

基于改性空穴注入层与复合发光层的高效钙钛矿发光二极管

李雪 曹宝龙 王明昊 冯增勤 陈淑芬

Perovskite light-emitting diode based on combination of modified hole-injection layer and polymer composite emission layer

Li Xue Cao Bao-Long Wang Ming-Hao Feng Zeng-Qin Chen Shu-Fen

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 70, 048502 (2021) DOI: 10.7498/aps.70.20201379

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.70.20201379>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

基于N型纳米晶硅氧电子注入层的钙钛矿发光二极管

Perovskite light-emitting diodes based on n-type nanocrystalline silicon oxide electron injection layer

物理学报. 2019, 68(12): 128103 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20190258>

高效绿光钙钛矿发光二极管研究进展

Research progress of efficient green perovskite light emitting diodes

物理学报. 2019, 68(15): 158504 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20190647>

钙钛矿发光二极管光提取性能增强的研究进展

Research progress of enhancing perovskite light emitting diodes with light extraction

物理学报. 2020, 69(21): 218501 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20200755>

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

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

物理学报. 2020, 69(1): 018101 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20191269>

基于缺陷态钝化的高效稳定蓝光钙钛矿发光二极管

Efficient and stable blue perovskite light emitting diodes based on defect passivation

物理学报. 2020, 69(13): 138502 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20200566>

基于激子阻挡层的高效率绿光钙钛矿电致发光二极管

High efficiency green perovskite light-emitting diodes based on exciton blocking layer

物理学报. 2020, 69(3): 038501 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20191263>

基于改性空穴注入层与复合发光层的高效钙钛矿发光二极管*

李雪¹⁾ 曹宝龙¹⁾ 王明昊²⁾ 冯增勤²⁾ 陈淑芬^{2)†}

1) (南京工程学院机械工程学院, 南京 211167)

2) (南京邮电大学信息材料与纳米技术研究院, 南京 210023)

(2020 年 8 月 23 日收到; 2020 年 9 月 21 日收到修改稿)

有机金属卤化钙钛矿作为发射体具有极高的色纯度和极低的成本, 但钙钛矿层普遍较差的形貌制约了器件的性能. 引入合适的聚合物可有效改善旋涂型钙钛矿薄膜的均匀性. 本文引入聚(4-苯乙烯磺酸盐) (PSS) 改性的聚(3,4-乙撑二氧噻吩):PSS (PEDOT:PSS) 作为空穴注入层(HIL), 结合一步旋涂制备的三溴化铅甲基胺 (MAPbBr₃) 和聚(环氧乙烷)(PEO) 复合膜作为发光层, 制备了高效绿光钙钛矿发光二极管. 其中, PSS 增加了 PEDOT:PSS 功函数, 降低了其与钙钛矿发光层间的注入势垒; 而掺杂 PEO 的钙钛矿膜致密且均匀, 覆盖率可以达到 100%. 基于改性的空穴注入层和复合发光层, 我们最终获得了最大亮度为 2476 cd·m⁻²、最大电流效率为 7.6 cd·A⁻¹ 的高效钙钛矿发光二极管.

关键词: 钙钛矿, 发光二极管, 复合层, 电荷注入

PACS: 85.60.Jb, 78.60.Fi, 73.50.Gr

DOI: 10.7498/aps.70.20201379

1 引言

近年来, 有机-无机卤化物钙钛矿 (OIHP) 材料以其优异的光电性能在太阳能电池中得到了广泛的应用. OIHP 所具备的高吸收系数、长载流子寿命和扩散长度使其成为太阳能电池光吸收层的理想材料之一. 目前, 以 OIHP 为主体吸光材料的太阳能电池实现了 25% 以上的高功率转换效率^[1]. 同时, OIHPs 也被用于其他光电器件的研发中, 如发光二极管 (LEDs)^[2,3]、激光器^[4,5] 和光电探测器^[6] 等. 在发光二极管方面, OIHPs 以完美的光学性能和可调节的带隙等优点作为极饱和色纯度的钙钛矿发光二极管 (PeLEDs) 的发射体, 极大促进了新型发光二极管的发展和应用^[7-9]. 1994 年, 研究人

员在液氮条件下首次观察到了电致发光现象^[10]. 随后的几年里, 针对此方向的研究开始不断深入, 最终使电致发光技术得到了长足的发展并成功实现了商业化应用. 近年来, Tan 及其同事报道了室温条件下钙钛矿结构的电致发光现象. 通过简单地改变卤化物复合材料^[11], 可以将其发射光的颜色从绿色调整到近红外光谱范围. 在此基础上, 他们成功制备出了基于 MAPbI_{3-x}Cl_x (MA = CH₃NH₃) 的高亮度可溶液加工薄膜. 尤为需要指出的是, OIHPs 可溶液加工的特点大大降低了钙钛矿光电器件的生产成本, 为包括显示器和光源^[4,12] 在内的钙钛矿光电器件的大规模生产铺平了道路.

想要获得具有高效率和高电致发光强度的钙钛矿发光二极管, 其中作为发射层的钙钛矿薄膜一定要均匀且具有较高的覆盖度. 但是, 微米尺度的

* 国家重点研发计划 (批准号: 2017YFB0404501)、国家自然科学基金 (批准号: 61274065)、江苏省杰出青年基金 (批准号: BK20160039) 和南京工程学院创新基金重大项目 (批准号: CKJA201602) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: iamsfchen@njupt.edu.cn

钙钛矿晶体在形成时, 极易出现覆盖率低的不连续层, 因而容易造成器件短路, 对于器件的制备十分不利. 现在已经有多种方法, 如: 溶剂工程^[13,14]、氢卤酸添加剂^[8,15]、前驱体有机化合物与无机化合物比例的调控^[16,17]、使用添加剂的 OIHP 复合材料^[18–20]等, 均可改善 OIHP 薄膜的均匀性和表面覆盖率. 比如, Cho 等^[18]研究发现基于三溴化铅甲基胺 (MAPbBr₃) 钙钛矿材料的 PeLEDs 表现出很高的性能, 他们以氯仿作为溶剂, 生成纳米晶钉扎 (NCP), 缩短了溶剂的蒸发时间, 进而诱导了 MAPbBr₃ 的快速结晶. 通过使用 NCP, 他们最终获得了晶粒大小为 100 nm 到 250 nm 之间的具有完美覆盖率的钙钛矿薄膜, 并且利用添加物 1, 3, 5-三 (1-苯基-1H-苯并咪唑-2-基) 苯 (TPBi)^[21] 进一步将 MAPbBr₃ 晶粒缩小到了 50–150 nm. 其中, 第一个单层薄膜由 MAPbX₃ ($X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) 和聚 (环氧乙烷) (PEO) 的复合材料组成, 该复合材料夹在钢锡氧化物 (ITO) 和钢/铟或金 (Au) 之间作为正极. 基于 PEO 掺杂的 MAPbBr₃ 器件 (质量比为 0.75:1) 在 5.5 V 时显示绿光发射, 最大亮度为 4064 cd·m⁻², 与之前多层器件^[22] 的结果相当. 此外, 还有研究人员在钙钛矿前驱体中加入聚酰亚胺前驱介质 (PIP)^[23] 和四丁基溴化铵 (TBAB)^[24], 通过控制 OIHPs 与聚合物之间的相互作用来调节形态. 尽管目前利用添加剂控制钙钛矿膜的方法已经得到了广泛的报道, 但仍有必要对添加剂在钙钛矿膜制备中的作用进行研究.

本文通过在聚 (3, 4-乙撑二氧噻吩): 聚 (4-乙烯磺酸盐) (PEDOT:PSS) 中加入不同体积比的 PSS 来修饰空穴注入层 (HIL). PSS 改性使得 PEDOT:PSS 的功函数 (WF) 增加了约 0.19 eV, 降低了 HIL 与 MAPbBr₃ 钙钛矿层之间的空穴注入势垒. 另外, 我们还通过 PEO 掺杂钙钛矿制备了具有致密均匀膜的复合发光层, 最终获得了最大亮度为 2476 cd·m⁻² 和最大电流效率为 7.6 cd·A⁻¹ 的高效发光二极管.

2 实验

本文所用的 ITO 玻璃购于华宇科技公司; PEDOT:PSS, PSS, MABr, PbBr₂, PEO 购于迈拓威公司; TPBi, LiF, Al 电极等材料购于尾竹化工公司; 丙酮、乙醇、DMF 等试剂购于 Sigma 公司.

将质量分数为 0.03% 的 PSS 与 PEDOT:PSS (AI4083) 按照 1:100、1:50 和 1:20 体积比混合, 制备了 PSS 改性的 PEDOT:PSS. 将溴化甲胺 (MABr) 和溴化铅 (PbBr₂) 以 2:1 物质的量比溶解于无水 N, N-二甲基甲酰胺 (DMF) 中, 得到质量分数为 5% 的钙钛矿前驱体溶液, 进而在 60 °C 下搅拌 2 h. 将 PEO 溶于 DMF 中, 配置成浓度为 10 mg·mL⁻¹ 的 PEO 溶液. 随后将钙钛矿前驱体与 PEO 溶液按规定比例 (1:0, 1:0.75, 1:1, 1:1.25) 混合. 所有溶液在 70 °C 下搅拌 30 min 后使用. 带有 ITO 电极的玻璃基底依次用丙酮、乙醇、去离子水进行清洗, 清洗后再分别用去离子水、丙酮、乙醇依次超声清洗 15 min, 烘干后备用.

进行器件制备时, 先将改性后的 PEDOT:PSS 以 3000 r/min 的转速旋涂于 ITO 玻璃基板上, 时间为 40 秒, 而后在 120 °C 的热板上退火 40 min. 之后将玻璃基板转移至手套箱中, 逐一旋涂 MAPbBr₃ 层, 转速为 7000 r/min, 旋涂完毕后在 80 °C 的热板上退火 10 min. 最后将所有样品转移到真空室中, 在 1×10^{-4} Pa 的高真空条件下依次蒸发 TPBi (45 nm)、LiF (1.2 nm) 和 Al 电极 (100 nm).

所有样品均使用玻璃覆盖片封装在手套箱中, 玻璃覆盖片通过 UV 固化黏合剂粘合. 每个器件的有效面积为 10 mm², 取决于 ITO 和 Al 电极重叠的面积. 利用日立 S-4800 场发射扫描电子显微镜 (SEM) 对钙钛矿层形貌进行了测量; 利用 Bruker D8 X 射线衍射仪 (XRD) 对 MAPbBr₃ 薄膜的晶体结构进行了表征; 利用 Kimmon Koha 荧光光谱仪对薄膜的 PL 光谱进行了测量; 利用放电光源 (He I 21.22 eV) 进行了紫外光电子能谱 (UPS) 分析. 用 Keithley 2400 源表和 PR655 光谱仪测量了亮度、光谱和电流曲线.

3 结果与讨论

PEDOT:PSS 的 WF 不够高, 无法匹配位于真空能级以下约 -5.7 eV 处的 MAPbBr₃ 的价带^[7,25], 因此采用 PEDOT:PSS 作为 HIL 限制了注入 MAPbBr₃ 的空穴数量, 进一步影响了器件的性能. 为了解决这个问题, 我们使用一种改性过的 PEDOT:PSS 作为 HIL. 我们知道, 在 PEDOT:PSS 薄膜中垂直相分离导致了富含 PSS 的顶层的形成, 这改变了其 WF 及其与相邻层^[26] 的相互作用. 因此, 我们

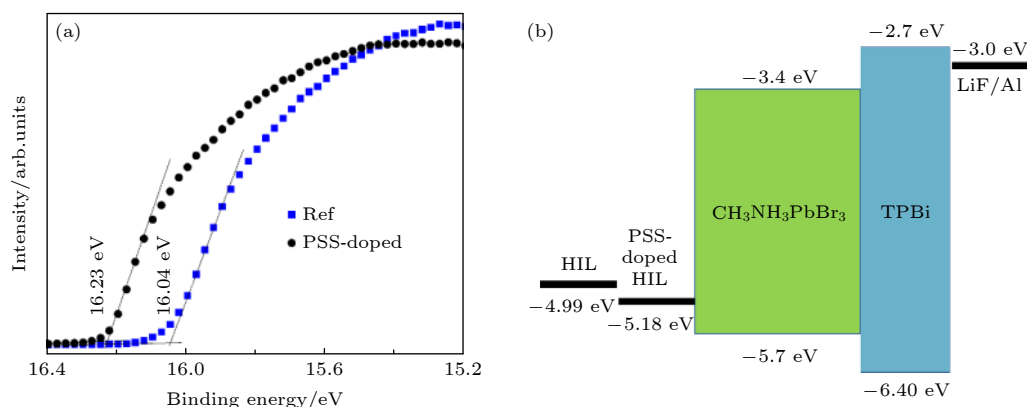


图 1 (a) 掺杂和未掺杂 PSS 的 PEDOT:PSS 的 UPS 光谱; (b) PeLEDs 能级示意图

Fig. 1. (a) UPS spectra of PSS-doped and pristine PEDOT:PSS; (b) schematic energy-level of PeLEDs.

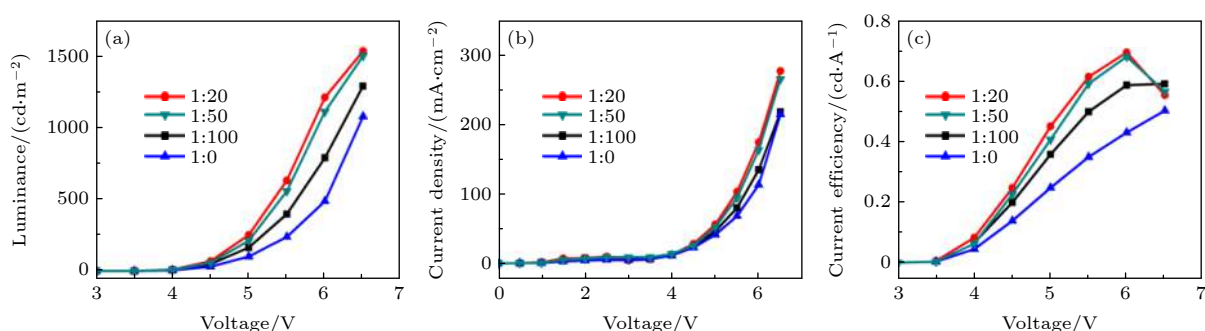


图 2 不同 PSS 与 PEDOT:PSS 体积比的 PeLEDs 的特性 (a) 亮度-电压特性; (b) 电流密度-电压特性; (c) 电流效率-电压特性

Fig. 2. The characteristics of PeLEDs with varying volume ratio of PSS and PEDOT:PSS: (a) Luminance-voltage; (b) current density-voltage; (c) current efficiency-voltage.

对 PEDOT:PSS HIL 进行了改进, 通过稍微调整 PEDOT 与 PSS 的组成比例, 来减少 PEDOT:PSS/钙钛矿界面的空穴注入势垒, 增加钙钛矿层内载流子的复合. 我们使用 UPS 测量了本征 PEDOT:PSS 薄膜和 PSS 改性的 PEDOT:PSS 薄膜的 WF 和电离能, 如图 1 所示. 当费米能级为 0 eV 时, 用 UPS 光谱的二次截止能减去 21.22 eV 的紫外辐射能, 即可得到 WF. 图 1 显示了改性后的 PEDOT:PSS 的 WF 从 4.99 eV 提升到 5.18 eV. 可见, 掺杂了 PSS 的 PEDOT:PSS 的 WF 显著增加, 这有助于降低 HIL 与钙钛矿发光层之间的空穴注入能量势垒, 促进空穴注入 MAPbBr₃, 伴随着电流密度的提高, 这可通过图 2(b) 中电流密度与电压的关系得到验证.

图 2 给出了不同 PSS 与 PEDOT:PSS 掺杂比的 HIL 制备出的 PeLEDs 的亮度、电流密度和电流效率特性曲线. 其中, PSS 与 PEDOT:PSS 体积比分别为 1:100, 1:50, 1:20. 从图 2(a) 中可以看出, 经过 PSS 改性的器件的电流密度高于未改性

器件, 且随着 PSS 的增加, 器件的电流密度逐渐增大. 这一趋势表明, 随着 PSS 数量的增加, WF 也会随之增加, 并因此促进了钙钛矿发光层的空穴注入. 产生这种效果的主要原因是 PSS 减小了空穴注入势垒, 这与之前的研究^[7]一致. 同时, 随着 PSS 掺入量的提高, 发光亮度和电流效率也得到了提高. 在此基础上制备的 PeLEDs 的最大亮度可以达到 1534 cd·m⁻², 其中体积比为 1:20 的器件展示出了最大的电流效率, 为 0.69 cd·A⁻¹, 但由于 PSS 的导电性较低, 器件的性能不会继续提高, 这之前论文的报道^[25]是一致的. 然而, 由于钙钛矿薄膜性能不佳, 器件的电流效率仍然很低, 因此, 我们将 PEO 加入钙钛矿前驱体溶液中, 以进一步提高钙钛矿薄膜的质量.

体积比为 1:0, 1:0.75, 1:1, 1:25 的 MAPbBr₃:PEO 复合膜的表面形貌如图 3 所示. 在没有 PEO 的情况下, 钙钛矿晶粒尺寸明显较大 (约 200 nm, 图 3(a)), 并且从 SEM 图中可以看出, 薄膜的覆盖率很低, 约为 70%. 随着 PEO 浓度的增加, 晶体尺

寸明显变小, 表面覆盖率大大提高, 如图 3 (b) 和图 3 (c) 所示. 当 MAPbBr_3 :PEO 比为 1:0.75 时, 晶体尺寸减小到约 150 nm, 表面覆盖率提高到 90% 左右 (图 3 (b)). 当 MAPbBr_3 :PEO 比例达到 1:1 时, 晶体尺寸减小到 100 nm 以下, 表面覆盖率接近 100%, 此时不仅钙钛矿晶体的尺寸进一步减小, 复合材料的分散也更加均匀. 值得注意的是, 比例为 1:1.25 的 MAPbBr_3 :PEO 复合膜表面又出现了更大粒径的立方晶体, 如图 3 (d) 所示, 这是由于较小的钙钛矿晶粒低的表面能促成了大晶粒的形成. 事实上, 这种晶体生长的现象被称为奥斯特瓦尔德熟化, 在量子点的制备过程中经常被观察到. 因此, 在 MAPbBr_3 溶液中加入 PEO 有利于减小 MAPbBr_3 晶体的尺寸, 同时有利于提高钙钛矿膜层的表面覆盖率. 图 4 给出了钙钛矿膜层掺杂 PEO 前后的 X 射线衍射模式. 从图中可以看出, 14.95° , 21.38° , 30.30° , 33.75° , 45.42° 处出现的 6 个特征峰, 分别对应于 (100), (110), (200), (210), (300) 晶面, 这之前文献报道的结果一致. 复合膜的衍射峰强度较低, (100) 晶面半峰宽 (FWHM) 明显变宽, 说明晶粒尺寸有所减小, 这与 SEM 测试到的结果一致, 表明钙钛矿晶体在 (100) 晶面的生长受到抑制.

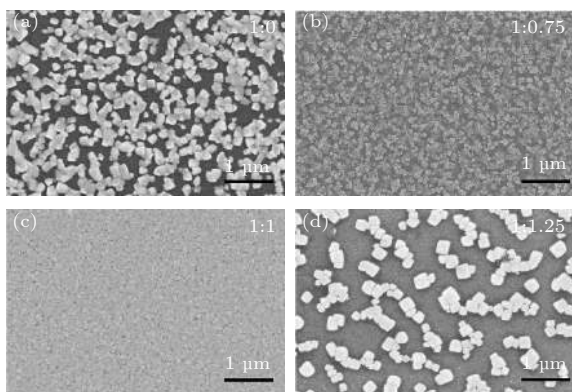


图 3 不同体积比的 MAPbBr_3 :PEO 薄膜的 SEM 形貌图 (a) 1:0; (b) 1:0.75; (c) 1:1; (d) 1:1.25

Fig. 3. The SEM images of the MAPbBr_3 films with different MAPbBr_3 :PEO volume ratio: (a) 1:0; (b) 1:0.75; (c) 1:1; (d) 1:1.25.

图 5 给出了纯 MAPbBr_3 和 MAPbBr_3 :PEO (1:1) 复合膜的光致发光 (PL) 光谱. 从图中可以看出, 两者的 PL 谱形状相似, 峰值位置均为 539 nm, 可见 PEO 掺杂并不影响钙钛矿膜层本身的发光. 此外, 可以看出 MAPbBr_3 :PEO 复合膜的 PL 强度

略低于标准钙钛矿样品, 这与 PEO 的加入对钙钛矿产生稀释致使 PL 强度降低有关. 以上分析结果表明, MAPbBr_3 :PEO 复合膜不仅改善了膜层质量, 提高了覆盖率, 还保持了 MAPbBr_3 的光学特性, 因此有望在器件应用中获得良好的效果.

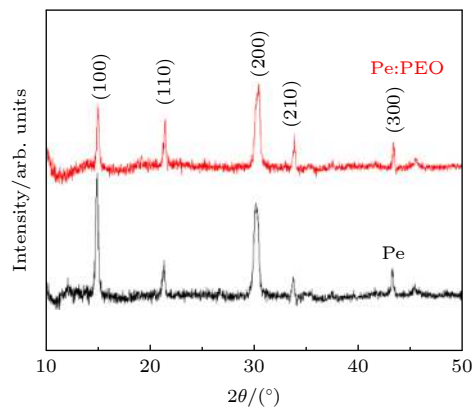


图 4 本征 MAPbBr_3 钙钛矿和 MAPbBr_3 :PEO (1:1) 钙钛矿薄膜的 XRD. 图中 Pe 为 MAPbBr_3 的简写

Fig. 4. The XRD of the perovskite films of pristine MAPbBr_3 and MAPbBr_3 :PEO (1:1). Here, Pe is the abbreviation of MAPbBr_3 .

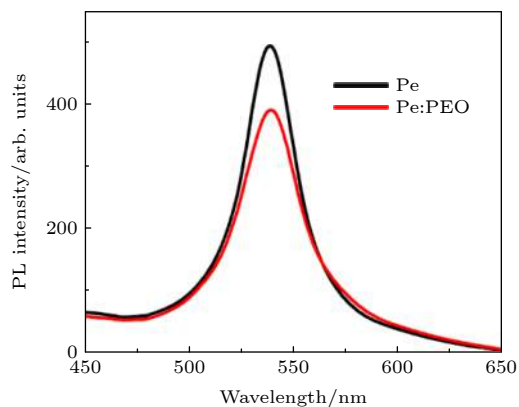


图 5 MAPbBr_3 和 MAPbBr_3 :PEO (1:1) 复合薄膜的 PL 光谱

Fig. 5. Photoluminescence spectra of the MAPbBr_3 and MAPbBr_3 :PEO (1:1) composite thin films.

我们在上述膜层分析的基础上, 制备了不同 PEO 掺杂比的 PeLEDs, 器件的亮度、电流密度、电流效率和电致发光光谱曲线如图 6 所示. 图中的 MAPbBr_3 :PEO 的掺杂比分别为 1:0, 1:0.75, 1:1, 1:1.25. 基于上述掺杂比的 PeLEDs 的启亮电压 ($1 \text{ cd}\cdot\text{m}^{-2}$) 分别为 3.5, 3.5, 3.2, 3.3 V. 1:1 器件在 5 V 条件下, 亮度大于 $1000 \text{ cd}\cdot\text{m}^{-2}$, 在 6.5 V 偏压下达到最大, 为 $6762 \text{ cd}\cdot\text{m}^{-2}$. 1:0.75 器件的发光亮度最大为 $2794 \text{ cd}\cdot\text{m}^{-2}$, 1:1.25 器件最大为

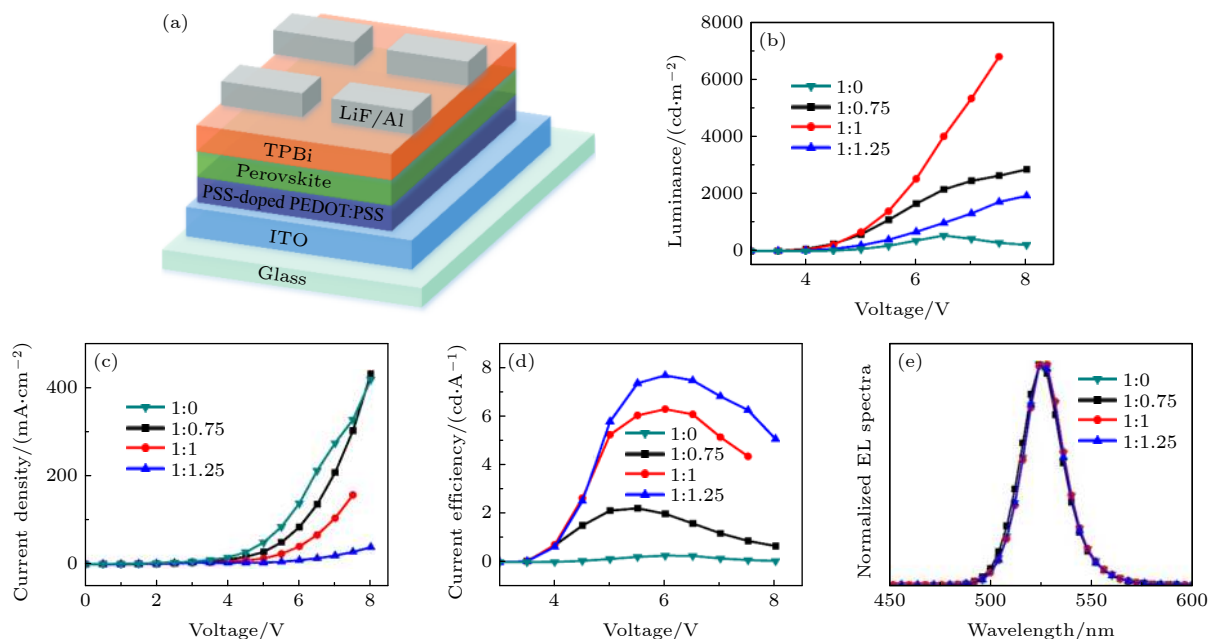


图 6 (a) 使用了 MAPbBr₃:PEO 的器件结构示意图; 不同 MAPbBr₃:PEO 体积比钙钛矿所制备出发光器件的 (b) 亮度-电压, (c) 电流密度-电压, (d) 电流效率-电压和 (e) 电致发光光谱曲线

Fig. 6. (a) PeLED structure using MAPbBr₃:PEO, and the (b) luminance, (c) current density-voltage, (d) current efficiency-voltage and (e) electroluminescent curves of PeLEDs with varying volume ratio of MAPbBr₃:PEO.

2476 cd·m⁻², 后两者最大亮度均明显低于 1:1 器件. 在 1:0.75, 1:1, 1:1.25 器件中, 最高的电流效率分别达到 2.0, 6.2, 7.6 cd·A⁻¹, 均高于未掺杂 PEO 标准器件的 0.39 cd·A⁻¹. 其中, 最佳掺杂比器件 (1:1) 效率比标准未掺杂器件高出 18.5 倍, 可见均匀性和高覆盖率的膜层对器件发光性能的影响非常大. 从图 6(e) 电致发光光谱可以看出, PEO 掺杂未对 MAPbBr₃ 发光光谱产生影响, 光谱的峰值 (524 nm) 保持不变. 此外, 我们测试了 MAPbBr₃:PEO 掺杂比分别为 1:0, 1:0.75, 1:1, 1:1.25 时器件的半衰期寿命 (即亮度降至初始值 (100 cd·m⁻²) 一半时的寿命), 发现掺杂适量 PEO 有助于改善器件的稳定性, 半衰期寿命值从标准器件的 15 s 分别提升至 125 s (1:0.75)、275 s (1:1) 和 203 s (1:1.25). 器件寿命的提升一方面得益于致密均匀的钙钛矿膜层质量, 另一方面与 PEO 包覆于钙钛矿晶体表面, 对其表面缺陷存在一定的钝化效果有关 [27].

4 结 论

综上, 我们研究了 PSS 掺杂的 PEDOT:PSS 对 PeLEDs 的 WF 和性能的影响. 发现 PEDOT:PSS 中掺杂 PSS 降低了 HIL/钙钛矿发射层界面的空

穴注入势垒, 增加了钙钛矿层内载流子的复合. 当 PSS 和 PEDOT:PSS 的体积比优化为 1:20 时, 基于 MAPbBr₃ 绿光的 PeLEDs 的最大电流效率可达 0.69 cd·A⁻¹. 此外, 我们还观察到, 在前驱体中加入 PEO 可以改善 MAPbBr₃ 膜层的均匀性和表面覆盖率. 以 1:1.25 最佳体积比, 我们最终制备出了最大发光强度和电流效率分别为 2476 cd·m⁻² 和 7.6 cd·A⁻¹ 的高效发光二极管, 其发光效率较标准未掺杂器件提高了 18.5 倍. PeLEDs 的良好性能可归因于器件内部载流子注入和钙钛矿薄膜形貌的改善. 我们相信, 这项工作提出的膜层修饰方法也适用于太阳能电池、激光器、探测器等其他类型的光电器件, 该方法可为高效钙钛矿光电器件的制造及研发提供巨大的帮助.

参考文献

- [1] Yang W S, Park B W, Jung E H, Jeon N J, Kim Y C, Lee D U, Shin S S, Seo J, Kim E K, Noh J H, Seok S I 2017 *Science* **356** 1376
- [2] Stranks S D, Snaith H J 2015 *Nat. Nanotechnol.* **10** 391
- [3] Adjokatse S, Fang H H, Loi M A 2017 *Mater. Today* **20** 413
- [4] Kim Y H, Cho H, Heo J H, Kim T S, Myoung N S, Lee L C, Im S H, Lee T W 2015 *Adv. Mater.* **27** 1248
- [5] Yu J C, Kim D W, Kim D B, Jung E D, Park J H, Lee A Y, Lee B R, Nuzzo D D, Friend R H, Song M H 2016 *Adv. Mater.* **28** 6906

- [6] Huang C F, Keshotov M L, Chen F C 2016 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **8** 27006
- [7] Era M, Morimoto S, Tsutsui T, Saito S 1994 *Appl. Phys. Lett.* **65** 676
- [8] 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
- [9] Sessolo M, Gil E L, Longo G, Bolink H J 2016 *Top. Curr. Chem.* **374** 1
- [10] Naphade R, Zhao B, Richter J M, Booker E, Krishnamurthy S, Friend I H, Sadhanala A, Ogale S 2017 *Adv. Mater. Interfaces.* **4** 1700562
- [11] Zhang X L, Wang W G, Xu B, Liu S, Dai H T, Bian D, Chen S M, Wang K, Sun X W 2017 *Nano Energy* **37** 40
- [12] Yu J C, Kim D B, Jung E D, Lee B R, Song M H 2016 *Nanoscale* **8** 7036
- [13] Wang Z, Cheng T, Wang F, Dai S, Tan Z 2016 *Small* **12** 4412
- [14] Yantara N, Bhaumik S, Yan F, Sabba D, Dewi H A, Mathews N A, Boix P P, Demir H V, Mhaisalkar S 2015 *J. Phys. Chem. Lett.* **6** 4360
- [15] Li G, Tan Z K, Di D, Lai M L, Jiang L, Lim J H, Friend R H, Greenham N C 2015 *Nano Lett.* **15** 2640
- [16] Ji X, Peng X, Lei Y, Liu Z, Yang X 2017 *Org. Electron.* **43** 167
- [17] Chen P, Xiong Z, Wu X, Shao M, Ma X, Xiong ZH, Gao C 2017 *J. Phys. Chem. Lett.* **8** 1810
- [18] 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
- [19] Masi S, Rizzo A, Aiello F, Balzano F, Uccello-Barretta G, Listorti A, Gigli G, Colella S 2015 *Nanoscale* **7** 18956
- [20] Ng Y F, Kulkarni S A, Parida S, Jamaludin N F, Yantara N, Bruno A, Soci C, Mhaisalkar S, Mathews N 2017 *Chem. Commun.* **53** 12004
- [21] 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
- [22] Groenendaal L, Jonas F, Freitag D, Pielartzik H, Reynolds J R 2000 *Adv. Mater.* **12** 481
- [23] Chan W C, Maxwell D J, Gao X, Bailey R E, Han M, Nie S 2002 *Curr. Opin. Biotechnol.* **13** 1340
- [24] Vengrenovich R D, Gudyma Y V, Yarema S V 2001 *Semiconductors* **35** 1378
- [25] Noh J H, Im S H, Heo J H, Mandal T N, Seok S I 2013 *Nano Lett.* **13** 1764
- [26] Zhang X Y, Lin H, Huang H, Reckmeier C, Zhang Y, Choy W C H, Rogach A L 2016 *Nano Lett.* **16** 1415
- [27] Yu H T, Lu Y, Feng Z Q, Wu Y N, Liu Z W, Xia P F, Qian J, Chen Y F, Liu L H, Cao K, Chen S F, Huang W 2019 *Nanoscale* **11** 9103

Perovskite light-emitting diode based on combination of modified hole-injection layer and polymer composite emission layer^{*}

Li Xue¹⁾ Cao Bao-Long¹⁾ Wang Ming-Hao²⁾

Feng Zeng-Qin²⁾ Chen Shu-Fen^{2)†}

¹⁾ (*Mechanical Engineering Institute, Nanjing Institute of Technology, Nanjing 211167, China*)

²⁾ (*Institute of Advanced Materials, Nanjing University of Posts & Telecommunications, Nanjing 210023, China*)

(Received 23 August 2020; revised manuscript received 21 September 2020)

Abstract

Appreciable progress of organometal halide perovskite materials has been achieved in recent years due to their controllable synthesis and excellent optoelectronic properties. And the potential uses of these perovskites in photovoltaics, light-emitting diodes (LEDs), photodetectors and lasers have been successfully demonstrated. Although organometal halide perovskites appear as emitters with extremely high color purity and low cost, the device performance is significantly limited by poor morphology of the perovskite layer. The addition of the polymer into the perovskite layer is a convenient and effective method to improve the homogeneity of the spin-coated perovskite film. In this work, we fabricate green perovskite light emitting diodes (PeLEDs) with poly(styrenesulfonate) (PSS)-modified poly(3,4-ethylenedioxythiophene):PSS (PEDOT:PSS) as the hole injection layer (HIL) and a single spin coating composite film consisting of methylammonium lead tribromide (MAPbBr₃) and poly(ethylene oxide) (PEO) as the emissive layer. The PSS doping increases the work function of PEDOT:PSS and reduces the injection barrier between PEDOT:PSS HIL and MAPbBr₃ perovskite, thus balancing the carriers within the PeLEDs. The PEO doping enables the MAPbBr₃ to become a dense and uniform perovskite film with a ~100% coverage. With the above approaches, highly efficient PeLEDs with maximum luminance and current efficiency of 2476 cd·m⁻² and 7.6 cd·A⁻¹ are eventually acquired. This work provides a method of fabricating the high-coverage and high-efficiency PeLEDs.

Keywords: perovskite, light emitting diode, composite film, charge injection

PACS: 85.60.Jb, 78.60.Fi, 73.50.Gr

DOI: 10.7498/aps.70.20201379

^{*} Project supported by the National Key Research and Development Program of China (Grant No. 2017YFB0404501), the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 61274065), the Science Fund for Distinguished Young Scholars of Jiangsu Province, China (Grant No. BK20160039), and the Major Projects of Innovation Fund of Nanjing Institute of Technology (Grant No. CKJA201602).

[†] Corresponding author. E-mail: iamsfchen@njupt.edu.cn