

## 有机添加剂在钙钛矿电致发光器件中的应用

刘鑫妍, 孙冠伟, 刘喆, 孟凡源, 苏仕健

引用本文:

刘鑫妍, 孙冠伟, 刘喆, 等. 有机添加剂在钙钛矿电致发光器件中的应用[J]. 液晶与显示, 2021, 36(1): 149–157.

LIU Xin-yan, SUN Guan-wei, LIU Zhe, et al. Application of organic additive in perovskite light-emitting diodes[J]. *Chinese Journal of Liquid Crystals and Displays*, 2021, 36(1): 149–157.

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.37188/CJLCD.2020-0261>

## 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>

### 氯化铯掺杂PEDOT : PSS助力高效率、高亮度钙钛矿发光二极管

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

液晶与显示. 2021, 36(1): 141–148 <https://doi.org/10.37188/CJLCD.2020-0272>

### 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>

### 无镉无铅环保型蓝光量子点及其发光二极管器件

Cadmium-free and lead-free environment-friendly blue quantum dots and light-emitting diodes

液晶与显示. 2021, 36(1): 203–215 <https://doi.org/10.37188/CJLCD.2020-0271>

文章编号:1007-2780(2021)01-0149-09

# 有机添加剂在钙钛矿电致发光器件中的应用

刘鑫妍, 孙冠伟, 刘 喆, 孟凡源, 苏仕健\*

(华南理工大学 材料科学与工程学院, 广东 广州 510640)

**摘要:**为了得到高色纯度、高发光效率且制备方法简单的深红光钙钛矿电致发光器件(LED),本文选用乙胺碘(Ethylammonium Iodide (EAI))作为有机添加剂,掺杂在溶剂为 N,N-二甲基甲酰胺(DMF)的 CsPbBr<sub>0.5</sub>I<sub>2.5</sub> 钙钛矿前驱体溶液中,采用旋涂的方法且在不使用反溶剂的情况下,得到不同 EAI 掺杂比例的钙钛矿薄膜。经研究发现,当掺杂摩尔比例为 0.5 : 1 (EAI : Pb<sup>2+</sup>) 时,钙钛矿薄膜平整致密,经钝化后的钙钛矿晶粒最小,约为 40 nm。以此钙钛矿薄膜为发光层,制备结构为 ITO (90 nm)/ PVK (30 nm)/ perovskite (40 nm)/ TPBi (55 nm)/ CsF (1.2 nm)/ Al (120 nm) 的深红光钙钛矿发光器件,其启亮电压为 2.7 V,最大亮度为 320 cd/m<sup>2</sup>,最大外量子效率(EQE)为 7%,发光峰为 680 nm,色坐标为 (0.71, 0.28)。因此,有机添加剂 EAI 可以有效抑制钙钛矿大晶粒生长,同时降低缺陷态密度,利用简单的溶液加工技术和分子尺度自组装工艺得到了高质量薄膜,进而制备出性能优良的深红光钙钛矿 LED。

**关键词:** 钙钛矿; 溶液加工; 深红光发光; 乙胺碘; 电致发光二极管

**中图分类号:** TP394.1; TH691.9 **文献标识码:** A **doi:** 10.37188/CJLCD.2020-0261

## Application of organic additive in perovskite light-emitting diodes

LIU Xin-yan, SUN Guan-wei, LIU Zhe, MENG Fan-yuan, SU Shi-jian\*

(School of Materials Science and Engineering, South China University of Technology,  
Guangzhou 510640, China)

**Abstract:** In order to obtain deep-red perovskite light-emitting diodes (LEDs) with high color purity, high luminous efficiency, and simple preparation method, Ethylammonium iodide (EAI) is selected as an organic additive. EAI is doped in CsPbBr<sub>0.5</sub>I<sub>2.5</sub> perovskite precursor solution with the solvent of N,N-dimethylformamide (DMF). In this method, spin-coating is used without using anti-solvent to obtain perovskite films with different EAI doping ratios. It is found that when the doping molar ratio is 0.5 : 1 (EAI : Pb<sup>2+</sup>), a flat and compact perovskite film is obtained, and the perovskite grains after passivation are reduced to 40 nm. Based on this perovskite film as the light-emitting layer, a deep-red perovskite LED with the structure of ITO (90 nm)/ PVK (30 nm)/ perovskite (40 nm)/ TPBi (55 nm)/ CsF (1.2 nm)/ Al (120 nm) was fabricated, giving a turn-on voltage of 2.7 V, a maximum luminance of 320 cd/m<sup>2</sup>, a maximum external quantum efficiency (EQE) of 7%, and a bright red electroluminescence peak of 680 nm with a Commission Internationale de l'Éclairage (CIE) coordinates of (0.71, 0.28). Therefore, the organic additive EAI can effectively inhibit the growth of large perovs-

收稿日期:2020-10-08; 修订日期:2020-10-21.

基金项目:国家自然科学基金(No. 51625301, No.91733302, No.51573059)

Supported by National Natural Science Foundation of China(No. 51625301, No.91733302, No.51573059)

\* 通信联系人, E-mail: mssjsu@scut.edu.cn

kite grains while reducing the density of defect states. Simple solution processing technology and molecular-scale self-assembly technology are used to obtain high-quality thin films for preparing excellent deep-red perovskite LED.

**Key words:** perovskite; solution processing; deep-red light emission; ethylammonium iodide; light-emitting diode

## 1 引言

金属卤化物钙钛矿因其结构易修饰、高载流子迁移率、高色纯度、高光致发光量子产率等优势成为当今最受关注的光电材料之一,在太阳能电池、电致发光器件、激光、探测器等领域被广泛应用<sup>[1-5]</sup>。钙钛矿材料可通过调节卤素原子的种类和比例改变禁带宽度,从而实现从近红外到蓝光的发射;此外,它还具有高缺陷容忍和双载流子传输的特点<sup>[6-7]</sup>。早在 1839 年, Gustav Rose 在俄罗斯乌拉尔山脉 (Ural mountains) 发现了一种矿物  $\text{CaTiO}_3$ , 并以俄罗斯矿物学家 L. A. Perovski (1792~1856) 的名字命名。此后, 具有与  $\text{CaTiO}_3$  这类化合物相同的晶体结构, 被称为钙钛矿结构<sup>[8]</sup>。金属卤化物钙钛矿的结构通式为:  $\text{ABX}_3$  (其中  $\text{A} = (\text{CH}_3\text{NH}_3)^+$  ( $\text{MA}^+$ )、 $\text{CH}(\text{NH}_2)_2^+$  ( $\text{FA}^+$ ) 或  $\text{Cs}^+$ ,  $\text{B} = \text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Sn}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$  或  $\text{Eu}^{2+}$ ,  $\text{X} = \text{I}^-$ ,  $\text{Br}^-$  或  $\text{Cl}^-$ ), 在该晶体结构中,  $\text{A}$  与 12 个  $\text{X}$  配位形成立方正八面体结构,  $\text{B}$  与 6 个  $\text{X}$  配位形成正八面体结构。

1992 年, Hong 等人制备了第一个准二维钙钛矿 LED, 但因为钙钛矿内部很强的激子-声子耦合作用, 所以该器件只能在低温下制备和点亮<sup>[9]</sup>, 钙钛矿 LED 的发展因此低迷了很久。2014 年, Ten 等人制备了第一个可以在室温下点亮的有机卤化物钙钛矿 LED, 但也因为其较差的成膜性以及高比例的缺陷态非辐射复合效应导致其 EQE 只有 0.76%<sup>[10]</sup>。此后, 大量方法应用于提高钙钛矿 LED 效率, 比如制备具有量子限域效应和能级漏斗效应的准二维钙钛矿结构, 使用有机物钝化钙钛矿晶体以提高激子束缚能, 或在旋涂成膜时利用反溶剂改善薄膜质量等<sup>[11-13]</sup>。基于此, 钙钛矿 LED 取得巨大进步, 在绿光、红光及近红外方面, EQE 均取得超过 20% 的成绩, 对于蓝光 LED, EQE 也已经超过 10%<sup>[14]</sup>。

虽然钙钛矿 LED 已经取得了优异的成果, 但

是, 三维钙钛矿在旋涂成膜过程中, 由于溶剂挥发和晶体生长同时进行, 导致钙钛矿晶粒较大且薄膜质量较差这一问题仍旧存在<sup>[13]</sup>。为了克服这一缺点, 大部分研究者使用不良溶剂加速原溶剂挥发获得小晶粒的钙钛矿薄膜。但是, 反溶剂工程需要严格掌控滴落时间, 且器件重复性较差<sup>[15-16]</sup>。因此, 本文提出利用有机添加剂 EAI 在旋涂成膜的过程中钝化钙钛矿, 减小晶粒尺寸, 从而获得高质量高覆盖率的钙钛矿薄膜。在研究了不同 EAI 掺杂比例的钙钛矿薄膜形貌和光学性质的基础上, 制备出相应的深红光钙钛矿 LED, 最大 EQE 为 7%。

## 2 实验

### 2.1 实验材料

本文所用的碘化铯 ( $\text{CsI}$ , 99.5%)、溴化铅 ( $\text{PbBr}_2$ , 99.5%)、碘化铅 ( $\text{PbI}_2$ , 99.5%) 和乙胺碘 (EAI, 99.5%) 购买于西安宝莱特光电科技有限公司。N,N'-二甲基甲酰胺 (DMF, 99.8%) 和氯苯 (CB, 99.9%) 购买于 Aldrich。聚(9-乙烯咔唑) (PVK, M.W.) 购买于梯希爱(上海)化成工业发展有限公司 (TCI)。1,3,5-三(1-苯基-1H-苯并咪唑-2-基)苯 (TPBI) 购买于机光科技股份有限公司。所有的材料在购买后无需进行纯化, 可直接使用。蒸镀设备 (FS300-S12) 购买于苏州方昇光电科技有限公司。

### 2.2 制备钙钛矿前驱体溶液

首先在 1 mL 的 DMF 中加入 1 mmol 的  $\text{CsI}$ 、0.25 mmol 的  $\text{PbBr}_2$  和 0.75 mmol 的  $\text{PbI}_2$ , 在 60 °C 下加热搅拌 12 h, 得到透明的黄色溶液。把 EAI 用 DMF 溶解, 其浓度为 1 mol/L。按照摩尔比例  $\text{EAI} : \text{Pb}^{2+} = x : 1$  ( $x = 0, 0.2, 0.4, 0.5, 0.6, 0.8$ ) 分别将 EAI 掺杂进钙钛矿前驱体溶液中, 随后用 DMF 稀释保证所有溶液中  $\text{Pb}^{2+}$  的浓度为 0.13 mol/L。将得到的前驱体溶液加热至 60 °C 并搅拌 12 h。

### 2.3 制备钙钛矿 LED

ITO 玻璃基板(厚度 95 nm,方阻 15~20  $\Omega/\square$ )的清洗方法与已报道的文献类似<sup>[17-18]</sup>,用丙酮、异丙醇、洗液、去离子水、异丙醇依次超声清洗,每次 20 min,结束后放入烘箱烘干。在使用 ITO 基板前,需做氧气等离子表面处理以去除杂质且提高 ITO 功函数。把处理干净的 ITO 送入氮气氛围的手套箱内(水 $<0.1\times 10^{-6}$ ,氧 $<0.1\times 10^{-6}$ ),旋涂溶剂为 CB 的 PVK 溶液(8 mg/mL)作为空穴传输层,在 150  $^{\circ}\text{C}$ 下退火 20 min。待其冷却到室温,旋涂不同 EAI 掺杂比例的钙钛矿前驱体溶液,在 80  $^{\circ}\text{C}$ 下退火 40 s。溶液加工制备的薄膜厚度均使用 Tencor Alfa-Step 500 台阶仪测量。

将上述 ITO 基板转移到真空蒸镀设备中,待真空值小于  $3\times 10^{-4}$  Pa,选用合适的掩模板,依次沉积 55 nm 的电子传输层 TPBI,1.2 nm 的电子注入层氟化铯(CsF)和 120 nm 的阴极铝。蒸镀的速度分别为 0.15 nm/s、0.008 nm/s 和 0.4 nm/s。真空镀膜所测量的厚度由石英晶振膜厚仪检测(SQC-310,INFICON)。蒸镀结束取出器件后,用环氧树脂密封胶和载玻片封装器件有效工作区域,并用紫外(UV)固化机进行固化包封,防止器件氧化变质。器件的有效发光面积为 10 mm<sup>2</sup>。

### 2.4 器件表征

对于钙钛矿发光层的表征方法如下:X 射线衍射(XRD)使用德国布鲁克公司的 D8 ADVANCE,用来表征钙钛矿发光层的晶体结构(扫描范围为 3~30 $^{\circ}$ );紫外-可见光(UV-Vis)吸收光谱使用 HP-8453 分光光度计采集;光致发光(PL)光谱使用 Jobin-Yvon 荧光光谱仪;钙钛矿薄膜的粗糙程度使用原子力显微镜(AFM)观测(本原有限公司, BY3000);扫描电子显微镜(SEM)图谱使用 JEOL JSM-7500F 系统,观察钙钛矿薄膜表面形貌与质量;时间分辨 PL(TRPL)光谱使用 Edinburgh FL980 荧光光谱仪(光源:371.6 nm 激光,型号:EPL-375;脉冲宽度:68.8 ps)。光致发光效率(PLQY)使用商业化的集成海洋光学光纤光谱仪,利用 365 nm LED 作为激发光源。

对于钙钛矿 LED 的表征方法如下:电流密度-电压-亮度(J-V-L)特征曲线、电致发光(EL)光谱、CIE 色度坐标和 EQE 均由 Keithley 2450 源表和 Photo Research PR-745 采集。

## 3 结果与讨论

### 3.1 钙钛矿晶体结构

钙钛矿结构通式为 ABX<sub>3</sub>,如图 1 所示,A(红色)位于晶胞的 8 个顶点,B(黄色)位于晶胞的体心,X(蓝色)位于晶胞的 6 个面心,BX<sub>6</sub>形成了一个正八面体。在保证钙钛矿稳定性前提下,它的结构可调性使得其具有很多优异的性能。通常,我们使用容忍因子  $t$  和八面体因数  $\mu$  来描述其晶体结构的稳定性,如式(1)和式(2)所示。

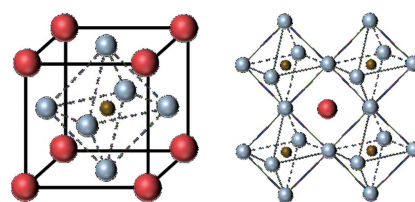


图1 钙钛矿的结构

Fig.1 Schematic diagram of perovskite structure

$$t = \frac{R_A + R_X}{\sqrt{2}(R_B + R_X)}, \quad (1)$$

$$\mu = \frac{R_B}{R_X}, \quad (2)$$

式中, $R_A$ 、 $R_B$ 、 $R_X$ 分别为粒子的半径。通常认为,对于一个稳定优良的三维(3D)钙钛矿晶体来说, $t$ 和 $\mu$ 要满足的条件为: $0.81 \leq t \leq 1.0$ 且 $0.44 \leq \mu \leq 0.90$ 。本文所选用的钙钛矿主体材料 CsPbBr<sub>0.5</sub>I<sub>2.5</sub>中各粒子半径为:Cs<sup>+</sup>:0.167 nm、Pb<sup>2+</sup>:0.119 nm、Br<sup>-</sup>:0.196 nm 和 I<sup>-</sup>:0.220 nm,经计算得到相应的  $t = 0.81$  和  $\mu = 0.55$ ,均符合稳定的 3D 钙钛矿。利用 XRD 对钙钛矿的晶体结构进行测试,将钙钛矿薄膜直接旋涂在干净的硅片上面,测试结果如图 2 所示。

从 XRD 图中可以看出,随着 EAI 掺杂浓度的提高,衍射峰逐渐增强,且当 EAI : Pb<sup>2+</sup> 摩尔比例为 0.5 : 1 时,衍射峰峰值最大,说明 EAI 在钝化钙钛矿的同时可以极大地提高其结晶度,这有利于钙钛矿晶粒生长,从而得到性能优良的器件。而当 EAI 掺杂比例提高(如  $x = 0.8$  时),XRD 的衍射峰强度下降,这是由于过多的有机添加剂 EAI 包裹在钙钛矿晶体表面,掩盖掉部分衍射峰强度所导致的现象。利用 EAI 钝化的 CsPb-

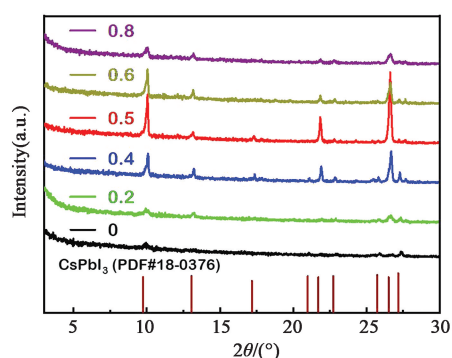


图 2 掺杂不同 EAI 摩尔比例的钙钛矿薄膜的 XRD 图谱

Fig.2 XRD spectra of the perovskite films doped with different EAI molar ratios

$\text{Br}_{0.5}\text{I}_{2.5}$  钙钛矿从属于  $\text{CsPbI}_3$  (PDF # 18-0376)  $\text{Pmnb}(62)$  晶型, 从左到右的  $2\theta$  衍射峰角度依次为:  $10.03^\circ$ 、 $13.16^\circ$ 、 $17.29^\circ$ 、 $21.09^\circ$ 、 $21.90^\circ$ 、 $22.82^\circ$ 、 $25.88^\circ$ 、 $26.66^\circ$  和  $27.28^\circ$ , 分别归属的晶面为: (011)、(012)、(013)、(111)、(014)、(112)、(121)、(015) 和 (122), 因此钝化后的钙钛矿保留了原有的三维结构, 此外可以发现在 XRD 图谱中, 衍射峰与标准

PDF 卡片相比稍向右移动, 这是因为本文的钙钛矿中掺入少量粒子半径小于碘的溴元素, 以实现深红光发射, 导致钙钛矿晶格变小<sup>[19]</sup>。

### 3.2 钙钛矿薄膜的光学性质

UV 光谱和 PL 光谱被用来研究不同 EAI 掺杂比例的钙钛矿薄膜的光学性质, 如图 3 所示。该测试是把钙钛矿薄膜旋涂在干净的石英片上进行的, 可以看到, 所有钙钛矿薄膜的吸收边均在 680 nm 左右, 为标准的三维结构钙钛矿的吸收波长<sup>[20]</sup>。对 PL 图谱和 365 nm 光致激发的薄膜照片研究发现, 不掺 EAI 的钙钛矿矿发光非常弱, 发光峰为 674 nm, 在掺杂比例为 0.5 时, PL 发光峰红移到 684 nm, 我们推测这是由于 EAI 掺杂比例提高, 增加的碘离子弥补了之前的钙钛矿卤素空位。而继续增加 EAI 的比例, PL 发光峰反而蓝移, 这是由于有机添加剂可能作为大尺寸阳离子基团包裹在晶粒表面, 提高钙钛矿的量子限域效应, 这在后续的 SEM 图也可以得到验证。当掺杂比例为 0.5 时, 得到最大的光致发光效率为 28%, 较高的 PLQY 也有助于实现性能优良的钙钛矿 LED。

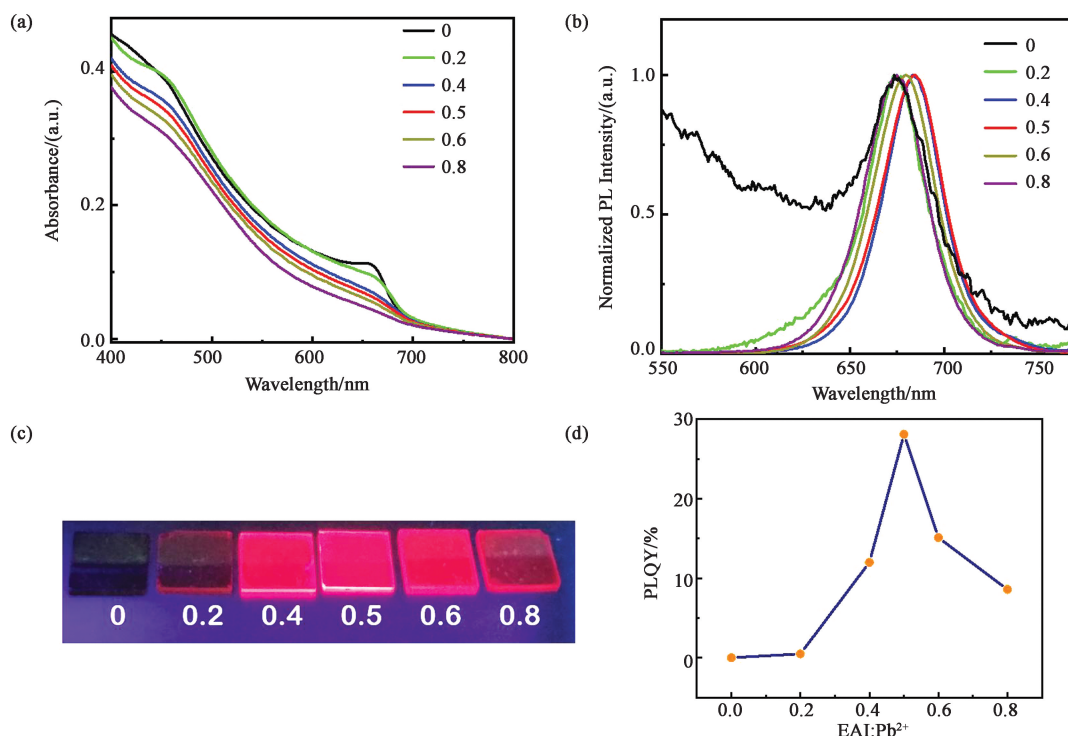


图 3 掺杂不同 EAI 摩尔比例的钙钛矿薄膜的 (a) UV 光谱; (b) PL 光谱; (c) 365 nm 激发光源下的发光照片和 (d) PLQY 与掺杂比例的关系图。

Fig.3 (a) UV-Vis absorption spectra; (b) PL spectra; (c) luminescence photograph under 365 nm excitation light source and (d) PLQY versus EAI doping ratio characteristics of the perovskite films doped with different EAI molar ratios.

为了进一步探究 EAI 钝化钙钛矿晶粒可以提高薄膜光致发光效率的原因,通过使用 TRPL 光谱对其中的激子复合动力学进行研究,对实验数据使用三指数衰减模型进行拟合,公式如下:

$$I = A_1 e^{-t/\tau_1} + A_2 e^{-t/\tau_2} + A_3 e^{-t/\tau_3}, \quad (3)$$

式中,  $A_i$ 、 $t$  和  $\tau_i$  分别是分布系数、测量时间和激发态的寿命,然后利用  $A_i$  和  $\tau_i$  对激子的平均寿命 ( $\tau_{\text{avg}}$ ) 进行计算,公式如下:

$$\tau_{\text{avg}} = \frac{A_1 \tau_1^2 + A_2 \tau_2^2 + A_3 \tau_3^2}{A_1 \tau_1 + A_2 \tau_2 + A_3 \tau_3}, \quad (5)$$

激发态的寿命比例  $r_i$  计算为:

$$r_x = \frac{A_x \tau_x}{A_1 \tau_1 + A_2 \tau_2 + A_3 \tau_3}, \quad (5)$$

式中, PL 寿命被分为短寿命  $\tau_1$ 、 $\tau_2$  和长寿命  $\tau_3$ , 分别对应快速延迟和慢延迟成分,快速延迟成分归属于缺陷态辅助复合过程,慢延迟成分的  $\tau_3$  则归属于钙钛矿内部自由载流子的辐射复合过程。因为本体钙钛矿发光非常弱,仪器无法测得其对应光谱。测试得到的图谱如图 4 所示,拟合得到的寿命参数见表 1。

可以看出, EAI 的掺杂对载流子复合动力学有明显影响,经过 EAI 钝化后的钙钛矿材料  $\tau_{\text{ave}}$  明显提高,由最初的 26.2 ns 增大为 69 ns,这表明 EAI 的钝化作用可以降低钙钛矿晶粒内部的非辐射复合概率。再继续增加 EAI 的掺杂浓度,过量的 EAI 会导致有机配体的聚集现象,在 SEM 图中能看到掺杂浓度为 0.8 的钙钛矿晶粒明显增大,薄膜形貌变差,缺陷态增多,所以相应的激子寿命和光致发光量子效率都会降低。

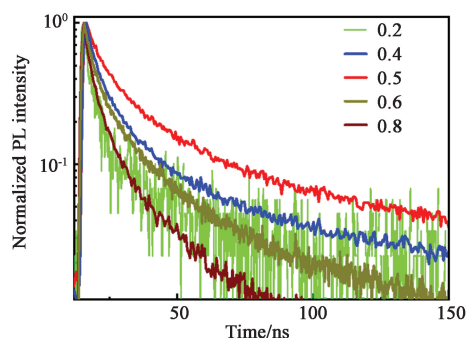


图 4 掺杂不同 EAI 摩尔比例的钙钛矿薄膜的 TRPL 光谱

Fig.4 Time-resolved PL decay curves of the perovskite films doped with different EAI molar ratios

表 1 掺杂不同 EAI 摩尔比例的钙钛矿薄膜的短寿命 ( $\tau_1$ ) ( $\tau_2$ )、长寿命 ( $\tau_3$ ) 和平均寿命 ( $\tau_{\text{avg}}$ )

Tab.1 Summary of the short lifetime ( $\tau_1$ ), ( $\tau_2$ ), long lifetime ( $\tau_3$ ) and average lifetime ( $\tau_{\text{avg}}$ ) of the perovskite films doped with different EAI molar ratios.

| EAI: Pb <sup>2+</sup> | $A_1/r_1$    | $A_2/r_2$    | $A_3/r_3$  | $\tau_1/\text{ns}$ | $\tau_2/\text{ns}$ | $\tau_3/\text{ns}$ | $\chi^2$ | $\tau_{\text{avg}}/\text{ns}$ |
|-----------------------|--------------|--------------|------------|--------------------|--------------------|--------------------|----------|-------------------------------|
| 0.2 : 1               | 68.2/32.4    | 14.2/51.2    | 0.8/16.4   | 2.3                | 17.5               | 100.0              | 0.7      | 26.2                          |
| 0.4 : 1               | 2 979.3/18.0 | 1 451.4/39.7 | 236.4/42.3 | 3.7                | 16.8               | 98.3               | 1.0      | 48.9                          |
| 0.5 : 1               | 2 596.4/13.2 | 1 743.1/38.7 | 402.8/48.1 | 5.3                | 23.0               | 123.6              | 1.1      | 69.0                          |
| 0.6 : 1               | 1 844.5/22.1 | 798.6/46.8   | 98.1/31.1  | 3.8                | 18.3               | 99.3               | 1.2      | 40.3                          |
| 0.8 : 1               | 3 559.4/34.8 | 969.8/45.8   | 78.6/19.4  | 3.2                | 15.3               | 80.0               | 1.3      | 23.6                          |

### 3.3 钙钛矿薄膜的形貌

AFM 和 SEM 测试被用来观测 EAI 掺杂对钙钛矿薄膜形貌和晶粒尺寸的影响,把钙钛矿薄膜制备成 ITO/ PVK/ perovskite 这样的结构进行测试,如图 5(a)和 5(b)所示,从 AFM 图中可以看出,没有掺杂 EAI 的钙钛矿薄膜表面粗糙度较大约为 5 nm,而当掺杂比例增加到 0.5 时,粗糙度明显减小为 0.85 nm,此时钙钛矿薄膜表面光滑平整且无针孔。利用 SEM 观察钙钛矿晶粒,可以从图 5(b)中

明显发现,在掺杂浓度为 0~0.2 时,钙钛矿晶粒非常大并且薄膜覆盖率低,因此其光学性能较差。当掺杂比例为 0.4~0.6 时,钙钛矿晶粒尺寸显著减小,钙钛矿薄膜的表面覆盖率得到有效改善。持续增加 EAI 的掺杂比例可以看到,AFM 图谱中的粗糙度增加,并且 SEM 图谱中的钙钛矿晶粒尺寸变大,这是因为过量的 EAI 会产生有机配体聚集现象,无法与钙钛矿形成配位,所以晶粒尺寸增加,薄膜的形貌变差。

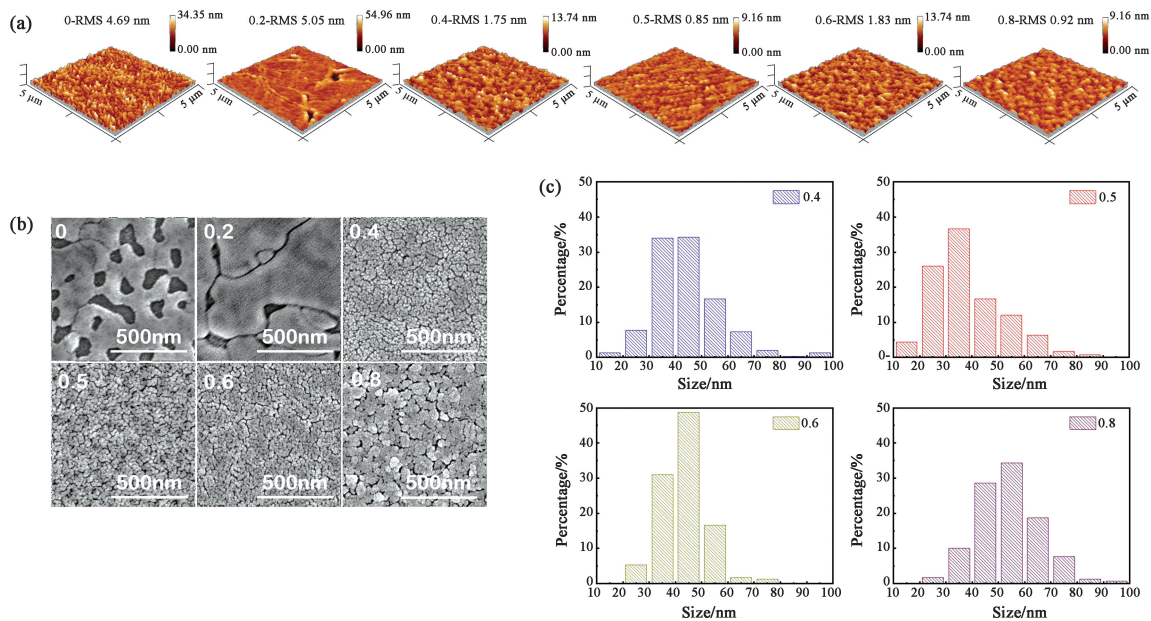


图 5 掺杂不同 EAI 摩尔比例的钙钛矿薄膜(a) AFM、(b)SEM 图和(c)晶粒尺寸分布直方图

Fig.5 (a) AFM images, (b)SEM images and (c) grain size distribution histogram of the perovskite films doped with different EAI molar ratios.

| 表 2 掺杂不同 EAI 摩尔比例的钙钛矿 LEDs 性能                                                                  |                                 |                       |                                           |                        |         |              |
|------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------|-----------------------|-------------------------------------------|------------------------|---------|--------------|
| Tab.2 Summary of the device performance with different EAI molar ratios of the perovskite LEDs |                                 |                       |                                           |                        |         |              |
| EAI : Pb <sup>2+</sup>                                                                         | V <sub>on</sub> <sup>a</sup> /V | EQE <sub>max</sub> /% | L <sub>max</sub> /(cd • m <sup>-2</sup> ) | EL <sub>peak</sub> /nm | FWHM/nm | CIE(x,y)     |
| 0.4 : 1                                                                                        | 2.85                            | 3.0                   | 600                                       | 678                    | 40      | (0.71, 0.28) |
| 0.5 : 1                                                                                        | 2.70                            | 7.0                   | 320                                       | 680                    | 41      | (0.71, 0.28) |
| 0.6 : 1                                                                                        | 3.15                            | 4.0                   | 47                                        | 678                    | 41      | (0.71, 0.28) |
| 0.8 : 1                                                                                        | 3.60                            | 1.5                   | 10                                        | 682                    | 42      | (0.71, 0.28) |

<sup>a</sup> at a luminance of 1 cd/m<sup>2</sup>

为了准确得到钝化后的钙钛矿晶粒尺寸,在 SEM 图中得到了尺寸统计直方图<sup>[21]</sup>,如图 5(c)所示。值得注意的是,该图没有掺杂比例为 0 和 0.2 的数据,因为在低掺时,晶粒尺寸非常大,约为几百纳米,用直方图表示没有太大意义。从图 5(c)可以看出,在掺杂比为 0.5 时,有机添加剂 EAI 能显著限制 3D 钙钛矿晶粒增长,其尺寸约为 40 nm,这种小晶粒的钙钛矿能有效地限制激子迁移。从以上钙钛矿薄膜表征可以得到,利用有机添加剂 EAI 可以改善薄膜质量、减少激子分离和激子在晶粒边界上的淬灭现象,同时提高激子辐射复合比例<sup>[22]</sup>。

**3.4 钙钛矿 LED**

利用基于 EAI 掺杂得到的具有优异性能的钙钛矿薄膜进行了钙钛矿 LED 的制备,并通过各种表征以探究内部机理。制备的钙钛矿电致发光器件结构为(图 6(a)):ITO (90 nm)/ PVK (30 nm)/ perovskite (40 nm)/ TPBi (55 nm)/ CsF (1.2 nm)/ Al (120 nm),ITO 为阳极,CsF /Al 为阴极,PVK 和 TPBi 为空穴传输层和电子传输层。深红光钙钛矿电致发光器件的性能如图 6 和表 2 所示。需要指出的是,本文对本体和掺杂比例为 0.2 的钙钛矿发光层器件也进行了研究,但是并没有得到数据,这可能是由于其薄膜覆盖率

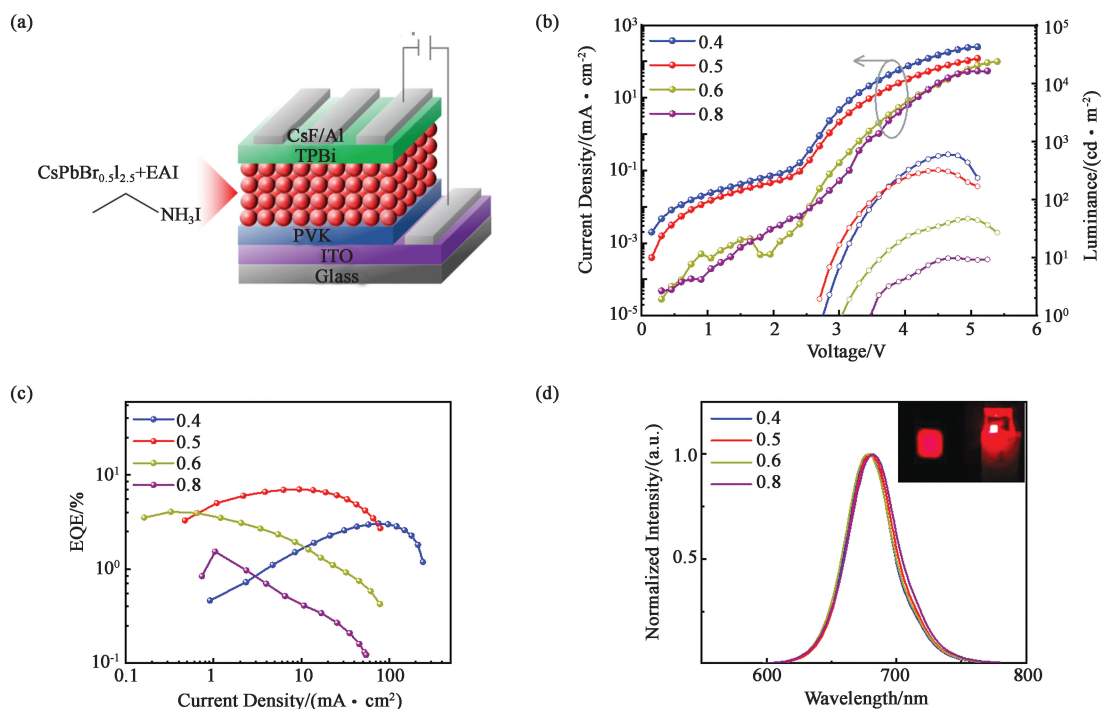


图 6 (a) 钙钛矿 LED 的结构图; 掺杂不同 EAI 摩尔比例的钙钛矿 LED 的 (b) 电流密度 ( $J$ )-电压 ( $V$ )-亮度 ( $L$ ) 特性; (c) 外量子效率 (EQE)-电流密度 ( $J$ ) 特性; (d) 电致发光 (EL) 光谱图。

Fig.6 (a) Device structure of perovskite LED; (b) Current density ( $J$ ) and luminance ( $L$ ) versus voltage ( $V$ ); (c) external quantum efficiency (EQE) versus current density ( $J$ ) characteristics and (d) electroluminescence (EL) spectra of the perovskite LEDs doped with different EAI molar ratios.

极低导致的。

从 EL 图谱看到, 所有钙钛矿 LED 的发光峰均在 680 nm 左右, 半峰宽为 40 nm, 且 CIE 坐标为 (0.71, 0.28), 从 EL 照片中也可以看到这些钙钛矿器件发射的是高色纯度的深红光。从电流密度-电压-亮度曲线可以看到, 钙钛矿 LED 的漏电流很小, 说明 EAI 的掺杂可有效改善薄膜质量。当掺杂比例为 0.4~0.5 时, 从曲线得知有明显的电流注入, 因而其性能较好。在图 6(c) 的外量子效率-电流密度图谱中得到本文的深红光 LED 最大外量子效率为 7%, 相对较低掺杂比例的器件其性能有非常大的提升, 说明通过 EAI 的钝化作用而减小晶粒尺寸, 激子被很好地限制在钙钛矿中。此外, EAI 的添加改善了钙钛矿薄膜质量, 这些措施都有助于提高钙钛矿 LED 的电致发光效率。同时我们发现, 掺杂比例为 0.5 的器件亮度小于掺杂比例为 0.4 的器件亮度, 这是由于有机添加剂 EAI 会导致钙钛矿薄膜的介电常数增大, 从而影响激子复合过程, 降低了器件的亮度。

为了验证本实验的重复性, 对 50 个 EAI 掺杂比例为 0.5 的器件进行外量子效率-电流密度的测试, 得到其最大 EQE, 整理成直方图分布如图 7 所示。该效率成正态分布, 平均 EQE 为 5.6%, 相对标准偏差 (RSD) 为 7.9%, 说明本实验制备的深红光钙钛矿 LED 的重复性较高。

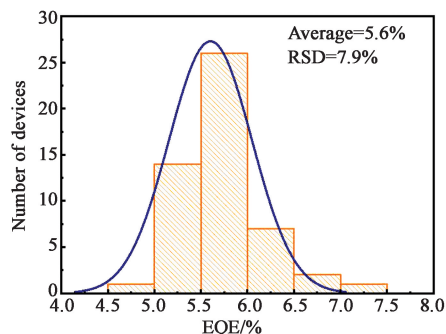


图 7 EAI 掺杂比例为 0.5 : 1 的 50 个钙钛矿 LED 的 EQE 分布直方图

Fig.7 EQE distribution histogram of 50 perovskite LEDs with the EAI doping ratio of 0.5 : 1.

## 4 结 论

本文利用有机添加剂 EAI 钝化本体钙钛矿材料  $\text{CsPbBr}_{0.5}\text{I}_{2.5}$ , 通过调控不同掺杂比例来研究钙钛矿薄膜的晶体结构、光学性质和表面形貌, 发现有机添加剂 EAI 可以在一步旋涂成膜时阻止钙钛矿生长, 因而减小钙钛矿晶粒尺寸, 由最初的几百纳米减小到 40 nm, 使激子束缚在小晶粒

钙钛矿内, 减少非辐射复合。并且 EAI 还可以提高钙钛矿结晶度和薄膜覆盖程度。因此采用这种方法制备的深红光钙钛矿 LED 性能大幅提升, 最大外量子效率为 7%, 同时具有较好的重复性。本文探索了一种有效控制钙钛矿晶粒尺寸的办法, 并制备出工艺简单、重复性较好和效率较高的深红光钙钛矿 LED, 在钙钛矿电致发光领域进行了有意义的探索。

## 参 考 文 献:

- [1] 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.
- [2] MENG F Y, LIU X Y, CHEN Y X, *et al.* Co-Interlayer engineering toward efficient green quasi-two-dimensional perovskite light-emitting diodes [J]. *Advanced Functional Materials*, 2020, 30(19): 1910167.
- [3] WANG Q, WANG X M, YANG Z, *et al.* Efficient sky-blue perovskite light-emitting diodes via photoluminescence enhancement [J]. *Nature Communications*, 2019, 10(1): 5633.
- [4] XU W D, HU Q, BAI S, *et al.* Rational molecular passivation for high-performance perovskite light-emitting diodes [J]. *Nature Photonics*, 2019, 13(6): 418-424.
- [5] 郭洁, 陆敏, 孙思琪, 等. 基于  $\text{CsPbBr}_3$  钙钛矿量子点的高柔性绿光发光二极管[J]. 发光学报, 2020, 41(3): 233-240.
- [6] GUO J, LU M, SUN S Q, *et al.* Highly flexible green light-emitting diode based on  $\text{CsPbBr}_3$  perovskite quantum dots [J]. *Chinese Journal of Luminescence*, 2020, 41(3): 233-240. (in Chinese)
- [7] 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.
- [8] 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.
- [9] CHENG Z Y, LIN J. Layered organic-inorganic hybrid perovskites: structure, optical properties, film preparation, patterning and templating engineering [J]. *CrystEngComm*, 2010, 12(10): 2646-2662.
- [10] HONG X, ISHIHARA T, NURMIKKO A V. Photoconductivity and electroluminescence in lead iodide based natural quantum well structures [J]. *Solid State Communications*, 1992, 84(6): 657-661.
- [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] 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.
- [13] 孙智国, 吴晔, 魏昌庭, 等.  $\text{Ni}^{2+}$  掺杂和卤素空位填充协同抑制  $\text{CsPbBr}_3$  纳米晶体中的离子迁移[J]. 中国光学, 2021, 38(1): 1-12.
- [14] SUN Z G, WU Y, WEI C T, *et al.* Suppressed ion migration in halide perovskite nanocrystals by simultaneous  $\text{Ni}^{2+}$  doping and halogen vacancy filling [J]. *Chinese Optics*, 2021, 38(1): 1-12. (in Chinese)
- [15] YANG X L, ZHANG X W, DENG J X, *et al.* Efficient green light-emitting diodes based on quasi-two-dimensional composition and phase engineered perovskite with surface passivation [J]. *Nature Communications*, 2018, 9(1): 570.
- [16] 王志斌, 朱晓东, 贾浩然, 等. 蓝光钙钛矿发光二极管: 从材料制备到器件优化[J]. 发光学报, 2020, 41(8): 879-898.
- [17] WANG Z B, ZHU X D, JIA H R, *et al.* Blue perovskite light-emitting diodes: from material preparation to device optimization [J]. *Chinese Journal of Luminescence*, 2020, 41(8): 879-898. (in Chinese)
- [18] XIAO Z G, KERNER R A, ZHAO L F, *et al.* Efficient perovskite light-emitting diodes featuring nanometre-sized

- crystallites [J]. *Nature Photonics*, 2017, 11(2): 108-115.
- [16] HAN D B, IMRAN M, ZHANG M J, *et al.* Efficient light-emitting diodes based on *in situ* fabricated FAPbBr<sub>3</sub> nanocrystals: the enhancing role of the ligand-assisted reprecipitation process [J]. *ACS Nano*, 2018, 12(8): 8808-8816.
- [17] 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)
- [18] 倪婷,丁磊,王江南,等.基于激基复合物主体的高性能 OLED 器件[J].液晶与显示,2019,34(9):841-848.  
NI T, DING L, WANG J N, *et al.* OLED with high performance based on exciplex [J]. *Chinese Journal of Liquid Crystals and Displays*, 2019, 34(9): 841-848. (in Chinese)
- [19] PROTESESCU L, YAKUNIN S, BODNARCHUK M I, *et al.* Nanocrystals of cesium lead halide perovskites (CsPbX<sub>3</sub>, X = Cl, Br, and I): novel optoelectronic materials showing bright emission with wide color gamut [J]. *Nano Letters*, 2015, 15(6): 3692-3696.
- [20] HE Z F, LIU Y, YANG Z L, *et al.* High-efficiency red light-emitting diodes based on multiple quantum wells of phenylbutylammonium-cesium lead iodide perovskites [J]. *ACS Photonics*, 2019, 6(3): 587-594.
- [21] HUANG G H, XIE G C, WANG J H, *et al.* A strategy for improving the performance of perovskite red light-emitting diodes by controlling the growth of perovskite crystal [J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2019, 7(38): 11887-11895.
- [22] MENG F Y, ZHANG C Y, CHEN D C, *et al.* Combined optimization of emission layer morphology and hole-transport layer for enhanced performance of perovskite light-emitting diodes [J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2017, 5(25): 6169-6175.

#### 作者简介:



刘鑫妍(1995—),女,黑龙江鸡西人,硕士研究生,2018年于华南理工大学获得学士学位,主要从事钙钛矿电致发光二极管方面的研究。E-mail: liu\_xinyan@163.com



苏仕健(1971—),男,四川彭州人,教授,2002年于日本山形大学获得博士学位,主要从事应用于高性能有机电致发光器件的新型有机/高分子半导体材料的开发和研究。E-mail: mssjsu@scut.edu.cn