

聚合物:有机金属卤化物钙钛矿复合发光器件

任杰, 吉霞霞, 王琦, 彭雪峰, 杨晓晖*

西南大学物理科学与技术学院, 重庆 400715

摘要 以聚乙烯氧化物为聚合物添加剂, 采用不同比例的甲基溴化铵和溴化铅(II)制备了复合材料薄膜, 研究了不同比例对薄膜形貌、结晶性、光物理以及电致发光特性的影响, 并探讨了复合材料中聚合物添加剂种类和含量对其特性的影响。结果表明, 多层结构器件的最大发光效率($6.4 \text{ cd} \cdot \text{A}^{-1}$)比单层结构器件的最大发光效率得到了显著提高。

关键词 光学器件; 有机金属卤化物钙钛矿; 聚合物; 钙钛矿复合材料; 发光器件; 表面形貌; 结晶性

中图分类号 O469

文献标识码 A

doi: 10.3788/LOP56.032301

Light Emitting Devices Based on Polymer: Organometallic Halide Perovskite Composites

Ren Jie, Ji Xiaxia, Wang Qi, Peng Xuefeng, Yang Xiaohui*

School of Physical Science and Technology, Southwest University, Chongqing 400715, China

Abstract With polyethylene oxide as a polymer additive, the composite films are prepared out of the solutions with different ratios of $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Br}$ and PbBr_2 (II). The influences of different feeding ratios on the morphology, crystallinity, photophysics and electroluminescence properties of the films are studied. The effects of the species and contents of polymer additives are further investigated. The results show that the multilayer structure devices have the maximum luminance efficiency of $6.4 \text{ cd} \cdot \text{A}^{-1}$, much higher than that of the single-layer devices.

Key words optical devices; organometallic halide perovskite; polymer: perovskite composites; light emitting devices; surface morphology; crystallinity

OCIS codes 230.0250; 250.3680; 310.6860; 260.3800

1 引言

近年来,有机金属卤化物钙钛矿由于具有高载流子迁移率、良好结晶性、带隙可调和可溶液加工等优点,已成为广受瞩目的新一代半导体材料^[1-2]。对钙钛矿材料的研究主要集中在太阳能电池方面,器件的功率转换效率从最初报道的 3.8% 提高到 20% 以上^[3-4]。目前,该研究也拓展到发光器件^[5-7]、激光^[8-9]和高增益光电探测器^[10]等光电器件方面。20 世纪 90 年代, Era 等^[5]报道了低温下钙钛矿电致发光现象。2014 年, Tan 等^[7]制备了能在室温下工作的钙钛矿近红外发光器件和绿色发光器件,这两种器件的外量子效率分别为 0.8% 和 0.1%。之后,钙钛矿发光器件的外量子效率迅速被提高。其中,基

于 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ 发光层的近红外发光器件的外量子效率可达 3.5%^[11]; Cho 等^[12]通过引入分子添加剂和调节甲基溴化铵($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Br}$)和溴化铅(II)(PbBr_2)比例的方法大幅度提高了绿光钙钛矿器件的发光效率。

钙钛矿结晶薄膜的可控生长是制备高性能发光器件的关键因素之一。非连续薄膜容易造成短路,降低器件效率和稳定性^[13-15]。目前主要采用以下几种方法来控制钙钛矿薄膜生长:1) 溶剂调控法,采用二甲基亚砜(DMSO)替代二甲基甲酰胺(DMF)溶剂会显著改善钙钛矿薄膜的均匀性,其主要原因是由于形成的钙钛矿-DMSO 复合物能够有效抑制钙钛矿结晶^[16-17];2) 快速结晶法,在薄膜形成阶段引入反溶剂如甲苯或氯苯,加速钙钛矿

收稿日期: 2018-06-27; 修回日期: 2018-07-30; 录用日期: 2018-08-08

基金项目: 国家自然科学基金(61177030, 11474232)

* E-mail: xhyang@swu.edu.cn

结晶过程^[16-18]; 3) 调节 $P_{\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}} : P_{\text{PbI}_2}$ (摩尔比) 法, 随着甲基碘化铵 ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$) 和碘化铅 (II) (PbI_2) 的比例从 1:1 增加到 1.5:1, $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 薄膜形貌均匀性明显提升, 这主要是因为改善了前驱体溶液中 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ 和 PbI_2 之间的配位情况^[19]; 4) 形成聚合物: 钙钛矿复合材料法, 将聚合物如聚氧化乙烯 (PEO), 聚[2-甲氧基-5-(2-乙基己氧基)-1,4-苯乙炔] (MEH-PPV) 同钙钛矿材料混合, 通过调节混合比例来控制复合材料的性质^[20-22]。上述方法中, 制备聚合物: 钙钛矿复合材料作为实现高性能钙钛矿光电器件的一种简便、通用和可靠方法而被广泛采用^[20-21]。Li 等^[22] 研究了 $\text{PEO} : \text{MAPbBr}_3$ 复合材料中 PEO 和 MAPbBr_3 比例对其形貌和结晶性的影响, 获得最大亮度为 $4064 \text{ cd} \cdot \text{m}^{-2}$ 、最大发光效率为 $0.74 \text{ cd} \cdot \text{A}^{-1}$ 的单层结构 $\text{PEO} : \text{MAPbBr}_3$ 发光器件。目前, 有关 $P_{\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Br}} : P_{\text{PbBr}_2}$ 对聚合物: 钙钛矿复合材料性质以及相关发光器件效率的影响尚未

见报道。另外, 不同聚合物添加剂对复合材料特性的影响也缺乏深入研究。

本文系统研究了 $P_{\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Br}} : P_{\text{PbBr}_2}$ 、聚合物添加剂种类和含量对聚合物: 钙钛矿复合材料的形貌、结晶性、光物理和电致发光特性的影响, 获得最大发光效率为 $6.4 \text{ cd} \cdot \text{A}^{-1}$ 、最大发光亮度为 $14280 \text{ cd} \cdot \text{m}^{-2}$ 的多层结构 $\text{PEO} : \text{MAPbBr}_3$ 器件, 较文献报道的单层结构器件特性有显著提高。

2 实验方法

多层结构 $\text{PEO} : \text{MAPbBr}_3$ 器件结构如图 1(a) 所示, 其中聚乙撑二氧噻吩-聚(苯乙烯磺酸盐) (PEDOT:PSS) 和氟化铯 (CsF) 分别作为空穴注入层和电子注入层, 1,3,5-三[3-(3-吡啶基)苯基]苯 (TmPyPB) 作为电子传输层^[23], 锡铟氧化物 (ITO) 作为透明阳极, 铝 (Al) 作为阴极。器件能级结构如图 1(b) 所示, 材料能级参数和电极功函数来源于文献^[23-25]。

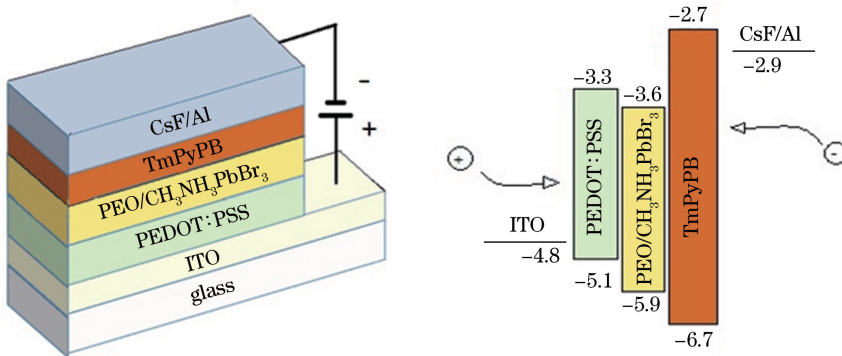


图 1 多层结构 $\text{PEO} : \text{MAPbBr}_3$ 器件。(a) 结构图; (b) 能级图

Fig. 1 Multilayer structure of $\text{PEO} : \text{MAPbBr}_3$ device. (a) Configuration; (b) energy-level diagram

$\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Br}$ 、 PbBr_2 、PEO (100 u)、聚丙烯晴 (PAN, 70 u)、PEDOT:PSS、TmPyPB 和 DMSO 均为市售分析纯产品。将 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Br}$ 和 PbBr_2 溶解于 DMSO, $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Br}$ 和 PbBr_2 其摩尔比分别为 1.05:1, 1.5:1, 2:1 和 3:1。PEO 或 PAN 溶解于 DMSO, 质量浓度均为 200 mg/mL , 浓度为 10 mg/mL , 于 60°C 下搅拌 12 h, 然后按照质量比把 PEO 与钙钛矿溶液混溶, 于 60°C 下搅拌 12 h。应用 $P_{\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Br}} : P_{\text{PbBr}_2}$ 为 2:1 的钙钛矿溶液配制质量比分别为 0.25:1, 0.5:1, 0.75:1 和 1:1 的 $P_{\text{PEO}} : P_{\text{MAPbBr}_3}$ 混合溶液和质量比为 0.5:1 的 $P_{\text{PAN}} : P_{\text{MAPbBr}_3}$ 混合溶液, 将混合溶液在 60°C 下搅拌 12 h。

在经过 UV-臭氧处理 30 min 的 ITO 衬底上旋涂 PEDOT:PSS 层, 转速为 5000 r/min 旋涂 60 s, 样

品在 170°C 下加热 10 min。在 PEDOT:PSS 层上旋涂聚合物: MAPbBr_3 复合材料薄膜, 转速为 2000 r/min , 旋涂 180 s, 样品在 80°C 下加热 30 min。通过表面轮廓仪测得 PEDOT:PSS 和聚合物: MAPbBr_3 复合材料层的厚度分别为 70 nm 和 50 nm 。在 $1 \times 10^{-4} \text{ Pa}$ 真空度下热蒸镀 60 nm TmPyPB、 1 nm CsF 和 100 nm Al 制备发光器件。蒸镀 20 nm 9,9'-(1,3-苯基)二-9H-吡啶 (mCP)、 10 nm 三氧化钼 (MoO_3) 和 100 nm Al 制备单极性空穴器件。在经过乙氧基化聚乙烯亚胺 (PEIE) 处理的 ZnO 层^[26] 上旋涂聚合物: MAPbBr_3 复合材料层, 蒸镀 60 nm TmPyPB、 1 nm CsF 和 100 nm Al 制备单极性电子器件。除了制备 PEDOT:PSS 层和 ZnO 层外, 其他制备过程均在水和氧含量为 1×10^{-6} 的手套箱里进行,

器件的有效面积为 0.18 cm^2 。

采用程序化直流电源(Keithley 2400, 美国)和色度计(CS-100A, Konica Minolta Optics, Inc, 日本)测量器件的电流密度-发光亮度-电压(J - L - V)特性。器件的电致发光(EL)光谱通过光纤光谱仪(USB4000-UV-VIS, Ocean Optics, 英国)进行记录。采用配备 $\text{Cu-K}\alpha$ 辐射源的 X 射线衍射仪(XRD)(Rigaku D/Max-B, 日本)分析薄膜结构。通过扫描电子显微镜(SEM)(Jeon, 韩国)观察薄膜表面形貌。采用荧光分光光度计(FLS920, Edinburgh, 英国)测量样品光致发光(PL)光谱。

3 结果与讨论

3.1 $P_{\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Br}}:P_{\text{PbBr}_2}$ 对复合材料薄膜特性的影响

图 2 为 $P_{\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Br}}:P_{\text{PbBr}_2}$ 分别为 1.05:1, 1.5:1, 2:1, 3:1 时 PEO:MAPbBr₃ 薄膜的 SEM 图像。由

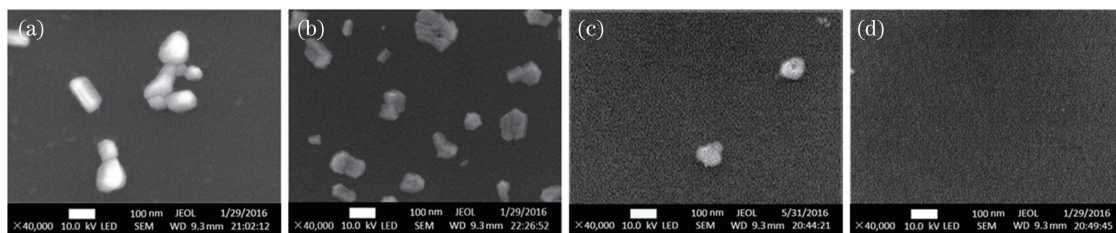


图 2 不同 $P_{\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Br}}:P_{\text{PbBr}_2}$ 的 PEO:MAPbBr₃ 样品的 SEM 图像。(a) 1.05:1; (b) 1.5:1; (c) 2:1; (d) 3:1

Fig. 2 SEM images of PEO:MAPbBr₃ samples with different $P_{\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Br}}:P_{\text{PbBr}_2}$. (a) 1.05:1; (b) 1.5:1; (c) 2:1; (d) 3:1

图 3(a) 为不同 $P_{\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Br}}:P_{\text{PbBr}_2}$ 的 PEO:MAPbBr₃ 样品的 XRD 图谱。由图 3(a) 可知, 位于 14.9° 和 30.1° 的衍射峰分别来源于 MAPbBr₃ 立方晶体结构(100)和(200)晶面的衍射^[27], 23.3° 的衍射峰来源于 PEO^[28]。随着 $P_{\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Br}}:P_{\text{PbBr}_2}$ 增大, MAPbBr₃ 衍射峰强度降低, 样品结晶性下降。 $P_{\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Br}}:P_{\text{PbBr}_2}$ 为 1.05:1 的样品中存在位于 18.7° 的 PbBr_2 衍射峰^[27], PbBr_2 衍射峰强度随着 $P_{\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Br}}:P_{\text{PbBr}_2}$ 增大而减小。在 $P_{\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Br}}:P_{\text{PbBr}_2}$ 为 2:1 的样品中几乎无法观察到该衍射峰, 这与 Yan 等^[29] 报道的结果一致。采用 EDS 测定了 $P_{\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Br}}:P_{\text{PbBr}_2}$ 为 1.5:1 样品的 Pb:Br 原子比率, 如图 3(b) 所示。测量结果表明, 样品的 $P_{\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Br}}:P_{\text{PbBr}_2}$ 原子比率约为 1:3。

3.2 聚合物添加剂种类和含量对复合材料薄膜特性的影响

图 4 为 $P_{\text{PEO}}:P_{\text{MAPbBr}_3}$ 分别为 0.25:1, 0.5:1, 0.75:1, 1:1 时样品的 SEM 图像。随着 $P_{\text{PEO}}:P_{\text{MAPbBr}_3}$ 增加, 样品结晶性减弱, 形貌均匀性和连续

图 2(a) 可知, $P_{\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Br}}:P_{\text{PbBr}_2}$ 为 1.05:1 的样品中存在大量形状不规则、晶粒尺寸接近 100 nm 的 MAPbBr₃ 晶体; 如图 2(b) 所示, $P_{\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Br}}:P_{\text{PbBr}_2}$ 为 1.5:1 的样品中 100 nm MAPbBr₃ 晶体的数量下降, 一些 MAPbBr₃ 晶体彼此连接形成晶体聚集体; 如图 2(c) 所示, 当 $P_{\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Br}}:P_{\text{PbBr}_2}$ 为 2:1 时, 仅可以观察到少数 MAPbBr₃ 晶体, 样品均匀性得到了很大改善^[21]。进一步提高 $P_{\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Br}}:P_{\text{PbBr}_2}$ 至 3:1 时[图 2(d)], 样品表面均匀连续, MAPbBr₃ 分散在 PEO 中, 其晶粒尺寸远小于 100 nm。Yan 等^[19] 报道 MAPbI₃ 薄膜形貌随 $P_{\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}}:P_{\text{PbI}_2}$ 变化发生相似的改变, 认为主要来源于前驱体溶液中 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ 和 PbI_2 之间不同的配位情况, 当比例较低时, 将会有一些卤素离子成为共享状态, 因而会形成颗粒较大的晶体; 当增加比例时, $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ 将会替代形成可能的混合配位化合物。

性提高。与采用相同比例的 PEO:MAPbBr₃ 样品[图 4(b)]相比较, PAN:MAPbBr₃ 样品[图 4(e)]中 MAPbBr₃ 晶粒尺寸明显减小, 表明不同聚合物添加剂材料对复合材料薄膜形貌产生明显不同的影响。

图 5 为不同 PEO 含量的 PEO:MAPbBr₃ 样品的 XRD 图谱。图中衍射峰分别来源于 MAPbBr₃ 立方晶体结构不同晶面的衍射, 无明显杂质衍射峰, 表明 MAPbBr₃ 形成状况良好。PAN:MAPbBr₃ 样品的 XRD 图谱与 PEO:MAPbBr₃ 样品的 XRD 图谱接近。MAPbBr₃ 衍射峰强度随 $P_{\text{PEO}}:P_{\text{MAPbBr}_3}$ 增加而减弱, 表明样品结晶性降低。进一步研究了样品的 PL 特性, 如图 6 所示。结果表明, PEO:MAPbBr₃ 样品的 PL 强度随着 $P_{\text{PEO}}:P_{\text{MAPbBr}_3}$ 比例增加而降低。值得注意的是, PAN:MAPbBr₃ ($P_{\text{PAN}}:P_{\text{MAPbBr}_3} = 0.5:1$) 样品的 PL 强度约为 PEO:MAPbBr₃ ($P_{\text{PEO}}:P_{\text{MAPbBr}_3} = 0.5:1$) 样品 PL 强度的 2 倍, 表明不同聚合物添加剂材料对复合材料薄膜光物理特性存在不同的影响。

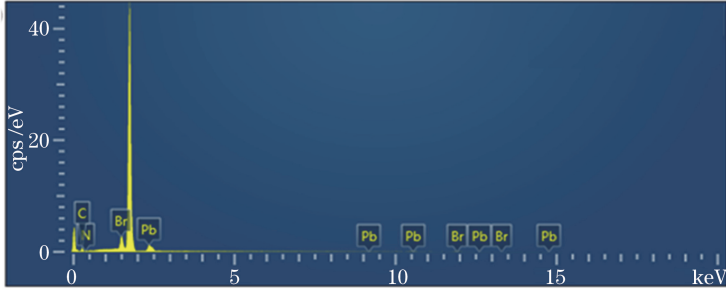
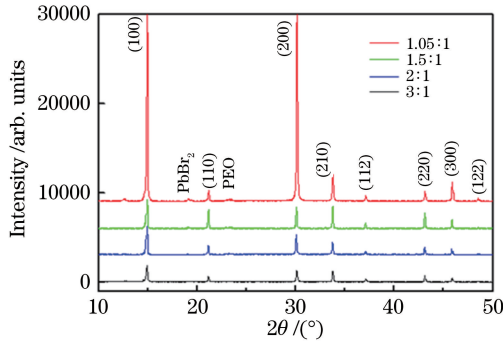


图 3 样品的 XRD 图谱和 EDS 图谱。(a) 不同 $P_{\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Br}}:P_{\text{PbBr}_2}$, XRD 图谱; (b) $P_{\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Br}}:P_{\text{PbBr}_2} = 1.5:1$, EDS 图谱
Fig. 3 XRD patterns and EDS image of the samples. (a) XRD patterns for of the samples with $P_{\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Br}}:P_{\text{PbBr}_2}$; (b) EDS image for the $P_{\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Br}}:P_{\text{PbBr}_2} = 1.5:1$ sample

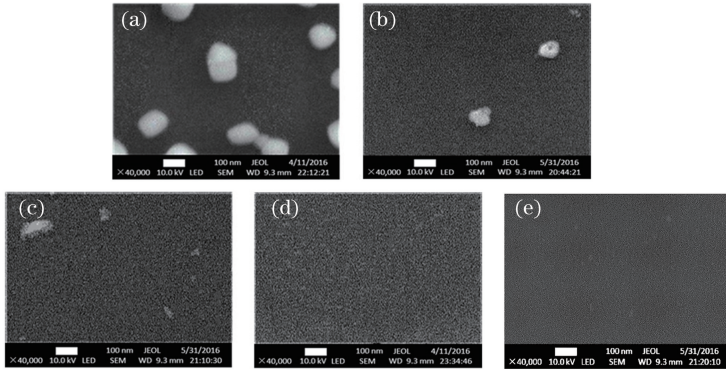


图 4 不同 $P_{\text{PEO}}:P_{\text{MAPbBr}_3}$ 时的 $\text{PEO}:\text{MAPbBr}_3$ 样品与 $\text{PAN}:\text{MAPbBr}_3$ 样品的 SEM 图像。
(a) 0.25:1, (b) 0.5:1, (c) 0.75:1, (d) 1:1, (e) $P_{\text{PAN}}:P_{\text{MAPbBr}_3} = 0.5:1$

Fig. 4 SEM images of $\text{PEO}:\text{MAPbBr}_3$ samples with different $P_{\text{PEO}}:P_{\text{MAPbBr}_3}$ and $\text{PAN}:\text{MAPbBr}_3$ sample.
(a) 0.25:1; (b) 0.5:1; (c) 0.75:1; (d) 1:1; (e) $P_{\text{PAN}}:P_{\text{MAPbBr}_3} = 0.5:1$

3.3 聚合物:钙钛矿复合发光器件

制备结构为 ITO / PEDOT:PSS (70 nm) / PEO (PAN) : MAPbBr₃ (50 nm) / TmPyPB (60 nm) / CsF (1 nm) / Al (100 nm) 的器件来研究聚合物:钙钛矿复合薄膜的电致发光特性。其中,器件 A-D 中 PEO:MAPbBr₃ ($P_{\text{PEO}}:P_{\text{MAPbBr}_3} = 0.5:1$) 发光层的 $P_{\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Br}}:P_{\text{PbBr}_2}$ 分别为 1.05:1, 1.5:1, 2:1, 3:1, 器件 E-H 中 PEO:MAPbBr₃ 发光层的 $P_{\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Br}}:P_{\text{PbBr}_2}$ 为 2:1, $P_{\text{PEO}}:P_{\text{MAPbBr}_3}$ 分别为 0.25:

1, 0.5:1, 0.75:1, 1:1, 器件 I 采用 PAN:MAPbBr₃ ($P_{\text{PAN}}:P_{\text{MAPbBr}_3} = 0.5:1$) 的发光层。

如图 7 所示,随着 $P_{\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Br}}:P_{\text{PbBr}_2}$ 增大,器件的电压-电流密度 ($V-I$) 特性无明显变化,这可能同聚合物:钙钛矿复合材料层在热处理过程中 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Br}$ 存在部分损失有关。器件 A 在 8 V 时的最大发光亮度为 $2629 \text{ cd}\cdot\text{m}^{-2}$, 最大发光效率为 $1.2 \text{ cd}\cdot\text{A}^{-1}$ 。器件的发光效率随着电流密度增加而增加,主要是由于在高电流密度下辐射性双分子复

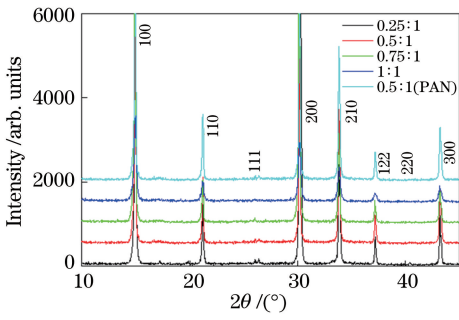


图 5 不同 PEO 含量的 PEO:MAPbBr₃ 和 PAN:MAPbBr₃ ($P_{\text{PAN}}:P_{\text{MAPbBr}_3}=0.5:1$) 样品的 XRD 图谱

Fig. 5 XRD patterns of PEO:MAPbBr₃ samples with different PEO contents and PAN:MAPbBr₃ sample with $P_{\text{PAN}}:P_{\text{MAPbBr}_3}=0.5:1$

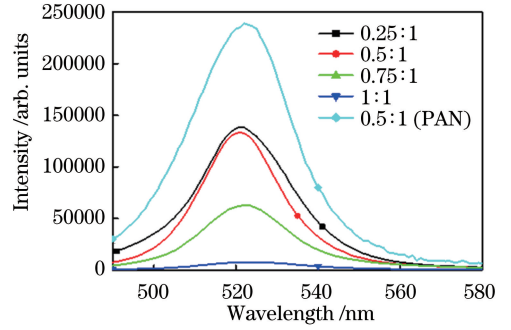


图 6 不同 PEO 含量时 PEO:MAPbBr₃ 样品和 PAN:MAPbBr₃ ($P_{\text{PAN}}:P_{\text{MAPbBr}_3}=0.5:1$) 样品的 PL 谱

Fig. 6 PL spectra of PEO:MAPbBr₃ samples with different PEO contents and PAN:MAPbBr₃ sample with $P_{\text{PAN}}:P_{\text{MAPbBr}_3}=0.5:1$

合几率优于非辐射性单分子复合几率^[7]。器件 B 和 C 在 7.8 V 和 7.6 V 时的最大发光亮度分别为 14280 cd·m⁻² 和 8352 cd·m⁻², 最大发光效率分别为 4.6 cd·A⁻¹ 和 6.1 cd·A⁻¹。进一步增加 $P_{\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Br}}:P_{\text{PbBr}_2}$ 至 3:1, 器件的发光效率明显降低, 器件 D 的最大发光效率为 2.1 cd·A⁻¹。另一方面, 当 $P_{\text{PEO}}:P_{\text{MAPbBr}_3}$ 从 0.25:1 (器件 E) 增加到 0.5:1 (器件 F) 时, 器件的最大发光亮度和最大发光效率均显著提高, 最大发光亮度从 4019 cd·m⁻² 增加到 10460 cd·m⁻², 最大发光效率从 1.6 cd·A⁻¹ 增加到 6.4 cd·A⁻¹。进一步提高 $P_{\text{PEO}}:P_{\text{MAPbBr}_3}$, 器件

的最大发光亮度和最大发光效率均下降, 器件 G 和 H 的最大发光亮度分别为 8282 cd·m⁻² 和 947 cd·m⁻², 最大发光效率分别为 3.8 cd·A⁻¹ 和 0.4 cd·A⁻¹。器件发光效率和薄膜 PL 强度 (图 6) 随 $P_{\text{PEO}}:P_{\text{MAPbBr}_3}$ 变化的规律相似。尽管 $P_{\text{PAN}}:P_{\text{MAPbBr}_3}$ 为 0.5:1 时, 薄膜的 PL 强度为采用相同 $P_{\text{PEO}}:P_{\text{MAPbBr}_3}$ 时薄膜 PL 强度的 2 倍 (图 6), PAN:MAPbBr₃ 器件 (器件 I) 的最大发光效率为 2.3 cd·A⁻¹, 仅为相应 PEO:MAPbBr₃ 器件 (器件 C) 发光效率的 30~40%。

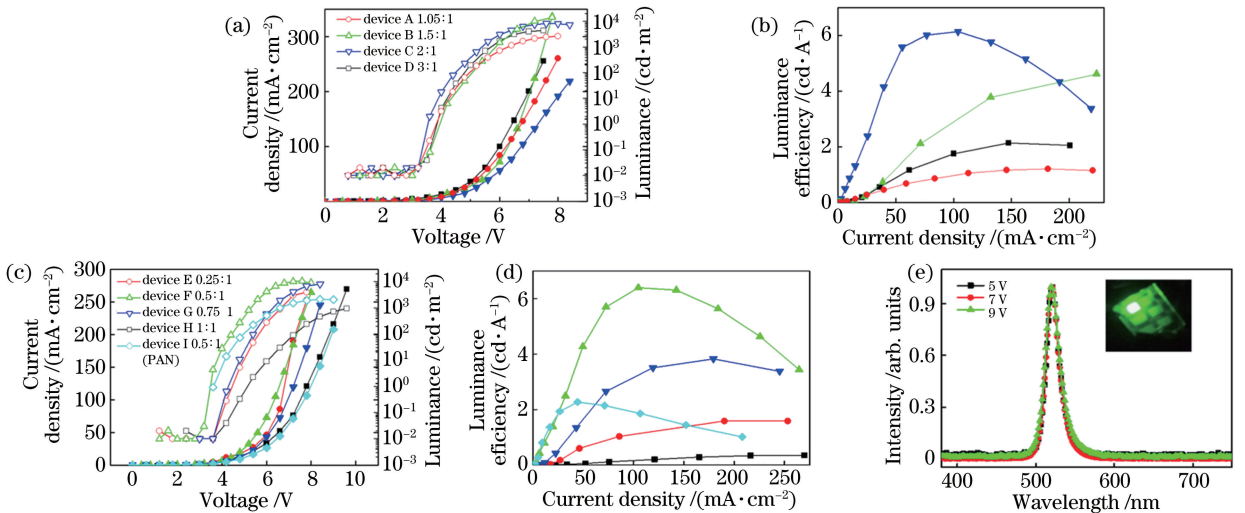


图 7 A-H 器件的 V-I-L 和 LE-I 特性曲线和器件 C 的发光光谱。(a) A-H 器件 V-I-L 特性曲线和 (b) LE-I 特性曲线; (c) A-H 器件 V-I-L 特性曲线和 (d) LE-I 特性曲线; (e) 器件 C 在不同电压下的发光光谱, 插图为发光器件 C 的照片
Fig. 7 V-I-L and LE-I characteristic curves of A-H devices and luminescence spectra of device C. (a) (c) V-I-L characteristic curves and (b) (d) LE-I characteristic curves of A-D and E-H devices; (e) electroluminescence spectra of device C at different voltages, inset is photograph of device C

图 7(e) 为不同驱动电压下器件 C 的发光光谱。光谱峰值位于 520 nm, 半峰全宽为 20 nm, 器件的

色度值为(0.17,0.70)。图 7(e)的插图是器件 C 发光时的照片。器件 F 的最大发光亮度和最大发光效率分别为文献报道的单层结构器件发光亮度和发光效率的 2.6 和 8.0 倍^[22],主要原因是 PEDOT:PSS 和 TmPyPB 层能够显著提高器件载流子注入效率,并有效地将注入的载流子限制在 PEO:MAPbBr₃ 发光层中,如图 1(b)所示。各器件的性能参数,如表 1 所示。

表 1 各个器件的性能参数

Table 1 Performance parameters of each device

Device	$L_{max}/$ ($cd \cdot m^{-2}$)	CE / ($cd \cdot A^{-1}$)	PE / ($lm \cdot W^{-1}$)	EQE / %
A	2629	1.2	0.6	0.4
B	14280	4.6	2	1.5
C	8352	6.1	3	2
D	4515	2.1	0.9	0.7
E	4019	1.6	0.7	0.5
F	10460	6.4	3.1	2.1
G	8282	3.8	1.5	1.2
H	947	0.4	0.1	0.1
I	2194	2.3	1	0.8

为了进一步研究聚合物添加剂影响器件发光特性的机制,制备了基于 PEO 和 PAN 的单极性空穴和单极性电子器件,器件的具体结构分别为 ITO/PEDOT:PSS (70 nm)/PEO (PAN):MAPbBr₃ [$P_{PEO(PAN)} : P_{MAPbBr_3} = 0.5 : 1$] (50 nm) / mCP

(20 nm)/MoO₃ (10 nm)/Al (100 nm)) 和 ITO/ZnO:PEIE (20 nm)/PEO (PAN):MAPbBr₃ [$P_{PEO(PAN)} : P_{MAPbBr_3} = 0.5 : 1$] (50 nm)/TmPyPB (20 nm)/CsF (1 nm)/Al (100 nm)。在单极性空穴器件中,MoO₃/Al 具有较高的功函数,能够有效地抑制电子注入^[30],mCP 层作为电子阻挡层;在单极性电子器件中 ZnO 与 PEIE 层作为空穴阻挡层^[26],如图 8(a)所示。图 8(b)为器件的 V-I 特性,基于 PEO 和 PAN 的单极性电子器件具有接近的 V-I 特性,而 PEO 器件的空穴电流约为 PAN 器件空穴电流的 10~20 倍。PEO 器件的空穴电流和电子电流很接近,而 PAN 器件的空穴电流较电子电流小一个数量级,PAN 器件的发光效率较低,主要是由于器件电荷注入不平衡,聚合物添加剂材料决定发光器件的电荷平衡。Li 等^[31]指出,在 PEO:CsPbBr₃ 器件中,阴阳离子在电极界面处堆积,导致在 PEO:CsPbBr₃ 层中形成 P-掺杂和 N-掺杂区域,有效提高了电荷注入效率。依据上述文献,我们认为在 PEO 器件中离子堆积对电荷注入存在着显著影响,在 PAN 器件中可能缺乏上述机制对电荷注入的影响。由于在 TmPyPB/PAN:MAPbBr₃ 界面处不存在电子注入势垒,而在 PEDOT:PSS/PAN:MAPbBr₃ 界面处存在较高的空穴注入势垒[图 1(b)],从而导致 PAN 器件的空穴电流远低于电子电流,使其发光效率降低。

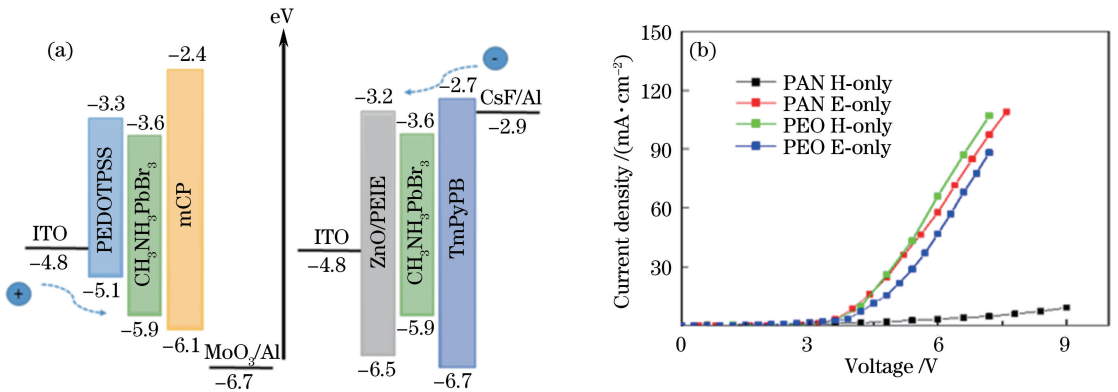


图 8 基于 PEO 和 PAN 的单极性空穴和单极性电子器件的能级结构和电压-电流密度特性。

(a)能级结构;(b)电压-电流密度特性

Fig. 8 Energy-level diagram and voltage-current characteristics of H-only and E-only devices based on PEO and PAN.

(a) Energy-level diagram; (b) voltage-current characteristics

4 结 论

系统研究了 $P_{CH_3NH_3Br} : P_{PbBr_2}$ 以及聚合物添加剂种类和含量对聚合物:钙钛矿复合物材料薄膜形貌、

结晶性、光物理以及电致发光性质的影响。结果表明,提高 $P_{CH_3NH_3Br} : P_{PbBr_2}$ 有助于改善复合材料薄膜形貌和钙钛矿相纯度。聚合物添加剂含量和种类显著影响复合材料的特性,聚合物添加剂材料决定发

光器件的电荷平衡。多层结构 PEO:MAPbBr₃ 发光器件的最大发光亮度为 14280 cd·m⁻²,最大发光效率为 6.4 cd·A⁻¹,分别为文献报道的单层结构器件发光亮度和发光效率的 2.6 倍和 8.0 倍。

参 考 文 献

- [1] Stranks S D, Snaith H J. Metal-halide perovskites for photovoltaic and light-emitting devices [J]. *Nature Nanotechnology*, 2015, 10(5): 391-402.
- [2] Huo C X, Wang Z M, Li X M, *et al.* Low-dimensional metal halide perovskites: a kind of microcavity laser materials [J]. *Chinese Journal of Lasers*, 2017, 44(7): 0703008.
霍成学, 王子明, 李晓明, 等. 低维金属卤化物钙钛矿: 一种微腔激光材料[J]. *中国激光*, 2017, 44(7): 0703008.
- [3] Kojima A, Teshima K, Shirai Y, *et al.* Organometal halide perovskites as visible-light sensitizers for photovoltaic cells [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2009, 131(17): 6050-6051.
- [4] Yang W S, Noh J H, Jeon N J, *et al.* High-performance photovoltaic perovskite layers fabricated through intramolecular exchange [J]. *Science*, 2015, 348(6240): 1234-1237.
- [5] Era M, Morimoto S, Tsutsui T, *et al.* Organic-inorganic heterostructure electroluminescent device using a layered perovskite semiconductor (C₆H₅C₂H₄NH₃)₂PbI₄ [J]. *Applied Physics Letters*, 1994, 65(6): 676-678.
- [6] Wu X Y, Xiong Z Y, Wu L Y, *et al.* Enhancing perovskite fluorescence emission by gold nanoparticles [J]. *Acta Optica Sinica*, 2017, 37(9): 0924001.
吴小龔, 熊自阳, 吴凌远, 等. 金纳米粒子增强钙钛矿的荧光发射 [J]. *光学学报*, 2017, 37(9): 0924001.
- [7] Tan Z K, Moggadham R S, Lai M L, *et al.* Bright light-emitting diodes based on organometal halide perovskite [J]. *Nature Nanotechnology*, 2014, 9(9): 687-692.
- [8] Chen W B, Ma H, Ye J X, *et al.* Research progress on quantum dot light emitting diodes [J]. *Laser & Optoelectronics Progress*, 2017, 54(11): 110003.
陈雯柏, 马航, 叶继兴, 等. 量子点发光二极管的研究进展 [J]. *激光与光电子学进展*, 2017, 54(11): 110003.
- [9] Gu W, Pi X D, Yang D R. Progress on interfacial control of quantum dot light-emitting diodes [J]. *Laser & Optoelectronics Progress*, 2017, 54(7): 070005.
顾伟, 皮孝东, 杨德仁. 量子点发光二极管界面调控研究进展 [J]. *激光与光电子学进展*, 2017, 54(7): 070005.
- [10] Dong R, Fang Y J, Chae J, *et al.* High-gain and low-driving-voltage photodetectors based on organolead triiodide perovskites [J]. *Advanced Materials*, 2015, 27(11): 1912-1918.
- [11] Wang J P, Wang N N, Jin Y Z, *et al.* Interfacial control toward efficient and low-voltage perovskite light-emitting diodes [J]. *Advanced Materials*, 2015, 27(14): 2311-2316.
- [12] 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.
- [13] Sharenko A, Toney M F. Relationships between lead halide perovskite thin-film fabrication, morphology, and performance in solar cells [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2016, 138(2): 463-470.
- [14] Eperon G E, Burlakov V M, Docampo P, *et al.* Morphological control for high performance, solution-processed planar heterojunction perovskite solar cells [J]. *Advanced Functional Materials*, 2014, 24(1): 151-157.
- [15] You J B, Meng L, Song T B, *et al.* Improved air stability of perovskite solar cells via solution-processed metal oxide transport layers [J]. *Nature Nanotechnology*, 2016, 11: 75-81.
- [16] Jeon N J, Noh J H, Kim Y C, *et al.* Solvent engineering for high-performance inorganic-organic hybrid perovskite solar cells [J]. *Nature Materials*, 2014, 13: 897-903.
- [17] Liu J, Gao C, He X L, *et al.* Improved crystallization of perovskite films by optimized solvent annealing for high efficiency solar cell [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2015, 7(43): 24008-24015.
- [18] Xiao M D, Huang F Z, Huang W C, *et al.* A fast deposition-crystallization procedure for highly efficient lead iodide perovskite thin-film solar cells [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2014, 53(37): 9898-9903.
- [19] Yan K Y, Long M Z, Zhang T K, *et al.* Hybrid halide perovskite solar cell precursors: colloidal chemistry and coordination engineering behind device processing for high efficiency [J]. *Journal of the*

- American Chemical Society, 2015, 137(13): 4460-4468.
- [20] Masi S, Rizzo A, Aiello F, *et al.* Multiscale morphology design of hybrid halide perovskites through a polymeric template[J]. *Nanoscale*, 2015, 7(45): 18956-18963.
- [21] Zhao Y C, Wei J, Li H, *et al.* A polymer scaffold for self-healing perovskite solar cells [J]. *Nature Communications*, 2016, 7: 10228.
- [22] Li J Q, Bade S G R, Shan X, *et al.* Single-layer light-emitting diodes using organometal halide perovskite/poly(ethylene oxide) composite thin films [J]. *Advanced Materials*, 2015, 27(35): 5196-5202.
- [23] Xiao L X, Chen Z J, Qu B, *et al.* Recent progresses on materials for electrophosphorescent organic light-emitting devices[J]. *Advanced Materials*, 2011, 23(8): 926-952.
- [24] Kumawat N K, Dey A, Narasimhan K L, *et al.* Near infrared to visible electroluminescent diodes based on organometallic halide perovskites: structural and optical investigation[J]. *ACS Photonics*, 2015, 2(3): 349-354.
- [25] Kim Y H, Cho H, Heo J H, *et al.* Multicolored organic/inorganic hybrid perovskite light-emitting diodes[J]. *Advanced Materials*, 2015, 27(7): 1248-1254.
- [26] Fan C J, Lei Y, Liu Z, *et al.* High-efficiency phosphorescent hybrid organic - inorganic light-emitting diodes using a solution-processed small-molecule emissive layer[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2015, 7(37): 20769-20778.
- [27] Liu Y C, Yang Z, Cui D, *et al.* Two-inch-sized perovskite $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$ (X = Cl, Br, I) crystals: growth and characterization[J]. *Advanced Materials*, 2015, 27(35): 5176-5183.
- [28] Bade S G R, Li J Q, Shan X, *et al.* Fully printed halide perovskite light-emitting diodes with silver nanowire electrodes[J]. *ACS Nano*, 2016, 10(2): 1795-1801.
- [29] Yan J, Ke X H, Chen Y L, *et al.* Effect of modulating the molar ratio of organic to inorganic content on morphology, optical absorption and photoluminescence of perovskite $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ films [J]. *Applied Surface Science*, 2015, 351: 1191-1196.
- [30] Hamwi S, Meyer J, Kröger M, *et al.* The role of transition metal oxides in charge-generation layers for stacked organic light-emitting diodes [J]. *Advanced Functional Materials*, 2010, 20(11): 1762-1766.
- [31] Li J Q, Shan X, Bade S G R, *et al.* Single-layer halide perovskite light-emitting diodes with sub-band gap turn-on voltage and high brightness [J]. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2016, 7(20): 4059-4066.