

基于金属卤化物钙钛矿材料的高效发光二极管*

苑帅 沈万珊 廖良生[†]

(苏州大学功能纳米与软物质研究院 江苏省碳基功能材料与器件重点实验室 苏州 215123)

2021-01-17收到

[†] email: lsiao@suda.edu.cn

DOI: 10.7693/wl20210604

High-efficiency light-emitting diodes based on metal halide perovskite materials

YUAN Shuai SHEN Wan-Shan LIAO Liang-Sheng[†]

(Institute of Functional Nano & Soft Materials, Jiangsu Key Laboratory for Carbon-Based Functional Materials & Devices, Soochow University, Suzhou 215123, China)

摘要 金属卤化物钙钛矿半导体既在光伏器件研究中获得巨大进展,又在发光应用中体现出明显优势。金属卤化物钙钛矿半导体的荧光转化效率高、发光峰形窄、发射光谱可调控并可覆盖整个可见光范围,从而使得该类材料所制备的发光二极管有望满足下一代显示技术应用的性能要求。文章在简要叙述发光二极管基本原理的基础上,分别介绍了钙钛矿材料的结构和荧光特性、钙钛矿发光二极管的电致发光特性,以及钙钛矿发光二极管进入实际应用所必须解决的器件寿命、离子迁移和光谱不稳定性等主要技术问题,最后讨论了钙钛矿发光技术所面临的机遇和挑战。

关键词 发光二极管, 金属卤化物钙钛矿, 电致发光, 辐射复合, 半导体材料

Abstract Metal halide perovskite semiconductors have gained prominence in photovoltaic technology, with the benefits of perovskites especially evident in light-emitting applications. This class of halide semiconductors exhibits intense fluorescence, and possesses narrow emission linewidths that can be easily tuned across the entire visible spectrum and matches well with the requirements of future exhibits. Here, we provide a brief review on the principle of light-emitting diodes, and then describe the structural characteristics of perovskites and their emission properties. In addition, the device lifespan, ion migration, and spectral instability issues that limit the success of perovskites in next-generation display technologies are also discussed. Finally, we highlight the opportunities and challenges facing the field of perovskite based photoelectronic devices in the near future.

Keywords Light-emitting diodes, metal halide perovskite, electroluminescence, radiative recombination, semiconductors

* 国家自然科学基金(批准号: 51821002, 51773141)资助项目

1 引言

20世纪以来,科学技术迅速发展,全球范围的信息化进程空前加速,在此背景下的信息传递与人机交互显得至关重要。显示面板作为人机互联的终端已成为人们日常生活中不可分割的一部分,这就要求加快开发具有长寿命、节能环保、高色纯度的智能显示技术。传统的显示技术如阴极射线显像管和液晶显示普遍面临电光转化效率低、功能化欠佳与显色性能不理想等弱点。相比之下,半导体发光二极管(light-emitting diode, LED)技术已被公认为节能环保的主要显示方式。此外,半导体LED也是21世纪新一代的照明光源,必将取代高耗能的白炽灯和易污染环境的荧光灯。

在此前提下,多种新型LED技术应运而生。典型的种类包括:利用有机小分子作为载流子传输与发光材料的有机发光二极管(organic light-emitting diode, OLED);利用量子点作为活性层单元的量子点发光二极管(quantum-dot light-emitting diode, QLED)以及最新的钙钛矿发光二极管(perovskite light-emitting diode, PeLED)^[1, 2]。这些新型LED器件可实现功能化柔性应用,同时方便像素化加工。作为最新的研究热点,PeLED在制备成本与发光色域等方面优势更加明显。经过仅仅几年发展,该领域的相关成果已经展现出积极的产业化前景^[3]。

2 发光二极管器件基本原理

典型的LED器件的结构如图1所示,它可以将电能高效地转化为光子。其核心结构是电致发

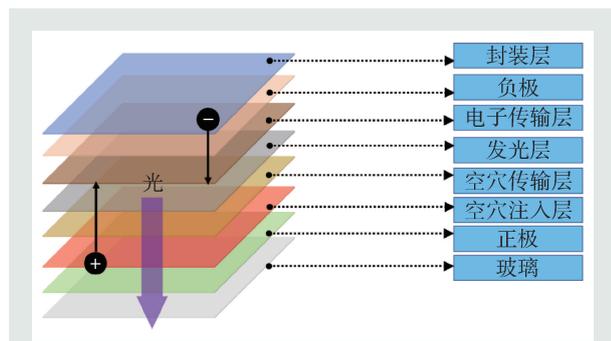


图1 典型的LED器件结构

光半导体活性层,当器件工作时,电子与空穴由发光层两侧注入,随后被限制在发光层中形成激子并复合,从而产生辐射。LED发射的光子能量取决于发光层材料的光学带隙。衡量LED发光性能优劣程度的主要参数包括量子效率、电流效率,以及功率效率。内量子效率表示产生的总光子数占总注入载流子数的百分比,外量子效率表示从发射面射出的总光子数占总注入载流子数的百分比。

电流效率指的是器件运行时,单位发光面积上的亮度与电流密度的比值,单位为cd/A。公式定义:

$$\eta_{EL} = L/J,$$

其中 η_{EL} 代表电流效率, L 表示单位面积的发光亮度, J 表示通过器件的电流密度。

功率效率又称为能量效率,是指输出的光功率与输入的电功率之比,是衡量器件功耗的重要指标,单位为lm/W。公式定义:

$$\eta_p = L_p/VI,$$

其中 η_p 表示功率效率, L_p 表示器件的辐照能量, V 表示器件驱动该亮度所加电压, I 表示对应的电流。

LED器件的发光颜色可以用色度坐标表示。目前国际上通用的色度坐标是1931年国际照明委员会(Commission International de l'Eclairage, CIE)制定的标准,以 (CIE_x, CIE_y, CIE_z) 表示,其中, CIE_x, CIE_y, CIE_z 均为正数,且三者之和为1。图2是常见的、具有马蹄形状的二维颜色坐标 (CIE_x, CIE_y) 。该马蹄形边沿是饱和的单色波长。马蹄形可以分成不同的颜色区域,其中心点坐标 $E(0.33, 0.33)$ 是标准白色,中央部分围成的区域是白光区域。横跨白光区域的黑线是黑体色温轨迹,这条曲线代表了黑体随温度变化的颜色轨迹。色温的变化范围为1000 K到无穷大。

LED器件的工作寿命通常定义为在恒定电流驱动下,器件的亮度衰减到初始亮度的一半时所需的时间。在实际研究过程中,为了缩短LED器件寿命的测试时间,寿命测试通常会采用高温高亮的方式加速器件老化。在恒定电流密度驱动

下，器件亮度的衰减曲线通常符合下述公式：

$$\frac{L_t}{L_0} = \exp\left[-(t/\tau)^\beta\right]$$

其中， L_0 和 L_t 分别为初始亮度和经过 t 时间后的亮度， τ ， β 是与材料和器件结构相关的常数，可根据实验结果拟合得到。一般来讲，器件初始亮度越大，器件的稳定性越差，并且有下述的经验关系：

$$t_{50\%} = \frac{C}{(L_0)^n}$$

其中， C ， n 都是常数， n 一般在1.5到2.0之间取值^[4]。

3 金属卤化物钙钛矿材料及其发光特性

钙钛矿是一种被广泛应用的无机材料，其一般结构式为 AMX_3 。这类材料的得名来源于最初被发现的 $CaTiO_3$ ，其他相同结构的衍生材料早已被应用于铁电、压电、磁阻、半导体催化等领域。三维钙钛矿丰富多样的性质是由于自然界中大量存在的二价阳离子，诸如 Ca^{2+} 、 Sr^{2+} 、 Ba^{2+} 等^[5]，可以占据 A 位；同时多种四价阳离子，诸如 Ti^{4+} 、 Zr^{4+} 等，可以占据 M 位； X 位为氧，如图3所示。

金属卤化物钙钛矿虽然与经典的氧化物钙钛矿有相同的晶体结构，但是其各个位点的离子价态不尽相同。其中 A 为一价的无机阳离子或有机官能团，例如甲胺与甲脒分子； M 位点为二价金属阳离子； X 为一价的卤素或者贗卤阴离子。根据各个位点离子的半径大小，可以计算出一个称为“哥德施密特公差因子”的参数 t ， $t = (r_A + r_X) / \sqrt{2}(r_M + r_X)$ 。同时，另一个被称为“八面体因子”的指标可以依据 r_M/r_X 得出。根据经验判断，当哥德施密特公差因子 t 的数值在0.8到0.9之间，同时八面体因子的数值在0.4到0.9之间时，将形成立方相的三维钙钛矿^[6]。通过改变不同位点的元素，尤其是卤素阴离子，金属卤化物钙钛矿的光学带隙可以大幅调节，进而覆盖从紫外到近红外的光谱范围。这一特性为金属卤化物钙钛矿材料的光电应用提供了重要支撑。

区别于以上介绍的三维钙钛矿结构，低维钙

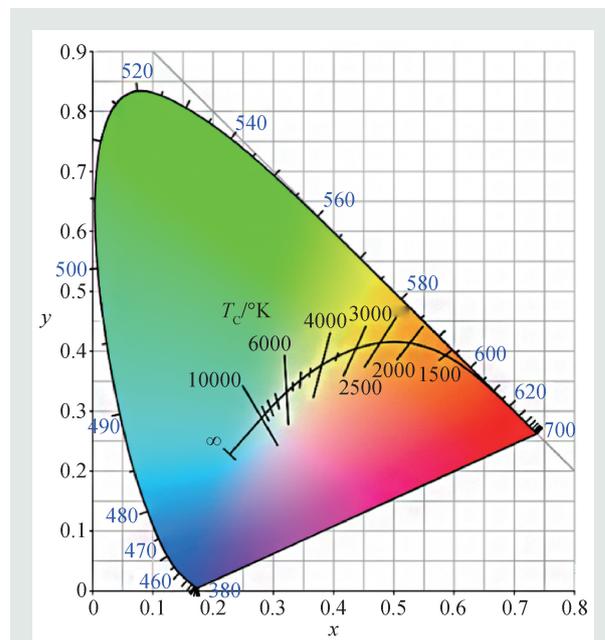


图2 CIE (x, y) 1931 色度坐标图

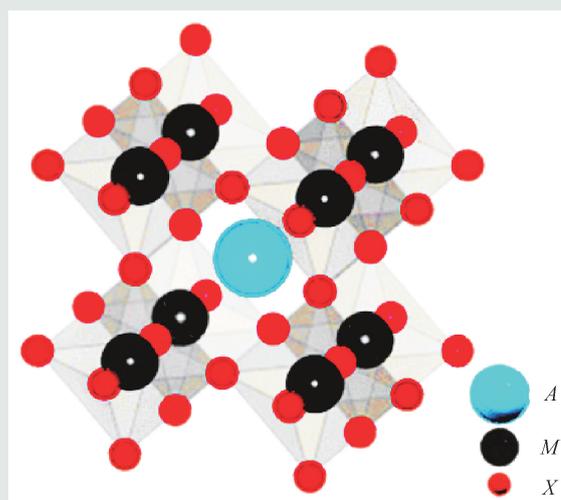


图3 典型钙钛矿材料的晶体结构 (Copyright 2016, WILEY-VCH)

钛矿的晶体结构一般为层状的单层或多层铅卤八面体，其一般表达式为 $(RNH_3)_2A_{n-1}M_nX_{3n+1}$ ，其中 n 为铅卤八面体层数，当 n 为1时，钙钛矿材料为二维钙钛矿；当 n 为无穷时，钙钛矿材料为三维体相钙钛矿；当 n 为某一个较小的数值时，则为准二维钙钛矿。低维钙钛矿的结构形成是将较大的有机胺分子嵌入八面体之间的空隙，使得八面体层被有机胺大分子分割形成不连续的铅卤八面体片层^[7, 8]，其结构如图4所示。根据八面体网络分离的取向，低维钙钛矿可以为(100)与(110)取向。

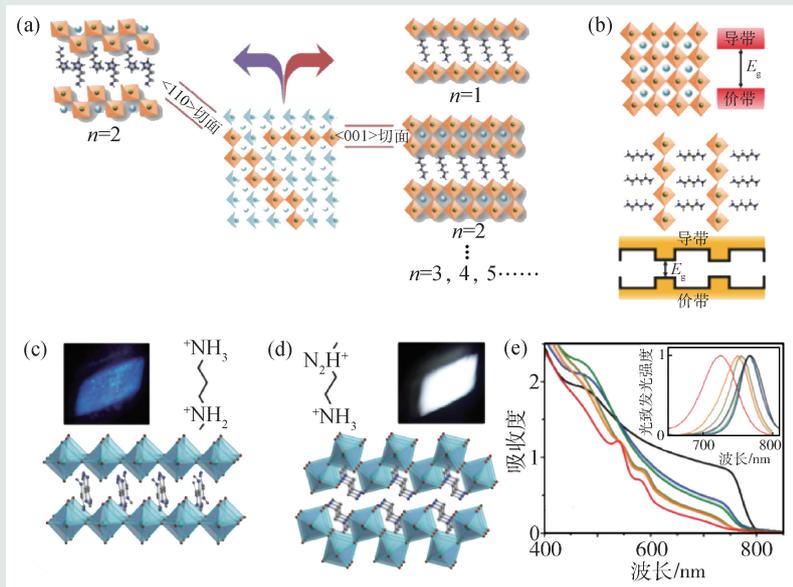


图4 低维钙钛矿的结构与光电性能 (a)二维与准二维钙钛矿晶体结构; (b)二维钙钛矿的能带结构; (c)–(e)低维钙钛矿的光谱特性(Copyright 2016, WILEY-VCH)

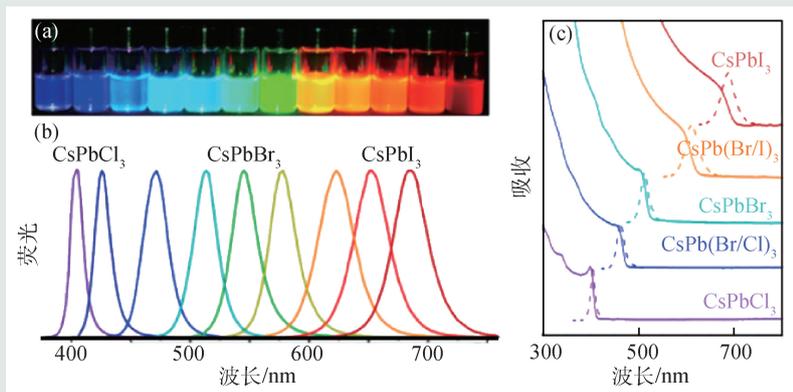


图5 通过热注入法制备的全光谱发射的钙钛矿胶体量子点 (a) CsPbX₃ (X=Cl, Br, I) 钙钛矿纳米晶在紫外灯光照下 ($\lambda = 365 \text{ nm}$) 的图片; (b)对应的光致发光光谱; (c)对应的吸收特性曲线 (Copyright 2015, American Chemical Society)

以典型的铅碘八面体为例，其中铅离子的半径为 0.119 nm，碘离子的半径为 0.220 nm，因此当 A 的一价阳离子半径大于 0.260 nm 时，八面体之间将无法形成共顶点连接，此时钙钛矿的结构表达式为 A_2MX_4 及二维钙钛矿结构。层状八面体结构可以被理解为天然的量子阱，其中无机的铅卤八面体为势阱，非共轭的有机长链胺基分子为势垒。激发态下，低维钙钛矿中非平衡载流子将被限制于八面体片层势阱中，由于片层八面体的空间限域与有机—无机材料之间存在较大的介电常数差异，导致空穴—电子对可形成较大束缚能的激

子。由于对称性降低致使跃迁禁阻消失，这一特点对材料的光发射特性极其有利^[9–11]。由于理想的电子—空穴限域效应与灵活的结构特性，低维钙钛矿结构极其适用于电致发光器件。

此外，金属卤化物钙钛矿具有较低的形成能，这使得室温下或者低温下的溶液法合成手段成为可能。通过精细控制反应条件与反应物组成，比如反应温度、溶剂与配体，利用湿化学法就可以简单地合成出理想的钙钛矿纳米结构(图 5)^[12–14]。纳米结构材料因为其体积效应可以实现块体材料无法表达的功能。尤其在近几年，随着钙钛矿材料在光电领域展现出优异的特性，相应的纳米结构也被广泛研究^[15–17]。目前，合成钙钛矿量子点或者纳米颗粒的方式有两种，第一种是通过将钙钛矿前驱体极性溶剂注入到含有配体分子的非极性溶剂中合成稳定分散的钙钛矿量子点材料。由于金属卤化物钙钛矿是离子型材料，钙钛矿前驱体只在极性溶剂中具有良好的溶解度，反之在非极性溶剂中溶解度低，因此利用这一方法可以

较为简单地将钙钛矿量子点合成出来。但由于这种有机—无机钙钛矿的热稳定性欠佳，因此以上合成过程需要在较低温条件下进行，一般反应温度控制在 80 °C 以下。为了解决有机—无机钙钛矿热稳定性的短板，相关工作采用 Cs⁺ 来替代甲胺离子。事实上，纯无机钙钛矿相对于上述有机—无机杂化钙钛矿具有更加优异的结构热稳定性，因此在制备纯无机 CsPbX₃ 钙钛矿量子点时，可以采用热注入方式，其合成温度一般在 150 °C 以上。由于热注入方法重复性高，且合成的钙钛矿量子点稳定性好、荧光量子产率高，因此第二种方式

已经成为制备钙钛矿纳米结构的主流方法。通过调节热注入的反应时间与反应温度,钙钛矿量子点的粒径可以被精细调控。由于钙钛矿材料的激子波尔半径较大,其中CsPbCl₃为5 nm, CsPbBr₃为7 nm, CsPbI₃为12 nm^[17],利用量子点的尺寸调控可以有效控制胶体钙钛矿量子点的发光峰位。同时,结合钙钛矿本身化学成分调节的灵活性,钙钛矿量子点可以实现从紫外到近红外波段的发射光谱且发射半高宽一般仅在12—40 nm之间。除了以上两种合成钙钛矿量子点的方法之外,原位制备钙钛矿量子点薄膜也是实现高效PeLED的有效途径,其中Liao等人通过在钙钛矿前驱体中加入氨基酸配体^[18],直接通过一步旋涂工艺制备了高质量的钙钛矿量子点薄膜,其中氨基酸表面配体与传统的油酸与油胺配体的功能相似,其在钙钛矿成核之后可以有效抑制晶核生长,进而可以通过不同配体的比例实现尺寸灵活可调的钙钛矿原位量子点。

4 金属卤化物钙钛矿发光二极管

金属卤化物钙钛矿的LED于20世纪90年代首次被提出^[19],但是当时的电致发光只能在低温下实现,不利于器件的广泛研究和实际应用。室温电致发光PeLED首次开发于2014年, Friend等人利用CH₃NH₃PbX₃(X为Br或I)作为发光层进而成功地制备出室温电致发光的PeLED。这种器件可以通过简单的溶液法制备组装,同时器件的外量子效率也比较理想^[20]。由于三维钙钛矿较大的介电常数,注入的电子、空穴一般以激发态自由载流子形式存在,致使辐射复合效率较低。因此该报道中的PeLED是利用厚度只有15 nm的三维钙钛矿结构活性层实现的。但是,如何避免漏电并制备均一覆盖的钙钛矿发光层成为一项挑战。为了弥补钙钛矿薄膜成膜特性不足的缺点,将三维钙钛矿材料与聚合物混合形成均一无孔洞的活性层是一种理想的策略,为此研究者通过在钙钛矿前驱体溶液中加入聚酰亚胺、聚环氧乙烷等聚合物有效提升了三维PeLED的能量转化效率^[21]。此

后钙钛矿发光器件的研究获得快速发展。Wang和Friend的团队随后成功地提高了PeLED的效率^[22]。此外,Wang, Sargent以及Gao等人分别通过准二维钙钛矿发光层或采用改性的三维钙钛矿活性层策略进一步提升了近红外PeLED的效率^[23—25]。Lee, Sun与Wei等人相继通过钙钛矿发光层的设计与改性将绿光二极管器件的外量子效率提升至20%以上^[26—28]。Kido等人于2018年成功采用卤素离子交换与配体改性策略有效改善了钙钛矿纳米晶发光层的光电特性并将红光PeLED的外量子效率提升至20%以上^[29]。自此,绿光、红光与近红外金属卤化物PeLED的转化效率已经接近光学理论极限。然而,天蓝至深蓝PeLED的外量子效率依旧有待突破。Bakr等人利用溴基单卤素准二维钙钛矿发光层首先将天蓝光器件的外量子效率提升至1.9%^[30],此后Liao与Sargent等人相继利用准二维钙钛矿与混合卤素钙钛矿发光层将深蓝至纯蓝光(470—475 nm)器件的转化效率提升至5%以上^[11, 31]。Liao等人通过对混合卤素钙钛矿纳米晶表面配体改性成功将深蓝与纯蓝光器件的外量子效率分别提升至1%以上与6%^[32, 33]。2019年,Jin等人通过反溶剂工艺成功将天蓝光器件的外量子效率提升至9%^[34]。近期,You等人利用A位阳离子改性将蓝光PeLED的效率提升至12%^[35]。蓝光钙钛矿电致发光器件近来得到了广泛地研究与探索,相信其外量子效率将进一步提升。

5 金属卤化物钙钛矿发光二极管面临的挑战

虽然PeLED的转化效率进展迅速,但与OLED或QLED的工作寿命可长达数万小时相比,PeLED的稳定性和工作寿命仍然很差,成为制约该技术发展的严峻挑战,因而引起了研究界的更多关注。Song等人研究了热退火对钙钛矿LED稳定性的影响,并报道了超过2小时的器件工作寿命,这归因于钙钛矿发光层的高度结晶^[36]。在其课题组的其他工作中,他们采用了聚

乙烯亚胺、乙二胺和苯甲胺来钝化 $MAPbBr_3$ 中的缺陷, 抑制光致发光的闪烁并提高器件稳定性。用胺盐处理的 PeLED 在 $20 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 的驱动电流密度下经 3.9 小时驱动后仍能保持初始亮度的 70%。他们将这种稳定性的提高归因于由于离子迁移使得金属电极腐蚀得到抑制^[37]。Shan 等人将 n-MgZnO 和 p-MgNiO 分别作为电子注入层和空穴注入层, 制备了器件结构为 Au/p-MgNiO/CsPbBr₃ 量子点/PMMA/n-MgZnO/n⁺-GaIn 的全无机钙钛矿纳米 LED, 并获得了更长的工作寿命, 在施加 10 V 的恒定偏置电压 10 小时后, 未封装器件仍能保持其初始亮度的 80%^[38]。准二维钙钛矿因其更佳的光、湿和热耐受力已被证明具有良好的稳定性。在 Wang 等人的报道中, 他们使用 1-萘甲胺制备了准二维钙钛矿, 在 $10 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 的恒定电流密度驱动 2 小时后, 器件的外量子效率降至初始值的 50%。相比之下, 三维 PeLED 的寿命仅为 1 分钟^[39]。该小组的另一项工作是通过掺入 Cs 来改善 PeLED 的发光稳定性。在相同的操作条件下, 器件的外量子效率在驱动 5 小时后降至初始值的 50%^[40]。准二维钙钛矿还具有阻止离子迁移的优

点, 从而对提高 PeLED 的稳定性起着重要作用。Rand 等人报道了丁基胺的掺入可以阻碍离子迁移从而提高 PeLED 的稳定性, 相应器件在 $3 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 的电流密度下持续工作 5 小时后仍然能保留其初始外量子效率的 75%。相比于参考器件, 准二维钙钛矿器件具有更高的稳定性^[41]。该小组在另一项工作中提出对氟苯甲胺氢碘酸 (FPMAl) 添加剂也可有效提高器件的稳定性^[42]。最近, Mohite 等人提出相纯度对于准二维 PeLED 的工作稳定性至关重要, 相应器件在 2 V 驱动条件下寿命为 14 小时, 但混合 2D/3D PeLED 在 1 小时内迅速劣化, 并且在相同的驱动电压下, 三维 PeLED 会在不到 10 分钟的时间内降解^[43]。

许多实验和理论证据已经证实, 钙钛矿卤化物材料中存在离子迁移, 尤其是在有光激发或电场作用的情况下。这种离子迁移也是钙钛矿太阳能光伏器件中电流-电压迟滞现象的原因。PeLED 在一定程度上也存在该问题(图 6)。实际上, Tan 等人在其早期研究中就已经发现了迟滞问题: 将器件从正向偏置电压扫向反向偏置电压时, 可以获得比反向驱动更高的辐射度和外量子效率。他们认为这一结果是由于高电压下卤素空位的修复抑制了缺陷辅助的非辐射复合^[7]。Rand 等人也观察到了相同的现象, 但是他们通过将丁基胺阳离子掺入三维钙钛矿中以形成准二维钙钛矿的方法, 降低了器件的迟滞效应^[41]。在另一项工作中, 该小组也研究了偏压对 PeLED 性能的影响, 并发现多次扫描可以改善外量子效率, 但更长时间的偏置也会最终导致器件降解^[44]。Yu 等人的研究表明, 低温可以有效地阻止离子迁移并提高器件的使用寿命, 但这对于实际应用而言可能不是一个可行的解决方案^[45]。Liao 等人利用界面俄歇辅助有效降低了器件工作电压, 使绿光 PeLED

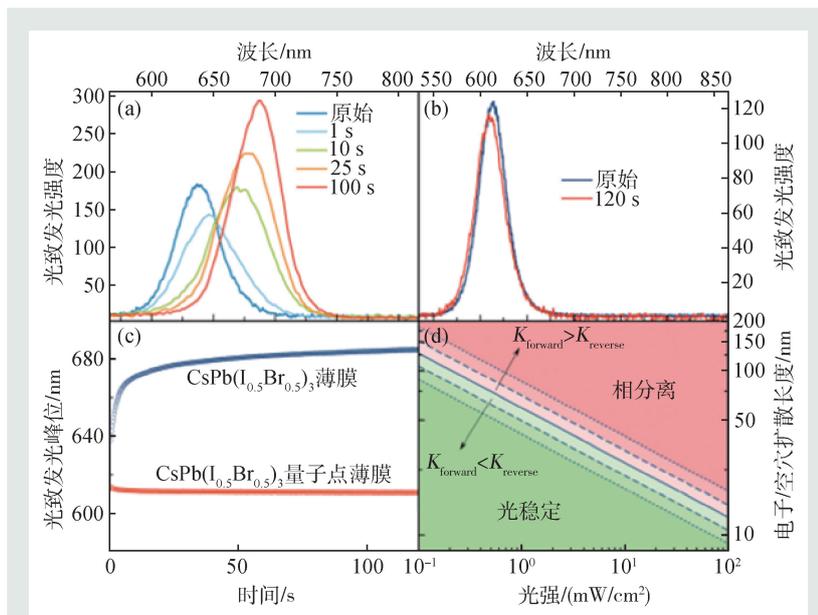


图6 钙钛矿中卤素相分离与光稳定性 (a)钙钛矿薄膜与(b)钙钛矿量子点薄膜的光致发光光谱在 405 nm 连续波激发下的时间演化 ($I_{exc} = 60 \text{ mW/cm}^2$); (c)钙钛矿薄膜与钙钛矿量子点薄膜的光致发光峰位随时间的变化情况; (d)钙钛矿薄膜的光稳定性相图 (Copyright 2017, American Chemical Society)

效率。他们认为这一结果是由于高电压下卤素空位的修复抑制了缺陷辅助的非辐射复合^[7]。Rand 等人也观察到了相同的现象, 但是他们通过将丁基胺阳离子掺入三维钙钛矿中以形成准二维钙钛矿的方法, 降低了器件的迟滞效应^[41]。在另一项工作中, 该小组也研究了偏压对 PeLED 性能的影响, 并发现多次扫描可以改善外量子效率, 但更长时间的偏置也会最终导致器件降解^[44]。Yu 等人的研究表明, 低温可以有效地阻止离子迁移并提高器件的使用寿命, 但这对于实际应用而言可能不是一个可行的解决方案^[45]。Liao 等人利用界面俄歇辅助有效降低了器件工作电压, 使绿光 PeLED

的工作寿命得到有效延长^[46]。

钙钛矿半导体具有的一个显著优势就是通过控制材料中的卤化物成分(I, Br, Cl)来进行带隙调整。但是,钙钛矿卤化物材料中存在的离子迁移,不仅可以在器件中导致上述的电流-电压迟滞现象,而且当混合卤化物钙钛矿的发射光谱在长时间的光或电激发时,其荧光峰位也将发生改变。McGehee等人较早地报道了这一光谱不稳定性问题。当他们在研究用于光伏器件的混合溴化物-碘化物钙钛矿时,发现在光照下混合卤素钙钛矿会产生红移的光致发光光谱并出现亚带隙吸收,他们将其归因于离子迁移作用下钙钛矿的相分离^[47]。Tan等人在电驱动的混合卤化物钙钛矿纳米晶体LED中也观察到了类似的光谱不稳定性。光致发光研究证实光谱偏移源自钙钛矿发光层本身,而不是由LED工作中的其他变化所引起的。Halpert等人发现在钙钛矿纳米晶体LED中也存在相同的光谱偏移,并认为该过程是电场驱动所导致的^[48]。通过整合多个研究室的理论和实验工作,Ginsberg等人提出光激发电荷可以在钙钛矿离子晶格中诱导局部应变,从而促进卤化物相分离^[49]。Friend等人的实验表明,卤化物的相分离取决于整个薄膜厚度上的载流子分布,此外钙钛矿中的卤素空位可以作为卤素离子移动的媒介。他们发现通过增加前驱体中的卤素含量可以减少卤素空穴缺陷进而有效抑制卤化物的相分离和光谱位移^[50]。总之金属卤化物钙钛矿中的卤素离子移动被认为是制约器件工作寿命与光谱稳定性的一个亟待解决的重要问题。

进一步推进钙钛矿发光二极管领域的发展也应关注铅卤钙钛矿中重金属毒性问题。选择环境友好的二价金属阳离子替代或者降低钙钛矿结构中铅离子含量,同时不牺牲现有钙钛矿优异的光电特性将是未来的一项重要挑战。此外,基于喷墨打印与印刷工艺的钙钛矿活性层面板的开发将直接决定该领域未来的产业化应用,具体的重点应聚焦于钙钛矿前驱体墨水的研发与制备过程中的气氛控制。同时,有效降低钙钛矿材料制备过程中对大气中水氧的敏感性将有效简化大面积生

产的设备要求,为钙钛矿发光器件的实际应用铺平道路。

6 总结与展望

钙钛矿发光器件是一个新兴的研究领域,其性能存在很多改进与突破的机会。基于有机半导体和胶体量子点发光器件几十年来所积累的研究经验,钙钛矿的电致发光研究进展迅速,但是如何实现高稳定性钙钛矿电致发光器件以及高效蓝光PeLED依旧需要从材料与器件角度进行深入研究。得益于钙钛矿材料优异的光电特性,基于该类材料的电致发光器件在包括柔性可穿戴器件、生物监测成像以及电泵浦激光等多种前沿交叉领域中具有广阔的应用前景。

首先,钙钛矿活性层的低温加工特性完全满足喷墨打印、3D打印与卷对卷印刷等溶液法处理的技术要求,这一优势为大面积柔性电子产品的开发提供了巨大潜力。PeLED可以被制备在各种柔性基底上,如碳纳米管和银纳米线,进而实现理想弯折性能的可穿戴器件。此外,利用喷墨打印技术有望实现基于低温溶液法的钙钛矿像素化发光器件,进而推进显示面板领域的技术革新。同时,结合压力传感技术可以开发用于压力成像与像素化触摸响应的集成器件,这一领域的进步将为探索低成本的运动检测、指纹识别与仿生机器人提供新的机遇。

除了三基色(蓝色、绿色和红色)之外,钙钛矿电致发光器件也提供了白光发射的新途径。白光照明可以通过使用单一的白光发射材料或一组不同颜色的发光体产生。尽管研究人员已经利用钙钛矿材料的荧光下转化特性结合商用无机LED芯片实现了高效混合白光LED,但是目前鲜有直接通过单一钙钛矿材料实现白光发射的报道。结合钙钛矿材料自限激子发射特性,有望开发具有简单器件结构的低成本白光面板,进而推进现有照明的技术革新。

此外,考虑到钙钛矿的低陷阱密度、高载流子迁移率与低俄歇复合系数,基于该类材料的溶液法电泵浦激光器件的开发同样具有广阔前景。

目前, 研究人员已经实现了基于钙钛矿材料的脉冲光与连续光泵浦激光, 其受激辐射阈值与光增益明显优于有机小分子材料。进一步结合器件设

计, 避免焦耳热对钙钛矿增益介质破坏的同时实现理想的注入平衡与电极欧姆接触, 相信钙钛矿基电致激光器件会在不久的将来问世。

参考文献

- [1] Tang C W, Vanslyke S A. *Appl. Phys. Lett.*, 1987, 51:913
- [2] Dai X L, Zhang Z X, Jin Y Z *et al.* *Nature*, 2014, 515: 96
- [3] Kim Y H, Cho H, Heo J H *et al.* *Adv. Mater.*, 2015, 27:1248
- [4] Fan R, Zhang X N *et al.* *IEEE J. Electron Devi.*, 2020, 8:626
- [5] Cohen R E. *Nature*, 1992, 358: 136
- [6] Green M A, Ho-Baillie A, Snaith H J. *Nat. Photonics*, 2014, 8:506
- [7] Ishihara T, Takahashi J, Goto T. *Phys. Rev. B*, 1990, 42: 11099
- [8] Mitzi D B, Feild C A, Harrison W T A *et al.* *Nature*, 1994, 369:467
- [9] Yuan M J, Quan L N, Comin R *et al.* *Nat. Nanotechnol.*, 2016, 11: 872
- [10] Yang X L, Zhang X W, Deng J X *et al.* *Nat. Commun.*, 2018, 9:570
- [11] Yuan S, Wang Z K, Xiao L X *et al.* *Adv. Mater.*, 2019, 31:1904319
- [12] Zhang F, Zhong H Z, Chen C *et al.* *ACS Nano*, 2015, 9: 4533
- [13] Nedelcu G, Protesescu L, Yakunin S *et al.* *Nano Lett.*, 2015, 15:5635
- [14] Ling Y C, Yuan Z, Tian Y *et al.* *Adv. Mater.*, 2016, 28:305
- [15] Yuan Z, Shu Y, Tian Y *et al.* *Chem. Commun.*, 2015, 51: 16385
- [16] Song J Z, Li J H, Li X M *et al.* *Adv. Mater.*, 2015, 27: 7162
- [17] Protesescu L, Yakunin S, Bodnarchuk M I *et al.* *Nano Lett.*, 2015, 15:3692
- [18] Yuan S, Wang Z K *et al.* *ACS Nano*, 2018, 12:9541
- [19] Era M, Morimoto S, Tsutsui T *et al.* *Appl. Phys. Lett.*, 1994, 65:676
- [20] Tan Z K, Moghaddam R S, Lai M L *et al.* *Nat. Nanotechnol.*, 2014, 9:687
- [21] Li G R, Tan Z K, Di D W *et al.* *Nano Lett.*, 2015, 15: 2640
- [22] Wang J P, Wang N N, Jin Y Z *et al.* *Adv. Mater.*, 2015, 27:2311
- [23] Yuan M J, Quan L N, Comin R *et al.* *Nat. Nanotechnol.*, 2016, 11:872
- [24] Xu W D, Hu Q, Bai S *et al.* *Nat. Photonics*, 2019, 13:418
- [25] Cho H C, Jeong S H, Park M H *et al.* *Science*, 2015, 350:1222
- [26] Cao Y, Wang N N, Tian H *et al.* *Nature*, 2018, 562:249
- [27] Mu Y B, Zou Y T *et al.* *Nat. Commun.*, 2018, 9:3892
- [28] Lin K B, Xing J, Quan L N *et al.* *Nature*, 2018, 562:245
- [29] Chiba T, Hayashi Y, Ebe H *et al.* *Nat. Photonics*, 2018, 12:681
- [30] Pan J, Quan L N, Zhao Y B *et al.* *Adv. Mater.* 2016, 28:8718
- [31] Deng Y, Lin X, Fang W *et al.* *Nat. Commun.*, 2020, 11: 2309
- [32] Zhang B B, Yuan S, Ma J P *et al.* *J. Am. Chem. Soc.*, 2019, 141:15423
- [33] Zheng X P, Yuan S, Liu J K *et al.* *ACS Energy Lett.*, 2020, 5:793
- [34] Liu Y, Cui J Y, Du K *et al.* *Nat. Photonics*, 2019, 13:760
- [35] Chu Z M, Zhao Y, Ma F *et al.* *Nat. Commun.*, 2020, 11: 4165
- [36] Yu J C, Kim D W, Kim D B *et al.* *Adv. Mater.*, 2016, 28: 6906
- [37] Lee S, Park J H, Nam Y S *et al.* *ACS Nano*, 2018, 12:3417
- [38] Shi Z F, Li Y, Zhang Y T *et al.* *Nano Lett.*, 2017, 17:313
- [39] Wang N N, Cheng L, Ge R *et al.* *Nat. Photonics*, 2016, 10:699
- [40] Zhang S T, Yi C, Wang N N *et al.* *Adv. Mater.*, 2017, 29: 1606600
- [41] Xiao Z G, Kerner R A, Zhao L F *et al.* *Nat. Photonics*, 2017, 11:108
- [42] Zhao L, Gao J, Lin Y L *et al.* *Adv. Mater.*, 2017, 29: 1605317
- [43] Tsai H, Nie W Y, Blancon J C *et al.* *Adv. Mater.*, 2018, 30:1704217
- [44] Xiao Z G, Zhao L F, Tran N L *et al.* *Nano Lett.*, 2017, 17:6863
- [45] Chen M M, Shan X, Geske T *et al.* *ACS Nano*, 2017, 11: 6312
- [46] Yuan S *et al.* *Adv. Funct. Mater.*, 2020, 30:1909222
- [47] Hoke E T *et al.* *Chem. Sci.*, 2015, 6:613
- [48] Vashishtha P, Halpert J E. *Chem. Mater.*, 2017, 29:5965
- [49] Bischak C G *et al.* *Nano Lett.*, 2017, 17:1028
- [50] Barker A J *et al.* *ACS Energy Lett.*, 2017, 2:1416