基于金纳米粒子修饰空穴注入层的高效率钙钛矿发光二极管

熊自阳¹, 吴小龔^{2*}, 高春红^{1*}, 林春燕³, 熊祖洪¹, 陈平^{1*}

1. 西南大学物理科学与技术学院, 发光与实时分析教育部重点实验室, 重庆 400715;

2. 中国工程物理研究院流体物理研究所, 绵阳 621900;

3. 西南大学材料与能源学部, 重庆市洁净能源与先进材料研究院, 重庆 400715

* 联系人, E-mail: wuxiaoyan1219@sina.cn; gch0122@163.com; chenping206@126.com

2017-03-03 收稿, 2017-04-05 修回, 2017-04-05 接受, 2017-07-28 网络版发表

国家自然科学基金(61404108, 11504300, 11374242)、国家自然科学基金委员会/中国工程物理研究院联合基金(U1630125)、重庆市基础与前沿研究计划(cstc2015jcyjA50002)和中央高校基本业务费专项资金(XDJK2017D140)资助

摘要 有机-无机杂化钙钛矿电致发光器件(PeLEDs)在平板照明和显示等方面有着重要应用前景, 并且具有成本低和制备过程简单等优点, 近年来吸引了越来越多科学家的关注和研究. 如何通过优化器件结构, 进一步提高PeLEDs的电致发光效率及发光的稳定性是当前的研究热点. 在优化光电器件性能上, 金纳米粒子(Au NPs)以其特殊的小尺寸效应提供了诸多材料没有的特殊优势. 本文以Frens法制备了粒径为~20 nm的水溶性Au NPs, 然后以一定体积比加入到空穴注入层Poly(3,4-Ethylene Dioxythiophene):Poly(Styrene Sulfonate)(PEDOT:PSS)中, 制备成Au NPs修饰的PeLEDs. 实验结果发现, 加入Au NPs后, CH₃NH₃PbBr₃钙钛矿薄膜的光致发光性能和电致发光性能都得到了显著的提高, 分别为原先的~2.41倍和~1.48倍. 其中, Au NPs修饰的PeLEDs的启亮电压为~3.0 V, 最大亮度为~16050 cd/m², 最高电流效率为~7.02 cd/A. 机理研究表明, Au NPs的表面等离子体局域共振吸收谱与发光层CH₃NH₃PbBr₃的荧光发射谱重叠得很好, 因此Au NPs能加快PEDOT:PSS/CH₃NH₃PbBr₃界面处激子的发光辐射退激速率, 从而减少了该界面处的激子被附近的剩余载流子(空穴)淬灭的数量, 使界面处更多的激子被用来发光, 从而提高了激子的利用率. 本文提出了一种通过Au NPs界面修饰来提高PeLEDs发光效率的有效途径, 这对于Au NPs表面等离子体共振的基础研究以及改善PeLEDs的发光效率都具有非常重要的意义.

关键词 金纳米粒子, 空穴注入层, 高效率, 钙钛矿发光二极管

作为光伏领域最具竞争力的材料之一, 有机-无机杂化钙钛矿(ABX₃, 其中A为有机阳离子, B为金属阴离子, X为卤素阴离子)近几年来引起人们的极大关注. 通过结构工程、表界面工程、材料与能带工程以及入射光管理工程, 目前基于有机-无机杂化钙钛矿的光伏器件已经展示出高于20%的能量转换效率^[1~4], 在新一代的绿色能源产业中表现出广阔的应用前景.

另一方面, 有机-无机杂化钙钛矿也具有十分优异的光致发光特性: 不仅荧光量子产率可高达95%^[5], 其光谱色纯度也十分理想(光谱半峰宽小于20 nm)^[6]. 相比于传统的有机半导体材料, 有机-无机杂化钙钛矿的另一个优势在于, 它可以在分子水平上通过调控自身组分来直接调控其带隙^[7], 从而实现了在可见光范围内的全色彩发射^[6,8,9]. 在能级结构上, 有机-

引用格式: 熊自阳, 吴小龔, 高春红, 等. 基于金纳米粒子修饰空穴注入层的高效率钙钛矿发光二极管. 科学通报, 2017, 62: 3774~3782

Xiong Z Y, Wu X Y, Gao C H, et al. Highly efficient PeLEDs using gold nanoparticles modified PEDOT:PSS as the hole injection layer (in Chinese). Chin Sci Bull, 2017, 62: 3774~3782, doi: 10.1360/N972017-00239

无机杂化钙钛矿与有机半导体材料(有机小分子或有机聚合物)十分相似. 这样, 结合低温溶液法制备工艺, 就使得实现层状的有机-无机杂化钙钛矿电致发光器件(PeLEDs)成为可能.

自2014年Tan等人^[8]首次在室温下, 以低温溶液法分别成功制备了 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ 为基的红光PeLEDs和 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ 为基的绿光PeLEDs以来, 短短的3年内, PeLEDs迅速成为全世界科学家的研究热点. 目前, PeLEDs的最高外量子效率(EQE)已从最初的0.12%快速攀升至如今的11.7%^[5-19], 达到了传统有机电致发光器件(OLEDs)的水平. 综合相关领域已报道的文献, 人们主要通过以下两个方面来提升PeLEDs的性能. (1) 改善钙钛矿薄膜的成膜质量^[10-14]. 在PeLEDs中, 由于电子和空穴在钙钛矿层中复合发光, 因此钙钛矿薄膜的成膜质量十分重要. 但是, 直接利用钙钛矿前驱体溶液一步旋涂制备得到的钙钛矿薄膜, 其成膜质量往往较差. 表现对衬底覆盖度很低, 钙钛矿薄膜中出现孔洞. 这样, 注入载流子会通过钙钛矿薄膜中的孔洞进行非辐射复合, 这导致了PeLEDs的漏电流损失和低的电流效率. 因此, Yu等人^[10]和Jiao等人^[11]分别将HBr和氯苯引入钙钛矿前驱体溶液, 以此方法得到的前驱体混合溶液, 制备的钙钛矿薄膜的成膜质量较高. 又如, Cho等人^[12]报道了一种“纳米微晶钉扎法”(nanocrystal pinning, NCP), 实现了钙钛矿薄膜的全膜覆盖. 另外, 将钙钛矿晶粒嵌入到导电聚合物polyimide precursor dielectric(PIP)^[13]或poly-(ethylene oxide) (PEO)^[14]中, 亦可获得无针孔的钙钛矿薄膜, 制备出性能优良的PeLEDs. (2) 提升钙钛矿薄膜界面的载流子注入效率. 尽管钙钛矿薄膜的缺陷态密度很低^[20]、双极子传输性能优越^[21], 但是钙钛矿薄膜与空穴/电子传输层界面, 依旧存在一定的能级势垒(通常为0.1~1.1 eV)^[6], 从而影响了载流子的注入效率. 因此, Kim等人^[6,15]在空穴注入层poly(3,4-ethylene dioxythiophene):poly(styrene sulfonate)(PEDOT:PSS)中掺入tetrafluoroethylene-perfluoro-3,6-dioxo-4-methyl-7-octene-sulfonic acid copolymer (PFI)和 MoO_3 来调节PEDOT:PSS的功函数, 减小了空穴的注入势垒, 增强了空穴的注入能力. Wang等人^[16]在电子传输层(ZnO)和钙钛矿层之间加入一层聚乙烯亚胺(PEI), 既降低了ZnO的功函数(增强了电子注入效率), 也提升了钙钛矿薄膜的成膜质量, 从而制备出高性能的 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ 的红光

PeLEDs和 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ 的绿光PeLEDs. 最后, Ling等人^[17]发现, 当双极性导电共混聚合物poly(9-vinyl-carbazole):2-(4-biphenyl)-5-phenyl-1,3,4-oxadiazole (PVK:PBD)旋涂在钙钛矿层上时, 可以有效地填充钙钛矿层中的孔洞, 并增强钙钛矿层中的载流子输运特性. 本课题组^[18]在先前的工作中, 将含有PVK:1,3,5-Tris(1-phenyl-1H-benzimidazol-2-yl)benzene(TPBi)甲苯溶液加入 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ 的二甲基甲酰胺(DMF)前驱体溶液中, 利用该混合溶液制备的PeLEDs不仅实现了钙钛矿晶粒的全膜覆盖, 还同时增强了载流子的平衡传输, 也得到十分优异的电致发光性能. 由此可见, 要想进一步提升PeLEDs的电致发光性能, 不仅需要钙钛矿材料进一步的结构设计与改性, 更需要从器件结构上寻求辅助.

在优化光电器件性能方面, 金属纳米粒子以其特殊的小尺寸效应提供了诸多材料没有的特殊优势, 例如合成方法的简便性, 纳米结构的多样性, 器件修饰的易操作性, 光电性能增强的可控性等^[22]. 在研究OLEDs过程中, 人们发现对发光层界面或发光层内部进行金属纳米粒子修饰, 利用表面等离子体局域共振效应(LSPR), 可以加速发光层激子的辐射退激过程, 使薄膜的光致发光效率^[23]和电致发光效率^[22]都得到显著的提升. 基于该研究思想, 本文首先用“Frens法”合成了粒径为~20 nm的水溶性金纳米粒子(Au NPs), 然后按一定的体积比加入到空穴注入层PEDOT:PSS中, 制备成Au NPs修饰的PeLEDs. 实验结果表明, 加入Au NPs后, PEDOT:PSS/ $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ 钙钛矿薄膜的荧光寿命明显减短, 荧光发射得到显著增强(为原先的~2.41倍). 而在电致发光方面, 基于ITO/Au NPs:PEDOT:PSS/PVK: $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$:TPBi/TPBi/ Cs_2CO_3 /Al的PeLEDs, 其启亮电压为~3.0 V, 最大亮度为~16050 cd/m², 最高电流效率为~7.02 cd/A. 该电致发光特性明显优于无Au NPs修饰的PeLEDs(启亮电压为~3.2 V, 最大亮度为~7156 cd/m², 最高电流效率为~4.74 cd/A). 本工作首次将Au NPs应用于 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ 的PeLEDs中, 制作工艺简单可靠, 为将来进一步探索低成本、高效率的PeLEDs提供了一种可行的思路.

1 实验与测量

本实验所做PeLEDs器件的PEDOT:PSS层的厚度为~30 nm, 为避免金纳米粒子与钙钛矿发光层直接

接触而导致的发光淬灭, 本实验采用Frens法^[22,24]制备了粒径为~20 nm的水溶性金纳米粒子. 其制备方法为: 首先, 将氯金酸(HAuCl_4)先配置成0.25 mmol/L的水溶液, 取100 mL加热至沸. 其次, 剧烈搅拌下加入1 mL的5%的柠檬酸三钠($\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)水溶液. 剧烈搅拌情况下继续加热煮沸约15 min. 此时可以观察到溶液颜色为淡黄色的 HAuCl_4 溶液在 $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 加入后很快地变成了灰色, 然后变成黑色, 随后逐渐稳定为酒红色的溶液. 整个颜色转变过程约2~3 min. 最后, 停止加热, 持续搅拌Au NPs溶液冷却至室温, 得到Au NPs水溶液.

参考本课题组的前期工作^[18]来制备PVK: $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$:TPBi前驱体溶液: 将 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Br}$ (西安宝莱特光电科技有限公司, 纯度>99.5%) and PbBr_2 (西安宝莱特光电科技有限公司, 纯度>99.5%)以1.5:1摩尔比混合溶解DMF溶剂中, 室温下搅拌12 h后形成~40 wt%的 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ 溶液. PVK(Alfa Aesar, 纯度>99.9%)和TPBi(江苏方晟光电科技有限公司, 纯度>99%)分别以8.3和16.6 mg/mL溶于甲苯溶剂中, 室温下搅拌6 h后形成PVK:TPBi甲苯混合溶液. 随后, 取浓度为40 wt%的 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ 前驱体溶液(约210 μL), 在搅拌条件下以每次10 μL 的体积逐滴加入PVK:TPBi甲苯溶液, 直到钙钛矿溶液饱和(此时加入的PVK:TPBi甲苯溶液的体积约为40 μL). 饱和时, 40 wt%的 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ 前驱体溶液与PVK:TPBi甲苯溶液的体积比约为5:1. 将混合溶液继续搅拌3 h, 得到PVK: $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$:TPBi前驱体溶液. 其中, 甲苯作为 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ 的反溶解溶剂, 可以加快 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ 的结晶速率, 改善钙钛矿薄膜的成膜质量^[5,16,18]. PVK:TPBi用于提高钙钛矿发光层中双极载流子的平衡传输特性^[18].

采用旋涂工艺和热蒸发工艺制备PeLEDs. Au NPs修饰的器件结构为: ITO/Au NPs:PEDOT:PSS/PVK: $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$:TPBi/TPBi/ Cs_2CO_3 /Al. 其中, ITO为阳极(深圳湘城华南科技有限公司), Au NPs:PEDOT:PSS作为空穴注入层(由Au NPs水溶液和PEDOT:PSS(AI4083 CLEVIOS)以体积比0.2:1混合得到), 其具体制作流程为: 取40 μL 的Au NPs加入到200 μL 的PEDOT:PSS中, 常温下混合搅拌1 h, 后移入温度为5~10°C的冰箱中保存12 h, 旋涂之前常温搅拌20 min, PVK: $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$:TPBi作为发光层,

TPBi作为电子传输层, Cs_2CO_3 /Al作为阴极. 作为对比, 我们同样制备了未进行Au NPs修饰的PeLEDs, 器件结构为: ITO/PEDOT:PSS/PVK: $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$:TPBi/TPBi/ Cs_2CO_3 /Al. 整个制备过程与本课题组先前报道的工作^[18]一致. PeLEDs的有效面积为~6 mm², 制备完毕后在手套箱中进行封装.

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(PL谱)由Hitachi F-2500荧光分光光度计测得, 钙钛矿薄膜的荧光寿命曲线由Horiba Jobin Yvon FL-TCSPEC瞬态光谱仪得到. PeLED的电流-亮度-电压(*I*-*B*-*V*)特性曲线由Keithley2400电源和经过校正的硅光电探头(北京师范大学光电仪器厂, ST-86LA)共同测得. PeLED的电致发光光谱(EL谱)由PR670光谱光度计采集. 上述所有测量, 都是在室温大气环境中进行.

2 结果与讨论

PeLEDs的能级结构如图1所示. 相关材料的能级数值选自参考文献[25].

在发光层PVK: $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$:TPBi中, $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ 的最低未被占用分子轨道(LUMO)约为-3.4 eV, 低于TPBi的LUMO(约为-2.7 eV), 因此从阴极注入的电子能容易从电子传输层TPBi注入到 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ 中. 但是, $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ 最高被占用分子轨道(HOMO)约为-5.7 eV(与PVK的HOMO(约为-5.8 eV)相当), 远低于PEDOT:PSS的功函数-5.2 eV, 其势垒高度高达0.6 eV. 这说明, 从阳极注入的空穴很难从PEDOT:PSS上注入到PVK或 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ 中. 所以, 电子-空穴的复合区更靠近PEDOT:PSS/ $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$

图1 (网络版彩色)Au NPs修饰的PeLEDs的能级结构示意图

Figure 1 (Color online) The scheme of energy level diagram of Au NPs modified PeLEDs

界面. 而在该界面处形成的激子很容易被累积在此处的剩余载流子(空穴)淬灭, 导致激子的非辐射退激^[22], 从而降低PeLEDs的电致发光效率. 显然, 加快PEDOT:PSS/CH₃NH₃PbBr₃界面处激子的发光辐射退激速率, 可以有效减少界面处激子被剩余载流子淬灭的几率, 成为进一步提升PeLEDs的电致发光效率的重要突破口.

先前的研究工作发现^[22], 将Au NPs掺入PEDOT:PSS, 既可以利用Au NPs表面的LSPR效应加速发光层界面处激子的辐射退激速率, 又可以避免Au NPs与发光层直接接触导致的荧光淬灭, 是提高薄膜的光致发光效率和电致发光效率的有效手段. 此时, 激子的自发辐射的速率 $k_r(r, \omega)$ 由爱因斯坦几率系数 A_{21} 给出:

$$k_r(r, \omega) = A_{21} = \frac{\pi\omega}{\hbar n^2} |D|^2 \rho(r, \omega), \quad (1)$$

其中, D 为跃迁矩阵元, n 为周围介质的折射率, ρ 为电磁场的光子态密度. 当等离子体共振吸收谱与荧光

团发射谱存在很好的交叠时, 表面等离激元和辐射中心(ρ)之间电磁场的耦合作用增强, 将对自发辐射的速率起到加速作用^[22]. 如图2(a)所示, Au NPs的共振吸收谱(峰位~520 nm)与发光层CH₃NH₃PbBr₃的荧光发射谱(峰位~534 nm)重叠得很好, 因此理论上Au NPs可以加快CH₃NH₃PbBr₃激子的发光辐射退激速率. 在理论上, 我们首先使用有限时域差分法(FDTD)^[22]来模拟Au NPs的局域表面态等离激元电磁场在PeLEDs中的分布, 如图2(b)所示. 其中, Z轴是入射光方向, X轴是极化的方向. 结果发现, Au NPs表面态等离激元的电磁场可以有效地覆盖PEDOT:PSS/CH₃NH₃PbBr₃的界面, 并在该界面处强度达到最强. 据此, 我们建立了PeLEDs中激子分布的模型示意图, 如图2(c)和(d)所示. 当PEDOT:PSS未进行Au NPs修饰时, 在PEDOT:PSS/CH₃NH₃PbBr₃界面处复合的激子相当一部分被累积在该界面的剩余载流子淬灭(图2(c), 深色球). 而引入Au NPs后, 原本淬灭的激子由于LSPR效应加速了激子的发光辐射跃迁速率, 使得

图 2 (网络版彩色)基于Au NPs的表面等离激元效应. (a) Au NPs溶液的吸收谱与PVK:CH₃NH₃PbBr₃:TPBi钙钛矿薄膜的PL发射谱; (b) FDTD法模拟Au NPs的表面态等离激元电磁场在PeLEDs中的分布; (c)和(d)分别为加入Au NPs前、后PeLEDs中激子分布的模型示意图, 浅色、深色小球分别代表可发光的激子和被淬灭的激子

Figure 2 (Color online) LSPR effects of Au NPs. (a) The absorption of Au NPs aqueous solution and PL spectra of PVK:CH₃NH₃PbBr₃:TPBi film; (b) theoretical electric field profile in the PeLEDs by FDTD; (c) and (d) schematic diagram of excitations and emission distribution variation without and with Au NPs. Black and light spheres represent quenched excitations and emit photons, respectively

原本被淬灭的激子转换为发射光的形式(图2(d), 浅色球), 从而大幅度提升了激子的利用率。

为了验证该模型的可靠性, 我们分别测试了有、无 Au NPs 修饰的 PEDOT:PSS/PVK:CH₃NH₃PbBr₃:TPBi 薄膜的荧光寿命衰减曲线和 PL 光谱, 实验结果分别如图 3(a) 和 (b) 所示。其中, 荧光寿命曲线可以通过下式进行拟合

$$I = A_1 e^{-\frac{t}{\tau_1}} + A_2 e^{-\frac{t}{\tau_2}} + A_3 e^{-\frac{t}{\tau_3}}, \quad (2)$$

其中, I 为荧光强度, τ_1 , τ_2 和 τ_3 分别为 3 部分衰减项的寿命, A_1 , A_2 和 A_3 分别为这 3 部分衰减项的比例权重。拟合参数由表 1 给出。

整个衰减过程的平均寿命 τ_{avg} , 由下式计算得到

$$\tau_{\text{avg}} = \frac{A_1 \tau_1 + A_2 \tau_2 + A_3 \tau_3}{A_1 + A_2 + A_3}. \quad (3)$$

我们发现, 当无 Au NPs 修饰时, CH₃NH₃PbBr₃ 激子的荧光寿命为 6.12 ns; 当加入 Au NPs 后, 其荧光寿命降低为 0.79 ns。可见 Au NPs 降低了 CH₃NH₃PbBr₃ 激子的荧光寿命, 从而加快了激子的发光辐射跃迁速率(理论上, 激子发光辐射跃迁速率反比于激子的荧光寿命)。

稳态 PL 光谱可以反映出“Au NPs 加快激子的发

光辐射跃迁速率”对钙钛矿薄膜光致发光的影响。PVK:CH₃NH₃PbBr₃:TPBi 薄膜的荧光由一束 ~365 nm 激光激发。从图 3(b) 中可以看出, 无 Au NPs 修饰的 PVK:CH₃NH₃PbBr₃:TPBi 薄膜的荧光发射强度仅为 $\sim 4.42 \times 10^{-4} \text{ W}/(\text{sr m}^2)$; 当加入 Au NPs 后, PVK:CH₃NH₃PbBr₃:TPBi 薄膜的荧光发射强度有了很大幅度的提升, 达到 $\sim 1.06 \times 10^{-3} \text{ W}/(\text{sr m}^2)$, 为原先的 2.41 倍。可见加入 Au NPs 后, PEDOT:PSS/CH₃NH₃PbBr₃ 界面处的激子利用率确实得到了提高, 从而改善了钙钛矿薄膜的光致发光特性。由于 PeLEDs 的电致发光效率正比于钙钛矿的光致发光效率, 因此 Au NPs 对钙钛矿薄膜的光致发光特性的改善, 将有望提升 PeLEDs 的电致发光效率。

PeLEDs 的电流-亮度-电压 (I - B - V) 特性曲线如图 4(a)~(c) 所示。其中, 电流密度-电压 (J - V) 特性曲线如图 4(a) 所示。可以看到, 有、无 Au NPs 修饰的 PeLEDs 都呈现出典型的发光二极管特性, 即外加偏压超过器件的开启电压后, 随着偏压的增高, 器件的电流密度呈现出幂指数型的增长。而且我们发现, PeLEDs 在 Au NPs 修饰后, 器件的电流密度(在相同电压下)在一定程度上得到了提升。这说明, 除了上述的光学效应, Au NPs 对 PeLEDs 也产生了一定的电学效应^[26,27]。

图 3 (网络版彩色)有、无 Au NPs 修饰的 PEDOT:PSS/PVK:CH₃NH₃PbBr₃:TPBi 薄膜的光学特性。(a) 有、无 Au NPs 修饰的 PEDOT:PSS/PVK:CH₃NH₃PbBr₃:TPBi 薄膜的荧光寿命衰减曲线;(b) 二者的 PL 发射谱, 插图 ① 和 ② 分别为二者在有、无 ~365 nm 紫外灯照射下的实物照片

Figure 3 (Color online) Optical properties of PVK:CH₃NH₃PbBr₃:TPBi film with and without Au NPs. (a) Time-resolved PL spectra of PVK:CH₃NH₃PbBr₃:TPBi film with and without Au NPs; (b) PL spectra of above two films, and the inset ① and ② show the photograph of two films without and with ~365 nm UV lamp irradiation, respectively

表 1 有、无 Au NPs 修饰的 PEDOT:PSS/PVK:CH₃NH₃PbBr₃:TPBi 薄膜的荧光寿命曲线拟合参数

Table 1 The fit parameters used in tri-exponential decay of PEDOT:PSS/PVK:CH₃NH₃PbBr₃:TPBi film with and without Au NPs

薄膜	A_1 (%)	τ_1 (ns)	A_2 (%)	τ_2 (ns)	A_3 (%)	τ_3 (ns)
with Au NPs	10.46	1.74	2.62	11.6	86.91	0.347
w/o Au NPs	19.87	3.81	15.61	33.5	64.52	0.307

图 4 (网络版彩色)有、无Au NPs修饰的PeLEDs的电流-亮度-电压(I - B - V)特性曲线. (a) 电流密度-电压(J - V)曲线; (b) 亮度-电压(B - V)曲线; (c) 电致发光效率-电流密度(current efficiency- J)曲线; (d) 不同偏压下PeLEDs的EL谱, 插图展示了Au NPs修饰的PeLEDs在7 V偏压下工作的实物照片

Figure 4 (Color online) The current density-brightness-voltage (I - B - V) characteristics of PeLEDs with and without Au NPs. (a) Current density-voltage (J - V) characteristics; (b) brightness-voltage (B - V) characteristics; (c) EL efficiency-current density (current efficiency- J) characteristics; (d) EL spectra of above two films, and the inset shows the photograph of working Au NPs modified PeLEDs under bias of 7 V

该电学效应可能来源于以下两个方面: (1) Au NPs拉低了原先PEDOT:PSS的能级^[26], 从而降低了PEDOT:PSS与 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ 的HOMO之间的能级势垒, 使得空穴更容易注入到 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ 中; (2) Au NPs改善了原先PEDOT:PSS的导电性^[27], 从而降低了整个PeLEDs的电阻, 提升了PeLEDs中载流子传输特性. Au NPs的这些电学效应在一定程度上也有助于PeLEDs的电致发光性能的提升. PeLEDs的亮度-电压(B - V)特性曲线如图4(b)所示. 首先, Au NPs修饰的PeLEDs的启亮电压为~3.0 V(启亮电压定义为: 器件亮度为1 cd/m^2 时对应的电压值), 略低于无Au NPs修饰的PeLEDs的启亮电压(~3.2 V), 说明Au NPs的加入可以降低PeLEDs的启亮电压. 其次, Au NPs修饰后, PeLEDs的电致发光强度(在相同电压下)得到了十分显著的提升, 其最大亮度(B_{max})达到了~16050 cd/m^2 , 是未进行Au NPs修饰的PeLEDs的~2.24倍(B_{max} 仅为~7156 cd/m^2). PeLEDs的电致发光强度的提

升, 既来源于器件中电流密度的增大, 更归因于上述Au NPs的LSPR效应. PeLEDs的电致发光效率-电压(current efficiency- V)特性曲线如图4(c)所示. 可以看到, 对于Au NPs修饰的PeLEDs, 随着电压的升高, 器件的电致发光效率也逐渐升高, 并且当电压达到~6.6 V时, 器件的电致发光效率达到最大, 最大效率为~7.02 cd/A . 值得一提的是, 该电致发光效率领先于目前大部分 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ 的PeLEDs的结果^[10~17]. 之后, 再继续增加偏压, 大电流引起的焦耳热会使得器件老化衰减^[16], 于是电致发光效率开始逐渐下降. 未进行Au NPs修饰的PeLEDs表现出类似的current efficiency- V 特性曲线, 但是其电致发光效率仅为~4.74 cd/A . 这说明, Au NPs不仅大幅度提升了PeLEDs的电致发光强度, 也显著改善了PeLEDs的电致发光效率. 最后, 不同偏压下, 有、无Au NPs修饰的PeLEDs的电致发光光谱(EL谱)如图4(d)所示, 插图展示了Au NPs修饰的PeLEDs在7 V偏压的实物工

作照片. 由该实验可知, 有、无Au NPs修饰的PeLEDs在电激发的条件下都发射出明亮的绿光, 其发射峰位于~532 nm, 半峰宽仅为~20 nm, CIE坐标为(0.21, 0.74). 这说明, 两种PeLEDs的发射都来自于CH₃NH₃-PbBr₃激子的发光辐射退激(本征发射), Au NPs仅仅是加快了CH₃NH₃PbBr₃激子的发光辐射退激速率, 而对CH₃NH₃PbBr₃激子能级没有产生影响, PeLEDs中也没有产生额外的激发态(例如, 激基复合物或激基缔合物等), 从而保持了PeLEDs很高的色纯度. 另外, 在相同电压下(6 V), Au NPs修饰的PeLEDs的电致发光强度(~1.82×10⁻³ W/(sr m²)), 同样也强于无Au NPs修饰的PeLEDs的电致发光强度(仅为~1.38×10⁻³ W/(sr m²)). 该结果也与图3(b)中, Au NPs增强PVK:CH₃NH₃-PbBr₃:TPBi薄膜的光致发光强度的规律相一致.

3 结论

本工作中, 我们以Frens法制备了粒径为20 nm的水溶性Au NPs, 采用Au NPs溶液与空穴注入材料PEDOT:PSS按一定的体积比互混的策略, 得到了Au NPs修饰的PEDOT:PSS, 并于应用于CH₃NH₃PbBr₃

发光特性的研究. 实验发现, Au NPs的表面等离子体局域共振吸收谱与发光层CH₃NH₃PbBr₃的荧光发射谱重叠得很好, 因此Au NPs能加快PEDOT:PSS/CH₃NH₃PbBr₃界面处激子的发光辐射退激速率, 从而减少了该界面处的激子被附近的剩余载流子(空穴)淬灭的数量, 使界面处更多的激子被用来发光, 从而提高了激子的利用率. 在光致发光方面, Au NPs修饰后的PEDOT:PSS/CH₃NH₃PbBr₃钙钛矿薄膜, 其荧光发射强度得到了显著增强, 是未进行Au NPs修饰的~2.41倍. 在电致发光方面, 基于ITO/Au NPs:PEDOT:PSS/PVK:CH₃NH₃PbBr₃:TPBi/TPBi/Cs₂CO₃/Al的PeLEDs, 其启亮电压为~3.0 V, 最大亮度为~16050 cd/m², 最高电流效率为~7.02 cd/A. 该电致发光特性要明显优于未经Au NPs修饰的PeLEDs(启亮电压为~3.2 V, 最大亮度为~7156 cd/m², 最高电流效率为~4.74 cd/A). 而且, 电致发光光谱表明, Au NPs不会影响PeLEDs发光的色纯度. 本工作首次将Au NPs应用于CH₃NH₃PbBr₃的PeLEDs, 制作工艺简单可靠, 为将来进一步探索低成本、高效率的PeLEDs提供了一种可行的研究思路 and 重要的实验依据.

参考文献

- 1 Kojima A, Teshima K, Shirai Y, et al. Organometal halide perovskites as visible-light sensitizers for photovoltaic cells. *J Am Chem Soc*, 2009, 131: 6050–6051
- 2 Kim H, Lee C, Im J, et al. Lead iodide perovskite sensitized all-solid-state submicron thin film mesoscopic solar cell with efficiency exceeding 9%. *Sci Rep*, 2012, 2: 591
- 3 Zhou H, Chen Q, Li G, et al. Photovoltaics. Interface engineering of highly efficient perovskite solar cells. *Science*, 2014, 345: 542–546
- 4 Jeon N, Noh J, Yang W, et al. Compositional engineering of perovskite materials for high-performance solar cells. *Nature*, 2015, 517: 476–480
- 5 Li X, Wu Y, Zhang S, et al. CsPbX₃ Quantum dots for lighting and displays: Room-temperature synthesis, photoluminescence superiorities, underlying origins and white light-emitting diodes. *Adv Funct Mater*, 2016, 26: 2435–2445
- 6 Kim Y, Cho H, Heo J H, et al. Multicolored organic/inorganic hybrid perovskite light-emitting diodes. *Adv Mater*, 2015, 27: 1248–1254
- 7 Schmidt L C, Pertegás A, González-Carrero S, et al. Nontemplate synthesis of CH₃NH₃PbBr₃ perovskite nanoparticles. *J Am Chem Soc*, 2014, 136: 850–852
- 8 Tan Z K, Moghaddam R S, Lai M L, et al. Bright light-emitting diodes based on organometal halide perovskite. *Nat Nanotechnol*, 2014, 9: 687–692
- 9 Sadhanala A, Ahmad S, Zhao B, et al. Blue-green color tunable solution processable organolead chloride-bromide mixed halide perovskites for optoelectronic applications. *Nano Lett*, 2015, 15: 6095–6101
- 10 Yu J C, Kim D B, Jung E D, et al. High-performance perovskite light-emitting diodes via morphological control of perovskite films. *Nanoscale*, 2016, 8: 7036–7042
- 11 Jiao B, Zhu X, Wu W, et al. A facile one-step solution deposition via non-solvent/solvent mixture for efficient organometal halide perovskite light-emitting diodes. *Nanoscale*, 2016, 8: 11084–11090
- 12 Cho H, Jeong S, Park M, et al. Overcoming the electroluminescence efficiency limitations of perovskite light-emitting diodes. *Science*, 2015, 350: 1222–1225
- 13 Li G, Tan Z, Di D, et al. Efficient light-emitting diodes based on nanocrystalline perovskite in a dielectric polymer matrix. *Nano Lett*, 2015, 15: 2640–2644

- 14 Li J, Bade S G R, Shan X, et al. Single-layer light-emitting diodes using organometal halide perovskite/poly(ethylene oxide) composite thin films. *Adv Mater*, 2015, 27: 5196–5202
- 15 Kim D B, Yu J C, Nam Y S, et al. Improved performance of perovskite light-emitting diodes using a PEDOT:PSS and MoO₃ composite layer. *J Mater Chem C*, 2016, 4: 8161–8165
- 16 Wang J, Wang N, Jin Y, et al. Interfacial control toward efficient and low-voltage perovskite light-emitting diodes. *Adv Mater*, 2015, 27: 2311–2316
- 17 Ling Y, Yuan Z, Tian Y, et al. Bright light-emitting diodes based on organometal halide perovskite nanoplatelets. *Adv Mater*, 2016, 28: 305–311
- 18 Chen P, Xiong Z, Wu X, et al. Highly efficient perovskite light-emitting diodes incorporating full film coverage and bipolar charge injection. *J Phys Chem Lett*, 2017, 8: 1810–1818
- 19 Wang N, Cheng L, Ge R, et al. Perovskite light-emitting diodes based on solution-processed self-organized multiple quantum wells. *Nat Photon*, 2016, 10: 699–704
- 20 Shi D, Adinolfi V, Comin R, et al. Low trap-state density and long carrier diffusion in organolead trihalide perovskite single crystals. *Science*, 2015, 347: 519–522
- 21 Xing G, Mathews N, Sun S, et al. Long-range balanced electron- and hole-transport lengths in organic-inorganic CH₃NH₃PbI₃. *Science*, 2013, 342: 344–347
- 22 Wu X, Liu L, Choy W C H, et al. Substantial performance improvement in inverted polymer light-emitting diodes via surface plasmon resonance induced electrode quenching control. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2014, 6: 11001–11006
- 23 Shang L, Chen H J, Dong S J. Electrochemical preparation of silver nanostructure on the planar surface for application in metal-enhanced fluorescence. *J Phys Chem C*, 2007, 111: 10780–10784
- 24 Frens G. Controlled nucleation for the regulation of the particle size in monodisperse gold suspensions. *Nat Phys Sci*, 1973, 241: 20–22
- 25 Veldhuis S A, Boix P P, Yantara N, et al. Perovskite materials for light-emitting diodes and lasers. *Adv Mater*, 2016, 28: 6804–6834
- 26 Wang D H, Park K H, Seo J H, et al. Enhanced power conversion efficiency in PCDTBT/PC₇₀BM bulk heterojunction photovoltaic devices with embedded silver nanoparticle clusters. *Adv Energy Mater*, 2011, 1: 766–770
- 27 Ko S J, Choi H, Lee W, et al. Highly efficient plasmonic organic optoelectronic devices based on a conducting polymer electrode incorporated with silver nanoparticles. *Energy Environ Sci*, 2013, 6: 1949–1955

Summary for “基于金纳米粒子修饰空穴注入层的高效率钙钛矿发光二极管”

Highly efficient PeLEDs using gold nanoparticles modified PEDOT:PSS as the hole injection layer

XIONG ZiYang¹, WU XiaoYan^{2*}, GAO ChunHong^{1*}, LIN ChunYan³, XIONG ZuHong¹ & CHEN Ping^{1*}

¹MOE Key Laboratory on Luminescence and Real-Time Analysis, School of Physical Science and Technology, Southwest University, Chongqing 400715, China;

²Institute of Fluid Physics, China Academy of Engineering Physics, Mianyang 621900, China;

³Institute for Clean Energy and Advanced Materials (ICEAM) of Chongqing, Faculty of Materials and Energy, Southwest University, Chongqing 400715, China

*Corresponding authors, E-mail: wuxiaoyan1219@sina.cn; gch0122@163.com; chenping206@126.com

Organic-inorganic hybrid perovskite light-emitting diodes (PeLEDs) have attracted increasing attentions recently due to their great potential in flat panel display and lightening as well as other advantages such as low cost, ease of fabrication, high color purity, and tunable emission from the visible to infrared wavelengths. Improving the electroluminescent efficiency and the device stability of PeLEDs became hot spots in recent studies. To achieve highly efficient PeLEDs, two critical criteria must be satisfied: pinhole-free perovskite film to suppress leakage currents and optimized device structures with minimum injection barriers that guarantee balanced charge injection into perovskites. Over the last decades, metallic nanostructures have been focused on improving the efficiency of organic optoelectronic devices, which is mainly based on the optical and electrical effects of metal nanoparticles (NPs), including localized surface plasmon resonance (LSPR)-enhanced fluorescence, electrical properties, interface effect, light scattering, and so on. However, there is few research dedicated to the metal plasmonic enhanced electroluminescence of perovskite. Driven by this motivation, metal NPs may provide many advantages in improving the performance of PeLEDs through optimizing the device structure. In this work, gold nanoparticles (Au NPs) aqueous solution (with Au NPs diameter of ~20 nm) was first synthesized by “Frens” method. And then, the Au NPs modified poly(3,4-ethylene dioxythiophene):poly(styrene sulfonate) (PEDOT:PSS), which was obtained by mixing Au NPs aqueous solution with PEDOT:PSS with a desired volume ratio of 0.2:1, was introduced into CH₃NH₃PbBr₃-based PeLEDs as the hole injection layer. It should be noted that the ~20 nm Au NPs was fully covered by ~45 nm PEDOT:PSS layer in order to avoid direct contact with the active layer of CH₃NH₃PbBr₃, which is critical to prevent excitations quenching by a nonradiative energy transfer process at the surfaces of the metal NPs. Results show that, the photoluminescence (PL) and electroluminescence (EL) of CH₃NH₃PbBr₃ film are both enhanced by ~2.41 fold and ~1.48 fold by the Au NPs, respectively. For the Au NPs modified PeLEDs with structure of ITO/Au NPs: PEDOT:PSS/PVK:CH₃NH₃PbBr₃:TPBi/TPBi/Cs₂CO₃/Al, the turn-on voltage was ~3.0 V, the maximum luminance was ~16050 cd/m², and the maximum current efficiency was ~7.02 cd/A, compared to the performance of the reference PeLEDs without Au NPs modification which exhibited the turn-on voltage of ~3.2 V, the maximum luminance of ~7156 cd/m², and the maximum current efficiency of ~4.74 cd/A. By studying the underlying mechanisms, we found that the absorption spectra of Au NPs and PL spectra of CH₃NH₃PbBr₃ film overlapped to each other very well, indicating that the LSPR effect of Au NPs could accelerate radiative decay rate of CH₃NH₃PbBr₃ excitations accumulated at PEDOT:PSS/CH₃NH₃PbBr₃ interface, which is helpful in making full use of CH₃NH₃PbBr₃ excitations by avoiding them being quenched by interfacial excess charge carriers or anode. Our studies have provided an alternative way to further improve the EL efficiency of PeLEDs through interface modification with Au NPs, which is of great importance in both fundamental study of LSPR effect of Au NPs, and their potential applications in PeLEDs.

gold nanoparticles, hole injection layer, high efficiency, perovskite light-emitting diodes

doi: 10.1360/N972017-00239