



## 钾辅助增强CsPbBr<sub>3</sub>钙钛矿量子点的荧光稳定性及其在QLEDs中的应用

常月, 赵海鹏, 包云, 张飞鹏

引用本文:

常月, 赵海鹏, 包云, 等. 钾辅助增强CsPbBr<sub>3</sub>钙钛矿量子点的荧光稳定性及其在QLEDs中的应用[J]. *发光学报*, 2020, 41(6): 691–699.

CHANG Yue, ZHAO Hai-peng, BAO Yun, et al. Potassium-assisted Enhancement of Fluorescence Stability of CsPbBr<sub>3</sub> Perovskite Quantum Dots and Their Application in QLEDs[J]. *Chinese Journal of Luminescence*, 2020, 41(6): 691–699.

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.3788/fgxb20204106.0691>

### 您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

#### CsPbBr<sub>3</sub>钙钛矿量子点微晶的制备及发光性能

Preparation and Luminescence Properties of CsPbBr<sub>3</sub> Perovskite Quantum Dot Microcrystals

*发光学报*. 2019, 40(9): 1073–1078 <https://doi.org/10.3788/fgxb20194009.1073>

#### 微通道反应器合成高质量的无机钙钛矿量子点及其LED应用

Synthesis of High Quality Inorganic Perovskite Quantum Dots via Microchannel Reactor and Their Application in LED

*发光学报*. 2018, 39(4): 440–448 <https://doi.org/10.3788/fgxb20183904.0440>

#### 基于钙钛矿量子点荧光太阳集光器的蒙特卡洛光子追踪模拟

Monte-Carlo Ray-tracing Simulations of Perovskite Quantum Dots-based Luminescent Solar Concentrators

*发光学报*. 2019, 40(4): 484–490 <https://doi.org/10.3788/fgxb20194004.0484>

#### 广色域钙钛矿量子点/荧光粉转换白光LED

Perovskite Quantum Dot/Powder Phosphor Converted White Light LEDs with Wide Color Gamut

*发光学报*. 2018, 39(5): 627–632 <https://doi.org/10.3788/fgxb20183905.0627>

#### N掺杂碳量子点光稳定剂的制备及光学性能

Preparation and Optical Properties of N-doped Carbon Dots as Light Stabilizer

*发光学报*. 2016, 37(6): 655–661 <https://doi.org/10.3788/fgxb20163706.0655>

文章编号: 1000-7032(2020)06-0691-09

# 钾辅助增强 CsPbBr<sub>3</sub>钙钛矿量子点的荧光稳定性及其在 QLEDs 中的应用

常 月<sup>1</sup>, 赵海鹏<sup>1\*</sup>, 包 云<sup>1</sup>, 张飞鹏<sup>2</sup>

(1. 河南城建学院 材料与化工学院, 河南 平顶山 467036; 2. 河南城建学院 数理学院, 河南 平顶山 467036)

**摘要:** 为了提高钙钛矿 (CsPbX<sub>3</sub>, X = Cl, Br, I) 量子点的荧光稳定性, 实现钙钛矿量子点在下一代平板显示与固态光源中的长期应用, 研究了钾元素对量子点荧光性能的影响。首先, 采用热注入法合成了 CsPbBr<sub>3</sub> 钙钛矿量子点。接着, 用油酸钾与上述钙钛矿量子点进行反应, 制备了钾元素修饰的钙钛矿量子点。最后, 将这些钙钛矿量子点应用于发光二极管的发光层。实验结果表明, 当油酸钾的含量为 20 μL/mL 时, 钾元素修饰的量子点的荧光性能优于未修饰的量子点。相比于未修饰的量子点所制备的器件, 钾元素修饰的量子点所制备器件的最大亮度从 1 845 cd/m<sup>2</sup> 增加到 4 300 cd/m<sup>2</sup>, 最大电流效率从 0.3 cd/A 增加到 1.3 cd/A。因此钾元素的引入可以有效地抑制量子点表面缺陷的产生, 减少荧光量子产率的损失, 增强量子点的荧光稳定性, 实现更优越的器件性能。

**关 键 词:** 钙钛矿量子点; 钾元素; 卤素空位; 稳定性

中图分类号: O482.31

文献标识码: A

DOI: 10.3788/fjxb20204106.0691

## Potassium-assisted Enhancement of Fluorescence Stability of CsPbBr<sub>3</sub> Perovskite Quantum Dots and Their Application in QLEDs

CHANG Yue<sup>1</sup>, ZHAO Hai-peng<sup>1\*</sup>, BAO Yun<sup>1</sup>, ZHANG Fei-peng<sup>2</sup>

(1. College of Materials and Chemical Engineering, Henan University of Urban Construction, Pingdingshan 467036, China;

2. College of Mathematics and Physics, Henan University of Urban Construction, Pingdingshan 467036, China)

\* Corresponding Author, E-mail: 30100002@hncj.edu.cn

**Abstract:** In order to improve the fluorescence stability of perovskite quantum dots (PQDs) (CsPbX<sub>3</sub>, X = Cl, Br, I) and realize long-term application in the next generation of flat panel displays and solid-state lighting, the effect of potassium on the fluorescence performance of PQDs was studied. First, CsPbBr<sub>3</sub> PQDs were synthesized by hot injection method. Then, potassium oleate (KOA) was reacted with the above-mentioned PQDs to prepare K-modified PQDs (K-PQDs). Finally, these PQDs were applied to the emitting layer of the quantum light emitting diodes (QLEDs). The experimental results show that when the content of KOA is 20 μL/mL, the fluorescence performance of K-PQDs is better than unmodified PQDs. Compared with devices made with unmodified PQDs, the maximum luminance of devices made with K-PQDs increased from 1 845 to 4 300 cd/m<sup>2</sup>, and the maximum current efficiency increased from 0.3 to 1.3 cd/A. Therefore, the introduction of potassium can effectively suppress the generation of surface defects of PQDs, reduce the loss of photoluminescence quantum yield (PLQYs), enhance the fluorescence stability of PQDs, and achieve more excellent device performance.

收稿日期: 2020-03-18; 修订日期: 2020-04-12

基金项目: 国家自然科学基金(51572066)资助项目

Supported by National Natural Science Foundation of China(51572066)

**Key words:** perovskite quantum dots; potassium element; halogen vacancy; stability

## 1 引 言

近几年,溶液加工卤化钙钛矿的开发应用改变了全球半导体的传统生产路线,由此而产生的全溶液法的钙钛矿电池已取得了相对较高的光电转换效率<sup>[1-4]</sup>。与此同时,金属三卤钙钛矿量子点(PQDs)因为合成简单、制作成本低、荧光发射峰窄、荧光量子产率(PLQYs)高以及光谱范围宽等特点<sup>[5-6]</sup>,被广泛地应用于发光二极管、太阳能电池、光电探测器、细胞标记等领域<sup>[7-10]</sup>。此外,相比于传统的II-VI族QDs,PQDs还可以通过改变元素来调节光谱,例如,通过使用不同卤源,可使PQDs的荧光峰在整个可见光谱范围内移动<sup>[11-12]</sup>。然而,据我们所知,关于其他元素的引入,尤其是除铯离子以外的一价阳离子,对PQDs荧光性能影响的研究相对较少。

虽然具有优越性能的PQDs在光电器件中的应用取得了巨大的成功,但它们属于离子晶体,拥有较大的表面能,容易受到外界环境的影响,例如光照、高温和潮湿等都会引起其结构分解和荧光猝灭,因此提高PQDs的荧光稳定性对其市场应用尤为重要。研究表明,PQDs的荧光稳定性差的主要原因是卤素离子容易从钙钛矿晶格中脱离,形成大量俘获光生载流子的卤空位,造成PLQYs的降低<sup>[13]</sup>。近几年,大量可用的方法被相继用来提高PQDs的荧光稳定性<sup>[14-19]</sup>。在众多的方法中,包覆法使用最为广泛<sup>[14-15]</sup>,虽然这种方法产生的壳可以使PQDs的核抵抗外界破坏的能力显著提升,但是包覆过程容易造成PQDs的荧光猝灭,甚至结构分解,而且均匀的、单个PQDs的包覆物也很难获得,因此难以满足微纳米器件的要求。除了包覆法,有机配体的钝化法也可以有效地提高PQDs的荧光稳定性,但是过多的表面配体会抑制电荷的注入和传输,降低PQDs器件的光电性能<sup>[16]</sup>。值得注意的是,最近的研究表明,碱金属离子的引入可以形成富碱金属钙钛矿微纳米结构的表面,提高钙钛矿微纳米结构的稳定性<sup>[17-19]</sup>。

在上述众多工作的启发下,我们研究了钾的引入对PQDs的微观结构、成分、光谱特征以及荧光稳定性的影响。结果表明,钾的引入可以形成

富钾的PQDs表面,防止PQDs表面卤素离子的脱离,从而抑制了PQDs表面卤空位的形成,最大限度地保持了初始的PLQYs,提高了PQDs的荧光稳定性。更重要的是,通过对两种PQDs进行器件的构筑,结果证实K-PQDs更适合构筑高性能的QLEDs器件。

## 2 实 验

### 2.1 试剂与仪器

试剂:碳酸铯( $\text{Cs}_2\text{CO}_3$ , 99.99%),油酸(OA, 85%)、十八烯(ODE, 90%)、油胺(OLA, 80%~90%)、溴化铅( $\text{PbBr}_2$ , 99.99%)购买于阿拉丁公司;碳酸钾( $\text{K}_2\text{CO}_3$ , 99.997%)购买于阿法埃萨公司;(聚(3,4-乙炔二氧噻吩):聚(苯乙烯磺酸))(PEDOT:PSS A14083),聚(9-乙基基咪唑)(PVK)、1,3,5-三(1-苯基-1H-苯并咪唑-2-基)苯(TPBI)购买于西安宝莱特光电科技公司;正己烷与乙酸乙酯购买于国药集团。

仪器:透射电镜(TEM)的仪器型号为JEOL JEM-2100(形貌)和Tecnai F30(形貌的能谱分析);粉末样品的能谱分析(EDS)以及薄膜样品的扫描电镜图片使用的仪器均为FESEM,FEI Quatan FEG 250;荧光光谱、PLQYs、荧光寿命(TRPL)的测试仪器均为FL S9光谱仪;X射线光电子能谱(XPS)使用的仪器的型号为Thermo Fisher ESCALAB Xi<sup>+</sup>;吸收光谱使用的仪器型号为紫外-可见分光光度计UV-250;X射线衍射(XRD)能谱测试仪器的型号为DB-ADVANCE;QLEDs器件的性能测试仪器为PR735。

### 2.2 PQDs的合成与表面修饰

取0.4 g  $\text{Cs}_2\text{CO}_3$ 、1.25 mL OA、15 mL ODE放入100 mL烧瓶中,在氩气氛围下,120 °C加热搅拌30 min获得油酸铯前驱液;用0.16 g  $\text{K}_2\text{CO}_3$ 代替0.4 g  $\text{Cs}_2\text{CO}_3$ ,其他条件不变制备KOA前驱液;接着取0.138 g的 $\text{PbBr}_2$ 、1 mL OA、1 mL OLA和10 mL ODE放入100 mL的烧瓶,在氩气氛围下,120 °C加热搅拌30 min,待溶液澄清时,升高温度至170 °C,随后将0.8 mL油酸铯注入,5 s后获得PQDs的原溶液。将20  $\mu\text{L}$  KOA注入1 mL提纯后的PQDs溶液中,常温搅拌30 min,获得钾修饰后的PQDs,即K-PQDs。

### 2.3 QLEDs 器件的构筑

首先用肥皂水、去离子水、丙酮和异丙醇依次超声清洗ITO导电玻璃15 min,接着紫外臭氧处理15 min,然后在空气中将PEDOT:PSS水溶液以5 000 r/min的速度在ITO玻璃上维持1 min,随后150 °C退火15 min;接着在手套箱中将PVK的氯苯溶液(10 mg/mL)以3 000 r/min的速度维持40 s到PEDOT:PSS膜上,在150 °C下退火30 min,然后将PQDs的正己烷溶液(15 mg/mL)以3 000 r/min的速度维持45 s,最后将TPBi(40 nm)、LiF(1 nm)和Al(150 nm)依次通过真空镀膜机沉积在PQDs的膜上,最终构筑出QLEDs器件。

## 3 结果与讨论

### 3.1 PQDs 的形貌表征

KOA处理PQDs的过程如图1所示。通过TEM对合成的CsPbBr<sub>3</sub> PQDs的形貌进行表征发现,PQDs为棱角不分明的小方块,平均尺寸大约为15 nm。如图2(a)所示,这种模糊的棱角可能是在纯化过程中,PQDs的边界被反溶剂分解所致,从而体现出PQDs较差的结构稳定性。高分辨的TEM(HRTEM)进一步显示PQDs的晶格间距为0.42 nm(图2(b)),这与钙钛矿立方相的(110)晶面相对应<sup>[20]</sup>。此外,PQDs表面存在许多小黑点,此前的研究已证实这些小黑点属于PQDs的分解物<sup>[13,21]</sup>,主要是PQDs表面的溴离子大量

脱离钙钛矿的晶格而形成的。来自Li等报道中的高角度环形暗场的扫描透射电子显微镜(HAADF-STEM)和元素mapping图像也显示<sup>[19]</sup>,这些PQDs表面的黑点确实是铅,而不是铯与溴的富集。从图2(c)中得知,衍射斑点证实了所制备的PQDs可能属于单晶。

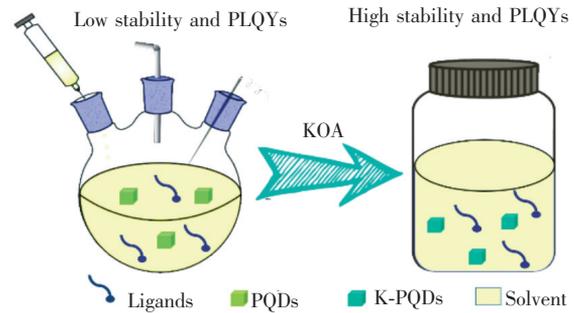


图1 KOA修饰PQDs的示意图

Fig. 1 Schematic diagram of KOA modified PQDs

另一方面,如图2(d)所示,经过钾离子的修饰,K-PQDs的尺寸更加均一、平均粒径变小,并且小方块的棱角更分明,很好地保护了PQDs立方块的原始形貌。更重要的是K-PQDs的晶格间距也是0.42 nm(图2(e)),这表明钾离子的引入并没有改变PQDs的晶相,而且引入钾离子后,K-PQDs表面的小黑点几乎完全消失,这可能是由于形成了富钾的PQDs表面,抑制了溴离子的脱离,该结果类似于Abdi-Jaleb等的报道<sup>[22]</sup>。清晰的衍射斑点也证实了K-PQDs具有更少的缺陷(图2(f))。

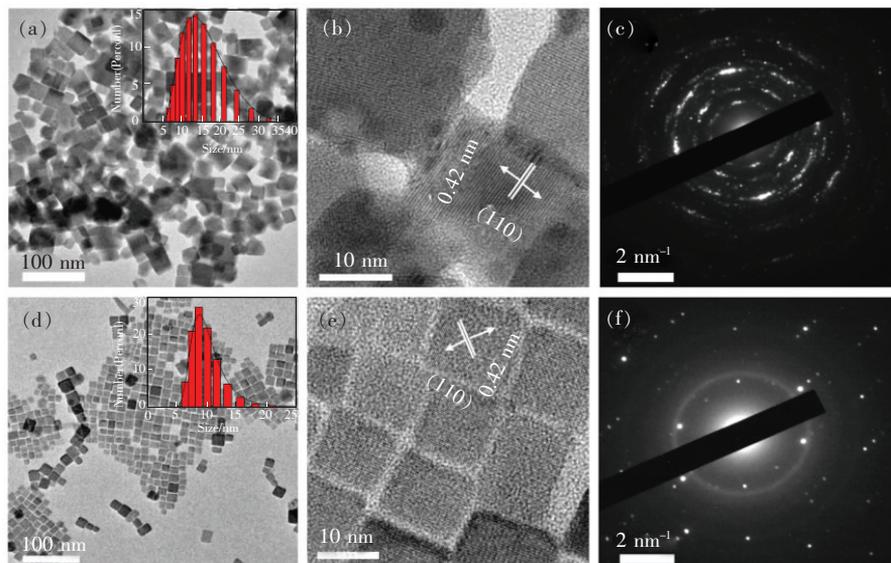


图2 TEM表征。(a)~(c)CsPbBr<sub>3</sub> PQDs;(d)~(f)K-CsPbBr<sub>3</sub> PQDs。插图为PQDs的粒径分布图。

Fig. 2 TEM characterization. (a)~(c)CsPbBr<sub>3</sub> PQDs. (d)~(f)K-CsPbBr<sub>3</sub> PQDs. The insets are graphs of the particle size distribution of the PQDs.

K-PQDs 的 HAADF 像以及相应选区能谱如图 3(a) ~ (e) 所示, 在所选区域内, Pb、Cs、Br 这三种元素均能很好地重合, 并与 HAADF 匹配良好。而 K 元素明显不同于以上三元素, 它分布于整个所选区域, 特别是在 K-PQDs 颗粒间隙有明显集中, 这表明 K 元素主要集中在 K-PQDs 的表

面, 形成了富钾的 PQDs 表面。另外, 所选区的 EDS 谱中铯、铅、溴的原子比例接近于 1:1:3 (图 3(f)), 这一现象再次证明了 K-PQDs 的原始形貌维持较为稳定, 这与 K-PQDs 的结构均一、棱角分明 (图 2(d)、(e)) 以及衍射斑点清晰 (图 2(f)) 的结论相吻合。

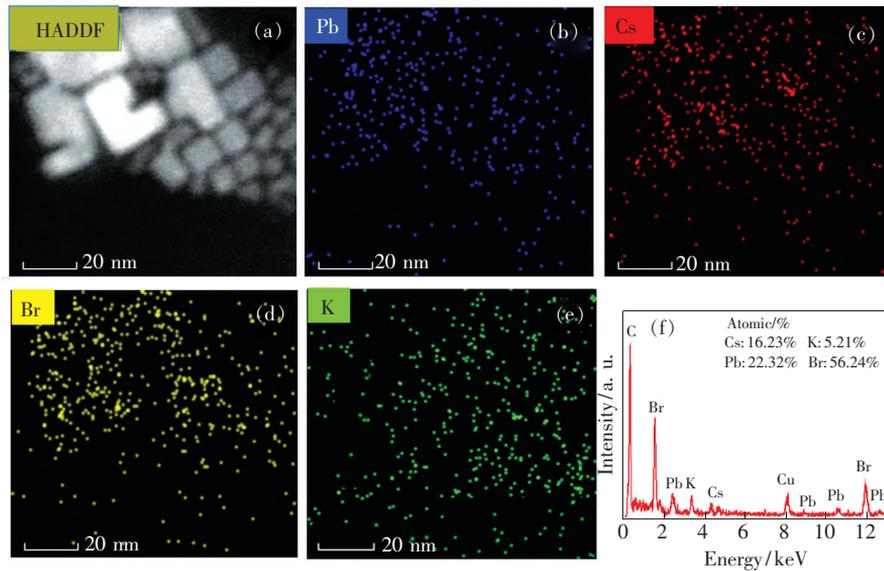


图 3 K-CsPbBr<sub>3</sub> PQDs。(a) HAADF;(b)~(e) 形貌相关的元素分布图;(f) EDS。

Fig. 3 K-CsPbBr<sub>3</sub> PQDs. (a) HAADF. (b)–(e) Morphology-related element distribution mappings. (f) EDS.

### 3.2 PQDs 的成分表征

如图 4(a) 所示, 对两种 PQDs 样品的粉末进行 EDS 表征发现, K-PQDs 样品中的溴与铅原子

比例高于未处理的。众所周知, PQDs 的原溶液在离心提纯时, 反溶剂会使 PQDs 分解, 然而, K-PQDs 样品中的铯、铅、溴的原子比例更接近于 1:1:3, 如

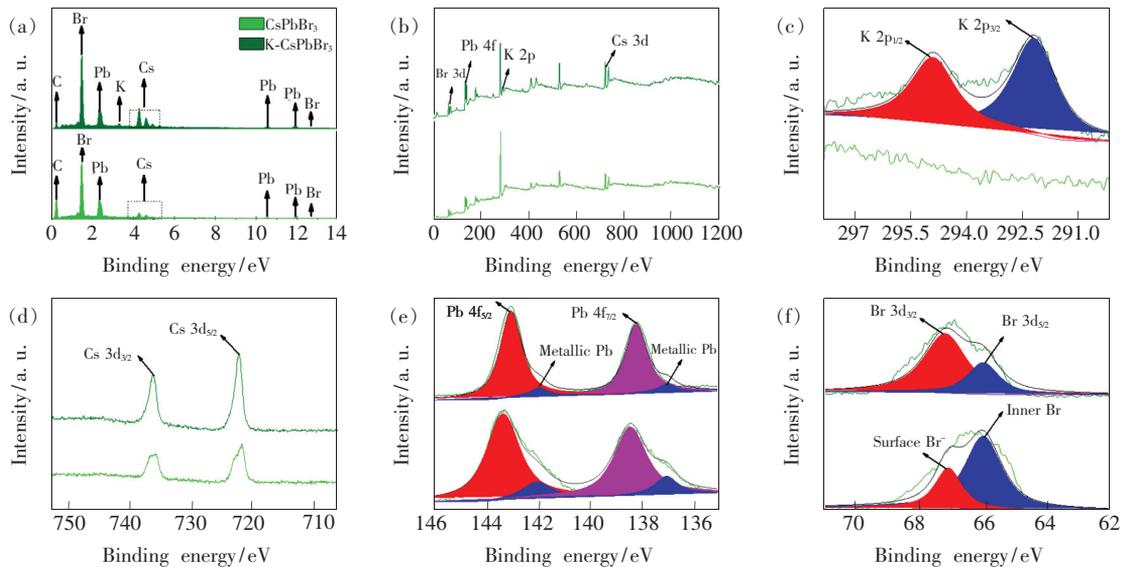


图 4 (a) 能谱图;(b) XPS 全谱;(c) K 2p;(d) Cs 3d;(e) Pb 4f;(f) Br 3d。其中, 黑色为拟合线, 绿色为 CsPbBr<sub>3</sub> PQDs, 橄榄色为 K-CsPbBr<sub>3</sub> PQDs。

Fig. 4 (a) EDS. (b) XPS spectra. (c) K 2p. (d) Cs 3d. (e) Pb 4f. (f) Br 3d. (Fitting lines (black), CsPbBr<sub>3</sub> PQDs (green), K-CsPbBr<sub>3</sub> PQDs (olive))

表1所示,这再次证明钾离子的引入抑制了溴离子的脱离,提高了 PQDs 的稳定性。随后对两种样品进行 XPS 表征,如图4(b)所示,与 EDS 分析一致,两种样品都出现了铯、铅、溴的元素信号,然而 K-PQDs 的各个元素信号较强(这里以 C 1s 的信号为标准进行比较),说明钾离子的存在对 PQDs 起到了一定的保护作用,抑制了 PQDs 在提纯过程中的分解。如图4(c)所示,相比较于未处理的 PQDs, K 2p 的信号在 K-PQDs 的样品中出现了明显的特征峰,然而根据 Goldschmidt 容差因子公式,钾元素不能独立地形成立方相的钙钛矿结构,因此这些钾元素可能存在于 PQDs 的表面,这与钾元素形貌的元素分布相一致(图3(e))。通过对高分辨的 Cs 3d 峰的特征(图4(d)),发现 K-PQDs 的 Cs 3d 峰的信号出现了增长,再次证明钾离子的引入明显抑制了 K-PQDs 的分解。根据文献[23],金属铅颗粒的 XPS 峰位于 137.2 eV 和 142.1 eV,它们作为空位俘获光生载流子,降低了 PQDs 的 PLQYs。通过对铅元素进行高分辨谱的 XPS 表征(如图4(e)所示),发现 K-PQDs 的样品基本没出现未配位铅的 XPS 峰,这说明钾离子的引入抑制了金属铅的产生。同样,溴元素高分辨的 XPS 峰分裂成高能量与低能量的两个峰,如图4(f)所示,分别对应于 PQDs 的表面溴和内

部溴离子<sup>[21]</sup>,但 K-PQDs 中表面溴与内部溴离子的比例从原来的 1/2 变成了 2,这说明钾离子的存在抑制了表面溴的脱离,阻止了 PQDs 表面卤空位的形成。

表1 两种 PQDs 能谱中的各元素原子的百分比

Tab.1 Percentage of each elemental atom of both PQDs in EDS

	Cs/%	Pb/%	Br/%	K/%
CsPbBr <sub>3</sub>	22.45	20.09	57.32	0.14
K-CsPbBr <sub>3</sub>	19.83	18.12	53.83	8.22

### 3.3 PQDs 的结构和光学性能表征

图5(a)为两种样品的 XRD 图谱,所有的衍射峰都与 PQDs 立方相的标准卡片(PDF#54-0752)相吻合,没有出现杂质峰,但是 K-PQDs 的衍射峰强度远远高于 PQDs,而且 K-PQDs 的最强衍射峰(200)向低角度方向有轻微的移动。根据 Debye-Scherrer 公式( $D = k\lambda / (\beta \cos\theta)$ ), $D$  为纳米晶的平均尺寸, $\beta$  为实测样品衍射峰的半高宽, $\theta$  为衍射角, $\lambda$  为 X 射线波长,值为 0.15 nm, $k = 0.89$ ),当  $\theta$  减小时, $\cos\theta$  增大, $D$  减小,也就是说, K-PQDs 的平均粒径轻微变小,这与 TEM 和粒径分布的结果一致。对两种 PQDs 进行稳态荧光和吸收光谱的表征,结果表明两种 PQDs 都出现了

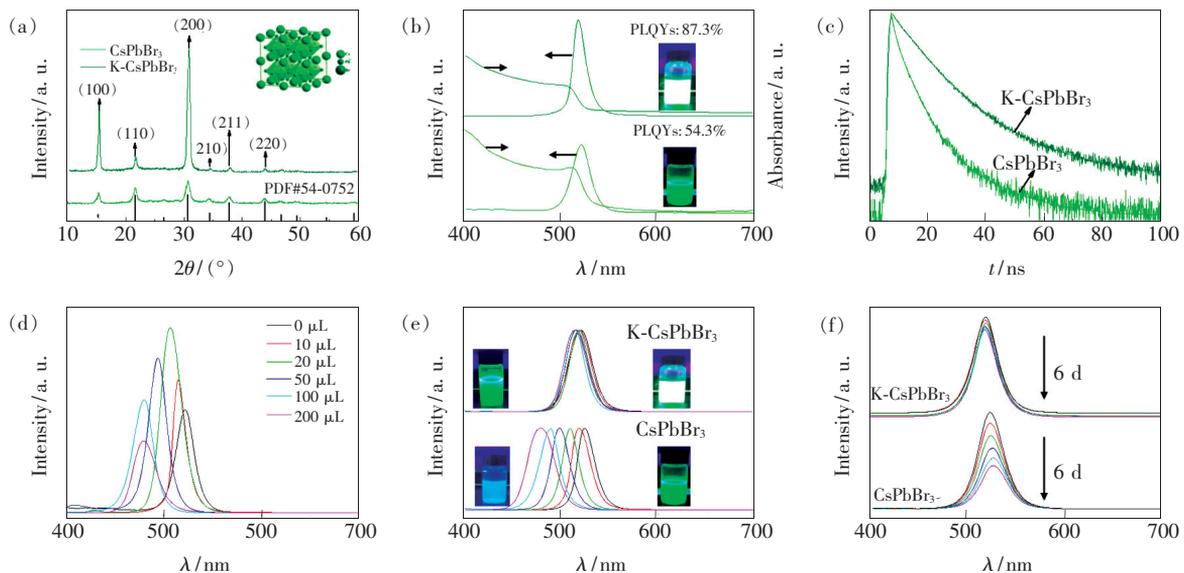


图5 (a) X 射线粉末衍射图; (b) 荧光与吸收曲线; (c) TRPL 曲线; (d) 荧光强度随 KOA 含量的变化曲线; (e) 抗卤素交换的荧光峰曲线; (f) 荧光强度随光照的变化曲线。插图为紫外光源照射溶液的照片。

Fig.5 (a) XRD. (b) Fluorescence and absorption curves. (c) TRPL curves. (d) Curve of fluorescence intensity as a function of KOA content. (e) Fluorescence curves of anti-illumination. (f) Curve of fluorescence intensity as a function of illumination. Inset is a photo of a solution illuminated by UV source.

非常窄的荧光峰(图 5(b)),然而 K-PQDs 的荧光峰出现了蓝移,根据尺寸效应<sup>[24]</sup>,K-PQDs 的尺寸变小,这也与 TEM 的结果相吻合。此外,两种 PQDs 的荧光寿命如图 5(c)所示,荧光寿命衰减吻合于三曲线拟合(三曲线复合分为快中慢 3 个部分,快和中的部分对应于两种非辐射的缺陷复合,而慢的部分对应于辐射复合)<sup>[25]</sup>,其中 K-PQDs 长寿命的复合比例明显增大,如表 2 所示,这也证实了钾离子的引入抑制了 PQDs 表面卤空位的形成,增强了辐射复合的概率。在后续的实验中发现,随着 KOA 在 PQDs 中滴加量的增加,荧光峰向高能量方向移动,当加入 KOA 的含量为 20  $\mu\text{L}/\text{mL}$  时荧光强度最大,出现了较高的 PLQYs,几乎为原 PQDs 的 1.6 倍。但随着 KOA

表 2 两种 PQDs 荧光寿命参数

Tab. 2 Fluorescence lifetime parameters of both PQDs

	$A_1/\%$	$\tau_1/\text{ns}$	$A_2/\%$	$\tau_2/\text{ns}$	$A_3/\%$	$\tau_3/\text{ns}$	$\tau_{\text{avg}}/\text{ns}$
CsPbBr <sub>3</sub>	2.99	1.35	30.54	8.13	66.47	35.24	25.94
K-CsPbBr <sub>3</sub>	3.11	1.33	23.37	9.15	73.52	42.58	33.48

### 3.4 QLEDs 器件的性能

两种量子点薄膜的 SEM 表征如图 6(a)、(b)所示,结果表明两种 PQDs 的薄膜都呈颗粒状,无孔洞,但 K-PQDs 的薄膜更加平坦,更有助于 TPBi

含量的进一步增加,荧光强度迅速降低,如图 5(d)所示。随后对两种 PQDs 进行抗卤素交换的测试,如图 5(e)所示,随着氯离子含量的增加,未修饰的 PQDs 的荧光峰不断蓝移,而 K-PQDs 的荧光峰移动了 3 nm,也就是说 K-PQDs 的卤素交换明显被抑制,这再次证明 K-PQDs 稳定性较好。先前的研究表明光照可以使 PQDs 表面的配体脱落<sup>[26]</sup>,造成 PQDs 团聚和分解,从而失去荧光性能,因此研究了两种 PQDs 薄膜在紫外灯下的老化实验,结果如图 5(f)所示。经过 6 d 的持续照射,K-PQDs 只出现了 15% 荧光强度衰减。在同样的环境下,未修饰的 PQDs 的荧光强度出现了 56% 的衰减,这说明钾离子的修饰能提高 CsPbBr<sub>3</sub> PQDs 抵御光照的能力。

的沉积<sup>[27]</sup>。与此同时,K-PQDs 薄膜展现了更小的颗粒状形貌,这也与粒径分布的表征结果一致,证实了钾离子的引入有助于 PQDs 平均尺寸变小。根据量子局限效应,小的纳米颗粒有助于辐

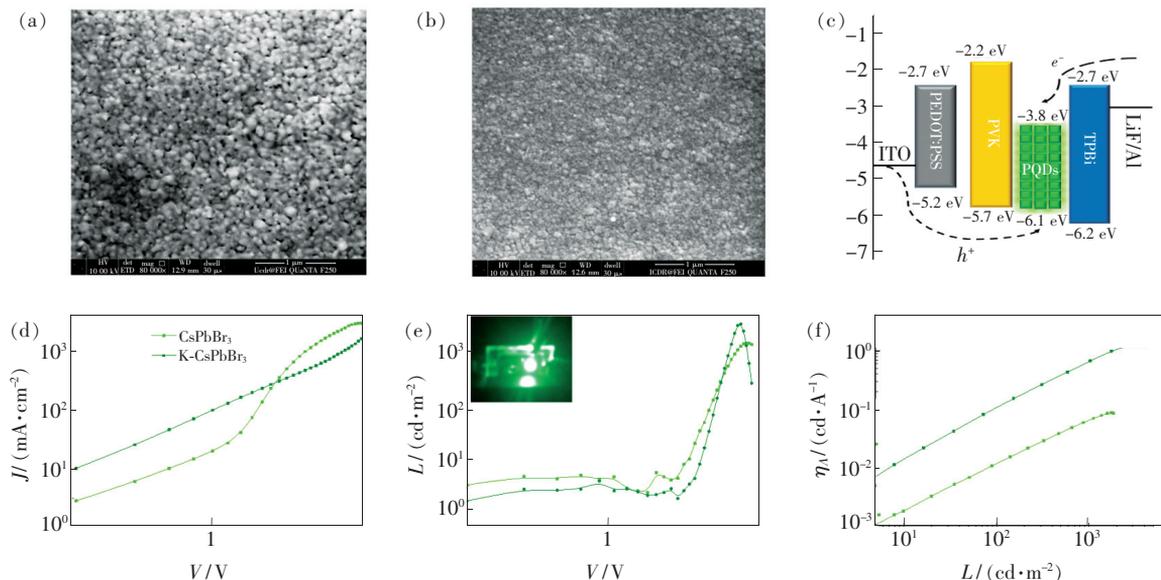


图 6 (a)CsPbBr<sub>3</sub> 薄膜的 SEM 图;(b)K-CsPbBr<sub>3</sub> 薄膜的 SEM 图;(c)器件的能级图;(d)电流密度随驱动电压的变化;(e)亮度随驱动电压的变化;(f)电流效率随亮度的变化图。插图为 QLEDs 器件的发光照片。

Fig. 6 (a)SEM image of CsPbBr<sub>3</sub> film. (b)SEM image of K-CsPbBr<sub>3</sub> film. (c)Energy level diagram of the device. (d)Current density as a function of drive voltage. (e)Luminance as a function of drive voltage. (f)Current efficiency as a function of luminance. The inset is a luminescent photo of QLEDs device.

射复合,这也说明 K-PQDs 拥有更优越发光性能的潜力<sup>[28]</sup>。图 6(c) 为器件的能级示意图,器件的测试结果表明,K-PQDs 器件在低压区漏电流有所增加,而在工作电压区电流小于未处理的 PQDs 器件(图 6(d))。虽然 K-PQDs 的带隙增加导致了器件的启亮电压有所增加,但器件能在更低的电压处获得最大亮度,这可能是由于处理后的 PQDs 有更匹配的能级结构,有效地提升了载流子的注入效率。更重要的是,较低的表面空位也保证了较低的非辐射复合几率和 Förster 共振能量转移<sup>[29-30]</sup>。相比于未处理的 PQDs 器件,器件的最大亮度从 1 845 cd/m<sup>2</sup> 增加到了 4 300 cd/m<sup>2</sup>,最大电流效率从 0.3 cd/A 增加到了 1.3 cd/A (图 6(e)、(f))。

## 参 考 文 献:

- [ 1 ] KOJIMA A, TESHIMA K, SHIRAI Y, *et al.*. Organometal halide perovskites as visible-light sensitizers for photovoltaic cells [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2009, 131(17):6050-6051.
- [ 2 ] 刘大超, 崔运超, 李光, 等. 阳极界面修饰对钙钛矿太阳能电池性能的影响 [J]. *光子学报*, 2017, 46(2):0223003-1-8.  
LIU D C, CUI Y C, LI G, *et al.*. Influence of anode interface modification on the performance of perovskite solar cells [J]. *Acta Photon. Sinica*, 2017, 46(2):0223003-1-8. (in Chinese)
- [ 3 ] 王艳青, 李龙, 聂林辉, 等. 两步沉积法制备 Br 或 Cl 掺杂的有机-无机杂化钙钛矿太阳能电池 [J]. *物理化学学报*, 2016, 32(11):2724-2730.  
WANG Y Q, LI L, NIE L H, *et al.*. Organic-inorganic hybrid perovskite solar cells processed with Br or Cl doping *via* a two-step deposition [J]. *Acta Phys. Chim. Sinica*, 2016, 32(11):2724-2730. (in Chinese)
- [ 4 ] LI X, ZHANG F, HE H Y, *et al.*. On-device lead sequestration for perovskite solar cells [J]. *Nature*, 2020, 578(7796):555-558.
- [ 5 ] PROTESESCU L, YAKUNIN S, BODNARCHUK M I, *et al.*. Nanocrystals of cesium lead halide perovskites (CsPbX<sub>3</sub>, X = Cl, Br, and I): novel optoelectronic materials showing bright emission with wide color gamut [J]. *Nano Lett.*, 2016, 15(6):3692-3696.
- [ 6 ] 马雪, 庄仕伟, 韩丽锦, 等. 合成及薄膜制备条件对 CsPbBr<sub>3</sub> 全无机钙钛矿量子点特性的影响 [J]. *发光学报*, 2019, 40(8):949-955.  
MA X, ZHUANG S W, HAN L J, *et al.*. Effects of synthesis and film preparation conditions on properties of CsPbBr<sub>3</sub> inorganic perovskite quantum dots [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2019, 40(8):949-955. (in Chinese)
- [ 7 ] LI J H, XU L M, WANG T, *et al.*. 50-fold EQE improvement up to 6.27% of solution-processed all-inorganic perovskite CsPbBr<sub>3</sub> QLEDs *via* surface ligand density control [J]. *Adv. Mater.*, 2017, 29(5):1603885.
- [ 8 ] 余彬海, 卢汉光, 饶龙石, 等. 微通道反应器合成高质量的无机钙钛矿量子点及其 LED 应用 [J]. *发光学报*, 2018, 39(4):440-448.  
YU B H, LU H G, RAO L S, *et al.*. Synthesis of high quality inorganic perovskite quantum dots *via* microchannel reactor and their application in LED [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2018, 39(4):440-448. (in Chinese)
- [ 9 ] SANEHIRA E M, MARSHALL A R, CHRISTIANS J A, *et al.*. Enhanced mobility CsPbI<sub>3</sub> quantum dot arrays for record-efficiency, high-voltage photovoltaic cells [J]. *Sci. Adv.*, 2017, 3(10):eaao4204.
- [ 10 ] 郑加金, 王雅如, 余柯涵, 等. 基于石墨烯-钙钛矿量子点场效应晶体管的光电探测器 [J]. *物理学报*, 2018,

## 4 结 论

综上所述,钾离子的引入可以形成富钾的 PQDs 表面,抑制表面溴离子的脱离,提高 PQDs 的结构稳定性,同时阻止了 PQDs 在后处理过程的分解,阻碍 PLQYs 的下降,增强了荧光稳定性。更重要的是,缺陷的减小降低了 PQDs 层对注入电荷的捕获,相比于未经钾处理的 QLEDs, K-PQDs 所制器件的最大亮度从 1 845 cd/m<sup>2</sup> 增加到了 4 300 cd/m<sup>2</sup>,最大电流效率从 0.3 cd/A 增加到了 1.3 cd/A。这些实验结果表明,K-PQDs 为 QLEDs 性能的进一步优化提供了一种思路,为高纯度、低功耗、长寿命 QLEDs 的市场化奠定了基础。

- 67(11):118502-1-8.
- ZHENG J J, WANG Y R, YU K H, *et al.*. Field effect transistor photodetector based on graphene and perovskite quantum dots [J]. *Acta Phys. Sinica*, 2018, 67(11):118502-1-8. (in Chinese)
- [11] 陈肖慧, 季思航, 袁曦, 等. Mn 掺杂 CsPbCl<sub>3</sub> 钙钛矿量子点的发光性质 [J]. *发光学报*, 2018, 39(5):609-614.
- CHEN X H, JI S H, YUAN X, *et al.*. Photoluminescence properties of Mn doped CsPbCl<sub>3</sub> perovskite quantum dots [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2018, 39(5):609-614. (in Chinese)
- [12] JIA C, LI H, TAN L F, *et al.*. Observation and implication of halide exchange beyond CsPbX<sub>3</sub> perovskite nanocrystals [J]. *Nanoscale*, 2019, 11(7):3123-3128.
- [13] JI Y Q, WANG M Q, YANG Z, *et al.*. Highly stable Na: CsPb(Br, I)<sub>3</sub>@ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanocomposites prepared by a pre-protection strategy [J]. *Nanoscale*, 2020, 12(11):6403-6410.
- [14] 周江聪, 欧阳清海, 黄烽. SiO<sub>2</sub> 复合 CsPbI<sub>3</sub> 量子点提高其相稳定性和抗湿性 [J]. *人工晶体学报*, 2018, 47(10):2190-2195.
- ZHOU J C, OUYANG Q H, HUANG F. SiO<sub>2</sub> composited CsPbI<sub>3</sub> quantum dots for improving its phase stability and moisture resistance [J]. *J. Synth. Cryst.*, 2018, 47(10):2190-2195. (in Chinese)
- [15] CHEN P, LIU Y F, ZHANG Z J, *et al.*. In situ growth of ultrasmall cesium lead bromine quantum dots in a mesoporous silica matrix and their application in flexible light-emitting diodes [J]. *Nanoscale*, 2019, 11(35):16499-16507.
- [16] PAN J, SHANG Y Q, YIN J, *et al.*. Bidentate ligand-passivated CsPbI<sub>3</sub> perovskite nanocrystals for stable near-unity photoluminescence quantum yield and efficient red light-emitting diodes [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2018, 140(2):562-565.
- [17] SALIBA M, MATSUI T, DOMANSKI K, *et al.*. Incorporation of rubidium cations into perovskite solar cells improves photovoltaic performance [J]. *Science*, 2016, 354(6309):206-209.
- [18] NAM J K, CHAI S U, CHA W, *et al.*. Potassium incorporation for enhanced performance and stability of fully inorganic cesium lead halide perovskite solar cells [J]. *Nano Lett.*, 2017, 17(3):2028-2033.
- [19] HUANG S Q, WANG B, ZHANG Q, *et al.*. Postsynthesis potassium-modification method to improve stability of CsPbBr<sub>3</sub> perovskite nanocrystals [J]. *Adv. Opt. Mater.*, 2018, 6(6):1701106.
- [20] JI Y Q, WANG M Q, YANG Z, *et al.*. Nanowire-assisted self-assembly of one-dimensional nanocrystal superlattice chains [J]. *J. Mater. Chem. C*, 2019, 7(27):8471-8476.
- [21] LI F, LIU Y, WANG H L, *et al.*. Postsynthetic surface trap removal of CsPbX<sub>3</sub> (X = Cl, Br, or I) quantum dots *via* a ZnX<sub>2</sub>/hexane solution toward an enhanced luminescence quantum yield [J]. *Chem. Mater.*, 2018, 30(23):8546-8554.
- [22] ABDI-JALEBI M, ANDAJI-GARMAROUZI Z, CACOVICH S, *et al.*. Maximizing and stabilizing luminescence from halide perovskites with potassium passivation [J]. *Nature*, 2018, 555(7697):497-501.
- [23] YUAN S, WANG Z K, ZHUO M P, *et al.*. Self-assembled high quality CsPbBr<sub>3</sub> quantum dot films toward highly efficient light-emitting diodes [J]. *ACS Nano*, 2018, 12(9):9541-9548.
- [24] 吴江, 曹冠英, 张彦杰, 等. CsPbBr<sub>3</sub> 钙钛矿量子点微晶的制备及发光性能 [J]. *发光学报*, 2019, 40(9):1073-1078.
- WU J, CAO G Y, ZHANG Y J, *et al.*. Preparation and luminescence properties of CsPbBr<sub>3</sub> perovskite quantum dot microcrystals [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2019, 40(9):1073-1078. (in Chinese)
- [25] ZHENG K B, ŽÍDEK K, ABDELLAH M, *et al.*. Trap states and their dynamics in organometal halide perovskite nanoparticles and bulk crystals [J]. *J. Phys. Chem. C*, 2016, 120(5):3077-3084.
- [26] PAROBEK D, DONG Y T, QIAO T, *et al.*. Photoinduced anion exchange in cesium lead halide perovskite nanocrystals [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2017, 139(12):4358-4361.
- [27] 余彬海, 颜才满, 饶龙石, 等. 高质量钙钛矿量子点薄膜制备及性能研究 [J]. *光子学报*, 2018, 47(2):023100-1-8.
- YU B H, YAN C M, RAO L S, *et al.*. Study on fabrication technology and properties of high quality perovskite quantum dots film [J]. *Acta Photon. Sinica*, 2018, 47(2):023100-1-8. (in Chinese)
- [28] 刘王宇, 陈斐, 孔淑祺, 等. 全无机钙钛矿量子点的合成、性质及发光二极管应用进展 [J]. *发光学报*, 2020, 41(2):117-133.
- LIU W Y, CHEN F, KONG S Q, *et al.*. Synthesis, properties and application of all-inorganic perovskite quantum dots [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2020, 41(2):117-133. (in Chinese)
- [29] SAMBUR J B, NOVET T, PARKINSON B A, *et al.*. Multiple exciton collection in a sensitized photovoltaic system [J].

*Science*, 2010,330(6000):63-66.

- [30] 郭洁,陆敏,孙思琪,等. 基于 CsPbBr<sub>3</sub> 钙钛矿量子点的高柔性绿光发光二极管 [J]. 发光学报,2020,41(3):233-240.

GUO J, LU M, SUN S Q, *et al.*. Highly flexible green light-emitting diode based on CsPbBr<sub>3</sub> perovskite quantum dots [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2020,41(3):233-240. (in English)



常月(1993-),女,河南南阳人,学士,2019年于河南城建学院获得学士学位,主要从事钙钛矿纳米材料的研究。

E-mail: 2799201260@qq.com



赵海鹏(1963-),男,河南扶沟人,博士,教授,2008年于清华大学获得博士学位,主要从事新能源材料和化工新材料方面的研究。

E-mail: 30100002@hncj.edu.cn