光电器件

DOI：10.16818/j.issn1001－5868.2021.01.007

室温合成的钙钛矿量子点及其电致发光二极管

王 振[1*]，卢永生[1]，陈家雯[1]，肖 飞[2]，梁真山[1]，彭 悦[1]，
陈威威[1]，张文霞[1]，戚 飞[1]，张 楠[1]，张 丽[1]
（1. 重庆邮电大学 光电工程学院 微电子工程重点实验室，重庆 400065；
2. 重庆市南岸区教师进修学院，重庆 400060）

摘 要： 采用室温合成法制备出 $CsPbBr_3$ 钙钛矿量子点，并采用乙酸乙酯对量子点进行了一次、二次和三次清洗，以控制其表面配体密度。然后，利用合成并经过清洗的钙钛矿量子点制备了结构为 ITO/PEDOT：PSS/PTAA/$CsPbBr_3$ QD/TPBi/LiF/Al 的电致发光二极管（QLED）。研究了经不同清洗次数的量子点材料制备的器件的光电性能。结果表明，清洗 2 次的量子点在电荷注入与溶液稳定性之间得到平衡，利用其制备的钙钛矿 QLED 获得了最大亮度为 1 405 cd/m^2、外量子效率为 0.6%、色坐标为(0.127，0.559)的绿光发射。

关键词： 钙钛矿；量子点；清洗次数；发光二极管
中图分类号： TN383.1 **文章编号：** 1001－5868(2021)01－0040－05

Study on Perovskite Quantum Dots Synthesized at Room Temperature and Perovskite QLED

WANG Zhen[1], LU Yongsheng[1], CHEN Jiawen[1], XIAO Fei[2], LIANG Zhenshan[1], PENG Yue[1], CHEN Weiwei[1], ZHANG Wenxia[1], QI Fei[1], ZHANG Nan[1], ZHANG Li[1]
(1. Key Lab. of Microelectronic Engineering, School of Optoelectronics Engineering, Chongqing University of Posts and Telecommunications, Chongqing 400065, CHN; 2. Chongqing Nanan Teacher's Training Academy, Chongqing 400060, CHN)

Abstract: $CsPbBr_3$ perovskite quantum dots were prepared by room temperature synthesis, and the surface ligand density was controlled by the cleaning times. By preparing the device structure as ITO/PEDOT：PSS/PTAA/$CsPbBr_3$ QD/TPBi/LiF/Al, the influence of cleaning times on the electroluminescent device was studied. The results show that when the quantum dots were cleaned twice, they can get balance between the charge injection and liquor stability, and a green perovskite QLED with a maximum brightness of 1 405 cd/m^2, an external quantum efficiency of 0.6%, and a color coordinate of (0.127,0.559) was obtained.

Key words: perovskite; quantum dots; washing time; light emitting diode

0 引言

近年来，钙钛矿作为一种新兴的材料受到了广泛的关注[1-7]，在激光器[8]、发光二极管（LED）[9]和太阳电池[10]等领域中的应用得到了快速的发展。钙钛矿量子点具有带隙可调、荧光产率高、半峰宽窄（Full-Width at Half Maximum，FWHM）等特点，十分符合未来低成本、高色域的显示要求，成为企业界和学术界的研究热点。2014 年，Tan 等[11]首次报道了以三维杂化钙钛矿 $MAPbBr_3$ 作为发光层的绿光 LED，其外量子效率（External Quantum Efficiency，EQE）为 0.1%，在电子显示设备领域引起很大的反响。但是有机部分不稳定，容易引起材料的分解，使得人们将目光转向稳定性更好的全无机钙钛矿材料 $CsPbX_3$（X＝Cl，Br，I），它具有较高

收稿日期：2020－10－29.
基金项目：国家自然科学基金项目(61804020)；重庆市基础研究与前沿探索项目(cstc2018jcyjAX0462，cstc2018jcyjAX0547，cstc2018jcyjAX0560)；重庆市教委科学技术研究项目(KJQN201900643，KJQN201900630).
* 通信作者：王 振 E-mail：wangzhen@cqupt.edu.cn

的热稳定性和优异的光学性能，在光电领域具有巨大的应用潜力。2015 年 Song 等首次报道了 EQE 为 0.12%的 $CsPbBr_3$ 量子点发光二极管(QLED)[12]，与传统的量子点相比，钙钛矿量子点具有亮度高、制备简单、发射峰对称且较窄的优势，这使得钙钛矿材料成为新一代光电材料。

目前，全无机钙钛矿量子点的合成方法主要有热注入法和室温饱和结晶法，相较于热注入法，室温法不需要气体保护和高温，成本低。在合成过程中，为了使量子点在溶液中保持稳定，需要用配体将量子点表面钝化，以防止团聚效应。发光二极管器件的结构是“三明治”结构，阴极注入的电子与阳极注入的空穴在发光层复合，从而发出对应的光。因此 QD 的表面状态是影响 QLED 性能的一个关键因素。实际上，表面配体对 QLED 有双重副作用。一方面，需要大量的配体进行充分的表面钝化，从而消除表面缺陷，实现高荧光产率和油墨稳定性。另一方面，由于 $CsPbX_3$ 量子点的合成中使用的有机物配体的导电性能都很差，过量的配体会形成绝缘层，从而阻碍 QLED 内部的电荷注入。基于上述问题，研究者在界面工程与电荷注入方面都开展了大量研究，Wei 等使用聚合共轭亚油酸作为配体，从而改善电荷注入，将器件 EQE 提高至 2.67%[13]。Li 等研究了不同溶剂清洗对量子点及 LED 器件性能的影响[14]，可见，表面配体及其密度不仅影响油墨稳定性，对光电器件的性能影响也至关重要。

本文首先采用室温合成法制备出 $CsPbBr_3$ 量子点，并通过清洗次数来控制表面配体密度，然后成功制备了半峰宽为 20 nm，色坐标为(0.127，0.559)，在波长 516 nm 处最大亮度为 1 405 cd·m^{-2}，发光效率为 0.6%的绿光钙钛矿 QLED。

1　实验

1.1　材料

溴化铅($PbBr_2$，99.99%)、碳酸铯(Cs_2CO_3，99.9%)、辛酸(OTAc，99%)、醋酸甲脒(FA(Ac)，99%)、四辛基溴化铵(TOAB，98%)均购买于麦克林公司；二十二烷基二甲基铵(DDAB，98%)购自阿拉丁；PEDOT：PSS(Baytron P VPAl 4083)、TPBi、PTAA 购自西安宝莱特科技有限公司。甲苯和乙酸乙酯为分析级。

1.2　量子点制备

在室温下用文献[15]报道的方法合成 $CsPbBr_3$ 钙钛矿量子点。制备流程为：第一步，将 0.1 mmol 的 Cs_2CO_3 溶解于 1 mL 的 OTAc 中得到 Cs^+ 前驱体溶液；将 0.2 mmol 的 FA(Ac)溶解在 1 mL 的 OTAc 得到 FA^+ 前驱体溶液；1 mmol 的 $PbBr_2$ 和 2 mmol 的 TOAB 溶于 10 mL 甲苯中得到 $PbBr_2$ 前驱体溶液。第二步，将 0.85 mL Cs^+ 前驱体溶液和 0.15 mL FA^+ 前驱体溶液注入到 9 mL $PbBr_2$ 前驱体溶液中，搅拌 5 min 后，再将 3 mL DDAB(在甲苯中，10 mg/mL)溶液加入其中，并搅拌 2 min，得到 $CsPbBr_3$ 原始溶液。第三步，将 $CsPbBr_3$ 原始溶液与乙酸乙酯按照 1∶2 的比例混合，在离心机中以 9000 r/min 的转速离心 5 min，收集沉淀，分散在正己烷中，此为清洗一次的样品；将分散在正己烷中的沉淀溶于 1 ml 甲苯，以 1∶2 的比例再次加入乙酸乙酯，在同样的转速与时间条件下离心，沉淀溶于正己烷中，即完成第二次清洗；重复此步骤可得到清洗三次的样品。

1.3　器件制备

本文制备的器件结构如下：ITO/PEDOT：PSS(40 nm)/$CsPbBr_3$ QD/TPBi(40 nm)/LiF(1 nm)/Al(100 nm)，如图 1 所示。

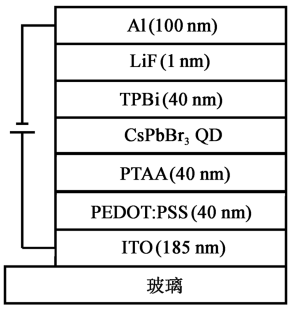


图 1　器件结构图

实验采用附有 ITO 薄膜的玻璃作为衬底，ITO 厚度约为 185 nm，方块电阻约为 7 Ω/□，可见光范围内透射率超过 84%，PTAA 为空穴传输层，TPBi 为电子传输层，LiF/Al 为阴极。首先，用洗涤剂、去离子水、丙酮和乙醇依次超声清洗 ITO 导电玻璃基底 12 min。干燥后，用氧等离子体处理 30 min，以改变 ITO 电极的功函数[16]。PEDOT：PSS 溶液用 0.22 μm 过滤器过滤，然后以 4 000 r/min 的转速在 ITO 基底上旋涂 60 s，随后在 140 ℃下退火 15 min。然后，于手套箱(N_2 环境)内，在转速为 2 000 r/min、时间为 40 s 的条件下，逐层旋涂 PTAA(在氯苯中，8 mg·mL^{-1})和 $CsPbBr_3$ QD(溶解在正己烷中)。PTAA 层在 130 ℃下烘烤 15 min，最后在 2×10^{-4} Pa 的高真空条件下，分别用 0.1，0.01 和 0.2 nm/s 的蒸

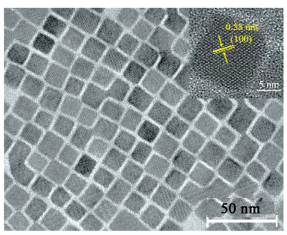
镀速率真空蒸镀 TPBi(40 nm)和 LiF/Al 电极(1 nm/100 nm)。器件的有效发光面积为 3 mm×3 mm。

1.4 表征

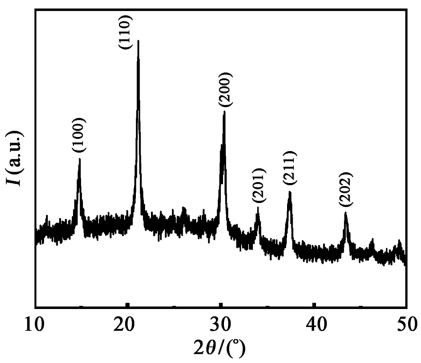
透射电子显微镜(TEM)的型号是 ZEISS LIBRA200FE,X 射线衍射(XRD)表征的条件是 36 kV,20 mA 下 Cu 靶 Kα 辐射(波长 0.154 06 nm)。用 FLS920 荧光光谱仪测定了激发光谱(Photoluminescence,PL),采用 Keithley2450 电流-电压源与 PR-670 光谱亮度计构成的系统对 QLED 器件的性能进行表征。实验中所有器件均未采用任何封装,整个测试过程在室温、大气环境下进行。

2 结果与分析

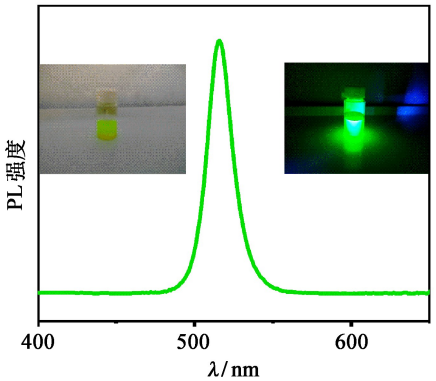
图 2(a)是合成的 $CsPbBr_3$ 的 TEM 照片,其呈均匀的纳米颗粒形貌,平均晶体尺寸约为 10 nm。其中,插图是单个纳米颗粒的高清 TEM 图,晶格间距为 0.58 nm,显示高结晶度。此外,图 2(b)所示 XRD 图谱进一步证实了 $CsPbBr_3$ QD 的立方结构特征。位于 14.8°,21.1°,30.4°,34.0°,37.4°和 43.4°的峰分别对应于立方相结构(100),(110),(200),(201),(211)和(202)晶面的反射。图 2(c)所示为 $CsPbBr_3$ 的 PL 光谱,可以观察到其荧光发射具有高度对称的发射峰,峰值集中在 515 nm 处,半高峰宽为 20 nm。左插图和右插图是溶液分别在自然光和紫外光激发下的图像,在紫外光激发下显示出明亮的绿光,说明适合制备纯度较高的 LED 器件。



(a) TEM 图



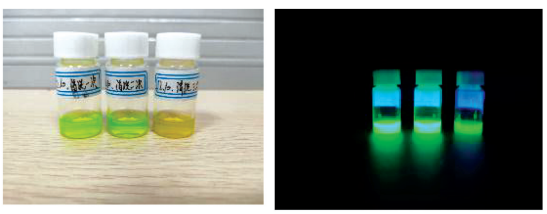
(b) XRD 谱



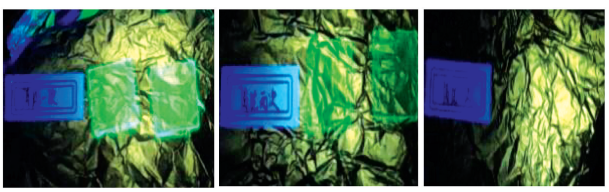
(c) PL 光谱

图 2 $CsPbBr_3$ QD 的 TEM 图、XRD 图及 PL 光谱

图 3(a)与(b)显示的是 $CsPbBr_3$ QD 溶液经过 1～3 次清洗后,在自然光和紫外光激发下的照片。从图中可以看出,清洗 3 次的溶液呈淡黄色。这是由于随着清洗次数增加,表面配体减少,溶液稳定性下降。即过量的纯化循环会导致表面配体的严重丢失,造成明显的聚集和沉淀。在紫外光激发下的 PL 也由于表面缺陷的增加和表面配体的损失而减弱。薄膜的质量对于器件的性能至关重要,图 3(c),(d)与(e)分别是三种样品旋涂成薄膜在激发光下的照片,可以发现清洗 1 次与 2 次的样品旋涂成膜的质量保持得很好,可以发出明亮的绿光,但是清洗 3 次的样品由于稳定性差,薄膜在激发光下已看不到绿光,这将极大地影响 QLED 器件的性能。



(a) 自然光 (b) 紫外光

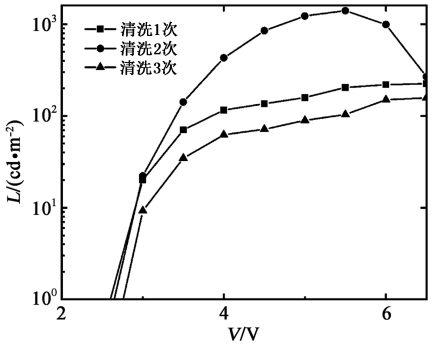


(c) 清洗 1 次 (d) 清洗 2 次 (e) 清洗 3 次

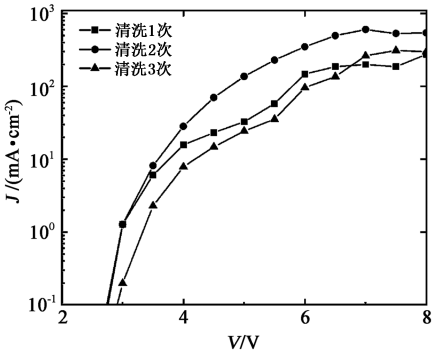
图 3 溶液在不同光照及不同清洗次数下的光学特性

$CsPbBr_3$ QLED 的电压-亮度(V-L)与电压-电流密度(V-J)特性曲线如图 4 所示。由图 4(a)可知,所有器件在 1 cd·m^{-2} 亮度下对应的开启电压均只有 2.6 V 左右。在相同电压下,清洗 2 次 QLED 的亮度

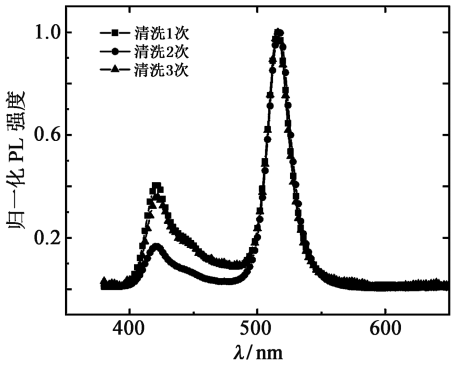
比其他 QLED 强很多且随着电压的增大而增大，在 5.5 V 时亮度达到最大值 1 405 cd·m^{-2}。而清洗 1 次及 3 次器件的亮度在 7 V 时达到最大，分别只有 233 与 181 cd·m^{-2}。从图 4(b)所示电流密度-电压曲线中可以看到，电流密度随着电压的增加而增大，特别是清洗 2 次的器件，在相同的电压下，其电流密度为 606 mA·cm^{-2}，明显高于其他两种器件。这表明电荷注入与表面钝化达到了平衡，电荷注入更加容易。三种器件的 EQE 分别为 0.3%，0.6%与 0.1%，清洗 2 次的器件的 EQE 最高。图 4(c)为 $CsPbBr_3$ QLED 在不同清洗次数下的 EL 光谱，可以看出，随着外加电压的增加，在 516 nm 处开始出现一个狭窄的电致发光峰($FWHM \approx 20$ nm)，展现出了优异的颜色纯度。值得注意的是，在 410 nm 处有明显的寄生发射，这是 PTAA 的发光峰，这种现象的产生可能是由于发光层的厚度太薄，电荷在空穴传输层复合发光。可以发现，清洗 2 次器件的寄生发光峰要远小于其他两种样品，说明大部分的电荷是在发光层内复合发光，这有待于进一步的研究与优化。图 4(d)给出了电致发光对应于国际照明委员会 CIE 色坐标图，A 点是清洗 2 次的色坐标(0.127，0.559)，也显示出比其他两种(B，C)高的颜色纯度。插图是 QLED 的实物图。



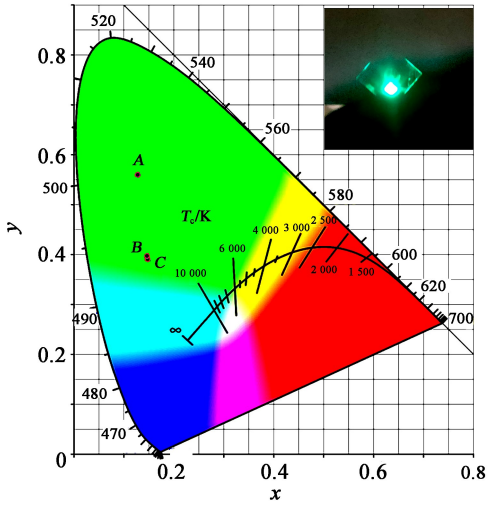
(a)　V-L 曲线



(b)　V-J 曲线



(c)　归一化 EL 光谱



(d)　CIE 坐标图

图 4　器件电学特性

3　结论

本文采用室温合成法制备了 $CsPbBr_3$ 钙钛矿量子点，对比研究了溶液及薄膜光学特性，通过制备结构为 ITO/PEDOT：PSS/PTAA/$CsPbBr_3$ QD/TPBi/LiF/Al 的 QLED 器件，研究了清洗次数对器件电致发光性能的影响。研究发现，当清洗 2 次时，表面钝化和电荷注入之间达到了较好的平衡，获得了最大亮度为 1 405 cd/m^2、效率为 0.6%、色坐标为(0.127，0.559)的绿光钙钛矿 QLED。

参考文献：

[1] Lim J，Jang W，Kim M S，et al. Hydrogenerated black titanium dioxide-embedded conducting polymer for boosting electron flow in perovskite devices[J]. J. of Alloys and Compounds，2020，846：156329.

[2] Geng X，Xie Y，Ma Y，et al. Abnormal thermal quenching and application for W-LEDs：Double perovskite Ca_2InSbO_6：Eu^{3+} red-emitting phosphor[J]. J. of Alloys and Compounds，2020，847：156249.

[3] Dewi H A, Wang H, Li J, et al. Highly efficient semi-transparent perovskite solar cells for four terminal perovskite-silicon tandems[J]. ACS Appl. Mater. & Interfaces, 2019, 11(37): 34178-34187.

[4] Luo J, Hu M, et al. Lead-free halide perovskites and perovskite variants as phosphors toward light-emitting applications[J]. ACS Appl. Mater. & Interfaces, 2019, 11(35): 31575-31584.

[5] Hyung C D, Jin C Y, Jae I Y, et al. Halide perovskite nanopillar photodetector[J]. ACS Nano, 2018, 12(8): 8564-8571.

[6] Kim Y Y, Yang T Y, Suhonen R, et al. Roll-to-roll gravure-printed flexible perovskite solar cells using eco-friendly antisolvent bathing with wide processing window[J]. Nature Communication, 2020, 11(1): 5146.

[7] Shan Q, Wei C, Jiang Y, et al. Perovskite light-emitting/detecting bifunctional fibres for wearable LiFi communication [J]. Light: Ence & Applications, 2020, 9(1): 163.

[8] Zhang N, Fan Y, Wang K, et al. All-optical control of lead halide perovskite microlasers [J]. Nature Communication, 2019, 10: 1770.

[9] Gangishetty M K, Sanders S N, Congreve D N. Mn^{2+} doping enhances the brightness, efficiency and stability of bulk perovskite light-emitting diodes[J]. ACS Photon., 2019, 6(5): 1111-1117.

[10] Jia J, Dong J, Wu J, et al. Combustion procedure deposited SnO_2 electron transport layers for high efficient perovskite solar cells[J]. J. of Alloys and Compounds, 2020, 844: 156032.

[11] Tan Z K, Moghaddam R S, Lai M L, et al. Bright light-emitting diodes based on organometal halide perovskite[J]. Nature Nanotechnology, 2014, 9(9): 687-692.

[12] Song J, Li J, Li X, et al. Quantum dot light-emitting diodes based on inorganic perovskite cesium lead halides ($CsPbX_3$) [J]. Adv. Mater., 2015, 27(44): 7162-7167.

[13] Wei Y, Li X, Chen Y, et al. In situ light-initiated ligands cross-linking enables efficient all-solution-processed perovskite light-emitting diodes[J]. J. of Physical Chemistry Lett., 2020, 11(3): 1154-1161.

[14] Li J, Xu L, Wang T, et al. 50-fold EQE improvement up to 6.27% of solution-processed all-inorganic perovskite $CsPbBr_3$ QLEDs via surface ligand density control[J]. Adv. Mater., 2017, 29(5): 1603881-1603885.

[15] 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[J]. Adv. Mater., 2018, 30(30): 1800761-1800764.

[16] Kwong C Y, Djurii A B, Chui P C, et al. Improvement of the efficiency of phthalocyanine organic Schottky solar cells with ITO electrode treatment[J]. Appl. Phys. A, 2003, 77(3/4): 555-560.

作者简介：

王　振(1982—)，男，博士，副教授，主要研究方向为半导体光电器件。