

铯铅卤化物钙钛矿型平面异质结 LED 的应用与发展

章楼文¹, 沈少立², 李露颖², 张智¹, 刘逆霜¹, 高义华^{1,2}

(华中科技大学 1. 物理学院; 2. 武汉光电国家研究中心, 纳米表征与纳米器件中心, 武汉 430074)

摘要: 由于优异的光电性能与环境稳定性, 全无机铯铅卤化物 CsPbX₃(X=Cl, Br, I)钙钛矿材料自 2015 年起逐渐成为光电领域的研究热点, 在诸多电子、光电子器件的应用研究中取得了突破性进展, 受到了科学界的广泛关注。本综述结合铯铅卤化物钙钛矿型平面异质结 LED 的最新研究进展, 对器件的结构及其工作原理进行扼要的介绍, 并着重从提高 LED 器件发光性能和工作稳定性方面进行优化策略的归类与总结, 最后就稳定高效的无机钙钛矿型平面异质结 LED 的发展趋势进行了展望。

关键词: 铯铅卤化物钙钛矿; 平面异质结; LED; 稳定性; 掺杂; 综述

中图分类号: O472 文献标识码: A

Application and Development of Cesium Lead Halide Perovskite Based Planar Heterojunction LEDs

ZHANG Lou-Wen¹, SHEN Shao-Li², LI Lu-Ying², ZHANG Zhi¹, LIU Ni-Shuang¹, GAO Yi-Hua^{1,2}

(1. School of Physics, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 430074, China; 2. Center for Nanoscale Characterization & Devices, Wuhan National Laboratory for Optoelectronics, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 430074, China)

Abstract: All-inorganic cesium lead halide CsPbX₃ (X = Cl, Br, I) perovskite materials emerged as a rising star in the area of optoelectronics since 2015, due to its excellent photoelectric properties and environmental stability. Substantial progresses were made in the application of many electronic and optoelectronic devices, which attracted wide attention from the scientific community. This paper mainly reviews the latest research progress of cesium lead halide perovskite based planar heterojunction LED, where the structure and working principle of LED devices are briefly introduced. In addition, the classification and summarization of some optimization strategies for improving luminescence performance and working stability of LED devices are emphatically suggested, and the development trend of stable and efficient inorganic perovskite based planar heterojunction LED is finally prospected.

Key words: cesium lead halide perovskite; planar heterojunction; LED; stability; doping; review

2009 年, Kojima 等^[1]采用液相合成工艺成功制备有机-无机杂化钙钛矿材料, 并首次将其作为吸光活性材料应用于太阳能电池之中。自此, 含铅钙钛矿材料掀起了太阳能电池的研究热潮; 经过多年的摸索与创新, 钙钛矿型薄膜太阳能电池的性能不断攀升^[2-9], 目前能量转化效率已突破 22%^[10], 远高

于市场上太阳能电池的转化效率。此外, 由于其特殊的半导体物理性质, 有机金属卤化物钙钛矿材料在发光器件(LED 和激光器)^[11-27]、光电探测器^[28-33]以及忆阻器^[34-35]等应用领域也受到了广泛的关注, 近年来取得了一系列研究成果, 为新型高效电子、光电子器件的研发提供了良好的候选材料。

收稿日期: 2018-04-24; 收到修改稿日期: 2018-07-13

基金项目: 国家自然科学基金(11674113) National Natural Science Foundations of China (11674113)

作者简介: 章楼文(1991-), 男, 博士研究生. E-mail: louwen_zhang@qq.com

通讯作者: 高义华, 教授. E-mail: gaoyihua@hust.edu.cn

尽管有机金属卤化物钙钛矿材料及其器件的研究热潮持续至今,但由于有机阳离子组分的易挥发、易分解的不稳定性特征严重制约着这类材料的技术成果产业化^[36-37]。因此,全无机 CsPbX₃ 钙钛矿应运而生,由于其优异的光物理特性^[38]以及稳定性而广泛用于构筑新型高效、稳定的电子、光电子器件^[39-51],成为当今科学界材料与器件研究的热点之一。本文根据铅卤化物钙钛矿型平面异质结 LED 的最新研究进展,简单地介绍了该类新型 LED 器件结构以及工作原理,并着重综述了优化 LED 器件发光性能和稳定性的一些策略,具体内容如图 1 所示。与之前报道的卤化物钙钛矿综述^[52-54]相比,本文仅局限于无机钙钛矿 CsPbX₃ 的多层异质结构 LED 应用,并对不同的优化途径进行归类与总结,更具有针对性和系统性。最后对无机钙钛矿型平面异质结 LED 的发展趋势进行展望,希望能为实现无机钙钛矿材料在照明和平板显示领域的规模化和产

业化应用提供参考。

1 钙钛矿型平面异质结 LED 的器件结构和工作原理

1.1 LED 器件的一般结构

钙钛矿型平面异质结 LED 由多个功能层部分构成,包括 ITO(氧化铟锡)导电透明玻璃、电荷传输层和背电极(Au、Ag 和 Al 等金属材料)^[11]。该类 LED 的两种主要结构为 ITO/ETL(电子传输层)/Pe-emitter(钙钛矿发光层)/HTL(空穴传输层)/BE(背电极)和 ITO/HTL/Pe-emitter/ETL/BE,如图 2(a)和(b)所示。除此之外,Yu 等^[55]采用 CsPbBr₃ 和聚合物的混合物薄膜成功制备了无电荷传输层的简易结构器件。这表明在无电荷传输层的器件中,电荷载流子仍然可以从阳极和阴极高效地注入和传输到发光层中进行辐射复合。

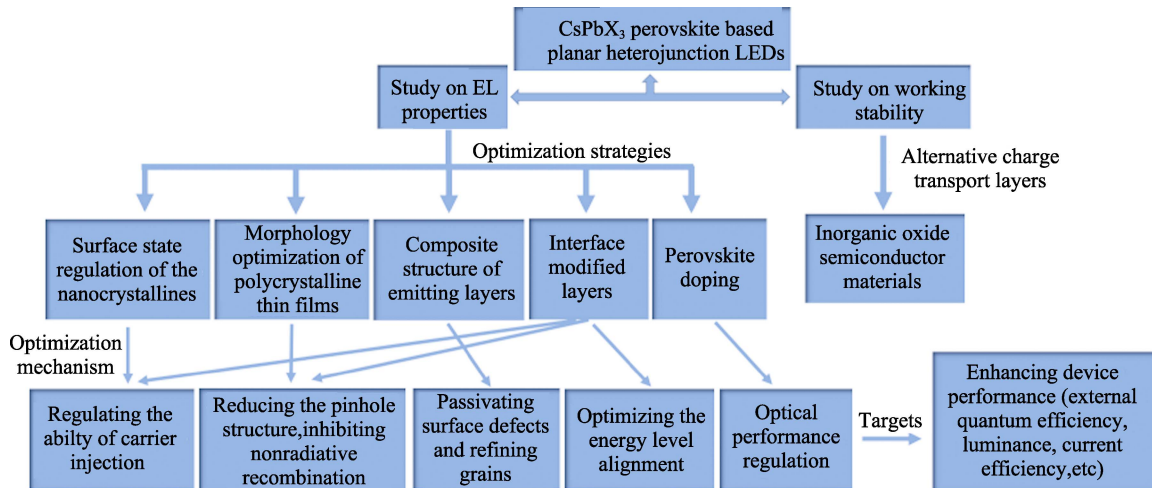


图 1 LED 器件发光性能和稳定性的优化策略

Fig. 1 Optimization strategies for luminescence performance and stability of LED devices

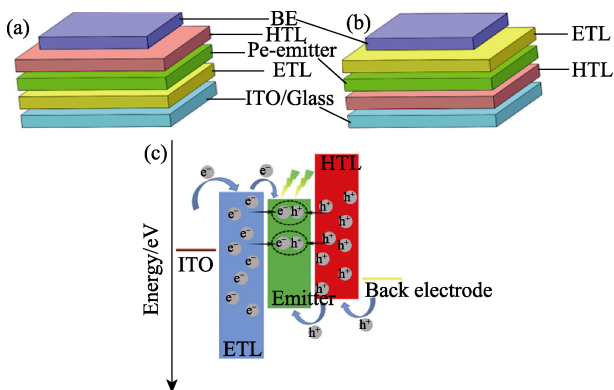


图 2 钙钛矿型平面异质结 LED 的器件结构示意图(a)~(b)和工作机理示意图(c)

Fig. 2 Schematic diagram of the device structures (a, b) and working mechanism (c) for perovskite based planar heterojunction LEDs

1.2 LED 器件的工作原理

钙钛矿型平面异质结 LED 的基本工作原理如图 2(c)所示。将器件的背电极和 ITO 分别连接电源的正负极,即 ITO 为阴极,背电极为阳极。器件工作时,ITO 和背电极分别从外电路接收到电子和空穴载流子,阴极的电子通过外电场作用注入到 ETL 的导带,再由 ETL 传输到钙钛矿层的导带;而阳极的空穴注入到 HTL 的价带,再由 HTL 传输到钙钛矿层的价带,最后在外加电压的作用下电子与空穴发生辐射复合进而发光。然而,该类 LED 器件的发光效率受到了诸多因素的影响,比如钙钛矿量子点表面配体的钝化作用与导电能力之间的相互制约,多晶薄膜的形貌以及各层能带结构之间的匹配关系

等。为了减少或避免不利因素对器件 EL(电致发光)效率造成的恶劣影响,关于器件性能优化策略的研究受到了广大科研工作者的关注,接下来将系统地按优化策略分类讲述基于 CsPbX_3 钙钛矿材料在该领域的最新研究进展,并进行一定的总结,让读者对铈铅卤化物钙钛矿型平面异质结 LED 有一个更系统而清晰的认识。

2 LED 发光性能优化策略

传统的 OLED^[56]制备需要经过一个真空加工过程,并不适合于大规模生产;QLED^[57]由于材料表面的高浓度缺陷限制了其发光效率;钙钛矿型 LED 可避免以上缺点。卤化物钙钛矿材料具有可低温合成、低缺陷密度、光学带隙可覆盖整个可见光波段等新颖特性,使得钙钛矿型 LED 成为继 OLED 和 QLED 之后的一种新型发光器件, CsPbX_3 钙钛矿型平面异质结 LED 的应用与发展更是备受关注。该类器件的重要组成部分电荷传输层材料同 OLED 和

QLED 一样,通常采用的是传统的有机或聚合物材料^[58-67],比如 PEDOT:PSS(乙二氧噻吩和聚苯乙烯磺酸),PVK(聚(9-乙基咔唑))和 TPBi(1,3,5-三(1-苯基-1H-苯并咪唑-2-基)苯)等。

2015 年 1 月, Kovalenko 等^[38]首次对 CsPbX_3 量子点的溶液法合成及其优异的荧光性能进行报道;同年 10 月, Zeng 团队^[58]首次报道了该类全无机钙钛矿的平面异质结 LED, LED 器件的典型结构为 ITO/PEDOT:PSS/PVK/QDs/TPBi/LiF/Al, 如图 3(a)~(c)所示。其中 PVK 层能够降低空穴注入发光层的势垒,同时阻挡发光层中的电子向 ITO 方向传输,从而使得电子与空穴载流子能够更高效地在量子点钙钛矿层复合发光。Zeng 等制备的 LED 器件具有良好的色彩饱和度,如图 3(d)所示。该项工作表明 CsPbX_3 极具潜力成为低成本照明显示应用中的新一类候选材料,为无机钙钛矿型 LED 器件的研发拉开新序幕。为了进一步提升器件的发光性能,科研工作者做出了大量的努力,接下来进行详细的分类阐述与总结。

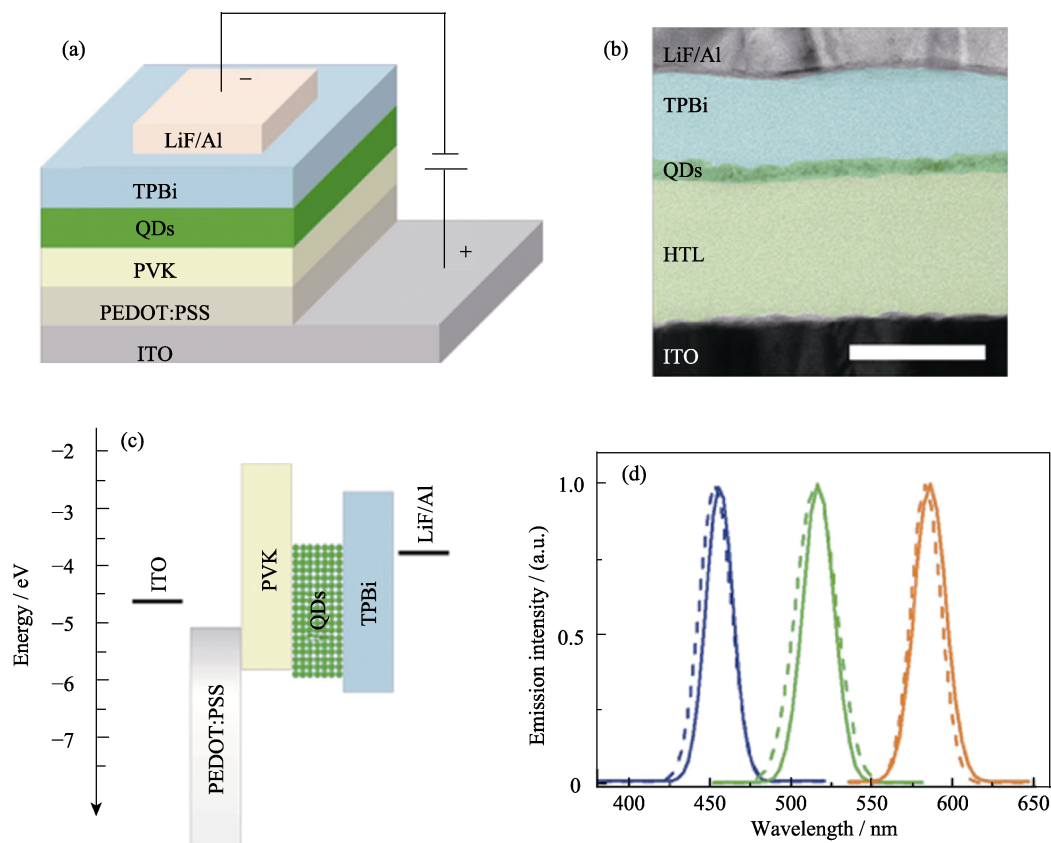


图 3 (a)器件的结构示意图;(b)器件横截面的 TEM 照片,比例尺:50 nm;(c)器件的能带示意图;(d)器件在外加电压为 5 V 时的 EL 光谱(实线)和量子点分散在己烷中的 PL(光致发光)光谱(虚线)^[58]

Fig. 3 (a) Schematic diagram of device structure; (b) Cross-sectional TEM image. Scale bar, 50 nm; (c) Flat-band energy level diagram; (d) The EL spectra (straight line) of devices for $\text{CsPb}(\text{Cl}/\text{Br})_3$, CsPbBr_3 and $\text{CsPb}(\text{Br}/\text{I})_3$ under applied voltage of 5.5 V, and the photoluminescence (PL) spectra (dashed line) of QDs dispersed in hexane^[58]

2.1 钙钛矿纳米晶表面态调控研究

对于纳米晶形式的钙钛矿发光层来说,可以通过调控材料表面态(有机配体的种类与密度)的方式进行器件性能的改善。2016年11月,Zeng团队在之前工作^[58]的基础上,采用正己烷/乙酸乙酯的混合溶液对钙钛矿量子点进行不同次数的净化处理,从而调控表面配体的密度,促使表面钝化作用与载流子注入能力两者达到一个最佳的平衡状态,最终LED器件的性能得到了大幅度的提升^[59],如图4所示,采用两次净化处理后的纳米晶表现出最佳的EL性能,EQE(外量子效率)高达6.27%,大约比之前的工作^[58]高出50倍。因此,在一定程度上调控量子点表面的配体密度有助于改善载流子的注入能力,从而大幅度提升器件的发光效率。

Bakr等^[60]采用一种新的配体交换方法实现了高稳定性的CsPbX₃量子点制备,其中量子点表面的较长油类配体由较短的卤素离子对配体所取代,从而优化了量子点表面的导电性能。近期,Sun等^[61]采用OPA(辛基膦酸)替代OA(油酸)和OLA(油胺)作为修饰量子点表面的配体,不但大幅度提高了

CsPbX₃纳米晶的稳定性,而且PLQY依然保持在90%以上。通过该方法改善CsPbBr₃纳米晶的质量,LED器件的性能得到了大幅度的提升,CE(电流效率)和EQE分别为18.13 cd·A⁻¹和6.5%。这主要是由于钙钛矿量子点薄膜的表面形貌较好,陷阱态密度较低。

由上述内容可知,可以通过优化配体的候选材料以及选用不同的清洗溶剂等手段来改善发光层的质量,从而实现器件性能的大幅度提升。尽管如此,由于器件中的有机传输层组分在大气环境中的不稳定性,严重影响了器件的工作寿命,并限制了此类LED器件的实际应用。因此,尝试制备无机异质结构的CsPbX₃钙钛矿型LED成为该研究领域走出实验室实现产业化的重中之重,将在本文第3节中继续阐述与探讨。

2.2 钙钛矿多晶薄膜形貌优化研究

在钙钛矿型LED中,发光层材料主要以纳米晶和多晶薄膜两种形式存在,对于后者来说,通常可以采用优化多晶薄膜的形貌来改善器件的性能。Tan等^[68]采用无机氧化物NiO_x替代聚合物PEDOT:PSS

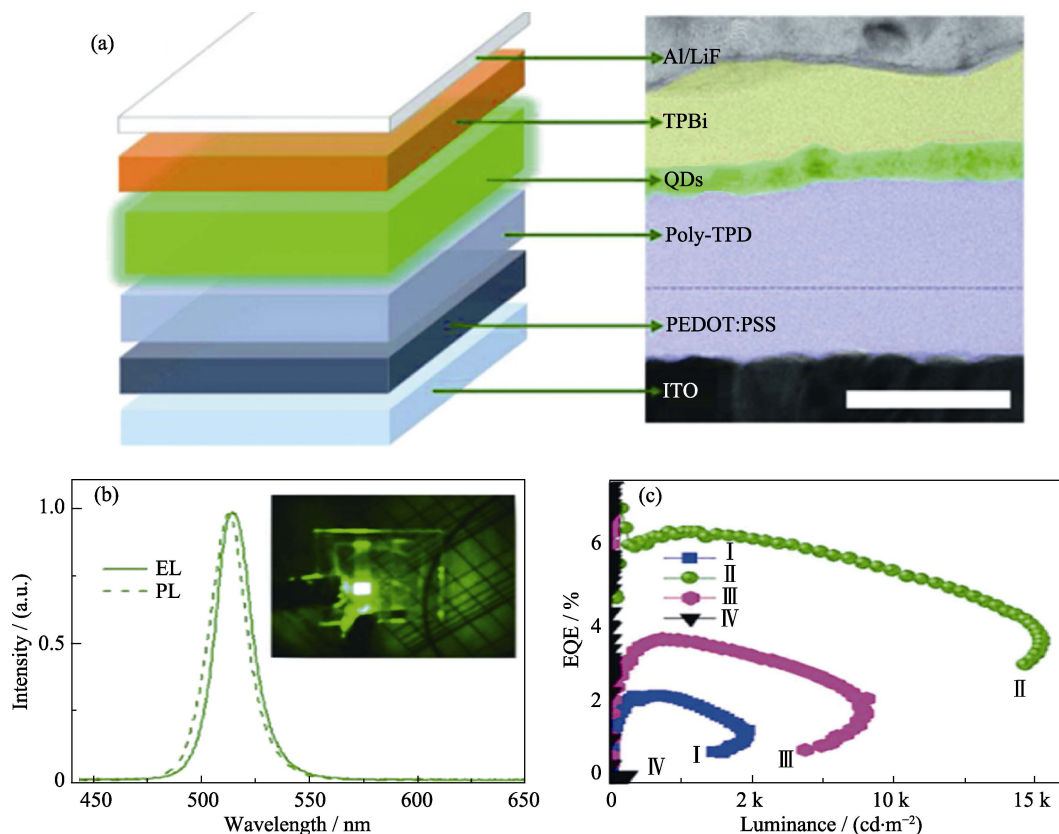


图4 (a)器件的结构示意图和横断面的TEM照片(比例尺:50 nm);(b)两次净化处理后CsPbBr₃的QLEDs的EL光谱(实线)和PL光谱(虚线),插图:外加电压为5 V时的工作器件照片;(c)器件的EQE随发光强度的变化曲线^[59]

Fig. 4 (a) Schematic illustration of device structure and a cross-sectional TEM image (scale bar: 50 nm); (b) Normalized EL spectra (solid lines) and PL spectra (dashed lines) of CsPbBr₃ QLEDs with two purifying cycles. Inset in (b): The photograph of a working device at an applied voltage of 5 V; (c) EQE of these devices for QDs with different purifying cycles as a function of luminance^[59]

作为 LED 器件的 HIL(空穴注入层)/HTL, 器件结构为 ITO/HTL/CsPbBr₃/TPBi/Ca/Al, 如图 5(a)所示。该研究发现过量的 CsBr 能够减缓钙钛矿的结晶速率, 从而促进均匀光滑的薄膜形成; 而 PEO(聚氧化乙烯)能够起到钝化钙钛矿薄膜中缺陷的作用, 抑制荧光淬灭现象。另外, 钙钛矿溶液在 NiO_x 基底上沉积时形成的针孔直径较 PEDOT:PSS 基底上的要小很多, 这样可以在一定程度上减小电流泄漏和非辐射复合的产生。由此, 所制备器件实现的最大亮度为 23828 cd·m⁻², 最大 CE 和 EQE 分别为 9.54 cd·A⁻¹ 和 2.94%, 如图 5(b)所示。Sun 等^[69]采用反溶剂析出法制备纯净的 CsPbBr₃ 粉末, 并首次将该粉末用作 LED 器件的发光层, 并在 CsPbBr₃ 薄膜沉积后使用氯苯进行表面处理, 以改善发光层的形貌, 如图 5(c)和(d)所示。氯苯能够加速钙钛矿从 DMSO 溶剂中的析出, 进一步加快钙钛矿的结晶过程, 从而有助于晶粒尺寸更小、更均匀的薄膜形成。此外, Liao 等^[70]通过真空热蒸发工艺制备 CsPbBr₃ 薄膜, 并构筑了 LED 器件, 该方法制备发光层的优势是避免了有机溶剂的残留, 更有利于形成低粗糙度且无针孔结构的表面形貌。Lee 等^[71]采用 PEDOT:PSS 和 PFI(全氟离子聚合物)的混合物替代 PEDOT:PSS 作为中间的 HIL, 成功在 HIL 上旋涂制备了均匀且覆盖完整的 CsPbBr₃ 多晶薄膜, 避免了集成器件中漏电流的产生。研究表明在旋涂钙钛矿溶液的时候, HIL 中

的 PFI 存在轻微的溶解, 溶解于溶液中的 PFI 分子会抑制钙钛矿晶粒的长大, 并促进晶粒形核数量的增加, 使得钙钛矿薄膜中的晶粒小而均匀。

一般而言, 钙钛矿多晶薄膜的成膜质量直接影响着 LED 器件的发光性能, 因此, 通过有效途径改善发光层中的缺陷、针孔结构和高粗糙度表面等不利因素, 是避免和抑制器件中形成电流泄漏和非辐射复合的关键所在, 也是器件性能优化的主要研究方向之一^[68-76]。

2.3 发光层复合结构研究

无论是钙钛矿纳米晶或多晶薄膜, 都可以与其它物质进行复合, 以求提高器件的性能。Gao 等^[77]采用聚合物辅助法制备 CsPbBr₃ 钙钛矿薄膜, 最终实现了 LED 器件性能优化的目的。少量的 PEO 能够有效限制 CsPbBr₃ 组分的扩散, 致使晶粒的长大受阻, 从而有利于形成致密均匀的薄膜。通过消除钙钛矿薄膜中的针孔结构优化形貌, 从根本上遏制器件中电流泄漏的产生, 是优化器件性能的基本前提。此外, CsPbBr₃-PEO 薄膜的 PLQY 和电流分布的均匀性都得到了很大的改善。该工作中器件所实现的最大亮度和 EQE 分别为 53525 cd·m⁻² 和 4.26%, 如图 6(a)所示。

Liu 等^[78]同样采用聚合物辅助法制备钙钛矿复合结构的发光层薄膜, 通过优化晶粒尺寸以及钝化表面形貌的缺陷, 实现 LED 器件的性能提升。研究

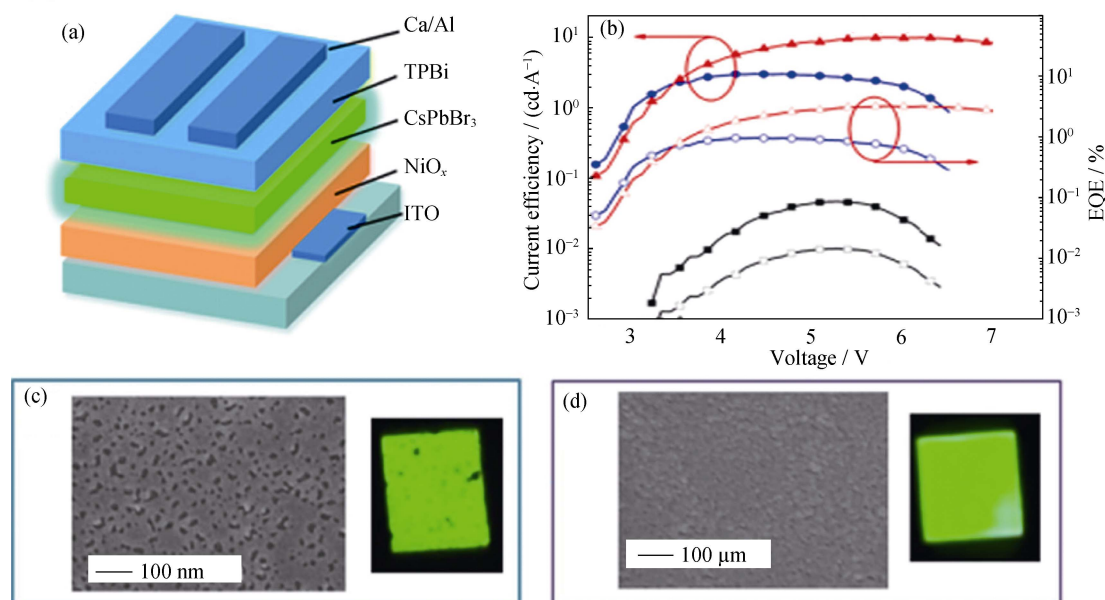


图 5 (a)CsPbBr₃ 钙钛矿型 LED 的结构示意图; (b)CE 和 EQE 随电压变化的特征曲线^[68]; (c)无处理和(d)氯苯处理后的 CsPbBr₃ 薄膜表面形貌及其 LED 表面发光照片^[69]

Fig. 5 (a) Structural representation of CsPbBr₃ based LEDs; (b) Current efficiency-voltage (CE-V), and EQE-voltage (EQE-V) characteristic curves^[68]; The surface morphology of CsPbBr₃ film and surface luminous photo of LED (c) without treatment and (d) with chlorobenzene treatment^[69]

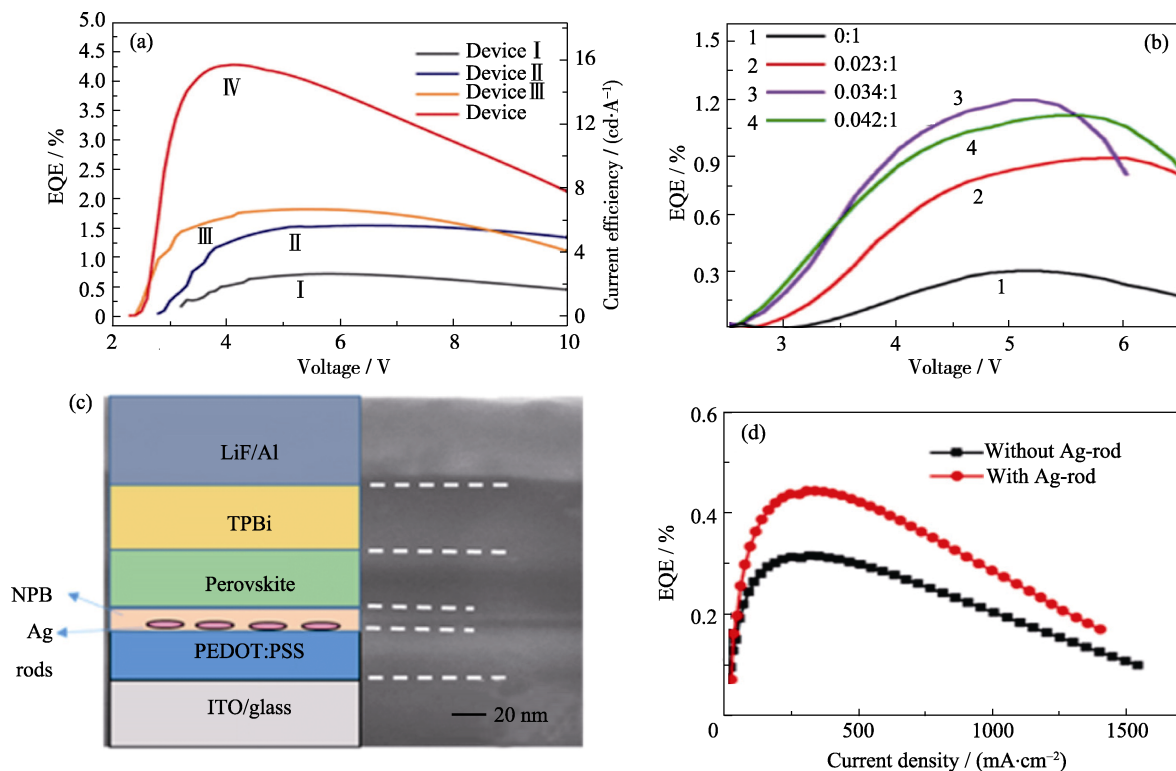


图 6 (a)不同 ETL 和 HTL 材料构筑器件的 EQE 和 CE 与电压的变化关系^[77];

(b)不同 PEG 和 CsPbBr₃(CsBr 和 PbBr₂ 摩尔比为 1.4:1)质量比构筑的 LED 器件的 EQE-V 曲线^[78];

(c)器件的结构示意图和横断面的 TEM 照片; (d)有无 Ag 纳米棒修饰的 LED 器件的 EQE^[79]

Fig. 6 (a) EQE and CE as a function of voltage among devices fabricated with different ETL and HTL materials^[77]; (b) EQE-V curves for the LEDs with different PEG:CsPbBr₃ (CsBr:PbBr₂ molar ratio of 1.4:1) weight ratios^[78]; (c) TEM image of cross section of device and corresponding schematic diagram of device structure; (d) EQE for the devices with and without Ag rod^[79]

表明在基于这种复合结构的 LED 器件中, CsPbBr₃ 晶粒的尺寸控制和非辐射复合缺陷位点的钝化是性能得以优化的两个主要原因。通过对 PEG(聚乙二醇)和 CsPbBr₃ 的质量比进行调控, 器件的性能发生了小范围的波动, 如图 6(b)所示, 最佳的 PEG 和 CsPbBr₃ 质量比为 0.034:1。此外, 该工作中还进一步优化了前驱体粉末 CsBr 和 PbBr₂ 的摩尔比, 最终实现了器件性能的大幅度提升, CE 和 EQE 的最大值分别为 19 cd·A⁻¹ 和 5.32%。

Sun 等^[79]首次利用表面等离子体共振原理进行 CsPbBr₃ 基 LED 器件的性能优化, 器件结构示意图如图 6(c)所示。由于 Ag-CsPbBr₃ 复合纳米结构中的等离子体近场效应, 增加了发光层的自发辐射率, 从而改善了器件的发光性能。与没有 Ag 纳米棒修饰的器件相比, 基于 Ag-CsPbBr₃ 复合结构的器件亮度和 EQE 分别提高了 42%和 43.3%, 如图 6(d)所示。由此可知, 金属纳米结构诱发的表面等离子体共振效应是优化 LED 器件性能的一条有效途径, 为钙钛矿型 LED 的研究提供了新的思路。

目前, 采用聚合物辅助法制备 CsPbX₃ 复合结

构的薄膜是优化 LED 器件性能的一种行之有效的措施^[77-78,80-82]。引入一定量的聚合物能够有效地抑制钙钛矿晶粒的长大, 钝化表面形貌上缺陷位点, 最终形成均匀致密的发光层。这样, 器件中的电流泄漏和非辐射复合得到了很好的控制, 有利于 EL 性能的大幅度改善。另外, 一些其它形式的铯铅卤化物复合结构薄膜也是优化器件性能的有效策略^[79,83-84]。

2.4 界面修饰层研究

LED 器件中各功能层之间的内在联系对于性能的提升非常关键, 因此对于界面修饰层的研究显得非常有必要。Rogach 等^[85]引入了一层 5 nm 厚的 PFI 薄膜作为器件的界面修饰层, 以此来促使 poly-TPD/PFI 的功函数增加, 降低发光层与 HTL 之间的空穴注入势垒; 同时抑制了电荷从发光层向 HTL 的自发注入, 降低了荧光淬灭的可能性。由此, 在很大程度上提升了器件中的空穴向发光层的注入效率, 保证了钙钛矿层优异的发光效率, 如图 7(a)~(b)所示。通过界面修饰层的优化, 器件的最大亮度为 1377 cd·m⁻², 与无 PFI 薄膜的器件相比, 得到了 3 倍的提升。

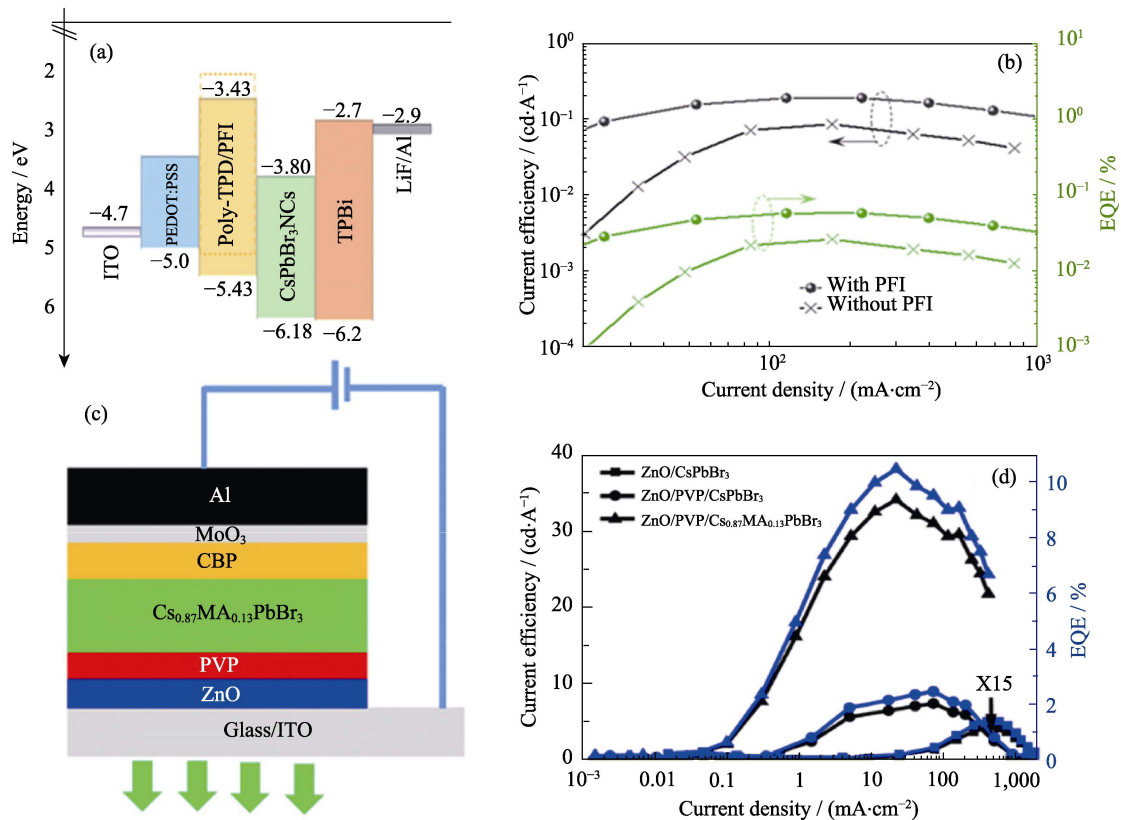


图 7 (a)LED 器件各组件的能带示意图; (b)有无 PFI 界面修饰层器件的 EQE 和 CE 与电流密度的变化关系曲线^[85]; (c)器件的结构示意图; (d)不同组分构成的器件的 CE 和 EQE 随电流密度的变化曲线^[51]

Fig. 7 (a) Overall energy band diagram of the LED structure; (b) EQE and CE vs current density of devices with or without PFI interface modifier^[85]; (c) Schematic diagram of device structure; (d) CE and EQE of devices with and without PVP buffer layer, with and without $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Br}$ (MABr) additive^[51]

You 等^[51]通过向 CsPbBr_3 中加入一定量的甲基胺有机阳离子, 并在 ETL ZnO 上面沉积一层亲水绝缘的 PVP(聚乙烯吡咯烷酮)聚合物, 制备了基于 $\text{Cs}_{0.87}\text{MA}_{0.13}\text{PbBr}_3$ 发光层的 LED 器件, 器件的结构如图 7(c)所示。最大的亮度和 EQE 分别为 $91000 \text{ cd}\cdot\text{m}^{-2}$ 和 10.4%, 如图 7(d)所示。该工作表明界面修饰层 PVP 在器件中发挥了三个作用: 第一, 减少发光层表面形貌中的针孔结构, 有效降低器件中的电流泄漏; 第二, 抑制 ETL 与发光层界面的非辐射复合, 提高发光辐射效率; 第三, 提高电子与空穴载流子在发光层的注入平衡, 优化器件 EL 的效率。综合 PVP 界面修饰层和有机阳离子共同发挥的有利作用, 才得以实现超明亮、高效率的无机钙钛矿型 LED 的构筑。

因此, 界面修饰层的引入能够有效改善 LED 器件的性能, 在器件优化研究中不可或缺。在器件应用研究中, 界面修饰层不仅可以用于调控电荷传输层与发光层之间的能级匹配关系, 而且还可用于改善电子和空穴载流子在发光层界面处的注入平衡。

2.5 钙钛矿掺杂研究

半导体的掺杂问题一直以来都是研究的热点,

在 CsPbX_3 钙钛矿材料中也不例外。近期, Mn、Bi 等元素掺杂钙钛矿的制备及其器件应用的研究也有相关报道^[86-91]。2016 年, Sun 等^[86]首次尝试制备基于混合阳离子无机钙钛矿的 LED 器件。当 Sn 元素的掺杂量为 30%时, 器件的发光性能得到了最大的优化。

Chen 等^[90]通过 Mn 元素掺杂, 成功实现了 $\text{CsPbX}_3:\text{Mn}^{2+}$ 量子点 LED 器件的构筑, 如图 8(a)所示。通过优化 Mn 元素的掺杂量, 器件的性能有了进一步的提高, 所实现的最大 EQE 为 1.49%, 如图 8(b)所示。2018 年初, Yao 等^[91]通过一个简单的热注入法成功制备了 Ce 元素掺杂的 CsPbBr_3 纳米晶, 基于 $\text{CsPbBr}_3:\text{Ce}^{3+}$ 量子点 LED 器件的发光效率得到了明显的改善, EQE 从 1.6%提升到了 4.4%, 如图 8(c)~(d)所示。

上述研究表明, 通过某些元素的成功掺入能够有效提升基于无机钙钛矿型 LED 的发光性能, 这不仅为 LED 效率的优化提供了新的策略, 而且还能够在一定程度上减少有毒元素 Pb 的利用率。为了实现完全消除 Pb 元素对人体和环境的危害, 一些基于无机非铅钙钛矿的研究相继被报道^[92-98]。但对于构

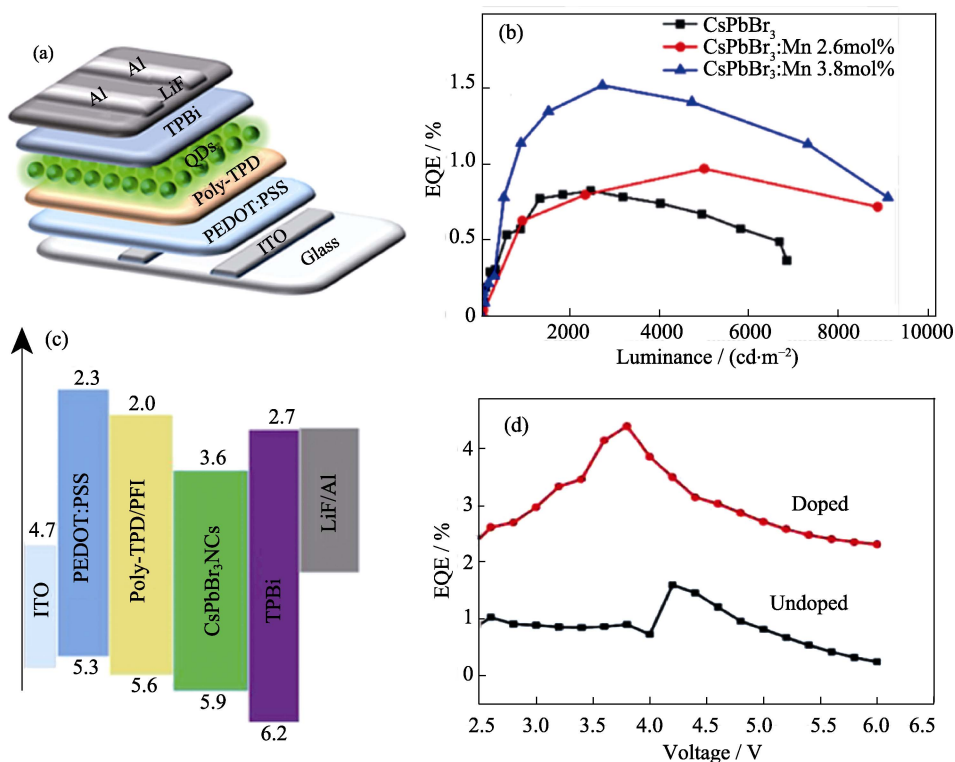


图 8 (a) 器件的结构示意图; (b) 器件的 EQE 随亮度的变化^[90]; (c) 能带示意图; (d) EQE 随电压的变化^[91]
 Fig. 8 (a) Schematic illustration of device structure; (b) EQE of the devices as a function of luminance^[90];
 (c) Band alignment of each functional layer; (d) EQE of the devices as a function of driving voltage^[91]

筑高效钙钛矿型 LED 来说, 目前报道的无机非铅钙钛矿的荧光性能还相对较差, 并未在平面异质结 LED 器件应用方面取得实质性进展。为此, 进一步优化无机非铅钙钛矿的 PL 性能或是开发新型高效的无铅材料成为实现环境可持续发展的关键所在。

3 器件的稳定性研究

虽然 CsPbX_3 无机钙钛矿相对于有机-无机杂化钙钛矿更稳定, 但是 LED 器件中所用的电荷传输层一般为聚合物材料, 直接导致了器件的工作时间不持久。而且有机物自身的绝缘性, 很大程度上遏制了器件电流密度的增加, 从而不利于器件发光效率的提升。因此, 采用制备工艺成熟、导电性良好的无机电荷传输层材料替代传统的有机材料, 不仅能大大提高器件在大气环境下工作的稳定性和持久性, 还有助于器件能够承受更大的电流密度。这也是该类 LED 器件走向产业化应用的有效途径。

2016 年底, Shan 等^[99]创新性地采用 Mg 掺杂的无机氧化物材料作为 HTL 和 ETL, 首次构筑了基于 CsPbBr_3 量子点发光层的全无机结构 LED 器件, 如图 9(a)~(b)所示。该器件可在无封装、大气环境下连续工作 10 h (直流电压为 10 V) 之后, 仍保持了初始发光效率的 80%; 其工作稳定性远远胜过基于传

统聚合物半导体材料制备的器件。该全无机多层异质结构的制备对于研发高效稳定的新型钙钛矿 LED 器件具有重要的指导意义, 可加速推动该研究领域走向产业化的进程。

随后, Zeng 团队^[100]也构筑了基于全无机多层异质结构的 LED 器件, 器件的结构为 $\text{ITO}/\text{NiO}/\text{CsPbBr}_3/\text{QDs}/\text{ZnO}/\text{Al}$ 。在 65% 湿度的工作条件下, 该器件 EL 效率衰减到初始效率的 70% 时持续的时间是 1.75 h, 并且未封装的器件能够在水中工作大约 20 s, 分别是有机材料构成器件的 3.5 倍和 10 倍, 显示出明显的稳定性优势。Zhang 等^[101]采用两步法制备了小晶粒尺寸的钙钛矿薄膜, 并进行全无机多层异质结构 LED 器件的构筑。器件结构为 $\text{ITO}/\text{ZnO}/\text{CsPbBr}_3/\text{NiO}/\text{Au}$, 该器件在空气环境中也表现出了良好的工作稳定性。

近期, Shan 等^[102]再次提出一种全溶液法进行全无机多层异质结构的构筑, 对低成本、稳定高效的 LED 器件的研制具有重要的指导意义。器件的结构如图 9(c) 所示, 该器件实现的最大亮度为 $6093.2 \text{ cd}\cdot\text{m}^{-2}$, EQE 和 CE 分别为 3.79% 和 $7.96 \text{ cd}\cdot\text{A}^{-1}$, 如图 9(d) 所示。更重要的是, 该器件在未封装时, 即使在 75% 的高湿度环境中连续工作 10 h, 393 K 高温下冷热循环三次, 也仍然可以保持较好的工作稳定性。

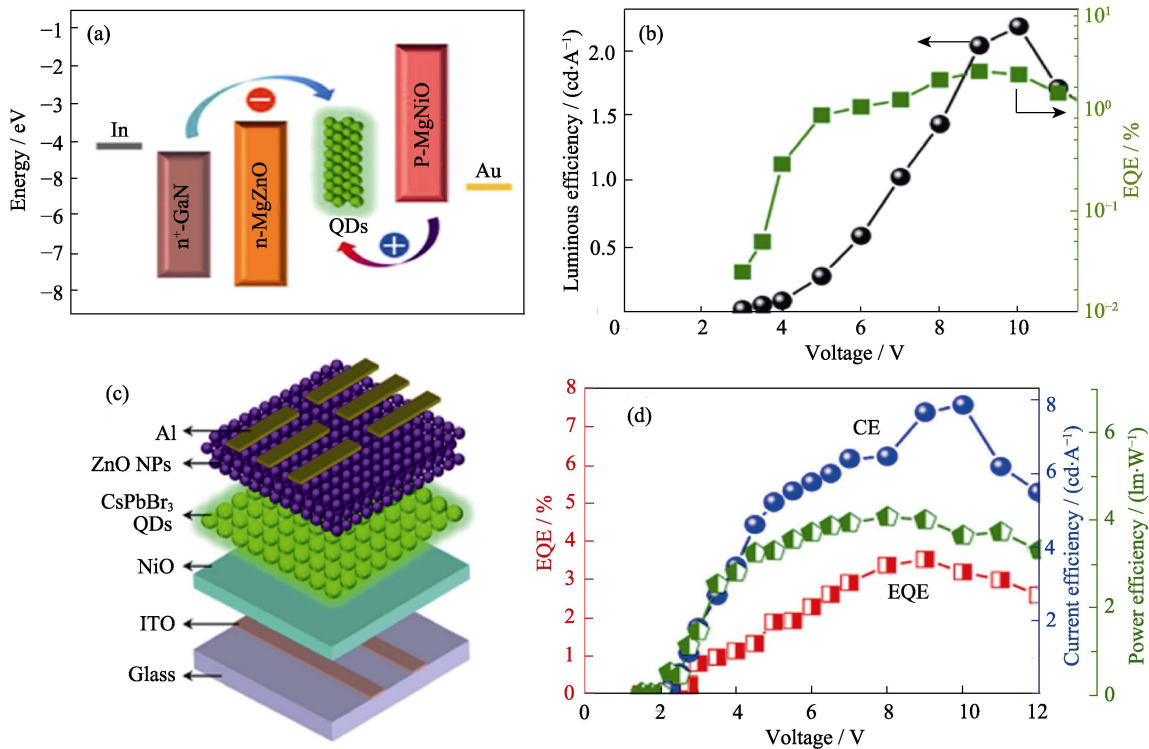


图 9 (a) LED 器件的能带示意图; (b) 发光效率与电压、EQE 与电压的变化关系曲线^[99]; (c) 溶液法制备的 LED 的结构示意图; (d) EQE、CE 和发光效率随电压的变化曲线^[102]

Fig. 9 (a) Simplified energy band alignment of the LED; (b) Luminous efficiency and EQE versus voltage of the LED^[99]; (c) Schematic illustration of solution-processed perovskite LED; (d) EQE, CE, and power efficiency versus voltage of the LED^[102]

相对于传统的聚合物材料来说, 无机氧化物半导体材料具有低成本、导电性能好、空气中稳定等诸多优点, 是构筑全无机多层异质结构的重要组成部分。全无机结构器件不仅能够保持良好的发光性能, 还具有很好的工作稳定性, 这对低成本、高稳定性 CsPbX₃ 基 LED 器件的设计与发展提供了新的思路与契机, 有助于加快推动该类 LED 实现产业化应用的进程。

4 总结与展望

由于铯铅卤化物钙钛矿优异的荧光性能和环境稳定性, 在多层异质结构 LED 器件领域取得了显著的研究进展。在本文中, 详细阐述了提升 CsPbX₃ 钙钛矿型 LED 发光性能与稳定性的诸多有效策略, 并进行系统的归类与总结。但基于 CsPbX₃ 钙钛矿型 LED 的研究仍处于初期, 在未来发展道路上还需要进一步优化器件的效率和稳定性, 并解决一些面临的新难题。以下对今后该类 LED 的研究趋势进行几点展望:

1) 钙钛矿掺杂及无铅化: 尝试将某些元素成功掺入 CsPbX₃ 晶体中, 试图改善 LED 的发光效率, 实现发光材料的部分无铅化; 另外, 对新型无机非

铅的钙钛矿进行合成与应用, 设法提高 PL 性能, 实现无机非铅钙钛矿型 LED 的构筑, 解决 Pb 元素的毒性危害问题。

2) 低成本和工作稳定性: 开发新型高效的低成本无机电荷传输材料, 优化器件中的电荷载流子注入和传输能力, 进而提高器件的发光效率以及工作稳定性; 采用碳类材料替代金属电极, 降低 LED 器件的制作成本, 为实现大规模产业化奠定材料与工艺基础。

3) 界面修饰层优化性能: 选用适当的材料作为器件的界面修饰层, 通过优化钙钛矿发光层的形貌, 抑制界面之间的非辐射复合, 提高电子与空穴载流子注入平衡或调控功能层能带结构等多种有利途径, 进一步优化器件的 EL 效率。

参考文献:

- [1] KOJIMA A, TESHIMA K, SHIRAI Y, *et al.* Organometal halide perovskites as visible-light sensitizers for photovoltaic cells. *Journal of the American Chemical Society*, 2009, **131**(17): 6050–6051.
- [2] IM J H, LEE C R, LEE J W, *et al.* 6.5% efficient perovskite quantum-dot-sensitized solar cell. *Nanoscale*, 2011, **3**(10): 4088–4093.
- [3] LEE M M, TEUSCHER J, MIYASAKA T, *et al.* Efficient hybrid solar cells based on meso-superstructured organometal halide

- perovskites. *Science*, 2012, **338**(6107): 643–647.
- [4] BURSCHKA J, PELLET N, MOON S, *et al.* Sequential deposition as a route to high-performance perovskite-sensitized solar cells. *Nature*, 2013, **499**(7458): 316–319.
- [5] LIU M, JOHNSTON M B, SNAITH H J. Efficient planar heterojunction perovskite solar cells by vapour deposition. *Nature*, 2013, **501**(7467): 395–398.
- [6] GRÄTZEL M. The light and shade of perovskite solar cells. *Nat. Mater.*, 2014, **13**(9): 838–842.
- [7] ZHOU H, CHEN Q, LI G, *et al.* Interface engineering of highly efficient perovskite solar cells. *Science*, 2014, **345**(6196): 542–546.
- [8] NIE W, TSAI H, ASADPOUR R, *et al.* High-efficiency solution-processed perovskite solar cells with millimeter-scale grains. *Science*, 2015, **347**(6221): 522–525.
- [9] YANG W S, NOH J H, JEON N J, *et al.* High-performance photovoltaic perovskite layers fabricated through intramolecular exchange. *Science*, 2015, **348**(6240): 1234–1237.
- [10] YANG W S, PARK B W, JUNG E H, *et al.* Iodide management in formamidinium-lead-halide-based perovskite layers for efficient solar cells. *Science*, 2017, **356**(6345): 1376–1379.
- [11] VELDHUIS S A, BOIX P P, YANTARA N, *et al.* Perovskite materials for light-emitting diodes and lasers. *Advanced Materials*, 2016, **28**(32): 6804–6834.
- [12] TAN Z K, MOGHADDAM R S, LAI M L, *et al.* Bright light-emitting diodes based on organometal halide perovskite. *Nature Nanotechnology*, 2014, **9**: 687–692.
- [13] LI G, TAN Z K, DI D, *et al.* Efficient light-emitting diodes based on nanocrystalline perovskite in a dielectric polymer matrix. *Nano Letters*, 2015, **15**: 2640–2644.
- [14] JARAMILLOQUINTERO O A, SANCHEZ R S, RINCON M, *et al.* Bright visible-infrared light emitting diodes based on hybrid halide perovskite with spiro-OMeTAD as a hole-injecting layer. *Journal of Physical Chemistry Letters*, 2015, **6**: 1883–1890.
- [15] XING J, YAN F, ZHAO Y, *et al.* High-efficiency light-emitting diodes of organometal halide perovskite amorphous nanoparticles. *ACS Nano*, 2016, **10**: 6623–6630.
- [16] WANG J, WANG N, JIN Y, *et al.* Interfacial control toward efficient and low-voltage perovskite light-emitting diodes. *Advanced Materials*, 2015, **27**(16): 2311–2316.
- [17] CHO H, JEONG S H, PARK M H, *et al.* Overcoming the electroluminescence efficiency limitations of perovskite light-emitting diodes. *Science*, 2015, **350**(6265): 1222–1225.
- [18] DOU L, WONG A B, YU Y, *et al.* Atomically thin two-dimensional organic-inorganic hybrid perovskites. *Science*, 2015, **349**(6255): 1518–1521.
- [19] SADHANALA A, AHMAD S, ZHAO B, *et al.* Blue-green color tunable solution processable organolead chloride-bromide mixed halide perovskites for optoelectronic applications. *Nano Letters*, 2015, **15**: 6095–6101.
- [20] KIM Y H, CHO H, HEO J H, *et al.* Multicolored organic/inorganic hybrid perovskite light-emitting diodes. *Advanced Materials*, 2015, **27**(7): 1248–1254.
- [21] HOYE R L Z, CHUA M R, MUSSELMAN K P, *et al.* Enhanced performance in fluorene-free organometal halide perovskite light-emitting diodes using tunable, low electron affinity oxide electron injectors. *Advanced Materials*, 2015, **27**(8): 1414–1419.
- [22] 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. *Advanced Materials*, 2015, **27**(23): 3492–3500.
- [23] YUAN M, QUAN L N, COMIN R, *et al.* Perovskite energy funnels for efficient light-emitting diodes. *Nature Nanotechnology*, 2016, **11**(10): 872–877.
- [24] WANG N, CHENG L, GE R, *et al.* Perovskite light-emitting diodes based on solution-processed self-organized multiple quantum wells. *Nature Photonics*, 2016, **10**: 699–704.
- [25] XIAO Z, KERNER R A, ZHAO L, *et al.* Efficient perovskite light-emitting diodes featuring nanometre-sized crystallites. *Nature Photonics*, 2017, **11**: 108–115.
- [26] LIAO Q, HU K, ZHANG H, *et al.* Perovskite microdisk microlasers self-assembled from solution. *Advanced Materials*, 2015, **27**(22): 3405–3410.
- [27] SALIBA M, WOOD S M, PATEL J B, *et al.* Structured organic-inorganic perovskite toward a distributed feedback laser. *Advanced Materials*, 2016, **28**(5): 923–929.
- [28] AHMADI M, WU T, HU B. A review on organic-inorganic halide perovskite photodetectors: device engineering and fundamental physics. *Advanced Materials*, 2017, **29**(41): 1605242–1–24.
- [29] DONG R, FANG Y, CHAE J, *et al.* High-gain and low-driving-voltage photodetectors based on organolead triiodide perovskites. *Advanced Materials*, 2015, **27**(11): 1912–1918.
- [30] LIN Q, ARMIN A, BURN P L, *et al.* Filterless narrowband visible photodetectors. *Nature Photonics*, 2015, **9**(10): 687–694.
- [31] CHEN H W, SAKAI N, JENA A K, *et al.* A switchable high-sensitivity photodetecting and photovoltaic device with perovskite absorber. *Journal of Physical Chemistry Letters*, 2015, **6**(9): 1773–1779.
- [32] SAIDAMINOV M I, VALERIO A, RICCARDO C, *et al.* Planar-integrated single-crystalline perovskite photodetectors. *Nature Communication*, 2015, **6**: 8724–1–7.
- [33] MACULAN G, SHEIKH A D, ABDELHADY A L, *et al.* CH₃NH₃PbCl₃ single crystals: inverse temperature crystallization and visible-blind UV-photodetector. *Journal of Physical Chemistry Letters*, 2015, **6**(19): 3781–3786.
- [34] YAN K, PENG M, YU X, *et al.* High-performance perovskite memristor based on methyl ammonium lead halides. *Journal of Materials Chemistry C*, 2016, **4**(7): 1375–1381.
- [35] GU C, LEE J S. Flexible hybrid organic-inorganic perovskite memory. *ACS Nano*, 2016, **10**(5): 5413–5418.
- [36] KULBAK M, GUPTA S, KEDEM N, *et al.* Cesium enhances long-term stability of lead bromide perovskite-based solar cells. *Journal of Physical Chemistry Letters*, 2016, **7**(1): 167–172.
- [37] KULBAK M, CAHEN D, HODES G. How important is the organic part of lead halide perovskite photovoltaic cells? efficient CsPbBr₃ cells. *Journal of Physical Chemistry Letters*, 2015, **6**(13): 2452–2456.
- [38] PROTESESCU L, YAKUNIN S, BODNARCHUK M I, *et al.* Nanocrystals of cesium lead halide perovskites (CsPbX₃, X = Cl, Br, and I): novel optoelectronic materials showing bright emission with wide color gamut. *Nano Letters*, 2015, **15**(6): 3692–3696.
- [39] WU Y, WEI Y, HUANG Y, *et al.* Capping CsPbBr₃ with ZnO to improve performance and stability of perovskite memristors. *Nano Research*, 2017, **10**(5): 1584–1594.
- [40] LIU D, LIN Q, ZANG Z, *et al.* Flexible all-inorganic perovskite CsPbBr₃ nonvolatile memory device. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2017, **9**: 6171–6176.
- [41] HUO C, LIU X, SONG X, *et al.* Field-effect transistors based on Van-Der-Waals-grown and dry-transferred all-inorganic perovskite ultrathin platelets. *Journal of Physical Chemistry Letters*, 2017, **8**: 4785–4792.
- [42] CHANG X, LI W, ZHU L, *et al.* Carbon-based CsPbBr₃ perovskite solar cells: all-ambient processes and high thermal

- stability. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2016, **8**: 33649–33655.
- [43] PANIGRAHI S, JANA S, CALMEIRO T, *et al.* Imaging the anomalous charge distribution inside CsPbBr₃ perovskite quantum dots sensitized solar cells. *ACS Nano*, 2017, **11**: 10214–10221.
- [44] CHEN C, LIN H, CHIANG K, *et al.* All-vacuum-deposited stoichiometrically balanced inorganic cesium lead halide perovskite solar cells with stabilized efficiency exceeding 11%. *Advanced Materials*, 2017, **29**(12): 1605290–1–7.
- [45] ZENG Q S, ZHANG X Y, FENG X L, *et al.* Polymer-passivated inorganic cesium lead mixed-halide perovskites for stable and efficient solar cells with high open-circuit voltage over 1.3 V. *Advanced Materials*, 2018, **30**(9): 1705393–1–9.
- [46] LI X, YU D, CHEN J, *et al.* Constructing fast carrier tracks into flexible perovskite photodetectors to greatly improve responsivity. *ACS Nano*, 2017, **11**(2): 2015–2023.
- [47] XUE J, GU Y, SHAN Q, *et al.* Constructing Mie-scattering porous interface-fused perovskite films to synergistically boost light harvesting and carrier transport. *Angewandte Chemie International Edition*, 2017, **56**(19): 5232–5236.
- [48] YANG B, ZHANG F, CHEN J, *et al.* Ultrasensitive and fast all-inorganic perovskite-based photodetector via fast carrier diffusion. *Advanced Materials*, 2017, **29**(40): 1703758–1–8.
- [49] YANG T, ZHENG Y, DU Z, *et al.* Superior photodetectors based on all-inorganic perovskite CsPbI₃ nanorods with ultrafast response and high stability. *ACS Nano*, 2018, **12**(2): 1611–1617.
- [50] HUANG C Y, ZOU C, MAO C, *et al.* CsPbBr₃ perovskite quantum dot vertical cavity lasers with low threshold and high stability. *ACS Photonics*, 2017, **4**(9): 2281–2289.
- [51] ZHANG L, YANG X, JIANG Q, *et al.* Ultra-bright and highly efficient inorganic based perovskite light-emitting diodes. *Nature Communication*, 2017, **8**: 15640.
- [52] CHO H, KIM Y H, WOLF C, *et al.* Improving the stability of metal halide perovskite materials and light-emitting diodes. *Advanced Materials*, 2018: 1704587–1–24.
- [53] LI X, CAO F, YU D, *et al.* All inorganic halide perovskites nanosystem: synthesis, structural features, optical properties and optoelectronic applications. *Small*, 2017, **13**(9): 1603996–1–24.
- [54] HE X, QIU Y, YANG S. Fully-inorganic trihalide perovskite nanocrystals: a new research frontier of optoelectronic materials. *Advanced Materials*, 2017, **29**(32): 1700775–1–27.
- [55] LI J, 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. *Journal of Physical Chemistry Letters*, 2016, **7**(20): 4059–4066.
- [56] LY K T, CHENCHENG R W, LIN H W, *et al.* Near-infrared organic light-emitting diodes with very high external quantum efficiency and radiance. *Nature Photonics*, 2017, **11**: 63–68.
- [57] SHIRASAKI Y, SUPRAN G J, BAWENDI M G, *et al.* Emergence of colloidal quantum-dot light-emitting technologies. *Nature Photonics*, 2013, **7**(1): 13–23.
- [58] SONG J, LI J, LI X, *et al.* Quantum dot light-emitting diodes based on inorganic perovskite cesium lead halides (CsPbX₃). *Advanced Materials*, 2015, **27**(44): 7162–7167.
- [59] LI J, XU L, WANG T, *et al.* 50-fold EQE improvement up to 6.27% of solution-processed all-inorganic perovskite CsPbBr₃ QLEDs via surface ligand density control. *Advanced Materials*, 2017, **29**(5): 1603885–1–9.
- [60] PAN J, QUAN L N, ZHAO Y, *et al.* Highly efficient perovskite-quantum-dot light-emitting diodes by surface engineering. *Advanced Materials*, 2016, **28**(39): 8718–8725.
- [61] TAN Y, ZOU Y, WU L, *et al.* Highly luminescent and stable perovskite nanocrystals with octylphosphonic acid as ligand for efficient light emitting diodes. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2018, **10**(4): 3784–3792.
- [62] QIN C, MATSUSHIMA T, SANDANAYAKA A S D, *et al.* Centrifugal-coated quasi-two-dimensional perovskite CsPb₂Br₃ films for efficient and stable light-emitting diodes. *Journal of Physical Chemistry Letters*, 2017, **47**(21): 5415–5421.
- [63] CHIBA T, HOSHI K, PU Y J, *et al.* High-efficiency perovskite quantum-dot light-emitting devices by effective washing process and interfacial energy level alignment. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2017, **9**: 18054–18060.
- [64] ZOU C, HUANG C Y, SANEHIRA E M, *et al.* Highly stable cesium lead iodide perovskite quantum dot light-emitting diodes. *Nanotechnology*, 2017, **28**(45): 455201–1–7.
- [65] XU J, HUANG W, LI P, *et al.* Imbedded nanocrystals of CsPbBr₃ in Cs₄PbBr₆: kinetics, enhanced oscillator strength, and application in light-emitting diodes. *Advanced Materials*, 2017, **29**(43): 1703703–1–10.
- [66] LE Q V, PARK M, SOHN W, *et al.* Investigation of energy levels and crystal structures of cesium lead halides and their application in full-color light-emitting diodes. *Advanced Electronic Materials*, 2017, **3**(1): 1600448.
- [67] SUH Y H, KIM T, CHOI J W, *et al.* High-performance CsPbX₃ perovskite quantum dot light emitting devices via solid-state ligand and exchange. *ACS Applied Nano Materials*, 2018, **1**(2): 488–496.
- [68] WANG Z, LUO Z, ZHAO C, *et al.* Efficient and stable pure green all-inorganic perovskite CsPbBr₃ light-emitting diodes with a solution-processed NiO_x interlayer. *Journal of Physical Chemistry C*, 2017, **121**: 28132–28138.
- [69] ZHANG X, WANG W, XU B, *et al.* Thin film perovskite light-emitting diode based on CsPbBr₃, powders and interfacial engineering. *Nano Energy*, 2017, **37**: 40–45.
- [70] HU Y, WANG Q, SHI Y L, *et al.* Vacuum-evaporated all-inorganic cesium lead bromine perovskites for high-performance light-emitting diodes. *Journal of Materials Chemistry C*, 2017, **5**(32): 8144–8149.
- [71] CHO H, WOLF C, KIM J S, *et al.* High-efficiency solution-processed inorganic metal halide perovskite light-emitting diodes. *Advanced Materials*, 2017, **29**(31): 1700579–1–8.
- [72] YANTARA N, BHAUMIK S, YAN F, *et al.* Inorganic halide perovskites for efficient light-emitting diodes. *Journal of Physical Chemistry Letters*, 2015, **6**(21): 4360–4364.
- [73] YAN F N, WEI J N, JAMALUDIN N F, *et al.* Enhanced coverage of all-inorganic perovskite CsPbBr₃ through sequential deposition for green light-emitting diodes. *Energy Technology*, 2017, **5**: 1859–1865.
- [74] YAO E P, YANG Z, MENG L, *et al.* High-brightness blue and white LEDs based on inorganic perovskite nanocrystals and their composites. *Advanced Materials*, 2017, **29**(23): 1606859–1–7.
- [75] NG Y F, JAMALUDIN N F, YANTARA N, *et al.* Rapid crystallization of all-inorganic CsPbBr₃ perovskite for high-brightness light-emitting diodes. *ACS Omega*, 2017, **2**(6): 2757–2764.
- [76] JIN F, ZHAO B, CHU B, *et al.* Morphology control towards bright and stable inorganic halide perovskite light-emitting diodes. *Journal of Materials Chemistry C*, 2018, **6**: 1573–1578.
- [77] LING Y, TIAN Y, WANG X, *et al.* Enhanced optical and electrical properties of polymer-assisted all-inorganic perovskites for light-emitting diodes. *Advanced Materials*, 2016, **28**: 8983–8989.
- [78] SONG L, GUO X, HU Y, *et al.* Efficient inorganic perovskite light-emitting diodes with polyethylene glycol passivated ultra-

- thin CsPbBr₃ films. *Journal of Physical Chemistry Letters*, 2017, **8**: 4148–4154.
- [79] ZHANG X, XU B, WANG W, *et al.* Plasmonic perovskite light-emitting diodes based on Ag-CsPbBr₃ system. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2017, **9**(5): 4926–4931.
- [80] YU J C, LEE A Y, KIM D B, *et al.* Enhancing the performance and stability of perovskite nanocrystal light-emitting diodes with a polymer matrix. *Advanced Materials Technologies*, 2017, **2**(6): 1700003.
- [81] YU F X, ZHANG Y, XIONG Z Y, *et al.* Full coverage all-inorganic cesium lead halide perovskite film for high-efficiency light-emitting diodes assisted by 1,3,5-tri(m-pyrid-3-yl-phenyl) benzene. *Organic Electronics*, 2017, **50**: 480–484.
- [82] WU C, ZOU Y, WU T, *et al.* Improved performance and stability of all-inorganic perovskite light-emitting diodes by antisolvent vapor treatment. *Advanced Functional Materials*, 2017, **27**(28): 1700338–1–7.
- [83] NG Y F, KULKARNI S A, PARIDA S, *et al.* Highly efficient Cs-based perovskite light-emitting diodes enabled by energy funnelling. *Chemical Communications*, 2017, **53**(88): 12004–12007.
- [84] ZHANG X, XU B, ZHANG J, *et al.* All-inorganic perovskite nanocrystals for high-efficiency light emitting diodes: dual-phase CsPbBr₃-CsPb₂Br₅ composites. *Advanced Functional Materials*, 2016, **26**: 4595–4600.
- [85] 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. *Nano Letters*, 2016, **16**(2): 1415–1420.
- [86] ZHANG X, CAO W, WANG W, *et al.* Efficient light-emitting diodes based on green perovskite nanocrystals with mixed-metal cations. *Nano Energy*, 2016, **30**: 511–516.
- [87] MIR W J, JAGADEESWARARAO M, DAS S, *et al.* Colloidal Mn-doped cesium lead halide perovskite nanoplatelets. *ACS Energy Letters*, 2017, **2**: 537–543.
- [88] SHAI X, ZUO L, SUN P, *et al.* Efficient planar perovskite solar cells using halide Sr-substituted Pb perovskite. *Nano Energy*, 2017, **36**: 213–222.
- [89] BEGUM R, PARIDA M R, ABDELHADY A L, *et al.* Engineering interfacial charge transfer in CsPbBr₃ perovskite nanocrystals by heterovalent doping. *Journal of the American Chemical Society*, 2017, **139**: 731–737.
- [90] ZOU S, LIU Y, LI J, *et al.* Stabilizing cesium lead halide perovskite lattice through Mn(II) substitution for air-stable light-emitting diodes. *Journal of the American Chemical Society*, 2017, **139**: 11443–11450.
- [91] YAO J, GE J, HAN B N, *et al.* Ce³⁺-doping to modulate photoluminescence kinetics for efficient CsPbBr₃ nanocrystals based light-emitting diodes. *Journal of the American Chemical Society*, 2018, **140**(10): 3626–3634.
- [92] JELICOE T C, RICHTER J M, GLASS H F J, *et al.* Synthesis and optical properties of lead-free cesium tin halide perovskite nanocrystals. *Journal of the American Chemical Society*, 2016, **138**(9): 2941–2944.
- [93] CHEN L J, LEE C R, CHUANG Y J, *et al.* Synthesis and optical properties of lead-free cesium tin halide perovskite quantum rods with high-performance solar cell application. *Journal of Physical Chemistry Letters*, 2016, **7**: 5028–5035.
- [94] YANG B, CHEN J, HONG F, *et al.* Lead-free, air-stable all-inorganic cesium bismuth halide perovskite nanocrystals. *Angewandte Chemie International Edition*, 2017, **56**: 12471–12475.
- [95] TONG X, KONG W, WANG Y, *et al.* High-performance red light photodetector based on lead-free bismuth halide perovskite film. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2017, **9**(22): 18977–18985.
- [96] WANG A, GUO Y, MUHAMMAD F, *et al.* Controlled synthesis of lead-free cesium tin halide perovskite cubic nanocages with high stability. *Chemistry of Materials*, 2017, **29**: 6493–6501.
- [97] ZHANG J, YANG Y, DENG H, *et al.* High quantum yield blue emission from lead-free inorganic antimony halide perovskite colloidal quantum dots. *ACS Nano*, 2017, **11**: 9294–9302.
- [98] LENG M, YANG Y, ZENG K, *et al.* All-inorganic bismuth-based perovskite quantum dots with bright blue photoluminescence and excellent stability. *Advanced Functional Materials*, 2018, **28**: 1704446–1–11.
- [99] SHI Z, LI Y, ZHANG Y, *et al.* High-efficiency and air-stable perovskite quantum dots light-emitting diodes with an all-inorganic heterostructure. *Nano Letters*, 2016, **17**(1): 313–321.
- [100] SHAN Q, LI J, SONG J, *et al.* All-inorganic quantum-dot light-emitting diodes based on perovskite emitters with low turn-on voltage and high humidity stability. *Journal of Materials Chemistry C*, 2017, **5**(18): 4565–4570.
- [101] ZHUANG S, MA X, HU D, *et al.* Air-stable all inorganic green perovskite light emitting diodes based on ZnO/CsPbBr₃/NiO heterojunction structure. *Ceramics International*, 2018, **44**(5): 4685–4688.
- [102] SHI Z, LI S, LI Y, *et al.* Strategy of solution-processed all-inorganic heterostructure for humidity/temperature-stable perovskite quantum dot light-emitting diodes. *ACS Nano*, 2018, **12**(2): 1462–1472.