

有机-无机混合阳离子钙钛矿发光二极管研究进展

徐冰, 张晓利, 王恺, 孙小卫

南方科技大学电子与电气工程系, 深圳 518055

摘要 有机-无机杂化钙钛矿具有制备方便、光学带隙可调、电荷传输性能优异等特性, 正成为新一代革命性的半导体光电材料。随着研究的不断发展, 钙钛矿材料的量子产率已经超过90%。材料合成的快速发展促进了其在光电子器件上的应用, 包括太阳能电池、发光二极管、光电探测器和晶体管等。本文回顾了有机-无机混合阳离子钙钛矿发光二极管的最新研究进展, 包括材料晶体结构、纳米晶合成过程、器件制备及其光电特性表征。有机-无机混合阳离子为高量子产率钙钛矿纳米晶的合成开辟了一种新的途径, 同时也为制备高亮度、高效率发光二极管器件提供了新的思路。

关键词 有机-无机杂化钙钛矿; 混合阳离子; 发光二极管; 高效率

印刷电子(printed electronics)是基于纳米材料和有机电子发展的交叉领域, 是基于印刷加工原理批量制备大面积阵列的电子元器件、电子线路、印刷线路板及导电薄膜等, 如有机发光二极管(OLED)、有机太阳能电池(OPV)、有机场效应晶体管(OFET)、射频识别技术(RFID)等, 是按需印刷设备的增量制造技术^[1]。“印刷显示技术”, 实际上并没有严格的科学定义, 应该说是印刷电子技术在显示领域的应用。印刷显示技术的终极目标是实现全印刷显示器件, 在常温、常压下以按需给料方式实现低成本制造。印刷电子显示技术有望引发电子器件和显示技术新一轮的革命, 用印刷的方法取代目前制作硅基集成电路的微纳米加工技术, 将实现相关产品的大面积、柔性化、低成本及绿色制造^[2]。印刷制造电子产品易于批量化, 可实现卷对卷连续生产^[3]。随着社会的发展, 下一代显示技术将包括以下两大特点: 第一是效率高, 色彩纯度高, 色域广; 第二是成本低。要实现这些目标, 就需要优化发光材料及器件结构, 最大化电荷注入、辐射复合和光萃取效率, 同时降低非辐射复合的损失。

印刷显示技术中, 有机发光二极管(OLED)是目前主流且比较成熟的技术。OLED是基于小分子发光材料, 用蒸镀方法制备。相比于目前应用的真空蒸镀制造工艺, 印刷工艺有诸多优点: 印刷工艺材料利用率高达95%, 而真空蒸镀工艺材料利用率仅有20%, 印刷显示工艺极大提高了有机材料的利用率; 不受设备与大尺寸精细金属掩模板的限制, 印刷工艺可以制备大尺寸显示面板; 由于印刷工艺不需要真空蒸

镀腔体和精密金属掩模板等, 可以节省材料及真空蒸镀设备的维护费用, 可有效降低成本。

1 钙钛矿发光二极管研究现状与发展趋势

新型的半导体纳米晶材料(例如量子点、钙钛矿纳米晶等)在理论上更适合于印刷技术, 因此量子点发光二极管(quantum dot light emitting diode, QLED)和钙钛矿发光二极管(perovskite light emitting diode, PeLED)成为当前印刷电致发光器件研究的新方向。其中, 有机-无机杂化卤化物钙钛矿因其制备工艺相对简单、光电转换效率高、半峰宽较量子点更窄、色域范围更广等优点, 近几年引起了国内外研究者极大关注。钙钛矿是具有 ABX_3 型结构的一种统称, 由阳离子A(MA、FA、Cs)、阴离子B(Pb、Sn、Bi)和卤族元素X(Cl、Br、I)组成。有机A位阳离子占据在4个相邻角共享的 BX_6 金属卤化物之间的空腔内部(图1)。形成钙钛矿结构的可能性可以通过计算Goldschmidt公差因子 t 和八面体因子 $\mu^{[4-6]}$ 分析。其中, t 的计算是基于 ABX_3 的离子半径 r , $t = (r_A + r_X) / \sqrt{2} (r_B + r_X)$, 而 $\mu = r_B / r_X$ 。根据公差因子的计算, 只有小离子半径的阳离子可以得到理想的钙钛矿结构($t=1$)。但是研究发现, 当 $0.8 < t < 0.9$, $0.4 < \mu < 0.9$ 时^[5-8], 也可以形成立方钙钛矿结构, 其中铅的离子半径为1.19 Å, 而卤化物的离子半径为1.81~2.2 Å, 从而限制了A位阳离子的半径不能超过2.9 Å, 因此只有含有少于3个C—C或者C—N键的有机小分子, 或者无机离子如Cs(1.67 Å)才能形成3D钙钛矿结构^[7]。

收稿日期: 2017-07-18; 修回日期: 2017-08-31

基金项目: 国家自然科学基金青年科学基金项目(51402148); 国家自然科学基金面上项目(61674074)

作者简介: 徐冰, 博士后, 研究方向为钙钛矿发光二极管器件及应用, 电子信箱: xub@sustc.edu.cn; 王恺(通信作者), 副研究员, 研究方向为半导体纳米晶发光材料及其光电器件, 电子信箱: wangk@sustc.edu.cn

引用格式: 徐冰, 张晓利, 王恺, 等. 有机-无机混合阳离子钙钛矿发光二极管研究进展[J]. 科技导报, 2017, 35(17): 63-72; doi: 10.3981/j.issn.1000-7857.2017.17.008

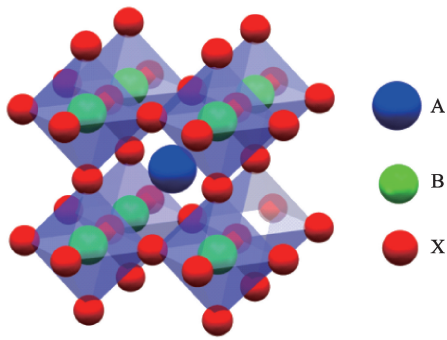


图1 ABX₃钙钛矿结构示意图
Fig. 1 Schematic representation of ABX₃ perovskite crystal structure

金属卤化物钙钛矿材料具有良好的电学性质(如扩散长度、迁移率)和光学特性(量子产率)。研究人员曾使用许多方法改善光致发光量子产率,例如合成低维层状钙钛矿结构以增加空间限域,从而增加激子结合能和激子振动强度。在过去两年的时间里,钙钛矿光致发光量子产率已经超过90%(图2),接近理论极限。高的光致发光产率结合材料组分的灵活可调使得钙钛矿成为最具潜力的光电材料之一,其主要特征为:色纯度高(半峰宽小于25 nm)^[4],而且与尺寸无关;光学带隙可调,可覆盖整个可见光范围^[5-6];电离能较低,可以形成稳定的功能性界面^[7]。

一个好的发光器件需要有效的电荷注入并传输,在界面有效的注入可以减少能量损失,而有效的接触可以减少界面处的非辐射复合。通过调整界面平衡电子和空穴的注入可以有助于将辐射复合集中在发光层中。金属卤化物钙钛矿具有长的扩散长度以及可以与大多数材料形成有效的界面接触使其符合电荷的注入与传输要求。在钙钛矿发光二极

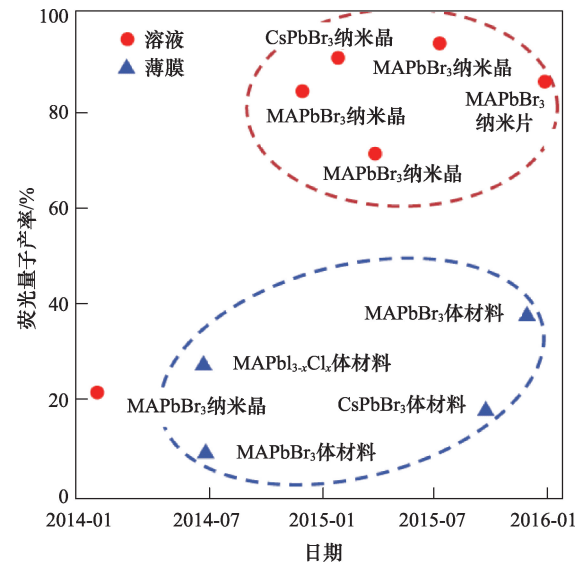


图2 钙钛矿材料光致发光量子产率的发展过程^[8]
Fig. 2 Photoluminescent quantum yield development of perovskite materials

管中发光层可以采用3D、2D或者纳米晶等不同形貌的钙钛矿结构(图3)。经过不断的优化材料与器件结构,钙钛矿发光二极管的外量子效率从低于0.1%发展到超过8%,且电流效率和亮度也已经接近胶体量子点发光二极管^[9]和有机发光二极管^[10](图4)。

虽然钙钛矿发光二极管(PeLED)尚未达到工业化生产的要求,但是其在近两年的发展速度已经远超过有机发光二极管和胶体量子点发光二极管在近10年间的发展。钙钛矿发光二极管效率的进一步提升需要结合以下3个方面:合理优化材料,包括材料设计和激子工程,优化电荷注入与传输;降低材料缺陷密度^[11-13],通过改善合成方法,降低钙钛矿的表面

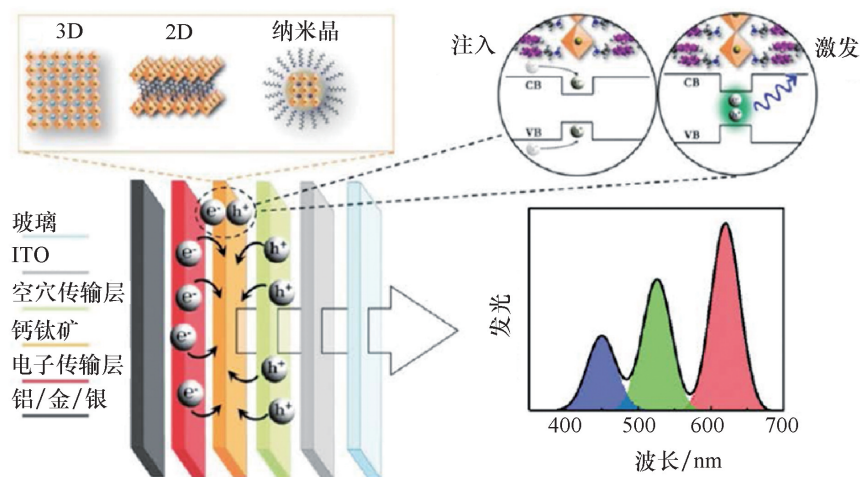


图3 钙钛矿发光二极管的结构示意^[8]
Fig. 3 Structure of perovskite light emitting diodes

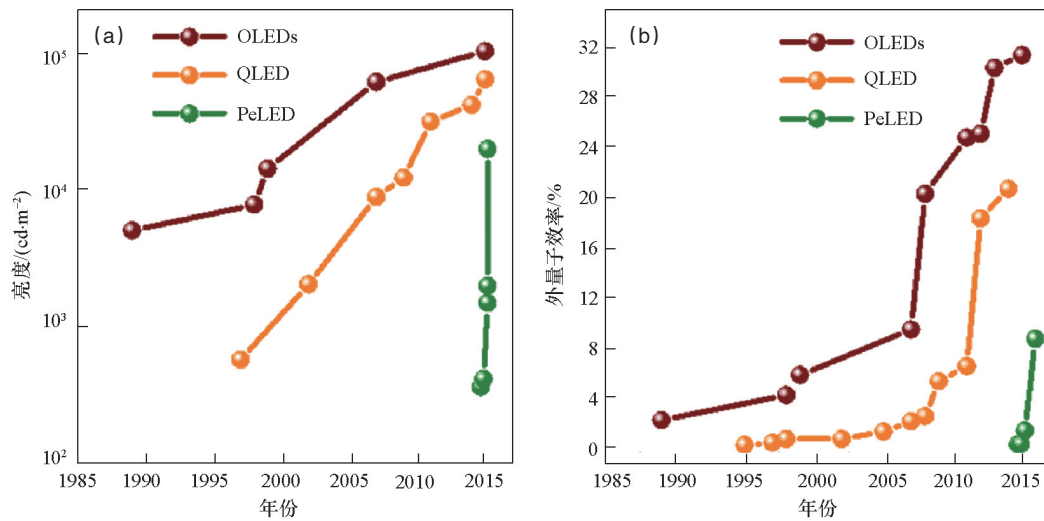
图4 钙钛矿LED、胶体量子点LED和有机LED发展历程^[8]

Fig. 4 Comparison of perovskite LED, quantum dot LED and organic LED in EQE and luminescence

缺陷;提高光萃取效率,设计优化取光结构,减少全内反射的损失,最终实现高亮度、高效率的发光器件。

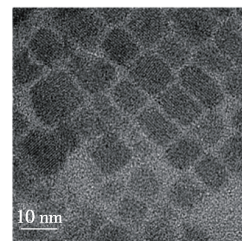
20世纪90年代, Era^[14]、Hong^[15]、Hattori等^[16]报道钙钛矿材料制备的发光器件。通过简单的酸碱反应得到大晶体的(C₆H₅(CH₂)₂NH₃)₂PbI₄,在液氮温度下施加24 V电压可以发出微弱的光谱^[14]。这种层状结构表面通过无机框架可以提成结构稳定性,而其光学性质则可以通过调节有机阳离子实现。为了克服低温的限制,在有机位中加入双质子5,5-双(氨基基)-2,2':5',2':5'',2-四噻吩(AEQT)染料,使用AEQT制备的器件在室温下展现出电致发光特性^[17]。然而基于AEQT的器件只能通过热消融法制备,主要是由于AEQT在常用溶剂中的溶解度很低,无法通过溶液法制备得到。直到2014年,溶液法制备的CH₃NH₃PbX₃在室温下展现出发光特性^[11]。与目前使用昂贵的真空系统制备的固态发光器件相比,低温制备的条件在成本及大面积上均具有非常大的竞争优势。第一个钙钛矿LED是基于CH₃NH₃PbX₃,通过调节卤族元素,器件可以发出517 nm的绿光和630 nm的红光,外量子效率(EQE)为0.1%~0.4%。除了薄膜发光外,还发现纳米结构(纳米颗粒,纳米片,纳米线等)的有机-无机杂化和全无机钙钛矿均可发光^[18-22]。

本研究主要讨论有机-无机混合阳离子钙钛矿发光二极管,通过改变阳离子掺杂的浓度,可改变钙钛矿纳米晶的光学和电学特性;同时将此钙钛矿材料应用于发光二极管中,实现了高效率、高亮度、窄发光等特点。这项工作将进一步促进开发高性能钙钛矿发光二极管。

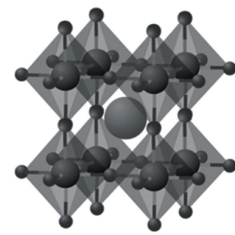
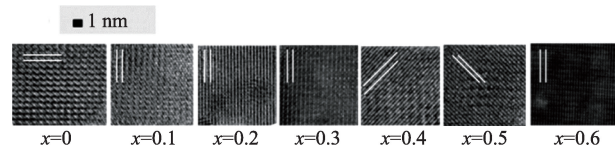
2 FA/Cs钙钛矿发光二极管

FA/Cs钙钛矿的合成过程^[23]:使用FABr和PbBr₂的前驱体,通过添加不同量的CsBr进行Cs阳离子掺杂,制备出具有混合阳离子(Cs/FA)的钙钛矿纳米晶(nano crystals, NCs)。具

体流程如下:将前驱体混合物滴加到甲苯溶液中,离心得到最终产物。将得到的钙钛矿NCs分散在正己烷中。所获得的钙钛矿为立方体结晶,平均尺寸为9~10 nm。该晶体遵循ABX₃型钙钛矿结构(图5(b))。为了进一步研究Cs掺杂对FA_(1-x)Cs_xPbBr₃晶格的影响,进行了高分辨透射电子显微镜(TEM)测试,如图5(c)所示。通过对高分辨率TEM图做傅里叶变换后可计算晶格间距,发现随着Cs含量x增大,FA_(1-x)Cs_xPbBr₃钙钛矿NCs的晶格间距产生收缩,主要是由于与FA阳离子相比,Cs阳离子半径更小。



(a) 钙钛矿纳米晶TEM图

(b) ABX₃型钙钛矿结构

(c) 样品随着Cs掺杂的高分辨TEM图

图5 钙钛矿型纳米晶结构及TEM图

Fig. 5 Structure and HR-TEM images of perovskite nanocrystal

为了鉴定Cs阳离子对形成的FA_(1-x)Cs_xPbBr₃钙钛矿结晶的影响,通过将钙钛矿溶液(图6(a))旋涂在玻璃上,对一系列钙钛矿纳米晶进行X射线衍射(XRD)测量(图6(b))。在整个组成范围(x=0~0.6)中,检测到标准钙钛矿相。纳米晶在15°左右的峰值显示出向更高的度数偏移,从15.01°到15.39°

(图6(c)),表明了由于较小的Cs阳离子掺入而导致的晶格间距 d 收缩。 d 和Cs含量 x 之间的线性关系表明这种掺杂系统符合Vegard定律^[24]。

进行UV-vis吸收(图6(d))和光致发光(PL)测量(图6(e))。在前驱体溶液中不添加CsBr($x=0$)时,FAPbBr₃在525 nm处显示出吸收光边缘。当 x 增加达到0.6时,吸收带蓝移到503 nm。钙钛矿相应的带隙逐渐向较高的能量方向转移(2.27~2.33 eV)。从归一化的PL光谱(图6(e))可清楚地看出,发光峰可以通过Cs阳离子的比例变化,实现从531~519 nm可调。因此,在钙钛矿材料中使用混合阳离子,提供了FA_(1-x)Cs_xPbBr₃的光学带隙和发射波长的微调。在PL光谱中,FA_(1-x)Cs_xPbBr₃钙钛矿纳米晶的光谱的半峰宽很窄,19~23 nm。

研究发现,FA_(1-x)Cs_xPbBr₃($x>0$)中的Cs掺杂可以部分抑制钙钛矿发射的绝对量子产率(QY)的降低。通过时间分辨的单光子计数测量的PL衰变动力学表明,当Cs含量 x 从0增加到0.2时,辐射寿命从4.3 ns增加到4.8 ns,并且对于过量Cs掺杂($x>0.2$)显著下降到0.9 ns。该结果意味着掺入过量

的Cs可以增加辐射复合的速率,提升发光二极管的器件性能。

FA/Cs混合阳离子钙钛矿优异的光电性质鼓励研究者探索其在发光二极管中的应用。考虑到稳定性、膜均匀性和量子效率的性质,选择具有特定Cs含量($x=0,0.1,0.2$ 和 0.3)的钙钛矿纳米晶,FA_(1-x)Cs_xPbBr₃,并作为LED的发光材料。为了比较,还制备了不含Cs掺杂的基于FAPbBr₃钙钛矿的器件,作为具有相同器件配置的参考器件。典型的器件结构包含旋涂的聚(3,4-亚乙二氧基噻吩)-聚(苯乙烯磺酸)(PEDOT:PSS),聚(9,9-二辛基芴-CO-N-(4-丁基苯基)二苯胺)(TFB),钙钛矿发光层和1,3,5-三(1-苯基-苯并D咪唑-2-基)苯(TPBi)和LiF/Al,如图7(a)所示。图7(b)示出了LED中不同层的能级结构。在器件中,电子从TPBi的最低未占分子轨道注入到钙钛矿NCs的导带(conduction band,CB)中,而空穴从TFB的最高占据分子轨道转移到钙钛矿NCs的价带(valence band,VB),然后在钙钛矿层进行辐射复合。结构中不同层的能级匹配是影响LED性能的关键因素之一。为了

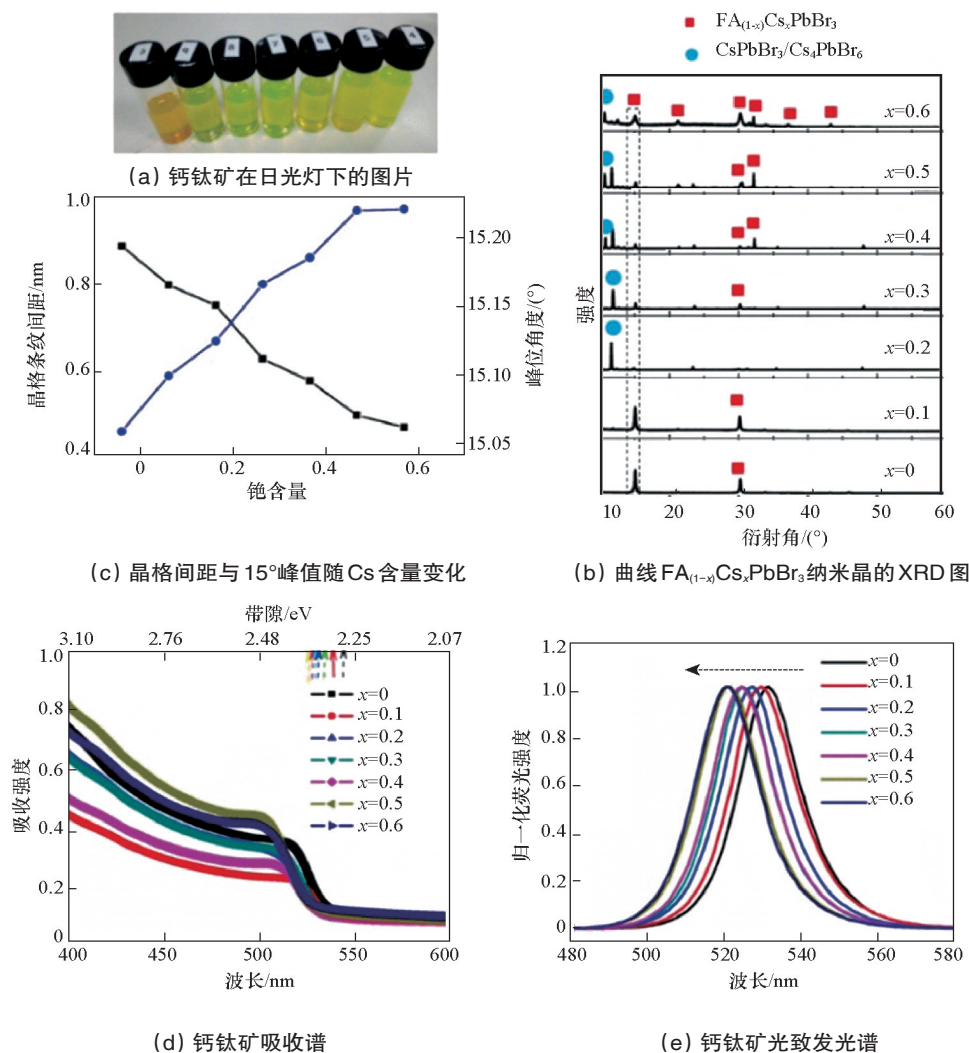


图6 Cs阳离子对形成的FA_(1-x)Cs_xPbBr₃钙钛矿结晶的影响

Fig. 6 Effect of Cs doping on FAPbBr₃ perovskite

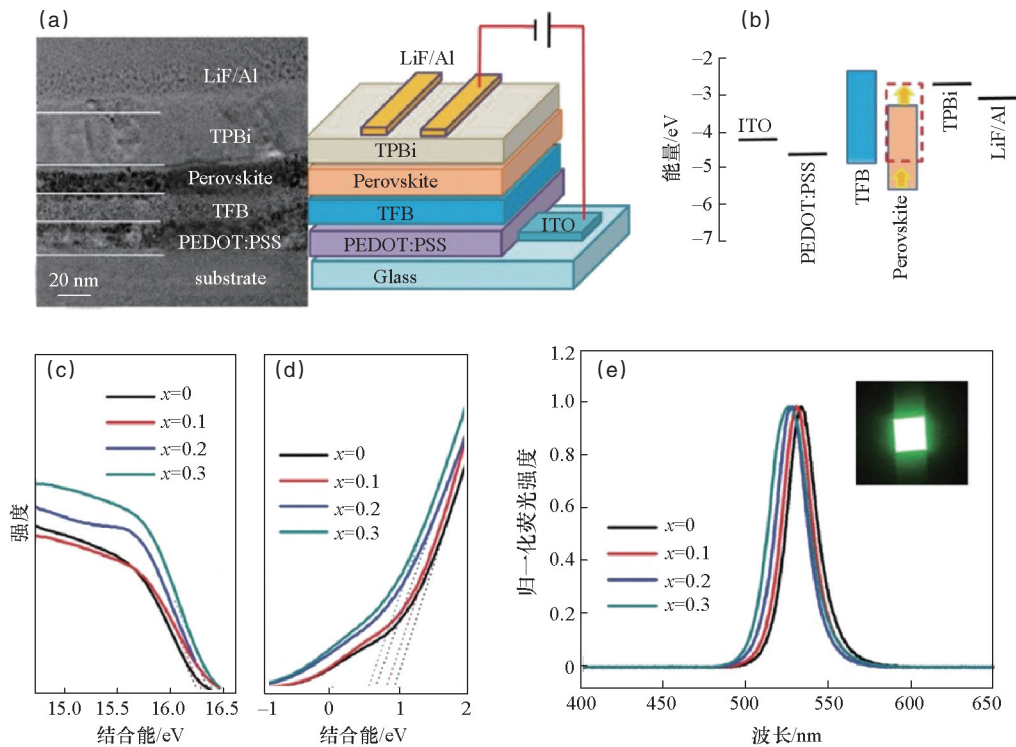


图7 (a) $FA_{1-x}Cs_xPbBr_3$ 钙钛矿发光二极管器件截面图与结构示意图; (b) 钙钛矿发光器件的能级示意; (c)、(d) 钙钛矿纳米晶 UPS 谱; (e) 钙钛矿器件的电致发光谱

Fig. 7 Device structure, energy level and electroluminescent of $FA_{1-x}Cs_xPbBr_3$ perovskite LED and UPS spectra of perovskite nanocrystal

进一步了解能级的匹配,通过紫外光电子能谱(UPS)测量钙钛矿 NCs 的 VB 能级。可以从 UPS 图谱中计算电子截止 (E_{cutoff}) 和价带 (E_{onset}) 中的起始能量,如图 7(c)、(d) 所示。通过使用等式

$$VB=21.2-(E_{cutoff}-E_{onset})$$

$FAPbBr_3$ 、 $FA_{0.9}Cs_{0.1}PbBr_3$ 、 $FA_{0.8}Cs_{0.2}PbBr_3$ 和 $FA_{0.7}Cs_{0.3}PbBr_3$ 的价带能级分别估计为 -5.88 、 -5.63 、 -5.44 和 -5.25 eV。由于在钙钛矿和空穴传输层之间的界面处的空穴注入阻挡减少,混合阳离子钙钛矿的逐渐降低的 VB 可以促进空穴的注入过程。图 7(d) 显示了基于钙钛矿 $FA_{(1-x)}Cs_xPbBr_3$ 的 LED 的电致发光 (EL) 光谱。随着 x 增加,光谱逐渐蓝移,这与 PL 光谱一致。插图显示了基于 $FA_{0.8}Cs_{0.2}PbBr_3$ 的 LED 的照片,该 LED 在 4.0 V 的偏置电压下点亮。可以观察到非常明亮和均匀的发光,表明经开发的 $FA_{0.8}Cs_{0.2}PbBr_3$ 是有前景的 LED 材料。

图 8(a) 显示了基于 $FA_{(1-x)}Cs_xPbBr_3$ ($x=0, 0.1, 0.2$ 和 0.3) 的钙钛矿 LED 的电流密度-电压 ($J-V$) 特性。在一定电压下,随着 x 从 0 增加到 0.2 ,电流密度增加。增加的电流密度是由于空穴注入的改善而引起的,因为当 x 增加时,空穴注入势垒逐渐减小。由于空穴注入的改善, $x=0, 0.1$ 和 0.2 的 LED 的导通电压 (V_m) 分别从 4 V 降低到 3.6 V,最终降低到 3.5 V。此外,当 x 从 0 增加到 0.2 ,最大亮度和效率提升非常明显。例如,具有纯的 $FAPbBr_3$ 的器件的亮度和电流效率分别为 8563 $cd \cdot m^{-2}$

和 2.76 $cd \cdot A^{-1}$ 。 $FA_{0.9}Cs_{0.1}PbBr_3$ -LED 的亮度和电流效率提高到 25530 $cd \cdot m^{-2}$ 和 6.76 $cd \cdot A^{-1}$,与 $FAPbBr_3$ 相比,分别提高了 2.9 倍和 2.4 倍。 $FA_{0.8}Cs_{0.2}PbBr_3$ 与 $FAPbBr_3$ 相比,分别具有最大亮度和效率分别为 55005 $cd \cdot m^{-2}$ 和 10.09 $cd \cdot A^{-1}$,提高了 6.4 和 3.7 倍,实现了最佳性能。文献报道,获得的 55005 $cd \cdot m^{-2}$ 的亮度是迄今为止基于纳米晶钙钛矿的 LED 的最高报告值。

然而,在实验中如果 Cs 含量进一步增加,则亮度和效率没有进一步改善,基于 $FA_{0.7}Cs_{0.3}PbBr_3$ 的 LED 亮度和电流效率分别显著下降到 37120 $cd \cdot m^{-2}$ 和 5.84 $cd \cdot A^{-1}$ 。降低的性能可归因于 $FA_{0.7}Cs_{0.3}PbBr_3$ 纳米晶量子产率的降低以及外来晶相 (Cs_4PbBr_6 , $CsPbBr_3$) 的存在。类似的结果在基于 Cs 的混合阳离子太阳能电池中也有报道^[24]。为了在混合阴离子中引入更多的 Cs,前驱体中的 CsBr 含量增加,这又导致在产物中引入了杂质。异相的存在可能会增加产品中的卤素空位 (V_{Br})。在钙钛矿 NC 中强非对称能量转移到陷阱状态可能是 $FA_{0.7}Cs_{0.3}PbBr_3$ 钙钛矿 LED 的性能降低的主要原因。此外,与 $FA_{0.8}Cs_{0.2}PbBr_3$ 相比, $FA_{0.7}Cs_{0.3}PbBr_3$ 显示较低的导带为 -2.94 eV,价带为 -5.25 eV,表明电子注入更困难,而空穴注入更容易,这最终导致载流子注入的不平衡,并导致器件的低效率。通过在阳离子中混合的无机 Cs 阳离子可以改善器件的稳定性;但是,器件寿命短则说明了未来工作中稳定性改进的必要性,这是金属卤化物钙钛矿研究中最常见的问题。

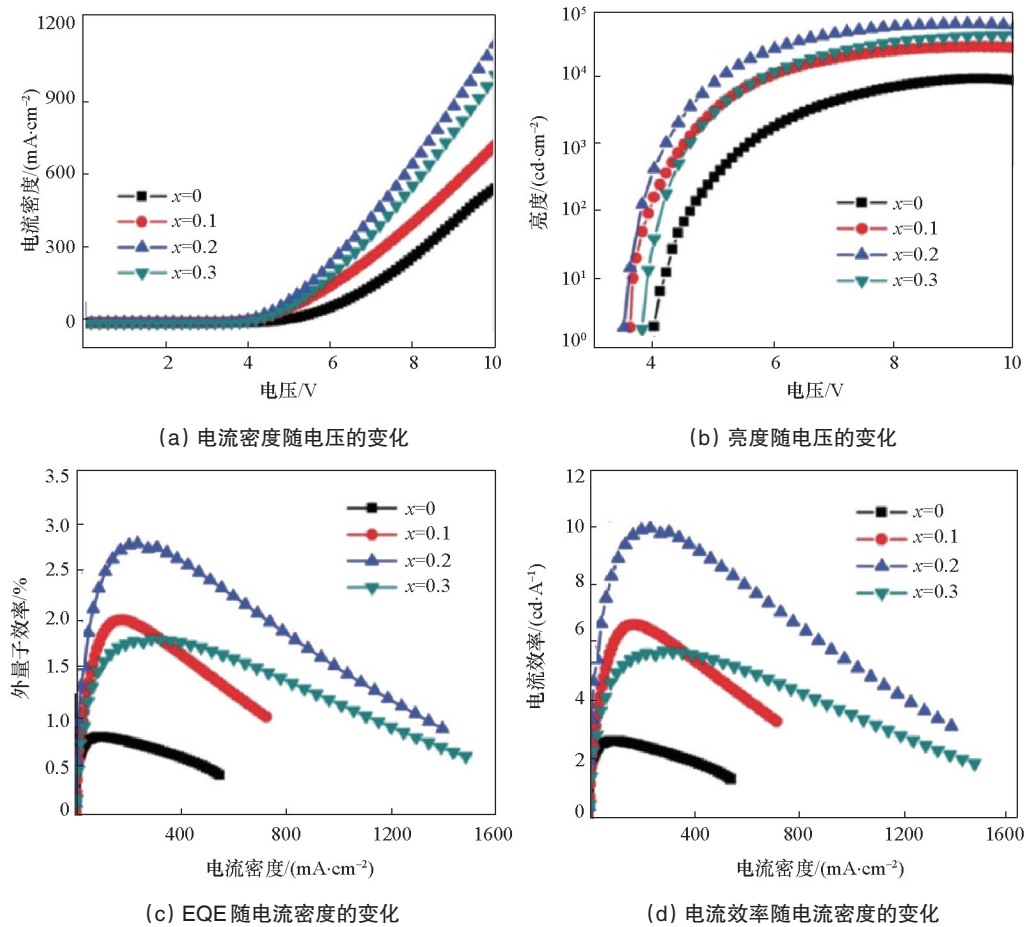


图8 $FA_{(1-x)}Cs_xPbBr_3$ 钙钛矿器件性能曲线纵坐标
Fig. 8 Device performance of $FA_{(1-x)}Cs_xPbBr_3$ perovskite

制备的混合阳离子钙钛矿 LED 显示出非常高的亮度, 认为阳离子混合物的优化是实现良好器件性能的有效策略。与其他钙钛矿组合相比, $FA_{0.8}Cs_{0.2}PbBr_3$ 中表现出的优异性能主要归因于以下 3 个原因: 1) A 位点中相对较小的 Cs 阳离子可引起晶格收缩, 从而导致形成十八面体以及较强的阳离子和卤化物之间的相互作用。通过在 $FAPbBr_3$ 中的 Cs 掺杂得到高稳定性, 这有助于在低温下形成高度结晶的钙钛矿材料。2) 获得的钙钛矿是纳米晶的形式, 比它们的薄膜具有更高的量子效率。3) 通过降低钙钛矿纳米晶的价带, 在 A 位点存在适当的 Cs 阳离子可有效降低空穴注入的能量势垒。优化的钙钛矿 $FA_{0.8}Cs_{0.2}PbBr_3$, 具有高量子效率, 适当的能级和空气稳定性的整体优势, 这些都有助于其在 LED 中的优异的亮度性能。

3 MA/Cs 钙钛矿发光二极管

胶体 $MA_{1-x}Cs_xPbBr_3$ 纳米晶体的合成与先前报道的乳剂合成类似²⁵⁻²⁶⁾。将钙钛矿前驱液 $PbBr_2$ 、 $MABr$ 和 $CsBr$ 溶于二甲基甲酰胺(DMF)或二甲基亚砜(DMSO)中, 然后将所有这些前驱液与油胺和油酸剧烈搅拌。之后, 将该溶液滴加到甲苯中形成绿色胶状纳米晶体溶液。在破乳过程中加入叔丁醇

作为破乳剂。通过离心沉淀悬浮液, 然后再分散到正己烷中。

所制备的 $MACsPbBr_3$ 钙钛矿纳米晶主要是单晶, 尺寸 8~12 nm 不等, 如图 9(a) 所示。所有样品都具有立方体形状, 并没有随着 Cs 掺入而显著变化。为了进一步研究 Cs 掺杂对晶体结构的影响, 测量了高分辨率 TEM, 如图 9(b) 所示。由高分辨透射电镜(HR-TEM)的快速傅里叶变换(FFT)计算出晶格边缘, 见图 9(c)。由于 $MACsPbBr_3$ 中的 Cs 的掺杂, 晶格边缘距离相应减小(图 9(d))。观察到晶格减少是由于与 MA 原子(2.70 Å)相比, Cs 原子(1.81 Å)的离子半径较小, 导致由晶胞中角共用的 8 个 PbI_6 八面体包围的 A 位点阳离子的立方八面体体积减少。

通过 X 射线衍射(XRD)研究了 $MA_{1-x}Cs_xPbBr_3$ 钙钛矿的晶体结构, 如图 10(a) 所示。合成的钙钛矿 NCs 表现出良好的结晶性, 如 XRD 图所示。可以看出, (100) 峰强度逐渐降低, (110) 峰强度随着 Cs 含量增大而增加, 这意味着 (110) 是更合适的晶体生长方向。并且 (100) 峰显示了从 14.9° 到更高角度的位移, 表明晶格的收缩, 这与 TEM 结果一致(图 10(b))。

为了研究混合阳离子钙钛矿的光学带隙变化, 进行了紫外-可见吸收和光致发光(PL)测量。半导体带隙是自由电子

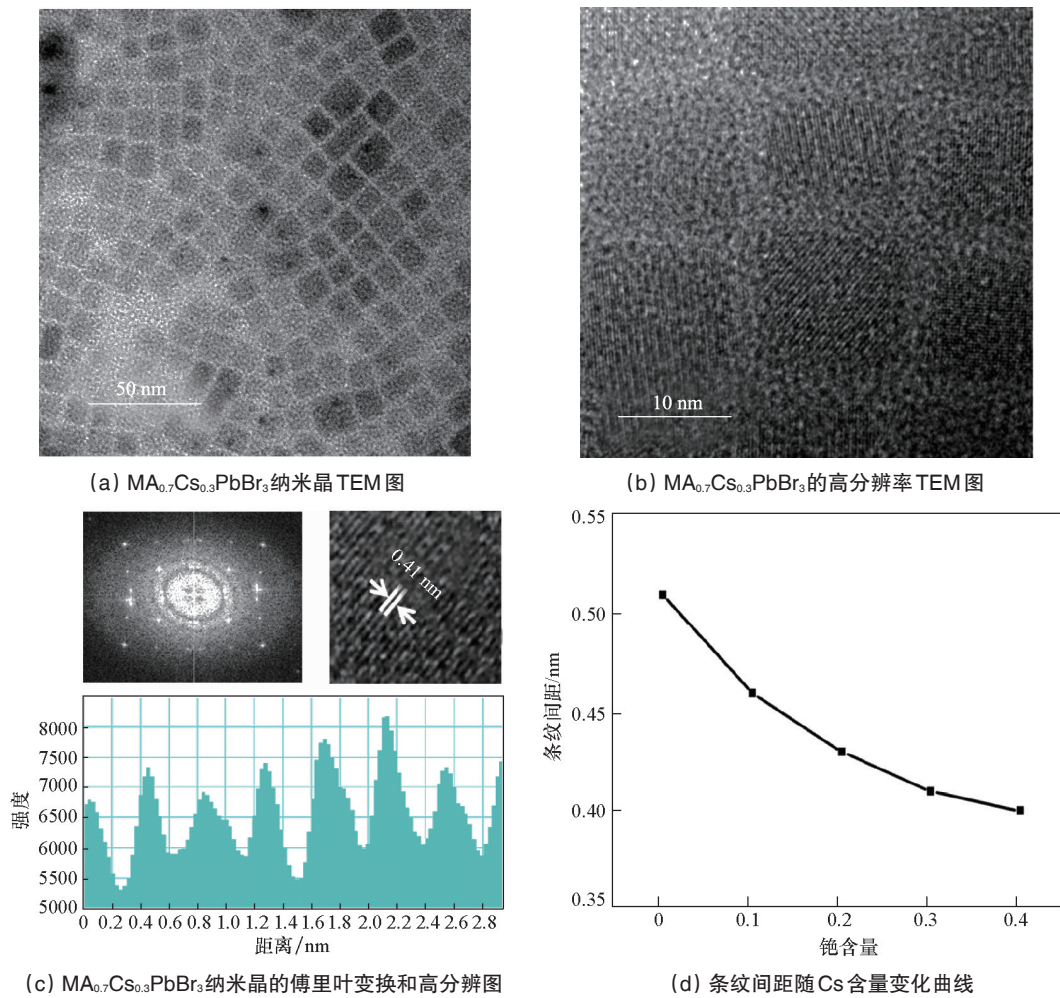


图9 MACsPbBr₃钙钛矿纳米晶 TEM 分析
Fig. 9 TEM analysis of MACsPbBr₃ nanocrystal

摆脱价带键的最低能量,键键强度与晶格常数有关,因为原子间距越小,原子之间的力越强。因此,半导体晶格常数越小,带隙越大。实验证明,晶格常数的减少表明带隙增加的可能。如通过吸收光谱(图 11(a))所证实的,随着 x 从 0 增加到 0.4,吸收带从 515 nm 蓝移到 505 nm。从归一化 PL 光谱

(图 11(b))可以看出,不同量的 Cs 阳离子,PL 峰从 539 nm 逐渐变化到 533 nm。

$MACsPbBr_3$ 钙钛矿纳米晶体优异的光电子性质使其在 LED 中具有广阔的应用前景。器件结构由氧化铟锡(ITO), PEDOT:PSS, TFB 和 $MA_{1-x}Cs_xPbBr_3$ 纳米晶体的旋涂层以及 TP-

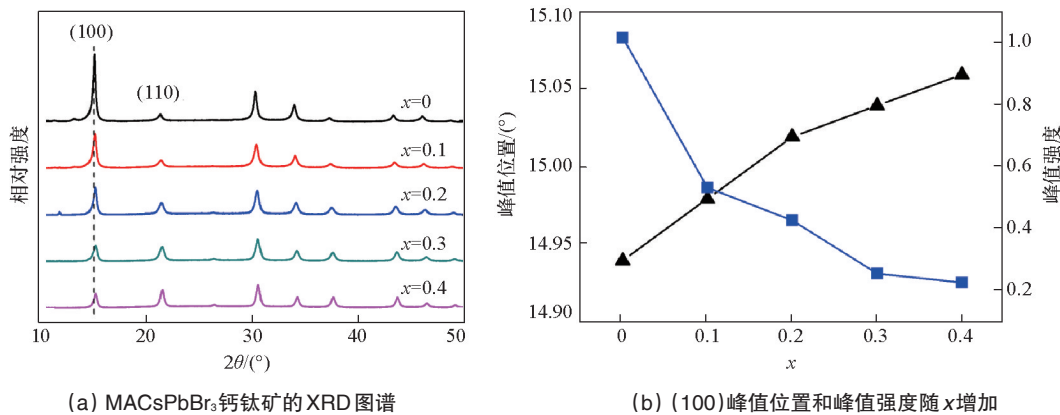


图 10 MACsPbBr₃ 钙钛矿的 XRD 图谱
Fig. 10 XRD spectra of MACsPbBr₃ perovskite

Bi 和 LiF/Al 的蒸发层组成,如图 12(a)所示。平带能级示意图如图 12(b)所示。电子从 TPBi 层注入,空穴从 TFB 输送到钙钛矿 NCs 的导带和价带,随后在钙钛矿层中辐射复合。发光器件中的传输层和发射层之间的能级匹配是影响 PeLED 性能的主要因素。制备出的 PeLEDs 在 4 V 的偏压发出明亮均匀的光(图 12(c))。与 PL 光谱一致,标准 EL 光谱在相同情况下也显示出蓝移。

图 13(a)显示了基于 MACsPbBr₃ 纳米晶体的 PeLED 的电流密度对电压(*J-V*)特性。随着电压的升高,电流密度呈指

数增长,随着 Cs 掺杂比例的变化,电流密度呈现一定的差异。所有样品的接通电压几乎相同。此外,当 *x* 从 0 增加到 0.3 时,最大亮度增强。例如,MAPbBr₃-LED 的亮度为 10570 cd·m⁻²,而 MA_{0.9}Cs_{0.1}PbBr₃-LED 的亮度提高到 13730 cd·m⁻²,MA_{0.7}Cs_{0.3}PbBr₃-LED 的性能表现最佳,最大亮度为 24500 cd·m⁻²,相比 MAPbBr₃-LED 亮度提高了 2.3 倍。通过优化的 Cs 掺杂(*x*=0.1)获得最大电流效率和 EQE,分别为 4.56 cd·A⁻¹ 和 1.4%。同时,MA_{0.9}Cs_{0.1}PbBr₃-LED 显示出最高的电流效率峰值,但随着电流增加,电流效率在 1000 mA·cm⁻² 时显著下降

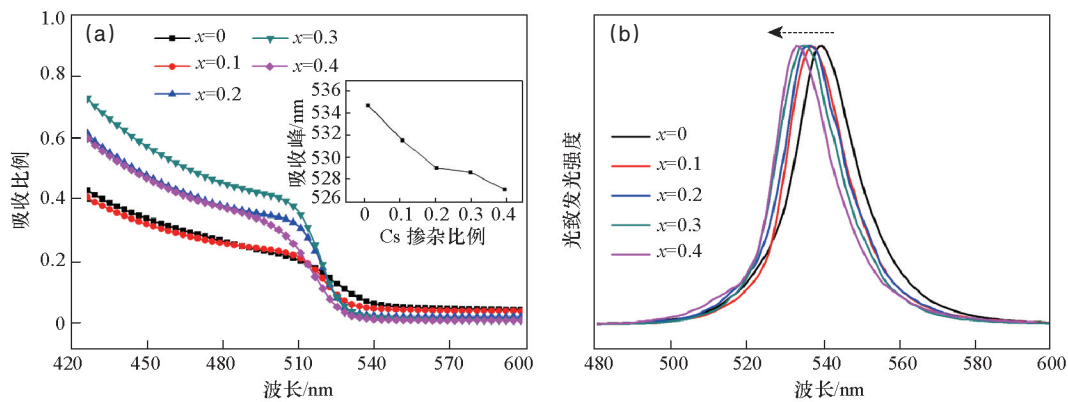
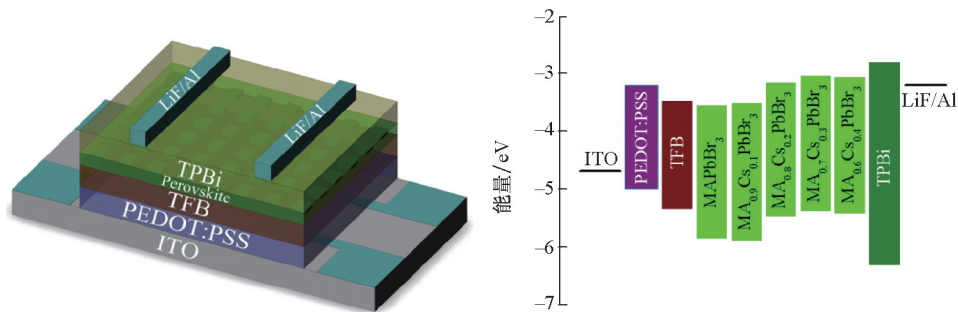


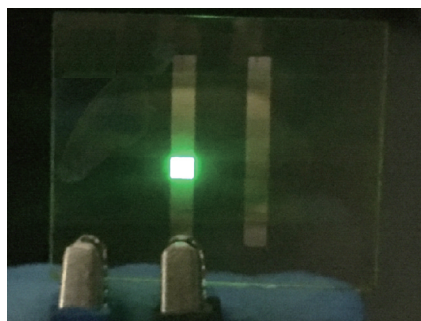
图 11 在室温下 MA_{1-x}Cs_xPbBr₃ 的吸收光谱(a)和 PL 光谱(b)

Fig. 11 Absorption and photoluminescence spectra of MA_{1-x}Cs_xPbBr₃ at room temperature

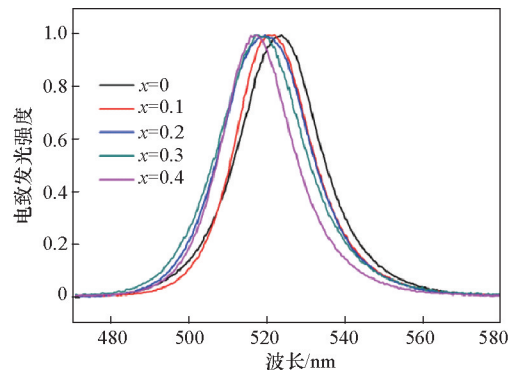


(a) MA_{1-x}Cs_xPbBr₃ 纳米晶体的 PeLED 器件结构

(b) PeLEDs 结构的能带图



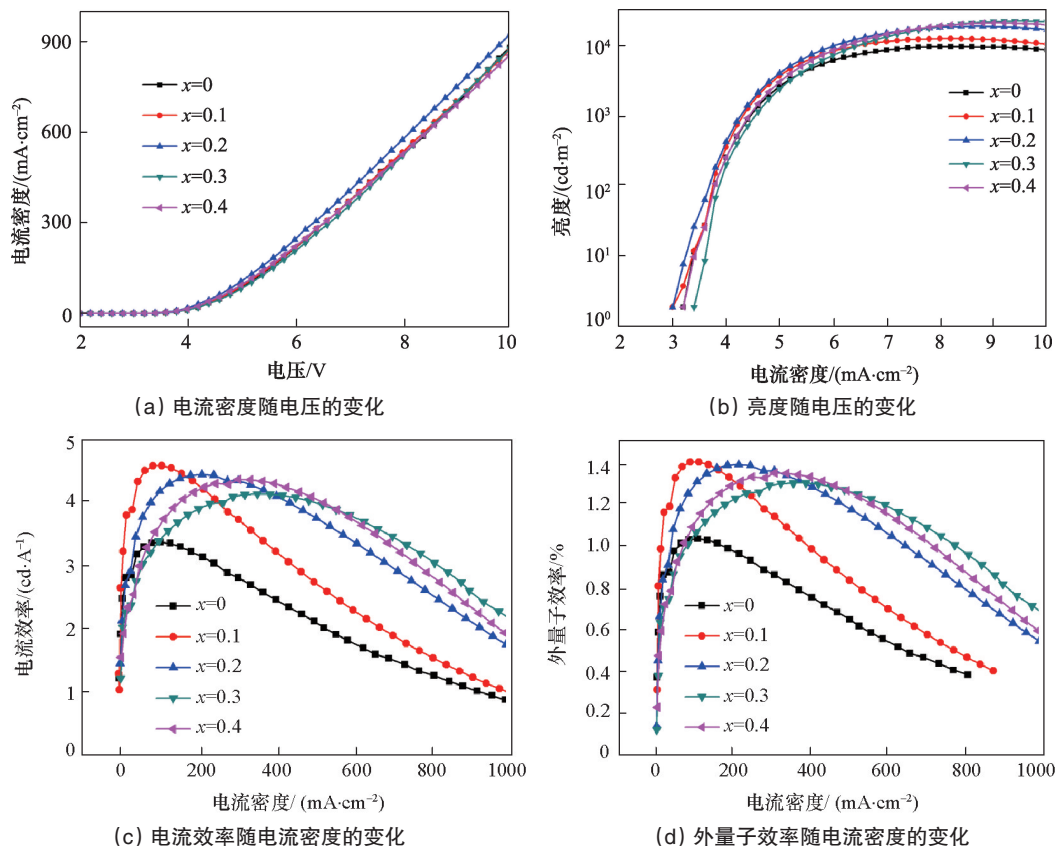
(c) 在 4 V 电压下 PeLED 的发光照片



(d) PeLED 的 EL 光谱

图 12 MA_{1-x}Cs_xPbBr₃ 钙钛发光二极管的器件结构、能级和发光光谱

Fig. 12 Device structure, energy level and electroluminescent of MA_{1-x}Cs_xPbBr₃ perovskite LED

图 13 $MA_{1-x}Cs_xPbBr_3$ PeLED 的光电特性Fig. 13 Optical and electrical properties of $MA_{1-x}Cs_xPbBr_3$ perovskite LEDs

到 $0.95 \text{ cd} \cdot \text{A}^{-1}$, 在 $900 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 时 EQE 降至 0.4% , 而在 $1000 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 下, $MA_{0.7}Cs_{0.3}PbBr_3$ -LED 仍然保持高达 $2.2 \text{ cd} \cdot \text{A}^{-1}$, 在 $900 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 下 EQE 为 0.72% 。据了解, $24500 \text{ cd} \cdot \text{m}^{-2}$ 的亮度是目前为止基于 MA 的钙钛矿纳米晶发光二极管报道中最高的。然而, 随着 Cs 含量的增加, 其性能没有进一步的改善。最大亮度降至 $23000 \text{ cd} \cdot \text{m}^{-2}$ 。

$MA_{0.7}Cs_{0.3}PbBr_3$ PeLEDs 具有高亮度, 因此认为 Cs 掺杂优化是制造高性能器件的重要策略, 主要有 3 点原因: 1) 较小的 Cs 原子可能引起晶格收缩, 可形成高结晶度的钙钛矿材料; 2) 合成钙钛矿的大小约为 10 nm , 表现为量子点, 表现出较高的量子效率; 3) 钙钛矿与空穴传输层 (TFB) 之间的能级匹配, 可以促进空穴注入。

4 结论及展望

本文主要回顾了基于 FA/Cs、MA/Cs 的有机-无机混合阳离子钙钛矿发光二极管的研究进展, 包括钙钛矿纳米晶的合成方法, 器件的制备及光电特性的表征。有机-无机混合阳离子钙钛矿发光器件表现出非常好的发光性能。其高性能主要归功于在 MA 或 FA 中掺杂的 Cs 影响了晶格, 改变了钙钛矿价带的位置, 提高了器件的电子空穴注入效率。有机-无机混合阳离子这一思路为钙钛矿光电器件提供了一种新的解决方案。通过优化有机无机离子的混合比例, 实现高量

子产率钙钛矿材料及高亮度, 高效率发光器件的制备。阳离子混合是通向低温全溶液制备高性能钙钛矿发光二极管道路上的新颖且有潜力的方案之一。

参考文献 (References)

- [1] Le H P. Progress and trends in ink-jet printing technology[J]. Journal of Imaging Science and Technology, 1998, 42(1): 49-62.
- [2] Street R A, Wong W S, Ready S E, et al. Jet printing flexible displays [J]. Materialstoday, 2006, 9(4): 32-37.
- [3] McCollough G T, Rankin C M, Weiner M L. Roll-to-roll manufacturing considerations for flexible, Cholesteric Liquid Crystal (ChLC) display media[J]. SID Symposium Digest of Technical Papers, 2005, 36(1): 64-67.
- [4] Goldschmidt V M. Die gesetze der krystallochemie[J]. Naturwissenschaften, 1926, 14(21): 477-485.
- [5] Li C, Lu X, Ding W, et al. Formability of ABX_3 ($X=F, Cl, Br, I$) halide perovskites[J]. Acta Crystallographica Section B, 2008, 64(6): 702-707.
- [6] Green M A, Ho-Baillie A, Snaith H J. The emergence of perovskite solar cells[J]. Nature Photonics, 2014, 8(7): 506-514.
- [7] Mitzi D B. Templating and structural engineering in organic-inorganic perovskites[J]. Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions, 2001, doi: 10.1039/B007070J.
- [8] Kieslich G, Sun S, Cheetham A K. Solid-state principles applied to organic-inorganic perovskites: New tricks for an old dog[J]. Chemical Science, 2014, 5(12): 4712-4715.
- [9] Protesescu L, Yakunin S, Bodnarchuk M I, et al. Nanocrystals of cesi-

- um lead halide perovskites (CsPbX₃, X = Cl, Br, and I): Novel optoelectronic materials showing bright emission with wide color gamut[J]. *Nano Letters*, 2015, 15(6): 3692–3696.
- [10] Sichert J A, Tong Y, Mutz N, et al. Quantum size effect in organometal halide perovskite nanoplatelets[J]. *Nano Letters*, 2015, 15(10): 6521–6527.
- [11] Cao D H, Stoumpos C C, Farha O K, et al. 2D Homologous Perovskites as Light-Absorbing Materials for Solar Cell Applications[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2015, 137(24): 7843–7850.
- [12] Kulbak M, Cahen D, Hodes G. How important is the organic part of lead halide perovskite photovoltaic cells? Efficient CsPbBr₃ cells[J]. *Journal of Physical Chemistry Letters*, 2015, 6(13): 2452–2456.
- [13] Veldhuis S A, Boix P P, Yantara N, et al. Perovskite materials for light-emitting diodes and lasers[J]. *Advanced Materials*, 2016, 28(32): 6804–6834.
- [14] Era M, Morimoto S, Tsutsui T, et al. Organic-inorganic heterostructure electroluminescent device using a layered perovskite semiconductor (C₆H₅C₂H₄NH₃)₂PbI₄[J]. *Applied Physics Letters*, 1994, 65(6): 676–678.
- [15] Hong X, Ishihara T, Nurmikko A V. Photoconductivity and electroluminescence in lead iodide based natural quantum well structures[J]. *Solid State Communications*, 1992, 84(6): 657–661.
- [16] Hattori T, Taira T, Era M, et al. Highly efficient electroluminescence from a heterostructure device combined with emissive layered-perovskite and an electron-transporting organic compound[J]. *Chemical Physics Letters*, 1996, 254(1): 103–108.
- [17] Chondroudis K, Mitzi D B. Electroluminescence from an organic-inorganic perovskite incorporating a quaterthiophene dye within lead halide perovskite layers[J]. *Chemistry of Materials*, 1999, 11(11): 3028–3030.
- [18] Yantara N, Bhaumik S, Yan F, et al. Inorganic halide perovskites for efficient light-emitting diodes[J]. *Journal of Physical Chemistry Letters*, 2015, 6(21): 4360–4364.
- [19] Hassan Y, Song Y, Pensack R D, et al. Structure-tuned lead halide perovskite nanocrystals[J]. *Advanced Materials*, 2015, 28(3): 566–573.
- [20] Schmidt L C, Pertegás A, González-Carrero S, et al. Nontemplate synthesis of CH₃NH₃PbBr₃ perovskite nanoparticles[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2014, 136(3): 850–853.
- [21] Zhang D, Eaton S W, Yu Y, et al. Solution-phase synthesis of cesium lead halide perovskite nanowires[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2015, 137(39): 9230–9233.
- [22] Zhang Q, Liu S T, Liu X, et al. Room-temperature near-infrared high-Q perovskite whispering-gallery planar nanolasers[J]. *Nano Letters*, 2014, 14(10): 5995–6001.
- [23] Zhang X, Liu H, Wang W, et al. Hybrid perovskite light-emitting diodes based on perovskite nanocrystals with organic-inorganic mixed cations[J]. *Advanced Materials*, 2017, 29(18): 1606405.
- [24] Choi H, Jeong J, Kim H B, et al. Cesium-doped methylammonium lead iodide perovskite light absorber for hybrid solar cells[J]. *Nano Energy*, 2014, 7(3): 80–85.
- [25] Xu B, Wang W, Zhang X, et al. Bright and efficient light-emitting diodes based on MA/Cs double cation perovskite nanocrystals[J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2017, doi: 10.1039/c7tc01300k.
- [26] Huang H, Zhao F, Liu L, et al. Emulsion synthesis of size-tunable CH₃NH₃PbBr₃ quantum dots: An alternative route toward efficient light-emitting diodes[J]. *ACS Applied Materials and Interfaces*, 2015, 7(51): 28128–28133.

Progress on organic-inorganic hybrid perovskite light emitting diodes

XU Bing, ZHANG Xiaoli, WANG Kai, SUN Xiaowei

Department of Electrical & Electronic Engineering, Southern University of Science and Technology, Shenzhen 518055, China

Abstract Organic and inorganic hybrid perovskites with advantages of facile processing tunable bandgaps and superior charge-transfer properties, have emerged as a new class of revolutionary optoelectronic semiconductor materials. With the development of materials, the quantum yield of perovskite is closed to 100%. The rapid progress in material synthesis has promoted the development of optoelectronic applications including solar cell, light-emitting diodes, photodetectors, and transistors. Here we review the recent progress on mixed-cation perovskite including crystal structures, chemical synthesis of nanocrystals, device configurations and the optoelectronic properties. Mixed cations have opened a new path for the synthesis of perovskite nanocrystals with high quantum yield, and also provided a new idea for fabricating high brightness and high efficiency devices.

Keywords organic-inorganic hybrid perovskite; mixed cation; light emitting diodes; high efficiency

(责任编辑 刘志远)