



## 金纳米粒子修饰氧化铟锡阳极的高效率红光钙钛矿发光二极管

许青林 项婷 徐伟 李婷 吴小龔 李巍 邱学军 陈平

## Gold nanoparticles modified indium tin oxide anode for high performance red perovskite light emitting diodes

Xu Qing-Lin Xiang Ting Xu Wei Li Ting Wu Xiao-Yan Li Wei Qiu Xue-Jun Chen Ping

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 70, 207803 (2021) DOI: 10.7498/aps.70.20210500

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.70.20210500>

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

蓝光钙钛矿发光二极管: 机遇与挑战

Blue perovskite light-emitting diodes: opportunities and challenges

物理学报. 2019, 68(15): 158503 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20190745>

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>

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>

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>

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>

# 金纳米粒子修饰氧化铟锡阳极的高效率 红光钙钛矿发光二极管\*

许青林<sup>1)</sup> 项婷<sup>1)</sup> 徐伟<sup>1)</sup> 李婷<sup>1)</sup> 吴小龔<sup>2)†</sup>  
李巍<sup>2)</sup> 邱学军<sup>3)</sup> 陈平<sup>1)‡</sup>

1) (西南大学物理科学与技术学院, 重庆 400715)

2) (中国工程物理研究院流体物理研究所, 高能激光科学与技术重点实验室, 绵阳 621900)

3) (广东药科大学, 广东省光与健康工程技术研究中心, 广州 510315)

(2021年3月15日收到; 2021年6月14日收到修改稿)

金纳米颗粒对提升钙钛矿发光二极管的外量子效率有重要作用. 为了避免金纳米颗粒与发光层直接接触, 先前工作合成的 Au NPs@SiO<sub>2</sub> 影响器件电荷传输且不易合成; 而将金纳米颗粒共混在聚(3,4-乙烯二氧噻吩):聚(苯乙烯磺酸酯)中时, 金纳米密度又不易控制, 不适合做理想的空穴传输层. 于是, 本文采用静电吸附的方法将粒径约 20 nm 的金纳米颗粒均匀地修饰在氧化铟锡阳极上, 并采用聚(9-乙基基咪唑)作为空穴传输层, 使红光 (NMA)<sub>2</sub>Cs<sub>n-1</sub>Pb<sub>n</sub>I<sub>3n+1</sub> 钙钛矿发光二极管的最大发光亮度从未修饰金纳米颗粒前的约 5.2 上升到约 83.2 cd/m<sup>2</sup>, 最大外量子效率从约 0.255% 上升到约 6.98%. 机理研究表明, 金纳米颗粒修饰的氧化铟锡电极与铝电极之间可以形成光学微腔. 利用微腔中的透射光与反射光相互作用, 可以增强器件整体的耦合出光效率. 金纳米颗粒修饰的 (NMA)<sub>2</sub>Cs<sub>n-1</sub>Pb<sub>n</sub>I<sub>3n+1</sub> 钙钛矿器件荧光光谱和荧光强度随角度关系, 证明了该微腔效应是导致 (NMA)<sub>2</sub>Cs<sub>n-1</sub>Pb<sub>n</sub>I<sub>3n+1</sub> 钙钛矿荧光增强的主要机制. 其次, 对金纳米颗粒密度对器件发光特性进行探究, 发现约 15 min 吸附时间的器件性能最优. 最后, 本文论证了金纳米颗粒对钙钛矿薄膜形貌、结晶、电学性能的影响和金纳米颗粒等离子体共振效应不是主要机制. 本工作将金纳米颗粒成功应用于红光钙钛矿发光二极管, 为将来进一步探索低成本、高效率的钙钛矿发光二极管提供了一种可行的研究思路.

**关键词:** 金纳米颗粒, 静电吸附, 微腔效应, 钙钛矿发光二极管

**PACS:** 78.67.Bf, 78.60.-b, 78.40.-q, 78.20.Ci

**DOI:** 10.7498/aps.70.20210500

## 1 引言

金属卤化物钙钛矿 (metal halide perovskites, MHPs) 的通式为 ABX<sub>3</sub>, 其中 A 为正一价的有机或金属阳离子, 如 CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub><sup>+</sup>, CH(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub><sup>+</sup>, Cs<sup>+</sup>; B 是正二价金属阳离子, 如 Pb<sup>2+</sup>, Sn<sup>2+</sup>; X 是卤素阴离子 Cl, Br, I. 由于具有溶液易加工<sup>[1]</sup>、低缺陷密度<sup>[2]</sup>、高色纯度<sup>[3]</sup>、高荧光量子产率<sup>[4]</sup>和可调的

颜色发射<sup>[5]</sup>, MHPs 在发光二极管 (light emitting diode, LED) 中显示出巨大的潜力. 在短短 6—7 年中, 钙钛矿发光二极管 (perovskite light emitting diode, PeLED) 的最大外量子效率 (maximum external quantum efficiency, EQE<sub>max</sub>) 已经从最初的不到 1%<sup>[6]</sup>, 迅速超过了 20%<sup>[7]</sup>. 综合之前的研究工作, 科学家们主要从钙钛矿成分设计<sup>[8–10]</sup>, 器件结构优化<sup>[11–14]</sup>以及发光机理研究<sup>[15–17]</sup>三个方面来提升 PeLED 的性能.

\* 重庆市自然科学基金 (批准号: cstc2019jcyj-msxmX0015) 和重庆市大学生创新创业训练计划 (批准号: S202010635022) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: wuxiaoyan1219@sina.cn

‡ 通信作者. E-mail: chenping206@126.com

在器件结构优化方面, 将金属 (通常是金或银) 纳米结构应用到 PeLED 中是提升器件效率的一种重要手段<sup>[11,12,13,18]</sup>. 这些纳米结构主要包括纳米粒子 (nanoparticles, NPs)<sup>[11]</sup> 和纳米棒 (nanorods, NRs)<sup>[19]</sup>. 器件效率的提高主要来自于金属纳米结构产生的光学效应或电学效应, 包括局部表面等离子体共振 (localized surface plasmon resonance, LSPR)<sup>[12]</sup>、增强薄膜的电学输运<sup>[13]</sup>、表面微腔效应<sup>[20]</sup>、光散射效应<sup>[21,22]</sup>等. 尽管具有这些优势, 但是裸露的金属纳米结构不能与钙钛矿发光层直接接触, 因为在金属/发光层的界面上会发生严重的非辐射复合亮度猝灭<sup>[23]</sup>. 为了避免这种能量损失, 人们提出了两种策略. 一种是用 SiO<sub>2</sub> 包覆金属纳米粒子结构表面, 形成 NPs@SiO<sub>2</sub> 间隔层结构<sup>[23,24]</sup>. 尽管惰性的 SiO<sub>2</sub> 具有良好的化学稳定性, 并且对发射层的光学性能影响很小, 但是 SiO<sub>2</sub> 的绝缘性会阻碍钙钛矿发光层中的载流子的传输<sup>[24]</sup>. 而且, NPs@SiO<sub>2</sub> 的合成相对 NPs 更加复杂<sup>[23–25]</sup>. 另一种策略是将金属纳米结构混合到空穴传输层 (hole-transport layer, HTL)<sup>[13,26,27]</sup> 或电子传输层 (electron-transport layer, ETL)<sup>[12]</sup> 中. 例如, 在我们先前的工作中, 将金纳米颗粒 (gold nanoparticles, Au NPs) 水溶液与 HTL 材料: 聚 (3, 4-乙烯二氧噻吩): 聚 (苯乙烯磺酸酯) (poly(3, 4-ethylene dioxythiophene): poly(styrene sulfonate), PEDOT:PSS) 按一定体积比混合, 成功应用于绿光 MAPbBr<sub>3</sub><sup>[13]</sup>, CsPbBr<sub>3</sub><sup>[26]</sup> 和蓝光 CsPbBr<sub>x</sub>Cl<sub>3-x</sub><sup>[27]</sup> PeLED 中, 并都获得了 EQE<sub>max</sub> 的提升. 但是, 该方法的缺点在于: 1) PeLED 中 Au NPs 的密度难以控制, 这是由于当 PEDOT:PSS 体积比下降时, 裸露的 Au NPs 会暴露在 PEDOT:PSS 层的表面<sup>[13,23]</sup>; 2) 亲水的 PEDOT:PSS 不适合用作高效 PeLED 的 HTL<sup>[28]</sup>, 这是因为 PEDOT:PSS 的酸性会腐蚀氧化铟锡 (indium tin oxide, ITO) 电极; 同时, PEDOT:PSS/钙钛矿发光层界面的缺陷态密度很高. 为了克服这些问题, 本文采用静电吸附方法将 Au NPs 直接修饰在 ITO 阳极上. 然后, 将聚 (9-乙烯基咔唑) (poly(9-vinylcarbazole), PVK) 作为 HTL 沉积在 Au NPs 修饰的 ITO 上, 并用于制备高效率的 (NMA)<sub>2</sub>Cs<sub>n-1</sub>Pb<sub>n</sub>I<sub>3n+1</sub> 红光 PeLED. 与以前的工作相比, 本文通过静电吸附沉积 Au NPs 颗粒的优势在于: 1) 疏水的 PVK 比亲水的 PEDOT:PSS 更适合作 PeLED 的 HTL<sup>[28,29]</sup>; 2) 粒径大小均匀的 Au NP 可以很均匀地分散在 ITO

的顶部, 并完全嵌入到约 35 nm PVK 层中, 避免 Au NPs 与钙钛矿层直接接触; 3) 通过吸附时间可以容易地控制 ITO 上 Au NPs 的密度<sup>[25]</sup>; 4) (NMA)<sub>2</sub>Cs<sub>n-1</sub>Pb<sub>n</sub>I<sub>3n+1</sub> 钙钛矿发光层中的电荷传输不受 Au NPs 的影响. 经过 Au NPs 修饰后, (NMA)<sub>2</sub>Cs<sub>n-1</sub>Pb<sub>n</sub>I<sub>3n+1</sub> 红光 PeLED 的最大亮度 (maximum luminance,  $L_{\max}$ ) 从约 5.2 增加到约 83.2 cd/m<sup>2</sup>, EQE<sub>max</sub> 从约 0.255% 增加到 6.98%. 器件荧光发射 (photoluminescence, PL) 光谱和角度相关的发射曲线证实 Au NPs 提高器件效率的主要原因是微腔效应引起的光耦合出光效率的提高. 考虑到钙钛矿的折射率普遍比有机半导体材料的高<sup>[30,31]</sup>, 因此 PeLED 中的耦合出光效率要低于传统的有机发光二极管 (organic light emitting diode, OLED). 本工作揭示了 Au NPs 在提升 PeLED 耦合出光效率的新功能, 即在 Au NPs 修饰的 ITO 电极和铝电极之间形成谐振腔, 并通过调控谐振腔厚度, 使得透射光与反射光之间形成耦合增强, 从而提升器件耦合出光效率. 相比于 Miao 等<sup>[32]</sup> 报道的顶发射微腔结构 Au/ZnO/PEIE/MQW-Pero/TFB/MoO<sub>3</sub>/Au, 本文所采用的金属材料以及相关结构具有如下优势. 1) 器件电极均匀性高. 本文采用静电吸附沉积的金纳米颗粒均匀性非常高. 而在顶发射微腔结构中, 为保证光出射, 需将其中的一侧金电极长的很薄 (通常 < 20 nm). 由真空镀膜生长得到的金电极容易产生无规则的岛状分布, 因此破坏了电极的均匀性. 2) 器件电学性能不受影响. 本文采用静电吸附沉积的金纳米颗粒不会改变 ITO 的功函数, 因此不影响器件中的空穴注入效率. 而在顶发射微腔结构中, 直接将高功函数的金 ( $W_f \approx 5.2$  eV) 与低功函数的氧化锌 ( $W_f \approx 4.2$  eV) 一同作为电子注入层, 产生了一定的能级失配<sup>[33]</sup>. 3) 降低材料工艺成本. 本文采用静电吸附方法沉积金纳米颗粒, 相比于顶发射微腔结构需要用到真空镀膜的办法热蒸镀金电极, 不论从材料还是工艺上, 都节约了成本.

## 2 实验

### 2.1 Au NPs 合成与吸附

实验采用 Frens 法<sup>[25]</sup> 制备了粒径约为 20 nm 的水溶性 Au NPs. 所用药品包括: 聚二甲基二烯丙基氯化铵 (poly dimethyl diallyl ammonium chloride, PDDA) (Aladdin, 质量含量约为 20%), 氯金酸 (HAuCl<sub>4</sub>) (Macklin, 48%—50% Au basis)

二水合柠檬酸三钠 ( $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) (国药集团化学试剂有限公司, 纯度  $\geq 99.5\%$ ).

使用文献 [25] 中描述的方法完成 Au NPs 在 ITO 上的静电吸附. 首先, 将经过氧等离子体处理的 ITO 基板浸入质量含量约为 0.5% 的 PDDA 去离子水溶液中, 使它们带上正电. 然后, 将 PDDA 覆盖的 ITO 基板浸入已制备的 Au NPs 水溶液中. Au NPs 的表面与柠檬酸盐直接接触, 它们可以通过静电相互作用自组装到 ITO 基板上 [25]. 进一步通过静电吸附时间, 控制 ITO 表面上 Au NPs 的密度.

## 2.2 溶液制备

将 NMAI (西安宝莱特, 纯度  $>99\%$ ),  $\text{PbI}_2$  (Alfa Aesar, 纯度  $>99.99\%$ ), CsI (Alfa Aesar, 纯度  $>99.99\%$ ), 按照 2:1:2 的摩尔比溶解在 N, N-二甲基甲酰胺 (N, N-dimethylformamide, DMF) 溶剂中 (成都市科隆化学, 纯度  $\geq 99.5\%$ , 色谱纯), 在室温下搅拌 10 h 后形成质量含量约为 10% 的  $(\text{NMA})_2\text{Cs}_{n-1}\text{Pb}_n\text{I}_{3n+1}$  溶液. PVK 溶解在氯苯 (chlorobenzene, CB) (阿拉丁, 纯度  $>99.9\%$ , 色谱纯) 溶液中过夜搅拌形成约 100 mg/mL 前驱体溶液. 采用旋涂和热蒸发工艺制备 PeLED, 器件结构为 ITO/Au NPs/PVK/ $(\text{NMA})_2\text{Cs}_{n-1}\text{Pb}_n\text{I}_{3n+1}$ /1, 3, 5 三 (3- (3-吡啶基) 苯基) 苯 (1, 3, 5-Tri(m-pyrid-3-yl-phenyl)benzene, TmPyPB)/Liq/Al, 其中 ITO 为阳极, PVK 为空穴传输层 (2000 r/min, 60 s),  $(\text{NMA})_2\text{Cs}_{n-1}\text{Pb}_n\text{I}_{3n+1}$  为发光层 (3500 r/min, 60 s), TmPYPb 为电子传输层, Liq/Al 为阴极. PeLED 的有效面积约为 6 mm<sup>2</sup>. 制备完成后, 在手套箱 (水和氧的体积分数均小于  $1.0 \times 10^{-6}$ ) 中进行封装.

## 2.3 表征与测试

Au NPs 水溶液的吸收谱由岛津紫外分光光度计 (Shimadzu UV-2600) 测得, 钙钛矿薄膜的荧光光谱和角度强度分布由光纤光谱仪 (海洋光学 USB2000+) 和 405 nm 激光器 (LSR405CPD-400) 组成的系统测得; 钙钛矿薄膜的表面形貌由扫描电子显微镜 (scanning electron microscope, SEM) (JEOL, JSM-7100F) 观察获得; PVK 层均方根粗糙度由原子力显微镜 (atomic force microscope, AFM) (Bruker, Innova) 测得; 钙钛矿薄膜结晶状况由 X 射线粉末衍射仪 (X-ray diffraction, XRD) (Bruker, D2PHASER) 得到; 钙钛矿薄膜的荧光

寿命 (photoluminescence lifetime, PL lifetime) 由时间分辨荧光光谱 (edinburgh instruments, Life-Spec-II) 得到. PeLED 的电流-亮度-电压 (current density-luminance-voltage,  $J$ - $L$ - $V$ ) 特性曲线由 Keithley2400 精密电源和亮度计 (KONICA, LS-110) 共同测得; PeLED 的电致发光 (electroluminescence, EL) 光谱由 PR670 光谱光度计采集; ITO 表面的功函数由紫外光电子能谱 (ultraviolet photoelectron spectroscopy, UPS) (Thermo-VG Scientific, ESCALAB 250) 测得. 上述所有测量, 都是在室温大气环境中进行.

## 3 实验结果与讨论

### 3.1 有/无 Au NPs 修饰的 $J$ - $L$ - $V$ 特性

图 1(a) 展示了约 15 min 静电吸附的 Au NPs 修饰的 ITO 基板的 SEM 图像. 可以看出, Au NPs 呈球形并均匀分布在 ITO 的顶部, 密度  $\delta$  约为 71.8  $\mu\text{m}^{-2}$ . Au NPs 修饰的 PeLED 的器件结构如图 1(b) 所示. PVK 层的厚度控制在约 35 nm, 以确保 Au NPs 完全嵌入 HTL 中. 此外, 在图 S1 (附加材料) 中比较了有、无 Au NPs 的 PVK 层的 AFM 图像. 在 Au NPs 加入前后, PVK 的表面几乎保持相同. 对于有、无 Au NPs 修饰的 PVK, 粗糙度分别约为 0.31 和 0.34 nm. 这种光滑的表面有利于形成高质量的钙钛矿薄膜.

有、无 Au NPs 修饰的 PeLED 的  $J$ - $L$ - $V$  特性如图 1(b)–(d) 所示. 图 1(b) 中的  $J$ - $V$  特性显示有、无 Au NPs 修饰 PeLED 的电流密度曲线几乎重叠. 这表明 Au NPs 可能不会改变器件的电学性能. 与  $J$ - $V$  特性不同, Au NPs 会明显改变  $L$ - $V$  特性. 如图 1(c) 所示, Au NPs 修饰的 PeLED 的  $L_{\text{max}}$  约为 83.2  $\text{cd}/\text{m}^2$ , 与无 Au NPs 的 PeLED 相比 ( $L_{\text{max}}$  约为 5.2  $\text{cd}/\text{m}^2$ ) 提高了近 16 倍. 同时, PeLED 的启亮电压 (定义为 1  $\text{cd}/\text{m}^2$  亮度下的驱动电压) 在 Au NPs 修饰后从约 5.0 V 降低至约 3.0 V. 图 1(d) 显示了有、无 Au NPs 修饰的 PeLED 的 EQE- $V$  特性. 其中 EQE 是通过电流效率和 EL 谱共同确定, 具体计算方法见参考文献 [34]. Au NPs 修饰的 PeLED EQE<sub>max</sub> 约为 6.98%, 而未被 Au NPs 修饰的 EQE<sub>max</sub> 仅约为 0.225%. 在约 6 V 驱动电压下的 EL 谱如图 1(e) 所示, Au NPs 修饰的 EL 谱峰位约为 674 nm, 相对于未被 Au NPs 修饰的 EL 谱峰位 (约 672 nm) 发生了 2 nm 的红移.

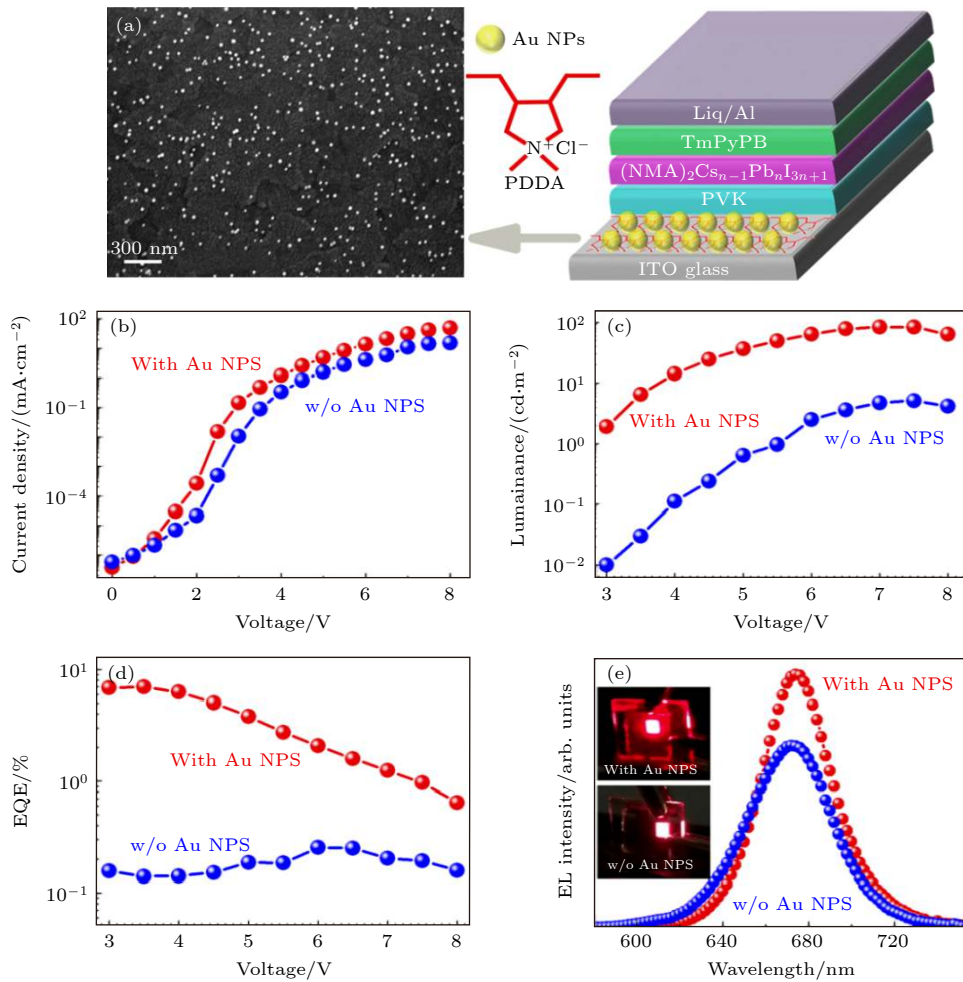


图 1 (a) 15 min 静电吸附的 Au NPs 修饰的 ITO 表面的 SEM 图像和 Au NPs 修饰的 PeLED 结构示意图, 插图展示了 Au NPs 和 PDDA 分子式; 有、无 Au NPs 修饰的 PeLED 的 (b) 电流密度-电压 ( $J$ - $V$ ) 曲线, (c) 亮度-电压曲线 ( $L$ - $V$ ), (d) 外量子效率 (EQE)- $V$  曲线以及 (e) 约 6 V 下的 EL 谱

Fig. 1. (a) SEM image of the Au NPs modified ITO with 15 min electrostatic adsorption and schematic diagram of the device structure of Au NPs modified PeLED, the insets show the Au NPs and the molecular structure of PDDA; (b) the  $J$ - $V$  curve, (c) the  $L$ - $V$  curve, (d) EQE- $V$  curve of PeLEDs with and without Au NPs modification, (e) EL spectrum of PeLEDs with and without Au NPs modification working at about 6 V.

相似的  $J$ - $V$  特性但增强的  $L$ - $V$  和 EQE- $V$  特性表明, Au NPs 增强器件的光学性能而非增强器件的电学性能。

### 3.2 Au NPs 修饰器件光学性能提升机制

从 Au NPs 对薄膜形貌、钙钛矿结晶、电学和光学性能三方面的影响, 对 Au NPs 提升器件效率的机制进行探究. 首先, 对有、无 Au NPs 修饰的  $(NMA)_2Cs_{n-1}Pb_nI_{3n+1}$  钙钛矿薄膜形貌进行 SEM 表征, 如图 2(a) 和图 2(b). 可以看到  $(NMA)_2Cs_{n-1}Pb_nI_{3n+1}$  钙钛矿量子点的晶体尺寸约为 5.6 nm, 且都形成了几乎没有孔洞的均匀致密的一层薄膜, 薄膜的覆盖率几乎都达到了 100%. 因此, 引入 Au NPs 对  $(NMA)_2Cs_{n-1}Pb_nI_{3n+1}$  钙钛矿成膜几乎没

有影响.

其次研究 Au NPs 对钙钛矿结晶的影响. 图 2(c) 和图 2(d) 中展示了有、无 Au NPs 修饰的  $(NMA)_2Cs_{n-1}Pb_nI_{3n+1}$  钙钛矿层  $\theta - 2\theta$  的 XRD 图谱. 我们发现, 二者不仅在  $10.4^\circ$ ,  $14.9^\circ$ ,  $21.8^\circ$ ,  $25.2^\circ$ ,  $29.9^\circ$ ,  $30.9^\circ$ ,  $35.8^\circ$  和  $51.1^\circ$  出现了相同的衍射峰, 分别对应于 (101), (100), (110), (111), (200), (303), (211) 和 (323) 晶面<sup>[35,36,37]</sup>, 而且信号强度几乎没有改变. 因此, 认为 Au NPs 没有影响钙钛矿的结晶性.

再者, 为了确认 Au NPs 对 PeLED 电学性能的影响, 对有、无 Au NPs 修饰的 ITO 进行了 UPS 测试, 如图 2(e) 所示. 图 2(e) 表明, 加入 Au NPs 后, ITO 的 UPS 上升沿和下降沿重合的较好. 由此得到 Au NPs 修饰前后, ITO 的功函数分别约

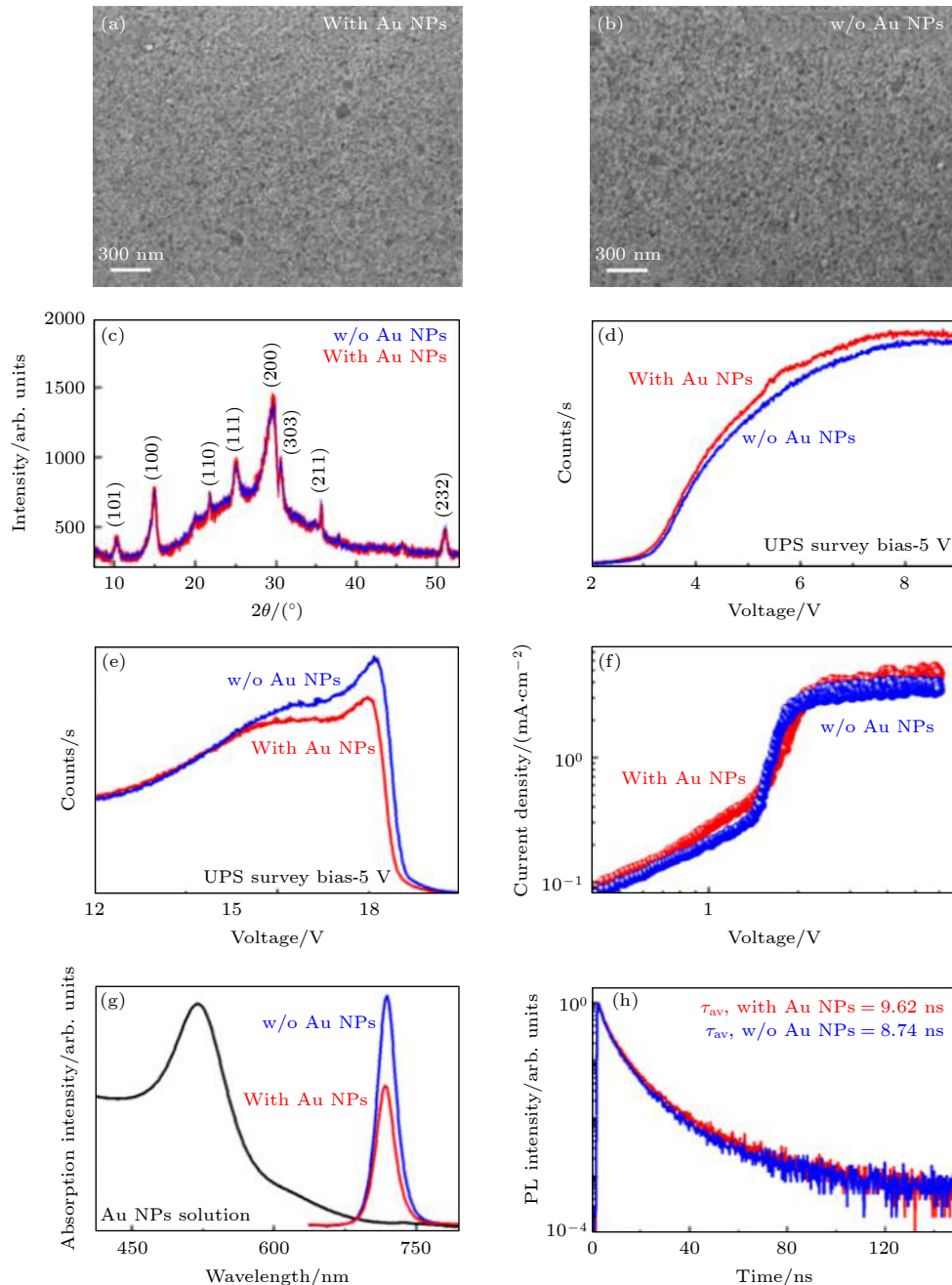


图 2 有、无 Au NPs 修饰的  $(\text{NMA})_2\text{Cs}_{n-1}\text{Pb}_n\text{I}_{3n+1}$  钙钛矿薄膜 (a), (b) SEM 图; (c) XRD 图; (d), (e) UPS 图; (f) 单空穴器件的  $J$ - $V$  曲线; (g) Au NPs 溶液的吸收谱和有、无 Au NPs 修饰的  $(\text{NMA})_2\text{Cs}_{n-1}\text{Pb}_n\text{I}_{3n+1}$  钙钛矿层的 PL 发射谱; (h) 有、无 Au NPs 修饰的  $(\text{NMA})_2\text{Cs}_{n-1}\text{Pb}_n\text{I}_{3n+1}$  薄膜 PL lifetime 曲线

Fig. 2. SEM images of  $(\text{NMA})_2\text{Cs}_{n-1}\text{Pb}_n\text{I}_{3n+1}$  film (a) with and (b) without Au NPs; (c) XRD patterns of  $(\text{NMA})_2\text{Cs}_{n-1}\text{Pb}_n\text{I}_{3n+1}$  film with and without Au NPs; (d), (e) UPS characterizations of  $(\text{NMA})_2\text{Cs}_{n-1}\text{Pb}_n\text{I}_{3n+1}$  film with and without Au NPs; (f)  $J$ - $V$  curves of hole-only devices with and without Au NPs; (g) the absorption spectra of the Au NPs solution and the PL spectrums of the  $(\text{NMA})_2\text{Cs}_{n-1}\text{Pb}_n\text{I}_{3n+1}$  film with and without Au NPs; (h) PL lifetime decay curve of the  $(\text{NMA})_2\text{Cs}_{n-1}\text{Pb}_n\text{I}_{3n+1}$  film with and without the Au NPs.

为 4.75 和 4.92 eV. 因此, 推断 Au NPs 对于 ITO 的空穴注入几乎没有影响.

为了进一步确认 Au NPs 对空穴注入、传输的影响, 制备了单空穴器件 (ITO/PVK/ $(\text{NMA})_2\text{Cs}_{n-1}\text{Pb}_n\text{I}_{3n+1}/4, 4', 4''$ -三(咪唑-9-基)三苯胺 (4, 4',

4'-tris(carbazol-9-yl)-triphenylamine, TCTA)/Al), 并测试了  $J$ - $V$  曲线, 如图 2(f) 所示. 从图 2(f) 中可以看出, Au NPs 修饰的器件的  $J$ - $V$  同未加入 Au NPs 的  $J$ - $V$  曲线十分接近. 因此, 验证 Au NPs 确实对 PeLED 电学性能没有显著的影响.

最后,研究了 Au NPs 对光学性能的影响. 首先探究 Au NPs 的 LSPR 对于荧光提升的贡献. 由于 LSPR 效应的作用程度取决于电偶极与等离激元耦合共振峰位与发光层发射峰位的交叠程度<sup>[13,27]</sup>. 因此,对比了金纳米溶液的吸收谱和 (NMA)<sub>2</sub>Cs<sub>n-1</sub>Pb<sub>n</sub>I<sub>3n+1</sub> 钙钛矿层的 PL 发射谱,如图 2(g) 所示. 从图 2(g) 中可知, Au NPs 的共振吸收峰位于约 520 nm 处,而发光层 (NMA)<sub>2</sub>Cs<sub>n-1</sub>Pb<sub>n</sub>I<sub>3n+1</sub> 的荧光发射谱峰位约在 676 nm. 两者交叠程度很小,因此 LSPR 效应对红光的作用很小.

进一步研究了 Au NPs 对 (NMA)<sub>2</sub>Cs<sub>n-1</sub>Pb<sub>n</sub>I<sub>3n+1</sub> 薄膜 PL lifetime 的影响,如图 2(h) 所示. 得到的 PL lifetime 曲线通过以下公式进行三段拟合<sup>[29]</sup>:

$$I = A_1 e^{-\frac{t}{\tau_1}} + A_2 e^{-\frac{t}{\tau_2}} + A_3 e^{-\frac{t}{\tau_3}}, \quad (1)$$

其中  $I$  为荧光强度;  $\tau_1$ ,  $\tau_2$  和  $\tau_3$  分别为各衰减项的寿命;  $A_1$ ,  $A_2$  和  $A_3$  分别为三部分衰减项的比例权重,  $\chi^2$  表示拟合方差. 拟合参数如表 1 所列.

表 1 有、无 Au NPs 修饰的 (NMA)<sub>2</sub>Cs<sub>n-1</sub>Pb<sub>n</sub>I<sub>3n+1</sub> 钙钛矿薄膜的荧光寿命拟合参数

Table 1. Fitting parameters for PL lifetimes of the (NMA)<sub>2</sub>Cs<sub>n-1</sub>Pb<sub>n</sub>I<sub>3n+1</sub> films with and without Au NPs.

Au NPs	$A_1/\%$	$A_2/\%$	$A_3/\%$	$\tau_1/\text{ns}$	$\tau_2/\text{ns}$	$\tau_3/\text{ns}$	$\chi^2$
有	35.02	56.34	8.64	2.78	8.97	41.57	1.12
无	35.31	57.68	7.00	2.43	8.33	43.92	1.05

PL lifetime 的平均寿命  $\tau_{\text{avg}}$  可由下面公式计算得到:

$$\tau_{\text{avg}} = \frac{A_1 \tau_1 + A_2 \tau_2 + A_3 \tau_3}{A_1 + A_2 + A_3}. \quad (2)$$

有 Au NPs 的钙钛矿薄膜的  $\tau_{\text{avg}}$  约为 9.62 ns, 而没有 Au NPs 的钙钛矿薄膜的  $\tau_{\text{avg}}$  约为 8.74 ns, 两者 PL lifetime 十分接近. 理论上, LSPR 效应会加速激子的辐射跃迁速率, 会导致荧光寿命减短<sup>[13]</sup>. 然而, 本工作中 Au NPs 并没有显著改变钙钛矿薄膜的 PL lifetime, 所以这里 LSPR 效应不是引起发光增强的主要机制.

### 3.3 微腔效应及其原理验证

预测 Au NPs 引发的微腔效应是 (NMA)<sub>2</sub>Cs<sub>n-1</sub>Pb<sub>n</sub>I<sub>3n+1</sub> 器件发光增强的主要机制. 在器件中, Al 膜可以看作全反射镜, Au NPs 修饰的 ITO 为部分反射镜, 如图 3(a) 所示. 于是, 在部分反射镜 (Au NPs 修饰的 ITO) 和全反射镜 (Al) 之间可以

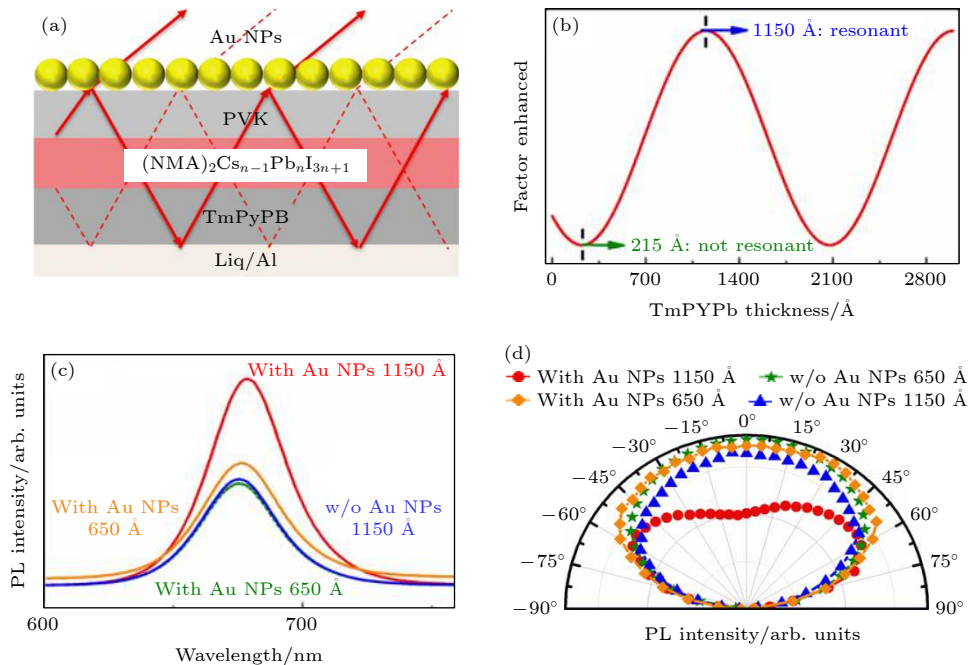


图 3 (a) 谐振腔结构示意图; (b) PL 发射强度随 TmPYPb 厚度的变化曲线; 有、无 Au NPs 修饰的 PeLED 器件在不同 TmPYPb 厚度 (650, 1150 Å) 时的 (c) PL 发射谱和 (d) PL 强度随角度变化曲线

Fig. 3. (a) Schematic diagram of the micocavity structure; (b) the simulated evolution of PL intensity with TmPYPb thickness; (c) the PL spectrums and (d) the angle dependent of PL intensities of the PeLEDs with and without Au NPs at different TmPYPb thicknesses of about 650 and 1150 Å.

形成光学微腔. 光在此微腔结构中多次反射, 透射光 (实线) 与反射光 (虚线) 相互干涉, 并在满足一定条件下达到谐振. 微腔的谐振效果与发光波长、材料折射率以及腔体的光学长度密切相关<sup>[20]</sup>:

$$\sum n_i d_i \cos \theta_i + \left| \frac{\varnothing_{\text{top}}}{4\pi} \lambda \right| + \left| \frac{\varnothing_{\text{bot}}}{4\pi} \lambda \right| = \frac{m}{2} \lambda \quad (m = 1, 2, 3, \dots), \quad (3)$$

其中  $n_i$  表示每层薄膜的折射率;  $d_i$  表示每层薄膜的厚度;  $\theta_i$  表示每一层光线的入射角度;  $\lambda$  为发光波长 (本工作中器件的发光峰位位于约 680 nm),  $\varnothing_{\text{top}}$  和  $\varnothing_{\text{bot}}$  分别是顶部部分反射镜和底部全反射镜的相移, 由以下公式给出<sup>[20]</sup>:

$$\varphi_i = \arctan \left[ \frac{\text{Im}(r)}{\text{Re}(r)} \right] = \arctan \left[ \frac{2n_0 k_1}{n_0^2 - n_1^2 - k_1^2} \right]. \quad (4)$$

式中,  $n_0$  表示金属反射镜相邻层的折射率;  $k_1$  表示金属反射镜的消光系数;  $n_1$  表示金属反射镜的折射率. 为了简化模型, 将  $k_1$  趋近于无穷大, 则  $\varphi_i$  趋近  $\pi$ . 因此这里将  $\varnothing_{\text{top}}$  和  $\varnothing_{\text{bot}}$  都视为  $\pi$ . 最终, 公式简化为

$$\sum n_i d_i \cos \theta_i = \frac{m}{2} \lambda \quad (m = 1, 2, 3, \dots), \quad (5)$$

$\theta_i$  取  $0^\circ$ , 器件各层厚度和折射率如表 2 所列. 基于 (5) 式, 由 MatLab 模拟得到微腔发射强度随 TmPYPb 厚度的变化关系如图 2(b) 所示. 该结果显示, 该谐振腔的第一个 TmPYPb 谐振厚度约为 1150 Å.

表 2 各层光学折射率及其厚度总结  
Table 2. Summaries of optical refractive index and thickness of each layer.

	PVK	(NMA) <sub>2</sub> Cs <sub>n-1</sub> Pb <sub>n</sub> I <sub>3n+1</sub>	TmPYPb	Liq
折射率 $n$	1.5624	2.46	1.75	1.5
厚度 $d/\text{nm}$	35	35	115	2.5

图 3(c) 展示了有、无 Au NPs 修饰器件在不同 TmPYPb 厚度 (650, 1150 Å) 下的 PL 光谱. 首先, 在 Au NPs 修饰的器件中, TmPYPb 厚度为 1150 Å 的器件 PL 强度相对于 650 Å 更强. 其次, 在 TmPYPb 厚度为 1150 Å 条件下, Au NPs 修饰的器件 PL 光谱较无 Au NPs 修饰的器件发生了约 3 nm 的红移. 而在无 Au NPs 修饰的器件中, TmPYPb 厚度几乎不会影响 PL 光谱的强度与峰位. 这些证据与先前的文献<sup>[38]</sup> 相吻合, 证明器

件存在微腔效应.

为了进一步验证微腔效应, 我们测量了 PL 强度在不同角度下的分布, 如图 3(d) 所示. 在非谐振腔条件下 (无 Au NPs 器件和 TmPYPb 厚度为 650 Å 的有 Au NPs 修饰器件) PL 强度在  $0^\circ$  最大, 且随着角度的增大 PL 强度逐渐减弱, 并在  $\pm 90^\circ$  达到最小值, 该变化规律遵循朗伯分布 (Lambertian profile). 但是, 在 1150 Å 厚度的 TmPYPb 有 Au NPs 修饰的器件中, PL 强度随角度的增大呈现出先变大后变小, 且衰减明显. 以上现象与微腔中的 PL 随角度分布的结果吻合<sup>[32]</sup>. 于是再次证明, Au NPs 此处的主要效应为微腔效应.

### 3.4 准二维钙钛矿的组分比例对微腔效应的影响

由于准二维钙钛矿的组分比例会直接影响材料和器件的发光性能<sup>[39]</sup>, 因此讨论了 NAMI:CsI:PbI<sub>2</sub> 组分比例对微腔效应的影响. 首先, 由于 (NMA)<sub>2</sub> Cs<sub>n-1</sub>Pb<sub>n</sub>I<sub>3n+1</sub> 钙钛矿发光材料没有改变, 因此材料的折射率  $n_i$  没有变化. 其次, 台阶仪的测试结果表明, 钙钛矿薄膜厚度约为 35 nm, 并且几乎不会随 NAMI:CsI:PbI<sub>2</sub> 组分比例改变而改变 (见表 S1, (附加材料)), 因此腔体的光学长度  $d_i$  认为没有发生改变. 于是, 本文主要讨论 NAMI:CsI:PbI<sub>2</sub> 组分比例改变对发光波长  $\lambda$  的影响. 首先, 保持 NAMI 比例不变, 改变 CsI:PbI<sub>2</sub> 组分比例. 如图 S2 (附加材料) 所示, 在 405 nm 连续激光照射下, 当二者比例从 1:1.8 增加到 1:2 时, PL 光谱除了 PL 强度发生改变, 发光峰位  $\lambda$  始终位于约 680 nm, 没有发生移动. 在这种情况下, 依旧满足微腔的谐振条件. 当二者比例从 1:2 继续增加到 1:2.2 时, PL 光谱产生了显著的红移, 发光峰位  $\lambda$  从约 680 nm 红移至约 687 nm. 此时, 微腔的谐振条件不再满足. 为了验证以上论述, 我们测试了不同 CsI:PbI<sub>2</sub> 组分比例下, PL 强度随角度变化曲线, 如图 S3 (附加材料) 所示. 结果表明, PL 强度随角度分布关系在 2:1:1.8, 2:1:2 比例呈现出十分类似的变化趋势, 即 PL 强度随角度的增大先变大后变小, 且衰减明显. 该结果证明, 金纳米颗粒修饰 ITO 的策略依旧有效, 可以通过微腔效应增强荧光发射. 而在 2:1:2.2 比例下, PL 强度随角度变化曲线遵循的是朗伯分布 (Lambertian profile). 该结果证明, 改变 NAMI 比例将使得金纳米颗粒修饰 ITO 的策略失效, 此

时微腔效应减弱.

类似的研究方法应用于改变 NAMI 的比例: 保持 CsI:PbI<sub>2</sub> 组分比例 1:2 不变, 将 NAMI 比例从 1.8:1:2 提升到 2.2:1:2. 相应的 PL 光谱和 PL 强度随角度变化曲线分别如图 S4 和图 S5 (附加材料) 所示. 当 NAMI 比例较低 (1.8:1:2) 时, PL 光谱有显著的红移, 发光峰  $\lambda$  位于约 687 nm. 此时, 不满足微腔的谐振条件. 当 NAMI 比例从 2:1:2 提升至 2.2:1:2 时, 发光峰  $\lambda$  始终位于约 680 nm, 没有发生改变. 因此, 两种比例都满足微腔的谐振条件.

### 3.5 Au NPs 密度对于器件性能的影响

在静电吸附过程中, Au NPs 的密度可以通过 ITO 在 Au NPs 溶液中吸附的时间来控制 [25]. 我们分别制备了约 5, 15 和 60 min 吸附时间的 PeLED

器件. 不同吸附时间下, ITO 表面 Au NPs 的 SEM 表征如图 4(a)—(c) 所示. 可以发现对应于 5 min 吸附时间的 Au NPs 密度  $\delta$  大约为 48.9  $\mu\text{m}^{-2}$ . 当吸附时间延长至 15 min 时, Au NPs 密度  $\delta$  提升约为 71.8  $\mu\text{m}^{-2}$ . 当吸附时间超过 15 min 后, Au NPs 开始发生团聚, 不再均匀地分布在 ITO 表面. 这可能是 Au NPs 之间范德瓦耳斯力作用结果. 图 4(c) 展示了吸附时间约为 60 min 时的 ITO 表面 Au NPs 分布情况. 此时, Au NPs 已经发生严重的团聚.

图 4(d)—(f) 展示了 Au NPs 密度对于器件性能的影响. 其中,  $J$ - $V$  特性曲线如图 4(d) 所示, 可以看到 5 和 15 min 器件的电流密度曲线接近重合. 但是, 60 min 器件的电流密度发生了显著增大. 此外,  $L$ - $V$  和 EQE- $V$  曲线说明, 当吸附时间小于 15 min, 随着 Au NPs 密度的增加,  $L_{\text{max}}$  和 EQE<sub>max</sub> 不断提高. 其中  $L_{\text{max}}$  从约 8.34  $\text{cd}/\text{m}^2$  提升至约

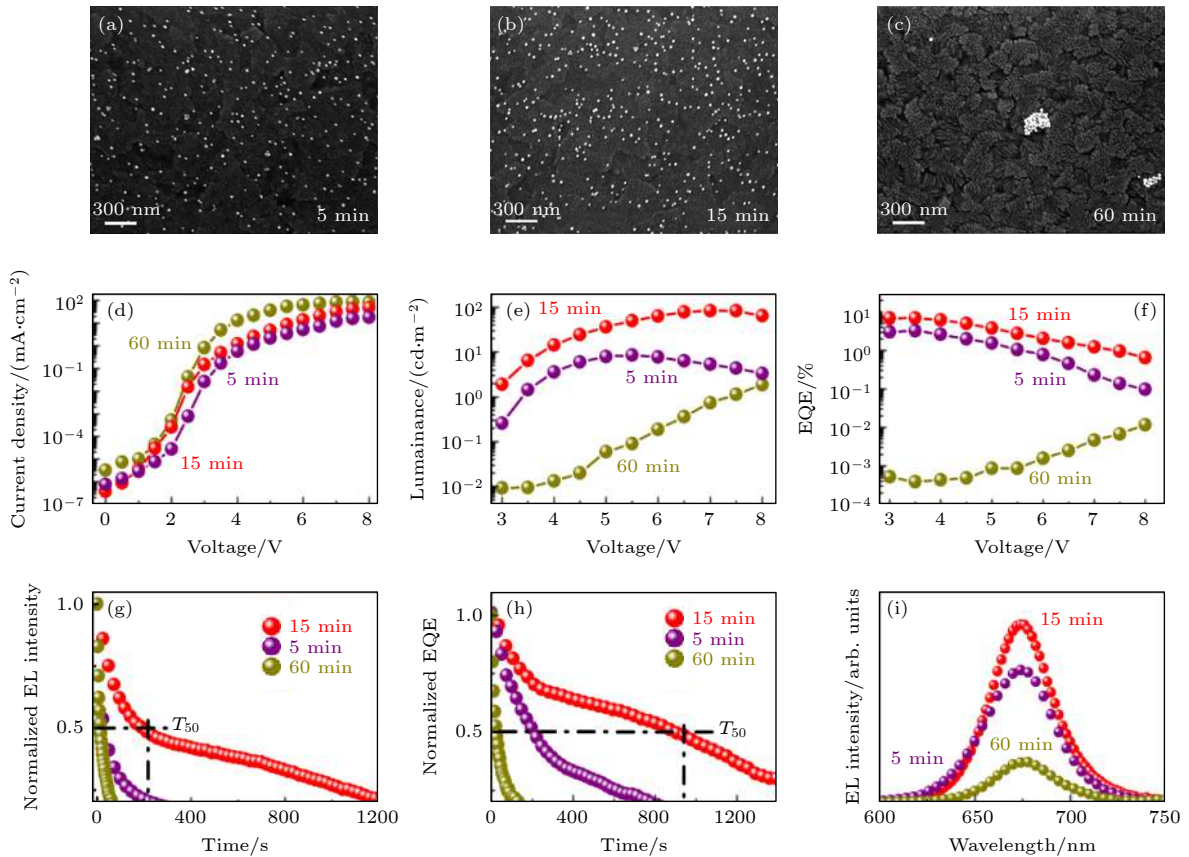


图 4 (a)—(c) 依次为 5, 15 和 60 min 吸附时间的 Au NPs 在 ITO 表面的 SEM 图像; 5, 15 和 60 min PeLED 的 (d)  $J$ - $V$  特性曲线, (e)  $L$ - $V$  特性曲线和 (f) EQE- $V$  特性曲线; 5, 15 和 60 min PeLED 的 (g) 亮度随时间变化和 (h) EQE 随时间变化曲线; (i) 5, 15 和 60 min PeLED 在 6 V 下的 EL 谱

Fig. 4. (a)–(c) SEM images of Au NPs modified ITO substrates with 5, 15, and 60 min electrostatic adsorption, respectively; (d)–(f)  $J$ - $V$ ,  $L$ - $V$  and EQE- $V$  curves for 5, 15, and 60 min electrostatic adsorption, respectively; (g), (h) time evolutions of  $L_{\text{max}}$  and EQE<sub>max</sub> of PeLEDs with 5, 15, and 60 min electrostatic adsorption, respectively; (i) EL spectra of PeLEDs with 5, 15, and 60 min electrostatic adsorption working at about 6 V.

83.2 cd/m<sup>2</sup>, EQE<sub>max</sub> 从约 3.28% 提升至约 6.98%。但是, 在 15 min 以后器件性能开始下降. 以约 60 min 为例,  $L_{\max}$  从约 83.4 cd/m<sup>2</sup> 迅速下降至约 1.88 cd/m<sup>2</sup>, 同时 EQE<sub>max</sub> 从约 6.98% 下降至约 0.012%, 如图 4(e) 和图 4(f) 所示. 图 4(g) 和图 4(i) 分别表示  $L_{\max}$  和 EQE<sub>max</sub> 的时间衰减曲线. 可以发现对于吸附不同时间的 Au NPs 的器件中, 15 min 吸附时间相应的  $T_{50}$  时间 (亮度或效率降为初始亮度的一半所经历的时间) 分别约为 187 和 890 s, 大于相应的 5 和 60 min 的  $T_{50}$  时间. 因此, 吸附时间约为 15 min 条件下的 PeLED 器件的稳定性最好. 综上所述, 我们认为吸附时间为 15 min 的器件是最优器件. 吸附时间分别约为 5, 15 和 60 min 的 EL 光谱中如图 4(i) 所示, 它们三个的峰位都位于约 674 nm.

将吸附时间分别为 5 和 15 min, Au NPs 浓度对器件性能的影响归结于器件中微腔效应的增强, 由以下公式说明<sup>[20]</sup>:

$$I(\lambda) = \frac{T_{\text{top}} \left[ 1 + R_{\text{bot}} + 2\sqrt{R_{\text{bot}}} \cos \left( -\phi_{\text{bot}} + \frac{4\pi nd}{\lambda} \right) \right]}{1 + R_{\text{bot}} R_{\text{top}} - 2\sqrt{R_{\text{bot}} R_{\text{top}}} \cos \left( \frac{4\pi L_{\text{cav}}}{\lambda} \right)} I_0(\lambda), \quad (6)$$

其中  $T_{\text{top}}$  ( $T_{\text{bot}}$ ) 和  $R_{\text{top}}$  ( $R_{\text{bot}}$ ) 与顶部 (底部) 电极的透射率有关,  $\phi_{\text{bot}}$  是底部电极中的相移;  $d$  是从发射区位置到底部电极的光学长度;  $\lambda$  为发光波长. 在本工作中  $I_0(\lambda)$  是没有微腔效应的发射强度. 可见, 微腔效应的作用效果与电极透射率密切相关. 如图 S6 (附加材料) 所示, ITO 的透射率会随着 Au NPs 的吸附时间的增长不断降低. 在一定程度上减小电极透射率 (即增强反射率), 会使得谐振效果增强. 由于吸附时间约为 15 min 下的 Au NPs 密度比约 5 min 的更高, 导致 ITO 透射率的下降, 微腔效应作用增强, 于是提高了器件的光电性能. 而在长时间吸附后, Au NPs 发生团聚, 形成了岛状的 Au NPs 并无法被 PVK 和钙钛矿层完全覆盖 (图 S7 (附加材料)), 最终造成了器件短路. 这就是吸附时间约为 60 min 的器件电流密度急剧增大,  $L_{\max}$  和 EQE<sub>max</sub> 下降的原因.

## 4 结 论

总的来说, 采用静电吸附的策略得到了 Au

NPs 修饰的 ITO, 并应用于增强红光 (NMA)<sub>2</sub>Cs<sub>n-1</sub>Pb<sub>n</sub>I<sub>3n+1</sub> 的 PeLED 发光特性. Au NPs 修饰后 PeLED 的启亮电压约为 3 V, 最大亮度约为 83.2 cd/m<sup>2</sup>, 最大 EQE 约为 6.98%. 该电致发光特性较无 Au NPs 修饰的 PeLED (启亮电压约为 5 V,  $L_{\max}$  约为 5.2 cd/m<sup>2</sup>, EQE<sub>max</sub> 约为 0.255%) 有显著的提升. SEM, XRD 和 UPS 表征以及单空穴器件的  $J$ - $V$  特性曲线表明, Au NPs 几乎不会影响 (NMA)<sub>2</sub>Cs<sub>n-1</sub>Pb<sub>n</sub>I<sub>3n+1</sub> 钙钛矿薄膜形貌、结晶和电学性能. 另外, 由于 Au NPs 的表面等离子体局域共振吸收谱与钙钛矿层的发光谱交叠程度很小, 并且钙钛矿薄膜的荧光寿命几乎没有改变, 说明 Au NPs 的 LSPR 效应对 (NMA)<sub>2</sub>Cs<sub>n-1</sub>Pb<sub>n</sub>I<sub>3n+1</sub> 钙钛矿荧光增强的贡献很少. 进而我们对有、无 Au NPs 修饰的 (NMA)<sub>2</sub>Cs<sub>n-1</sub>Pb<sub>n</sub>I<sub>3n+1</sub> 钙钛矿器件进行了 PL 光谱测试和 PL 强度随角度分布测试, 证明微腔效应是导致 (NMA)<sub>2</sub>Cs<sub>n-1</sub>Pb<sub>n</sub>I<sub>3n+1</sub> 钙钛矿荧光增强的主要机制. 最后, 对 Au NPs 密度对 PeLED 性能的影响进行了探究, 发现 15 min 吸附时间是最优条件. 本工作首次将 Au NPs 应用于 (NMA)<sub>2</sub>Cs<sub>n-1</sub>Pb<sub>n</sub>I<sub>3n+1</sub> 的红光 PeLED, 制作工艺简单可靠, 为将来进一步探索低成本、高效率的 PeLED 提供了一种可行的研究思路和重要的实验依据.

## 参考文献

- [1] Qian J Y, Xu B, Tian W J 2016 *Org. Electron.* **37** 61
- [2] Yuan M J, Quan L N, Comin R, Walters G, Sabatini R, Voznyy O, Hoogland S, Zhao Y B, Bearegard E M, Kanjanaboos P, Lu Z H, Kim D H, Sargent E H 2016 *Nat. Nanotechnol.* **11** 872
- [3] Lozano G 2018 *Phys. Chem. Lett.* **9** 3987
- [4] Song Z, Zhao J, Liu Q L 2019 *Inorg. Chem. Front.* **6** 2969
- [5] Wu H, Yang Y, Zhou D, Li K, Yu J, Han J, Li Z, Long Z, Ma J, Qiu J 2018 *Nanoscale* **10** 3429
- [6] Tan Z K, Moghaddam R S, Lai M L, Docampo P, Higler R, Deschler F, Price M, Sadhanala A, Pazos L M, Credgington, Hanusch F, Bein, Snaith H J, Friend R 2018 *Nat. Nanotechnol.* **9** 687
- [7] Fang Z B, Chen W J, Shi Y L, Zhao J, Chu S, Zhang J, Xiao Z G 2020 *Adv. Funct. Mater.* **30** 1909754
- [8] Vashishth P, Halper J E 2017 *Chem. Mater.* **29** 5965
- [9] Kim D H, Kim Y C, An H J, Myoung J M 2020 *J. Alloys Compd.* **845** 156272
- [10] Jiang Y, Qin C, Cui M, He T, Liu K, Huang Y, Luo M, Zhang L, Xu H, Li S 2019 *Nat. Commun.* **10** 1868
- [11] Fu X, Mehta Y, Chen Y, Lei L, So F 2021 *Adv. Mater.* **33** 2006801
- [12] Zhang Y, Sun H, Zhang S, Li S, Wang X, Zhang X, Liu T, Guo Z 2019 *Opt. Mater.* **89** 563

- [13] Chen P, Xiong Z, Wu X, Shao M, Gao C 2017 *J. Phys. Chem. Lett.* **8** 3961
- [14] Lin H H, Chen I C 2015 *J. Phys. Chem. C* **119** 26663
- [15] Tiwari A, Satpute N S, Mehare C M, Dhoble S J 2020 *J. Alloys Compd.* **850** 156827
- [16] Sum T C, Righetto M, Lim S S 2020 *J. Chem. Phys.* **152** 130901
- [17] Guo Y W, Jia Y H, Li N, Chen M Y, Hu S J, Liu C, Zhao N 2020 *Adv. Funct. Mater.* **30** 1910464
- [18] Shen Y, Li M N, Li Y, Xie F M, Tang J X 2020 *ACS Nano*. **14** 6107
- [19] Wang S P, Chang C K, Yang S H, Chang C Y, Chao Y C 2018 *Mater. Res. Express* **5** 015037
- [20] Dodabalapur A, Rothberg L J, Jordan R H, Miller T M, Slusher R E, Phillips J M 1996 *J. Appl. Phys.* **80** 6954
- [21] Jain P K, Lee K S, El-Sayed I H, El-Sayed M A 2006 *J. Phys. Chem. B* **110** 7238
- [22] Daniel M C, Astruc D 2004 *Chem. Rev.* **104** 293
- [23] Sun G, Khurgin J B, Soref R A 2009 *Appl. Phys. Lett.* **94** 101103
- [24] Peng J, Xu X, Tian Y, Wang J, Tang F, Li L 2014 *Appl. Phys. Lett.* **105** 173301
- [25] Wu X Y, Liu L L, Yu T C, Yu L, Xie Z Q, Mo Y Q, Xu S P, Ma Y G 2013 *J. Mater. Chem. C* **1** 7020
- [26] Meng Y, Wu X Y, Xiong Z Y, Lin C Y, Xiong Z H 2018 *Nanotechnology* **29** 175203
- [27] Xu T, Li W, Wu X, Ahmadi M, Xu L 2020 *J. Mater. Chem. C* **8** 6615
- [28] Meng Y, Ahmadi M, Wu X Y, Xu T F, Xu L, Xiong Z H, Chen P 2018 *Org. Electron.* **64** 47
- [29] Li T, Xiang T, Wang M S, Zhang W, Shi J S, Shao M, Xu T F, Ahmadi M, Wu X Y, Gao Z, Xu L, Chen P 2021 *Laser Photonics Rev.* doi: 10.1002/lpor.202000495
- [30] Jbara A S, Munir J, Ul Haq B, Saeed M A 2020 *Appl. Opt.* **59** 3751
- [31] Lee J, Song J, Park J, Yoo S 2021 *Adv. Opt. Mater.* doi: 10.1002/adom.202002182
- [32] Miao Y F, Cheng L, Zou W, Gu L H, Zhang J, Guo Q, Peng Q M, Xu M M, He Y R, Zhang S T, Cao Y, Li R Z, Wang N N, Huang W, Wang J P 2020 *Light-Sci. Appl.* **9** 89
- [33] Lu M, Zhang Y, Wang S X, Guo J, Yu W W, Rogach A L 2019 *Adv. Funct. Mater.* 2019 **29** 1902008
- [34] Yuichiro, Kawamura, Hiroyuki, Sasabe, Chihaya 2005 *Jpn. J. Appl. Phys.* **44** 1160
- [35] Zhang J, Zhang L, Cai P, Xue X, Wang M, Zhang J, Tu G 2019 *Nano Energy* **62** 434
- [36] Kumar M, Pawar V, Jha P A, Gupta S K, Sinha A S K, Jha P K, Singh P 2019 *J. Mater. Sci. -Mater. Electron.* **30** 6071
- [37] Eperon G E, Paternò G M, Sutton R J, Zampetti A, Haghighirad A A, Cacialli F, Snaith H J 2015 *J. Mater. Chem. A* **3** 19688
- [38] Bulovic V, Khalfin V B, Gu G, Burrows P E 1998 *Phys. Rev. B* **58** 3730
- [39] He Z F, Liu Y, Yang Z L, Li J, Cui J Y, Chen D, Fang Z S, He H P, Ye Z Z, Zhu H M, Wang N N, Wang J P, Jin Y Z 2019 *ACS Photonics* 2019 **6** 587

# Gold nanoparticles modified indium tin oxide anode for high performance red perovskite light emitting diodes\*

Xu Qing-Lin<sup>1)</sup> Xiang Ting<sup>1)</sup> Xu Wei<sup>1)</sup> Li Ting<sup>1)</sup> Wu Xiao-Yan<sup>2)†</sup>  
Li Wei<sup>2)</sup> Qiu Xue-Jun<sup>3)</sup> Chen Ping<sup>1)‡</sup>

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

2) (*Key Laboratory of Science and Technology on High Energy Laser, Institute of Fluid Physics, China Academy of Engineering Physics, Mianyang 621900, China*)

3) (*Guangdong Engineering Research Center for Light and Health, Guangdong Pharmaceutical University, Guangzhou 510315, China*)

( Received 15 March 2021; revised manuscript received 14 June 2021 )

## Abstract

Gold nanoparticles (Au NPs) play an important role in improving the external quantum efficiency of perovskite light emitting diodes (PeLED). To avoid direct contact between the Au NPs and the light emitting layer, the Au NPs@SiO<sub>2</sub> structure and blending the Au NPs into the hole transport layer (HTL) or electron transport layer (ETL) have been proposed previously. However, the Au NPs@SiO<sub>2</sub> is difficult to obtain and affects the charge transport. When the Au NPs is blended in poly(3,4-ethylene dioxythiophene):poly(styrene sulfonate) (PEDOT: PSS), the density of Au NPs is not easily controlled and the PEDOT:PSS is not an ideal HTL for PeLED. Therefore, the electrostatic adsorption is used in this work to uniformly disperse the ~20 nm-size Au NPs on the top of the ITO anode, and the Poly(9-vinylcarbazole) (PVK) is spin-coated as the HTL to achieve the high performance red PeLED based on the (NMA)<sub>2</sub>Cs<sub>n-1</sub>Pb<sub>n</sub>I<sub>3n+1</sub>. After the Au NPs modification, the maximum luminous brightness rises from ~5.2 to ~83.2 cd/m<sup>2</sup>. Meanwhile, the maximum external quantum efficiency rises from ~0.255% to ~6.98%. Mechanism studies show that microcavity can be formed between the Au NPs-modified ITO anode and the Al cathode, and the transmitted light and the reflected light interfere with each other to improve the output couple efficiency of the PeLED. The photoluminescence (PL) spectrum and angle dependent PL intensity of the Au NPs-modified PeLED prove that the fluorescence enhancement of the (NMA)<sub>2</sub>Cs<sub>n-1</sub>Pb<sub>n</sub>I<sub>3n+1</sub> perovskite is attributed mainly to the microcavity effect. Furthermore, the effects of Au NPs density on the performance of the PeLED are investigated, which reveals that the device with ~15 min adsorption is optimal. Finally, we rule out the contributions of Au NPs to the morphology, crystallization, electrical properties and localized surface plasmon resonance (LSPR) effects of (NMA)<sub>2</sub>Cs<sub>n-1</sub>Pb<sub>n</sub>I<sub>3n+1</sub> perovskite films. In this work, the Au NPs are successfully applied to red PeLED for the first time, providing a feasible way of developing the low-cost and high-efficiency PeLED.

**Keywords:** gold nanoparticles, electrostatic adsorption, microcavity effect, perovskite light emitting diodes

**PACS:** 78.67.Bf, 78.60.-b, 78.40.-q, 78.20.Ci

**DOI:** 10.7498/aps.70.20210500

\* Project supported by the Natural Science Foundation of Chongqing, China (Grant No. cstc2019jcyj-msxmX0015) and the Chongqing Municipal Training Program of Innovation and Entrepreneurship for Undergraduates, China (Grant No. S202010635022).

† Corresponding author. E-mail: [wuxiaoyan1219@sina.cn](mailto:wuxiaoyan1219@sina.cn)

‡ Corresponding author. E-mail: [chenping206@126.com](mailto:chenping206@126.com)