

高效绿光钙钛矿发光二极管研究进展

瞿子涵 储泽马 张兴旺 游经碧

Research progress of efficient green perovskite light emitting diodes

Qu Zi-Han Chu Ze-Ma Zhang Xing-Wang You Jing-Bi

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 68, 158504 (2019) DOI: 10.7498/aps.68.20190647

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.68.20190647>

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>

光致电化学法提高垂直结构发光二极管出光效率的研究

Increase in light extraction efficiency of vertical light emitting diodes by a photo-electro-chemical etching method

物理学报. 2015, 64(1): 018501 <https://doi.org/10.7498/aps.64.018501>

InGa_N/Ga_N多量子阱结构发光二极管发光机理转变的低频电流噪声表征

Research on emission transition mechanisms of InGa_N/Ga_N multiple quantum well light-emitting diodes using low-frequency current noise

物理学报. 2015, 64(5): 050701 <https://doi.org/10.7498/aps.64.050701>

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>

利用Ag@SiO₂纳米粒子等离子体共振增强发光二极管辐射功率的数值研究

Numerical research of emission properties of localized surface plasmon resonance enhanced light-emitting diodes based on Ag@SiO₂ nanoparticles

物理学报. 2017, 66(23): 237801 <https://doi.org/10.7498/aps.66.237801>

专题：钙钛矿光电器件与物理

高效绿光钙钛矿发光二极管研究进展

瞿子涵¹⁾²⁾ 储泽马¹⁾²⁾ 张兴旺¹⁾²⁾ 游经碧^{1)2)†}

1) (中国科学院半导体研究所, 材料科学重点实验室, 北京 100083)

2) (中国科学院大学, 材料科学与光电工程中心, 北京 100049)

(2019年4月29日收到; 2019年5月19日收到修改稿)

钙钛矿发光二极管具有发光效率高、色纯、发光波长在可见光区间连续可调等优点, 近来成为研究前沿热点. 作为人眼最为敏感的波段, 绿光发射的钙钛矿发光二极管对于白光照明和平板显示具有重要意义, 得到了科研人员的广泛关注. 本文主要介绍绿光钙钛矿发光二极管的发展历史、钙钛矿材料和发光二极管器件的基本结构以及提升绿光钙钛矿发光二极管效率的主要方法. 最后本文对未来绿光钙钛矿发光二极管可能的发展方向进行了简要的预测, 以期对未来该领域的研究提供一些思路.

关键词: 钙钛矿, 发光二极管, 绿光, 效率

PACS: 85.60.Jb, 81.10.Dn, 81.07.Pr, 68.65.Fg

DOI: 10.7498/aps.68.20190647

1 引言

发光二极管作为一种电光转换半导体光电器件, 被广泛应用于固态照明和平板显示等领域^[1]. 最近几年, 以卤素钙钛矿材料作为发光层的钙钛矿发光二极管 (perovskite light emitting diodes, PeLED) 引起了学术界的极大关注. 短短几年时间内, 红光和绿光的 PeLED 外量子效率 (external quantum efficiency, EQE) 分别从 0.76% 和 0.1%^[2] 跃升到了 20.7%^[3] 和 20.3%^[4].

与较为成熟的有机发光二极管^[5] 和无机量子点发光二极管^[6] 相比, PeLED 具有诸如色纯、发光波长在可见光区间连续可调以及可用廉价的溶液法进行制备等众多优势^[7], 具有很大的发展潜力. 绿光 PeLED (green PeLED, GPeLED) 的发光波长在 500—560 nm 范围内, 处于可见光谱的中间部分. 研究表明, 人眼对绿光最为敏感^[8], 因此获得高质量的绿光发射对于实现白光照明和平板显示具有十分重要的意义. GPeLED 得到了研究人

员的广泛关注, 相关研究成果不断涌现, EQE 的记录也不断被刷新 (图 1).

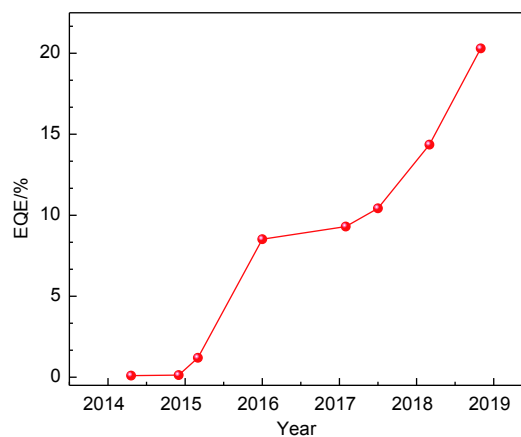


图 1 GPeLED 效率增长趋势

Fig. 1. Increasing trend of GPeLED's EQE.

第一只 GPeLED 于 2014 年 4 月由英国剑桥大学 Friend 教授领导的研究团队^[2] 研制而成, 他们展出了 EQE 为 0.1%, 亮度为 $364 \text{ cd}\cdot\text{m}^{-2}$ 的原型器件. 随后不久, Greenham 研究组^[9] 通过在前驱体溶液中加入添加剂以抑制晶体生长的方法制备

† 通信作者. E-mail: jyou@semi.ac.cn

了 EQE 突破 1% 的 GPeLED. 2015 年初, 黄维、王建浦研究组^[10] 通过加入 PEI 缓冲层进行界面调控的方式降低电子的注入势垒, 将 GPeLED 的亮度提升到 20000 $\text{cd}\cdot\text{m}^{-2}$ 以上.

2015 年底, Lee 研究组^[11] 通过纳米晶钉扎和改变前驱体溶液组分比例的方法将 GPeLED 的 EQE 提升到了前所未有的 8.53%. 在不断提升 EQE 的同时, GPeLED 的亮度也攀升到了惊人的 591197 $\text{cd}\cdot\text{m}^{-2}$ ^[12]. 2017 年初, Rand 研究组^[13] 制备出了 EQE 高达 9.3% 的 GPeLED. 同年, 游经碧等^[14] 将 GPeLED 的 EQE 突破了 10%, 并在随后推进到接近 15%^[15]. 近来, 魏展画等^[4] 的研究成果使得 GPeLED 的 EQE 得到了大幅的提升, 突破了 20% 这一里程碑, 为 GPeLED 的商业化进程奠定了坚实的基础.

本文将首先简要介绍钙钛矿材料的基本概念和 PeLED 的器件结构, 着重论述 GPeLED 相关的重要概念. 然后在此基础上分为材料和器件两个方面讨论影响 GPeLED 效率的主要因素, 总结目前提高 GPeLED 发光效率的常用策略, 以期为进一步提高 GPeLED 的效率指明方向, 最后简单讨论了 GPeLED 的稳定性问题.

2 绿光钙钛矿发光二极管结构

2.1 钙钛矿晶体结构

三维钙钛矿材料的化学式为 ABX_3 , 其中 A 位可以是有机阳离子如甲胺离子 (CH_3NH_3^+ , MA) 和甲脒离子 ($\text{HC}(\text{NH}_2)_2^+$, FA), 或无机阳离子如 Cs^+ ; B 位是金属阳离子如 Pb^{2+} , Sn^{2+} 等; 占据 X 位的是卤离子 I^- , Br^- 和 Cl^- . 钙钛矿的 B 位离子和 X 位离子构成了八面体结构, 而 A 位离子则填充于八面体的间隙之中^[16]. 钙钛矿材料的这种独特结构使得它具有非常高的发光纯度, 比较平衡的载流子注入以及高的载流子迁移率, 且这些优良的光电性质与晶粒的尺寸大小无关^[17]. 除单一离子外, 在 A 位、 B 位和 X 位还可以混合多种离子, 形成掺杂结构; 通过调控各组分的掺杂比例, 可以实现钙钛矿材料的带隙调控, 进而调节其发光峰位^[18]. 一般来说, 在 A 位掺入大体积的离子, 会导致晶格扩张, 使钙钛矿的带隙减小; 而填充于 X 位的离子, 从碘离子到氯离子, 随着电负性的增强, 与 B 位离子形成的化学键变弱, 导致钙钛矿的带隙增

大^[19]. Pb-Br 基的钙钛矿如 CsPbBr_3 , MAPbBr_3 和 FAPbBr_3 等的带隙宽度约为 2.3 eV^[20], 其带边辐射发光波长在绿光波段. 因此 Pb-Br 基的钙钛矿成为制备 GPeLED 的主流材料.

2.2 GPeLED 器件结构

PeLED 的器件结构为“三明治”结构, 即发光层夹于电子注入层 (electron injection layer, EIL) 和空穴注入层 (hole injection layer, HIL) 之间. 依据注入层的顺序, 具体的器件结构又可以分为两种: 一种为正型结构 (图 2(a)), 透明导电玻璃基底作为器件的正极, 其上依此为 HIL、钙钛矿层、EIL 和金属电极 (负极); 另一种为反型结构 (图 2(b)), 透明导电玻璃基底作为器件的负极, 其上依此为 EIL、钙钛矿层、HIL 和金属电极 (正极)^[21]. 在外加电场的的作用下, 载流子通过传输层注入钙钛矿中, 并发生辐射复合, 从而发光. 空穴传输层除了起到传输空穴的作用, 还要同时阻碍电子; 电子传输层的作用则相反. 这样可以很好地将电子-空穴对局域于钙钛矿发光层中, 增大载流子辐射复合的概率. GPeLED 中钙钛矿发光层的导带底约为 3.4 eV, 价带顶约为 5.7 eV^[4]. 考虑到能级匹配的问题, 常用的空穴传输层材料有 PEDOT:PSS 和 CBP 等, 常用的电子传输层材料有 ZnO 和 TPBi 等. 有时为了增强能级的匹配和改善载流子的注入, 会在各层之间插入缓冲层.

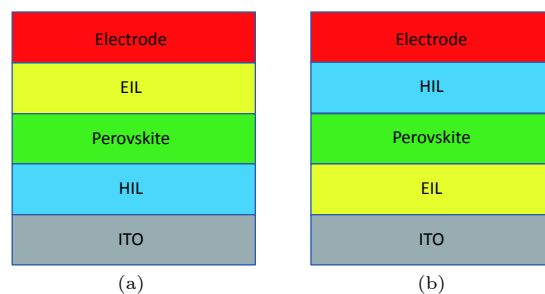


图 2 钙钛矿发光二极管的典型结构 (a) 正置结构; (b) 倒置结构

Fig. 2. Typical device structure of PeLED: (a) Regular structure; (b) inverted structure.

3 提升 GPeLED 效率的主要策略

3.1 GPeLED 效率的主要限制因素

LED 的基本原理是电致发光, 即在外加电场的的作用下, 电子-空穴对或激子等载流子在器件的

发光层中发生辐射复合过程, 可分解为载流子的注入和载流子的复合. 器件发光效率的影响因素主要分为两类, 一是载流子的注入效率, 二是载流子的辐射复合概率. 这些基本原则对于 PeLED 也同样适用, 因此提高载流子注入效率和平衡以及尽可能提高载流子的辐射复合概率成为提高 PeLED 发光效率的有效途径.

当外加电场时, 载流子通过注入层传输并注入钙钛矿层中. 首先, EIL 和 HIL 与钙钛矿层之间的能级匹配问题关乎器件发光层中的载流子注入平衡, 进而影响到器件的发光性能 [22]. EIL 要起到注入电子与阻挡空穴的作用, 而 HIL 要起到注入空穴与阻挡电子的作用 [23]. 如果能级不匹配, 注入层与钙钛矿层之间产生较大的势垒, 便会影响到电子和空穴的注入效率, 导致电子和空穴之间注入的不平衡 [24], 从而降低电子空穴对的辐射复合概率. 这将严重影响 PeLED 的发光效率. 其次, 相较于钙钛矿内部, 各层之间的界面会由于晶格常数的不同而诱导出比较多的缺陷态, 这些缺陷态比较容易捕获注入的载流子并在界面处发生淬灭, 导致载流子向钙钛矿中的注入变差, 影响器件的发光效率 [25].

钙钛矿中的重金属离子和有机成分会阻碍载流子的移动, 使钙钛矿内部产生比较大的电荷极化, 从而导致钙钛矿具有比较大的介电常数 [26]. 介电常数与激子束缚能成反比关系 [27], 因而钙钛矿一般具有比较小的激子束缚能, 如 MAPbBr₃ 的激子束缚能仅为 76 meV [28], 这与室温下的分子热运动能量在同一量级. 因此室温下钙钛矿中的载流子一般认为是自由载流子或者是弱束缚的激子. 这一特点使得钙钛矿成为一种性能非常优异的光伏材料 [29]. 但对于 PeLED 而言, 钙钛矿较低的激子束缚能将极大地抑制电子和空穴的辐射复合概率 [7]. 因为当电子和空穴之间产生束缚作用形成激子时, 发生的复合过程是辐射复合过程; 而当自由电子和空穴在钙钛矿中相遇复合时, 存在的 Shockley-Read-Hall 复合、双分子复合和 Auger 复合这三种复合过程中仅有双分子复合这一种过程为辐射复合过程 (图 3) [7]. 研究表明, 通过钙钛矿中的缺陷态进行的 Shockley-Read-Hall 复合占主导地位 [26], 因此材料内部的缺陷态密度对 GPeLED 的效率也起着至关重要的作用.

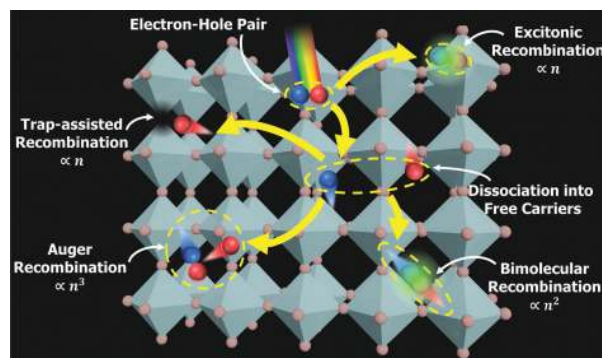


图 3 钙钛矿材料中电子、空穴的复合机制 [7]

Fig. 3. Recombination mechanisms of electrons and holes in perovskite [7].

3.2 通过钙钛矿纳米化提升 GPeLED 效率的途径

对于钙钛矿材料中的载流子来说, 当形成激子时, 发生的复合过程是辐射复合机制; 而当自由载流子相遇复合时, 只有发生双分子复合时才是辐射复合机制. 然而钙钛矿材料较低的激子束缚能使得载流子在室温下很难形成激子. 研究发现, 通过加强对载流子的空间限制, 可以提升对载流子的束缚能力, 从而提高激子束缚能 [30]. 目前学术界广泛采用三种方式来对载流子进行量子限域: 1) 制备纳米晶钙钛矿薄膜; 2) 合成钙钛矿量子点; 3) 制备准二维钙钛矿薄膜.

3.2.1 纳米晶钙钛矿

对钙钛矿析晶成膜动力学过程的控制可以有效地减小钙钛矿晶粒的尺寸大小 [31]. 当钙钛矿的晶粒尺寸较小时, 对由外源激发而产生的激子具有比较好的束缚作用, 从而增强载流子的辐射复合过程, 使得材料具有高的荧光量子产额 (photoluminescence quantum yield, PLQY).

通过在钙钛矿结晶成膜的过程中抑制晶体的生长, 可以得到晶粒尺寸在 10 nm 左右的钙钛矿薄膜, 称为钙钛矿纳米晶. Greenham 研究组 [9] 通过加入 PIP (polyimide precursor dielectric) 添加剂的方式在钙钛矿结晶的过程中阻滞了晶体的生长过程. 他们认为 PIP 是作为晶粒生长的母体而存在的, 能够限制晶粒的生长从而减小析出晶粒的尺寸. 在此方法的基础上制备的器件获得了峰位在 540 nm 的绿光发射. 器件的最大 EQE 为 1.2% (图 4(a)), 亮度达到了 2800 cd·m⁻² (图 4(b)).

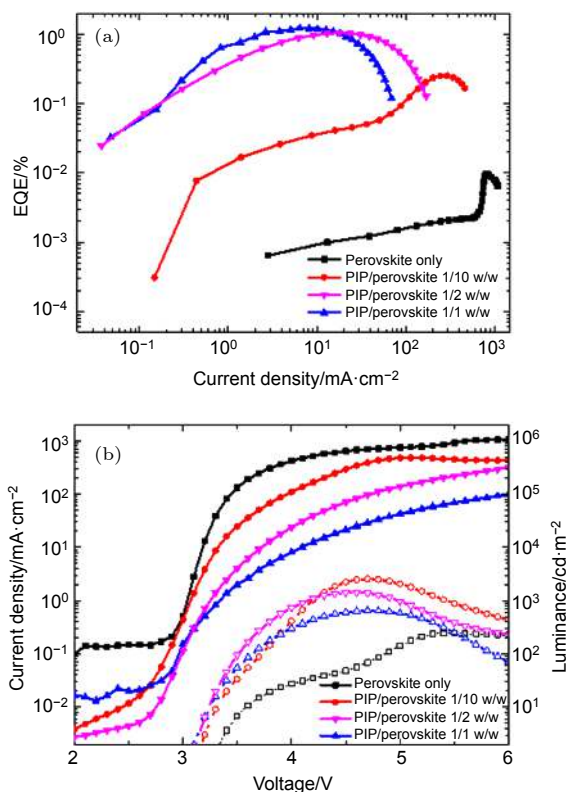


图 4 结构为 ITO/PEDOT:PSS/MAPbBr₃/PIP/F8/Ca/Ag 的器件性能 (a) EQE 随电流密度的变化; (b) 亮度/电流密度随电压的变化^[9]
 Fig. 4. Devices based on the ITO/PEDOT:PSS/MAPbBr₃/PIP/F8/Ca/Ag structure: (a) EQE versus current density; (b) luminance/current density versus voltage^[9].

2015 年底, Cho 等^[11]在 *Science* 上报道了一种称为纳米晶钉扎的策略, 后来成为限制钙钛矿晶粒尺寸的一种典型范式. 他们在旋涂钙钛矿的过程中滴入掺了 TPBi 的氯仿 (图 5(a)), 成功地将钙钛矿晶粒的尺寸限制在不足 100 nm (图 5(b)). 通过这种方法, 他们将钙钛矿中的激子扩散长度缩减到 67 nm, 从而减小了激子解离成自由载流子的可能性. 通过纳米晶钉扎制备的 GPeLED 器件的 EQE 从不足 1% 提升到了 8.52%, 最大电流效率 (current efficiency, CE) 也超过了 40 cd·A⁻¹.

3.2.2 钙钛矿量子点

钙钛矿量子点是一种零维的纳米结构, 可以通过多种不同方法合成得到, 其透射电子显微镜 (TEM) 示意图如图 6(a) 所示^[32]. 通过将载流子束缚于量子点结构中, 可以有效增强电子和空穴之间的相互作用, 提高载流子形成激子的概率以及载流子的辐射复合概率.

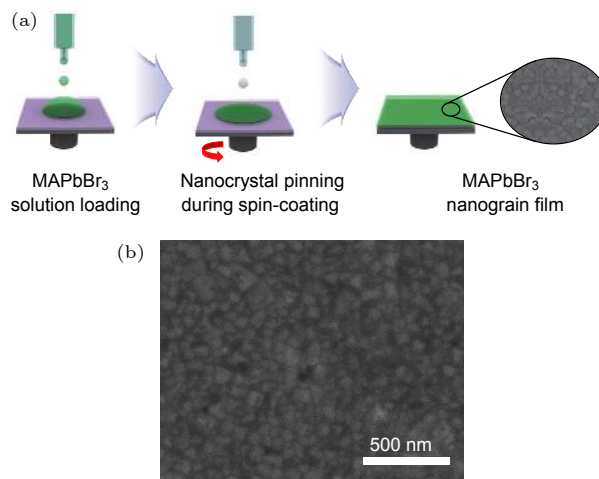


图 5 (a) 纳米晶钉扎法步骤图示; (b) 纳米晶扫描电子显微镜 (SEM) 图^[11]
 Fig. 5. (a) Schematic illustration of NCP processes; (b) SEM image of grains^[11].

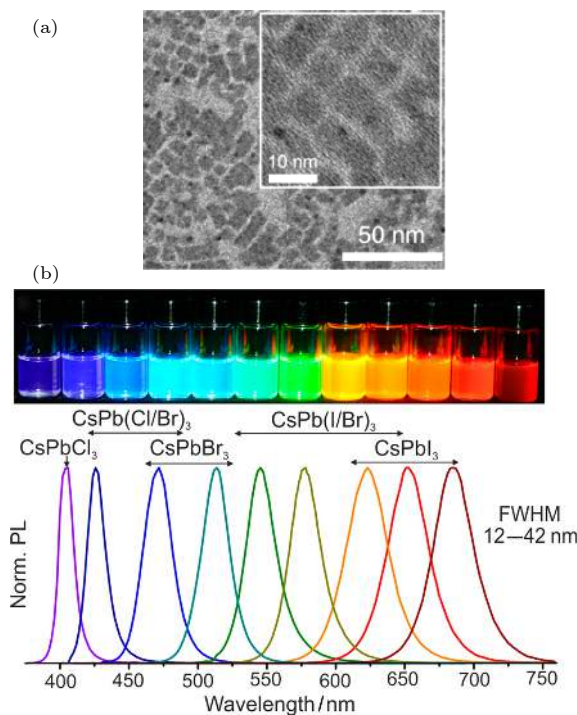


图 6 (a) 钙钛矿量子点 TEM 图^[32]; (b) 量子点 PeLED 发光峰位的调节^[33]
 Fig. 6. (a) TEM graph of perovskite quantum dot^[32]; (b) the gradual change of wavelength from quantum dot PeLED^[33].

溶液形式下的钙钛矿量子点具有非常高的 PLQY (> 90%), 且具有非常窄的半峰宽. 通过改变量子点的尺寸以及钙钛矿的组分, 可以改变钙钛矿的带隙, 使其完成对可见光谱的全覆盖 (图 6(b))^[33]. 最近, 基于钙钛矿量子点作为发光层制备的 GPeLED, EQE 已经达到了 16.48%^[34]. 但

量子点 GPeLED 的性能还存在一些限制. 量子点 GPeLED 中的配体是绝缘体, 附着于量子点表面上会妨碍载流子的传输, 影响器件性能. 此外, 虽然溶液形式的钙钛矿量子点具有非常高的 PLQY, 但将其制备成薄膜后, PLQY 将会剧烈下降. 在结晶过程中, 胶体量子点还容易发生团簇现象, 这些因素都会严重影响器件的性能, 使得量子点 GPeLED 的性能与预期相比还有一定的差距^[35].

3.2.3 准二维钙钛矿

通过在 A 位部分掺杂大体积的有机离子 (如长链铵离子), 可以形成 $[BX_6]$ 八面体层被夹在大体积离子之间的层状晶格结构, 即准二维钙钛矿结构. 在这种结构中, 载流子可以被有效地束缚于量子阱中, 从而显著地提高激子束缚能. 通过改变长链铵离子的含量, 可以调节无机八面体层的层数, 进而间接地调控钙钛矿材料的带隙. 在实际情形下, 往往会形成具有多种不同带隙相的多量子阱结构. 由外源激发出的激子会自发地从带隙大的相转移至带隙小的相, 然后在带隙最小的相里发生辐射复合过程 (图 7)^[36]. 在这个过程中, 只有带隙最小相中的缺陷态会导致载流子的非辐射复合, 这大大降低了材料中缺陷态的密度以及由此导致的激子的淬灭, 从而有助于提升器件的发光效率.

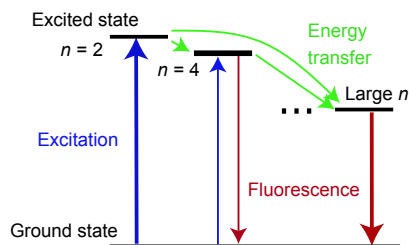


图 7 准二维钙钛矿中的能量转移过程^[36]

Fig. 7. Energy transfer process in the quasi-2D perovskite^[36].

准二维钙钛矿的概念最早由黄维、王建浦研究组^[36]以及 Sargent 研究组^[37]几乎同时独立提出, 并被成功地应用于近红外 PeLED 上, 分别取得了 11.7% 和 8.8% 的 EQE. 随后不久, Byun 等^[30]便将准二维钙钛矿的概念引入 GPeLED. 他们在 2016 年 6 月用 $(C_6H_5C_2H_4NH_3)_2PbBr_4$ ($(PEA)_2PbBr_4$) 与 $MAPbBr_3$ 进行混合, 通过调节两者的体积比, 获得了具有不同无机层层数相的准二维钙钛矿材料 $PEA_2MA_{m-1}Pb_mBr_{3m+1}$, 并制备了 GPeLED. 器件结构为 ITO/Buf-HIL/Perovskite/TPBi/LiF/

Al, 器件的 CE 达到了 $4.9 \text{ cd}\cdot\text{A}^{-1}$ (图 8(a)), 最大亮度为 $2935 \text{ cd}\cdot\text{m}^{-2}$ (图 8(b)). 这也是科研人员报道的第一个准二维可见光 PeLED.

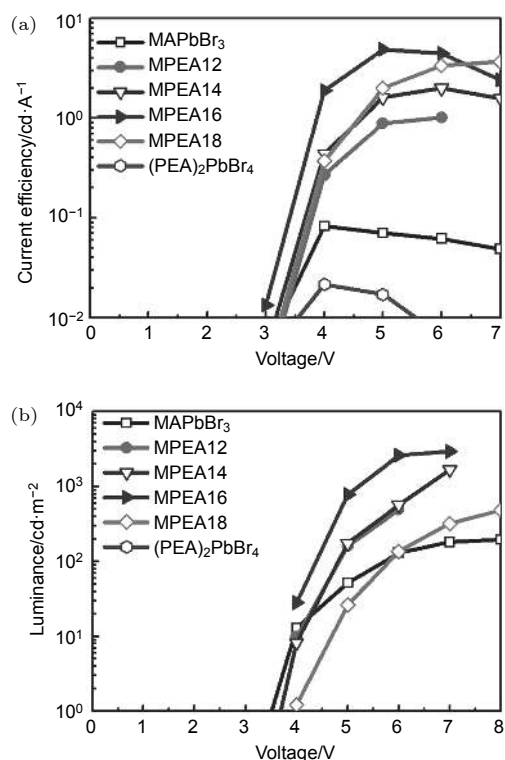


图 8 结构为 ITO/Buf-HIL/ $PEA_2MA_{m-1}Pb_mBr_{3m+1}$ /TPBi/LiF/Al 的器件性能 (a) CE 随电压的变化; (b) 亮度随电压的变化^[30]

Fig. 8. Devices based on the ITO/Buf-HIL/ $PEA_2MA_{m-1}Pb_mBr_{3m+1}$ /TPBi/LiF/Al structure: (a) Current efficiency vs. voltage; (b) luminance vs. voltage^[30].

2017 年底, 金一政研究组^[38]采用类似的方法, 将 $PBABr$ 和 $CsPbBr_3$ 进行混合, 得到了化学式为 $PBA_2(CsPbBr_3)_{n-1}PbBr_4$ 的准二维钙钛矿薄膜, 并制备了结构为 ITO/NiO/TFB/PVK/ $PBA_2(CsPbBr_3)_{n-1}PbBr_4$ /TPBi/LiF/Al 的 GPeLED. 该器件的最大 EQE 达到了 10.4%, 最大亮度也达到了 $10^4 \text{ cd}\cdot\text{m}^{-2}$ 量级.

以上所述的三种途径并不是相互孤立的. Rand 研究组^[13]研究发现, 通过调控长链铵离子和 A 位离子的摩尔比, 准二维钙钛矿可以自组织为晶粒尺寸只有 10 nm 左右的纳米晶. 通过这种方法将降低晶体维度和减小晶粒尺寸两个策略相结合, 他们制备了结构为 ITO/PVK/Perovskite/TPBi/LiF/Al 的 GPeLED, 得到了 EQE 达到 9.3% 的器件.

3.3 通过优化器件结构来提升 GPeLED 效率的途径

当以钙钛矿薄膜作为发光层制备 LED 器件时, 钙钛矿会与器件的其他功能层产生接触, 相互作用. 一方面, 钙钛矿层与载流子注入层之间能级不匹配会产生注入势垒, 影响载流子向钙钛矿的注入; 另一方面, 界面处容易产生缺陷态, 导致载流子在界面处淬灭. 因此, 为了提升器件性能, 可以从改善能级的匹配和表面钝化两方面入手进行考虑.

3.3.1 通过改善能级匹配来增强载流子注入平衡

在正型结构的 GPeLED 中, 人们通常采用 PEDOT:PSS 和 TPBi 作为 HIL 和 EIL. 商品化的 PEDOT:PSS 的费米能级在 5.2 eV 左右, 与 Br 基钙钛矿的价带顶 5.8 eV 之间有很大的势垒, 这导致空穴向钙钛矿中的注入较差.

游经碧研究组 [15] 通过向 PEDOT:PSS 中掺入 PSS-Na, 显著提升了空穴传输层的功函数, 有效降低了空穴向钙钛矿中的注入势垒, 从而增强了载流子的注入平衡 (图 9(a)), 器件的性能也得到了很好的提升 (图 9(b)).

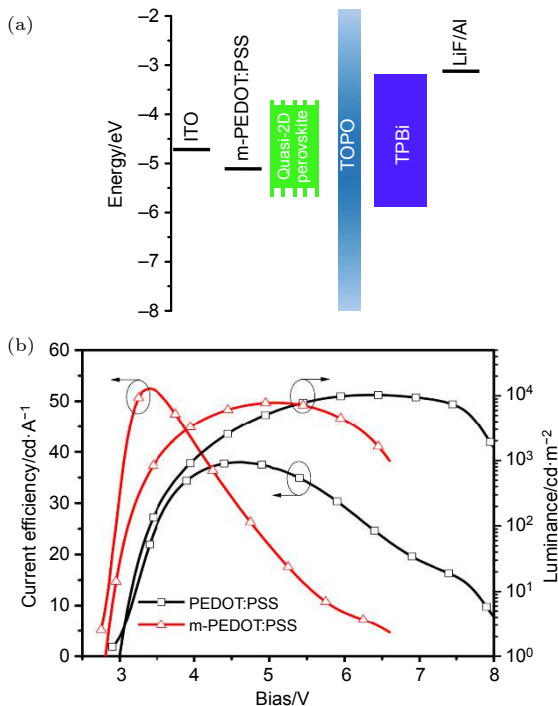


图 9 (a) HIL 掺杂后的器件能带结构图; (b) HIL 掺杂前后器件的电流效率和亮度 [15]

Fig. 9. (a) Energy band diagram after HIL doping; (b) current efficiency and luminance before and after HIL doping [15].

Cho 等 [11] 通过添加 PFI 对 PEDOT:PSS 进行改性的方法, 在其表面自组装一层分子层. 这样形成的导电聚合物的能带向下弯曲 (图 10), 大大降低了空穴向钙钛矿中的注入势垒. 通过这种方式他们制备了当时效率最高的 GPeLED.

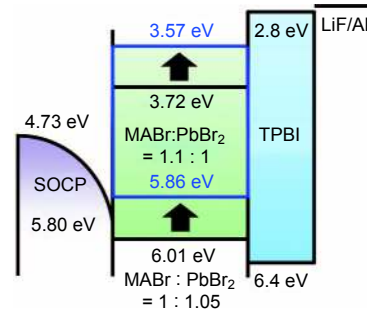


图 10 对 PEDOT:PSS 改性后的器件能带结构图 [11]
Fig. 10. Energy band diagram of the device after modification to PEDOT:PSS [11].

在正型结构中, 人们通常在 TPBi 与 Al 电极之间引入一薄层 LiF, 以实现电子传输层与电极之间更好的欧姆接触 [39]. 在反型结构的 GPeLED 中, 人们常在 CBP 和电极之间沉积一层 MoO₃ 进行修饰, 以获得更好的欧姆接触 [14].

3.3.2 通过表面钝化减小缺陷态密度

由于界面处存在一定程度的晶格失配, 相对于材料内部来说更容易形成缺陷. 近年来, 科研人员采用表面钝化的方式对界面进行修饰, 有效减小了界面处的缺陷态密度, 取得了许多进展.

2017 年游经碧研究组 [14] 在 ZnO 上叠加了一层亲水的绝缘聚合物 PVP, 对表面进行钝化. 钝化之后表面缺陷态密度减小, 有效缓解了界面处的激子淬灭过程. 通过这种方式他们制备了 EQE 达到 10.4% 的 GPeLED, 相应的器件结构为 ITO/ZnO/PVP/Cs_{0.87}MA_{0.13}PbBr₃/CBP/MoO₃/Al.

2018 年游经碧研究组 [15] 又在准二维钙钛矿层与 TPBi 之间插入有机小分子 TOPO, TOPO 中的配体与钙钛矿中不完整的无机八面体之间发生反应形成化学键, 从而对钙钛矿表面形成钝化. 钝化后钙钛矿薄膜的 PLQY 从 57.3% 增加到 73.8% (图 11(a)), 荧光寿命也从 0.17 μs 增加到 0.36 μs (图 11(b)). 这表面界面处的非辐射复合缺陷得到了有效抑制. 通过这种方法他们将 GPeLED 的 EQE 推进到了 14.36%.

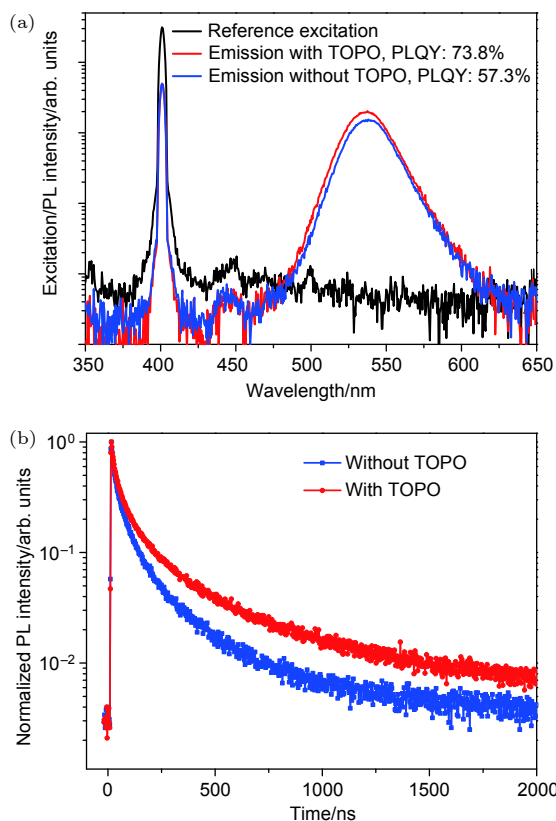


图 11 (a) TOPO 钝化前后的钙钛矿薄膜光致荧光 (PL) 谱; (b) TOPO 钝化前后的钙钛矿荧光寿命^[15]
 Fig. 11. (a) Photoluminescence spectrum of perovskite thin film with and without TOPO passivation; (b) fluorescence lifetime of perovskite thin film with and without TOPO passivation^[15].

魏展画研究组^[4]利用 CsPbBr₃ 和 MABr 在有机溶剂 DMSO 中溶解度差异制备了具有准核-壳结构的钙钛矿薄膜. 他们认为 MABr 壳具有钝化 CsPbBr₃ 中的非辐射复合缺陷的作用, 这种钝化减小了钙钛矿中非辐射复合中心的密度. 通过这种方式他们制备了 EQE 高达 20.3% 的 GPeLED. 这是到目前为止 GPeLED 所取得的最好结果.

4 总结与展望

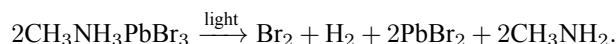
钙钛矿作为一种具有优异光电特性的材料, 被

认为是新型 LED 发光层材料的有力候选之一, 其中 GPeLED 更是受到科研工作者的极大关注. 经过几年的研究, 科研人员发展了一系列制备高效 GPeLED 的方法, 主要是从钙钛矿材料本身和器件结构两个角度进行优化, 包括降低钙钛矿材料的维度、减小钙钛矿晶粒的尺寸、改善钙钛矿薄膜质量以及优化器件层间能级匹配等一系列方法.

目前 GPeLED 的 EQE 已经突破了 20%, 在效率上已经具备了商业化的前景, 制约 GPeLED 继续发展的另一大问题是稳定性问题. 稳定性问题包括钙钛矿材料的稳定性和 LED 器件的稳定性两个方面. 对材料的稳定性产生影响的主要因素包括温度、湿度和光照^[1]. 器件工作时产生的 Joule 热会加速钙钛矿材料的分解, 例如:



当受到光照时, 钙钛矿材料也会发生分解, 例如:



在湿度比较大的环境下, 水与钙钛矿会发生反应, 使钙钛矿材料变质. 从器件角度来看, 在器件工作时, 载流子传输层可能会与钙钛矿层发生反应; 同时电极中的金属原子可能会扩散进入载流子传输层乃至钙钛矿层中并与其发生反应. 常用的 HTL 材料如 PEDOT:PSS 也会与 ITO 形成 PSS—In 键和 PSS—Sn 键^[40]. 目前市场上比较成熟的绿光有机发光二极管的寿命已经可以达到 10⁴—10⁵ h, 但由于以上列举的影响器件稳定性的因素, GPeLED 在实用条件下只能持续工作百小时. 部分高效 GPeLED 的寿命参数列于表 1 中. 目前已经有一部分研究开始关注稳定性方面的问题, 如用全无机钙钛矿替代有机无机杂化钙钛矿以提高材料的热稳定性, 向钙钛矿中引入疏水的成分以提升材料的湿度稳定性等. 另外通过封装也能在一定程度上提高 GPeLED 的稳定性. 可以预见, 未来有关 GPeLED 的研究重点将从提升效率延伸到兼顾器件的稳定性.

表 1 部分高效 GPeLED 的工作寿命
 Table 1. Working lifetime of some high-efficiency GPeLEDs.

文献	器件结构	最大EQE/%	寿命参数($L_0 = 100 \text{ cd}\cdot\text{m}^{-2}$)
[14]	ITO/ZnO/PVP/Pero/CBP/MoO ₃ /Al	10.43	$T_{50} = 10 \text{ min}$
[41]	ITO/PEDOT:PSS/Pero/TPBi/LiF/Al	12.1	$T_{50} = 135 \text{ min}$
[15]	ITO/PEDOT:PSS/Pero/TOPO/TPBi/LiF/Al	14.36	$T_{50} = 4.8 \text{ h}$
[4]	ITO/PEDOT:PSS/Pero/PMMA/B3PYMPM/LiF/Al	20.3	$T_{50} = 104.56 \text{ h}$

参考文献

- [1] Quan L N, de Arquer F P G, Sabatini R P, Sargent E H 2018 *Adv. Mater.* **30** 1801996
- [2] 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
- [3] Cao Y, Wang N N, Tian H, Guo J S, Wei Y Q, Chen H, Miao Y F, Zou W, Pan K, He Y R, Cao H, Ke Y, Xu M M, Wang Y, Yang M, Du K, Fu Z W, Kong D C, Dai D X, Jin Y Z, Li G Q, Li H, Peng Q M, Wang J P, Huang W 2018 *Nature* **562** 249
- [4] Lin K B, Xing J, Quan L N, de Arquer F P G, Gong X W, Lu J X, Xie L Q, Zhao W J, Zhang D, Yan C Z, Li W Q, Liu X Y, Lu Y, Kirman J, Sargent E H, Xiong Q H, Wei Z H 2018 *Nature* **562** 245
- [5] Chen C H, Tang C W 2001 *Appl. Phys. Lett.* **79** 3711
- [6] Dai X L, Deng Y Z, Peng X G, Jin Y Z 2017 *Adv. Mater.* **29** 1607022
- [7] Kim Y H, Kim J S, Lee T W 2018 *Adv. Mater.* DOI: 10.1002/adma.201804595
- [8] Peng W T, Shao S Y, Lin Z Y, Shan H R, Zhang J R 2016 *J. Optoelectron. Laser* **27** 1320 (in Chinese) [彭玮婷, 邵双运, 林子钰, 单宏儒, 张清瑞 2016 光子·激光 **27** 1320]
- [9] Li G R, Tan Z K, Di D W, Lai M L, Jiang L, Lim J H W, Friend R H, Greenham N C 2015 *Nano Lett.* **15** 2640
- [10] Wang J P, Wang N N, Jin Y Z, Si J J, Tan Z K, Du H, Cheng L, Dai X L, Bai S, He H P, Ye Z Z, Lai M L, Friend R H, Huang W 2015 *Adv. Mater.* **27** 2311
- [11] Cho H C, Jeong S H, Park M H, Kim Y H, Wolf C, Lee C L, Heo J H, Sadhanala A, Myoung N, Yoo S, Im S H, Friend R H, Lee T W 2015 *Science* **350** 1222
- [12] Li J Q, Shan X, Bade S G R, Geske T, Jiang Q L, Yang X, Yu Z B 2016 *J. Phys. Chem. Lett.* **7** 4059
- [13] Xiao Z G, Kerner R A, Zhao L F, Tran N L, Lee K M, Koh T W, Scholes G D, Rand B P 2017 *Nat. Photon.* **11** 108
- [14] Zhang L Q, Yang X L, Jiang Q, Wang P Y, Yin Z G, Zhang X W, Tan H R, Yang Y, Wei M Y, Sutherland B R, Sargent E H, You J B 2017 *Nat. Commun.* **8** 15640
- [15] Yang X L, Zhang X W, Deng J X, Chu Z M, Jiang Q, Meng J H, Wang P Y, Zhang L Q, Yin Z G, You J B 2018 *Nat. Commun.* **9** 570
- [16] Green M A, Ho-Baillie A, Snaith H J 2014 *Nat. Photon.* **8** 506
- [17] Kim Y H, Lee G H, Kim Y T, Wolf C, Yun H J, Kwon W, Park C G, Lee T W 2017 *Nano Energy* **38** 51
- [18] Noh J H, Im S H, Heo J H, Mandal T N, Seok S I 2013 *Nano Lett.* **13** 1764
- [19] Mosconi E, Amat A, Nazeeruddin M K, Gratzel M, de Angelis F 2013 *J. Phys. Chem. C* **117** 13902
- [20] Kitazawa N, Watanabe Y, Nakamura Y 2002 *J. Mater. Sci.* **37** 3585
- [21] Veldhuis S A, Boix P P, Yantara N, Li M J, Sum T C, Mathews N, Mhaisalkar S G 2016 *Adv. Mater.* **28** 6804
- [22] Seo H K, Kim H, Lee J, Park M H, Jeong S H, Kim Y H, Kwon S J, Han T H, Yoo S, Lee T W 2017 *Adv. Mater.* **29** 1605587
- [23] Yan F, Xing J, Xing G C, Quan L, Tan S T, Zhao J X, Su R, Zhang L L, Chen S, Zhao Y W, Huan A, Sargent E H, Xiong Q H, Demir H V 2018 *Nano Lett.* **18** 3157
- [24] Schulz P, Edri E, Kirmayer S, Hodes G, Cahen D, Kahn A 2014 *Energy Environ. Sci.* **7** 1377
- [25] Yin W J, Shi T T, Yan Y F 2014 *Appl. Phys. Lett.* **104** 063903
- [26] Adjokatse S, Fang H H, Loi M A 2017 *Mater. Today* **20** 413
- [27] Kumar S, Jagielski J, Yakunin S, Rice P, Chiu Y C, Wang M C, Nedelcu G, Kim Y, Lin S C, Santos E J G, Kovalenko M V, Shih C J 2016 *ACS Nano* **10** 9720
- [28] Tanaka K, Takahashi T, Ban T, Kondo T, Uchida K, Miura N 2003 *Solid State Commun.* **127** 619
- [29] Meng L, Yao E P, Hong Z R, Chen H J, Sun P Y, Yang Z L, Li G, Yang Y 2017 *Adv. Mater.* **29** 1603826
- [30] Byun J, Cho H, Wolf C, Jang M, Sadhanala A, Friend R H, Yang H, Lee T W 2016 *Adv. Mater.* **28** 7515
- [31] Wang Z J, Huai B X, Yang G J, Wu M G, Yu J S 2018 *J. Lumin.* **204** 110
- [32] Chiba T, Hoshi K, Pu Y J, Takeda Y, Hayashi Y, Ohisa S, Kawata S, Kido J 2017 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **9** 18054
- [33] 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
- [34] Song J Z, Fang T, Li J H, Xu L M, Zhang F J, Han B N, Shan Q S, Zeng H B 2018 *Adv. Mater.* **30** 1805409
- [35] Deng W, Xu X Z, Zhang X J, Zhang Y D, Jin X C, Wang L, Lee S T, Jie J S 2016 *Adv. Funct. Mater.* **26** 4797
- [36] Wang N N, Cheng L, Ge R, Zhang S T, Miao Y F, Zou W, Yi C, Sun Y, Cao Y, Yang R, Wei Y Q, Guo Q, Ke Y, Yu M T, Jin Y Z, Liu Y, Ding Q Q, Di D W, Yang L, Xing G C, Tian H, Jin C H, Gao F, Friend R H, Wang J P, Huang W 2016 *Nat. Photon.* **10** 699
- [37] Yuan M J, Quan L N, Comin R, Walters G, Sabatini R, Voznyy O, Hoogland S, Zhao Y B, Beaugregard E M, Kanjanaboos P, Lu Z H, Kim D H, Sargent E H 2016 *Nat. Nanotechnol.* **11** 872
- [38] Si J J, Liu Y, He Z F, Du H, Du K, Chen D, Li J, Xu M M, Tian H, He H P, Di D W, Ling C Q, Cheng Y C, Wang J P, Jin Y Z 2017 *ACS Nano* **11** 11100
- [39] Kim Y H, Cho H, Heo J H, Kim T S, Myoung N, Lee C L, Im S H, Lee T W 2015 *Adv. Mater.* **27** 1248
- [40] Yambem S D, Liao K S, Alley N J, Curran S A 2012 *J. Mater. Chem.* **22** 6894
- [41] Lee S, Park J H, Nam Y S, Lee B R, Zhao B D, Di Nuzzo D, Jung E D, Jeon H, Kim J Y, Jeong H Y, Friend R H, Song M H 2018 *ACS Nano* **12** 3417

SPECIAL TOPIC—Perovskite optoelectronic devices and physics

Research progress of efficient green perovskite light emitting diodes

Qu Zi-Han¹⁾²⁾ Chu Ze-Ma¹⁾²⁾ Zhang Xing-Wang¹⁾²⁾ You Jing-Bi^{1)2)†}1) (*Key Laboratory of Semiconductor Materials Science, Institute of Semiconductors,**Chinese Academy of Sciences, Beijing 100083, China*)2) (*Center of Materials Science and Optoelectronics Engineering, University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China*)

(Received 29 April 2019; revised manuscript received 19 May 2019)

Abstract

Perovskite light emitting diodes exhibit the advantages of high color purity, tunable wavelength and low producing cost. Considering these superiorities, one regards perovskite light emitting diodes as very promising candidates for solid state lighting and panel displaying. Human eyes are very sensitive to green light, thus green perovskite light emitting diodes receive the most attention from researchers. Since the advent of the very first green perovskite light emitting diode, the external quantum efficiency has climbed from only 0.1% to over 20%. In this review, we mainly discuss the history of green perovskite light emitting diodes, the basic concepts of perovskite materials and green perovskite light emitting diodes, and the common methods to improve the efficiency of green perovskite light emitting diodes. The bandgap of bromide perovskite is about 2.3 eV, which is located just on a green light wavelength scale and thus becomes the suitable emitting layer material for green emission. There are mainly two types of device structures, i.e. regular format and inverted format. The whole working process of green perovskite light emitting diodes can be divided into two stages, i.e. the injection and recombination of charge carriers. One engineers the energy levels of different layers to improve the injection of charge carriers. They also raise up the strategy so-called surface passivation to reduce the defect density at the interface in order to avoid the quenching phenomenon. One usually inserts a buffering layer to realize the surface passivation. Besides, perovskites possess very small exciton binding energy, which is at the same order of magnitudes as the kinetic energy at room temperature. Charge carriers become free in this case, which will severely reduce the radiation recombination probability due to the non-radiation recombination process such as Shockley-Read-Hall effect and Auger recombination. To solve the problem, people fabricate three types of perovskites, namely quasi two-dimensional perovskite, perovskite quantum dot, and perovskite nanocrystal. In this way, the charge carriers can be confined into a limited space and the exciton binding energy will hence be improved. From the efficiency perspective, the green perovskite light emitting diodes promise to be commercialized. However, another critical issue impeding the development of green perovskite light emitting diodes is the stability problem. Comparing with the organic light emitting diodes and inorganic quantum dot light emitting diodes, the lifetime of perovskite light emitting diodes is too limited, which is only approximately one hundred hours under normal conditions. The temperature, moisture and light exposure are all factors that influence the stability of perovskite light emitting diodes.

Keywords: perovskite, light emitting diodes, green light, efficiency**PACS:** 85.60.Jb, 81.10.Dn, 81.07.Pr, 68.65.Fg**DOI:** 10.7498/aps.68.20190647† Corresponding author. E-mail: jyou@semi.ac.cn