

光谱稳定的混合卤素蓝光钙钛矿 LED 设计

冯继雨¹⁾²⁾ 刘敏²⁾ 屈正国²⁾ 赵东楠²⁾ 李道鹏²⁾ 史同飞^{2)†}

1) (安徽大学物质科学与信息技术研究院, 合肥 230601)

2) (中国科学院合肥物质科学研究院固体物理研究所, 中国科学院材料物理重点实验室, 合肥 230031)

(2025 年 3 月 7 日收到; 2025 年 5 月 12 日收到修改稿)

钙钛矿材料因其可调带隙和高荧光效率成为发光二极管 (LED) 的研究热点, 但混合卤素 (Br/Cl) 体系的相分离问题严重制约蓝光 LED 的稳定性. 本文提出通过调控前驱体中铯铅含量比, 形成 $\text{CsPb}(\text{Br}_{1-x}\text{Cl}_x)_3/\text{Cs}_4\text{Pb}(\text{Br}_{1-x}\text{Cl}_x)_6$ 复合相结构. 结果表明, $\text{Cs}_4\text{Pb}(\text{Br}_{1-x}\text{Cl}_x)_6$ 相的纳米晶颗粒聚集并包覆在 $\text{CsPb}(\text{Br}_{1-x}\text{Cl}_x)_3$ 大晶粒周围, 物理上阻隔了卤素离子的迁移, 避免了相分离的产生. 宽带隙的 $\text{Cs}_4\text{Pb}(\text{Br}_{1-x}\text{Cl}_x)_6$ 还引入了量子限域效应, 钝化表面缺陷态, 提升 $\text{CsPb}(\text{Br}_{1-x}\text{Cl}_x)_3$ 材料光电性能. 优化后的器件在 $50 \text{ mA}/\text{cm}^2$ 电流密度下光谱稳定性显著提升. 该研究为高稳定性蓝光钙钛矿 LED 提供了新思路.

关键词: 钙钛矿, 蓝光, 发光二极管

PACS: 85.60.Jb, 78.60.Fi, 73.50.Gr

DOI: 10.7498/aps.74.20250297

CSTR: 32037.14.aps.74.20250297

1 引言

金属卤化物钙钛矿材料在光电领域, 尤其是发光二极管 (LED) 方面, 展现出了优异的性能. 高载流子迁移率、可调带隙、高荧光产率、长载流子扩散长度以及低缺陷密度等优点, 使其成为研发高性能 LED 的热门材料之一^[1-6]. 自 2014 年首次成功制备以来, 钙钛矿 LED 发展迅猛. 截至目前, 不同波长的钙钛矿 LED 均取得了显著进展, 红光、绿光和蓝光 LED 的最大外量子效率 (EQE) 分别达到了 32.14%, 31% 和 26.4%^[7-9]. 红光和绿光器件的稳定性也取得了显著的进展, 目前红光和绿光器件的寿命 T_{50} 在 $100 \text{ cd}\cdot\text{m}^{-2}$ 的发光强度下分别达到了 $2.4 \times 10^6 \text{ h}$ 和 31808 h ^[10,11], 接近了实际应用的门槛. 然而, 蓝光 LED 的寿命与红光和绿光有很大差距, 其在 $100 \text{ cd}\cdot\text{m}^{-2}$ 的发光强度下寿命 T_{50} 仅为 2 h ^[12].

蓝光器件的稳定性是钙钛矿 LED 走向实用的一个瓶颈. 针对其失效机制和如何提升寿命, 有大量工作报道^[13-18]. 已确定了蓝光钙钛矿的不稳定主要是由于混合卤素的相分离导致的^[19,20]. Xing 等^[16] 尝试了纯溴基蓝光钙钛矿 LED, 通过加入过量有机胺, 形成相聚集在 $n = 2$ 的准二维量子阱结构, 避免了相分离. 但有机胺本身不稳定, 容易发生激子猝灭, 钙钛矿相的 n 值也不固定, 导致钙钛矿结构的不稳定性^[16]. 因此, 如何不引入有机物又能提升钙钛矿的稳定性成为当前急需解决的问题.

Wang 等^[21] 从热力学角度认为钙钛矿各种相的稳定性与吉布斯自由能密切相关, 受此启发, 本工作在钙钛矿大晶粒周围制备出第二相的纳米晶, 利用第二相的包覆, 实现物理隔绝离子迁移. 通过在前驱体中加入过量铯源, 形成 $\text{CsPb}(\text{Br}_{1-x}\text{Cl}_x)_3/\text{Cs}_4\text{Pb}(\text{Br}_{1-x}\text{Cl}_x)_6$ 混合相, $\text{Cs}_4\text{Pb}(\text{Br}_{1-x}\text{Cl}_x)_6$ 的纳米晶围绕在 $\text{CsPb}(\text{Br}_{1-x}\text{Cl}_x)_3$ 大晶粒的周围, 而且 $\text{Cs}_4\text{Pb}(\text{Br}_{1-x}\text{Cl}_x)_6$ 相对于 $\text{CsPb}(\text{Br}_{1-x}\text{Cl}_x)_3$ 更稳定,

† 通信作者. E-mail: tfshi@issp.ac.cn

可以有效地抑制钙钛矿的相分离。

2 实验部分

2.1 实验材料

改性 PEDOT:PSS(m-PEDOT:PSS) 溶液是普通 PEDOT:PSS(AI 4083) 水溶液与 100 mg/mL PSS-Na(Sigma Aldrich) 水溶液的混合物, 体积比为 3:1, 并加入 8 mg/mL 的 KBr(Sigma Aldrich). CsBr, CsCl, PbBr₂, PbCl₂, 二甲基亚砜 (DMSO) 和氯苯 (CB) 购自 Sigma Aldrich. 2, 2', 2''-(1, 3, 5-苯三酰基)-三乙基 (1-苯基-1-H-苯并咪唑)(TPBi) 购自 lumtec.

2.2 溶液制备

首先将 0.2 mol/L 的不同比例的 PbBr₂, PbCl₂ 加入 DMSO 进行搅拌溶解, 同时加入 0.2 mol/L 等比例的 CsBr, CsCl 中进行溶解形成对照组的钙钛矿溶液. 同时将 0.2 mol/L 的不同比例的 PbBr₂, PbCl₂ 加入 DMSO 进行搅拌溶解, 同时加入 0.22 mol/L 等比例的 CsBr, CsCl 中进行溶解形成实验组的钙钛矿溶液. 当将 0.2 mol/L 的不同比例的 PbBr₂, PbCl₂ 加入 DMSO 进行搅拌溶解, 同时加入 0.24 mol/L 等比例的 CsBr, CsCl 中进行溶解形成钙钛矿溶液, 当 Cl 含量为 0.3 和 0.4 时钙钛矿不能够完全溶解.

2.3 器件制备

依次用洗涤剂、蒸馏水、丙酮和乙醇对涂有氧化铟锡 (ITO) 的玻璃基底进行超声清洗, 并将其作为阳极. 清洗后的基底经过 UV-臭氧处理 15 min, 使其表面亲水, 然后以 8000 r/min 旋涂 m-PEDOT:PSS (或普通 PEDOT:PSS) 水溶液 40 s, 并在空气中 150 °C 下退火 20 min. 之后, 将基底转移至充满氮气的手套箱中, 以 4000 r/min 将 0.2 mol/L (Pb²⁺浓度) 钙钛矿溶液旋涂到 m-PEDOT:PSS 薄膜上 2 min, 随后在加热台上 100 °C 退火 10 min. 最后, 依次蒸镀 TPBi (40 nm)、氟化锂 (1 nm) 和铝 (100 nm), 完成 PeLED 的制备.

2.4 测试与表征

热退火后薄膜的晶相通过配备 Cu K α 辐射源的 PANalytical X'PERT Pro 粉末 X 射线衍射仪

进行检测. X 射线衍射 (XRD) 图谱在 2θ 范围为 5° 至 50° 间记录, 步长为 0.06°, 扫描速率为 1(°)/min. 透射电子显微镜 (TEM) 分析使用 JEM-2011 显微镜, 加速电压为 200 kV. TEM 样品通过直接将溶液滴到 Cu/碳网 TEM 载网上进行旋涂制备. 光学吸收特性使用 Agilent Cary 5000 UV-Vis-NIR 光谱仪进行表征. 为防止样品暴露于湿气中, 样品被封装在定制设计的带有两个蓝宝石窗口的密闭容器中. 光致发光 (PL) 光谱通过 HORIBA iHR320 光谱仪获取. 样品置于配备低温控制 (Janis ST-500) 的真空室中, 并使用波长为 378 nm 的连续波二极管激光器激发. 钙钛矿 LED 的光电特性在氮气 (N₂) 手套箱内使用定制的电动测角仪系统进行测量. 该装置包括用于电流-电压 (I - V) 测量的 Keithley 2400 源表单元、用于精确电流检测的皮安表 (4140B, Agilent)、用于光强度测量的校准硅光电二极管 (FDS-100-CAL, Thorlabs) 以及用于光谱分析的光纤光谱仪 (UVN-SR, StellarNet Inc.).

3 结果与表征

在本次实验中, 钙钛矿材料 CsPb(Br_{1-x}Cl_x)₃, 受到外界条件如加热、光照和电场的影响, 其吉布斯自由能会增加. 这种情况下, 材料的相变行为变得更加复杂. 特别地, 如果吉布斯自由能的增加导致材料的能量状态由负转为正, 那么相分离现象就会发生, 从而影响材料的性能. 我们设计了一种钙钛矿结构降低钙钛矿的吉布斯自由能, 提高钙钛矿的稳定性, 使其不容易发生钙钛矿的相分离. 我们通过调控钙钛矿的组分, 当 Br/Cl 混合卤素钙钛矿的 Cs/Pb 的比值为 1 时, 形成 CsPb(Br_{1-x}Cl_x)₃ 相; 当 Br/Cl 混合卤素钙钛矿的 Cs/Pb 的比值为 1.1 时, 形成 CsPb(Br_{1-x}Cl_x)₃/Cs₄Pb(Br_{1-x}Cl_x)₆ 混合相. CsPb(Br_{1-x}Cl_x)₃/Cs₄Pb(Br_{1-x}Cl_x)₆ 混合相相比于纯 CsPb(Br_{1-x}Cl_x)₃ 相吉布斯自由能更低, 具有更好的稳定性^[21].

联合 X 射线衍射 (XRD)、透射电子显微镜 (TEM) 和高分辨透射电子显微镜 (HRTEM) 等技术, 对 Br/Cl 混合钙钛矿的相组成和结构特征进行了分析. 图 1(b) 展示了 Cs/Pb 比为 1 的 Br/Cl 混合钙钛矿的 XRD 图谱, 而图 1(c) 则对应 Cs/Pb 比为 1.1 的 Br/Cl 混合钙钛矿的 XRD 图谱. 两图均表明这些材料中的主要相为 CsPb(Br_{1-x}Cl_x)₃.

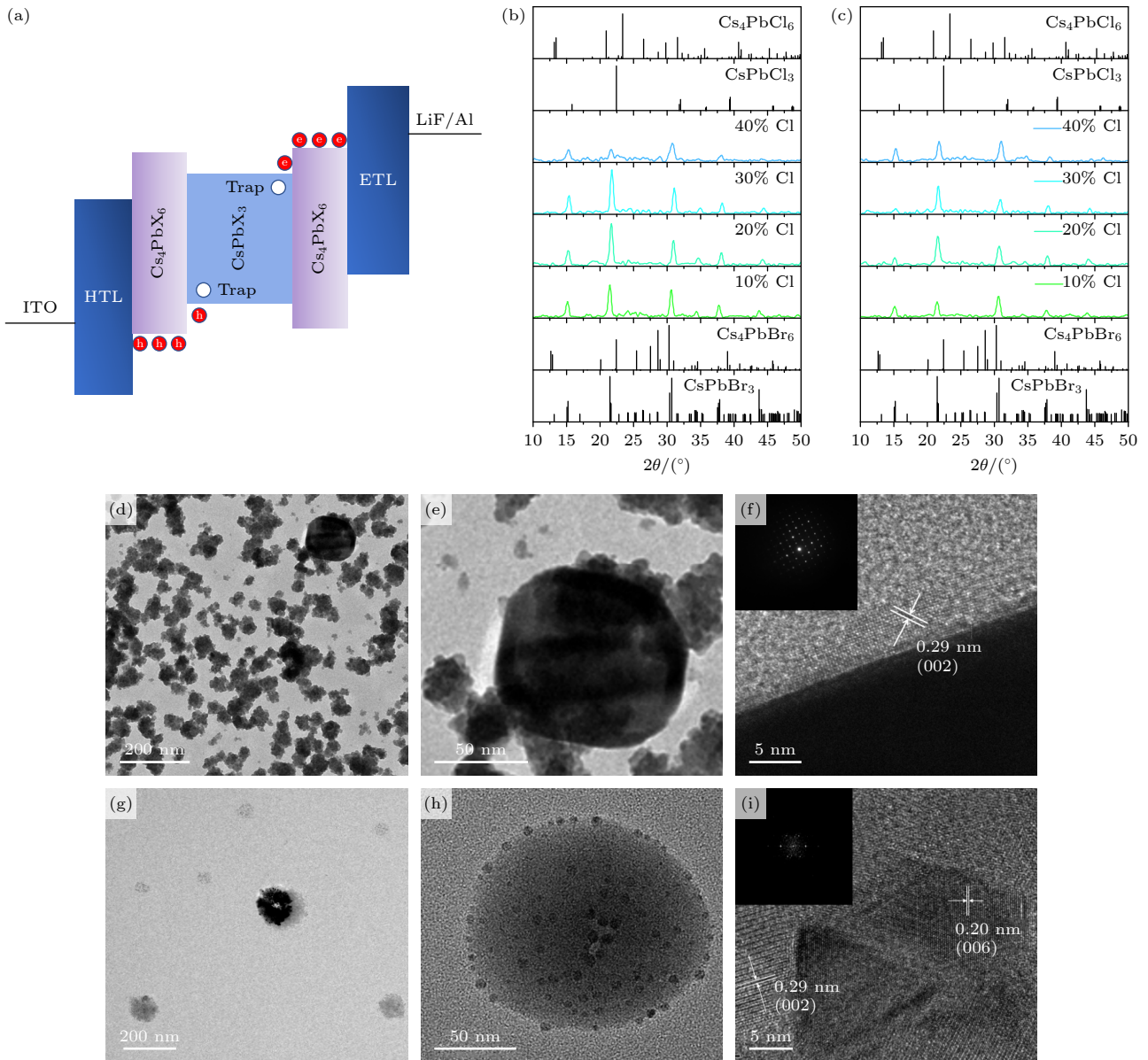


图 1 (a) CsPb(Br_{1-x}Cl_x)₃/Cs₄Pb(Br_{1-x}Cl_x)₆ 钙钛矿器件的能级图; (b), (c) Cs/Pb = 1 和 Cs/Pb = 1.1 的钙钛矿薄膜的 XRD 图谱; (d), (g) Cs/Pb = 1 和 Cs/Pb = 1.1 的钙钛矿薄膜的 TEM 图像, 比例尺为 200 nm; (e), (h) Cs/Pb = 1 和 Cs/Pb = 1.1 的钙钛矿薄膜的 TEM 图像, 比例尺为 50 nm; (f), (i) Cs/Pb = 1 和 Cs/Pb = 1.1 的钙钛矿薄膜的高分辨透射电子显微镜 (HRTEM) 图像, 比例尺为 5 nm, 其对应的快速傅里叶变换 (FFT) 图案显示在左上角

Fig. 1. (a) Energy level diagram of the CsPb(Br_{1-x}Cl_x)₃/Cs₄Pb(Br_{1-x}Cl_x)₆ perovskite device; (b), (c) XRD patterns of perovskite films with Cs/Pb = 1 and Cs/Pb = 1.1, respectively; (d), (g) TEM images of perovskite films with Cs/Pb = 1 and Cs/Pb = 1.1, respectively, at a scale bar of 200 nm; (e), (h) TEM images of perovskite films with Cs/Pb = 1 and Cs/Pb = 1.1, respectively, at a scale bar of 50 nm; (f), (i) HRTEM images of perovskite films with Cs/Pb = 1 and Cs/Pb = 1.1, respectively, at a scale bar of 5 nm, with their corresponding fast Fourier transform (FFT) patterns shown in the upper left corner.

然而, 由于 Cs/Pb 比为 1.1 时 Cs 的过量相对较小, 仅通过 XRD 图谱无法区分两种样品在相组成上的细微差异. 为了进一步研究其形貌和相特征, 采用了 TEM 和 HRTEM 进行分析. 图 1(e) 和图 1(h) 分别展示了 Cs/Pb 比为 1 和 1.1 的钙钛矿的 TEM 图像. 对于 Cs/Pb 比为 1 的样品, TEM 图像显示出一个单一的大晶粒, 表明其为均匀相. 相比之下,

Cs/Pb 比为 1.1 的样品中观察到许多微小晶粒析出并嵌入到一个较大的晶粒周围, 表明其相结构更为复杂. HRTEM 分析进一步揭示了晶体学细节. 图 1(f) 展示了 Cs/Pb 比为 1 的钙钛矿的 HRTEM 图像, 确认其为单一相, 晶面间距为 0.29 nm, 对应于 CsPb(Br_{1-x}Cl_x)₃ 相的 (002) 晶面. 图 1(f) 左上角的快速傅里叶变换 (FFT) 图像进一步证实

CsPb(Br_{1-x}Cl_x)₃ 相为立方晶系. 对于 Cs/Pb 比为 1.1 的钙钛矿, 图 1(i) 的 HRTEM 图像显示了两相共存的现象. 其中一相的晶面间距为 0.29 nm, 与 CsPb(Br_{1-x}Cl_x)₃ 相一致, 而另一相的晶面间距为 0.20 nm, 对应于 Cs₄Pb(Br_{1-x}Cl_x)₆ 相的 (006) 晶面. 图 1(i) 左上角的 FFT 图像证实 Cs₄Pb(Br_{1-x}Cl_x)₆ 相为三方晶系. 这些结果表明, 当 Cs/Pb 比增加到 1.1 时, 过量的 Cs 促进了 CsPb(Br_{1-x}Cl_x)₃ 和 Cs₄Pb(Br_{1-x}Cl_x)₆ 复合相的形成. 具体而言, Cs₄Pb(Br_{1-x}Cl_x)₆ 相以小晶粒的形式析出在较大的 CsPb(Br_{1-x}Cl_x)₃ 晶粒周围, 形成了一种纳米晶复合结构, 其中 Cs₄Pb(Br_{1-x}Cl_x)₆ 嵌入到大晶粒的 CsPb(Br_{1-x}Cl_x)₃ 基体中.

CsPb(Br_{1-x}Cl_x)₃/Cs₄Pb(Br_{1-x}Cl_x)₆ 复合结构的形成通过协同作用显著提升了混合卤化物钙钛矿的稳定性和发光性能. 由图 1(a) 和图 1(h) 可以知道, Cs₄Pb(Br_{1-x}Cl_x)₆ 纳米晶嵌入 CsPb(Br_{1-x}Cl_x)₃ 相的晶界及体相中, 形成一个量子限域, 有效地降低了非辐射复合, 进一步增强了器件的稳定性. Cs₄Pb(Br_{1-x}Cl_x)₆ 相的宽带隙 (3.9—4.3 eV)^[22] 与 CsPb(Br_{1-x}Cl_x)₃ 的窄带隙 (2.3—2.6 eV) 形成显著

的带隙差异, 导致电子和空穴在两者界面处富集, 产生量子限域效应^[22]. 这种钝化效应减少了非辐射复合过程, 延长了载流子寿命, 从而提高了器件的外量子效率和稳定性. 此外, Cs₄Pb(Br_{1-x}Cl_x)₆ 相的吉布斯自由能显著低于 CsPb(Br_{1-x}Cl_x)₃ 相, 这一热力学优势促使 Cs₄Pb(Br_{1-x}Cl_x)₆ 相在合成过程中包覆于 CsPb(Br_{1-x}Cl_x)₃ 相周围, 形成复合结构. 由图 1(h) 透射电子显微镜 (TEM) 分析显示, Cs₄Pb(Br_{1-x}Cl_x)₆ 小晶粒围绕在 CsPb(Br_{1-x}Cl_x)₃ 晶粒周围, 形成物理隔绝层^[21]. 该结构作为 Cs₄Pb(Br_{1-x}Cl_x)₆ 离子迁移屏障, 抑制 Br 和 Cl 的扩散, 从而有效阻止相分离现象. Wang 等^[21] 研究也表明, 这种结构能够通过阻断离子迁移路径, 显著地延缓卤化物偏析的发生. 最终, 缺陷钝化与物理隔绝的协同效应共同抑制了非辐射复合和离子迁移, 使复合体系兼具高发光效率与稳定性.

钙钛矿 CsPb(Br_{1-x}Cl_x)₃ 在退火过程中会发生相分离, 初始均匀的组分逐渐演化为富 Br 和富 Cl 的独立区域. 这种组分重新分布导致不同区域具有不同的带隙特性: 富 Br 区域具有较窄的带隙, 而富 Cl 区域则具有较宽的带隙. 由于这些区域之间

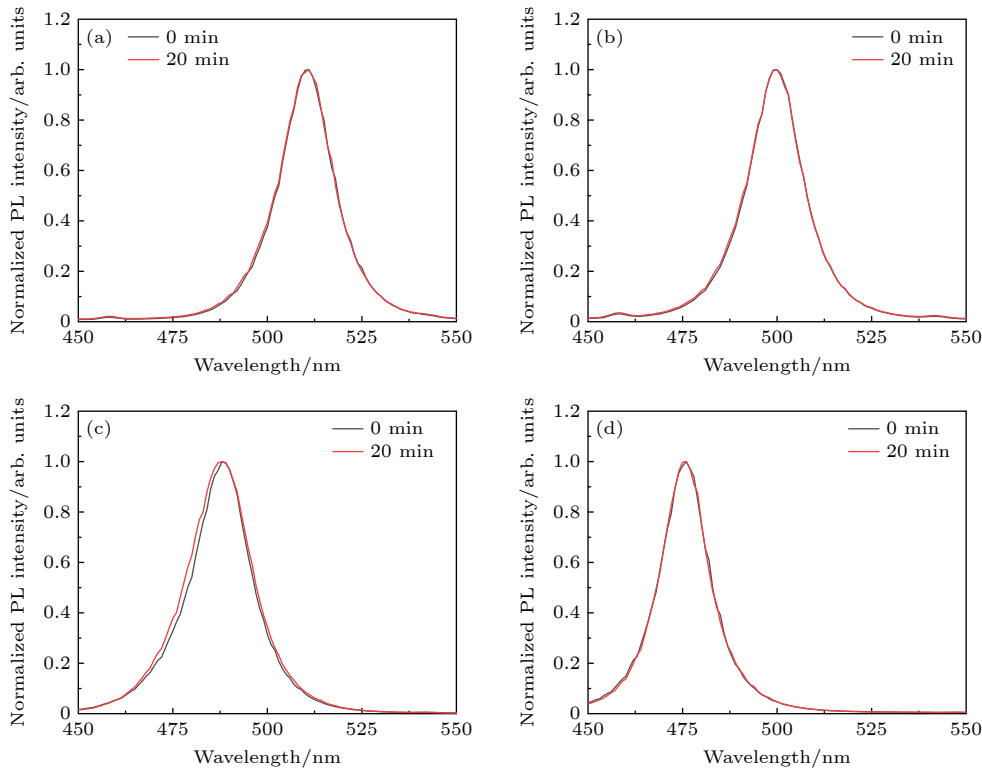


图 2 混合卤化物钙钛矿化合物 CsPb(Br_{1-x}Cl_x)₃/Cs₄Pb(Br_{1-x}Cl_x)₆ 的光致发光 (PL) 特性 (a) $x = 0.1$ 时的 PL 光谱; (b) $x = 0.2$ 时的 PL 光谱; (c) $x = 0.3$ 时的 PL 光谱; (d) $x = 0.4$ 时的 PL 光谱

Fig. 2. Photoluminescence (PL) mixed-halide perovskite compounds CsPb(Br_{1-x}Cl_x)₃/Cs₄Pb(Br_{1-x}Cl_x)₆: (a) PL spectrum for $x = 0.1$; (b) PL spectrum for $x = 0.2$; (c) PL spectrum for $x = 0.3$; (d) PL spectrum for $x = 0.4$.

的能量转移, 光致发光 (PL) 过程主要由窄带隙的富 Br 区域主导. 因此, 在光激发下, 发光特性主要由富 Br 区域决定, 导致 PL 光谱随时间发生红移, 即发光峰逐渐向长波长方向移动. 这些观察结果突显了退火过程中钙钛矿材料相分离的重要性及其对其光致发光特性的深远影响. 理解这些现象对于优化钙钛矿材料在光电应用中的性能至关重要.

如图 2 所示, $\text{CsPb}(\text{Br}_{1-x}\text{Cl}_x)_3/\text{Cs}_4\text{Pb}(\text{Br}_{1-x}\text{Cl}_x)_6$ 复合材料的光致发光光谱在高强度紫外光 (378 nm) 照射下表现出显著的稳定性. 在 20 min 的时间内, 未观察到明显的光谱偏移, 表明材料内部没有发生离子迁移. 这种稳定性可归因于过量 Cs 导致的 $\text{Cs}_4\text{Pb}(\text{Br}_{1-x}\text{Cl}_x)_6$ 相的形成. $\text{Cs}_4\text{Pb}(\text{Br}_{1-x}\text{Cl}_x)_6$ 相作为析出小晶粒, 嵌入到 $\text{CsPb}(\text{Br}_{1-x}\text{Cl}_x)_3$ 纳米晶中, 有效地抑制了离子迁移. 因此, 这种复合结构即使在强紫外光照射下也能防止相分离的发生.

$\text{CsPb}(\text{Br}_{1-x}\text{Cl}_x)_3/\text{Cs}_4\text{Pb}(\text{Br}_{1-x}\text{Cl}_x)_6$ 复合材料结构由于 $\text{Cs}_4\text{Pb}(\text{Br}_{1-x}\text{Cl}_x)_6$ 相的保护作用而表现

出增强的稳定性, 该相能够缓解离子迁移和相分离. 这种结构稳定性对于在苛刻条件下保持钙钛矿的光致发光特性至关重要, 使其成为光电应用中极具潜力的候选材料.

图 3 展示了变温光致发光 (PL) 实验的结果, 这些实验为 $\text{CsPb}(\text{Br}_{1-x}\text{Cl}_x)_3/\text{Cs}_4\text{Pb}(\text{Br}_{1-x}\text{Cl}_x)_6$ 钙钛矿材料的光学特性和热稳定性提供了深入见解. 根据最小能量原理, Br/Cl 相分离态代表了系统的最低能量构型. 然而, $\text{Cs}_4\text{Pb}(\text{Br}_{1-x}\text{Cl}_x)_6$ 相的存在引入了一个比 $\text{CsPb}(\text{Br}_{1-x}\text{Cl}_x)_3$ 更低吉布斯自由能相, 从而稳定了复合结构. $\text{CsPb}(\text{Br}_{1-x}\text{Cl}_x)_3$ 由于自由能与温度密切相关, 研究不同温度下的 PL 特性为材料的稳定性提供了重要信息. 在本实验中, 我们对不同 x 值 ($x = 0.1$ 至 $x = 0.4$) 的 $\text{Cs}_4\text{Pb}(\text{Br}_{1-x}\text{Cl}_x)_6$ 钙钛矿样品进行了测试. 样品在 378 nm 高强度紫外光激发下, 在受控的降温过程中记录了其 PL 光谱. 结果表明, 在降温阶段未发生相分离, 表明材料具有强大的结构稳定性. 此外, 随着温度的进一

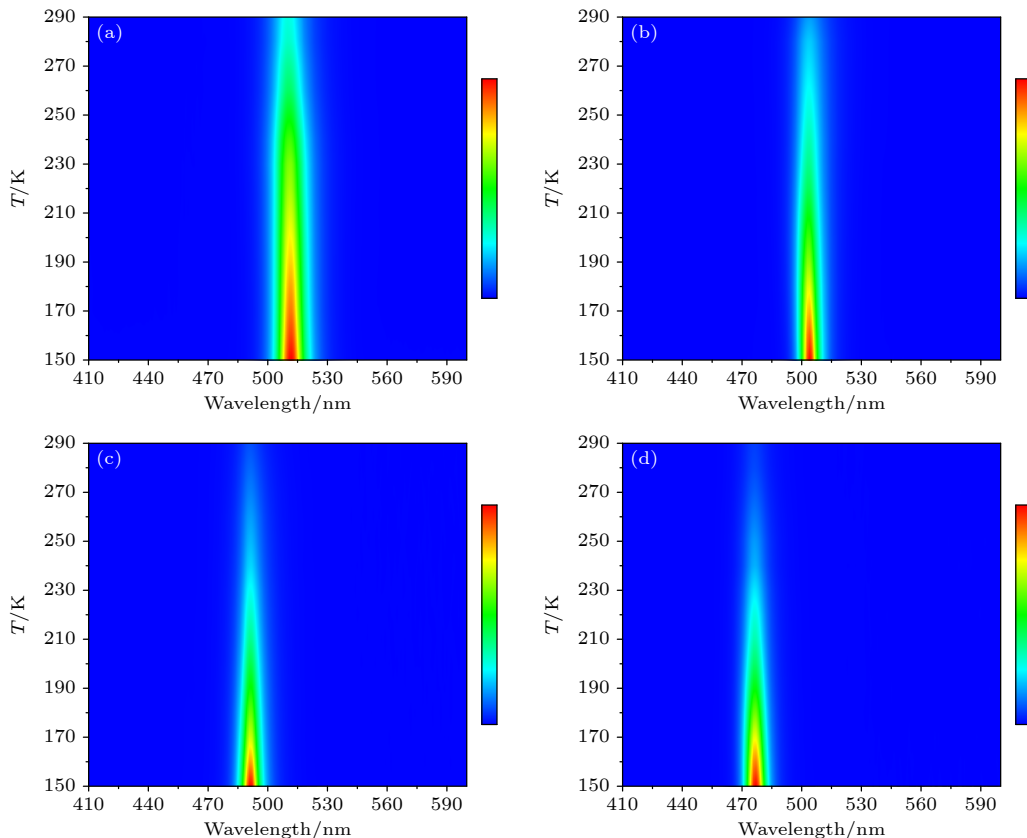


图 3 混合卤化物钙钛矿化合物 $\text{CsPb}(\text{Br}_{1-x}\text{Cl}_x)_3/\text{Cs}_4\text{Pb}(\text{Br}_{1-x}\text{Cl}_x)_6$ 在温度从 290 K 降至 150 K 时的温度依赖性光致发光 (PL) 光谱 (a) $x = 0.1$ 时的 PL 光谱; (b) $x = 0.2$ 时的 PL 光谱; (c) $x = 0.3$ 时的 PL 光谱; (d) $x = 0.4$ 时的 PL 光谱

Fig. 3. Temperature-dependent photoluminescence (PL) spectra of mixed-halide perovskite compounds $\text{CsPb}(\text{Br}_{1-x}\text{Cl}_x)_3/\text{Cs}_4\text{Pb}(\text{Br}_{1-x}\text{Cl}_x)_6$ as the temperature decreases from 290 to 150 K: (a) PL spectrum for $x = 0.1$; (b) PL spectrum for $x = 0.2$; (c) PL spectrum for $x = 0.3$; (d) PL spectrum for $x = 0.4$.

步降低, PL 光谱基本保持不变, 证实了 $\text{Cs}_4\text{Pb}(\text{Br}_{1-x}\text{Cl}_x)_6$ 相的高热稳定性.

这些变温 PL 实验不仅揭示了钙钛矿材料在热应力下的稳定性, 还阐明了 Br/Cl 混合钙钛矿在特定条件下的光学行为. 研究结果突显了 $\text{Cs}_4\text{Pb}(\text{Br}_{1-x}\text{Cl}_x)_6$ 相在稳定复合结构中的关键作用, 使其成为需要热稳定性和光谱稳定性的光电应用中的理想候选材料.

如图 2 和图 3 所示, 当钙钛矿中 Cs/Pb 比为 1.1 时, 在长时间光照或变温条件下均未观察到相分离现象. 为了进一步研究器件实际工作条件下的相分离行为, 我们分析了不同 Cl 含量 ($x = 0.1, 0.2,$

$0.3, 0.4$) 钙钛矿的电致发光光谱. 图 4(a)–(h) 表明, 当 Cs/Pb 为 1 时钙钛矿 $\text{CsPb}(\text{Br}_{1-x}\text{Cl}_x)_3$ 高电流密度激发 (50 mA/cm^2) 下容易发生相分离现象. 相比于 Cs/Pb 为 1 的情况, 在 Cs/Pb 比为 1.1 时, 钙钛矿 $\text{CsPb}(\text{Br}_{1-x}\text{Cl}_x)_3/\text{Cs}_4\text{Pb}(\text{Br}_{1-x}\text{Cl}_x)_6$ 即使在高电流密度激发 (50 mA/cm^2) 下也未发生相分离. 在这些条件下, 发光光谱保持不变, 表明其具有优异的稳定性. 这种稳定性可归因于稳定的 $\text{Cs}_4\text{Pb}(\text{Br}_{1-x}\text{Cl}_x)_6$ 相的形成, 该相是由过量的 CsBr/CsCl 与周围的 $\text{CsPb}(\text{Br}_{1-x}\text{Cl}_x)_3$ 晶粒反应生成的. $\text{Cs}_4\text{Pb}(\text{Br}_{1-x}\text{Cl}_x)_6$ 相比 $\text{CsPb}(\text{Br}_{1-x}\text{Cl}_x)_3$ 具有更高的热力学稳定性, 且其晶格参数与 $\text{CsPb}(\text{Br}_{1-x}\text{Cl}_x)_3$ 高度

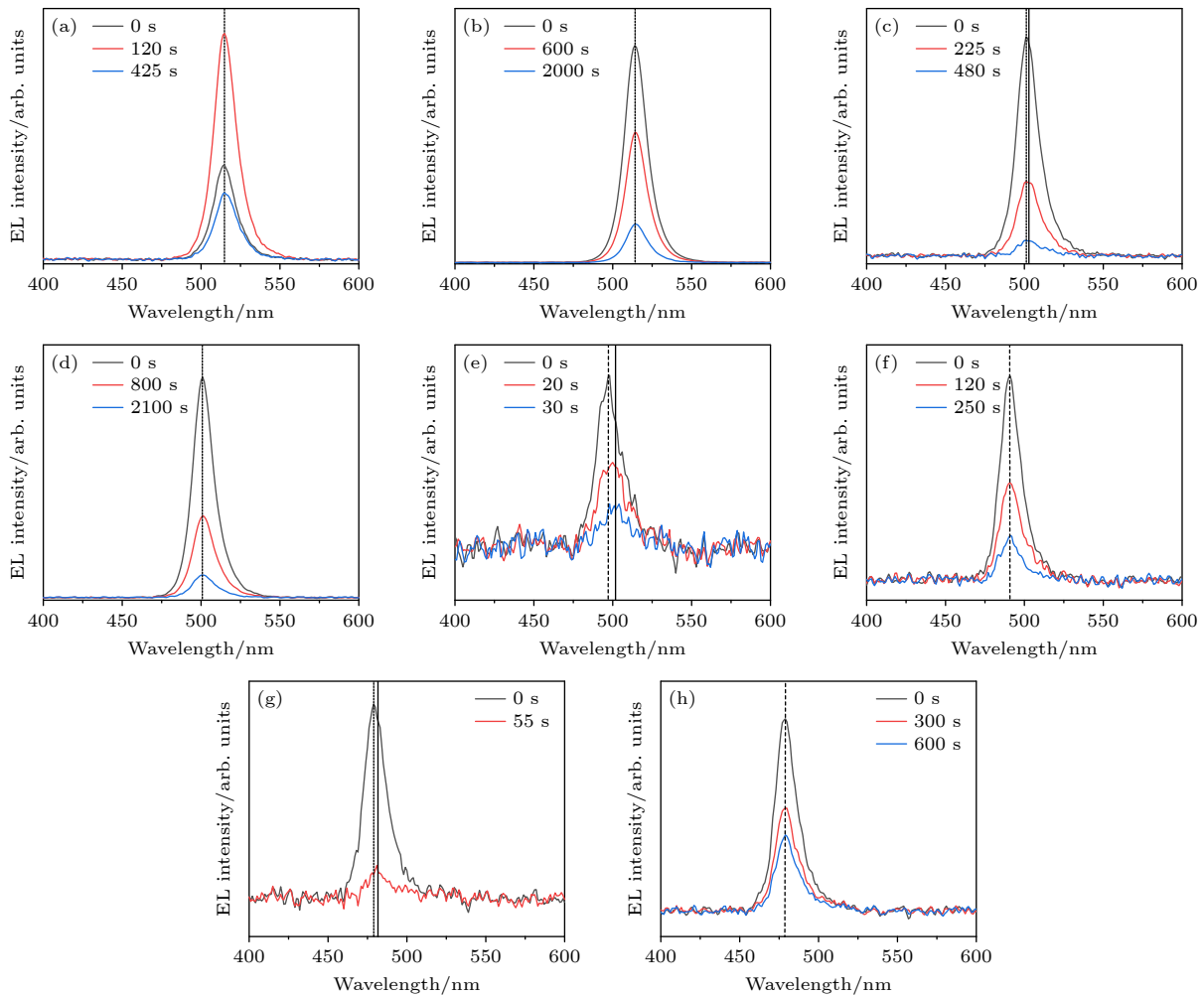


图 4 混合卤化物钙钛矿化合物 $\text{CsPb}(\text{Br}_{1-x}\text{Cl}_x)_3$ 和 $\text{CsPb}(\text{Br}_{1-x}\text{Cl}_x)_3/\text{Cs}_4\text{Pb}(\text{Br}_{1-x}\text{Cl}_x)_6$ 在电流密度为 50 mA/cm^2 时测量的电致发光 (EL) 光谱 (a), (b) $\text{CsPb}(\text{Br}_{1-x}\text{Cl}_x)_3$ 和 $\text{CsPb}(\text{Br}_{1-x}\text{Cl}_x)_3/\text{Cs}_4\text{Pb}(\text{Br}_{1-x}\text{Cl}_x)_6$ 在 $x = 0.1$ 时的 EL 光谱; (c), (d) $\text{CsPb}(\text{Br}_{1-x}\text{Cl}_x)_3$ 和 $\text{CsPb}(\text{Br}_{1-x}\text{Cl}_x)_3/\text{Cs}_4\text{Pb}(\text{Br}_{1-x}\text{Cl}_x)_6$ 在 $x = 0.2$ 时的 EL 光谱; (e), (f) $\text{CsPb}(\text{Br}_{1-x}\text{Cl}_x)_3$ 和 $\text{CsPb}(\text{Br}_{1-x}\text{Cl}_x)_3/\text{Cs}_4\text{Pb}(\text{Br}_{1-x}\text{Cl}_x)_6$ 在 $x = 0.3$ 时的 EL 光谱; (g), (h) $\text{CsPb}(\text{Br}_{1-x}\text{Cl}_x)_3$ 和 $\text{CsPb}(\text{Br}_{1-x}\text{Cl}_x)_3/\text{Cs}_4\text{Pb}(\text{Br}_{1-x}\text{Cl}_x)_6$ 在 $x = 0.4$ 时的 EL 光谱

Fig. 4. Electroluminescence (EL) spectra of mixed-halide perovskite compounds $\text{CsPb}(\text{Br}_{1-x}\text{Cl}_x)_3$ and $\text{CsPb}(\text{Br}_{1-x}\text{Cl}_x)_3/\text{Cs}_4\text{Pb}(\text{Br}_{1-x}\text{Cl}_x)_6$ measured under a current density of 50 mA/cm^2 : (a), (b) EL spectra of $\text{CsPb}(\text{Br}_{1-x}\text{Cl}_x)_3$ and $\text{CsPb}(\text{Br}_{1-x}\text{Cl}_x)_3/\text{Cs}_4\text{Pb}(\text{Br}_{1-x}\text{Cl}_x)_6$ at $x = 0.1$, respectively; (c) and (d) EL spectra of $\text{CsPb}(\text{Br}_{1-x}\text{Cl}_x)_3$ and $\text{CsPb}(\text{Br}_{1-x}\text{Cl}_x)_3/\text{Cs}_4\text{Pb}(\text{Br}_{1-x}\text{Cl}_x)_6$ at $x = 0.2$, respectively; (e), (f) EL spectra of $\text{CsPb}(\text{Br}_{1-x}\text{Cl}_x)_3$ and $\text{CsPb}(\text{Br}_{1-x}\text{Cl}_x)_3/\text{Cs}_4\text{Pb}(\text{Br}_{1-x}\text{Cl}_x)_6$ at $x = 0.3$, respectively; (g), (h) EL spectra of $\text{CsPb}(\text{Br}_{1-x}\text{Cl}_x)_3$ and $\text{CsPb}(\text{Br}_{1-x}\text{Cl}_x)_3/\text{Cs}_4\text{Pb}(\text{Br}_{1-x}\text{Cl}_x)_6$ at $x = 0.4$, respectively.

兼容^[23]. 这种兼容性使得 $\text{Cs}_4\text{Pb}(\text{Br}_{1-x}\text{Cl}_x)_6$ 能够有效钝化 $\text{CsPb}(\text{Br}_{1-x}\text{Cl}_x)_3$ 的表面, 而不会引入显著的界面应变, 从而增强了钙钛矿 LED 的稳定性. 当 Cs/Pb 比调整为 1.1 时, $\text{Cs}_4\text{Pb}(\text{Br}_{1-x}\text{Cl}_x)_6$ 相在晶粒周围形成, 构建了一种复合结构, 该结构在电激发下对离子迁移具有高度抵抗力. 即使在 50 mA/cm^2 的恒定电流密度下, $\text{CsPb}(\text{Br}_{1-x}\text{Cl}_x)_3/\text{Cs}_4\text{Pb}(\text{Br}_{1-x}\text{Cl}_x)_6$ 的发光光 $\text{CsPb}(\text{Br}_{1-x}\text{Cl}_x)_3$ 谱仍保持不变, 且对于 $x = 0.1, 0.2, 0.3, 0.4$ 的样品均未观察到相分离现象. 这证实了钙钛矿复合结构在工作条件下的相分离抑制作用.

由图 5(a) 和图 5(b) 可以知道, 当 Cs/Pb = 1.1,

产生了一个新的相 $\text{Cs}_4\text{Pb}(\text{Br}_{1-x}\text{Cl}_x)_6$, 尽管相 $\text{Cs}_4\text{Pb}(\text{Br}_{1-x}\text{Cl}_x)_6$ 的导电性较差, 但是由于其含量较少, 同时相 $\text{Cs}_4\text{Pb}(\text{Br}_{1-x}\text{Cl}_x)_6$ 析出在 $\text{CsPb}(\text{Br}_{1-x}\text{Cl}_x)_3$ 周围, 由于 $\text{Cs}_4\text{Pb}(\text{Br}_{1-x}\text{Cl}_x)_6$ 带隙大于 $\text{CsPb}(\text{Br}_{1-x}\text{Cl}_x)_3$, 形成一个量子限制区域, 由于载流子限制在一个区域. 因此其导电性不会受到很大影响. 由量子限域效应, 载流子对缺陷态进行钝化, 减少钙钛矿非辐射复合, 延长了激子寿命, 由图 5(c)–(f) 可以看到, 钙钛矿 $\text{CsPb}(\text{Br}_{1-x}\text{Cl}_x)_3/\text{Cs}_4\text{Pb}(\text{Br}_{1-x}\text{Cl}_x)_6$ 相比于 $\text{CsPb}(\text{Br}_{1-x}\text{Cl}_x)_3$ 发光亮度和外量子效率 (EQE) 更高. $\text{Cs}_4\text{Pb}(\text{Br}_{1-x}\text{Cl}_x)_6$ 相围绕在 $\text{CsPb}(\text{Br}_{1-x}\text{Cl}_x)_3$ 周围, 阻止了 Br 和 Cl 的离子移动, 其产生的

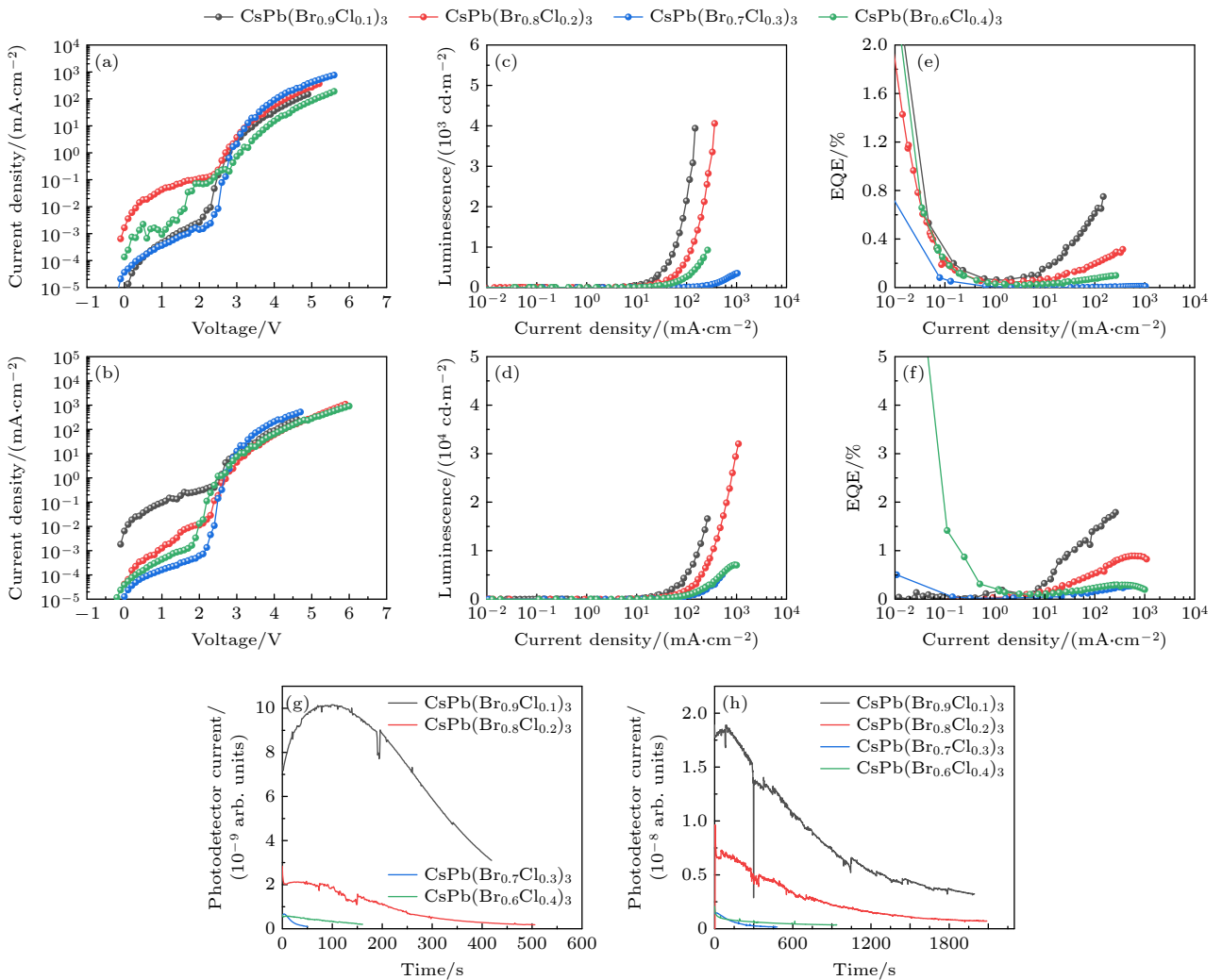


图 5 (a), (b) Cs/Pb = 1 和 Cs/Pb = 1.1 时 $\text{CsPb}(\text{Br}_{1-x}\text{Cl}_x)_3$ 的 J - V 曲线; (c), (d) Cs/Pb = 1 和 Cs/Pb = 1.1 时 $\text{CsPb}(\text{Br}_{1-x}\text{Cl}_x)_3$ 的 J - L 曲线; (e), (f) Cs/Pb = 1 和 Cs/Pb = 1.1 时 $\text{CsPb}(\text{Br}_{1-x}\text{Cl}_x)_3$ 的 EQE 曲线; (g), (h) Cs/Pb = 1 和 Cs/Pb = 1.1 在 50 mA/cm^2 电流密度下 $\text{CsPb}(\text{Br}_{1-x}\text{Cl}_x)_3$ 寿命曲线

Fig. 5. (a), (b) J - V curves of $\text{CsPb}(\text{Br}_{1-x}\text{Cl}_x)_3$ with Cs/Pb = 1 and Cs/Pb = 1.1, respectively; (c), (d) J - L curves of $\text{CsPb}(\text{Br}_{1-x}\text{Cl}_x)_3$ with Cs/Pb = 1 and Cs/Pb = 1.1, respectively; (e), (f) external quantum efficiency (EQE) curves of $\text{CsPb}(\text{Br}_{1-x}\text{Cl}_x)_3$ with Cs/Pb = 1 and Cs/Pb = 1.1, respectively; (g), (h) lifetime curves of $\text{CsPb}(\text{Br}_{1-x}\text{Cl}_x)_3$ with Cs/Pb = 1 and Cs/Pb = 1.1 measured at a current density of 50 mA/cm^2 , respectively.

量子限域效应同时钝化了缺陷, 因此图 5(g), (h) 中, 同样电流密度 (50 mA/cm^2) 下, 由 $\text{CsPb}(\text{Br}_{1-x}\text{Cl}_x)_3/\text{Cs}_4\text{Pb}(\text{Br}_{1-x}\text{Cl}_x)_6$ 薄膜制备的 LED 器件拥有更长的 T_{50} 寿命, 工作稳定性更好.

综上所述, 这种复合结构的形成能够显著提高样品的稳定性和发光性能, 并有效地抑制相分离. 这主要是由于: 首先, $\text{Cs}_4\text{Pb}(\text{Br}_{1-x}\text{Cl}_x)_6$ 纳米晶嵌入到钙钛矿发光相 $\text{CsPb}(\text{Br}_{1-x}\text{Cl}_x)_3$ 中, 形成一个量子限域, 载流子限制在 $\text{CsPb}(\text{Br}_{1-x}\text{Cl}_x)_3$ 中, 对缺陷态进行填充, 提升载流子浓度的同时减少钙钛矿非辐射复合, 增加激子寿命, 最终实现 LED 器件的外量子效率、稳定性等关键参数的大幅提升 [23]. 其次, $\text{Cs}_4\text{Pb}(\text{Br}_{1-x}\text{Cl}_x)_6$ 纳米晶的吉布斯自由能相对低于发光相 $\text{CsPb}(\text{Br}_{1-x}\text{Cl}_x)_3$. 当 $\text{Cs}_4\text{Pb}(\text{Br}_{1-x}\text{Cl}_x)_6$ 纳米晶嵌入到发光相周围时, 它们形成了一种包覆结构. 由于这种结构以及 $\text{Cs}_4\text{Pb}(\text{Br}_{1-x}\text{Cl}_x)_6$ 较低的吉布斯自由能, 它抑制了卤化物离子 (Br^-/Cl^-) 的移动, 从而防止了 Br/Cl 混合卤化物钙钛矿的相分离 [21]. 可见 $\text{CsPb}(\text{Br}_{1-x}\text{Cl}_x)_3/\text{Cs}_4\text{Pb}(\text{Br}_{1-x}\text{Cl}_x)_6$ 复合结构具有协同效应, 不仅增强了材料的光电性能, 还抑制了相分离的产生.

4 结 论

通过将 $\text{Cs}_4\text{Pb}(\text{Br}_{1-x}\text{Cl}_x)_6$ 纳米晶嵌入 $\text{CsPb}(\text{Br}_{1-x}\text{Cl}_x)_3$ 基体, 成功制备了工况下高稳定的全无机混卤钙钛矿薄膜. 相较于单一物相的 $\text{CsPb}(\text{Br}_{1-x}\text{Cl}_x)_3$, 复合 $\text{CsPb}(\text{Br}_{1-x}\text{Cl}_x)_3/\text{Cs}_4\text{Pb}(\text{Br}_{1-x}\text{Cl}_x)_6$ 材料在实际应用中表现出更高的亮度和稳定性. $\text{Cs}_4\text{Pb}(\text{Br}_{1-x}\text{Cl}_x)_6$ 纳米晶包覆在 $\text{CsPb}(\text{Br}_{1-x}\text{Cl}_x)_3$ 周围, 有效地隔绝了 Br/Cl 的迁移路径, 解决了混合卤素钙钛矿中的相分离难题. 此外, 宽禁带的 $\text{Cs}_4\text{Pb}(\text{Br}_{1-x}\text{Cl}_x)_6$ 相通过量子限域效应修饰了钙钛矿薄膜的能带结构, 实现了表面缺陷态的钝化, 大幅提升了外量子效率 (EQE). 总的来说, $\text{CsPb}(\text{Br}_{1-x}\text{Cl}_x)_3/\text{Cs}_4\text{Pb}(\text{Br}_{1-x}\text{Cl}_x)_6$ 材料不仅实现了高色纯度的蓝光发射, 还延长了器件的工作寿命, 为钙钛矿发光器件走向实际应用提供了一种全新的材料解决方案.

参考文献

[1] Stranks S D, Eperon G E, Grancini G, Menelaou C, Alcocer

- M, Leijtens T, Herz L M, Petrozza A, Snaith H J 2013 *Science* **342** 341
- [2] deQuilettes D W, Koch S, Burke S, Paranjli R K, Shropshire A J, Ziffer M E, Ginger D S 2016 *ACS Energy Lett.* **1** 438
- [3] Steirer K X, Schulz P, Teeter G, Stevanovic V, Yang M, Zhu K, Berry J J 2016 *ACS Energy Lett.* **1** 360
- [4] 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 *Nature Nanotechnol.* **9** 687
- [5] Batignani G, Fumero G, Kandada A R S, Cerullo G, Gandini M, Ferrante C, Petrozza A, Scopigno T 2018 *Nat. Commun.* **9** 1971
- [6] Ivanovska T, Dionigi C, Mosconi E, De Angelis F, Liscio F, Morandi V, Ruani G 2017 *J. Phys. Chem. Lett.* **8** 3081
- [7] Feng S C, Shen Y, Hu X M, Su Z H, Zhang K, Wang B F, Cao L X, Xie F M, Li H Z, Gao X, Tang J X, Li Y Q 2024 *Adv. Mater.* **36** 2410225
- [8] Xing Z, Jin G, Du Q, Pang P, Liu T, Shen Y, Zhang D, Yu B, Liang Y, Yang D, Tang J, Wang L, Xing G, Chen J, Ma D 2024 *Adv. Mater.* **36** 2406706
- [9] Gao Y, Cai Q, He Y, Zhang D, Cao Q, Zhu M, Ma Z, Zhao B, He H, Di D, Ye Z, Dai X 2024 *Sci. Adv.* **10** eado5645
- [10] Guo B, Lai R, Jiang S, Zhou L, Ren Z, Lian Y, Li P, Cao X, Xing S, Wang Y, Li W, Zou C, Chen M, Hong Z, Li C, Zhao B, Di D 2022 *Nat. Photonics* **16** 637
- [11] Kim J S, Heo J M, Park G S, Woo S J, Cho C, Yun H J, Kim D H, Park J, Lee S C, Park S H, Yoon E, Greenham N C, Lee T W 2022 *Nature* **611** 688
- [12] Jiang Y, Sun C, Xu J, Li S, Cui M, Fu X, Liu Y, Liu Y, Wan H, Wei K, Zhou T, Zhang W, Yang Y, Yang J, Qin C, Gao S, Pan J, Liu Y, Hoogland S, Sargent E H, Chen J, Yuan M 2022 *Nature* **612** 679
- [13] Jiang Y, Qin C, Cui M, He T, Liu K, Huang Y, Luo M, Zhang L, Xu H, Li S, Wei J, Liu Z, Wang H, Kim G H, Yuan M, Chen J 2019 *Nat. Commun.* **10** 1868
- [14] Chu Z, Zhao Y, Ma F, Zhang C X, Deng H, Gao F, Ye Q, Meng J, Yin Z, Zhang X, You J 2020 *Nat. Commun.* **11** 4165
- [15] Li Z, Chen Z, Yang Y, Xue Q, Yip H L, Cao Y 2019 *Nat. Commun.* **10** 1027
- [16] Xing J, Zhao Y, Askerka M, Quan L N, Gong X, Zhao W, Zhao J, Tan H, Long G, Gao L, Yang Z, Voznyy O, Tang J, Lu Z H, Xiong Q, Sargent E H 2018 *Nat. Commun.* **9** 3541
- [17] Li Z, Chen Z, Shi Z, Zou G, Chu L, Chen X K, Zhang C, So S K, Yip H L 2023 *Nat. Commun.* **14** 6441
- [18] Karlsson M, Yi Z, Reichert S, Luo X, Lin W, Zhang Z, Bao C, Zhang R, Bai S, Zheng G, Teng P, Duan L, Lu Y, Zheng K, Pullerits T, Deibel C, Xu W, Friend R, Gao F 2021 *Nat. Commun.* **12** 361
- [19] Bischak C G, Hetherington C L, Wu H, Aloni S, Ogletree D F, Limmer D T, Ginsberg N S 2017 *Nano Lett.* **17** 1028
- [20] Brennan M C, Draguta S, Kamat P V, Kuno M 2018 *ACS Energy Lett.* **3** 204
- [21] Wang X, Ling Y, Lian X, Xin Y, Dhungana K B, Perez O F, Knox J, Chen Z, Zhou Y, Beery D, Hanson K, Shi J, Lin S, Gao H 2019 *Nat. Commun.* **10** 695
- [22] Wang L, Liu H, Zhang Y, Mohammed O F 2020 *ACS Energy Lett.* **5** 87
- [23] Du P, Li J, Wang L, Sun L, Wang X, Xu X, Yang L, Pang J, Liang W, Luo J, Ma Y, Tang J 2021 *Nat. Commun.* **12** 4751

Compositional design of spectrally stable blue mixed-halide perovskite LEDs

FENG Jiyu ¹⁾²⁾ LIU Min ²⁾ QU Zhengguo ²⁾ ZHAO Dongnan ²⁾
LI Daopeng ²⁾ SHI Tongfei ^{2)†}

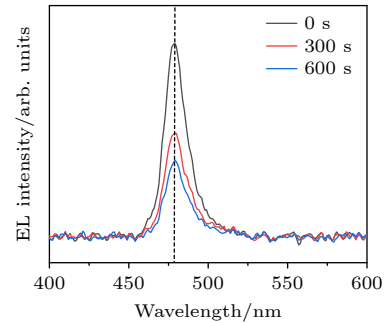
¹⁾ (*Institute of Physical Science and Information Technology, Anhui University, Hefei 230601, China*)

²⁾ (*Key Laboratory of Materials Physics, Institute of Solid State Physics (ISSP), Hefei Institute of Physical Science, Chinese Academy of Sciences, Hefei 230031, China*)

(Received 7 March 2025; revised manuscript received 12 May 2025)

Abstract

This study tackles the significant challenge of phase separation in mixed halide (Br/Cl) perovskite systems, which severely affects the spectral stability of blue perovskite light-emitting diodes (PeLEDs). A compositional engineering strategy is proposed, precisely controlling the Cs:Pb molar ratio (1:1 to 1.1:1) in precursor solutions to construct a $\text{CsPb}(\text{Br}_{1-x}\text{Cl}_x)_3/\text{Cs}_4\text{Pb}(\text{Br}_{1-x}\text{Cl}_x)_6$ composite phase structure. Transmission electron microscopy (TEM) mapping and X-ray diffraction (XRD) analysis confirm that $\text{Cs}_4\text{Pb}(\text{Br}_{1-x}\text{Cl}_x)_6$ nanocrystals (5–8 nm in diameter) grow in situ and uniformly encapsulate $\text{CsPb}(\text{Br}_{1-x}\text{Cl}_x)_3$ microparticles (50–100 nm). This composite architecture has double functional advantages: 1) the Cs_4PbX_6 shell acts as a physical barrier, reducing halide ion migration activation energy and suppressing phase segregation during continuous operation; 2) the wide-bandgap (3.9–4.3 eV) Cs_4PbX_6 induces quantum confinement effects, confining carriers within CsPbX_3 while passivating defect states, thereby improving perovskite performance. The optimized PeLED achieves notable improvements in brightness, external quantum efficiency, and operational stability, maintaining stable emission at 478 nm under a 50 mA/cm² current density. This is achieved by inhibiting halide phase separation and enhancing the efficiency of carrier recombination achieved by the cesium-lead halide heterojunction system. This work provides fundamental insights into phase-stable perovskite design via composite crystallization kinetics, providing a viable pathway toward commercial-grade blue PeLEDs for full-color displays.



Keywords: perovskite, blue light, light-emitting diode (LED)

PACS: 85.60.Jb, 78.60.Fi, 73.50.Gr

DOI: 10.7498/aps.74.20250297

CSTR: 32037.14.aps.74.20250297

† Corresponding author. E-mail: tfshi@issp.ac.cn

光谱稳定的混合卤素蓝光钙钛矿LED设计

冯继雨 刘敏 屈正国 赵东楠 李道鹏 史同飞

Compositional design of spectrally stable blue mixed-halide perovskite LEDs

FENG Jiyu LIU Min QU Zhengguo ZHAO Dongnan LI Daopeng SHI Tongfei

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 74, 148502 (2025) DOI: 10.7498/aps.74.20250297

CSTR: 32037.14.aps.74.20250297

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.74.20250297>

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

基于改性空穴注入层与复合发光层的高效钙钛矿发光二极管

Perovskite light-emitting diode based on combination of modified hole-injection layer and polymer composite emission layer

物理学报. 2021, 70(4): 048502 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20201379>

锡基钙钛矿的研究进展及其在发光二极管中的应用

Recent progress of tin-based perovskites and their applications in light-emitting diodes

物理学报. 2021, 70(4): 048503 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20201284>

采用硫氰酸铵添加剂的高效天蓝色钙钛矿发光二极管

High-efficiency sky blue perovskite light-emitting diodes with ammonium thiocyanate additive

物理学报. 2021, 70(19): 198502 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20211046>

基于离子化合物的高性能钙钛矿发光二极管

Ionic-compound based high performance perovskite light emitting diodes

物理学报. 2022, 71(20): 208502 <https://doi.org/10.7498/aps.71.20220858>

无注入型发光二极管的载流子输运模型研究

Carrier transport model of non-carrier-injection light-emitting diode

物理学报. 2023, 72(4): 048503 <https://doi.org/10.7498/aps.72.20221831>

单个CsPbBr₃钙钛矿量子点的荧光闪烁特性

Photoluminescence blinking properties of single CsPbBr₃ perovskite quantum dots

物理学报. 2021, 70(20): 207802 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20210908>