

基于离子化合物的高性能钙钛矿发光二极管*

黄鑫梅 何晓莉 徐强 陈平 张勇 高春红†

(西南大学物理科学与技术学院, 重庆 400715)

(2022 年 4 月 30 日收到; 2022 年 5 月 26 日收到修改稿)

金属卤化物钙钛矿因其颜色可调、颜色纯度高、光电性能好而备受关注, 因而广泛应用于显示、照明等领域. 近年来, 对于钙钛矿发光二极管 (perovskite light emitting diodes, PeLEDs) 的研究也越来越热门, 要获得高性能 PeLEDs, 其发光层-钙钛矿薄膜的质量是关键因素之一. 本工作采用离子化合物四苯基氯化磷 (tetraphenylphosphonium chloride, TPPCl) 作准二维钙钛矿薄膜的添加剂, 制作了具有双电子传输层的高性能准二维 PeLEDs. 其最佳器件的最大亮度 (25285 cd/m^2)、最大电流效率 (65.9 cd/A) 和最大外量子效率 (17.3%) 分别是控制器件的 4.1, 7.2 和 7.2 倍. 通过对其光电性能提高的物理机理进行研究, 发现 TPPCl 的引入不仅可以提高钙钛矿薄膜的质量, 减少缺陷, 还可以调节结晶相的分布, 从而更好地将激子限制在发光层中, 最终在能量漏斗效应的辅助下获得更好的光致发光和电致发光性能.

关键词: 钙钛矿发光二极管, 四苯基氯化磷, 光致发光, 电致发光**PACS:** 85.60.Jb, 73.50.Gr, 78.60.Fi**DOI:** 10.7498/aps.71.20220858

1 引言

金属卤化物钙钛矿材料因其优异的光电性能、可调的颜色、简单且低成本的溶液可加工性以及高光致发光等特点^[1-3], 被广泛用于发光二极管、光电探测器等的研究^[4-7], 所以被认为是 21 世纪最有潜力的发光材料之一.

Era 等^[8]于 1994 年报道了第一个基于二维有机金属卤化物钙钛矿的钙钛矿发光二极管 (perovskite light emitting diodes, PeLEDs), 但其工作温度 ($-196 \text{ }^\circ\text{C}$) 太低, 不具有实用性和吸引力. 直到 2014 年, Friend 研究组^[9]制备出了第一个室温 PeLEDs. 虽然其外量子效率 (external quantum efficiency, EQE) 仅为 0.1%, 但是金属卤化物 PeLEDs 从此吸引了越来越多的关注. 近年来, 由于准二维 PeLEDs 具有高光致发光量子产率 (photo-lumine-

scence quantum yields, PLQYs)、强能量漏斗效应等优点而备受关注^[10,11]. 准二维 PeLEDs 在过去几年中取得了显著进展, 其最高 EQE 值已超过 20%^[12]. 然而, 准二维 PeLEDs 的商业应用还有一段很长的路要走. 根据以往的文献报道, 要想获得高性能、长寿命的准二维 PeLEDs 面临着许多亟待解决的问题, 例如: 如何有效地获得高质量的钙钛矿薄膜; 如何通过界面层提高激子辐射复合效率; 以及如何选择适当的功能层使器件的能级更匹配. 为了解决这些问题, 研究人员采取了多种措施来改善准二维 PeLEDs 的性能, 例如添加剂辅助^[13-15]、反溶剂处理^[16,17]、化学计量控制^[18]. 然而, 反溶剂法需要非常精确的操作手法, 重复性较低, 这增加了实验的难度, 化学计量控制方法也时常会导致器件发光颜色不稳定.

因此, 本工作采用最简单有效的添加剂辅助法, 在准二维钙钛矿发光薄膜 $\text{PEA}_2\text{Cs}_{n-1}\text{Pb}_n\text{Br}_{3n+1}$

* 国家留学基金资助出国西部地区人才培养特别项目 (批准号: 留金项 [2018]10006 号) 和中央高校基本科研业务费 (批准号: XDJK2018C082) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: gch0122@swu.edu.cn

中掺杂离子化合物四苯基氯化磷 (tetraphenylphosphonium chloride, TPPCl), 并制备获得了具有双电子传输层 (double electron transport layer, DETL) 的高性能准二维 PeLEDs. 实验结果表明 TPPCl 的引入使得准二维钙钛矿薄膜的光致发光性能 (photoluminescence, PL) 和 PeLEDs 的电致发光性能 (electroluminescence, EL) 均得到了显著提高. 最佳器件的最大 EQE 为 17.3%, 是控制器件的 7.2 倍. 进一步研究表明, 离子化合物 TPPCl 的引入可以调制准二维钙钛矿薄膜中不同 n 值结晶相的比例, 并且钝化钙钛矿薄膜, 继而获得更有效的激子辐射复合. 此项工作也将为开发高性能的准二维 PeLEDs 提供了一种简单有效的方法.

2 实验部分

2.1 材料

溴化铅 (PbBr_2 , >99.99%), 苯乙基溴化铵 (PEABr, >99.5%) 和氟化锂 (LiF, 99%) 均购自西安宝莱特光电科技有限公司. 溴化铯 (CsBr , >99.999%) 和聚乙烯基咔唑 (PVK) 购自 Alfa Aesar. 二甲基亚砜 (DMSO, >99.9%) 和氯苯 (CB, 99.8%) 购自 Sigma Aldrich. 四苯基氯化磷 (TPPCL, 98%) 购自梯希爱 (上海) 化成工业发展有限公司. 1, 3, 5-Tris (1-phenyl-1H-benzimidazol-2-yl) benzene (TPBi, >99.5%) 购自吉林奥莱德光电材料股份有限公司. 1, 3, 5-tri[(3-pyridyl)-phen-3-yl] benzene (TmPyPB, >99.5%) 和铝 (Al) 由苏州方昇光电股份有限公司提供.

2.2 空穴传输层和准二维钙钛矿前驱体溶液的制备

将 PVK 溶于 CB 中 (浓度为 7 mg/mL), 在充满氮气手套箱中室温搅拌 10 h 制备获得空穴传输层前驱体溶液. 制备准二维钙钛矿前驱体溶液, 首先将 PbBr_2 , CsBr 和 PEABr 按摩尔比 1:1:0.3 溶解在 DMSO 中, 溶液的总浓度为 0.2 mol/L, 并在手套箱内连续搅拌. 然后, 将 TPPCl (0, 1, 2, 4 mg) 溶解于 DMSO (1 mL) 中制备不同浓度的 TPPCl 溶液. 最后, 将不同浓度的 TPPCl 溶液与准二维钙钛矿溶液混合, 得到含/不含 TPPCl 的准二维钙钛矿前驱体溶液, 并在室温下连续搅拌过夜.

2.3 器件制备

氧化铟锡 (ITO) 基片分别在丙酮、去离子水、无水乙醇和丙酮中依次超声清洗 30 min. 清洗完后, 将 ITO 置于 100 °C 的烘箱中干燥 5 min, 最后进行紫外臭氧处理 5 min. 紧接着, 将基片转移到手套箱中等待旋涂功能层. 先将 PVK 溶液旋涂在 ITO 表面上 (5000 r/min, 40 s), 然后退火 (150 °C, 15 min). 等待冷却 30 min 后, 将含/不含 TPPCl 的准二维钙钛矿前驱体溶液旋涂在 PVK 表面 (4000 r/min, 50 s), 然后退火 (70 °C, 5 min). 最后, 将样品迅速转入热真空沉积室 (LN-1123SC 有机/金属复合多源蒸发系统) (5.0×10^{-4} Pa), 并分别以 0.5, 0.6, 0.1, 1.4 Å/s 的速率依次沉积 TmPyPB (15 nm), TPBi (25 nm), LiF (0.8 nm) 和 Al (120 nm). 沉积完后冷却 30 min, 然后在充满氮气的手套箱中, 用透明载玻片对器件进行封装, 其中氧气和湿度的体积浓度均约为 1×10^{-6} . 器件制备完成后, 其 EL 性能在室温大气中测量.

2.4 测量和表征

用 Dandong Tongda TD3500 测量 X 射线衍射 (XRD) 图谱. 使用 Shimadzu UV-2600 分光光度计和爱丁堡分光光度计 LifeSpec II 分别测量紫外-可见 (UV-vis) 吸收光谱、PL 光谱和时间分辨光致发光谱 (time-resolved photoluminescent spectrum, TRPL). 采用扫描电子显微镜 (SEM, JEOL JSM-7100F) 表征钙钛矿薄膜表面形貌. 通过 PR670 分光光度计和 Keithley 2400 组成的光电测试系统测量 PeLEDs 的 EL 光谱. 用 Keithley 2400 和校准后的硅光电探头 (北师大光电仪器厂, ST-86LA) 组成的系统测量 PeLEDs 的电流密度、亮度和电流效率与电压的关系. 傅里叶红外光谱是通过赛默飞 Nicolet iS10 傅里叶变换红外光谱仪测试而得的.

3 实验结果与讨论

3.1 薄膜表征

图 1(a) 为不含 TPPCl 的钙钛矿薄膜 (0 mg/mL TPPCl) 和含 TPPCl 的钙钛矿薄膜 (2 mg/mL TPPCl) 的 XRD 图. 其中, 5° , 28° 和 31.8° 处的峰是由于准二维钙钛矿的小 n 结晶相所引起的,

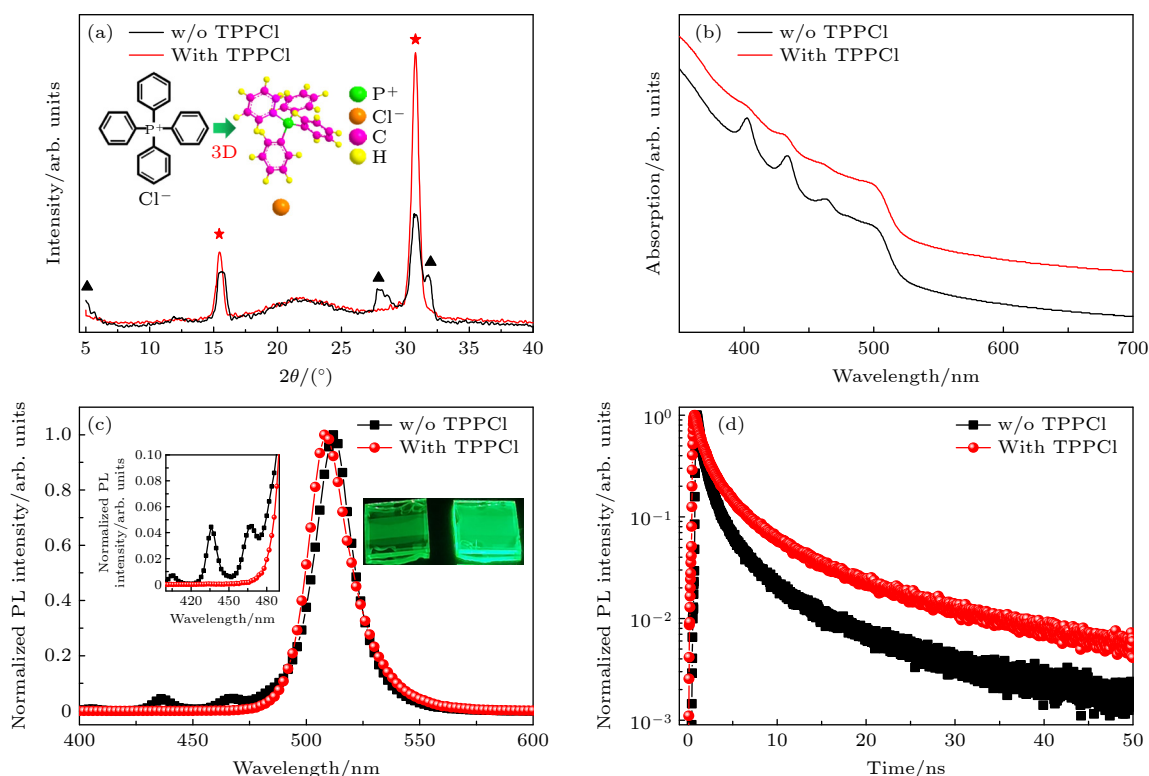


图1 不含/含 TPPCl 钙钛矿薄膜的光学性质 (a) XRD 图谱, TPPCl 的化学分子结构和相应的三维图; (b) 紫外-可见吸收光谱; (c) 归一化光致发光强度光谱, 及部分放大图 (左) 和荧光照片 (右); (d) 时间分辨光致发光光谱

Fig. 1. Optical properties of perovskite films w/o TPPCl and with TPPCl: (a) XRD patterns, the chemical molecule structure of TPPCl and the corresponding 3D diagram; (b) UV-vis absorption spectra; (c) normalized PL intensity spectra, partial enlarged image (left) and fluorescence photo (right); (d) TRPL spectra.

而 15.5° 和 30.8° 处的峰对应于 $n = \infty$ 的三维 CsPbBr_3 结晶相的 (101) 和 (202) 面. 与不含 TPPCl 的钙钛矿薄膜相比, 含 TPPCl 的钙钛矿薄膜中小 n 结晶相的衍射强度明显降低, 而 CsPbBr_3 的衍射强度增加. 在图 1(b) 中, 两种薄膜的四个吸收峰均位于 402, 433, 462 和 506 nm 的位置. 其中, 506 nm 是由 CsPbBr_3 引起的, 而其他吸收峰则分别归源于 $n = 1$, $n = 2$ 和 $n = 3$ 的小 n 结晶相. 这表明在两种薄膜中都形成了多量子阱 (multiple quantum wells, MQW) 结构, 但是在含 TPPCl 的钙钛矿薄膜中, 小 n 结晶相的吸收峰被明显地抑制. 在图 1(c) 的 PL 谱中, 可以看到含 TPPCl 的钙钛矿薄膜的小 n 相的 PL 峰几乎被完全抑制并且 PL 的主峰有明显地蓝移 (从 512 nm 蓝移至 508 nm). 据文献报道, 发光峰蓝移是因为 TPPCl 可以降低钙钛矿晶粒尺寸, 从而形成了更好的量子尺寸效应^[14,19]. 同时, 图 1(c) 中的右侧插图的薄膜荧光发光照片表明含 TPPCl 的钙钛矿薄膜中的 PL 强度显著增加. 这表明在不含 TPPCl 的钙钛矿薄膜中由于小 n 结晶相过多, 而三维结晶相不足, 能量漏斗效应

不完全, 不能将所有小 n 结晶相的激子能量传递给三维结晶相, 导致激子猝灭, PL 发光性能较差. 而通过在钙钛矿薄膜中引入 TPPCl, 不仅可以减小钙钛矿晶粒尺寸, 更好地将激子限制在钙钛矿薄膜中进行发光辐射复合, 还可以抑制过多小 n 结晶相的形成, 增加三维结晶相的形成, 从而将小 n 结晶相和三维结晶相的比例调整到适当的比例, 通过能量漏斗效应充分地将小 n 结晶相上的激子能量完全地转移给三维结晶相^[20], 获得更好的 PL 性能.

为了更进一步地研究准二维钙钛矿薄膜中的激子动力学, 测量了不含/含 TPPCl 钙钛矿薄膜的 TRPL 谱, 如图 1(d) 所示. 采用三指数公式: $I = A_1 e^{-\frac{t}{\tau_1}} + A_2 e^{-\frac{t}{\tau_2}} + A_3 e^{-\frac{t}{\tau_3}}$ 进行拟合, 其中, I 是归一化 PL 强度, τ_1 , τ_2 和 τ_3 分别是快、中、慢三种激子衰变过程的寿命, A_1 , A_2 和 A_3 是三种衰变过程对应的比例. τ_1 (快) 和 τ_2 (中) 与钙钛矿薄膜中激子缺陷态诱导的激子非辐射复合有关, 而 τ_3 (慢) 与钙钛矿薄膜中激子的辐射复合有关^[21]. 薄膜的平均寿命通过公式 $\tau_{\text{ave}} = \frac{A_1 \tau_1 + A_2 \tau_2 + A_3 \tau_3}{A_1 + A_2 + A_3}$ 计算.

表 1 不含/含 TPPCl 钙钛矿薄膜的 TRPL 拟合参数

Table 1. Summary of TRPL fitting parameters for perovskite films w/o TPPCl and with TPPCl.

Perovskite films	τ_1/ns	A_1	τ_2/ns	A_2	τ_3/ns	A_3	$\tau_{\text{ave}}/\text{ns}$
w/o TPPCl	1.441 ± 0.020	0.492 ± 0.001	0.422 ± 0.004	1.050 ± 0.001	7.109 ± 0.001	0.069 ± 0.001	1.020 ± 0.001
with TPPCl	4.677 ± 0.080	0.394 ± 0.001	1.027 ± 0.008	2.705 ± 0.001	25.007 ± 0.710	0.048 ± 0.001	1.849 ± 0.001

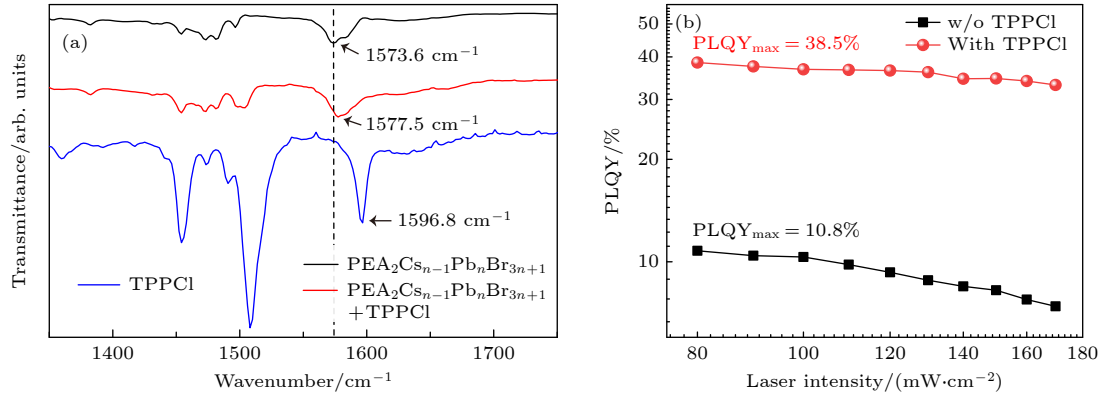

 图 2 (a) $\text{PEA}_2\text{Cs}_{n-1}\text{Pb}_n\text{Br}_{3n+1}$, TPPCl, 含 TPPCl 的 $\text{PEA}_2\text{Cs}_{n-1}\text{Pb}_n\text{Br}_{3n+1}$ 的傅里叶变换红外光谱; (b) 不含/含 TPPCl 的钙钛矿薄膜在不同激光强度下的 PLQY

 Fig. 2. (a) FTIR spectra of $\text{PEA}_2\text{Cs}_{n-1}\text{Pb}_n\text{Br}_{3n+1}$, TPPCl, $\text{PEA}_2\text{Cs}_{n-1}\text{Pb}_n\text{Br}_{3n+1}$ with TPPCl; (b) PLQY of perovskite films w/o and with TPPCl under different laser intensities.

由表 1 具体的 TRPL 拟合参数可知, 基于 TPPCl 辅助的钙钛矿薄膜平均寿命 (τ_{ave}) 比不含 TPPCl 的钙钛矿薄膜长, 这意味着 TPPCl 的引入可以钝化钙钛矿薄膜, 降低其缺陷态密度, 产生更多的有效辐射复合。

此外, 为了证实添加剂 TPPCl 对准二维钙钛矿薄膜的钝化作用, 我们进行了傅里叶变换红外光谱 (fourier transform infrared spectroscopy, FTIR) 表征, 如图 2(a)。图 2(a) 中 1573.6 cm^{-1} 处的吸收峰属于 $\text{PEA}_2\text{Cs}_{n-1}\text{Pb}_n\text{Br}_{3n+1}$ 的芳香苯基骨架拉伸模式 [14,22]。加入添加剂 TPPCl 后, 1573.6 cm^{-1} 处的吸收峰波数增加至 1577.5 cm^{-1} , 这表明添加剂 TPPCl 能与 $\text{PEA}_2\text{Cs}_{n-1}\text{Pb}_n\text{Br}_{3n+1}$ 发生相互作用, 产生钝化效应。同时, 测试了不含/含 TPPCl 钙钛矿薄膜的 PLQY 随不同激光强度的变化。如图 2(b), 在各个激光强度下, 含 TPPCl 钙钛矿薄膜的 PLQY 比不含 TPPCl 的高, 并且含 TPPCl 钙钛矿薄膜的 PLQY 最大值能达到 38.5%, 是不含 TPPCl 钙钛矿薄膜 PLQY 最大值 (10.8%) 的 3.56 倍。该结果进一步论证了 TRPL 的结果, 说明了离子化合物 TPPCl 能够钝化钙钛矿晶体缺陷。为更好地研究 TPPCl 对形貌的影响, 图 3(a)—(b) 显示了不含/含 TPPCl 钙钛矿薄膜的 SEM 表面形貌。与不含 TPPCl 的钙钛矿薄膜相比, 含 TPPCl 的钙钛矿薄膜的孔洞更少、颗粒更小, 薄膜更平整致密。

这表明, TPPCl 的引入不仅可以钝化钙钛矿薄膜, 还可以减少缺陷, 降低结晶颗粒的尺寸, 更好地将激子限制在钙钛矿薄膜中, 更有利于激子辐射复合, 提高 PeLEDs 的 EL 效率和稳定性。

3.2 器件性能测试

为了证实 TPPCl 的引入, 可以提高 PeLEDs 的光电性能, 制备了如图 3(c) 所示的四种不同 TPPCl 浓度辅助的准二维 PeLEDs, 分别是器件 A (无 TPPCl, 控制器件)、器件 B (TPPCl 为 1 mg/mL)、器件 C (TPPCl 为 2 mg/mL) 和器件 D (TPPCl 为 4 mg/mL)。器件 C 的 SEM 剖面图如图 3(d) 所示。其 EL 性能结果如图 4, EL 性能参数如表 2 所列。从图 4(a)—(c) 中可以看出, 在相同的电压下, 所有器件的最大亮度、最大电流效率以及最大 EQE 值均高于控制器件 A。最佳器件 C 具有最低的开启电压 (3.2 V), 载流子注入能力最好。同时, 器件 C 的最大亮度为 25285 cd/m^2 , 最大电流效率为 65.9 cd/A , 最大 EQE 为 17.3% , 分别是器件 A 的 4.1, 7.2 和 7.2 倍。这表明掺杂 TPPCl 可以提高器件中的载流子注入与传输能力, 进而提高激子辐射复合效率, 从而显著地提高 EL 性能。如图 4(d) 所示, 器件 A, B, C 和 D 的归一化 EL 光谱在相同的电压下几乎重叠, 这表明引入 TPPCl 不会使器件的发光峰位和色纯度发生改变。

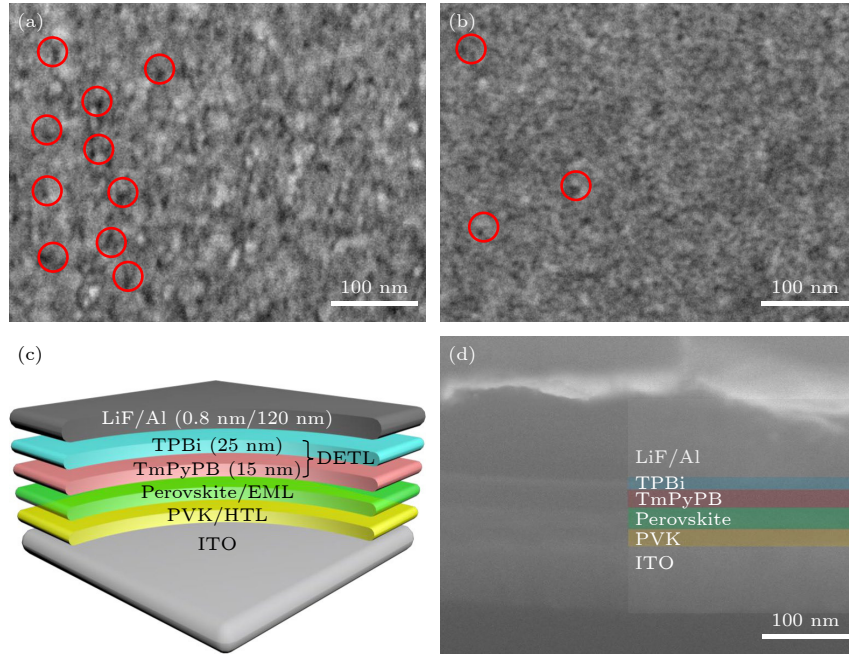


图 3 (a), (b) 不含 TPPCl 和含 TPPCl 钙钛矿薄膜的顶部 SEM 图像, 红色圈标记的是孔洞; (c) 钙钛矿发光二极管的器件结构示意图; (d) 器件 C 的 SEM 剖面图

Fig. 3. (a), (b) The top-view SEM image of perovskite films w/o TPPCl and with TPPCl. The pinholes are circled in red; (c) the structure sketch map of quasi-2D PeLEDs; (d) the cross-sectional SEM images of device C.

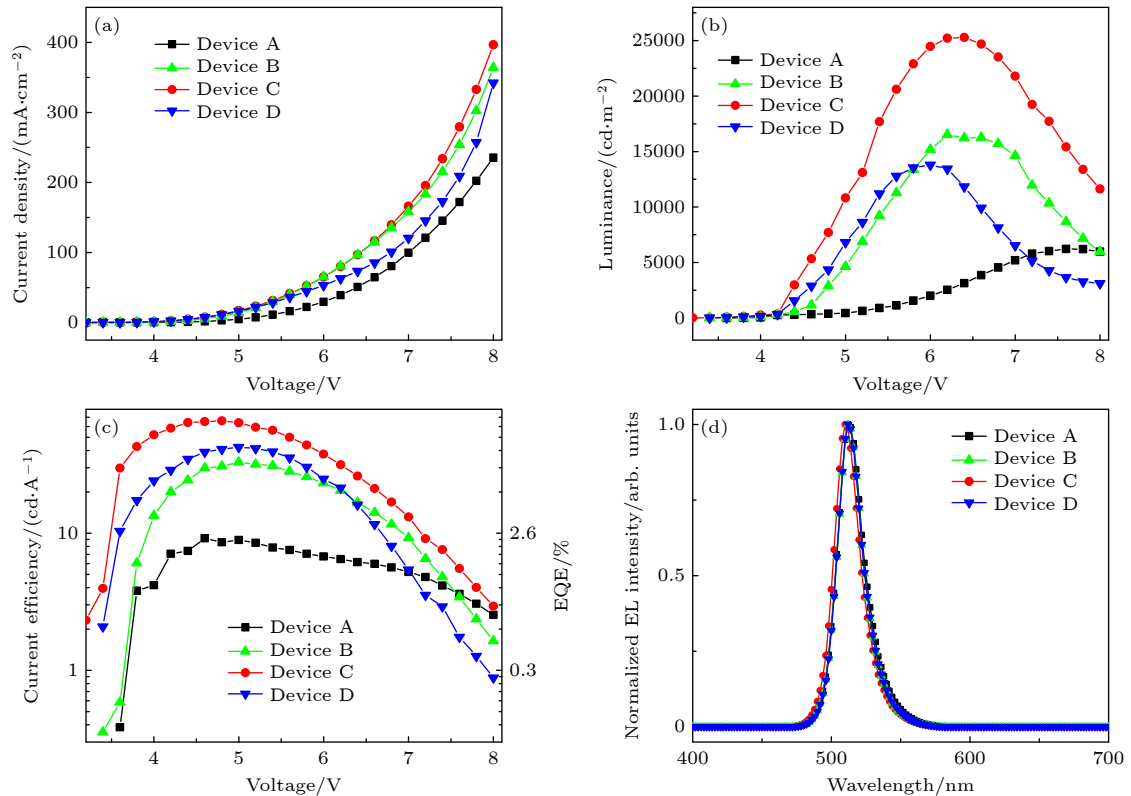


图 4 不同浓度 TPPCl 的准二维 PeLEDs 的 EL 性能 (a) 电流密度-电压; (b) 亮度-电压; (c) 电流效率-电压-外部量子效率; (d) 在 6 V 下的归一化 EL 光谱

Fig. 4. EL performance of all the PeLEDs with different concentration of TPPCl: (a) Current density-voltage (J - V); (b) luminance-voltage (L - V); (c) current efficiency-voltage-external quantum efficiency (CE- V -EQE); (d) normalized EL spectra under an applied voltage of 6 V.

表 2 不同浓度 TPPCl 的准二维 PeLEDs 的 EL 性能的参数

Table 2. Summary of EL performance parameters of quasi-2D PeLEDs with different TPPCl concentrations.

TPPCL/(mg·mL ⁻¹) ^a	$V_{\text{turn on}}/(\text{V})$ ^b	$L_{\text{max}}/(\text{cd}\cdot\text{m}^{-2})$ ^c	$\text{CE}_{\text{max}}/(\text{cd}\cdot\text{A}^{-1})$ ^d	$\text{EQE}_{\text{max}}/\%$ ^e	FWHM/nm ^f
0	3.8	6212	9.2	2.4	18
1	3.6	16502	32.9	8.7	18
2	3.2	25285	65.9	17.3	18
4	3.2	13785	42.4	11.2	18

注: ^a钙钛矿薄膜中TPPCL的掺杂浓度; ^b器件亮度为1 cd/m²时的开启电压; ^c最大亮度; ^d最大电流效率; ^e最大外部量子效率; ^f6 V电压下的半峰全宽.

由于器件稳定性是评估 PeLEDs 的关键因素, 因此测试了控制器件 A 和最优器件 C 的半寿命. 半寿命就是器件从初始亮度降为初始亮度一半时对应的时间间隔. 器件 A 和 C 在 4.2 V 下的初始亮度 (L_0) 分别为 253 cd/m² 和 945 cd/m². 为了更好地进行比较, 利用下面的经验公式将不同 L_0 下的半寿命转化为相同初始亮度 $L = 100 \text{ cd/m}^2$ 下的半寿命^[23]: $T_{50}(L) = T_{50}(L_0) (L_0/L)^{1.5}$, 式中 $T_{50}(L)$ 为转换后的半寿命, $T_{50}(L_0)$ 为实际初始亮度 L_0 的半寿命. 如图 5, 器件 C 的半寿命 (959 s) 是器件 A (194 s) 的 4.9 倍. 这表明离子化合物 TPPCl 的引入可以显著地提高器件的稳定性.

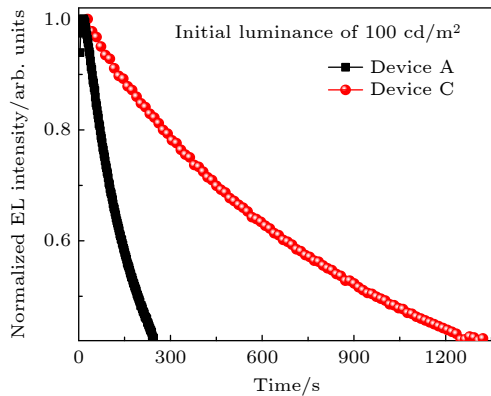


图 5 器件 A 和器件 C 的工作稳定性

Fig. 5. Working stability of device A and device C.

如图 6 所示, 为了更好地证明引入 TPPCl 对准二维 PeLEDs 中载流子传输性能的提升, 制备了电子主导的器件 (electronic dominant devices, EDDs) 和空穴主导的器件 (hole dominant devices, HDDs). EDDs 器件结构为 ITO/ZnO/薄膜 A 或 B/TmPyPB(20 nm)/LiF(0.8 nm)/Al(120 nm), 其中薄膜 A 或 B 分别对应器件 EDD 1(不含 TPPCl) 和 EDD 2(TPPCl 浓度为 2 mg/mL). 由于 ITO 功函数 (-4.70 eV) 和 ZnO 的价带边 (-7.6 eV) 存在较大势垒, 因此空穴的注入会被阻止^[24]. 如

图 6(a), EDD 2 在各个相同电压下的电流密度都比 EDD1 的高. 这表明 TPPCl 的掺杂的确可以提高器件的电子注入和传输能力. 接着, 制备了空穴占主导的器件 ITO/PVK/薄膜 A 或 B/NPB(20 nm)/HAT-CN(10 nm)/Al(120 nm), 其中薄膜 A 或 B 分别表示为 HDD 1(不含 TPPCl) 和 HDD 2(TPPCl 浓度为 2 mg/mL). 由于 NPB 的空穴传输特性, HDDs 的结构阻止了来自 Al 阴极的电子注入^[25]. 其结果如图 6(b) 所示, 与 HDD 1 相比, HDD 2 在每个相同电压下仍表现出更高的电流密度. 这表

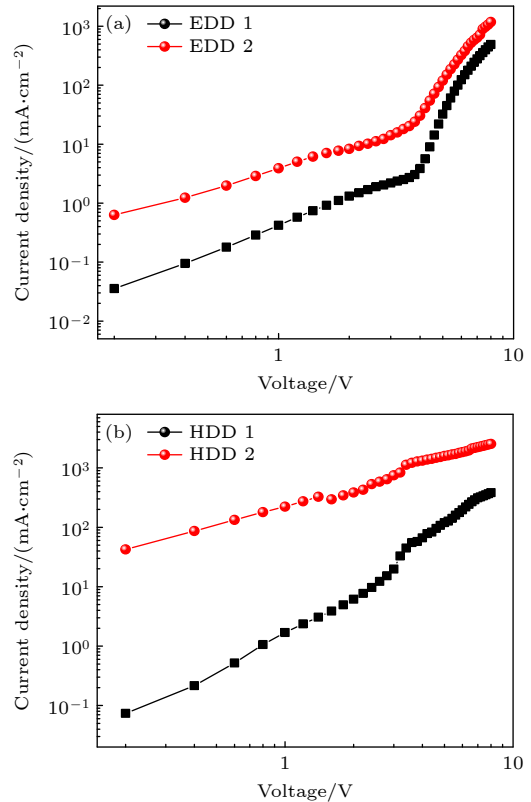


图 6 (a) 电子主导器件 EDD 1 和 EDD 2 的电流密度-电压曲线图; (b) 空穴主导器件 HDD 1 和 HDD 2 的电流密度-电压曲线图

Fig. 6. (a) J - V curves of electron dominated devices EDD 1 and EDD 2; (b) J - V curves of hole dominant devices HDD 1 and HDD 2.

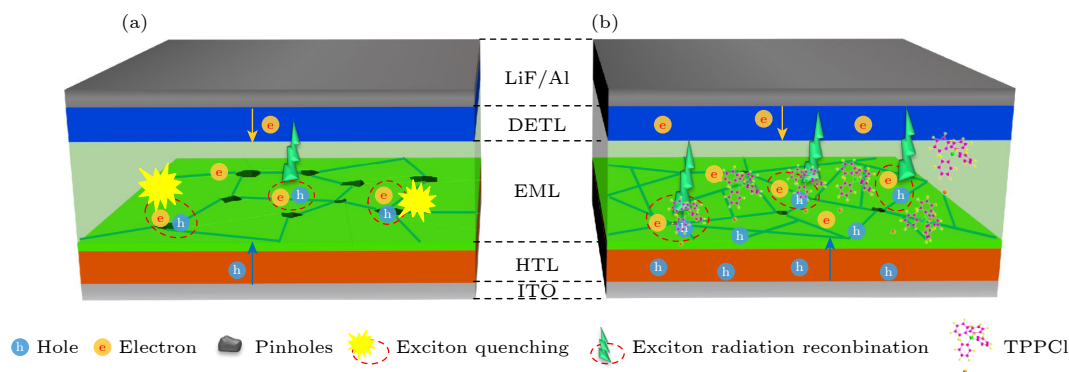


图 7 器件 A (不含 TPPCI) (a) 和器件 C (TPPCI 浓度为 2 mg/mL) (b) 的电致发光机理图

Fig. 7. The diagram of EL mechanism of device A (without TPPCI) (a) and device C (with TPPCI of 2 mg/mL) (b).

明 TPPCI 的引入可以改善器件的空穴注入和传输能力. 综上所述, 掺杂 TPPCI 后可以提高器件的电子和空穴的传输性能, 在相同的电压下, 有更多的电子和空穴注入钙钛矿发光薄膜, 进而产生更多的激子, 有利于提高 PeLEDs 的 EL 性能, 这一结论与上述 PeLEDs 的 EL 性能 (图 4) 和器件的稳定性 (图 5) 结果相一致.

图 7 绘制了离子化合物 TPPCI 辅助获得高性能准二维 PeLEDs 的机理图. 从图 7 中可以得出, TPPCI 的引入不仅可以钝化钙钛矿薄膜发光层中的缺陷, 获得高质量钙钛矿薄膜, 而且还可以提高器件载流子的注入和传输, 在相同电压下形成更多的激子. 更重要的是, 引入的 TPPCI 可以抑制准二维钙钛矿薄膜中过多小 n 结晶相的形成, 使得能量漏斗效应顺利进行, 降低激子湮灭, 更有利于激子辐射复合发光. 因此, 准二维钙钛矿薄膜中掺杂离子化合物 TPPCI 可以促进激子的产生和提高激子辐射复合, 最终获得高性能准二维 PeLEDs.

4 结 论

综上所述, 在准二维钙钛矿发光层中引入具有结晶相调节功能的离子化合物 TPPCI 的方法不仅可以改善薄膜的发光性能, 还可以提高准二维 PeLEDs 的电致发光性能和稳定性. 同时 TPPCI 的引入也可以优化钙钛矿薄膜的质量、调节准二维钙钛矿薄膜中的 n 值分布、促进载流子注入并获得较好的能量漏斗效应. 最后, 我们获得了高性能的准二维 PeLEDs, 其最大 EQE 为 17.3%, 是控制器件的 7.2 倍. 这项工作表明在准二维钙钛矿发光层中加入离子化合物 TPPCI 为制备高性能准二维 PeLEDs 提供了一种简单有效的方法.

参考文献

- [1] Cheng L, Jiang T, Cao Y, Yi C, Wang N, Huang W, Wang J 2020 *Adv. Mater.* **32** 1904163
- [2] Kim Y H, Cho H, Lee T W 2016 *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **113** 11694
- [3] Qu Z H, Chu Z M, Zhang X W, You J B 2019 *Acta Phys. Sin.* **68** 158504 (in Chinese) [瞿子涵, 储泽马, 张兴旺, 游经碧 2019 *物理学报* **68** 158504]
- [4] Gao X, Zhang X, Yin W, Wang H, Hu Y, Zhang Q, Shi Z, Colvin V L, Yu W W, Zhang Y 2019 *Adv. Sci.* **6** 1900941
- [5] Kim Y H, Kim S, Jo S H, Lee T W 2018 *Small Methods* **2** 1800093
- [6] Zhou Y Y, Zhao Y X 2019 *Energy Environ. Sci.* **12** 1495
- [7] Wang R, Jia Y L, Zhang Y, Ma X J, Xu Q, Zhu Z X, Deng Y H, Xiong Z H, Gao C H 2020 *Acta. Phys. Sin.* **69** 038501 (in Chinese) [王润, 贾亚兰, 张月, 马兴娟, 徐强, 朱志新, 邓艳红, 熊祖洪, 高春红 2020 *物理学报* **69** 038501]
- [8] Era M, Morimoto S, Tsutsui T, Saito S 1994 *Appl. Phys. Lett.* **65** 676
- [9] Tan Z K, Moghaddam R S, Lai M L, et al. 2014 *Nat. Nanotechnol.* **9** 687
- [10] Jiang Y, Wei J, Yuan M 2021 *J. Phys. Chem. Lett.* **12** 2593
- [11] Zhang L, Sun C, He T, Jiang Y, Wei J, Huang Y, Yuan M 2021 *Light Sci. Appl.* **10** 61
- [12] Chu Z, Ye Q, Zhao Y, Ma F, Yin Z, Zhang X, You J 2021 *Adv. Mater.* **33** 2007169
- [13] Liu Z, Qiu W, Peng X, Sun G, Liu X, Liu D, Li Z, He F, Shen C, Gu Q, Ma F, Yip H L, Hou L, Qi Z, Su S J 2021 *Adv. Mater.* **33** 2103268
- [14] Wang R, Zhang Y, Ma X J, Deng Y H, Shi J W, Wang X C, Jia Y L, Xu Q, Xiong Z H, Gao C H 2020 *J. Mater. Chem. C* **8** 9845
- [15] Kim Y H, Kim S, Kakekhani A, et al. 2021 *Nat. Photonics* **15** 148
- [16] Xu Q, Wang R, Jia Y L, He X L, Deng Y H, Yu F X, Zhang Y, Ma X J, Chen P, Zhang Y, Xiong Z H, Gao C H 2021 *Org. Electron.* **98** 106295
- [17] Kim B W, Heo J H, Park J K, Lee D S, Park H, Kim S Y, Kim J H, Im S H 2021 *J. Ind. Eng. Chem.* **97** 417
- [18] Cheng T, Qin C J, Watanabe S, Matsushima T, Adachi C 2020 *Adv. Funct. Mater.* **30** 2001816
- [19] Zhao B, Lian Y, Cui L, et al. 2020 *Nat. Electron.* **3** 704
- [20] 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.* **15** 2000495

- [21] Shi D, Adinolfi V, Comin R, et al. 2015 *Science* **347** 519
- [22] Li W J, Lynch V, Thompson H, Fox M A 1997 *J. Am. Chem. Soc.* **119** 7211
- [23] Gao C H, Cai S D, Gu W, Zhou D Y, Wang Z K, Liao L S 2012 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **4** 5211
- [24] Gao C H, Yu F X, Xiong Z Y, Dong Y J, Ma X J, Zhang Y, Jia Y L, Wang R, Chen P, Zhou D Y, Xiong Z H 2019 *Org. Electron.* **70** 264
- [25] Jia Y L, Wang R, Zhang Y, Ma X J, Yu F X, Xiong Z Y, Zhou D Y, Xiong Z H, Gao C H 2019 *J. Lumin.* **209** 251

Ionic-compound based high performance perovskite light emitting diodes*

Huang Xin-Mei He Xiao-Li Xu Qiang Chen Ping

Zhang Yong Gao Chun-Hong[†]

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

(Received 30 April 2022; revised manuscript received 26 May 2022)

Abstract

Metal halide perovskite has attracted much attention due to its adjustable color, high color purity, and excellent photoelectric properties. The quality of the perovskite film is one of the key factors that affect the performance of device. Here, $\text{PEA}_2\text{Cs}_{n-1}\text{Pb}_n\text{Br}_{3n+1}$ thin films are prepared by directly doping the ionic compound additive tetraphenylphosphine chloride (TPPCl) into the perovskite precursor of the light-emitting layer based on additive assisted technology. High-quality perovskite films with uniform, less pinholes and smaller grains are obtained. Not only is the photoluminescence (PL) performance of PeLEDs improved but the electroluminescence (EL) performance of PeLEDs with a double electron transport layer also turns better. The maximum brightness is 25285 cd/m². The maximum current efficiency is 65.9 cd/A. And the maximum EQE is 17.3%. The method of adding ionic compounds to the perovskite precursor can not only improve the carrier transport behavior, but also make the formed small n crystal phases and large n crystal phase more balance, leading to the energy funnel effect to be enhanced. Further investigation by FTIR proves that the TPPCl can passivate the perovskite film, and thus greatly improving the EQE value of the PeLED. This research presents a simple and efficient method of developing high-performance quasi-two-dimensional green PeLEDs.

Keywords: perovskite light emitting diodes, tetraphenylphosphine chloride, photoluminescence, electroluminescence

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

DOI: 10.7498/aps.71.20220858

* Project supported by the Special Program for Talent Training in West China Funded by National Study Abroad Fund, China (Grant No. [2018]10006) and the Fundamental Research Funds for the Central Universities (Grant No. XDJK2018C082).

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

基于离子化合物的高性能钙钛矿发光二极管

黄鑫梅 何晓莉 徐强 陈平 张勇 高春红

Ionic-compound based high performance perovskite light emitting diodes

Huang Xin-Mei He Xiao-Li Xu Qiang Chen Ping Zhang Yong Gao Chun-Hong

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 71, 208502 (2022) DOI: 10.7498/aps.71.20220858

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.71.20220858>

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>

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

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

物理学报. 2021, 70(20): 207803 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20210500>

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>

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>