

通过聚(3,4-乙烯二氧噻吩)-聚苯乙烯磺酸改性实现高性能蓝色钙钛矿发光二极管

张璇 熊军 张旺*

(深圳技术大学 新材料与新能源学院 深圳 518118)

摘要 金属卤化物钙钛矿材料因其独特的光电特性,在光电器件领域引起了相当大的关注和研究。特别是近年来,绿色和红色钙钛矿发光二极管(PeLEDs)研究取得了显著进展。然而,蓝色 PeLEDs 的发展落后于绿光和红光 PeLEDs,效率也要低得多。其中一个主要原因是空穴传输层与蓝色钙钛矿材料的能级不匹配。在这项研究中,通过使用聚(4-苯乙炔磺酸钠)(PSS-Na)和溴化钾(KBr)改性空穴传输层材料聚(3,4-乙烯二氧噻吩)-聚苯乙烯磺酸(PEDOT:PSS),抑制 PEDOT:PSS 与钙钛矿材料界面之间的非辐射复合。并通过降低膜的粗糙度来提高钙钛矿膜的质量。结果表明, PSS-Na 和 KBr 有效地提高了空穴传输能力,从而提高了 PeLEDs 器件的整体性能。通过 PSS-Na 改性 PEDOT:PSS 制备的蓝色 PeLEDs 具有低启亮电压(仅为 3.3 V)和高外量子效率(EQE)(达到 4.12%)。随着 PEDOT:PSS 中进一步加入 KBr,蓝色 PeLEDs 最大 EQE 达到 6.25%,启亮电压降至 3 V。此外,与其他蓝光钙钛矿器件相比,该器件在不同电压下也表现出了良好的光谱稳定性。说明通过改性空穴传输层,可以提高钙钛矿发光器件的效率和稳定性,显示出钙钛矿发光二极管在彩色显示器和固态照明中的潜力。

关键词 钙钛矿材料; 蓝光 PeLEDs; 空穴传输层; 改性

High Performance Blue Perovskite Light Emitting Diode Realized by Poly(3,4-ethylenedioxythiophene)-poly(styrenesulfonate) Modification

Zhang, Xuan Xiong, Jun Zhang, Wang*

(College of New Materials and New Energies, Shenzhen Technology University, Shenzhen 518118, China)

Abstract Metal halide perovskite materials, with their high stability and excellent optical properties, have attracted considerable attention and research in the field of optoelectronic devices. Especially in recent years, the research of green and red perovskite light-emitting diodes (PeLEDs) has made remarkable progress. However, the development of blue PeLEDs has lagged behind that of green and red PeLEDs, and is much less efficient, limiting the applications of perovskite light-emitting devices in color displays and solid-state lighting. One of the main reasons is the mismatch between the energy levels of the hole transporting layer and the blue perovskite material. In this study, we inhibited the non-radiative recombination between the interface of poly(3,4-ethylenedioxythiophene)-poly(styrenesulfonate) (PEDOT:PSS) and perovskite materials by first modifying the hole transporting layer material PEDOT:PSS with poly(sodium 4-styrenesulfonate) (PSS-Na) and potassium bromide (KBr). The quality of the perovskite layer film was improved by optimizing the fabrication process to reduce the roughness of the hole transporting layer film. Finally, perovskite light emitting devices are fabricated by vacuum evaporation. It is shown that the use of PSS-Na and KBr can effectively increase the hole transporting capacity and thus improve the overall performance of the PeLEDs device. Moreover, the blue PeLEDs prepared by PEDOT:PSS modified by PSS-Na alone have low on-voltage (only 3.3 V) and high external quantum efficiency (EQE) (up to 4.12%). With the further addition of KBr to the modified PEDOT:PSS of PSS-Na, the maximum EQE of the final blue PeLEDs reaches 6.25%, the on-chip voltage drops to 3 V, and the peak wavelength is 488 nm, which is a blue sky perovskite light emitting device. In addition, compared to other blue-emitting perovskite devices, this device also exhibits excellent spectral stability at different voltages. The efficiency and stability of perovskite light-emitting devices can be improved by modifying the hole transporting layer, showing the potential of perovskite light-emitting diodes for color displays and solid-state lighting.

Keywords perovskite material; blue PeLEDs; hole transporting layer; modification

1 引言

近年来,钙钛矿发光二极管(PeLEDs)因其可调的宽禁带、高色纯度和光致发光、合成工艺简单、材料成本低等优点而受到广泛研究^[1-5]。不断的研究带来了许多

进展,例如绿色和红色等 PeLEDs 器件的外量子效率(EQE)超过 25%^[6-7],近红外波段超过 22%^[8]。然而,制造出高效的蓝色 PeLEDs 器件仍然存在挑战。

制作蓝光 PeLEDs,典型的方法是通过使用纯氯钙

* E-mail: zhangwang@sztu.edu.cn

Received July 18, 2023; published September 30, 2023.

钛矿或氯离子和溴离子的混合物来调节钙钛矿的卤素组成^[9-10]。但是纯氯钙钛矿薄膜质量较差,难以形成高效的蓝光发射,且混合卤素钙钛矿在电压升高时会发生离子迁移,导致相分离,难以实现稳定的蓝光光谱^[11-12]。此外,还可以通过降低钙钛矿的尺寸的方法来实现蓝色发射,例如合成准二维(2D)或钙钛矿纳米晶等^[13-14], Kim 和他的团队^[15]通过减小钙钛矿尺寸的方法成功制备了最大 EQE 约 4.65% 的天蓝色 PeLED。

为了获得高效稳定的蓝色 PeLEDs 器件性能,研究人员对钙钛矿的组成进行了大量的优化工作^[16-18]。除了对组分进行优化外,还可以适当掺杂钙钛矿,以减少材料中的缺陷,提高器件的亮度^[19]。同时,通过选择合适的电子输运层和空穴输运层材料,也可以优化载流子注入,提高蓝色 PeLEDs 的 EQE 和亮度^[20-22]。例如,在钙钛矿光电子领域,氧化镍被用作空穴传输层(HTL),以增强空穴的传输效率^[23]。然而,在蓝色钙钛矿发光二极管中,使用氧化镍作为空穴传输层会导致更严重的载流子淬灭现象,从而降低器件的外部量子效率(EQE), Gangishetty 等^[24]使用氧化镍作为空穴传输层制作的器件在 469 nm 波长下的最大 EQE 仅为 0.50%。

因此,为蓝色钙钛矿发光二极管探究更为合适的空穴传输层是有必要的,在本研究中,我们采用了聚(4-苯乙烯磺酸钠)(PSS-Na)和 KBr 共同对空穴传输层材料聚(3,4-乙烯二氧噻吩)-聚苯乙烯磺酸(PEDOT:PSS)进行改性,以获得更优质的钙钛矿薄膜,并抑制蓝色钙钛矿中的非辐射复合。由于价带降低,空穴注入能力得到提高,最终成功实现了天蓝色的 PeLEDs。该器件仅需 3 V 启亮电压,发射波长为 488 nm,最大 EQE 为 6.25%,并且具有良好的光谱稳定性。

2 结果与讨论

2.1 改性空穴传输层制备高质量钙钛矿薄膜

为了研究 PSS-Na 对钙钛矿(PVSK)晶体形成的影响,我们在普通 PEDOT:PSS 和掺杂 PSS-Na 的 PEDOT:PSS (m-PEDOT:PSS)的基础上生长准二维钙钛矿薄膜,使用 X 射线衍射(XRD)对其进行了表征,如图 1a 所示,10.6°、15.1°和 31.2°的衍射峰属于典型钙钛矿相的(002)、(100)和(200)晶面^[25]。与普通 PEDOT:PSS 上生长的薄膜相比,在 m-PEDOT:PSS 上生长的钙钛矿薄膜在(100)和(200)晶面的衍射峰得到了明显的增强,表明 PSS-Na 并不会影响钙钛矿的结构,仅仅是提升其薄膜的质量。这是因为 m-PEDOT:PSS 膜表面富集了较多的 PSS-Na,为钙钛矿结晶提供了成核点,从而促进了天蓝色钙钛矿薄膜的生长。

如图 1b 所示,我们对基于普通 PEDOT:PSS 膜和 m-PEDOT:PSS 膜以及在 m-PEDOT:PSS 基础上进一步掺杂 KBr (m-PEDOT:PSS+KBr)膜上形成的钙钛矿进行了紫外可见吸收光谱的测量,天蓝色钙钛矿薄膜的吸收

光谱峰位分别位于 401 nm 和 430 nm 处,两个峰位对应准二维钙钛矿的不同 n 值的两相。在普通 PEDOT:PSS 作 HTL 上的钙钛矿薄膜吸收峰位都比较弱,加入了 PSS-Na 的 m-PEDOT:PSS 作 HTL 上的钙钛矿薄膜的位于 401 nm 处的峰位增强,进一步加入 KBr 的 HTL 在两个峰位都增强了很多,说明了 PSS-Na 的引入更加有利于层状钙钛矿的生长,而 KBr 引入空穴传输层的作用更是进一步促进了层状钙钛矿的生长。一般来说,相同条件下,吸收值越大说明同一 n 值的相越多,这也更利于高效率的器件制备^[26]。

不同钙钛矿薄膜对应的稳态光致发光(PL)如图 1c 所示。结果表明,在 PEDOT:PSS 薄膜上直接形成的原始钙钛矿表现出微弱的 PL 强度,发射峰值波长为 492 nm。当钙钛矿薄膜沉积在 m-PEDOT:PSS 薄膜上时,PL 强度显著增加,但发射光谱没有变化。PL 强度的显著增强归因于非辐射复合的大量减少,这不仅得益于膜形态的改善,而且得益于 PSS-Na 的引入减少了钙钛矿层和 PEDOT:PSS 层的表面缺陷。对于 m-PEDOT:PSS+KBr 做 HTL 的钙钛矿薄膜发射峰位于 488 nm 处,这种发射峰位的差异可能来源于层状钙钛矿结构增加,导致波长蓝移,并且在同一激发强度下 PL 的强度得到了进一步的提高,表明钙钛矿在 m-PEDOT:PSS+KBr 薄膜上的非辐射复合更少,这主要得益于钙钛矿晶界处钾离子钝化使缺陷减少^[27]。

为了进一步研究载流子在不同钙钛矿薄膜中的复合过程,我们进行了时间分辨光致发光(TRPL)研究,如图 1d 所示。结果表明,钙钛矿沉积在 m-PEDOT:PSS 膜

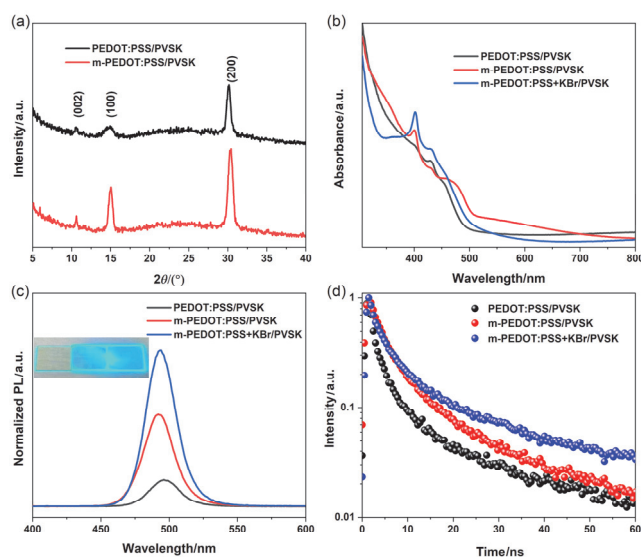


图 1 (a)钙钛矿薄膜在不同空穴传输层上的 XRD; (b)紫外-可见吸收光谱; (c) PL 和 365 nm 紫光激发下的相片; (d)基于 PEDOT:PSS、m-PEDOT:PSS 和 m-PEDOT:PSS+KBr 薄膜的钙钛矿 TRPL 光谱

Figure 1 (a) XRD of perovskite thin film on different HTLs; (b) UV-vis absorption spectra; (c) PL and photograph under 365 nm excitation; (d) TRPL spectra of the perovskites based on PEDOT:PSS, m-PEDOT:PSS and m-PEDOT:PSS+KBr films

($\tau_1=2.51$ ns, $\tau_2=11.14$ ns)上的快、慢衰减寿命均远高于 PEDOT:PSS 膜($\tau_1=1.15$ ns, $\tau_2=7.93$ ns)上的快、慢衰减寿命, τ_1 一般认为是准二维蓝色钙钛矿薄膜中电子空穴复合的寿命, τ_2 则被认为蓝色钙钛矿薄膜内部缺陷引起的, 两种寿命均得到提高, 这表明掺杂 PSS-Na 的 PEDOT:PSS 能够更好地生长钙钛矿晶体以及减少钙钛矿在晶界处的缺陷和钙钛矿相内部的缺陷. 在 KBr 进一步修饰 m-PEDOT:PSS 后, 快速衰减分量从普通 PEDOT:PSS 膜上生长的钙钛矿的 1.15 ns 增加到 2.26 ns, 慢速衰减分量从 7.93 ns 增加到 12.69 ns. 这是因为钾的添加的作用主要是钝化了钙钛矿晶界和表面的缺陷. 这个结果可以说明基于 m-PEDOT:PSS+KBr 的这种 HTL 将更有利于蓝色钙钛矿薄膜的沉积, 这与 PL 强度是互相匹配的. 天蓝色钙钛矿薄膜的荧光寿命越长, 意味着载流子复合的机率将会更大, 非辐射复合的通道被抑制了, 同样也说明了天蓝色钙钛矿薄膜中的缺陷越少, 载流子进入钙钛矿层更不容易被缺陷捕获导致发光猝灭^[28]. 最终基于 m-PEDOT:PSS+KBr 做 HTL 制备的天蓝色钙钛矿器件的外量子效率理应也会更高.

总之, 我们的研究表明在空穴传输层 PEDOT:PSS 中 PSS-Na 的引入和 KBr 修饰对钙钛矿薄膜的形成和性能都产生了积极的影响. 我们的发现对于进一步提高钙钛矿光电器件的性能, 尤其是提高其光电转换效率将具有重要意义.

为了深入研究不同的空穴传输层和 HTL/PVSK 薄膜的形貌, 图 2 展示了原子力显微镜(AFM)图像. 从图 2a~2c 可以看出, 加入 PSS-Na 和 KBr 可以将 PEDOT:PSS 表面粗糙度(RMS)从 3.24 nm 降低到 1.07 nm. 我们还研究了沉积在不同 HTL 上的钙钛矿膜的质量, 并用 AFM 表征每种空穴传输层/PVSK 的表面形貌(图 2d~2f). 结果表明, 普通 PEDOT:PSS/PVSK 的最大 RMS 为 1.47 nm, m-PEDOT:PSS/PVSK 的为 1.28 nm, m-PEDOT:PSS+KBr/PVSK 的为 0.94 nm, 为逐渐下降的趋势. AFM 结果表明, PSS-Na 通过减少针孔和表面粗

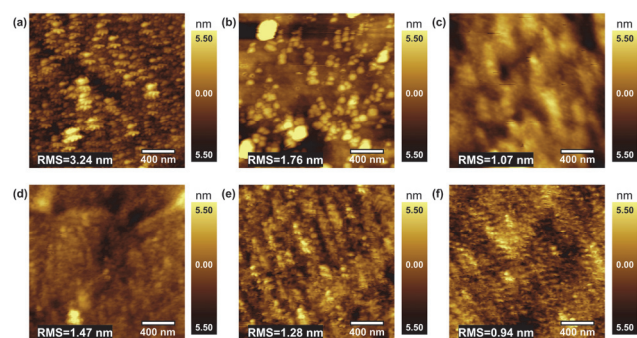


图 2 (a) PEDOT:PSS, (b) m-PEDOT:PSS, (c) m-PEDOT:PSS+KBr, (d) PEDOT:PSS/PVSK, (e) m-PEDOT:PSS/PVSK 和(f) m-PEDOT:PSS+KBr/PVSK 的 AFM 图像

Figure 2 AFM images of (a) PEDOT:PSS, (b) m-PEDOT:PSS, (c) m-PEDOT:PSS + KBr, (d) PEDOT:PSS/PVSK, (e) m-PEDOT:PSS/PVSK and (f) m-PEDOT:PSS+KBr/PVSK

糙度, 在制备高质量钙钛矿薄膜方面发挥着重要作用. 目前, 将 KBr 掺入空穴传输层的研究非常有限, 大多数研究都是在钙钛矿前驱体溶液中加入钾离子. 而我们的研究结果证实了, 将钾离子掺入到空穴传输层中同样可以促进钙钛矿晶体的生长, 并提高钙钛矿薄膜的质量.

为进一步表征薄膜形貌, 又对其进行了扫描电镜(SEM)表征, 结果如图 3 所示. 三种 HTLs 的形貌如图 3a~3c 所示, 可以看出其表面十分均一, 而加入 PSS-Na 的空穴传输层的表面明显发生了富集, 并且在 PSS-Na 的基础上又引入 KBr 并不会明显改变其富集情况, 这说明了 KBr 不会改变 m-PEDOT:PSS 做 HTL 的成膜情况. 图 3d~3f 可以看出, 在 10 万倍 $1\ \mu\text{m}$ 尺度下三种空穴传输层上的钙钛矿薄膜的形貌都很均匀, 但在 20 万倍 400 nm 的尺度下, 可以看出基于 PEDOT:PSS 做空穴传输层生长的钙钛矿薄膜的孔洞较多, 覆盖率也较低, 较低的覆盖率会导致 HTL 和电子传输层(ETL)在孔洞处直接接触, 导致电子传输形成漏电通道^[29-30]. 在空穴传输层中引入 PSS-Na 后钙钛矿薄膜的情况得到一定改善, 在 PSS-Na 的基础上进一步引入无机溴化物 KBr, 生长的钙钛矿薄膜变得非常致密, 并且孔洞情况也得到了改善, 原因是这些富集的 PSS-Na 可以为下一步钙钛矿的生长提供形核的位点, 且 KBr 的引入为其生长提供了更多的形核位点, 在更多形核位点的加持下, 钙钛矿晶体结晶的质量得到了提升, 这也进一步证实了 XRD 中的结果. 同时还为高效率的天蓝色钙钛矿发光器件的制备提供了准备工作, 保证了空穴传输层与天蓝色钙钛矿发光层的紧密接触, 提升空穴注入的效率, 并且高质量的发光层是制备高效率器件的前提.

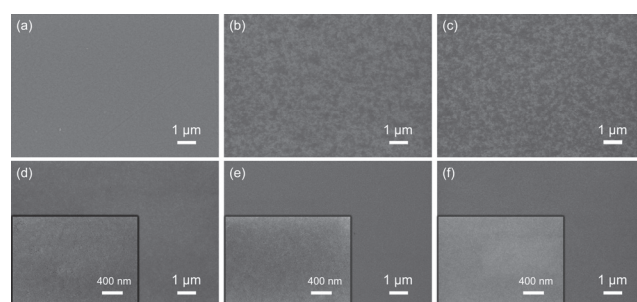


图 3 (a) PEDOT:PSS, (b) m-PEDOT:PSS, (c) m-PEDOT:PSS+KBr, (d) PEDOT:PSS/PVSK, (e) m-PEDOT:PSS/PVSK 和(f) m-PEDOT:PSS+KBr/PVSK 的 SEM 图像

Figure 3 SEM images of (a) PEDOT:PSS, (b) m-PEDOT:PSS, (c) m-PEDOT:PSS + KBr, (d) PEDOT:PSS/PVSK, (e) m-PEDOT:PSS/PVSK and (f) m-PEDOT:PSS+KBr/PVSK

为了表征不同空穴传输层膜的表面化学成分, 采用 X 射线光电子能谱(XPS)对不同空穴传输层膜表面元素进行了检测. 如图 4a 所示, XPS 谱图显示所有的 HTL 的 XPS 特征峰均为 C (≈ 284.6 eV)、O (≈ 532 eV)、S (≈ 168 eV), 表明 PEDOT:PSS 中还含有 C、O 和 S 元素. 在

m-PEDOT:PSS 和 m-PEDOT:PSS+KBr 样品中检测到 Na 的特征 XPS 峰(≈ 1071 eV), 表明 PSS-Na 成功地修饰了空穴传输层表面. 图 4b 中的 m-PEDOT:PSS+KBr 样品相比其他空穴传输层样品获得了明显的 293.3 eV 的信号, 该峰被分配到特征元素 K 的 2p 核能级, 表明 KBr 在其中被掺杂. 图 4c 是 Na 元素 1s 的 XPS 信号, m-PEDOT:PSS 和 m-PEDOT:PSS+KBr 中 Na 的相对含量高于 PEDOT, 表明 PSS-Na 已成功引入表面. 图 4d 是 PEDOT:PSS 的 S 2p 的 XPS 信号, 在约 168 eV 处的峰属于 PSS 的硫原子, 而在 162~165 eV 处的峰属于 PEDOT 的硫原子. PSS-Na 掺入后, PEDOT 中 S 元素的信号消失, 说明 PEDOT:PSS 中 S 元素的化学环境发生了变化, 这可能是由于 PSS-Na 的掺入导致 PEDOT:PSS 相分离所致.

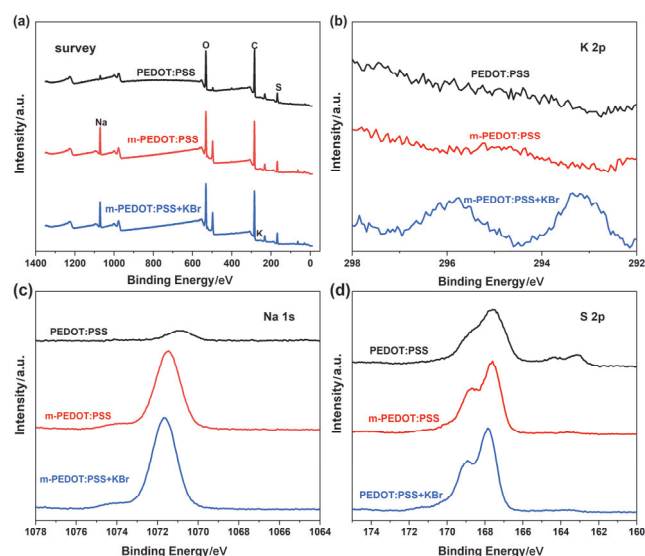


图 4 不同空穴传输层的 XPS 谱. (a) 空穴传输层的 XPS 测量光谱; (b) K 2p 核能级能谱; (c) Na 1s 核能级能谱; (d) S 2p 核能级能谱
Figure 4 XPS spectra of different HTLs. (a) XPS survey spectra of the HTLs; (b) the K 2p core-level energy spectra; (c) the Na 1s core-level energy spectra; (d) the S 2p core-level energy spectra

各个材料间的能级匹配也是影响天蓝色 PeLEDs 性能的重要因素, 用紫外光电子能谱(UPS)测量了所有 HTL 的能带, 如图 5a 所示, 测得 PEDOT:PSS 的功函数(Work Function, WF)为 5.02 eV, m-PEDOT:PSS 的 WF 为 5.47 eV, m-PEDOT:PSS+KBr 的 WF 为 5.91 eV. 可以看出, PSS-Na 的加入使 HTL 薄膜的功函数提高了 0.45 eV, 这是因为表面富集了更多的 PSS-Na 可以增强界面处偶极相互作用^[31-32], 进一步加入 KBr 后测得 m-PEDOT:PSS+KBr 的 WF 提高了 0.44 eV, 这和钙钛矿太阳能电池文献中报道的类似^[33], 图 5b 为氧化锡铟(ITO)/空穴传输层/PVK 的能级图, 目前常见的蓝色钙钛矿材料的 N 能带一般为 6.1 eV 左右, PEDOT:PSS 直接注入到钙钛矿层的能量势垒为 1.1 eV, m-PEDOT:PSS 的空穴注入势垒为 0.6 eV, 而 m-PEDOT:PSS+KBr 的注入势垒仅为 0.2

eV, 这意味着 PSS-Na 和 KBr 可以调整空穴传输层薄膜的功函数来增强空穴的注入效率, 并且 m-PEDOT:PSS+KBr 和蓝色钙钛矿材料拥有更加适配的能级, 制备的器件效率理应更高.

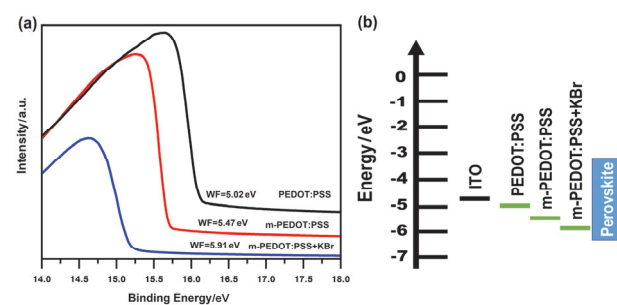


图 5 (a) 样品的 UPS 光谱; (b) ITO、PEDOT:PSS、m-PEDOT:PSS、m-PEDOT:PSS+KBr 和钙钛矿的能级
Figure 5 (a) UPS spectra of samples; (b) energy levels for ITO, PEDOT:PSS, m-PEDOT:PSS, m-PEDOT:PSS+KBr and perovskite

2.2 基于不同空穴传输层的天蓝色 PeLEDs 性能

基于三种改性的空穴传输层的天蓝色 PeLEDs 设备的性能如图 6 所示. 电压-电流密度(V - J)曲线如图 6a 所示, 在低电压下, m-PEDOT:PSS 和 m-PEDOT:PSS+KBr 器件的电流密度均高于 PEDOT:PSS, 随着电压的升高, 三者之间的电流密度差距减小. 发光-电压(L - V)曲线如图 6b 所示. 基于普通 PEDOT:PSS 的器件的启亮电压(V_{on} , 对应亮度为 1 cd/m²)为 4.1 V, 而 m-PEDOT:PSS 器件的启亮电压从 4.1 V 降至 3.3 V, m-PEDOT:PSS+KBr 器件的启亮电压进一步降至 3 V. 而 m-PEDOT:PSS+KBr PeLED 在 5.6 V 时达到 2322 cd/m² 的最大亮度值, 而 PEDOT:PSS PeLED 在 8 V 时仅达到 1843 cd/m² 的最大亮度值, 这表明在 PEDOT:PSS 中加入 KBr 可以提高器件的亮度. 对于 m-PEDOT:PSS+KBr PeLED, 当电压超过 5.6 V 时, 器件的亮度开始下降, 这可能是由于高电压造成钙钛矿离子迁移并导致钙钛矿降解以及在高电压下载流子传输情况发生变化导致电荷注入不平衡, 引起器件性能的下降. 此外, 高电压下产生的焦耳热也可能会影响器件的稳定性.

电压-电流效率(V -CE)曲线如图 6c 所示, 基于 m-PEDOT:PSS 和 m-PEDOT:PSS+KBr 的 PeLED 在 3.4 V 时同时达到最大 CE, 分别为 8.61 cd/A 和 12.56 cd/A, 而 PEDOT:PSS PeLED 的最大 CE 仅为 1.30 cd/A, 这表明在 PEDOT:PSS 中加入 PSS-Na 和 KBr 可以提高天蓝色 PeLED 器件的电流效率.

基于不同空穴传输层的 PeLED 器件的外量子效率如图 6d 所示, 可以看出 PEDOT:PSS 与天蓝色钙钛矿材料之间的能级失配导致器件的 EQE 仅为 0.86%, m-PEDOT:PSS 改善了材料之间的能级匹配, 使 EQE 提高到 4.14%, m-PEDOT:PSS 中添加无机物 KBr 进一步改善了能级匹配, 也在一定程度上增强了空穴传输层的电

导率, 产生一个高效的天蓝色 PeLED, 最大 EQE 为 6.25%。表 1 总结了不同空穴传输层的钙钛矿 LED 器件的详细性能数据。

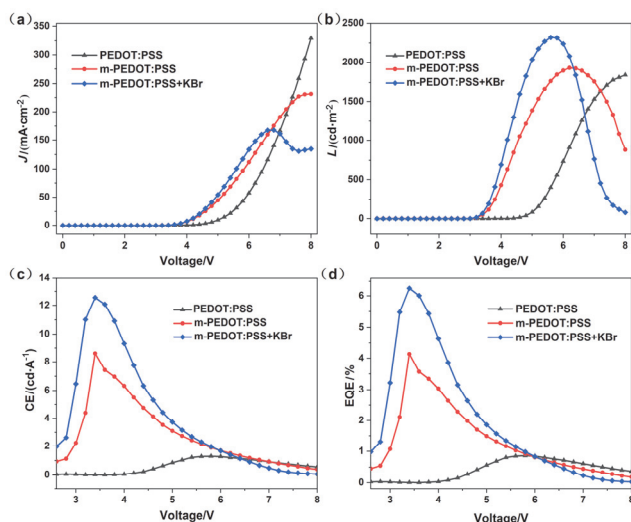


图 6 不同空穴传输层的 PeLEDs 器件性能图. (a)电压-电流密度(J - V)曲线; (b)发光-电压曲线(L - V); (c)电压-电流效率(V - CE)曲线; (d)电压-外量子效率(V - EQE)曲线

Figure 6 Performance diagram of PeLED device with different HTLs. (a) Voltage-current density (J - V) curve; (b) luminance-voltage curve (L - V); (c) voltage-current efficiency (V - CE) curve; (d) voltage-external quantum efficiency (V - EQE) curve

表 1 PEDOT:PSS、m-PEDOT:PSS 和 m-PEDOT:PSS+KBr 的 PeLEDs 性能

Table 1 Device performances of PeLEDs with PEDOT:PSS, m-PEDOT:PSS and m-PEDOT:PSS+KBr

HTL 层材料	V_{on}/V	$L_{max}/(cd\cdot m^{-2})$	$EQE_{max}/\%$	$CE_{max}/(cd\cdot A^{-1})$
PEDOT:PSS	4.1	1843	0.86	1.30
m-PEDOT:PSS	3.3	1930	4.14	8.62
m-PEDOT:PSS+KBr	3	2322	6.25	12.56

图 7a 显示了钙钛矿 LED 器件的电致发光(EL)光谱。使用 PEDOT:PSS、m-PEDOT:PSS、m-PEDOT:PSS+KBr 作为空穴传输层, 使用苯乙基溴化胺(PEABr)和乙基溴化胺(EABr)共掺杂 CsPbBr₃ 为钙钛矿层材料, 制作的纯溴 PeLED 发射峰均在 488 nm 处, 与 PL 峰相比, 这是一个可以忽略的蓝移, 表明 EL 仅来源于钙钛矿层。结果还表明, 在 PEDOT:PSS 中加入 PSS-Na 和 KBr 不会影响钙钛矿的电致发光峰。

随后, 我们对基于 PEDOT:PSS、m-PEDOT:PSS、m-PEDOT:PSS+KBr 的 PeLEDs 的光谱稳定性进行了研究, 分别如图 7b、7c 和 7d 所示, 随着电压的升高, 基于三种空穴传输层的 PeLEDs 亮度迅速增加, 其发射峰保持在 488 nm 处, 这表明纯溴钙钛矿在电压升高时不会产生相分离。而且, 光谱稳定性不受空穴传输层修饰的影响。这在应用方面是非常重要的。

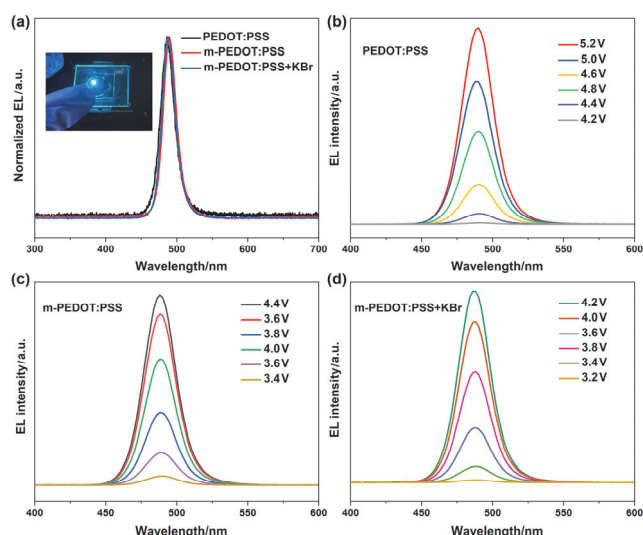


图 7 (a) PEDOT:PSS、m-PEDOT:PSS 和 m-PEDOT:PSS+KBr 天蓝光 PeLEDs 的 EL 光谱; (b)不同电压下 PEDOT:PSS PeLEDs 的 EL 光谱; (c)不同电压下 m-PEDOT:PSS PeLEDs 的 EL 光谱; (d)不同电压下 m-PEDOT:PSS+KBr PeLEDs 的 EL 光谱

Figure 7 (a) EL spectra of PEDOT:PSS, m-PEDOT:PSS and m-PEDOT:PSS+KBr sky blue PeLEDs; (b) EL spectra of PEDOT:PSS PeLED at different voltage; (c) EL spectra of m-PEDOT:PSS PeLED at different voltage; (d) EL spectra of m-PEDOT:PSS+KBr PeLED at different voltage

3 结论

综上所述, PEDOT:PSS 中引入 PSS-Na 和 KBr 可以提升钙钛矿层的晶体质量从而提高钙钛矿薄膜的质量和 PeLEDs 的性能, 同时也降低了空穴传输层的价带, 有利于空穴的注入。最后, 通过优化空穴传输层制备的天蓝光($\lambda=488$ nm) PeLEDs 器件最大亮度达到了 2322 cd/m², 最大电流效率为 12.56 cd/A, 峰值 EQE 也达到了 6.25%, 是普通 PEDOT:PSS 的 7.26 倍, 并且表现为良好的光谱稳定性, 在不同电压下的 EL 光谱都稳定维持在 488 nm。该结果为蓝色钙钛矿 LED 的合成及优化提供了新的方法, 也显示了蓝色钙钛矿发光器件在实际应用中的巨大潜力。

4 实验部分

化学品: 溴化铅(PbBr₂, 99.999%)、溴化铯(CsBr, 99.999%)、聚(4-苯乙烯磺酸钠)(PSS-Na, 平均 Mw ≈ 70000)、二甲基亚砜(DMSO, 99.99%)、溴化钾(KBr, 99%) 购自 Sigma-Aldrich。1,3,5-三(1-苯基-1*H*-苯并咪唑-2-基)苯(TPBi)、乙基溴化胺(EABr)、苯乙基溴化胺(PEABr)和 PEDOT:PSS (AI 4083)购于西安浴日光能科技有限公司(原西安宝莱特)。

空穴传输层改性: m-PEDOT:PSS 溶液制剂是 PSS-Na 溶液与正常 PEDOT:PSS 溶液按 1:3 的体积比混合而成。m-PEDOT:PSS+KBr 溶液是将 3 mg/mL KBr 的水溶液与先前制备的 m-PEDOT:PSS 溶液按 1:2 的体积比

混合。

钙钛矿前驱体制备: 通过将 PbBr_2 、 CsBr 、 PEABr 和 EABr 按 1 : 1 : 0.8 : 0.4 的物质的量比混合溶解在 DMSO 溶液中, 保持 Pb^{2+} 浓度为 0.15 mol/L, 搅拌 5 h, 过滤备用, 制备准二维钙钛矿前驱体溶液。

钙钛矿器件(PeLED)制备: 制备了玻璃/ITO/空穴传输层/天蓝钙钛矿/TPBi (40 nm)/LiF (1 nm)/Al (100 nm) 结构的器件。ITO 玻璃基板在洗涤剂、去离子水、乙醇、丙酮、异丙醇溶剂中依次用超声波清洗 20 min, 对 ITO 进行 30 min 的紫外臭氧处理后, 在 4000 r/min、40 s 条件下在 ITO 上旋转涂覆 HTL 溶液, 在 120 °C 下退火 30 min, 然后将基板转移到手套箱中, 在 3500 r/min、40 s 条件下旋转涂覆钙钛矿前驱体溶液, 在 80 °C 下退火 20 min。最后, 在 5×10^{-4} Pa 的高真空条件下, 通过热蒸发系统沉积 TPBi (40 nm) 和 LiF/Al 电极(1 nm/100 nm)。

表征测试: 使用 X 射线衍射仪(Empyrean)进行 XRD 扫描。使用紫外可见分光光度计(UV-6000PC)进行吸收扫描。使用稳态/瞬态荧光光谱仪(FLS1000)测试 PL 光谱和 TRPL。使用 X 射线光电子能谱仪(XPS Escalab Xi+)获得了 XPS 和 UPS。使用原子力显微镜(Cypher S)测试得到 AFM 图像。使用扫描电子显微镜(GeminiSEM 300)测试得到 SEM 图像。

器件特性测试: 制备好的 PeLED 通过双通道数字源表(Keithley2614B)、光纤光谱仪、UDT PIN-25D 硅光电二极管、测试软件组成的测试系统表征亮度-电流密度-电压曲线以及电致发光光谱, 相应的电流效率-电流密度、外量子效率-电流密度曲线由测试系统计算获得。

References

- [1] Quan, L. N.; García de Arquer, F. P.; Sabatini, R. P.; Sargent, E. H. *Adv. Mater.* **2018**, *30*, 1801996.
- [2] Liu, X.-K.; Xu, W.; Bai, S.; Jin, Y.; Wang, J.; Friend, R. H.; Gao, F. *Nat. Mater.* **2021**, *20*, 10.
- [3] Fakharuddin, A.; Gangishetty, M. K.; Abdi-Jalebi, M.; Chin, S.-H.; bin Mohd Yusoff, A. R.; Congreve, D. N.; Tress, W.; Deschler, F.; Vasilopoulou, M.; Bolink, H. J. *Nat. Electron.* **2022**, *5*, 203.
- [4] Guo, Z.; Zhou, H. *Acta Chim. Sinica* **2021**, *79*, 223 (in Chinese). (郭镇域, 周欢萍, 化学学报, **2021**, *79*, 223.)
- [5] Gong, C.; Cheng, S.; Meng, X.; Hu, X.; Chen, Y. *Acta Chim. Sinica* **2021**, *79*, 853 (in Chinese). (龚陈祥, 程书平, 孟祥川, 胡笑添, 陈义旺, 化学学报, **2021**, *79*, 853.)
- [6] Liu, Z.; Qiu, W.; Peng, X.; Sun, G.; Liu, X.; Liu, D.; Li, Z.; He, F.; Shen, C.; Gu, Q. *Adv. Mater.* **2021**, *33*, 2103268.
- [7] Jiang, J.; Chu, Z.; Yin, Z.; Li, J.; Yang, Y.; Chen, J.; Wu, J.; You, J.; Zhang, X. *Adv. Mater.* **2022**, *34*, 2204460.
- [8] Guo, B.; Lai, R.; Jiang, S.; Zhou, L.; Ren, Z.; Lian, Y.; Li, P.; Cao, X.; Xing, S.; Wang, Y. *Nat. Photonics* **2022**, *16*, 637.
- [9] Tan, Z.; Luo, J.; Yang, L.; Li, X.; Deng, Z.; Gao, L.; Chen, H.; Li, J.; Du, P.; Niu, G. *Adv. Opt. Mater.* **2020**, *8*, 1901094.
- [10] Protesescu, L.; Yakunin, S.; Bodnarchuk, M. I.; Krieg, F.; Caputo, R.; Hendon, C. H.; Yang, R. X.; Walsh, A.; Kovalenko, M. V. *Nano Lett.* **2015**, *15*, 3692.
- [11] Draguta, S.; Sharia, O.; Yoon, S. J.; Brennan, M. C.; Morozov, Y. V.; Manser, J. S.; Kamat, P. V.; Schneider, W. F.; Kuno, M. *Nat. Commun.* **2017**, *8*, 200.
- [12] Zhang, H.; Fu, X.; Tang, Y.; Wang, H.; Zhang, C.; Yu, W. W.; Wang, X.; Zhang, Y.; Xiao, M. *Nat. Commun.* **2019**, *10*, 1088.
- [13] Li, J.; Gan, L.; Fang, Z.; He, H.; Ye, Z. *J. Phys. Chem. Lett.* **2017**, *8*, 6002.
- [14] Gong, X.; Voznyy, O.; Jain, A.; Liu, W.; Sabatini, R.; Piontkowski, Z.; Walters, G.; Bappi, G.; Nokhrin, S.; Bushuyev, O. *Nat. Mater.* **2018**, *17*, 550.
- [15] Kim, H.; Park, J. H.; Kim, K.; Lee, D.; Song, M. H.; Park, J. *Adv. Sci.* **2022**, *9*, 2104660.
- [16] Cheng, L.; Cao, Y.; Ge, R.; Wei, Y.-Q.; Wang, N.-N.; Wang, J.-P.; Huang, W. *Chin. Chem. Lett.* **2017**, *28*, 29.
- [17] Vashishtha, P.; Ng, M.; Shivarudraiah, S. B.; Halpert, J. E. *Chem. Mater.* **2018**, *31*, 83.
- [18] Congreve, D. N.; Weidman, M. C.; Seitz, M.; Paritmongkol, W.; Dahod, N. S.; Tisdale, W. A. *ACS Photonics* **2017**, *4*, 476.
- [19] Hou, S.; Gangishetty, M. K.; Quan, Q.; Congreve, D. N. *Joule* **2018**, *2*, 2421.
- [20] Zhang, X.; Sun, C.; Zhang, Y.; Wu, H.; Ji, C.; Chuai, Y.; Wang, P.; Wen, S.; Zhang, C.; Yu, W. W. *J. Phys. Chem. Lett.* **2016**, *7*, 4602.
- [21] Kim, Y.-H.; Wolf, C.; Kim, Y.-T.; Cho, H.; Kwon, W.; Do, S.; Sadhanala, A.; Park, C. G.; Rhee, S.-W.; Im, S. H. *ACS Nano* **2017**, *11*, 6586.
- [22] Zou, Y.; Ban, M.; Yang, Y.; Bai, S.; Wu, C.; Han, Y.; Wu, T.; Tan, Y.; Huang, Q.; Gao, X. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2018**, *10*, 24320.
- [23] Chen, W.; Zhou, Y.; Wang, L.; Wu, Y.; Tu, B.; Yu, B.; Liu, F.; Tam, H. W.; Wang, G.; Djurišić, A. B. *Adv. Mater.* **2018**, *30*, 1800515.
- [24] Gangishetty, M. K.; Hou, S.; Quan, Q.; Congreve, D. N. *Adv. Mater.* **2018**, *30*, 1706226.
- [25] Chu, Z. M.; Zhao, Y.; Ma, F.; Zhang, C. X.; Deng, H. X.; Gao, F.; Ye, Q. F.; Meng, J. H.; Yin, Z. G.; Zhang, X. W.; You, J. B. *Nat. Commun.* **2020**, *11*, 4165.
- [26] Alahbakhshi, M.; Mishra, A.; Verkhoglyadov, G.; Turner, E. E.; Haroldson, R.; Adams, A. C.; Gu, Q.; Rack, J. J.; Slinker, J. D.; Zakhdov, A. A. *Adv. Funct. Mater.* **2023**, *33*, 2214315.
- [27] Ren, Z.; Wang, K.; Sun, X. W.; Choy, W. C. H. *Adv. Funct. Mater.* **2021**, *31*, 2100516.
- [28] Zhang, D.; Fu, Y.; Wu, W.; Li, B.; Zhu, H.; Zhan, H.; Cheng, Y.; Qin, C.; Wang, L. *Small* **2023**, *19*, 2206927.
- [29] Mao, C.; Ju, S.; Zheng, J.; Zheng, Y.; Xu, Z.; Lin, L.; Hu, H.; Yang, K.; Guo, T.; Li, F. *Adv. Opt. Mater.* **2022**, *11*, 2202058.
- [30] Wang, Z.; Xu, X.; Gao, L.; Yan, X.; Li, L.; Yu, J. *Nanoscale Res. Lett.* **2020**, *15*, 34.
- [31] Li, Y. Q.; Wang, W.; Dong, J.; Lu, Y.; Huang, X. F.; Niu, Y.; Qiao, B.; Zhao, S. L.; Xu, Z.; Smirnov, A.; Song, D. D. *Org. Electron.* **2022**, *108*, 106579.
- [32] He, B. C.; Liu, T. H.; Wang, B. Z.; Wen, Z. R.; Yu, X. C.; Xing, G. C.; Chen, S. *Appl. Surf. Sci.* **2022**, *585*, 152692.
- [33] Wu, Y. H.; Duan, G. F. *ECS J. Solid State Sci. Technol.* **2022**, *11*, 025005.

(Cheng, B.)