钙钛矿发光二极管外量子效率提升策略

俞文锦, 张雨晴, 曲波, 陈志坚, 肖立新*

北京大学物理学院, 人工微结构和介观物理国家重点实验室, 北京 100871

* 联系人, E-mail: lxxiao@pku.edu.cn

2020-11-14 收稿, 2021-01-10 修回, 2021-01-15 接受, 2021-01-18 网络版发表

国家重点研发计划(2016YFB0401003)和国家自然科学基金(U1605244)资助

摘要 金属卤化物钙钛矿(metal halide perovskite, MHP)因其优异的光电性能以及可溶液加工, 有潜力成为下一代显示和照明设备的核心发光材料. 早在20世纪90年代, 就有研究人员试图将层状MHP作为发光材料, 制备钙钛矿发光二极管(perovskite light-emitting diode, PeLED). 但受制于不成熟的成膜方法和器件结构, 器件最终只在110 K的低温下实现了正常点亮. 2014年, Snaith等人首次实现了室温下正常点亮的PeLED器件. 自此, 越来越多的研究者关注并投入到PeLED器件的研究中. 经过近5年的发展, 器件外量子效率(external quantum efficiency, EQE)已得到显著提升, 近红外光器件从最初的0.8%提升到20.7%, 绿光器件从最初的0.1%提升到20.3%, 而天蓝光器件和蓝光器件目前最高的EQE分别是12.1%和9.5%. 本文从原理出发分析了限制器件外量子效率的因素. 钙钛矿发光层的发光量子产率是决定器件EQE的关键因素, 而电荷平衡因子和光耦合因子是进一步提升器件EQE的重要因素. 由此, 本文从提升钙钛矿发光层发光量子产率与调整器件结构提升电荷平衡因子和光耦合因子两方面, 总结了目前文献中提升器件外量子效率的策略, 指出了PeLED领域目前亟待解决的核心问题和未来发展的方向.

关键词 金属卤化物钙钛矿, 发光二极管, 外量子效率, 维度调控, 缺陷钝化

金属卤化物钙钛矿具有发射光谱窄、发射波长可调节、迁移率高等优异的光电性能, 并且适用于较为廉价的溶液加工方法. 这使得其在发光二极管中具有很好的应用前景, 有潜力成为下一代显示和照明的核心发光材料. 在显示领域, 随着4K/8K超高清显示器的发展, 人们对色彩空间的要求也越来越高. 原先对高清显示器制定的BT709色域(图1)已经不再满足人们的要求, 因此, 国际电信联盟无线电通信部门(ITU-R)提出了BT2020色彩标准. 虽然新一代有机发光二极管(organic light-emitting diode, OLED)、量子点发光二极管(quantum-dot light-emitting diode, QLED)显示器具有十分不错的效率, 但是它们的色纯度还未达到BT2020标准, 原因是OLED发光光谱的半峰全宽(full width at half-max-

imum, FWHM)一般都大于40 nm, QLED一般都在30 nm左右. 卤化物钙钛矿作为一种光电性能优异的半导体材料, 其光谱的半峰全宽在20 nm以下, 具有非常高的色纯度.

卤化物钙钛矿是由卤素和其他两种阳离子构成的 ABX_3 型或 A_2BX_4 型化合物, 其晶体结构可以看成由X离子和半径较大的A离子共同按立方最密堆积构成的立方晶系面心立方格子, 而半径较小的B离子则占据八面体空隙(图2). 其中, A通常是有机铵离子如甲胺($CH_3NH_3^+$, MA^+)、甲脒($HN=CH(NH_3)^+$, FA^+)或苯乙胺($C_6H_5(CH_2)_2NH_3^+$, PEA^+)等, 或者是碱金属离子如铯离子(Cs^+)等; B通常是二价金属离子如铅离子(Pb^{2+})或锡离子(Sn^{2+})等; 而X则是卤素离子包括碘离子(I^-)、溴离子

引用格式: 俞文锦, 张雨晴, 曲波, 等. 钙钛矿发光二极管外量子效率提升策略. 科学通报, 2021, 66: 2151-2161

Yu W J, Zhang Y Q, Qu B, et al. Strategies to improve the external quantum efficiency of perovskite light-emitting diode (in Chinese). Chin Sci Bull, 2021, 66: 2151-2161, doi: 10.1360/TB-2020-1466

图1 (网络版彩色)CIE1931色域图,包括ITU-R制定的BT.709标准和BT.2020标准

Figure 1 (Color online) Color gamut of CIE1931, including the BT.709 standard and BT.2020 standard from ITU-R

图2 (网络版彩色)PeLED器件和钙钛矿晶格结构

Figure 2 (Color online) The structure of PeLED device and the lattice structure of perovskite

(Br⁻)和氯离子(Cl⁻)。正是由于这样独特的晶体结构和灵活的元素组成,卤化物钙钛矿具有可调整的高色纯度超广色域的发射和双极性的超高迁移率。另外,卤化物钙钛矿作为发光层材料具有与传统OLED传输层材料匹配的能级。这意味着钙钛矿发光二极管(perovskite light-emitting diode, PeLED)可以在OLED器件结构的基础上,发展适合自身的器件结构。与传统OLED不同,PeLED主要使用低成本的溶液加工方法,这使得其应用上更具竞争力。并且,溶液加工的PeLED可结合roll-to-roll的印刷工艺,在未来大面积柔性显示设备的发展上具有更大的优势。

虽然早期已有一些工作探究PeLED器件,但基本都是在极低温度下实现^[1]。直到2014年,Tan等人^[2]首次实现了室温下的PeLED器件,器件结构为ITO/Poly(3,4-

ethylenedioxythiophene):Polystyrene sulfonate(PEDOT:PSS)/MAPbBr₃/Poly(9,9'-dioctylfluorene)(F8)/Ca/Ag的绿光器件外量子效率0.1%,电流效率0.3 cd A⁻¹,亮度364 cd m⁻²;器件结构为ITO/TiO₂/MAPbI_{3-x}Cl_x/F8/MoO₃/Ag的近红外光器件外量子效率0.8%,辐射亮度13.2 W sr⁻¹ m⁻²。虽然他们实现了室温下能点亮的绿光和近红外器件,但是器件的EQE与传统的OLED和QLED器件相比还具有较大的差距。自此,许多研究者都争相投入到PeLED器件EQE提升的研究工作中。

目前,绿光和近红外光PeLED器件的EQE都已突破20%^[3-6],天蓝光和蓝光PeLED器件的EQE也已达到12.1%^[7]和9.5%^[8]。2018年10月,魏展画课题组^[4]制备了EQE为20.3%的绿光器件,器件结构为ITO/PEDOT:PSS/CsPbBr₃:MABr(1:1)/Poly(methyl methacrylate)(PMMA)/C₃₇H₂₆N₆(B3PYMPM)/LiF/Al,最大亮度为14000 cd m⁻²。同时,王建浦课题组^[3]制备了EQE为20.7%的红外光器件,器件结构为ITO/ZnO/Polyethylenimine ethoxylated(PEIE)/5-ammonium valeric acid(5-AVA):FAI:PbI₂(0.7:2.4:1)/Poly(9,9-dioctyl-fluorene-co-N-(4-butylphenyl)diphenylamine)(TFB)/MoO_x/Au,最大辐射亮度为390 W sr⁻¹ m⁻²。2019年8月,金一政课题组^[8]制备了EQE为9.5%的蓝光器件,器件结构为ITO/NiO_x/TFB/Poly(9-vinylcarbazole)(PVK)/Phenylbutylammonium bromide(PBABr)_y(Cs_{0.7}FA_{0.3}PbBr₃)/2,2',2''-(1,3,5-benzinetriyl)tris(1-phenyl-1H-benzimidazole)(TPBi)/LiF/Al。其中,1.1倍PBABr添加的器件实现了9.5%的EQE,最大亮度为700 cd m⁻²,其CIE坐标为(0.094, 0.184)。12月,黄劲松课题组^[9]制备了EQE为11.0%的天蓝光器件和4.8%的蓝光器件,器件结构为ITO/PEDOT/CsPbBr₃:PEACl(1:1)+x%YCl₃/TPBi/LiF/Al。其中,2% YCl₃添加的天蓝光器件最大亮度为9040 cd m⁻²,10% YCl₃添加的蓝光器件最大亮度约为6000 cd m⁻²,其CIE坐标为(0.10, 0.13)。2020年8月,游经碧课题组^[7]制备了EQE为12.1%的天蓝光器件,器件结构为ITO/m-PEDOT:PSS/Perovskite/TBPI/LiF/Al,最大亮度为2191 cd m⁻²。为了实现高EQE的PeLED器件,探究影响器件EQE的因素尤为重要。

本文首先从原理出发,分析了限制器件外量子效率的因素:(1)发光量子产率(与钙钛矿材料种类、薄膜形貌和缺陷钝化情况相关);(2)跃迁选择因子(一般认为,钙钛矿材料的跃迁选择因子 $\chi=1$);(3)电荷平衡因子(与器件传输材料的选择相关);(4)光耦合因子(与薄

膜状态和器件出光结构相关)。然后,从提升钙钛矿发光层发光量子产率与调整器件结构提升电荷平衡因子和光耦合因子两方面,大致总结了目前文献中提升器件外量子效率的策略:(1)高质量钙钛矿薄膜的制备;(2)钙钛矿晶粒尺寸的减小;(3)钙钛矿维度调控;(4)缺陷钝化;(5)PeLED器件结构调整。其中,前4种策略都是为了提升钙钛矿薄膜的发光量子产率,而第5种策略则是对器件电荷平衡因子和光耦合因子的改良。最后,我们指出了PeLED领域目前亟待解决的核心问题和未来发展的方向。

1 限制器件外量子效率的因素

PeLED器件的外量子效率可以由式(1)表述,表现为4个因子乘积的形式:

$$\text{EQE} = \chi \eta_r \varphi_{\text{PL}} \eta_{\text{out}}, \quad (1)$$

其中, χ 是跃迁选择因子, η_r 是电荷平衡因子, φ_{PL} 是发光量子产率, η_{out} 是光耦合因子。因此,对PeLED器件发光效率的限制可以从这4个因子分别考量。首先,发光量子产率 φ_{PL} 是器件EQE的重要组成部分,高EQE器件的前提是发光层具有较高的 φ_{PL} 。对于PeLED,发光量子产率 φ_{PL} 取决于钙钛矿材料的种类、其成膜后的质量和缺陷钝化的情况。对于PeLED,跃迁选择因子 χ 的研究还不是太多。电荷平衡因子 η_r 主要取决于器件结构中电子传输材料和空穴传输材料的选择,而光耦合因子 η_{out} 取决于器件薄膜的形貌以及器件中外加的出光结构。

1.1 发光量子产率 φ_{PL} 的影响

钙钛矿材料的种类对发光量子产率 φ_{PL} 有着很大的影响。这个种类既包括对A、B和X位离子的选择,也包括对钙钛矿维度的选择。其中,钙钛矿的维度种类包括

零维的钙钛矿量子点和纳米晶、二维的钙钛矿纳米片、准二维的钙钛矿多量子阱以及三维钙钛矿。之所以钙钛矿材料种类对发光量子产率 φ_{PL} 有着很大的影响,是因为材料种类影响了其中的光物理过程。

无论是光致发光还是电致发光,钙钛矿发光层中的激发态都存在激子和自由载流子两种状态。激子和自由载流子两者之间存在相互转化(如图3所示,过程①),达到某种平衡状态。在钙钛矿发光层中,自由载流子相对于总的激发态的比率 x 可以由Saha-Langmuir方程表述^[10]:

$$\frac{x^2}{1-x} = \frac{1}{n} \left(\frac{2\pi\mu k_B T}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{E_B}{k_B T}}, \quad (2)$$

其中, E_B 是激子结合能, μ 是激子的约化质量(一般被估计为0.15倍的电子质量), h 是普朗克常数, k_B 是玻尔兹曼常数, T 是温度, n 是总的激发态密度(既包括激子也包括自由载流子)。在总的激发态密度 n 确定时,激子结合能 E_B 是决定发光层中自由载流子比率 x 的参数。激子除了进行单体的辐射复合外(过程②),或在缺陷处发生淬灭(过程③),或与自由载流子发生双体的俄歇复合(过程④)。而自由载流子将发生以下3个过程:或是发生双体的辐射复合(过程⑤),或是被缺陷捕获发生Shockley-Read-Hall(SRH)复合(过程⑥),或是发生三体的俄歇复合(过程⑦)。因此,激发态弛豫方程可以写为式(3),分别对应单体、双体和三体的过程^[11]:

$$\frac{\partial n(t)}{\partial t} = -k_1 n - k_2 n^2 - k_3 n^3. \quad (3)$$

在这些过程中,真正与发光相关的是激子的单体辐射复合和自由载流子的双体辐射复合。因此,钙钛矿发光层的发光量子产率可以表述为

$$\begin{aligned} \varphi_{\text{PL}} &= \frac{\sum R_{\text{radiative}}}{\sum R_{\text{radiative}} + \sum R_{\text{non-radiative}}} \\ &= \frac{k_{1,\text{exciton}}(1-x)n + k_{2,\text{charge-charge}}n^2x^2}{k_{1,\text{exciton}}(1-x)n + k_{1,\text{exciton-defect}}(1-x)n + k_{1,\text{charge-defect}}xn + k_{2,\text{charge-charge}}n^2x^2 + k_{2,\text{charge-exciton}}n^2x(1-x) + k_3n^3x^3} \\ &= \frac{k_{1,\text{exciton}}(1-x) + k_{2,\text{charge-charge}}nx^2}{k_{1,\text{exciton}}(1-x) + k_{1,\text{exciton-defect}}(1-x) + k_{1,\text{charge-defect}}x + k_{2,\text{charge-charge}}nx^2 + k_{2,\text{charge-exciton}}nx(1-x) + k_3n^2x^3}, \end{aligned} \quad (4)$$

其中, $k_{1,\text{exciton}}$ 对应激子的辐射复合, $k_{1,\text{exciton-defect}}$ 对应激子在缺陷处的非辐射复合, $k_{1,\text{charge-defect}}$ 对应自由载流子在缺陷处的非辐射复合, $k_{2,\text{charge-charge}}$ 对应自由载流子的

辐射复合, $k_{2,\text{charge-exciton}}$ 对应自由载流子与激子双体的俄歇复合, k_3 对应三体的俄歇复合。 $k_{1,\text{exciton}}$ 、 $k_{2,\text{charge-charge}}$ 、 $k_{2,\text{charge-exciton}}$ 和 k_3 都涉及激发态的跃迁过程,由材料本身

图3 (网络版彩色) 钙钛矿薄膜中载流子和激子复合过程示意图

Figure 3 (Color online) Schematic illustration of the recombination pathways of charge carriers and excitons in the perovskite film

的性质决定, 通过主动设计材料以有目的地调整这些参数不是十分容易. 而 n 与器件的注入情况相关(根据器件工作需求而定), 只有 $k_{1,\text{exciton-defect}}$ 、 $k_{1,\text{charge-defect}}$ 和 x 是可以被优化的参数. $k_{1,\text{exciton-defect}}$ 和 $k_{1,\text{charge-defect}}$ 与材料的缺陷密度相关, 缺陷通道数的减少势必带来与之相关的非辐射复合速率的降低. 而 x 则与材料的激子结合能相关, 激子结合能的提升使得同等注入条件下激子比率提升, 激子的单体辐射复合相应提升.

对于一般的三维钙钛矿发光层, 其激子结合能比较低(大概在几十meV). 室温下总的激发态密度不是太大时(在LED的工作区域), 激发态将主要以自由载流子的形式存在($x \approx 1$), 自由载流子的行为将占据主导地位, 钙钛矿发光层的发光量子产率 ϕ_{PL} 可以简化为

$$\phi_{\text{PL}} = \frac{k_{2,\text{charge-charge}}n}{k_{1,\text{charge-defect}} + k_{2,\text{charge-charge}}n + k_3n^2}. \quad (5)$$

由于三维钙钛矿中自由载流子双体辐射复合系数 $k_{2,\text{charge-charge}}$ 较小, 即使在缺陷密度较小的情况下, 缺陷过程仍对双体辐射复合过程存在较大竞争. 因此, 在缺陷管理不好的情况下, 三维钙钛矿呈现非常低的 ϕ_{PL} . 即使在缺陷管理较好的情况下, 我们也很难得到一个高 ϕ_{PL} 的钙钛矿发光层.

在限域结构的钙钛矿发光层中, 由于激子行为的出现, 情况要比三维钙钛矿复杂得多. 在LED的工作区域, 激子和自由载流子的俄歇过程都将被忽略, 而自由载流子的双体辐射复合由于 $k_{2,\text{charge-charge}}$ 较小也将被忽

略. 因此, 限域结构的钙钛矿发光层的发光量子产率 ϕ_{PL} 可以表述为

$$\phi_{\text{PL}} = \frac{k_{1,\text{exciton}}(1-x)}{k_{1,\text{exciton}}(1-x) + k_{1,\text{exciton-defect}}(1-x) + k_{1,\text{charge-defect}}x}. \quad (6)$$

显然, 缺陷密度和激子比率都将显著影响发光量子产率 ϕ_{PL} . 激子比率越高, 与自由载流子非辐射复合相关的 $k_{1,\text{charge-defect}}$ x 项越小, 发光量子产率 ϕ_{PL} 将有效提升. 而缺陷密度越小, 与之相关的 $k_{1,\text{exciton-defect}}$ 和 $k_{1,\text{charge-defect}}$ 也会越小, 发光量子产率 ϕ_{PL} 也将有效提升.

为了提升钙钛矿发光层中激子的比率, 可以设法增加材料的激子结合能 E_{B} 并提高材料的激发态密度 n . 钙钛矿材料激子结合能的提升主要依靠局域尺寸效应, 即钙钛矿材料被带隙较宽、导电性能较差的材料分割成尺寸较小的部分, 由之带来材料激子结合能的提升. 在准二维钙钛矿多量子阱^[12-15]、钙钛矿纳米晶^[16,17]、钙钛矿量子点^[18,19]等结构的钙钛矿中, 激子结合能都高于相应的三维钙钛矿材料. 因此, 在这些结构的钙钛矿发光层中, 激子的比率都会因此而有所提高. 而实际情况中, 对于钙钛矿纳米晶和量子点, 局域的结构使得被激发的纳米晶或量子点内的激发态密度达到一个极大的数值. 对于准二维钙钛矿多量子阱, 由于“漏斗效应”能量传递的存在^[13], 激子能量将从宽带隙层数少的量子阱转移至窄带隙层数多的量子阱中, 这使得发光核心区域——带隙最窄的量子阱局部激发态密度变得很高. 在这些结构的钙钛矿发光层内, 激子行为将占据

主导地位。由于激子的 k_{exciton} 相对较大,因此发光量子产率 ϕ_{PL} 可以达到一个非常高的数值。

无论是自由载流子行为主导的三维钙钛矿发光层,还是激子行为主导的限域结构钙钛矿发光层,缺陷管理是提升发光量子产率 ϕ_{PL} 的重要手段。钙钛矿材料中的缺陷首先形成于钙钛矿薄膜的结晶过程,之后由于外部因素的影响,钙钛矿晶体将缓慢退化,由此将产生大量的缺陷。不同种类钙钛矿材料的选择将决定材料中缺陷种类、密度的不同,同时也影响钙钛矿发光层在工作下的稳定性。我们可以将这些缺陷大致分为Schottky型的空位缺陷(即卤化铅等中性的空位缺陷)、Frenkel型的空位缺陷(即 Pb^{2+} 、 X^- 等带电离子的空位缺陷)以及结构缺陷(如由于电荷积累导致的晶格畸变等)。这些缺陷都将极大地损失钙钛矿发光层的发光量子产率 ϕ_{PL} ,因此减少缺陷的产生以及缺陷的钝化对于提升PeLED器件EQE尤为重要。

在电致器件中,钙钛矿薄膜形貌对发光量子产率 ϕ_{PL} 也有较大的影响,主要体现在与薄膜形貌相关漏电流的大小和淬灭通道的多少。漏电流对EQE的损害是致命的,高EQE器件的前提是漏电流极小,因此我们要设法得到均一全覆盖的钙钛矿薄膜。另外,晶粒尺寸的大小也将影响薄膜的发光量子产率 ϕ_{PL} 。钙钛矿材料本身的激子和载流子的扩散长度可以很长(达到微米量级),单块晶粒内的激子或载流子很容易扩散到晶界处损耗。当晶粒尺寸较大时,钙钛矿与传输层的界面将成为这些晶界的一部分,而传输层将成为晶界处的缺陷大量淬灭钙钛矿发光层中的激发态。

1.2 跃迁选择因子 χ 的影响

钙钛矿材料的三线态和单线态非常接近,室温下很容易完成从三线态到单线态的反隙间窜越,理论上其可以具备热活化延迟荧光(thermally activated delayed fluorescence, TADF)的现象,达到100%的激子利用率。因此,一般认为,钙钛矿材料的跃迁选择因子 $\chi=1$,即认为钙钛矿材料的三线态和单线态都参与发光。Qin等人^[20]指出,在甲脒铅溴(FAPbBr_3)体系中,PEA基团的引入可以使其有效地完成三线态激子的利用,而萘甲胺(1-naphthylmethylamine, NMA)基团的引入却大大降低了其激子利用率。其原因归结为NMA具有低于 FAPbBr_3 的三线态,使得 FAPbBr_3 中的三线态很容易通过Dexter能量传递转移到NMA上进而淬灭。因此,在设计制备低维度的钙钛矿发光层时,应当选择具有高三

线态的有机大阳离子基团。

1.3 电荷平衡因子 η_r 的影响

器件EQE还取决于PeLED器件结构的设计,不同传输层材料的选择将影响PeLED器件的电荷平衡因子 η_r 。高EQE的PeLED器件可以很好地管理电子和空穴的注入传输平衡。现有的有机电子传输材料传输电子的能力不如有机空穴传输材料传输空穴的能力,有机传输材料传输性能更不如无机传输材料。合理配置传输层材料使得器件的注入传输平衡是获得高EQE器件的前提。

1.4 光耦合因子 η_{out} 的影响

对于一般的平面OLED,波导效应将光子束缚在平面模式中,最终被重吸收弛豫损耗,将大幅损失器件的EQE。与有机半导体不同,钙钛矿的发光谱与吸收谱一般有着较显著的重叠。因此,对于PeLED,平面模式中被重吸收的光子转化为激发态,与缺陷过程竞争后将重新辐射光子。“光子循环”过程的存在使得具有100%发光量子产率 ϕ_{PL} 的PeLED可以实现接近EQE=100%的发光^[21],但当发光量子产率 ϕ_{PL} 并非理想的100%时,提高单次出光率对EQE的提升意义重大。可以将经“光子循环”后,总体的出光效率归结为光耦合因子 η_{out} ,但这样约定的 η_{out} 是 ϕ_{PL} 相关的。

单次出光率的提升主要体现在钙钛矿薄膜形貌对波导结构的影响和器件中引入特定出光结构的影响。由起伏的钙钛矿薄膜最终制备的器件中,由于平面结构的破坏,波导效应将大幅降低。这有利于单次出光率的提升,总体的光耦合因子 η_{out} 也将得到提升,PeLED器件的EQE也将因此而提升,但这要求PeLED器件不由此产生包括漏电流在内的电性能的损失。此外,在PeLED器件结构中引入独特的出光结构是更为直接的光取出方法,也将显著提高单次出光率。

2 PeLED器件外量子效率提升策略

经过近5年的发展,PeLED器件外量子效率有了显著的提升。提升PeLED器件外量子效率的策略可以从影响器件外量子效率的4个因素出发设计。其中,发光量子产率 ϕ_{PL} 是器件EQE最重要的组成部分,高EQE器件的前提是发光层具有较高的 ϕ_{PL} 。对于PeLED,为了得到高发光量子产率 ϕ_{PL} 的器件,首先需要制备得到高质量的钙钛矿薄膜。在此基础上,要设法减小晶粒的尺

寸以减少激发态在传输层界面处的淬灭。另外, 维度调控也是另一种减小晶粒的方法, 并同时具有局域尺寸效应和漏斗效应以改变钙钛矿发光层中辐射复合的主导方式。最后, 缺陷钝化对于进一步提升发光量子产率 ϕ_{PL} 有着重要的意义。

2.1 PeLED器件钙钛矿发光层发光量子产率 ϕ_{PL} 的提升

2.1.1 高质量钙钛矿薄膜的制备

平整均一的薄膜是高效率PeLED器件的前提条件, 这一要求早在钙钛矿太阳能电池的研究过程中就已经解决了。但是, 这些方法在形成平整均一钙钛矿薄膜的同时, 往往都使得钙钛矿晶粒长大^[22]。这有助于太阳能电池中电子和空穴在传输层界面处的分离抽取, 但对于PeLED, 这将导致激子和载流子在界面处的损失。

Yu等人^[23]通过添加HBr极大地改善了MAPbBr₃钙钛矿的成膜性, 晶粒的尺寸都超过了500 nm, 最终制备的绿光器件外量子效率0.1%, 电流效率0.43 cd A⁻¹, 亮度3490 cd m⁻²。薄膜质量的提升并没有带来器件性能的显著提升, 因此对于PeLED器件, 仅平整均一的薄膜是远远不够的, 还需要减小晶粒的尺寸。

2.1.2 晶粒尺寸的减小

事实上, 许多减小晶粒尺寸的方法是在探索均一成膜方法时被发现的, 即许多方法在获得均一薄膜的同时就获得了小尺寸的晶粒。

早在2015年, Lee课题组^[24]就提出用纳米晶钉扎(nanocrystal pinning, NCP)的方法, 即在旋涂成膜时滴加反溶剂的方法来获得小尺寸晶粒的均一钙钛矿薄膜, 并且通过对钙钛矿前驱液非化学计量比的配制以及在反溶剂中加入TPBi小分子的方法进一步优化提升钙钛矿薄膜的质量。最终制备的绿光器件外量子效率8.5%, 电流效率42.9 cd A⁻¹, 这个器件效率在当时是遥遥领先的。

Polymer Matrix方法是一种比较独特的优化成膜方法, 即在钙钛矿中混入一定比例的poly(ethylene oxide)(PEO)等绝缘材料, 使得器件性能有很大的提升。事实上, Polymer Matrix的引入可以获得均一全覆盖的小尺寸晶粒钙钛矿薄膜。这将有效降低钙钛矿薄膜的激子扩散长度, 并且可以有效阻止器件中漏电通道的产生。由此方法, Ling等人^[25]制备得到的绿光器件外量子效率4.3%, 电流效率15.7 cd A⁻¹, 亮度高达53525 cd m⁻²。

通过下层基底的改变, 也可以有效地获得小晶粒的高均一性钙钛矿薄膜。由于异相成核的活化能小于均相成核, 因此通过提升下层基底的浸润性可以有效促进成核现象的产生, 使得钙钛矿能够有效依附在下层基底上成核结晶。Zhang等人^[26]在polyvinyl pyrrolidone(PVP)修饰的ZnO电子传输层上旋涂获得了高质量的钙钛矿膜层, 并且通过MABr的混入进一步提升了薄膜的质量。最终制备得到的绿光器件外量子效率10.4%, 电流效率33.9 cd A⁻¹, 亮度高达91000 cd m⁻²。

混合阳离子也是一种获得小尺寸晶粒均一钙钛矿薄膜的手段。Cho等人^[27]在FAPbBr₃中掺入10%的Cs离子, 将晶粒尺寸从325 nm减小到199 nm, 并且在保持均一相的同时有效减少了缺陷密度。由此制备的绿光器件外量子效率3.1%, 电流效率14.5 cd A⁻¹, 亮度9834 cd m⁻²。

2.1.3 钙钛矿维度调控

另外, 还有一种特殊的减小晶粒大小的方法——维度调控。通过在卤化物钙钛矿结构的A位引入较大的有机阳离子基团, 使其在<100>方向的生长受阻, 可以得到小尺寸的晶粒。当提高有机大阳离子比例后, 其倾向于形成一种层状的具有一定层数的纳米结构(我们称之为准二维的Ruddlesden-Popper型^[12~14, 16, 28~36]和Dion-Jacobson型^[37])。相比于三维卤化物钙钛矿材料, 准二维的卤化物钙钛矿材料具有更大的激子结合能和更小的缺陷密度, 因此薄膜的发光量子产率 ϕ_{PL} 将得到极大提升, 使其成为制备高效率PeLED的核心材料之一。实际情况中, 按照一定层数配制的前驱液在成膜后只能得到相应平均层数的准二维卤化物钙钛矿薄膜, 即在实际薄膜中, 存在不同层数的准二维卤化物钙钛矿量子阱, 也就意味着不同带隙宽度量子阱的存在。这样的配置使得激子能量将从宽带隙层数少的量子阱转移至窄带隙层数多的量子阱中, 也就是所谓的“漏斗效应”^[13]。由于“漏斗效应”的存在, 最终只有带隙最小量子阱中的激子才会辐射复合发光。这将有效提高与发光相关的带隙最小量子阱中激子的比率, 从而有效提高其发光量子产率 ϕ_{PL} 。表1列举了一些课题组利用准二维卤化物钙钛矿制备得到的PeLED器件性能。值得一提的是, 虽然由准二维卤化物钙钛矿制备得到的PeLED器件EQE超过了10%, 但其亮度相比于三维卤化物钙钛矿制备的PeLED器件还是不足的。

与成膜时自发形成量子阱结构的准二维卤化物钙钛矿策略不同, 预制备溶胶纳米晶或者量子点是另一

表 1 准二维卤化物钙钛矿 PeLED 器件性能列表

Table 1 The device performance list of the PeLED with quasi-2D perovskite

钙钛矿材料	发射波长/颜色	器件结构	器件性能	文献
$\text{PEA}_2(\text{MA})_{n-1}\text{Pb}_n\text{Br}_{3n+1}$	510~520 nm/G	ITO/buffer-HIL/Perovskite/TPBi/LiF/Al	$\text{CE} \approx 4.9 \text{ cd/A}$, $L \approx 2935 \text{ cd/m}^2$	[12]
$\text{PEA}_2(\text{MA})_{n-1}\text{Pb}_n\text{I}_{3n+1}$	760 nm/NIR	ITO/ TiO_2 /Perovskite/F8/ MoO_3 /Au	$\text{EQE} \approx 8.8\%$, $R \approx 80 \text{ W sr}^{-1} \text{ m}^{-2}$	[13]
$\text{NMA}_2(\text{FAPbI}_3)_{n-1}\text{PbI}_4$	786 nm/NIR	ITO/ ZnO /PEIE/Perovskite/TFB/ MoO_3 /Au	$\text{EQE} \approx 11.7\%$, $R \approx 82 \text{ W sr}^{-1} \text{ m}^{-2}$	[28]
$\text{POEA}_2(\text{MA})_{n-1}\text{Pb}_n\text{Br}_{3n+1}$	520 nm/G 462 nm/B	ITO/PEDOT:PSS/Perovskite/TPBi/LiF/Al	$\text{EQE} \approx 2.8\%$, $\text{CE} \approx 8.2 \text{ cd/A}$ $\text{EQE} \approx 0.06\%$	[29]
$\text{BA}_{0.17}\text{MA}_{0.83}\text{PbBr}_3$; $\text{BA}_{0.2857}\text{MA}_{0.7143}\text{PbI}_3$	513 nm/G; 748 nm/NIR	ITO/PVK/ $\text{BA}_{0.17}\text{MA}_{0.83}\text{PbBr}_3$ /TPBi/LiF/Al ITO/Poly-TPD/ $\text{BA}_{0.2857}\text{MA}_{0.7143}\text{PbI}_3$ /TPBi/LiF/Al	$\text{EQE} \approx 9.3\%$; $\text{EQE} \approx 10.4\%$	[16]
$\text{PEA}_2(\text{MA})_{n-1}\text{Pb}_n\text{Br}_{3n+1}$	526 nm/G	ITO/PEDOT:PSS/Perovskite/TPBi/LiF/Al	$\text{EQE} \approx 7.4\%$, $L \approx 8400 \text{ cd/m}^2$	[30]
$\text{PBA}_2(\text{CsPbBr}_3)_{n-1}\text{Pb}_n\text{Br}_4$; $\text{PBA}_2(\text{CsPbI}_3)_{n-1}\text{Pb}_n\text{I}_4$	514 nm/G; 683 nm/NIR	ITO/ NiO /TFB/PVK/Perovskite/TPBi/LiF/Al	$\text{EQE} \approx 10.4\%$; $\text{EQE} \approx 7.3\%$	[31]
$\text{PEA}_2(\text{FAPbBr}_3)_{n-1}\text{Pb}_n\text{Br}_4$	532 nm/G	ITO/m-PEDOT:PSS/Perovskite/TOPO/TPBi/LiF/Al	$\text{EQE} \approx 14.4\%$, $\text{CE} \approx 62.4 \text{ cd/A}$	[14]
$\text{BA}_2(\text{CsPbBr}_3)_{n-1}\text{PbBr}_4$	514 nm/G	ITO/PEDOT:PSS/Perovskite/TPBi/Ca/Al	$\text{EQE} \approx 8.4\%$, $\text{CE} \approx 62.4 \text{ cd/A}$, $L \approx 33533 \text{ cd/m}^2$	[32]
P-PDA, PEA- $\text{Cs}_{n-1}\text{Pb}_n\text{Br}_{3n+1}$	465 nm/B	ITO/PVK/PFI/Perovskite/3TPYMB/Liq/Al	$\text{EQE} \approx 2.6\%$, $L \approx 211 \text{ cd/m}^2$	[33]
$\text{PEA}_2\text{NPA}_1\text{Cs}_2\text{Pb}_3\text{Br}_{12}$	485 nm/B	ITO/PVK/Perovskite/PO-T2T/Liq/Al	$\text{EQE} \approx 2.6\%$, $L \approx 1200 \text{ cd/m}^2$	[34]
$\text{Na}_2\text{PEA}-\text{Cs}_{n-1}\text{Pb}_n\text{Br}_{3n+1}$	488 nm/sky-B	ITO/ NiO_x /PTAA/PVK/Perovskite/TPBi/LiF/Al	$\text{EQE} \approx 11.7\%$, $L \approx 2060 \text{ cd/m}^2$	[35]
Cs_4PbBr_6 modified PEA- $\text{Cs}_{n-1}\text{Pb}_n\text{Br}_{3n+1}$	500 nm/G	ITO/PEDOT:PSS/PFI/Perovskite/TPBi/LiF/Al	$\text{EQE} \approx 4.5\%$, $L \approx 3259 \text{ cd/m}^2$	[36]
$(\text{BAB})\text{FA}_{n-1}\text{Pb}_n\text{X}_{3n+1}$	776 nm/NIR	ITO/ ZnO /PEIE/Perovskite/TFB/ MoO_3 /Au	$\text{EQE} \approx 5.2\%$, $R \approx 88.5 \text{ W sr}^{-1} \text{ m}^{-2}$	[37]

种实现高效率PeLED的策略. 10 nm左右的纳米晶或者更小尺寸的量子点可以很好地实现激子的限域, 在溶液状态下具有很好的发光量子产率. 因此, 在紫外光激发下, 我们可以看到多彩的纳米晶溶胶或者量子点溶胶. 我们可以通过调整纳米晶、量子点的尺寸或者改变其卤素组分来调整其发光波长, 从而实现超广色域的PeLED. 然而, 起初由卤化物钙钛矿纳米晶溶胶或者量子点溶胶制备的PeLED器件EQE都很低^[18,38], 主要原因有两个: 一是在溶液中或者成膜过程中, 纳米晶或者量子点容易团聚, 导致薄膜的均一性变差; 二是被绝缘的油胺、油酸包裹的纳米晶、量子点在电致器件中空穴和电子的注入传输受阻. 因此, 我们往往可以得到发光量子产率很高的纳米晶或者量子点, 但是将其做成电致器件之后经常得不到很好的EQE.

如何解决这两个问题是发展基于纳米晶、量子点的PeLED器件的关键. 关于成膜性的问题, 可以借鉴之前提到的一些方法, 如Matrix的引入、下层基底浸润性的改善等. 至于载流子注入传输的问题, 可以通过清洗的方法减少量子点表面配体的数量^[39], 用短链配体替换绝缘的长链配体^[40], 这都将大大提高器件中电子空穴的注入传输能力. Li等人^[41]通过表面清洗的方法, 用

一定配比的正己烷和乙酸乙酯的混合液清洗量子点表面的配体. 在两轮清洗后, 量子点表面的配体数量最佳, 既保证表面钝化的效果, 又有效提升了载流子的注入效率. 由此制备的量子点PeLED器件EQE达6.3%, 电流效率13.3 cd/A. 此外, 他们还利用didodecyl(dimethyl) ammonium bromide(DDAB)和octanoic acid(OTAc)作配体, 制备得到了发光量子产率超过90%的铯铅溴(CsPbBr_3)量子点, 由此制备的器件EQE达11.6%, 电流效率45.4 cd/A^[42].

2.1.4 缺陷钝化

钙钛矿发光层中的缺陷往往会成为其非辐射复合的中心, 同时它也是钙钛矿降解开始的地方. 因此, 钝化这些缺陷不仅可以提升PeLED器件的发光性能, 还可以显著增加器件的工作寿命. 添加剂的加入可以钝化钙钛矿薄膜及其与传输层界面上的缺陷. 游经碧课题组^[14]通过trioctylphosphine oxide(TOPO)界面层的引入, 有效钝化了钙钛矿薄膜与电子传输层界面处的缺陷. 相应制备的绿光器件EQE从12.1%提升至14.4%, 电流效率从52.5 cd/A提升至62.4 cd/A. Quan等人^[43]设计对比了一系列苯基化合物在钙钛矿薄膜中的钝化效果, 发现triphenylphosphine oxide(TPPO)是最优的. 由TPPO

钝化的钙钛矿薄膜发光量子产率达98%,相应制备的器件EQE达14.0%, 100 cd/m²的工作条件下 T_{50} 达33 h.

除了小分子有机物添加剂, Na、K等碱金属离子也可以成为钙钛矿的钝化剂. 相应卤化物碱金属盐的加入可以为钙钛矿结晶提供充足的卤素离子, 与此同时, 卤素离子还可以钝化钙钛矿表面的卤素离子. 相比于有机大阳离子基团的钝化, 碱金属离子可以大大提升钙钛矿薄膜的载流子传输能力, 使得器件在提升EQE的同时, 还能保证较高的器件亮度. Wu等人^[44]用NaBr替代准二维钙钛矿中的有机大阳离子基团, 10% NaBr添加的Na₂Cs_{n-1}Pb_nBr_{3n+1}制备的PeLED绿光器件EQE达15.9%. Zou等人^[45]用K⁺替代PEA⁺作终端基团, 制备基于CsPbBr₃的钙钛矿发光层. 相比于PEA⁺的添加, K⁺添加的PeLED器件具备更好的高亮度下性能. 通过很好的热管理, 最终制备的绿光器件亮度达到7.6 Mcd/m².

2.2 PeLED器件结构调整——电荷平衡因子 η_r 和光耦合因子 η_{out} 的改善

从EQE的计算公式来看, PeLED器件EQE还与电荷平衡因子 η_r 和光耦合因子 η_{out} 这两个重要的参数相关. 因此, 从PeLED器件构造入手, 通过调整器件结构来提升器件的电荷平衡因子 η_r 和光耦合因子 η_{out} , 可以很大程度上提升器件的EQE. 事实上, 由于PeLED器件构造很大程度上借鉴了溶液法OLED或QLED, 因此很多结果中的电荷平衡因子 η_r 和光耦合因子 η_{out} 自然是相对完善的, 但仍然还有很大的提升空间.

电荷平衡因子 η_r 取决于PeLED器件电子和空穴的注入传输平衡, 即器件中空穴传输材料和电子传输材料的协同. 对于现有的OLED传输材料, 一般空穴传输材料传导空穴的能力都要强于电子传输材料传导电子的能力, 但这些空穴传输材料的最高占据分子轨道(highest occupied molecular orbital, HOMO)能级往往与钙钛矿较低的价带不匹配. 因此, 往往需要多种空穴传输层来构建多层台阶, 以增加空穴的注入能力. 对于无机NiO_x空穴传输层, 其传输能力往往远好于一般的有机电子传输材料, 需要在它与钙钛矿发光层之间插入一层有机空穴传输层. 而对于无机ZnO电子传输层, 其传输性能远好于TFB等空穴传输材料, 往往在它与钙钛矿传输层之间插入一层薄薄的绝缘层以降低电子的注入. 在Wang等人^[46]的工作中, ITO/ZnO/Polyethyleneimine(PEI)/Perovskite/TFB/MoO_x/Au结构的近红外器

件EQE达到3.5%, 辐射亮度为28 W sr⁻¹ m⁻²; 绿光器件EQE达0.8%, 亮度超过了20000 cd/m². 在Zhang等人^[26]的工作中, ITO/ZnO/PVP/Perovskite/4,40-Bis(N-carbazolyl)-1,10-biphenyl(CBP)/MoO₃/Al结构的绿光器件外量子效率达到10.43%, 电流效率为33.9 cd/A, 亮度高达91000 cd/m².

由于平面波导效应的存在, PeLED器件的单次出光率只有12.5%(按 $n_{\text{折射率}}=2$ 推算). 但由于“光子循环”过程的存在, PeLED器件的EQE可以超过20%甚至达到更高. 即便如此, 对于一般的发光量子产率 ϕ_{PL} 并非100%的钙钛矿发光层, 提高单次出光率对EQE的提升仍具有十分重大的意义. 由起伏的钙钛矿薄膜最终制备的器件中, 由于平面结构的破坏, 这种波导效应将大幅降低. 2018年底, *Nature*上同时发表了两篇PeLED相关的文章, EQE均超过20%. 一篇是Cao等人^[3]制备的近红外光器件, 发射波长800 nm, EQE达到20.7%, 辐射亮度达390 W sr⁻¹ m⁻²; 另一篇是Lin等人^[4]制备的绿光器件, 发射波长525 nm, EQE达到20.31%. 巧合的是, 两篇文章中钙钛矿薄膜都呈现一种非连续的状态, 这极大地降低了波导效应对光子的束缚, 极大地提升了器件的光耦合因子 η_{out} . 虽然器件最终超过20%的EQE是多种因素优化后的结果, 但光耦合因子 η_{out} 的提升是至关重要的.

直接改造衬底引入起伏的结构也是一种破坏波导效应的方法, 但这必须是在不破坏器件电学性能的前提下. Jeon等人^[47]在衬底ITO与玻璃之间引入SiN的纳米孔阵列层, 使得器件的出光效率提升为原来的1.64倍, 器件EQE从8.9%提升至14.6%. 此外, 在器件外部加上微透镜也可以实现光取出, 直接提升器件的出光效率. Shen等人^[48]在ITO与PEDOT之间, 通过纳米压印的方法制备了具有仿生蛾眼结构的ZnO层. 由此制备的CsPbBr₃绿光PeLED器件EQE达20.3%, 电流效率61.9 cd/A, 是对比器件的1.5倍. 另外, 通过半球透镜的添加, 器件EQE进一步提升至28.2%, 电流效率提升至88.7 cd/A.

3 总结与展望

超高色纯度、超广色域的卤化物钙钛矿有潜力成为下一代显示设备的核心材料. 受制于钙钛矿材料性能与器件结构的EQE是衡量PeLED器件性能的关键参数. 如何得到高效率的红、绿、蓝三种颜色的PeLED器件是这一领域的核心课题. 器件的EQE主要取决于钙钛矿发光层的发光量子产率, 同时也受电荷平衡因

子和光耦合因子这两个参数的影响。因此,从钙钛矿材料的选择到将其制备成薄膜的整个过程以及PeLED器件结构的设计与制备都对器件EQE有着重大的影响。由于卤化物钙钛矿发光材料独特的“光子循环”过程的存在,我们有望在PeLED中实现100%的EQE。

目前,近红外和绿光的EQE都已突破20%,但其重复性还不是太好,且依赖于特定的器件结构。对于蓝光,器件效率虽已突破10%,但目前报道的高效率结果基本都是天蓝光,离BT2020标准还相距甚远。并且,目前制备的器件稳定性都较差,与传统OLED和QLED寿命还

有很大的差距。另外,铅毒性的问题制约了光电性能优异的铅基钙钛矿发光二极管走向商业化,探究性能优异的无毒非铅类钙钛矿光电材料刻不容缓。因此,面向BT2020标准的蓝光PeLED和器件寿命的提升将成为未来这一领域的核心课题。而发展非铅钙钛矿发光材料是PeLED走向商业化的必经之路,必将成为研究者努力的方向之一。另外,注入性高的卤化物钙钛矿还具有成为下一代照明设备核心材料的潜力。因此,探究高亮度下高效率的白光器件也将成为未来这一领域的核心课题。

参考文献

- Hattori T, Taira T, Era M, et al. Highly efficient electroluminescence from a heterostructure device combined with emissive layered-perovskite and an electron-transporting organic compound. *Chem Phys Lett*, 1996, 254: 103–108
- Tan Z K, Moghaddam R S, Lai M L, et al. Bright light-emitting diodes based on organometal halide perovskite. *Nat Nanotechnol*, 2014, 9: 687–692
- Cao Y, Wang N, Tian H, et al. Perovskite light-emitting diodes based on spontaneously formed submicrometre-scale structures. *Nature*, 2018, 562: 249–253
- Lin K, Xing J, Quan L N, et al. Perovskite light-emitting diodes with external quantum efficiency exceeding 20 per cent. *Nature*, 2018, 562: 245–248
- Zhao B, Bai S, Kim V, et al. High-efficiency perovskite-polymer bulk heterostructure light-emitting diodes. *Nat Photonics*, 2018, 12: 783–789
- Xu W, Hu Q, Bai S, et al. Rational molecular passivation for high-performance perovskite light-emitting diodes. *Nat Photonics*, 2019, 13: 418–424
- Chu Z, Zhao Y, Ma F, et al. Large cation ethylammonium incorporated perovskite for efficient and spectra stable blue light-emitting diodes. *Nat Commun*, 2020, 11: 4165
- Liu Y, Cui J, Du K, et al. Efficient blue light-emitting diodes based on quantum-confined bromide perovskite nanostructures. *Nat Photonics*, 2019, 13: 760–764
- Wang Q, Wang X, Yang Z, et al. Efficient sky-blue perovskite light-emitting diodes via photoluminescence enhancement. *Nat Commun*, 2019, 10: 5633
- D’Innocenzo V, Grancini G, Alcocer M J P, et al. Excitons versus free charges in organo-lead tri-halide perovskites. *Nat Commun*, 2014, 5: 3586
- Xing G, Wu B, Wu X, et al. Transcending the slow bimolecular recombination in lead-halide perovskites for electroluminescence. *Nat Commun*, 2017, 8: 14558
- Byun J, Cho H, Wolf C, et al. Efficient visible quasi-2D perovskite light-emitting diodes. *Adv Mater*, 2016, 28: 7515–7520
- Yuan M, Quan L N, Comin R, et al. Perovskite energy funnels for efficient light-emitting diodes. *Nat Nanotechnol*, 2016, 11: 872–877
- Yang X, Zhang X, Deng J, et al. Efficient green light-emitting diodes based on quasi-two-dimensional composition and phase engineered perovskite with surface passivation. *Nat Commun*, 2018, 9: 570
- Lee H D, Kim H, Cho H, et al. Efficient Ruddlesden-Popper perovskite light-emitting diodes with randomly oriented nanocrystals. *Adv Funct Mater*, 2019, 29: 1901225
- Xiao Z, Kerner R A, Zhao L, et al. Efficient perovskite light-emitting diodes featuring nanometre-sized crystallites. *Nat Photonics*, 2017, 11: 108–115
- Xiao Z, Kerner R A, Tran N, et al. Engineering perovskite nanocrystal surface termination for light-emitting diodes with external quantum efficiency exceeding 15%. *Adv Funct Mater*, 2019, 29: 1807284
- Song J, Li J, Li X, et al. Quantum dot light-emitting diodes based on inorganic perovskite cesium lead halides (CsPbX₃). *Adv Mater*, 2015, 27: 7162–7167
- Xu L, Li J, Cai B, et al. A bilateral interfacial passivation strategy promoting efficiency and stability of perovskite quantum dot light-emitting diodes. *Nat Commun*, 2020, 11: 3902
- Qin C, Matsushima T, Potscavage Jr W J, et al. Triplet management for efficient perovskite light-emitting diodes. *Nat Photonics*, 2020, 14: 70–75
- Cho C, Zhao B, Tainter G D, et al. The role of photon recycling in perovskite light-emitting diodes. *Nat Commun*, 2020, 11: 611
- Nie W, Tsai H, Asadpour R, et al. High-efficiency solution-processed perovskite solar cells with millimeter-scale grains. *Science*, 2015, 347: 522–525

- 23 Yu J C, Kim D B, Jung E D, et al. High-performance perovskite light-emitting diodes via morphological control of perovskite films. *Nanoscale*, 2016, 8: 7036–7042
- 24 Cho H, Jeong S H, Park M H, et al. Overcoming the electroluminescence efficiency limitations of perovskite light-emitting diodes. *Science*, 2015, 350: 1222–1225
- 25 Ling Y, Tian Y, Wang X, et al. Enhanced optical and electrical properties of polymer-assisted all-inorganic perovskites for light-emitting diodes. *Adv Mater*, 2016, 28: 8983–8989
- 26 Zhang L, Yang X, Jiang Q, et al. Ultra-bright and highly efficient inorganic based perovskite light-emitting diodes. *Nat Commun*, 2017, 8: 15640
- 27 Cho H, Kim J S, Wolf C, et al. High-efficiency polycrystalline perovskite light-emitting diodes based on mixed cations. *ACS Nano*, 2018, 12: 2883–2892
- 28 Wang N, Cheng L, Ge R, et al. Perovskite light-emitting diodes based on solution-processed self-organized multiple quantum wells. *Nat Photonics*, 2016, 10: 699–704
- 29 Chen Z, Zhang C, Jiang X F, et al. High-performance color-tunable perovskite light emitting devices through structural modulation from bulk to layered film. *Adv Mater*, 2017, 29: 1603157
- 30 Quan L N, Zhao Y, García de Arquer F P, et al. Tailoring the energy landscape in quasi-2D halide perovskites enables efficient green-light emission. *Nano Lett*, 2017, 17: 3701–3709
- 31 Si J, Liu Y, He Z, et al. Efficient and high-color-purity light-emitting diodes based on *in situ* grown films of CsPbX₃ (X = Br, I) nanoplates with controlled thicknesses. *ACS Nano*, 2017, 11: 11100–11107
- 32 Wang Z, Wang F, Sun W, et al. Manipulating the trade-off between quantum yield and electrical conductivity for high-brightness quasi-2D perovskite light-emitting diodes. *Adv Funct Mater*, 2018, 28: 1804187
- 33 Yuan S, Wang Z K, Xiao L X, et al. Optimization of low-dimensional components of quasi-2D perovskite films for deep-blue light-emitting diodes. *Adv Mater*, 2019, 31: 1904319
- 34 Jin Y, Wang Z K, Yuan S, et al. Synergistic effect of dual ligands on stable blue quasi-2D perovskite light-emitting diodes. *Adv Funct Mater*, 2020, 30: 1908339
- 35 Pang P, Jin G, Liang C, et al. Rearranging low-dimensional phase distribution of quasi-2D perovskites for efficient sky-blue perovskite light-emitting diodes. *ACS Nano*, 2020, 14: 11420–11430
- 36 Shang Y, Li G, Liu W, et al. Quasi-2D inorganic CsPbBr₃ perovskite for efficient and stable light-emitting diodes. *Adv Funct Mater*, 2018, 28: 1801193
- 37 Shang Y Q, Liao Y, Wei Q, et al. Highly stable hybrid perovskite light-emitting diodes based on Dion-Jacobson structure. *Sci Adv*, 2019, 5: 8072
- 38 Deng W, Xu X, Zhang X, et al. Organometal halide perovskite quantum dot light-emitting diodes. *Adv Funct Mater*, 2016, 26: 4797–4802
- 39 Chiba T, Hoshi K, Pu Y J, et al. High-efficiency perovskite quantum-dot light-emitting devices by effective washing process and interfacial energy level alignment. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2017, 9: 18054–18060
- 40 Pan J, Quan L N, Zhao Y, et al. Highly efficient perovskite-quantum-dot light-emitting diodes by surface engineering. *Adv Mater*, 2016, 28: 8718–8725
- 41 Li J, Xu L, Wang T, et al. 50-fold EQE improvement up to 6.27% of solution-processed all-inorganic perovskite CsPbBr₃ QLEDs via surface ligand density control. *Adv Mater*, 2017, 29: 1603885
- 42 Song J, Li J, Xu L, et al. Room-temperature triple-ligand surface engineering synergistically boosts ink stability, recombination dynamics, and charge injection toward EQE-11.6% perovskite QLEDs. *Adv Mater*, 2018, 30: 1800764
- 43 Quan L N, Ma D, Zhao Y, et al. Edge stabilization in reduced-dimensional perovskites. *Nat Commun*, 2020, 11: 170
- 44 Wu C, Wu T, Yan Y G, et al. Alternative type two-dimensional-three-dimensional lead halide perovskite with inorganic sodium ions as a spacer for high-performance light-emitting diodes. *ACS Nano*, 2019, 13: 1645–1654
- 45 Zou C, Liu Y, Ginger D S, et al. Suppressing efficiency roll-off at high current densities for ultra-bright green perovskite light-emitting diodes. *ACS Nano*, 2020, 14: 6076–6086
- 46 Wang J, Wang N, Jin Y, et al. Interfacial control toward efficient and low-voltage perovskite light-emitting diodes. *Adv Mater*, 2015, 27: 2311–2316
- 47 Jeon S, Zhao L, Jung Y J, et al. Perovskite light-emitting diodes with improved outcoupling using a high-index contrast nanoarray. *Small*, 2019, 15: 1900135
- 48 Shen Y, Cheng L P, Li Y Q, et al. High-efficiency perovskite light-emitting diodes with synergetic outcoupling enhancement. *Adv Mater*, 2019, 31: 1901517

Summary for “钙钛矿发光二极管外量子效率提升策略”

Strategies to improve the external quantum efficiency of perovskite light-emitting diode

Wenjin Yu, Yuqing Zhang, Bo Qu, Zhijian Chen & Lixin Xiao*

State Key Laboratory for Mesoscopic Physics, Department of Physics, Peking University, Beijing 100871, China

* Corresponding author, E-mail: lxiao@pku.edu.cn

Metal halide perovskite (MHP) has the potential to become the core luminescent material for the next generation of display and lighting equipment due to its excellent photoelectric properties and solution processible. Its unique crystal structure and flexible elemental composition enable it to have adjustable high-color-purity ultra-wide color gamut and bipolar ultra-fast mobility. As early as the 1990s, researchers attempted to prepare perovskite light-emitting diode (PeLED) using layered MHP as the light-emitting material. However, due to the immature membrane forming method and device structure, the device can only light up normally at 110 K. In 2014, Snaith et al first realized PeLED devices that were normally lit at room temperature. After nearly 5 years' development, the external quantum efficiency (EQE) of PeLED has been significantly improved, from 0.76% to 20.7% for near-infrared devices and from 0.1% to 20.31% for green devices. At the same time, the highest EQEs for sky-blue devices and blue devices are 12.1% and 9.5%, respectively. In this paper, the factors limiting device EQE are analyzed in principle. The limitation of device EQE can be considered from four factors: Transition selection factor χ , charge balance factor η_b , optical coupling factor η_{out} and photoluminescence quantum yield ϕ_{PL} . The photoluminescence quantum yield of perovskite layer is the key factor to determine device EQE, while the charge balance factor and the light coupling factor are the important factors to further improve device EQE. The transition selective factor of perovskite is generally considered to be 100%, which means that both triplet and singlet states of perovskite materials are involved in luminescence. The charge balance factor mainly depends on the choice of electron transport material and hole transport material in the device structure, while the optical coupling factor depends on the morphology of the device film and the external light emission structure in the device. Last but not the least, the photoluminescence quantum yield depends on the type of perovskite material, film quality, and defect passivation. This paper summarizes the strategies reported in the literature to improve EQE of devices from two aspects of “improving the photoluminescence quantum yield of perovskite luminescence layer” and “adjusting device structure to enhance the charge balance factor and the light coupling factor”. In order to obtain the devices with high photoluminescence quantum yield, we first need to prepare high quality perovskite film. On this basis, researchers try to reduce the grain size to reduce the quenching of the excited state at the interface between the transport layers and the perovskite emitting layer. In addition, dimensionality control is a special method to reduce grain size, and has both size effect and funneling effect to change the dominant behavior of radiation recombination in the perovskite emitting layer, from free carriers dominant to exciton dominant. Finally, defect passivation is of great significance to further improve the photoluminescence quantum yield. In addition, this paper also points out the core issues that need to be addressed urgently and the future direction of this region. Blue PeLED that meets the BT2020 standard and the improvement of device lifetime will become the core topics in the future. The development of lead-free perovskite luminescent materials is the only way for PeLED to be commercialized, and will become one of the directions of researchers' efforts. And exploring high-efficiency white emitting devices under high brightness will become another core topic of this region.

metal halide perovskite, light-emitting diode, external quantum efficiency, dimension adjustment, defect passivation

doi: [10.1360/TB-2020-1466](https://doi.org/10.1360/TB-2020-1466)