

# 基于无机 p 型 NiO 缓冲层的钙钛矿发光二极管发光特性研究\*

## Improved Performance by Introducing Inorganic p-Type NiO Layer for Perovskite Light-emitting Diodes

卢经文, 袁文, 李德怀, 莫小明\*\*, 周宇璐, 欧阳义芳

LU Jingwen, YUAN Wen, LI Dehuai, MO Xiaoming, ZHOU Yulu, OUYANG Yifang

(广西大学物理科学与工程技术学院, 广西南宁 530004)

(School of Physical Science and Technology, Guangxi University, Nanning, Guangxi, 530004, China)

**摘要:**【目的】研究如何提高溴基钙钛矿(CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbBr<sub>3</sub>)发光二极管的发光亮度。【方法】通过在氧化铟锡(ITO)玻璃基底上引入无机 p 型 NiO 缓冲层与有机聚合物聚(3,4-亚乙二氧基噻吩)-聚(苯乙烯磺酸)(PEDOT:PSS)形成有机/无机杂化空穴传输层,提高空穴注入效率,降低电子溢出。【结果】引入无机 p 型 NiO 缓冲层形成有机/无机杂化空穴传输层后,发光二极管的发光亮度提高了约 1 倍。【结论】该方法不仅可降低 PEDOT:PSS 对 ITO 基底的腐蚀,还能显著提高空穴注入效率,提高发光二极管的发光亮度。

**关键词:**钙钛矿 空穴传输层 杂化 发光二极管

**中图分类号:**O475 **文献标识码:**A **文章编号:**1005-9164(2016)05-0465-05

**Abstract:** 【Objective】 How to improve the brightness of bromine - based perovskite (CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbBr<sub>3</sub>) light-emitting diodes (LEDs) has drawn increasingly extensive attention. 【Methods】 A specially designed organic/inorganic hybrid layer composed of p - NiO and PEDOT : PSS on indium tin oxide (ITO) substrate is used as hole transport layer (HTL) to improve the hole injection efficiency as well as to reduce the current overflow effect. 【Results】 By utilizing the p - NiO/PEDOT : PSS hybrid HTL, the emission intensity of the CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbBr<sub>3</sub>-based LED has been improved nearly one fold. 【Conclusion】 This method can be an effective route to improve the brightness and efficiency for the perovskite LEDs due to the improved hole injection efficiency by using the p-NiO/PEDOT : PSS hybrid HTL.

**Key words:** perovskite, hole transport layer, hybrid, light-emitting diode

收稿日期:2016-09-09

修回日期:2016-10-16

作者简介:卢经文(1991-),男,硕士研究生,主要从事钙钛矿发光器件的研究。

\* 国家自然科学基金项目(11504060),广西壮族自治区教育厅高等学校科学研究项目(KY2015ZD006)和广西大学博士启动项目(XBZ160084)资助。

\*\* 通信作者:莫小明(1986-),男,博士,硕士生导师,讲师,主要从事新型宽禁带半导体光电器件研究,E-mail: xiaoming\_mo@126.com。

## 0 引言

【研究意义】近年来,有机/无机金属卤化物钙钛矿材料(CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbX<sub>3</sub>, X 代表卤族元素)成为光伏和发光器件领域研究的热点之一,其中钙钛矿太阳能电池的效率从 3.8% 迅速发展已到已认证的 22.1%,达到了商用硅基太阳能电池的效率水平<sup>[1-2]</sup>,而作为新型有机/无机杂化半导体材料,钙钛矿材料本身既具备有机材料的可溶液加工特性,又具有无机材料的高载流子迁移率,其光致发光量子效率更是高达 70%(文

献[3]),因此可以广泛应用于照明、激光、彩色显示等电致发光领域。【前人研究进展】从2014年Tan等<sup>[4]</sup>首次报道高亮度杂化钙钛矿发光二极管(light-emitting emitting diode,LED)至今,各种电致发光器件的结构不断推陈出新,基于 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ 的绿光发光二极管的发光亮度从 $364\text{ cd/m}^2$ 提高到 $20\ 000\text{ cd/m}^2$ ,外量子效率也从 $0.1\%$ 提高到了 $0.8\%$ (文献[5])。不仅如此,钙钛矿场效应发光晶体管、钙钛矿高效红光发光二极管以及钙钛矿量子点发光二极管都有相应报道<sup>[6-8]</sup>。【本研究切入点】在前人研究的众多电致发光器件结构中,聚(3,4-亚乙二氧基噻吩)-聚(苯乙烯磺酸)(PEDOT:PSS)是最常见的空穴传输层材料,PEDOT:PSS不仅可采用低温溶液法制备,且与卷对卷批量制备工艺相兼容,是低成本、大规模制备钙钛矿电致发光器件的首选空穴传输层材料之一。不过由于PEDOT:PSS具有酸性,会腐蚀ITO基底,故对发光器件的长期稳定性提出了严峻挑战。【拟解决的关键问题】本研究在ITO和PEDOT:PSS之间加入无机p型NiO缓冲层(p-NiO),可提高空穴注入效率,同时可降低PEDOT:PSS对ITO基底的腐蚀,结合以上优点,再通过优化发光二极管的制备工艺,提高器件的发光亮度。

## 1 材料与方法

### 1.1 主要材料和试剂

氧化铟锡(ITO)玻璃购自珠海凯为光电科技有限公司;聚(3,4-亚乙二氧基噻吩)-聚(苯乙烯磺酸)(PEDOT:PSS)购自上海欧依有机光电材料股份有限公司; $\text{PbBr}_2$ 、 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Br}$ 购自西安宝莱特光电科技有限公司;聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)购自上海阿拉丁生化科技股份有限公司;二甲基甲酰胺(DMF)、二氯甲烷(DCM)、异丙醇(IPA)、丙酮、无水乙醇等溶剂均为国产分析纯。

### 1.2 器件制备

制备器件A:ITO/PEDOT:PSS/ $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ /PMMA/ZnO/In;器件B:ITO/p-NiO/PEDOT:PSS/ $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ /PMMA/ZnO/In。

(1)ITO玻璃基底预处理。用脱脂棉蘸洗洁精的水溶液轻轻擦拭ITO玻璃,除去表面的切割碎屑、油污和有机物,用自来水冲洗干净。然后置于丙酮和无水乙醇溶液中各超声清洗10 min(超声功率100 W,溶液温度为室温)。最后用空气压缩机产生的干净空气吹干待用。

(2)PEDOT:PSS薄膜制备。将购买的PE-

DOT:PSS水溶液经过磁力搅拌器彻夜搅拌(15 h),滴加到ITO玻璃基底后用匀胶机(KW-4A,中国科学院微电子研究所)旋涂成膜,其中转速为 $3\ 000\text{ r/min}$ ,旋涂40 s。旋涂结束后, $120^\circ\text{C}$ 热退火20 min。

(3)钙钛矿薄膜制备。分别配制 $0.4\text{ mol/L}$ 的 $\text{PbBr}_2$ (DMF作溶剂)旋涂前驱体溶液(溶液一)和 $0.1\text{ mol/L}$ 的 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Br}$ (IPA作溶剂)浸泡反应溶液(溶液二)。钙钛矿旋涂成膜具体合成过程如下:(I)先将溶液一置于 $70^\circ\text{C}$ 热台上加热40 min,然后旋涂于Glass/ITO/PEDOT:PSS上,转速为 $5\ 000\text{ r/min}$ ,旋涂40 s,旋涂完毕后在 $70^\circ\text{C}$ 热台上放置10 min退火以蒸发掉多余的DMF。(II)将旋涂有 $\text{PbBr}_2$ 薄膜的基片浸入 $70^\circ\text{C}$ 预热的溶液二中反应40 s,生成土黄色的钙钛矿薄膜。(III)将生成的土黄色钙钛矿薄膜立即浸入 $70^\circ\text{C}$ 预热的IPA溶液中漂洗掉多余的反应物质,接着立即放入DCM溶液中漂洗,洗去多余的IPA溶液。(IV)最后放在 $70^\circ\text{C}$ 热台上退火40 min,以增加结晶度和消除内应力,最终形成土黄色光亮的 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ 钙钛矿薄膜。钙钛矿制备全程在相对湿度(relative humidity,RH) $\leq 40\%$ 的暗环境中进行。

(4)为保证薄膜的覆盖率,防止漏电,将PMMA溶解于丙酮中形成质量浓度 $1\%$ 的旋涂液,旋涂于钙钛矿有源层上起阻挡层的作用。

(5)将已旋涂完空穴传输层、钙钛矿层和阻挡层的衬底转移到射频磁控溅射腔内,制备ZnO薄膜。采用纯度为 $99.99\%$ 的ZnO陶瓷靶,射频磁控溅射具体参数:高纯Ar流量 $20\text{ sccm}$ ,溅射功率 $70\text{ W}$ ,衬底为常温,溅射气压保持在 $0.8\text{ Pa}$ ,持续溅射20 min得致密的ZnO薄膜。

对于器件B,在旋涂PEDOT:PSS之前,先将p-NiO沉积在ITO玻璃基底上,同样也是用磁控溅射制备,氩氧比 $7:3$ ,溅射功率为 $100\text{ W}$ ,其余参数与制备ZnO薄膜一致。

(6)最后把钢粒(In)做成片状,将其压在ZnO薄膜上端作为器件的阴极。

采用扫描电子显微镜(SEM,德国ZEISS-EVO18)、X电射线衍射(XRD,北京普析通用仪器有限公司XD-3)和X射线能谱仪(EDS,美国EDAX公司)分别分析钙钛矿的表面形貌、结构和组分。光致发光光谱(photoluminescence,PL)由日本Kimmon公司的 $325\text{ nm}$  He-Cd激光器激发,同时用CCD(英国Andor DU401A-BVF)配合北京卓立汉光仪器有限公司的Omni- $\lambda 5028i$ 光谱仪采集得到。电

致发光光谱 (electroluminescence, EL) 由与 PL 同一型号的 CCD 与光谱仪共同采集得到。电流电压 (I-V) 曲线采用吉时利 2400 (美国泰克公司, Tektronix) 测得。

## 2 结果与分析

### 2.1 钙钛矿表面形貌、结构和组分

图 1(a) 为  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$  旋涂在 PEDOT:PSS 上的 SEM 俯视图, 可以清楚地看出钙钛矿薄膜均匀地覆盖在 PEDOT:PSS 表面并形成了一整块连续薄膜。图 1(b) 为 XRD 图谱, 可以明显看出  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$  薄膜有两个窄强峰, 分别是  $2\theta \approx 15^\circ$  的主峰(100)和  $2\theta \approx 30^\circ$  的次高峰(200), 与其他文献中的 XRD 峰完全吻合<sup>[9]</sup>, 并且较强的峰值也说明了钙钛矿薄膜结晶性较好。图 1(c) 为 EDS 的结果, 测得 Br 和 Pb 元素的原子比为 74.20:25.80 (接近 3:1), 符合化学式中的 3:1 原子比例, 说明已经形成  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$  钙钛矿薄膜<sup>[10]</sup>。

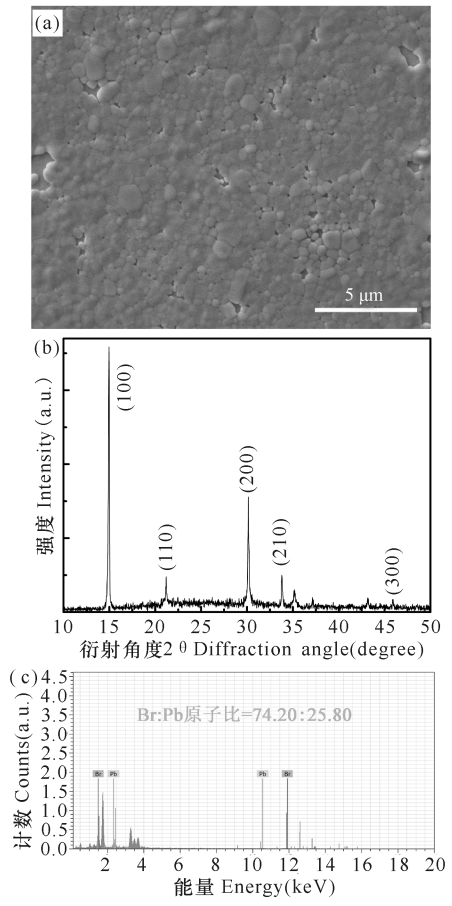


图 1 ITO/PEDOT:PSS/ $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$  的扫描电子显微镜图、X 射线衍射和  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$  的 X 射线能谱分析

Fig. 1 SEM image, XRD patterns for ITO/PEDOT:PSS/ $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ , and the corresponding EDS analysis of  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$

### 2.2 PL 和 EL 测试分析

图 2 为室温条件下  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$  的 PL 光谱。由图 2 可见在波长 450~650 nm 只有一个 534 nm 的主发光峰, 而该发光峰正是源自  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ 。

图 3 为器件 A 和器件 B 在 6 V 偏压下的 EL 光谱。从图 3 中可以看出, 器件 A 仅在 535 nm 处有一个发光峰, 而器件 B 仅在 538 nm 处有一个发光峰。与  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$  的 PL 光谱对比可知, 这两个发光峰与钙钛矿 PL 的 534 nm 的唯一发光峰几乎完全对应, 因此我们可以推断, 器件的电致发光完全来源于钙钛矿层发光<sup>[11]</sup>。至于器件 A 和器件 B 的 EL 峰位差异 (4 nm), 可能是由于 p-NiO 的引入导致  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$  有源层成膜质量降低。

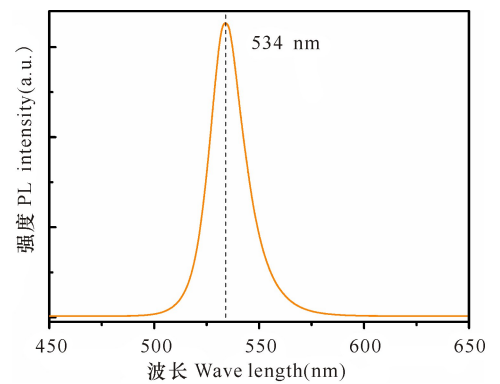


图 2 ITO/PEDOT:PSS/ $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$  的光致发光光谱

Fig. 2 PL spectra of ITO/PEDOT:PSS/ $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$

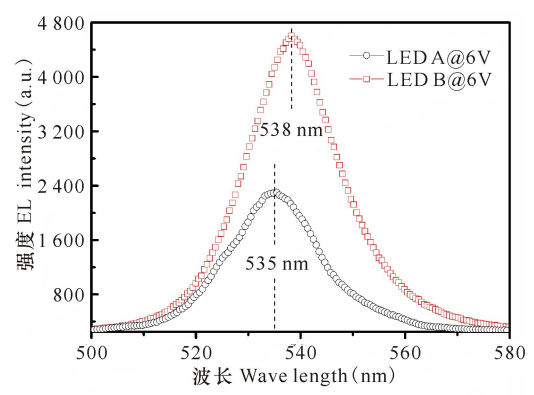


图 3 6V 偏压下器件 A 和器件 B 的电致发光光谱

Fig. 3 EL spectra of LED A and LED B under forward bias of 6 V

图 4 展示了器件 A 和器件 B 能带结构示意图。对于器件 A (无 p-NiO 缓冲层), 从图 4 中可以看出, PEDOT:PSS、 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ 、ZnO 之间形成了阶梯状的能带结构, 与文献报道一致<sup>[12]</sup>。图 4 说明 ZnO 既可作为优异的电子传输层又可以作为空穴阻挡层阻挡空穴, 使得从阳极注入的空穴与从阴极注入

的电子在钙钛矿层中有效地进行辐射复合发出高亮度的绿光。器件 A 发出绿光的开启电压非常低,约在 2.5 V 左右,用肉眼即可观察到。

然而由于 PEDOT : PSS 的未占有电子的能级最低的轨道(LUMO)能级与  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$  的导带差值比较小,导致其对阴极注入的电子电流阻挡作用比较弱,因此当正偏压下电压过大时会出现电子溢出现象。基于此,我们设计了发光器件 B,在 PEDOT : PSS 和 ITO 之间加一层致密的 p-NiO 缓冲层,由于 PEDOT : PSS 和 p-NiO 形成杂化的有机/无机空穴传输层,使其和钙钛矿发光层之间的导带能级势垒从 0.1 eV 增加到 1.6 eV,能够将电子更好地束缚在钙钛矿有源层中,从而能够实现发光亮度的提升。

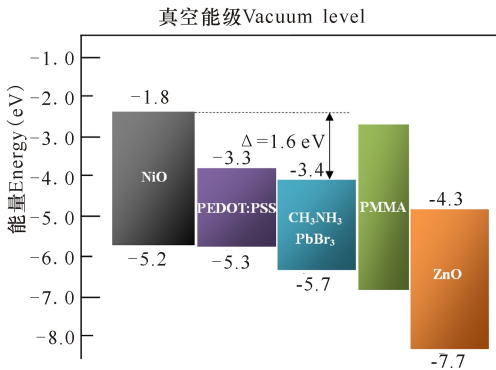


图 4 器件 A 和器件 B 的能带结构示意图

Fig. 4 Schematic diagram of energy band for LED A and LED B

不过我们发现,虽然器件 B 的发光亮度已增强,但其发光衰减却愈发严重。从温度方面考虑,原因可能是 p-NiO 电阻过高导致器件整体电阻大大增加,当偏压增大时,注入电流随之增大,而此时高的电流不可避免地造成结区温度升高,导致材料性能衰退、分解等,引起发光衰减。图 5 为器件 A 和器件 B 的 I-V 曲线对比,可以看出两者都表现出较好的整流特性。相同电压下器件 A 的电流大于器件 B 的电流,说明器件 B 的电阻较大,这一点与我们前文的推测

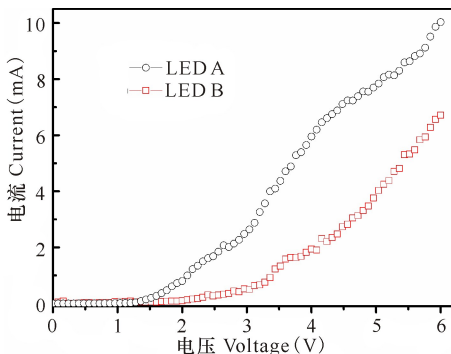


图 5 器件 A 和器件 B 的电流-电压曲线

Fig. 5 I-V curves for LED A and LED B

十分吻合。随着电压增大,钙钛矿层中载流子浓度不断增加,导致形成非辐射复合的概率也相对增大,引起异质结结区温度迅速升高,辐射复合产生的光子数目也急剧下降,结果出现发光淬灭。

### 3 结论

目前基于钙钛矿的发光器件研究处于起步阶段,本研究在溴基钙钛矿发光二极管研究的基础上,通过在 PEDOT : PSS 和 ITO 之间引入 p-NiO 空穴传输层,制备出有机/无机杂化空穴传输层,大大提高了电子阻挡能力,使得器件的发光亮度大大提高,从而实现了低成本、低开启电压的纯绿色的钙钛矿发光。虽然本文尝试对光衰产生的原因作了一些推测,但鉴于目前国际上钙钛矿发光器件的光衰问题尚在研究阶段,仍需要开展更多的工作进行进一步探索。

#### 参考文献:

- [1] KOJIMA A, TESHIMA K, SHIRAI Y, et al. Organometal halide perovskites as visible-light sensitizers for photovoltaic cells[J]. Journal of the American Chemical Society, 2009, 131(17): 6050-6051.
- [2] NREL chart. [http://www.nrel.gov/ncpv/images/efficiency\\_chart.jpg](http://www.nrel.gov/ncpv/images/efficiency_chart.jpg).
- [3] DESCHLER F, PRICE M, PATHAK S, et al. High photoluminescence efficiency and optically pumped lasing in solution-processed mixed halide perovskite semiconductors[J]. The Journal of Physical Chemistry Letters, 2014, 5(8): 1421-1426.
- [4] TAN Z K, MOGHADDAM R S, LAI M L, et al. Bright light-emitting diodes based on organometal halide perovskite[J]. Nature Nanotechnology, 2014, 9(9): 687-692.
- [5] WANG J P, WANG N N, JIN Y Z, et al. Interfacial control toward efficient and low-voltage perovskite light-emitting diodes[J]. Advanced Materials, 2015, 27(14): 2311-2316.
- [6] CHIN X Y, CORTECCHIA D, YIN J, et al. Lead iodide perovskite light-emitting field-effect transistor[J]. Nature Communications, 2015, 6: 7383.
- [7] JARAMILLO-QUINTERO O A, SANCHEZ R S, RINCON M, et al. Bright visible-infrared light emitting diodes based on hybrid halide perovskite with spiro-OMeTAD as a hole-injecting layer[J]. The Journal of Physical Chemistry Letters, 2015, 6(10): 1883-1890.
- [8] SONG J Z, LI J H, LI X M, et al. Quantum dot light-emitting diodes based on inorganic perovskite cesium lead halides ( $\text{CsPbX}_3$ ) [J]. Advanced Materials, 2015, 27(44): 7162-7167.

[9] CHO H, JEONG S H, PARK M H, et al. Overcoming the electroluminescence efficiency limitations of perovskite light-emitting diodes[J]. *Science*, 2015, 350(6265): 1222-1225.

[10] STRANKS S D, SNAITH H J, Metal-halide perovskites for photovoltaic and light-emitting devices[J]. *Nature Nanotechnology*, 2015, 10(5): 391-402.

[11] KIM Y H, CHO H, HEO J H, et al. Multicolored organic/inorganic hybrid perovskite light-emitting diodes

[J]. *Advanced Materials*, 2015, 27(7): 1248-1254.

[12] HOYE R L Z, CHUA M R, MUSSELMAN K P, et al. Enhanced performance in fluorene-free organometal halide perovskite light-emitting diodes using tunable, Low electron affinity oxide electron injectors[J]. *Advanced Materials*, 2015, 27(8): 1414-1419.

(责任编辑:陆雁)

(上接第 458 页 Continue from page 458)

[14] WU K A, VOORHEES P W, Phase field crystal simulations of nanocrystalline grain growth in two dimensions[J]. *Acta Materialia*, 2012, 60(1): 407-419.

[15] 高英俊, 卢成健, 黄礼琳, 等. 晶界位错运动与位错反应过程的晶体相场模拟[J]. *金属学报*, 2014, 50(1): 110-120.

GAO Y J, LU C J, HUANG L L, et al. Phase field crystal simulation of dislocation movement and reaction[J]. *Acta Metallurgica Sinica*, 2014, 50(1): 110-120.

[16] CHAN P Y, TSEKENIS G, DANTZIG J, et al. Plasticity and dislocation dynamics in a phase field crystal model[J]. *Physical Review Letters*, 2010, 105(1): 015502.

[17] HEINONEN V, ACHIM C V, ELDER K R, et al. Phase-field-crystal models and mechanical equilibrium[J]. *Phys Rev E*, 2014, 89(3): 032411.

[18] 高英俊, 罗志荣, 邓芊芊, 等. 韧性材料的微裂纹扩展与分叉的晶体相场模拟[J]. *计算物理*, 2014, 31(4): 471-478.

GAO Y J, LUO Z R, DENG Q Q, et al. Phase-field-crystal modeling of microcrack propagation and branching in ductile materials[J]. *Chinese Journal of Compu-*

tational Physics, 2014, 31(4): 471-478.

[19] 郭刘洋, 陈铮, 龙建, 等. 晶体相场法研究应力状态及晶体取向对微裂纹尖端扩展行为的影响[J]. *物理学报*, 2015, 64(17): 178102.

GUO L Y, CHEN Z, LONG J, et al. Study on the effect of stress state and crystal orientation on micro-crack tip propagation behavior in phase field crystal method[J]. *Acta Phys Sin*, 2015, 64(17): 178102.

[20] CHENG M, WARREN J A. An efficient algorithm for solving the phase field crystal model[J]. *Journal of Computational Physics*, 2008, 227(12): 6241-6248.

[21] 高英俊, 罗志荣, 黄创高, 等. 晶体相场方法研究二维六角相向正方相结构转变[J]. *物理学报*, 2013, 62(5): 050507.

GAO Y J, LUO Z R, HUANG C G, et al. Phase-field-crystal modeling for two-dimensional transformation from hexagonal to square structure[J]. *Acta Phys Sin*, 2013, 62(5): 050507.

(责任编辑:米慧芝)