文章编号: 1000-7032(2020)05-0564-07

脉冲激光沉积制备 CsPbBr₃ 厚膜及其蓝-绿光转换性能

黄 于¹, 张立春^{1*}, 王德华¹, 周啸宇¹, 张 晶¹,
严汝阳¹, 周福旺¹, 薛晓娥², 赵风周¹

(1. 鲁东大学 物理与光电工程学院, 山东 烟台 264025;

2. 中国科学院 长春光学精密机械与物理研究所, 吉林 长春 130033)

摘要: 金属卤化物钙钛矿 CsPbBr₃ 具有优异的光学性能, 是作为波长转化层在液晶显示中实现全彩显示的理想材料。为了实现高效的蓝光到绿光的光转换, 采用脉冲激光沉积技术(PLD)制备 CsPbBr₃ 微米级厚膜, 通过设定激光脉冲数实现膜厚的有效调控, 并借助扫描电子显微镜(SEM)、X射线粉末衍射(XRD)、紫外-可见吸收光谱等测试手段对其形貌、晶体结构和光学性质进行分析。然后, 将 CsPbBr₃ 微米级厚膜沉积在发射波长为 460 nm 的蓝光发光二极管上, 并测试光转换性能。实验结果表明, 制备的 CsPbBr₃ 厚膜由(100)取向的柱状晶体组成, 且膜厚与激光脉冲数呈线性关系, 在膜厚为 2.252 μm 时, 在 460 nm 的蓝光激发下实现了完全、有效绿光的发射。此外, 在空气氛围(温度 20 °C, 湿度 25%)下放置 18 d, 光致发光强度无明显衰退。

关键词: 脉冲激光沉积; 厚膜; 光转换; 液晶显示; 绿光

中图分类号: O484.1

文献标识码: A

DOI: 10.3788/fgxb20204105.0564

CsPbBr₃ Micrometer-thick Films Deposited by Pulsed Laser Deposition with Efficient Blue to Green Photoconversion

HUANG Yu¹, ZHANG Li-chun^{1*}, WANG De-hua¹, ZHOU Xiao-yu¹, ZHANG Jing¹,
YAN Ru-yang¹, ZHOU Fu-wang¹, XUE Xiao-e², ZHAO Feng-zhou¹

(1. College of Physics and Optoelectronic Engineering, Ludong University, Yantai 264025, China;

2. Changchun Institute of Optics, Fine Mechanics and Physics, Chinese Academy of Sciences, Changchun 130033, China)

* Corresponding Author, E-mail: phyzlc@163.com

Abstract: The metal halide perovskite CsPbBr₃ films have excellent optical properties, which is an ideal candidate material for full-color display as a wavelength conversion layer in liquid crystal display (LCD). In order to achieve efficient photoconversion from blue to green, CsPbBr₃ micron-thick films have been prepared by the pulse laser deposition technique. And the morphology, structure, optical properties are investigated by means of SEM, XRD, and UV-Vis spectrum, respectively. Then the CsPbBr₃ micrometer-thick film is deposited on the blue light emitting diode whose emission wavelength is 460 nm, and the performance of light conversion is measured. The results show that the obtained CsPbBr₃ films are composed of highly (100)-oriented columnar crystal and the film thickness increases in proportion to the number of laser pulse. When the deposited CsPbBr₃ film thickness is 2.252 μm, a pure and effective green light emission is achieved under the excitation of blue light(460 nm). In addition, the intensity of photoluminescence(PL) does not decrease significantly when the samples are

收稿日期: 2019-12-20; 修订日期: 2020-01-21

基金项目: 国家自然科学基金(11504155,61705096); 山东省自然科学基金(ZR2019MA066)资助项目

Supported by National Natural Science Foundation of China(11504155,61705096); Natural Science Foundation of Shandong Province(ZR2019MA066)

placed in an air atmosphere(temperature 20 °C , humidity 25%) for 18 days.

Key words: pulse laser deposition; thick-films; photoconversion; liquid crystal display; green

1 引言

金属卤化物钙钛矿材料由于具有高颜色纯度、可调的光学带隙、狭窄的半峰宽及高的光致发光量子效率等独特优势在固体照明和显示领域中引起了广泛的关注^[1-5]。2014年, Friends 等首次报道了室温下工作的金属有机卤化物钙钛矿电致发光二极管(LED),其红外和绿光发射的外量子效率(EQE)分别为0.76%和0.1%^[6],此后钙钛矿LED的EQE实现了快速增长,迄今为止报道的最高的EQE已经超过20%^[7]。钙钛矿材料除了作为发光层应用于电致发光二极管中,也被作为波长转换层应用在液晶显示背光技术中^[8-12],以期超越100% NTSC(国家电视标准委员会)标准,接近Rec. 2020超高清标准。尽管钙钛矿材料具有令人赞叹的发光性能,但其固有的空气/热/光稳定性差极大地限制了其商业化发展。

为了提高钙钛矿材料的稳定性,研究人员付出了大量的努力^[13-16]。2016年,钟海政等将MAPbBr₃纳米晶嵌入聚合物基体中,得到空气中稳定的绿光发射膜,并将其与红光荧光粉和蓝色InGaN芯片集成,获得白光LED的色域为121% NTSC^[14-15]。同年,董亚杰等根据高分子聚合物的溶胀-消胀效应,使得钙钛矿前驱体溶液渗透扩散进入聚合物,获得了超强的稳定性^[16]。直到2018年,陈乃军等首次成功地将钙钛矿CsPbBr₃量子点/聚合物光学膜应用在液晶显示模型中^[17]。

在一个典型的液晶显示背光源中,短波长(例如:蓝光)的能量转换通常是不完全的,因此,彩色滤光片在液晶面板中扮演了重要的角色。为了实现高性能的液晶显示器,实现短波长的完全

转换是一个重要的挑战。到目前为止,将钙钛矿材料作为波长转换层应用于液晶显示背光源中的报道非常少,其中一个原因是当钙钛矿层不够厚时,一部分蓝光将无法进行转换,从而导致能量转换效率较低。目前,利用溶液旋涂方式来制备钙钛矿膜是一种主流的制备方式,但是由于CsBr溶解度的限制,只适用于纳米级别的薄膜制备^[18]。因此,溶剂退火^[19]、气-固^[20]或者真空干燥^[21]等方式被用来制备超过1 μm厚度的钙钛矿膜。但是,它们仍然没有摆脱CsBr溶解度较低的限制。为此,本文提出一种无溶剂、无聚合物的方式,利用脉冲激光沉积技术制备微米厚度的CsPbBr₃钙钛矿膜,同时利用设定激光脉冲数来实现CsPbBr₃膜厚度的有效控制。成功实现了从蓝光(460 nm)到绿光的完全、有效的转换,并且,制备的CsPbBr₃微米厚膜在空气下放置18 d后仍具有良好的稳定性。基于优良的光谱特性,CsPbBr₃厚膜具有应用在液晶显示领域的潜力,以获得更广的色域。

2 实验

2.1 CsPbBr₃厚膜的制备

实验中,首先使用丙酮、无水乙醇、去离子水依次对石英衬底超声清洗10 min,每块衬底单独清洗,避免同时清洗时由于相互摩擦,破坏衬底表面结构;其次用去离子水反复清洗,用高纯N₂流吹干;最后在紫外臭氧环境下照射8 min。将清洗好的衬底放入真空室,采用PLD技术沉积CsPbBr₃膜,实验中所使用的CsPbBr₃靶材是将PbBr₂(西安宝莱特,纯度99.9%)和CsBr(西安宝莱特,纯度99.9%)的质量比为1:1的混合粉末用压片机

图1 脉冲激光沉积制备 CsPbBr₃ 微米级厚膜的制备流程

Fig. 1 Schematic illustration of the fabrication procedure for micrometer-thick CsPbBr₃ film by pulsed laser deposition

在 40 MPa 的压强下压制圆形靶材。激光光源为 KrF 准分子激光器,发射波长为 248 nm,工作频率设为 5 Hz,单脉冲能量 250 mJ,在该实验中通过设置脉冲数来控制膜厚,沉积速率为 2.0 ~ 2.5 nm/s。制备 CsPbBr₃ 膜的过程中,背底真空度为 1.0 × 10⁻⁶ Pa,衬底与靶材的距离为 5 cm。实验流程如图 1 所示。

2.2 样品性能表征

CsPbBr₃ 膜的形貌用 FEI NOVA NANO 450 扫描电子显微镜进行观察。用 X 射线衍射仪 (XRD, Rigaku D/MAX2500V) 研究了薄膜的晶体结构。用紫外可见分光光度计 (UV2550) 对 CsPbBr₃ 膜的吸收和透过光谱进行了测定。光致发光 (PL) 和电致发光 (EL) (由 Keithley 2611A 提供电压) 使用自制的系统进行测量,该系统使用

He-Cd 激光 (Kimmon Koha 有限公司,波长在 325 nm) 和光栅光谱仪 (Andor SR-500i)。

3 结果与讨论

3.1 CsPbBr₃ 厚膜的形貌和结构

在该实验中,激光能量为 250 mJ/脉冲,防止能量过高打碎 CsPbBr₃ 靶材,并且设置激光脉冲数为 2 000 ~ 18 000 次。图 2 是在不同脉冲数下生长的 CsPbBr₃ 膜断面形貌图,可以看出随着激光脉冲数的增加,CsPbBr₃ 膜的厚度从 0.814 μm 增长至 6.904 μm,此外,CsPbBr₃ 膜在保持其柱状晶体结构的同时继续向上生长,制备的 CsPbBr₃ 膜致密、均匀。从图 3 (a) 可以看出,膜厚随着脉冲数的增加而增加,存在着线性关系,表明通过控制激光脉冲数可以有效地控制膜厚。

图 2 不同激光脉冲数下生长的 CsPbBr₃ 膜的断面形貌。(a) 2 000; (b) 4 000; (c) 6 000; (d) 8 000; (e) 18 000。

Fig. 2 SEM images of cross section of CsPbBr₃ films at different laser pulse number. (a) 2 000. (b) 4 000. (c) 6 000. (d) 8 000. (e) 18 000.

图 3 (a) 膜厚与激光脉冲数的关系; (b) 不同激光脉冲下 CsPbBr₃ 膜的 XRD 图像。

Fig. 3 (a) Relation between the films thickness and the number of laser pulse number. (b) XRD patterns of CsPbBr₃ films at different laser pulse number.

CsPbBr₃ 膜的 X 射线衍射图谱如图 3 (b) 所示,在 15.18°、21.50° 和 30.64° 处有明显的 3 个衍射峰,分别对应立方相 CsPbBr₃ (JCPDS No. 54-0752) 的 (100)、(110) 和 (200) 晶向,验证了高取向的 CsPbBr₃ 膜的成功制备^[22-23]。虽然膜厚度逐渐增加,但是 (100) 和 (200) 晶向依旧占据主导

地位,这表明利用脉冲激光沉积技术制备微米厚膜具有较好的结晶度,意味着成膜过程中有效减少了俘获态缺陷的形成。

3.2 CsPbBr₃ 厚膜的光学性能

图 4 展示了上述不同厚度 CsPbBr₃ 膜的光学性能。可以看出在波长 515 nm 附近到紫外区域

表现出较强的吸收,随着膜厚的增加,吸收度也随之增大,如图 4(a) 所示。同时,在图 4(b) 中能够看出透射率随着膜厚的增加而减小,即从绿光到红光区域透明度相对较高,较厚的 CsPbBr₃ 膜透过率明显下降,图 4(a) 中的插图进一步验证了这一趋势。这种特性更有利于 CsPbBr₃ 膜在液晶显示领域中的应用。图 4(c) 中,在 325 nm 紫外光照射下,光致发光(PL) 光谱在 516 nm 处显示出了单一的绿光发射峰(Tab. 1 中详细的 CIE 色度坐标),并没有其他俘获态引起的 PL 光谱的展宽,同时从图 4(c) 插图中也看出五组样品都具有

较窄的半峰宽,表明利用脉冲激光沉积技术制备的 CsPbBr₃ 膜具有良好的结晶度,这与 XRD 的结果是一致的。从图 4(d) 中可以看出,样品在空气中放置 18 d 后,光致发光强度没有明显的衰变。膜厚为 0.814 μm 和 1.488 μm 的样品的光致发光强度随着时间的变化逐渐增大,可能是由于 CsPbBr₃ 膜表面的氧吸附现象导致的^[24]。样品厚度增大至 2.252 μm 之后,PL 强度无明显变化,这是因为制备的柱状多晶厚膜具有更好的稳定性,同时与氧气和湿度或者其他的破坏因素接触更困难^[21,25]。

图 4 CsPbBr₃ 膜的光学特性。(a) 吸收光谱(插图为生长在石英衬底的 CsPbBr₃ 膜);(b) 透过率;(c) 光致发光@325 nm (插图为半峰宽);(d) 18 d 内的 PL 强度变化。

Fig. 4 Optical and structural properties of CsPbBr₃ films. (a) UV-VIS absorbance, insets shows the CsPbBr₃ films deposition in the quartz substrate. (b) Transmittance spectra. (c) PL spectra @ 325 nm, inset is FWHM. (d) Changes in PL intensity over 18 d.

3.3 CsPbBr₃ 厚膜的光转换性能

基于以上结果,将 CsPbBr₃ 微米级厚膜沉积在发射波长为 460 nm 的蓝光发光二极管上,并测试光转换性能。在这个测试中,利用脉冲激光沉积的方式将钙钛矿膜堆积在蓝光发光二极管的顶部,完全覆盖发射区域,然后,测量了在 2.8 V 驱动电压下的光致发光光谱,如图 5(a) 所示。从图中可以看出,激光脉冲数为 2 000、膜厚为 0.814 μm 时,仍有大量的蓝光残余,说明光转换性能较差,当激光脉冲数增加至 6 000、膜厚为 2.252 μm

时,实现了从蓝光到绿光的完全转换。从图 5(a) 中的插图可以看出,随着膜厚的增加,蓝光逐渐降低,绿光逐渐增强,随着脉冲数增加到 6 000 时,蓝光亮度几乎不可见,这一结果也再一次验证了前面的结论。当 CsPbBr₃ 膜生长在蓝光发光二极管上时,发光峰约为 525 nm,与图 4(c) 相比,发光峰发生了一定红移,并且光致发光光谱出现了展宽。这是因为在测试中使用的蓝光发光二极管上有一层粗糙的塑料膜,CsPbBr₃ 膜的生长过程中不可避免地形成了俘获态,从而导致 CsPbBr₃ 膜

图 5 不同脉冲激光数生长 CsPbBr₃ 膜的光转换性能。(a) 光致发光@460 nm(插图为发光的 LED 图, 蓝光和绿光亮度的变化); (b) 对应的 CIE 坐标。

Fig. 5 Photoconversion performance of CsPbBr₃ films. (a) PL spectra, insets shows the CsPbBr₃ films illuminated by blue light @460 nm. (b) Corresponding CIE coordinates of the perovskite films.

表 1 不同厚度的 CsPbBr₃ 膜的 PL 色度坐标

Tab. 1 Corresponding CIE coordinates of the CsPbBr₃ films

Sample/ μm	PL		Sample/ μm	PL	
	CIE-x	CIE-y		CIE-x	CIE-y
-	-	-	BLED	0.148 7	0.075 4
Glass + 0.814	0.239 7	0.597 2	BLED + 0.814	0.167 2	0.103 9
Glass + 1.488	0.244 8	0.589 4	BLED + 1.488	0.267 8	0.27
Glass + 2.252	0.174 7	0.631 9	BLED + 2.252	0.318 9	0.516 9
Glass + 2.946	0.165 7	0.629 8	BLED + 2.946	0.298 2	0.618 2
Glass + 6.904	0.092 5	0.738 9	BLED + 6.904	0.318 5	0.625 9

的光致发光光谱变宽。在图 5(b) 中对应着不同厚度的 CsPbBr₃ 膜的 CIE 色度坐标, (Tab. 1 中详细的 CIE 色度坐标) 可以看出用于实现蓝绿光完

图 6 液晶显示原理图

Fig. 6 Schematic diagram of the LCD display

全转换的 CsPbBr₃ 膜阈值厚度只有 2.252 μm , 小于溶液法制备的 CsPbBr₃ 厚膜($\sim 3 \mu\text{m}$) [21]。

图 6 为利用脉冲激光沉积技术在预制备好的模板上沉积钙钛矿厚膜。这种结构中, 只需要一个蓝色 LED, 绿光和红光通过钙钛矿厚膜实现颜色的转换, 极大地简化了驱动电路。而且, 也不再需要彩色滤光片, 从而大大降低了成本。这为钙钛矿材料在液晶显示领域的应用提供了一种有效、可行的途径。

4 结 论

本文利用脉冲激光沉积技术成功制备了全无机钙钛矿 CsPbBr₃ 微米级厚膜, 获得了柱状晶体组成的择优晶向为(100)的 CsPbBr₃ 膜, 并且通过设定脉冲激光数有效控制了膜厚。CsPbBr₃ 微米

厚膜在空气下放置 18 d,样品的 PL 强度无明显衰退。在激光脉冲数增加至 6 000、膜厚为 2.252 μm 时,实现了蓝-绿光的完全转换。相比较传统

的旋涂方式,材料利用率显著提高。因此,本文的研究结果将进一步扩展钙钛矿材料在液晶显示器中的应用。

参 考 文 献:

- [1] 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.
- [2] SONG J Z, LI J H, LI X M, *et al.*. Quantum dot light-emitting diodes based on inorganic perovskite cesium lead halides (CsPbX₃) [J]. *Adv. Mater.*, 2015, 27(44): 7162-7167.
- [3] 吴江, 曹冠英, 张彦杰, 等. CsPbBr₃ 钙钛矿量子点微晶的制备及发光性能 [J]. *发光学报*, 2019, 40(9): 1073-1078.
WU J, CAO G Y, ZHANG Y L, *et al.*. Preparation and luminescence properties of CsPbBr₃ perovskite quantum dot microcrystals [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2019, 40(9): 1073-1078. (in Chinese)
- [4] 马雪, 庄仕伟, 韩丽锦, 等. 合成及薄膜制备条件对 CsPbBr₃ 全无机钙钛矿量子点特性的影响 [J]. *发光学报*, 2019, 40(8): 949-955.
MA X, ZHUANG S W, HAN L J, *et al.*. Effects of synthesis and film preparation conditions on properties of CsPbBr₃ inorganic perovskite quantum dots [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2019, 40(8): 949-955. (in Chinese)
- [5] 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)
- [6] 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.
- [7] 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.
- [8] TAN Y S, LI R Y, XU H, *et al.*. Ultrastable and reversible fluorescent perovskite films used for flexible instantaneous display [J]. *Adv. Funct. Mater.*, 2019, 29(23): 1900730-1-9.
- [9] PALAZON F, DI STASIO F, AKKERMAN Q A, *et al.*. Polymer-free films of inorganic halide perovskite nanocrystals as UV-to-white color-conversion layers in LEDs [J]. *Chem. Mater.*, 2016, 28(9): 2902-2906.
- [10] XIANG X Q, LIN H, XU J, *et al.*. CsPb(Br, I)₃ embedded glass: fabrication, tunable luminescence, improved stability and wide-color gamut LCD application [J]. *Chem. Eng. J.*, 2019, 378: 122255.
- [11] HE Z Q, ZHANG C C, DONG Y J, *et al.*. Emerging perovskite nanocrystals-enhanced solid-state lighting and liquid-crystal displays [J]. *Crystals*, 2019, 9(2): 59-1-18.
- [12] YOON H C, LEE H, KANG H, *et al.*. Highly efficient wide-color-gamut QD-emissive LCDs using red and green perovskite core/shell QDs [J]. *J. Mater. Chem. C*, 2018, 6(47): 13023-13033.
- [13] 陈肖慧, 邢珂, 曹震, 等. Ni 掺杂提高紫光 CsPbCl₃ 钙钛矿纳米晶的发光热稳定性 [J]. *发光学报*, 2019, 40(10): 1220-1227.
CHEN X H, XING K, CAO Z, *et al.*. Improving thermal stability of photoluminescence in violet-emitting CsPbCl₃ perovskite nanocrystals using Ni doping [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2019, 40(10): 1220-1227. (in Chinese)
- [14] ZHOU Q C, BAI Z L, LU W G, *et al.*. *In situ* fabrication of halide perovskite nanocrystal-embedded polymer composite films with enhanced photoluminescence for display backlights [J]. *Adv. Mater.*, 2016, 28(41): 9163-9168.
- [15] 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 H L, ZHOU Q C, PAN J, *et al.*. Advances and prospects in quantum dots based backlights [J]. *Chin. Opt.*, 2017, 10(5): 666-680. (in Chinese)
- [16] WANG Y N, HE J, CHEN H, *et al.*. Ultrastable, highly luminescent organic-inorganic perovskite-polymer composite films [J]. *Adv. Mater.*, 2016, 28(48): 10710-10717.
- [17] CHEN N J, BAI Z L, WANG Z M, *et al.*. P-119: low cost perovskite quantum dots film based wide color gamut backlight

- unit for LCD TVs [J]. *SID Symp. Dig. Tech. Pap.*, 2018,49(1):1657-1659.
- [18] ZHU W D, DENG M Y, ZHANG Z Y, *et al.*. Intermediate phase halide exchange strategy toward a high-quality, thick CsPbBr₃ film for optoelectronic applications [J]. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2019,11(25):22543-22549.
- [19] XIAO Z G, DONG Q F, BI C, *et al.*. Solvent annealing of perovskite-induced crystal growth for photovoltaic-device efficiency enhancement [J]. *Adv. Mater.*, 2014,26(37):6503-6509.
- [20] LIU Z H, QIU L B, JUAREZ-PEREZ E J, *et al.*. Gas-solid reaction based over one-micrometer thick stable perovskite films for efficient solar cells and modules [J]. *Nat. Commun.*, 2018,9(1):3880-1-11.
- [21] YIN Y M, ALI M U, LIU M, *et al.*. Vacuum-drying processed micrometer-thick stable CsPbBr₃ perovskite films with efficient blue-to-green photoconversion [J]. *Small*, 2019,15(31):1901954.
- [22] LI Y, SHI Z F, LI S, *et al.*. High-performance perovskite photodetectors based on solution-processed all-inorganic CsPbBr₃ thin films [J]. *J. Mater. Chem. C*, 2017,5(33):8355-8360.
- [23] LIU X H, YU D J, SONG X F, *et al.*. Metal halide perovskites: synthesis, ion migration, and application in field-effect transistors [J]. *Small*, 2018,14(36):1801460-1-20.
- [24] WANG Y, REN Y J, ZHANG S L, *et al.*. Switching excitonic recombination and carrier trapping in cesium lead halide perovskites by air [J]. *Commun. Phys.*, 2018,1(1):96-1-8.
- [25] CHO H, KIM Y H, WOLF C, *et al.*. Improving the stability of metal halide perovskite materials and light-emitting diodes [J]. *Adv. Mater.*, 2018,30(42):e1704587-1-24.

黄于(1994-),男,安徽蚌埠人,硕士研究生,2016年于淮南师范学院获得学士学位,主要从事新能源材料制备及光电器件应用的研究。
E-mail: hyphysics@163.com

张立春(1982-),男,山东滨州人,博士,副教授,硕士研究生导师,2013年于曲阜师范大学获得博士学位,主要从事宽禁带半导体薄膜材料生长及光电器件制备、低维纳米新能源材料制备及光电器件应用的研究。
E-mail: phyzlc@163.com