

钙钛矿发光二极管：下一代发光与显示技术

曹雨^{1,2**}, 王娜娜¹, 伊昌¹, 朱琳¹, 王建浦^{1*}¹南京工业大学先进材料研究院, 江苏 南京 210009;²西北工业大学柔性电子研究院, 陕西 西安 710129

摘要 近年来兴起的新型金属卤化物钙钛矿材料兼具无机和有机发光材料的诸多优点,如可利用溶液法大面积制备、带隙易调控、载流子迁移率高、荧光量子效率高等,有望突破传统半导体光电材料的技术瓶颈。钙钛矿发光二极管被认为是最有潜力实现低成本、高亮度、大面积、可柔性化的下一代发光与显示技术。本文主要介绍了王建浦团队在钙钛矿发光领域取得的研究成果,总结了提升钙钛矿发光二极管性能的主要策略,并对钙钛矿发光二极管的未来发展方向进行了展望。

关键词 视觉光学; 发光二极管; 金属卤化物钙钛矿; 发光与显示技术; 性能提升

中图分类号 O439

文献标志码 A

DOI: 10.3788/AOS202242.1733001

Perovskite Light-Emitting Diodes: Next-Generation Lighting and Display Technology

Cao Yu^{1,2**}, Wang Nana¹, Yi Chang¹, Zhu Lin¹, Wang Jianpu^{1*}¹Institute of Advanced Materials, Nanjing Tech University, Nanjing 210009, Jiangsu, China;²Institute of Flexible Electronics, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710129, Shaanxi, China

Abstract In recent years, the emerging metal-halide perovskite materials have shown the great potential of breaking the technological bottleneck of traditional optoelectronic semiconductors as they enjoy many advantages of both inorganic and organic light-emitting materials, such as large-area preparation by the solution method, easy band-gap tunability, high carrier mobility, and high photoluminescence quantum efficiency. Perovskite light-emitting diodes (LEDs) are regarded as the most promising next-generation lighting and display technology to achieve low-cost, high brightness, large area, and flexible devices. This paper mainly introduces the progress made by our group in perovskite LEDs, summarizes the main strategies to improve device performance, and predicts the development directions of perovskite LEDs.

Key words visual optics; light-emitting diodes; metal halide perovskite; lighting and display technology; performance enhancement

1 引言

发光二极管(LED)可高效地将电能转化为光能,已被广泛应用于照明、平板显示等领域。发展高效、稳定、低成本的LED器件对国家实现“碳中和”目标及低碳经济发展具有重要意义。被称为“梦幻材料”的金属卤化物钙钛矿材料兼具无机半导体高荧光量子效率、高载流子迁移率和有机半导体可溶液法大面积制备的优势,有望实现低成本、高性能的大面积LED器件制备。

金属卤化物钙钛矿是以金属卤化物无机八面体为

模板,有机或无机阳离子与无机八面体框架连接并沿不同方向延伸,形成交替堆叠的长程有序结构。关于钙钛矿发光器件的研究可追溯到20世纪90年代,但所用的二维钙钛矿材料 $(C_6H_5C_2H_4NH_3)_2PbI_4$ 在室温下存在较强的激子-声子相互作用,导致激子猝灭,薄膜的荧光量子效率很低,发光器件只能在液氮温度下工作^[1]。直到2014年,英国剑桥大学卡文迪许实验室首次报道了在室温下工作的钙钛矿LED,外量子效率不到1%^[2]。值得一提的是,我国科学工作者在钙钛矿发光领域的多个方向提出了全新的研究思路和方法,而王建浦课题组是最早在钙钛矿发光领域开展研究工作

收稿日期: 2022-07-12; 修回日期: 2022-07-27; 录用日期: 2022-08-01

基金项目: 国家自然科学基金(62105266,61725502,61961160733)

通信作者: *iamjpwang@njtech.edu.cn; **ifeyuca@nwpu.edu.cn

的团队之一。为了实现高性能的钙钛矿 LED,王建浦团队围绕钙钛矿发光的基本科学问题和应用技术瓶颈,从钙钛矿材料设计、器件结构构筑及器件物理机制等方面开展研究,取得了一系列重要科学发现和创新突破。本文首先总结了王建浦团队提出的钙钛矿 LED 性能提升策略,其次介绍该团队在钙钛矿 LED 研究中取得的重要进展,最后展望了钙钛矿 LED 的未来发展方向。

2 钙钛矿 LED 性能的提升策略

发光效率和稳定性是衡量 LED 性能的关键指标。

LED 的发光效率一般用外量子效率(即出射光子数与注入电子数的比值)来表示,也可表示为 $\eta_{EQE} = \eta_{IQE} \times \eta_{LEE}$, 其中: η_{EQE} 为外量子效率; η_{IQE} 为内量子效率,可通过提高载流子的注入效率、提高发光层的荧光量子效率来提升; η_{LEE} 为光提取效率,主要通过构筑有利于光耦合的新型器件结构来提升。LED 的稳定性与器件的功能层材料和器件界面特性息息相关,因此高质量的钙钛矿薄膜和合理的器件结构是实现高效稳定钙钛矿 LED 的基础。如图 1 所示,王建浦团队主要采用以下 3 种策略来提高钙钛矿 LED 的性能: 1) 界面修饰; 2) 维度调控; 3) 添加剂工程。

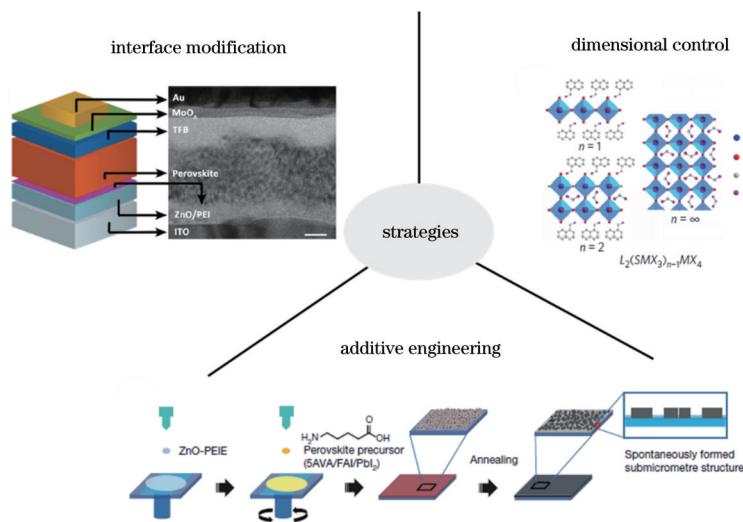


图 1 提升钙钛矿 LED 性能的策略^[3-5]

Fig. 1 Strategies for improving the performance of perovskite LED^[3-5]

2.1 界面修饰

钙钛矿发光层通常采用溶液法制备,此过程伴随着钙钛矿的成核与结晶过程,因此钙钛矿成膜过程对基底的表面性质非常敏感,基底特性会极大影响钙钛矿薄膜的形貌和光电性质^[6-8]。此外,钙钛矿薄膜表面存在较多缺陷,一般需要采用表面后处理等手段,利用有机分子中的氨基、羧基等官能团与钙钛矿中元素间的相互作用来减少缺陷数量^[9-11]。通过界面修饰来改善基底表面性质和钝化钙钛矿薄膜缺陷是制备高性能钙钛矿 LED 的有效手段。

2.2 维度调控

传统三维钙钛矿薄膜表面覆盖率低、缺陷态多,并且材料中的小尺寸阳离子与无机八面体框架的作用力弱,在光照、受热水分子的作用下,极易在晶格中迁移,难以形成高质量薄膜^[12-15];二维钙钛矿成膜性好、薄膜表面覆盖率高,晶体结构中的大尺寸有机阳离子也可以使材料对光、热、水等环境因素的耐受力提高,但是二维钙钛矿存在较强的激子-声子相互作用,导致室温下荧光量子效率低^[15-17],因此这两种材料均难以制备出高性能的发光器件。在钙钛矿前驱体溶液中引入大尺寸有机铵盐,将两种具有不同半径尺寸的阳离子与金属卤化阴离子混合,利用溶液自组装方法可以

构建准二维层状钙钛矿,其兼具二维钙钛矿成膜性好和三维钙钛矿发光效率高的优点,可以通过维度调控实现高效稳定发光。

2.3 添加剂工程

相对于低维钙钛矿,三维钙钛矿的俄歇复合不严重,理论上可以获得很高的荧光量子效率,但是三维钙钛矿晶体成核慢、生长快,结晶过程难以控制,导致薄膜缺陷态多、荧光量子效率低、稳定性差,这极大限制了器件性能的提高。通过在钙钛矿前驱体溶液中引入添加剂,利用功能化添加剂与钙钛矿组分间的相互作用,能够调控钙钛矿的成核结晶过程并钝化缺陷^[18-20],从而改善薄膜质量,这是提高三维钙钛矿薄膜光电性质的有效方法。添加剂包括有机小分子^[6,18]、聚合物^[21-22]和金属盐类化合物^[23-24]等。此外,添加剂还可以诱导钙钛矿自组装形成亚微米结构薄膜^[5],形成有利于光外耦合的新型器件结构,从而提高钙钛矿 LED 的性能。

3 钙钛矿 LED 的研究进展

3.1 近红外钙钛矿 LED

2015 年,王建浦团队^[3]在国内率先开展钙钛矿 LED 的研究,提出在电子传输层氧化锌与钙钛矿发光

层 $\text{MAPbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ 之间引入多功能修饰层聚乙烯亚胺 (PEI), 一方面利用 PEI 降低氧化锌的功函数值, 加速载流子的注入平衡, 另一方面通过 PEI 修饰提高基底表面的亲水性, 诱导形成表面覆盖率高的钙钛矿薄膜, 从而使发光器件的内量子效率得到显著提升, 最终制备出外量子效率为 3.5% 的近红外钙钛矿 LED [图 2 (a)]。然而, 利用此方法制备的钙钛矿薄膜虽然具有超过 30% 的荧光量子效率, 但是薄膜在低激发强度下的荧光量子效率较低, 表明薄膜中依然存在较多缺陷。

为了进一步提高钙钛矿薄膜的荧光量子效率, 通过在三维钙钛矿 FAPbI_3 前驱体溶液中引入大尺寸有机阳离子 (蔡甲胺阳离子, NMA^+), 利用溶液自组装方法构建了准二维层状钙钛矿。此类材料具有自然形成的多量子阱结构, 量子阱的阱宽由钙钛矿结构中的无机框架层数量决定。如图 2 (b) 所示, 准二维钙钛矿中存在从宽带隙量子阱到窄带隙量子阱间快速有效的能量转移, 可以提高发光区域的激发态浓度、抑制由缺陷态导致的非辐射复合, 从而使钙钛矿薄膜的荧光量子

效率提高到 60%, 并且在低激发光强度下薄膜的荧光量子效率依然保持在 40% 左右 [图 2 (c)]。所制备器件的外量子效率达到 11.7%, 首次获得外量子效率突破 10% 的钙钛矿 LED^[4]。针对器件在大电流密度条件下的效率滚降问题, 利用双锁相技术解决了 LED 在工作条件下光致与电致发光信号难以区分的技术难题, 实现了对工作条件下器件发光信号的实时探测, 揭示了多量子阱钙钛矿 LED 效率滚降的物理起源主要是俄歇复合引起的荧光猝灭^[25]。在此基础上, 进一步提出改变钙钛矿材料组分比例进行维度调控的方法, 通过增大量子阱的阱宽 [图 2 (d)], 有效抑制了俄歇复合导致的高亮度条件下的效率降低, 使钙钛矿 LED 的外量子效率达到 12.7%, 器件在 $500 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 大电流密度下仍可保持约 10% 的效率, 再次刷新了钙钛矿 LED 效率的世界纪录^[25]。此外, 通过引入无机阳离子铯 (Cs) 来调控量子阱阱宽和稳定钙钛矿晶体结构, 使器件在 $10 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 电流密度条件下的半衰期达到 31 h ^[26]。

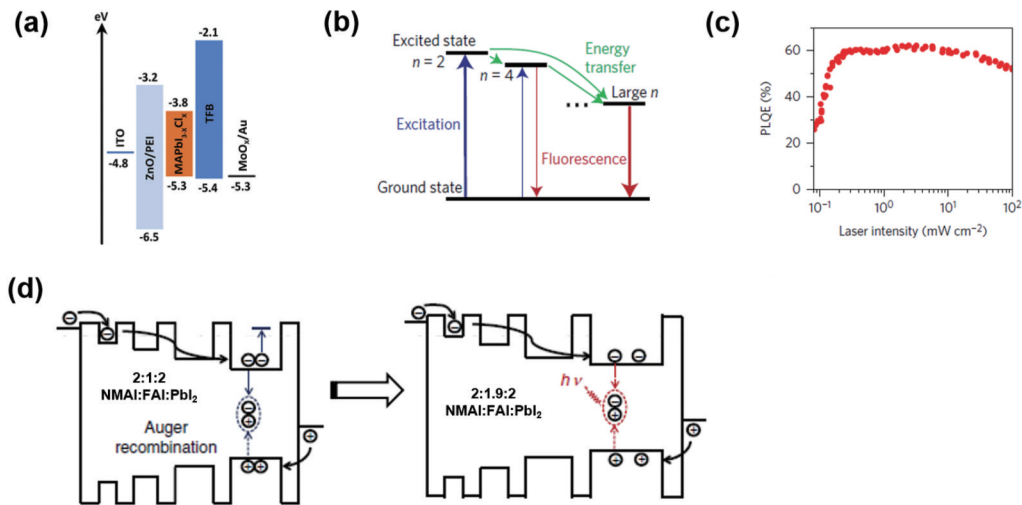


图 2 近红外钙钛矿 LED 器件结构与维度调控。(a) 钙钛矿 LED 结构能级图^[3]; (b) 多量子阱钙钛矿中能量转移示意图^[4]; (c) 多量子阱薄膜在不同激发光强下的荧光量子效率^[4]; (d) 不同阱宽多量子阱钙钛矿中的载流子复合示意图^[25]

Fig. 2 Structure of near-infrared perovskite LEDs and dimensional control. (a) Band energy level diagram of perovskite LED structure^[3]; (b) schematic of cascade energy transfer in multiple quantum wells (MQWs) perovskite^[4]; (c) excitation-intensity-dependent PLQE of MQWs film^[4]; (d) schematic of charge recombination in MQWs with different well widths^[25]

针对三维钙钛矿存在的成膜性差、缺陷密度高等问题, 通过对钙钛矿成膜过程进行组分工程和溶剂工程调控, 可以显著改变钙钛矿薄膜内部晶粒尺寸 [图 3 (a)], 从而得到兼具高覆盖率和荧光量子效率的三维钙钛矿薄膜。基于此薄膜制备的发光器件在 $300 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 的大电流密度下依然可以保持 14.0% 的外量子效率^[27]。此外, 采用疏水性有机胺对钙钛矿薄膜表面进行钝化, 可以阻挡水分子对钙钛矿薄膜的渗透以及抑制钙钛矿薄膜中的离子迁移, 将器件在 $100 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 的大电流密度加速老化条件下的寿命提升到 23.7 h。

在平面结构 LED 中, 大部分发出的光子由于光波导、功能层吸收等作用被损耗在器件中, 出光效率只有

约 20%。为了提高钙钛矿 LED 器件的光提取效率, 构筑了光学微腔^[28]: 一方面通过 Purcell 效应提高辐射复合速率, 从而提升荧光量子效率; 另一方面, 利用微腔效应使更多的光子沿着微腔的光轴出射, 提升光提取效率。如图 3 (b) 所示, 通过构筑微腔可以将器件的光提取效率从 20% 提高到 30%, 使钙钛矿 LED 的外量子效率达到 20.2%。

此外, 通过一种简单的低温溶液法自组装形成了具有亚微米结构的钙钛矿薄膜^[5], 该薄膜可以有效提高器件的光提取效率。如图 3 (c) 所示, 通过在前驱体溶液中引入添加剂可以自发形成由分散的钙钛矿晶粒和嵌入在晶粒之间的低折射率有机绝缘层组成的钙钛矿发光层, 具有类似于有机 LED 的光栅结构, 并且此

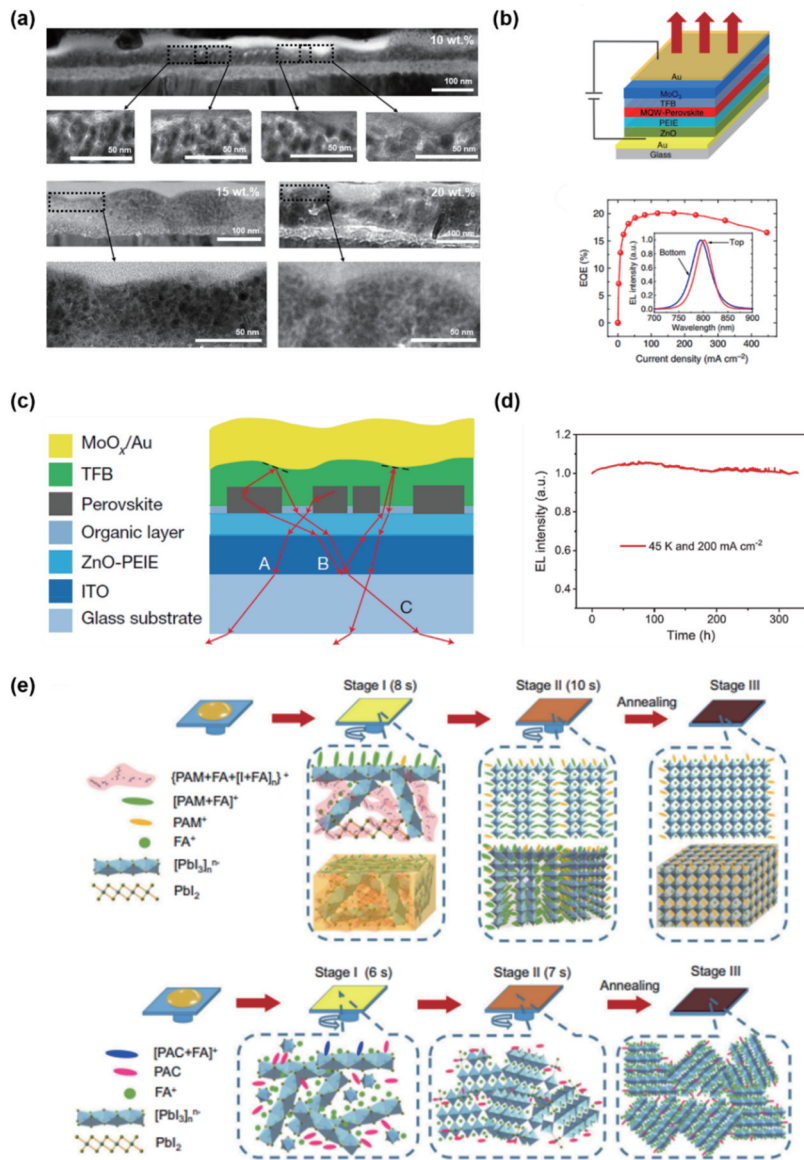


图 3 近红外三维钙钛矿。(a)不同浓度条件下钙钛矿薄膜中的晶粒分布^[27];(b)顶发射钙钛矿 LED 器件结构和性能图^[28];(c)亚微米钙钛矿薄膜器件结构和出光示意图^[5];(d)45 K、200 mA·m⁻²条件下器件的工作稳定性^[29];(e)不同添加剂诱导钙钛矿生长过程的示意图^[30]

Fig. 3 Near-infrared three-dimensional perovskites. (a) Grain distribution in perovskite films with different concentration^[27]; (b) structure and performance of top-emitting perovskite LED^[28]; (c) schematic of device structure and light output with submicrometre-structured perovskite film^[5]; (d) operation stability of devices at 45 K with a constant current density of 200 mA·m⁻²^[29]; (e) schematic of growth pathways of perovskites with different additives^[30]

结构可以进一步使器件顶电极形成高低起伏的褶皱结构,增强光的散射,使器件的光提取效率提高了 50%。利用该方法制备的近红外钙钛矿 LED 的外量子效率达到 20.7%,器件辐亮度为 390 W·sr⁻¹·m⁻²,并且在 100 mA·cm⁻² 的大电流密度下能量转化效率达到 12%。此钙钛矿 LED 在低温下具有优异的性能,在 45 K 温度下器件的内量子效率接近 100%,外量子效率为 32.8%,并且在 200 mA·cm⁻² 电流密度下持续工作 330 h 后器件性能几乎没有退化[图 3(d)]^[29]。此结果表明钙钛矿 LED 具有实现高效稳定发光的潜力。除了氨基酸类添加剂,3-氯苄胺和 3-氨基丙烷磺酸添加剂同样

具有提升钙钛矿 LED 效率和稳定性的作用^[20,31]。

在此基础上,对钙钛矿前驱体溶液中各组元间的化学作用和薄膜生长中的晶体演化过程进行表征,研究了添加剂诱导钙钛矿晶体的生长机制。如图 3(e) 所示,含氨基官能团的添加剂可以和前驱体组分 FAI 形成强氢键中间体,此中间体不仅可以在薄膜生长初期作为前驱体-空气界面晶体生长的模板,还可以抑制前驱体溶液中的均相成核,诱导钙钛矿垂直取向生长形成低维中间相,最终在退火过程中形成结晶性优、晶界少的高取向钙钛矿晶体;而含羧基官能团的添加剂与钙钛矿前驱体组分的作用较弱,对晶体生长过程的

影响较小,主要起到缺陷钝化的作用。基于此理解,设计了新型添加剂分子,将近红外钙钛矿 LED 的外量子效率提高到 22.2%^[30],再次刷新了钙钛矿 LED 的外量子效率纪录。近日,王建浦团队基于人工智能对钙钛矿 LED 的添加剂进行筛选,利用开发的新型深度学习算法来预测添加剂,获得了外量子效率为 22.7% 的高性能近红外钙钛矿 LED^[32],为进一步提高钙钛矿光电器件性能开辟了新途径。

3.2 红光钙钛矿 LED

红光是三原色光之一,在人类视觉色彩体系中具有不可替代的地位,红光发光器件是照明和显示应用中不可缺少的基本电子元器件。基于近红外钙钛矿中的维度调控策略,采用 Cs 离子取代小尺寸有机阳离子来构建具有多量子阱结构的红光薄膜,制备出色坐标为 (0.73, 0.27) 的红光钙钛矿 LED,器件的外量子效率为 3.7%,半衰期可以达到 5 h^[33],表明多量子阱结构

在可见光范围同样有制备高效、稳定钙钛矿发光器件的潜力。进一步通过改变多量子阱钙钛矿的材料组分进行维度调控,以提高钙钛矿薄膜的结晶性和荧光量子效率,并将器件的外量子效率提高到 7.3%,亮度达到 732 cd·m⁻²^[34]。

在三维红光钙钛矿基础上,通过引入少量 5-氨基戊酸作为添加剂,在辅助钙钛矿结晶成膜的同时钝化薄膜中的缺陷,提高薄膜的荧光量子效率,获得发光峰位于 690 nm、外量子效率为 8.7% 的红光钙钛矿 LED [图 4(a)]^[35]。进一步通过调节卤素组分可以将器件的发光峰蓝移到 662 nm,从而获得亮度为 8847 cd·m⁻² 的器件,这也是当时红光钙钛矿 LED 的最高亮度。此外,针对常用的 CsPbI₃ 红光钙钛矿材料形成能高的问题,通过引入有机胺盐调控相转化路径,在低温条件下获得了高荧光量子效率的红光钙钛矿薄膜,使器件的外量子效率达到 10.4% [图 4(b)]^[36]。

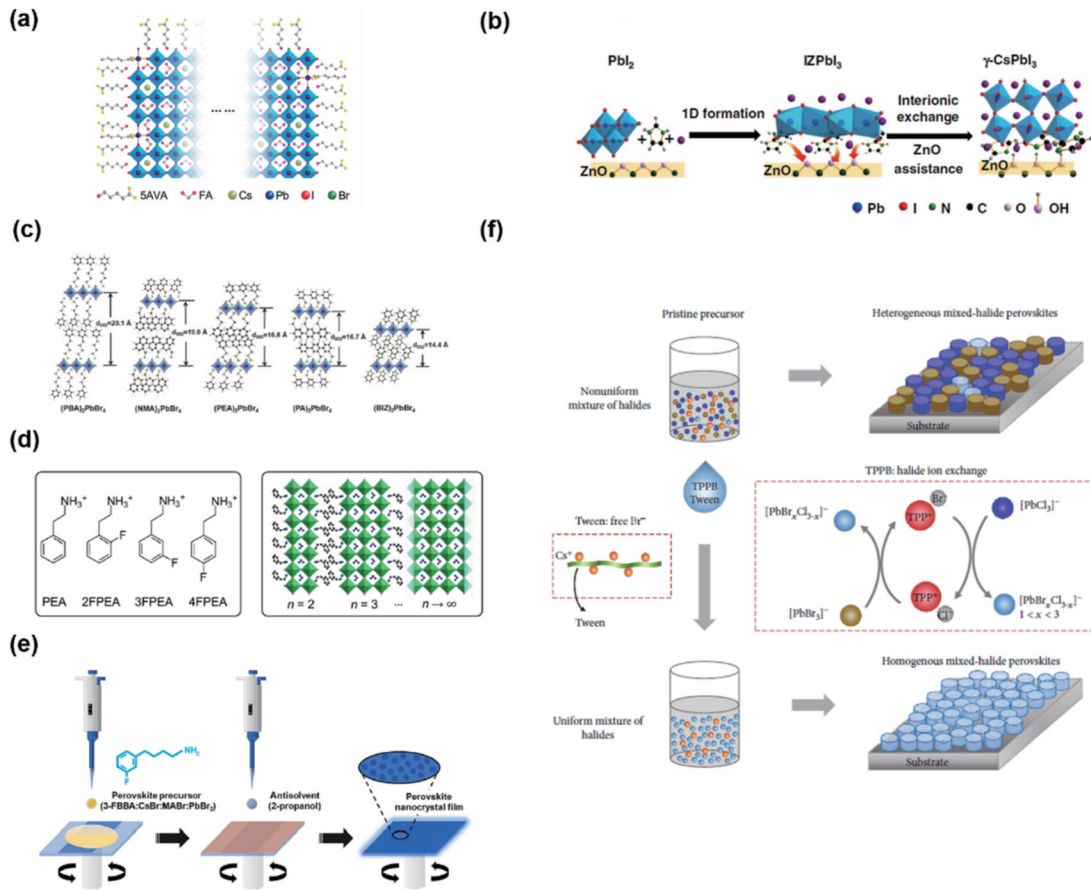


图 4 红光、绿光和蓝光钙钛矿。(a) 红光钙钛矿材料结构示意图^[35];(b) 氧化锌基底上 γ -CsPbI₃ 的相转变过程^[36];(c) 不同尺寸阳离子组成的二维钙钛矿结构示意图^[37];(d) 不同偶极矩有机阳离子和准二维多量子阱钙钛矿结构^[38];(e) 钙钛矿纳米晶薄膜原位制备工艺^[39];(f) 混合卤素钙钛矿相均匀分布转化示意图^[40]

Fig. 4 Red, green, and blue perovskites. (a) Schematic showing the red perovskite LED structure^[35]; (b) mechanism of γ -CsPbI₃ formation process on ZnO substrate^[36]; (c) schematic of 2D perovskite films with various organic cations^[37]; (d) organic cations with various dipole moments and MQWs structure of quasi-2D perovskite^[38]; (e) schematic of *in situ* fabrication process of perovskite nanocrystal films^[39]; (f) schematic of phase homogenization process of mixed-halide perovskite through the assistance of Tween and TPPB^[40]

3.3 绿光钙钛矿 LED

2015 年,王建浦团队开展的钙钛矿 LED 研究主要围绕三维钙钛矿展开,通过采用 PEI 对氧化锌界面进行修饰,制备出外量子效率为 0.8%、亮度达到 $20000 \text{ cd}\cdot\text{m}^{-2}$ 的绿光器件^[3]。此后,利用氨基酸类自组装单分子层取代 PEI 修饰氧化锌来制备钙钛矿 LED,基于氨基酸中的羧基锚定氧化锌表面,提供成核位点辅助钙钛矿成膜结晶,同时利用氨基钝化钙钛矿中的缺陷位点,提高薄膜的荧光量子效率,制备出启亮电压只有 2 V,在 $5000 \text{ cd}\cdot\text{m}^{-2}$ 亮度下依然保持外量子效率为 0.43% 的绿光器件^[41]。此外,王建浦团队首次实现了在室温下工作的纯二维钙钛矿绿光器件,器件的发光峰为 526 nm,当驱动电压为 5 V 时获得的最大亮度为 $9 \text{ cd}\cdot\text{m}^{-2}$,最大外量子效率为 0.005%^[42]。

借鉴准二维多量子阱钙钛矿在近红外光和红光钙钛矿 LED 中的成功经验,基于分子工程,通过减小大有机阳离子的尺寸[图 4(c)],有效提高了多量子阱钙钛矿薄膜的电导率,获得了亮度为 $30000 \text{ cd}\cdot\text{m}^{-2}$ 、外量子效率达到 7.7% 的绿光器件^[37]。当初始亮度为 $1330 \text{ cd}\cdot\text{m}^{-2}$ 时,器件的半衰期为 63 min,这也是当时性能最好的绿光钙钛矿 LED。在此基础上,研究了不同偶极矩阳离子对多量子阱钙钛矿性能的影响[图 4(d)],发现大体积阳离子的偶极矩是控制不同量子阱分布和薄膜结晶度的重要因素。通过偶极矩设计来调控量子阱结构,制备的准二维发光器件的外量子效率和最大亮度分别达到 10.8% 和 $19082 \text{ cd}\cdot\text{m}^{-2}$,是性能最佳的准二维绿光钙钛矿 LED 之一^[38]。此外,多量子阱钙钛矿可自组装形成一种垂直梯度分布的独特结构,薄膜底部形成的二维层状钙钛矿可以起到阻挡电子的作用,从而提高器件的电荷捕获效率。基于此薄膜制备的无空穴传输层多量子阱绿光钙钛矿 LED 的外量子效率为 9.0%,是相同器件结构的三维钙钛矿 LED 的 6 倍以上^[43]。

3.4 蓝光钙钛矿 LED

高性能蓝光器件是钙钛矿 LED 走向产业化的关键一环。在钙钛矿发光领域,通常可以采用两种方法实现蓝光发射:一种是基于低维钙钛矿的量子限域效应;另一种是基于氯溴混合的三维钙钛矿。2016 年,通过使用 4-苯基丁胺作为大尺寸有机阳离子形成准二维层状钙钛矿,制备出天蓝色钙钛矿发光器件,发光峰位于 491 nm,亮度为 $186 \text{ cd}\cdot\text{m}^{-2}$,最高外量子效率达到 0.015%^[44],这也是最早开展的蓝光准二维钙钛矿 LED 研究,之后浙江大学金一政课题组^[45]基于此有机大阳离子实现了高效的蓝光钙钛矿 LED。但是,准二维层状钙钛矿较难实现深蓝光发射,针对此问题,王建浦团队提出一种利用反溶剂处理原位形成钙钛矿纳米晶的方法[图 4(e)],获得了发光峰位于 465 nm 的深蓝光钙钛矿 LED,器件的外量子效率达到 2.4%^[39]。

对于混合卤素三维钙钛矿材料的相分离,利用高分辨的阴极发光显微技术揭示了混合卤素钙钛矿的相分离起源于制备的初始薄膜存在的纳米尺度的相

离,这是由前驱体溶液中卤素分布不均匀引起的^[40]。在前驱体溶液中引入四苯基溴化磷(TPPB)和 Tween,可显著提高混合卤素在溶液中的分布均匀性,从而获得卤素分布均匀的钙钛矿薄膜[图 4(f)]。基于此薄膜,制备出高亮度、光谱稳定的蓝光钙钛矿 LED,器件的外量子效率为 3.4%,发光峰位于 482 nm,亮度达到 $9300 \text{ cd}\cdot\text{m}^{-2}$,是当时已报道发光波长相近的蓝光钙钛矿 LED 的最高值。此外,器件具有很好的光谱稳定性,在不同工作电压以及连续工作条件下光谱保持不变。利用这一方法也可以获得任意溴氯比例混合的稳定钙钛矿薄膜,制备的天蓝光和深蓝光钙钛矿 LED 的亮度分别达到 $37000 \text{ cd}\cdot\text{m}^{-2}$ 和 $1300 \text{ cd}\cdot\text{m}^{-2}$ 。

3.5 非铅钙钛矿 LED

近年来,单色铅基钙钛矿 LED 的效率已经接近商业化的有机 LED,然而铅的毒性问题仍是制约其商业化应用的关键因素之一。锡(Sn)是代替铅的理想金属元素,但相比于 Pb^{2+} 离子, Sn^{2+} 离子极易被氧化,并且 Sn 基钙钛矿薄膜结晶快,导致薄膜缺陷密度高,制备的 LED 器件性能很低。王建浦团队通过引入大尺寸有机阳离子制备出锡基多量子阱钙钛矿薄膜[图 5(a)],利用量子限域效应来提升辐射复合速率,从而抑制缺陷辅助的非辐射复合,并且有机阳离子的引入可以起到一定的保护作用,从而抑制 Sn^{2+} 离子的氧化,最终提高薄膜的荧光量子效率。制备的锡基多量子阱钙钛矿 LED 的外量子效率可以达到 3%,器件在 $10 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 恒定电流密度下的半衰期超过 2 h,表明了锡基多量子阱钙钛矿有潜力实现高性能发光器件^[46]。进一步开发了一种蒸汽辅助旋涂薄膜制备方法,通过钙钛矿薄膜制备过程中的原位重结晶获得低缺陷密度的高质量锡基钙钛矿,将器件外量子效率提高到 5.3%^[47]。此外,通过将锰(Mn)金属元素应用到钙钛矿材料体系中,可以利用锰离子代替部分铅离子制备薄膜,获得的 LED 器件可以出射黄光,最大亮度和外量子效率分别达到 $225 \text{ cd}\cdot\text{m}^{-2}$ 和 0.045%^[48]。

非铅钙钛矿材料体系还包括非铅双钙钛矿和铜基卤化物,这两类材料均可以实现白光宽带发射,但其面临的主要问题是难以兼顾高荧光量子效率和优良的电学性能,导致 LED 器件的发光效率和亮度都很低。通过在前驱体溶液中引入非离子表面活性剂 Tween [图 5(b)],利用 Tween 中的醚键与 Cs^+ 之间较强的相互作用,一方面可以延缓铜基卤化物的结晶过程,减少缺陷数量;另一方面可以增大薄膜表面电势,提高载流子注入浓度和传输速度。基于此薄膜,将暖白光 LED 的外量子效率提高到 3.1%,最大亮度达到约 $1600 \text{ cd}\cdot\text{m}^{-2}$,实现了当时非铅白光钙钛矿 LED 的最高纪录^[49]。

4 总结与展望

近年来钙钛矿 LED 发展迅速,其中包括王建浦团队通过材料与器件结构的创新,不断刷新了钙钛矿

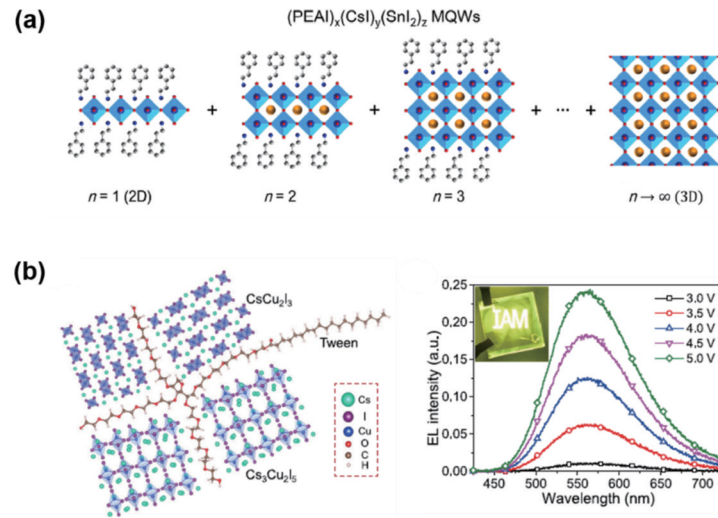


图 5 非铅钙钛矿。(a) $(\text{PEAI})_x(\text{CsI})_y(\text{SnI}_2)_z$ 多量子阱钙钛矿结构示意图^[46]；(b) 铜基卤化物发光材料结构示意图和不同电压下器件的 EL 光谱^[49]

Fig. 5 Lead free perovskites. (a) Schematic of $(\text{PEAI})_x(\text{CsI})_y(\text{SnI}_2)_z$ MQWs perovskite^[46]; (b) schematic of copper halide emitter material and EL spectra of the device under different voltages^[49]

LED 的效率。目前, 钙钛矿 LED 的效率已经突破了 20%, 在效率方面已经达到了商业化的需求, 但仍有以下问题需要解决: 1) 缺乏高效率、高亮度的红光、蓝光钙钛矿 LED; 2) 钙钛矿 LED 的稳定性待提高; 3) 大面积钙钛矿 LED 的制备工艺尚未成熟; 4) 非铅钙钛矿 LED 的性能有待提升。针对这些问题, 需要从钙钛矿材料成核结晶过程、缺陷形成机制、器件效率和稳定性的影响机制等方面厘清材料与器件性能的关联, 这将是钙钛矿发光领域未来发展的重要方向。

参 考 文 献

- [1] 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.
- [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] 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.
- [4] 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.
- [5] 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.
- [6] Yuan Z C, Miao Y F, Hu Z J, et al. Unveiling the synergistic effect of precursor stoichiometry and interfacial reactions for perovskite light-emitting diodes [J]. Nature Communications, 2019, 10: 2818.
- [7] Chen S S, Dai X Z, Xu S, et al. Stabilizing perovskite-substrate interfaces for high-performance perovskite modules[J]. Science, 2021, 373(6557): 902-907.
- [8] Meng W, Zhang K C, Osvet A, et al. Revealing the strain-associated physical mechanisms impacting the performance and stability of perovskite solar cells[J]. Joule, 2022, 6(2): 458-475.
- [9] Lee S, Jang C H, Nguyen T L, et al. Conjugated polyelectrolytes as multifunctional passivating and hole-transporting layers for efficient perovskite light-emitting diodes[J]. Advanced Materials, 2019, 31(24): e1900067.
- [10] Tang L Q, Qiu J J, Wei Q, et al. Enhanced performance of perovskite light-emitting diodes via diamine interface modification[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2019, 11(32): 29132-29138.
- [11] Liu X, Guo X Y, Lv Y, et al. High brightness and enhanced stability of CsPbBr_3 -based perovskite light-emitting diodes by morphology and interface engineering [J]. Advanced Optical Materials, 2018, 6(24): 1801245.
- [12] Kim G Y, Senocrate A, Yang T Y, et al. Large tunable photoeffect on ion conduction in halide perovskites and implications for photodecomposition[J]. Nature Materials, 2018, 17(5): 445-449.
- [13] Conings B, Drijkoningen J, Gauquelin N, et al. Intrinsic thermal instability of methylammonium lead trihalide perovskite[J]. Advanced Energy Materials, 2015, 5(15): 1500477.
- [14] Yun J S, Kim J C, Young T, et al. Humidity-induced degradation via grain boundaries of $\text{HC}(\text{NH}_2)_2\text{PbI}_3$ planar perovskite solar cells[J]. Advanced Functional Materials, 2018, 28(11): 1705363.
- [15] Ishihara T. Optical properties of PbI -based perovskite structures[J]. Journal of Luminescence, 1994, 60/61: 269-274.
- [16] Fujita T, Nakashima H, Hirasawa M, et al. Ultrafast photoluminescence from $(\text{C}_6\text{H}_5\text{C}_2\text{H}_4\text{NH}_3)_2\text{PbI}_4$ [J]. Journal

- of Luminescence, 2000, 87/88/89: 847-849.
- [17] Dammak T, Elleuch S, Bougzhala H, et al. Synthesis, vibrational and optical properties of a new three-layered organic-inorganic perovskite $(C_4H_9NH_3)_4Pb_3I_4Br_6$ [J]. Journal of Luminescence, 2009, 129(9): 893-897.
- [18] 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.
- [19] Zou Y T, Teng P P, Xu W D, et al. Manipulating crystallization dynamics through chelating molecules for bright perovskite emitters[J]. Nature Communications, 2021, 12: 4831.
- [20] Zhang J, Xing X C, Qian D M, et al. Sulfonic zwitterion for passivating deep and shallow level defects in perovskite light-emitting diodes[J]. Advanced Functional Materials, 2022, 32(22): 2111578.
- [21] 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.
- [22] Yuan S, Cui L S, Dai L J, et al. Efficient and spectrally stable blue perovskite light-emitting diodes employing a cationic π -conjugated polymer[J]. Advanced Materials, 2021, 33(45): e2103640.
- [23] Saliba M, Matsui T, Domanski K, et al. Incorporation of rubidium cations into perovskite solar cells improves photovoltaic performance[J]. Science, 2016, 354(6309): 206-209.
- [24] Bai D L, Zhang J R, Jin Z W, et al. Interstitial Mn^{2+} -driven high-aspect-ratio grain growth for low-trap-density microcrystalline film for record efficiency inorganic $CsPbI_2Br$ solar cells[J]. ACS Energy Letters, 2018, 3(4): 970-978.
- [25] Zou W, Li R Z, Zhang S T, et al. Minimising efficiency roll-off in high-brightness perovskite light-emitting diodes [J]. Nature Communications, 2018, 9: 608.
- [26] Yang M, Wang N N, Zhang S T, et al. Reduced efficiency roll-off and enhanced stability in perovskite light-emitting diodes with multiple quantum wells[J]. The Journal of Physical Chemistry Letters, 2018, 9(8): 2038-2042.
- [27] Miao Y F, Ke Y, Wang N N, et al. Stable and bright formamidinium-based perovskite light-emitting diodes with high energy conversion efficiency[J]. Nature Communications, 2019, 10: 3624.
- [28] Miao Y F, Cheng L, Zou W, et al. Microcavity top-emission perovskite light-emitting diodes[J]. Light: Science & Applications, 2020, 9: 89.
- [29] He Y R, Yan J X, Xu L, et al. Perovskite light-emitting diodes with near unit internal quantum efficiency at low temperatures[J]. Advanced Materials, 2021, 33(14): e2006302.
- [30] Zhu L, Cao H, Xue C, et al. Unveiling the additive-assisted oriented growth of perovskite crystallite for high performance light-emitting diodes[J]. Nature Communications, 2021, 12: 5081.
- [31] Zhang H, Tu C L, Xue C, et al. Low roll-off and high stable electroluminescence in three-dimensional $FAPbI_3$ perovskites with bifunctional-molecule additives[J]. Nano Letters, 2021, 21(9): 3738-3744.
- [32] Zhang L, Li N, Liu D W, et al. Deep learning for additive screening in perovskite light-emitting diodes[J]. Angewandte Chemie (International Ed. in English), 2022: e202209337.
- [33] Zhang S, Yi C, Wang N, et al. Efficient red perovskite light-emitting diodes based on solution-processed multiple quantum wells[J]. Advanced Materials, 2017, 29(22): 1606600.
- [34] Chang J, Zhang S T, Wang N N, et al. Enhanced performance of red perovskite light-emitting diodes through the dimensional tailoring of perovskite multiple quantum wells[J]. The Journal of Physical Chemistry Letters, 2018, 9(4): 881-886.
- [35] Ke Y, Wang N N, Kong D C, et al. Defect passivation for red perovskite light-emitting diodes with improved brightness and stability[J]. The Journal of Physical Chemistry Letters, 2019, 10(3): 380-385.
- [36] Yi C, Liu C, Wen K C, et al. Intermediate-phase-assisted low-temperature formation of γ - $CsPbI_3$ films for high-efficiency deep-red light-emitting devices[J]. Nature Communications, 2020, 11: 4736.
- [37] Yu M T, Yi C, Wang N N, et al. Control of barrier width in perovskite multiple quantum wells for high performance green light-emitting diodes[J]. Advanced Optical Materials, 2018, 7(3): 1801575.
- [38] Jiang T, Min H, Zou R M, et al. Molecularly controlled quantum well width distribution and optoelectronic properties in quasi-2D perovskite light-emitting diodes[J]. The Journal of Physical Chemistry Letters, 2022, 13(18): 4098-4103.
- [39] Xu W J, Ji R Q, Liu P L, et al. *In situ*-fabricated perovskite nanocrystals for deep-blue light-emitting diodes [J]. The Journal of Physical Chemistry Letters, 2020, 11(24): 10348-10353.
- [40] Cheng L, Yi C, Tong Y F, et al. Halide homogenization for high-performance blue perovskite electroluminescence [J]. Research, 2020, 2020: 9017871.
- [41] Wang N N, Cheng L, Si J J, et al. Morphology control of perovskite light-emitting diodes by using amino acid self-assembled monolayers[J]. Applied Physics Letters, 2016, 108(14): 141102.
- [42] Li R Z, Yi C, Ge R, et al. Room-temperature electroluminescence from two-dimensional lead halide perovskites[J]. Applied Physics Letters, 2016, 109(15): 151101.
- [43] Li P F, Wang J, Chen H, et al. Multiple-quantum-well perovskite for hole-transport-layer-free light-emitting diodes[J]. Chinese Chemical Letters, 2022, 33(2): 1017-1020.
- [44] 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.
- [45] 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.
- [46] Wang Y, Zou R M, Chang J, et al. Tin-based multiple quantum well perovskites for light-emitting diodes with improved stability[J]. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2019, 10(3): 453-459.
- [47] Zhang F, Min H, Zhang Y, et al. Vapor-assisted *in situ* recrystallization for efficient tin-based perovskite light-emitting diodes[J]. *Advanced Materials*, 2022: e2203180.
- [48] Zhang L D, Jiang T, Yi C, et al. Bright free exciton electroluminescence from Mn-doped two-dimensional layered perovskites[J]. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2019, 10(11): 3171-3175.
- [49] Chen H, Zhu L, Xue C, et al. Efficient and bright warm-white electroluminescence from lead-free metal halides [J]. *Nature Communications*, 2021, 12: 1421.

约稿专家简介:



王建浦(1977—), 博士, 教授/博士生导师, 教育部“长江学者”特聘教授、国家杰出青年科学基金获得者。2000年考入浙江大学光电信息工程学系光学工程专业, 2003年6月研究生毕业获硕士学位, 2009年于英国剑桥大学获博士学位。现任南京工业大学先进材料研究院常务副院长, *npj Flexible Electronics* 执行副主编。长期从事有机及钙钛矿光电子器件与物理的教学及科研工作, 为国际上钙钛矿发光二极管研究的开拓者之一, 研究成果发表在 *Nature*、*Nature Photonics*、*Nature Communications* 等学术期刊, 成果入选2016年度“中国高等学校十大科技进展”。获2020年度中国光学学会光学科技奖一等奖、2021年度江苏省青年科技杰出贡献奖等。E-mail: iamjpwang@njtech.edu.cn。