

文章编号: 1000-7032(2023)08-1422-17

无铅钙钛矿发光二极管的实现及研究进展

方文惠¹, 张灵骄¹, 陆冠桦¹, 陈荣盛², 郑 华³, 李显博¹, 姜 月^{4*}, 刘佰全^{1*}

(1. 中山大学 电子与信息工程学院, 广东 广州 510006; 2. 华南理工大学 微电子学院, 广东 广州 510640;

3. 东莞理工学院 电子工程与智能化学学院, 广东 东莞 523808; 4. 华南师范大学 华南先进光电子研究院, 广东 广州 510006)

摘要: 金属卤化物钙钛矿材料由于具有高光致发光量子效率、高色纯度、波长可调和可溶液加工等优异的性能,近年来广泛用于制备发光二极管、太阳能电池、激光器、探测器等半导体器件。其中,铅基钙钛矿发光二极管(Peroovskite light emitting diode, PeLED)的外量子效率已经突破了28%。然而,重金属铅的毒性阻碍了其大规模的生产和商业化发展。因此,开发高性能的无铅PeLED成为新的研究热点,在下一代显示和照明领域展现出重要的应用前景。本文综述了无铅PeLED的实现及研究进展,首先介绍了无铅PeLED中的相关基本概念,包括无铅钙钛矿材料特性、器件结构、发光机理等;然后从无铅钙钛矿材料种类的角度出发,阐述了无铅钙钛矿的制备方法,包括旋涂法、热注入法、配体辅助再沉淀法、气相沉积法等;接着总结了实现高性能Sn基、Bi基、Sb基、Cu基等无铅PeLED的方法,包括对材料选取、结构设计、器件性能、工作机理以及发光过程的分析;最后探讨了无铅PeLED目前面临的挑战及其未来的发展机遇。

关键词: 发光二极管; 钙钛矿; 无铅; 性能

中图分类号: TN312.8

文献标识码: A

DOI: 10.37188/CJL.20230017

Preparation and Research Progress of Lead-free Perovskite Light Emitting Diodes

FANG Wenhui¹, ZHANG Lingjiao¹, LU Guanhua¹, CHEN Rongsheng²,
ZHENG Hua³, LI Xianbo¹, JIANG Yue^{4*}, LIU Baiquan^{1*}

(1. School of Electronics and Information Engineering, Sun Yat-sen University, Guangzhou 510006, China;

2. School of Microelectronics, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China;

3. College of Electronic Engineering and Intelligence, Dongguan Institute of Technology, Dongguan 523808, China;

4. South China Academy of Advanced Optoelectronics, South China Normal University, Guangzhou 510006, China)

* Corresponding Authors, E-mail: yuejiang@m.scnu.edu.cn; liubq33@mail.sysu.edu.cn

Abstract: In recent years, metal halide perovskite materials have shown a bright application prospect due to their high photoluminescence quantum efficiency, tunable luminescence wavelength, high color purity, low cost and solution-processed fabrication at room temperature. At present, the external quantum efficiency of lead-based perovskite light emitting diode (PeLED) has exceeded 28%. However, the toxicity of heavy metal lead seriously hinders its large-scale production and commercial development. Therefore, the development of low toxicity lead-free PeLED has become an urgent problem in this field. In order to solve this problem, researchers try some solutions to replace Pb, such as Sn, Bi, Sb, Cu, etc. However, the performance of lead-free perovskite is far from that of Pb based perovskite, so people have adopted doping, improved preparation methods and device structures to improve the performance. This paper first introduces the preparation methods of lead-free perovskite, then summarizes the research progress, advantages and disadvantages, existing problems and improvement direction of lead-free PeLEDs, and finally makes prospects for the future development.

收稿日期: 2023-01-31; 修订日期: 2023-02-20

基金项目: 广东省科技计划(2021A0505110009); 国家自然科学基金(62104265)

Supported by Science and Technology Plan of Guangdong Province(2021A0505110009); National Natural Science Foundation of China(62104265)

Key words: light emitting diode; perovskite; lead-free; performance

1 引 言

金属卤化物钙钛矿(以下称钙钛矿)材料由于具有高光致发光量子效率(Photoluminescence quantum yield, PLQY)、高色纯度、波长可调、低成本和室温溶液加工等优异的性能,近年来已广泛用于制备半导体光电子与微电子器件,包括发光二极管、太阳能电池、激光器、探测器、薄膜晶体管、传感器、生物成像等^[1-6]。2014年,英国剑桥大学 Friend 教授等首次在室温下实现了有机-无机杂化 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ 钙钛矿发光二极管(Perovskite light emitting diode, PeLED),器件最大外部量子效率(External quantum efficiency, EQE)为 0.1%,最大亮度为 $364 \text{ cd}\cdot\text{m}^{-2}$,该成果开辟了溶液加工法实现 PeLED 的新途径^[7]。2015年,南京理工大学曾海波教授等首次实现了基于全无机 CsPbX_3 的 PeLED,获得了最大 EQE 为 0.12% 和最大亮度为 $946 \text{ cd}\cdot\text{m}^{-2}$ 的器件^[8]。2016年,南洋理工大学 Demir 教授报道了首个基于 FAPbBr_3 的 PeLED,获得了最大电流效率为 $6.4 \text{ cd}\cdot\text{A}^{-1}$ 和最大亮度为 $2714 \text{ cd}\cdot\text{m}^{-2}$ 的器件^[9]。自此,有关 PeLED 的研究逐渐得到学术界与产业界的青睐^[10-18]。目前,绿光 PeLED 的 EQE 已经突破了 28%^[19],可以媲美最先进的有机 LED (OLED)、量子点 LED (QLED) 等^[20-24]。此外,随着工艺技术日趋成熟,基于金属卤化物钙钛矿材料的白光 PeLED 与柔性 PeLED 也相继得以实现。这些优异的性能都表明 PeLED 具有良好的应用前景,有望在信息显示、半导体节能照明、光通讯等领域得到广泛使用^[25]。

然而,目前用于高性能 PeLED 的钙钛矿发光材料基本上都是基于金属铅(Pb)原子合成^[26-30]。由于 Pb 具有毒性,而且有机-无机铅基钙钛矿材料可溶于水,易污染环境,损害人体健康。因此,不难看出,重金属 Pb 的毒性阻碍了 PeLED 的进一步大规模生产和商业化发展。为了克服这一瓶颈问题,开发无铅 PeLED 成为一种有效的替代方案^[31-35]。但是到目前为止,无铅 PeLED 的性能远远低于铅基 PeLED,尤其 EQE 仍然较低。因此,如何开发出高性能的无铅 PeLED 成为新的研究热点与难点。

本文综述了无铅 PeLED 的制备及性能优化

方法。首先,介绍了无铅 PeLED 中的一些基本概念(如无铅钙钛矿材料特性、无铅 PeLED 器件结构、发光机理等);然后,从无铅钙钛矿材料种类的角度出发,阐述了无铅钙钛矿的合成方法(如旋涂法、热注入法、配体辅助再沉淀法、气相沉积法等);接着,总结了高性能无铅 PeLED (Sn 基、Bi 基、Sb 基、Cu 基等)的实现方法,尤其从材料选取、器件结构设计、器件性能、工作机理以及发光过程等方面进行了分析;最后,对目前无铅 PeLED 面临的困难及其未来的发展机遇进行了讨论。

2 无铅 PeLED 的基本概念和制备方法

2.1 钙钛矿材料

钙钛矿于 19 世纪在俄罗斯被发现,以俄罗斯矿物学家 Lev Perovski 的名字命名,是一种三维结构晶体陶瓷^[36]。在 PeLED 中,发光层常使用的类型是金属卤化物钙钛矿,其晶格结构如图 1 所示,八面体 $[\text{BX}_6]^{4-}$ 由 4 个卤素离子 X^- 和 1 个二价阳离子 B^{2+} 组成,且各八面体顶点相连,单价阳离子 A^+ 填充在各八面体之间的间隙中,使钙钛矿晶体保持电中性。钙钛矿除了三维体结构(3D-bulk,八面体层数 $n=\infty$),通过减小晶体尺寸或降低结构维

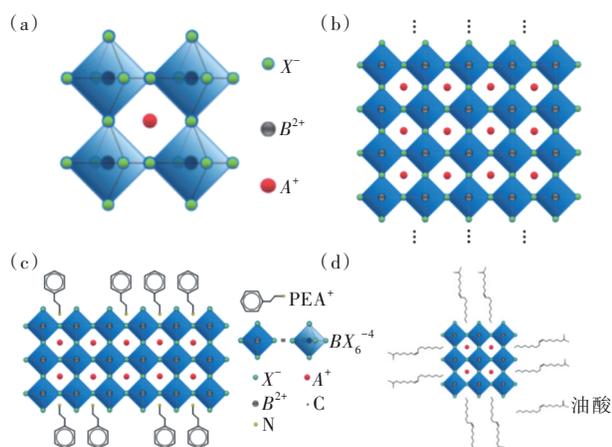


图 1 钙钛矿材料结构示意图。(a)钙钛矿八面体结构;(b)三维钙钛矿结构;(c)准二维钙钛矿结构($n=3$);(d)零维钙钛矿结构。

Fig.1 Structure diagram of perovskite materials. (a) Perovskite octahedron structure. (b) Three dimensional perovskite structure. (c) Quasi two-dimensional perovskite structure ($n=3$). (d) Zero dimensional perovskite structure.

数,可以获得纳米结构(包括量子约束结构),从而增加电子-空穴(激子)结合能,提高辐射复合率,增强 PLQY。两种方法都能利用量子限域效应,使发射光谱发生蓝移。通过胶体(热注入)方法,可以合成至少在一个维度上具有纳米尺寸的钙钛矿纳米晶体,包括纳米薄片(2D)、纳米线或纳米棒(1D)和量子点(0D)。其中,钙钛矿量子点在三个维度上的尺寸小于或接近其自身的激子波尔半径,具有强的尺寸依赖限域效应。采用前驱体溶液直接旋涂的方法,可以将大尺寸有机阳离子纳入钙钛矿晶体结构中,三维晶格由于容忍因子 t 远大于 1 而无法保持并沿着大尺寸有机阳离子分离,形成有机阳离子包裹无机层的层状三明治结构,从而获得降低结构维数的二维(2D)或准二维(quasi-2D)钙钛矿。其中,纯 2D 钙钛矿的 n 值为 1; quasi-2D 钙钛矿的晶体结构则是同时包含低 n 相($n \leq 4$ 或 2D)和高 n 相(或 3D)的混合多维结构。混合相钙钛矿的有效 n 值通常由钙钛矿前驱体和有机间隔阳离子添加剂的组成决定。

对于无铅钙钛矿材料而言,目前研究较多的主要集中在三维钙钛矿,其通式可以表示为 ABX_3 (图 1)^[37-42]。其中, A 为一价阳离子(如 Cs^+ 、 MA^+ 、 FA^+ 等),位于晶胞的顶角位置。 A 位阳离子不直接影响钙钛矿的电子特性,但可通过八面体结构的畸变来影响钙钛矿能带结构^[43-44]; B 为正二价金属阳离子(常用 Sn^{2+} 、 Bi^{2+} 等取代具有毒性的 Pb^{2+}),位于晶胞的体心位置; X 为负一价卤素阴离子(如 Cl^- 、 Br^- 、 I^-),位于晶胞的面心位置。钙钛矿的能带结构主要 B 和 X 位决定,采用不同的卤素离子可以调控波长。 ABX_3 的稳定性可以用容忍因子(t)和八面体因子(μ)来评估,公式如下:

$$t = \frac{r_A + r_X}{\sqrt{2}(r_B + r_X)}, \quad (1)$$

$$\mu = \frac{r_B}{r_X}, \quad (2)$$

其中 r_A 、 r_B 、 r_X 分别为有机阳离子、金属阳离子以及卤素离子的离子半径。为了维持钙钛矿结构,容忍因子和八面体因子应满足 $0.80 \leq t \leq 1.0$ 和 $0.44 \leq \mu \leq 0.90$ 。

研究表明,卤化铅钙钛矿优越的光电特性源于钙钛矿结构的高对称性、 $6s^26p^0$ 的电子构型、极性有机阳离子的排列等^[45]。因此,对于无铅钙钛矿的代替方案,有通过性质相似的 IV 组元素 Sn、Ge,以及电子构型相近的相邻元素 Bi 和 Sb 进行替

换;另外,Cu 基钙钛矿具有独特的发射机理,也是一种不错的替换方案。此外,目前对于 Sn 基 PeLED 的研究最为广泛,因为它能够表现出和 Pb 基相似甚至更好的电学和光学特性。因此,研究者对 Sn 基钙钛矿进行了大量研究,比如 SnX_2 ($X = F, Cl, Br, I$) 的加入可提高 $CsSnI_3$ 的稳定性。Heo 等研究了卤化锡 SnX_2 添加剂 ($X = F, Cl, Br, I$) 对 $CsSnI_3$ 的影响,发现添加剂 SnX_2 能够有效地钝化 $CsSnI_3$ 表面并稳定钙钛矿相,通过形成钝化层提升了 $CsSnI_3$ 的稳定性并提高了效率。他们基于此制备的太阳能电池稳定性长达 100 h,且功率转换效率高达 4.3%^[46]。

2.2 器件结构与发光机理

与其他类型的薄膜 LED(如 OLED、QLED) 相似,无铅 PeLED 器件具有正置结构(图 2(a)) 和倒置结构(图 2(b)),主要包含电极、空穴传输层(HTL)、钙钛矿发光层、电子传输层(ETL) 等^[47-51]。常用的电荷传输层材料和能带结构^[52-53] 如图 2(c) 所示。无铅 PeLED 的电致发光过程可以大致分为 4 个阶段^[54-58]: (1) 电荷注入, (2) 电荷传输, (3) 激子生成, (4) 激子辐射。空穴由阳极注入,经过空穴传输层的价带或 HOMO 能级(Highest occupied molecular orbital, HOMO),到达钙钛矿的价带;电子由阴极注入,经过电子传输层的导带或 LUMO 能级(Lowest unoccupied molecular orbital, LUMO),到达钙钛矿的导带;最终电子与空穴在

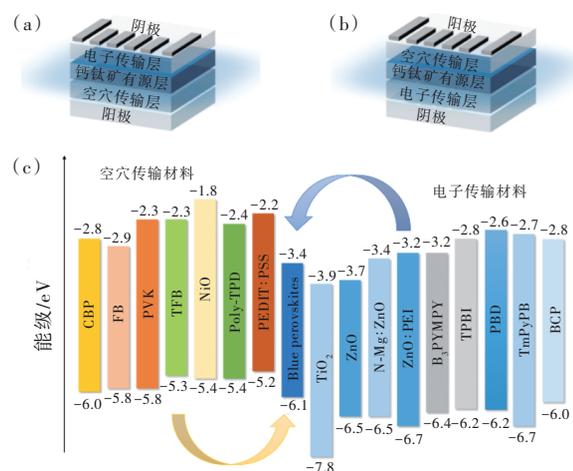


图 2 PeLED 器件结构示意图。(a) 钙钛矿 LED 正置结构;(b) 钙钛矿 LED 倒置结构;(c) 电荷传输层材料与能带图。

Fig.2 Device structure of PeLEDs. (a) Normal structure of PeLEDs. (b) Inverted structure of PeLEDs. (c) Charge transfer layer and energy band diagram.

钙钛矿层形成激子并辐射复合发光。为了提升 PeLED 的性能, 目前已经报道了相关的优化策略, 包括增强钙钛矿材料的 PLQY、钝化钙钛矿薄膜缺陷、提升薄膜成膜质量、平衡电荷注入、提升光外耦合效率等。

2.3 无铅钙钛矿材料的合成方法

对于 Pb 基钙钛矿的合成方法已经有了广泛的研究, 大部分方法也都适用于 Sn 基等无铅钙钛矿的合成, 例如旋涂法、热注射、气相沉积等。但由于 Pb 基钙钛矿在一些溶剂中的溶解度及结晶速度与 Sn 基等无铅钙钛矿不同, 所以也不能完全适用无铅钙钛矿材料。因此, 需要对之前的方法进行一些改进, 例如改变退火温度、改变溶剂等。

2.3.1 旋涂法

旋涂法是制备钙钛矿薄膜最广泛也最便捷的方法之一。它的过程是: 将前驱体溶液滴在基板上, 然后经过旋涂、退火形成钙钛矿薄膜。其中, 为了得到生长良好的钙钛矿, 精确控制退火的时间和温度非常重要。例如, 80 °C 是制备 MASnCl_3 薄膜的最佳退火温度, 此时薄膜具有较少变形和平衡的结晶结构^[59], 而过低或过高的退火温度都会带来缺陷的增加。低温不足以使前驱体溶剂汽化并适当地加速完全成核; 高温则会导致晶体变形过大, 产生内应力, 增大带隙, 以及降低晶体的稳定性^[59]。一般来说, 生长速率越低, 结晶的质量就越高。如果结晶过快, 会导致存在多个成核位点, 使得晶体的生长受到干扰。一些溶剂工程(如反溶剂法)也可以调节结晶的速率。图 3 展示了反溶剂旋涂法制备均匀钙钛矿薄膜的过程^[60]。反溶剂法是通过在旋涂过程中, 在旋转基板上滴加一种与主溶剂不相溶的反溶剂(二甲基亚砜(DMSO)和 DMF 通常作为通用溶剂, 而反溶剂的选择则很多, 如甲苯、异丙醇、乙醇), 这种方法可以延缓前驱体溶液间的快速反应, 减缓结晶速度, 使形成的钙钛矿薄膜具有更好的形貌^[61]。例如, Hong 等证明了甲苯滴注法比一步溶液法制备的

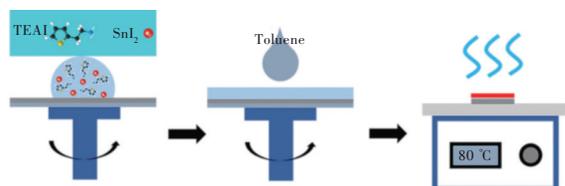


图 3 反溶剂旋涂法制备均匀致密的钙钛矿薄膜^[60]

Fig.3 Preparation of perovskite thin films by anti-solvent spin coating method^[60]

CsSnI_3 器件性能更好, 因为其薄膜质量更好, 非辐射复合率更低^[62]。

2.3.2 热注入法

热注入法通常用于合成钙钛矿纳米晶, 该方法是在氮气保护下, 将前驱体溶液快速注射到另一种含有配体的高温前驱体溶液中, 使纳米晶快速成核并生长。通过改变反应温度, 可以调整纳米晶的形貌。图 4 展示了热注入合成法示意图^[63]。Pal 等^[63]将铋前驱体溶液在三颈圆底瓶中充分混合, 之后将其预热到 100 °C, 然后分别在 180 °C 和 230 °C 迅速向瓶内注入 Cs-油酸前驱体溶液, 整个过程在氮气气氛下进行。1 min 后反应猝灭, 将反应烧瓶浸到一个冰浴中。最后将合成的 $\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{I}_9$ 纳米晶以 7 800 r/min 离心沉淀, 分别获得了纳米片(NPLs)和纳米棒(NRs)形貌的 $\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{I}_9$ 。他们还测试说明了 $\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{I}_9$ (NPLs 和 NRs) 与 CsPbX_3 纳米晶具有类似的光学和光电特性。

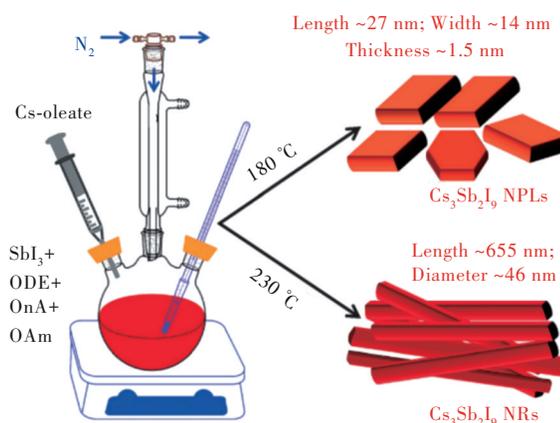


图 4 热注入法合成示意图^[63]

Fig.4 Diagram of the thermal injection synthesis approach^[63]

2.3.3 配体辅助再沉淀法

配体辅助再沉淀法是一种简单且高效的制备钙钛矿纳米晶的方法, 利用离子在不同溶剂下的溶解度差异来合成钙钛矿。图 5 展示了一种配体辅助再沉淀法合成 $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{Br}_9$ 的示意图^[64]。Kim 等^[64]先将一种由 CsBr 和 BiBr_3 组成的前驱体溶液在正辛基溴化铵(OABr)里溶解在 DMSO 中, 并在剧烈搅拌下将其注入甲苯和油酸的混合物中, 最后离心得到的上清液即为 $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{Br}_9$ 。Leng 等^[65]通过配体辅助再沉淀法合成了 $\text{MA}_3\text{Bi}_2\text{Br}_9$ 量子点, 并以适当的比例配置了 $\text{MA}_3\text{Bi}_2(\text{Cl}, \text{Br})_9$ 量子点, 采用 Cl^- 阴离子钝化量子点, 有效地抑制了表面缺陷。Cao 等^[66]采用一种综合改进的配体辅助再沉淀法制备了 $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{Br}_9$ 量子点, 他们加入 γ -丁内酯、

微量蒸馏水和四丁基溴化铵,并借助超声技术进行合成。所制备的量子点具有高度钝化表面、优异的光学性能以及比铅基钙钛矿更好的空气稳定性。

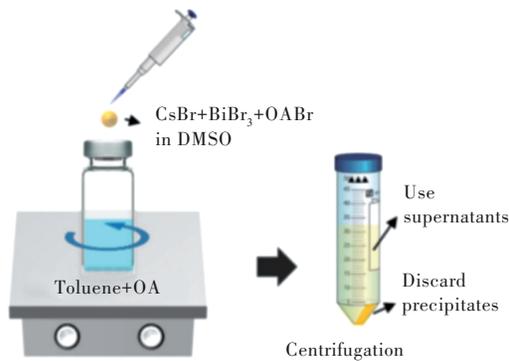


图 5 配体辅助再沉淀法示意图^[64]

Fig.5 Diagram of the ligand-assisted reprecipitation method^[64]

2.3.4 气相沉积法

基于钙钛矿熔点低的特点,可用气相沉积法制备钙钛矿薄膜。气相沉积法是将反应物质在气态条件下发生反应,使得生成的固态物质沉积在加热的固态基体表面。该方法制备出的薄膜均匀平滑、缺陷密度低、质量高、实验可重复性强。并且这种制备方法可以使钙钛矿薄膜与其他材料(如空穴/电子传输层)接触面光滑,减少陷阱密度,增强器件性能。相比于溶液法,这种方法不仅可以制备更均匀、更少缺陷的钙钛矿薄膜,还可以用于制备大面积、大规模生产的钙钛矿薄膜,不过成本相对较高。图6展示了混合热蒸发法的示意图^[67]。Yu等^[68]通过混合热蒸发法在室温下合成MASnI₃薄膜,他们将MAI和SnI₂共同蒸发后,在

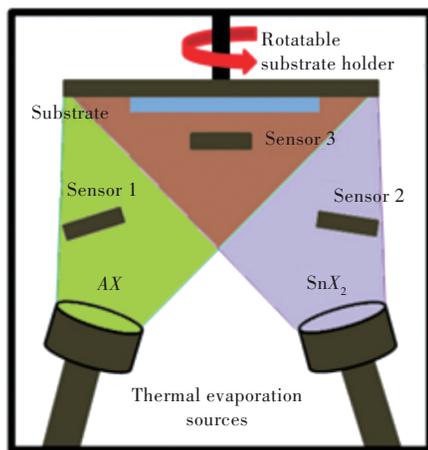


图 6 混合热蒸发法^[67]

Fig.6 Diagram of the mixed heat evaporation method^[67]

旋转的基板上得到MASnI₃沉积膜,得到的MASnI₃薄膜具有光滑的表面、很强的结晶度以及沿<100>方向的择优晶体取向。

以上介绍了几种适用于无铅钙钛矿材料制备的方法。相比之下,旋涂法制备简单,成本较低;气相沉积法制备的钙钛矿薄膜缺陷密度低,并且与器件其他层之间的接触面光滑,器件性能更好。而相对于热注入法,配体辅助沉淀法操作更简单,易于调控,重复性相对较好,但是结晶性和稳定性较差。

无铅PeLED器件的制备方法主要有旋涂法、真空蒸镀法、喷墨打印法、丝网印刷法。逐层旋涂工艺制备简单,时间更短,但是材料利用率低。并且,由于电荷传输层和钙钛矿之间的渗透效应,会影响器件性能,因此PeLED的ETL和阴极通常通过真空蒸发技术而不是旋涂法沉积^[20]。喷墨打印和丝网印刷方法可以制备大尺寸的PeLED器件,但可能会导致制备的功能层薄膜不均匀从而影响发光器件的性能^[69-70]。

3 无铅PeLED的种类

目前应用于无铅PeLED的材料主要有Sn基、Sb基、Bi基、Cu基等钙钛矿。其中,有关Sn基PeLED的研究最为广泛,但最近研究发现Sb基、Bi基、Cu基等PeLED也有着不错的性能。

3.1 Sn基PeLED

Sn基钙钛矿的光电特性与Pb基钙钛矿相似,甚至有些特性更为优异。Pb和Sn同属于IV A族,Pb²⁺和Sn²⁺的离子半径相似,并且Sn基钙钛矿有着比Pb基钙钛矿更窄的带隙和更高的载流子迁移率^[71],且通过调节卤化物的组成可以实现光谱调控^[72]。因此,目前已有较多的对于Sn基PeLED的研究。根据材料的结构,可分为三维和二维Sn基钙钛矿。此外,根据Sn的价态,Sn基钙钛矿可分为ASnX₃和A₂SnX₆钙钛矿。另一方面,根据A位原子又可分为有机(FASnX₃、MASnX₃)和无机(CsSnX₃)钙钛矿。

3.1.1 三维Sn基PeLED

三维钙钛矿结构如图7(a)所示。三维Sn基PeLED具有波长可调、高色纯度和高效电荷输运性能等优异性能,但高性能Sn基PeLED的实现仍然极具挑战。2016年,Hong等^[62]首次使用卤化物钙钛矿CsSnI₃作为发光层制备了PeLED,该器件的最大辐射强度为40 W·Sr⁻¹·m⁻²,在4.5 V时电

流密度为 $364.3 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$, 最大 EQE 为 3.8%。Qiu 等^[73]测试了 FPMAl 掺杂的混合铅-锡卤化物钙钛矿的性质,如图 7(b)所示,随着锡含量的增加,钙钛矿的 EL 峰从 750 nm (FPMAl-MAPbI₃) 开始红移至 943 nm (FPMAl-MAPb_{0.2}Sn_{0.8}I₃), 直到获得 FPMAl-MASnI₃ 的纯锡钙钛矿,其 EL 峰蓝移至 900 nm。混合的 Pb-Sn 钙钛矿具有在很宽的范围内进行光谱调谐的可能性。从图 7(c)可以看出,混合 Pb-Sn 化合物钙钛矿最大的 EQE 可以超过 2%, 如 FPMAl-MAPb_{0.6}Sn_{0.4}I_{2.8}Br_{0.2} 的 EQE 为 3.3%; 而 FPMAl-MASnI₃ 的 EQE 只有 0.9%。不难看出锡基

钙钛矿与铅基钙钛矿的性能还存在着一定差距。Lai 等^[74]制备的基于 ITO/PEDOT:PSS/CH₃NH₃Sn-(Br_{1-x}I_x)₃/F8/Ca/Ag 器件结构的 PeLED 实现了 945 nm 的近红外发射,辐射度为 $3.4 \text{ W} \cdot \text{Sr}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}$, 最大 EQE 为 0.72%, 归一化光致发光 (PL) 光谱如图 7(d)所示。随着碘化物含量的增加,可以观察到 PL 发射峰的单调红移,增加这些锡钙钛矿器件中的溴化物含量会扩大半导体带隙并导致更短的波长发射,可调至 667 nm。上述结果证明 Sn 基钙钛矿和 Pb 基钙钛矿一样具有很好的带隙可调性。

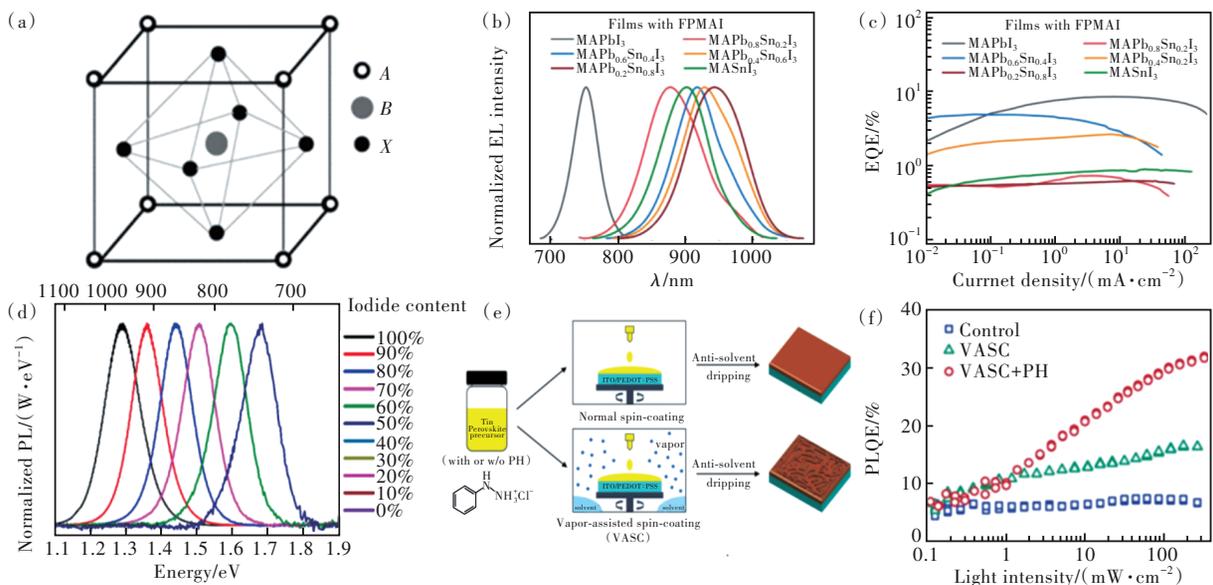


图7 (a)三维钙钛矿结构;(b)、(c)基于具有各种成分的钙钛矿LED的EL光谱和EQE与电流密度的关系(钙钛矿发射层都包括FPMAl添加剂)^[73];(d)不同I含量下的CH₃NH₃Sn(Br_{1-x}I_x)₃的PL光谱^[74];(e)通过使用基于反溶剂的普通旋涂或VASC方法制备Sn基钙钛矿薄膜的步骤^[79];(f)不同合成方法合成的CsSnI₃的PLQY随光强变化曲线^[79]。

Fig.7 (a)3D perovskite structure. (b),(c)EL spectra and EQE versus current density of PeLEDs with various compositions. All perovskite emitting layers include FPMAl additives^[73]. (d)Normalized photoluminescence(PL) spectra^[74]. (e)Procedure for preparing tin perovskite thin films by using an antisolvent based conventional spin coating or vapor assisted spin coating(VASC) method^[79]. (f)Photoluminescence quantum yield versus light intensity curve of CsSnI₃ synthesized by different synthesis methods^[79].

由于Sn²⁺对氧敏感,且薄膜的形成不可控,导致制备出的器件性能与Pb基相差较大。Sn²⁺容易被氧化为Sn⁴⁺,使得钙钛矿薄膜的均匀性变差,晶体缺陷增加,导致晶格不稳定和钙钛矿降解,致使器件稳定性较差^[75]。并且Sn⁴⁺的存在会引入P型自掺杂现象,引起单分子重组和带隙扩大,影响器件性能。改善的方法包括加入添加剂、改良制备方法、改变元素组成(Sn⁴⁺替换Sn²⁺形成A₂SnX₆)等。通过添加剂可以抑制Sn²⁺的氧化,稳定Sn基钙钛矿的结构^[76]。此外,因为SnX₂比PbX₂溶解度低,Sn基钙钛矿的结晶速度更快,导致钙钛矿薄

膜的缺陷密度更大^[77]。需要采用一些延缓结晶速度的制备方法来改善薄膜的形貌,在锡基钙钛矿薄膜的制备过程中通常使用反溶剂滴注及溶剂蒸气退火来延缓结晶过程。

通过合成方法的改善延缓结晶速度可以降低由于Sn基钙钛矿结晶速度过快导致的缺陷密度过大问题,以提高器件性能。Lu等^[78]开发了一种蒸汽辅助旋涂(VASC)方法,制备了树枝状CsSnI₃钙钛矿薄膜。由于溶剂蒸气在成膜过程中可诱导锡钙钛矿原位再结晶,显著提高了结晶质量,将PLQY提高到30%。基于反溶剂蒸汽辅助旋涂方

法制备的 CsSnI₃ 器件的 EQE 达到 5.4%, 并显示出较长的使用寿命(恒定电流密度高达 100 mA·cm⁻² 时, $T_{50}=23.6$ h), 并且制备的 PeLED 在弯曲 50 次后可以保持初始 EQE 的 93.4%。图 7(e) 对比了基于反溶剂的普通旋涂和 VASC 方法制备的 Sn 基钙钛矿薄膜, VASC 方法通过在沉积钙钛矿之前向旋涂机中加入 200 μ L 混合溶剂以形成溶剂蒸汽来进行。图 7(f) 对比了不同合成方法合成的 CsSnI₃ 的发光效果, 发现基于 VASC 的薄膜发光效果更好。

通过用 Sn⁴⁺ 替换 Sn²⁺ 形成 A₂SnX₆ 双钙钛矿, 可以减少由于 Sn²⁺ 被氧化为 Sn⁴⁺ 所引起的晶体缺陷增加、稳定性降低等问题。但是, A₂SnX₆ 的发光性能并不理想, 需要进一步掺杂以提高发光效率。Tan 等^[80] 报道了 Bi 掺杂的无铅钙钛矿 Cs₂SnCl₆, 使得原来不发光的 Cs₂SnCl₆ 在 455 nm 处发出高效的深蓝光, PLQY 接近 80%。并且, 通过结合 Cs₂SnCl₆:Bi 和商用黄色荧光粉与商用紫外 LED 芯片, 得到了白光 LED, 其 CIE 色坐标为 (0.36, 0.37)。

3.1.2 二维 Sn 基钙钛矿

层状的二维钙钛矿是在三维钙钛矿的基础上引入有机官能团形成的。当 A 位的有机阳离子的尺寸较大, 使得容忍因子 t 远大于 1, 致使三维钙钛矿的晶格无法维持并沿着大尺寸有机阳离子分离, 从而形成层状的二维钙钛矿。Ruddlesden-Popper (RP) 相二维钙钛矿是最常见的二维钙钛矿, 其化学通式为 R₂A_{n-1}B_nX_{3n+1}, 式中 A、B、X 分别与三维钙钛矿结构中的符号表示相同, R 为单胺有机阳离子, n 为堆叠的对称共角八面体层的数量。 $n=1$ 对应纯二维层状结构; $n=\infty$ 则构成三维结构; n 为其他整数时, 所形成的是准二维层状结构。由于准确控制层数 n 是很困难的, 所以通常是混合 n 共存的准二维钙钛矿体系, 表现出多个激子吸收峰。二维钙钛矿相比于其三维结构, 具有优良的光电特性和更好的稳定性。二维钙钛矿中有机层与无机层交替排列, 其中, 较大的有机阳离子导电性差, 形成势垒, 电子无法越过势垒, 被限制在无机层中运动, 使得这个平面上激子结合能较高。此外, 二维钙钛矿具有较低的缺陷密度、较高的载流子迁移率、较长的扩散长度和优异的发光效率。并且, 二维钙钛矿中中链有机阳离子具有疏水性, 能够起到间隔空气中的水分、保护晶体不易分解的作用。二维钙钛矿中范德华力的存

在以及较低的离子迁移率都保证了更好的稳定性。

比较典型的二维 Sn 基钙钛矿是 PEA₂SnI₄, 其发光波长在 633 nm 左右, 非常适合用于红光 PeLED。因此, 研究者们对其进行了广泛的探索, 并提出了相关的改善器件性能的方法。2017 年, Luis 等首次报道了基于 PEA₂SnI₄ 作为发光层的无铅 PeLED^[81]。他们制备的器件结构为 ITO/PEDOT:PSS/PEA₂SnI₄/F8/LiF/Al, 该器件在 6 V 电压下达到 0.15 cd·m⁻² 的亮度。

通过添加抗氧化剂以改善 Sn²⁺ 被氧化为 Sn⁴⁺ 带来的晶体缺陷等问题, 是重要的提升 PeLED 性能的方法。Liang 等^[82] 通过将 HPA 掺入 (PEA)₂SnI₄ 前驱体溶液中, 抑制 SnI₄ 的形成, 提高结晶质量, 从而降低缺陷密度并改善 PLQY, 制备了基于 Sn 基的二维钙钛矿 PEA₂SnI₄, 基于此制得的 PeLED 最大 EQE 为 0.3%, 亮度为 70 cd·m⁻²。Wang 等^[83] 通过 Eu²⁺ 离子掺杂来抑制 Sn²⁺ 的氧化, 降低缺陷密度, 提高薄膜质量。制得的基于 PEA₂SnI₄ 的纯红色发光 LED 有着 221 cd·m⁻² 的最大亮度和 1.48% 的 EQE。Yuan 等^[84] 使用戊酸掺杂 (PEA)₂SnI₄, 由于戊酸与 Sn²⁺ 之间的强相互作用可以降低钙钛矿前驱体的结晶速率, 减少缺陷生成, 且抑制 Sn²⁺ 的氧化。基于此, 制备了结构为 ITO/PEDOT:PSS/PEA₂SnI₄/TPBI/LiF/Al 的器件, EQE 达到了 5%, 并有着超过 15 h 的寿命。

其次, 通过替换 A 位离子可以提高器件性能。例如, Wang 等^[60] 通过用 2-噻吩乙基胺碘化物 (TEAI) 代替 PEA 的阳离子, 使得 PeLED 的性能得到了极大的提高。具有 TEA₂SnI₄ 发光层的纯红色 PeLED 具有较低的启亮电压 (2.3 V)、322 cd·m⁻² 的最大亮度, 在 638 nm 处有 0.62% 的最大 EQE。此外, 改变 X 位的原子也是调节发光性能的重要方法。Chen 等^[85] 在前驱液中混合碘和溴后, 使得 (PEA₂SnX₄) 的发射波长从 640 nm (PEA₂SnI₄) 调控到 550 nm (PEA₂SnBr₄), 相应的 PLQY 从 0.16% 增加到 6.40%。之后通过加入 3-甲基丁酸降低钙钛矿缺陷密度, 进一步提高了 PeLED 发光性能和稳定性。Zhang 等^[86] 展示了一种无铅二维 Ruddlesden-Popper 型 (C₁₈H₃₅NH₃)₂SnBr₄ 钙钛矿, 其 PLQY 为 68%, 基于该无铅钙钛矿材料制备的倒置 PeLED, 具有 2.2 V 的低启亮电压和 350 cd·m⁻² 的最大亮度。

由此可见,目前 Sn 基 PeLED 的性能和 Pb 基 PeLED 有着很大的差距。Sn 基钙钛矿的结晶速度更快,导致它的缺陷密度更大,并且由于 Sn^{2+} 极易被氧化成 Sn^{4+} ,其稳定性也需要加强^[87]。通过优化合成条件(如加入 HPA、 Eu^{2+} 、戊酸等添加剂,溶剂或改善制备方法),改变元素组成(如 Sn^{4+} 替换 Sn^{2+} 形成 A_2SnX_6),可以延缓结晶速度,抑制 Sn^{2+} 的氧化,改善器件性能。

3.2 Bi 基 PeLED

作为 Pb 的相邻元素, Bi 和 Sb 也可以用于替代 Pb,形成无铅钙钛矿。 Bi^{3+} 和 Pb^{2+} 一样,有着 $6s^26p^0$ 的电子构型,且他们的电负性和离子半径也较为相似。相比于 Pb 基, Bi 基钙钛矿有着更好的化学稳定性。Bi 基钙钛矿分子式多为 $\text{A}_3\text{Bi}_2\text{X}_9$ 。图 8(a) ~ (c) 展示了 $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{X}_9$ ($X = \text{I}, \text{Br}, \text{Cl}$) 的结构图^[88], $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ 属于单斜晶系, $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{Br}_9$ 和 $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{Cl}_9$ 属于六方晶系。图 8(d) 展示了 $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{X}_9$ 成分可调的吸收和 PL 光谱^[88]。

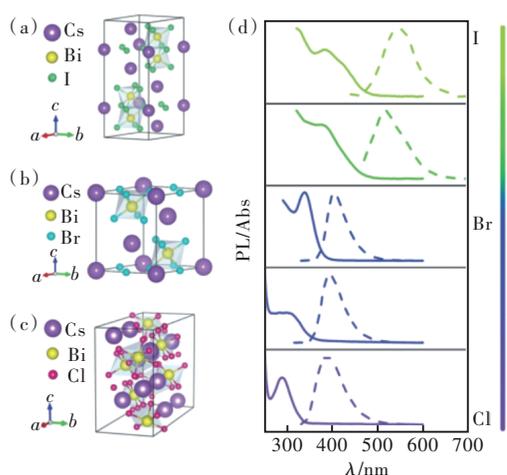


图 8 (a) $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ 的结构,属于单斜晶系^[88]; (b) $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{Br}_9$ 的结构,属于六方晶系^[88]; (c) $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{Cl}_9$ 的结构,属于六方晶系^[88]; (d) $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{X}_9$ 量子点的成分可调的吸收和 PL 光谱^[88]。

Fig.8 (a) Crystal structures of $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$, which is monoclinic system^[88]. (b) Crystal structures of $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{Br}_9$, which is hexagonal system^[88]. (c) Crystal structures of $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{Cl}_9$, which is hexagonal system^[88]. (d) Composition-tunable absorption and PL spectra of various $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{X}_9$ QDs^[88].

近年来, Bi 基钙钛矿材料与器件的性质也得到了大量研究。Kim 等^[64]通过配体辅助再沉淀法合成 $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{Br}_9$, 并将甲基氯化铵和 FeCl_3 进行掺杂,得到了 15% 的 PLQY。Leng 等^[88]通过使用乙醇作为反溶

剂合成的 $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{Br}_9$ 量子点在 410 nm 处的 PLQY 为 19.4%。他们将发射蓝光的 $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{Br}_9$ 量子点和发射黄光的 YAG 与发射紫光的 GaN 芯片结合,制成了无铅钙钛矿白色发光二极管,器件的 CIE 坐标为 (0.29, 0.30), 并且具有较好的稳定性。

虽然相比于无机钙钛矿,有机钙钛矿稳定性较差,但通过一些改善,也能够保持良好的稳定性。Shen 等^[89]通过配体辅助溶液法制备的 $\text{FA}_3\text{Bi}_2\text{Br}_9$ 量子点在 437 nm 处 PLQY 高达 52%, 并且具有良好的空气稳定性和乙醇稳定性,在空气中储存 30 d 后,与新鲜样品相比,在没有任何封装的情况下,仍然可以实现 75% 的 PLQY。他们将紫外光芯片与 $\text{FA}_3\text{Bi}_2\text{Br}_9$ 量子点/PS 复合材料相结合,制备的蓝色 LED 器件最大 EQE 为 3.05%。

通过掺杂、钝化等方法可以有效提高 Bi 基钙钛矿的 PLQY。Zhu 等^[90]通过钐掺杂提高了 $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{Br}_9$ 钙钛矿量子点的发光效率,从 10.9% 提高到 20.8%, 且掺杂后,量子点的稳定性也显著提高。由量子点的蓝色发射和掺杂 Sm^{3+} 离子的红色发射组成白光发射,从而实现了 CIE 色坐标为 (0.296, 0.289)、功率效率为 12.6 lm/W 的白色发光二极管。另一方面, Leng 等^[65]应用 Cl 钝化,抑制量子点表面缺陷,可以将 $\text{MA}_3\text{Bi}_2\text{Br}_9$ 量子点的 PLQY 从 13.5% 提高到 54.1%。

此外,由于量子点的残余表面状态会降低 PLQY, Ma 等^[91]提出了一种利用水诱导纳米复合材料来改善 PLQY 的策略。在配体辅助重结晶方法合成 $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{Br}_9$ 后进行水处理,通过水引入诱导的 BiOBr 基体的钝化作用,有效抑制 $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{Br}_9$ 量子点的表面缺陷,将 PLQY 从 20.2% 提高到 46.4%。并以 $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{Br}_9/\text{BiOBr}$ 纳米复合材料制备成白光 LED,具有良好的稳定性,相应的 CIE 色坐标为 (0.321, 0.334)。

Bi 基钙钛矿相较于 Pb 基钙钛矿有着更好的化学稳定性,但其载流子传输性能较差^[92], 尽管采用了反溶剂、掺杂、钝化等方法优化 Bi 基钙钛矿薄膜以提升器件性能,但是 Bi 基 PeLED 的 EQE 依然很低。

3.3 Sb 基 PeLED

Sb 基钙钛矿与 Bi 基钙钛矿有着类似的结构性质,且毒性较低,因此也可用于替代 Pb 基钙钛矿。通过采用三价锑 (Sb^{3+}) 取代二价铅 (Pb^{2+}), 可以形成双基钙钛矿结构。Zhang 等^[93]采用改良配

体辅助再沉淀策略,合成了 $\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{Br}_9$ 量子点,其有着较大的激子结合能(530 meV),在 410 nm 处的 PLQY 为 46%。Singh 等^[94]使用溶液法合成 $\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{Br}_9$,并采用气相阴离子交换法改变其结构组成,从 $\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{I}_9$ 到 $\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{Br}_9$ 或 $\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{Cl}_9$,并制备了 ITO/PEDOT:PSS/ $\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{I}_9$ /TPBi/LiF/Al 器件结构的 LED 器件

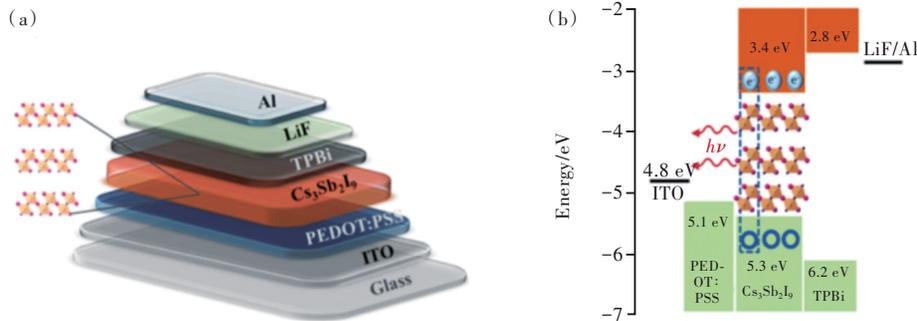


图 9 (a)基于 $\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{I}_9$ 的 LED 器件结构^[94]; (b)该器件的能级示意图^[94]。

Fig.9 (a)LED device structure based on $\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{I}_9$ ^[94]. (b)Energy level diagram^[94].

相比于 Pb 基和 Sn 基钙钛矿,双基卤化物钙钛矿具有更好的稳定性;但 Bi 基钙钛矿是间接带隙半导体,因而禁带宽、缺陷较多^[87],而 Sb 基钙钛矿对称性低、间接带隙、带隙较大和载流子传输较差^[94]。因此,基于 Bi 基与 Sb 基钙钛矿制备的光电器件效率还很低,其性能还需进一步提升改进。

3.4 Cu 基 PeLED

Cu 基钙钛矿具有高 PLQY、良好的稳定性和无毒的优点,并且 Cu 基钙钛矿因其独特的发射机理带来了较好的性能。例如, CsCu_2I_5 自捕获激子 (STE) 的发射可以带来宽带发射特性, $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$ 的激发态结构重组可以增强 PLQY。Lin 等^[96]首次采用反溶剂渗透法合成全无机无铅 CsCu_2I_5 钙钛矿单晶,其具有 15.7% 的 PLQY 和良好的稳定性。在 CsCu_2I_5 中,被 Cs 原子隔离得到的 Cu-I 八面体形成一维电子结构,带来强局域性;并且 Cu-I 八面体相比 Cs 提供更多的电子态,导致激子的高辐射复合速率,从而带来较高的 PLQY。Ma 等^[97]采用反溶剂工程方法合成了 CsCu_2I_5 薄膜,具有 20.6% 的较高 PLQY 值;并基于其制备了器件结构为 ITO/PEDOT:PSS/Poly-TPD/ CsCu_2I_5 /TPBi/LiF/Al 的黄光 PeLED,在 550 nm 处的最大亮度为 $47.5 \text{ cd}\cdot\text{m}^{-2}$,EQE 为 0.17%,在 25 °C 下的寿命为 5.2 h。

Cu 基钙钛矿主要的结构除了一维 CsCu_2I_5 ,还有零维的 $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$ 。Jun 等^[98]报道的 $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$ 具有零维光活性位点,发光波长在 445 nm 处,有着

(图 9),在 6 V 时的可见-红外辐射率为 $0.012 \text{ W}\cdot\text{Sr}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}$ 。Ma 等^[95]通过改进的过饱和重结晶法合成了无铅 $\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{X}_9$ 量子点,PLQY 高达 51.2%,并表现出良好的稳定性。基于该材料制备了结构为 Al/MoO₃/TCTA/ $\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{Br}_9$ /PEI/ZnO/ITO 的紫色 LED,器件在 408 nm 处的最大 EQE 为 0.206%。

90% 的高 PLQY 和良好的稳定性。它具有大约 490 meV 的大激子结合能,这是因为其结构中 Cs 离子将 Cu-I 光活性位点隔开,将激子限制在光活性位点中,增强了 PL。他们制备了 ITO/ZSO/ $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$ /NPD/MoO₃/Ag 结构的蓝光 PeLED,最大亮度约为 $10 \text{ cd}\cdot\text{m}^{-2}$ 。图 10 为其 CIE 坐标及其亮度曲线,器件性能不足的主要原因是电子/空穴注入的较大的势垒高度。Wang 等^[99]采用改良的热注入法制备了 PLQY 高达 87% 的零维 $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$ 纳米晶,并基于其制备了器件结构为 ITO/p-NiO/ $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$ /TPBi/LiF/Al 的深蓝光 PeLED (445 nm),其色坐标为 (0.16, 0.07),EQE 接近 1.12%。由于 $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5\text{NCs}$ 良好的稳定性,该器件寿命长达 108 h。

CsCu_2I_5 中的黄光与 $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$ 中的蓝光混合可以相应地产生白光。Ma 等^[100]采用简单的一步溶液法合成了铜基三元卤化物复合材料 $\text{CsCu}_2\text{I}_3:\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$,该复合材料表现出理想的白光发射;并基于此制备了器件结构为 ITO/ITO/PEDOT:PSS/Poly-TPD/PVK/ $\text{CsCu}_2\text{I}_3:\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$ /TPBi/LiF/Al 的白光 PeLED,器件最大亮度为 $145 \text{ cd}\cdot\text{m}^{-2}$,EQE 为 0.15%,显色指数高达 91.6, T_{50} 约为 238.5 min,具有良好的稳定性。并且,器件具有冷/暖白光可调特性,制备的冷白、纯白和暖白 PeLED 的 CIE 色坐标分别为 (0.28, 0.29)、(0.32, 0.33) 和 (0.38, 0.42)。

然而,Cu 基钙钛矿的载流子的有效质量较大,电荷传输性较差,且薄膜缺陷较多,易导致

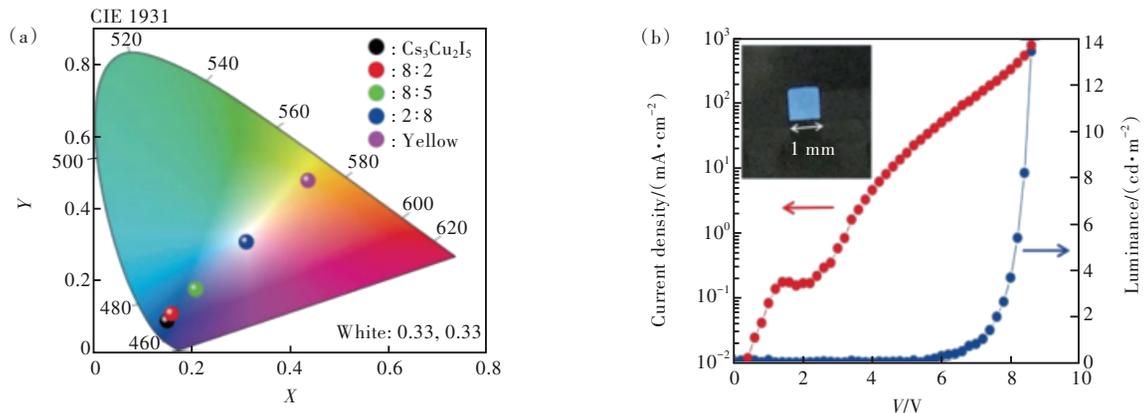


图 10 (a) $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$ 和不同比例黄色荧光粉的混合物的 CIE 坐标^[98]; (b) 使用 $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$ 薄膜作为发射层的蓝色 LED 的电流密度/亮度-电压特性^[98]。

Fig.10 (a) CIE coordination of the powder mixture^[98]. (b) Current density-luminance-voltage characteristic of the blue LED^[98].

PeLED 器件性能较差。为了解决这一难题,可以通过引入添加剂等进行改善。Chen 等^[101]通过在零维 $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$ 和一维 CsCu_2I_3 混合物的前驱体溶液中引入有机添加剂(聚乙二醇单油酸酯)降低薄膜缺陷,促进空穴传输,提高了发光效率。基于其制备的器件在 5.4 V 的低电压下, EQE 达到 3.1%, 亮度高达 $1\,570\text{ cd}\cdot\text{m}^{-2}$ 。

总之,尽管 Cu 基钙钛矿存在由电荷传输性较差、光学带隙较宽等引起的效率过低的问题,但可以通过改善器件结构和薄膜形貌、引入添加剂等方法改善。此外, Cu 基钙钛矿具有高 PLQY、优异的稳定性, Cu 元素含量丰富、成本低等优点,因此 Cu 基钙钛矿具有广阔的发展前景。

3.5 其他无铅 PeLED

除了前面提及的 Sn 基、Sb 基、Bi 基、Cu 基 PeLED, 一些其他无铅 PeLED 也具有较好的性能。

其中, Mn 基钙钛矿有着较高的发光效率和较好的稳定性。Yan 等合成了一种 $(\text{ABI})_4\text{MnBr}_6$ (ABI, 2-aminobenzimidazole) 钙钛矿材料, 具有 80% 的 PLQY。在 $(\text{ABI})_4\text{MnBr}_6$ 中添加 PEO 后可以优化薄膜, 能够提高性能和稳定性, 基于此制备的 PeLED 具有 9.8% 的 EQE 以及 $4\,700\text{ cd}\cdot\text{m}^{-2}$ 的亮度, 且在 5 V 电压下的 T_{50} 为 5 h^[102]。此外, 双基卤化物钙钛矿有着较大的激子结合能和良好的稳定性。Tang 等报道了一种基于 $\text{Cs}_2(\text{Ag}_{0.6}\text{Na}_{0.4})\text{InCl}_6:\text{Bi}^{3+}$ 的暖白光 LED, 其量子效率为 86%, 在 $5\,000\text{ cd}\cdot\text{m}^{-2}$ 下可以工作超过 1 000 h^[103]。并且, 一些基于镧系元素的 PeLED 有着窄光谱、高能量转换效率和稳定性好的特点。例如, Tang 等^[104]制备了基于 CsEuBr_3 的 PeLED, 其最大 EQE 为 6.5%, 且 T_{50} 在 $50.15\text{ cd}\cdot\text{m}^{-2}$ 的亮度下为 50 min。表 1 总结了具有代表性的无铅 PeLED 的性能。

表 1 具有代表性的无铅 PeLED 性能总结

Tab. 1 Summarized performances for representative Pb-free PeLEDs

发光材料	器件结构	启亮电压/V	最大 EQE/%	最大亮度/ ($\text{cd}\cdot\text{m}^{-2}$)	λ/nm	参考文献	
CsSnI_3	ITO/PEDOT:PSS/ CsSnI_3 /PBD/LiF/Al		3.8		950	[62]	
$\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Sn}(\text{Br}_{1-x}\text{I}_x)_3$	ITO/PEDOT:PSS/ $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Sn}(\text{Br}_{1-x}\text{I}_x)_3$ /F8/Ca/Ag	2.2	0.72		945	[74]	
CsSnI_3	ITO/PEDOT:PSS/ CsSnI_3 /B3PyMPPM/LiF/Al	1.8	5.4		932	[78]	
$(\text{PEA})_2\text{SnI}_4$	ITO/PEDOT:PSS/ $(\text{PEA})_2\text{SnI}_4$ /F8/LiF/Al	3.6		0.15	630	[81]	
Sn 基钙钛矿	HPA 掺杂 $(\text{PEA})_2\text{SnI}_4$		0.3	70	633	[82]	
	$(\text{PEA})_2\text{SnI}_4$	ITO/PEDOT:PSS/ $(\text{PEA})_2\text{SnI}_4$ /TPBi/LiF/Al	3.2	1.48	221	633	[83]
	Eu+掺杂 $(\text{PEA})_2\text{SnI}_4$	ITO/PEDOT:PSS/ $(\text{PEA})_2\text{SnI}_4$ /TPBi/LiF/Al		5	38	632	[84]
	戊酸掺杂 $(\text{PEA})_2\text{SnI}_4$	ITO/PEDOT:PSS/ $(\text{PEA})_2\text{SnI}_4$ /TPBi/LiF/Al	2.3	0.62	322	638	[60]
	$(\text{TEA})_2\text{SnI}_4$	ITO/PEDOT:PSS/ $(\text{TEA})_2\text{SnI}_4$ /TPBi/LiF/Al	2.2	0.1	350	621	[86]
$(\text{C}_{18}\text{H}_{35}\text{NH}_3)_2\text{SnBr}_4$	ITO/ZnO/PEI/(OAm) SnBr_4 /TCTA/ MnO_3 /Au						

表 1(续)

发光材料		器件结构	启亮 电压/V	最大 EQE/%	最大亮度/ (cd·m ⁻²)	λ / nm	参考 文献
Bi 基钙钛矿	FA ₃ Bi ₂ Br ₉	UV LED/FA ₃ Bi ₂ Br ₉		3.05		437	[89]
Sb 基钙钛矿	Cs ₃ Sb ₂ Cl ₉	ITO/ZnO/Cs ₃ Sb ₂ Br ₉ /TCTA/MoO ₃ /Al	4	0.206	29.6	408	[95]
	CsCu ₂ I ₃	ITO/PEDOT:PSS/Poly-TPD/ CsCu ₂ I ₃ /TPBi/LiF/Al	5	0.17	47.5	550	[97]
	Cs ₃ Cu ₂ I ₅	ITO/ZSO/Cs ₃ Cu ₂ I ₅ /NPD/MoO ₃ /Ag			10	445	[98]
Cu 基钙钛矿	Cs ₃ Cu ₂ I ₅	ITO/NiO/Cs ₃ Cu ₂ I ₅ /TPBi/LiF/Al	4.5	1.12	263.2	445	[99]
	Cs ₃ Cu ₂ I ₅ :CsCu ₂ I ₃	ITO/PEDOT:PSS/poly-TPD/ PVK/CsCu ₂ I ₃ :Cs ₃ Cu ₂ I ₅ /TPBi/LiF/Al	4.7	0.15	145		[100]
	掺 Tween 的 Cs ₃ Cu ₂ I ₅ : CsCu ₂ I ₃	ITO/PEDOT:PSS/Cs ₃ Cu ₂ I ₅ :CsCu ₂ I ₃ / TmPyPB/LiF/Al	2.7	3.1	1 570	565	[101]
	(ABI) ₄ MnBr ₆	ITO/PEDOT:PSS/poly TPD/(ABI) ₄ MnBr ₆ / TPBi/LiF/Al	3.0	9.8	4 700	627	[102]
其他无铅 钙钛矿	Cs ₂ (Ag _{0.6} Na _{0.4})InCl ₆ :Bi	UV LED/Cs ₂ (Ag _{0.6} Na _{0.4})InCl ₆ :Bi			5 000		[103]
	CsEuBr ₃	ITO/LiF/CsEuBr ₃ /LiF/TPBi/LiF/Al		6.5		448	[104]

4 总结与展望

本文总结了无铅钙钛矿的主要种类、制备方法以及无铅钙钛矿在 LED 的实现方法。对于无铅钙钛矿的合成方法,旋涂法与气相沉积法主要用于合成钙钛矿晶体和薄膜,而热注入法与配体辅助再沉淀法主要用于合成钙钛矿纳米晶。经过众多科研工作者的研究,无铅 PeLED 各方面性能都得到了巨大的进步。

对于不同类型的无铅 PeLED,Sn 基 PeLED 表现出较优的性能,但是空气稳定性较差,需要避免 Sn²⁺的氧化,可以通过提高薄膜质量与使用合适的制备方法以完全隔离水分和氧气,并采用有效的添加剂等方法改善。与 Sn 基钙钛矿相比,Bi 基和 Sb 基钙钛矿有较好的稳定性,但由于较大的带隙、较多的缺陷以及较差的载流子传输性等问题,基于 Bi 基和 Sb 基的 PeLED 的效率仍然很低。Cu 基钙钛矿具有高 PLQY 和优异的空气稳定性,还具有 Cu 元素含量丰富、成本低等优点,但存在电荷传输性需要提高等问题。

针对目前无铅 PeLED 性能较差的问题,可以通过优化钙钛矿薄膜、改善载流子注入和平衡、增加光外耦合效率、对传输层或电极进行图案化等方法进行改善^[105-111]。反溶剂^[96]、掺杂^[90]、界面工程^[91]等方法都可以优化钙钛矿薄膜从而提升无铅 PeLED 性能和稳定性。其中,A 或 B 位掺杂可以通过降低阱态和减少非辐射复合来提高器件的效率

和稳定性^[60]。此外,器件工程学也是增强 PeLED 性能和稳定性的关键,例如可以采用添加较薄绝缘层修饰钙钛矿发光层^[112]、无机电荷传输层增强稳定性^[113]、厚度较薄钙钛矿降低电压^[114]、适当的电荷传输层来平衡电荷注入^[115]等方法。因此,无铅 PeLED 器件工程学的创新也具有重要的意义,可以采用适当的器件结构以优化能级匹配,从而增强辐射复合。进一步地,通过借助其他类型 LED(如 OLED、QLED 等)的知识,有助于实现更高性能的无铅 PeLED。这是因为无铅 PeLED 的器件结构、发光机制、制备工艺等都与其他类型的 LED 相似^[116-121]。一些用于 OLED 和 QLED 的先进封装技术也可以被应用于无铅 PeLED 以提升稳定性^[122-123],尤其是薄膜封装技术^[124],在柔性无铅 PeLED 器件中具有很大的应用潜力。

由于无铅 PeLED 无毒的特性、良好的稳定性以及一些特殊的性能,在一些新的应用领域表现出很大的潜力。首先,由于锡基钙钛矿在近红外发射方面的潜力以及无毒性的优势,可以用于植物生长、生物成像、生物特征识别、健康监测、夜视设备等^[125]。其次,无铅双钙钛矿通常在紫外光激发下发出具有较宽光谱的可见光发射,可以制备用于普通照明的高显色指数的白光 LED^[80]。此外,无铅 PeLED 在不常见的发光波长中也展现出一定的潜力,如基于 CsCu₂I₃ 的黄光 PeLED^[97]和基于 Cs₃Sb₂Cl₉ 的紫光 PeLED^[95]。并且,Lu 等^[78]制备的无铅 PeLED 在弯曲 50 次后,可以保持初始 EQE

的93.4%,表明无铅钙钛矿也是柔性器件制造的潜在候选材料。

因此,尽管无铅PeLED的发展仍然落后于铅基PeLED,但在可预见的未来,无铅PeLED性能会不断得到提升。随着全球越来越多的研究者开始涉足无铅PeLED,有理由相信无铅PeLED的应用基础研

究和工艺研发会取得进一步发展,并有望促进下一代显示和照明技术的发展,改善人类的生活。

本文专家审稿意见及作者回复内容的下载地址:
<http://cjl.lightpublishing.cn/thesisDetails#10.37188/CJL.20230017>.

参 考 文 献:

- [1] HUANG H, POLAVARAPU L, SICHERT J A, *et al.* Colloidal lead halide perovskite nanocrystals: synthesis, optical properties and applications [J]. *NPG Asia Mater.*, 2016, 8(11): e328-1-15.
- [2] PROTESESCU L, YAKUNIN S, BODNARCHUK M I, *et al.* Nanocrystals of cesium lead halide perovskites (CsPbX_3 , $X = \text{Cl, Br, and I}$): novel optoelectronic materials showing bright emission with wide color gamut [J]. *Nano Lett.*, 2015, 15(6): 3692-3696.
- [3] HUANG H, SUSHA A S, KERSHAW S V, *et al.* Control of emission color of high quantum yield $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Pb-Br}_3$ perovskite quantum dots by precipitation temperature [J]. *Adv. Sci.*, 2015, 2(9): 1500194-1-5.
- [4] CHO H, JEONG S H, PARK M H, *et al.* Overcoming the electroluminescence efficiency limitations of perovskite light-emitting diodes [J]. *Science*, 2015, 350(6265): 1222-1225.
- [5] KIM Y H, CHO H, LEE T W. Metal halide perovskite light emitters [J]. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, 2016, 113(42): 11694-11702.
- [6] LUO D X, WANG L, QIU Y, *et al.* Emergence of impurity-doped nanocrystal light-emitting diodes [J]. *Nanomaterials*, 2020, 10(6): 1226-1-40.
- [7] TAN Z K, MOGHADDAM R S, LAI M L, *et al.* Bright light-emitting diodes based on organometal halide perovskite [J]. *Nat. Nanotechnol.*, 2014, 9(9): 687-692.
- [8] SONG J Z, LI J H, LI X M, *et al.* Quantum dot light-emitting diodes based on inorganic perovskite cesium lead halides (CsPbX_3) [J]. *Adv. Mater.*, 2015, 27(44): 7162-7167.
- [9] PERUMAL A, SHENDRE S, LI M J, *et al.* High brightness formamidinium lead bromide perovskite nanocrystal light emitting devices [J]. *Sci. Rep.*, 2016, 6: 36733-1-10.
- [10] CHEN J W, WANG J, XU X B, *et al.* Efficient and bright white light-emitting diodes based on single-layer heterophase halide perovskites [J]. *Nat. Photonics*, 2021, 15(3): 238-244.
- [11] CAO Y, WANG N N, TIAN H, *et al.* Perovskite light-emitting diodes based on spontaneously formed submicrometre-scale structures [J]. *Nature*, 2018, 562(7726): 249-253.
- [12] LUO D X, CHEN Q Z, QIU Y, *et al.* Device engineering for all-inorganic perovskite light-emitting diodes [J]. *Nanomaterials*, 2019, 9(7): 1007-1-30.
- [13] GAO Z, ZHENG Y F, WANG Z J, *et al.* Improving the stability and efficiency of perovskite light-emitting diodes *via* an insulating layer of polyethylenimine ethoxylated [J]. *J. Lumin.*, 2018, 201: 359-363.
- [14] WANG L, LIU B Q, ZHAO X, *et al.* Solvent-assisted surface engineering for high-performance all-inorganic perovskite nanocrystal light-emitting diodes [J]. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2018, 10(23): 19828-19835.
- [15] LIU B Q, WANG L, GU H S, *et al.* Highly efficient green light-emitting diodes from all-inorganic perovskite nanocrystals enabled by a new electron transport layer [J]. *Adv. Opt. Mater.*, 2018, 6(11): 1800220-1-7.
- [16] 刘玉宇, 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)
- [17] 王巍, 李一, 宁平凡, 等. 广色域钙钛矿量子点/荧光粉转换白光LED [J]. *发光学报*, 2018, 39(5): 627-632.
WANG W, LI Y, NING P F, *et al.* Perovskite quantum dot/powder phosphor converted white light LEDs with wide color gamut [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2018, 39(5): 627-632. (in Chinese)

- [18] JIANG J, CHU Z M, YIN Z G, *et al.* Red perovskite light-emitting diodes with efficiency exceeding 25% realized by co-spacer cations [J]. *Adv. Mater.*, 2022, 34(36): 2204460-1-17.
- [19] KIM J S, HEO J M, PARK G S, *et al.* Ultra-bright, efficient and stable perovskite light-emitting diodes [J]. *Nature*, 2022, 611(7937): 688-694.
- [20] XIAO P, YU Y C, CHENG J Y, *et al.* Advances in perovskite light-emitting diodes possessing improved lifetime [J]. *Nanomaterials*, 2021, 11(1): 103-1-30.
- [21] MASHFORD B S, STEVENSON M, POPOVIC Z, *et al.* High-efficiency quantum-dot light-emitting devices with enhanced charge injection [J]. *Nat. Photonics*, 2013, 7(5): 407-412.
- [22] YANG X Y, MA Y Y, MUTLUGUN E, *et al.* Stable, efficient, and all-solution-processed quantum dot light-emitting diodes with double-sided metal oxide nanoparticle charge transport layers [J]. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2014, 6(1): 495-499.
- [23] CHIBA T, HAYASHI Y, EBE H, *et al.* Anion-exchange red perovskite quantum dots with ammonium iodine salts for highly efficient light-emitting devices [J]. *Nat. Photonics*, 2018, 12(11): 681-687.
- [24] YANG X L, ZHOU G J, WONG W Y. Functionalization of phosphorescent emitters and their host materials by main-group elements for phosphorescent organic light-emitting devices [J]. *Chem. Soc. Rev.*, 2015, 44(23): 8484-8575.
- [25] 尹勇明, 孟鸿. 量子点、钙钛矿色转换全彩显示应用研究进展 [J]. *发光学报*, 2021, 42(4): 419-447.
YIN Y M, MENG H. Progress of quantum dots and perovskite as color conversion materials for full-color display [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2021, 42(4): 419-447. (in Chinese)
- [26] FANG Z B, CHEN W J, SHI Y L, *et al.* Dual passivation of perovskite defects for light-emitting diodes with external quantum efficiency exceeding 20% [J]. *Adv. Funct. Mater.*, 2020, 30(12): 1909754-1-9.
- [27] LIN K B, XING J, QUAN L N, *et al.* Perovskite light-emitting diodes with external quantum efficiency exceeding 20 percent [J]. *Nature*, 2018, 562(7726): 245-248.
- [28] WANG K H, ZHU B S, YAO J S, *et al.* Chemical regulation of metal halide perovskite nanomaterials for efficient light-emitting diodes [J]. *Sci. China Chem.*, 2018, 61(9): 1047-1061.
- [29] VAN LE Q, JANG H W, KIM S Y. Recent advances toward high-efficiency halide perovskite light-emitting diodes: review and perspective [J]. *Small Methods*, 2018, 2(10): 1700419.
- [30] ZHAO X F, NG J D A, FRIEND R H, *et al.* Opportunities and challenges in perovskite light-emitting devices [J]. *ACS Photonics*, 2018, 5(10): 3866-3875.
- [31] HIRAGOND C B, POWAR N S, IN S I. Recent developments in lead and lead-free halide perovskite nanostructures towards photocatalytic CO₂ reduction [J]. *Nanomaterials*, 2020, 10(12): 2569-1-24.
- [32] JELLI COE T C, RICHTER J M, GLASS H F J, *et al.* Synthesis and optical properties of lead-free cesium tin halide perovskite nanocrystals [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2016, 138(9): 2941-2944.
- [33] WU B, ZHOU Y Y, XING G C, *et al.* Long minority-carrier diffusion length and low surface-recombination velocity in inorganic lead-free CsSnI₃ perovskite crystal for solar cells [J]. *Adv. Funct. Mater.*, 2017, 27(7): 1604818-1-10.
- [34] YANG B, CHEN J S, YANG S Q, *et al.* Lead-free silver-bismuth halide double perovskite nanocrystals [J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2018, 57(19): 5359-5363.
- [35] LIU Y, JING Y Y, ZHAO J, *et al.* Design optimization of lead-free perovskite Cs₂AgInCl₆:Bi nanocrystals with 11.4% photoluminescence quantum yield [J]. *Chem. Mater.*, 2019, 31(9): 3333-3339.
- [36] DE GRAEF M, MCHENRY M E. *Structure of Materials: An Introduction to Crystallography, Diffraction and Symmetry* [M]. New York: Cambridge University Press, 2012.
- [37] ZHOU C K, LIN H R, HE Q Q, *et al.* Low dimensional metal halide perovskites and hybrids [J]. *Mater. Sci. Eng. : R: Rep.*, 2019, 137: 38-65.
- [38] SONG L, GUO X Y, HU Y S, *et al.* Improved performance of CsPbBr₃ perovskite light-emitting devices by both boundary and interface defects passivation [J]. *Nanoscale*, 2018, 10(38): 18315-18322.
- [39] WU S Q, ZHAO S L, XU Z, *et al.* Highly bright and stable all-inorganic perovskite light-emitting diodes with methoxy-polyethylene glycols modified CsPbBr₃ emission layer [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2018, 113(21): 213501-1-5.
- [40] SEOK S I, GUO T F. Halide perovskite materials and devices [J]. *MRS Bull.*, 2020, 45(6): 427-430.
- [41] NG Y F, NEO W J, JAMALUDIN N F, *et al.* Enhanced coverage of all-inorganic perovskite CsPbBr₃ through sequential deposition for green light-emitting diodes [J]. *Energy Technol.*, 2017, 5(10): 1859-1865.

- [42] WU Z H, WEI J, SUN Y N, *et al.* Air-stable all-inorganic perovskite quantum dot inks for multicolor patterns and white LEDs [J]. *J. Mater. Sci.*, 2019, 54(9): 6917-6929.
- [43] LINABURG M R, MCCLURE E T, MAJHER J D, *et al.* Cs_{1-x}Rb_xPbCl₃ and Cs_{1-x}Rb_xPbBr₃ solid solutions: understanding octahedral tilting in lead halide perovskites [J]. *Chem. Mater.*, 2017, 29(8): 3507-3514.
- [44] YUAN F, RAN C X, ZHANG L, *et al.* A cocktail of multiple cations in inorganic halide perovskite toward efficient and highly stable blue light-emitting diodes [J]. *ACS Energy Lett.*, 2020, 5(4): 1062-1069.
- [45] XIAO Z W, SONG Z N, YAN Y F. From lead halide perovskites to lead-free metal halide perovskites and perovskite derivatives [J]. *Adv. Mater.*, 2019, 31(47): 1803792-1-22.
- [46] HEO J H, KIM J, KIM H, *et al.* Roles of SnX₂ (X = F, Cl, Br) additives in tin-based halide perovskites toward highly efficient and stable lead-free perovskite solar cells [J]. *J. Phys. Chem. Lett.*, 2018, 9(20): 6024-6031.
- [47] LIU B Q, WANG L, GAO D Y, *et al.* Extremely high-efficiency and ultrasimplified hybrid white organic light-emitting diodes exploiting double multifunctional blue emitting layers [J]. *Light: Sci. Appl.*, 2016, 5(8): e16137-1-6.
- [48] ZHOU J H, ZOU J H, DAI C H, *et al.* High-efficiency and high-luminance three-color white organic light-emitting diodes with low efficiency roll-off [J]. *ECS J. Solid State Sci. Technol.*, 2018, 7(6): R99-R103.
- [49] LIU B Q, XU M, TAO H, *et al.* The effect of spacer in hybrid white organic light emitting diodes [J]. *Chin. Sci. Bull.*, 2014, 59(25): 3090-3097.
- [50] SUN Y Z, JIANG Y B, SUN X W, *et al.* Beyond OLED: efficient quantum dot light-emitting diodes for display and lighting application [J]. *Chem. Rec.*, 2019, 19(8): 1729-1752.
- [51] LIU B Q, TAO H, SU Y J, *et al.* Color-stable, reduced efficiency roll-off hybrid white organic light emitting diodes with ultra high brightness [J]. *Chin. Phys. B*, 2013, 22(7): 077303-1-4.
- [52] 吴润锋, 陆冠桦, 郑华, 等. 蓝光钙钛矿发光二极管的性质及性能优化方法 [J]. *材料研究与应用*, 2022, 16(5): 685-702.
- WU R F, LU G H, ZHENG H, *et al.* Properties and performance optimization of blue perovskite light-emitting diodes [J]. *Mater. Res. Appl.*, 2022, 16(5): 685-702. (in Chinese)
- [53] ZHANG J F, WANG L, ZHANG X Y, *et al.* Blue light-emitting diodes based on halide perovskites: recent advances and strategies [J]. *Mater. Today*, 2021, 51: 222-246.
- [54] YUAN S, CUI L S, DAI L J, *et al.* Efficient and spectrally stable blue perovskite light-emitting diodes employing a cationic π -conjugated polymer [J]. *Adv. Mater.*, 2021, 33(45): 2103640-1-10.
- [55] HU S J, SHABANI F, LIU B Q, *et al.* High-performance deep red colloidal quantum well light-emitting diodes enabled by the understanding of charge dynamics [J]. *ACS Nano*, 2022, 16(7): 10840-10851.
- [56] LIU B Q, SHARMA M, YU J H, *et al.* Management of electroluminescence from silver-doped colloidal quantum well light-emitting diodes [J]. *Cell Rep. Phys. Sci.*, 2022, 3(5): 100860.
- [57] LIU B Q, LUO D X, GAO D Y, *et al.* An ideal host-guest system to accomplish high-performance greenish yellow and hybrid white organic light-emitting diodes [J]. *Org. Electron.*, 2015, 27: 29-34.
- [58] LIU B Q, WANG L, XU M, *et al.* Simultaneous achievement of low efficiency roll-off and stable color in highly efficient single-emitting-layer phosphorescent white organic light-emitting diodes [J]. *J. Mater. Chem. C*, 2014, 2(29): 5870-5877.
- [59] MOYEZ S A, ROY S. Thermal engineering of lead-free nanostructured CH₃NH₃SnCl₃ perovskite material for thin-film solar cell [J]. *J. Nanopart. Res.*, 2017, 20(1): 5-1-13.
- [60] WANG Z B, WANG F Z, ZHAO B, *et al.* Efficient two-dimensional tin halide perovskite light-emitting diodes *via* a spacer cation substitution strategy [J]. *J. Phys. Chem. Lett.*, 2020, 11(3): 1120-1127.
- [61] 李洪森, 董化, 李璟睿, 等. 锡基钙钛矿太阳能电池研究进展 [J]. *物理化学学报*, 2021, 37(4): 2007006-1-17.
- LI H M, DONG H, LI J R, *et al.* Recent advances in tin-based perovskite solar cells [J]. *Acta Phys. -Chim. Sinica*, 2021, 37(4): 2007006-1-17. (in Chinese)
- [62] HONG W L, HUANG Y C, CHANG C Y, *et al.* Efficient low-temperature solution-processed lead-free perovskite infrared light-emitting diodes [J]. *Adv. Mater.*, 2016, 28(36): 8029-8036.
- [63] PAL J, MANNA S, MONDAL A, *et al.* Colloidal synthesis and photophysics of M₃Sb₂I₉ (M=Cs and Rb) nanocrystals: lead-free perovskites [J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2017, 56(45): 14187-14191.
- [64] KIM J, PARK J, NAM S W, *et al.* Determining the chemical origin of the photoluminescence of cesium-bismuth-bromide

- perovskite nanocrystals and improving the luminescence *via* metal chloride additives [J]. *ACS Appl. Energy Mater.*, 2020, 3(5): 4650-4657.
- [65] LENG M Y, YANG Y, CHEN Z W, *et al.* Surface passivation of bismuth-based perovskite variant quantum dots to achieve efficient blue emission [J]. *Nano Lett.*, 2018, 18(9): 6076-6083.
- [66] CAO Y, ZHANG Z Y, LI L L, *et al.* An improved strategy for high-quality cesium bismuth bromine perovskite quantum dots with remarkable electrochemiluminescence activities [J]. *Anal. Chem.*, 2019, 91(13): 8607-8614.
- [67] YANG W F, IGBARI F, LOU Y H, *et al.* Tin halide perovskites: progress and challenges [J]. *Adv. Energy Mater.*, 2020, 10(13): 1902584-1-30.
- [68] YU Y, ZHAO D W, GRICE C R, *et al.* Thermally evaporated methylammonium tin triiodide thin films for lead-free perovskite solar cell fabrication [J]. *RSC Adv.*, 2016, 6(93): 90248-90254.
- [69] PATIL P, LIM S, NA S I. Comparison of screen printed and spin coated hole transport layer in perovskite solar cells [J]. *J. Korean Soc. Imaging Sci. Technol.*, 2020, 26(1): 18-24.
- [70] 郑春波, 郑鑫, 冯晨, 等. 基于 LiF 修饰层的喷墨打印钙钛矿发光二极管 [J]. *发光学报*, 2021, 42(5): 565-574.
ZHENG C B, ZHENG X, FENG C, *et al.* Inkjet printed perovskite light-emitting diode based on LiF modification layer [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2021, 42(5): 565-574. (in Chinese)
- [71] 赵雪帆, 朱云飞, 孟凡斌, 等. 非铅钙钛矿光伏材料与器件研究进展 [J]. *发光学报*, 2022, 43(6): 817-832.
ZHAO X F, ZHU Y F, MENG F B, *et al.* Progress of lead-free perovskite photovoltaic materials and devices [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2022, 43(6): 817-832. (in Chinese)
- [72] KE W J, STOUMPOS C C, KANATZIDIS M G. “Unleaded” perovskites: status quo and future prospects of tin-based perovskite solar cells [J]. *Adv. Mater.*, 2019, 31(47): 1803230-1-31.
- [73] QIU W M, XIAO Z G, ROH K, *et al.* Mixed lead-tin halide perovskites for efficient and wavelength-tunable near-infrared light-emitting diodes [J]. *Adv. Mater.*, 2019, 31(3): 1806105-1-7.
- [74] LAI M L, TAY T Y S, SADHANALA A, *et al.* Tunable near-infrared luminescence in tin halide perovskite devices [J]. *J. Phys. Chem. Lett.*, 2016, 7(14): 2653-2658.
- [75] RICCIARELLI D, MEGGIOLARO D, AMBROSIO F, *et al.* Instability of tin iodide perovskites: bulk p-doping *versus* surface tin oxidation [J]. *ACS Energy Lett.*, 2020, 5(9): 2787-2795.
- [76] YAN Y J, PULLERITS T, ZHENG K B, *et al.* Advancing tin halide perovskites: strategies toward the $ASnX_3$ paradigm for efficient and durable optoelectronics [J]. *ACS Energy Lett.*, 2020, 5(6): 2052-2086.
- [77] MENG X Y, LIN J B, LIU X, *et al.* Highly stable and efficient $FASnI_3$ -based perovskite solar cells by introducing hydrogen bonding [J]. *Adv. Mater.*, 2019, 31(42): 1903721-1-7.
- [78] LU J X, GUAN X, LI Y Q, *et al.* Dendritic $CsSnI_3$ for efficient and flexible near-infrared perovskite light-emitting diodes [J]. *Adv. Mater.*, 2021, 33(44): 2104414-1-7.
- [79] ZHANG F, MIN H, ZHANG Y, *et al.* Vapor-assisted *in situ* recrystallization for efficient tin-based perovskite light-emitting diodes [J]. *Adv. Mater.*, 2022, 34(37): 2203180-1-7.
- [80] TAN Z F, LI J H, ZHANG C, *et al.* Highly efficient blue-emitting Bi-doped Cs_2SnCl_6 perovskite variant: photoluminescence induced by impurity doping [J]. *Adv. Funct. Mater.*, 2018, 28(29): 1801131-1-10.
- [81] LANZETTA L, MARIN-BELOQUI J M, SANCHEZ-MOLINA I, *et al.* Two-dimensional organic tin halide perovskites with tunable visible emission and their use in light-emitting devices [J]. *ACS Energy Lett.*, 2017, 2(7): 1662-1668.
- [82] LIANG H Y, YUAN F L, JOHNSTON A, *et al.* High color purity lead-free perovskite light-emitting diodes *via* Sn stabilization [J]. *Adv. Sci.*, 2020, 7(8): 1903213-1-8.
- [83] WANG X, LIU L H, QIAN Z, *et al.* Eu^{2+} ions as an antioxidant additive for Sn-based perovskite light-emitting diodes [J]. *J. Mater. Chem. C*, 2021, 9(36): 12079-12085.
- [84] YUAN F L, ZHENG X P, JOHNSTON A, *et al.* Color-pure red light-emitting diodes based on two-dimensional lead-free perovskites [J]. *Sci. Adv.*, 2020, 6(42): eabb0253-1-8.
- [85] CHEN M Y, LIN J T, HSU C S, *et al.* Strongly Coupled tin-halide perovskites to modulate light emission: tunable 550–640 nm light emission (FWHM 36–80 nm) with a quantum yield of up to 6.4% [J]. *Adv. Mater.*, 2018, 30(20): 1706592-1-8.
- [86] ZHANG X T, WANG C C, ZHANG Y, *et al.* Bright orange electroluminescence from lead-free two-dimensional

- perovskites [J]. *ACS Energy Lett.*, 2019, 4(1): 242-248.
- [87] 余毅, 安治东, 蔡晓艺, 等. 锡基钙钛矿的研究进展及其在发光二极管中的应用 [J]. *物理学报*, 2021, 70(4): 048503-1-19.
- YU Y, AN Z D, CAI X Y, *et al.* Recent progress of tin-based perovskites and their applications in light-emitting diodes [J]. *Acta Phys. Sinica*, 2021, 70(4): 048503-1-19. (in Chinese)
- [88] LENG M Y, YANG Y, ZENG K, *et al.* All-inorganic bismuth-based perovskite quantum dots with bright blue photoluminescence and excellent stability [J]. *Adv. Funct. Mater.*, 2018, 28(1): 1704446-1-11.
- [89] SHEN Y L, YIN J, CAI B, *et al.* Lead-free, stable, high-efficiency (52%) blue luminescent $\text{FA}_3\text{Bi}_2\text{Br}_9$ perovskite quantum dots [J]. *Nanoscale Horiz.*, 2020, 5(3): 580-585.
- [90] ZHU Y S, ZHU J Y, SONG H Z, *et al.* Samarium doping improves luminescence efficiency of $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{Br}_9$ perovskite quantum dots enabling efficient white light-emitting diodes [J]. *J. Rare Earths*, 2021, 39(4): 374-379.
- [91] MA Z Z, SHI Z F, WANG L T, *et al.* Water-induced fluorescence enhancement of lead-free cesium bismuth halide quantum dots by 130% for stable white light-emitting devices [J]. *Nanoscale*, 2020, 12(6): 3637-3645.
- [92] WANG S Z, WANG J T, LOU Y H, *et al.* Environment-friendly perovskite light-emitting diodes: progress and perspective [J]. *Adv. Mater. Interfaces*, 2022, 9(22): 2200772.
- [93] ZHANG J, YANG Y, DENG H, *et al.* High quantum yield blue emission from lead free inorganic antimony halide perovskite colloidal quantum dots [J]. *ACS Nano*, 2017, 11(9): 9294-9302.
- [94] SINGH A, CHIU N C, BOOPATHI K M, *et al.* Lead-free antimony-based light-emitting diodes through the vapor-anion-exchange method [J]. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2019, 11(38): 35088-35094.
- [95] MA Z Z, SHI Z F, YANG D W, *et al.* Electrically-driven violet light-emitting devices based on highly stable lead-free perovskite $\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{Br}_9$ quantum dots [J]. *ACS Energy Lett.*, 2020, 5(2): 385-394.
- [96] LIN R C, GUO Q L, ZHU Q, *et al.* All-inorganic CsCu_2I_3 single crystal with high-PLQY (\approx to 15.7%) intrinsic white-light emission *via* strongly localized 1D excitonic recombination [J]. *Adv. Mater.*, 2019, 31(46): 1905079-1-7.
- [97] MA Z Z, SHI Z F, QIN C C, *et al.* Stable yellow light-emitting devices based on ternary copper halides with broadband emissive self-trapped excitons [J]. *ACS Nano*, 2020, 14(4): 4475-4486.
- [98] JUN T, SIM K, IIMURA S, *et al.* Lead-free highly efficient blue-emitting $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$ with 0D electronic structure [J]. *Adv. Mater.*, 2018, 30(43): 1804547-1-6.
- [99] WANG L T, SHI Z F, MA Z Z, *et al.* Colloidal synthesis of ternary copper halide nanocrystals for high-efficiency deep-blue light-emitting diodes with a half-lifetime above 100 h [J]. *Nano Lett.*, 2020, 20(5): 3568-3576.
- [100] MA Z Z, SHI Z F, YANG D W, *et al.* High color-rendering index and stable white light-emitting diodes by assembling two broadband emissive self-trapped excitons [J]. *Adv. Mater.*, 2021, 33(2): 2001367-1-10.
- [101] CHEN H, ZHU L, XUE C, *et al.* Efficient and bright warm-white electroluminescence from lead-free metal halides [J]. *Nat. Commun.*, 2021, 12(1): 1421-1-7.
- [102] YAN S Y, TIAN W L, CHEN H, *et al.* Synthesis of 0D manganese-based organic-inorganic hybrid perovskite and its application in lead-free red light-emitting diode [J]. *Adv. Funct. Mater.*, 2021, 31(26): 2100855-1-10.
- [103] LUO J J, WANG X M, LI S R, *et al.* Efficient and stable emission of warm-white light from lead-free halide double perovskites [J]. *Nature*, 2018, 563(7732): 541-545.
- [104] LUO J J, YANG L B, TAN Z F, *et al.* Efficient Blue light emitting diodes based on europium halide perovskites [J]. *Adv. Mater.*, 2021, 33(38): 2101903.
- [105] 练惠旺, 康茹, 陈星中, 等. 全无机钙钛矿 CsPbX_3 热稳定性研究进展 [J]. *发光学报*, 2020, 41(8): 926-939.
- LIAN H W, KANG R, CHEN X Z, *et al.* Research progress on thermal stability of all inorganic perovskite CsPbX_3 [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2020, 41(8): 926-939. (in Chinese)
- [106] LIU B Q, LU G H, WU R F, *et al.* Unlocking the potential of blue perovskite light-emitting diodes for active-matrix displays [J]. *Adv. Opt. Mater.*, 2023, 11(9): 2202894-1-10.
- [107] LIU B Q, XU M, WANG L, *et al.* High-performance hybrid white organic light-emitting diodes comprising ultrathin blue and orange emissive layers [J]. *Appl. Phys. Express*, 2013, 6(12): 122101.
- [108] LUO D X, YANG Y B, HUANG L, *et al.* High-performance hybrid white organic light-emitting diodes exploiting blue thermally activated delayed fluorescent dyes [J]. *Dyes Pigm.*, 2017, 147: 83-89.
- [109] GAO C C, JIANG Y Z, SUN C J, *et al.* Multifunctional naphthol sulfonic salt incorporated in lead-free 2D tin halide

- perovskite for red light-emitting diodes [J]. *ACS Photonics*, 2020, 7(8): 1915-1922.
- [110] JEON S, ZHAO L F, JUNG Y J, *et al.* Perovskite light-emitting diodes with improved outcoupling using a high-index contrast nanoarray [J]. *Small*, 2019, 15(8): 1900135.
- [111] 刘佰全, 高栋雨, 王剑斌, 等. 白光有机发光二极管的研究进展 [J]. *物理化学学报*, 2015, 31(10): 1823-1852.
LIU B Q, GAO D Y, WANG J B, *et al.* Progress of white organic light-emitting diodes [J]. *Acta Phys. -Chim. Sinica*, 2015, 31(10): 1823-1852. (in Chinese)
- [112] HUANG H, LIN H, KERSHAW S V, *et al.* Polyhedral oligomeric silsesquioxane enhances the brightness of perovskite nanocrystal-based green light-emitting devices [J]. *J. Phys. Chem. Lett.*, 2016, 7(21): 4398-4404.
- [113] SHI Z F, LI Y, ZHANG Y T, *et al.* High-efficiency and air-stable perovskite quantum dots light-emitting diodes with an all-inorganic heterostructure [J]. *Nano Lett.*, 2017, 17(1): 313-321.
- [114] ZHAO L F, LEE K M, ROH K, *et al.* Improved outcoupling efficiency and stability of perovskite light-emitting diodes using thin emitting layers [J]. *Adv. Mater.*, 2019, 31(2): 1805836-1-6.
- [115] KHAN Q, SUBRAMANIAN A, YU G N, *et al.* Structure optimization of perovskite quantum dot light-emitting diodes [J]. *Nanoscale*, 2019, 11(11): 5021-5029.
- [116] XIAO M, GU S, ZHU P C, *et al.* Tin-based perovskite with improved coverage and crystallinity through tin-fluoride-assisted heterogeneous nucleation [J]. *Adv. Opt. Mater.*, 2018, 6(1): 1700615-1-7.
- [117] CHEN S, SHI G Q. Two-dimensional materials for halide perovskite-based optoelectronic devices [J]. *Adv. Mater.*, 2017, 29(24): 1605448-1-31.
- [118] SAPAROV B, MITZI D B. Organic-inorganic perovskites: structural versatility for functional materials design [J]. *Chem. Rev.*, 2016, 116(7): 4558-4596.
- [119] LIU B Q, XU M, WANG L, *et al.* Regulating charges and excitons in simplified hybrid white organic light-emitting diodes: the key role of concentration in single dopant host-guest systems [J]. *Org. Electron.*, 2014, 15(10): 2616-2623.
- [120] LIU B Q, XU M, WANG L, *et al.* Very-high color rendering index hybrid white organic light-emitting diodes with double emitting nanolayers [J]. *Nano-Micro Lett.*, 2014, 6(4): 335-339.
- [121] WANG X M, MENG W W, LIAO W Q, *et al.* Atomistic mechanism of broadband emission in metal halide perovskites [J]. *J. Phys. Chem. Lett.*, 2019, 10(3): 501-506.
- [122] HE X L, TANG R J, PU Y, *et al.* High-gravity-hydrolysis approach to transparent nanozirconia/silicone encapsulation materials of light emitting diodes devices for healthy lighting [J]. *Nano Energy*, 2019, 62: 1-10.
- [123] KEUNING W, VAN DE WEIJER P, LIFKA H, *et al.* Cathode encapsulation of organic light emitting diodes by atomic layer deposited Al₂O₃ films and Al₂O₃/a-SiN_x:H stacks [J]. *J. Vac. Sci. Technol. A*, 2011, 30(1): 01A131-1-6.
- [124] LI X L, XIE G Z, LIU M, *et al.* High-efficiency WOLEDs with high color-rendering index based on a chromaticity-adjustable yellow thermally activated delayed fluorescence emitter [J]. *Adv. Mater.*, 2016, 28(23): 4614-4619.
- [125] LI X, GAO X P, ZHANG X T, *et al.* Lead-free halide perovskites for light emission: recent advances and perspectives [J]. *Adv. Sci.*, 2021, 8(4): 2003334-1-33.



方文惠(2001-),女,安徽宣城人,硕士研究生,2022年于湖南大学获得学士学位,主要从事胶体量子阱发光二极管的研究。
E-mail: fangwh3@mail2.sysu.edu.cn



刘佰全(1987-),男,湖南邵阳人,博士,副教授,2016年于华南理工大学获得博士学位,主要从事新型半导体发光二极管的器件物理、工艺、集成与应用研究。
E-mail: liubq33@mail.sysu.edu.cn



姜月(1987-),女,吉林省吉林市人,博士,副研究员,2016年于华南理工大学获得博士学位,主要从事有机及有机-无机杂化的钙钛矿光电材料与器件等的研究。
E-mail: fangwh3@mail2.sysu.edu.cn