



钙钛矿发光二极管光提取性能增强的研究进展

陈佳楣 苏杭 李婉 张立来 索鑫磊 钦敬 朱坤 李国龙

Research progress of enhancing perovskite light emitting diodes with light extraction

Chen Jia-Mei Su Hang Li Wan Zhang Li-Lai Suo Xin-Lei Qin Jing Zhu Kun Li Guo-Long

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 69, 218501 (2020) DOI: 10.7498/aps.69.20200755

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.69.20200755>

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

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>

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>

有机添加剂在金属卤化钙钛矿发光二极管中的应用

Applications of organic additives in metal halide perovskite light-emitting diodes

物理学报. 2019, 68(15): 158505 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20190307>

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>

综述

钙钛矿发光二极管光提取性能增强的研究进展*

陈佳楣 苏杭 李婉 张立来 索鑫磊 钦敬 朱坤 李国龙†

(宁夏大学, 宁夏光伏材料重点实验室, 银川 750021)

(2020年5月18日收到; 2020年7月1日收到修改稿)

钙钛矿发光二极管具有色纯度高, 发光层材料带隙可调等优点, 目前其外量子效率已经超过 20%, 在平板显示和照明领域有很好的商业化前景. 然而, 同有机发光二极管类似, 钙钛矿发光二极管同样存在衬底模式、表面等离子体模式、波导模式引起的内部损耗问题, 在一定程度上限制了钙钛矿发光二极管的性能提升. 因此, 需要优化器件的材料和几何结构以获得更好的膜间光学导纳匹配, 改善钙钛矿发光二极管光提取效率以增强器件的发光性能. 当前, 通过改变电极材料、增加等离子体激发、引入微纳结构以及优化钙钛矿薄膜和器件结构, 可以增强钙钛矿发光二极管光提取效率, 通过增强光提取效率后的钙钛矿发光二极管外量子效率可达 28.2%, 电流效率可达 88.7 cd/A. 本文针对钙钛矿发光二极管材料与结构的改变, 从以上四个方面进行重点阐述. 此外, 进一步分析了这四种方法在提升器件光提取效率方面存在的优点和面临的问题, 从而为钙钛矿发光二极管的制备和优化提供一定的借鉴.

关键词: 钙钛矿, 发光二极管, 光提取, 效率**PACS:** 85.60.Jb, 81.07.Pr, 81.10.Dn, 42.82.Et**DOI:** 10.7498/aps.69.20200755

1 引言

钙钛矿材料具有带隙可调、荧光量子产率高、发射光谱窄、载流子迁移率高等优点, 近年来, 基于钙钛矿材料制备的钙钛矿发光二极管 (perovskite light emitting diodes, PeLED) 在照明和显示领域展现了良好的应用前景^[1-8]. 2014年, 英国剑桥大学 Friend 团队^[4]首次制备出能在室温下工作的近红外光和绿光 PeLED, 其外量子效率分别为 0.76% 和 0.1%. 目前, 绿光和近红外的 PeLED 外量子效率均超过 20%^[9-17]. 典型的 PeLED 结构由空穴传输层、电子传输层、发光层、阳极和阴极构成. 在外加电场作用下, 空穴和电子分别经过空穴和电子注入层, 并在钙钛矿层进行复合, 从而实现电致发光. 由于器件内各膜层折射率不同, 发射光在不同膜层界面间会产生多次反射, 在器件内部形

成稳定的驻波场, 大量光子在器件内部产生耗散; 此外, 在非辐射复合过程中, 电子和空穴以点阵振动的方式转化为热, 积热的存在加速了钙钛矿分解, 缩短了 LED 寿命^[5,18]. 因此, 有必要改善钙钛矿发光二极管的耦合效率, 从而提高 PeLED 的发光性能.

当前, 提高 PeLED 器件光提取效率主要采用引入新型电极、表面等离子体以及微纳光学结构, 或者优化钙钛矿薄膜形貌以及发光器件结构, 从而提高光耦合效率. 钙钛矿发光二极管中金属电极对光的吸收, 增加了器件对出射光的吸收损耗, 而采用石墨烯、银纳米线、碳纳米管等新型电极材料可有效避免吸收损耗的产生; 表面等离子体产生的局域场增强效应能提高器件发光层的自发发射率; 在 PeLED 器件内引入微纳光学结构, 有利于调控和优化光场的空间分布, 从而提高 PeLED 器件内发光层与基板的光耦合输出能力. 从材料与半导体物

* 宁夏自然科学基金 (批准号: 2019AAC03001) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: liglo@163.com

理角度看, 优化钙钛矿薄膜形貌, 改善钙钛矿的晶界复合, 亦或改变钙钛矿层厚度等器件结构参数, 调整发光区域在器件内的相对位置, 均有利于提高器件的光提取效率. 本文将从以上几个方面, 结合内量子效率 (internal quantum efficiency, IQE)、外量子效率 (external quantum efficiency, EQE) 及光提取效率 (light extraction efficiency, LEE) 等器件性能参数, 详细阐述这几种方式提升 PeLED 光提取效率的有效性以及所面临的问题, 从而为 PeLED 器件制备和结构优化提供一定借鉴.

2 PeLED 的光学损耗与性能评价

2.1 平面型钙钛矿发光二极管的内部损耗

发光二极管是把电能转化为光能的器件, 电子和空穴注入到发光层后发生辐射复合, 并产生光子. 平面型钙钛矿发光二极管具有正置型结构和倒置型结构. 光耦合产生的损耗在两种器件中均存在^[19,20], 这里以倒置结构器件为例, 如图 1 所示.

PeLED 中主要存在衬底模式、表面等离子体模式、波导模式三种模式的损耗. 衬底模式为钙钛矿发光层产生的光到达玻璃衬底和空气界面时, 一部分光线的入射角大于临界角而发生全反射, 光线被限制在玻璃衬底内部, 该损耗占总损耗值的 23%^[19]. 图 1(b) 展示了光在介质与空气界面的光学路径, 一束光从钙钛矿发光层射出, 垂直出射的光线 a 损耗最小. 折射、全反射存在光损耗, 该现

象源于斯涅耳定律:

$$n_1 \sin \theta_1 = n_2 \sin \theta_2, \quad (1)$$

这里, n_1 和 n_2 是界面两侧的介质折射率, θ_1 和 θ_2 是入射光和折射光与界面法线的夹角. 图 1(b) 中 θ_c 为临界角. 当出射光线 c 的出射角大于 θ_c 时, 光线会因全反射而返回到介质中形成损耗. 钙钛矿发光层产生光子到达金属电极附近时, 由于金属在光波频段的吸收特性, 光产生衰减并形成表面等离子体模式损耗, 该损耗占总损耗的 40%^[19]. 波导模式损耗是由于不同层之间的折射率不同, 所以钙钛矿发光层产生的光会有部分因全反射束缚在器件各层中, 入射波与反射波两个波的频率、传播速度相等, 但方向相反, 形成驻波, 驻波方程为

$$y = 2A \cos 2\pi(x/\lambda) \cos 2\pi(t/T), \quad (2)$$

其中, A 为振幅, λ 为波长, T 为周期. 简谐波沿着 x 轴相反方向传播, 从而形成波导模式损耗, 该损耗约占总损耗的 15%^[19]. 由于钙钛矿材料的折射率通常高于有机材料^[20], 所以 PeLED 器件的理论耦合效率约为 18% 以上^[19]. 基于多层膜器件的传递矩阵理论, 有

$$\begin{bmatrix} B \\ C \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \cos \delta & \frac{i}{N} \sin \delta \\ iN \sin \delta & \cos \delta \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 1 \\ N_s \end{bmatrix}, \quad (3)$$

其中, $N = n - ik$, $N_s = n_s - ik_s$ 分别是薄膜和基板的复折射率; $\delta = \frac{2\pi}{\lambda}Nd$ 是薄膜的相位厚度, d 是薄膜的物理厚度^[21].

该器件的理论耦合效率由各膜层的光学导纳

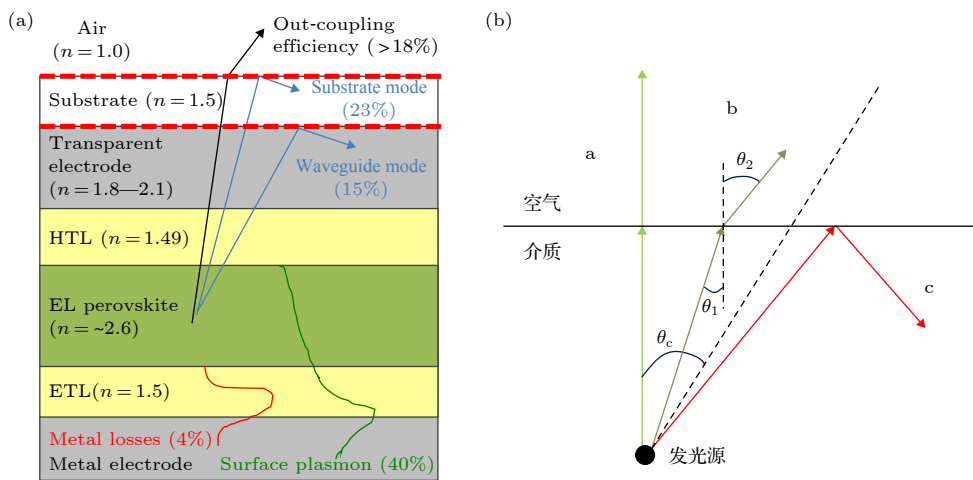


图 1 (a) PeLED 器件中的光耦合损耗; (b) 光在介质与空气界面的光学路径 (垂直入射、折射、全反射)^[19,20]

Fig. 1. (a) Various kinds of light out-coupling losses in LEDs; (b) optical path of light at the interface between medium and air (vertical incidence, refraction, total reflection)^[19,20].

决定, 空气-薄膜和薄膜-基板界面间的多次反射会产生干涉现象, 影响薄膜的反射率和透射率, 进而改变光提取效率. 因此, 通过改变膜层材料及厚度, 可提高器件的光耦合效率.

2.2 PeLED 的光提取效率

PeLED 的发光性能一般采用 LEE, IQE 和 EQE 进行评价. LEE 定义为 PeLED 发射到器件外部的光子数与发光层产生的光子数的比值:

$$\eta_{LEE} = \frac{P/(hv)}{P_{int}/(hv)}, \quad (4)$$

这里, P 是辐射出器件外的光功率, P_{int} 是钙钛矿发光层的辐射光功率, hv 表示光子能量的大小. IQE 定义为单位时间内钙钛矿发光层产生的光子数与通过 PN 结载流子数目的比值:

$$\eta_{IQE} = \frac{P_{int}/(hv)}{I/e}, \quad (5)$$

式中 I 为通过 PN 结的电流, e 为电子电荷. EQE 定义为单位时间内辐射出器件外部光子数与通过 PN 结载流子数的比值:

$$\eta_{EQE} = \frac{P/(hv)}{I/e} = \eta_{IQE}\eta_{LEE}. \quad (6)$$

外量子效率等于内量子效率和光提取效率的乘积, 当 PeLED 发光层产生光子发射至器件外时, 器件内反射损失和非涅耳损耗 [22] 严重影响光出射效率. 通常器件的内量子效率比较高 [23], 因此提高光提取效率是提升 EQE 的重要途径.

3 增强钙钛矿发光二极管光提取效率的途径

目前增强 PeLED 光提取效率的策略主要为采用可替代电极、等离子体共振调控光学场分布、引入微纳光学结构实现光传播路径优化以及优化器件发光层薄膜形貌与器件结构.

3.1 可替代电极

在正置型的 PeLED 中, 大部分 PeLED 都采用氧化铟锡 (indium tin oxide, ITO) 作为透明导电正极. ITO 层的厚度通常在 200 nm, 可见光范围内的透过率达到 90% 以上 [24]. 然而在制备器件过程中, ITO 薄膜通常采用磁控溅射工艺, 制备成本高并且 In 元素扩散导致 PeLED 性能降低 [25].

常见的可替代材料有石墨烯、银纳米线以及金属透明电极等. 石墨烯材料具有透明度高、导电性强、化学性能稳定等特点, 功函数在 4.3—4.5 eV, 有更好的能级匹配可提高 PeLED 器件性能. 2016 年 12 月, Seo 等 [25] 采用石墨烯作为电极, 该器件结构为 4LG/Buf-HIL (100 nm)/MAPbBr₃ (400 nm)/TPBi (50 nm)/LiF (1 nm)/Al (110 nm), 最大电流效率 (current efficiency, CE) 为 18.0 cd·A⁻¹, EQE_{max} 为 3.8%, 均高于同等条件下 ITO 制备的 PeLED. 石墨烯制备的柔性薄膜具有高效、高色纯度、低制造成本的特点, 为新一代柔性显示器和固态照明等实际应用提供了参考方向. 银纳米线是一维材料, 具有导电性好、透光性高和耐弯曲等特点. 2018 年 6 月, Lu 等 [26] 用 Ag 作为阳极, 三层结构 MoO₃/Au/MoO₃ 作为阴极, 发光层材料为 CsPbI₃ 纳米晶, 设计的器件结构如图 2 所示. 采用银替代 ITO 作为阳极, 可以有效增强电流注入效率. 此外, 采用三层金属结构的阳极具有透明度高和反射率低的优点, 使得光子出射效率进一步提高. 该 PeLED 与 ITO 基底器件相比, EQE 由 7.3% 增加至 11.2%, 最大亮度为 1106 cd/m².

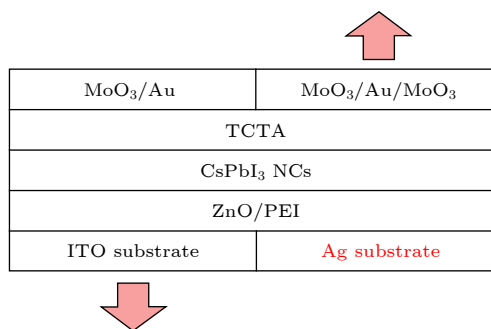


图 2 基于 CsPbI₃ 纳米晶的 PeLED 的器件结构示意图, 基底分别为 ITO 和 Ag, 其中红色箭头表明该端电极为透明且为出光面 [26]

Fig. 2. Schematic diagram of the CsPbI₃ nanocrystal-based LED with ITO and Ag bottom cathodes. Red arrows indicate on which side the respective devices are transparent and emit light [26].

2018 年 11 月, Liu 等 [27] 制备了使用超薄金电极 (Au) 的柔性 PeLED, 器件能级结构排列图如图 3(a) 所示, 金原子相比 ITO 在化学上更稳定且不易扩散, 并且金电极电导率高, 提升了器件的电荷注入效率. 使用 Au 电极的 PeLED 的 CE 从 2.9 cd/A 提升到 3.3 cd/A (图 3(b))

2019 年 10 月, Liu 等 [28] 制备了金属透明电极

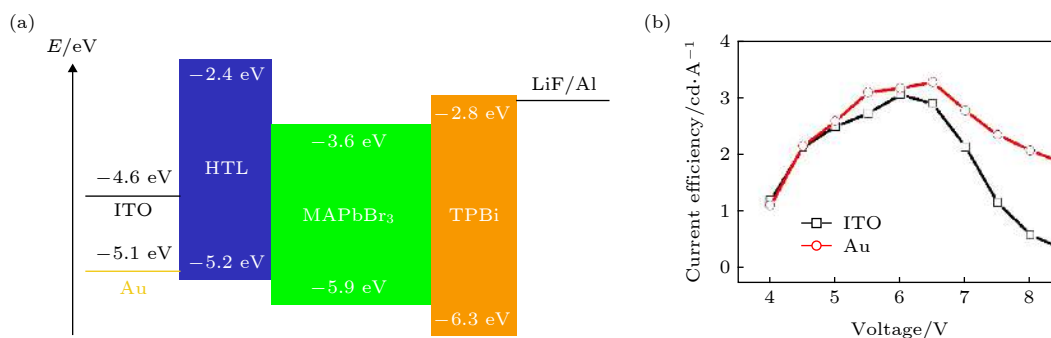


图 3 分别采用 ITO 和 Au 电极的 PeLED (a) 能级结构排列图; (b) 电压-电流效率图^[27]
 Fig. 3. PeLED with ITO and ultrathin Au electrode: (a) Energy band structure; (b) current efficiency-voltage curves^[27].

的 PeLED, 采用原子层沉积 (atomic layer deposition, ALD) 的方法, 在金属层上沉积无针孔的纳米界面, 形成 ZnO-Ag-ZnO 结构的电极 (图 4(a)), 器件结构为 m-ZAgZ/HAT-CN (10 nm)/TAPC (45 nm)/CsPbBr₃(100 nm)/TPBi(30 nm)/LiQ (0.5 nm)/Al (100 nm). 银层厚度的不同会影响器件的性能 (图 4(b)), Ag 层为 10 nm 厚时器件性能更优, 此时 CE 为 7.21 cd/A, 最大亮度为 4846 cd/m². 该电极改善了电荷注入, 同时具备抗湿性, 相比于使用 ITO 作为电极展现了更好的性能.

此外, 也可采用新型的阳极材料, 由此降低传统空穴传输材料与钙钛矿层之间的能量势垒, 从而改善提高电流注入效率. 2017 年 4 月, Jeong 等^[29] 采用了新的阳极材料 (anode and hole transport layer, AnoHIL), 该阳极材料具有导电和空穴注入双重功能. 其功函数高达 5.8 eV, 从而直接形成欧姆接触且充当 HIL, 器件结构为 Glass/AnoHIL/ MAPbBr₃/TPBi/Li/AL, 其中 AnoHIL 成分为 PE-

DOT:PSS:PFSA, 如图 5 所示. 图 5(a) 为该器件的能级结构排列图, 图 5(b) 为不同电极的 PeLED 测试得到的 EQE, 其中, AnoHIL31, AnoHIL21 等表示材料成分分配比不同. 由图 5 可知, 采用 AnoHIL21 电极的器件 EQE 值最高. 提高光输出的另一种思路是使用多层纳米结构的复合电极. 通过提高在可见光范围内的透光率, 从而降低电极对出射光的吸收损耗, 进一步通过优化电极层厚度, 得以改进 PeLED 的发光性能. 2017 年 10 月, Wu 等^[30] 研究了多层纳米透明电极对 PeLED 内部光学性能的影响, 采用 MoO_x/Au/MoO_x 结构作为透明阳极, ITO 为阴极, 形成倒置型结构制备器件. 该金透明电极平均透过率为 73%, MoO_x 的功函数为 5.44 eV, 可以将 Au 电极的功函数提高到较高的值, 从而增强空穴注入. 同时, 多层电极的结构也能减少电极对发射光的反射作用. 通过调节透明电极的厚度, PeLED 亮度可达 4550 cd/m². 此外, 光学微腔效应能让满足谐振条件的波长光因干涉

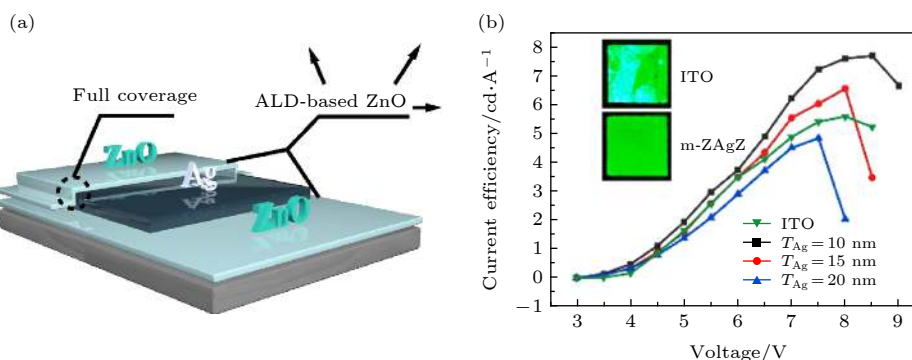


图 4 PeLED 电极为 ZnO-Ag-ZnO 结构: (a) ZnO-Ag-ZnO 结构示意图: 底部为 ZnO 层, 中间为 Ag 层, 顶部为 ZnO 层; (b) 电极分别为 ITO 和 m-ZnO-Ag-ZnO 的器件电压-电流效率图 (插图显示了在 5 V 条件下器件的辐射性)^[28]
 Fig. 4. PeLED with ZnO-Ag-ZnO electrode: (a) ZnO-Ag-ZnO structure: bottom wetting ZnO layer, middle patterned Ag layer and top continuous ZnO layer; (b) current efficiency-voltage curves with ITO and ZnO-Ag-ZnO electrode (insets show the magnified view of emission uniformity on 5 V)^[28].

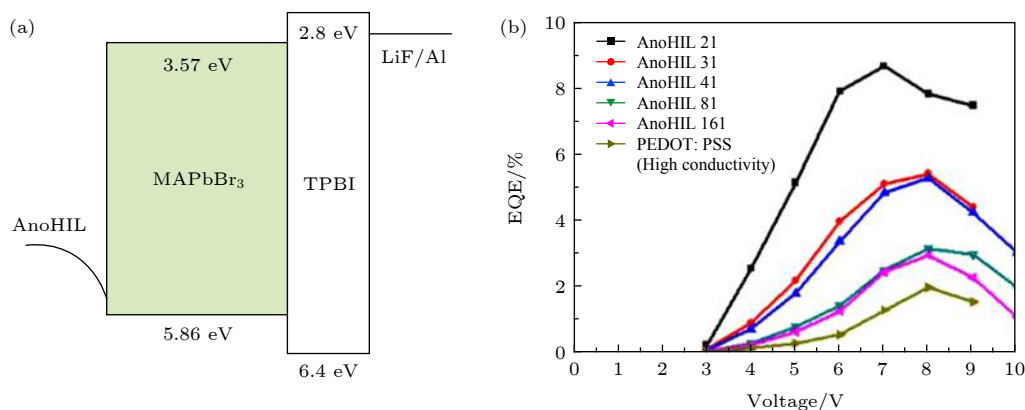

 图 5 阳极 AnoHIL 的 PeLED 器件 (a) 能级结构排列图; (b) PeLED 为不同电极的电压-外量子效率曲线^[29]

 Fig. 5. PeLEDs with AnoHIL anode: (a) Energy band diagram; (b) voltage-EQE curves of PeLEDs fabricated on various anodes^[29].

得到增强,从而提高了光提取效率. 2020年5月, Miao等^[31]将能全反射的金电极作为底电极,半透明的金电极作为顶层形成微腔的器件结构.通过调整腔长和半透明顶部电极厚度,得到形成微腔共振的最佳参数值,PeLED的EQE_{max}为20.2%.

由上可知,采用新型电极材料石墨烯、银纳米线以及使用金属透明电极,能改善器件结构中的能级匹配关系,同时增强电极透光性,提高钙钛矿发光层的光输出效率.而采用复合结构的电极或者利用光学微腔提高器件发光性能,则需要光学电磁场的计算,通过优化电极层厚度以实现高效的光提取.

3.2 表面等离子体共振提高光提取

表面等离子体是介质和导体(通常为金属)在界面上传播的电磁波,由入射光和导体中自由电子间的相互作用产生.表面等离子体因介质损耗,因此传播距离短,具有近场局域增强的特点.1902年,Wood^[32]用可见光照射金属光栅时观察到反常衍射,由此发现了金属光栅表面的等离子体共振现象.贵金属,如金、银或铜电极能激发表面等离子体共振,提高局域电磁场态密度,增强PeLED的自发辐射效率,并能以大的散射角度实现光的有效输出,从而提高PeLED的LEE.

2017年1月,Zhang等^[33]在发光层和空穴传输层的界面间引入Ag纳米棒,激发表面等离子体形成共振,自由电子和共振光子在金属纳米结构中形成强相互作用,产生集体振荡并促进能量的有效传递,从而提高了钙钛矿发光层的自发辐射效率.其器件结构如图6所示.为了避免Ag元素与钙钛矿反应,Zhang等^[33]将N,N'-bis(1-naphthalenyl)-

N-N'-bis(phenylbenzidine)(NPB)薄膜作为介电隔层置于CsPbBr₃纳米晶和Ag纳米棒之间,得到的PeLED表现出更高的亮度和效率,其CE_{max}和EQE_{max}分别为1.42 cd/A和0.43%,而不掺杂Ag纳米棒的CE_{max}和EQE_{max}为0.99 cd/A和0.30%,相对提高了43.4%和43.3%.

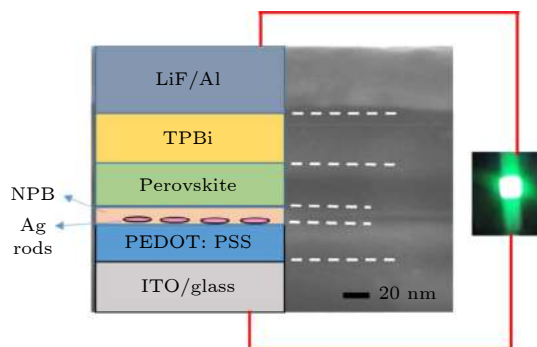

 图 6 掺杂 Ag 纳米棒的 PeLED 的透射电子显微镜截面图及器件结构示意图^[33]

 Fig. 6. Transmission electron microscope image of cross section and schematic diagram of device structure for PeLED with Ag nanorods^[33].

2017年8月,Chen等^[34]将直径约为20 nm的等离子体金纳米颗粒(gold nanoparticles, Au NPs)引入空穴层PEDOT:PSS,使PeLED的最大亮度增强109%,EQE_{max}增强97%.在该器件中,Au NPs和光子形成表面等离子体共振,通过Au NPs和强共振光子的相互作用,自由电子集体产生振荡,增强发光.同时,Au NPs引起的光散射,能改变在衬底模式、波导模式中全反射损耗的光传输路径,从而提高光提取.

2019年1月, Zhang等^[35]通过将金-银合金纳米颗粒 (gold (Au)-silver (Ag) alloy nanoparticle (NP)) 掺杂入 PeLED 的电子传输层, 采用时域有限差分法 (finite difference time domain, FDTD) 计算, 分析了 Au-Ag NP 的半径和材料对 LEE 的影响. 自由电子与光波和金属纳米粒子相互作用形成集体振荡, 产生局域表面等离子体共振, 这种现象会导致金属表面附近电场的增强和消光系数提高. 图 7 为使用 FDTD 模拟的 Au-Ag NP 电场强度分布, 近电场的有效范围为 10 nm, 在 Au-Ag NP 边缘的局部电磁场明显增强. 激子与局域表面等离子体之间的耦合过程可以建立一个高速率的复合通道来增加内部自发辐射速率, 从而提高器件的发光性能.

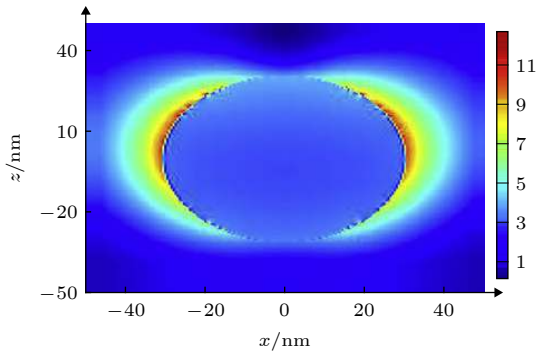


图 7 FDTD 模拟 Au-Ag NP 的电磁场分布^[35]
Fig. 7. FDTD simulation of the electromagnetic field distributed around the Au-Ag NP^[35].

3.3 利用微纳结构提高光提取效率

在 PeLED 中引入微纳结构, 可采用在钙钛矿薄膜上通过微压印技术实现微纳结构的引入, 从而增加光线向外辐射的概率. 2016年12月, Mao等通过聚二甲基硅氧烷 (poly(dimethylsiloxane), PDMS) 将周期性纳米微纳结构转移至钙钛矿发光层, 如图 8(a) 所示^[36]. 在图 8 中, 具有周期为 735 nm 光栅结构的 PeLED, 其辐照度达到 $0.53 \text{ W}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{sr}^{-1}$, 几乎是平面 MAPbI₃ 发光二极管的 2 倍, 而 EQE 是平面 MAPbI₃ 发光二极管的 1.5 倍以上. 在该器件中, 纳米光栅结构有效改善了钙钛矿发光层出射光的空间分布, 从而使 EQE 有所提升. 这也为制备高结晶度、大面积周期性纳米结构 PeLED 提供了新的思路. 2019年1月, 韩国 Jeong等^[37]将随机分布的纳米孔阵列 (nanohole array, NHA) 嵌入 ITO 阳极和玻璃之

间, 器件结构如图 9 所示. 在该器件中, NHA 的嵌入能够帮助提高钙钛矿发光层与电极的耦合效率. FDTD 软件模拟结果表明, 纳米孔阵列能够有效地将光直接耦合到衬底. 实验结果也表明, 含有 NHA 的 PeLED 比不含 NHA 的 PeLEDs 的光提取率高 1.64 倍. 该红光 PeLED 的 EQE_{max} 从 8.9% 提高到 14.6%.

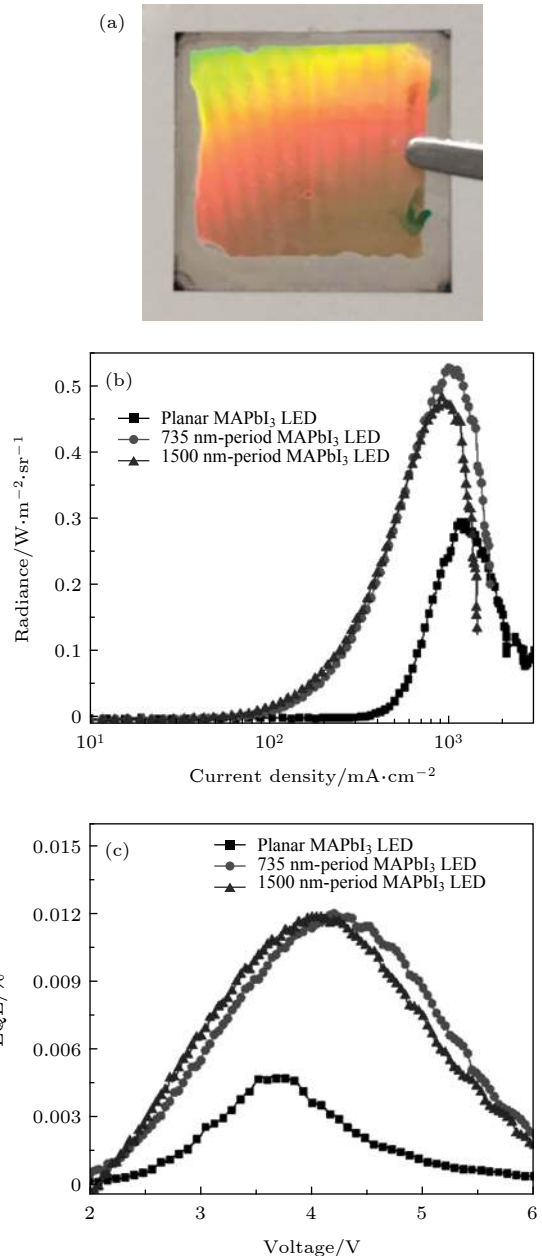


图 8 基于 MAPbI₃ 的 PeLED (a) 光栅在 PEDOT:PSS/ITO 衬底上的实像; (b) 电流密度-辐射特性曲线; (c) 电压-外量子效率曲线^[36]

Fig. 8. PeLED based on MAPbI₃: (a) Real image of grating on PEDOT:PSS/ITO substrate; (b) the curves of current density-radiance characteristics; (c) the curves of voltage-EQE^[36].

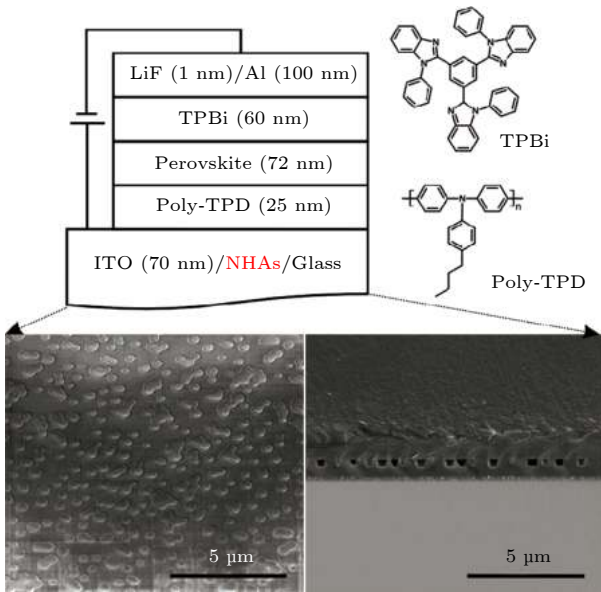


图 9 PeLED 带有纳米孔阵列、有机传输层的分子结构以及该结构的扫描电子显微镜^[37]

Fig. 9. Device structure of PeLEDs with NHA, the molecular structure of organic transportin layers, and scanning electron microscope images of the structure^[37].

2019 年 2 月, Zhang 等^[38] 在玻璃和 ITO 之间设计了阳极氧化铝膜 (anodic alumina membra-

nes, AAM) 光子衬底结构, 如图 10(a) 所示. 该衬底结构由一层纳米模阵列光耦合器 (nanodome, ND) 和一层纳米线阵列光天线 (nanowire, NW) 组成. ND 可以有效地将光聚焦到 NW 上. 测试结果表明, 带有间距为 1000 nm 的 AAM(P1000) 的 PeLED 器件, 其亮度为 48668 cd/m², 是平面发光二极管的 1.86 倍. 在 4.0 V 电压条件下, P1000 结构的 PeLED 为 17.5%, 是平面钙钛矿发光二极管 EQE 的 2.5 倍. 对 AAM 结构的 PeLED 器件的 FDTD 模拟结果分析如图 10(b) 和图 10(c) 所示, 同时具有 ND 和 NW 结构的 PeLED 的 LEE 为 73.6%, 而只有 ND 结构的 PeLED 的 LEE 为 46%. 这表明 AAM 中 ND 和 NW 在调控器件内光电场时的协同性, 可使器件的光提取效率达到最优.

2019 年 4 月, Shen 等^[12] 通过软压印技术, 使用 PDMS 在空穴层薄膜形成生物启发式蛾眼纳米结构, 如图 11 所示, 该结构减少了界面折射率差异造成的光反射损耗, 由半球形透镜实现光的耦合输出, 具有这一结构的 PeLED 器件的 EQE 高达 28.2%, CE 为 88.7 cd/A.

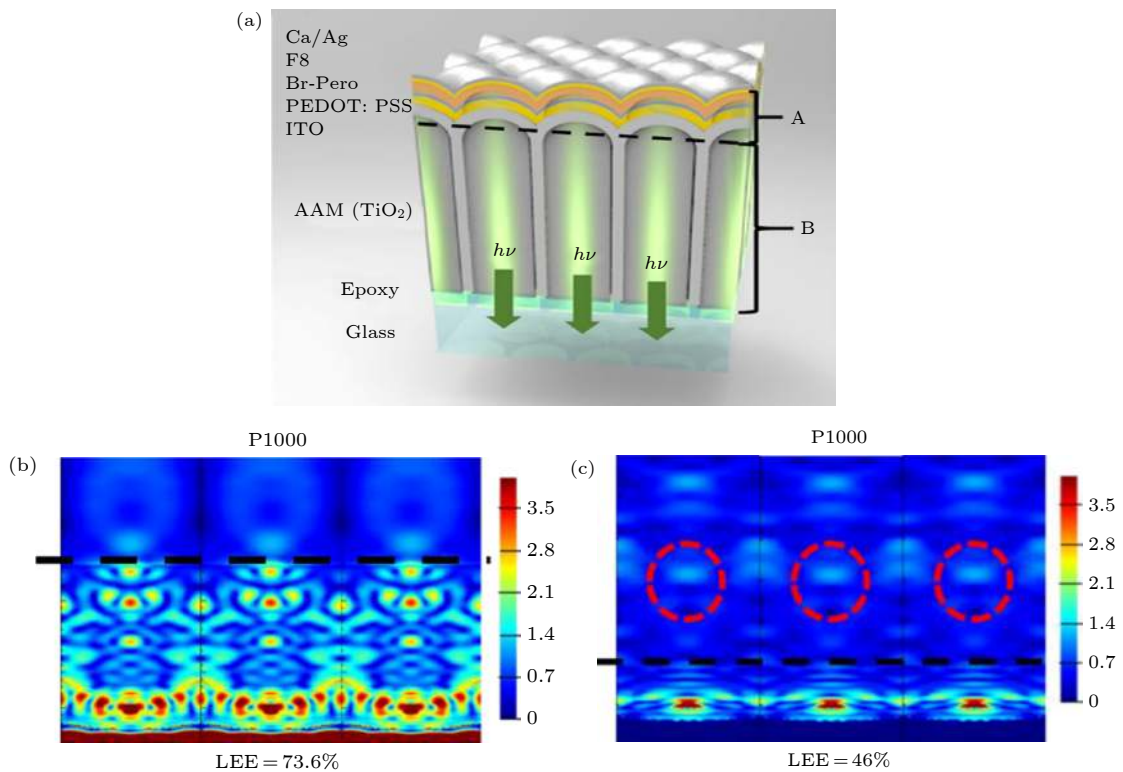


图 10 带有 AAM 结构的 PeLED (a) 器件结构示意图; (b) PeLED 带有 ND, NW 结构的电场强度; (c) PeLED 带有 ND 结构的电场强度^[38]

Fig. 10. PeLED with AAM structure: (a) Device schematic; (b) electric field intensity of PeLED with ND, NW structure; (c) electric field intensity of PeLED with ND structure^[38].

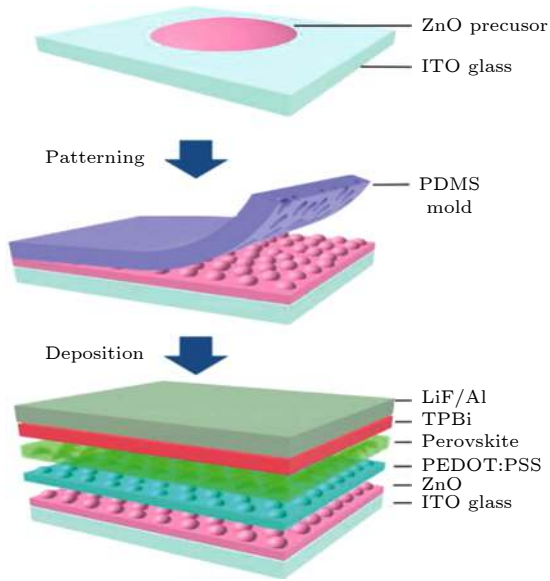


图 11 基于 CsPbBr₃ 的 PeLED 压印纳米结构制备过程^[12]
 Fig. 11. Fabrication process of a CsPbBr₃ PeLED with the imprinted nanostructures^[12].

3.4 钙钛矿发光层薄膜形貌与器件结构优化

优化钙钛矿发光层薄膜形貌, 或者调整器件结构可改善 PeLED 的光输出耦合. 2018 年 10 月, Gao 等^[11] 在制备 PeLED 过程中, 在钙钛矿前驱体溶液中引入氨基酸, 获得了亚微米级结构的钙钛矿发光层. 该结构能有效降低波导模式损耗的光, 如图 12 所示. 器件内的光能传播到玻璃基板外, 并且不会产生发射光谱偏移和角度依赖, 外部量子效率达到 20.7%

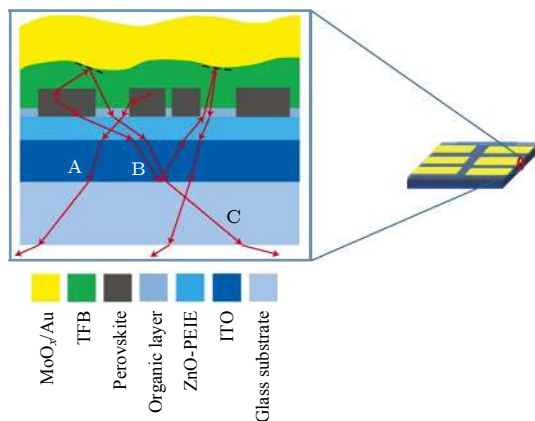


图 12 钙钛矿发光层为亚微米结构的 PeLED 结构示意图, 光线 A, B, C 表示光线原先束缚于发射层中, 通过亚微米结构进行光提取^[11]
 Fig. 12. Device schematic with submicrometre structure. Rays A, B and C, which represent light trapped in devices with a continuous emitting layer, can be extracted by the submicrometre structure^[11].

2018 年 11 月, Zhao 等^[39] 研究了 PeLED 器件中钙钛矿发光层厚度对光提取效率的影响. 光学模拟结果和实验验证结果均表明, 钙钛矿发光层器件厚度在 30—40 nm 时, 器件的波导模式损耗最小. 图 13 为不同类型钙钛矿外量子效率和电流密

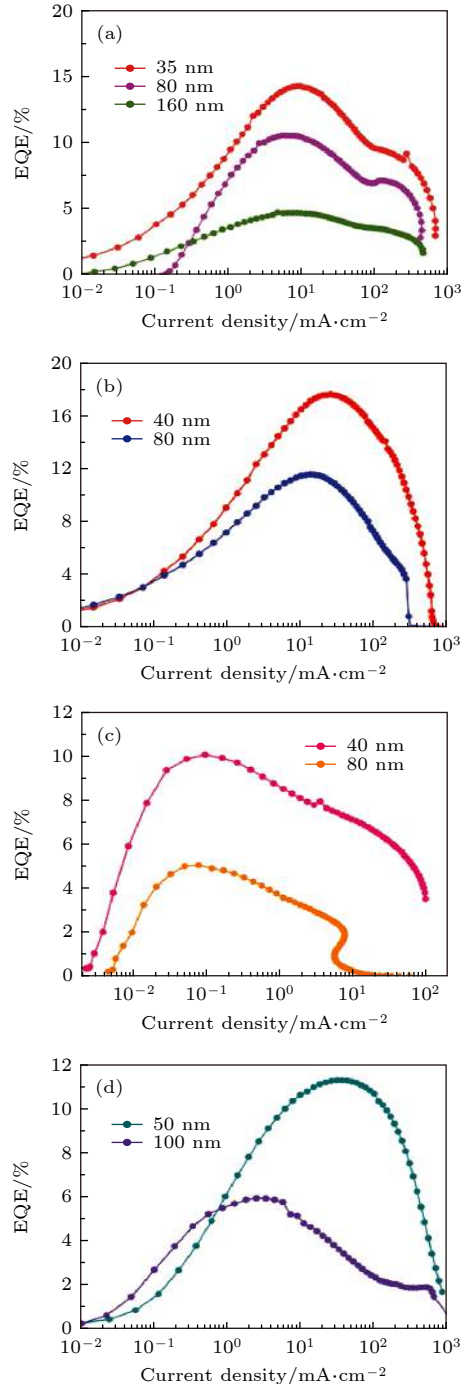


图 13 在厚度不同的钙钛矿发光层条件下外量子效率和电流密度的关系图, 钙钛矿发光层材料分别为 (a) MAPbI₃, (b) Cs_{0.2}FA_{0.8}PbI_{2.8}Br_{0.2}, (c) FAPbI₃, (d) FAPbBr₃^[39]
 Fig. 13. EQE vs. current density of PLEDs based on (a) MAPbI₃, (b) Cs_{0.2}FA_{0.8}PbI_{2.8}Br_{0.2}, (c) FAPbI₃, (d) FAPbBr₃ thin films with various thicknesses^[39].

表 1 PeLEDs 光提取研究进展
Table 1. Research progress of PeLEDs light extraction.

发表时间	器件结构	光提取方法	$CE_{\max}/\text{cd}\cdot\text{A}^{-1}$	$EQE_{\max}/\%$	最大亮度/ $\text{cd}\cdot\text{m}^{-2}$	寿命参数T50	参考文献
2017	4LG/Buf-HIL/MAPbBr ₃ /TPBi/LiF/Al	电极	18.0	3.8	13000	—	[25]
2018	Ag/(ZnO/PEI)/CsPbI ₃ NC/TCTA/(MoO ₃ /Au/MoO ₃)	电极	—	11.2	1106	—	[26]
2018	Au/HIL/MAPbBr ₃ /TPBi/LiF/AL	电极	3.3	—	11270	—	[27]
2019	m-ZAgZ/HAT-CN/TAPC/CsPbBr ₃ /TPBi/Liq/Al	电极	7.21	—	4846	—	[28]
2018	Glass/AnoHIL/MAPbBr ₃ /TPBi/Li/AL	电极	42	8.66	—	—	[29]
2020	Glass/Au/ZnO/MQW perovskite/TFB/MoO ₃ /Au	电极微腔	—	20.2	—	—	[31]
2017	Glass/ITO/PEDOT:PSS/(Agrods NPB)/CsPbBr ₃ NC/TPBi/LiF/Al	激元	1.42	0.43	8911	—	[33]
2017	Au NPs/PVK:MAPbBr ₃ :TPBi/TPBi/Cs ₂ CO ₃ /Al	激元	7.64	1.83	16050	—	[34]
2019	Glass/NHAs/ITO/Poly-TPD/MAPbI ₃ /TPBi/LiF/Al	微纳	—	0.012	0.53 W·sr ⁻¹ ·m ²	—	[36]
2019	Glass/Epoxy/AAM(TiO ₂)/ITO/PEDOT:PSS/BA: CH ₃ NH ₃ PbBr ₃ /F ₈ /Ca/Ag	微纳	—	17.5	48668	120 s	[38]
2019	Glass/ITO/ZnO/PEDOT:PSS/CsPbBr ₃ /TPBi/LiF/Al	微纳	88.7	28.2	~25000	—	[12]
2018	Glass/ITO/ZnO/ZnO-PEIE/FAPbI ₃ /TFB/MoO _x /Au	薄膜形貌	—	20.7	390 W·sr ⁻¹ ·m ²	20 h	[11]
2020	Glass/ITO/ PEDOT:PSS/Perovskite/B ₃ PyMPM/LiF/Al	器件结构	—	17.6	79700	—	[39]

度关系图. 从图 13 可看出, 钙钛矿厚度从 80 nm 以上降低到 35—40 nm 时, EQE 的性能最佳, EQE_{max} 能达到 17.6%. 由于钙钛矿发光层的折射率相对较高, 约为 2.3, 减小钙钛矿发光层的厚度能降低波导损耗中的全反射, 提高耦合效率. 同时, 钙钛矿发光层越厚, 越容易形成热量的积累, 加速器件的退化. 此外, 厚度对性能的影响, 也与钙钛矿材料种类相关. 图 13(b) 和图 13(c) 中, 碘化物钙钛矿在按比例掺入溴化物后, EQE 值有显著提升.

2020 年 2 月, Lu 等 [40] 研究了 PeLED 中器件空穴传输层厚度对光提取效率的影响. PEDOT:PSS 空穴传输层厚度的变化, 对应钙钛矿发光层中的辐射复合中心位置也会发生改变, 从而影响器件光提取效率. 该课题组采用水剥离法制备空穴传输层 PEDOT:PSS, 最小厚度为 6.9 nm. 超薄的空穴传输层具备更高的电导率和更深的 HOMO 能级, 从而更有利于空穴注入, EQE_{max} 能达到 17.6%. 用该方法制备的蓝光 PeLED, 最大亮度从 120 cd/m² 提高到 250 cd/m².

由此可知, 优化钙钛矿发光层薄膜形貌, 或者调整器件结构, 能对钙钛矿薄膜表面钝化, 并降低器件电致发光过程中产生的焦耳热, 实现更稳定高

效率的 PeLED 器件.

4 结 论

PeLED 存在与有机发光二极管类似的衬底模式、表面等离子体模式以及波导模式引起的内部损耗问题. 因此, 如何提高光提取效率是改善钙钛矿发光二极管性能的关键. 本文就如何增强 PeLED 光提取效率, 重点介绍了采用可替代透明电极进行表面修饰、在器件内形成表面等离子体共振、引入微纳结构以及优化钙钛矿发光层薄膜形貌与器件结构的方式提高 PeLED 光提取性能, 相关的研究成果如表 1 所列. 采用可替代电极, 不仅能提高透光率, 也为制备 PeLED 柔性器件提供技术可能性; 同时, 需要寻找折射率合适的材料匹配透明电极, 以增强 PeLED 光提取效率. 在器件内引入表面等离子体共振可实现光在器件内的传输路径的改变, 从而提高器件的 EQE. 然而, 该方法需要兼顾对器件稳定性的影响. 利用微纳结构增强器件的光提取性能是一个不错的方法, 但是工艺的复杂性限制了该方法的工业化应用. 优化钙钛矿发光层薄膜形貌与器件结构, 能使器件的稳定性得到提升, 同时器件的光输出频谱特性不易失真, 但采用该方法得到

的器件 EQE_{max} 还有待进一步提升. 如何使这几种方式有效结合, 从而以最低的成本得到最佳的器件性能, 仍需进一步研究.

参考文献

- [1] Wang J P, Wang N N, Jin Y Z, Si J J, Tan Z K, Du H, Cheng L, Dai X L, Bai S, He H P, Ye Z Z, Lai M L, Friend R H, Huang W 2015 *Adv. Mater.* **27** 2311
- [2] Meng F Y, Liu X Y, Chen Y X, Cai X Y, Li M K, Shi T T, Chen Z M, Chen D C, Yip H L, Ramanan C, Blom P W M, Su S J 2020 *Adv. Funct. Mater.* **2020** 1910167
- [3] Lee S J, Park J H, Nam Y S, Lee B R, Zhao B D, Nuzzo D D, Jung E D, Jeon H, Kim J Y, Jeong H Y, Friend R H, Song M H 2018 *ACS Nano* **12** 3417
- [4] 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
- [5] Quan L N, Arquer F P G D, Sabatini R P, Sargent E H 2018 *Adv. Mater.* **30** 1801996
- [6] Wei Z H, Xing J 2019 *J. Phys. Chem. Lett.* **10** 3035
- [7] Zou Y, Yuan Z, Bai S, Gao F, Sun B 2019 *Mater. Today Nano* **5** 100028
- [8] Veldhuis S A, Boix P P, Yantara N, Li M, Sum T C, Mathews N, Mhaisalkar S G 2016 *Adv. Mater.* **28** 6804
- [9] Park M H, Park J, Lee J, So H S, Kim H, Jeong S H, Han T H, Wolf C, Lee H, Yoo S, Lee T W 2019 *Adv. Funct. Mater.* **29** 1902017
- [10] Fang Z B, Chen W J, Shi Y L, Zhao J, Chu S L, Zhang J, Xiao Z G 2020 *Adv. Funct. Mater.* **30** 1909754
- [11] Cao Y, Wang N 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, 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] Shen Y, Cheng L P, Li Y Q, Li W, Chen J D, Lee S T, Tang J X 2019 *Adv. Mater.* **31** 1901517
- [13] Lin K B, Xing J, Quan L N, Arquer F P G D, 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
- [14] Zhao B D, Bai S, Kim V, Lamboll R, Shivanna R, Auras F, Richter J M, Yang L, Dai L J, Alsari M, She X J, Liang L S, Zhang J B, Lilliu S, Gao P, Snaith H J, Wang J P, Greenham N C, Friend R H, Di D W 2018 *Nat. Photonics* **12** 783
- [15] Zhao X F, Tan Z K 2019 *Nat. Photonics* **12** 50
- [16] Xu W D, Hu Q, Bai S, Bao C X, Miao Y F, Yuan Z C, Borzda T, Barker A J, Tyukalova E, Hu Z J, Kawecki 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. Photonics* **13** 418
- [17] Bao C X, Xu W D, Yang J, Bai S, Teng P P, Yang Y, Wang J P, Zhao N, Zhang W J, Huang W, Gao F 2020 *Nat. Electron.* **3** 156
- [18] Fang X M, Jiang X W, Zhao J W 2018 *Laser Optoelectronics Progress* **55** 082302 (in Chinese) [方晓敏, 江孝伟, 赵建伟 2018 *激光与光电子学进展* **55** 082302]
- [19] Hong K, Lee J L 2011 *Electron. Mater. Lett.* **7** 77
- [20] Meng S S, Li Y Q, Tang J X 2018 *Org. Electron.* **61** 351
- [21] Li G L, Huang Z Y, Li K, Zhen H Y, Shen W D, Liu X 2011 *Acta Phys. Sin.* **60** 077207 (in Chinese) [李国龙, 黄卓寅, 李衍, 甄红宇, 沈伟东, 刘旭 2011 *物理学报* **60** 077207]
- [22] Hsu C W, Lee Y C, Chen H L, Chou Y F 2012 *Photonic. Nanostruct.* **10** 523
- [23] Gao C H, Zhang Y, Ma X J, Yu F X, Jia Y L, Lei Y L, Chen P, Sun W W, Xiong Z H 2018 *Org. Electron.* **58** 88
- [24] Zhou Y, Wu G M, Gao D W, Xing G J, Zhu Y Y, Zhang Z Q, Cao Y 2012 *Adv. Mat. Res.* **465** 268
- [25] Seo H K, Kim H, Lee J, Park M H, Jeong S H, Kim Y H, Kwon S J, Han T H, Yoo S, Lee T W 2017 *Adv. Mater.* **29** 1605587
- [26] Lu M, Zhang X Y, Bai X, Wu H, Shen X Y, Zhang Y, Zhang W, Zheng W T, Song H W, Yu W W, Rogach A L 2018 *ACS Energy Lett.* **3** 1571
- [27] Liu Y S, Guo S, Yi F S, Feng J, Sun H B 2018 *Opt. Lett.* **43** 5524
- [28] Liu Y F, Ding T, Wang H R, Zhang Y T, Chen C, Chen X T, Duan Y 2020 *Appl. Surf. Sci.* **504** 144442
- [29] Jeong S H, Woo S H, Han T H, Park M H, Cho H, Kim Y H, Cho H, Kim Y H, Cho H, Kim H, Yoo S, Lee T W 2017 *Npg. Asia. Mater.* **9** e411
- [30] Wu H, Zhang Y, Zhang X Y, Lu M, Sun C, Bai X, Zhang T Q, Sun G, Yu W W 2018 *Adv. Electron. Mater.* **4** 1700285
- [31] 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
- [32] Woo R W 1902 *Proc. Phys. Soc. London* **18** 269
- [33] Zhang X L, Xu B, Wang W G, Liu S, Zheng Y J, Chen S M, Wang K, Sun X W 2017 *ACS. Appl. Mater. Inter.* **9** 4926
- [34] Chen P, Xiong Z Y, Wu X Y, Shao M, Meng Y, Xiong Z H, Gao C H 2017 *J. Phys. Chem. Lett.* **8** 3961
- [35] Zhang Y H, Sun H Q, Zhang S, Li S P, Wang X, Zhang X, Liu T Y, Guo Z Y 2019 *Opt. Mater.* **89** 563
- [36] Mao J, Sha W E I, Zhang H, Ren X G, Zhuang J Q, Roy V A L, Wong K S, Choy W C H 2017 *Adv. Funct. Mater.* **27** 1606525
- [37] Jeon S H, Zhao L F, Jung Y J, Kim J W, Kim S Y, Kang H, Jeong J H, Rand B P, Lee J H 2019 *Small* **15** 1900135
- [38] Zhang Q P, Tavakoli M M, Gu L L, Zhang D Q, Tang L, Gao Y, Guo J, Lin Y J, Leung S F, Poddar S, Fu Y, Fan Z Y 2019 *Nat. Commun.* **10** 727
- [39] Zhao L F, Lee K M, Roh K D, Khan S U Z, Rand B P 2019 *Adv. Mater.* **31** 1805836
- [40] Lu J X, Feng W J, Mei G D, Sun J Y, Yan C Z, Zhang D, Lin K B, Wu D, Wang K, Wei Z H 2020 *Adv. Sci.* **7** 2000689

REVIEW

Research progress of enhancing perovskite light emitting diodes with light extraction^{*}

Chen Jia-Mei Su Hang Li Wan Zhang Li-Lai Suo Xin-Lei
Qin Jing Zhu Kun Li Guo-Long[†]

(*Key Laboratory of Ningxia for Photovoltaic Materials, Ningxia University, Yinchuan 750021, China*)

(Received 18 May 2020; revised manuscript received 1 July 2020)

Abstract

Perovskite light emitting diodes (PeLEDs) have developed rapidly in recent years due to their advantages of tenability of band gap and high color purity. At present, the external quantum efficiency of PeLED has risen up to 20%. Like the scenario of organic light emitting diode, there exist various internal losses in PeLED with low light extraction efficiency. It arises from the absorption of substrates, waveguide transmission and surface plasmon resonance of metal electrode. To improve the luminescence performance of PeLED, a well-matched optical admittance between the thin-films inside the devices is required. In this paper, the strategies of enhancing the light extraction efficiency are adopted as the materials and structures in PeLED are concerned. The applications of alternative electrode in PeLED are discussed, such as graphene, silver nanowires, metal transparent electrode and some new-types of electrodes. In addition, the plasma effect is also introduced into the PeLED to deflect the emitting light. What is more, the nano-structure grating is inserted into device to reduce the optical losses due to the large refractive index difference between the interfaces in device. Therefore, the external quantum efficiency of PeLED rises up to 28.2%, and the current efficiency can reach 88.7 cd/A.

Keywords: perovskite, light emitting diodes, light extraction, efficiency

PACS: 85.60.Jb, 81.07.Pr, 81.10.Dn, 42.82.Et

DOI: [10.7498/aps.69.20200755](https://doi.org/10.7498/aps.69.20200755)

^{*} Project supported by the National Natural Science Foundation of Ningxia, China (Grant No. 2019AAC03001).

[†] Corresponding author. E-mail: liglo@163.com