构,提高了光提取效率,最终得到EQE为20.3%的绿光PeLEDs;Friend课题组采用钙钛矿聚合物异质结构(发光层由2D、3D钙钛矿与绝缘

聚合物组成),获得了20.1%的EQE^[15]。2019年,Xu等^[16]利用有机分子钝化钙钛矿中的氢键以减少薄膜的非辐射复合,同时由于有机分子嵌入钙钛矿层,具有折射率梯度的发光层材料得以形成,这提高了光提取效率,使近红外PeLEDs的EQE达到了21.6%,这是目前报道的近红外PeLEDs的EQE最高值。Cao等^[14]通过低温溶液法,在薄膜退火阶段自发重构亚微米结构,这有效提升了光提取效率,制备出EQE为20.7%的近红外PeLEDs,具体制作过程如图5所示,其中A、B和C代表被困于连续发光层中器件的光,其可以被亚微米结构提取出来。在对器件进行光学结构设计以提高光提取效率方面,2020年香港科技大学的Zhang等^[46]在氧化铝多孔模板(PAM)中生长了高质量的钙钛矿纳米线(PNW)阵列,提出了一种利用毛细管效应辅助模板法制造钙钛矿纳米线阵列发光二极管的方法,与平面装置相比,器件EQE从11%提高到了16%。Miao等^[47]采用具有微腔效应的顶部光提取结构,采用金电极形成法布里-珀罗微腔,有效提高了器件的光提取效率,获得了20.2%的EQE。苏州大学Li课题组采用蛾眼纳米结构与半透镜相结合的方法,将EQE提升到28.2%,这是目前报道的PeLEDs EQE最大值^[11]。Greenham课题组通过对光谱的精确测量与量化分析,详细介绍了钙钛矿有源区的光子循环效应,提出了底部反射镜、角度限制微结构、分布布拉格反射镜(DBR)结构等一系列提高光提取效率的设计思路^[36]。

图5 钙钛矿层具有亚微米结构的器件制作过程^[14]Fig. 5 Fabrication process of devices with submicron structure in the perovskite layer^[14]

2.2.3 载流子注入效率的提升

高效的载流子注入是提高 PeLEDs 辐射复合发光效率的前提, 优异的界面特性和器件结构是提高载流子注入效率的关键。钙钛矿 NCs 等低维材料成为极具潜力的光电器件有源区材料, 但常见的包裹 NCs 的油酸 (OA) 和油酸胺 (OAm) 等封端配体会引入表面绝缘层, 阻碍载流子的注入和传输。此外, CsPbX₃ NCs 无机表面和长链封端配体之间键合的动态特性, 可能导致 NCs 内部化学组分和物质结构的不稳定性。同时各层材料的载流子迁移率对器件的电荷传输特性影响显著。基于上述问题, 研究者在界面工程和电荷平衡控制工程方面都开展了大量研究。Pan 课题组开发了一种双配位基配体 2, 2'-亚氨基二苯甲酸 (IDA), 研究表明 IDA 配体不仅可以起到表面修饰作用, 还可以借助双羧基与富含 PbI₂ 的表面牢固结合, 降低 NCs 的表面缺陷浓度, 提高载流子注入速率。结果表明应用 IDA 配体的 CsPbX₃ NCs 合成钝化工艺可将 PeLEDs 的 PLQY 提升至 95% 以上, EQE 与亮度也较非钝化的 PeLEDs 有明显提升^[48]。Wei 等^[49] 提出使用聚合共轭亚油酸 (CLA) 配体钝化钙钛矿量子点的方法, 经测试可得借助配体交联策略可提高空穴注入效率, 从而改善电荷平衡, 使 CsPbI₃ QDs 的 PLQY 提升至 95% 以上水平, EQE 达到 2.67%。各功能层之间

的能级匹配是实现高效电荷注入的关键, 因此, 选择性能优异的界面层对 PeLEDs 的电荷平衡控制及发光效率提升具有关键作用。PEDOT:PSS 与钙钛矿材料能级匹配良好, 为最常用的空穴传输材料, 但有机物常存在环境不稳定性, 基于此 Wang 等^[50] 引入 NiO_x 代替 PEDOT:PSS 作为空穴注入层与空穴传输层, 器件结构为 ITO/NiO_x/CsPbBr₃/TPBi/Ca/Al, 在 520 nm 波长处得到的最大亮度为 23828 cd·m⁻²、最大电流效率 (CE) 为 9.54 cd·A⁻¹。Ren 等^[51] 将 NiO_x 与聚苯乙烯磺酸钠 (PSSNa) 结合作为空穴传输层, 发现利用 NiO_x-PSSNa-KBr 薄膜可减小价带能, 提升空穴注入速率, 获得优异的光谱稳定性, 得到的最大亮度为 5737 cd·m⁻², EQE 为 1.45%, CE 为 2.25 cd·A⁻¹, PSSNa 与 PSSNa-KBr 对蓝光 PeLEDs 的 EQE 与 CE 的影响如图 6 所示。ZnO 因优异的电子传输能力, 常被用作电子传输材料, 但电子与空穴的传输速度差异较大导致电荷不平衡, Zhang 等^[52] 通过在 ZnO 表面沉积一层 PVP 材料, 可有效改善电荷平衡、降低界面缺陷浓度、提高辐射复合效率, 得到高达 91000 cd·m⁻² 的发光亮度, EQE 值为 10.4%。采用 TOPO-Zn 络合物, 可以有效降低晶格中的 Pb-O 键浓度, 通过引入新型可交联空穴传输材料 VB-FNPD, 在 512 nm 波长处实现了 5700 cd·m⁻² 的发光亮度、6.06% 的 EQE 和

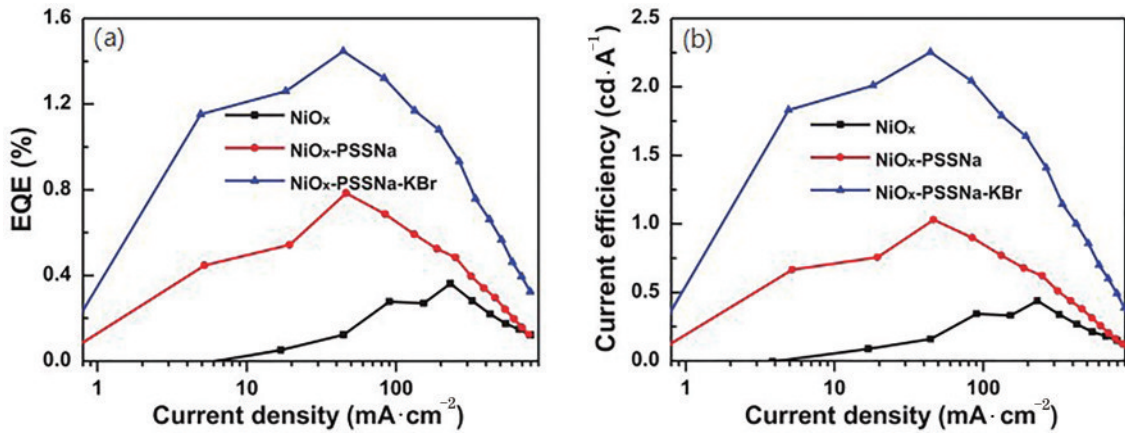


图6 NiO_x、NiO_x-PSSNa和NiO_x-PSSNa-KBr蓝光PeLEDs的EQE与电流效率曲线图^[51]。(a)EQE；(b)电流效率
Fig. 6 EQE and current efficiency curves of NiO_x, NiO_x-PSSNa, and NiO_x-PSSNa-KBr PeLEDs^[51]. (a) EQE; (b) current efficiency

9.93 cd·A⁻¹的CE^[53]。Xu等^[54]引入单晶硅作为衬底与电荷注入层来减少器件中的焦耳热,同时通过引入SiO_x与TFB来控制电荷平衡,这有效降低了PeLEDs的滚降效率。

2.2.4 可靠性的改善

目前PeLEDs器件在EQE、PLQY与亮度等方面已经取得了较大突破,但器件寿命与III-V LED和OLED器件相比仍有显著差距。目前III-V LED在初始亮度为100 cd·m⁻²的条件下的L₅₀长达2×10⁶ h^[55],而绿光PeLEDs在初始亮度为100 cd·m⁻²条件下的L₅₀仍小于260 h^[56],因此实现PeLEDs器件长期工作的稳定性仍然是亟待解决的关键问题。有机-无机“杂化”钙钛矿在PeLEDs性能提高方面已经取得了较大突破,但杂化钙钛矿中的有机阳离子如FA⁺、MA⁺具有极高的湿度敏感性,导致PeLEDs性能退化,这严重影响器件寿命,阻碍其商业应用。基于无机Cs⁺的钙钛矿表现出了更加优异的热稳定性和化学稳定性。2019年Wang等^[56]通过使用三氟醋酸铯(TFA)控制晶体生长过程并进行

表面钝化,得到了无孔的钙钛矿表面,制备的全无机CsTFA器件在初始亮度为100 cd·m⁻²时,L₅₀超过了250 h。此外,通过在钙钛矿中掺入Cs⁺和Rb⁺,可以有效抑制FAPbI₃中I⁻的离子迁移,制备得到L₅₀超过3600 min的PeLEDs^[57]。Cu基钙钛矿在器件寿命方面也表现出了优异的性能,Cs₃Cu₂I₅基蓝光PeLEDs的L₅₀超过108 h,这是目前蓝光PeLEDs寿命的最优结果^[58]。2020年,Zhao等^[59]证明了器件内部产生的焦耳热与器件低效的散热机制是延长器件工作寿命的主要障碍,通过优化设备几何形状、安装散热装置和散热槽等热管理措施,使器件寿命延长了10倍;此外,Chen等^[60]通过研究晶体结构和光谱演化动力学,并通过光谱分析与理论计算,详细介绍了由温度诱导的器件老化机理,证明了热管理是维持器件优异性能的关键因素,温度对(BA)₂CsPb₂Br₇(其中BA⁺为N-butylammonium阳离子)单晶晶体结构演化的影响如图7所示;Zou等^[61]提出用蓝宝石衬底代替玻璃衬底,以更好地消散焦耳热,延长器件的工作寿命。

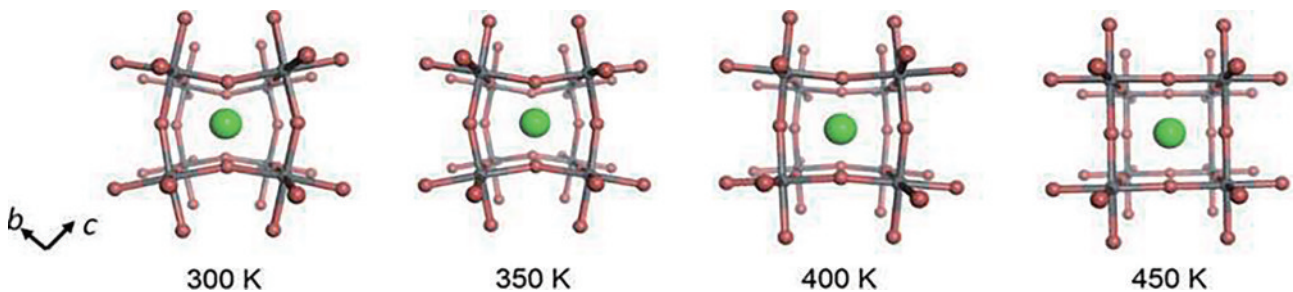


图7 温度对(BA)₂CsPb₂Br₇单晶晶体结构演化的影响^[60]
Fig. 7 Temperature-dependent (BA)₂CsPb₂Br₇ single crystal structure evolution^[60]

下面对影响 PeLEDs 器件光电性能的重要因素——钙钛矿薄膜进行系统讨论。

前期研究使光电参数达到较高水平,提升钙钛矿薄膜稳定性成为当前薄膜质量调控的目标之一。通过对钙钛矿层进行组分调控,可以有效提升钙钛矿薄膜的稳定性。容差因子(TF)是评价钙钛矿晶体结构稳定性的关键指标,可通过对 A、B 和 X 位的离子半径进行定量计算得到。通过 A 位组分调控,采用混合阳离子 $\text{Cs}^+/\text{MA}^{+}$ ^[42] 或 $\text{Cs}^+/\text{Rb}^+/\text{FA}^{+}$ ^[57] 等可将 TF 值调节到有效区域(0.8~1.0)^[30] 以实现稳定的晶体结构。此外,研究已证明通过 B 位组分调控可以有效提升钙钛矿晶体的稳定性,实现优异的光电性能^[40,58]。2D 钙钛矿材料的使用显著提升了 PeLEDs 器件的效率和可靠性,但在大电流密度下,薄膜中的非辐射复合会导致发光光谱淬灭,影响器件工作寿命,对 2D 钙钛矿薄膜成分的精准调控增加了钙钛矿量子阱的宽度,有效抑制了薄膜中的非辐射复合,从而有效抑制器件的效率滚降^[32]。

钙钛矿的成膜质量是影响 PeLEDs 器件光电性能的关键因素,不连续的钙钛矿薄膜会降低载流子注入和辐射复合效率,影响器件性能。基于上述问题,研究者在通过控制薄膜沉积条件和基底表面特性控制晶体生长并通过引入添加剂和表面修饰材料钝化薄膜缺陷等方面都展开了大量研究。单晶金属卤化物钙钛矿缺陷密度($10^9\sim 10^{10}\text{ cm}^{-3}$)相对于多晶薄膜($10^{16}\sim 10^{18}\text{ cm}^{-3}$)较低^[1-2],然而在实际工作中生长厚度为几百纳米的单晶钙钛矿层仍存在困难,因此晶体生长过程中进一步提高晶体结晶度、减小缺陷密度仍是当前工作的重点。通过研究不同退火条件下钙钛矿薄膜成膜状态,发现控制退火条件不仅影响钙钛矿薄膜形貌,而且影响薄膜结晶度。对于 MAPbBr_3 薄膜,最佳退火条件为在 60 °C 条件下退火 2 h,此时钙钛矿薄膜存在高结晶度和优良形貌^[62]。通过控制钙钛矿薄膜沉积条件,可以调整钙钛矿层的相纯度和取向,Tsai 等^[63] 采用热铸法制备了具有高结晶度和择优取向的 2D 钙钛矿薄膜,结果表明,采用热铸法获得的钙钛矿薄膜较常温下获得的钙钛矿薄膜具有更高的电流密度和发光强度,在相同偏置电压下其工作寿命也显著延长。这表明 PeLEDs 器件的工作寿命与钙钛矿薄膜的相纯度和取向密切相关。此外,将

CsPbBr_3 晶体嵌入一种绝缘聚合物——聚环氧乙烷(PEO)中能够控制晶粒尺寸,从而有效改善薄膜形貌^[64-65]。钙钛矿薄膜内部及表面缺陷是影响薄膜质量的另一个关键因素。研究表明,路易斯酸和路易斯碱能有效钝化薄膜缺陷,路易斯碱可通过将其孤对电子形成配位键来钝化薄膜中的铅空位^[48,53];将吡啶和噻吩用于成膜后处理阶段可有效减少非辐射复合;通过在钙钛矿前驱体溶液中加入不易挥发的路易斯碱小分子如尿素和硫脲,可使其与前驱体溶液相互作用,调节晶体生长,随后可沿晶界析出钝化缺陷^[49,56,66];路易斯酸[6,6]-苯基 C_{61} 丁酸甲酯(PCBM)对带负电缺陷的钝化作用显著;通过在钙钛矿薄膜表面旋涂有机小分子三辛基氧化膦来(TOPO)进行表面钝化,可得到高效稳定的 PeLEDs 器件^[53,67]。此外,通过将上文所涉及的无机小分子 TFA^[56] 和有机小分子 DAT^[8]、PEI^[34]、5AVA^[14] 等作为钙钛矿薄膜钝化剂来钝化本征缺陷,同样实现了良好的薄膜质量。

经过近 5 年的快速发展,绿光 PeLEDs 的 EQE 已经达到了 28.2%^[11],最大亮度为 $7.6\text{ Mcd}\cdot\text{m}^{-2}$ ^[61],器件的 L_{50} 超过 250 h^[56];近红外 PeLEDs 的 EQE 达到 21.6%^[16],辐射亮度达到 $965\text{ W}\cdot\text{Sr}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}$ ^[68],在 $100\text{ cd}\cdot\text{m}^{-2}$ 下的 L_{50} 约为 100 h^[69];目前红光与蓝光 PeLEDs 的可靠性仍然处于较低水平,虽然红光 PeLEDs 的 EQE 达到 21.3%^[12],亮度最高达到 $20000\text{ cd}\cdot\text{m}^{-2}$ ^[70],但器件寿命较短;蓝光 PeLEDs 通常采用混合卤素法和 MQW 结构制备,但因混合卤素易发生偏相,目前蓝光 PeLEDs 的 EQE 最高值仅为 9.5%^[71], L_{50} 超过了 100 h^[58]。近年来报道的各波段 PeLEDs 器件的关键参数见表 1,表中 c 表示物质的量浓度。

2.3 无铅 PeLEDs 及其他研究进展

研究人员在专注于 PeLEDs 各项性能指标提升的同时,对于其环境安全性也开展了大量研究工作。因 PeLEDs 所用的钙钛矿材料中 B 位阳离子常用重金属 Pb^{2+} , Pb^{2+} 会对人体和环境造成一定危害,阻碍了 PeLEDs 的商业化进程。因此,北京化工大学 Tan 课题组以甲苯为反溶剂制备了高质量的二维苯乙基铵碘化锡钙钛矿(PEA_2SnI_4)薄膜。此外,他们在溶液配备过程中采用 2-噻吩乙胺碘化物(TEAI)代替 PEA 间隔阳离子,薄膜质量得到了有效提升,在 688 nm 红光光谱处实现了 $322\text{ cd}\cdot\text{m}^{-2}$ 的

表 1 近年来文献报道的部分 PeLEDs 器件性能参数

Table 1 Performance parameters of PeLEDs reported in recent years

Type of PeLEDs	Perovskite material or concentration ratio	Device structure	EL peak / nm	Turn on voltage / V	Maximal EQE / %	Maximal luminance	Lifetime (L_{50})@operation condition	Publication date	Ref. No	
Blue PeLEDs		ITO/PEDOT:								
		Rb ₂ Cs _{1-x} PbBr ₃	475	—	1.35	100.6 cd•m ⁻²	14.5 min@4.5 V, L_{50} = 15 cd•m ⁻²	2019-04	[40]	
		TmPyPB/LiF/Al								
		PA ₂ (CsPbBr ₃) _{n-1} PbBr ₄	492	3.31	1.45	5737 cd•m ⁻²	220 min@150 cd•m ⁻²	2019-08	[51]	
		2D Pero/TPBi/LiF/Al								
		$c(\text{PbABr}) : c(\text{FABr}) :$	483	3.3	9.5	700 cd•m ⁻²	250 s@1 mA•cm ⁻² L_{50} = 100 cd•m ⁻²	2019-08	[71]	
		$c(\text{CsBr}) : c(\text{PbBr}_2) =$ 1.1:0.3:0.7:1 LiF/Al								
		$c(\text{P-PDABr}_2) :$	465	3.0	2.6	211 cd•m ⁻²	13.5 min@0.35 mA•cm ⁻²	2019-09	[72]	
		$c(\text{PEABr}) = 3:1$	ITO/PVK/PFI/Pero/ 3TPYMB/Liq/Al	468	3.8	0.38	121 cd•m ⁻²	4 min@5 mA•cm ⁻²	2019-11	[73]
		$c(\text{Cs}_2\text{PbBr}_2\text{Cl}_{6-x}) :$ $c(\text{PEABr}) :$	ITO/NiO _x /Pero/ TPBi/LiF/Al	485	—	2.62	1200 cd•m ⁻²	8.8 min@3.0 V	2019-12	[74]
		$c(\text{NPABr}_2) :$ $c(\text{CsBr}) : c(\text{PbBr}_2) =$ 2:1:2:3:2D	ITO/PVK/Pero/ PO-T2T/Liq/Al	482	5.4	1.1	—	(15.4 ± 1.0) ns	2020-01	[60]
	Green PeLEDs		ITO/PEDOT:PSS/ Pero/TPBi/LiF/Al	470	4.5	6.3	465 cd•m ⁻²	99 s	2020-02	[8]
		DAT:CsPb(BrCl _{1-x}) ₃ QDs								
		3TPYMB/Liq/Al								
		ITO/PEDOT:	489	—	1.3	5141 cd•m ⁻²	51 min@ L_{50} = 1500 cd•m ⁻²	2020-03	[75]	
		PEA ₂ Cs _{1.6} MA _{0.3} Pb ₃ Br ₁₀								
		PSS:PFI/Pero/ TPBi/LiF/Al	445	4.5	1.12	263.2 cd•m ⁻²	108 h	2020-04	[58]	
		ITO/NiO/Pero/ TPBi/LiF/Al								
		ITO/TiO ₂ /EA/ Pero/SPB-02T/ MoO ₃ /Au	530	5.8	0.051	544.65 cd•m ⁻²	≈55 h@4.8 V, L_{50} ≈ 120 cd•m ⁻²	2015-05	[76]	
		ITO/PEDOT:PSS/ poly-TPD/PFI/ Pero/TPBi/LiF/Al	516	3.0	0.06	1377 cd•m ⁻²	≈10 min@5 V	2016-01	[77]	

续表

Type of PeLEDs	Perovskite material or concentration ratio	Device structure	EL peak / nm	Turn on voltage / V	Maximal EQE / %	Maximal luminance	Lifetime (L_{50})@operation condition	Publication date	Ref. No
	BABr: MAPbBr ₃	ITO/PVK/Pero/ TPBi/LiF/Al	513	—	9.3	8000 cd·m ⁻²	0.8 h@3 mA·cm ⁻²	2017-01	[33]
	$c(\text{CsPbBr}_3) : c(\text{PEO}) = 6 : 1$	ITO/PEDOT: PSS/ Pero/TPBi/LiF/Al	525	—	4.76	51890 cd·m ⁻²	≈80 h (L_{50})@ $L_0 = 1000 \text{ cd}\cdot\text{m}^{-2}$	2017-05	[64]
	CsPb ₂ Br ₅	ITO/PEDOT: PSS/ Pero/TPBi/LiF/Al	520	3.8	1.1	7317 cd·m ⁻²	≈6 h@10 mA·cm ⁻²	2017-10	[78]
	PEA ₂ (FAPbBr ₃) _{n-1}	ITO/PEDOT: PSS/Pero/TPPO/ TPBi/LiF/Al	532	3.0	14.36	9120 cd·m ⁻²	≈120 min@0.5 mA·cm ⁻²	2018-02	[67]
	PEA ₂ (Cs) _{n-1} Pb _n Br _{3n+1} QWs	ITO/poly-TPD/ PFN/Pero/TPBi/ LiF/Al	514	—	15.5	7000 cd·m ⁻²	≈90 min@2 mA·cm ⁻²	2018-09	[44]
	CsPbBr ₃ : MABr bulk	ITO/PEDOT: PSS/ Pero/PMMA/B3 PYMPM/LiF/Al	525	2.7	20.3	14000 cd·m ⁻²	10.42 min@5 mA·cm ⁻² , $L_0 = 7130 \text{ cd}\cdot\text{m}^{-2}$	2018-10	[10]
Green PeLEDs	CsBr: CsTFA	ITO/polyPEDOT: PSS/Pero/TPBi/ LiF/Al	518	2.8	10.5	16436 cd·m ⁻²	250 h@5.5 V	2019-02	[56]
	CsPbBr ₃ patterned + lens	ITO/ZnO/ PEDOT: PSS/ Pero/TPBi/LiF/Al	514	2.74	28.2	2182 cd·m ⁻²	—	2019-04	[11]
	CsPbBr ₃	ITO/a-ZSO/ CsPbBr ₃ /NPD/ MoO ₃ /Ag	523	2.9	9.3	50000 cd·m ⁻²	60 min@ $L_0 = 5500 \text{ cd}\cdot\text{m}^{-2}$	2019-08	[70]
	FAPbBr ₃ 2D	ITO/PVK/Pero/ TPBi/LiF/Al	527	6.0	12.4	5200 cd·m ⁻²	1.5 h	2019-11	[79]
	CsPbBr ₃	Glass/ITO/ZnO/ Pero/P-PFN (or T- PFN)/Al	516	2.3	3.19	9875 cd·m ⁻²	115 min@ $L_0 = 100 \text{ cd}\cdot\text{m}^{-2}$	2019-11	[80]
	K ₂ PEA ₂ (FA _{0.5} Cs _{0.5})Pb ₆ Br ₁₈ 2D	ITO/PEDOT: PSS/ Pero/TPBi/LiF/Al	520	—	5.9	45600 cd·m ⁻²	≈15 min@14.17 mA·cm ⁻²	2019-11	[81]

续表

Type of PeLEDs	Perovskite material or concentration ratio	Device structure	EL peak / nm	Turn on voltage / V	Maximal EQE / %	Maximal luminance	Lifetime (L_{50})@operation condition	Publication date	Ref. No
ITO/PEDOT:PSS:									
	$\text{PEA}_2\text{Cs}_2\text{MA}_{0.4}\text{Pb}_3\text{Br}_{13}$	PFI/Pero/TPBi/LiF/Al	517	3.5	14	$45230 \text{ cd}\cdot\text{m}^{-2}$	3.5 h@4000 $\text{cd}\cdot\text{m}^{-2}$	2020-01	[42]
	RPLPs(MAPbBr ₃ :PEA)	ITO/TPD/Pero/TPBi/Al	511.4	3.83	9.2 ± 1.43	$(6.6 \pm 0.93) \times 10^4 \text{ cd}\cdot\text{m}^{-2}$	25 min@8 V, 98 $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$	2020-02	[82]
	$(\text{PEA})_2(\text{FA})_4\text{Pb}_6\text{Br}_{15}2\text{D}$	ITO/NiO _x PVP/Pero/TPBi/Cs ₂ CO ₃ /Al	525	3.0	11.5	—	—	2020-02	[83]
Green PeLEDs									
	TOPO-Zn QDs	ITO/PEDOT:PSS/PVK(or VB-FNPD)/Pero/TPBi/LiF/Al	512	2.86	6.06	$5700 \text{ cd}\cdot\text{m}^{-2}$	13.5 min	2020-02	[53]
	CsPbBr ₃	ITO/HTL/Pero/TPBi/LiF/Al	513	2.0	16.24	$30140 \text{ cd}\cdot\text{m}^{-2}$	$127 \text{ h}@L_0=100 \text{ cd}\cdot\text{m}^{-2}, 10 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$	2020-03	[84]
	$c(\text{CsPbBr}_3):c(\text{PEO}):c(\text{PVP})$	ITO/Pero/In-Ga	522	1.9	5.7	$591197 \text{ cd}\cdot\text{m}^{-2}$	10 ms@4.8 V	2020-04	[65]
	$c(\text{NMAD}):c(\text{FAI}):c(\text{PbI}_2)=2:1:2$	ITO/ZnO/PEIE/Pero/TFB/MoO ₃ /Au	763	2.6	11.7	$82 \text{ W}\cdot\text{Sr}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}$	$\approx 100 \text{ min}@10 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$	2016-09	[45]
	BAI:MAPbI ₃	ITO/poly-TPD/Pero/TPBi/LiF/Al	748	5.0	10.4	$50 \text{ cd}\cdot\text{m}^{-2}$	5 h (L_{75})@3 $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$	2017-01	[33]
	$(\text{NMA})_2\text{CsPb}_2\text{I}_6\text{Cl}$	ITO/ZnO/Pero/TFB/MoO ₃ /Au	688	—	3.7	$440 \text{ cd}\cdot\text{m}^{-2}$	$\approx 5 \text{ h}@10 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$	2017-04	[85]
	$(\text{BA})_2(\text{MA})_2\text{Pb}_4\text{I}_{13}$	ITO/PEDOT:PSS/Pero/PCBM/Al	744	1.0	0.5	$35 \text{ W}\cdot\text{Sr}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}$	$> 14 \text{ h}@2 \text{ V}, L_0 \approx 6 \text{ W}\cdot\text{Sr}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}$	2018-02	[83]
Red PeLEDs									
	An-HI based CsPbBr ₃ QDs	ITO/PEDOT:PSS/Poly-TPD/Pero/TPBi/Liq/Al	653	2.7	21.3	$500 \text{ cd}\cdot\text{m}^{-2}$	$\approx 180 \text{ min}@1.25 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$	2018-10	[12]
	$\text{CsPb}_{0.64}\text{Zn}_{0.36}\text{I}_3$ PNCs	ITO/ZnO/PEI/Pero/TCTA/MoO ₃ /Au	682	2.0	15.1	$2202 \text{ cd}\cdot\text{m}^{-2}$	—	2019-02	[9]
	Cu:CsPbBr ₂ NCs	ITO/ZnO/PEI/Pero/TCTA/MoO ₃ /Al	630	2.2	5.1	—	—	2019-05	[41]

续表

Type of PeLEDs	Perovskite material or concentration ratio	Device structure	EL peak / nm	Turn on voltage / V	Maximal EQE / %	Maximal luminance	Lifetime (L_{50})@operation condition	Publication date	Ref. No
Red PeLEDs	$\text{FA}_{0.85}\text{Cs}_{0.15}\text{PbI}_3$ PNCs	ITO/ZnO-PEI/Pero/ CBP/MoO ₃ /Au	692	1.9	15.8	218 cd·m ⁻²	—	2019-07	[86]
	$\text{FA}_{0.33}\text{Cs}_{0.67}\text{Pb}(\text{I}_{0.7}\text{Br}_{0.3})_3$	ITO/poly-TPD/Pero/ TPBi/LiF/Al	694	—	20.9	—	14 h@2.5 mA·cm ⁻² , L_{50} =25 cd·m ⁻²		[13]
	PEA_2SnI_4	ITO/PEDOT:PSS/ Pero/TPBi/LiF/Al	633	—	0.3	70 cd·m ⁻²	1.1 ns@18 mA·cm ⁻²	2020-03	[66]
	CsPbI_3 QDs	ITO/Ag/ZnO/PEI/Pero/ TCTA/MoO ₃ /Au	686	2.1	13.7	14725 cd·m ⁻²	—	2020-03	[87]
Near-infrared PeLEDs	$c(\text{NMAI}) : c(\text{FAl}) : c(\text{PbI}_2) = 2 : 1 : 9 : 2$	ITO/ZnO/PEIE/Pero/ TFB/MoO ₃ /Au	780	1.3	12.7	254 cd·m ⁻²	≈30 min@100 mA·cm ⁻²	2018-02	[32]
	5AVA-FAPbI_3	ITO/ZnO-PEIE/Pero/ TFB/MoO ₃ /Au	803	1.25	20.7	390 cd·m ⁻²	≈20 h@100 mA·cm ⁻²	2018-10	[14]
	$c(\text{NMAI}) : c(\text{FAl}) : c(\text{PbI}_2) : c(\text{poly-HEMA}) = 5 : 3 : 8 : 4$	ITO/MZO-PEIE/Pero/ TFB-PFO/MoO ₃ /Au	790	—	20.1	—	≈46 h@0.1 mA·cm ⁻²	2018-11	[15]
	FAPbI_3	ITO/ZnO:PEIE/Pero/ TFB/MoO ₃ /Au	800	3.3	21.6	308 cd·m ⁻²	20 h@25 mA·cm ⁻²	2019-03	[16]
Near-infrared PeLEDs	FAPbI_3	ITO/ZnO/Pero/TFB/ MoO ₃ /Au	804	1.3	14.2	131.2 cd·m ⁻²	23.7 h@100 mA·cm ⁻²	2019-18	[6]
	FAPbI_3	ITO/ZnO/PEIE/Pero/ poly-TPD/MoO ₃ /Al	799	4.0	20.2	57 cd·m ⁻²	20 h (L_{50})@57 mA·cm ⁻²	2019-12	[17]
	$\text{Cs}_{0.17}\text{FA}_{0.83}\text{PbI}_{2.5}\text{Br}_{0.5}$	ITO/ZnO/PEIE/Pero/ TFB/MoO ₃ /Au	800	1.5	17.4	965 cd·m ⁻²	20 h@10 mA·cm ⁻²	2019-11	[68]
	FAPbI_3 NCs	ITO/PEIE-ZnO/PMC/ TFB/MoO ₃ /Au	802	2.2	17.3	—	100 h@20 mA·cm ⁻²	2020-02	[69]
MAPbI_3 MQW	ITO/Au/ZnO/Pero/ TFB/MoO ₃ /Au	~800	1.6	20.2	114.9 mW·cm ⁻²	—	2020-05	[47]	

发光亮度, EQE 达到 0.62%^[88], 薄膜制备工艺示意图如图 8 所示。Liang 等^[66]通过在 PEA₂SnI₄ 薄膜中引入 H₃PO₂ 来促进晶体生长、抑制 Sn²⁺ 的氧化, 实现了 EQE 为 0.3%、亮度为 70 cd·m⁻² 的无铅红光 PeLEDs。郑州大学 Ma 等^[89]采用无毒 CsCu₂I₃ 制备出颜色稳定的黄色 PeLEDs, 最大亮度达到 47.5 cd·m⁻², EQE 为 0.17%, 在 25 °C 时 L₅₀ 为 2.5 h。Shan 课题组采用无铅 Cs₃Sb₂Br₉ 钙钛矿 QDs, 在 408 nm 处制备了 EQE 约为 0.2% 的紫光器件^[90], 采用 Cs₃Cu₂I₅ 在 445 nm 处实现了 EQE 为 1.12% 的深蓝色 PeLEDs, L₅₀ 达到了 108 h^[58], 这是目前无铅 PeLEDs 的 L₅₀ 最高值。

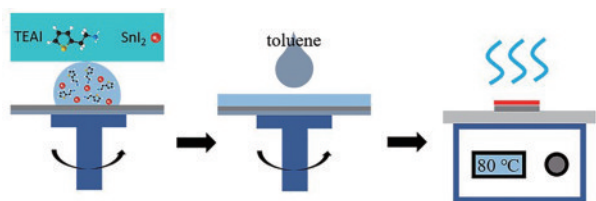


图 8 二维锡基钙钛矿薄膜制备工艺示意图^[88]

Fig. 8 Schematic illustration of fabrication process for 2D tin-based perovskite thin films^[88]

对于钙钛矿发光层的材料选择, 研究者跳出传统思维, 研究了混合钙钛矿层、双层钙钛矿层等结构。Sargent 课题组将钙钛矿量子点均匀嵌入钙钛矿纳米片, 使得电荷均匀分布, 在 980 nm 处得到了 8.1% 的 EQE 与 7.4 W·Sr⁻¹·m⁻² 的辐射亮度^[91]。采用 2D/3D 混合发光层, 不同的研究组分别实现了 8.55%^[92] 和 15.1%^[93] 的 EQE 以及 L₅₀ 为 47 h 的工作寿命^[94]。Wang 等^[69]通过将钙钛矿 NCs 嵌入电子传输基质中, 显著改进了 NCs 的成核过程, 获得了 17.3% 的 EQE 与 L₅₀ 为 100 h 的器件寿命。Jiang 等^[95]利用高透明导电聚氨酯和银纳米线作为电极, 制备了一种可伸缩的触控响应器件, 该器件具有较高的可靠性, 当完成 300 个周期的疲劳测试后, 亮度仍然可达 380.5 cd·m⁻²。苏州大学 Li 团队利用纳米银线基电极设计了一种柔性协同器件结构, 使 EQE 峰值达到了 24.5%^[96]。Bao 等^[97]用两个相同 PeLEDs 和动脉脉搏波跟踪传感器制成了高效双向光通信系统, 该器件在正偏压时的 EQE 超过 21%, 在零偏压或反偏压时具有高效的探测灵敏度, 器件示意图如图 9 所示, 其中左侧为芯片间的信息传输, 右侧为芯片内的信息传输。

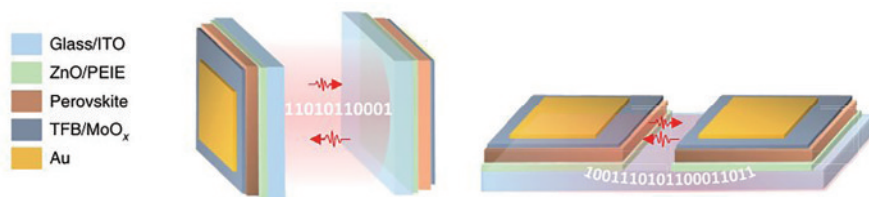


图 9 发光和光探测双功能 PeLEDs 示意图^[97]

Fig. 9 Schematic diagrams of PeLEDs with dual functions of luminescence and light detection^[97]

3 总结与展望

虽然研究人员在 PeLEDs 方面取得了大量的技术突破, 但距离其商业化应用尚有一定距离。目前 PeLEDs 器件的效率与可靠性仍是亟待解决的关键问题。通过综合分析可知高质量的薄膜与优异的器件结构是实现高性能 PeLEDs 器件的必要条件。其中, 钙钛矿薄膜的质量是影响 PeLEDs 器件光电性能的因素, 然而薄膜质量决定于薄膜制备过程中沉积方法、前驱体溶液、溶剂、退火条件以及干燥条件等多个环节^[62-63, 98]。因此, 实现可重复性制备的高质量钙钛矿薄膜是未来工作的重点之一; 在 PeLEDs 器件中, 载流子注入不平衡会引起电子或空穴的聚集, 从而导致非辐射复合, 在器件结构优化工程中, 研究人员已经采取了一系列措施来改善各层结构的

能级特性与电荷传输性能, 从而改善电荷注入平衡、提高辐射复合效率, 如选用全无机电荷传输层代替有机材料来提高器件的环境稳定性^[50, 99], 引入电荷阻挡层来平衡电荷注入速率^[52, 100]等, 但在选择与研究兼具高载流子迁移率、高能级匹配度、高环境稳定性的电荷传输层方面, 研究人员仍需进行大量的研究工作; 此外, 研究人员通过薄膜形态工程、器件的光学结构工程等提高器件的光提取效率, 但面对光输出耦合效率低的问题, 光提取工程在实现高性能 PeLEDs 器件方面仍存在巨大潜力; 近年来, 在降低器件驱动电压方面, 研究者也进行了大量研究, 虽然利用较高的工作电压可以获得较高的发光亮度, 但高电压会引起钙钛矿内部的离子迁移与堆积, 同时高电压会增加器件内部焦耳热, 造成材料分解^[60]。虽然可以借助钝化剂减少界面的点缺陷、抑制离子

迁移,全无机钙钛矿薄膜的应用亦可提高器件的稳定性,但为实现低电压驱动、长期稳定运行的 PeLEDs 器件,仍需对器件结构进行进一步优化;进一步提升无铅 PeLEDs 的性能在环境保护方面也具有重要的社会与经济价值。相信随着研究人员的不断努力,低成本高性能的 PeLEDs 光源器件必将在众多领域发挥重要作用。

参 考 文 献

- [1] Grätzel M. The light and shade of perovskite solar cells[J]. *Nature Materials*, 2014, 13(9): 838-842.
- [2] 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.
- [3] Song J, Li J, Li X, et al. Quantum dot light-emitting diodes based on inorganic perovskite cesium lead halides (CsPbX_3) [J]. *Advanced Materials*, 2015, 27(44): 7162-7167.
- [4] Yang X H, Wang Q, Xiao Z W, et al. Highly efficient green-emitting devices based on mixed-cation perovskites[J]. *Acta Optica Sinica*, 2019, 39(10): 1016002.
杨晓晖,王琦,肖择武,等.混合阳离子钙钛矿的高效率绿色发光器件[J]. *光学学报*, 2019, 39(10): 1016002.
- [5] Huang S H, Liu Z Z, Du J, et al. Review of perovskite micro-and nano-lasers [J]. *Laser & Optoelectronics Progress*, 2020, 57(7): 071602.
黄斯豪,刘征征,杜鹃,等.钙钛矿微纳激光器研究进展[J]. *激光与光电子学进展*, 2020, 57(7): 071602.
- [6] Shi Y Q, Li R X, Yu J H, et al. Synthesis and stability of CsPbBr_3 perovskite nanorods with high optical gain[J]. *Chinese Journal of Lasers*, 2020, 47(7): 0701024.
时月晴,李如雪,余佳豪,等.高增益 CsPbBr_3 钙钛矿纳米棒的研制及其稳定性研究[J]. *中国激光*, 2020, 47(7): 0701024.
- [7] Liu Y Z, Li G H, Cui Y X, et al. Research progress in perovskite photodetectors[J]. *Laser & Optoelectronics Progress*, 2019, 56(1): 010001.
刘艳珍,李国辉,崔艳霞,等.钙钛矿光电探测器的研究进展[J]. *激光与光电子学进展*, 2019, 56(1): 010001.
- [8] Zheng X P, Yuan S, Liu J K, et al. Chlorine vacancy passivation in mixed halide perovskite quantum dots by organic pseudohalides enables efficient rec. 2020 blue light-emitting diodes[J]. *ACS Energy Letters*, 2020, 5(3): 793-798.
- [9] Shen X Y, Zhang Y, Kershaw S V, et al. Zn-alloyed CsPbI_3 nanocrystals for highly efficient perovskite light-emitting devices[J]. *Nano Letters*, 2019, 19(3): 1552-1559.
- [10] Lin K B, Xing J, Quan L N, et al. Perovskite light-emitting diodes with external quantum efficiency exceeding 20 percent[J]. *Nature*, 2018, 562(7726): 245-248.
- [11] 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): e1901517.
- [12] 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.
- [13] 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.
- [14] 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.
- [15] Zhao B D, Bai S, Kim V, et al. High-efficiency perovskite: polymer bulk heterostructure light-emitting diodes[J]. *Nature Photonics*, 2018, 12(12): 783-789.
- [16] Xu W D, Hu Q, Bai S, et al. Rational molecular passivation for high-performance perovskite light-emitting diodes [J]. *Nature Photonics*, 2019, 13(6): 418-424.
- [17] Zhao X F, Tan Z K. Large-area near-infrared perovskite light-emitting diodes[J]. *Nature Photonics*, 2020, 14(4): 215-218.
- [18] Zhang M, Liu W, Zheng C J, et al. Tricomponent exciplex emitter realizing over 20% external quantum efficiency in organic light-emitting diode with multiple reverse intersystem crossing channels[J]. *Advanced Science*, 2019, 6(14): 1801938.
- [19] Huang Z, Bin Z, Su R, et al. Molecular design of non-doped OLEDs based on a twisted heptagonal acceptor: a delicate balance between rigidity and rotatability[J]. *Angewandte Chemie*, 2020, 59(25): 9992-9996.

- [20] Protesescu L, Yakunin S, Bodnarchuk M I, et al. Nanocrystals of cesium lead halide perovskites (CsPbX_3 , X = Cl, Br, and I): novel optoelectronic materials showing bright emission with wide color gamut[J]. *Nano Letters*, 2015, 15(6): 3692-3696.
- [21] Mosconi E, Amat A, Nazeeruddin M K, et al. First-principles modeling of mixed halide organometal perovskites for photovoltaic applications [J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2013, 117(27): 13902-13913.
- [22] Kim Y H, Wolf C, Kim Y T, et al. Highly efficient light-emitting diodes of colloidal metal-halide perovskite nanocrystals beyond quantum size [J]. *ACS Nano*, 2017, 11(7): 6586-6593.
- [23] Schmidt L C, Pertegás A, González-Carrero S, et al. Nontemplate synthesis of $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ perovskite nanoparticles[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2014, 136(3): 850-853.
- [24] Yu D J, Cao F, Gao Y J, et al. Room-temperature ion-exchange-mediated self-assembly toward formamidinium perovskite nanoplates with finely tunable, ultrapure green emissions for achieving rec. 2020 displays [J]. *Advanced Functional Materials*, 2018, 28(19): 1800248.
- [25] Zhang X L, Wang W G, Xu B, et al. Less-lead control toward highly efficient formamidinium-based perovskite light-emitting diodes [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2018, 10(28): 24242-24248.
- [26] Kim Y H, Kim J S, Lee T W. Strategies to improve luminescence efficiency of metal-halide perovskites and light-emitting diodes [J]. *Advanced Materials*, 2019, 31(47): 1804595.
- [27] Chen B, Yu Z S, Liu K, et al. Grain engineering for perovskite/silicon monolithic tandem solar cells with efficiency of 25.4% [J]. *Joule*, 2019, 3(1): 177-190.
- [28] 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.
- [29] Kim Y H, Cho H, Heo J H, et al. Multicolored organic/inorganic hybrid perovskite light-emitting diodes [J]. *Advanced Materials*, 2015, 27(7): 1248-1254.
- [30] Zou Y, Yuan Z, Bai S, et al. Recent progress toward perovskite light-emitting diodes with enhanced spectral and operational stability [J]. *Materials Today Nano*, 2019, 5: 100028.
- [31] Wei Z, Xing J. The rise of perovskite light-emitting diodes [J]. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2019, 10(11): 3035-3042.
- [32] Zou W, Li R, Zhang S, et al. Minimising efficiency roll-off in high-brightness perovskite light-emitting diodes [J]. *Nature Communications*, 2018, 9: 608.
- [33] 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.
- [34] Wang J P, Wang N N, Jin Y Z, et al. Interfacial control toward efficient and low-voltage perovskite light-emitting diodes [J]. *Advanced Materials*, 2015, 27(14): 2311-2316.
- [35] Sutherland B R, Sargent E H. Perovskite photonic sources [J]. *Nature Photonics*, 2016, 10(5): 295-302.
- [36] Cho C, Zhao B D, Tainter G D, et al. The role of photon recycling in perovskite light-emitting diodes [J]. *Nature Communications*, 2020, 11: 611.
- [37] Yan F, Xing J, Xing G C, et al. Highly efficient visible colloidal lead-halide perovskite nanocrystal light-emitting diodes [J]. *Nano Letters*, 2018, 18(5): 3157-3164.
- [38] Xing J, Yan F, Zhao Y W, et al. High-efficiency light-emitting diodes of organometal halide perovskite amorphous nanoparticles [J]. *ACS Nano*, 2016, 10(7): 6623-6630.
- [39] Yang D, Li P L, Zou Y T, et al. Interfacial synthesis of monodisperse CsPbBr_3 nanorods with tunable aspect ratio and clean surface for efficient light-emitting diode applications [J]. *Chemistry of Materials*, 2019, 31(5): 1575-1583.
- [40] Jiang Y, Qin C, Cui M, et al. Spectra stable blue perovskite light-emitting diodes [J]. *Nature Communications*, 2019, 10: 1868.
- [41] Zhang J B, Zhang L W, Cai P, et al. Enhancing stability of red perovskite nanocrystals through copper substitution for efficient light-emitting diodes [J]. *Nano Energy*, 2019, 62: 434-441.
- [42] Quan L N, Ma D X, Zhao Y B, et al. Edge stabilization in reduced-dimensional perovskites [J]. *Nature Communications*, 2020, 11: 170.
- [43] Pan G C, Bai X, Xu W, et al. Bright blue light emission of Ni^{2+} ion-doped $\text{CsPbCl}_x\text{Br}_{3-x}$ perovskite quantum dots enabling efficient light-emitting devices [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2020, 12(12): 14195-14202.
- [44] Ban M, Zou Y, Rivett J P H, et al. Solution-

- processed perovskite light emitting diodes with efficiency exceeding 15% through additive-controlled nanostructure tailoring[J]. *Nature Communications*, 2018, 9: 3892.
- [45] 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.
- [46] Zhang Q P, Zhang D Q, Gu L L, et al. Three-dimensional perovskite nanophotonic wire array-based light-emitting diodes with significantly improved efficiency and stability [J]. *ACS Nano*, 2020, 14(2): 1577-1585.
- [47] Miao Y, Cheng L, Zou W, et al. Microcavity top-emission perovskite light-emitting diodes[J]. *Light, Science & Applications*, 2020, 9(1): 89.
- [48] Pan J, Shang Y Q, Yin J, et al. Bidentate ligand-passivated CsPbI₃ perovskite nanocrystals for stable near-unity photoluminescence quantum yield and efficient red light-emitting diodes[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2018, 140(2): 562-565.
- [49] Wei Y, Li X F, Chen Y Q, et al. *In situ* light-initiated ligands cross-linking enables efficient all-solution-processed perovskite light-emitting diodes [J]. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2020, 11(3): 1154-1161.
- [50] Wang Z B, Luo Z, Zhao C Y, et al. Efficient and stable pure green all-inorganic perovskite CsPbBr₃ light-emitting diodes with a solution-processed NiO_x interlayer[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2017, 121(50): 28132-28138.
- [51] Ren Z W, Xiao X T, Ma R M, et al. Hole transport bilayer structure for quasi-2D perovskite based blue light-emitting diodes with high brightness and good spectral stability [J]. *Advanced Functional Materials*, 2019, 29(43): 1905339.
- [52] Zhang L, Yang X, Jiang Q, et al. Ultra-bright and highly efficient inorganic based perovskite light-emitting diodes[J]. *Nature Communications*, 2017, 8: 15640.
- [53] Baek S, Kang S, Son C, et al. Highly stable all-inorganic perovskite quantum dots using a ZnX₂-trioctylphosphine-oxide: application for high-performance full-color light-emitting diode[J]. *Advanced Optical Materials*, 2020, 8(8): 1901897.
- [54] Xu H, Wang X C, Li Y, et al. Prominent heat dissipation in perovskite light-emitting diodes with reduced efficiency droop for silicon-based display [J]. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2020, 11(9): 3689-3698.
- [55] Xiang C, Wu L, Lu Z, et al. High efficiency and stability of ink-jet printed quantum dot light emitting diodes[J]. *Nature Communications*, 2020, 11: 1646.
- [56] Wang H R, Zhang X Y, Wu Q Q, et al. Trifluoroacetate induced small-grained CsPbBr₃ perovskite films result in efficient and stable light-emitting devices[J]. *Nature Communications*, 2019, 10: 665.
- [57] Li N, Song L, Jia Y H, et al. Stabilizing perovskite light-emitting diodes by incorporation of binary alkali cations [J]. *Advanced Materials*, 2020, 32(17): 1907786.
- [58] Wang L T, Shi Z F, Ma Z Z, et al. Colloidal synthesis of ternary copper halide nanocrystals for high-efficiency deep-blue light-emitting diodes with a half-lifetime above 100 h[J]. *Nano Letters*, 2020, 20(5): 3568-3576.
- [59] Zhao L F, Roh K, Kacmoli S, et al. Thermal management enables bright and stable perovskite light-emitting diodes[J]. *Advanced Materials*, 2020, 32(25): 2000752.
- [60] Chen H, Lin J, Kang J, et al. Structural and spectral dynamics of single-crystalline Ruddlesden-Popper phase halide perovskite blue light-emitting diodes [J]. *Science Advances*, 2020, 6(4): eaay4045.
- [61] Zou C, Liu Y, Ginger D S, et al. Suppressing efficiency roll-off at high current densities for ultra-bright green perovskite light-emitting diodes [J]. *ACS Nano*, 2020, 14(5): 6076-6086.
- [62] Yu J C, Kim D W, da Kim B, et al. Improving the stability and performance of perovskite light-emitting diodes by thermal annealing treatment[J]. *Advanced Materials*, 2016, 28(32): 6906-6913.
- [63] Tsai H, Nie W Y, Blancon J C, et al. Stable light-emitting diodes using phase-pure Ruddlesden-Popper layered perovskites[J]. *Advanced Materials*, 2018, 30(6): 1704217.
- [64] Wu C, Zou Y T, Wu T, et al. Improved performance and stability of all-inorganic perovskite light-emitting diodes by antisolvent vapor treatment [J]. *Advanced Functional Materials*, 2017, 27(28): 1700338.
- [65] Li J Q, Shan X, Bade S G R, et al. Single-layer halide perovskite light-emitting diodes with sub-band gap turn-on voltage and high brightness [J]. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2016, 7

- (20): 4059-4066.
- [66] Liang H, Yuan F, Johnston A, et al. High color purity lead-free perovskite light-emitting diodes via Sn stabilization[J]. *Advanced Science*, 2020, 7(8): 1903213.
- [67] Yang X, Zhang X, Deng J, 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.
- [68] Jia Y H, Neutzner S, Zhou Y, et al. Role of excess FAI in formation of high-efficiency FAPbI₃-based light-emitting diodes[J]. *Advanced Functional Materials*, 2020, 30(1): 1906875.
- [69] Wang H Y, Kosasih F U, Yu H L, et al. Perovskite-molecule composite thin films for efficient and stable light-emitting diodes [J]. *Nature Communications*, 2020, 11: 891.
- [70] Sim K, Jun T, Bang J, et al. Performance boosting strategy for perovskite light-emitting diodes[J]. *Applied Physics Reviews*, 2019, 6(3): 031402.
- [71] 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.
- [72] 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.
- [73] Du P P, Li J H, Wang L, et al. Vacuum-deposited blue inorganic perovskite light-emitting diodes [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2019, 11(50): 47083-47090.
- [74] 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.
- [75] Ma D X, Todorović P, Meshkat S, et al. Chloride insertion-immobilization enables bright, narrowband, and stable blue-emitting perovskite diodes[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2020, 142(11): 5126-5134.
- [76] Yu J C, Kim D B, Baek G, et al. High-performance planar perovskite optoelectronic devices: a morphological and interfacial control by polar solvent treatment[J]. *Advanced Materials*, 2015, 27(23): 3492-3500.
- [77] Zhang X, Lin H, Huang H, et al. Enhancing the brightness of cesium lead halide perovskite nanocrystal based green light-emitting devices through the interface engineering with perfluorinated ionomer[J]. *Nano Letters*, 2016, 16(2): 1415-1420.
- [78] Qin C J, Matsushima T, Sandanayaka A S D, et al. Centrifugal-coated quasi-two-dimensional perovskite CsPb₂Br₅ films for efficient and stable light-emitting diodes [J]. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2017, 8(21): 5415-5421.
- [79] Prakasam V, Tordera D, Bolink H J, et al. Degradation mechanisms in organic lead halide perovskite light-emitting diodes[J]. *Advanced Optical Materials*, 2019, 7(22): 1900902.
- [80] Zhang J F, Wang H R, Cao F, et al. Efficient all-solution-processed perovskite light-emitting diodes enabled by small-molecule doped electron injection layers [J]. *Advanced Optical Materials*, 2020, 8(2): 1900567.
- [81] Yang G, Liu X Y, Sun Y Z, et al. Improved current efficiency of quasi-2D multi-cation perovskite light-emitting diodes: the effect of Cs and K [J]. *Nanoscale*, 2020, 12(3): 1571-1579.
- [82] Tsai H, Liu C, Kinigstein E, et al. Critical role of organic spacers for bright 2D layered perovskites light-emitting diodes [J]. *Advanced Science*, 2020, 7(7): 1903202.
- [83] Lei L, Seyitliyev D, Stuard S, et al. Efficient energy funneling in quasi-2D perovskites: from light emission to lasing [J]. *Advanced Materials*, 2020, 32(16): 1906571.
- [84] Han B N, Yuan S C, Fang T, et al. Novel Lewis base cyclam self-passivation of perovskites without an anti-solvent process for efficient light-emitting diodes [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2020, 12(12): 14224-14232.
- [85] Zhang S T, Yi C, Wang N N, et al. Efficient red perovskite light-emitting diodes based on solution-processed multiple quantum wells [J]. *Advanced Materials*, 2017, 29(22): 1606600.
- [86] Zhang X, Han D B, Wang C H, et al. Highly efficient light emitting diodes based on *in situ* fabricated FAPbI₃ nanocrystals: solvent effects of on-chip crystallization[J]. *Advanced Optical Materials*, 2019, 7(20): 1900774.
- [87] Lu M, Guo J, Sun S Q, et al. Bright CsPbI₃ perovskite quantum dot light-emitting diodes with top-emitting structure and a low efficiency roll-off realized by applying zirconium acetylacetonate surface modification[J]. *Nano Letters*, 2020, 20(4): 2829-

- 2836.
- [88] Wang Z B, Wang F Z, Zhao B, et al. Efficient two-dimensional tin halide perovskite light-emitting diodes via a spacer cation substitution strategy [J]. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2020, 11(3): 1120-1127.
- [89] Ma Z Z, Shi Z F, Qin C C, et al. Stable yellow light-emitting devices based on ternary copper halides with broadband emissive self-trapped excitons [J]. *ACS Nano*, 2020, 14(4): 4475-4486.
- [90] Ma Z Z, Shi Z F, Yang D W, et al. Electrically-driven violet light-emitting devices based on highly stable lead-free perovskite $\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{Br}_9$ quantum dots [J]. *ACS Energy Letters*, 2020, 5(2): 385-394.
- [91] Gao L, Quan L N, de Arquer F P G, et al. Efficient near-infrared light-emitting diodes based on quantum dots in layered perovskite [J]. *Nature Photonics*, 2020, 14(4): 227-233.
- [92] Yan J L, Croes G, Fakharuddin A, et al. Exploiting two-step processed mixed 2D/3D perovskites for bright green light emitting diodes [J]. *Advanced Optical Materials*, 2019, 7(15): 1900465.
- [93] Meng F Y, Liu X Y, Chen Y X, et al. Co-interlayer engineering toward efficient green quasi-two-dimensional perovskite light-emitting diodes [J]. *Advanced Functional Materials*, 2020, 30(19): 1910167.
- [94] Fakharuddin A, Qiu W M, Croes G, et al. Reduced efficiency roll-off and improved stability of mixed 2D/3D perovskite light emitting diodes by balancing charge injection [J]. *Advanced Functional Materials*, 2019, 29(37): 1904101.
- [95] Jiang D H, Liao Y C, Cho C J, et al. Facile fabrication of stretchable touch-responsive perovskite light-emitting diodes using robust stretchable composite electrodes [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2020, 12(12): 14408-14415.
- [96] Shen Y, Li M N, Li Y Q, et al. Rational interface engineering for efficient flexible perovskite light-emitting diodes [J]. *ACS Nano*, 2020, 14(5): 6107-6116.
- [97] Bao C, Xu W, Yang J, et al. Bidirectional optical signal transmission between two identical devices using perovskite diodes [J]. *Nature Electronics*, 2020, 3(3): 156-164.
- [98] Li G, Rivarola F W, Davis N J, et al. Highly efficient perovskite nanocrystal light-emitting diodes enabled by a universal crosslinking method [J]. *Advanced Materials*, 2016, 28(18): 3528-3534.
- [99] Zhuang S W, Ma X, Hu D Q, et al. Air-stable all inorganic green perovskite light emitting diodes based on $\text{ZnO}/\text{CsPbBr}_3/\text{NiO}$ heterojunction structure [J]. *Ceramics International*, 2018, 44(5): 4685-4688.
- [100] Liu B Q, Wang L, Gu H S, et al. Highly efficient green light-emitting diodes from all-inorganic perovskite nanocrystals enabled by a new electron transport layer [J]. *Advanced Optical Materials*, 2018, 6(11): 1800220.