

纯红光钙钛矿发光二极管性能优化

蒋璐蔓

福建师范大学, 福建福州, 350000;

摘要: 钙钛矿材料凭借高色纯度、可低温溶液法制备成为理想选择, 实现高效率、高稳定性的纯红光钙钛矿发光二极管 (PeLEDs) 是推动实现高清全彩显示的关键。基于 $\text{CsPb}(\text{I}_x/\text{Br}_{1-x})_3$ 钙钛矿体系的 PeLEDs, 其性能仍受限于薄膜缺陷导致的非辐射复合, 以及电子传输层与钙钛矿界面的能级不匹配。为解决以上问题选择醋酸锌作为添加剂钝化钙钛矿薄膜缺陷, 促进钙钛矿结晶成相。另一方面, 使用 SnO_2 作为电子传输层, 显著提升载流子传输效率。基于以上两种优化手段所制备的反式结构 PeLEDs 实现了在 652nm 处最高外量子效率 (EQE) 达到 4.97%, 最大亮度达到 4901 cd/m^2 。

关键词: 钙钛矿发光二极管; 缺陷钝化; 电子传输层

Performance optimization of pure-red perovskite light-emitting diodes

JIANG Lu-Man

Fujian Normal University, Fuzhou 350000

Abstract: Perovskite materials have emerged as a promising choice for high-color-purity and low-temperature solution-processable optoelectronics. Achieving highly efficient and stable pure-red perovskite light-emitting diodes (PeLEDs) is crucial for advancing high-definition full-color displays. PeLEDs based on $\text{CsPb}(\text{I}_x/\text{Br}_{1-x})_3$ perovskites, their performance remains limited by non-radiative recombination caused by film defects, as well as energy-level mismatch at the interface between the electron transport layer (ETL) and the perovskite layer. To address these challenges, zinc acetate was introduced as an additive to passivate perovskite film defects and promote crystalline phase formation. Furthermore, SnO_2 was employed as the ETL to significantly enhance carrier transport efficiency. By combining these two optimization strategies, the fabricated inverted PeLEDs achieved a peak external quantum efficiency (EQE) of 4.97% at 652 nm, along with a maximum luminance of 4901 cd/m^2 .

Key words: perovskite light-emitting diodes; defect passivation; electron transport layer

DOI: 10.64216/3080-1508.26.03.065

金属卤化物钙钛矿具有 ABX_3 的通式, 其中 A 位为一价阳离子, 如 CH_3NH_3^+ , $\text{CH}(\text{NH}_2)_2^+$, Cs^+ ; B 位为二价金属阳离子, 如 Pb^{2+} , Sn^{2+} ; X 位为卤化物阴离子 (I^- , Br^- 或 Cl^-)^{[1][2]}, PeLEDs 因其卓越的光电特性, 高色纯度、宽色域覆盖和可溶液加工性, 被视为下一代显示技术的核心候选材料, 有着巨大的应用潜力^[3]。然而在纯红光波段, 器件性能仍面临严峻挑战, 其产业化进程受到制约。实现高效、稳定且色度精准的纯红光发射, 是推动 PeLEDs 迈向全彩显示与固态照明应用的关键。针对纯红光 PeLEDs 的性能优化, 国内外学者已从多个维度展开深入探索。现有研究虽在单一策略 (或专注发光层优化^[4], 或侧重传输层改进^{[5][6]}) 上取得了显著进展^[7], 但将发光层缺陷钝化与电子传输层的精细调控进行系统性协同优化的研究仍相对缺乏。本研究旨在通过“添加剂修饰”与“电子传输层调控”双管齐下的协同策略,

系统解决纯红光 PeLEDs 面临的效率与亮度低难题, 对加速钙钛矿发光技术走向实际应用具有重要的科学意义与实践价值。

1 纯红光钙钛矿发光二极管制备方法

1.1 钙钛矿前驱体溶液的配制

将钙钛矿组分: 碘化铯(CsI)、碘化铅(PbI_2)、溴化铅(PbBr_2)、碘化铅(PbI_2)、醋酸锌($(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Zn}$)按比例 1.6:0.4:0.6:1.0 混合, 溶解于 DMF 的溶剂中, 搅拌 6h。

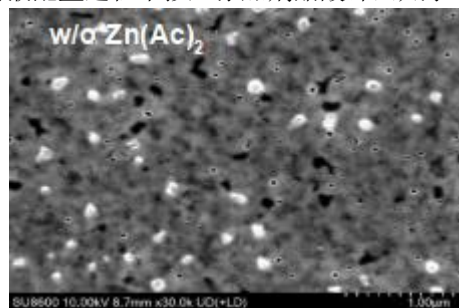
1.2 钙钛矿 LED 器件组装

取 SnO_2 滴在 ITO 玻璃上进行旋涂退火处理, 将涂好电子传输层的 ITO 衬底转移到充满氮气的手套箱中, 将钙钛矿溶液滴涂在电子传输层上后退火, 再将片子转移到热台上退火 15 分钟。再将浓度为 13 mg/mL 的 TFB 溶液涂在钙钛矿层上, 最后将片子转移至蒸镀手套箱中,

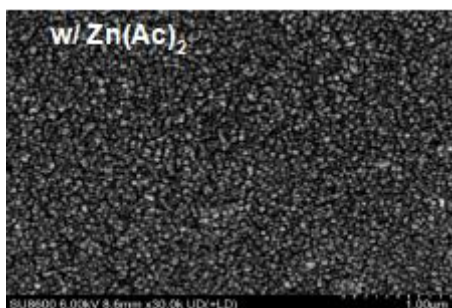
分别蒸镀 6 nm 的 MoO_3 和 80 nm 的银电极。

2 醋酸锌添加剂对钙钛矿薄膜及器件的性能影响探究

在前驱体溶液配置过程中掺入添加剂醋酸锌，从薄



(a)



(b)

图 1 加入醋酸锌薄膜 SEM 表征: (a) 无醋酸锌 (b) 有醋酸锌

随后对薄膜进行 PL 测试发现，未经过醋酸锌钝化修饰的薄膜，PL 强度很弱，且在 660nm-730nm 处出现双峰信号，证明未经醋酸锌修饰的薄膜存在严重的相分离问题，而经醋酸锌修饰后的薄膜 PL 强度显著增强，且双峰消失（图 2），进一步证明醋酸锌作为添加剂可以抑制钙钛矿前驱体溶液发生相分离，促进钙钛矿更好地结晶生长，改善薄膜质量。

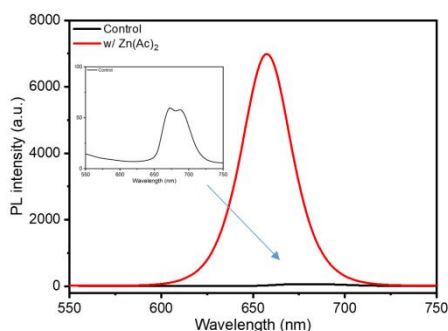


图 2 钙钛矿薄膜 PL 表征

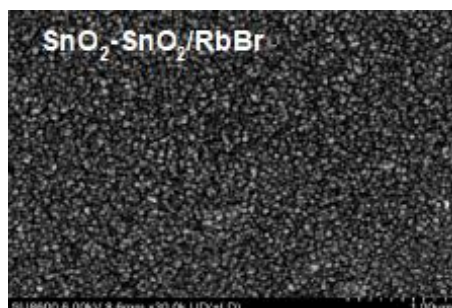
3 SnO_2 电子传输层对器件性能提升研究

界面稳定性十分重要， ZnO 作电子传输层，在钙钛矿沉积过程中容易发生严重的界面质子化反应或与钙钛矿发生有害反应，易增加钙钛矿薄膜的缺陷密度，从而影响发光器件性能^[8]。因此，选择更稳定的 SnO_2 作为电子传输层，更有利于实现高效的电子注入、减少不良界面反应，以获得高性能且稳定的纯红光钙钛矿发光器件。

我们首先对比两种不同电子传输层材料上沉积钙钛矿后的薄膜形貌，可以看出，在 ZnO 基底上沉积的钙钛矿晶粒呈片状，轮廓不清晰，而在 SnO_2 基底上的钙钛矿晶粒更独立也更均匀，这种形态更有利于发生辐射复合。



(a)



(b)

图 3 两种基底上钙钛矿薄膜 SEM 表征: (a) ZnO 基底 (b) SnO_2 基底

对比基于两种电子传输层的薄膜原位退火 PL 发现，使用 SnO_2 作为电子传输层后，薄膜退火过程中的 PL 强

度显著增强，有利于载流子的传输，在添加剂修饰的基础上进一步提高了薄膜的质量。

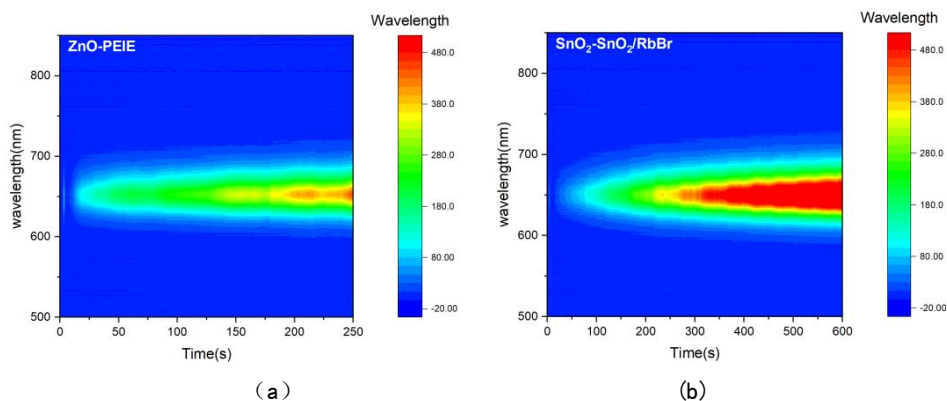


图 4 两种基底上钙钛矿薄膜原位退火 PL 表征: (a) ZnO 基底 (b) SnO₂ 基底

最后,我们对分别用这两种电子传输层所制成器件性能,发现,基于 SnO₂ 电子传输层的器件 EQE 和亮度均有所提高,且 EQE 的滚降相较于基于 ZnO 的器件有所抑制(图 5),基于这种电子传输层的 LED 器件 EQE 在 652 nm 处达到 4.57%,亮度达到 4901 cd/m²,

这证明我们采取的电子传输层调控策略是有效的,能够提升薄膜质量以及器件的性能,且在 CsPb(I_x/Br_{1-x})₃ 钙钛矿体系具有一定的普适性,对实现高性能的纯红光 LED 器件十分有效。

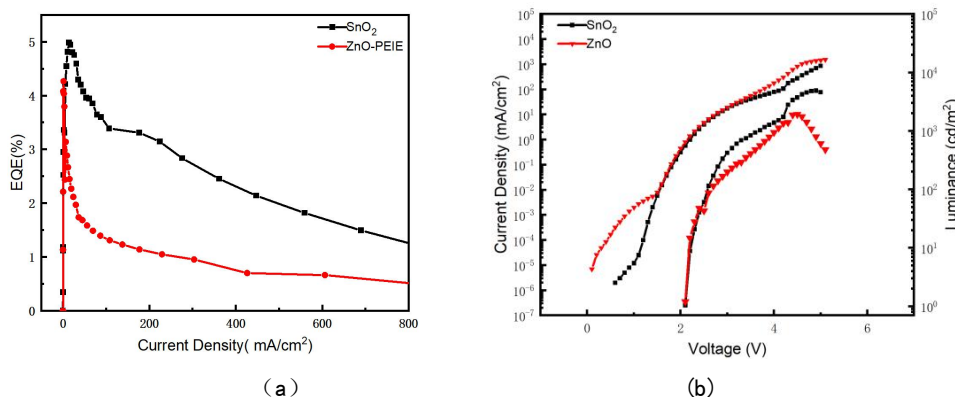


图 5 LED 器件性能表征: (a) 外量子效率; (b) 电流-电压-亮度曲线

4 结论

我们基于 CsPb(I/Br)₃ 体系,对钙钛矿薄膜进行添加剂钝化修饰探究,在器件构筑上进行不同电子传输层选择的探究,发现醋酸锌作为添加剂,能够有效的促进钙钛矿结晶,抑制相分离,极大提高薄膜的质量。而使用 SnO₂ 作为电子传输层,有效地避免了界面间的不良反应,同时对钙钛矿薄膜形貌起到改善作用,更独立的晶粒在退火过程中显现出更强的 PL 信号,添加剂调控和电子传输层筛选两种手段协同作用,最终能够实现器件在 652 nm 处 4.57% 的外量子效率和 4901 cd/m² 的器件亮度。

参考文献

[1]Saparov B, Mitzi DB. Organic-inorganic pero

vkites: structural versatility for functional materials design[J]. Chem Rev. 2016;116:4558-4596.

[2]Quan LN, Rand BP, Friend RH, Mhaisalkar SG, Lee TW, Sargent EH. Perovskites for next-generation optical sources [J]. Chem Rev. 2019;119:7444-7477.

[3]邓艳红,朱莹,陈默,等. 红光钙钛矿发光二极管研究进展[J]. 发光学报,2024,45(10):1683-1698.

[4]Zhao B, Lau Y, Syed A, et al. Effect of small molecule additives on efficient operation of all inorganic polycrystalline perovskite light-emitting diodes[J]. J Mater Chem C, 2019, 18(7): 5293-5298.

- [5]Yu J, Kim D, Baek G, et al. High-Performance Planar Perovskite Optoelectronic Devices: A Morphological and Interfacial Control by Polar Solvent Treatment[J]. *Advanced Materials*, 2015, 23(27): 3492-3500.
- [6]Wang N, Cheng L, Si J, et al. Morphology control of perovskite light-emitting diodes by using amino acid self-assembled monolayers[J]. *Appl Phys Lett*, 2016, 14(108): 141102.
- [7]Abdi-Jalebi M, Andaji-Garmaroudi Z, Cacovich S, et al. Maximizing and stabilizing luminescence from halide perovskites with potassium passivation [J]. *Nature*, 2018, 555(7697): 497-501.
- [8]Sofia A, Geert B, Tao S, et al. Probing the Reactivity of ZnO with Perovskite Precursors [J]. *ACS*, 2024, 16, 12, 14984 - 14994.