

# 溶液法制备的金属掺杂氧化镍空穴注入层在钙钛矿发光二极管上的应用\*

吴家龙<sup>1)</sup> 竇永江<sup>2)</sup> 张建凤<sup>2)</sup> 王浩然<sup>2)</sup> 杨绪勇<sup>2)†</sup>

1) (上海大学, 微电子研究与开发中心, 上海 201900)

2) (上海大学, 新型显示技术及应用集成教育部重点实验室, 上海 200040)

(2019年8月21日收到; 2019年10月25日收到修改稿)

甲脒基钙钛矿 (FAPbX<sub>3</sub>) 纳米晶 (NCs) 具有成本低、色纯度高、吸收范围广、带隙可调等特点, 在照明显示与光伏领域中表现出良好的应用前景. 然而传统钙钛矿发光二极管 (LEDs) 的空穴注入层材料——PEDOT:PSS, 由于其固有的吸湿性和酸性, 严重影响着器件的稳定性, 而器件的稳定性始终是阻碍钙钛矿发光器件成为实际应用的关键因素之一. 本文首次使用溶液法制备的氧化镍 (NiO) 薄膜作为溴基甲脒钙钛矿 (FAPbBr<sub>3</sub>) NCs LEDs 的空穴注入层, 降低空穴注入层对钙钛矿发光层的影响, 获得了高效且稳定的钙钛矿发光器件, 器件寿命是基于 PEDOT:PSS 的器件的 2.3 倍. 通过适当浓度的金属掺杂 (Cs:NiO/Li:NiO) 可以有效改善器件的电荷平衡, 从而进一步提高 FAPbBr<sub>3</sub> NCs LEDs 的性能. 基于掺杂 2 mol% Cs 的 NiO 的器件表现出最优异的光电性质, 其最大亮度, 最大电流效率, 峰值 EQE 分别为 2970 cd·m<sup>-2</sup>, 43.0 cd·A<sup>-1</sup> 和 11.0%; 相比于传统的 PEDOT:PSS 基的器件, 效率提高了近 2 倍.

**关键词:** 溴基甲脒钙钛矿纳米晶, 氧化镍, 金属掺杂, 发光二极管

**PACS:** 81.07.Ta, 78.60.Fi, 85.60.Jb

**DOI:** 10.7498/aps.69.20191269

## 1 引言

甲脒基钙钛矿 (FAPbX<sub>3</sub>) 材料具有连续可调节的光谱范围 (400 nm ≤ λ ≤ 780 nm)、色彩饱和度高 (半高宽约为 20 nm)、缺陷密度低、载流子迁移率大等优异的光电特性, 被认为是 21 世纪最有发展前景的发光材料之一 [1–6]. 与甲基钙钛矿 (MAPbX<sub>3</sub>) 或全无机钙钛矿 (CsPbBr<sub>3</sub>) 相比, FAPbX<sub>3</sub> 具有一些引人注目的特征, 如更高的热、湿度和化学稳定性 [7–11]. 2016 年, Perumal 等 [12] 使用 B3PYMPM 和 TPBi 作为电子传输层, 首次实现了高亮度 (2714 cd·m<sup>-2</sup>) 和高效率 (6.4 cd·A<sup>-1</sup>)

FAPbBr<sub>3</sub> NCs 钙钛矿发光二极管 (LEDs). 自此以后, 提高 FAPbBr<sub>3</sub> NCs 的钙钛矿 LEDs 的效率及其稳定性并使之能够商业化一直是人们的研究热点. 随后, Kim 等 [13] 提出 FAPbBr<sub>3</sub> NCs 发光层中的电荷注入和传输依赖于钙钛矿有机配体中绝缘烃链的长度, 并且通过控制胺配体中烃链的长度来改善 NCs 发光层的电荷注入和传输能力, 使 FAPbBr<sub>3</sub> NCs 的光致发光量子产率最大化, 器件最大电流效率为 9.16 cd·A<sup>-1</sup>. 然而, FAPbBr<sub>3</sub> 钙钛矿 LEDs 的发光效率和器件稳定性仍然很落后, 难以满足商业化应用的需求.

PEDOT:PSS 作为高电导率和高功函数的空穴材料, 常被用作钙钛矿 LEDs 的空穴注入层, 但

\* 国家重点研发计划 (批准号: 2016YFB0401702)、国家自然科学基金 (批准号: 51675322, 61605109, 61735004)、上海启明星计划 (批准号: 17QA1401600) 和上海高校特聘教授 (东方学者) 计划资助的课题.

† 通信作者. E-mail: yangxy@shu.edu.cn

它固有的化学不稳定性如酸性和易湿性等不可避免对氧化铟锡 (ITO) 电极造成腐蚀, 对钙钛矿发光层造成淬灭, 从而影响器件性能<sup>[14]</sup>. 在钙钛矿 LEDs 的制备中选择相对稳定的无机半导体作为空穴注入层来替代 PEDOT:PSS 将会是提高器件稳定性的一个不错的选择. Cao 等<sup>[15]</sup> 使用 NiO 薄膜作为量子点 (CdSe/ZnS) LEDs 的空穴注入层, 器件峰值 EQE 达到 10.5%, 器件寿命是 PEDOT:PSS 器件的近四倍, 使得 NiO 成为 PEDOT:PSS 的一种可靠的替代材料. Chih 等<sup>[16]</sup> 提出相比 PEDOT:PSS, NiO 有着更适合空穴传输的能带结构, 并且可以充当电子阻挡层, 减小漏电流, 有助于改善器件的性能. Wang 等<sup>[17]</sup> 利用 NiO 同时充当空穴传输层与空穴注入层, 实现了高效且稳定的 CsPbBr<sub>3</sub> 钙钛矿 LEDs. 由于 NiO 优越的空穴注入/传输能力、电子阻挡能力以及稳定性, NiO 器件的电流效率, EQE 以及器件寿命都达到 PEDOT:PSS 器件的三倍左右. Lee 等<sup>[18]</sup> 研究了分别在 NiO 和 PEDOT:PSS 空穴界面上生长准二维钙钛矿的界面能和光电性能. 研究表明 NiO/钙钛矿界面具有更低的缺陷/陷阱密度, 在钙钛矿层形成更平衡的电荷载流子, 从而具有更高的载流子复合率, 这也是其可以显著提高器件效率, 钙钛矿的光稳定性和钙钛矿 LEDs 器件稳定性的主要原因.

本文首次使用溶液法处理的 NiO 薄膜作为 FAPbBr<sub>3</sub> NCs 钙钛矿 LEDs 的空穴注入层, 获得了高效且稳定的钙钛矿发光器件, 与 PEDOT:PSS 的器件相比, 其器件寿命提高了 2 倍多. 通过对 NiO 进行适当浓度的金属掺杂 (Cs:NiO/Li:NiO 可以有效改善器件的电荷平衡, 从而进一步提高 FAPbBr<sub>3</sub> NCs LEDs 的性能. NiO 掺杂 2 mol% Cs 金属离子的器件表现出最优异的光电性质, 其最大亮度, 最大电流效率, 峰值 EQE 分别为 2970 cd·m<sup>-2</sup>, 43.0 cd·A<sup>-1</sup> 和 11.0%; 相比于 PEDOT:PSS 基的器件, 效率提高了近 2 倍.

## 2 实验

### 2.1 材料的制备

油酸甲脒 (FA-oleate) 的制备: 所有材料均购买于 Aldrich 公司. 将醋酸甲脒 (FA-acetate, 5 mmol, 0.521 g, 99%) 和油酸 (20 mL, OA, 90%, 120 °C 下真空干燥) 装入 100 ml 的三颈烧瓶, 通

入氮气, 在氮气的保护下将混合物加热至 130 °C 直至反应完成, 然后在 50 °C 下真空干燥 30 min.

FAPbBr<sub>3</sub> NCs 的制备: 将 0.2 mmol 溴化铅 (PbBr<sub>2</sub>, 99.99%) 和 16 ml ODE(90%) 装入三颈烧瓶中, 并在 80 °C 下真空干燥 35 min, 以除去水和氧气; 然后通入氮气, 在氮气保护下将混合物加热至 130 °C, 先后注入 2 ml 的油胺 (OAm) 和油酸, 反应 10 min, 使反应物完全溶解. 接着将温度升高至 180 °C, 在剧烈搅拌下将制备好的 3 ml 油酸甲脒快速注入到三颈烧瓶中. 几秒钟后, 迅速用冰浴将混合物冷却至室温.

NiO 前驱体溶液的制备: 将 1 mmol 乙酸镍四水合物和 60 μL 乙醇胺溶解在 10 ml 乙醇中制得, 具体方法参考文献<sup>[15]</sup>, 类似地, Cs(Li) 掺杂的 NiO 的前驱体溶液只需调节氯化铯 (氯化锂) 与乙酸镍四水合物的比例.

### 2.2 器件的制备

使用的 ITO 电极方块电阻为 15 Ω·sq<sup>-1</sup>. 进行实验前, 将 ITO 电极依次使用清洁剂, 去离子水, 丙酮和异丙醇分别在超声下清洗 30 min, 然后用 O<sub>3</sub> 等离子气体处理 15 min. 随后, 在空气中旋涂 NiO 前驱体溶液或 PEDOT:PSS 并在空气中退火. 接着在充满氮气的手套箱中依次旋涂 poly-TPD, FAPbBr<sub>3</sub> NCs, 最后在约 10<sup>-4</sup> Pa 的环境下通过热蒸镀的方式依次蒸镀 TPBi, LiF 和 Al.

### 2.3 测试与表征

器件的横断面扫描电子显微镜 (SEM) 图由 Hitachi S-4800 扫描电子显微镜拍摄. 采用 PHILIPS CM 300 UT 高分辨透射电子显微镜拍摄 (TEM) 图. X 射线衍射图谱 (XRD) 通过 Bruker D8 Advance 衍射仪获得, 电流密度-电压曲线由一个可编程的源表 (Keithley 2400) 测得, 亮度由亮度计 (LS110, Konica Minolta) 测得, 光谱由分光光度计 (Spectrascan PR670, Photo Research) 测得. 通过 ZJZCL-1 OLEDs 老化寿命测试仪进行器件寿命的测试.

## 3 结果与讨论

### 3.1 器件结构

图 1(a) 为 FAPbBr<sub>3</sub> NCs 的电致发光器件的

示意图, 器件结构为: ITO/NiO/poly-TPD/FAPbBr<sub>3</sub> NCs/TPBI/LiF/Al. 图 1(b) 为器件横断面的 SEM 截面图, 从下到上依次为玻璃基底、ITO 阳极 (100 nm)、NiO 空穴注入层 (20 nm)、poly-TPD 空穴传输层 (30 nm)、FAPbBr<sub>3</sub> NCs 发光层 (40 nm)、TPBI 电子传输层 (35 nm)、LiF 电子注入层 (1 nm) 和 Al 阴极 (100 nm). 图 1(c) 为器件的能带结构示意图, 其中 ITO 电极和 LiF/Al 电极的功函数, NiO 的导带底/价带顶值以及 poly-TPD, FAPbBr<sub>3</sub> NCs 和 TPBI 的最低未占轨道 (LUMO)/最高已占轨道 (HOMO) 值参考于先前发表的实验数据 [13,15–20]. 由图可知, 空穴从 ITO 经 NiO, poly-TPD 注入到 FAPbBr<sub>3</sub> NCs 发光层, 注入势垒呈阶梯式. NiO 的价带顶 (-5.2 eV) 与 PEDOT:PSS 的 HOMO (-5.1 eV) 相比, 减少了空穴从注入层传输到传输层的势垒, 有利于空穴的注入. 而电子由 LiF 修饰的 Al 电极注入后经 TPBI 层传输并注入到 FAPbBr<sub>3</sub> NCs 所碰到的势垒约 0.1 eV, 因此电子能够有效地注入到发光层中. 通过 XRD 和透射电子显微镜 TEM 表征可知 (图 1(d)), 所制备的 FAPbBr<sub>3</sub> NCs 表现出标准的立方相结

构 [9, 21], 具有良好的结晶性, 单分散的立方体形貌, 平均尺寸约为 10 nm, 优异的光学性质为制造高性能的发光器件提供了可能.

### 3.2 器件光电性能

图 2(a) 为 FAPbBr<sub>3</sub> NCs 溶液归一化的光致发光 (PL) 光谱和对应器件在 4 V 偏压时的电致发光 (EL) 光谱. 由图可知, FAPbBr<sub>3</sub> NCs 的 EL 峰位为 533 nm, 对应的半高宽为 20 nm; FAPbBr<sub>3</sub> NCs 的 PL 峰位为 536 nm, 对应的半高宽为 22 nm, 表现为色彩饱和度高的绿光发光. 器件的 EL 峰位相对于 PL 峰位红移 3 nm, 这可以归因于点间库仑相互作用和电场诱导的斯塔克效应 [22,23]. 为了研究 NiO 空穴注入层的器件优势, 我们同时制备了 NiO 和 PEDOT:PSS 空穴注入层的钙钛矿发光器件, 并比较它们的性能. 图 2(b) 为两器件的电流密度-电压 (*J-V*) 曲线, 由图可知, NiO 器件与 PEDOT:PSS 器件相比, 在同等电压下均表现出较大的电流密度, 表明更加容易的电荷注入, 这一点与 NiO 的价带顶和 PEDOT:PSS 的 HOMO 差别相关, 并且进一步体现在图 2(c) 和图 2(d) 中. 图 2(c)

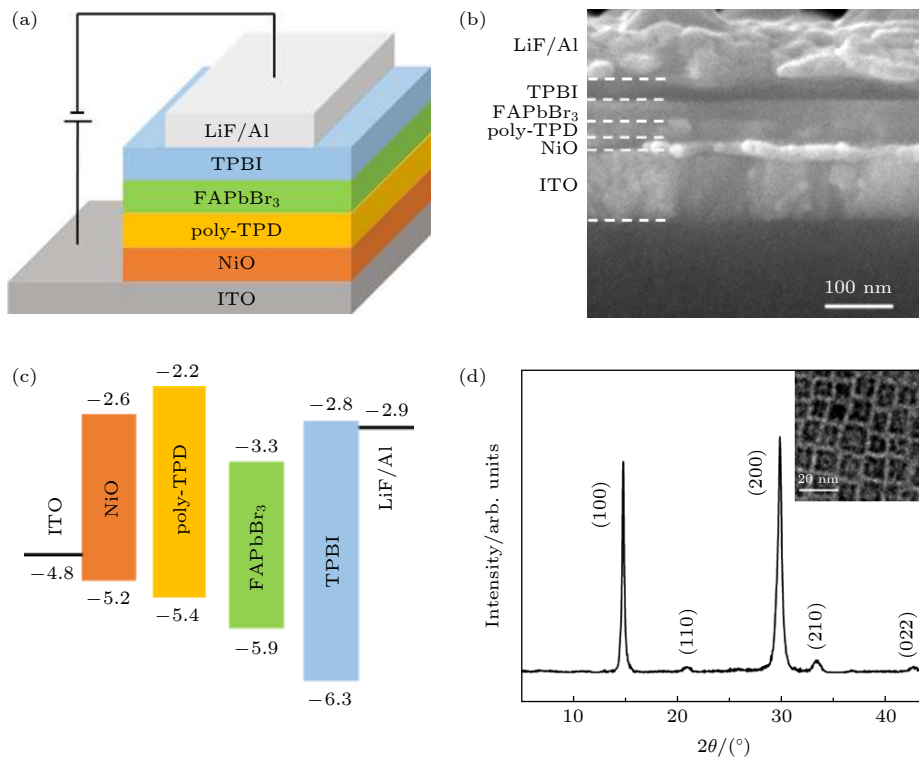


图 1 (a) 器件结构示意图; (b) 器件横断面 SEM 截面图; (c) 能级结构示意图; (d) FAPbBr<sub>3</sub> NCs 的 XRD 图谱 (插图为其 TEM 图)

Fig. 1. (a) Device structure; (b) cross-sectional SEM image of the device; (c) energy band diagram; (d) XRD diffraction pattern of the FAPbBr<sub>3</sub> NCs (inset: TEM image of the FAPbBr<sub>3</sub> NCs).

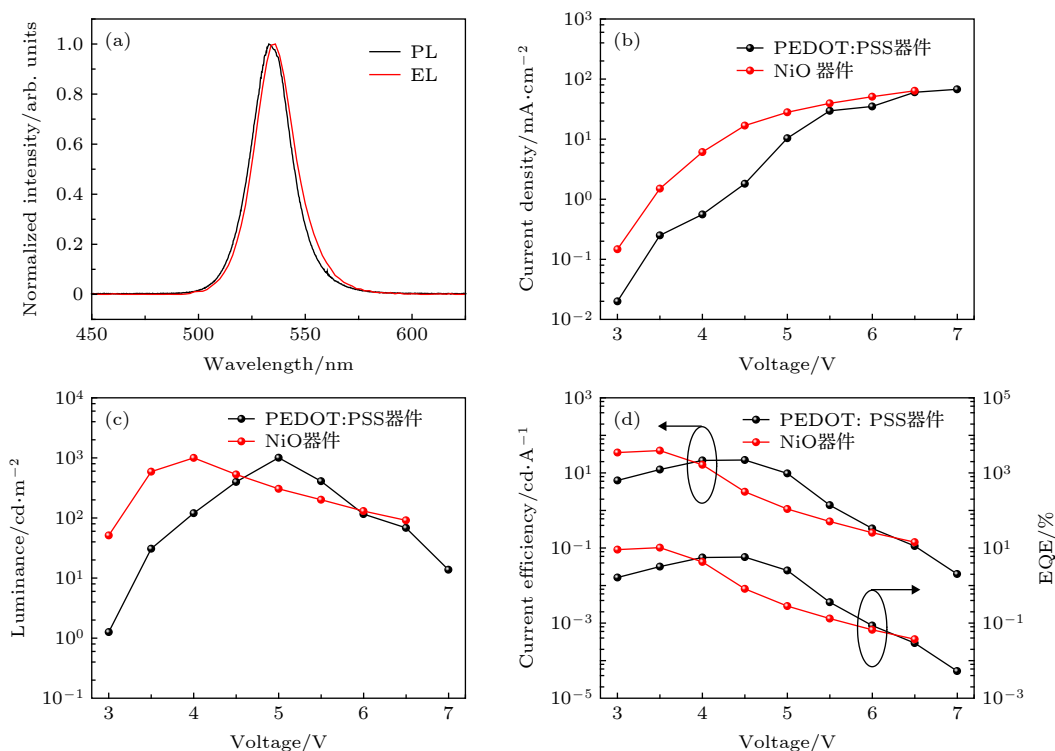


图 2 (a) 器件的归一化电致发光和光致发光光谱; PEDOT:PSS 和 NiO 空穴注入层器件的 (b) 电流密度-电压曲线, (c) 亮度-电压曲线和 (d) 电流密度-外量子效率-电压特性

Fig. 2. (a) Normalized electroluminescence and photoluminescence spectra of the device; (b)  $J$ - $V$  characteristics, (c)  $L$ - $V$  characteristics, and (d) CE-EQE- $V$  characteristics of the PEDOT:PSS- and NiO-based device.

和图 2(d) 分别为两器件的亮度-电压 ( $L$ - $V$ ) 和电流效率-外量子效率-电压 (CE-EQE- $V$ ) 曲线, 由图可知, 与 PEDOT:PSS 器件相比, NiO 器件的亮度、电流效率和 EQE 提升更快, 在较低电压下就可达到最大亮度 (4 V 偏压时为  $1000 \text{ cd}\cdot\text{m}^{-2}$ ), 最大电流效率 (3.5 V 偏压时为  $39.6 \text{ cd}\cdot\text{A}^{-1}$ ) 和峰值 EQE (3.5 V 偏压时为 10.2%). 除此之外, 与 PEDOT:PSS 器件相比, NiO 器件的亮度、电流效率和 EQE 达到最大后, 随着电压的增大下降较慢, 这显示出 NiO 在器件稳定性方面的优势, 这一点也会在后面进一步探讨. 由此可见, NiO 对于提升 FAPbBr<sub>3</sub> NCs LEDs 性能方面具有显著的优势.

### 3.3 器件寿命

许多研究表明, ITO/PEDOT:PSS 界面的作用严重影响着器件的工作寿命. ITO 对酸性环境非常敏感, 同时具有吸湿性的 PSS 易于吸收空气中的水, 这会加速 ITO 的腐蚀, 从而导致器件稳定性的下降 [24]. 与 PEDOT:PSS 空穴注入层相比, NiO 薄膜最显著的优势是器件工作寿命方面的提高. 为了比较 NiO 和 PEDOT:PSS 器件在空气中

的工作稳定性, 先对器件进行环氧树脂封装 (使用紫外光固化). 如图 3 所示, NiO 器件显示在初始亮度为  $600 \text{ cd}\cdot\text{m}^{-2}$  下测试的半衰期约为 47 s, 这对应于在  $100 \text{ cd}\cdot\text{m}^{-2}$  的初始亮度下 11.5 min 的寿命 ( $L_0^n T_{50} = \text{常数}$ , 其中  $L_0$  代表初始亮度,  $n = 1.5$ , 代表加速因子,  $T_{50}$  为亮度下降为初始亮度一半时的时间) [25,26], 这与 PEDOT:PSS 器件 (5 min) 相比, 器件寿命提高了两倍多. 改善的器件稳定性在很大程度上归因于无机空穴注入材料 (NiO) 的热

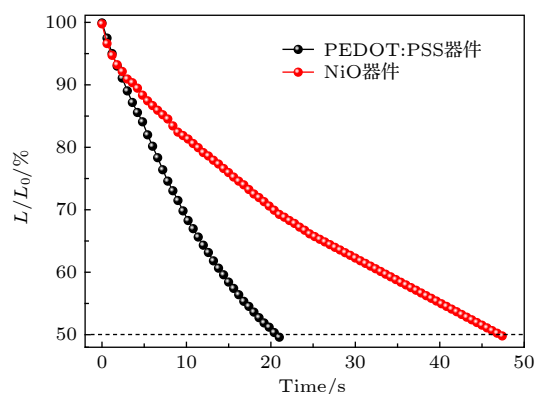


图 3 PEDOT:PSS 和 NiO 空穴注入层的器件寿命特性图  
Fig. 3. Operating lifetime characteristics of the PEDOT:PSS and NiO-based devices.



稳定性优于 PEDOT:PSS<sup>[27–30]</sup>, 而且 ITO/NiO 相对稳定的界面可有效防止 ITO 电极被腐蚀, 同时 NiO 薄膜也可以作为 FAPbBr<sub>3</sub> NCs LEDs 中有有机材料的保护层<sup>[15]</sup>.

### 3.4 NiO 掺杂特性

掺杂可以在调节半导体材料的电学性质和改善电荷传输性质方面起重要作用<sup>[31–35]</sup>. 为进一步提高 FAPbBr<sub>3</sub> NCs LEDs 的性能, 分别对 NiO 掺杂不同浓度 (2, 4, 6 mol%)Cs 和 Li 来提升器件的整体空穴注入能力. 如图 4 所示, 发现 FAPbBr<sub>3</sub> NCs LEDs 的性能明显受 Cs/Li 掺杂浓度的影响, 详细的器件性能见表 1. 在掺杂 Cs 的 NiO 器件中, 掺杂 2 mol% Cs 的 NiO 器件表现出最优异的性能, 6 V 达到最大亮度 2970 cd·m<sup>-2</sup>, 最大电流效率为 43.0 cd·A<sup>-1</sup>, 峰值 EQE 为 11.0%(图 4(a), 图 4(b)). 随后, 随着 Cs 掺杂浓度的提高, 器件的最大亮度、最大电流效率和峰值 EQE 呈现下降趋势. 而在掺杂 Li 的 NiO 器件中, 掺杂 4 mol% Li 的 NiO 器件表现出最高的性能, 5.5 V 达到最大亮度 3490 cd·m<sup>-2</sup>,

最大电流效率为 41.8 cd·A<sup>-1</sup>, 峰值 EQE 为 10.7% (图 4(c), 图 4(d)). 为了研究 Cs/Li 掺杂 NiO 后器件性能提高的机理, 我们利用霍尔效应测试获得了不同掺杂浓度 NiO 薄膜 (20 nm) 的载流子浓度、电阻率和迁移率. NiO 薄膜和掺杂 Cs/Li 的 NiO 薄膜均呈现 p 型特性. 其中, 随着 Cs/Li 掺杂浓度的提高, 电阻率逐渐减小, 而载流子 (空穴) 浓度逐渐升高 (表 2). 值得注意的是 (以掺杂 Cs 的 NiO 薄膜为例), 相比于未掺杂的 NiO 薄膜, 掺杂 2 mol% Cs 的 NiO 薄膜的迁移率开始下降, 但随着掺杂浓度的进一步提高, 薄膜迁移率骤然减小, 这与掺杂不同浓度 Cs 后器件性能的变化情况相一致. 这一现象可解释为: 掺杂浓度的提高会导致薄膜中 Ni 空位浓度的提高, 从而提高薄膜电导率, 同时由于晶界和杂质相的增加, 散射会增加, 导致迁移率下降, 并且这一现象在掺杂浓度较高的情况下表现得更为明显<sup>[36–38]</sup>. 因此, 通过对 NiO 掺杂适当浓度的 Cs/Li 可以有效改善 NiO 薄膜的电学性能, 从而进一步提高 FAPbBr<sub>3</sub> NCs LEDs 的性能.

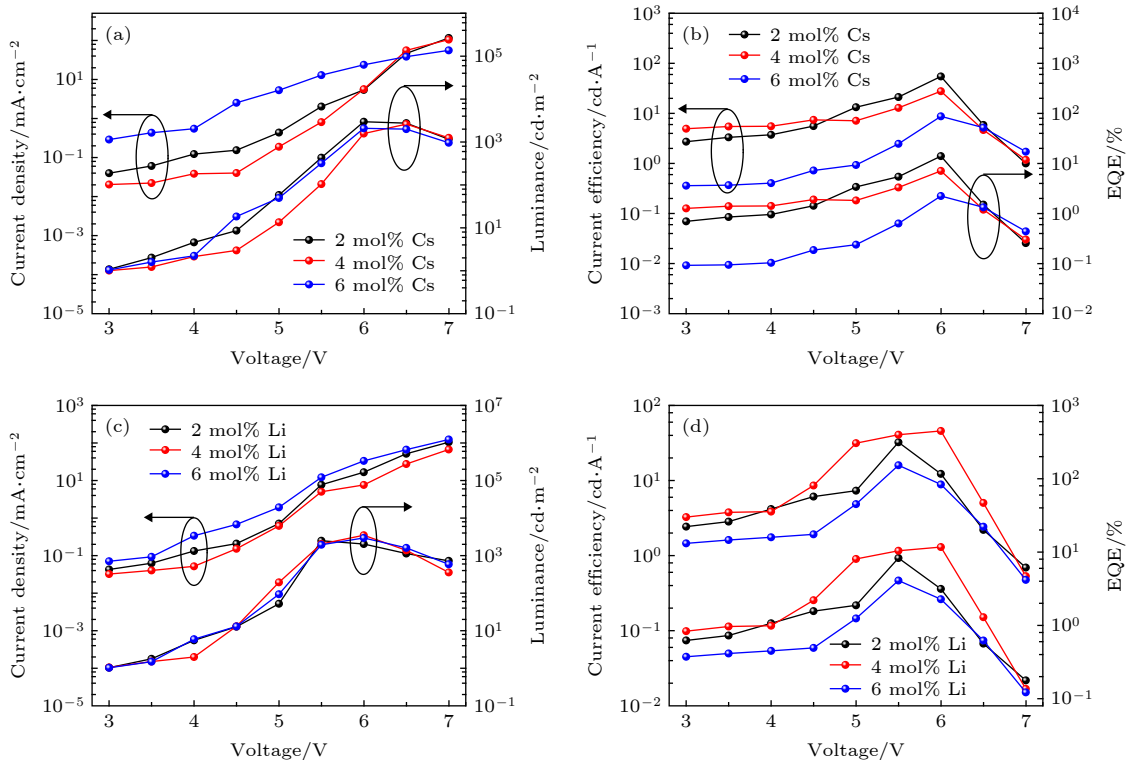


图 4 掺杂不同浓度 (2, 4, 6 mol%)Cs 的 NiO 器件的 (a) 电流密度-亮度-电压特性和 (b) 电流效率-外量子效率-电压特性; 掺杂不同浓度 (2, 4, 6 mol%)Li 的 NiO 器件的 (c) 电流密度-亮度-电压特性和 (d) 电流效率-外量子效率-电压特性

Fig. 4. (a)  $J$ - $L$ - $V$  characteristics of the devices with Cs: NiO; (b) CE-EQE- $V$  characteristics of the devices with Cs: NiO; (c)  $J$ - $L$ - $V$  characteristics of the devices with Li: NiO; (d) CE-EQE- $V$  characteristics of the devices with Li: NiO at different concentrations (2, 4 and 6 mol%).

表 1 金属掺杂 NiO 的器件性能

Table 1. The performance of devices with metal-doped NiO.

金属掺杂浓度	$V_{on}/V^a$	$L_{max}/cd\cdot m^{-2}^b$	CE/ $cd\cdot A^{-1}^c$	EQE/ $\%^d$
2 mol% Cs	3	2970	43.0	11.0
4 mol% Cs	3	2610	27.8	7.1
6 mol% Cs	3	2090	8.7	2.2
2 mol% Li	3	2500	32.3	8.3
4 mol% Li	3	3490	41.8	10.7
6 mol% Li	3	2950	16.0	4.1

<sup>a</sup>开启电压, 亮度为 $1\text{ cd}\cdot\text{m}^{-2}$  时的电压; <sup>b</sup>最高的亮度; <sup>c</sup>最高的电流效率; <sup>d</sup>最高的外量子效率.

表 2 Cs 掺杂 NiO 薄膜的电学性能

Table 2. Electrical properties of Cs-doped NiO films.

金属掺杂浓度	$\rho/\Omega\cdot\text{cm}^a$	$\mu/\text{cm}^2\cdot\text{V}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}^b$	$p/\text{cm}^{-3}^c$
0	$2.6 \times 10^{-1}$	1.7	$2.1 \times 10^{18}$
2 mol% Cs	$1.8 \times 10^{-1}$	1.5	$5.3 \times 10^{18}$
4 mol% Cs	$1.7 \times 10^{-1}$	0.5	$6.0 \times 10^{18}$
6 mol% Cs	$1.4 \times 10^{-1}$	0.2	$7.4 \times 10^{18}$
2 mol% Li	$2.2 \times 10^{-1}$	1.3	$4.6 \times 10^{18}$
4 mol% Li	$1.8 \times 10^{-1}$	1.1	$5.7 \times 10^{18}$
6 mol% Li	$1.5 \times 10^{-1}$	0.3	$6.9 \times 10^{18}$

<sup>a</sup>电阻率; <sup>b</sup>迁移率; <sup>c</sup>载流子浓度(空穴).

## 4 结 论

本文利用无机的溶液法制备的 NiO 材料作为空穴注入层, 实现了高效且稳定的 FAPbBr<sub>3</sub> NCs 的钙钛矿 LEDs, 与传统 PEDOT:PSS 的器件相比, 其器件寿命提高了 2.3 倍. 同时, 通过对 NiO 掺杂适当浓度的 Cs/Li 可以有效改善器件的电荷平衡和器件的电学性能. NiO 掺杂 2 mol% Cs 的器件表现出最优的性能, 6 V 时达到最大亮度  $2970\text{ cd}\cdot\text{m}^{-2}$ , 最大电流效率  $43.0\text{ cd}\cdot\text{A}^{-1}$ , 峰值 EQE 11.0%. 本文的研究成果提供了一种 FAPbBr<sub>3</sub> NCs 钙钛矿 LEDs 制备的新方法, 有助于实现 FAPbBr<sub>3</sub> NCs 高效且稳定的电致发光器件.

## 参考文献

- [1] Cho H, Jeong S H, Park M H, Kim Y H, Wolf C, Lee C L, Heo J H, Sadhanala A, Myoung N, Yoo S, Im S H, Friend R H, Lee T W 2015 *Science* **350** 1222
- [2] Tan Z K, Moghaddam R S, Lai M L, Docampo P, Higler R, Deschler F, Price M, Sadhanala A, Pazos L M, Credgington D, Hanusch F, Bein T, Snaith H J, Friend R H 2014 *Nat.*

*Nanotechnol.* **9** 687

- [3] Yuan M, Quan L N, Comin R, Walters G, Sabatini R, Voznyy O, Hoogland S, Zhao Y, Beauregard E M, Kanjanaboos P, Lu Z, Kim D H, Sargent E H 2016 *Nat. Nanotechnol.* **11** 872
- [4] Xiao Z, Kerner R A, Zhao L, Tran N L, Lee K M, Koh T W, Scholes G D, Rand B P 2017 *Nat. Photonics* **11** 108
- [5] Kim Y H, Cho H, Heo J H, Kim T S, Myoung N, Lee C L, Im S H, Lee T W 2015 *Adv. Mater.* **27** 1248
- [6] Byun J, Cho H, Wolf C, Jang M, Sadhanala A, Friend R H, Yang H, Lee T W 2016 *Adv. Mater.* **28** 7515
- [7] Fu Y, Zhu H, Schrader A W, Liang D, Ding Q, Joshi P, Hwang L, Zhu X Y, Jin S 2016 *Nano Lett.* **16** 1000
- [8] Manser J S, Christians J A, Kamat P V 2016 *Chem. Rev.* **116** 12956
- [9] Protesescu L, Yakunin S, Bodnarchuk M I, Bertolotti F, Masciocchi N, Guagliardi A, Kovalenko M V 2016 *J. Am. Chem. Soc.* **138** 14202
- [10] Song J, Hu W, Wang X F, Chen G, Tian W, Miyasaka T J 2016 *Mater. Chem. A* **4** 8435
- [11] Smecca E, Numata Y, Deretzi I, Pellegrino G, Boninelli S, Miyasaka T, LaMagna A, Alberti A 2016 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **18** 13413
- [12] Perumal A, Shendre S, Li M, Tay Y K E, Sharma V K, Chen S, Wei Z, Liu Q, Gao Y, Buenconsejo P J S, Tan S T, Gan C L, Xiong Q, Sum T C, Demir H V 2016 *Sci. Rep.* **6** 36733
- [13] Kim Y H, Lee G H, Kim Y T, Wolf C, Yun H J, Kwon W, Park C G, Lee T W 2017 *Nano Energy* **38** 51
- [14] Cui J, Meng F P, Zhang H, Cao K, Yuan H, Cheng Y, Huang F, Wang M K 2014 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **6** 22862
- [15] Cao F, Wang H, Shen P, Li X, Zheng Y, Shang Y Q, Zhang J H, Ning Z, Yang X 2017 *Adv. Funct. Mater.* **27** 1704278
- [16] Chih Y, Wang J, Yang R, Liu C, Chang Y, Fu Y, Lai W, Chen P, Wen T, Huang Y, Tsao C, Guo T 2016 *Adv. Mater.* **28** 8687
- [17] Wang Z, Luo Z, Zhao C, Guo Q, Wang Y, Wang F, Bian X, Alsaedi A, Hayat T, Tan Z 2017 *J. Phys. Chem. C* **121** 28132
- [18] Lee S, Kim D B, Hamilton L, Daboczi M, Nam Y S, Lee B R, Zhao B, Jang C H, Friend R, Kim J, Song M H 2018 *Adv. Sci.* **5** 1801350
- [19] Wang H, Zhang X, Wu Q, Cao F, Yang D, Shang Y, Ning Z, Zhang W, Zheng W, Yan Y, Kershaw S V, Zhang L, Rogach A L, Yang X 2019 *Nat. Commun.* **10** 665
- [20] Wang H, Li X, Yuan M, Yang X 2018 *Small* **14** 1703410
- [21] Levchun L, Osvet A, Tang X F 2017 *Nano Lett.* **17** 2765
- [22] Empedocles S A, Bawendi M G 1997 *Science* **278** 2114
- [23] Mashford B S, Stevenson M, Popvic Z, Hamilton C, Zhou Z, Breen C, Steckel J, Bulovic V, Bawendi M, Coe-Sullivan S, Kazlas P T 2013 *Nat. Photonics* **7** 407
- [24] Park S Y, Kim H R, Kang Y J, Kim D H, Kang J W 2010 *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **94** 2332
- [25] Yang Y X, Zheng Y, Cao W R, Titov A, Hyvonen J, Manders J R, Xue J G, Holloway P H, Qian L 2015 *Nat. Photonics* **9** 259
- [26] Dai X, Zhang Z, Jin Y, Niu Y, Cao H, Liang X, Chen L, Wang J, Peng X 2014 *Nature* **515** 96
- [27] Kim H P, Kim J, Kim B S, Kim H M, Kim J, Yusoff A R B M, Jang J, Nazeeruddin M K 2017 *Adv. Opt. Mater.* **5** 1600920
- [28] Fu F, Feurer T, Weiss T P, Pisoni S, Avancini E, Andres C, Buecheler S, Tiwari A N 2016 *Nat. Energy* **2** 16190
- [29] Shi Z, Li Y, Zhang Y, Chen Y, Li X, Wu D, Xu T, Shan C, Du G 2017 *Nano Lett.* **17** 313

- [30] Shi Z, Li S, Li Y, Ji H, Li X, Wu D, Xu T, Chen Y, Tian Y, Zhang Y, Shan C, Du G 2018 *ACS Nano* **12** 1462
- [31] Alidoust N, Carter E A 2015 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **17** 18098
- [32] Kim J H, Liang P W, Williams S T, Cho N, Chueh C C, Glaz M S, Ginger D S, Jen A K Y 2015 *Adv. Mater.* **27** 695
- [33] Zhang J, Cai G, Zhou D, Tang H, Wang X, Gu C, Tu J 2014 *J. Mater. Chem. C* **2** 7013
- [34] Popescu I, Skoufa Z, Heracleous E, Lemonidou A, Marcu I C 2015 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **17** 8138
- [35] Muthukumaran P, Raju C V, Sumathi C, Ravi G, Solairaj D, Rameshthangam P, Wilson J, Rajendrane S, Alwarappan S 2016 *New J. Chem.* **40** 2741
- [36] Chen S C, Kuo T Y, Lin Y C, Lin H C 2011 *Thin Solid Films* **519** 4944
- [37] Hwang J D, Ho T H 2017 *Mater. Sci. Semicond. Process.* **71** 396
- [38] Chen W, Wu Y, Fan J, Djurišić A B, Liu F, Tam H W, Ng A, Surya C, Chan W K, Wang D, He Z B 2018 *Adv. Energy Mater.* **8** 1703519

# Perovskite light-emitting diodes based on solution-processed metal-doped nickel oxide hole injection layer\*

Wu Jia-Long<sup>1)</sup> Dou Yong-Jiang<sup>2)</sup> Zhang Jian-Feng<sup>2)</sup>Wang Hao-Ran<sup>2)</sup> Yang Xu-Yong<sup>2)†</sup><sup>1)</sup> (*Shanghai University Microelectronic R&D Center, Shanghai University, Shanghai 201900, China*)<sup>2)</sup> (*Key Laboratory of Advanced Display and System Applications, Ministry of Education, Shanghai University, Shanghai 200040, China*)

(Received 21 August 2019; revised manuscript received 25 October 2019)

## Abstract

Formamidinium lead bromide (FAPbBr<sub>3</sub>) perovskite nanocrystals (NCs) have attracted great attention due to their remarkable performances of low cost, high color purity and tunable band gap. However, in a typical FAPbBr<sub>3</sub> perovskite light-emitting diode(LED), PEDOT:PSS, with hygroscopic and acidic nature, serves as a hole injection layer (HIL), thus leading to the device stability to decrease seriously. Device stability is one critical issue that needs improving for future applications. Here in this study, the nickel oxide (NiO) film prepared by the solution method is adopted as the HIL of the FAPbBr<sub>3</sub> perovskite LED to substitute detrimental PEDOT:PSS. Compared with the control device with PEDOT:PSS HIL, the resulting LED based on NiO film has the operating lifetime twice as great as that based on the PEDOT:PSS film. For further enhancing the performance of FAPbBr<sub>3</sub> LED, two metal dopants (Cs and Li) are introduced to improve the hole injection capability of NiO film and the charge carriers' balance of device. With Hall measurements, both NiO and Cs/Li-doped NiO demonstrate a full p-type semiconductor characteristic. Increasing the doping concentration in the film can increase the carrier concentration and reduce the carrier mobility. This decreased carrier mobility results from the increased scattering due to grain boundaries and impurity phases, seriously at high Cs/Li concentration. As a result, the device, based on the NiO film (doping 2 mol% Cs) shows the best performance with a maximum brightness value of 2970 cd/m<sup>2</sup>, current efficiency of 43 cd/A and external quantum efficiency (EQE) of 11.0%, thus its efficiency is increased nearly by twice compared with that of the PEDOT:PSS-based device. The results pave the way for making highly efficient and stability perovskite LEDs based on FAPbBr<sub>3</sub> NCs.

**Keywords:** formamidinium lead bromide perovskite nanocrystals, nickel oxide, metal dopants, light emitting diodes

**PACS:** 81.07.Ta, 78.60.Fi, 85.60.Jb

**DOI:** 10.7498/aps.69.20191269

\* Project supported by the National Key Research and Development Program of China (Grant No. 2016YFB0401702), the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 51675322, 61605109, 61735004), the Shanghai Rising-Star Program, China (Grant No. 17QA1401600), and the Program for Professors of Special Appointment (Eastern Scholar) of the Higher Education Institutions of Shanghai, China.

† Corresponding author. E-mail: [yangxy@shu.edu.cn](mailto:yangxy@shu.edu.cn)