

# 全无机钙钛矿量子点的光学研究进展

doi:10.3969/j.issn.1674-7100.2020.03.003

宋蓉黎颖  
魏旭冉钱俊

武汉大学  
印刷与包装系  
湖北 武汉 430079

**摘要:** 相比于传统半导体量子点,全无机钙钛矿量子点具有发光性能好,发射波长可调,光致发光量子产率高等优点,是光电领域的理想材料,现已被广泛用以制备发光二极管、太阳能电池等光电器件。综述了近年来全无机钙钛矿量子点的研究进展。介绍了全无机钙钛矿量子点的合成方式;分析了离子掺杂和配体修饰对全无机钙钛矿量子点的影响;阐述了全无机钙钛矿量子点在发光二极管中的应用;展望了全无机钙钛矿量子点的未来发展趋势,为全无机钙钛矿量子点在发光二极管的应用提供参考。

**关键词:** 全无机钙钛矿;量子点;离子掺杂;配体修饰;发光二极管

**中图分类号:** O614

**文献标志码:** A

**文章编号:** 1674-7100(2020)03-0016-10

**引文格式:** 宋蓉,黎颖,魏旭冉,等.全无机钙钛矿量子点的光学研究进展[J].包装学报,2020,12(3):16-25.

## 0 引言

全无机钙钛矿量子点(all-inorganic perovskite quantum dot, IPQD)是近几年十分热门的新型材料,其优点如下:1)发射峰半峰宽较窄(12~42 nm)<sup>[1]</sup>,发光颜色纯;2)发射波长易于调节且可调节的范围广,通过改变粒径大小或调节组分可实现整个可见光谱范围(400~700 nm)的发光<sup>[2]</sup>;3)光致发光量子产率(photoluminescence quantum yield, PLQY)高,可实现IPQD的PLQY大于90%<sup>[1,3]</sup>。IPQD不仅表现出卓越的光学特性,其稳定性也强于其它类型的钙钛矿量子点。Song J. Z.等<sup>[4]</sup>比较了无机和有机-无机杂化两种钙钛矿量子点的稳定性,研究发现MAPbBr<sub>3</sub>存放5 d后PLQY从0.74%降到0.15%,5 d内便出现沉淀;而在同样的环境下CsPbBr<sub>3</sub>存放两个月仍未观察到沉淀生成,表现出更好的稳定性。尽管如此,由于IPQD具有离子特性,在空气和水等环

境下不稳定<sup>[5]</sup>,这限制了其在光电器件中的应用。

当前IPQD的稳定性和发光性能仍存在不足,因而IPQD的研究重点之一是量子点改性,通过离子掺杂<sup>[6-13]</sup>和配体修饰<sup>[14-20]</sup>以改善材料性能的策略在钙钛矿量子点中已有广泛应用。同时,IPQD在光电领域具有极大的发展潜力,但发展至今,IPQD构造的发光二极管(light-emitting diode, LED)的光电效率和稳定性仍然无法满足实际应用的要求。为促进IPQD在LED中的应用,研究者们从发光材料和器件结构两种不同角度对IPQD构造的LED提出了改进策略,例如改善清洗工艺以提高IPQD的稳定性和发光性能<sup>[21]</sup>,控制表面配体密度以增强钙钛矿层的电荷传输<sup>[22]</sup>,改变器件结构以提高LED的电流效率(currency efficient, CE)<sup>[23-25]</sup>等。

本文根据近几年IPQD的研究进展,从IPQD的结构、合成方法、光学特性和改性以及在LED中的应用研究进行了系统地综述,并展望了IPQD的未来

收稿日期:2020-04-08

作者简介:宋蓉(1996-),女,贵州六盘水人,武汉大学硕士生,主要研究方向为柔性印刷电子,  
E-mail: songrong@whu.edu.cn

通信作者:钱俊(1971-),男,湖北武汉人,武汉大学教授,主要从事柔性印刷电子、新型包装印刷材料方面的研究,  
E-mail: 00200464@whu.edu.cn

发展趋势。

## 1 钙钛矿的结构

钙钛矿是指化学式为  $AMX_3$  的一类物质, 其中 A 通常代表一价阳离子, 包括一价有机阳离子 ( $CH(NH)_2^+$ ,  $FA^+$ ;  $CH_3NH_3^+$ ,  $MA^+$  等) 或无机碱金属阳离子 ( $Cs^+$  等); M 常为二价金属阳离子 ( $Pb^{2+}$ 、 $Sn^{2+}$  等); X 为卤素阴离子 ( $Cl^-$ 、 $Br^-$ 、 $I^-$ )。钙钛矿的结构如图 1 所示, 6 个 X 离子形成一个八面体, M 离子位于其中心并与之形成一个八面体单元, 八面体单元不断延伸形成紧密的网络结构, A 离子嵌于网络结构的空隙中。对于钙钛矿的晶体结构和稳定性, 可用容忍因子  $t$  进行估计<sup>[26]</sup>:

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

式中  $r_A$ 、 $r_M$ 、 $r_X$  分别指 A、M、X 离子的半径。当  $t$  在 0.7~1.0 之间时, 钙钛矿的结构是稳定的, 且  $t$  越接近 1, 结构越稳定。虽然  $t$  可用来预测钙钛矿的晶体结构和稳定性, 但不是唯一的依据, 材料的化学组分和价键也是重要的影响因素<sup>[27]</sup>。如当 A 离子为有机阳离子时, 由于有机组分易受光照和空气影响而发生结构变化, 导致钙钛矿的稳定性差; 若把 A 离子换成无机碱金属离子  $Cs^+$  时, 材料稳定性可以得到显著提高<sup>[4]</sup>。

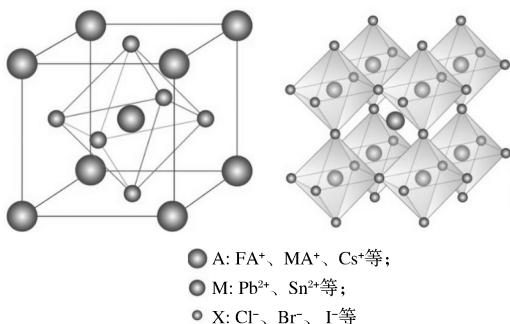


图 1 钙钛矿  $AMX_3$  的八面体单元和网络结构示意图

Fig. 1 The octahedral unit and network structure of perovskite  $AMX_3$

## 2 合成方法

钙钛矿的研究最早可以追溯到 1958 年, 但因制备条件不足没有得到关注。一直到 2015 年, L. Protesescu 等<sup>[1]</sup>将提前制备的油酸铯 ( $Cs$ -oleate) 前驱体在高温和通  $N_2$  的条件下注入已溶于油酸 (oleic acid, OA)、油胺 (oleylamine, OLA) 和十八烯

(octadecene, ODE) 的  $PbX_2$  溶液中反应, 几秒后将反应体系的温度迅速降至室温并离心得到钙钛矿。该课题组首次采用热注入法 (hot injection) 成功合成 4~15 nm 的立方相  $CsPbX_3$  量子点, 其 PLQY 在 50%~90% 之间, 发射峰半峰宽为 12~42 nm, 这为钙钛矿的发展开辟了道路。热注入法引入了 OA、OLA 配体, 为后续配体修饰的研究提供了可能, 此外, 此方法便于将离子引入钙钛矿晶格中, 为离子掺杂的研究奠定了基础。同年, G. Nedelcu 等<sup>[28]</sup>提出用阴离子交换法 (anion-exchange) 制备不同卤素 IPQD, 在已制备好的  $CsPbX_3$  量子点中引入另一种卤素元素, 进行阴离子交换反应 (见图 2), 最终实现 PLQY 为 20%~80% 的量子点全光谱范围发光 (410~700 nm), 此方法极易实现 X 位掺杂, 但不同卤素混合会导致量子点发生相分离而使光稳定性降低<sup>[29]</sup>。

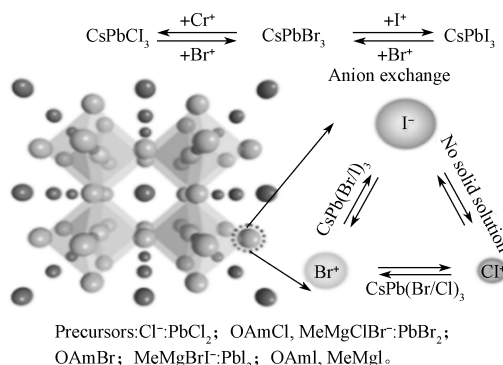


图 2 钙钛矿量子点阴离子交换示意图<sup>[28]</sup>

Fig. 2 Schematic of the anion-exchange within the perovskite QDs<sup>[28]</sup>

因热注入法的反应条件要求严格, 工艺复杂, 不适于实际应用。2016 年, Li X. M. 等<sup>[3]</sup>基于离子在不同溶剂中的溶解度存在差异, 提出了室温重沉淀法 (room-temperature reprecipitation), 在室温下以  $PbX_2$  和  $CsX$  为离子源并将它们溶于二甲基甲酰胺 (dimethyl formamide, DMF) 中, 然后再注入甲苯溶液中, 此时溶剂处于高度过饱和状态, 大量钙钛矿晶体析出 (见图 3)。制得的钙钛矿具有优良的光学性能, 红光、绿光和蓝光的 PLQY 分别为 80%, 95%, 70%, 发射峰半峰宽分别为 35, 20, 18 nm。室温重沉淀法采用配体对量子表面进行钝化, 以降低表面缺陷, 抑制非辐射复合, 从而提高发光性能和寿命; 此外, 该方法操作简易, 不需要高温和惰性气体环境, 受环境影响较小, 相较于热注入法可重复性高, 适于商业化批量生产。

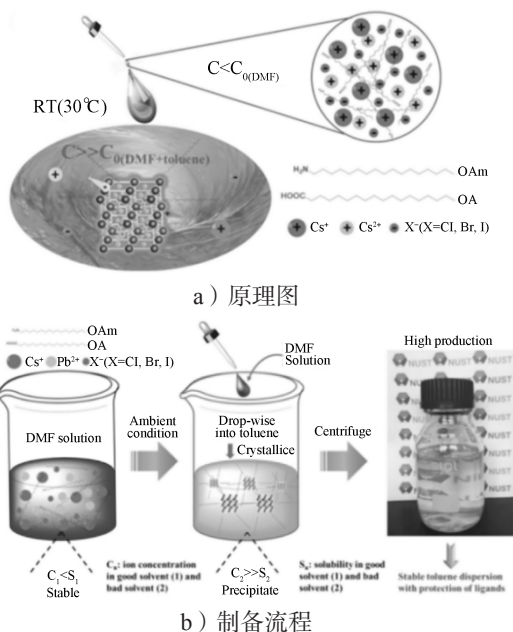


图3 室温重沉淀法<sup>[3]</sup>

Fig. 3 Room-temperature reprecipitation<sup>[3]</sup>

2017年, Chen M. 等<sup>[30]</sup>采用溶剂热法 (solvothermal) 合成 IPQD, 以  $\text{Cs}_2\text{CO}_3$ 、 $\text{PbX}_2$  作为前驱体, 与 OA、OLA、ODE 混合于高压灭菌器中并在 160 °C 保持一段时间, 成功制备了均匀立方相的  $\text{CsPbX}_3$  量子点和超薄纳米线, 量子点的 PLQY 高达 80%。该制备方法简单, 可获得形貌可控的高质量 IPQD, 但体系的温度不均匀, 在掺杂策略和配体修饰中应用较少。同年, A. Jana 等<sup>[31]</sup>首次提出机械化学合成法 (mechanochemical synthesis), 在室温下将固态  $\text{PbBr}_2$ 、 $\text{ABr}$  和封端配体混合研磨一段时间, 采用固相法制备绿光  $\text{CsPbBr}_3$  量子点 (见图 4)。虽然其 PLQY 仅 13%, 显著低于传统液相法制备的量子点, 但产率高, 合成方式简单快捷, 可实现钙钛矿的商业化生产。因反应体系为固态, 该方法不适用于配体修饰策略。

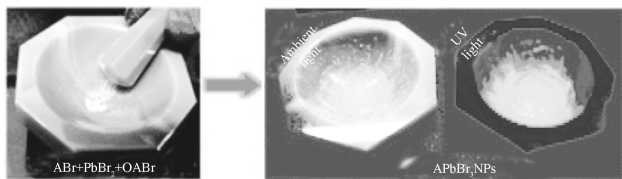


图4 机械化学合成法合成 IPQD 的示意图<sup>[31]</sup>

Fig. 4 The illustration of IPQD synthesis by mechanochemical synthesis<sup>[31]</sup>

因传统阴离子交换法合成步骤繁琐且成本高, 2018年, Bi C. H. 等<sup>[32]</sup>提出了改进方法, 室温下将已制备好的单卤素  $\text{CsPbX}_3$  量子点混合, 通过控制原液的比例合成所需的混合卤素  $\text{CsPb(XY)}_3$  量子点, 最

后得到的  $\text{CsPbBr}_{1.5}\text{I}_{1.5}$  量子点相较于热注入法合成的量子点, 表现出更长的寿命和更好的发光性能, 制备的 LED 在无封装条件 (平均湿度为 60%) 下 3 600 h 内颜色保持不变且未出现性能降低, 具有长期稳定性。

发展至今, 国内外学者已提出了许多合成方法, 使 IPQD 高效、便捷、低成本的合成成为可能, 也为 IPQD 在光电领域中的应用奠定了基础。因热注入法合成的量子点产率高、性能好, 且适用于离子掺杂和配体修饰策略, 在众多制备方法中热注入法仍然是应用最广泛的<sup>[6-11, 32-33]</sup>。此外, 因室温重沉淀法制备工艺简单, 且适用于配体修饰策略, 应用也较广泛<sup>[19-20, 34-35]</sup>。

### 3 光学特性及改性研究

#### 3.1 IPQD 的光学特性

IPQD 的发光原理与传统半导体量子点的大致相同。如图 5, 量子点被外界能量激发后, 处于价带的电子跃迁到导带, 同时在价带形成一个空穴, 其发光途径如下<sup>[36]</sup>: 1) 电子迅速回到价带与空穴复合而发光; 2) 电子被缺陷能级捕获而发光; 3) 电子被掺杂离子能级捕获而发光。

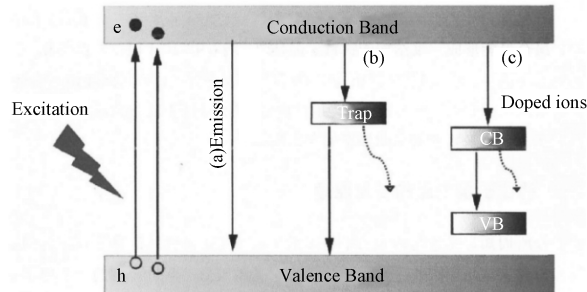
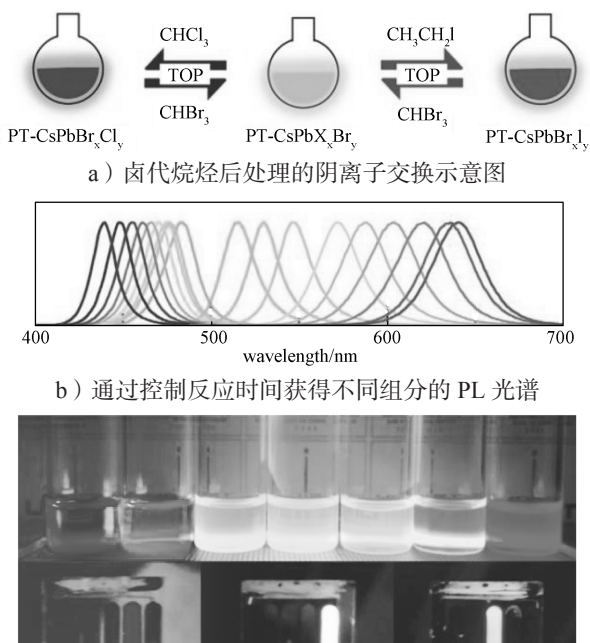


图5 量子点的发光原理示意图<sup>[36]</sup>

Fig. 5 Schematic of luminescence principles for quantum dots<sup>[36]</sup>

IPQD 的量子尺寸效应表明, 材料的尺寸减小, 其带隙随之增大, 相对应的吸收峰和发射峰会发生蓝移。Chen S. N. 等<sup>[37]</sup>报道了粒径大小对发射峰的影响, 当  $\text{CsPbCl}_3$  量子点的直径从 4.85 nm 增加至 6.50 nm 时, 发射峰从 405 nm 移动到 410 nm。由此可见, 通过改变材料的尺寸可实现发射波长的调节, 但可调节的范围窄。而 IPQD 除可通过改变尺寸调节发光颜色外, 还可通过控制卤素阴离子的组分改变发光颜色, Bi C. H. 等<sup>[32]</sup>通过调节  $\text{CsPbX}_3$  量子点中卤素组分的比例, 实现了 IPQD 的吸收峰和发射峰在整个可见光谱的调节。Yoon Y. J. 等<sup>[2]</sup>以三辛基膦 (trioctylphosphine, TOP) 为亲核基, 用卤代烷烃对  $\text{CsPbX}_3$  进行阴离子

交换, 实现从 400 nm 到 700 nm 覆盖整个可见光谱的发光 (见图 6)。通过控制 X 位卤素元素的比例 ( $\text{Cl}^-$  和  $\text{Br}^-$  混合、 $\text{Br}^-$  和  $\text{I}^-$  混合) 可实现 IPQD 的发光在整个可见光谱范围<sup>[2, 6, 32, 38-39]</sup>。这一特性使得 IPQD 明显优于传统的量子点材料。但因  $\text{Cl}^-$  和  $\text{I}^-$  的半径相差较大, 目前还不能实现  $\text{Cl}^-$  和  $\text{I}^-$  的混合<sup>[28]</sup>。



c) 合成的量子点溶液的照片

图 6 阴离子交换示意图<sup>[2]</sup>Fig. 6 Schematic diagram of anion exchange<sup>[2]</sup>

彩图

### 3.2 IPQD 的离子掺杂

IPQD 的抗氧化性和抗湿性不足且含有重金属 Pb 元素, 其在实际应用中受到限制。为改善这些问题, 研究者提出将半导体量子点常用的掺杂策略运用到钙钛矿中, 此策略已成为钙钛矿改性的重要途径。AMX<sub>3</sub> 有 3 种不同的格位, 不同的格位对材料的影响也不同。从 CsPbBr<sub>3</sub> 的电子结构 (见图 7) 可以看出, Br 的 4p 轨道对材料价带的贡献较大, 而 Pb 的 6p 轨道对材料导带的贡献较大, Cs 对电子结构几乎没有贡献, 电子和激子的激发和复合是在八面体内进行<sup>[40]</sup>, 因此采用不同格位掺杂对 IPQD 的影响不同。

A 位对 IPQD 的结构和稳定性影响较大。考虑到钙钛矿晶格的价态分布情况, A 位掺杂离子多采用一价阳离子, 而因碱金属 ( $\text{Li}^+$ 、 $\text{Na}^+$ 、 $\text{K}^+$ 、 $\text{Rb}^+$ ) 有较强的抗氧化性, 被视为 A 位的理想掺杂离子。Liu Y. N. 等<sup>[6]</sup> 采用  $\text{K}^+$  对 CsPbCl<sub>3</sub> 进行掺杂,  $\text{K}^+$  的引入减少了钙钛矿的缺陷, 发射峰半峰宽也随之变窄。随着掺杂浓度的增加, PLQY 从 3.2% 增加到 7.2%, 平均

寿命也有所提高。Baek S. 等<sup>[7]</sup> 采用  $\text{Rb}^+$  掺杂, 并发现当  $\text{Rb}^+$  的比例接近 75% 时, 钙钛矿的 PLQY 能有效得到改善, 其中蓝光钙钛矿的 PLQY 变化最显著, 从 45% 提高到 86%,  $\text{Rb}^+$  掺杂对钙钛矿的紫外光光稳定性和热稳定性也有明显改善。

M 位对 IPQD 的导带贡献较大, 主要影响材料的光电性能, M 位掺杂的策略能在一定程度降低铅含量, 对 IPQD 至关重要。常用的掺杂离子有  $\text{Eu}^{3+}$ <sup>[6]</sup>、 $\text{Bi}^{3+}$ <sup>[8]</sup>、 $\text{Tm}^{3+}$ <sup>[9]</sup>、 $\text{Zn}^{2+}$ 、 $\text{Fe}^{2+}$ <sup>[41]</sup>、 $\text{Sn}^{2+}$ <sup>[11]</sup>、 $\text{Mn}^{2+}$ <sup>[8-13]</sup> 等。Liu Y. N. 等<sup>[6]</sup> 用  $\text{Eu}^{3+}$  掺杂, 将 PLQY 从 10.3% 提高到 31.2%。Hu Y. 等<sup>[41]</sup> 用  $\text{Fe}^{2+}$  掺杂, 改善了 CsPbCl<sub>3</sub> 量子点的尺寸均匀性, 降低了量子点的缺陷复合和非辐射复合, 提升了 PLQY 并延长了平均荧光寿命。在众多掺杂离子中  $\text{Mn}^{2+}$  最受关注。 $\text{Mn}^{2+}$  的掺杂可以引入新的能级并与 CsPbX<sub>3</sub> 的能带结构匹配, 可同时实现 CsPbX<sub>3</sub> 量子点的带边发光和掺杂离子发光 ( $\text{Mn}^{2+}$ :  ${}^4\text{T}_1 \rightarrow {}^6\text{A}_1$  的跃迁发光),  $\text{Mn}^{2+}$  的掺杂发光荧光寿命长达毫秒级<sup>[10]</sup>, 这为 IPQD 在光电领域中的应用提供了重要依据。

多离子掺杂是调节激子动力学的有效方式, 是实现白光发射的重要途径。Shao H. 等<sup>[8]</sup> 用热注入法合成了  $\text{Bi}^{3+}$  和  $\text{Mn}^{2+}$  共掺杂的 CsPbCl<sub>3</sub> 量子点, 通过严格控制掺杂离子的浓度, 实现了蓝色的量子点带边发光、绿色的  $\text{Bi}^{3+}$  掺杂发光和红色的  $\text{Mn}^{2+}$  掺杂发光共同构造的白光发射, 色温从 19 000 K 调节到 4 250 K, 首次实现了单组分的白光发射。Luo C. 等<sup>[9]</sup> 合成了  $\text{Tm}^{3+}$ 、 $\text{Mn}^{2+}$  共掺杂的 CsPbBr<sub>2.2</sub>C<sub>10.8</sub> 量子点, 在量子点的导带和 Mn 的  ${}^4\text{T}_1$  能级间引入 Tm 的  ${}^1\text{G}_4$  能级来构建中间能级, 有效促进了激子从量子点本体向  $\text{Mn}^{2+}$  掺杂能级的能量转移, 并获得 PLQY 为 54% 的单组分白光量子点。这一举措解决了过量  $\text{Mn}^{2+}$  导致 PLQY 急剧下降的问题, 掺杂  $\text{Tm}^{3+}$  显著提高了量子点的空气稳定性和热稳定性, 对获得高 PLQY 的单组分白光量子点具有启发意义。Wang Y. 等<sup>[11]</sup> 在掺杂  $\text{Mn}^{2+}$  的 CsPbCl<sub>3</sub> 量子点中进一步掺杂  $\text{Sn}^{2+}$ , 发现  $\text{Sn}^{2+}$  引入后量子点结合能增加, 量子点卤素空穴的形成受到抑制, 同时  $\text{Mn}^{2+}$  的掺杂效率有所提高, 量子点的 PLQY 也提升到 43%, 更重要的是  $\text{Sn}^{2+}$  掺杂显著提高了量子点的紫外光稳定性, 持续 25 h 在紫外光照下, 量子点的橙色发光保持不变 (见图 8)。图 8 的每张图片中, 从左到右的每个面板对应的 Sn/Mn/Pb 比值分别为 0/1/1, 0.5/1/1, 1/1/1, 2/1/1 和 3/1/1。

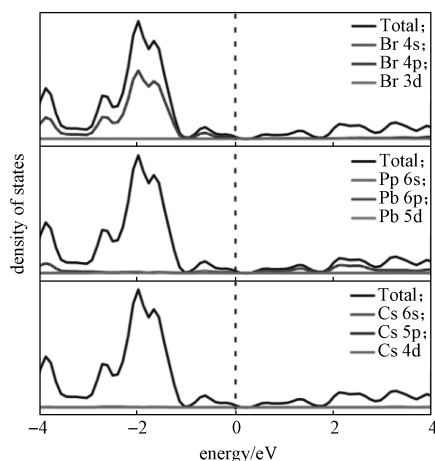


图7 立方CsPbBr<sub>3</sub>的态密度和相应的元素对能带的贡献<sup>[3]</sup>

Fig. 7 Density of states of the cubic CsPbBr<sub>3</sub> with corresponding contributions of elements to energy band<sup>[3]</sup>

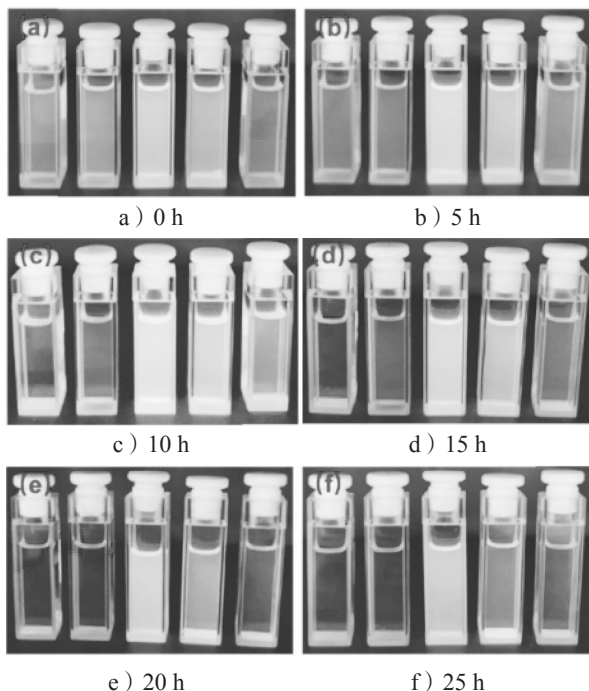


图8 不同摩尔比的Mn:CsPbCl<sub>3</sub>量子点在一段时间紫外光照射下的发光照片<sup>[11]</sup>

Fig. 8 Luminescence photos of Mn:CsPbCl<sub>3</sub> quantum dots with different molar ratios under ultraviolet light irradiation for a certain period of time<sup>[11]</sup>



彩图

### 3.3 IPQD的配体修饰

IPQD在空气、光照和潮湿环境等条件下易被破坏,合成时多采用OA和OAm作为配体材料。长链有机配体OA和OAm附着在IPQD表面,对材料有较强保护作用,但OA和OAm发生质子交换后易脱落,使材料的光学性能和发光颜色稳定性降低<sup>[35]</sup>,此外,长链有

机配体的绝缘性会阻碍电荷传输,导致材料导电性差,这限制了其在光电领域的应用。因此在保证材料稳定性的情况下,采用其他配体取代长链无机配体以提高材料导电性能是促进IPQD发展和应用的重要挑战。

目前研究发现,配体的体积和链长对IPQD的光学性能和稳定性影响显著。Pan J.等<sup>[14]</sup>采用两步配体交换策略成功引入双十二烷基二甲基溴化铵(didodecyl dimethyl ammonium bromide, DDAB),使CsPbX<sub>3</sub>量子点的PLQY从49%提升至71%,更重要的是提高了CsPbX<sub>3</sub>薄膜的载流子传输能力,与OA/OAm封端的CsPbX<sub>3</sub>相比,制备的LED具有更高的外量子效率(external quantum efficiency, EQE)。Huang Y. H.等<sup>[15]</sup>合成了DDAB封端的CsPbI<sub>3</sub>量子点,引入的DDAB能与量子点表面牢固结合并对表面缺陷造成有效钝化,实现PLQY持续60 d大于80%,制备的LED器件也比原始钙钛矿量子点的性能更好。Song J. Z.等<sup>[16]</sup>用四辛基溴化铵、DDAB和辛酸3种短配体协同作用,有效增强电荷传输,制备的LED器件最高EQE达11.6%。Bao Z.等<sup>[17]</sup>以SCN<sup>-</sup>作为配体对CsPbX<sub>3</sub>进行表面改性处理,降低了Pb<sup>2+</sup>表面缺陷并提高了PLQY,改性后的IPQD制备的LED器件性能提高了25%。Park J. H.等<sup>[18]</sup>研究发现,小体积的配体能有效地包围IPQD的表面,钝化表面并降低聚集性,从而提高IPQD的光学性能和稳定性;配体链长越长,导电性能越弱;最后利用二癸基二甲基溴化铵(didecyl dimethyl ammonium bromide, DDeAB)配体优化后的IPQD构造了高效的绿光LED,其CE为31.7 cd/A, EQE为9.7%,比传统OAm配体的钙钛矿LED提高了16倍。

无机材料取代有机配体也是提高IPQD导电性的有效措施。Song J. Z.等<sup>[19]</sup>采用有机-无机杂化配体策略来钝化IPQD以控制其表面状态,进而构建高效的LED。引入的有机-ZnBr<sub>2</sub>配体能增强IPQD的辐射复合和载流子传输,此外还发现其他金属溴化物MnBr<sub>2</sub>、GaBr<sub>3</sub>、InBr<sub>3</sub>也能发挥同样的作用。Yang F.等<sup>[20]</sup>引入K<sup>+</sup>部分取代有机配体,不仅抑制了非辐射复合,得到了PLQY为38.4%的蓝光CsPb(Br/Cl)<sub>3</sub>,而且提高了IPQD的电荷载流子输运性能,最终得到EQE为1.96%的稳定、高效的蓝光钙钛矿LED。

## 4 IPQD在LED中的应用

相较于传统LED常用的荧光材料和传统量子点

材料, IPQD 材料具有更窄的半峰宽、更广的色域、极高的 PLQY 和较低的成本, IPQD 的发光质量表现更好, 在发光和照明领域具有较大的潜力<sup>[3, 42]</sup>。量子点二极管 (quantum dot light-emitting diode, QLED) 可分为光致发光二极管和电致发光二极管。光致发光二极管利用了量子点的光致发光特性, 在蓝光或紫外光芯片上涂覆量子点, 利用芯片发出高能的光来激发量子点发光, 通常涂覆不同发光颜色的量子点复合制备白光发光二极管 (white light-emitting diode, WLED)<sup>[40, 43-44]</sup>。Chen D. Q. 等<sup>[10]</sup>以蓝光和橙光双发光的 Mn: CsPb(Cl/Br)<sub>3</sub> 量子点和绿色发光 CsPbBr<sub>3</sub> 量子点为颜色转换器, 构建了一个具有优异发光性能的全钙钛矿型 WLED 器件 (见图 9)。电致发光二极管是利用外加电流, 将电子和空穴从阴阳极注入, 分别通过电子传输层 (electron transport layer, ETL) 和空穴传输层 (hole transport layer, HTL), 最后在量子点发光层复合并释放光子 (见图 10b), 其结构如图 10a 所示, 其中 ETL 和 HTL 起到传输载流子并阻挡电子和空穴从量子点发光层逸逃的作用。

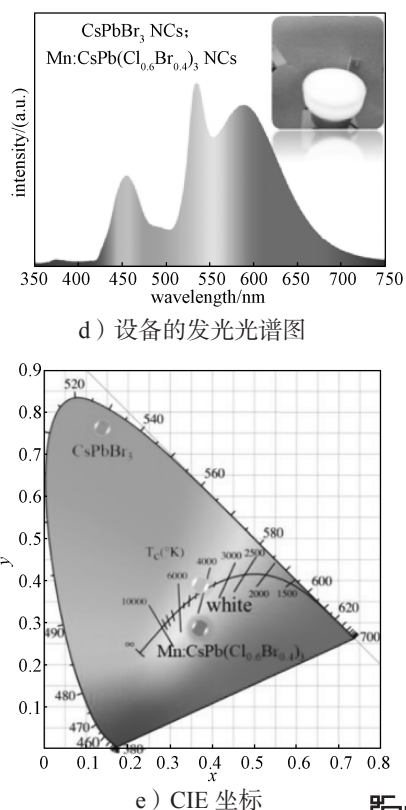
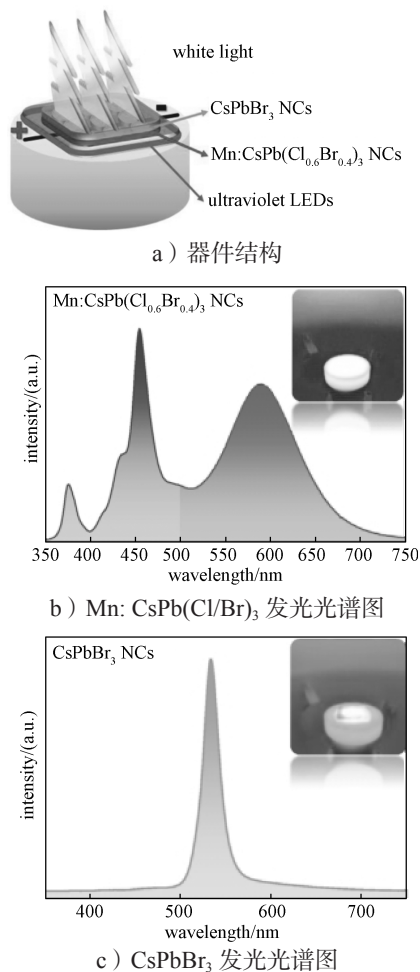


图 9 全钙钛矿型 WLED 器件的示意图<sup>[10]</sup>  
Fig. 9 Schematic illustration of all perovskite WLED device<sup>[10]</sup>

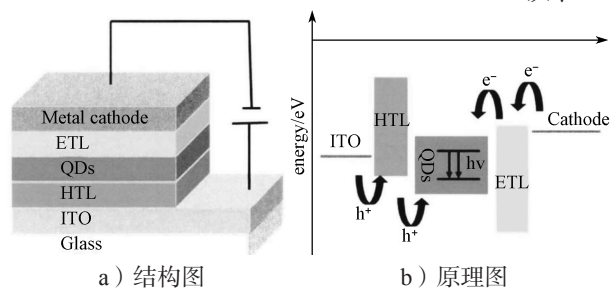


图 10 量子点电致发光二极管<sup>[45]</sup>

Fig. 10 Quantum dot electroluminescent diode<sup>[45]</sup>

与荧光材料和传统量子点材料相比, 钙钛矿量子点具有发光性能好、颜色纯、色域广的优势, 但在 LED 的实际运用中光电转化效率低, 2015 年, Song J. 乙等<sup>[4]</sup>首次报道采用 IPQD 制备 LED, 但 EQE 极低 (实现的最高 EQE 为 0.12%)。尽管相较于有机-无机杂化钙钛矿量子点, IPQD 表现出更好的水稳定性、紫外光稳定性和贮藏稳定性<sup>[46]</sup>, 但构建的 LED 器件稳定性仍有不足, 持续工作 10 h 时器件的发光强度降至原来的 80%<sup>[47]</sup>。较低的光电转化效率和材料稳定性限制了 IPQD 在 LED 中的应用, 近几年来为解决这些问题, 学者从改进能级结构和改善材料性

能等角度提出了一些改进措施<sup>[29, 48-49]</sup>。

器件中的各层结构间存在电荷势垒，这会阻碍电荷的传输，从而降低激子产生的概率，因此，如何改善空穴的注入和传输是影响器件性能的关键。Zhang X. Y. 等<sup>[23]</sup>发现在LED的HTL和量子点发光层之间引入一层全氟离子聚合物(perfluoro ionomer, PFI)，可减小注入势垒，提高空穴注入效率，并能使量子点发光层保持电荷平衡。Liu B. Q. 等<sup>[24]</sup>提出将8-羟基喹啉铝(8-Hydroxyquinoline aluminum salt, Alq<sub>3</sub>)引入TPBI，形成新的ETL(TPBI/Alq<sub>3</sub>/TPBI)，以实现电荷平衡和电荷限制，改进结构的LED的EQE比传统结构的LED提高了36倍。Shi Y. F. 等<sup>[25]</sup>介绍了一种“绝缘体-钙钛矿-绝缘体”(insulator-perovskite-insulator, IPI)的结构，其能诱导载流子进入钙钛矿，阻断通过钙钛矿薄膜的漏电流，抑制激子猝灭，采用此结构制备的LED的CE提高了30倍，EQE也从0.74%提高到5.53%。

表面配体是合成稳定的IPQD的关键，但过量的无机配体会阻碍器件的电荷传输并降低器件的光电转化效率，因此，在保证材料稳定性的同时提高器件的光电转化效率也是亟待解决的问题。Li J. H. 等<sup>[22]</sup>首次提出了用正己烷/乙酸乙酯混合溶剂对量子点进行循环处理控制量子点表面配体的密度，经过适当处理后，量子点的稳定性得到提高，光致发光强度、薄膜均匀性和微观结构都能保持在较高的水平。同时，CsPbX<sub>3</sub> LED的EQE为6.27%，相较于单周期丙酮处理的提高50倍，CE提高30倍。T. Chibo 等<sup>[21]</sup>通过有效的洗涤过程和界面能级校准，使构造的绿色钙钛矿LED的EQE达到8.73%，成为2017年实现的最高EQE。次年，T. Chibo 等<sup>[50]</sup>利用碘铵盐和HI从原始的CsPbBr<sub>3</sub>中制备了阴离子交换的红色IPQD，并构造了EQE高达21.3%的高效钙钛矿LED。

EQE是衡量光电效率的重要指标。IPQD的LED研究进展如表1所示。

表1 IPQD构造的电致发光LED研究进展

Table 1 Research progress of electroluminescent all-inorganic perovskite QDs LED

年份	结构	厚度 /nm	颜色	电流效率 / (cd·A <sup>-1</sup> )	发光效率 / (lm·W <sup>-1</sup> )	亮度 / (cd·m <sup>-2</sup> )	EQE/%	文献序号
2015	ITO/PEDOT: PSS/PVK/QDs/TPBI/LiF/Al	-/40/10/10/40/1/40	蓝	0.14	0.07	742	0.07	[4]
			绿	0.43	0.14	946	0.12	
			橙	0.08	0.06	528	0.09	
2016	ITO/PEDOT: PSS/PVK/QDs/TPBI/LiF/Al	40/40/20/8/42/10/100	蓝	-	-	35	1.90	[14]
			绿	-	-	330	3.00	
	ITO/PEDOT: PSS/PFI/QDs/TPBI/LiF/Al	-/25/40/-/40/-/-	绿	0.19	-	1300	0.06	[23]
2017	ITO/PEDOT: SS/Poly-TPD/QDs/TPBI/Liq/Al	130/40/20/-/50/1/100	绿	-	31.7	-	8.73	[21]
			ITO/PEDOT: PSS/PolyTPD/QDs/TPBI/LiF/Al	-/30/40/20/40/1/100	绿	13.3	-	13000
	ITO/PEDOT: PSS/PVK/QDs/ETLs/Cs <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> /Al	-/40/10/20/35/1/100	绿	4.69	1.84	452	1.43	[24]
2018	ITO/LiF/QDs/LiF/Bphen/LiF/Al	-/4/-/8/-/1/-	绿	9.86	-	-	2.99	[25]
			ITO/PEDOT: PSS/QDs/TPBI/Liq/Al	130/40/-/50/1/100	红	10.6	11.9	-
	ITO/NiOX/PVK/QDs/TPBI/LiF/Al	-	绿	54.6	53.4	8353	17.4	[53]
2019	ITO/PEDOT: SS/Poly-TPD/QDs/TPBI/LiF/Al	-/-/-/60/1/150	深蓝	-	-	93	0.11	[54]
			天蓝	-	-	29	0.87	

由表1可以看出，目前红光和绿光的钙钛矿LED的效率已有较大提升，而蓝光的钙钛矿LED仍然有效率低的问题。为获得蓝光钙钛矿多采用卤素混合策略或降低纯溴钙钛矿的尺寸两种途径，前者易发生相分离导致发光颜色不稳定，在持续工作时混合卤素钙钛矿的发射峰发生明显红移，静止后一段时间又恢复到原始状态，而单卤素钙钛矿无此现象<sup>[29]</sup>。而后者的小尺寸通常会导致钙钛矿的比表面积大，往往需要更多的配体钝化表面缺陷，这会抑制LED器件的电荷传输<sup>[51]</sup>。因此发展至今蓝光的钙钛矿LED的发光性能和效率一直未得到较大提升。目前，IPQD

的LED的器件寿命已延长至96 h<sup>[52]</sup>，但仍远低于有机发光二极管，还有较大的发展空间。

## 5 展望

IPQD在LED、太阳能电池等光电领域已获得广泛关注。随着对IPQD的研究不断深入，红光和绿光IPQD的发光效率、发光颜色稳定性、热稳定性、水稳定性等已有显著改善，其在LED中的应用也取得较大进展，但蓝光IPQD的发光颜色稳定性和发光效率依旧很低。蓝光是构造WLED的重要前提，

有必要对蓝光钙钛矿 LED 的实现进行相关研究。因此, 未来对 IPQD 的研究主要有以下几个方面: 1) 采用掺杂策略, 降低 Pb 含量, 改善 IPQD 的发光效率和稳定性能, 构造合适的掺杂能级, 实现 IPQD 蓝光的稳定发射; 2) 利用表面配体改性方式, 在保证 IPQD 的稳定性的前提下, 提高其导电性能, 为高效率的 LED 制备提供可能; 3) 从改进材料性能、改善结构能级等多角度构建高效、稳定的蓝光钙钛矿 LED; 4) 改善印刷工艺, 采用印刷的方式制备表面缺陷低的蓝光 IPQD 薄膜, 为构造光电性能好的蓝光钙钛矿 LED 开辟新的途径。

#### 参考文献:

- [1] PROTESESCU L, YAKUNIN S, BODNARCHUK M I, et al. Nanocrystals of Cesium Lead Halide Perovskites ( $\text{CsPbX}_3$ , X=Cl, Br, and I): Novel Optoelectronic Materials Showing Bright Emission with Wide Color Gamut[J]. *Nano Letters*, 2015, 15(6): 3692–3696.
- [2] YOON Y J, LEE K T, LEE T K, et al. Reversible, Full-Color Luminescence by Post-Treatment of Perovskite Nanocrystals[J]. *Joule*, 2018, 2(10): 2105–2116.
- [3] LI X M, WU Y, ZHANG S L, et al. Quantum Dots:  $\text{CsPbX}_3$  Quantum Dots for Lighting and Displays: Room-Temperature Synthesis, Photoluminescence Superiorities, Underlying Origins and White Light-Emitting Diodes[J]. *Advanced Functional Materials*, 2016, 26(15): 2584.
- [4] SONG J Z, LI J H, LI X M, et al. Quantum Dot Light-Emitting Diodes Based on Inorganic Perovskite Cesium Lead Halides ( $\text{CsPbX}_3$ ) [J]. *Advanced Materials*, 2015, 27(44): 7162–7167.
- [5] HUANG S Q, LI Z C, WANG B, et al. Morphology Evolution and Degradation of  $\text{CsPbBr}_3$  Nanocrystals Under Blue Light-Emitting Diode Illumination[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2017, 9(8): 7249–7258.
- [6] LIU Y N, PAN G C, WANG R, et al. Considerably Enhanced Exciton Emission of  $\text{CsPbCl}_3$  Perovskite Quantum Dots by the Introduction of Potassium and Lanthanide Ions[J]. *Nanoscale*, 2018, 10(29): 14067–14072.
- [7] BAEK S, KIM S, NOH J Y, et al. Perovskite Quantum Dots: Development of Mixed-Cation  $\text{Cs}_x\text{Rb}_{1-x}\text{PbX}_3$  Perovskite Quantum Dots and Their Full-Color Film with High Stability and Wide Color Gamut[J]. *Advanced Optical Materials*, 2018, 6(15): 1870058.
- [8] SHAO H, BAI X, CUI H N, et al. White Light Emission in  $\text{Bi}^{3+}/\text{Mn}^{2+}$  Ion Co-Doped  $\text{CsPbCl}_3$  Perovskite Nanocrystals[J]. *Nanoscale*, 2018, 10(3): 1023–1029.
- [9] LUO C, LI W, FU J, et al. Constructing Gradient Energy Levels to Promote Exciton Energy Transfer for Photoluminescence Controllability of All-Inorganic Perovskites and Application in Single-Component WLEDs[J]. *Chemistry of Materials*, 2019, 31(15): 5616–5624.
- [10] CHEN D Q, ZHOU S, TIAN F F, et al. Halogen-Hot-Injection Synthesis of Mn-Doped  $\text{CSPB}(\text{CL}/\text{BR})_3$  Nanocrystals with Blue/Orange Dual-Color Luminescence and High Photoluminescence Quantum Yield[J]. *Advanced Optical Materials*, 2019, 7(23): 1901082.
- [11] WANG Y, CAO S, LI J, et al. Improved Ultraviolet Radiation Stability of  $\text{Mn}^{2+}$ -Doped  $\text{CsPbCl}_3$  Nanocrystals via B-Site Sn Doping[J]. *Cryst Eng Comm*, 2019, 21(41): 6238–6245.
- [12] BAI K, ZENG R S, KE B, et al. Synthesis of High-Efficient  $\text{Mn}^{2+}$  Doped  $\text{CsPbCl}_3$  Perovskite Nanocrystals in Toluene and Surprised Lattice Ejection of Dopants at Mild Temperature[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2019, 806: 858–863.
- [13] QIAO T, PAROBK D, DONG Y T, et al. Photoinduced Mn Doping in Cesium Lead Halide Perovskite Nanocrystals[J]. *Nanoscale*, 2019, 11(12): 5247–5253.
- [14] PAN J, QUAN L N, ZHAO Y B, et al. Highly Efficient Perovskite-Quantum-Dot Light-Emitting Diodes by Surface Engineering[J]. *Advanced Materials*, 2016, 28(39): 8718–8725.
- [15] HUANG Y H, LUAN W L, LIU M K, et al. DDAB-Assisted Synthesis of Iodine-Rich  $\text{CsPbI}_3$  Perovskite Nanocrystals with Improved Stability in Multiple Environments[J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2020, 8(7): 2381–2387.
- [16] SONG J Z, LI J H, XU L M, et al. Room-Temperature Triple-Ligand Surface Engineering Synergistically Boosts Ink Stability, Recombination Dynamics, and Charge Injection Toward EQE-11.6% Perovskite QLEDs[J]. *Advanced Materials*, 2018, 30(30): 1800764.
- [17] BAO Z, WANG W G, TSAI H Y, et al. Photo-/Electro-Luminescence Enhancement of  $\text{CsPbX}_3$  (X=Cl, Br, or I) Perovskite Quantum Dots via Thiocyanate Surface Modification[J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2020, 8(3): 1065–1071.
- [18] PARK J H, LEE A Y, YU J C, et al. Surface Ligand Engineering for Efficient Perovskite Nanocrystal-Based Light-Emitting Diodes[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2019, 11(8): 8428–8435.
- [19] SONG J Z, FANG T, LI J H, et al. Organic-Inorganic Hybrid Passivation Enables Perovskite QLEDs with



- an EQE of 16.48%[J]. *Advanced Materials*, 2018, 30(50): 1805409.
- [20] YANG F, CHEN H T, ZHANG R, et al. Efficient and Spectrally Stable Blue Perovskite Light-Emitting Diodes Based on Potassium Passivated Nanocrystals[J]. *Advanced Functional Materials*, 2020, 30(10): 1908760.
- [21] CHIBA T, HOSHI K, PU Y J, et al. High-Efficiency Perovskite Quantum-Dot Light-Emitting Devices by Effective Washing Process and Interfacial Energy Level Alignment[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2017, 9(21): 18054–18060.
- [22] 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]. *Advanced Materials*, 2017, 29(5): 1603885.
- [23] ZHANG X Y, LIN H, HUANG H, et al. Enhancing the Brightness of Cesium Lead Halide Perovskite Nanocrystal Based Green Light-Emitting Devices Through the Interface Engineering with Perfluorinated Ionomer[J]. *Nano Letters*, 2016, 16(2): 1415–1420.
- [24] 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]. *Advanced Optical Materials*, 2018, 6(11): 1800220.
- [25] SHI Y F, WU W, DONG H, et al. A Strategy for Architecture Design of Crystalline Perovskite Light-Emitting Diodes with High Performance[J]. *Advanced Materials*, 2018, 30(25): 1800251.
- [26] KIESLICH G, SUN S J, CHEETHAM A K. An Extended Tolerance Factor Approach for Organic-Inorganic Perovskites[J]. *Chemical Science*, 2015, 6(6): 3430–3433.
- [27] BABU R, GIRIBABU L, SINGH S P. Recent Advances in Halide-Based Perovskite Crystals and Their Optoelectronic Applications[J]. *Crystal Growth & Design*, 2018, 18(4): 2645–2664.
- [28] NEDELCO G, PROTESESCU L, YAKUNIN S, et al. Fast Anion-Exchange in Highly Luminescent Nanocrystals of Cesium Lead Halide Perovskites (CsPbX<sub>3</sub>, X=Cl, Br, I) [J]. *Nano Letters*, 2015, 15(8): 5635–5640.
- [29] LI G R, RIVAROLA F W R, DAVIS N J L K, et al. Highly Efficient Perovskite Nanocrystal Light-Emitting Diodes Enabled by a Universal Crosslinking Method[J]. *Advanced Materials*, 2016, 28(18): 3528–3534.
- [30] CHEN M, ZOU Y T, WU L Z, et al. Solvothermal Synthesis of High-Quality All-Inorganic Cesium Lead Halide Perovskite Nanocrystals: From Nanocube to Ultrathin Nanowire[J]. *Advanced Functional Materials*, 2017, 27(23): 1701121.
- [31] JANA A, MITTAL M, SINGLA A, et al. Solvent-Free, Mechanochemical Syntheses of Bulk Trihalide Perovskites and Their Nanoparticles[J]. *Chemical Communications*, 2017, 53(21): 3046–3049.
- [32] BI C H, WANG S X, WEN W, et al. Room-Temperature Construction of Mixed-Halide Perovskite Quantum Dots with High Photoluminescence Quantum Yield[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2018, 122(9): 5151–5160.
- [33] ZHOU S, ZHU Y W, ZHONG J S, et al. Chlorine-Additive-Promoted Incorporation of Mn<sup>2+</sup> Dopants into CsPbCl<sub>3</sub> Perovskite Nanocrystals[J]. *Nanoscale*, 2019, 11(26): 12465–12470.
- [34] ZHANG C Y, WAN Q, WANG B, et al. Surface Ligand Engineering Toward Brightly Luminescent and Stable Cesium Lead Halide Perovskite Nanoplatelets for Efficient Blue-Light-Emitting Diodes[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2019, 123(43): 26161–26169.
- [35] ZHONG Q X, CAO M H, XU Y F, et al. L-Type Ligand-Assisted Acid-Free Synthesis of CsPbBr<sub>3</sub> Nanocrystals with Near-Unity Photoluminescence Quantum Yield and High Stability[J]. *Nano letters*, 2019, 19(6): 4151–4157.
- [36] 张地伟. 钙钛矿量子点与金属有机框架复合材料的制备、性能与应用研究 [D]. 北京: 北京科技大学, 2019. ZHANG Diwei. Preparation, Properties and Application of Perovskite Quantum Dots and Metal-Organic Framework Composites[D]. Beijing: University of Science and Technology Beijing, 2019.
- [37] CHEN S N. Optical Properties of CsPbCl<sub>3</sub> Nanocrystals in Phosphate Glass[J]. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 2019, 30(21): 19536–19540.
- [38] ZHOU H, YUAN S P, WANG X X, et al. Vapor Growth and Tunable Lasing of Band Gap Engineered Cesium Lead Halide Perovskite Micro/Nanorods with Triangular Cross Section[J]. *ACS Nano*, 2017, 11(2): 1189–1195.
- [39] HAQUE A, RAVI V K, SHANKER G S, et al. Internal Heterostructure of Anion-Exchanged Cesium Lead Halide Nanocubes[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2018, 122(25): 13399–13406.
- [40] LI X M, CAO F, YU D J, et al. All Inorganic Halide Perovskites Nanosystem: Synthesis, Structural Features, Optical Properties and Optoelectronic Applications[J]. *Small*, 2017, 13(9): 1603996.
- [41] HU Y, ZHANG X Y, YANG C Q, et al. Fe<sup>2+</sup>

- Doped in CsPbCl<sub>3</sub> Perovskite Nanocrystals: Impact on the Luminescence and Magnetic Properties[J]. RSC Advances, 2019, 9(57): 33017–33022.
- [42] 季洪雷, 周青超, 潘俊, 等. 量子点液晶显示背光技术[J]. 中国光学, 2017, 10(5): 666–680.
- JI Honglei, ZHOU Qingchao, PAN Jun, et al. Advances and Prospects in Quantum Dots Based Backlights[J]. Chinese Optics, 2017, 10(5): 666–680.
- [43] DING L, LIU S N, ZHANG Z L, et al. Stable Zn-Doped CsPbBr<sub>3</sub> NCs Glasses Toward an Enhanced Optical Performance for WLED[J]. Ceramics International, 2019, 45(17): 22699–22706.
- [44] GRAY M B, MAJHER J D, STROM T A, et al. Broadband White Emission in Cs<sub>2</sub>AgIn<sub>1-x</sub>BixCl<sub>6</sub> Phosphors[J]. Inorganic Chemistry, 2019, 58(19): 13403–13410.
- [45] 王林. 无机钙钛矿量子点的合成及发光二极管性能研究[D]. 武汉: 湖北大学, 2018.
- WANG Lin. Investigation on the Synthesis of All-Inorganic Perovskite Quantum Dots and the Light-Emitting Diodes Performance[D]. Wuhan: Hubei University, 2018.
- [46] PAUL S, SAMANTA A. N-Bromosuccinimide as Bromide Precursor for Direct Synthesis of Stable and Highly Luminescent Green-Emitting Perovskite Nanocrystals[J]. ACS Energy Letters, 2020, 5(1): 64–69.
- [47] 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 Letters, 2017, 17(1): 313–321.
- [48] SWARNKAR A, MARSHALL A R, SANEHIRA E M, et al. Quantum Dot-Induced Phase Stabilization of  $\alpha$ -CsPbI<sub>3</sub> Perovskite for High-Efficiency Photovoltaics[J]. Science, 2016, 354(6308): 92–95.
- [49] ZHANG X L, XU B, WANG W G, et al. Plasmonic Perovskite Light-Emitting Diodes Based on the Ag-CsPbBr<sub>3</sub> System[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2017, 9(5): 4926–4931.
- [50] 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]. Nature Photonics, 2018, 12(11): 681–687.
- [51] XING J, ZHAO Y B, ASKERKAM, et al. Color-Stable Highly Luminescent Sky-Blue Perovskite Light-Emitting Diodes[J]. Nature Communications, 2018, 9: 3541.
- [52] YANG R, LI R Z, CAO Y, et al. Oriented Quasi-2D Perovskites for High Performance Optoelectronic Devices [J]. Advanced Materials, 2018, 30(51): 1804771.
- [53] CHEN H T, FAN L W, ZHANG R, et al. Sodium Ion Modifying in Situ Fabricated CsPbBr<sub>3</sub> Nanoparticles for Efficient Perovskite Light Emitting Diodes[J]. Advanced Optical Materials, 2019, 7(21): 1900747.
- [54] TODOROVIC P, MA D X, CHEN B, et al. Spectrally Tunable and Stable Electroluminescence Enabled by Rubidium Doping of CsPbBr<sub>3</sub> Nanocrystals[J]. Advanced Optical Materials, 2019, 7(24): 1901440.

(责任编辑: 邓彬)

## Research Progress in Optics of All-Inorganic Perovskite Quantum Dots

SONG Rong, LI Ying, WEI Xuran, QIAN Jun

(School of Printing and Packaging, Wuhan University, Wuhan 430079, China)

**Abstract:** Compared with traditional semiconductor quantum dots, all-inorganic perovskite quantum dots have the advantages of excellent luminous performance, adjustable emission wavelength, and high photoluminescence quantum yield. They are ideal materials in the field of optoelectronics and have been widely used in light-emitting diodes, solar cells and other optoelectronic devices. The research progress of all-inorganic perovskite quantum dots in recent years was reviewed. Firstly, the synthetic methods of all-inorganic perovskite quantum dots were introduced. Then the effects of ion doping and ligand modification on all-inorganic perovskite quantum dots were analyzed. Additionally, the application of all-inorganic perovskite quantum dots in light-emitting diodes was described. Finally, the future development trend of all-inorganic perovskite quantum dots was prospected to provide further reference and in light-emitting diodes.

**Keywords:** all-inorganic perovskite; quantum dot; ion doping; ligand modification; light-emitting diode