

文章编号: 1000-7032(2021)11-1748-08

## CsPbI<sub>3</sub> /ZnO/GaN 纳米复合结构制备及其电致发光特性

周啸宇<sup>1</sup>, 张 晶<sup>1</sup>, 赵风周<sup>1\*</sup>, 楚新波<sup>1</sup>, 贺顺立<sup>1</sup>,  
周福旺<sup>1</sup>, 严汝阳<sup>1</sup>, 薛晓娥<sup>2</sup>, 任志超<sup>1</sup>, 郑琪颖<sup>1</sup>, 张立春<sup>1\*</sup>

(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:** 采用高压脉冲激光沉积技术和溶液旋涂法在 p-GaN 衬底上先后制备了 ZnO 纳米线和 CsPbI<sub>3</sub> 纳米结构, 通过 X 射线衍射、扫描电子显微镜和光致发光研究了样品的结构、形貌和光学性能。利用该结构制备的发光二极管在正向电压下表现出较强的宽波段可见光发射, 电致发光光谱由 440 nm 的蓝光、500 ~ 650 nm 的黄绿光和 705 nm 的红光组成。实验发现, 随着注入电流的增大, 器件的电致发光颜色从接近白光逐渐变蓝, 并且随着 CsPbI<sub>3</sub> 旋涂转速的降低, 器件的发光颜色也从蓝光逐渐变为黄光。最后, 利用能带模型详细讨论了复合结构的电致发光机理, 解释了器件发光光谱随注入电流和旋涂转速变化的原因。这种 CsPbI<sub>3</sub> /ZnO 纳米复合结构可以实现光谱色坐标从蓝光到白光的调节, 为单芯片白光发射器件的制备提供了方案。

**关键词:** ZnO 纳米线; CsPbI<sub>3</sub>; 电致发光; 白光 LED

中图分类号: O482.31

文献标识码: A

DOI: 10.37188/CJL.20210225

## Preparation and Electroluminescence Properties of CsPbI<sub>3</sub>/ZnO/GaN Nano-composite Structure

ZHOU Xiao-yu<sup>1</sup>, ZHANG Jing<sup>1</sup>, ZHAO Feng-zhou<sup>1\*</sup>, CHU Xin-bo<sup>1</sup>, HE Shun-li<sup>1</sup>,  
ZHOU Fu-wang<sup>1</sup>, YAN Ru-yang<sup>1</sup>, XUE Xiao-e<sup>2</sup>, REN Zhi-chao<sup>1</sup>, ZHENG Qi-ying<sup>1</sup>, ZHANG Li-chun<sup>1\*</sup>

(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 Authors, E-mail: fzzhao@ldu.edu.cn; phyzlc@163.com

**Abstract:** Herein, ZnO nanowires and CsPbI<sub>3</sub> nanostructures were prepared on p-GaN substrates by high pressure pulsed laser deposition and solution spin coating, sequentially. The structure, morphology and optical properties were investigated by X-ray diffraction, scanning electron microscopy and photoluminescence. The light-emitting diode (LED) fabricated with the nano-composite structure exhibited strong visible wide band light emission under forward bias, the electroluminescence (EL) spectrum consists of a blue peak at 440 nm, the yellow-green emission band at 500 – 650 nm and a red peak at 705 nm. With the increase of the injection current, the EL color of the device changes from nearly white to blue gradually, and with the decrease of the spinning speed of CsPbI<sub>3</sub>, the EL color of the device changes from blue light to yellow light gradually. At last, the EL mechanisms of heterojunction LEDs were discussed using the band diagram, and the reason why the emission spectrum of the device changes with the injection current and spin coating speed was explained.

收稿日期: 2021-06-29; 修订日期: 2021-07-12

基金项目: 国家自然科学基金(62075092); 山东省自然科学基金(ZR2019MA066); 烟台市校地融合发展项目(2021XKZY03, 2020XDRHXMP11)资助

Supported by National Natural Science Foundation of China(62075092); Nature Science Foundation of Shandong Province (ZR2019BF020); Yantai City-University Integration Development Project(2021XKZY03, 2020XDRHXMP11)

The CsPbI<sub>3</sub>/ZnO nano-composite can adjust the spectral color coordinates from blue to white, which provides a new way for single chip white LED.

**Key words:** ZnO nanowires; CsPbI<sub>3</sub>; electroluminescence; white light-emitting diode

## 1 引言

1996年,人们利用 InGaN 蓝光发光二极管(LED)和黄光荧光粉制备了第一个商品化白光LED,此后基于固态半导体材料的照明工具开始逐渐走进人们的生活<sup>[1-2]</sup>。如今,白光LED凭借其优异的稳定性、卓越的能效、良好的色彩稳定性和环保性,成为人类照明历史上继白炽灯、荧光灯之后的新一代光源。目前,商用白光LED主要以蓝光LED激发 Y<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub>:Ce<sup>3+</sup>(YAG:Ce)黄光荧光粉,利用两种发光颜色互补实现白光发射<sup>[3]</sup>。然而,这种方案存在显色指数(CRI)较差、色温不足等问题,无法满足高品质显示器和室内照明的需求。另一种方案是将红、绿、蓝三种荧光粉与近紫外/紫外LED相结合,获得高显色指数的白光发射。但由于缺乏高稳定性、低成本的红色无机荧光粉,使得这种器件发光效率较低,严重阻碍了该方案的推广应用。

在众多具有发光应用潜力的半导体材料中,氧化锌(ZnO)由于其光电性能优良,成为近20年来半导体发光领域的研究热点<sup>[4-5]</sup>。由于难以获得稳定高效的p型掺杂ZnO材料,所以构建ZnO基异质结光电器件成为实现其应用的有效途径<sup>[6-9]</sup>。n-ZnO/p-GaN异质结由于ZnO与GaN材料晶格匹配好、稳定性高、掺杂工艺成熟,是实现ZnO光电器件的重要选择。而另一种重要的光电材料——全无机卤素钙钛矿CsPbX<sub>3</sub>(X=Cl,Br,I)由于其荧光量子效率高、色纯度好、发光波长可调等优点,近年来在发光器件领域备受关注<sup>[10-12]</sup>。其中,CsPbI<sub>3</sub>钙钛矿材料的带隙最窄,其发光处于红光波段<sup>[13-14]</sup>,可利用ZnO/GaN器件的短波长发光激发CsPbI<sub>3</sub>的红光发射,同时与短波长光复合,实现白光发射。

本文利用高压脉冲激光沉积技术(HP-PLD)在p-GaN衬底上制备了高质量的ZnO纳米线,然后采用溶液旋涂法在ZnO纳米线表面制备了CsPbI<sub>3</sub>层。该复合结构器件通过调节注入电流,实现了由蓝光向白光的可调发射。

## 2 实验

### 2.1 ZnO 纳米线制备

在纳米复合结构的制备中,使用商用p-GaN外延片作为衬底(蓝宝石基底)。对衬底进行清洗并用高纯N<sub>2</sub>气吹干,之后采用两步法在p-GaN表面制备ZnO纳米线。首先,利用PLD技术,在p-GaN表面沉积约30 nm厚的ZnO种子层,然后将样品转移到管式炉中,通过高压脉冲沉积技术制备ZnO纳米线。管式炉的密封石英管用机械泵抽真空并充入高纯氮气,压强保持在4.0×10<sup>4</sup> Pa,衬底控温加热至650℃并保持。实验中所用激光波长为248 nm(KrF准分子激光器,COMPex Pro 201),能量为300 mJ/pulse,脉冲重复频率为10 Hz。ZnO陶瓷靶纯度为99.999%(Kurt J. Lesker Company)。

### 2.2 CsPbI<sub>3</sub> 溶液合成

将0.5 mmol的CsI(西安宝莱特,纯度99.9%)和0.5 mmol的PbI<sub>2</sub>(西安宝莱特,纯度99.9%)溶解于1 mL的DMF(N,N-二甲基酰胺)中,连续搅拌30 min得到淡黄色溶液。使用移液枪滴入66 μL(57%)的氢碘酸(HI),继续搅拌2 h得到黄色CsPbI<sub>3</sub>溶液。使用孔径为0.22 μm的聚四氟乙烯滤网过滤溶液,过滤后陈化48 h。

### 2.3 LED 器件制备

利用旋涂技术在ZnO纳米线/p-GaN表面旋涂CsPbI<sub>3</sub>,转速分别为2 000,2 500,3 000 r/min,旋涂时间均为30 s。旋涂完成后,将样品置于100℃加热台上干燥10 min,之后将样品放进

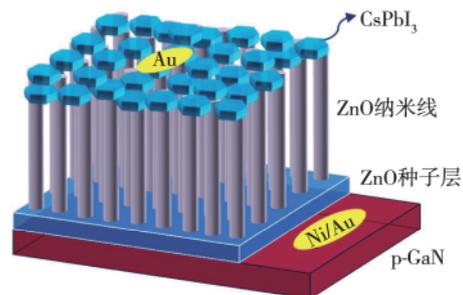


图1 器件结构示意图

Fig.1 Schematic diagram of device structure

30 mL 异丙醇溶剂中,在 100 °C 下退火 4 min,取出后用高纯 N<sub>2</sub> 吹干,再置于 100 °C 加热台上退火 5 min。加热退火过程均在大气下进行。退火完成后,用热蒸发技术分别在 p-GaN 表面和 CsPbI<sub>3</sub>/ZnO 表面沉积 Ni/Au 和 Au 欧姆接触电极,得到如图 1 所示的异质结器件。

#### 2.4 器件性能表征

器件的表面形貌和晶体学结构分别用场发射扫描电子显微镜(FE-SEM, SU8010)和 X 射线衍射(XRD, Rigaku D/MAX2500V)仪进行表征。吸收光谱用紫外-可见分光光度计(UV-2550)进行测定。光致发光(PL, 激发波长为 325 nm)和电致发光(EL)利用自建的发光测试系统进行测量,该

系统由 He-Cd 激光器(Kimmon Koha 有限公司)和光栅光谱仪(Andor SR-500i)构成,EL 测量由 Keithley 2611A 源表驱动。

### 3 结果与讨论

#### 3.1 ZnO 纳米线/p-GaN 的形貌结构及光学性能

ZnO 纳米线的 XRD 图样只有一个对应于纤锌矿结构 ZnO(002)晶面的衍射峰(JCPDS 89-0511),如图 2(a)所示。ZnO 纳米线的 SEM 图像如图 2(b)所示,可以看出 ZnO 纳米线排列有序,尺寸均一,纳米线的长度约为 2.7 μm,平均直径约为 80 nm。

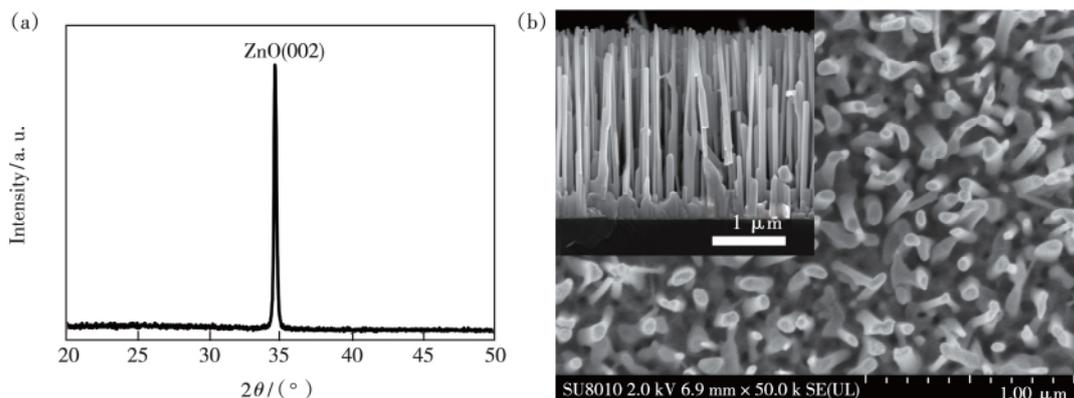


图 2 (a) ZnO 纳米线的 XRD 图;(b) ZnO 纳米线的 SEM 图像。

Fig. 2 (a) XRD pattern of ZnO nanowires. (b) SEM images of ZnO nanowires.

图 3(a) 是 ZnO 纳米线(石英衬底)的紫外-可见吸收光谱,可以看到 ZnO 纳米线具有较强的紫外吸收能力。ZnO 纳米线的直接光学带隙可以用 Tauc 方程  $(\alpha h\nu)^2 = A(h\nu - E_g)$  计算,其中  $A$  为常数  $h\nu$  为光子能量,  $E_g$  为禁带宽度,  $\alpha$  为吸收系

数。可得 ZnO 纳米线的光学带隙为 3.27 eV,如图 3(a) 插图所示。图 3(b) 给出了 p-GaN、ZnO 纳米线及 ZnO 纳米线/p-GaN 的 PL 光谱。p-GaN 薄膜的光致发光峰位于 440 nm 附近,这是由 Mg<sup>2+</sup> 掺杂造成深能级缺陷引起的<sup>[15-16]</sup>。ZnO 纳米线表现出

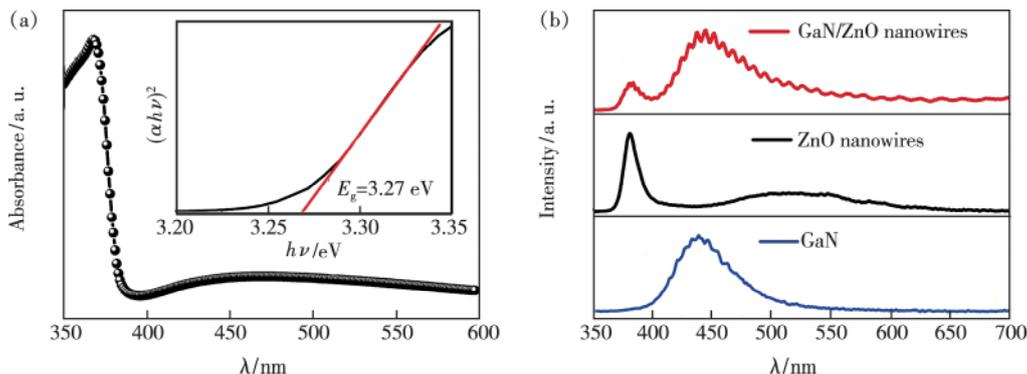


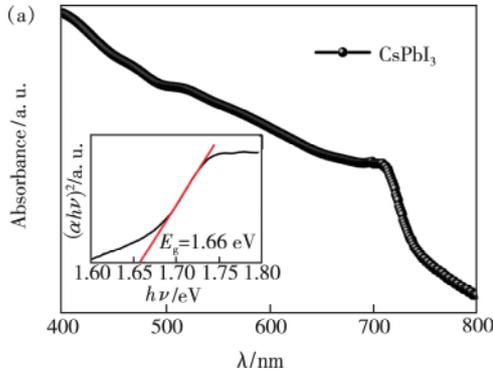
图 3 (a) ZnO 纳米线的紫外-可见吸收光谱;(b) p-GaN、ZnO 纳米线和 ZnO 纳米线/p-GaN 的 PL 光谱。

Fig. 3 (a) UV-Vis absorption spectrum of ZnO nanowires. (b) PL spectra of p-GaN, ZnO nanowires and ZnO nanowires/p-GaN.

较强的紫外发射(380 nm), 同时在 500 ~ 600 nm 也出现了明显的发光峰。一般认为 380 nm 的紫外发射来自于自由激子的辐射复合, 而 500 ~ 600 nm 的黄绿光发射与 ZnO 的本征缺陷有关<sup>[16-17]</sup>。

### 3.2 CsPbI<sub>3</sub>/ZnO 纳米线/p-GaN 的光学性能

图 4(a) 是石英衬底上 CsPbI<sub>3</sub> 的紫外-可见吸收光谱。如图所示, CsPbI<sub>3</sub> 在可见光范围表现出较强的吸收能力, 吸收边位于 720 nm 附近, 由此



计算得到 CsPbI<sub>3</sub> 材料的光学带隙约为 1.66 eV。图 4(b) 是 CsPbI<sub>3</sub> 和 CsPbI<sub>3</sub>/ZnO 纳米线/p-GaN 的室温 PL 光谱。可以看出石英衬底上生长的 CsPbI<sub>3</sub> (红色曲线) 表现出位于 718 nm 较强的红光发射<sup>[18]</sup>, 而 CsPbI<sub>3</sub>/ZnO 纳米线/p-GaN 结构 (紫色曲线) 的光致发光光谱包含 380 nm 处的紫外线发射、440 nm 处的蓝光发射以及位于 718 nm 附近的红光发射。对照图 3(b) 给出的实验结果, 可以确定红光发射来自于 CsPbI<sub>3</sub> 层。

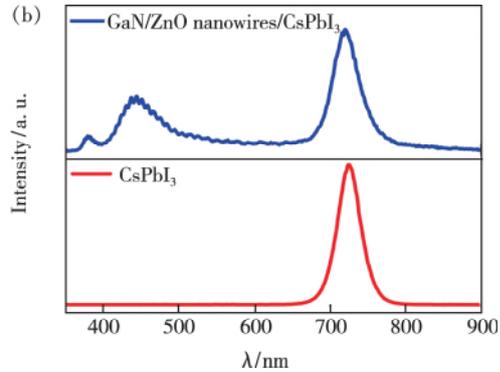


图 4 (a) CsPbI<sub>3</sub> 的紫外-可见吸收光谱; (b) CsPbI<sub>3</sub> 和 CsPbI<sub>3</sub>/ZnO 纳米线/p-GaN 的 PL 光谱。

Fig. 4 (a) UV-Vis absorption spectrum of CsPbI<sub>3</sub>. (b) PL spectra of CsPbI<sub>3</sub> and CsPbI<sub>3</sub>/ZnO nanowires/p-GaN.

### 3.3 ZnO/GaN 和 CsPbI<sub>3</sub>/ZnO/GaN 异质结的电致发光

我们分别制备了 ZnO 纳米线/p-GaN 和 CsPbI<sub>3</sub>/ZnO 纳米线/p-GaN 异质结 LED 器件。图 5(a) 是

器件的电流-电压 (*I-V*) 特性曲线, 可以看出, 两个器件都具有明显的整流特性。在覆盖了 CsPbI<sub>3</sub> 层后, CsPbI<sub>3</sub>/ZnO 纳米线/p-GaN 异质结器件的漏电流明显减小, 这是由于覆盖 CsPbI<sub>3</sub> 层后器件

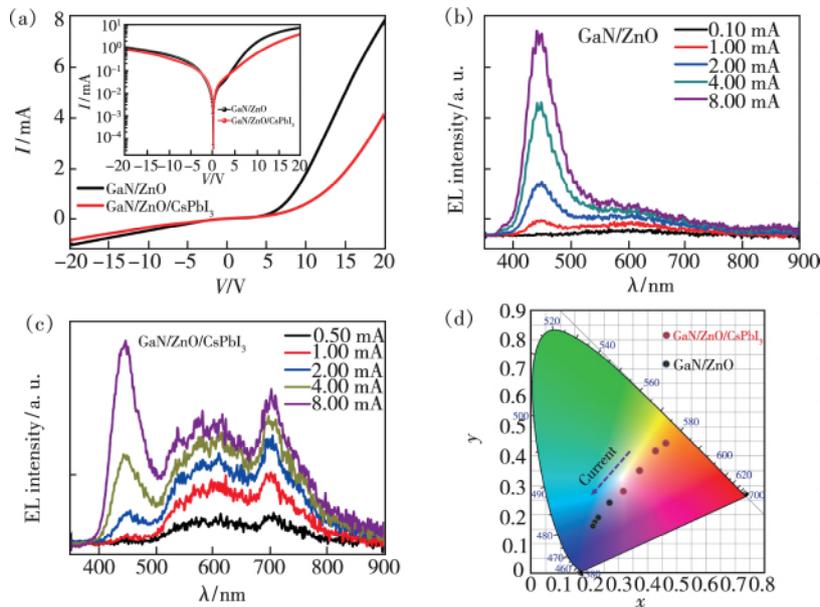


图 5 (a) LED 的 *I-V* 曲线; ZnO 纳米线/p-GaN 异质结 LED (b) 与 CsPbI<sub>3</sub>/ZnO 纳米线/p-GaN 异质结 LED (c) 的室温电致发光 (EL) 光谱; (d) 异质结 LED 对应的 CIE 坐标。

Fig. 5 (a) *I-V* curves of LEDs. Room-temperature EL spectra of ZnO nanowires/p-GaN heterojunction LED (b) and CsPbI<sub>3</sub>/ZnO nanowires/p-GaN heterojunction LED (c). (d) Corresponding CIE coordinates of the heterojunction LEDs.

电阻率增加所致。

ZnO 纳米线/p-GaN 异质结 LED 在正向偏压下的电致发光光谱如图 5(b) 所示,其发射谱主要表现为 450 nm 附近的蓝光发射。同时,在 380 nm 和 500 ~ 650 nm 波段也可以观察到微弱的紫外和蓝绿色发射。在 ZnO 纳米线/p-GaN 异质结 LED 的电致发光中,电子由 ZnO 纳米线一侧注入,空穴由 p-GaN 一侧注入。并且 ZnO 的电子迁移率( $\sim 28.8 \text{ cm}^2/(\text{V} \cdot \text{s})$ )显著高于 p-GaN 的空穴迁移率( $\sim 10 \text{ cm}^2/(\text{V} \cdot \text{s})$ ),且导带和价带带阶都很小( $\Delta E_c = 0.15 \text{ eV}$ ,  $\Delta E_v = 0.12 \text{ eV}$ ),所以注入的电子更容易进入 GaN 一侧,而由 GaN 一侧注入的空穴则很少进入 ZnO 一侧。对比样品 PL 结果,可以确定 450 nm 处的蓝光来自 GaN 的发光,而其他较弱的紫外、黄绿发光峰则来自于 ZnO。更详细器件的发光机制将通过能带模型来解释。

图 5(c) 是 CsPbI<sub>3</sub>/ZnO 纳米线/p-GaN 异质结 LED 在正向偏压下的电致发光光谱。相对于 ZnO 纳米线/p-GaN 异质结,该器件出现了一个位于 700 nm 附近的红光发光峰。从样品的 PL 结果推断,这个发光峰来自于 CsPbI<sub>3</sub> 层。发生蓝移是由于 CsPbI<sub>3</sub> 材料在不同衬底上生长得到的结构尺寸不一致而导致的<sup>[19]</sup>。值得注意的是,在覆盖 CsPbI<sub>3</sub> 层后,来自于 GaN 层的蓝光发光峰明显减弱,而黄绿光相对增强。器件的 EL 光谱色度坐标

可以在 CIE 1931 色空间色度图中表示,如图 5(d) 所示,相应的具体色度坐标列在表 1 中。从图 5(d) 可以看出,ZnO 纳米线/p-GaN 异质结的发光颜色随注入电流的增大而逐渐向蓝色变化;器件覆盖 CsPbI<sub>3</sub> 层后,异质结 LED 的色度坐标发生了明显的变化,随着注入电流的增大,LED 的发光颜色从橙色逐渐向白光过渡。

表 1 ZnO/GaN 和 CsPbI<sub>3</sub>/ZnO/GaN 的 CIE 坐标  
Tab. 1 CIE coordinates of the ZnO/GaN and CsPbI<sub>3</sub>/ZnO/GaN

	电流/mA	CIE <sub>x</sub>	CIE <sub>y</sub>
ZnO/GaN	1.00	0.275 1	0.240 5
	2.00	0.230 3	0.185 2
	4.00	0.214 7	0.164 7
	8.00	0.215 5	0.167 9
CsPbI <sub>3</sub> /ZnO/GaN	1.00	0.466 3	0.444 2
	2.00	0.432 1	0.413 4
	4.00	0.376 8	0.345 6
	8.00	0.320 7	0.284 3

### 3.4 CsPbI<sub>3</sub> 层的厚度变化对 CsPbI<sub>3</sub>/ZnO 纳米线/p-GaN 异质结电致发光的影响

CsPbI<sub>3</sub> 层的厚度不同,对异质结器件的发光性能会产生不同的影响,而 CsPbI<sub>3</sub> 层的厚度可以通过改变旋涂仪的转速来改变。图 6 是不同转速下 CsPbI<sub>3</sub> 的表面形貌。可以发现,当转速为 3 000 r/min 时,只有少量的 CsPbI<sub>3</sub> 附着在 ZnO 纳米线

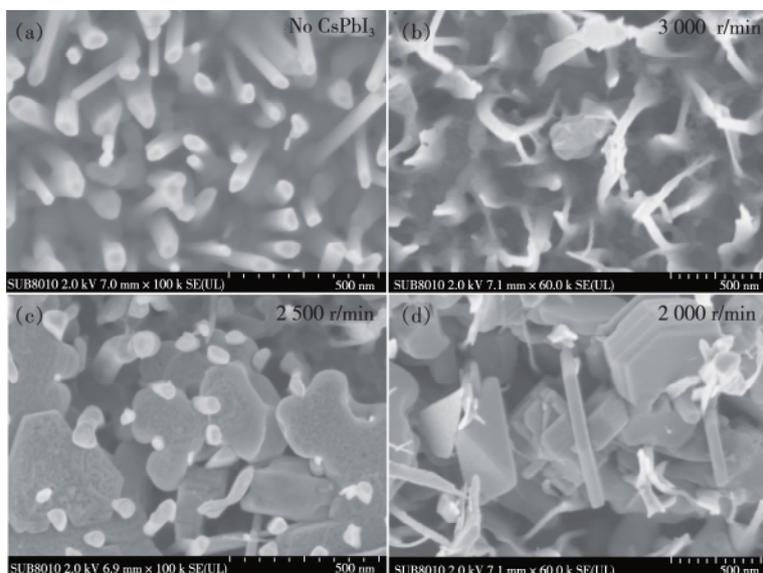


图 6 不同转速下在 ZnO 纳米线上生长的 CsPbI<sub>3</sub> 的 SEM 图像。(a) 无 CsPbI<sub>3</sub>; (b) 3 000 r/min; (c) 2 500 r/min; (d) 2 000 r/min。

Fig. 6 SEM image of CsPbI<sub>3</sub> growing on ZnO nanowires at different rotating speeds. (a) No CsPbI<sub>3</sub>. (b) 3 000 r/min. (c) 2 500 r/min. (d) 2 000 r/min.

顶部(图 6(b))。当转速降为 2 500 r/min 时, CsPbI<sub>3</sub> 明显增厚, 呈片状结构镶嵌在 ZnO 纳米线之间(图 6(c))。当转速降至 2 000 r/min 时, CsPbI<sub>3</sub> 长成更大的三维晶粒, 堆积在纳米线表面(图 6(d))。随着旋涂转速的降低, CsPbI<sub>3</sub> 层的厚度和晶粒大小都明显增加。

随着转速降低, CsPbI<sub>3</sub> 层的厚度和晶粒大小增大, 异质结器件的蓝光发射逐渐减弱, 而黄绿光波段及红光波段的发光明显增强。并且随着 CsPbI<sub>3</sub> 层结晶质量的改善, 来自 CsPbI<sub>3</sub> 的发光逐渐蓝移, 如图 7(a)、(c)、(d) 所示。图 7(b) 为不同旋涂转速下 CsPbI<sub>3</sub>/ZnO 纳米线/p-GaN 异质结 LED 的 CIE 1931 色空间色度图, 具体的色度坐标

值列在表 2 中。可以发现, 器件发光光谱的色度坐标随着旋涂转速降低从蓝光区域逐渐变到黄光区域, 这与图 7(a) 的发光结果一致。

表 2 不同转速生长 CsPbI<sub>3</sub> 后 LED 的 EL 色度坐标  
Tab. 2 Corresponding CIE coordinates of LED grown with CsPbI<sub>3</sub> at different rotational speeds

转速	EL	
	CIE <i>x</i>	CIE <i>y</i>
无 CsPbI <sub>3</sub>	0.215 5	0.167 9
3 000 r/min	0.283 8	0.248 1
2 500 r/min	0.320 7	0.284 3
2 000 r/min	0.483 1	0.455 3

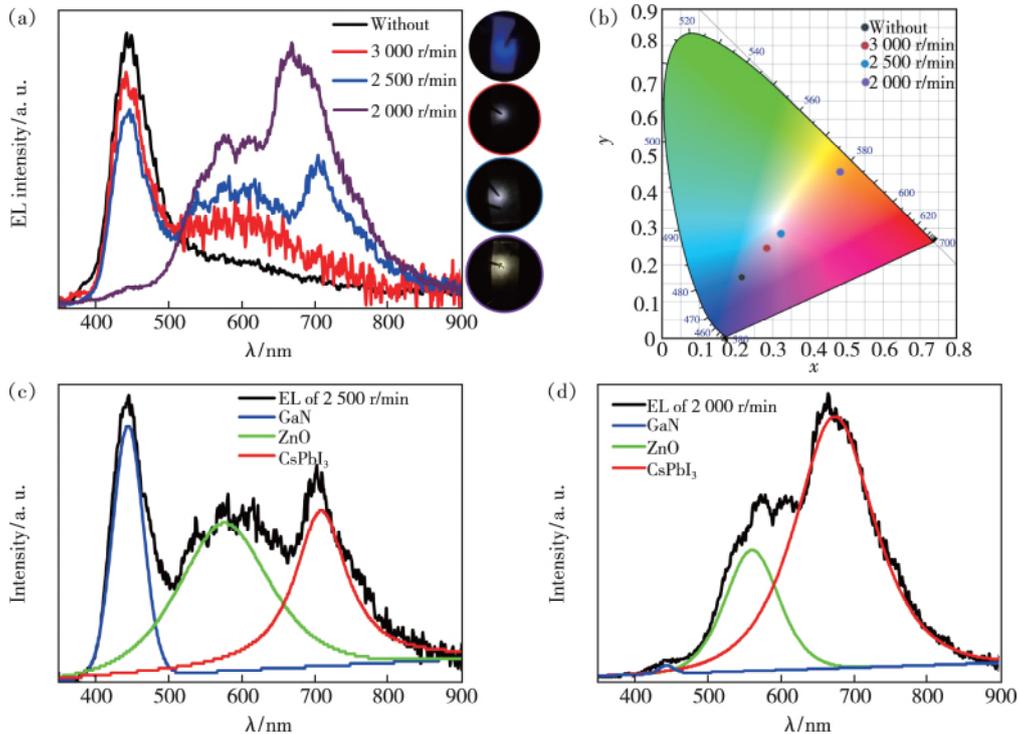


图 7 不同转速下生长 CsPbI<sub>3</sub> 后, CsPbI<sub>3</sub>/ZnO 纳米线/p-GaN 异质结 LED 的电致发光(EL)光谱 ( $I \approx 8$  mA) (a) 与 CIE 坐标(b); (c) 2 500 r/min 转速旋涂的 CsPbI<sub>3</sub>/ZnO 纳米线/p-GaN 异质结 LED 的 EL 光谱高斯拟合; (d) 2 000 r/min 转速旋涂的 CsPbI<sub>3</sub>/ZnO 纳米线/p-GaN 异质结 LED 的 EL 光谱高斯拟合。

Fig. 7 EL spectra ( $I \approx 8$  mA) (a) and color coordinates(b) of CsPbI<sub>3</sub>/ZnO nanowires/p-GaN heterojunction LEDs with CsPbI<sub>3</sub> growing at different rotating speeds. (c) Gaussian fitting of EL spectra of CsPbI<sub>3</sub>/ZnO nanowires/p-GaN heterojunction LED spin-coated at 2 500 r/min. (d) Gaussian fitting of EL spectra of CsPbI<sub>3</sub>/ZnO nanowires/p-GaN heterojunction LED spin-coated at 2 000 r/min.

### 3.5 器件电致发光机理

器件的电致发光机理可以利用能带理论进行解释。如图 8(a) 所示, 对于 p-GaN 和 ZnO 纳米线形成的 pn 结, 材料界面处形成的导带带阶和价带带阶分别为 0.15 eV 和 0.12 eV<sup>[15]</sup>, 因此该界面对电子和空

穴的势垒大小基本相同。当施加正向电压时, 电子从 ZnO 一侧向 p-GaN 注入, 并在 GaN 一侧复合产生蓝光发射。同时, 来自于 p-GaN 一侧的空穴在电场作用下注入到 ZnO 一侧, 并与 ZnO 侧的电子复合并产生光发射(紫外、黄光发射)。然而, 由于 GaN 的

空穴迁移率远低于 ZnO 的电子迁移率<sup>[20]</sup>, 导致 ZnO 向 p-GaN 一侧的电子注入占主导地位, 使得 n-ZnO/p-GaN 异质结 LED 以 GaN 蓝光发射为主。在 ZnO 表面覆盖 CsPbI<sub>3</sub> 层后, CsPbI<sub>3</sub>/ZnO 纳米线异质结的能带图如图 8(b) 所示, CsPbI<sub>3</sub> 吸收了 n-ZnO/p-GaN 异质结发射的蓝光, 其价带电子被激发到导带上, 在价带留下光生空穴。由于 ZnO 纳米线是采用真空沉积技术制备, 在缺氧环境下 ZnO 纳米线中会出现 V<sub>O</sub>、O<sub>i</sub> 等缺陷, 从而形成相应的杂质能级<sup>[21]</sup>。由于 CsPbI<sub>3</sub> 与 ZnO 紧密结合, 而 ZnO 的导电性能远优于

CsPbI<sub>3</sub>, 并且 CsPbI<sub>3</sub> 的价带位置和 ZnO 的缺陷能级比较接近, 因而 CsPbI<sub>3</sub> 中的光生空穴比较容易转移到 ZnO 的缺陷能级上。当 CsPbI<sub>3</sub> 导带上的电子向下跃迁就会与 CsPbI<sub>3</sub> 的价带和 ZnO 的缺陷能级上的空穴复合, 从而在 CsPbI<sub>3</sub> 和 ZnO 中产生红光和黄绿光发射<sup>[12-22]</sup>。随着 CsPbI<sub>3</sub> 层厚度的增大, 对 n-ZnO/p-GaN 异质结的蓝光发射的吸收越来越强, 覆盖了 CsPbI<sub>3</sub> 层的异质结器件的黄绿光与红光发射也越来越强, 最后只有黄绿光和红光出射, 而蓝光则被完全吸收, 产生如图 7 所示的发光变化规律。

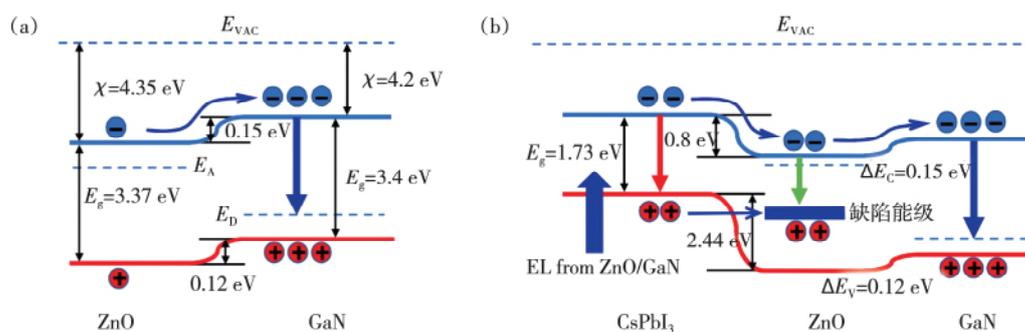


图 8 (a) ZnO 纳米线/p-GaN 异质结的能带结构; (b) CsPbI<sub>3</sub>/ZnO 纳米线/p-GaN 异质结的能带结构。

Fig. 8 (a) Energy band structure of the ZnO nanowires/p-GaN heterojunction. (b) Energy band structure of the CsPbI<sub>3</sub>/ZnO nanowires/p-GaN heterojunction.

## 4 结 论

本文利用高压脉冲激光沉积技术在 p-GaN 衬底上制备了高质量的 ZnO 纳米线, 并在其表面生长了 CsPbI<sub>3</sub> 纳米结构。相对于 ZnO 纳米线/p-GaN 异质结 LED, CsPbI<sub>3</sub>/ZnO 纳米线/p-GaN 异质结 LED 在正向偏压下的电致发光光谱表现出宽带的可见光发射。通过调节注入电流和 CsPbI<sub>3</sub> 的旋涂转速, 可以实现 CsPbI<sub>3</sub>/ZnO 纳米线/p-GaN 异质结 LED 发光颜色的调控。随着注入电

流增大, 发光颜色从橙色区逐渐过渡到白光区; 而随着旋涂转速的降低, 发光则从白光区域逐渐变到橙黄色区。本工作利用 ZnO 纳米线/p-GaN 异质结并复合 CsPbI<sub>3</sub> 钙钛矿材料, 可实现器件的白光发射, 为单芯片白光 LED 的发展提供了新思路。

本文专家审稿意见及作者回复内容的下载地址:  
<http://cjil.lightpublishing.cn/thesisDetails#10.37188/CJL.20210225>.

## 参 考 文 献:

- [1] NAKAMURAS FASOL G. *The Blue Laser Diode: GaN Based Light Emitters and Lasers* [M]. Berlin: Springer Press, 1996: 1-5.
- [2] LIU T, LI D, HU H *et al.* Piezo-phototronic effect in InGaN/GaN semi-floating micro-disk LED arrays [J]. *Nano Energy*, 2020, 67: 104218.
- [3] ZHANG R, WANG B Y, ZHOU P *et al.* A novel Ce<sup>3+</sup>: Y<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub> and Eu<sup>2+</sup>: Sr<sub>2</sub>Si<sub>5</sub>N<sub>8</sub> dual phosphors-in-glass thick film for warm white LED [J]. *Mater. Lett.*, 2018, 221: 31-34.
- [4] BAEK S D, PORTE Y, KIM Y C *et al.* Fabrication of ZnO homojunction-based color-switchable bidirectional LEDs by using a hydrothermal growth method [J]. *J. Mater. Chem. C*, 2017, 5(36): 9479-9487.
- [5] HUANG Y, ZHOU X Y, ZHANG L C *et al.* Tunable electroluminescence from an n-ZnO/p-GaN heterojunction with a CsPbBr<sub>3</sub> interlayer grown by pulsed laser deposition [J]. *J. Mater. Chem. C*, 2020, 8(35): 12240-12246.

- [ 6 ] KAEWMEECHAIC LAOSIRITAWORN Y JAROENJITTICHAH A P. DFT band alignment of polar and nonpolar GaN/MgGeN<sub>2</sub>, ZnO/MgGeN<sub>2</sub> and GaN/ZnO heterostructures for optoelectronic device design [J]. *Appl. Surf. Sci.*, 2020 533: 147503.
- [ 7 ] NIU S R ZHAO F Z HUANG Y *et al.* Enhanced p-CuI/n-ZnO photodetector based on thermal evaporated CuI and pulsed laser deposited ZnO nanowires [J]. *Opt. Lett.*, 2020 45(2): 559-562.
- [ 8 ] JEONG S OH S K RYOU J H *et al.* Monolithic inorganic ZnO/GaN semiconductors heterojunction white light-emitting diodes [J]. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2018 10(4): 3761-3768.
- [ 9 ] KIM J W LEE S J BISWAS P *et al.* Solution-processed n-ZnO nanorod/p-Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoplate heterojunction light-emitting diode [J]. *Appl. Surf. Sci.*, 2017 406: 192-198.
- [10] JEONGB HAN H CHOI Y J *et al.* All-inorganic CsPbI<sub>3</sub> perovskite phase-stabilized by poly(ethylene oxide) for red-light-emitting diodes [J]. *Adv. Funct. Mater.*, 2018 28(16): 1706401.
- [11] DUTTA A PRADHAN N. Phase-stable red-emitting CsPbI<sub>3</sub> nanocrystals: successes and challenges [J]. *ACS Energy Lett.*, 2019 4(3): 709-719.
- [12] ZHANG H X WU C X ZHANG C R *et al.* p-GaN/n-ZnO nanorod/CsPbBr<sub>3</sub> quantum dots decorated with ZnO nanoseeds for light-emitting diodes [J]. *ACS Appl. Nano Mater.*, 2019 2(12): 7661-7668.
- [13] LI Z Z ZHOU F G WANG Q *et al.* Approaches for thermodynamically stabilized CsPbI<sub>3</sub> solar cells [J]. *Nano Energy*, 2020 71: 104634.
- [14] ZHAO H XU J ZHOU S J *et al.* Preparation of tortuous 3D  $\gamma$ -CsPbI<sub>3</sub> films at low temperature by CaI<sub>2</sub> as dopant for highly efficient perovskite solar cells [J]. *Adv. Funct. Mater.*, 2019 29(27): 1808986.
- [15] ZHANG L C LI Q S SHANG L *et al.* Electroluminescence from n-ZnO: Ga/p-GaN heterojunction light-emitting diodes with different interfacial layers [J]. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 2012 45(48): 485103.
- [16] ZHANG L C LI Q S SHANG L *et al.* Improvement of UV electroluminescence of n-ZnO/p-GaN heterojunction LED by ZnS interlayer [J]. *Opt. Express*, 2013 21(14): 16578-16583.
- [17] ALVI N H UL HASAN K NUR O *et al.* The origin of the red emission in n-ZnO nanotubes/p-GaN white light emitting diodes [J]. *Nanoscale Res. Lett.*, 2011 6(1): 130-137.
- [18] LUO P F XIA W ZHOU S W *et al.* Solvent engineering for ambient-air-processed phase-stable CsPbI<sub>3</sub> in perovskite solar cells [J]. *J. Phys. Chem. Lett.*, 2016 7(18): 3603-3608.
- [19] DARMAWAN Y A YAMAUCHI M MASUO S. *In situ* observation of a photodegradation-induced blueshift in perovskite nanocrystals using single-particle spectroscopy combined with atomic force microscopy [J]. *J. Phys. Chem. C*, 2020 124(34): 18770-18776.
- [20] HUO C Q ZENG H CAO P J *et al.* Tailoring of electroluminescence from n-ZnO/p-GaN heterojunctions [J]. *J. Lumin.*, 2018 198: 400-404.
- [21] ALVI N H WILLANDER M NUR O. The effect of the post-growth annealing on the electroluminescence properties of n-ZnO nanorods/p-GaN light emitting diodes [J]. *Superlatt. Microstruct.*, 2010 47(6): 754-761.
- [22] WANG Y YANG L CHEN H Y *et al.* White LED based on CsPbBr<sub>3</sub> nanocrystal phosphors *via* a facile two-step solution synthesis route [J]. *Mater. Res. Bull.*, 2018 102: 48-52.



周啸宇(1995-)男,山东东营人,硕士研究生,2018年于鲁东大学获得学士学位,主要从事新能源材料制备及光电器件应用的研究。

E-mail: phyzhouxy@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: phzlc@63.com



赵凤周(1976-)男,山东莱州人,博士,副教授,硕士研究生导师,2006年于中国科学技术大学获得博士学位,主要从事紫外光电材料与器件、光学材料中物理问题及固体发光的研究。

E-mail: fzzhao@ldu.edu.cn