热蒸发法制备以有机小分子-无机钙钛矿复合薄膜为发光层的白光PeLED

肖双¹, 罗有华¹, 牟海川^{1*}, 王瑞斌^{2*}, 贾钧麟¹

1. 华东理工大学物理学院, 上海 200237;

2. 上海交通大学分析测试中心, 上海 200240

* 联系人, E-mail: hcmu@ecust.edu.cn; rbwang@sjtu.edu.cn

2021-06-27 收稿, 2021-08-04 修回, 2021-08-24 接受, 2021-08-30 网络版发表

摘要 近年来, 金属卤化物钙钛矿发光器件(PeLED)的研究取得了很多突破, 其电致发光(electroluminescence, EL)性能得到了很大提高, 但关于白光PeLED的报道较少. 本文报道了用真空热蒸发法制备结构为ITO/MoO₃/TAPC/TCTA/CsPbBr₃/mCP/TmPyPB/LiF/Al的白光PeLED器件, 其中CsPbBr₃/mCP作为发光层. 扫描电子显微镜和X射线衍射测试结果证明, 热蒸发法可制得微米级尺寸的钙钛矿晶粒, 并且钙钛矿薄膜晶粒的择优生长取向为(100)晶面. 研究发现, 有机小分子材料mCP对钙钛矿薄膜有钝化作用, 可用于改善发光层的成膜性, 减小陷阱密度; 并且陷阱密度随着mCP膜厚增加而减少. 此外, mCP膜厚对白光中不同光色的比例和载流子复合区域的移动也有影响. 当CsPbBr₃膜厚为20 nm、mCP膜厚为10~30 nm时可得到白光PeLED. 其中, 当mCP膜厚为20 nm时, 由于蓝、绿、红光比例最均衡, 所获得的白光质量最好, 其器件的显色指数最高达到89, 最优色坐标则为(0.33, 0.34); 当mCP膜厚为30 nm时器件EL性能最好, 其最大电流效率、亮度、外量子效率和显色指数分别可达0.35 cd/A、341 cd/m²、0.42%和82. 可见白光PeLED的EL性能随mCP增厚而提高(10~30 nm). 对稳态光致发光光谱的研究表明, 波长为380 nm的蓝紫光、620 nm的红光来自mCP, 而波长为520 nm的绿光来自CsPbBr₃. 该白光PeLED器件白光质量高, 且结构简单, 具有一定的应用价值.

关键词 白光钙钛矿发光二极管, 电致发光, 钝化, 热蒸发法

由于金属卤化物钙钛矿材料具有荧光量子效率高、带隙可调、载流子迁移率高、扩散距离长等优异的光学和电学性能^[1~3], 其在太阳能电池^[4~7]、发光二极管^[8~11]、光探测器^[12~14]等光电器件领域有很大的研究价值和发展潜力. 自从2014年Tan等人^[15]报道了三维有机-无机杂化钙钛矿发光二极管以来, 钙钛矿发光器件在短短几年中取得了很大突破. 与有机-无机杂化钙钛矿相比, 全无机的金属卤化物钙钛矿的热稳定性更好, 更不易被分解, 具有一定的优势^[16]. Liang等人^[17]报道了基于CsPbBr₃的全无机钙钛矿太阳能电池暴露于

高湿度和高温下超过3个月都不会分解.

通过调整钙钛矿发光层的成膜质量、减少表面缺陷、改变维度等方法, 单色光钙钛矿发光器件的外量子效率(external quantum efficiency, EQE)已突破20%. 2021年, 韩国首尔大学Lee课题组^[18]采用一种单掺杂合金化策略来减少表面缺陷, 增强电子空穴对辐射复合, 制备的绿光PeLED的EQE达到23.4%. 华侨大学Wei课题组及南方科技大学Wu和Wang课题组^[19]合作, 通过调控晶体取向制备的全无机钙钛矿绿光PeLED的EQE达到16.45%. 多伦多大学Sargent课题组^[20]利用钙钛矿

引用格式: 肖双, 罗有华, 牟海川, 等. 热蒸发法制备以有机小分子-无机钙钛矿复合薄膜为发光层的白光PeLED. 科学通报, 2022, 67: 193–203

Xiao S, Luo Y H, Mu H C, et al. White PeLED with the composite emission layer of organic small molecule and perovskite materials prepared by thermal evaporation (in Chinese). Chin Sci Bull, 2022, 67: 193–203, doi: [10.1360/TB-2021-0625](https://doi.org/10.1360/TB-2021-0625)

量子点表面修复处理来改善载流子迁移率和降低缺陷密度,制备的蓝光PeLED的EQE达到12.3%。瑞典林雪平大学Gao课题组^[21]用分子钝化制备钙钛矿近红外LED,其EQE达到21.6%。

除了发光效率偏低外,白光PeLED也是钙钛矿发光二极管领域的难题之一。白光作为照明和显示领域的重要光源,对钙钛矿白光器件的研究具有十分重要的价值。目前钙钛矿材料光致发光(photoluminescence, PL)白光器件发展较快,荧光量子产率(photoluminescence quantum yield, PLQY)已超过90%^[22]。Luo等人^[23]用蒸镀法制备了以 $\text{Cs}_2(\text{Ag}_{0.60}\text{Na}_{0.40})\text{InCl}_6$ 纯无机钙钛矿材料为发光层的发光器件,该器件实现了PL白光。但由于钙钛矿材料的电荷传输特性较差,在一定程度上降低了其EL白光的效率,也使钙钛矿型EL白光器件的实现遭遇了瓶颈^[24]。有研究者采用复合薄膜以实现EL白光PeLED。Xiong等人^[25]以mCP: $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ 复合薄膜为发光层制备了白光PeLED, EL电流效率为0.15 cd/A。但是,基于 CH_3NH_3 的有机-无机杂化钙钛矿材料对温度和湿度比较敏感,通常导致所制备的PeLED稳定性较差^[26]。Chen等人^[27]制备了以 $\text{CsPb}(\text{Br}_{2.5}\text{I}_{0.5})$:PAN/NPB/ CsPbBr_3 为发光层的白光PeLED,通过向无机钙钛矿中掺杂有机物来提高钙钛矿成膜性,其EL电流效率为0.2 cd/A。华南理工大学Chen等人^[28]通过近场光学耦合实现EQE超过12%的EL白光PeLED,该效率为目前白光PeLED领域的最高EQE。目前,优化白光PeLED的结构和提高白光PeLED的效率仍然需要努力。

目前制备钙钛矿发光器件大多采用溶液法^[1,2],关于热蒸发法制备钙钛矿发光器件的报道较少。虽然热蒸发法制备钙钛矿发光器件的效率不如溶液法,但热蒸发法也有许多优点,例如可以通过控制蒸发速度来控制每种材料的含量,可以制备超薄层和精确控制膜厚,不需要溶剂。特别是对于一些溶解度较差的材料,由于没有合适的溶剂,热蒸发法是最好的选择^[29-31]。因此热蒸发气相沉积在钙钛矿制备方面仍有很大的潜力。

本研究采用热蒸发法制备了以全无机金属卤化物钙钛矿-有机小分子复合薄膜为发光层的白光器件,器件结构为ITO/ MoO_3 /TAPC/TCTA/ CsPbBr_3 /mCP/TmPyPb/LiF/Al,各层均为真空热蒸发制备。其中,钙钛矿 CsPbBr_3 由CsBr和 PbBr_2 双源共蒸制备,沉积 CsPbBr_3 后再蒸镀有机小分子层mCP以制备复合发光层薄膜。发光层的陷阱密度计算结果表明,有机小分子mCP对钙钛矿薄膜有钝化作用,可以减小薄膜的陷阱密度。该

白光器件EL光谱显示,在380、520、620 nm处有发光峰出现,当钙钛矿薄膜与有机小分子薄膜比例合适时,可以实现全光谱发光,得到高质量的白光。对 CsPbBr_3 、 CsPbBr_3 /mCP、mCP的PL光谱研究结果表明, CsPbBr_3 发射峰在520 nm;而mCP除了在380 nm处有蓝紫光外,在750 nm处出现了红光峰; CsPbBr_3 /mCP复合薄膜可见明显的绿光峰(520 nm)及红光峰(700 nm)。研究发现,通过改变有机小分子发光层mCP的厚度可以改变发光层的陷阱密度,调整蓝紫光、绿光和红光的比例以及载流子复合区域,以得到高质量的白光,并提高EL发光性能。本文通过对无机钙钛矿和有机小分子复合白光EL器件的研究,制备了结构和制造工艺简单的白光PeLED,为将来钙钛矿白光EL器件的发展提供了一种方法。

1 材料与方法

(i) 原材料。异丙醇(IPA, 分析纯)购于国药试剂; MoO_3 (纯度为99.5%)购于华原化工;4,4'-cyclohexylidenebis [*N,N*-bis(*p*-tolyl)aniline](TAPC, 纯度为98%)和1,3-bis(9-carbazolyl) benzene(mCP, 纯度为99%)均购于毕得医药;4,4',4'-tris(carbazol-9-yl)-triphenylamine(TCTA, 纯度为98%)、CsBr(纯度为99.5%)和 PbBr_2 (纯度为99%)购于Macklin;1,3,5-tri(m-pyrid-3-yl-phenyl) benzene(TmPyPB, 纯度为99%)购于Lumtec;LiF(纯度为99%)购于安耐吉化学;Al(纯度为99.99%)来自蒂姆新材料。以上原材料均没有进一步处理和提纯。

(ii) 器件结构。白光PeLED器件结构与厚度分别为ITO/ MoO_3 (1 nm)/TAPC(30 nm)/TCTA(5 nm)/ CsPbBr_3 (20 nm)/mCP(10~30 nm)/TmPyPb(50 nm)/LiF(0.6 nm)/Al(80 nm)。其中, MoO_3 、TAPC、TCTA、TmPyPb分别作为空穴注入层、空穴传输层、电子阻挡层、空穴阻挡层/电子传输层。白光PeLED的能级图和器件结构示意图如图S1所示。

(iii) 清洗ITO玻璃。在制备器件前需要对ITO玻璃进行清洗。用DECON90溶液、异丙醇和去离子水依次对ITO玻璃进行30 min的超声清洗,然后用压缩空气吹干。最后,将干净的ITO玻璃导电面朝上放置在紫外臭氧清洗机(PSDP-UV8YT, 中国深圳慧烁机电公司)中,在120°C条件下照射10 min。清洗完成后取出待用。

(iv) 器件制备。将已清洗完成的ITO玻璃移到多源有机气相沉积系统(LN386SA, 中国立宁真空技术研究所)中。蒸镀腔室真空度在 10^{-4} Pa级,该气相沉积系统有

金属室和有机室两个腔室,热蒸发沉积顺序为 MoO_3 、TAPC、TCTA、CsBr和 PbBr_2 、mCP、TmPyPb、LiF、Al。其中,TAPC、TCTA、mCP、TmPyPb等有机物和 MoO_3 在有机室中蒸发沉积,CsBr、 PbBr_2 、LiF、Al等无机物和金属在金属室中蒸发沉积。沉积的速率和膜厚由石英晶体膜厚监测仪(SI-TM216A,中国沈阳赛恩科技)监测。 MoO_3 、LiF以0.05 nm/s的速率分别沉积1和0.6 nm;TAPC、TCTA、TmPyPb以0.2 nm/s的速率分别沉积30、5和50 nm;Al以0.8 nm/s的速率沉积80 nm;CsBr、 PbBr_2 双源共蒸,分别以0.2和0.15 nm/s的速率沉积20和15 nm。钙钛矿沉积完成后在75°C退火6 min以形成 CsPbBr_3 钙钛矿薄膜^[29]。

(v) 性能测试。器件电流-电压(I - V)特性由通用性源表(Keithley 2400, Keithley, 美国)测量;功率效率(power efficiency, PE)、电流效率(current efficiency, CE)和EL光谱由分光辐射亮度计(CS-200A, Konica Minolta, 日本)测量;表面形貌由扫描电子显微镜(scanning electron microscope, SEM)(Nova Nano SEM 450,

FEI, 美国)观察;钙钛矿薄膜晶体结构由X射线衍射(X-ray diffraction, XRD)(D8 Advance达芬奇, BRUKER AXS GMBH, 德国)测量;PL光谱由荧光光谱仪(LS55, PerkinElmer, 美国)测量;薄膜电容(C)- V 特性和单载流子器件 I - V 特性由半导体参数仪(Keithley 4200A, Keithley)测量。所有的测量都在未封装常温中进行。

2 结果与讨论

2.1 形貌表征与钝化分析

CsPbBr_3 薄膜与 CsPbBr_3 /mCP复合薄膜沉积在ITO玻璃衬底上的SEM照片分别如图1(a), (b)所示。与图1(a)相比,图1(b)的 CsPbBr_3 表面发生明显变化,影像变得较为模糊,表明有机物mCP已经沉积在其表面。由于是直接沉积在表面比较粗糙的玻璃上,因此 CsPbBr_3 晶粒分布不是很均匀,钙钛矿晶粒的尺寸在500 nm~1 μm 之间。图1(a)与 CsPbBr_3 沉积在ITO/ MoO_3 (1 nm)/TAPC(30 nm)/TCTA(5 nm)衬底上的SEM照片(图S2)相比有

图1 (网络版彩色)发光层SEM、XRD和FTIR的表征结果。(a) ITO/ CsPbBr_3 (20 nm)的SEM图;(b) ITO/ CsPbBr_3 (20 nm)/mCP(20 nm)的SEM图;(c) CsPbBr_3 (20 nm)和 CsPbBr_3 (20 nm)/mCP(20 nm)的XRD谱图;(d) 纯mCP(20 nm)和 CsPbBr_3 (20 nm)/mCP(20 nm)的FTIR谱图

Figure 1 (Color online) SEM images, XRD and FTIR patterns of emission layer. (a) SEM images of ITO/ CsPbBr_3 (20 nm); (b) SEM images of ITO/ CsPbBr_3 (20 nm)/mCP (20 nm); (c) XRD patterns of CsPbBr_3 (20 nm) and CsPbBr_3 (20 nm)/mCP (20 nm); (d) FTIR patterns of pure mCP (20 nm) and CsPbBr_3 (20 nm)/mCP (20 nm)

明显不同,说明不同衬底对CsPbBr₃的形貌有影响.由于TAPC/TCTA薄膜衬底比玻璃衬底更加致密,因此沉积在TAPC/TCTA衬底上的钙钛矿分布更加均匀.我们对ITO/MoO₃(1 nm)/TAPC(30 nm)/TCTA(5 nm)/CsPbBr₃(20 nm)中Cs元素和Pb元素作能量分布面扫描(energy dispersive spectroscopy, EDS)(图S3).测量结果表明,Cs和Pb的原子比为46.31:53.69(≈1:1),这与CsPbBr₃薄膜的原子比例基本一致,过多的PbBr₂或CsBr都可能因结晶不完全而影响器件的EL性能.XRD表征结果如图1(c)所示,纯CsPbBr₃钙钛矿薄膜在2θ角为15.2°处有较强的衍射峰,说明该方法制备的钙钛矿薄膜晶体择优生长取向为(100)晶面.由于mCP为非晶体有机小分子,因此当钙钛矿薄膜上覆盖一层mCP薄膜后,复合薄膜的衍射峰强度明显减弱.复合薄膜XRD没有产生新的衍射峰,钙钛矿的晶体结构没有发生改变.SEM和XRD结果证明了发光层中钙钛矿晶体CsPbBr₃和有机小分子mCP薄膜的存在,且热蒸发法可以制备结晶较好的大晶粒钙钛矿薄膜,同时mCP可以较好地覆盖在钙钛矿薄膜上.图1(d)为纯mCP薄膜和CsPbBr₃/mCP薄膜的傅里叶变换红外吸收光谱(Fourier transform infrared spectroscopy, FTIR),FTIR光谱显示,加入钙钛矿后mCP的吸收峰没有改变,二者间没有产生新的化合键.XRD和FTIR结果显示mCP对钙钛矿没有分子间钝化.这是因为热蒸发法中钙钛矿和mCP分别成膜,难以产生分子间钝化.

为了研究发光层的陷阱态,我们研究了具有不同mCP膜厚的复合发光层的陷阱密度.空间电荷限制电流(space charge limited current, SCLC)是测量薄膜陷阱密度的常用方法^[32].该方法通过向薄膜两端施加电压,测量电容随电压的变化曲线.由于陷阱态的存在,在欧姆区域注入的电子首先被填充到陷阱中,陷阱态的减少导致薄膜电容逐渐降低,当电子完全充满陷阱态时,薄膜电容上升为不随电压变化的恒定值,该恒定值为薄膜的电容值 C ,使电子刚好完全充满陷阱的电压为陷

阱填充极限电压(voltage of the trap fill limit, V_{TFL}).基于SCLC模型,本研究设计了结构为ITO/MoO₃(2 nm)/CsPbBr₃(40 nm)/mCP(0~30 nm)/Ag(80 nm)的器件来表征发光层薄膜的 V_{TFL} 和电容 C ,用于计算陷阱密度.发光层薄膜介电常数 ϵ_r 由式(1)给出^[33]:

$$C = \frac{\epsilon_0 \epsilon_r S}{d}, \quad (1)$$

其中, C 表示测得的电容值, ϵ_0 是真空介电常量, S 是发光层薄膜面积(本文中 $S=6.5 \text{ mm}^2$), d 是发光层薄膜厚度(本文中 d 分别为40、50、60和70 nm).

陷阱密度 N_t 由式(2)^[32]给出:

$$N_t = \frac{2\epsilon_0 \epsilon_r V_{\text{TFL}}}{qL^2}, \quad (2)$$

其中, q 是基本电荷常量, L 是薄膜厚度.

实验测量数据和计算结果如表1所示.40 nm纯钙钛矿薄膜 V_{TFL} 为2.3 V, N_t 为 $6.968 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$;当mCP膜厚为10 nm时,CsPbBr₃/mCP复合薄膜的 V_{TFL} 降低至1.2 V, N_t 减小至 $3.416 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$,均减小了约1/2,显示出了有机小分子mCP优良的钝化作用.这是因为钙钛矿薄膜成膜性较差,钙钛矿晶粒间存在较多的陷阱空位,有机小分子mCP能够填补到这些陷阱空位中,因此其钝化作用明显.当mCP膜厚继续增加时,CsPbBr₃/mCP复合薄膜的 V_{TFL} 和 N_t 进一步减小.这是由于有机小分子mCP的成膜性优于钙钛矿,随着mCP膜厚的增加,复合发光层的成膜性变好, N_t 进一步减小.由于载流子在陷阱空位中的复合通常是非辐射复合,因此陷阱密度的减小可以提高白光器件的EL性能.

为了进一步说明mCP膜厚对钙钛矿薄膜和白光PeLED器件的影响,我们设计了结构为ITO/MoO₃(2 nm)/TAPC(30 nm)/CsPbBr₃(40 nm)/mCP(0~30 nm)/TAPC(30 nm)/MoO₃(2 nm)/Al(80 nm)的单空穴载流子器件和结构为ITO/TmPyPb(50 nm)/CsPbBr₃(40 nm)/mCP(0~30 nm)/TmPyPb(50 nm)/LiF(0.6 nm)/Al(80 nm)

表1 mCP膜厚对发光层陷阱密度的影响

Table 1 The influence of mCP film thickness on the trap densities of emission layer

发光层组分	$C(\text{pF})$	$V_{\text{TFL}}(\text{V})$	ϵ_r	$N_t(\times 10^{16} \text{ cm}^{-3})$
40 nm CsPbBr ₃	630	2.3	0.438	6.968
40 nm CsPbBr ₃ /10 nm mCP	740	1.2	0.643	3.416
40 nm CsPbBr ₃ /20 nm mCP	590	1.1	0.615	2.080
40 nm CsPbBr ₃ /30 nm mCP	720	0.9	0.876	1.781

的单电子载流子器件^[29], 测试其 I - V 传输特性. 如图2(e), (f)所示, 随着mCP膜厚增加, CsPbBr₃/mCP复合薄膜的方块电阻随之增加, 并且薄膜的致密性得到提高, 其成膜性更好. 更好的成膜性可以减小薄膜的漏电流, 并结合随着mCP膜厚增加明显减小的缺陷密度, 这两个因素共同提高了白光PeLED器件的EL性能.

2.2 mCP膜厚对PeLED白光质量的影响

由于CsPbBr₃与mCP的膜厚对电子-空穴对复合区域有显著影响, 以及CsPbBr₃与mCP不同膜厚比例造成的蓝、绿、红三色比例不同, CsPbBr₃与mCP的膜厚对器件效率和白光质量有很明显的影响. 通过前期研究, 我们得到了当CsPb和PbBr₂共蒸比例为20 nm:15 nm时,

图2 (网络版彩色)mCP膜厚对复合发光层 V_{TFL} 和 C 的影响. mCP膜厚为0(a)、10(b)、20(c)、30 nm(d). 单载流子器件 I - V 特性曲线: (e) 单空穴载流子器件; (f) 单电子载流子器件

Figure 2 (Color online) The influence of mCP film thickness on the V_{TFL} and C . mCP thickness: 0 (a), 10 (b), 20 (c), and 30 nm (d). I - V measurements of the hole-only device (e) and the electron-only device (f)

钙钛矿绿光器件EL性能最好, 因此我们保持钙钛矿层厚度不变来研究mCP层厚度对PeLED的影响. 如图3(a)所示, 当mCP过薄或过厚时显色指数(color render index, CRI)较低, 不能发射高质量白光; 而当mCP厚度为10~30 nm时, 可以得到CRI最高达89且色稳定性较好的白光PeLED. mCP为5 nm时发光层中mCP过薄, 器件的EL光谱几乎只有绿光峰(图3(b)), 这是由于mCP过薄使得载流子复合区域几乎集中在钙钛矿层; 而当mCP厚度为40 nm时发光层中mCP过厚, 器件EL光谱基本上只有蓝紫光和红光峰, 这是因为mCP过厚使得载流子复合区域几乎集中在mCP层. 当mCP厚度为10~30 nm时, 器件的EL谱覆盖了整个可见光的波长区域, 基本上达到了全光谱发射, 载流子既在mCP层发生复合发

光, 也在钙钛矿层发生复合发光. 发光峰有波长为380 nm的蓝紫光、520 nm的绿光和620 nm的红光. PL光谱的研究结果表明, 波长为380 nm的蓝紫光、620 nm的红光来自mCP, 波长为520 nm的绿光来自CsPbBr₃.

除mCP过薄的器件外, CRI随着偏压的升高而升高, 不同偏压下蓝紫光、绿光和红光的比例有所不同. 这是因为偏压变化的同时, 载流子的复合区域也会漂移^[34]. 如图3(c)所示, 低偏压时, 蓝紫光的发射强度明显强于绿光, 说明此时电子空穴对主要在mCP中复合发光. 随着偏压升高, 绿光发射峰比例逐渐增强, 说明载流子复合区域得到了扩展, 钙钛矿层发射的绿光增强. 这种扩展的复合区域使蓝、绿、红三色比例更加

图3 (网络版彩色)mCP膜厚和偏压对器件白光质量的影响. (a) 不同mCP膜厚器件的CRI-*I*曲线; (b) 归一化EL光谱(12 V偏压下); (c) mCP膜厚为20 nm时, 器件的不同偏压下归一化的EL光谱; (d) CIE色坐标图

Figure 3 (Color online) The influence of mCP film thickness and applied voltage on the white PeLED. (a) mCP thickness dependence of CRI-*I* characteristics; (b) EL spectra (normalized) (at applied voltage of 12 V); (c) dependence on applied voltage at mCP thickness of 20 nm EL spectra (normalized); (d) CIE color coordinates

均衡,得到的白光更加理想. mCP过薄时由于本身mCP发光就很微弱,复合区域扩展后进一步加大了钙钛矿发射的绿光, mCP的蓝紫光和红光比例进一步减小,因此CRI反而减小. 研究发现,当mCP膜厚适中时,色稳定性更好. 图3(d)显示了mCP厚度为20 nm时,白光PeLED在5.5~11 V偏压下的EL色坐标(CIE color coordinates, CIE)图,器件EL发光基本上都落在白光区域,偏压增大,器件EL白光质量更好.

2.3 PL光谱分析

由于白光PeLED的EL光谱中出现了蓝紫光、绿光和红光,因此我们分析了器件中发光层薄膜的PL光谱. 如图4(a)所示, mCP的PL光谱显示mCP主要的发射峰在紫外光范围,在可见光范围内,蓝紫光和红光范围内也出现了发射峰. 图4(b)为CsPbBr₃(20 nm)/mCP(20 nm)复合薄膜的PL光谱,可见明显的绿光峰(520 nm)及红光峰(700 nm). 复合薄膜绿光峰的波长基本与CsPbBr₃薄膜一致,都在520 nm,但是与纯CsPbBr₃薄膜的PL光谱相比,复合薄膜的绿光峰得到了展宽. 这是因为mCP与CsPbBr₃的接触增加了界面附近的电子和空穴积累,积累的电子和空穴重新结合成激子时,增加了宽激子发射光谱^[35]. 如图4(c)所示,器件结构为ITO/MoO₃/TAPC/TCTA/CsPbBr₃/TmPyPb/LiF/Al时可得到绿光EL光谱,没有蓝紫光和红光产生. 因此,在CsPbBr₃/mCP为发光层的器件中,其余有机物在器件中不参与EL, EL光谱中620 nm的红光峰为mCP发出.

2.4 mCP膜厚对白光PeLED的EL性能的影响

由于mCP对CsPbBr₃有钝化作用,同时发光层的总厚度对载流子复合区域有明显影响,因此mCP的膜厚对发光器件的EL性能有很大的影响. 当CsPbBr₃膜厚为20 nm, mCP膜厚为10~30 nm时,器件在一定电压下可以电致白光,白光PeLED的EL性能如表2所示. 其中, mCP:CH₃NH₃PbBr₃为熊自阳等人^[25]用溶液法制备的以有机小分子mCP和有机-无机杂化钙钛矿CH₃NH₃PbBr₃为发光层的白光PeLED的性能. 本研究用热蒸发法制备的以有机小分子mCP和无机钙钛矿CsPbBr₃复合薄膜为发光层的PeLED性能得到了明显提升,且由于无机钙钛矿对湿热的稳定性优于有机-无机杂化钙钛矿,因此无机钙钛矿白光PeLED无需封装测量,器件稳定性优于有机-无机杂化钙钛矿. 当mCP厚度为20 nm时,白光质量最好,蓝、绿、红光发射最为均衡. mCP厚度

图4 (网络版彩色)mCP对CsPbBr₃ PL的影响. mCP(20 nm)(a)、CsPbBr₃(20 nm)和CsPbBr₃(20 nm)/mCP(20 nm)(b)的PL光谱; (c) 结构为ITO/MoO₃/TAPC/TCTA/CsPbBr₃/TmPyPb/LiF/Al的CsPbBr₃ PeLED器件EL光谱

Figure 4 (Color online) The influence of mCP on the PL of CsPbBr₃. PL spectra of mCP(20 nm) (a), and CsPbBr₃(20 nm) and CsPbBr₃(20 nm)/mCP(20 nm) (b); (c) EL spectra of CsPbBr₃ PeLED with the structure of ITO/MoO₃/TAPC/TCTA/CsPbBr₃/TmPyPb/LiF/Al

为30 nm时, EL性能最好.

不同mCP厚度的电流密度(current density, CD)-*I*曲线、亮度(brightness, Br)-*I*曲线如图5(a), (b)所示, 该

表 2 不同mCP厚度白光PeLED EL性能

Table 2 EL performance of white PeLED with different mCP thicknesses

mCP厚度	CRI	Br(cd/m ²)	CE(cd/A)	PE(lm/W)	EQE(%)	CIE
10 nm mCP	76~87	68	0.251	0.113	0.15	(0.34, 0.41)
20 nm mCP	82~89	44	0.311	0.167	0.31	(0.33, 0.34)
30 nm mCP	75~82	341	0.352	0.184	0.42	(0.28, 0.40)
mCP: CH ₃ NH ₃ PbBr ₃ [25]		170	0.15			(0.32, 0.31)

图 5 (网络版彩色)不同mCP膜厚对白光PeLED器件EL性能的影响. (a) CD- I 曲线; (b) Br- I 曲线; (c) CE-CD曲线; (d) EQE- I 曲线
 Figure 5 (Color online) EL performance of white PeLED with different mCP thicknesses. (a) CD- I ; (b) Br- I ; (c) CE-CD; (d) EQE- I

器件具有典型的二极管特征, 开启后电流随着电压呈指数型增长. 器件开启电压为5.5 V, 比纯CsPbBr₃绿光器件的开启电压高. 一方面是因为mCP的带隙较宽, 激发mCP需要较大的能量; 另一方面可能是因为器件结构偏厚, 需要比较大的电压才能使电子和空穴迁移到发光区发生辐射复合. CE-CD和EQE- I 特性如图5(c), (d)所示, 随着偏压增加, CE先增加后减小, EQE逐渐减小, 与OLED类似^[36], 白光PeLED器件效率也出现了滚降. 总体上, mCP膜厚为10~30 nm范围内器件的EL性能

随着mCP膜厚增加而改善, 一方面是因为发光层厚度增加使载流子复合区域增加, 另一方面是由于有机小分子mCP对钙钛矿薄膜有钝化作用.

3 结论

本文用热蒸发法制备了以无机钙钛矿-有机小分子复合薄膜为发光层的白光PeLED器件, 研究了不同mCP厚度对复合发光薄膜和器件EL性能的影响. 器件结构为ITO/MoO₃(1 nm)/TAPC(30 nm)/TCTA(5 nm)

/CsPbBr₃(20 nm)/mCP(10~30 nm)/TmPyPb(50 nm)/LiF/(0.6 nm)/Al(80 nm). EL光谱中包含有蓝紫光、绿光和红光, PL光谱表明蓝紫光和红光来自mCP, 绿光来自CsPbBr₃. SEM和XRD表征显示了热蒸发法可以制备结晶度较好的大晶粒钙钛矿薄膜, 而且mCP可以较好地覆盖在钙钛矿薄膜上. 发光层薄膜陷阱密度的计算结果表明mCP可以钝化钙钛矿表面缺陷, 从而减少钙钛矿薄膜的陷阱密度. 单载流子器件的*I-V*特性曲线表明mCP可以提高发光层薄膜的致密性, 提高成膜质量.

CsPbBr₃和mCP的膜厚比一方面影响蓝紫光、绿光、红光三色比例, 从而影响白光质量, 另一方面影响载流子复合区域和薄膜的陷阱密度, 从而影响器件EL性能. 当钙钛矿层厚度为20 nm、mCP厚度为10~30 nm时可以得到白光, 并且白光PeLED的EL性能随mCP增厚而提高. mCP膜厚为30 nm时获得了EL性能最优化的白光PeLED, 其Br、CE、EQE和CRI分别为341 cd/m²、0.352 cd/A、0.42%和82. 该白光器件为将来白光PeLED的研究提供了一种思路.

参考文献

- Wang N, Cheng L, Ge R, et al. Perovskite light-emitting diodes based on solution-processed self-organized multiple quantum wells. *Nat Photonics*, 2016, 10: 699–704
- Li M, Wang Z K, Yang Y G, et al. Copper salts doped spiro-ometad for high-performance perovskite solar cells. *Adv Energy Mater*, 2016, 6: 1601156
- Fu Y, Zhu H, Stoumpos C C, et al. Broad wavelength tunable robust lasing from single-crystal nanowires of cesium lead halide perovskites (CsPbX₃, X = Cl, Br, I). *ACS Nano*, 2016, 10: 7963–7972
- Zhu L, Zhang X, Li M, et al. Trap state passivation by rational ligand molecule engineering toward efficient and stable perovskite solar cells exceeding 23% efficiency. *Adv Energy Mater*, 2021, 11: 2100529
- Wu X, Ma J, Qin M, et al. Control over light soaking effect in all-inorganic perovskite solar cells. *Adv Funct Mater*, 2021, 31: 2101287
- Seok S I, Grätzel M, Park N G. Methodologies toward highly efficient perovskite solar cells. *Small*, 2018, 14: 1704177
- Li X, Zhang F, He H, et al. On-device lead sequestration for perovskite solar cells. *Nature*, 2020, 578: 555–558
- Zhang H, Tu C, Xue C, et al. Low roll-off and high stable electroluminescence in three-dimensional FAPbI₃ perovskites with bifunctional-molecule additives. *Nano Lett*, 2021, 21: 3738–3744
- Hassan Y, Park J H, Crawford M L, et al. Ligand-engineered bandgap stability in mixed-halide perovskite leds. *Nature*, 2021, 591: 72–77
- Yoon Y J, Shin Y S, Jang H, et al. Highly stable bulk perovskite for blue LEDs with anion-exchange method. *Nano Lett*, 2021, 21: 3473–3479
- Song J, Li J, Li X, et al. Quantum dot light-emitting diodes based on inorganic perovskite cesium lead halides (CsPbX₃). *Adv Mater*, 2015, 27: 7162–7167
- Zhang X, Wang Q, Jin Z, et al. Stable ultra-fast broad-bandwidth photodetectors based on α -CsPbI₃ perovskite and NaYF₄:Yb,Er quantum dots. *Nanoscale*, 2017, 9: 6278–6285
- Wang W, Zhao D, Zhang F, et al. Highly sensitive low-bandgap perovskite photodetectors with response from ultraviolet to the near-infrared region. *Adv Funct Mater*, 2017, 27: 1703953
- Ramasamy P, Lim D H, Kim B, et al. All-inorganic cesium lead halide perovskite nanocrystals for photodetector applications. *Chem Commun*, 2016, 52: 2067–2070
- 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
- Ren Y, Hao Y, Zhang N, et al. Exploration of polymer-assisted crystallization kinetics in CsPbBr₃ all-inorganic solar cell. *Chem Eng J*, 2020, 392: 123805
- Liang J, Wang C, Wang Y, et al. All-inorganic perovskite solar cells. *J Am Chem Soc*, 2016, 138: 15829–15832
- Kim Y H, Kim S, Kakekhani A, et al. Comprehensive defect suppression in perovskite nanocrystals for high-efficiency light-emitting diodes. *Nat Photonics*, 2021, 15: 148–155
- Feng W, Lin K, Li W, et al. Efficient all-inorganic perovskite light-emitting diodes enabled by manipulating the crystal orientation. *J Mater Chem A*, 2021, 9: 11064–11072
- Dong Y, Wang Y K, Yuan F, et al. Bipolar-shell resurfacing for blue leds based on strongly confined perovskite quantum dots. *Nat Nanotechnol*, 2020, 15: 668–674
- Xu W, Hu Q, Bai S, et al. Rational molecular passivation for high-performance perovskite light-emitting diodes. *Nat Photonics*, 2019, 13: 418–424
- Singh R K, Sharma P, Lu C H, et al. Incorporation of zinc ions towards low toxicity and high stability of organic-inorganic methyl ammonium lead bromide perovskite QDs via ultrasonication route for white-leds. *J Mol Liquids*, 2021, 337: 116557

- 23 Luo J, Wang X, Li S, et al. Efficient and stable emission of warm-white light from lead-free halide double perovskites. *Nature*, 2018, 563: 541–545
- 24 Chen J, Wang J, Xu X, et al. Efficient and bright white light-emitting diodes based on single-layer heterophase halide perovskites. *Nat Photonics*, 2020, 15: 238–244
- 25 Xiong Z Y, Gao C H, Wang Z Q, et al. White PeLED employing a mixed emission layer composed of a small organic molecule and an organic-inorganic hybrid perovskite (in Chinese). *Chin Sci Bull*, 2017, 62: 2780–2787 [熊自阳, 高春红, 王治强, 等. 基于有机小分子和有机-无机杂化钙钛矿复合发光层的白光PeLED. 科学通报, 2017, 62: 2780–2787]
- 26 Chen H, Wei Z, He H, et al. Solvent engineering boosts the efficiency of paintable carbon-based perovskite solar cells to beyond 14%. *Adv Energy Mater*, 2016, 6: 1502087
- 27 Chen S, Chen C, Bao C, et al. White light-emitting devices based on inorganic perovskite and organic materials. *Molecules*, 2019, 24: 800
- 28 Chen Z, Li Z, Chen Z, et al. Utilization of trapped optical modes for white perovskite light-emitting diodes with efficiency over 12%. *Joule*, 2021, 5: 456–466
- 29 Mu H, Hu F, Wang R, et al. Effects of *in-situ* annealing on the electroluminescence performance of the Sn-based perovskite light-emitting diodes prepared by thermal evaporation. *J Lumin*, 2020, 226: 117493
- 30 Jia K, Song L, Hu Y, et al. Improved performance for thermally evaporated perovskite light-emitting devices via defect passivation and carrier regulation. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2020, 12: 15928–15933
- 31 Liu M, Johnston M B, Snaith H J. Efficient planar heterojunction perovskite solar cells by vapour deposition. *Nature*, 2013, 501: 395–398
- 32 Li Z, Chen Z, Yang Y, et al. Modulation of recombination zone position for quasi-two-dimensional blue perovskite light-emitting diodes with efficiency exceeding 5%. *Nat Commun*, 2019, 10: 1027
- 33 Lin Q, Armin A, Nagiri R C R, et al. Electro-optics of perovskite solar cells. *Nat Photonics*, 2014, 9: 106–112
- 34 Qin X, Dong H, Hu W. Green light-emitting diode from bromine based organic-inorganic halide perovskite. *Sci China Mater*, 2015, 58: 186–191
- 35 Hu J, Zhu Q, Lin Y, et al. Efficient CsPbBr₃ inorganic perovskite light-emitting diodes via lewis acid-base reaction with organic small molecule mCP. *ACS Appl Electron Mater*, 2020, 2: 597–603
- 36 Masui K, Nakanotani H, Adachi C. Analysis of exciton annihilation in high-efficiency sky-blue organic light-emitting diodes with thermally activated delayed fluorescence. *Org Electron*, 2013, 14: 2721–2726

补充材料

图S1 白光PeLED能级和结构示意图

图S2 ITO/MoO₃(1 nm)/TAPC(30 nm)/TCTA(5 nm)/CsPbBr₃(20 nm)的SEM图

图S3 ITO/MoO₃(1 nm)/TAPC(30 nm)/TCTA(5 nm)/CsPbBr₃(20 nm)中Cs和Pb元素EDS分布图

本文以上补充材料见网络版csb.scichina.com. 补充材料为作者提供的原始数据, 作者对其学术质量和内容负责.

Summary for “热蒸发法制备以有机小分子-无机钙钛矿复合薄膜为发光层的白光PeLED”

White PeLED with the composite emission layer of organic small molecule and perovskite materials prepared by thermal evaporation

Shuang Xiao¹, Youhua Luo¹, Haichuan Mu^{1*}, Ruibin Wang^{2*} & Junlin Jia¹

¹ School of Physics, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, China;

² Instrumental Analysis Center, Shanghai Jiao Tong University, Shanghai 200240, China

* Corresponding authors, E-mail: hcmu@ecust.edu.cn; rbwang@sjtu.edu.cn

Metal halide perovskite material has received considerable attention in recent years because of its unique properties, such as high photoluminescence quantum yield, adjustable bandgap, high carrier mobility, and long diffusion length, which provide promising research and application potential in the following optoelectronic fields: Photovoltaic, light-emitting diode, and photodetector. By improving emission layer morphology and structure quality as well as controlling emission materials' dimensional size, the external quantum efficiency (EQE) of the sole color light-emitting PeLED has already been over 20%, which is comparable to the performance of the optimal organic light-emitting diode. However, the development of PeLED still faces serious challenges, such as poor temperature, long-term stability, and hard reproducibility of the fabrication. However, metal halide PeLED demonstrates superior stability compared with routine hybrid PeLED owing to the replacement of organic cations like MA⁺ and FA⁺ at the A site of the ABX₃ molecular structure by monovalent metal cations such as Cs⁺, Ag⁺, and Na⁺, which provides a promising substitute to the routine hybrid PeLED.

There are few reports regarding PeLED fabrication using physical vapor deposition methods such as thermal evaporation, which can be attributed to its typically higher cost and lower light-emitting efficiency. However, the thermal evaporation procedure has distinct advantages, such as precise control of the element content and layer thickness, which is especially important for achieving a superthin layer.

In this study, the fabrication and EL performance of the white PeLED with the structure of ITO/MoO₃/TAPC/TCTA/CsPbBr₃/mCP/TmPyPb/LiF/Al have been investigated, in which the CsPbBr₃/mCP is employed as emission layer. Consequently, all functional layers are fabricated through thermal evaporation, while the CsPbBr₃ layer is formed through the dual-source coevaporation of CsBr and PbBr₂.

The passivation effects of the organic small molecule material mCP on the perovskite emitter are observed with considerably reduced trap densities in the emission layer. Meanwhile, as the mCP thickness increases, the trap density decreases. Furthermore, the thickness of the mCP strongly affects the ratio of the different emitting colors in white light and the shifting of the exciton recombination zone. Therefore, the white PeLED can be realized while the thicknesses of CsPbBr₃ and mCP are kept at 20 nm and within ~10–30 nm, respectively, in which the 20-nm mCP will yield the highest quality white light with the highest color rendering index (CRI) of 89 and optimal CIE coordinates of (0.33, 0.34) due to the balanced emission of blue, green, and red light. The optimal EL performance can be obtained at the mCP thickness of 30 nm, with the maximum current efficiency, brightness, EQE, and CRI of 0.35 cd/A, 341 cd/m², 0.42%, and 82, respectively. Therefore, the improvement of the EL performance with the increasing mCP layers thickness (~10–30 nm) can be demonstrated. The blue-purple and red light at 380 and 620-nm wavelengths are attributed to the mCP, whereas the green light at 520 nm is attributed to CsPbBr₃. The research demonstrates a practical method for developing white PeLEDs with high-quality white light emission and a simple structure.

white PeLED, electroluminescence, passivation, thermal evaporation

doi: [10.1360/TB-2021-0625](https://doi.org/10.1360/TB-2021-0625)