

基于激子阻挡层的高效率绿光钙钛矿电致发光二极管*

王润¹⁾ 贾亚兰¹⁾ 张月¹⁾ 马兴娟¹⁾ 徐强¹⁾ 朱志新¹⁾ 邓艳红²⁾
熊祖洪¹⁾ 高春红^{1)2)†}

1) (西南大学物理科学与技术学院, 重庆 400715)

2) (衡阳师范学院, 光电信息技术湖南省应用基础研究基地, 衡阳 421002)

(2019年8月21日收到; 2019年11月19日收到修改稿)

金属卤化物钙钛矿材料由于具有高的光致发光量子产率、高色纯度、带隙可调等杰出的光学性能, 被作为发光材料广泛地用于制备钙钛矿电致发光二极管 (perovskite light-emitting diodes, PeLEDs). 虽然取得了较好的研究进展, 但是其效率和稳定性还未达到商业化的要求, 还需要进一步提高. 为了提高 PeLEDs 的效率和稳定性, 本文使用旋涂法, 引入了一种具有宽带隙和较好空穴传输能力的有机小分子材料 4,4'-cyclohexylidenebis [N,N-bis (p-tolyl) aniline] (TAPC) 作为激子阻挡层, 获得了效率和寿命都得到提高的全无机 PeLEDs. 研究表明, PeLEDs 效率和寿命得到提高的物理机制主要源于两方面: 1) TAPC 具有恰当的最高占有分子轨道能级, 与 PEDOT:PSS 的最高占有分子轨道能级和 CsPbBr₃ 的价带边形成了阶梯式能级分布, 有利于空穴注入和传输; 同时 TAPC 具有较高的最低未占分子轨道能级, 能够有效地阻止电子泄漏到阳极端, 并能很好地将电子和激子限制在发光层内; 2) TAPC 层的引入可以避免钙钛矿发光层与强酸性的空穴注入材料 Poly(3,4-ethylenedioxythiophene):poly(p-styrene sulfonate) (PEDOT:PSS) 的直接接触, 进而免除钙钛矿发光层由于与 PEDOT:PSS 的直接接触所导致的激子淬灭, 从而提高了激子的发光辐射复合率.

关键词: 全无机卤素钙钛矿, 电致发光二极管, 空穴传输, 激子淬灭, 激子阻挡层

PACS: 85.60.Jb, 81.10.Dn, 73.50.Gr, 73.90.+f

DOI: 10.7498/aps.69.20191263

1 引言

近年来, 卤素钙钛矿材料由于其优异的光学性能, 主要包括高的光致发光量子产率 (photoluminescence quantum yield, PLQY)^[1]、带隙可调^[2]、色纯度高^[3]、大的吸收常数^[4]、长的激子扩散长度^[5], 而广泛地应用于钙钛矿电致发光二极管

(perovskite light-emitting diodes, PeLEDs)^[6–13]、钙钛矿太阳能电池 (perovskite solar cells, PSCs)^[14,15]、钙钛矿激光器 (perovskite lasers)^[16,17] 和钙钛矿光电探测器 (perovskite photodectors)^[18,19] 等光电器件的研究. 关于 PeLEDs, 2014 年, Tan 等^[6] 首次报道了在室温下制备的基于三维有机-无机杂化钙钛矿 MAPbBr₃ 作为发光层的绿光 PeLEDs, 其外量子效率 (external quantum efficiency, EQE) 非

* 重庆市研究生科研创新项目 (批准号: CYS19095)、光电信息技术湖南省应用基础研究基地开放基金 (批准号: GD19K01)、中央高校基本科研业务费专项资金 (批准号: XDJK2018C082)、国家留学基金资助出国西部地区人才培养特别项目 (批准号: 留金项 [2018]10006 号)、西南大学大学生创新创业训练计划 (批准号: X201910635332)、湖南省自然科学基金 (批准号: 2018JJ3010) 和衡阳师范学院英才支持计划资助的课题.

† 通信作者. E-mail: gch0122@swu.edu.cn

常低, 只有 0.1%, 但这却是 PeLEDs 发展历史上的重大转折点. 从此, 在光电显示设备研究领域掀起了一场关于 PeLEDs 研究的激烈浪潮. 为了解决三维 PeLEDs 的电致发光性能和稳定性的问题, 科学家们采用膜面控制工程 (如反溶剂技术、添加剂辅助)^[3,20,21]、光学工程^[22,23]、化学工程 (如化学计量控制、成分调控)^[24–26] 和纳米技术 (如溶剂工程、溶剂-纳米晶体钉扎技术、添加剂-纳米晶体钉扎技术)^[7,27,28] 等策略来提高钙钛矿薄膜的质量, 制备出缺陷态密度低、覆盖率高、平滑致密、PLQY 高的钙钛矿薄膜. 经过 5 年的研究, 目前基于三维钙钛矿材料为发光层的 PeLEDs 的 EQE 已超 20%^[10,29–31], 仍然远远低于传统的无机 LEDs. 在稳定性方面, PeLEDs 在最大功率下持续工作 300 h 后只能保持最初性能的 80% 左右, 远远低于商业化的要求^[32]. 因此, 欲实现新一代发光光源, 需要找到一种新的方法来进一步提高 PeLEDs 的效率和寿命.

要制备出高效率 and 长寿命的 PeLEDs, 良好的空穴注入和传输是必不可少的. 然而, 上述所提及的改善 PeLEDs 光电性能的工作中, 大多数研究都将 poly(3, 4-ethylenedioxythiophene):poly(p-styrene sulfonate) (PEDOT:PSS) 用作空穴注入和传输层制备 PeLEDs. 但是, 据报道 PEDOT:PSS 并不是一种理想的空穴注入和传输材料. 这主要有以下三方面的原因: 1) PEDOT:PSS 本身呈强酸性 (pH~1–2)^[33], 导致与其直接接触的钙钛矿薄膜容易发生反应, 引起钙钛矿发光材料退化; 2) PEDOT:PSS 的最低未占有分子轨道 (lowest unoccupied molecular orbital, LUMO) 能级较低、能隙较窄, 在 PEDOT:PSS/CsPbBr₃ 界面处容易产生漏电子, 发生激子淬灭; 3) PEDOT:PSS 的最高占有分子轨道 (highest occupied molecular orbital, HOMO, 值为 -5.20 eV) 能级与 CsPbBr₃ 的价带 (valence band, VB) 顶 (-5.85 eV) 之间存在较大的空穴注入势垒 (0.65 eV), 导致空穴不能有效地注入到 CsPbBr₃ 发光层中. 科学家们为了解决以上三方面的问题, 主要采用了以下三类方法对 PEDOT:PSS 进行优化. 其一, 为了提高 PEDOT:PSS 的功函数, 降低空穴注入势垒, 将聚合物 tetrafluoroethylene-perfluoro-3, 6-dioxo-4-methyl-7-octene-sulfonic acid copolymer (PFI)^[34], sodium-poly(styrenesulfonate)(PSS)^[35], 有机溶剂甲醇^[36] 掺入 PEDOT:PSS 中形成混合溶液, 制备薄膜, 作为空

穴注入层. 其二, 为了改善钙钛矿薄膜的结晶, 提高薄膜的质量, 同时降低空穴注入势垒, 减少激子的淬灭, 在 PEDOT:PSS/Perovskite 界面处引入一层超薄的具有导电性的聚合物薄膜作为界面层, 避免钙钛矿发光层与 PEDOT:PSS 直接接触, 如 poly[(9, 9-bis(3'-(N, N-dimethylamino)propyl)-2, 7-fluorene)-alt-2, 7-(9, 9-dioctylfluorene)] (PFN)^[37], poly(9, 9-di-n-octylfluorenyl-2, 7-diyl (PFO)^[38]. 其三, 为了中和 PEDOT:PSS 的酸性, Meng 等^[39] 利用将 MoO₃ 溶于氨水再与 PEDOT:PSS 混合, 利用混合的碱性溶液旋涂制备薄膜作为空穴传输层中和 PEDOT:PSS 的酸性, 同时提高 PEDOT:PSS 的功函数, 降低空穴注入势垒, 改善了钙钛矿的结晶, 减少激子的淬灭. 但是, 据我们所知, 还没有研究将有机小分子空穴传输材料用旋涂法制备, 作为激子阻挡层引入到 PeLEDs 的报道. 这是因为虽然有机小分子空穴传输材料种类繁多, 被广泛地用于真空蒸镀法制备有机电致发光二极管 (organic light-emitting diodes, OLEDs), 而且能满足需求 (例如良好的空穴传输能力、不与钙钛矿材料发生反应、能隙宽、同时具有较高的 LUMO 和较低的 HOMO), 但是这类有机小分子空穴传输材料普遍在非极性有机溶剂 (如氯苯, 甲苯) 里溶解度较低, 能使用旋涂技术制备成薄膜的比较少, 所以很少被用于制备 PeLEDs.

为了解决 PEDOT:PSS 作空穴传输层 (hole transporting layer, HTL) 时所带来的上述问题, 我们将有机小分子空穴传输材料 4, 4'-cyclohexylidenebis[N, N-bis(p-tolyl) aniline] (TAPC) 引入到 PEDOT:PSS 和钙钛矿发光层 (CsPbBr₃) 之间作激子阻挡层 (exciton blocking layer, EBL). 这是由于它不仅很好地溶解在氯苯中, 还具有高的空穴迁移率 $10^{-2} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ^[40], 不与钙钛矿材料发生反应, 带隙 $E_g = 3.50 \text{ eV}$, 同时具有较高的 LUMO (-2.00 eV) 和较低的 HOMO (-5.50 eV)^[41]. 研究表明, 在 PEDOT:PSS/CsPbBr₃ 界面插入 TAPC 层, 可以降低空穴的注入势垒, 提高空穴传输性能, 同时有效地减少了由于 PEDOT:PSS 与钙钛矿发光层直接接触引起的在 PEDOT:PSS/CsPbBr₃ 界面产生的激子淬灭, 从而提高 PeLEDs 的电致发光性能. 最后制备并获得了色纯度高 (色坐标为 (0.13, 0.80)), 最大亮度为 13198 cd/m², 最大电流效率为 6.84 cd/A, 最大外量子效率为 1.77%

的高效率绿光 PeLEDs.

2 器件制备与测量

首先, ITO 衬底 (深圳华南湘城科技有限公司) 分别用去离子水、乙醇和丙酮超声清洗 15 min, 然后放入烘干箱 120 °C 下干燥 20 min, 再进行臭氧处理 5 min, 以提高 ITO 的功函数. 接下来, 制备各功能层. 首先, 在 ITO 基片上旋涂 PEDOT:PSS (Heraeus Clevious PVP. Al 4083, 4500 转, 40 s), 并退火 (120 °C, 20 min). 自然冷却后, 将样品传进充满氮气的手套箱内. 然后利用配制好的 TAPC 溶液, 旋涂制备 TAPC 空穴传输层 (4000 转, 60 s), 并将旋涂有 TAPC 薄膜的样品置于手套箱过渡舱 (10^{-1} bar, 1 bar = 10^5 Pa) 中抽气 20 min, 使氯苯溶剂挥发完全. 接下来制备发光层, 利用配制好的钙钛矿前驱体 (CsPbBr_3) 溶液, 在 4000 转, 60 s 的条件下旋涂制备薄膜, 随后将样品置于手套箱过渡舱中 (10^{-1} bar) 抽气 20 min, 使 dimethylsulfoxide (DMSO, Aladdin) 溶剂充分挥发. 其中, TAPC 溶液 (苏州方昇有限公司, 纯度 99%) 是将 TAPC 材料按不同的浓度 2, 5, 8 mg/mL 溶解于氯苯 (Alfa Aesar, 纯度 99%) 中. CsPbBr_3 溶液是由溴化铅 (PbBr_2 , 西安宝莱特光电科技有限公司, 纯度 > 99.99%) 和溴化铯 (CsBr , Alfa Aesar, 纯度 99.999%) 按摩尔比 1:1.2 溶解于 DMSO 中, 溶液的浓度为 10 wt%. 最后, 将样品传入真空热蒸镀系统 (沈阳立宁真空技术研究所), 在背景真空为 1×10^{-4} Pa 下, 蒸镀 1, 3, 5-tri[(3-pyridyl)-phen-3-yl]-benzene (TmPyPB), 8-hydroxyquinolinato lithium (Liq) 和 aluminum (Al). 蒸镀结束, 将样品传到手套箱中用玻璃盖对其进行简易封装. PeLEDs 的器件结构 ITO/PEDOT:PSS/TAPC/ CsPbBr_3 /TmPyPB (65 nm)/Liq (2.5 nm)/Al (120 nm) 以及能级示意图 [41,42] 分别如图 1(a) 和图 1(b) 所示. 采用的对照器件结构为 ITO/PEDOT:PSS/ CsPbBr_3 /TmPyPB (65 nm)/Liq (2.5 nm)/Al(120 nm). 其中 PEDOT:PSS 作为空穴注入层 (hole injecting layer, HIL), TAPC 和 TmPyPB 分别作为 HTL 和电子传输层 (electron transporting layer, ETL), CsPbBr_3 作为发光层 (emitting layer, EML), ITO 和 Liq/Al 分别作为阳极 (anode) 和阴极 (cathode).

CsPbBr_3 钙钛矿薄膜的紫外吸收谱由岛津

紫外分光光度计 (Shimadzu UV-2600) 测得. 荧光 (photoluminescence, PL) 光谱和时间分辨光致发光 (time-resolved photoluminescence, TRPL) 光谱分别由 Horiba Jobin-Yvon LabRAM HR800 和 HORIB-FM-2015 荧光分光光度计采集. 钙钛矿薄膜的表面形貌采用 JEOL 公司生产的 JSM-7100F 型扫描电子显微镜 (scanning electron microscope, SEM) 观察. 钙钛矿薄膜结晶状况由 X 射线粉末衍射仪 (丹东通达, TD3500) 得到. 上述所有测试, 都是在室温、大气环境中进行. 测试之前, 为了避免钙钛矿薄膜送样过程中跟空气接触发生相变, 使用石英片和紫外胶将钙钛矿薄膜在手套箱中进行简易封装.

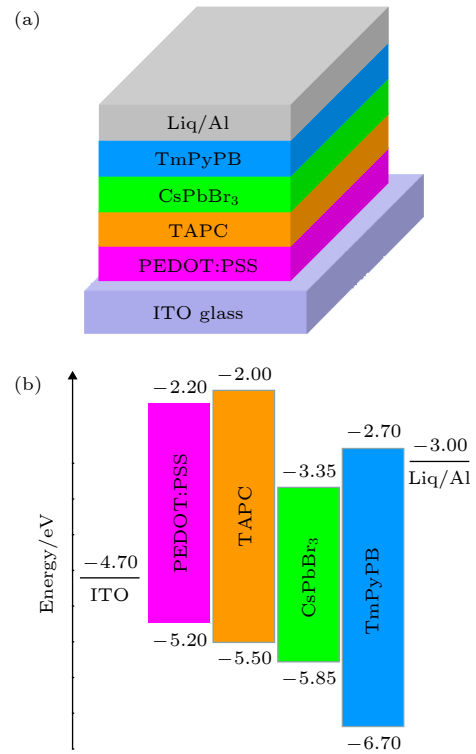


图 1 (a) PeLEDs 的器件结构; (b) PeLEDs 的能级图

Fig. 1. (a) Device structure of PeLEDs; (b) schematic energy level diagram of PeLEDs.

PeLEDs 的电流-亮度-电压 (J - L - V) 特性曲线由 Keithley 2400 电源和经过校正的硅光电探头 (北师大光电仪器厂, ST-86LA) 组成的 LED 测试系统测得. PeLEDs 的电致发光 (electroluminescence, EL) 光谱由 PR670 光谱仪采集. 器件的外量子效率 EQE 的计算是根据 EQE 定义 [43]: LED 器件每秒产生的光子数量 $N_{\text{photo}}(V)$ 与每秒注入的电荷数量 $I(V)/e$ 的比值, 利用 (1) 式 [44] 计算得到

$$EQE(V) = \frac{N_{\text{photo}}(V)}{I(V)/e} \times 100\%, \quad (1)$$

其中 $I(V)$ 是某个电压下的电流, $N_{\text{photo}}(V)$ 是每秒发射的光子数, $e = 1.6 \times 10^{-19}$ C. 而且 $N_{\text{photo}}(V)$ 由下式^[44] 计算,

$$N_{\text{photo}}(V) = \frac{\varphi_e}{E_{\text{average}} \times 1.6 \times 10^{-19}}, \quad (2)$$

式中 φ_e 是辐射率^[44],

$$\varphi_e = \frac{\pi AL}{Km \int V(\lambda)d\lambda}, \quad (3)$$

其中 A 是钙钛矿发光二极管的发光面积, L 是 PR670 采集的亮度, $V(\lambda)$ 是亮度函数, Km 是常数, λ 是波长; E_{average} 是某个电压下 EL 谱中的平均光子能量^[44],

$$E_{\text{average}} = \frac{\int F(\lambda) \frac{\lambda}{1240} d\lambda}{\int F(\lambda) d\lambda}, \quad (4)$$

其中 $F(\lambda)$ 由 PR670 采集的光子辐射能量.

在实际钙钛矿器件的 EQE 的计算中, 由于亮度 L 是由硅光电探头 (北京师范大学光电仪器公司, ST-86 LA) 测得. 为了保证数据的准确性, 使用 PR670 对硅光电探头采集所得的亮度 L 进行矫正^[27], 并得到相关的矫正系数, 然后将矫正后的亮度 L 代入到 (3) 式中进行计算得到相应的 EQE .

3 实验结果与讨论

3.1 器件性能

图 2 所示为 PeLEDs 的电致发光性能, 包括电流密度-电压 (current density-voltage, J - V)、亮度-电压 (luminance-voltage, L - V) 和电流效率-电压-外量子效率 (current efficiency-voltage-external quantum efficiency, CE - V - EQE) 以及 EL 光谱. 如图 2(a) 所示, PeLEDs 在各个电压下的电流密度随 TAPC 浓度增加而逐渐变大. 这表明 TAPC 插层的引入可以极大地提高空穴的注入和传输. 这是因为 TAPC 的引入, 形成了阶梯状的 HOMO 能级排列, 使空穴的注入势垒由从原来 PEDOT:PSS/CsPbBr₃ 界面的 0.65 eV 降低为 TAPC/CsPbBr₃ 界面的 0.35 eV. 由图 2(b) 和图 2(c) 可知, 所有具有 TAPC 激子阻挡层的 PeLEDs 的亮度都比没有

TAPC 激子阻挡层的对照器件的亮度大, 并且随着 TAPC 浓度的增加, PeLEDs 的亮度先增大后减小. 当 TAPC 浓度为 5 mg/mL 时, PeLEDs 具有最佳光电性能, 其最大亮度为 13198 cd/m², 最大电流效率为 6.84 cd/A, 最大的外量子效率为 1.77%, 分别是对照器件的 5.5, 3.8 和 3.8 倍. 当 TAPC 浓度由 0 增加到 8 mg/mL 时, 空穴的注入和传输能力不断地得到提高, 但是 PeLEDs 的亮度和效率呈现先增加后减少的趋势. 这主要是由于当 TAPC 由 0 增加到 5 mg/mL 这个过程中, 空穴的注入越来越多, 使得器件中传输的空穴和电子越来越平衡, 电子和空穴复合成为激子的概率越来越高, 同时由于 TAPC 可以进一步阻挡激子, 避免被 PEDOT:PSS 淬灭, 所以 PeLEDs 的 EL 性能不断提高, 在 5 mg/mL 时表现出最佳的性能. 当 TAPC 浓度由 5 mg/mL 增加到 8 mg/mL 时, 空穴注入过量, 导致器件中电子和空穴传输不平衡, 一部分激子和过量的空穴发生相互作用, 产生俄歇复合, 导致器件光电性能衰减^[45]. 图 2(d) 给出了 TAPC 浓度为 5 mg/mL 时 PeLEDs 在不同电压下的 EL 光谱, 随着电压的增加, 发光强度逐渐变强. 图 2(d) 中的内插图是在驱动电压为 5 V 时, 不同 TAPC 浓度的 PeLEDs 的归一化 EL 光谱, 具有相同的 EL 发光谱、相同的 EL 发光峰 (522 nm) 和相同的半峰宽 (16 nm), 这表明 TAPC 的引入不会改变器件的发光颜色. 表 1 总结了 PeLEDs 性能.

图 3 为对照器件 ITO/PEDOT:PSS/CsPbBr₃/TmPyPB(65 nm)/Liq(2.5 nm)/Al(120 nm)(without TAPC) 和性能最优的器件 ITO/PEDOT:PSS/TAPC (5 mg/mL)/CsPbBr₃/TmPyPB (65 nm)/Liq (2.5 nm)/Al (120 nm)(with TAPC) 的寿命图. 器件的寿命是指在电压驱动下, 器件的亮度从初始亮度 (L_0) 衰减到初始亮度一半 ($L_0/2$) 所需的时间 (T_{50}). 在本实验中, 初始亮度为 1000 cd/m². 从图 3 可以清晰地看到, 最优器件 (with TAPC) 的寿命 (10 s) 是对照器件 (without TAPC) 寿命 (7 s) 的 1.4 倍, 因此 PeLEDs 的寿命得到了明显的提高. PeLEDs 稳定性得到提高的原因是在 PEDOT:PSS/CsPbBr₃ 界面引入 TAPC 后, 避免了 CsPbBr₃ 与强酸性的 PEDOT:PSS 的直接接触而引起的对钙钛矿的降解, 减少了 PEDOT:PSS 对激子的淬灭.

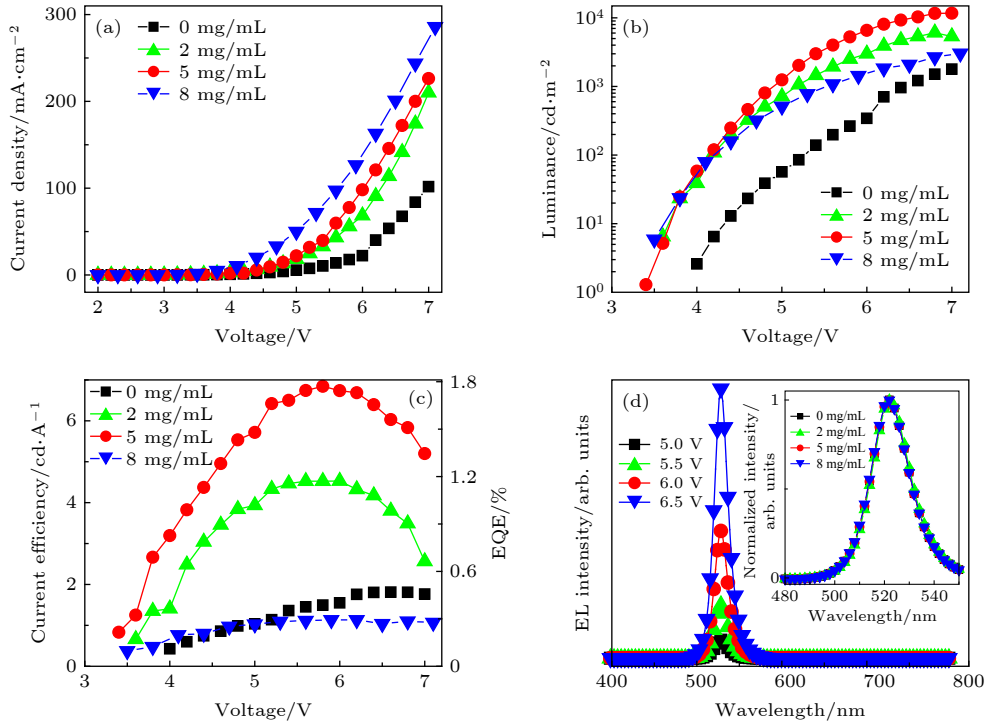


图 2 PeLEDs 的 EL 性能表征 (a) 电流密度-电压; (b) 亮度-电压; (c) 电流效率-电压-外量子效率; (d) PeLEDs (TAPC 浓度为 5 mg/mL) 在不同电压下的 EL 光谱, 内插图是不同 TAPC 浓度的 PeLEDs 在电压为 5 V 时的归一化 EL 谱

Fig. 2. EL performance of PeLEDs: (a) Current density-voltage (J - V); (b) luminance-voltage (L - V); (c) current-efficiency-voltage-external quantum efficiency (CE - V - EQE); (d) EL spectra of PeLEDs with 5 mg/mL TAPC at different applied voltages; the inset is normalized EL spectra of PeLEDs with different concentrations of TAPC at the same applied voltage of 5 V.

表 1 PeLEDs 性能

Table 1. List of EL performance of PeLEDs.

器件	TAPC浓度/mg·mL ⁻¹	最大亮度/cd·m ⁻²	最大电流效率/cd·A ⁻¹	外量子效率/%	色坐标(x, y)
A	0	2396	1.81	0.47	(0.13, 0.80)
B	2	6081	4.52	1.17	(0.13, 0.80)
C	5	13198	6.84	1.77	(0.13, 0.80)
D	8	3678	1.13	0.29	(0.13, 0.80)

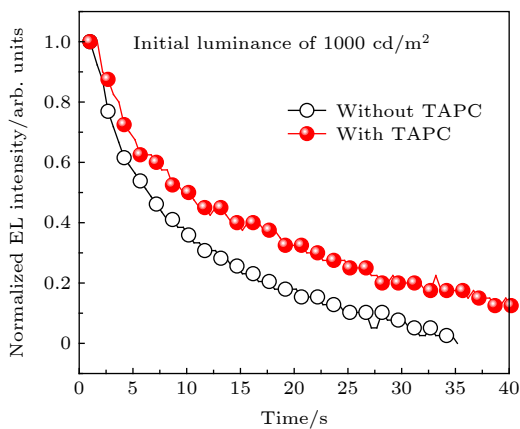


图 3 PeLEDs 的稳定性表征

Fig. 3. The EL stability of PeLEDs.

3.2 薄膜表征

图 4 为在没有 TAPC 和有 TAPC 的衬底上的钙钛矿 CsPbBr₃ 薄膜的表面形貌图和相应的钙钛矿颗粒尺寸统计分布图. TAPC 插层的引入使得所形成的钙钛矿薄膜的颗粒尺寸 (~120 nm) 比在没有 TAPC 薄膜的基底上 (~200 nm) 的小很多. 这意味着, 在 PEDOT:PSS 和 CsPbBr₃ 之间旋涂一层 TAPC 薄膜将会促进激子的发光辐射复合. 因为小的钙钛矿颗粒可以更好地约束激子, 减小激子分解成载流子的概率^[7]. 同时, TAPC 插层的引入使钙钛矿颗粒的形状由原来的无规则形状生长趋向于正方体形状生长.

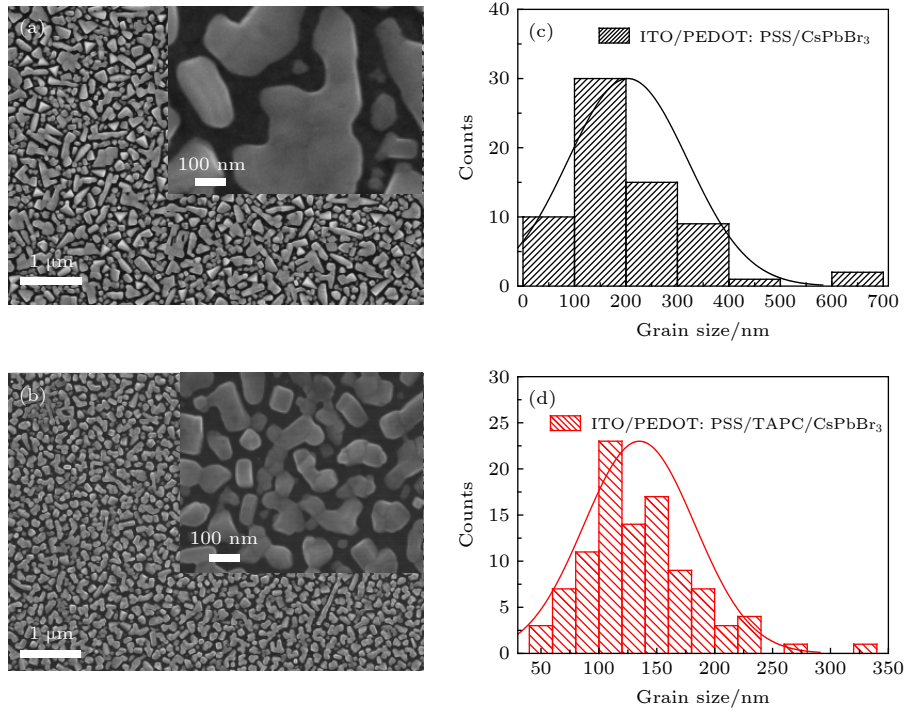


图 4 (a) ITO/PEDOT:PSS/CsPbBr₃ 和 (b) ITO/PEDOT:PSS/TAPC/CsPbBr₃ 样品的 SEM 图; (c) ITO/PEDOT:PSS/CsPbBr₃ 和 (d) ITO/PEDOT:PSS/TAPC/CsPbBr₃ 样品的 CsPbBr₃ 颗粒尺寸统计分布

Fig. 4. SEM images of (a) ITO/PEDOT:PSS/CsPbBr₃ and (b) ITO/PEDOT:PSS/TAPC/CsPbBr₃; the size distribution of CsPbBr₃ grain on (c) ITO/PEDOT:PSS/CsPbBr₃ and (d) ITO/PEDOT:PSS/TAPC/CsPbBr₃.

图 5(a) 为 ITO/PEDOT:PSS/CsPbBr₃, ITO/PEDOT:PSS/TAPC/CsPbBr₃ 两个样品的 X 射线衍射图谱 (X-ray diffractometer, XRD). 从图 5(a) 可以看到, 有 TAPC 插层的 CsPbBr₃ 薄膜的 XRD 图谱跟没有 TAPC 插层的 CsPbBr₃ 薄膜的 XRD 图谱相比, 位于 15.4° 的 (100) 和位于 31.9° 的 (200) 晶面的衍射峰的强度都有不同程度的增加, 同时在 21.1° 处 XRD 出现了一个新的衍射峰, 相应的晶面为 (110). 这表明 TAPC 的引入不会改变钙钛矿结晶结构, 都属于正交晶系^[10], 但是 TAPC 的引入有利于 CsPbBr₃ 结晶, 使其晶体生长取向性更好.

图 5(b) 为石英衬底上 PEDOT:PSS/CsPbBr₃ 和 PEDOT:PSS/TAPC/CsPbBr₃ 薄膜的紫外吸收光谱 (UV-vis absorption spectroscopy, UVs). 有 TAPC 插层上制备的 CsPbBr₃ 钙钛矿薄膜的吸收峰 (~513.5 nm) 跟在无 TAPC 插层上制备的 CsPbBr₃ 钙钛矿薄膜的吸收峰 (~514.5 nm) 相比, 出现了 1 nm 的蓝移. 同时, 从图 5(c) 所示的 PL 谱可以看到, 有 TAPC 插层上制备的 CsPbBr₃ 钙钛矿薄膜的 PL 峰 (525 nm) 跟在无 TAPC 插层上制备的 CsPbBr₃ 钙钛矿薄膜的吸收峰 (~527 nm)

对比, 出现了 2 nm 的蓝移. 结合 SEM 表征结果可知, 吸收谱和 PL 谱的蓝移是由于 TAPC 插层的引入使钙钛矿颗粒的尺寸减小, 增强了量子尺寸效应所致^[46,47]. 图 5(d) 给出了 TRPL 曲线. 该曲线由两项 e 指数衰变函数拟合得到, 拟合公式为 $I = B_1 e^{-\frac{t}{\tau_1}} + B_2 e^{-\frac{t}{\tau_2}}$, 其中 I 是归一化的 PL 强度, τ_1 和 τ_2 是两项衰变成分, B_1 和 B_2 分别对应的是 τ_1 和 τ_2 所占的百分比. 同时, 平均寿命 τ_{ave} 由公式 $\tau_{ave} = \frac{B_1 \tau_1 + B_2 \tau_2}{B_1 + B_2}$ 计算得到, 其中短寿命 (τ_1) 对应的是快速衰变过程, 这个过程与在晶界处缺陷态辅助复合相关, 常常被认为是非辐射复合; 长寿命 (τ_2) 对应的是慢衰变过程, 这个过程与晶粒内的发光辐射复合相关^[48]. 由衰变拟合曲线参数 (见表 2) 可知, TAPC 的引入使得 CsPbBr₃ 薄膜的短寿命 τ_1 (5.72 ns) 和长寿命 τ_2 (212.65 ns) 跟没有引入 TAPC 的钙钛矿薄膜的短寿命 τ_1 (4.86 ns) 和长寿命 τ_2 (210.45 ns) 相比, 都有不同程度的提高. 并且 TAPC 的引入使得钙钛矿薄膜的平均瞬态荧光寿命 ($\tau_{ave} = 57.64$ ns) 比没有 TAPC ($\tau_{ave} = 47.44$ ns) 的长. 这是因为 TAPC 的引入使得钙钛矿颗粒减小, 会引起晶界变多, 使

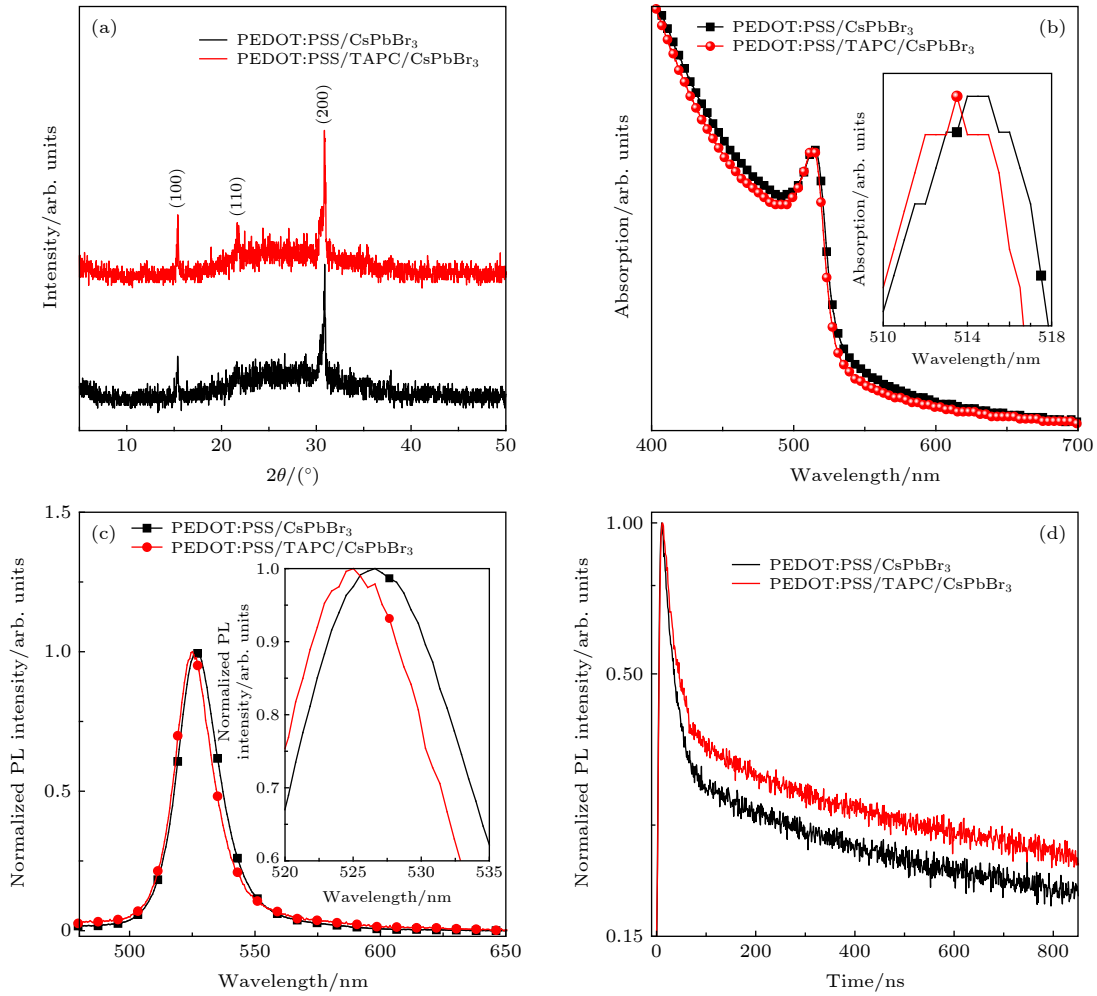


图 5 在 PEDOT:PSS 和 PEDOT:PSS/TAPC 衬底上的 CsPbBr₃ 薄膜的表征 (a) 晶体结构 (XRD); (b) 紫外吸收, 内插图是在 500—518 nm 波长范围吸收的放大图; (c) PL 光谱, 内插图是在 520—535 nm 波长范围 PL 的放大图; (d) TRPL 曲线

Fig. 5. Characteristics of CsPbBr₃ film on PEDOT:PSS and PEDOT:PSS/TAPC: (a) XRD; (b) absorption, and the inset is a large image of normalized PL spectra from 500 to 518 nm; (c) normalized PL spectra, and the inset is a large image of normalized PL spectra from 520 to 535 nm; (d) TRPL decay curves.

表 2 瞬态荧光寿命参数统计列表

Table 2. List of TRPL parameters.

Films	$B_1/\%$	$B_2/\%$	τ_1/ns	τ_2/ns	$\tau_{\text{ave}}/\text{ns}$
PEDOT:PSS/CsPbBr ₃	79	21	4.86	210.45	47.44
PEDOT:PSS/TAPC/CsPbBr ₃	75	25	5.72	212.65	57.64

得 τ_1 增加, 快速衰变过程变慢. 但同时慢衰变过程也慢, 而 B_1 减小, B_2 增加, 这可能是因为 CsPbBr₃ 在 TAPC 上结晶更好, 提高了辐射复合, 降低了缺陷辅助复合, 使得钙钛矿薄膜的瞬态衰减寿命变长.

3.3 单空穴器件

如图 6 所示为无 TAPC 插层和有 TAPC 插层的单空穴器件 (hole dominated devices, HDDs) 的电流密度-电压 (J - V) 图, 器件结构分别为: ITO/PEDOT:PSS/CsPbBr₃/TAPC (150 nm)/Al

(120 nm) (HDD-1) 和 ITO/PEDOT:PSS/TAPC (5 mg/mL) /CsPbBr₃/TAPC (150 nm)/Al (120 nm) (HDD-2). 有 TAPC 插层的单空穴器件 HDD-2 的电流密度在每一个驱动电压下都比没有 TAPC 插层的 HDD-1 的电流密度大. 这说明将 TAPC 引入到 PEDOT:PSS 和 CsPbBr₃ 之间作为空穴传输层的确能提高 PeLEDs 的空穴传输性能. 这主要源于 TAPC 的 HOMO 能级比 PEDOT:PSS 的 HOMO 能级低, 与 PEDOT:PSS 的 HOMO 能级和 CsPbBr₃ 的价带之间形成阶梯状的能级排列, 从而使空穴注入

到钙钛矿发光层的注入势垒由原来的 PEDOT:PSS/CsPbBr₃ 界面的 0.65 eV 降低为 TAPC/CsPbBr₃ 界面的 0.35 eV, 使空穴的注入和传输更容易.

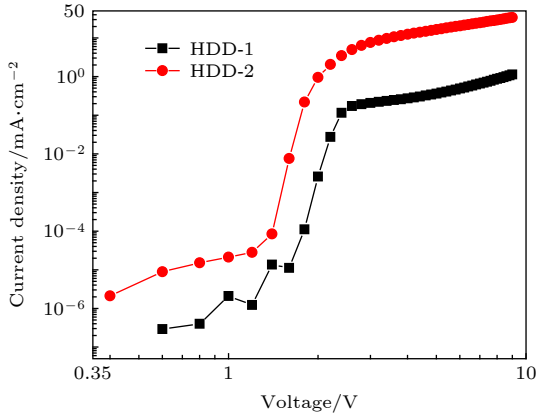


图 6 单空穴器件的电流密度-电压特性曲线

Fig. 6. Current density-voltage characteristics of hole-dominated devices.

3.4 激子界面复合效应

图 7(a) 和图 7(b) 分别给出了无 TAPC 和有 TAPC 插层的器件的激子界面复合效应示意图. 由图 7(a) 可知, 当钙钛矿 CsPbBr₃ 薄膜直接与

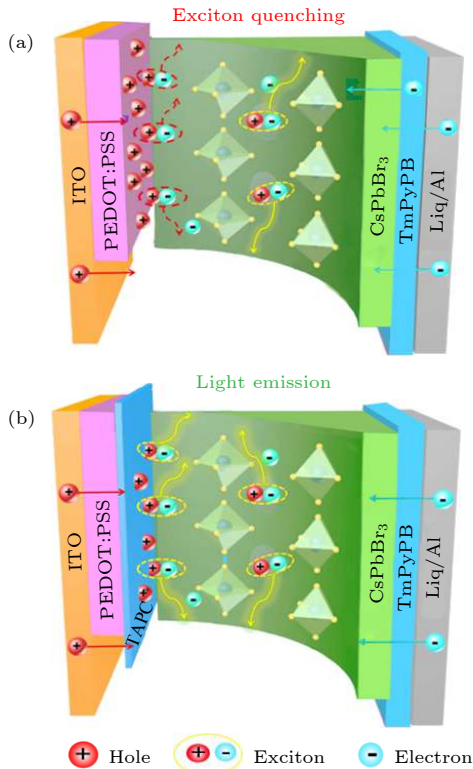


图 7 激子界面复合效应 (a) PEDOT:PSS/CsPbBr₃; (b) PEDOT:PSS/TAPC/CsPbBr₃

Fig. 7. Exciton recombination interface effects: (a) PEDOT:PSS/CsPbBr₃; (b) PEDOT:PSS/TAPC/CsPbBr₃.

PEDOT:PSS 接触时, 由于 PEDOT:PSS 的酸性使钙钛矿薄膜发生降解, 而且能隙较窄, 导致激子容易发生非辐射复合; 同时由于 PEDOT:PSS 的 HOMO 能级比较高, 使得 PEDOT:PSS/CsPbBr₃ 界面注入势垒较高 (0.65 eV), 空穴容易聚集在该界面, 这使得形成的激子与空穴发生相互作用而引起俄歇复合, 影响器件的电致发光性能^[49]. 而当引入一层 TAPC 之后, 由于更好的能级分布, 更利于空穴注入 CsPbBr₃, 从而使聚集在激子形成界面 TAPC/CsPbBr₃ 的空穴极大地减少, 有效地减少了激子与空穴相互作用导致的非发光辐射复合, 提高激子的发光辐射复合. 同时, 由于 TAPC 比 PEDOT:PSS 具有更高的 LUMO 能级 (-2.00 eV) 和更大的能隙 (3.50 eV), 可以更好地将电子和激子约束在 CsPbBr₃ 发光层, 提高了激子的发光辐射复合率, 进而提高了 PeLEDs 的性能.

4 结 论

使用旋涂技术, 将有机小分子空穴传输材料 TAPC 引入到 PEDOT:PSS 和 CsPbBr₃ 之间作为激子阻挡层, 极大地提高了 PeLEDs 的效率和稳定性, 获得了最大亮度 (13198 cd/m²)、最大电流效率 (6.84 cd/A) 和寿命为传统无激子阻挡层器件的 5.5, 3.8 和 1.4 倍, 色坐标为 (0.13, 0.80) 的绿光 PeLEDs. 经研究表明 TAPC 层的引入使钙钛矿薄膜的生长取向性更好, 有利于形成更小的颗粒, 提高激子的约束能力. 同时, 由于 TAPC 的引入形成了阶梯状的能级分布, 使空穴注入到钙钛矿发光层的势垒得到极大的降低, 空穴的注入和传输得到极大的提高, 从而有效地减少了激子与空穴相互作用导致的非发光辐射复合, 提高激子的发光辐射复合. 本文为制备高效率 and 长寿命的 PeLEDs 提供了一种可供借鉴的、行之有效的制备方法和基础理论参考.

参考文献

- [1] Abdi-Jalebi M, Andaji-Garmaroudi Z, Cacovich S, Stavrakas C, Philippe B, Richter J M, Alsari M, Booker E P, Hutter E M, Pearson A J, Lilliu S, Savenije T J, Rensmo H, Divitini G, Ducati C, Friend R H, Stranks S D **2018 *Nature* 555 497**
- [2] Huang H, Raith J, Kershaw S V, Kalytchuk S, Tomanec O, Jing L H, Susha A S, Zboril R, Rogach A L **2017 *Nat. Commun.* 8 996**
- [3] Wang H R, Zhang X, Wu Q Q, Cao F, Yang D W, Shang Y Q, Ning Z J, Zhang W, Zheng W T, Yan Y F, Kershaw S V,

- Zhang L J, Rogach A L, Yang X Y 2019 *Nat. Commun.* **10** 665
- [4] de Wolf S, Holovsky J, Moon S J, Löper P, Niesen B, Ledinsky M, Haug F J, Yum J H, Ballif C 2014 *J. Phys. Chem. Lett.* **5** 1035
- [5] Stranks S D, Eperon G E, Grancini G, Menelaou C, Alcocer M J P, Leijtens T, Herz L M, Petrozza A, Snaith H J 2013 *Science* **342** 341
- [6] 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
- [7] 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
- [8] Wang N, Cheng L, Ge R, Zhang S T, Miao Y F, Zou W, Yi Chang, Sun Y, Cao Y, Yang R, Wei Y Q, Guo Q, Ke Y, Yu M T, Jin Y Z, Liu Y, Ding Q Q, Di D W, Yang L, Xing G C, Tian H, Jin C H, Gao F, Friend R H, Wang J P, Huang W 2016 *Nature Photon.* **10** 699
- [9] Xiao Z G, Kerner R A, Zhao L F, Tran N L, Lee K M, Koh T W, Scholes G D, Rand B P 2017 *Nat. Photon.* **11** 108
- [10] Lin K, Xing J, Quan L N, de Arquer F G, Gong X W, Lu J X, Xie L Q, Zhao W J, Zhang D, Yan C Z, Li W Q, Liu X Y, Lu Y, Kirman J, Sargent E. H., Xiong Q H, Wei Z H 2018 *Nature* **562** 245
- [11] Cao Y, Wang N, Tian H, Guo J S, Wei Y Q, Chen H, Miao Y F, Zou W, Pan K, He Y R, Cao H, Ke Y, Xu M M, Wang Y, Yang M, Du K, Fu Z W, Kong D C, Dai D X, Jin Y Z, Li G Q, Li H, Peng Q M, Wang J P, Huang W 2018 *Nature* **562** 249
- [12] Xu W, Hu Q, Bai S, Bao C X, Miao Y F, Yuan Z C, Borzda T, Barker A J, Tyukalova E, Hu Z J, Kaweck M, Wang H Y, Yan Z B, Liu X J, Shi X B, Uvdal K, Fahlman M, Zhang W J, Duchamp M, Liu J M, Petrozza A, Wang J P, Liu L M, Huang W, Gao F 2019 *Nat. Photon.* **13** 418
- [13] Shen Y, Cheng L P, Li Y Q, Li W, Chen J D, Lee S T, Tang J X 2019 *Adv. Mater.* **31** 1901517
- [14] Turkevych I, Kazaoui S, Belich N A, Grishko A Y, Fateev S A, Petrov A A, Urano T, Aramaki S, Kosar S, Kondo M, Goodilin E A, Graetzel M, Tarasov A B 2019 *Nat. Nanotechnol.* **14** 57
- [15] Tavakoli M M, Yadav P, Prochowicz D, Sponspeller M, Osheov A, Bulovic V, Kong J 2019 *Adv. Energy Mater.* **9** 1803587
- [16] Brenner P, Stulz M, Kapp D, Abzieher T, Paetzold U W, Quintilla A, Howard I A, Kalt H, Lemmer H 2016 *Appl. Phys. Lett.* **109** 1411106
- [17] Wang Y C, Li H, Hong Y H, Hong K B, Chen F C, Hsu C H, Lee R K, Conti C, Kao T S, Lu T C 2019 *ACS Nano* **13** 5421
- [18] Ji L, Hsu H Y, Lee J C, Bard A J, Yu E T 2018 *Nano Lett.* **18** 994
- [19] Tian C C, Wang F, Wang Y P, Yang Z, Chen X J, Mei J J, Liu H Z, Zhao D X 2019 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **11** 15804
- [20] Han D B, Imran M, Zhang M J, Chang S, Wu X G, Zhang X, Tang J L, Wang M S, Ali S S, Li X G, Yu G, Han J B, Wang L X, Zou B S, Zhong H Z 2018 *ACS Nano* **12** 8808
- [21] Gao C H, Yu F X, Xiong Z Y, Dong Y J, Ma X J, Zhang Y, Jia Y L, Wang R, Chen P, Zhou D Y, Xiong Z H 2019 *Org. Electron.* **70** 264
- [22] Zhao L F, Lee K M, Roh K D, Khan S U Z, Rand B P 2019 *Adv. Mater.* **31** 1805836
- [23] Braly I L, deQuilettes D W, Pazos-Outón L M, Burke S, Ziffer M E, Ginger D S, Hillhouse H W 2018 *Nat. Photon.* **12** 355
- [24] Zhang X, Xu B, Zhang J B, Gao Y, Zheng Y J, Wang K, Sun X W 2016 *Adv. Funct. Mater.* **26** 4595
- [25] Gangishetty M K, Sanders S N, Congreve D N 2019 *ACS Photonics* **6** 1111
- [26] Zhang X L, Liu H, Wang W G, Zhang J B, Xu B, Karen K L, Zheng Y J, Liu S, Cheng S M, Wang K, Sun X W 2017 *Adv. Mater.* **29** 1606405
- [27] Chen P, Xiong Z Y, Wu X Y, Shao M, Ma X J, Xiong Z H, Gao C H 2017 *J. Phys. Chem. Lett.* **8** 1810
- [28] Yu J C, Kim D W, Kim D B, Jung E D, Lee K S, Lee S B, Nuzzo D D, Kim J S, Song M H 2017 *Nanoscale* **9** 2088
- [29] Duan C C, Chen L, Yin Y, Zhu L 2019 *Acta Phys. Sin.* **68** 158503 (in Chinese) [段聪聪, 程露, 殷垚, 朱琳 2019 物理学报 **68** 158503]
- [30] Qu Z H, Chen Z M, Zhang X W, You J B 2019 *Acta Phys. Sin.* **68** 158504 (in Chinese) [瞿子涵, 储泽马, 张兴旺, 游经碧 2019 物理学报 **68** 158504]
- [31] Li Z C, Chen Z M, Zou G R X, Yip H L, Cao Y 2019 *Acta Phys. Sin.* **68** 158505 (in Chinese) [黎振超, 陈梓铭, 邹广锐兴, 叶轩立, 曹镛 2019 物理学报 **68** 158505]
- [32] Lou H R, Ye Z Z, He H P 2019 *Acta. Phys. Sin.* **68** 157102 (in Chinese) [楼浩然, 叶志镇, 何海平, 2019 物理学报 **68** 157102]
- [33] Lu B Y, Yuk H, Lin S T, Jian N N, Qu K, Xu J K, Zhao X H 2019 *Nat. Commun.* **10** 1043
- [34] Kim Y H, Cho H C, Heo J H, Kim T S, Myoung N, Lee C L, Im S H, Lee T W 2015 *Adv. Mater.* **27** 1248
- [35] Peng X F, Wu X Y, Ji X X, Ren J, Wang Q, Li G Q, Yang X H 2017 *J. Phys. Chem. Lett.* **8** 4691
- [36] Wang Z J, Li Z R, Zhou D L, Yu J S 2017 *Appl. Phys. Lett.* **111** 233304
- [37] Lin C Y, Chen P, Xiong Z Y, Liu D B, Wang G, Meng Y, Song Q L 2018 *Nanotechnology* **29** 075203
- [38] Zou Y T, Ban M Y, Yang Y G, Bai S, Wu C, Han Y J, Wu T, Tan Y S, Huang Q, Gao X Y, Song T, Zhao Q, Sun B Q 2018 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **10** 24320
- [39] Meng Y, Ahmadi M, Wu X Y, Xu T F, Xu L, Xiong Z H, Chen P 2019 *Org. Electron.* **64** 47
- [40] Kim S Y, Jeong W, Mayr C, Park Y S, Kim K H, Lee J H, Moon C K 2013 *Adv. Funct. Mater.* **23** 3896
- [41] Cui L S, Liu Y, Yuan X D, Li Q, Jiang Z Q, Liao L S 2013 *J. Mater. Chem. C* **1** 8177
- [42] Yu F X, Zhang Y, Xiong Z Y, Ma X J, Chen P, Xiong Z H, Gao C H 2017 *Org. Electron.* **50** 480
- [43] Yuan M J, Quan L N, Comin R, Walters G, Sabatini R, Voznyy O, Hoogland S, Zhao Y B, Beauregard E M, Kanjanaboos P, Lu Z H, Kim D H, Sargent E H 2016 *Nat. Nanotechnol.* **11** 872
- [44] Ban M Y, Zou Y T, Pivett J P.H., Yang Y G, Thomas T H, Tan Y, Song T, Gao X Y, Credington D, Deschler F, Siringhaus H, Sun B Q 2018 *Nat. Commun.* **9** 3892
- [45] Dai X L, Deng Y Z, Peng X G, Jin Y Z 2017 *Adv. Mater.* **29** 1607022
- [46] Wu T, Yang Y G, Zou Y T, Wang Y S, Wu C, Han Y J, Song T, Zhang Q, Gao X Y, Sun B Q 2018 *Nanoscale* **10** 19322
- [47] Kim Y H, Wolf C, Kim Y T, Cho H C, Kwon W S, Do S G, Sadhanala A, Park C G, Rhee S W, Im S H, Friend H F, Lee T W 2017 *ACS Nano* **11** 6586
- [48] Zheng K B, Zidek K, Abdellah M, Messing M E, Al-Marri M J, Pullerits T 2016 *J. Phys. Chem. C* **120** 3077
- [49] Liu M, Zhang Y, Wang S X, Guo J, Yu W W, Rogach A L 2019 *Adv. Funct. Mater.* **29** 1902008

High efficiency green perovskite light-emitting diodes based on exciton blocking layer^{*}

Wang Run¹⁾ Jia Ya-Lan¹⁾ Zhang Yue¹⁾ Ma Xing-Juan¹⁾
Xu Qiang¹⁾ Zhu Zhi-Xin¹⁾ Deng Yan-Hong²⁾
Xiong Zu-Hong¹⁾ Gao Chun-Hong^{1)2)†}

1) (*School of Physical Science and Technology, Southwest University, Chongqing 400715, China*)

2) (*Applied Basic Research Base of Optoelectronic Information Technology of Hunan Province, Hengyang Normal University, Hengyang 421002, China*)

(Received 21 August 2019; revised manuscript received 19 November 2019)

Abstract

In recent years, metal halide perovskite materials, owing to their excellent photoelectric properties including high photoluminescence quantum yield, high color purity, tunable band gap, etc., have been regarded as new-generation lighting sources and are widely used to fabricate perovskite light-emitting diodes (PeLEDs). Though great progresses have been made in recent years, neither the efficiency nor stability has not yet reached the requirements of commercialization. Thus, further improvement is needed. In this work, a small organic molecule material, namely 4,4'-cyclohexylidenebis[N,N-bis(p-tolyl)aniline] (TAPC) with a wide bandgap and a good hole transport ability, is used as an exciton blocking layer by utilizing the spin-coating method to improve the stability and efficiency of PeLEDs. Highly efficient and stable CsPbBr₃ PeLEDs are finally realized. The physical mechanism related to the improved electroluminescence performance is investigated thoroughly. Firstly, the stepped energy level alignment is formed, since the highest occupied molecular orbital energy level (HOMO) of TAPC is located between the HOMO of (3,4-ethylenedioxythiophene):poly(p-styrene sulfonate) (PEDOT:PSS) and the valence band of CsPbBr₃, which is beneficial to hole injection and transport. Meanwhile, the lowest unoccupied molecular orbital level of TAPC is high enough to prevent electrons from leaking into the anode effectively and confine electrons and excitons well in the emitting layer. Secondly, the introduction of the TAPC layer can avoid the direct contact between the perovskite light emitting layer and the strong acidic layer of PEDOT:PSS, thereby eliminating the related excitons quenching, which can further increase the radiative recombination.

Keywords: all inorganic halide perovskite, electroluminescent diodes, hole transport, exciton quenching, exciton blocking layer

PACS: 85.60.Jb, 81.10.Dn, 73.50.Gr, 73.90.+f

DOI: 10.7498/aps.69.20191263

* Project supported by the Postgraduate Science Research Innovation Program of Chongqing, China (Grant No. CYS19095), the Open Fund of Applied Basic Research Base of Optoelectronic Information Technology of Hunan Province, China (Grant No. GD19K01), the Fundamental Research Funds for the Central Universities (Grant No. XDJK2018C082), the Special Program for Talent Training in West China funded by National Study Abroad Fund, China (Grant No. [2018]10006), the Innovation and Entrepreneurship Training Program for College Students of Southwest University, China (Grant No. X201910635332), the Young Scientists Fund of the Natural Science Foundation of Hunan Province, China (Grant No. 2018JJ3010), and the Program for Excellent Talents of Hengyang Normal University, China.

† Corresponding author. E-mail: gch0122@swu.edu.cn