

氯化铯掺杂PEDOT：PSS助力高效率、高亮度钙钛矿发光二极管

黎明亮，林克斌，卢建勋，冯文静，马青山，张文华，魏展画

引用本文：

黎明亮，林克斌，卢建勋，等. 氯化铯掺杂PEDOT：PSS助力高效率、高亮度钙钛矿发光二极管[J]. *液晶与显示*, 2021, 36(1): 141–148.

LI Ming-liang, LIN Ke-bin, LU Jian-xun, et al. PEDOT: PSS doped with cesium chloride for highly efficient and bright metal halide perovskite light-emitting diodes[J]. *Chinese Journal of Liquid Crystals and Displays*, 2021, 36(1): 141–148.

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.37188/CJLCD.2020-0272>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

钙钛矿发光二极管的研究进展

Research progress of perovskite light-emitting diodes

液晶与显示. 2021, 36(1): 105–112 <https://doi.org/10.37188/CJLCD.2020-0284>

三氟乙酸盐诱导的光谱稳定的蓝光钙钛矿发光二极管

Highly stable blue perovskite light-emitting diodes induced by trifluoroacetate

液晶与显示. 2021, 36(1): 123–133 <https://doi.org/10.37188/CJLCD.2020-0286>

蓝光钙钛矿材料及其电致发光器件

Blue perovskite materials for light-emitting diodes

液晶与显示. 2021, 36(1): 113–122 <https://doi.org/10.37188/CJLCD.2020-0215>

有机添加剂在钙钛矿电致发光器件中的应用

Application of organic additive in perovskite light-emitting diodes

液晶与显示. 2021, 36(1): 149–157 <https://doi.org/10.37188/CJLCD.2020-0261>

具有PEDOT：PSS/HAT-CN双空穴注入层的高效柔性OLED器件

High-efficiency flexible OLED devices with PEDOT: PSS/HAT-CN double hole injection layer

液晶与显示. 2020, 35(2): 99–107 <https://doi.org/10.3788/YJYXS20203502.0099>

文章编号:1007-2780(2021)01-0141-08

氯化铯掺杂 PEDOT : PSS 助力高效率、高亮度钙钛矿发光二极管

黎明亮^{1,2}, 林克斌², 卢建勋², 冯文静², 马青山¹, 张文华^{1*}, 魏展画^{2*}

(1. 中国工程物理研究院 化工材料研究所 四川新材料中心, 四川 成都 610200;
2. 华侨大学 材料科学与工程学院 发光材料与信息显示研究院, 福建 厦门 361021)

摘要:空穴传输层(Hole Transport Layer, HTL)是金属卤化物钙钛矿发光二极管(Perovskite Light-emitting Diodes, Pero-LEDs)中影响载流子传输平衡的一个重要因素。聚(3,4-乙烯基二氧噻吩):聚苯乙烯磺酸钠(Poly(3,4-ethylenedioxythiophene):Poly(styrene sulfonate), PEDOT:PSS)薄膜因其优异的导电性能、光透过率以及简单的溶液制膜工艺,而广泛应用于 Pero-LEDs 的 HTL。然而,钙钛矿发光层的价带与 PEDOT:PSS 薄膜最高占据分子轨道(Highest Occupied Molecular Orbital, HOMO)能级之间能带差较大,增大了空穴注入势垒,继而降低了器件效率。本文通过向 PEDOT:PSS 水溶液掺入适量的氯化铯(CsCl)添加剂,有效调控了 PEDOT:PSS 薄膜的 HOMO 能级,使其与钙钛矿发光层更加匹配;同时 CsCl 掺杂也提高了 PEDOT:PSS 薄膜的空穴传输能力,使载流子传输更趋于平衡。基于改性的 PEDOT:PSS 薄膜,最佳器件达到了 124 012 cd/m² 的高亮度,其最大外量子效率(External Quantum Efficiency, EQE)达到了 10.39%;相对于未掺杂的样品,最大亮度增加了 25.49%,最大 EQE 增加了 63.88%。

关键词:钙钛矿发光二极管;PEDOT:PSS;氯化铯;掺杂

中图分类号:TN383.1 **文献标识码:**A **doi:**10.37188/CJLCD.2020-0272

PEDOT : PSS doped with cesium chloride for highly efficient and bright metal halide perovskite light-emitting diodes

LI Ming-liang^{1,2}, LIN Ke-bin², LU Jian-xun², FENG Wen-jing²,
MA Qing-shan¹, ZHANG Wen-hua^{1*}, WEI Zhan-hua^{2*}

(1. *Sichuan Research Center of New Materials, Institute of Chemical Materials, China Academy of Engineering Physics, Chengdu 610200, China;*

2. Institute of Luminescent Materials and Information Displays, College of Materials Science and Engineering, Huaqiao University, Xiamen 361021, China)

Abstract: Hole Transport Layer (HTL) is an important factor affecting carrier transport balance in metal halide Perovskite Light-emitting Diodes (Pero-LEDs). Poly(3,4-ethylenedioxythiophene):Poly(styrene sulfonate) (PEDOT:PSS) films are widely used as the HTL of Pero-LEDs due to their

收稿日期:2020-10-10;修订日期:2020-11-11.

基金项目:国家自然科学基金(No.51802102, No.21805101, No.51902110);四川省自然科学基金(No. 2020Yj0193)

Supported by National Natural Science Foundation of China(No.51802102, No.21805101, No.51902110);
Natural Science Foundation of Sichuan(No. 2020Yj0193)

* 通信联系人, E-mail: whzhang@caep.cn; weizhanhua@hqu.edu.cn

excellent conductive properties, light transmittance and simple solution preparation. However, the gap between the valence band of perovskite and the highest occupied molecular orbital (HOMO) energy level of PEDOT : PSS film is large, which increases the hole injection barrier and thus reduces the device efficiency. Herein, a simple method of directly adding cesium chloride (CsCl) into PEDOT : PSS aqueous solution improved the hole transport capacity of PEDOT : PSS film significantly, making the carrier transport more balanced. Based on the modified PEDOT : PSS film, the best device reaches high brightness of 124 012 cd/m^2 , and the maximum external quantum efficiency (EQE) reaches 10.39%, respectively. Compared with the undoped samples, the maximum brightness increased by 25.49%, and the maximum EQE increased by 63.88%.

Key words: perovskite light-emitting diodes; PEDOT : PSS; CsCl; doping

1 引言

近年来,新兴的金属卤化物钙钛矿因其具有窄带发射、可调波长、高光致发光量子产率(Photoluminescence Quantum Yield, PLQY)等优点,使其在光电领域拥有巨大的应用潜力,备受科研工作者的关注,这些优异的性质可能使其成为新一代发光二极管(Light-emitting Diodes, LEDs)材料。自从2014年,Friend与其同事首次在室温下制备了基于 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$ 的钙钛矿发光器件以来^[1], Pero-LEDs 的性能得到显著改善,其EQE呈现高速增长,其中,红光、近红外和绿光 Pero-LEDs 在短时间内获得了超过20%的EQE^[2-5]。然而,相对于成熟的有机发光二极管(Organic Light-emitting Diode, OLEDs)和量子点发光二极管(Quantum Dot Light-emitting Diode, QLEDs), Pero-LEDs 在器件性能方面依然有很大差距^[6-8]。

Pero-LEDs 的一般结构包括负极电极、电子传输层(Electron Transport Layer, ETL)、钙钛矿发光层、空穴传输层以及正极电极。要实现高的发光效率,不仅要求钙钛矿发光层具有优异的光电性能,还需要传输层具有优异的载流子传输能力以及各层的光透过性。PEDOT : PSS 薄膜因其优异的导电性能、光透过率以及简单的溶液制膜工艺等优点,广泛应用于 Pero-LEDs 的 HTL。然而, PEDOT : PSS 薄膜的 HOMO 能级为 $-5.0 \sim -5.1 \text{ eV}$,与钙钛矿的价带($-5.6 \sim 5.9 \text{ eV}$)不匹配,对空穴传输不利,会引起空穴传输与电子传输效率的不平衡^[6,9]。目前,已有一些改性措施应用在 PEDOT : PSS 膜层中,用来改善

其相关性能。Wang 等人^[10],通过在 PEDOT : PSS 薄膜退火前滴入甲醇,降低了 PEDOT : PSS 薄膜和 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ 钙钛矿薄膜之间的势垒,提高了 PEDOT : PSS 的空穴注入效率,使器件起亮电压和最大亮度从未处理的 3.3 V 与 201 cd/m^2 提高到了甲醇处理后的 2.4 V 与 1 565 cd/m^2 。Yang 等人^[11]通过在 PEDOT : PSS 溶液中加入 MoO_3 的氨溶液,降低了 PEDOT : PSS 层与钙钛矿 CsPbBr_3 层的能垒,提高了空穴注入能力;并且,掺杂后的 PEDOT : PSS 薄膜能够提高钙钛矿 CsPbBr_3 的结晶性,增大晶粒尺寸。改性后的器件最大亮度达到 $\sim 34\,420 \text{ cd}/\text{m}^2$,电流效率为 $\sim 7.30 \text{ cd}/\text{A}$,并且器件在连续运行 2 h 后效率没有明显降低。Wu 等人^[12]通过在成膜后的 PEDOT : PSS 上旋涂甲醇、乙醇和异丙醇的方式,来制备高性能的 Pero-LEDs;其中,采用甲醇处理的 PEDOT : PSS 膜作空穴传输层的样品,相对于初始样品最大亮度与最大电流效率从 261 cd/m^2 与 0.1 cd/A 提升到了 2 075 cd/m^2 与 0.38 cd/A 。效率提升是由于醇溶剂处理的协同作用。一方面,高极性的醇类在带正电荷的 PEDOT 和带负电荷的 PSS 之间引入了一种屏蔽效应,从而可以在旋涂过程中从 PEDOT : PSS 中带走一些绝缘体 PSS,这将使经过处理的 PEDOT : PSS 膜具有更高的导电性,并且可以在钙钛矿活性层中注入更多的孔洞;另一方面,醇极性越高, PEDOT : PSS 膜的表面能越大,从而使钙钛矿晶粒更小,覆盖度更好,从而产生有效的辐射复合。然而这一类对 PEDOT : PSS 的改性方法涉及多个步骤,需要控制多个参数,不利于控制重复性,并且去除了 PEDOT : PSS 成膜方式简单的优点。

本文通过直接在 PEDOT:PSS 水溶液中加入 CsCl 添加剂的简单方法,使 PEDOT:PSS 薄膜的空穴传输能力得到了明显提升,增加了电子-空穴注入平衡;并且降低了薄膜的 HOMO 能级,更加符合钙钛矿的能级特征,此外, PEDOT:PSS 薄膜的性能变化使自身以及钙钛矿发光层出现了更有利于发光性能的变化。基于改性的 PEDOT:PSS 薄膜,最佳器件达到了 $124\ 012\text{ cd/m}^2$ 的高亮度;其最大的 EQE 为 10.39%;相对于未掺杂的样品,最大亮度增加了 25.49%,最大 EQE 增加了 63.88%。

2 实验

2.1 实验材料与器件制备

除非另有说明,所有化学品均购自 Sigma-Aldrich 公司,并且在使用前未作其他处理。

钙钛矿 CsPbBr_3 前驱体的预合成^[13]:将 PbBr_2 (10 mmol, 3.655 g) 溶解于氢溴酸 (15 mL) 中,然后逐滴加入 CsBr 水溶液(预配置: 10 mmol, 2.13 g CsBr 溶解于 5 mL 去离子水),生成橘色沉淀。然后将沉淀过滤,并用无水乙醇洗涤两次;在真空炉中, $60\text{ }^\circ\text{C}$ 干燥 12 h 后备用。

Pero-LEDs 的制备:制备之前先依次使用去离子水、丙酮、异丙醇和无水乙醇对刻蚀过的氧化铟锡(Indium Tin Oxide, ITO)镀膜玻璃进行超声波清洗,然后存放在无水乙醇中。制备器件时首先使用压缩氮气吹干 ITO 玻璃基底,然后使用 UV- O_3 清洗机(Novascann, PSD)进一步清洗玻璃基底 15 min。在处理后的 ITO 基底上旋涂 ($4\ 000\text{ r/min}$, 40 s) 制备 PEDOT:PSS (AI 4083) 薄膜,然后在空气中 $150\text{ }^\circ\text{C}$ 退火处理 15 min(掺杂样品是直接将 CsCl 按掺杂质量溶于 PEDOT:PSS 溶液中)。退火处理完成,待样品冷却到室温后,将样品转移至充满氮气的手套箱中。 $30\text{ }\mu\text{L}$ 配置好的钙钛矿溶液 (0.3 mol/L CsBr: 预合成 $\text{CsPbBr}_3 = 0.4:1$, DMSO 溶液) 按 $1\ 500\text{ r/min}$, 60 s 旋涂在 PEDOT:PSS 层上。最后,利用真空热蒸发系统在低于 $5.0\times 10^{-4}\text{ Pa}$ 真空条件下,依次制备厚度为 200 nm 的 4,6-二(3,5-二-3-吡啶苯基)-2-甲基嘧啶 (4,6-Bis(3,5-di(pyridin-3-yl)phenyl)-2-methylpyrimidine, B3PYMPM) 层、6 nm 的 Cs_2CO_3 层和 120 nm 的 Al 层。

2.2 表征

使用 Keithley 2400 仪器测量器件的电流密度-电压数据;同时使用积分球(GPS-4P-SL)搭配光纤光谱仪系统(QE-Pro, 海洋光学)记录发光性能(亮度、EQE、电致发光光谱、稳态光致发光光谱与紫外-可见吸收等)。 PEDOT:PSS 薄膜的能量色散谱(Energy Dispersion Spectrum, EDS)与钙钛矿薄膜的表面形貌通过 JSM-7610F 场发射扫描电子显微镜(Scanning Electron Microscope, SEM)进行表征。 PEDOT:PSS 薄膜表面的粗糙度由原子力显微镜 (Atomic Force Microscope, AFM) (Bruker Multimode 8) 进行表征。 X 射线光电子能谱(X-ray Photoelectron Spectrum, XPS)和紫外光电子能谱(Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy, UPS)在 X 射线光电子能谱仪(Thermofisher ESCALAB Xi+) 上获得。 X 射线粉末衍射(X-ray Powder Diffraction, XRD)图谱由日本理学先进衍射仪(Bruker AXS) 获得。

3 结果与讨论

CsCl 不同掺入量(无掺杂, 3 mg/mL, 6 mg/mL, 9 mg/mL) 的 Pero-LEDs 的性能如图 1 所示,相应的一些器件参数列在表 1 中。图 1(a)与 1(b)分别为本文在玻璃基底上制备的 Pero-LEDs 器件的结构示意图与能级示意图,其中图 1(b)中虚线部分表示经过 CsCl 掺杂的 PEDOT:PSS 薄膜 HOMO 能级降低的部分。图 1(c)为器件在不同电压下的电致发光光谱,图中显示随着电压的变化发光峰位置保持不变,表现出了出色的发光稳定性;插图为器件在 4 V 电压下的发光实物图。图 1(d)~1(e)显示的是不同 CsCl 掺杂样品的器件性能图。图 1(d)中 J - V - L 曲线表明掺入

表 1 不同 CsCl 掺杂量的器件参数表

Tab.1 Device parameters with different CsCl doping concentration

CsCl 掺杂量 ($\text{mg}\cdot\text{mL}^{-1}$)	$L_{\text{max}}/$ ($\text{cd}\cdot\text{m}^{-2}$)	$\text{EQE}_{\text{max}}/\%$	V_{on}/V
0	98 816	6.34	2.40
3	124 012	10.39	2.40
6	118 993	7.50	2.40
9	73 835	2.21	2.60

CsCl 后,微量掺杂(3 mg/mL)的器件表现出与未掺杂器件相似的电流密度曲线。随着掺杂量的继续增加,器件的电流密度会先增大后减小,这一结果表明掺入 CsCl 能够改变空穴的注入效率;使器件的载流子平衡出现变化。同时,3 mg/mL CsCl 与 6 mg/mL 掺杂的器件表现出了较高的亮度,其中 3 mg/mL 的样品达到了 $124\ 012\ \text{cd}/\text{m}^2$ 的

最高亮度。同样的结果如图 1(e)所示,微量掺杂 CsCl(3 mg/mL)的样品表现出了 10.39% 的最高 EQE。然而,CsCl 掺入量继续增多后,器件的亮度与其他性能出现了快速的降低。图 1(f)为同一批微量掺杂器件的 EQE 分布图,分布图的结果显示,超过了 50% 的微量掺杂样品的效率优于未掺杂样品的最优效率。

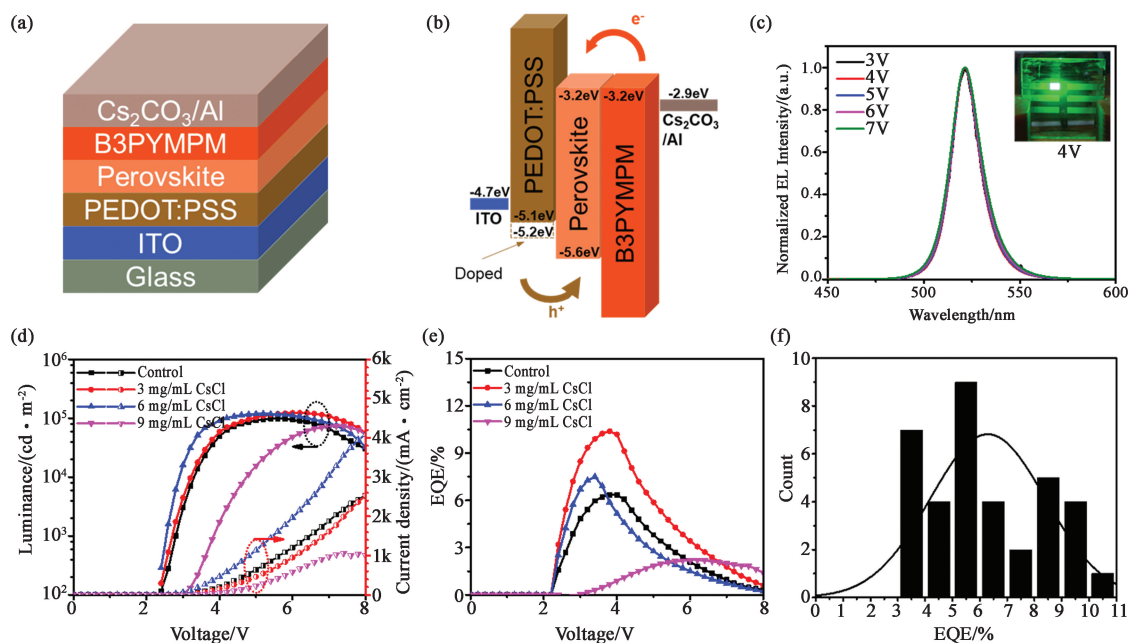


图 1 Pero-LEDs (a) 器件结构示意图; (b) 能级示意图; (c) 不同电压下的电致发光光谱(插图为器件在 4 V 电压下的发光照片); CsCl 不同掺杂量的器件 (d) J - V - L ; (e) EQE- V ; (f) 3 mg/mL CsCl 掺杂 PEDOT : PSS Pero-LEDs 的 EQE 统计直方图。

Fig.1 (a) Schematic diagram of device structure; (b) Energy level schematic diagram; (c) Electroluminescence (EL) spectra at different voltages of Pero-LEDs (the inset is the light-emitting photo of the device at 4 V); (d) J - V - L ; (e) EQE- V comparison diagram of the device doped with different CsCl; (f) Statistic histograms of peak EQE of Pero-LEDs with 3 mg/mL CsCl doped PEDOT : PSS.

掺入微量的 CsCl 后,器件效率提升的原因可能是以下几种情况:一是掺入的 CsCl 形成了部分的离子电导,增强了 PEDOT : PSS 层传输空穴的能力,从而与电子注入的平衡得到了增强;二是掺杂 CsCl 降低了空穴传输层与发光层的势垒;三是掺杂的 PEDOT : PSS 薄膜上表面会出现一些变化,从而引起钙钛矿薄膜性能的变化。为了进一步探索提高效率的机理,对掺杂与未掺杂 CsCl 的 PEDOT : PSS 层以及在掺杂和未掺杂的 PEDOT : PSS 层上的钙钛矿发光层的相关性质进行了探讨。为了探索 CsCl 进入 PEDOT : PSS 薄膜后,对 Pero-LEDs 可能形成的影响,对掺杂

前后 PEDOT : PSS 薄膜性能进行相关测试。首先为了了解掺入 CsCl 后,PEDOT : PSS 薄膜传导载流子性能的变化,制备了纯电子器件(ITO/B3PYMPM/Pero/B3PYMPM/Cs₂CO₃/Al)与纯空穴器件(ITO/PEDOT : PSS(W/O Doped)/Pero/MoO₃/Au)(其中 W/O Dope 分别代表了所用 PEDOT : PSS 采用掺杂与未采用掺杂),测试结果如图 2(a)所示。图中 J - V 曲线显示,微量(3 mg/mL)CsCl 掺杂能够在提升 PEDOT : PSS 薄膜空穴传输能力的同时,达到和电子传输层传输更好的平衡;然而随着含量的继续增加,空穴传输层传输空穴的能力会超过选用体系传输电子的

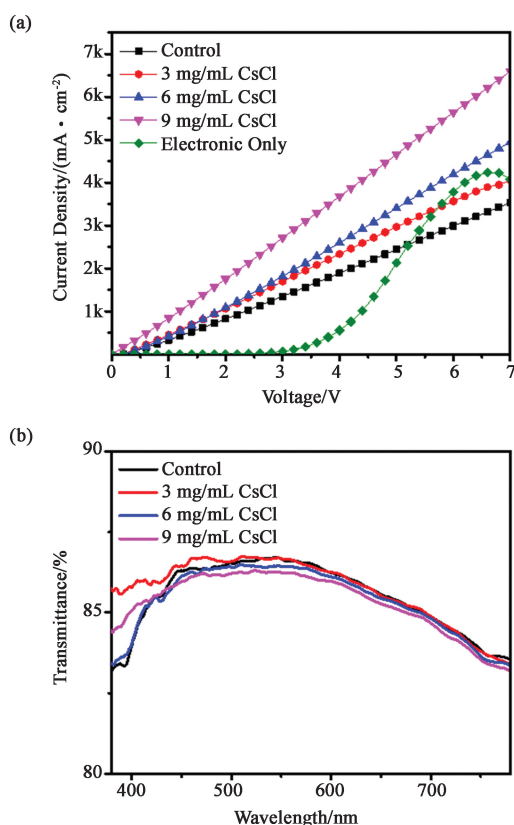


图2 不同 CsCl 掺杂量的 PEDOT:PSS 薄膜的(a) 纯空穴器件与纯电子器件的 J - V 曲线,(b)光透过率。

Fig.2 (a) J - V curves of the electron-only device based on B3PYMPM, and hole-only devices based on the PEDOT:PSS doped with different CsCl; (b) Light transmittance of the PEDOT:PSS doped different CsCl.

能力,形成不平衡的载流子传输。空穴传输层的透过率是影响钙钛矿发光二极管发光性能的一个重要参数;图 2(b)为涂覆在白玻璃上面的 PEDOT:PSS 薄膜的可见光透过率,如图所示,掺入 CsCl 后,薄膜的透过率在短波段会出现变化,然而在大部分中长波段的可见光区,掺杂样品的透过率几乎与未掺杂样品一致。本文采用的发光层发光波段为 521 nm 左右,所以不影响器件出光率。XPS 和 UPS 测量了掺杂与未掺杂 PEDOT:PSS 膜的成分和能级变化,结果如图 3(a)和 3(b)所示。XPS(图 3(a))测试结果显示了掺杂与未掺杂 PEDOT:PSS 薄膜的 S(2p)峰谱,谱图中有两个信号频带:由 PSS 发出的低频段 166~171 eV 信号,以及由 PEDOT 发出的高频

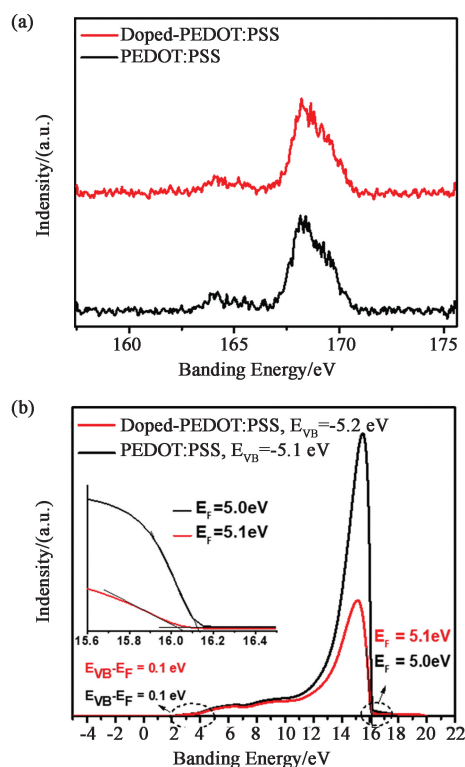


图3 (a)掺杂与未掺杂 CsCl 的 PEDOT:PSS 薄膜的(a)XPS 谱图,与(b)UPS 谱图。

Fig.3 (a) XPS spectrogram, and (b) UPS spectrogram of the PEDOT:PSS films doped with/without CsCl.

段 160~166 eV 信号。相对峰强度可用于确定 PSS 与 PEDOT 的变化^[6]。图 3(a)显示,PEDOT 与 PSS 峰信号几乎没有改变,说明了 CsCl 的掺入不会影响 PEDOT 与 PSS 的化学形态以及组成比例。UPS 数据(图 3(d))显示,掺入 CsCl 后,PEDOT:PSS 薄膜的 HOMO 能级更深(5.1~5.2 eV),更符合钙钛矿的 VBmax(5.6 eV),从而能够减少 PEDOT:PSS 层到钙钛矿层的空穴注入势垒。

为了证明掺入的 CsCl 进入了 PEDOT:PSS 层,对掺杂后的 PEDOT:PSS 薄膜样品进行了 EDS 测试,如图 4(a)和 4(b)所示;其中,因为样品在掺杂量为 3 mg/mL 与 6 mg/mL 时,含量过低,这里采用的是 9 mg/mL 的样品进行测试说明。图 4(a)和 4(b)分别为掺杂的样品氯元素与铯元素的信号,图中信息表明掺杂的 CsCl 进入了 PEDOT:PSS 层中,并且氯元素与铯元素均匀地分布在 PEDOT:PSS 层中。空穴传输层表面的粗糙度会影响钙钛矿材料在空穴传输层表面的形

貌、晶核形成速率以及结晶速率等,AFM 用于表征 PEDOT : PSS 薄膜表面的粗糙度。AFM 测试结果如图 4(c)~4(f)所示,分别对应了 CsCl 不

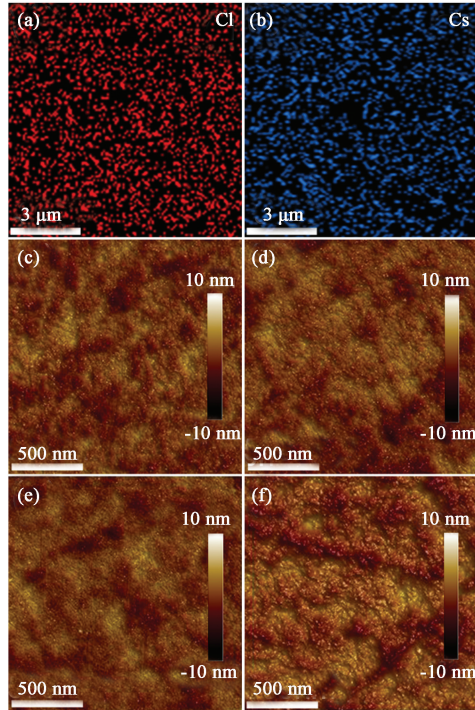


图 4 掺杂 9 mg/mL 样品的 EDS 图(a,b),不同 CsCl 掺杂量的 PEDOT : PSS 薄膜 AFM 图((c)未掺杂,(d)3 mg/mL,(e)6 mg/mL,(f)9 mg/mL)。

Fig.4 EDS images (a, b) of the doped sample with 9 mg/mL CsCl and AFM images of PEDOT : PSS films doped with different CsCl ((c) without doped, (d)3 mg/mL, (e)6 mg/mL, (f)9 mg/mL).

同掺入量(无掺杂,3 mg/mL,6 mg/mL, 9 mg/mL),样品的粗糙度依次为 0.905,0.992,0.889 nm 以及 0.969 nm;掺杂前后 PEDOT : PSS 薄膜表面的粗糙度都低于 1 nm,表明掺杂 CsCl 对 PEDOT : PSS 薄膜表面的粗糙度几乎不产生影响。

对旋涂在不同 CsCl 掺杂量的 PEDOT : PSS 薄膜上的钙钛矿薄膜进行了 SEM、XRD、吸收光谱(Absorption spectrum, Ab)以及光致发光光谱(Photoluminescence spectra, PL)等测试,以评估掺杂 CsCl 前后,是否影响在 PEDOT : PSS 薄膜上旋涂的钙钛矿性质。图 5 为涂覆在不同 CsCl 掺杂量的 PEDOT : PSS 薄膜上的钙钛矿 SEM 图,如图所示,掺杂 CsCl 后,钙钛矿薄膜的表面覆盖率出现了明显的增加,薄膜的空隙明显减少,而钙钛矿晶粒的大小没有产生明显的变化;这可能是掺杂后的 PEDOT : PSS 薄膜表面存在

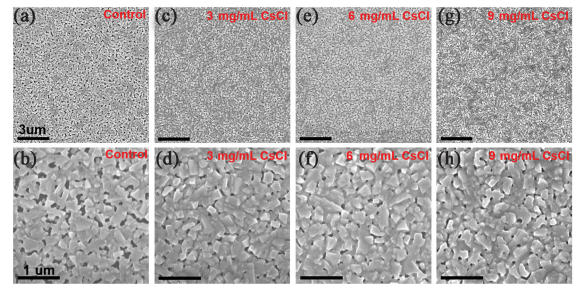


图 5 涂覆不同 CsCl 掺杂量的 PEDOT : PSS 薄膜上的钙钛矿 SEM 图((a,b)未掺杂,(c,d)3 mg/mL,(e,f)6 mg/mL,(g,h)9 mg/mL)。

Fig.5 SEM images of perovskite films on PEDOT : PSS films doped with different CsCl ((a, b) without doped, (c, d) 3 mg/mL, (e, f) 6 mg/mL, (g, h) 9 mg/mL)

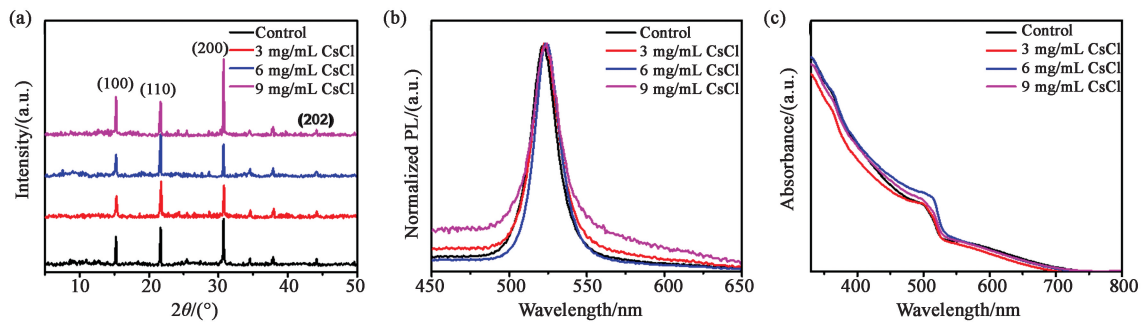


图 6 涂覆在不同 CsCl 掺杂量的 PEDOT : PSS 薄膜上的钙钛矿的(a)XRD 图谱,(b)PL 曲线,(c)吸收曲线。

Fig.6 (a)XRD patterns, (b)PL curves, (c) absorption curves of perovskite films on PEDOT : PSS films doped with different CsCl.

的一些氯元素与铯元素的化学位点引起的结晶性能变化。然而,随着掺杂量的继续增加,钙钛矿的晶粒大小以及薄膜的覆盖率不再产生变化,说明了影响钙钛矿结晶性有利变化的因素在微量掺杂时已经饱和。图 6(a)为涂覆在不同 CsCl 掺杂量的 PEDOT:PSS 薄膜上的钙钛矿 XRD 图谱,图中显示,随着 CsCl 掺入 PEDOT:PSS 薄膜,钙钛矿层在不同晶相的比例会出现变化,其中在过量掺杂的情况下,(200)晶相出现了很明显的强度增加;然而,本文选用的钙钛矿发光层中(110)晶相为发光性能的主要贡献^[13],而(200)晶相的增强反而会抑制钙钛矿的发光性能。图 6(b)和 6(c)分别为钙钛矿发光层的 PL 以及 Ab;其中 PL 曲线表明,CsCl 掺入 PEDOT:PSS 薄膜不会影响钙钛矿发光层的峰位置的移动,这与图 1(c)中 EL 曲线相对应;吸收光谱出现了同样的情况,即 CsCl 掺入 PEDOT:

PSS 薄膜几乎不会影响钙钛矿吸收曲线的变化。

4 结 论

本文采用直接在 PEDOT:PSS 水溶液中加入 CsCl 添加剂的简单方法,使 PEDOT:PSS 薄膜的空穴传输能力得到了明显提升,增强了电子-空穴注入平衡;并且降低了薄膜的 HOMO 能级,更加符合钙钛矿的能级特征;此外,PEDOT:PSS 薄膜的性能变化使自身以及钙钛矿发光层出现了更有利于发光性能的变化。最终,基于最佳掺杂量 3 mg/mL CsCl 的 PEDOT:PSS 薄膜的 Pero-LEDs 器件性能得到了明显改善;最佳器件达到了 124 012 cd/m² 的高亮度;其最大的 EQE 达到了 10.39%;相对于未掺杂的样品,最大亮度增加了 25.49%,最大 EQE 增加了 63.88%。

参 考 文 献:

- [1] 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.
- [2] 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.
- [3] ZHAO B D, BAI S, KIM V, *et al.* High-efficiency perovskite-polymer bulk heterostructure light-emitting diodes [J]. *Nature Photonics*, 2018, 12(12): 783-789.
- [4] 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.
- [5] LIN K B, XING J, QUAN L N, *et al.* Perovskite light-emitting diodes with external quantum efficiency exceeding 20 per cent [J]. *Nature*, 2018, 562(7726): 245-248.
- [6] LU J X, FENG W J, MEI G D, *et al.* Ultrathin PEDOT:PSS enables colorful and efficient perovskite light-emitting diodes [J]. *Advanced Science*, 2020, 7(11): 2000689.
- [7] 袁青松,付祥恩.基于激基复合物的高效单色和白色有机发光二极管[J].液晶与显示,2020,35(9):892-899.
YUAN Q S, FU X E. High efficient monochromatic and white organic light-emitting diodes based on exciplex [J]. *Chinese Journal of Liquid Crystals and Displays*, 2020, 35(9): 892-899. (in Chinese)
- [8] 曹丽娟,江从彪,罗宇,等.低启亮电压全溶液加工量子点发光器件[J].液晶与显示,2020,35(8):785-794.
CAO L J, JIANG C B, LUO Y, *et al.* All-solution processed quantum dot light-emitting diodes with low turn-on voltage [J]. *Chinese Journal of Liquid Crystals and Displays*, 2020, 35(8): 785-794. (in Chinese)
- [9] LIU Z Y, LIU K K, WANG H H, *et al.* Solvent engineering approach via introducing poly (3, 4-ethylene dioxythiophene) - poly (styrene sulfonate) (PEDOT:PSS) into photosensitive absorber layer for ambient temperature processed efficient inverted planar perovskite solar cells [J]. *Solar Energy*, 2018, 176: 1-9.
- [10] WANG Z J, LI Z R, ZHOU D L, *et al.* Low turn-on voltage perovskite light-emitting diodes with methanol treated PEDOT:PSS as hole transport layer [J]. *Applied Physics Letters*, 2017, 111(23): 233304.
- [11] MENG Y, AHMADI M, WU X Y, *et al.* High performance and stable all-inorganic perovskite light emitting di-

- odes by reducing luminescence quenching at PEDOT : PSS/Perovskites interface [J]. *Organic Electronics*, 2019, 64: 47-53.
- [12] WU M G, ZHAO D, WANG Z J, *et al.* High-luminance perovskite light-emitting diodes with high-polarity alcohol solvent treating PEDOT : PSS as hole transport layer [J]. *Nanoscale Research Letters*, 2018, 13(1): 128.
- [13] WEI Z H, PERUMAL A, SU R, *et al.* Solution-processed highly bright and durable cesium lead halide perovskite light-emitting diodes [J]. *Nanoscale*, 2016, 8(42): 18021-18026.

作者简介:



黎明亮(1995—),男,四川遂宁人,博士研究生,2018 年于四川大学获得学士学位,主要从事钙钛矿发光材料与器件方面的研究。E-mail: 1187708324@qq.com



魏展画(1989—),男,福建三明人,博士,教授,2015 年于香港科技大学获得博士学位,主要从事能源光电材料与器件、钙钛矿电致发光器件和钙钛矿太阳能电池方面的研究。E-mail: weizhanhua@hqu.edu.cn



张文华(1970—),男,山东临淄人,博士,研究员,2000 年于中国科学院上海硅酸盐研究所获得博士学位,主要从事钙钛矿太阳能电池、辐照探测及新型储能电池等方面的研究。E-mail: whzhang@caep.cn