科学通报 2017 年 第 62 卷 第 24 期: 2780 ~ 2787
论 文
《中国科学》杂志社
SCIENCE CHINA PRESS

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

熊自阳, 高春红*, 王治强, 马兴娟, 熊祖洪, 陈平*

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

2016-09-20 收稿, 2016-12-09 修回, 2016-12-12 接受, 2017-03-27 网络版发表
国家自然科学基金(61404108, 11504300, 11374242)、重庆市基础与前沿研究计划(cstc2015jcyjA50002)、中央高校基本业务费专项(XDJK2015C046, XDJK2014C166)和西南大学博士启动金(SWU114042, SWU113033)资助

摘要 由于优越的光电特性和溶液加工特性, 有机-无机杂化钙钛矿材料在发光显示领域展示出极大的应用前景. 近两年, 有机-无机杂化钙钛矿电致发光器件(PeLED)得到了快速发展, 电致发光效率已经达到了传统有机电致发光器件(OLED)的水平. 由于白光是显示和照明领域的最主要光源, 因此开发白光PeLED具有重要的科学和商业价值. 本文报道了以有机小分子1,3-bis(9-carbazolyl) benzene (mCP)和有机-无机杂化钙钛矿$CH_3NH_3PbBr_3$混合膜作为发光层的一种新型白光PeLED. 首先, 通过一步旋涂工艺得到了均匀致密、覆盖度较高的mCP:$CH_3NH_3PbBr_3$晶体薄膜. 然后以mCP:$CH_3NH_3PbBr_3$膜作为发光层的白光PeLED(器件结构为ITO/PEDOT:PSS/mCP:$CH_3NH_3PbBr_3$/tri(1-phenyl-1H-benzo[d]imidazol-2-yl)phenyl(TPBI)/LiF/Al), 器件的启亮电压为~3.2 V, 最大亮度为~170 cd/m^2, 电致发光效率为~0.15 cd/A. 当偏压为7 V时, PeLED的CIE色坐标达到了(0.32, 0.31), 得到了理想的白光. 该白光PeLED基本达到了工业化的要求, 同时也为进一步开发更高效、更稳定的白光PeLED提供了参考思路.

关键词 有机小分子, 有机-无机杂化钙钛矿, 白光 PeLED, 混合膜

以甲基胺与卤化铅合成的有机-无机杂化钙钛矿($CH_3NH_3PbX_3$, X为卤素), 是一类具有直接带隙的晶体半导体材料[1]. 通过溶液加工工艺, 在低温下就可以获得具有优异光电特性的晶体薄膜. 由于其缺陷态密度低(仅为~5×10^{16} cm^{-3})[2]、双极子传输性能优越[3], 同时还具备宽的光谱吸收(300~800 nm, 吸收率5.7×10^4 cm^{-1})[2,4~6]和长的载流子扩散距离(100 nm~3 μm)等优势[7,8], 有机-无机杂化钙钛矿成为制作平面异质结太阳能电池的理想选择. 有机-无机杂化钙钛矿光伏器件的能量转换效率(PCE), 自2009年Kojima等人[9]首次报道的3.81%以来, 短短5年内迅速攀升[9~12], 目前已经超过了20%[12]. 另外, 有机-无机杂化钙钛矿材料在发光显示领域也展示出很好的应用前景[13~27]. 除了本身拥有很高的发光效率(荧光量子效率通常>70%)[13], 在有机-无机杂化钙钛矿中, 有机分子层的介电常数($\varepsilon_{有机}\approx2.4$)和无机分子层的介电常数($\varepsilon_{无机}\approx6.1$)存在较大差异, 这就使得激子能够有效地束缚在钙钛矿的多层"量子阱结构"中, 从而产生色纯度很高的光发射(光谱半峰宽(FWHM)通常仅为20 nm)[14]. 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(例如, 替换金属阳离子[15]、无机阴离子[9]或有机配体[16,17]),

引用格式: 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
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, doi: 10.1360/N972016-01050

© 2017《中国科学》杂志社

来直接调控其带隙，这为实现有机-无机杂化钙钛矿材料在可见光范围内多色发光提供了可能. 在能级结构上，有机-无机杂化钙钛矿与有机小分子或有机聚合物分子匹配[14]，从而减小了电子、空穴的注入势垒，为制备传统有机光电材料和有机-无机杂化钙钛矿相结合的新一代发光二极管(LED)提供了参考思路.

最近两年，有机-无机杂化钙钛矿的电致发光器件(PeLED)成为了全世界科学家的研究热点[13~27]. 2015年，Friend课题组[18]利用低温溶液法制备了$CH_3NH_3PbI_{3-x}Cl_x$体系的PeLED(器件结构为TiO_2/$CH_3NH_3PbI_{3-x}Cl_x$/F8)，通过界面修饰提高了电子-空穴在钙钛矿发光层中充分复合效率，获得了0.76%的外量子效率和3.4%的内量子效率. 此外，他们制备的$CH_3NH_3PbBr_3$体系的PeLED，亮度达到364 cd/m^2，外量子效率和内量子效率分别为0.1%和0.4%. 但是，与传统的有机电致发光器件(OLED)相比，有机-无机杂化钙钛矿的电致发光的发光效率依旧处在一个较低的水平. 困难主要来自以下3个方面：首先，有机-无机杂化钙钛矿的成膜性较差，通过溶液加工得到的薄膜通常存在大量针孔，器件中的漏电流很大，极大地降低了电子-空穴在钙钛矿中的复合效率[1,19,23~25]；其次，有机-无机杂化钙钛矿本身的热稳定性较差，器件工作时产生的焦耳热会使器件性能产生衰减[19,20]；最后，有机-无机杂化钙钛矿与金属电极的能级不匹配，降低了载流子的注入效率[14,26,27]. 为此，人们做了不懈的努力. 在界面修饰方面，如Wang等人设计了倒置器件结构ZnO/$CH_3NH_3PbI_{3-x}Cl_x$或$CH_3NH_3PbBr_3$/TFB，通过PEI[19]或氨基酸自组装层[20]对ZnO/钙钛矿的界面进行修饰，在增强载流子注入的同时提升了钙钛矿的覆盖度，PeLED获得了低启亮电压(1.6和1.9 V)和高效率(外量子效率分别为3.5%和0.43%)的PeLED. 在改善钙钛矿的成膜性方面，人们则多采用对有机-无机杂化钙钛矿前驱体溶液进行掺杂. 例如，Greenham课题组[21]掺入介电绝缘材料PIP，Yu课题组[22]掺入介电导电材料PEO，还有Yu等人[23]和Song课题组[24]分别掺入氯苯(CB)和溴化氢(HBr)，都使钙钛矿的覆盖度得到提升，从而提高了PeLED的发光效率.

目前，报道的$CH_3NH_3PbBr_3$电致发光效率(EL efficiency)已经超过了40 cd/A[25]，达到了传统OLED的水平. 众所周知，白光是显示和照明领域最主要的光源. 因此基于有机-无机杂化钙钛矿白光PeLED的开发具有重要的科学价值和商业价值. 而将有机小分子材料和有机-无机杂化钙钛矿混合膜作为发光层运用到白光器件中，既能够把有机材料良好的可加工性和有机-无机杂化钙钛矿高载流子迁移率结合起来，又能将彼此的发光组分进行有针对性的互补，从而实现高效率、低成本、易加工、柔性且大面积的白光LED. 本文将有机小分子材料1,3-bis(9-carbazolyl) benzene (mCP)与有机-无机杂化钙钛矿$CH_3NH_3PbBr_3$的混合膜作为发光层，采用一步旋涂法制备了一种新型的白光PeLED，器件结构为：ITO/PEDOT:PSS/mCP:$CH_3NH_3PbBr_3$/1,3,5-tri(1-phenyl-1H-benzo[d] imidazol-2-yl)phenyl(TPBI)/Lithium fluoride (LiF)/Al. 其中，混合层mCP:$CH_3NH_3PbBr_3$作为发光层，成膜质量较好. 在电致条件下，来自于发光层中mCP的蓝紫光(发射峰位于~380 nm)、$CH_3NH_3PbBr_3$的绿光(发射峰位于~520 nm)以及可能来自于二者之间激基复合物的红光(发射峰位于~780 nm)共同发射组合成白光. 器件的启亮电压为~3.2 V，最大亮度为~170 cd/m^2，电致发光效率为~0.15 cd/A. 当器件施加7 V的偏压时，PeLED的CIE色坐标达到了(0.32, 0.31)，得到理想的白光. 本研究于国内外首次报道了基于有机小分子和有机-无机杂化钙钛矿混合层作为发光层的白光PeLED，制作工艺简单且成膜性好，其电致发光亮度、电致发光效率以及色度基本达到了工业化的要求，为将来进一步探索高效、稳定的白光PeLED提供了一种可行的思路.

1 实验与测量

制备白光PeLED前，先在手套箱配制mCP:$CH_3NH_3PbBr_3$前驱体溶液. 将CH_3NH_3Br (西安宝莱特光电科技有限公司，纯度>99%，中国)和$PbBr_2$ (Alfa Aesar，纯度>99.999%)以摩尔比2.5∶1混合溶解在二甲基甲酰胺(DMF)溶剂中，60℃搅拌12 h后形成40 wt%的$CH_3NH_3PbBr_3$溶液. mCP (西安道法光电科技有限公司，中国)溶液同样也在手套箱中配制而成，溶剂为DMF，浓度为20 mg/mL. 之后，取100 μL的$CH_3NH_3PbBr_3$溶液与775 μL的mCP溶液进行混合，60℃搅拌30 min后，得到mCP:$CH_3NH_3PbBr_3$前驱体溶液(mCP与$CH_3NH_3PbBr_3$的质量比为1∶4). 作为对比，本课题组同样配制了纯$CH_3NH_3PbBr_3$前驱体溶液：100 μL 40 wt%的$CH_3NH_3PbBr_3$溶液与775 μL的DMF溶剂进行混合得到.

采用旋涂工艺和真空热蒸发工艺制备白光PeLED. 器件结构为: ITO/PEDOT:PSS (50 nm)/mCP:$CH_3NH_3PbBr_3$ (120 nm) /TPBI (40 nm)/LiF (1 nm) /Al (100 nm), 如图1(a)所示, 其中, ITO为阳极(深圳湘城华南科技有限公司, 中国), PEDOT:PSS (AI4083 CLEVIOS)充当空穴注入层, mCP:$CH_3NH_3PbBr_3$混合膜作为发光层, TPBI (西安道法光电科技有限公司)作为电子传输层, LiF/Al作为阴极. 材料的HOMO-LUMO能级结构如图1(b)所示.

在制备器件之前, 需要将ITO玻璃进行小心擦拭, 然后依次加入去离子水、酒精、丙酮中进行反复超声清洗. 在对清洗好的ITO基片进行紫外臭氧处理15 min (SunMonde-UVO$_3$ Clearner-120W)后, 移入匀胶机中(佳图科技, SC100-SS, 中国)旋涂PEDOT:PSS膜(转速4500 r/min, 时间40 s). 随后, 将带有PEDOT:PSS膜的ITO基片转移到加热台上(IKA C-MAG HS7)在大气环境中进行热退火处理(120℃, 20 min). 待ITO基片冷却后, 转入手套箱(伊特克斯)制备mCP:$CH_3NH_3PbBr_3$混合膜. 采用一步旋涂法制备mCP:$CH_3NH_3PbBr_3$混合膜, 匀胶机(中国科学院微电子研究所, kw-4a, 中国)设置转速为4000 r/min, 时间为60 s. 之后将基片转入手套箱过渡仓, 在低真空(约10^{-1} bar)中保存20 min, 以便将前驱体薄膜中的溶剂进一步抽走. 之后, 将基片从过渡仓中取回手套箱, 进行退火处理(90℃, 10 min), 得到mCP:$CH_3NH_3PbBr_3$晶体薄膜. 此外, 用同样的方法制备了$CH_3NH_3PbBr_3$晶体薄膜. 随后, 将基片传入与手套箱相连的真空镀膜系统(沈阳四达, 中国)生长有机薄膜和电极, 整个过程没有暴露大气. 当本底真空度优于2.0×10^{-4} Pa时, 依次蒸镀TPBI和LiF, 生长速率分别控制在约为1和0.1 Å/s, 并随膜厚一起由晶振膜厚仪进行实时监测. 最后, 100 nm的Al电极由热阻蒸发(生长速率约为3 Å/s), 并通过掩膜板沉积在有机薄膜上. 器件的有效面积为~6.25 mm^2, 并在手套箱中封装.

$CH_3NH_3PbBr_3$膜和mCP:$CH_3NH_3PbBr_3$混合膜的表面形貌由扫描电子显微镜SEM (JEOL, JSM-7100 F, 日本)观察, 钙钛矿薄膜结晶状况由X射线粉末衍射仪(岛津, XRD-7000, 日本)得到. 白光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, 中国)共同测得. 白光PeLED的电致发光光谱(EL谱)和色坐标(CIE指数)由PR670光谱光度计采集得到.

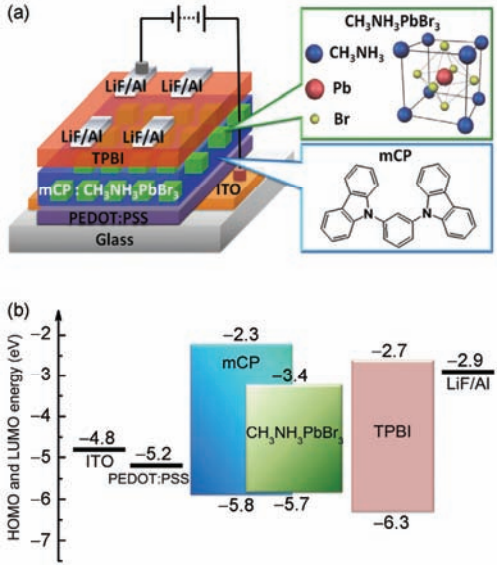


图 1 (网络版彩色)白光PeLED的器件结构和能级结构示意图. (a) 白光PeLED的器件结构示意图, 以及小分子材料mCP和有机-无机杂化钙钛矿材料$CH_3NH_3PbBr_3$化学结构式; (b) 白光PeLED的能级结构示意图

Figure 1 (Color online) The device structure and the energy-level diagramsof White PeLED. (a) The device structure of White PeLED and molecular structure of mCP and $CH_3NH_3PbBr_3$; (b) the energy-level diagrams of White PeLED

2 结果与讨论

2.1 钙钛矿薄膜的SEM和XRD表征

纯$CH_3NH_3PbBr_3$膜与mCP:$CH_3NH_3PbBr_3$混合膜皆沉积在ITO/PEDOT:PSS基底上, 它们的SEM表征结果分别如图2(a)和(b)所示. 可以明显看到, 利用一步旋涂法制备的纯$CH_3NH_3PbBr_3$膜, 钙钛矿成膜质量较差, 表现在: $CH_3NH_3PbBr_3$晶体颗粒孤立地分布在ITO/PEDOT:PSS基底表面, 而且晶体颗粒粒径高达2~5 μm, 覆盖度相当低. 以此类纯$CH_3NH_3PbBr_3$膜直接作为发光层制备的PeLED, 在器件中往往存在很大的漏电流, 不仅极大地降低了电子-空穴复合效率, 也增加了激子非辐射退激的几率(非辐射退激通道, 如大电流焦耳热引起的晶体薄膜缺陷态[19]), 器件的发光效率很低[1]. 在本研究中, 利用该纯$CH_3NH_3PbBr_3$膜制备的PeLED电致发光效率极低(发光面不均匀, 亮度仅为0.1~1 cd/m^2), 因此无法用仪器进行准确探测. 与纯$CH_3NH_3PbBr_3$膜不同, 一步旋涂法制备的mCP:$CH_3NH_3PbBr_3$混合膜中$CH_3NH_3PbBr_3$晶体颗粒很小(粒径<100 nm), 而且均匀致密, 晶粒与

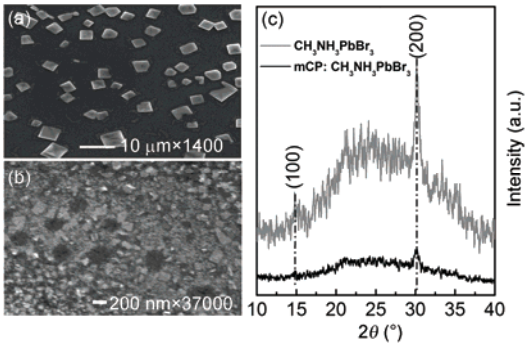


图 2 纯$CH_3NH_3PbBr_3$膜以及mCP:$CH_3NH_3PbBr_3$混合膜的SEM和XRD表征结果. (a) 纯$CH_3NH_3PbBr_3$膜的SEM表征结果; (b) mCP:$CH_3NH_3PbBr_3$混合膜的SEM表征结果; (c) 纯$CH_3NH_3PbBr_3$膜和mCP:$CH_3NH_3PbBr_3$混合膜的XRD表征结果

Figure 2 SEM images and XRD patterns of $CH_3NH_3PbBr_3$ film and mCP:$CH_3NH_3PbBr_3$ film. (a) SEM image of $CH_3NH_3PbBr_3$ film; (b) SEM image of mCP:$CH_3NH_3PbBr_3$ film; (c) XRD patterns of $CH_3NH_3PbBr_3$ film and mCP:$CH_3NH_3PbBr_3$ film

晶粒之间几乎没有形成大的孔洞，覆盖度达到85%以上，成膜质量得到了极大的改善. 因此，在mCP:$CH_3NH_3PbBr_3$混合膜中，电子-空穴复合效率和激子辐射退激效率都可以得到极大的提升，有助于构建高效的PeLED. 使用mCP改善$CH_3NH_3PbBr_3$成膜质量的原因，可以归结为以下两点：首先，DMF溶剂中加入mCP，减小了溶剂本身对$CH_3NH_3PbBr_3$的溶解度，进而加快了$CH_3NH_3PbBr_3$的成核速率. 当每次旋涂过程滴入的$CH_3NH_3PbBr_3$总量一样时，成核速率越快，得到的$CH_3NH_3PbBr_3$晶体颗粒粒径就越小[23]. 所以，mCP:$CH_3NH_3PbBr_3$混合膜中的$CH_3NH_3PbBr_3$晶体颗粒要比纯$CH_3NH_3PbBr_3$膜中的更小更加致密. 该结果与先前报道的PIP:$CH_3NH_3PbBr_3$膜[21]和PEO:$CH_3NH_3PbBr_3$膜[22]的表面形貌结果规律一致. 其次，mCP作为磷光母体已经广泛应用于溶液加工的OLED中[30]，在此它本身既可以作为荧光发光载体也可以用于填充$CH_3NH_3PbBr_3$晶粒间的空隙，进而提高覆盖率.

钙钛矿薄膜结晶情况通常由XRD进行表征[14~27]. 图2(c)展示了纯$CH_3NH_3PbBr_3$膜与mCP:$CH_3NH_3PbBr_3$混合膜θ~2θ的XRD扫描结果. 这里，纯$CH_3NH_3PbBr_3$膜与mCP:$CH_3NH_3PbBr_3$混合膜同样也是沉积在ITO/PEDOT:PSS基底上. 首先可以看到，不管纯$CH_3NH_3PbBr_3$膜还是mCP:$CH_3NH_3PbBr_3$混合膜，在15°~40°范围内都形成了一个较宽的峰，说明二者都形成了大量随机取向的$CH_3NH_3PbBr_3$钙钛矿晶粒. 另外，对于纯$CH_3NH_3PbBr_3$膜，在14.9°和30.2°出现了明显的衍射峰，分别对应于$CH_3NH_3PbBr_3$钙钛矿结晶的(100)面和(200)面. 该结果与其他文献中[22]报道的纯$CH_3NH_3PbBr_3$钙钛矿XRD结果一致. 值得注意的是，当纯$CH_3NH_3PbBr_3$掺入mCP后，原先14.9°和30.2°处衍射峰的强度被显著减弱了. 这说明，在mCP:$CH_3NH_3PbBr_3$混合膜中，原先的$CH_3NH_3PbBr_3$钙钛矿由于快速成核，形成了更小、更无序的晶粒. 这些晶粒将有助于形成更加均匀致密、覆盖度更高的钙钛矿薄膜. 可见，该XRD结果与上述的SEM分析结果相吻合.

2.2 白光PeLED的电致发光光谱

白光PeLED电致发光光谱如图3所示，插图为白光PeLED在6 V偏压下工作时的实物照片. 在电激发条件下，PeLED的白光由红(R)、绿(G)、蓝紫(B)三基色混合得到，并且发光波段覆盖了整个可见光区，获得了全光谱发射. 其中，发光峰位于380 nm的蓝紫光和520 nm的绿光，分别来自于有机小分子mCP和有机-无机杂化钙钛矿$CH_3NH_3PbBr_3$的本征发射，与二者的能级带隙(分别为~3.5和~2.3 eV)吻合得很好. 而发光峰位于780 nm的红光，可能来自于mCP和$CH_3NH_3PbBr_3$之间的激基复合物发射，但目前还缺少直接的证据，这将在未来的工作中进行证实.

此外，当外加偏压发生变化时，蓝紫光、绿光和红光三者的组分比例也会随之变化. 这种变化可以归因于，载流子的复合区在不同偏压下发生改变[30,31]. 当外加偏压较小时(4 V)，器件中蓝紫光的

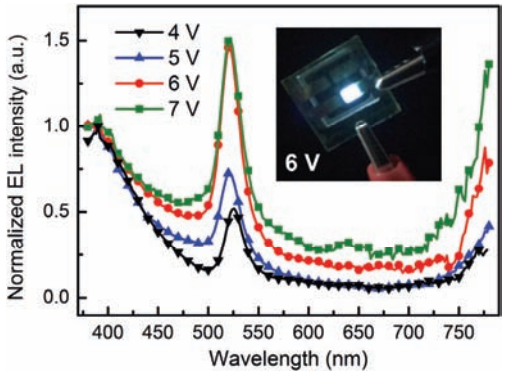


图 3 (网络版彩色)白光PeLED在不同偏压下(4, 5, 6, 7 V)的"归一化"电致发光光谱，插图为白光PeLED在 6 V偏压下工作的实物照片

Figure 3 (Color online) The normalized EL spectra of white PeLED under different voltage bias of 4, 5, 6, and 7 V. The inset shows the photograph of white PeLED working under voltage bias of 6 V

发射要强于绿光和红光发射，占据着主导发射. 这说明，当小偏压时，载流子(电子、空穴)从电极注入后，主要在mCP中发生复合. 随着偏压的升高(5，6和7 V)，器件中蓝光的发射逐渐减弱，而绿光和红光发射逐渐增强. 这说明，偏压增大后，载流子的复合区得到了扩展. 在这种情况下，不仅在mCP中，在$CH_3NH_3PbBr_3$中和mCP/$CH_3NH_3PbBr_3$界面上，载流子都发生了更有效的复合. 这时，器件的电致发光效率更高，同时得到的白光也更加理想(图4).

2.3 白光PeLED的电流-亮度-电压(*I-B-V*)特性曲线和色度图

白光PeLED的电流-亮度-电压(*I-B-V*)特性曲线和色度图如图4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，白光PeLED和之前报道的PeLED一样[14~27,31]，呈现出典型二极管特性，即外加偏压超过器件的开启电压(~2.5 V)后，随着偏压的增高，器件的电流密度呈现出指数型的增长. 由于器件结构与之前报道的PeLED和OLED类似，该白光PeLED指数型的*J-V*特性也可解释为，器件中载流子的传输机制由陷阱态限制电流(TCLC)向空间电荷限制电流(SCLC)转化[32]. 虽然*J-V*线型基本一致，但是在相同偏压下(2~8 V)，该白光PeLED的电流密度(10^{-2}~10^2 mA/cm^2)较通常的PeLED的电流密度(10^{-4}~10^4 mA/cm^2)[14~20,23~27]要小很多. 这就说明，以更加均匀致密的mCP:$CH_3NH_3PbBr_3$混合膜(图2(b))作为PeLED的发光层，可以有效地阻挡器件中的漏电流，从而提升载流子的复合效率和激子的辐射退激速率. 白光PeLED的亮度-电压(*B-V*)特性曲线如图4(b)所示. 该器件的启亮电压为~3.2 V(启亮电压定义为，器件亮度为1 cd/m^{2}时对应的电压值)，比之前报道的PeLED启亮电压(通常为1.6~3 V)[19,20]略高，这是由于该白光PeLED要激发宽带隙的mCP材料所致. 与*J-V*特性曲线类似，当施加偏压超过器件启亮电压后，随着偏压的升高，器件的亮度呈现出指数型的增长. 当偏压达到7.6 V时，器件的亮度达到最大，最大亮度为170 cd/m^2. 之后，再增加偏压，大电流引起的焦耳热使得器件开始老化衰减，于是亮度逐渐下降. 白

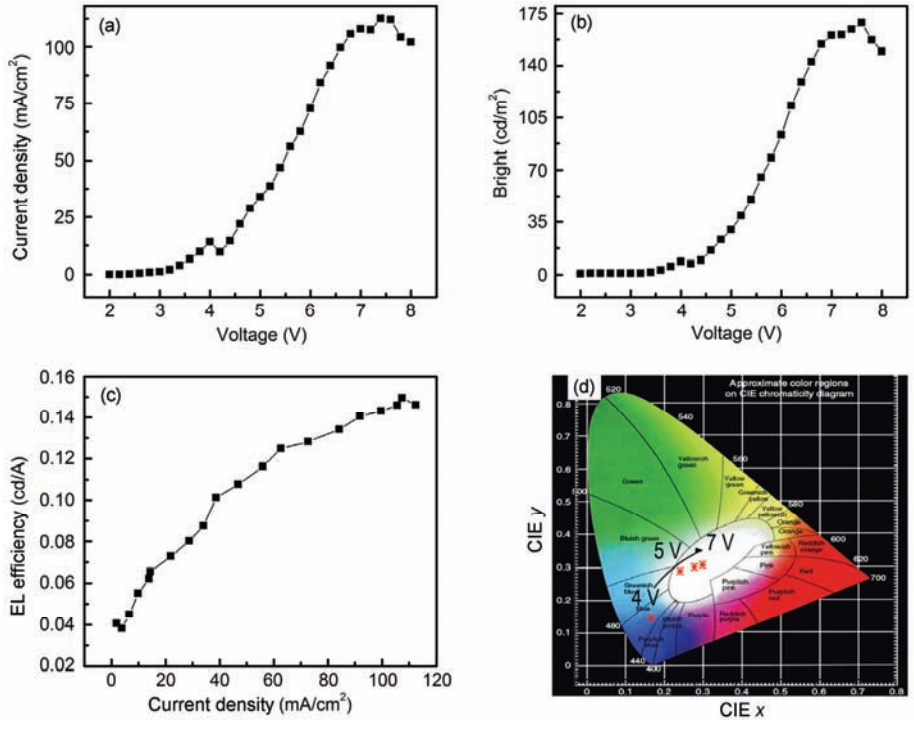


图 4 (网络版彩色)白光PeLED的电流-亮度-电压(*I-B-V*)特性曲线. (a) 电流密度-电压(*J-V*)曲线; (b) 亮度-电压(*B-V*)曲线; (c) 电致发光效率-电流密度(EL efficiency-*J*)曲线; (d) 白光PeLED的CIE色度图

Figure 4 (Color online) The current density-brightness-voltage (*B-I-V*) characteristics of white PeLED. (a) Current density-voltage (*J-V*) characteristics; (b) brightness-voltage (*B-V*) characteristics; (c) EL efficiency-current density (EL efficiency-*J*) characteristics; (d) CIE color coordinates of white PeLED

光PeLED的电致发光效率-电流密度(EL efficiency-*J*)特性曲线如图4(c)所示. 可以看到, 随着电流密度的升高, 器件的电致发光效率也逐渐升高, 并且当电流密度达到~107 mA/cm^{2}时, 器件的电致发光效率达到最大, 最大效率为~0.15 cd/A. 这种白光PeLED的EL efficiency-*J*变化趋势, 与传统的OLED (通常OLED随着电流密度升高, 电致发光效率先升高再下降)表现出极大的不同, 但与之前报道的PeLED类似. 这可以解释为, PeLED中载流子的复合区随着电压的升高(器件电流增大)得到了扩展, 这与上述图3中的电致发光光谱结果也相吻合. 最后, 白光PeLED的色度由"CIE 1931 色彩空间色度图"给出, 如图4(d)所示. 当器件刚开启时(4 V), 白光PeLED以~380 nm的蓝光发射为主(图3, 载流子主要在mCP上复合), 此时CIE的色坐标为(0.19, 0.17). 显然, 此时PeLED没有得到想要的白光. 但随着电压的升高(5, 6和7 V), 载流子的复合区得到了扩展, 三基色的比例发生调整, 并且逐渐趋向平衡. 表现为, 高电压下器件的发光全部落在了白光发光区域, 如图4(d)所示. 其中, 5 V时CIE色坐标为(0.26, 0.29), 到6 V时CIE色坐标为(0.29, 0.31), 最终7 V时CIE色坐标为(0.32, 0.31), 得到了十分理想的白光发射. 总的来说, 本文报道的白光PeLED, 不管从发光亮度和发光效率方面, 还是色度上都基本达到了工业化的要求[33].

3 结论

本工作将有机小分子和有机-无机杂化钙钛矿进行混合, 首次以mCP:$CH_3NH_3PbBr_3$混合膜作为发光层, 报道了一种新型的白光PeLED. 采用一步旋涂工艺, 在低温下即可得到mCP:$CH_3NH_3PbBr_3$混合膜, 加工过程简单可靠. SEM和XRD表征结果说明, mCP:$CH_3NH_3PbBr_3$混合膜均匀致密、覆盖度高, 可以有效地阻挡器件中的漏电流. 白光PeLED器件结构为ITO/PEDOT:PSS/mCP:$CH_3NH_3PbBr_3$/TPBI/LiF/Al. 电致发光光谱表明, 其发光为白光发射, 由发光层中mCP的蓝紫光、$CH_3NH_3PbBr_3$的绿光以及可能来自于二者之间激基复合物的红光共同组合而成. 器件的启亮电压为~3.2 V, 最大亮度为~170 cd/m^2, 电致发光效率为~0.15 cd/A. 在高偏压下, 由于载流子的复合区得到了扩展, PeLED的色度趋于理想的白光. 在7 V偏压时, CIE色坐标达到了(0.32, 0.31). 该白光PeLED基本达到了工业化的要求, 具有重要的科学和商业价值, 同时也为进一步开发更高效、更稳定的白光PeLED提供了一种可行性思路.

参考文献

1 Wang N N, Si J J, Jin Y Z, et al. Solution-processed organic-inorganic hybrid perovskites: A class of dream materials beyond photovoltaic applications (in Chinese). Acta Chim Sin, 2015, 73: 171–178 [王娜娜, 司俊杰, 金一政, 等. 可溶液加工的有机-无机杂化钙钛矿: 超越光伏应用的"梦幻"材料. 化学学报, 2015, 73: 171–178]

2 Xing G, Mathews N, Lim S S, et al. Low-temperature solution-processed wavelength-tunable perovskites for lasing. Nat Mater, 2014, 13: 476–480

3 Wehrenfennig C, Eperon G E, Johnston M B, et al. High charge carrier mobilities and lifetimes in organolead trihalide perovskites. Adv Mater, 2014, 26: 1584–1589

4 Cai B, Xing Y, Yang Z, et al. High performance hybrid solar cells sensitized by organolead halide perovskites. Energy Environ Sci, 2013, 6: 1480–1485

5 Zheng L L, Ma Y Z, Chu S S, et al. Improved light absorption and charge transport for perovskite solar cells with rough interfaces by sequential deposition. Nanoscale, 2014, 6: 8171–8176

6 Docampo P, Ball J M, Darwich M, et al. Efficient organometal trihalide perovskite planar-heterojunction solar cells on flexible polymer substrates. Nat Commun, 2013, 4: 2761

7 Xing G, Mathews N, Sun S, et al. Long-range balanced electron- and hole-transport lengths in organic-inorganic $CH_3NH_3PbI_3$. Science, 2013, 342: 344–347

8 Noel N K, Abate A, Stranks S D, et al. Enhanced photoluminescence and solar cell performance via lewis base passivation of organic-inorganic lead halide perovskites. ACS Nano, 2014, 8: 9815–9821

9 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

10 Kim H S, Lee C R, Im J H, et al. Lead iodide perovskite sensitized all-solid-state submicron thin film mesoscopic solar cell with efficiency

exceeding 9%. Sci Rep, 2012, 2: 591
11 Zhou H P, Chen Q, Li G, et al. Interface engineering of highly efficient perovskite solar cells. Science, 2014, 345: 542–546
12 Jeon N J, Noh J H, Yang W S, et al. Compositional engineering of perovskite materials for high-performance solar cells. Nature, 2015, 517: 476–480
13 Deschler F, Price M, Pathak S, et al. High photoluminescence efficiency and optically pumped lasing in solution-processed mixed halide perovskite semiconductors. J Phys Chem Lett, 2014, 5: 1421–1426
14 Kim Y H, Cho H, Heo J K, et al. Multicolored organic/inorganic hybrid perovskite light-emitting diodes. Adv Mater, 2015, 27: 1248–1254
15 Mitzi D B. Synthesis, crystal structure, and optical and thermal properties of $(C_4H_9NH_3)_2MI_4$ (M=Ge, Sn, Pb). Chem Mater, 1996, 8: 791–800
16 Eperon G E, Stranks S D, Menelaou C, et al. Formamidinium lead trihalide: A broadly tunable perovskite for efficient planar heterojunction solar cells. Energy Environ Sci, 2014, 7: 982–988
17 Koh T M, Fu K, Fang Y, et al. Formamidinium-containing metal-halide: An alternative material for near-IR absorption perovskite solar cells. J Phys Chem C, 2013, 118: 16458–16462
18 Tan Z K, Moghaddam R S, Lai M L, et al. Bright light-emitting diodes based on organometal halide perovskite. Nat Nanotech, 2014, 9: 687–692
19 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
20 Wang N, Cheng L, Si J, et al. Morphology control of perovskite light-emitting diodes by using amino acid selfassembled monolayers. Appl Phys Lett, 2016, 108: 141102
21 Li G, Tan Z K, Di D, et al. Efficient light-emitting diodes based on nanocrystalline perovskite in a dielectric polymer matrix. Nano Lett, 2015, 15: 2640–2644
22 Li J, Bade R S G, 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
23 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
24 Yu J C, Kim D B, Jung E D, et al. High-performance perovskite light-emitting diodes via morphological control of perovskite films. Nanoscale, 2015, 8: 7036–7042
25 Cho H, Jeong S H, Park M H, et al. Overcoming the electroluminescence efficiency limitations of perovskite light-emitting diodes. Science, 2015, 350: 1222–1225
26 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 affi nity oxide electron injectors. Adv Mater, 2015, 27: 1414–1419
27 Yu J C, Kim D B, Baek G, et al. High-performance planar perovskite optoelectronic devices: A morphological and interfacial control by polar solvent treatment. Adv Mater, 2015, 27: 3492–3500
28 Wu Y L, Du X G, Sun J, et al. Iridium(III) complex based oled: Synthesis by spin-coating process and properties. Chin J Inorg Chem, 2014, 30: 2516–2522
29 Yun S J, Seo H J, Song M, et al. Blue emitting cationic iridium complexes containing two substituted 2-phenylpyridine and one 2,2'-biimidazole for solution-processed organic light-emitting diodes (oleds). Bull Korean Chem Soc, 2012, 33: 3645–3650
30 Gao C, Zhou D, Gu W, et al. Enhancement of electroluminescence efficiency and stability in phosphorescent organic light-emitting diodes with double exciton-blocking layers. Org Electron, 2013, 14: 1177–1182
31 Qin X, Dong H, Hu W. Green light-emitting diode from bromine based organic-inorganic halide perovskite. Sci China Mater, 2015, 58: 186–191
32 Campbell A J, Bradley D D C, Lidzey D G. Space-charge limited conduction with traps in poly (phenylene vinylene) light emitting diodes. J Appl Phys, 1997, 82: 6326–6342
33 Wang X P, Mi B X, Gao Z Q, et al. The research progress of white organic light-emitting devices (in Chinese). Acta Phys Sin, 2011, 60: 087808 [王旭鹏, 密保秀, 高志强, 等. 白光有机发光器件的研究进展. 物理学报, 2011, 60: 087808]

Summary for “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”

White PeLED employing a mixed emission layer composed of a small organic molecule and an organic-inorganic hybrid perovskite

XIONG ZiYang, GAO ChunHong*, WANG ZhiQiang, MA XingJuan, XIONG ZuHong & CHEN Ping*

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

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

Organic-inorganic hybrid perovskites are classes of direct-bandgap semiconductors that enjoy outstanding optoelectric properties and feasible solution processing. Besides being demonstrated as a new class of photovoltaic materials for next-generation (solar cell with efficiency>20%), the organic-inorganic hybrid perovskites are showing great potential in lightings and displays because of their high brightness and tunable color across the entire visible range. Since Chondroudis and Mitzi first reported the room-temperature electroluminescence from organic-inorganic hybrid perovskites, remarkable progresses have been made in organic-inorganic hybrid perovskite electroluminescent devices (PeLED), including reducing the grain size of polycrystalline perovskite, improving the morphologies of perovskite film and bipolar charge injection into the emissive layer. Notably, electroluminescence (EL) efficiencies of organic-inorganic hybrid perovskites have been recently boosted to 42.9 cd/A by Cho et al. via a nanocrystal pinning method, getting close to the level of organic light-emitting diodes (OLED). Despite these advantages and the potential described above, the studies were mostly concerned in “green” PeLED based on $CH_3NH_3PbBr_3$ or $CsPbBr_3$ and there are few reports on white PeLED. Because white light plays most important role in daily life’s lightings and displays, the developments of white PeLED should have significant values in both scientific research and commercial applications. In this work, a white PeLED employing a mixed emission layer composed of a small organic molecule of 1,3-bis(9-carbazolyl) benzene (mCP) and an organic-inorganic hybrid perovskite of $CH_3NH_3PbBr_3$ was newly reported. Thus, the merits of good processability of organic small molecules and the excellent charge transportation properties of organic-inorganic hybrid perovskites can be well combined. The white PeLED were fabricated as follows: firstly, uniform and dense mCP∶$CH_3NH_3PbBr_3$ crystal film was prepared through one-step spin-coating techniques, resulting in relatively higher film coverage than that of pure $CH_3NH_3PbBr_3$ film. Secondly, white PeLED composed of such mCP∶$CH_3NH_3PbBr_3$ mixed film was fabricated with the structure of ITO/PEDOT∶PSS/mCP∶$CH_3NH_3PbBr_3$/tri(1-phenyl-1H-benzo[d]imidazol-2-yl)phenyl (TPBI)/LiF/Al through thermal evaporation, where the ITO was functionalized as the anode, the PEDOT∶PSS was used as the hole injection layer, mCP∶$CH_3NH_3PbBr_3$ was emissive layer, TPBI was employed as electron transporting layer and hole blocking layer, and LiF/Al was the electron injection layer/cathode. Under electrical excitation, EL spectra show that the emissions of white PeLED were composed of RGB lights, i.e., deep-blue light (peak around 380 nm) coming from mCP molecules, green light (peak around 520 nm) coming from $CH_3NH_3PbBr_3$ perovskites, and deep-red light (peak around 780 nm) coming from exciplex between mCP molecules and $CH_3NH_3PbBr_3$ perovskites. The turn-on voltage of white PeLED was ~3.2 V, the maximum luminance was ~170 cd/m^2, and the EL efficiency was ~0.15 cd/A. Moreover, the recombination zone can be effectively broadened with increasing the driving voltage, which tunes the color of white PeLED. At a driving voltage of 7 V, we got white emission with CIE coordinated at (0.32, 0.31), indicating the white light was ideal. The results indicate that our white PeLED has already met the basical requirements of industry, and may provide a route for more efficient and stable white PeLED in the future.

organic molecule, organic-inorganic hybrid perovskite, white PeLED, mixed emission layer

doi: 10.1360/N972016-01050