



## 有机添加剂在金属卤化钙钛矿发光二极管中的应用

黎振超 陈梓铭 邹广锐兴 叶轩立 曹镛

### Applications of organic additives in metal halide perovskite light-emitting diodes

Li Zhen-Chao Chen Zi-Ming Zou Guang-Rui-Xing Yip Hin-Lap Cao Yong

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 68, 158505 (2019) DOI: 10.7498/aps.68.20190307

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.68.20190307>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn>

---

## 您可能感兴趣的其他文章

### Articles you may be interested in

基于N型纳米晶硅氧电子注入层的钙钛矿发光二极管

Perovskite light-emitting diodes based on n-type nanocrystalline silicon oxide electron injection layer

物理学报. 2019, 68(12): 128103 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20190258>

非周期微纳结构增强有机发光二极管光耦合输出的研究进展

Research progress of light out-coupling in organic light-emitting diodes with non-period micro/nanostructures

物理学报. 2018, 67(20): 207801 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20181209>

利用发光层梯度掺杂改善顶发射白光有机发光二极管光谱的稳定性

Improvement of the color-stability in top-emitting white organic light-emitting diodes by utilizing step-doping in emission layers

物理学报. 2015, 64(9): 097801 <https://doi.org/10.7498/aps.64.097801>

双添加剂处理电子传输层富勒烯衍生物[6, 6]-苯基-C61丁酸甲酯对钙钛矿太阳能电池性能的影响

Influence of phenyl-C61-butyrac acid methyl ester (PCBM) electron transport layer treated by two additives on perovskite solar cell performance

物理学报. 2017, 66(11): 118801 <https://doi.org/10.7498/aps.66.118801>

电荷生成层中引入超薄金属Ag层对串联有机发光二极管性能的提升

Enhancement of tandem organic light-emitting diode performance by inserting an ultra-thin Ag layer in charge generation layer

物理学报. 2017, 66(1): 017302 <https://doi.org/10.7498/aps.66.017302>

利用温变电容特性测量发光二极管结温的研究

Junction temperature measurement of light-emitting diodes using temperature-dependent capacitance

物理学报. 2015, 64(11): 118501 <https://doi.org/10.7498/aps.64.118501>

专题：钙钛矿光电器件与物理

# 有机添加剂在金属卤化钙钛矿 发光二极管中的应用\*

黎振超 陈梓铭<sup>†</sup> 邹广锐兴 叶轩立<sup>‡</sup> 曹镛

(华南理工大学材料科学与工程学院, 发光材料与器件国家重点实验室, 广州 510640)

(2019年3月5日收到; 2019年4月1日收到修改稿)

近年来, 金属卤化钙钛矿凭借其优异的光电特性以及可低成本溶液加工的优势得到了学界的广泛关注, 成为了光电子领域的研究热点, 其中, 钙钛矿发光二极管是该领域的一大重要研究方向. 由于钙钛矿材料具有荧光量子效率高、带隙连续可调、发光半峰宽窄等优点, 钙钛矿发光二极管在短短 5 年时间内, 实现了外量子效率从不足 1% 到超过 20% 的重大突破, 成为了发展速度最快的发光技术. 在这 5 年的发展历程中, 学界主要集中于解决如何实现钙钛矿成膜和结晶过程的控制、如何提高钙钛矿薄膜的荧光量子效率, 以及如何改善钙钛矿发光二极管的稳定性等问题. 而在众多解决方案中, 有机添加剂的使用被认为是一种简单且有效的策略. 本文通过文献综述, 回顾了有机添加剂在钙钛矿发光二极管领域的整体发展和应用情况, 并着重讨论了小分子与聚合物添加剂在钙钛矿中的具体作用, 最后分析了当前钙钛矿发光二极管面临的问题, 并对其未来发展进行了展望.

**关键词:** 金属卤化钙钛矿, 发光二极管, 小分子添加剂, 聚合物添加剂**PACS:** 85.60.Jb, 87.85.Rs, 68.55.-a, 61.66.Hq**DOI:** 10.7498/aps.68.20190307

## 1 引言

照明和显示已经成为当前人类生活中不可或缺的部分. 高效的照明和显示有利于能源消耗的减少, 是缓解能源以及环境问题的重要措施. 无论是照明还是显示技术, 都依赖于高效的多色发光元件. 而发光二极管 (light-emitting diodes, LED) 作为新一代的光源, 具有能耗低、发光效率高、色彩鲜艳、响应速度快等特点, 能够有效替代日光灯和荧光灯等传统光源. 经过多年的发展, 无机 LED 与有机 LED (organic light-emitting diodes, OLED) 均实现了商业化应用. 由于无机 LED 具有发光峰

窄、稳定性好、制备工艺成熟等优势, 已成为目前市场上的主导. 但是, 传统无机 LED 的点光源特性及其刚性结构限制了其在面光源照明和柔性显示等方向的应用. 同时, 传统无机 LED 由于其发光层组分特定, 难以调控, 往往表现出特定波长的出射, 限制了发光波长连续可调的实现. 而具有面光源特性的 OLED 拥有发光光谱连续可调、可溶液加工、柔性可弯折等优点, 能够补充无机 LED 在具体应用方向上的不足, 拓展了 LED 的应用范围. 但是, 有机材料存在本征载流子迁移率较低、电子与空穴传输不平衡、发光色纯度低和自身稳定性相对欠佳等问题, 使得 OLED 的亮度和寿命都受到限制, 光谱稳定性不佳, 同样限制了 OLED

\* 国家重点研发计划 (批准号: 2017YFA0206600)、国家自然科学基金 (批准号: 21761132001, 51573057, 91733302) 和中国博士后科学基金 (批准号: 2019M650197) 资助的课题.

<sup>†</sup> 通信作者. E-mail: mszimingchen@yahoo.com

<sup>‡</sup> 通信作者. E-mail: msangusyip@scut.edu.cn

的实际应用. 因此, 发展新型的发光二极管具有重要的实际意义.

近年来, 得益于金属卤化钙钛矿 (以下简称钙钛矿) 优异的光电性质, 如高的吸收系数、长的载流子扩散长度与高的缺陷容忍度等<sup>[1-4]</sup>, 该类材料在太阳能电池、光电探测器、场效应晶体管等一系列光电应用中展现出巨大的潜力, 吸引了学界的高度关注<sup>[5-7]</sup>. 更为特别的是, 由于钙钛矿材料具有发光颜色连续可调、发光峰窄、荧光量子效率高 (photoluminescence quantum yield, PLQY)、可溶液加工以及可柔性化制备等性质, 已经成功地作为发光层被应用到 LED 器件当中, 拓展了发光体的种类<sup>[8-11]</sup>. 由于钙钛矿 LED 融汇了无机 LED 以及有机 LED 各自的优点, 能够适应多元化的应用, 有望成为新一代的发光元件.

钙钛矿材料的结构通式可以写为  $ABX_3$ , 其理想的立方相晶体结构如图 1(a) 所示, 其中  $A$  位通常为一价阳离子, 占据立方体晶胞的体心;  $B$  位通常为二价金属阳离子, 占据立方体晶胞的八个顶点; 而  $X$  位通常是一价阴离子, 占据立方体晶胞十二条棱的中点. 实际上, 由于  $A$ ,  $B$  和  $X$  位离子尺寸

的组合差异, 形成的通常是具有一定扭曲度的非立方晶系的钙钛矿结构. 在化学组成上,  $A$  位是  $Cs^+$  等无机阳离子或甲胺 (methylamine, MA) 与甲脒 (formamidinium, FA) 等有机阳离子;  $B$  位是  $Pb^{2+}$ ,  $Sn^{2+}$ ,  $Ge^{2+}$  等二价金属阳离子;  $X$  位是  $Cl^-$ ,  $Br^-$ ,  $I^-$  等卤族元素阴离子或  $CN^-$ ,  $SCN^-$  等伪卤素阴离子.

钙钛矿结构形成的可能性可以通过 Goldschmidt 容忍因子 ( $t$ ) 与八面体因子 ( $\mu$ ) 进行分析. 假设  $A$ ,  $B$  和  $X$  位离子的半径分别为  $r_A$ ,  $r_B$  和  $r_X$ , 则  $t = \frac{r_A + r_X}{\sqrt{2}(r_B + r_X)}$ ,  $\mu = \frac{r_B}{r_X}$ . 一般来说, 满足  $t$  值为 0.8—1,  $\mu$  值为 0.4—0.9 的钙钛矿组分都有可能形成三维的钙钛矿结构<sup>[12,13]</sup>. 同时, 除了容忍因子与八面体因子, 温度也与钙钛矿结构形成的可能性及所属晶系有着密切关系<sup>[14]</sup>. 基于钙钛矿的组分可调及无机/有机组分可兼容等特性, 这类材料在光电性能可调性上展现出很大的潜力. 当前被研究较多的是以  $[PbX_6]^{4-}$  铅卤八面体进行共点接触,  $A$  位阳离子填充八面体网络间隙的三维钙钛矿结构. 在此结构中,  $A$  位阳离子的尺寸对三维钙钛矿的形成影响较大, 如图 1(b) 所示, 存在一定的

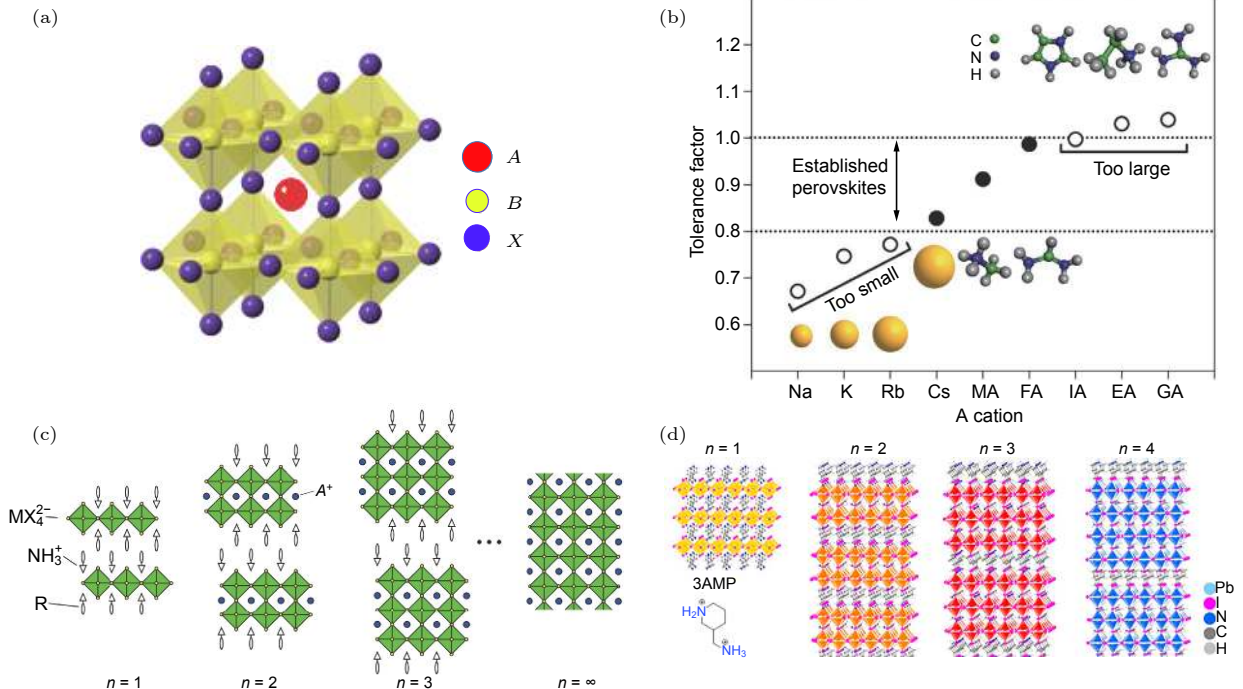


图 1 (a) 立方相钙钛矿晶体结构; (b)  $A$  位阳离子尺寸与钙钛矿容忍因子的关系<sup>[15]</sup>; (c)  $n$  值不同的 RP 型二维钙钛矿在  $\langle 100 \rangle$  方向上的排列方式<sup>[16]</sup>; (d)  $n$  值不同的 DJ 型二维钙钛矿在  $\langle 100 \rangle$  方向上的排列方式<sup>[17]</sup>

Fig. 1. (a) Crystal structure of cubic perovskite; (b) relationship between sizes of  $A$  cations and tolerance factor of perovskite<sup>[15]</sup>; (c) the  $\langle 100 \rangle$  oriented layered perovskite series, named as  $(RNH_3)_2A_{n-1}B_nX_{3n+1}$ <sup>[16]</sup>; (d) the  $\langle 100 \rangle$  oriented layered perovskite series, named as  $(NH_3-R-NH_3)A_{n-1}B_nX_{3n+1}$ <sup>[17]</sup>.

A 位阳离子尺寸范围使三维钙钛矿结构得以成功形成, 而过大或者过小的 A 位阳离子都无法形成三维钙钛矿结构<sup>[15]</sup>. 另外, 当使用较大的有机组分替代 A 位时 (如乙胺、丁胺、苯胺、苯乙胺等), 这些大尺寸的有机分子无法很好地填充在  $[PbX_6]^+$  八面体的空腔内, 导致三维  $ABX_3$  结构被破坏, 有机层之间的范德瓦耳斯力诱导了二维层状或者二维/三维混合的准二维钙钛矿结构的形成. 当使用大尺寸有机单胺分子替代 A 位时, 将形成二维 Ruddlesden-Popper (RP) 相, 其通式为  $(R-NH_3)_2A_{n-1}B_nX_{3n+1}$ , 其中 R-NH<sub>3</sub> 是端基为 R 的大尺寸有机单胺分子, n 为  $BX_6$  八面体的层数, n 值不同的 RP 相二维钙钛矿在  $\langle 100 \rangle$  方向上的排列方式如图 1(c) 所示<sup>[16]</sup>; 当使用大尺寸有机双胺分子替代 A 位时, 将形成二维 Dion-Jacobson (DJ) 相, 其通式为  $(NH_3-R-NH_3)A_{n-1}B_nX_{3n+1}$ , n 值不同的 DJ 相二维钙钛矿的排列方式如图 1(d) 所示<sup>[17]</sup>. (准) 二维钙钛矿结构在钙钛矿 LED 器件中有着丰富的应用<sup>[18]</sup>.

钙钛矿 LED 的器件结构通常可以分为倒装结构与正装结构两种, 分别如图 2(a) 和图 2(b) 所示. 以倒装结构为例, 需要依次在玻璃基底上沉积阳极、空穴传输层、钙钛矿发光层、电子传输层与阴极. 阳极与阴极分别连接外电源的正极与负极, 通过外电源施加电压, 空穴从阳极经过空穴传输层注

入到钙钛矿发光层的价带, 电子从阴极经过电子传输层注入到钙钛矿发光层的导带, 最后, 注入的空穴与电子在钙钛矿发光层中相互捕获而进行辐射复合发光, 如图 2(c) 所示. 通常来说, 为了尽量使注入的空穴与电子限域在钙钛矿发光层中进行复合, 以实现高效的钙钛矿 LED, 钙钛矿的导带与空穴传输层的最低非占据轨道 (lowest unoccupied molecular orbital, LUMO) 能级之间的势垒以及钙钛矿的价带与电子传输层的最高占据轨道 (highest occupied molecular orbital, HOMO) 能级之间的势垒应足够大, 即空穴和电子传输层需要分别表现出良好的电子和空穴阻挡能力.

钙钛矿 LED 的发展历史可追溯到 1994 年, 当时 Era 等<sup>[19]</sup> 通过引入苯乙胺作为小分子添加剂, 制备出了二维层状钙钛矿  $(C_6H_5C_2H_4)_2PbI_4$ , 首先报道了基于二维层状钙钛矿的电致发光现象. 遗憾的是, 他们只有在液氮温度下才能探测到较强的绿光发射, 在室温下无法探测到 LED 发光. 他们将这种现象归因于由激子热电离引起的热淬灭效应. 随后, 他们分别通过卤素与大尺寸有机阳离子的组分调控制备了发光光谱可调的钙钛矿 LED 器件, 但同样需要在液氮温度下才可以探测到较强的可见光发射, 限制了其在室温下的应用<sup>[20,21]</sup>. 因此, 在随后的近 20 年间, 钙钛矿 LED 都没有吸引到学

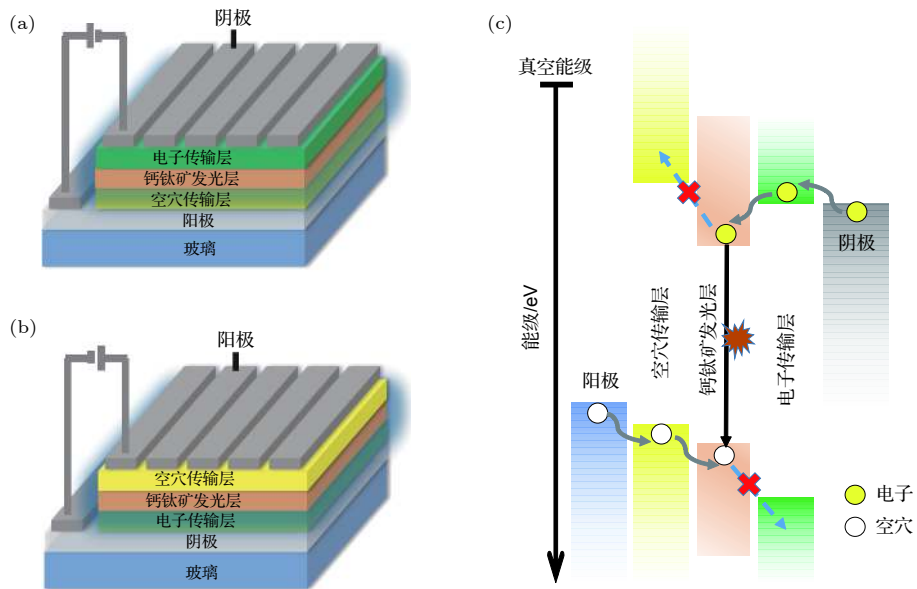


图 2 (a) 倒装钙钛矿 LED 器件结构; (b) 正装钙钛矿 LED 器件结构; (c) 倒装钙钛矿 LED 中各功能层的能级及钙钛矿 LED 的工作机理

Fig. 2. (a) Inverted architecture of a perovskite LED; (b) conventional architecture of a perovskite LED; (c) energy levels of different layers in a perovskite LED and working mechanism of perovskite LEDs.

界的关注. 直到 2014 年, 剑桥大学的 Friend 团队<sup>[22]</sup>率先报道了基于  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$  与  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$  这两种钙钛矿的近红外与绿光 LED 器件, 外量子效率 (external quantum efficiency, EQE) 分别达到了 0.76% 与 0.1%. 值得注意的是, 这是在室温下探测到的电致发光现象, 为科学界进一步发展钙钛矿 LED 树立了里程碑. 至此, 钙钛矿 LED 才重新吸引了研究者的注意. 而近年来, 钙钛矿 LED 在器件性能上获得了大幅度的提升. 2016 年, Yuan 等<sup>[23]</sup>通过引入苯乙胺氢碘酸盐 (PEAI) 小分子添加剂, 制备了  $\text{PEA}_2\text{MA}_{n-1}\text{Pb}_n\text{I}_{3n+1}$  准二维钙钛矿薄膜, 利用能量漏斗效应, 使得所有载流子最终都局域于最大  $n$  值的钙钛矿中进行复合发光, 制备了 EQE 高达 8.8% 的近红外器件. 随后, 南京工业大学的王建浦教授所在团队<sup>[24]</sup>通过引入萘甲胺氢碘酸盐 (NMAI) 小分子添加剂, 构筑钙钛矿二维量子阱结构, 将载流子限域于窄带隙的三维钙钛矿进行发光, 制备了 EQE 高达 11.7% 的近红外器件. Rand 团队<sup>[25]</sup>通过在钙钛矿前驱体溶液中引入大尺寸正丁胺小分子添加剂, 抑制旋涂成膜过程中三维钙钛矿晶粒的生长, 获得了 EQE 分别高达 10.4% 与 9.3% 的近红外与绿光钙钛矿 LED. 2018 年, 中国科学院半导体研究所的游经碧团队<sup>[26]</sup>通过引入苯乙胺氢溴酸盐 (PEABr) 小分子添加剂, 仔细对比了  $\text{PEA}_2(\text{FAPbBr}_3)_{n-1}\text{PbBr}_4$  钙钛矿中不同  $n$  值对应的相的结晶性与荧光性质, 得出按照  $n = 3$  的化学计量比所配制的钙钛矿组分在该体系中具有最优异的发光性能, 制备了 EQE 高达 14.36%、发射峰为 532 nm 的绿光 LED, 为当时绿光钙钛矿 LED 的效率之最. 同年, Cao 等<sup>[27]</sup>通过引入 5-氨基戊酸添加剂, 诱导钙钛矿自发形成了亚微米级晶粒, 通过自散射提高了光取出效率, 以此制备了具有超过 20% EQE 的近红外钙钛矿 LED. 另外, 日本山形大学的 Kido 研究组<sup>[28]</sup>则仔细对比了烷基铵盐与芳香铵盐对钙钛矿量子点晶体质量的差异, 发现基于烷基铵盐制备的  $\text{CsPb}(\text{Br/I})_3$  量子点的深红光钙钛矿 LED 具有高达 21.3% 的 EQE. 到了 2019 年, 华南理工大学的叶轩立研究组<sup>[29]</sup>通过在  $\text{CsPb}(\text{Cl/Br})_3$  钙钛矿中引入 PEABr 小分子添加剂, 制备出  $\text{PEA}_2\text{Cs}_{n-1}\text{Pb}_n(\text{Cl}_x\text{Br}_{1-x})_{3n+1}$  准二维钙钛矿蓝光发射薄膜, 再结合载流子复合区域调控, 制备出了 EQE 超过 5%、最大亮度接近

3800  $\text{cd}\cdot\text{m}^{-2}$ 、发光峰位于 480 nm 的蓝光钙钛矿 LED, 为当前蓝光钙钛矿 LED 的最新纪录. 由此可见, 钙钛矿 LED 的性能在近 5 年实现了巨大的提升, 展现出了无机 LED 与有机 LED 历史中前所未有的发展速度.

回顾钙钛矿 LED 的发展历程可以发现, 使用有机添加剂 (包括小分子添加剂与聚合物添加剂) 提高钙钛矿 LED 的器件性能是一项常用且有效的策略. 钙钛矿材料在制备成膜过程当中通常存在结晶过程难以控制、薄膜荧光量子效率低、薄膜缺陷态较多、稳定性差等问题. 利用功能化有机添加剂与钙钛矿材料的相互作用, 能够在一定程度上改善钙钛矿薄膜的质量与发光性能, 进而提高钙钛矿 LED 的整体性能. 本文希望通过总结讨论小分子与聚合物添加剂在钙钛矿中的四种主要作用及其对钙钛矿 LED 的影响, 为未来应用于钙钛矿 LED 的有机添加剂的选取和设计提供借鉴和思考.

## 2 有机添加剂在钙钛矿 LED 中的作用

根据分子量的差异, 有机添加剂可以分为小分子添加剂与聚合物添加剂两类. 在钙钛矿 LED 中, 常用的小分子添加剂有丙胺、丁胺、乙二胺、苯乙胺、5-氨基戊酸等; 常用的聚合物添加剂有 PEO, PEG, PVP, PEOXA 等, 它们的化学式如图 3(a) 所示. 目前向钙钛矿中引入添加剂的方法主要有两种, 如图 3(b) 所示, 其一是将有机添加剂与钙钛矿前驱体材料共同溶解于 N,N-二甲基甲酰胺 (DMF)、二甲基亚砜 (DMSO) 等极性溶剂中, 再进行加工成膜; 另一种则是先将添加剂溶解于氯仿、氯苯、甲苯等非极性溶剂, 在旋涂钙钛矿溶液的过程中, 滴加含有添加剂的溶液 (即滴加反溶剂), 使钙钛矿快速结晶成膜. 我们通过进行文献综述, 总结归纳了有机添加剂在钙钛矿 LED 中起到的四种作用 (调控钙钛矿的维度、调控结晶生长过程与薄膜形貌、钝化钙钛矿缺陷以及提高器件工作稳定性), 本文将一一阐述.

### 2.1 调控钙钛矿维度

目前, 对钙钛矿二维/三维的维度调控, 主要采用大尺寸小分子添加剂与钙钛矿前驱体材料共混的方式, 随着小分子添加剂浓度的提高, 维度逐渐由三维降为二维, 因此可以通过调节大尺寸有机

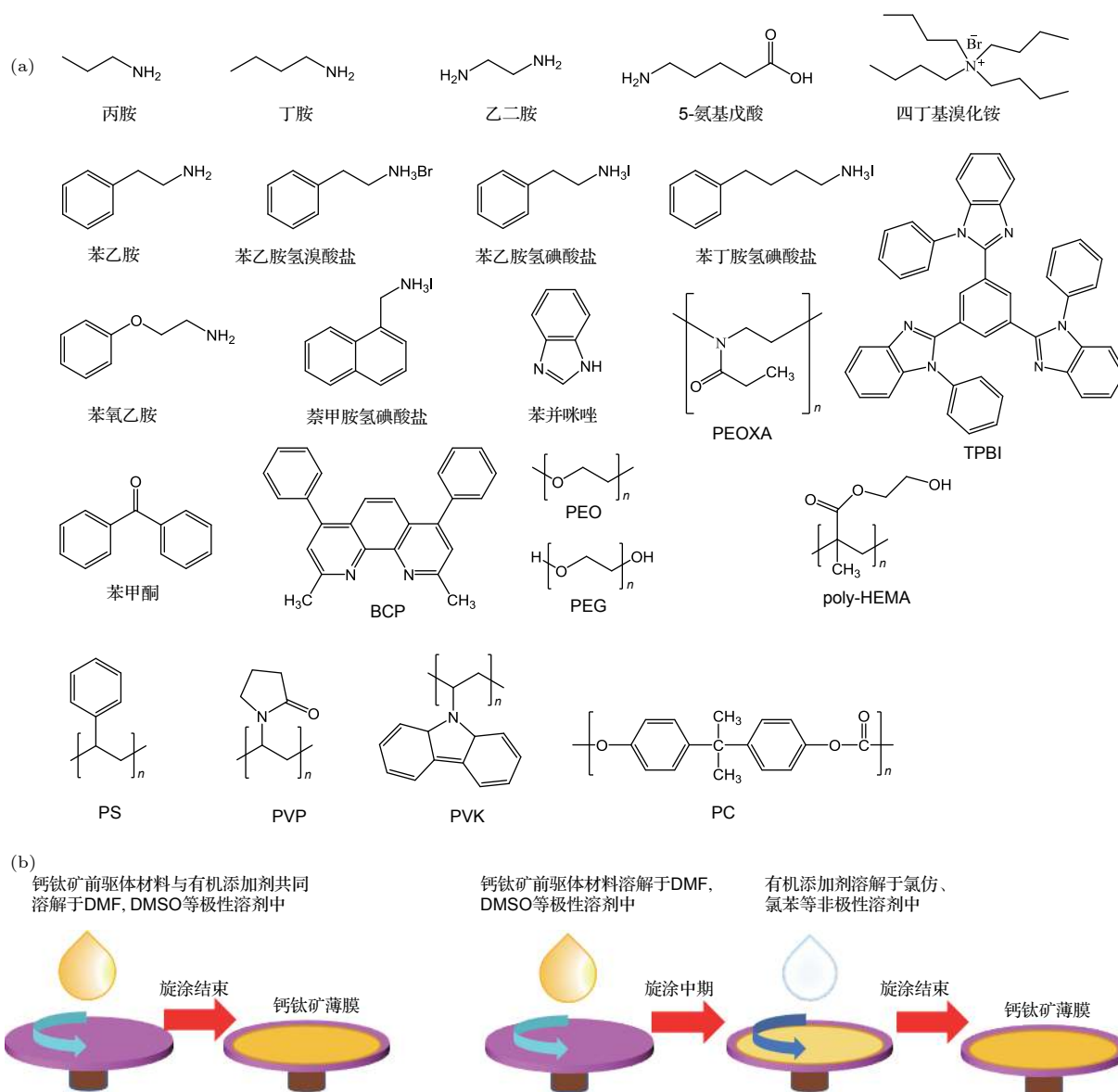


图3 (a) 钙钛矿中常用的小分子与聚合物有机添加剂的化学式汇总; (b) 向钙钛矿中引入添加剂的两种方法

Fig. 3. (a) Summary of chemical structure of small molecule and polymer additives applied in perovskite; (b) schematic diagram of two approaches to introducing organic additives into the perovskite layer.

小分子的浓度, 获得  $n$  值不同的二维钙钛矿结构, 而随着钙钛矿维度的逐渐变化, 其物理特性也在逐渐地变化. 在三维钙钛矿中 ( $n \rightarrow \infty$ ), 根据测量方式与模型的不同, 钙钛矿的激子复合能大致处于 2—62 meV 之间, 而学界通常认为三维钙钛矿属于非激子型体系, 室温的能量 (约 26 meV) 就足以让三维钙钛矿中的激子进行分离<sup>[30]</sup>. 而在 RP 型  $(R-NH_3)_2A_{n-1}B_nX_{3n+1}$  或 DJ 型  $(NH_3-R-NH_3)A_{n-1}B_nX_{3n+1}$  的二维钙钛矿中, 当大尺寸有机小分子的浓度逐渐增大, 使得  $n$  值逐渐减小时, 高介电常数的  $[BX_6]^{4-}$  网络将逐渐被低介电常数的有机层阻断, 因而电子在  $[BX_6]^{4-}$  层中的局域化逐渐明显. 因此,

三维到二维的维度降低带来了激子束缚能的逐渐提高, 此时钙钛矿逐渐由非激子型体系转变为激子型体系, 当  $n$  值接近 1 时, 激子束缚能可以提高到 300 meV 以上<sup>[19,31]</sup>. 激子束缚能的提高有利于钙钛矿中的激子型辐射复合, 从而有利于钙钛矿薄膜发光特性的改善, 但同时, 过多绝缘有机分子的引入会导致钙钛矿层总体的电学特性问题 (薄膜中低的载流子迁移率以及器件中差的载流子注入)<sup>[32]</sup>. 因此, 在钙钛矿 LED 的应用中应该综合考虑其整体的光电特性, 通过调控大尺寸有机分子的浓度调控钙钛矿的整体维度, 找到最优化的  $n$  值以实现光学和电学特性最佳的钙钛矿 LED 器件. 另外, 当

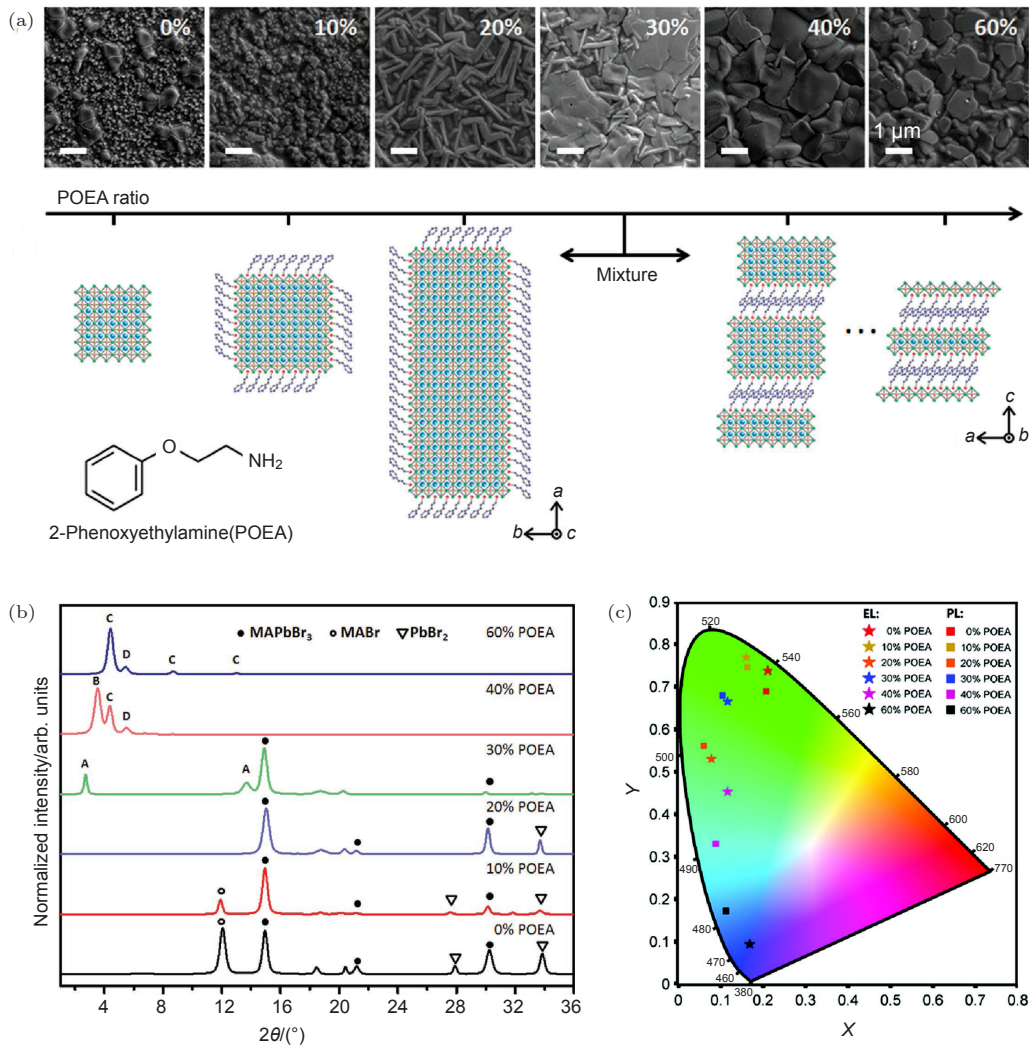


图 4 (a) 不同浓度的 POEA 与  $\text{MAPbBr}_3$  制备的钙钛矿薄膜的扫描电子显微镜 (SEM) 图与维度调控示意图 [33]; (b) 不同浓度的 POEA 与  $\text{MAPbBr}_3$  制备的钙钛矿薄膜的 XRD 图案 [33]; (c) 不同浓度的 POEA 与  $\text{MAPbBr}_3$  制备的钙钛矿薄膜 PL 以及器件 EL 的色坐标图 [33]

Fig. 4. (a) SEM images of perovskite films fabricated from  $\text{MAPbBr}_3$  precursor solutions with different ratio of POEA and a schematic diagram of structural change of perovskite from bulk to layered structure upon increasing POEA concentration [33]; (b) XRD pattern of perovskite thin films fabricated from  $\text{MAPbBr}_3$  precursor solutions with different ratio of POEA [33]; (c) color coordinates of the EL of perovskite LEDs and PL of perovskite films plotted in the CIE chromaticity diagram [33].

$n$  值逐渐减小时,  $[\text{BX}_6]^{4-}$  层数也逐渐减少, 当其空间尺度减小到可以与钙钛矿的激子玻尔半径相比拟时, 准二维钙钛矿也逐渐表现出明显的量子限域效应. 量子限域效应的产生将带来钙钛矿材料带隙的变化, 从而实现钙钛矿材料发光波长的大范围可调 ( $n$  值越小, 钙钛矿的带隙越大, 对应的发光波长越短) [18,23,26]. 例如, 通过在三维钙钛矿  $\text{MAPbBr}_3$  中加入不同浓度的苯氧乙胺 (POEA) 有机小分子, 可以促使钙钛矿的形貌以及纳米结构发生大幅变化. 如图 4(a) 所示, 当 POEA 的浓度较低时, 其氨基一端将锚定在钙钛矿表面, 而另外一端将通过苯环之间的  $\pi$ - $\pi$  相互作用将钙钛矿引导向特定晶向择

优生长, 形成棒状钙钛矿晶粒; 而当 POEA 浓度增大时, 将逐渐形成片状钙钛矿晶体 [33]. 另外, 由 X 射线衍射 (XRD) 图案可以看出, 三维钙钛矿  $\text{MAPbBr}_3$  的峰位在  $14.9^\circ$  左右, 而随着 POEA 的加入, 在小角度区 ( $< 10^\circ$ ) 逐渐出现对应于不同  $n$  值二维钙钛矿结构的特征衍射峰, 如图 4(b) 所示. 因此, 钙钛矿薄膜形貌转变的背后是钙钛矿由三维到二维的维度转变过程. 而随着二维钙钛矿的逐渐形成, 量子限域效应逐渐明显, 钙钛矿薄膜的光致发光 (photoluminescence, PL) 和电致发光 (electroluminescence, EL) 都逐渐发生蓝移, 实现了大范围的发光波长调控, 以此可以实现从绿光到

蓝光的发射,如图 4(c) 所示. 因此,通过改变大尺寸有机小分子添加剂的浓度,可以有效改变钙钛矿的维度,进而实现对钙钛矿薄膜的激子束缚能、纳米结构和发光波长等性质的调控.

通常,在通过上述一步旋涂法制备的准二维钙钛矿薄膜中,具有不同  $n$  值的二维钙钛矿相是共存的,因此,准二维钙钛矿薄膜的 PL 光谱常常包含了不同  $n$  值的二维钙钛矿的发射峰<sup>[24,26,29,32,33]</sup>. 有趣的是,当利用该类准二维钙钛矿薄膜作为发光层制备钙钛矿 LED 器件时,其 EL 光谱往往只存在单一的、属于最大  $n$  值组分的发射峰<sup>[26,29,34]</sup>. 例如,通过在  $\text{CsPbCl}_x\text{Br}_{3-x}$  薄膜中添加 PEABr,可以制备出  $\text{PEA}_2\text{Cs}_{n-1}\text{Pb}_n(\text{Cl}_x\text{Br}_{1-x})_{3n+1}$  准二维钙钛矿薄膜,同样地,PEABr 的引入可以使 PL 光谱发生大范围蓝移,并呈现出属于不同  $n$  值二维钙钛矿对应的发射峰,如图 5(a) 所示. 但在使用该薄膜制得的钙钛矿 LED 器件的 EL 光谱中,较小  $n$  值的二维钙钛矿对应的发射峰全部消失,只存在三维钙钛矿(或  $n$  值最大组分)的发射峰,如图 5(b) 所示<sup>[29]</sup>. 对于准二维钙钛矿中 PL 光谱和 EL 光谱无法完全对应的现象,目前学界主要提出了三种可能的机理. 第一种机理为钙钛矿晶粒间的电荷转移: Yuan 等<sup>[23]</sup> 通过引入不同浓度的苯乙胺氢碘酸盐(PEAI)小分子添加剂,制备了  $\text{PEA}_2\text{MA}_{n-1}\text{Pb}_n\text{I}_{3n+1}$  准二维钙钛矿薄膜,并发现了不同  $n$  值二维钙钛矿共存的现象. 通过时间分辨荧光光谱发现(图 5(c)),  $n$  值较小的二维钙钛矿的发光在 5 ns 内转变成  $n$  值最大的二维钙钛矿发光. 通过假设不同晶粒所拥有的不同  $n$  值,进而推导出不同晶粒之间存在由小  $n$  值二维钙钛矿向大  $n$  值二维钙钛矿的快速电荷转移过程,称为能量漏斗效应,使得所有载流子最终都局域于最大  $n$  值的钙钛矿中进行复合发光,如图 5(d) 和图 5(e) 所示. 第二种机理为钙钛矿多量子阱内的电荷转移: Chen 等<sup>[34]</sup> 通过引入丙胺氢溴酸盐(PABr)小分子添加剂,制备了  $\text{PA}_2(\text{CsPbBr}_3)_{n-1}\text{PbBr}_4$  钙钛矿多量子阱薄膜,其吸收与 PL 光谱见图 5(f),吸收谱图在 430 与 460 nm 附近呈现出强的激子吸收峰,在 490 nm 处呈现出较宽的肩峰,这说明薄膜中存在带隙不同的二维钙钛矿结构. 相应地,其 PL 光谱在 425, 452, 470 和 505 nm 呈现出四个明显的特征峰,但其 EL 光谱只表现出 505 nm 的发射峰(图 5(g)). 通过构筑单空穴和单电子器件,发现随着器件中电流的提高,其较小  $n$  值所对应的二维钙钛矿发光逐渐变得显

著,证明了载流子传输在钙钛矿多量子阱中的可能性. 再结合瞬态荧光寿命测试以及功率依赖的荧光光谱变化,总结出在钙钛矿多量子阱结构中,电荷转移很可能是引起 PL 光谱和 EL 光谱不一致的主要原因,如图 5(h) 所示. 第三种机理为钙钛矿多量子阱内的能量转移: Wang 等<sup>[24]</sup> 通过在  $\text{FAPbI}_3$  三维钙钛矿前驱体溶液中添加适量的 NMAI 小分子添加剂,同样可以制备具有多量子阱结构的钙钛矿薄膜. 同时,他们观测到薄膜下层的二维钙钛矿含量较多,而三维钙钛矿主要分布在表面,导致其能级如图 5(i) 所示. 通过瞬态吸收测试,发现这种钙钛矿多量子阱内存在自发形成的级联式能量传递,使得能量依次从  $n$  值较小的二维钙钛矿逐级传递到三维钙钛矿(或  $n$  值最大的二维钙钛矿)中,促进了薄膜整体发光效率的提高,示意图如图 5(j) 所示.

钙钛矿薄膜的 PLQY 与钙钛矿中的载流子密度密切相关. 当载流子密度较低时,处于激发态的载流子往往先填充钙钛矿薄膜中的缺陷,使得钙钛矿中的复合往往由缺陷辅助复合主导,呈现出较低的 PLQY; 而当载流子密度足够大时,将有足够的载流子可以完全填充钙钛矿薄膜的缺陷,此时多余的载流子将不受缺陷的影响,得以顺利地进行辐射复合,使得钙钛矿薄膜的 PLQY 随载流子密度的增加逐渐上升,如图 6(a)—(d) 所示. 而基于上述发生在准二维钙钛矿中的三种可能机理,结果都是通过电荷或者能量传递,让载流子聚集于带隙最窄( $n$  值最大)的钙钛矿中进行复合,以此实现了载流子密度的局域化提高. 因此,准二维钙钛矿结构能够有效缓解低功率密度下的缺陷辅助复合行为,使 PLQY 在低功率密度下仍保持较高的水平. 所以,基于准二维钙钛矿的钙钛矿 LED 往往表现出优异的器件性能<sup>[24,26,29,35–39]</sup>.

但是,与众多低迁移率材料一样,基于准二维钙钛矿的 LED 器件同样面临着效率滚降问题<sup>[24,29]</sup>. 而通过对准二维钙钛矿结构中大尺寸有机小分子的进一步优化调控,有望缓解 LED 器件的效率滚降问题. Zou 等<sup>[36]</sup> 通过调节大尺寸有机添加剂 NMAI 与小尺寸有机分子 FAI 的比例,可以实现二维组分与三维组分含量分布的调制,将 NMAI 与 FAI,  $\text{PbI}_2$  按照 2 : 1.9 : 2 的化学计量比进行混合,可以有效减少由俄歇复合导致的荧光淬灭效应,缓解了效率滚降的问题,制备出 EQE 高达 12.7% 且在 500  $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$  的大电流下依然能保

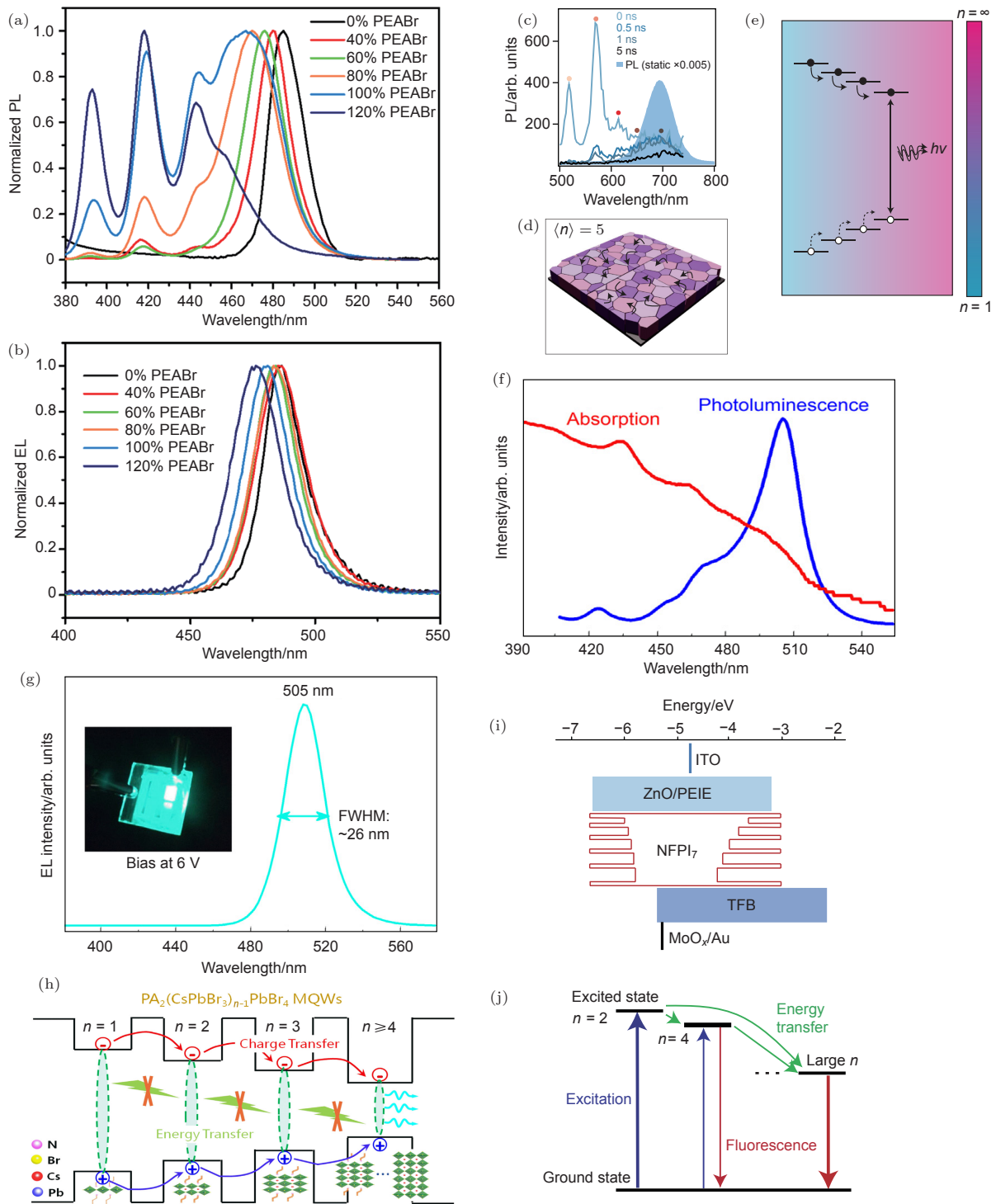


图 5 (a) 不同浓度的 PEABr 与 CsPbCl<sub>0.9</sub>Br<sub>2.1</sub> 制备的薄膜的 PL 光谱图 [29]; (b) 不同浓度的 PEABr 与 CsPbCl<sub>0.9</sub>Br<sub>2.1</sub> 制备的 LED 的 EL 光谱图 [29]; (c)  $\langle n \rangle = 3$  准二维钙钛矿不同时间尺度的 PL 光谱 [23]; (d)  $\langle n \rangle = 5$  准二维钙钛矿晶粒间的电荷转移 [23]; (e) 多晶 PEA<sub>2</sub>MA<sub>n-1</sub>Pb<sub>n-3n+1</sub> 准二维钙钛矿的电荷转移示意图 [23]; (f) PA<sub>2</sub>(CsPbBr<sub>3</sub>)<sub>n-1</sub>PbBr<sub>4</sub> 钙钛矿薄膜的吸收与 PL 光谱 [34]; (g) PA<sub>2</sub>(CsPbBr<sub>3</sub>)<sub>n-1</sub>PbBr<sub>4</sub> 钙钛矿 LED 的 EL 光谱与工作电压为 6 V 时的照片 [34]; (h) PA<sub>2</sub>(CsPbBr<sub>3</sub>)<sub>n-1</sub>PbBr<sub>4</sub> 量子阱中的电荷转移示意图 [34]; (i) 基于钙钛矿量子阱的钙钛矿 LED 能级图 [24]; (j) 钙钛矿多量子阱结构的级联式能量传递效应示意图 [24]

Fig. 5. (a) PL spectra of CsPbCl<sub>0.9</sub>Br<sub>2.1</sub> thin films with different ratios of PEABr [29]; (b) EL spectra of CsPbCl<sub>0.9</sub>Br<sub>2.1</sub> thin films with different ratios of PEABr [29]; (c) PL for an  $\langle n \rangle = 3$  perovskite at different timescales [23]; (d) the carrier transfer process in  $\langle n \rangle = 5$  perovskite crystals [23]; (e) carrier transfer process in multi-phase PEA<sub>2</sub>MA<sub>n-1</sub>Pb<sub>n-3n+1</sub> perovskite crystals [23]; (f) UV-Vis absorption and PL spectra of the PA<sub>2</sub>(CsPbBr<sub>3</sub>)<sub>n-1</sub>PbBr<sub>4</sub> film [34]; (g) EL spectrum of PeLEDs fabricated with PA<sub>2</sub>(CsPbBr<sub>3</sub>)<sub>n-1</sub>PbBr<sub>4</sub> film and the photograph of a working device at 6 V [34]; (h) schematic diagram of charge carrier cascade in PA<sub>2</sub>(CsPbBr<sub>3</sub>)<sub>n-1</sub>PbBr<sub>4</sub> MQWs [34]; (i) flat-band energy level diagram of the PeLED with perovskite MQWs [24]; (j) schematic diagram of cascade energy transfer in perovskite multi quantum wells [24].

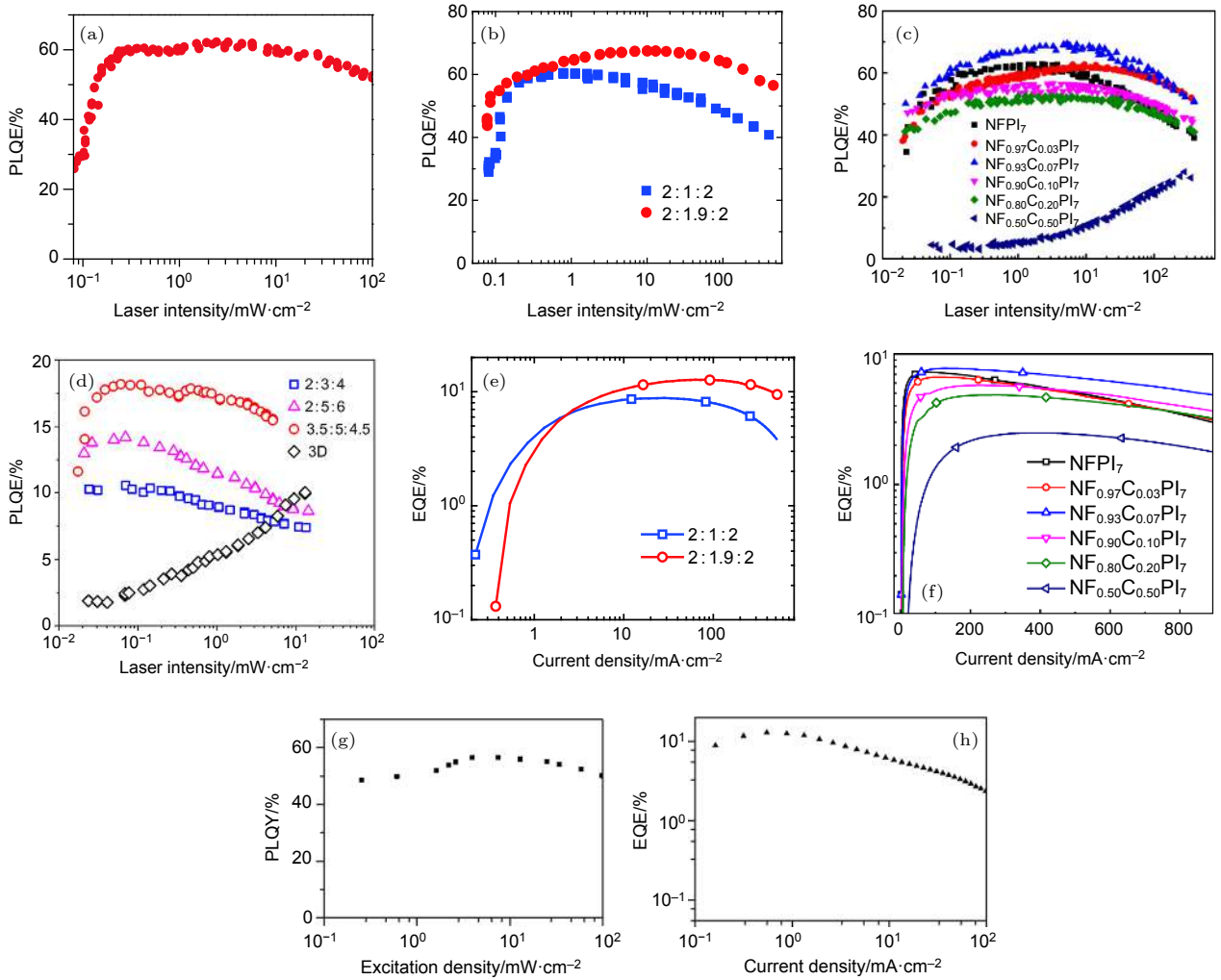


图 6 (a)  $\text{NMA}_2\text{FAPb}_2\text{I}_7$  薄膜的激发功率密度依赖 PLQE 曲线<sup>[24]</sup>; (b) 不同组分的  $\text{NMA}_2\text{FA}_{n-1}\text{Pb}_n\text{I}_{3n+1}$  薄膜的激发功率密度依赖 PLQE 曲线<sup>[36]</sup>; (c) 不同组分的  $\text{NMA}_2(\text{FA}_x\text{Cs}_{1-x})\text{Pb}_2\text{I}_7$  薄膜的激发功率密度依赖 PLQE 曲线<sup>[38]</sup>; (d) 三维与二维量子阱钙钛矿薄膜的激发功率密度依赖 PLQE 曲线<sup>[39]</sup>; (e) 不同组分的  $\text{NMA}_2\text{FA}_{n-1}\text{Pb}_n\text{I}_{3n+1}$  制备器件的 EQE-电流密度曲线<sup>[36]</sup>; (f) 不同组分的  $\text{NMA}_2(\text{FA}_x\text{Cs}_{1-x})\text{Pb}_2\text{I}_7$  制备器件的 EQE-电流密度曲线<sup>[38]</sup>; (g)  $\text{PBA}_2\text{Cs}_{n-1}\text{Pb}_n\text{I}_{3n+1}$  薄膜的激发功率密度依赖 PLQE 曲线<sup>[40]</sup>; (h)  $\text{PBA}_2\text{Cs}_{n-1}\text{Pb}_n\text{I}_{3n+1}$  制备器件的 EQE-电流密度曲线<sup>[40]</sup>

Fig. 6. (a) Excitation-intensity-dependent PLQE of the  $\text{NMA}_2\text{FAPb}_2\text{I}_7$  thin film<sup>[24]</sup>; (b) excitation-intensity-dependent PLQE of  $\text{NMA}_2\text{FA}_{n-1}\text{Pb}_n\text{I}_{3n+1}$  thin films with different composition<sup>[36]</sup>; (c) excitation-intensity-dependent PLQE of  $\text{NMA}_2(\text{FA}_x\text{Cs}_{1-x})\text{Pb}_2\text{I}_7$  thin films with different composition<sup>[38]</sup>; (d) excitation-intensity-dependent PLQE of perovskite with three-dimensional and two-dimensional quantum wells<sup>[39]</sup>; (e) EQE versus current density curves of  $\text{NMA}_2\text{FA}_{n-1}\text{Pb}_n\text{I}_{3n+1}$  thin films with different composition<sup>[36]</sup>; (f) EQE versus current density curves of  $\text{NMA}_2(\text{FA}_x\text{Cs}_{1-x})\text{Pb}_2\text{I}_7$  thin films with different composition<sup>[38]</sup>; (g) excitation-intensity-dependent PLQE of  $\text{PBA}_2\text{Cs}_{n-1}\text{Pb}_n\text{I}_{3n+1}$  thin films<sup>[40]</sup>; (h) EQE versus current density curves of  $\text{PBA}_2\text{Cs}_{n-1}\text{Pb}_n\text{I}_{3n+1}$  thin films<sup>[40]</sup>.

持 10% 以上 EQE 的近红外器件, 如图 6(e) 所示. 采用类似的策略, NMAI 小分子添加剂同样适用于  $\text{FA}_x\text{Cs}_{1-x}\text{PbI}_3$  钙钛矿体系中, 所制备器件在  $125 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$  的电流密度下获得 7.8% 的 EQE, 在  $500 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$  的大电流密度下仍有 6.6% 的 EQE, 效率滚降问题得到缓解, 如图 6(f) 所示<sup>[38]</sup>. 另外, He 等<sup>[40]</sup> 使用侧链更长的苯丁胺氢碘酸盐 (PBAI) 小分子添加剂, 制备了  $\text{PBA}_2\text{Cs}_{n-1}\text{Pb}_n\text{I}_{3n+1}$  准二维钙钛矿薄膜, 其 PLQY 在  $1\text{--}100 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$  的激发功率密度下保持在 50% 以上 (图 6(g)), 所制备的

红光器件获得了超过 13% 的 EQE, 效率滚降不明显 (图 6(h)). 因此, 通过合理优化准二维钙钛矿中大尺寸有机胺分子的种类与比例, 有望调整钙钛矿内部的载流子复合情况, 获得性能更优的钙钛矿 LED 器件.

## 2.2 调控结晶生长过程与薄膜形貌

影响钙钛矿 LED 器件性能的另外一个重要因素是钙钛矿的薄膜形貌. 低质量、不连续的钙钛矿

薄膜容易存在孔洞, 增大薄膜粗糙度, 影响薄膜器件的平整性, 导致空穴传输层与电子传输层直接接触, 增大漏电流. 较差钙钛矿薄膜形貌的形成与钙钛矿前驱体溶液黏度较低、钙钛矿结晶速率过快、钙钛矿与基底接触较差有关<sup>[41-43]</sup>. 而引入小分子或聚合物添加剂是调控钙钛矿结晶生长、改善薄膜形貌的有效方法. 而且, 同时引入小分子与聚合物

添加剂, 可以起到调控钙钛矿结晶速率与改善薄膜形貌的双重作用<sup>[44-46]</sup>.

小分子添加剂除了可以调控钙钛矿的维度外, 往往还可以起到降低钙钛矿薄膜表面粗糙度、减少孔洞、提高表面覆盖率的作用. Park 等<sup>[47]</sup>通过在一步法旋涂钙钛矿前驱体溶液的中期, 快速滴加含 0.1% TPBi 的氯仿作为反溶剂, 使薄膜中的

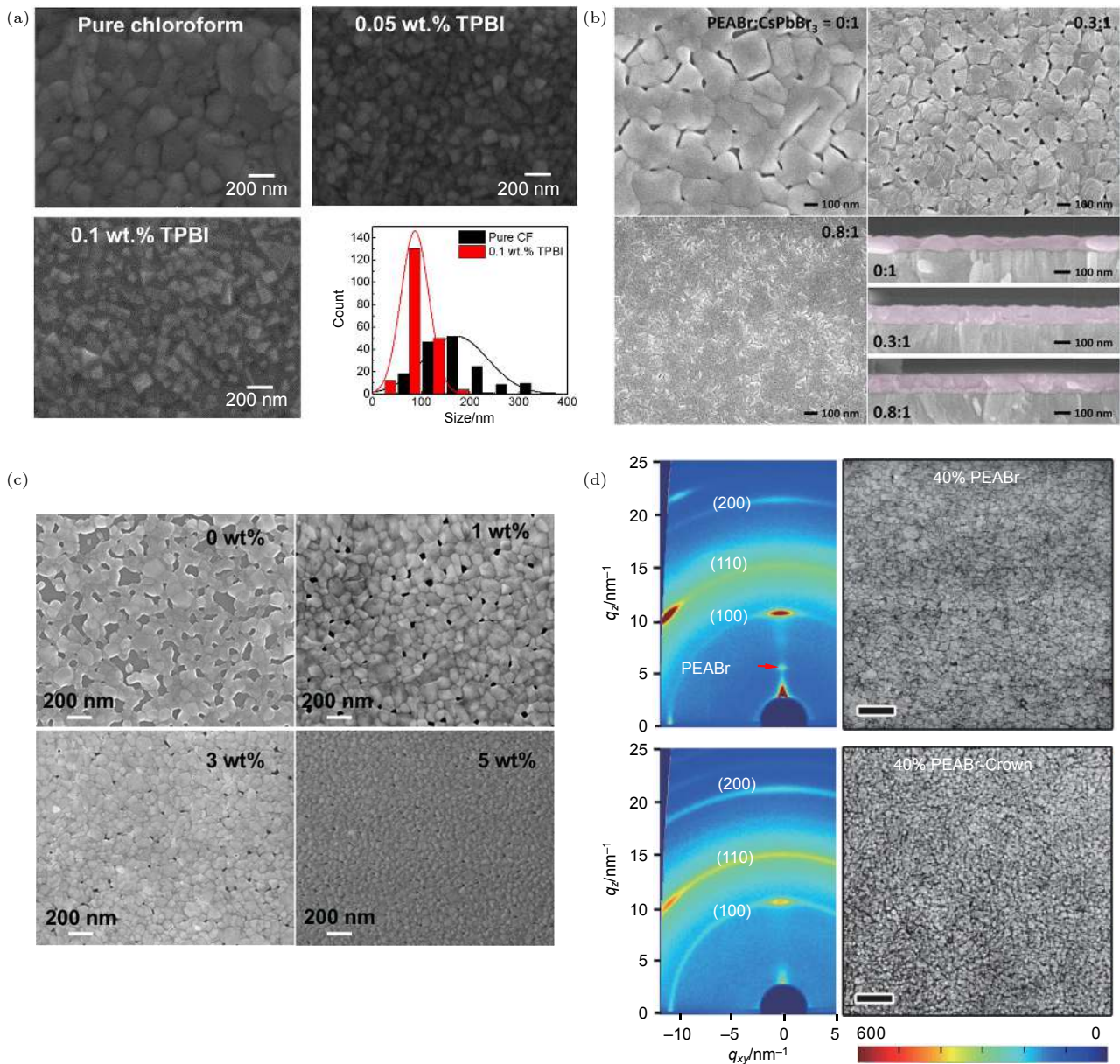


图 7 (a) 经过含有不同浓度 TPBi 的氯仿作为反溶剂处理的 MAPbBr<sub>3</sub> 薄膜的 SEM 图以及晶粒尺寸分布曲线<sup>[47]</sup>; (b) 不同比例的 PEABr 与 CsPbBr<sub>3</sub> 制备的钙钛矿薄膜的表面与横截面 SEM 图<sup>[50]</sup>; (c) 不同比例的卵磷脂添加剂与 CsPbBr<sub>3</sub> 制备的钙钛矿薄膜的表面 SEM 图<sup>[51]</sup>; (d) 有或没有冠醚添加剂处理的 40% PEABr+CsPbBr<sub>3</sub> 的二维掠入射小角 XRD 与表面 SEM 图<sup>[52]</sup>

Fig. 7. (a) SEM images of MAPbBr<sub>3</sub> films treated with different concentration of TPBi and grain size distribution graph of MAPbBr<sub>3</sub> films treated with TPBi or not<sup>[47]</sup>; (b) top-view and cross-section SEM images of CsPbBr<sub>3</sub> perovskite films prepared with different PEABr:CsPbBr<sub>3</sub> molar ratios<sup>[50]</sup>; (c) top-view SEM images of CsPbBr<sub>3</sub> perovskite films prepared with different concentration of lecithin additive<sup>[51]</sup>; (d) two-dimensional grazing incidence XRD and SEM images of CsPbBr<sub>3</sub> + 40% PEABr with or without adding crown additive<sup>[52]</sup>.

DMSO 快速挥发, 而 TPBi 小分子可填充在钙钛矿薄膜表面的晶界处, 钉扎钙钛矿晶粒, 实现晶粒尺寸的减小 (如图 7(a) 所示), 从而使器件的 EQE 从 2.56% 显著提升到 8.79%. 而对于全无机钙钛矿, 如 CsPbBr<sub>3</sub> 和 CsPbI<sub>3</sub>, 由于其前驱体溶液溶解度较低, 通过一步法旋涂的薄膜通常呈现结晶速率过快、薄膜覆盖差、表面粗糙度大等问题, 容易导致不理想的 LED 器件性能<sup>[48,49]</sup>. 因此, Ng 等<sup>[50]</sup> 通过引入 PEABr 添加剂, 仔细调控 PEABr 与 CsPbBr<sub>3</sub> 的比例, 制备了  $n$  值为 1, 2, 3, 4 共存的准二维钙钛矿薄膜, 发现随着 PEABr 浓度的提高, 钙钛矿薄膜的表面覆盖率得到显著改善, 从截面 SEM 图可以看到薄膜粗糙度显著降低 (如图 7(b) 所示), 获得了接近 2% 的 EQE, 与无添加剂的器件性能相比提升了近 50 倍. Sun 等<sup>[51]</sup> 引入卵磷脂添加剂, 当加入的质量分数为 5% 时, CsPbBr<sub>3</sub>-卵磷脂共混薄膜的表面覆盖率获得了大幅度提升, 如图 7(c) 所示. PLQY 从 6.9% 显著提升到 53%, 器件的 EQE 从 2.0% 提升到 6.5%. 此外, Ban 等<sup>[52]</sup> 研究发现, PEABr 分子容易发生自聚集, 造成 CsPbBr<sub>3</sub> 钙钛矿与有机组分的相分离, 降低晶粒尺寸的均匀性, 通过额外加入少量的 18-冠醚-6 分子来抑制 PEABr 本身的聚集, 可以获得结晶性更好的薄膜, 如图 7(d) 所示, 其绿光器件的 EQE 高达 15.5%. 由此可见, 小分子添加剂的种类对钙钛矿薄膜质量与 LED 器件性能具有不同的影响, 这可能是由于不同分子结构的差异使钙钛矿薄膜的结晶性、平整性以及力学性能发生较大改变<sup>[53-55]</sup>.

除了小分子添加剂外, 聚合物添加剂也可以实现薄膜形貌的有效调控, 在钙钛矿 LED 中也有着广泛的应用. 早在 2015 年, Li 等<sup>[56]</sup> 报道了在 MAPbBr<sub>3</sub> 中引入聚酰亚胺添加剂, 可以有效增大钙钛矿薄膜的覆盖率, 其绿光器件的 EQE 达到 1.2%, 比参考器件提高了近两个数量级. 随后, PEO<sup>[57]</sup>, PVK<sup>[58]</sup>, PEG<sup>[59]</sup>, PVP<sup>[60]</sup> (如图 8(a) 所示) 等聚合物被成功引入钙钛矿前驱体溶液中, 可以抑制钙钛矿晶粒的过快生长, 降低晶粒尺寸, 同时聚合物添加剂本身较好的溶液加工性可以显著降低薄膜粗糙度, 提高覆盖率. 以聚合物添加剂 poly(2-ethyl-2-oxazoline) (PEOXA) 为例, 通过在 MAPbI<sub>3</sub> 中引入不同浓度的 PEOXA 聚合物添加剂, 可以使钙钛矿薄膜的平均晶粒尺寸从 169.2 nm 持续降低到 29.1 nm, 实现了钙钛矿薄膜晶粒尺寸的可控性, 如图 8(b)

所示<sup>[8]</sup>. 而随着晶粒尺寸的逐渐减小, 薄膜的 PLQY 也逐渐提高, 最终使得近红外钙钛矿 LED 器件的 EQE 提高到 5%, 如图 8(c) 所示. 另外, 该工作还利用了瞬态吸收动力学和时间分辨 PL 光谱来研究不同晶粒尺寸的 MAPbI<sub>3</sub> 薄膜的载流子复合动力学, 进而找出了其与相应的钙钛矿 LED 器件发光行为之间的联系, 并提出无论是大的还是小的钙钛矿晶粒, 只要使用正确的策略去抑制其主导的非辐射复合, 都有希望制备出效率优异的钙钛矿发光二极管器件. 而另一项工作发现 PEOXA 添加剂同样适用于 CsPbBr<sub>0.6</sub>I<sub>2.4</sub> 钙钛矿<sup>[61]</sup>. 该工作发现 PEOXA 的引入可以大幅度降低钙基钙钛矿的相变温度, 使用 150 °C 退火条件的钙钛矿-聚合物复合薄膜具有与 300 °C 高温退火的全无机 CsPbBr<sub>0.6</sub>I<sub>2.4</sub> 相似的结晶性, 如图 8(d) 所示. 进一步地, 通过傅里叶变换红外光谱 (FTIR) 与 X 射线光电子能谱 (XPS) 测试, 推断出 PEOXA 中具有给电子能力的羰基基团能够与薄膜当中的 Pb<sup>2+</sup> 阳离子存在强烈的相互作用, 在经过旋涂的薄膜中促进了形核位点的大量产生, 降低了结晶活化能. 并通过后续的退火过程实现了粒径为 20—30 nm 的钙钛矿纳米晶的原位生长, 如图 8(e) 所示, 相应的示意图如图 8(f) 所示. 通过该策略, 最终制备了启亮电压低至 1.5 V、亮度高达 338 cd·m<sup>-2</sup>、EQE 高达 6.55%、CIE 坐标位于 (0.726, 0.274) 的纯正红光钙钛矿 LED. 由此可见, 聚合物添加剂的分子量足够大, 若分子链上含有大量能与钙钛矿前驱体发生相互作用的基团, 则有可能充当钙钛矿晶体的生长模板, 降低钙钛矿的结晶活化能.

另一方面, 有研究指出可以通过有机添加剂对钙钛矿薄膜形貌的调控来提高钙钛矿 LED 的光取出效率<sup>[27]</sup>. 通常来说, LED 的发光效率受到载流子的非辐射复合以及光子产生后的陷光效应 (即由于器件各层折射率的差异导致发光层的光不容易离开器件内部) 的限制<sup>[62,63]</sup>. 在平面型结构的 LED 器件中, 比如 OLED, 大约有 70%—80% 的发射光被陷留在器件中, 不能离开器件内部, 造成了大量的光子损失<sup>[64,65]</sup>. 与此同时, 也意味着如果可以进一步提高光取出效率, 降低发射光在器件内部的损耗, 钙钛矿 LED 的发光效率具有进一步提升的空间. 最近, Cao 等<sup>[27]</sup> 通过引入 5-氨基戊酸添加剂, 与 FAI 和 PbI<sub>2</sub> 按 0.7 : 2.4 : 1 的最优配比进行共混, 通过一步法进行旋涂成膜, 制备了 EQE 高达

20.7% 的近红外钙钛矿 LED 器件, 突破了一直以来低于 15% 的瓶颈. 他们使用扫描透射电子显微镜 (STEM) 观测钙钛矿发光层的横截面形貌, 发现了自发形成的亚微米级钙钛矿晶粒, 如图 9(a)

所示. 同时, 钙钛矿表面的 SEM 图 (图 9(b))、原子力显微镜 (AFM) 图 (图 9(c)) 以及光学显微镜图像都表明钙钛矿薄膜由多个亚微米级片晶组成. 随后他们提出, 这种由高折射率的钙钛矿材料与低折

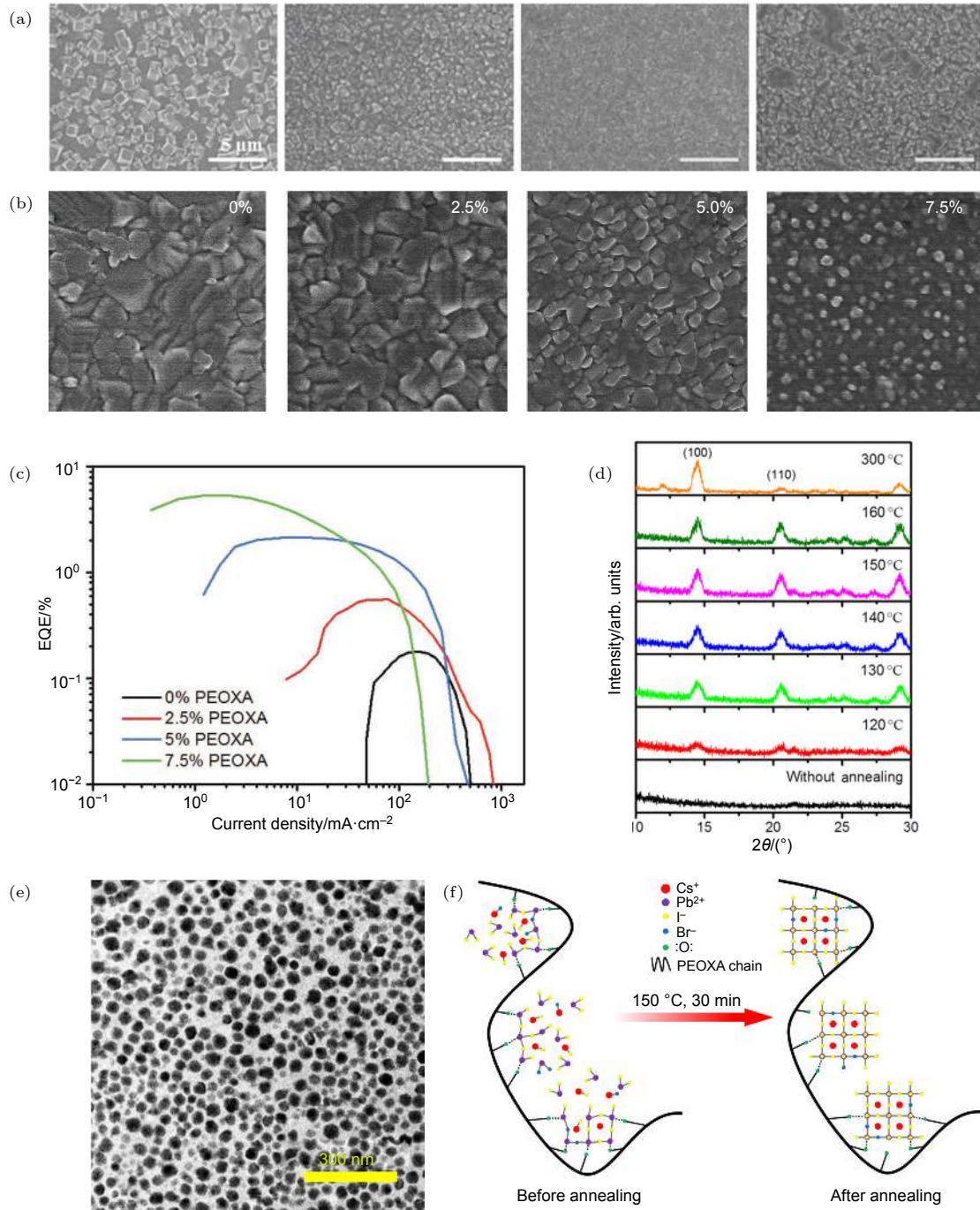


图 8 (a) 不同浓度 PVP 与 MAPbI<sub>3</sub> 混合后的薄膜 SEM 图<sup>[60]</sup>; (b) 不同浓度 PEOXA 与 MAPbI<sub>3</sub> 混合后的薄膜 SEM 图<sup>[8]</sup>; (c) 不同浓度 PEOXA 与 MAPbI<sub>3</sub> 所制备器件的 EQE 与电流密度曲线<sup>[8]</sup>; (d) 加入 45% PEOXA 的 CsPbBr<sub>0.6</sub>I<sub>2.4</sub> 薄膜在不同退火温度下的 XRD 图案<sup>[61]</sup>; (e) 加入 45% PEOXA 的 CsPbBr<sub>0.6</sub>I<sub>2.4</sub> 薄膜的 TEM 图<sup>[61]</sup>; (f) 聚合物诱导的原位钙钛矿纳米晶形成过程示意图<sup>[61]</sup>

Fig. 8. (a) SEM images of MAPbI<sub>3</sub> films with different ratio of PVP<sup>[60]</sup>; (b) SEM images of MAPbI<sub>3</sub> films with different ratio of PEOXA<sup>[8]</sup>; (c) EQE versus current density curves of MAPbI<sub>3</sub> films with different ratio of PEOXA<sup>[8]</sup>; (d) XRD patterns of CsPbBr<sub>0.6</sub>I<sub>2.4</sub> films with 45% PEOXA annealed at different temperatures<sup>[61]</sup>; (e) TEM image of CsPbBr<sub>0.6</sub>I<sub>2.4</sub> films with 45% PEOXA<sup>[61]</sup>; (f) schematic diagram of polymer-induced in situ perovskite nanocrystal formation process<sup>[61]</sup>.

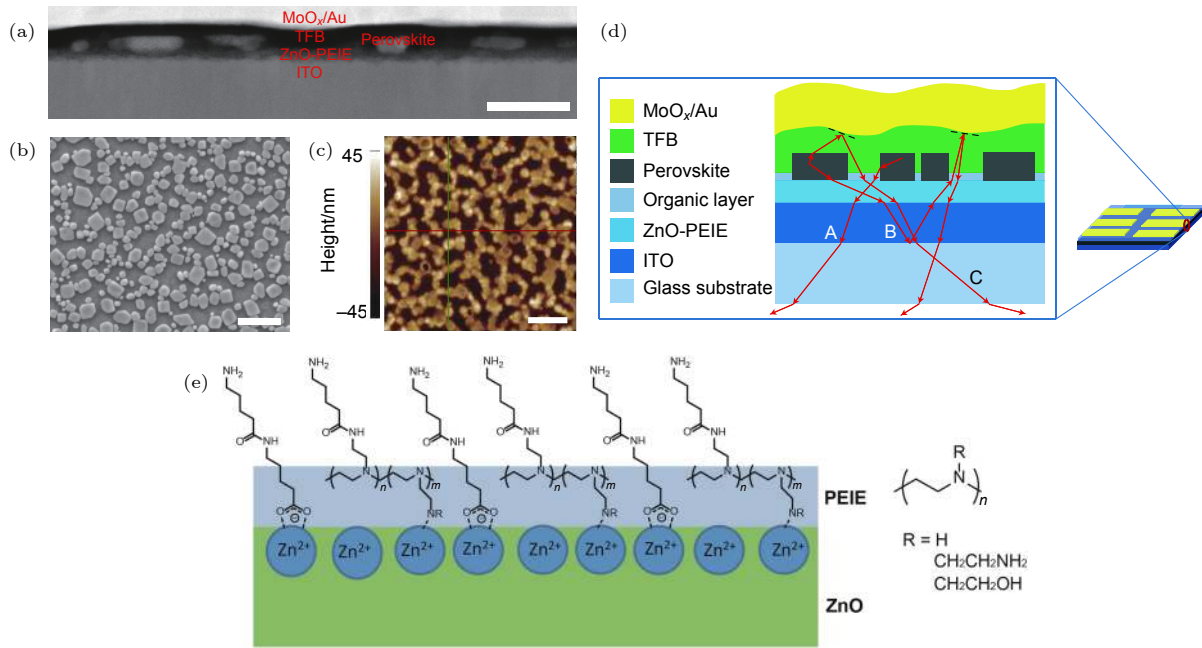


图 9 (a) 钙钛矿 LED 截面的 STEM 图<sup>[27]</sup>; (b) 钙钛矿薄膜的表面 SEM 图<sup>[27]</sup>; (c) 钙钛矿薄膜的 AFM 高度图<sup>[27]</sup>; (d) 具有自散射钙钛矿亚微米结构可提高光取出效率的示意图<sup>[27]</sup>; (e) 5-氨基戊酸在 ZnO-PEIE 表面发生脱水反应机理示意图<sup>[27]</sup>

Fig. 9. (a) STEM image of the fabricated device<sup>[27]</sup>; (b) top-view SEM image of the perovskite<sup>[27]</sup>; (c) AFM height image of the perovskite<sup>[27]</sup>; (d) schematic diagram of the enhanced light outcoupling efficiency originated by the submicrometre-scale structure of perovskite<sup>[27]</sup>; (e) dehydration reaction of 5AVA on top of the ZnO-PEIE surface<sup>[27]</sup>.

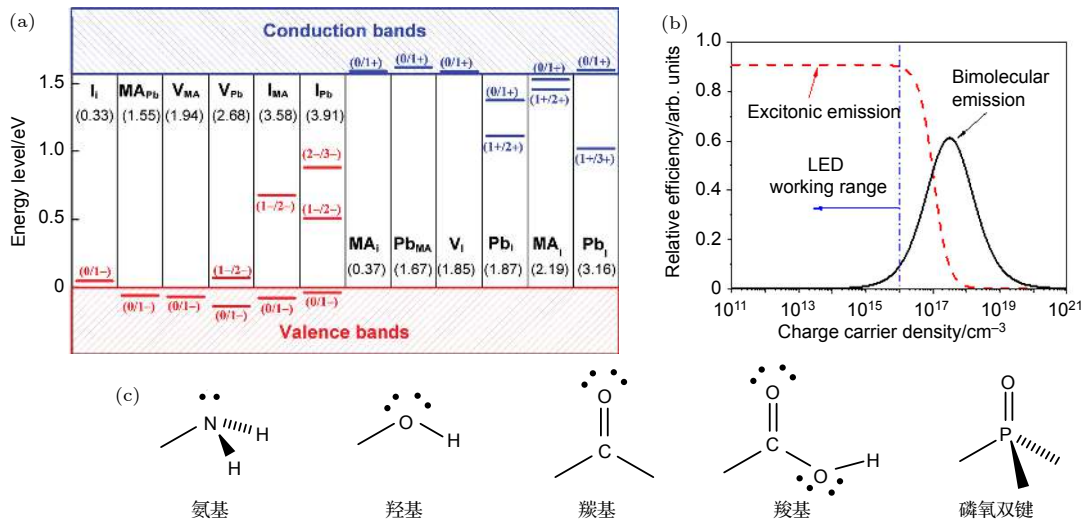


图 10 (a) MAPbI<sub>3</sub> 钙钛矿中各种类型点缺陷的形成能与转变能级计算值<sup>[70]</sup>; (b) MAPbBr<sub>3</sub> 钙钛矿中激子辐射复合效率与双分子辐射复合效率随载流子密度的变化<sup>[78]</sup>; (c) 常用的路易斯碱含有的官能团类型

Fig. 10. (a) Calculated formation energies and transition energy levels of various point defects in MAPbI<sub>3</sub><sup>[70]</sup>; (b) calculated carrier density dependence of radiative efficiency for excitonic emission and bimolecular emission in MAPbBr<sub>3</sub><sup>[78]</sup>; (c) structures of various Lewis base passivating materials in perovskite.

射率的有机包覆层复合形成的凹凸结构, 减小了光波导模式的损耗, 可以使得 FAPbI<sub>3</sub> 钙钛矿的光取出效率从 21.8% 显著提高到 30%, 如图 9(d) 所示. 而这种亚微米结构的形成, 可以归因于 5-氨基戊酸添加剂在 PEIE 修饰过的 ZnO 基底上发生的脱水

反应, 如图 9(e) 所示, 导致钙钛矿亚微米片晶结构之间有机层的形成. 此外, 他们还发现将 5-氨基戊酸替换成 6-氨基己酸或 7-氨基庚酸, 都有类似的提高光取出效率的效果. 该项研究表明, 通过合理选择有机添加剂, 可以有效地调控钙钛矿发光层的

微纳米结构, 进而提高器件的光取出效率.

### 2.3 钝化钙钛矿的缺陷

多晶钙钛矿中不可避免地存在许多缺陷, 如点缺陷(空位、间隙型、置换型)、线缺陷(位错)、面缺陷(晶界)、体缺陷(针孔与裂纹)等<sup>[66–69]</sup>. 其中  $ABX_3$  钙钛矿的点缺陷通常包括空位 ( $V_A$ ,  $V_B$  和  $V_X$ )、间隙型点缺陷 ( $A_i$ ,  $B_i$  和  $X_i$ )、阳离子的置换型缺陷 ( $A_B$  和  $B_A$ ) 与反式的置换型缺陷 ( $A_X$ ,  $B_X$ ,  $X_A$  和  $X_B$ ). Yin 等<sup>[70]</sup> 从理论上计算了  $MAPbI_3$  钙钛矿中各种点缺陷的形成能与转变能级, 如图 10(a) 所示. 结果发现间隙型点缺陷 ( $I_i$  和  $MA_i$ )、空位 ( $V_I$ ,  $V_{MA}$  和  $V_{Pb}$ )、置换型点缺陷 ( $MA_{Pb}$ ,  $Pb_{MA}$  和  $MA_I$ ) 的形成能较低, 导致浅能级缺陷的形成(转变能级低于 0.05 eV). 据报道, 通过传统的溶液加工法制备的  $MAPbI_3$  与  $MAPbI_{3-x}Cl_x$  的缺陷密度通常在  $10^{16}$ — $10^{17}$   $cm^{-3}$  的水平<sup>[71–74]</sup>, 而且越来越多的证据表明钙钛矿晶体表面的缺陷密度远远大于钙钛矿晶体体内的缺陷密度<sup>[71,75,76]</sup>. 而钙钛矿表面的缺陷主要为卤素空位缺陷, 该缺陷导致未饱和配位的铅离子的存在, 并成为了电子缺陷<sup>[75,76]</sup>. 另外, 未配位的铅离子容易使钙钛矿晶体表面形成铅富集, 成为了复合中心, 若不进行合适的处理, 将导致严重的荧光淬灭<sup>[77]</sup>. 如图 10(b) 所示, 在钙钛矿 LED 器件中, 正常工作时的载流子密度约为  $10^{15}$ — $10^{16}$   $cm^{-3}$  的水平<sup>[30,78]</sup>. 如果薄膜中缺陷态的密度与此相当, 可能会由于注入的载流子不足以充分填满缺陷态而导致严重的非辐射复合, 进而降低器件的发光效率. 因此, 降低钙钛矿薄膜的缺陷态密度对实现高效的钙钛矿 LED 器件十分重要.

而在钙钛矿薄膜中加入有机小分子和聚合物添加剂不仅可以使晶粒更均匀、晶体结构更稳定, 同时也可以使缺陷态密度得以有效降低. 研究发现, 羧基和氨基官能团对金属阳离子的配位作用较强, 而羧酸基团可以与表面的铅原子进行配位<sup>[79]</sup>. 因此, 将路易斯碱作为添加剂引入到钙钛矿中有望可以和未饱和配位的铅离子进行配位, 从而钝化钙钛矿表面的卤素空位缺陷. 在  $ABX_3$  钙钛矿中, 未饱和配位的  $Pb^{2+}$  属于路易斯酸, 而可以提供孤对电子的官能团属于路易斯碱(主要包括氨基 ( $-NH_2$ )、羟基 ( $-OH$ )、羰基 ( $C=O$ )、羧基 ( $-COOH$ )、磷氧双键 ( $P=O$ ) 等, 其化学结构如图 10(c) 所示). 研究表明, 通过利用具有路易斯碱

官能团的有机添加剂与未饱和配位的铅进行路易斯酸碱配位, 确实能够有效钝化钙钛矿的表面缺陷.

Lee 等<sup>[80]</sup> 发现乙二胺添加剂上的氮元素可以与  $MAPbBr_3$  中未配位的 Pb 进行配位, 从共聚焦荧光显微镜可以看到(图 11(a) 和图 11(b)), 经过乙二胺钝化的  $MAPbBr_3$  薄膜的暗区面积显著减小, 荧光强度显著提高, 证明了钙钛矿薄膜的非辐射复合得到了有效抑制, 从而使 LED 器件的 EQE 从 0.12% 显著提高至 6.19%. Song 等<sup>[81]</sup> 通过在  $CsPbBr_3$  中引入四丁基溴化铵 (TBAB) 小分子添加剂, 钝化了钙钛矿表面的缺陷态(如 Pb 原子的暴露以及卤素空位), 从而使荧光寿命与激子结合能同时得到显著提高(图 11(c) 和图 11(d)), 其 LED 器件的 EQE 从 0.37% 提高到 3.54%, 启亮电压从 3.1 V 降低至 2.8 V. Sun 等<sup>[82]</sup> 在  $MAPbBr_3$  中加入浴铜灵 (bathocuproine, BCP), 研究发现 BCP 分子上的 N 原子对钙钛矿的晶体缺陷具有明显的钝化效应, 可以极大地降低钙钛矿薄膜的缺陷浓度(图 11(e)), 同时 BCP 可以提高钙钛矿薄膜的电子迁移率, 平衡空穴与电子的传输, 最终制备了启亮电压低至 2.5 V、最大亮度可达 14000  $cd\cdot m^{-2}$  的绿光器件. 类似地, 5% 的苯甲酮分子可以使  $MAPbBr_3$  薄膜中的缺陷浓度从  $1.3 \times 10^{17}$   $cm^{-3}$  降低至  $8.9 \times 10^{15}$   $cm^{-3}$  的水平, 其 LED 器件的启亮电压也从 2.95 V 降低至 2.25 V<sup>[83]</sup>. Ke 等<sup>[84]</sup> 研究发现 5-氨基戊酸添加剂的加入可以使  $FA_{0.47}Cs_{0.53}Pb(I_{1-y}Br_y)_3$  薄膜在较大范围的激发功率密度下 (0.1—100  $mW\cdot cm^{-2}$ ) 保持 30% 以上的 PLQY, 而没有添加剂的钙钛矿薄膜在低功率密度下表现出极低的 PLQY(图 11(f)), 说明了 5-氨基戊酸可以显著地钝化钙钛矿中的缺陷, 降低缺陷态密度, 以至于低浓度的载流子便足以填充缺陷, 而该缺陷钝化效果可归因于 5-氨基戊酸的  $NH_3^+$  能够填充 FA/Cs 空位以及  $-COO^-$  可以与表面的铅进行配位. 另外, 在  $PEA_2Cs_{n-1}Pb_n(Cl_xBr_{1-x})_{3n+1}$  的蓝光发射薄膜中也发现了 PEABr 对钙钛矿晶体的缺陷具有钝化作用, 随着 PEABr 浓度的提高, 薄膜的缺陷密度从  $4.1 \times 10^{17}$   $cm^{-3}$  大幅度降低至  $3.0 \times 10^{16}$   $cm^{-3}$ , 从而导致蓝光薄膜的 PLQY 从 0.15% 大幅提升至 27%, 薄膜的荧光寿命也随着 PEABr 浓度的提高而逐渐提升(图 11(g) 和图 11(h)), 基于此薄膜制得的蓝光钙钛矿 LED 的

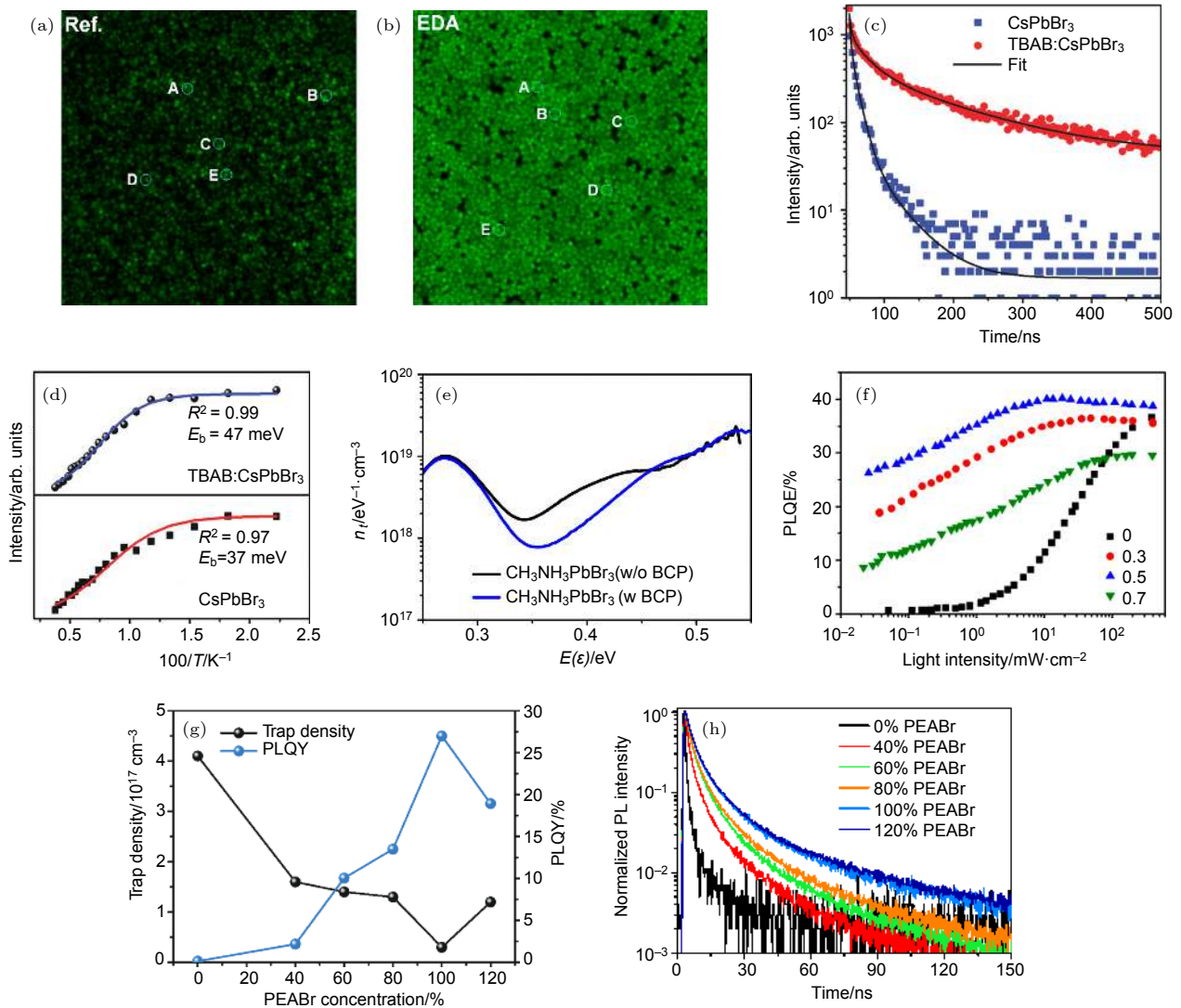


图 11 (a) 没有添加剂处理的 MAPbBr<sub>3</sub> 钙钛矿薄膜的共聚焦 PL 图<sup>[80]</sup>; (b) 乙二胺处理的 MAPbBr<sub>3</sub> 钙钛矿薄膜的共聚焦 PL 图<sup>[80]</sup>; (c) 添加 TBAB 前后的 CsPbBr<sub>3</sub> 钙钛矿薄膜的时间分辨荧光衰减曲线<sup>[81]</sup>; (d) 添加 TBAB 前后的 CsPbBr<sub>3</sub> 钙钛矿薄膜的温度依赖荧光强度曲线<sup>[81]</sup>; (e) BCP 修饰前后的 LED 缺陷密度-能量分布曲线<sup>[82]</sup>; (f) 不同浓度的 5-氨基戊酸添加剂对 FA<sub>0.47</sub>Cs<sub>0.53</sub>Pb(I<sub>0.87</sub>Br<sub>0.13</sub>)<sub>3</sub> 的激发功率密度依赖 PLQE 曲线<sup>[83]</sup>; (g) 不同浓度 PEABr 修饰的 CsPbCl<sub>0.9</sub>Br<sub>2.1</sub> 薄膜的缺陷密度与 PLQY<sup>[29]</sup>; (h) 不同浓度 PEABr 修饰的 CsPbCl<sub>0.9</sub>Br<sub>2.1</sub> 薄膜的荧光寿命测试<sup>[29]</sup>

Fig. 11. (a) Confocal PL image of MAPbBr<sub>3</sub> thin film without amine treatment<sup>[80]</sup>; (b) confocal PL image of MAPbBr<sub>3</sub> thin film with EDA treatment<sup>[80]</sup>; (c) PL decay curves for pure CsPbBr<sub>3</sub> and TBAB:CsPbBr<sub>3</sub> films<sup>[81]</sup>; (d) temperature-dependent PL intensities of pristine CsPbBr<sub>3</sub> and TBAB:CsPbBr<sub>3</sub> films<sup>[81]</sup>; (e) trap density versus energies for PeLEDs with and without BCP molecules<sup>[82]</sup>; (f) excitation-intensity-dependent PLQE of FA<sub>0.47</sub>Cs<sub>0.53</sub>Pb(I<sub>0.87</sub>Br<sub>0.13</sub>)<sub>3</sub> thin films with different ratio of 5AVA<sup>[83]</sup>; (g) trap densities and PLQYs of CsPbCl<sub>0.9</sub>Br<sub>2.1</sub> thin films with different ratios of PEABr<sup>[29]</sup>; (h) PL lifetime measurement of CsPbCl<sub>0.9</sub>Br<sub>2.1</sub> perovskites with various concentrations of PEABr<sup>[29]</sup>.

EQE 高达 5.7%<sup>[29]</sup>.

## 2.4 提高器件工作稳定性

尽管目前钙钛矿 LED 在近红外、红光以及绿光的 EQE 都突破了 20%，但器件稳定性普遍较低，仍大幅落后于 OLED<sup>[85,86]</sup> 与其他量子点 LED<sup>[87]</sup>。钙钛矿材料自身在晶体结构、热、光照、环境氛围中的不稳定性以及钙钛矿器件在电场作用下发生

的离子迁移、电极腐蚀和界面解离等过程，都是影响钙钛矿 LED 长期工作稳定性的因素<sup>[88]</sup>。接下来本文将着重关注于钙钛矿本身的稳定性问题以及有机添加剂在改善钙钛矿薄膜与 LED 器件稳定性中的作用。

在三维钙钛矿中，晶界通常富集卤素，使得钙钛矿容易被氧化或发生降解，而且金属卤化钙钛矿属于离子晶体，容易发生离子迁移等问题，严重地

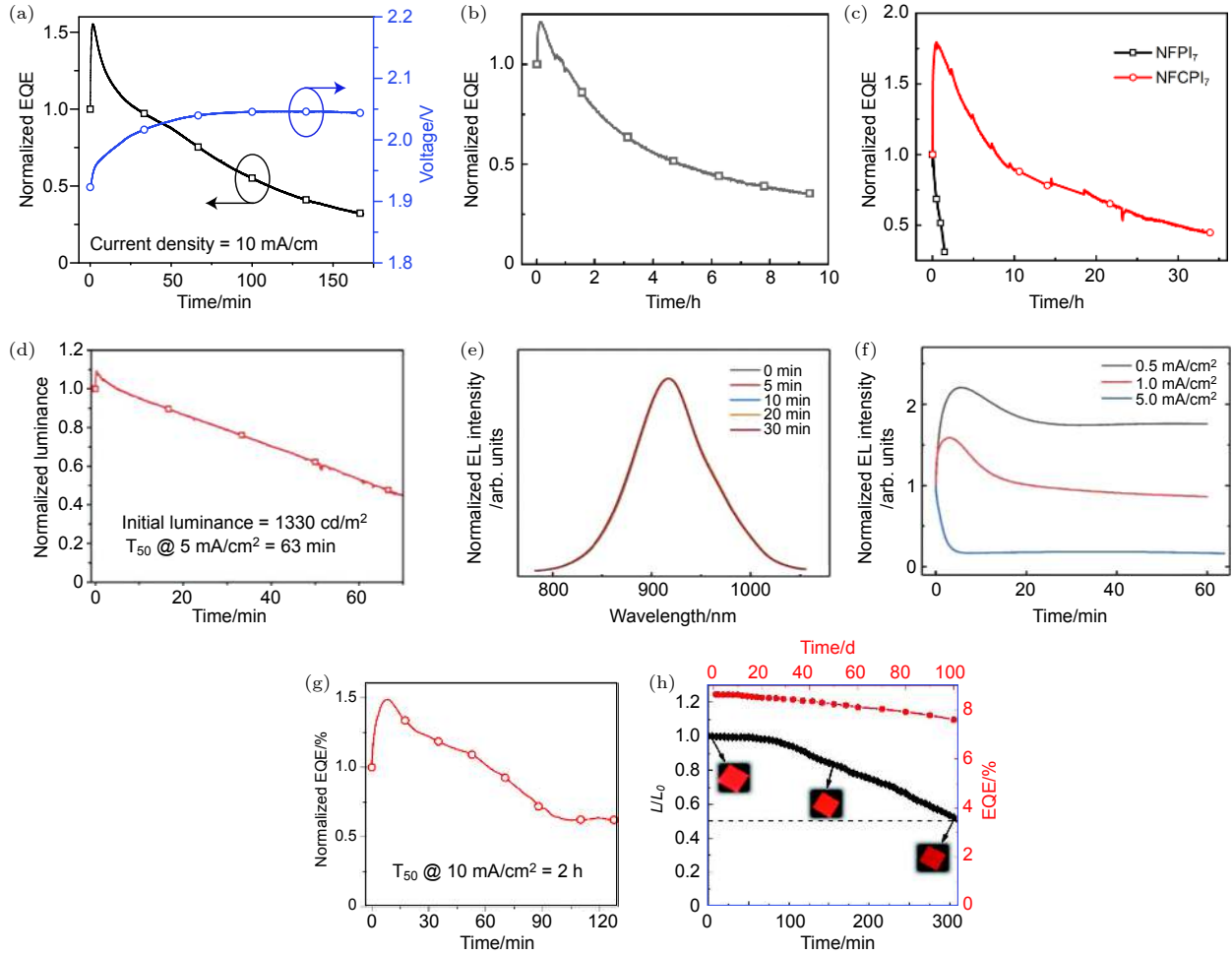


图 12 (a) 基于  $\text{NMA}_2\text{FAPb}_2\text{I}_7$  钙钛矿的 LED 寿命测试, 测试条件为  $10 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$  [24]; (b) 基于  $\text{NMA}_2\text{CsPb}_2\text{I}_6\text{Cl}$  钙钛矿的 LED 寿命测试, 测试条件为  $10 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$  [35]; (c) 基于  $\text{NMA}_2\text{FA}_{0.93}\text{Cs}_{0.07}\text{Pb}_2\text{I}_7$  钙钛矿的 LED 寿命测试, 测试条件为  $10 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$  [38]; (d) 基于  $(\text{BIZ})_2\text{FA}_{n-1}\text{Pb}_n\text{Br}_{3n+1}$  钙钛矿的 LED 寿命测试, 测试条件为  $5 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$  [90]; (e) 基于  $\text{FPMAl-MAPb}_{0.6}\text{Sn}_{0.4}\text{I}_3$  钙钛矿不同测试时间的 EL 光谱, 测试条件为  $1 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$  [91]; (f) 基于  $\text{FPMAl-MAPb}_{0.6}\text{Sn}_{0.4}\text{I}_3$  钙钛矿不同测试时间的归一化 EL 强度, 测试条件分别为  $0.5, 1, 5 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$  [91]; (g) 基于  $\text{PEAl-CsSnI}_3$  钙钛矿的 LED 寿命测试, 测试条件为  $10 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$  [39]; (h) 基于  $\text{NEA-CsPbI}_3$  钙钛矿的 LED 放置稳定性与连续工作稳定性测试 [92]

Fig. 12. (a) Stability test for the  $\text{NMA}_2\text{FAPb}_2\text{I}_7$  based LED under a constant current density of  $10 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$  [24]; (b) normalized EQE for the  $\text{NMA}_2\text{CsPb}_2\text{I}_6\text{Cl}$  based LED tested under a constant current density of  $10 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$  [35]; (c) normalized EQE for the  $\text{NMA}_2\text{FA}_{0.93}\text{Cs}_{0.07}\text{Pb}_2\text{I}_7$  based LED tested under a constant current density of  $10 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$  [38]; (d) stability test for the  $(\text{BIZ})_2\text{FA}_{n-1}\text{Pb}_n\text{Br}_{3n+1}$  based LED under a constant current density of  $5 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$  [90]; (e) EL spectra at different measuring time under a constant current density of  $1 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$  for the  $\text{FPMAl-MAPb}_{0.6}\text{Sn}_{0.4}\text{I}_3$  based LED [91]; (f) normalized EL intensity of  $\text{FPMAl-MAPb}_{0.6}\text{Sn}_{0.4}\text{I}_3$  based LED under constant current densities of  $0.5, 1, \text{ and } 5 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$  [91]; (g) stability test for the  $\text{PEAl-CsSnI}_3$  based LED under a constant current density of  $10 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$  [39]; (h) storage and continuous operating stability test for the  $\text{NEA-CsPbI}_3$  based LED [92].

影响着三维钙钛矿在器件中的稳定性. 而准二维钙钛矿相较于三维钙钛矿具有更高的稳定性, 这可以归因于以下三方面: 第一, 准二维钙钛矿相较于三维钙钛矿来说具有更高的形成能, 因此具有更高的结构稳定性 [89]; 第二, 准二维钙钛矿中的大尺寸有机分子能够抑制钙钛矿中的离子移动; 第三, 准二维钙钛矿中的大尺寸有机分子可以钝化钙钛矿表面缺陷, 保持晶格完整性, 减少环境中水氧的攻击

位点 [88,89]. 因此, 通过引入小分子添加剂, 形成准二维钙钛矿结构, 是提高钙钛矿自身稳定性以及钙钛矿 LED 器件稳定性的有效手段. 例如, 基于蔡甲胺碘 (NMAI) 准二维钙钛矿的 LED 器件都呈现出较三维组分所对应 LED 器件更优异的器件稳定性, 在  $10 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$  的测试条件下, 基于  $\text{NMA}_2\text{FAPb}_2\text{I}_7$ ,  $\text{NMA}_2\text{CsPb}_2\text{I}_6\text{Cl}$  以及  $\text{NMA}_2\text{FA}_{0.93}\text{Cs}_{0.07}\text{Pb}_2\text{I}_7$  准二维钙钛矿的 LED 器件分别展现出了

100 min, 5 h 以及 31 h 的寿命<sup>[24,35,38]</sup>, 如图 12(a)—(c) 所示, 远大于三维钙钛矿 LED 的器件寿命(几分钟). 最近, Yu 等<sup>[90]</sup> 通过引入堆积更为紧密的苯并咪唑 (BIZ) 小分子添加剂, 导致二维钙钛矿的 (002) 晶面间距低至 1.44 nm, 以  $(\text{BIZ})_2\text{FA}_{n-1}\text{Pb}_n\text{Br}_{3n+1}$  组分制备的绿光器件获得了 7.7% 的 EQE 以及超过  $30000 \text{ cd}\cdot\text{m}^{-2}$  的亮度, 在  $5 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$  的恒定电流下, 从初始亮度  $1330 \text{ cd}\cdot\text{m}^{-2}$  持续衰减到一半的寿命达到 63 min, 如图 12(d) 所示. 另外, 为了制备基于钙钛矿的近红外 LED 器件 (发射峰在 800—950 nm), 以满足夜视场景、光通信以及医疗等需求, 通常需要采用铅锡混合钙钛矿. 但由于锡基钙钛矿中  $\text{Sn}^{2+}$  极易被氧化成  $\text{Sn}^{4+}$ , 严重影响了近红外钙钛矿 LED 的稳定性. 近日, Qiu 等<sup>[91]</sup> 通过在  $\text{MAPb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{I}_3$  钙钛矿中加入一定比例的 4-氟化苯甲胺氢碘酸盐, 成功制备出发光光谱可调的近红外 LED, 其启亮电压低至 1.65 V, EQE 可达 5%, 并且具有优异的稳定性, 发光光谱在 30 min 内基本重合, 没有发生可能由相分离而导致的发光光谱移动, 同时, 器件在低电流密度下可以连续工作 1 h 且发光光谱强度基本不变, 如图 12(e) 和图 12(f) 所示. 而  $\text{CsSnI}_3$  钙钛矿的带隙约为 1.34 eV, 同样具有制备近红外 LED 的潜力, 类似地, 通过加入 PEAI 小分子构筑准二维钙钛矿, 其器件寿命在  $10 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$  的测试条件下可以达到 2 h, 如图 12(g) 所示, 具有和铅基钙钛矿相媲美的潜力<sup>[39]</sup>. 另外, 小分子添加剂可以提高全无机钙钛矿  $\text{CsPbI}_3$  在室温下钙钛矿相的稳定性.  $\text{CsPbI}_3$  通常在高温下 ( $> 300 \text{ }^\circ\text{C}$ ) 形成钙钛矿相, 但在室温下极易相变为非钙钛矿相, 而只有钙钛矿相才具有较好的光电性质. 因此, 稳定  $\text{CsPbI}_3$  的钙钛矿相对提高该类钙钛矿 LED 器件的稳定性具有重要意义. Han 等<sup>[92]</sup> 在苯甲胺分子的侧链上额外引入一个甲基作为小分子添加剂, 并引入到全无机钙钛矿  $\text{CsPbI}_3$  中, 通过诱导准二维结构的形成, 大幅提高了钙钛矿相在室温下的稳定性, 获得了 EQE 高达 8.65%、发射峰在 682 nm 的红光器件, 且持续工作的半衰期达到了 6 h, 在氮气氛围下存放 3 个月后仍能保持 90% 的初始 EQE, 如图 12(h) 所示.

另外, 对钙钛矿组分中卤素的种类与比例的调控, 被证明是一项对钙钛矿发射光谱进行连续调控的有效策略<sup>[10]</sup>. 当前, 在钙钛矿 LED 中, 为了获得

纯蓝光 (发光峰为 450—480 nm) 或纯红光 (发光峰为 620—670 nm) 的电致发光, 通常需要选择溴/氯混合或碘/溴混合的混合卤素钙钛矿组分<sup>[29,61]</sup>. 但是, 钙钛矿中卤素离子的迁移活化能通常只有 0.08—0.25 eV, 较易发生离子迁移<sup>[93–95]</sup>; 同时, 在当前的钙钛矿 LED 器件中, 通常采用数十纳米的钙钛矿层厚度, 器件正常工作时的施加电压可达 2—8 V, 致使工作中的钙钛矿 LED 器件的电场强度达到  $10^8 \text{ V}\cdot\text{m}^{-1}$ , 远远大于钙钛矿太阳能电池中  $10^6 \text{ V}\cdot\text{m}^{-1}$  的电场强度 (钙钛矿层厚度约 400—1000 nm, 工作电压约为 1 V), 加速了钙钛矿中的离子迁移, 从而发生相分离<sup>[96]</sup>. 混合卤素钙钛矿相分离的存在, 会导致钙钛矿 LED 持续工作时的光谱不稳定, 卤素的迁移也会导致钙钛矿膜层缺陷密度的提高, 降低有效的辐射复合效率, 最终导致器件性能的急剧下降<sup>[88,97]</sup>. 比如, 基于  $\text{CsPb}(\text{Br}_x\text{I}_{1-x})_3$  的纯红光钙钛矿 LED 在 7 V 工作电压的持续施加下, 可观察到绿光发射峰的强度逐渐增强, 而红光发射峰的强度逐渐减弱, 器件的发光峰位在 6 min 内发生了超过 100 nm 的移动, 表明在强电场作用下碘/溴组分迅速发生了相分离<sup>[98]</sup>. 而利用准二维钙钛矿中的大尺寸有机分子对钙钛矿中离子迁移的抑制, 有望缓解混合卤素钙钛矿中由于相分离带来的不良影响. 比如, 通过在  $\text{CsPb}(\text{Cl}/\text{Br})_3$  混合卤素钙钛矿中引入 PEABr 小分子添加剂, 制备出  $\text{PEA}_2\text{Cs}_{n-1}\text{Pb}_n(\text{Cl}_x\text{Br}_{1-x})_{3n+1}$  准二维钙钛矿蓝光发射薄膜, 可以减缓持续工作下带来的发光峰位移, 该器件在最佳效率点工作 14 min 后, 发光峰的位移仅有 8 nm<sup>[29]</sup>.

此外, 一些具有疏水基团的聚合物可以包覆在钙钛矿表面, 起到钝化表面缺陷与隔绝环境中水分的双重作用. Wang 等<sup>[99]</sup> 研究了聚苯乙烯 PS、聚碳酸酯 PC、嵌段共聚物 ABS、醋酸纤维素 CA、聚氯乙烯 PVC 以及聚甲基丙烯酸甲酯 PMMA 这六种聚合物与  $\text{MAPbBr}_3$  钙钛矿共混后的稳定性, 发现钙钛矿-聚合物共混薄膜浸泡于水中或者受热时都表现出比纯钙钛矿薄膜更优越的耐受性. Wu 等<sup>[100]</sup> 向  $\text{CsPbBr}_3$  中加入 PEO, 旋涂完钙钛矿薄膜后, 使用氯仿蒸汽辅助结晶, 使晶粒尺寸超过  $5 \mu\text{m}$ , 其 LED 器件的 EQE 从不足 1% 提升到 4.76%, 同时在大气中连续工作 80 h 后仍保持 82% 的初始亮度, 如图 13(a) 所示. Liu 等<sup>[101]</sup> 在  $\text{CsPbBr}_3$  中引入 Tween 非离子型表面活性聚合物,

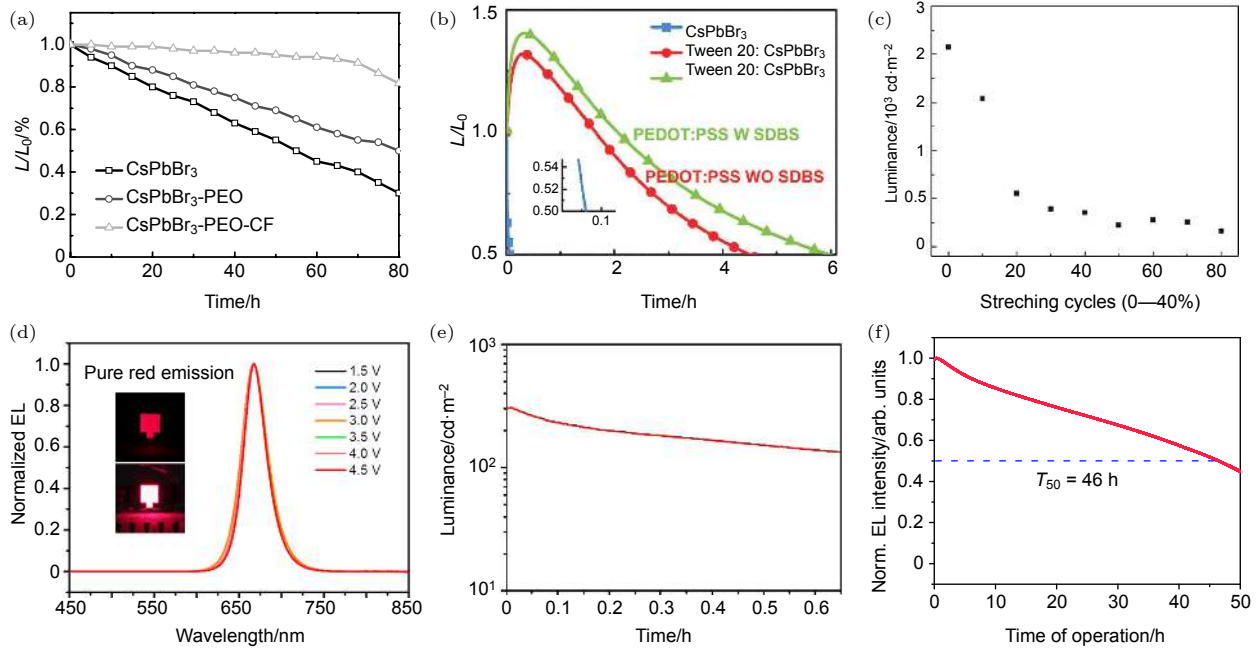


图 13 (a) 不同处理方式的 CsPbBr<sub>3</sub> 钙钛矿 LED 在大气中的亮度衰减曲线<sup>[100]</sup>; (b) 加入 Tween20 前后的钙钛矿 LED 的亮度衰减曲线<sup>[101]</sup>; (c) 钙钛矿 LED 的亮度随拉伸次数的变化<sup>[102]</sup>; (d) 45% PEOXA 修饰的 CsPbBr<sub>0.6</sub>I<sub>2.4</sub> 钙钛矿 LED 的 EL 光谱<sup>[61]</sup>; (e) 45% PEOXA 修饰的 CsPbBr<sub>0.6</sub>I<sub>2.4</sub> 钙钛矿 LED 的亮度衰减曲线<sup>[61]</sup>; (f) 经过 poly-HEMA 修饰的钙钛矿 LED 的稳定性测试<sup>[104]</sup>

Fig. 13. (a) Stability test of the PeLEDs based on pristine CsPbBr<sub>3</sub>, CsPbBr<sub>3</sub>-PEO, and CsPbBr<sub>3</sub>-PEO-CF films at ambient conditions<sup>[100]</sup>; (b) stability test of the PeLEDs based on pristine CsPbBr<sub>3</sub> and Tween 20:CsPbBr<sub>3</sub> films<sup>[101]</sup>; (c) luminance of the device after repetitive stretching cycles for strain of 0–40%<sup>[102]</sup>; (d) EL spectra of the CsPbBr<sub>0.6</sub>I<sub>2.4</sub> LED with 45% PEOXA measuring at different voltages<sup>[61]</sup>; (e) stability test of CsPbBr<sub>0.6</sub>I<sub>2.4</sub> LED with 45% PEOXA<sup>[61]</sup>; (f) stability test for the poly-HEMA based PeLED under a constant current density of 0.1 mA·cm<sup>-2</sup><sup>[104]</sup>.

基于此钙钛矿-聚合物共混薄膜的 LED 在未经封装、相对湿度为 50% 的大气环境中进行测试, 寿命依然可达 4—6 h (图 13(b)), 而纯的 CsPbBr<sub>3</sub> 器件呈现出极差的工作稳定性. 此外, Bade 等<sup>[102]</sup> 发现以 MAPbBr<sub>3</sub>/PEO 共混薄膜制备的绿光柔性 LED 器件在拉伸后仍保持较好的重现性, 经过应变量为 40% 的 100 次循环拉伸测试后器件仍能运作, 如图 13(c) 所示. 另外, 通过共混 PEOXA 聚合物与 CsPbBr<sub>0.6</sub>I<sub>2.4</sub> 钙钛矿, 可以实现铯基钙钛矿相在室温下的稳定, 基于该钙钛矿-聚合物共混薄膜的纯红光钙钛矿 LED 的 EL 光谱表现出优异的光谱稳定性 (图 13(d)), 在初始亮度高达 300 cd·m<sup>-2</sup> 的测试条件下, 获得了超过 0.5 h 的工作寿命, 如图 13(e) 所示<sup>[61]</sup>. 聚乙二醇 (PEG) 也被用作聚合物添加剂, 用于制备稳定的钙钛矿薄膜, 由于 PEG 分子与钙钛矿晶粒之间形成氢键, 使得 MAPbI<sub>3</sub>-PEG 复合膜具有较强的抗湿性和耐光性, 甚至表现出自愈行为, 即在水蒸汽喷雾作用下, 钙钛矿相会自发快速恢复<sup>[103]</sup>. 还有研究表明, 通过向 NMA<sub>2</sub>FA<sub>n-1</sub>Pb<sub>n</sub>I<sub>3n+1</sub> 准二维钙钛矿中加入

20% 质量分数的聚甲基丙烯酸 2-羟乙酯 (poly-HEMA), 在最大 EQE 对应的电流密度 0.1 mA·cm<sup>-2</sup> 以及大气环境下进行测试, 器件寿命可达 46 h, 如图 13(f) 所示<sup>[104]</sup>. 因此, 基于聚合物/钙钛矿混合薄膜的钙钛矿 LED 普遍表现出更为优异的器件稳定性, 除了聚合物能够钝化钙钛矿表面缺陷, 阻隔水氧外, 还有可能与添加聚合物后 LED 器件中载流子传输更加平衡、漏电流进一步降低等因素有关, 需要进一步的研究以揭示聚合物添加剂对稳定钙钛矿 LED 的整体作用.

### 3 总结与展望

本文通过进行文献综述, 在回顾国内外金属卤化钙钛矿 LED 发展情况的基础上, 着重讨论了小分子与聚合物添加剂在钙钛矿 LED 应用中起到的调控维度、调控晶体生长与薄膜形貌、钝化缺陷以及提高器件工作稳定性等作用, 从材料性质与器件性能的角度强调了有机添加剂在钙钛矿 LED 中广泛、有效的应用, 为未来进一步开发与设计用于钙钛矿 LED 的有机添加剂提供思路与借鉴.

虽然钙钛矿 LED 兼具了无机和有机 LED 各自的独特优势, 有望成为下一代新型发光元件, 但是钙钛矿 LED 现阶段依然存在许多限制其商业化应用的问题, 而其中最重大的挑战如下:

1) 蓝光钙钛矿 LED 的效率问题. 蓝光 LED 是实现白光照明与全彩显示的重要部分, 相比于其他光色, 蓝光钙钛矿 LED 的发展较为缓慢, 表现为 EQE 偏低. 目前已报道的最高效率仅为 5% 左右, 且半衰期只有 10 min<sup>[29]</sup>. 根据上述分析, 有机添加剂的使用有可能是进一步提升蓝光钙钛矿 LED 综合性能的有效策略之一;

2) 钙钛矿 LED 的稳定性问题. 现阶段钙钛矿 LED 的稳定性与 OLED 等商业化器件相比存在较大差距. 此外, 较短的器件寿命加大了准确测量钙钛矿 LED 器件性能的难度. 阐明光、热、电场等因素对钙钛矿 LED 器件性能影响的根本物理机制, 有利于设计出器件寿命更长的钙钛矿 LED. 但目前针对钙钛矿 LED 稳定性的研究仍然较少;

3) 钙钛矿 LED 中铅的毒性问题. 目前, 性能较好的钙钛矿 LED 都是基于含铅体系获得的. 在实际的显示与照明应用中, 应当尽量减少这类有毒物质的大量使用. 近期, 华中科技大学的唐江团队<sup>[105]</sup>报道了基于无铅体系的钙钛矿可以实现光致白光发射, 证明无铅钙钛矿在 LED 应用中同样具有很大的潜力. 铅的部分替代或完全替代将是未来钙钛矿 LED 及其他光电器件发展的一个重要方向<sup>[106]</sup>;

4) 虽然钙钛矿 LED 在短短几年时间内实现了效率的大幅提升, 但这都是基于旋涂工艺的实验室小面积器件获得的. 要走向真正的商业应用, 需要成功地与大面积溶液加工的制备工艺相兼容(如喷墨打印和卷对卷印刷技术等). 从小面积器件走向大面积器件也是钙钛矿 LED 未来发展的重要方向之一.

## 参考文献

- [1] de Wolf S, Holovsky J, Moon S J, Löper P, Niesen B, Ledinsky M, Haug F J, Yum J H, Ballif C 2014 *J. Phys. Chem. Lett.* **5** 1035
- [2] Stranks S D, Eperon G E, Grancini G, Menelaou C, Alcocer M J P, Leijtens T, Herz L M, Petrozza A, Snaith H J 2013 *Science* **342** 341
- [3] Braly I L, Dequillettes D W, Pazosoutón L M, Burke S, Ziffer M E, Ginger D S, Hillhouse H W 2018 *Nat. Photon.* **12** 355
- [4] Akkerman Q A, Rainò G, Kovalenko M V, Manna L 2018 *Nat. Mater.* **17** 394
- [5] Luo D, Yang W, Wang Z, Sadhanala A, Hu Q, Su R, Shivanna R, Trindade G F, Watts J F, Xu Z, Liu T, Chen K, Ye F, Wu P, Zhao L, Wu J, Tu Y, Zhang Y, Yang X, Zhang W, Friend R H, Gong Q, Snaith H J, Zhu R 2018 *Science* **360** 1442
- [6] Sun H, Tian W, Cao F, Xiong J, Li L 2018 *Adv. Mater.* **30** 1706986
- [7] Wang Y, Li X, Song J, Xiao L, Zeng H, Sun H 2015 *Adv. Mater.* **27** 7101
- [8] Chen Z, Li Z, Zhang C, Jiang X F, Chen D, Xue Q, Liu M, Su S, Yip H L, Cao Y 2018 *Adv. Mater.* **30** 1801370
- [9] Song J, Li J, Li X, Xu L, Dong Y, Zeng H 2015 *Adv. Mater.* **27** 7162
- [10] Protesescu L, Yakunin S, Bodnarchuk M I, Krieg F, Caputo R, Hendon C H, Yang R X, Walsh A, Kovalenko M V 2015 *Nano Lett.* **15** 3692
- [11] Akkerman Q A, D'Innocenzo V, Accornero S, Scarpellini A, Petrozza A, Prato M, Manna L 2015 *J. Am. Chem. Soc.* **137** 10276
- [12] Li C, Lu X, Ding W, Feng L, Gao Y, Guo Z 2008 *Acta Cryst.* **64** 702
- [13] Kieslich G, Sun S, Cheetham A K 2015 *Chem. Sci.* **6** 3430
- [14] Milot R L, Eperon G E, Snaith H J, Johnston M B, Herz L M 2015 *Adv. Funct. Mater.* **25** 6218
- [15] Correa-Baena J P, Saliba M, Buonassisi T, Grätzel M, Abate A, Tress W, Hagfeldt A 2017 *Science* **358** 739
- [16] Dunlap-Shohl W A, Zhou Y, Padture N P, Mitzi D B 2019 *Chem. Rev.* **119** 3193
- [17] Mao L, Ke W, Pedesseau L, Wu Y, Katan C, Even J, Wasielewski M R, Stoumpos C C, Kanatzidis M G 2018 *J. Am. Chem. Soc.* **140** 3775
- [18] Mitzi D B 2001 *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1** 1
- [19] Era M, Morimoto S, Tsutsui T, Saito S 1994 *Appl. Phys. Lett.* **65** 676
- [20] Era M, Morimoto S, Tsutsui T, Saito S 1995 *Synth. Met.* **71** 2013
- [21] Hattori T, Taira T, Era M, Tsutsui T, Saito S 1996 *Chem. Phys. Lett.* **254** 103
- [22] Tan Z K, Moghaddam R S, Lai M L, Docampo P, Higler R, Deschler F, Price M, Sadhanala A, Pazos L M, Credgington D, Hanusch F, Bein T, Snaith H J, Friend R H 2014 *Nat. Nanotechnol.* **9** 687
- [23] Yuan M, Quan L N, Comin R, Walters G, Sabatini R, Voznyy O, Hoogland S, Zhao Y, Beauregard E M, Kanjanaboos P, Lu Z, Kim D H, Sargent E H 2016 *Nat. Nanotechnol.* **11** 872
- [24] Wang N, Cheng L, Ge R, Zhang S, Miao Y, Zou W, Yi C, Sun Y, Cao Y, Yang R, Wei Y, Guo Q, Ke Y, Yu M, Jin Y, Liu Y, Ding Q, Di D, Yang L, Xing G, Tian H, Jin C, Gao F, Friend R H, Wang J, Huang W 2016 *Nat. Photon.* **10** 699
- [25] Xiao Z, Kerner R A, Zhao L, Tran N L, Lee K M, Koh T W, Scholes G D, Rand B P 2017 *Nat. Photon.* **11** 108
- [26] Yang X, Zhang X, Deng J, Chu Z, Jiang Q, Meng J, Wang P, Zhang L, Yin Z, You J 2018 *Nat. Commun.* **9** 570
- [27] Cao Y, Wang N, Tian H, Guo J, Wei Y, Chen H, Miao Y, Zou W, Pan K, He Y, Cao H, Ke Y, Xu M, Wang Y, Yang M, Du K, Fu Z, Kong D, Dai D, Jin Y, Li G, Li H, Peng Q, Wang J, Huang W 2018 *Nature* **562** 249
- [28] Chiba T, Hayashi Y, Ebe H, Hoshi K, Sato J, Sato S, Pu Y J, Ohisa S, Kido J 2018 *Nat. Photon.* **12** 681
- [29] Li Z, Chen Z, Yang Y, Xue Q, Yip H L, Cao Y 2019 *Nat. Commun.* **10** 1027

- [30] Herz L M 2016 *Annu. Rev. Phys. Chem.* **67** 65
- [31] Liang D, Peng Y, Fu Y, Shearer M J, Zhang J, Zhai J, Zhang Y, Hamers R J, Andrew T L, Jin S 2016 *ACS Nano* **10** 6897
- [32] Wang Z, Wang F, Sun W, Ni R, Hu S, Liu J, Zhang B, Alsaed A, Hayat T, Tan Z 2018 *Adv. Funct. Mater.* **28** 1804187
- [33] Chen Z, Zhang C, Jiang X F, Liu M, Xia R, Shi T, Chen D, Xue Q, Zhao Y J, Su S, Yip H L, Cao Y 2017 *Adv. Mater.* **29** 1603157
- [34] Chen P, Meng Y, Ahmadi M, Peng Q, Gao C, Xu L, Shao M, Xiong Z, Hu B 2018 *Nano Energy* **50** 615
- [35] Zhang S, Yi C, Wang N, Sun Y, Zou W, Wei Y, Cao Y, Miao Y, Li R, Yin Y, Zhao N, Wang J, Huang W 2017 *Adv. Mater.* **29** 1606600
- [36] Zou W, Li R, Zhang S, Liu Y, Wang N, Cao Y, Miao Y, Xu M, Guo Q, Di D, Zhang L, Yi C, Gao F, Friend R H, Wang J, Huang W 2018 *Nat. Commun.* **9** 608
- [37] Chang J, Zhang S, Wang N, Sun Y, Wei Y, Li R, Yi C, Wang J, Huang W 2018 *J. Phys. Chem. Lett.* **9** 881
- [38] Yang M, Wang N, Zhang S, Zou W, He Y, Wei Y, Xu M, Wang J, Huang W 2018 *J. Phys. Chem. Lett.* **9** 2038
- [39] Wang Y, Zou R, Chang J, Fu Z, Cao Y, Zhang L, Wei Y, Kong D, Zou W, Wen K, Fan N, Wang N, Huang W, Wang J 2019 *J. Phys. Chem. Lett.* **10** 453
- [40] He Z, Liu Y, Yang Z, Li J, Cui J, Chen D, Fang Z, He H, Ye Z, Zhu H, Wang N, Wang J, Jin Y 2019 *ACS Photon.* **6** 587
- [41] Docampo P, Ball J M, Darwich M, Eperon G E, Snaith H J 2013 *Nat. Commun.* **4** 2761
- [42] Xiao Z, Bi C, Shao Y, Dong Q, Wang Q, Yuan Y, Wang C, Gao Y, Huang J 2014 *Energy Environ. Sci.* **7** 2619
- [43] Xue Q F, Sun C, Hu Z C, Huang F, Yip H L, Cao Y 2015 *Acta Chim. Sin.* **73** 179 (in Chinese) [薛启帆, 孙辰, 胡志诚, 黄飞, 叶轩立, 曹镛 2015 *化学学报* **73** 179]
- [44] Cheng L P, Huang J S, Shen Y, Li G P, Liu X K, Li W, Wang Y H, Li Y Q, Jiang Y, Gao F, Lee C S, Tang J X 2019 *Adv. Opt. Mater.* **7** 1801534
- [45] Huang M Y, Veeramuthu L, Kuo C C, Liao Y C, Jiang D H, Liang F C, Yan Z L, Borsali R, Chueh C C 2019 *Org. Electron.* **67** 294
- [46] Tian Y, Zhou C, Worku M, Wang X, Ling Y, Gao H, Zhou Y, Miao Y, Guan J, Ma B 2018 *Adv. Mater.* **30** 1707093
- [47] Park M H, Jeong S H, Seo H K, Wolf C, Kim Y H, Kim H, Byun J, Kim J S, Cho H, Lee T W 2017 *Nano Energy* **42** 157
- [48] Yantara N, Bhaumik S, Yan F, Sabba D, Dewi H A, Mathews N, Boix P P, Demir H V, Mhaisalkar S 2015 *J. Phys. Chem. Lett.* **6** 4360
- [49] Ng Y F, Jamaludin N F, Yantara N, Li M, Irukuvarjula V K R, Demir H V, Sum T C, Mhaisalkar S, Mathews N 2017 *ACS Omega* **2** 2757
- [50] Ng Y F, Kulkarni S A, Parida S, Jamaludin N F, Yantara N, Bruno A, Soci C, Mhaisalkar S, Mathews N 2017 *Chem. Commun.* **53** 12004
- [51] Sun S Q, Hua X C, Liu Q W, Wang T T, Luo W, Zhang Y J, Liao L S, Fung M K 2019 *J. Mater. Chem. C* **7** 2905
- [52] Ban M, Zou Y, Rivett J P H, Yang Y, Thomas T H, Tan Y, Song T, Gao X, Credgington D, Deschler F, Siringhaus H, Sun B 2018 *Nat. Commun.* **9** 3892
- [53] Zhao L, Rolston N, Lee K M, Zhao X, Reyes-Martinez M A, Tran N L, Yeh Y W, Yao N, Scholes G D, Loo Y L, Selloni A, Dauskardt R H, Rand B P 2018 *Adv. Funct. Mater.* **28** 1802060
- [54] Xiao Z, Kerner R A, Tran N, Zhao L, Scholes G D, Rand B P 2019 *Adv. Funct. Mater.* **29** 1807284
- [55] Zhang W, Yan X, Gao W, Dong J, Ma R, Liu L, Zhang M 2019 *Org. Electron.* **65** 56
- [56] Li G, Tan Z K, Di D, Lai M L, Jiang L, Lim J H W, Friend R H, Greenham N C 2015 *Nano Lett.* **15** 2640
- [57] Ling Y, Tian Y, Wang X, Wang J C, Knox J M, Perez-Orive F, Du Y, Tan L, Hanson K, Ma B, Gao H 2016 *Adv. Mater.* **28** 8983
- [58] Meng F, Zhang C, Chen D, Zhu W, Yip H L, Su S J 2017 *J. Mater. Chem. C* **5** 6169
- [59] Wu S, Zhao S, Xu Z, Song D, Qiao B, Yue H, Yang J, Zheng X, Wei P 2018 *Appl. Phys. Lett.* **113** 213501
- [60] Kim Y C, Baek S D, Myoung J M 2019 *J. Alloys Compd.* **786** 11
- [61] Cai W, Chen Z, Li Z, Yan L, Zhang D, Liu L, Xu Q H, Ma Y, Huang F, Yip H L, Cao Y 2018 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **10** 42564
- [62] Lee J, Chen H F, Batagoda T, Coburn C, Djurovich P I, Thompson M E, Forrest S R 2016 *Nat. Mater.* **15** 92
- [63] Dai X, Zhang Z, Jin Y, Niu Y, Cao H, Liang X, Chen L, Wang J, Peng X 2014 *Nature* **515** 96
- [64] Lee Y J, Kim S H, Huh J, Kim G H, Lee Y H, Cho S H, Kim Y C, Do Y R 2003 *Appl. Phys. Lett.* **82** 3779
- [65] Bulović V, Khalfin V B, Gu G, Burrows P E, Garbuzov D Z, Forrest S R 1998 *Phys. Rev. B* **58** 3730
- [66] Kang J, Wang L W 2017 *J. Phys. Chem. Lett.* **8** 489
- [67] Meggiolaro D, Motti S G, Mosconi E, Barker A J, Ball J, Andrea Riccardo Perini C, Deschler F, Petrozza A, De Angelis F 2018 *Energy Environ. Sci.* **11** 702
- [68] Huang H, Bodnarchuk M I, Kershaw S V, Kovalenko M V, Rogach A L 2017 *ACS Energy Lett.* **2** 2071
- [69] Zakutayev A, Caskey C M, Fioretti A N, Ginley D S, Vidal J, Stevanovic V, Tea E, Lany S 2014 *J. Phys. Chem. Lett.* **5** 1117
- [70] Yin W J, Shi T, Yan Y 2014 *Adv. Mater.* **26** 4653
- [71] Xing G, Mathews N, Lim S S, Yantara N, Liu X, Sabba D, Grätzel M, Mhaisalkar S, Sum T C 2014 *Nat. Mater.* **13** 476
- [72] Stranks S D, Burlakov V M, Leijtens T, Ball J M, Goriely A, Snaith H J 2014 *Phys. Rev. Appl.* **2** 034007
- [73] Manser J S, Kamat P V 2014 *Nat. Photon.* **8** 737
- [74] Samiee M, Konduri S, Ganapathy B, Kottokkaran R, Abbas H A, Kitahara A, Joshi P, Zhang L, Noack M, Dalal V 2014 *Appl. Phys. Lett.* **105** 153502
- [75] de Quilettes D W, Vorpahl S M, Stranks S D, Nagaoka H, Eperon G E, Ziffer M E, Snaith H J, Ginger D S 2015 *Science* **348** 683
- [76] Nie W, Tsai H, Asadpour R, Blancon J C, Neukirch A J, Gupta G, Crochet J J, Chhowalla M, Tretiak S, Alam M A, Wang H L, Mohite A D 2015 *Science* **347** 522
- [77] Uratani H, Yamashita K 2017 *J. Phys. Chem. Lett.* **8** 742
- [78] Yan F, Xing J, Xing G, Quan L, Tan S T, Zhao J, Su R, Zhang L, Chen S, Zhao Y, Huan A, Sargent E H, Xiong Q, Demir H V 2018 *Nano Lett.* **18** 3157
- [79] Yang D, Li X, Zeng H 2018 *Adv. Mater. Interfaces* **5** 1701662
- [80] Lee S, Park J H, Lee B R, Jung E D, Yu J C, Di Nuzzo D, Friend R H, Song M H 2017 *J. Phys. Chem. Lett.* **8** 1784
- [81] Song L, Guo X, Hu Y, Lv Y, Lin J, Fan Y, Zhang N, Liu X 2018 *Nanoscale* **10** 18315
- [82] Sun X, Han C, Wang K, Yu H, Li J, Lu K, Qin J, Yang H, Deng L, Zhao F, Yang Q, Hu B 2018 *ACS Appl. Energy*

- Mater.* **1** 6992
- [83] Gao Z, Zheng Y, Zhao D, Yu J 2018 *Nanomaterials* **8** 787
- [84] Ke Y, Wang N, Kong D, Cao Y, He Y, Zhu L, Wang Y, Xue C, Peng Q, Gao F, Huang W, Wang J 2019 *J. Phys. Chem. Lett.* **10** 380
- [85] Levermore P, Schenk T, Tseng H R, Wang H J, Heil H, Jatsch A, Buchholz H, Böhm E 2016 *SID Symp. Dig. Tech. Pap.* **47** 484
- [86] Yamada T, Akino N, Tsubata Y, Fukushima D, Amamiya S, Sekihachi J I 2017 *SID Symp. Dig. Tech. Pap.* **48** 845
- [87] Chen S, Cao W, Liu T, Tsang S W, Yang Y, Yan X, Qian L 2019 *Nat. Commun.* **10** 765
- [88] Cho H, Kim Y H, Wolf C, Lee H D, Lee T W 2018 *Adv. Mater.* **30** 1704587
- [89] Quan L N, Yuan M, Comin R, Voznyy O, Beaugregard E M, Hoogland S, Buin A, Kirmani A R, Zhao K, Amassian A, Kim D H, Sargent E H 2016 *J. Am. Chem. Soc.* **138** 2649
- [90] Yu M, Yi C, Wang N, Zhang L, Zou R, Tong Y, Chen H, Cao Y, He Y, Wang Y, Xu M, Liu Y, Jin Y, Huang W, Wang J 2019 *Adv. Opt. Mater.* **7** 1801575
- [91] Qiu W, Xiao Z, Roh K, Noel N K, Shapiro A, Heremans P, Rand B P 2019 *Adv. Mater.* **31** 1806105
- [92] Han B, Cai B, Shan Q, Song J, Li J, Zhang F, Chen J, Fang T, Ji Q, Xu X, Zeng H 2018 *Adv. Funct. Mater.* **28** 1804285
- [93] Azpiroz J M, Mosconi E, Bisquert J, De Angelis F 2015 *Energy Environ. Sci.* **8** 2118
- [94] Haruyama J, Sodeyama K, Han L, Tateyama Y 2015 *J. Am. Chem. Soc.* **137** 10048
- [95] Eames C, Frost J M, Barnes B R F, O'Regan B C, Walsh A, Islam M S 2015 *Nat. Commun.* **6** 7497
- [96] Yuan Y, Huang J 2016 *Acc. Chem. Res.* **49** 286
- [97] Zhang F, Zhong H, Chen C, Wu X G, Hu X, Huang H, Han J, Zou B, Dong Y 2015 *ACS Nano* **9** 4533
- [98] Vashishtha P, Halpert J E 2017 *Chem. Mater.* **29** 5965
- [99] Wang Y, He J, Chen H, Chen J, Zhu R, Ma P, Towers A, Lin Y, Gesquiere A J, Wu S T, Dong Y 2016 *Adv. Mater.* **28** 10710
- [100] Wu C, Zou Y, Wu T, Ban M, Pecunia V, Han Y, Liu Q, Song T, Duhm S, Sun B 2017 *Adv. Funct. Mater.* **27** 1700338
- [101] Liu X, Guo X, Lv Y, Hu Y, Fan Y, Lin J, Liu X, Liu X 2018 *Adv. Opt. Mater.* **6** 1801245
- [102] Bade S G R, Shan X, Hoang P T, Li J, Geske T, Cai L, Pei Q, Wang C, Yu Z 2017 *Adv. Mater.* **29** 1607053
- [103] Zhao Y, Wei J, Li H, Yan Y, Zhou W, Yu D, Zhao Q 2016 *Nat. Commun.* **7** 10228
- [104] Zhao B, Bai S, Kim V, Lamboll R, Shivanna R, Auras F, Richter J M, Yang L, Dai L, Alsari M, She X J, Liang L, Zhang J, Lilliu S, Gao P, Snaith H J, Wang J, Greenham N C, Friend R H, Di D 2018 *Nat. Photon.* **12** 783
- [105] Luo J, Wang X, Li S, Liu J, Guo Y, Niu G, Yao L, Fu Y, Gao L, Dong Q, Zhao C, Leng M, Ma F, Liang W, Wang L, Jin S, Han J, Zhang L, Etheridge J, Wang J, Yan Y, Sargent E H, Tang J 2018 *Nature* **563** 541
- [106] Chen L, Zhang L W, Chen Y S 2018 *Acta Phys. Sin.* **67** 028801 (in Chinese) [陈亮, 张利伟, 陈永生 2018 物理学报 **67** 028801]

## SPECIAL TOPIC—Perovskite optoelectronic devices and physics

## Applications of organic additives in metal halide perovskite light-emitting diodes\*

Li Zhen-Chao    Chen Zi-Ming<sup>†</sup>    Zou Guang-Rui-Xing  
Yip Hin-Lap<sup>‡</sup>    Cao Yong*(State Key Laboratory of Luminescent Materials and Devices, School of Materials Science and Engineering,**South China University of Technology, Guangzhou 510640, China)**( Received 5 March 2019; revised manuscript received 1 April 2019 )***Abstract**

In recent years, metal halide perovskites have received extensive attention due to their superior optoelectronic properties and solution processability, which also become a research hotspot in the field of optoelectronics. Among all the perovskite optoelectronics applications, perovskite light-emitting diode (LED) becomes one of the important research topics because it is likely to be used in the next-generation display technique. Based on the high photoluminescence quantum yield (PLQY), facilely tunable bandgaps, and sharp emission of perovskite material, the external quantum efficiency of perovskite LED has increased from less than 1% to over 20% within only five years, showing the most rapid development speed in the LED field. During the 5-year exploration of perovskite LEDs, researchers have focused their efforts on how to realize the crystal-growth control in the perovskite film formation process, enhance PLQY of the perovskite films, and improve the performance of perovskite LEDs. Among all the approaches, the utilization of organic additives including small molecules and polymers proves to be an effective strategy. Here, in this article, we review the recent advances in metal halide perovskite LEDs based on the strategy of organic-additive treatment. We also analyze and discuss the interaction between organic additive and perovskite crystal as well as its influence on the performance of perovskite LED. In the end, we discuss the challenges remaining in perovskite LEDs and the prospects for perovskite LEDs.

**Keywords:** metal halide perovskite, light-emitting diodes, small molecule additives, polymer additives**PACS:** 85.60.Jb, 87.85.Rs, 68.55.-a, 61.66.Hq**DOI:** [10.7498/aps.68.20190307](https://doi.org/10.7498/aps.68.20190307)

---

\* Project supported by the National Key R&D Program of China (Grant No. 2017YFA0206600), the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 21761132001, 51573057, 91733302), and the China Postdoctoral Science Foundation (Grant No. 2019M650197).

<sup>†</sup> Corresponding author. E-mail: [mszimingchen@yahoo.com](mailto:mszimingchen@yahoo.com)

<sup>‡</sup> Corresponding author. E-mail: [msangusyip@scut.edu.cn](mailto:msangusyip@scut.edu.cn)