

## 基于苯基膦酸界面修饰的钙钛矿发光二极管

汤文韬<sup>1#</sup>, 张建恩<sup>1,2#</sup>, 李润庭<sup>1</sup>, 任昊然<sup>1</sup>, 吴运全<sup>3</sup>, 杜海琼<sup>1</sup>, 韩雨洁<sup>1</sup>,  
谢金峰<sup>1</sup>, 薛琪<sup>3\*</sup>, 黄河<sup>1\*</sup>

(1. 苏州大学 光电科学与工程学院, 江苏 苏州 215006;

2. 河北大学 物理科学与技术学院, 河北 保定 071002;

3. 苏州大学 物理科学与技术学院, 江苏 苏州 215006)

**摘要:** 钙钛矿发光二极管 (PeLEDs) 因具有高色纯度、可溶液加工和优异的发光性能而受到广泛关注, 但 PEDOT:PSS/钙钛矿底界面处的缺陷态与润湿失配会导致非辐射复合加剧和载流子注入失衡, 限制器件性能的进一步提升。本研究选用苯基膦酸 (PhPA) 作为界面修饰分子, 在 PEDOT:PSS 与钙钛矿发光层之间构建界面修饰层, 并结合异丙醇 (IPA) 冲洗处理优化界面状态。结果表明, PhPA 可调节 PEDOT:PSS 表面化学环境与表面能, 改善钙钛矿成膜并抑制非辐射复合; 结合 IPA 冲洗后, 界面冗余 PhPA 分子被减少, 载流子复合过程得到进一步改善。基于该策略制备的绿光器件最大外量子效率由 6.59% 提升至 9.51%, 器件运行寿命 ( $T_{50}$ ) 获得超过 4 倍的显著提升 (由 104.24 s 延长至 433.11 s)。该界面处理策略拓展了膦酸类分子在 PeLEDs 底界面调控中的应用方式, 并为改善器件效率与运行稳定性提供了可借鉴的实验依据。

**关键词:** 钙钛矿; 发光二极管; 界面工程; 苯基膦酸

中图分类号: TN312.8

文献标识码: A

DOI: 10.37188/CJL.20260142

CSTR: 32170.14.CJL.20260142

## Perovskite Light-emitting Diodes Based on Phenylphosphonic Acid Interfacial Modification

TANG Wentao<sup>1#</sup>, ZHANG Jianen<sup>1,2#</sup>, LI Runting<sup>1</sup>, REN Haoran<sup>1</sup>, WU Yunquan<sup>3</sup>, DU Haiqiong<sup>1</sup>,  
HAN Yujie<sup>1</sup>, XIE Jinfeng<sup>1</sup>, XUE Qi<sup>3\*</sup>, HUANG He<sup>1\*</sup>

(1. School of Optoelectronic Science and Engineering, Soochow University, Suzhou 215006, China;

2. College of Physics Science and Technology, Hebei University, Baoding 071002, China;

3. School of Physical Science and Technology, Soochow University, Suzhou 215006, China)

\* Corresponding Author, E-mail: xq@suda.edu.cn; hh@suda.edu.cn

**Abstract:** Perovskite light-emitting diodes (PeLEDs) have attracted extensive attention owing to their high color purity, solution processability, and excellent electroluminescent performance. However, defect states and wetting mismatch at the PEDOT:PSS/perovskite buried interface can aggravate nonradiative recombination and induce carrier injection imbalance, thereby limiting further improvement in device performance. In this work, phenylphosphonic acid (PhPA) was selected as an interfacial modification molecule to construct an interfacial layer between PEDOT:PSS and the perovskite emissive layer, and isopropanol (IPA) rinsing was further introduced to optimize the interfacial state. The results show that PhPA can regulate the surface chemical environment and surface energy of PEDOT:PSS, improve perovskite film formation, and suppress nonradiative recombination. After IPA rinsing, redundant PhPA molecules at the interface are reduced, and the carrier recombination process is further improved. Based on this strategy, the maximum external quantum efficiency of the green device is improved from 6.59% to 9.51%, and the

收稿日期: XXXX-XX-XX; 修订日期: XXXX-XX-XX

基金项目: 国家自然科学基金 (No.52402198); 江苏省科技厅前沿技术基础研究重大项目 (No.BK20240821)

Supported by National Natural Science Foundation of China (No.52402198); Jiangsu Provincial Department of Science and Technology Leading Technology Basic Research Major Project (No. 20240821)

operational lifetime ( $T_{50}$ ) shows a significant more-than-fourfold enhancement, increasing from 104.24 s to 433.11 s. This interfacial treatment strategy expands the application of phosphonic acid molecules in buried-interface modulation of PeLEDs and provides useful experimental evidence for improving device efficiency and operational stability.

**Keywords:** perovskite; light-emitting diode; interfacial engineering; phenylphosphonic acid

## 1 引言

近年来,金属卤化物钙钛矿发光二极管(PeLEDs)因具有高色纯度、窄半峰宽、可溶液加工等优势<sup>[1-3]</sup>,在新一代显示与照明领域展现出重要应用前景<sup>[4-7]</sup>。随着发光材料组成调控、发光层结晶质量优化和器件结构设计的不断发展,钙钛矿发光层与电荷传输层之间的界面过程对PeLEDs性能的限制作用逐渐凸显<sup>[8-9]</sup>。在PeLEDs中,PEDOT:PSS/钙钛矿底界面不仅影响前驱体溶液的铺展、成核和结晶行为,还会进一步影响薄膜形貌、缺陷态密度以及载流子注入与复合过程<sup>[10-11]</sup>。界面处未配位 $Pb^{2+}$ 、卤素空位以及界面润湿失配等问题,容易诱导陷阱辅助非辐射复合和载流子注入失衡,从而限制器件效率和运行稳定性的提升<sup>[12-14]</sup>。

基于此,研究者围绕空穴传输层/钙钛矿底界面的润湿调控、成核诱导、缺陷钝化及载流子注入平衡,发展出多种界面修饰策略。2018年,苏州大学冯敏强团队在空穴传输层与钙钛矿发光层之间引入甜菜碱(betaine)界面缓冲层,通过改善底界面润湿性并增加成核位点,调控了钙钛矿薄膜的晶粒尺寸和覆盖质量,使绿色PeLEDs的最大电流效率达到40.4 cd/A,最大外量子效率(EQE)达到11.1%<sup>[15]</sup>。2021年,苏州大学唐建新团队通过在PEDOT:PSS表面引入APDO分子构建界面修饰层,利用其诱导的“锚定效应”改善了大面积天空蓝钙钛矿薄膜的覆盖均匀性,并增强了空穴注入与传输,实现了100 mm<sup>2</sup>大面积天空蓝PeLEDs 9.2%的峰值EQE和更优的运行寿命<sup>[16]</sup>;2022年,该团队采用铵盐分子硫氰酸铵(AT)修饰PEDOT:PSS空穴传输层,通过增强底界面化学相互作用调控了钙钛矿薄膜的结晶取向和表面形貌,使绿色PeLEDs的峰值EQE达到14.7%,电流效率达到45.4 cd/A<sup>[17]</sup>。同年,深圳大学李贵君团队采用季铵盐型离子液体修饰PEDOT:PSS/钙钛矿界面,通过促进界面成核、改善薄膜形貌并抑制离子迁移,使蓝光PeLEDs的

峰值EQE由3.5%提升至6.7%,器件运行稳定性提高超过12倍<sup>[18]</sup>。2025年,长春光机所朱洪波团队采用PVP对PVK/钙钛矿底界面进行修饰,通过改善空穴传输层表面润湿性并提供与Pb离子作用的功能位点,促进了准二维钙钛矿的均匀成膜,优化了结晶动力学和相分布,最终使绿色PeLEDs的峰值EQE达到24.2%<sup>[19]</sup>。上述研究表明,底界面修饰能够从润湿行为、成核结晶、缺陷钝化及载流子注入平衡等方面协同优化钙钛矿薄膜与器件性能,是提升PeLEDs效率和稳定性的有效途径<sup>[20-22]</sup>。

基于上述认识,本研究选用苯基膦酸(PhPA)作为PEDOT:PSS/钙钛矿底界面的调控分子,并引入异丙醇(IPA)冲洗步骤,以构建更加稳定、均匀的界面修饰层。通过设置不同界面处理方式,系统研究其对底界面润湿性、薄膜结晶与形貌、载流子复合行为以及器件性能的影响,并结合理论计算探讨PhPA在界面处的吸附作用及调控机制。最终,基于PhPA界面修饰并结合IPA冲洗处理的绿光PeLEDs获得了20974 cd/m<sup>2</sup>的最大亮度和9.51%的最大EQE,并表现出更优的运行稳定性。该工作为膦酸类分子在PeLEDs界面工程中的应用提供了实验依据,并为提升器件效率与运行稳定性提供了新的思路。

## 2 实验

### 2.1 原料与试剂

溴化铯(CsBr, 99.9%)、溴化铅(PbBr<sub>2</sub>, 99.9%)、苯乙基溴化胺(PEABr, 99.5%)、1,3,5-三(1-苯基-1H-苯并咪唑-2基)苯(TPBi, 99.9%)、苯基膦酸(PhPA, 98%)、PEDOT:PSS(4083)均采购于西安浴日光能科技有限公司。氟化锂(LiF, 99.9%)采购于Sigma-Aldrich公司。二甲基亚砜(DMSO, 99.7%)采购于Adamas。异丙醇(IPA, 99.7%)、乙酸乙酯(EA, 99.5%)采购于江苏强盛功能化学股份有限公司。丙酮(ACE, 99.5%)采购于国药集团化学试剂有限公司。

## 2.2 样品制备

### 2.2.1 钙钛矿前驱体溶液配制

分别称取 CsBr (51.1 mg), PbBr<sub>2</sub> (73.4 mg), PEABr (16.2 mg), 溶于 1 mL DMSO 溶液中, 60 °C 加热搅拌 4 h。溶液使用前用孔径为 0.45 μm 的 PTFE 过滤头过滤, 密封后存放于氮气手套箱中备用。

### 2.2.2 PhPA 溶液配置

称取 PhPA 粉末溶于 IPA 溶液中, 配置得到 0.05 mg/mL 的溶液, 室温下搅拌 4 h, 用 0.45 μm 的 PTFE 过滤头过滤, 密封后存放于氮气手套箱中备用。

### 2.2.3 发光器件制备

ITO 玻璃依次使用去离子水、ACE、IPA 超声清洗 30 min, 氮气吹干后使用紫外臭氧处理 30 min。PEDOT:PSS 水溶液旋涂前用 0.45 μm 的 PVDF 过滤头过滤, 旋涂转速为 4000 r/min, 持续时间为 30 s, 随后将基片转移到 130 °C 热台上退火 15 min。钙钛矿发光层采用两步旋涂工艺制备, 首先以 1000 r/min 低速旋涂 10 s, 随后 4000 r/min 高速旋涂 35 s。在高速旋涂 25 s 时, 滴加反溶剂 EA, 旋涂结束后 70 °C 退火 5 min。最后采用热蒸发系统在 2×10<sup>-4</sup> Pa 真空度下依次沉积 TPBi (40 nm)、LiF (1 nm) 和 Al (100 nm) 层, 完成器件制备。

对于引入 PhPA 界面层的样品, 在旋涂钙钛矿发光层前, 将 PhPA 溶液均匀滴加在 PEDOT:PSS 表面, 静置 5 s 后, 4000 r/min 旋涂 30 s。对于结合冲洗处理的样品, 在 PhPA 旋涂结束后, 立即滴加 IPA 溶液, 随后 4000 r/min 旋涂 20 s。所有 PhPA 处理样品均在旋涂结束后, 使用 80 °C 加热板退火 5 min。冷却至室温后进行钙钛矿发光层和器件的制备。

## 2.3 表征测试

采用扫描电子显微镜 (SEM, ZEISS Sigma 300) 和原子力显微镜 (AFM, Bruker Dimension Icon) 对薄膜表面形貌与粗糙度进行表征。样品表面的元素组成及局域化学环境通过 X 射线光电子能谱 (XPS, Thermo Scientific ESCALAB 250Xi) 进行分析。时间分辨光致发光 (TRPL) 衰减曲线由 HORIBA FL-TCSPC 系统测试获得。表面润湿性采用接触角测试仪 (OCA25, DataPhysics) 进行表征。器件电致发光性能在手套箱内集成测试系统上完成测试, 该系统由数字源表 (Keithley

2400)、积分球探针台套件 (深圳谱研互联科技, PI-E50-KIT) 和光谱仪 (Ocean Optics QE Pro) 组成, 并经标准辐射光源 (HL-3P-INT-CAL) 校准。

## 2.4 密度泛函理论 (DFT) 计算

PhPA 分子的量子化学计算采用 ORCA 完成, 在 DFT 水平下, 选用 B3LYP 交换-相关泛函和 def2-SVP 基组对分子几何结构进行全优化, 并通过频率分析确认所得构型为稳定极小值。在此基础上, 利用 Multiwfn 程序对分子表面静电势 (ESP) 进行分析<sup>[23]</sup>。

PhPA 在钙钛矿表面的吸附行为采用 Vienna *Ab initio* Simulation Package (VASP) 开展 DFT 计算, 在平面波基组与投影缀加波 (PAW) 方法框架下进行, 交换-相关势采用 Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) 泛函, 平面波截断能设为 500 eV, 电子自洽迭代的能量收敛标准设定为 1×10<sup>-6</sup> eV<sup>[24]</sup>, 原子受力收敛标准设为 0.05 eV Å<sup>-1</sup>。计算中构建了 2×2×2 超胞表面模型, 并在 Z 方向引入 20 Å 真空层, k 点采用 3×3×1 Monkhorst-Pack 网格, 范德华相互作用通过 Grimme DFT-D2 方法进行修正<sup>[25]</sup>。

配体在钙钛矿表面的吸附能 ( $E_{\text{ads}}$ ) 按下式计算<sup>[26]</sup>:

$$E_{\text{ads}} = E_{\text{slab} + \text{molecule}} - E_{\text{slab}} - E_{\text{molecule}} \quad (1)$$

其中,  $E_{\text{slab} + \text{molecule}}$ 、 $E_{\text{slab}}$  和  $E_{\text{molecule}}$  分别表示吸附体系、裸表面和孤立分子的总能量。

为揭示界面电荷转移行为, 在优化后的吸附构型基础上进行了差分电荷密度计算, 其定义为<sup>[27]</sup>:

$$\Delta\rho = \rho_{\text{slab} + \text{molecule}} - \rho_{\text{slab}} - \rho_{\text{molecule}} \quad (2)$$

其中,  $\rho_{\text{slab} + \text{molecule}}$ 、 $\rho_{\text{slab}}$  和  $\rho_{\text{molecule}}$  分别表示吸附体系、裸表面和孤立分子的电荷密度。

## 3 结果与讨论

### 3.1 PhPA 界面修饰策略与样品设计

为调控 PEDOT:PSS/钙钛矿底界面状态, 本研究选用 PhPA 作为界面修饰分子, 在 PEDOT:PSS 与钙钛矿发光层之间构建界面修饰层, 如图 1(a) 所示。PhPA 分子中的膦酸基具有较强的界面作用能力, 有望调节底界面的局域化学环境与表面能状态, 从而影响后续钙钛矿薄膜的生长行为及器件性能。考虑到界面修饰过程中除能够与界面发生相互作用的 PhPA 分子外, 还可能存在部分不均匀聚集或物理吸附的冗余 PhPA 分子, 本研

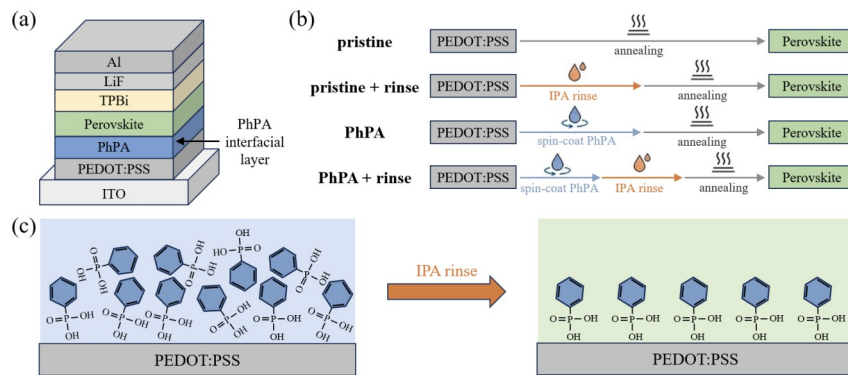


图1 (a)器件结构及PhPA界面层;(b)四组样品(未处理样品、未处理+冲洗样品、PhPA处理样品和PhPA处理+冲洗样品)的制备流程;(c)IPA冲洗对PhPA界面层的调控作用示意。

Fig.1 (a)Device structure and the interfacial PhPA layer;(b)Preparation routes of the four samples (pristine, pristine + rinse, PhPA, and PhPA + rinse);(c)Schematic illustration of the modulation effect of IPA rinsing on the PhPA interfacial layer.

究进一步引入IPA冲洗步骤,以调节界面层组成和分布状态,获得有效参与界面调控的PhPA分子层。

为了明确PhPA修饰及其后续处理对界面状态的真实作用,本研究设计了四组对比样品,其处理流程如图1(b)所示,分别为未处理样品(pristine)、未处理+冲洗样品(pristine + rinse)、PhPA处理样品(PhPA)和PhPA处理+冲洗样品(PhPA + rinse)。其中,未处理样品为未经任何界面修饰的对照样品;未处理+冲洗样品用于评估单独IPA处理对底界面及后续成膜的影响;PhPA处理样品通过在PEDOT:PSS表面旋涂PhPA溶液引入界面修饰层,用于考察分子修饰本身对界面和器件的调控作用;PhPA处理+冲洗样品则是在PhPA修饰后进一步进行IPA冲洗,以考察调节PhPA界面分布状态后是否能够带来更优的界面调控效果。该分组设计有助于区分溶剂处理效应与稳定界面层效应。

需要指出的是,IPA冲洗并非简单的清洗步骤,而是本研究界面修饰策略中的关键环节。如图1(c)所示,PhPA修饰后,PEDOT:PSS表面可能同时存在能够与界面发生相互作用的PhPA分子,以及部分不均匀聚集或物理吸附的冗余PhPA分子。适当的IPA冲洗有助于减少这类冗余组分,使保留下来的PhPA分子层能够更有效地参与后续界面调控。基于这一设计思路,后文将围绕底界面化学环境与润湿行为、钙钛矿薄膜生长与缺陷行为、器件载流子复合与发光性能等方面展开分析。

### 3.2 PhPA修饰对底界面化学环境与润湿行为的影响

为揭示PhPA界面修饰对PEDOT:PSS底界面

状态的影响,对不同处理条件下的样品进行了X射线光电电子能谱(XPS)及接触角测试,结果如图2所示。

图2(a)为ITO/PEDOT:PSS、ITO/PEDOT:PSS/PhPA和ITO/PEDOT:PSS/PhPA/rinse的XPS全谱。可以看出,在未沉积钙钛矿时,三组样品均表现出明显的C 1s、O 1s和S 2p特征峰,对应于PEDOT:PSS层中的相关元素组成。进一步对O 1s和S 2p高分辨谱进行分析,如图2(b, c)所示。O 1s主峰位置整体变化较小,说明引入PhPA后PEDOT:PSS表面含氧基团的主体化学状态未发生明显改变。相比之下,S 2p峰在PhPA修饰后出现一定展宽,说明PSS中磺酸/磺酸盐相关S位点周围的电子环境分布变宽,这可能源于PhPA磷酸基团与PSS组分之间的氢键、静电作用或偶极相互作用,而非S元素氧化态的明显转变<sup>[28]</sup>。经IPA冲洗后,S 2p峰展宽程度减弱,说明不均匀聚集或物理吸附的冗余PhPA分子减少,界面电子环境分布趋于集中。上述结果表明,PhPA与IPA冲洗处理能够调节PEDOT:PSS表面的界面化学状态,并影响后续润湿性和成膜行为。

为考察PhPA修饰对PEDOT:PSS/perovskite界面的影响,对不同界面处理条件下ITO/PEDOT:PSS/perovskite体系进行了XPS测试,结果如图2(d)所示。与未沉积钙钛矿的样品相比,体系中出现了明显的Pb 4f和Br 3d特征峰,说明钙钛矿层已成功沉积在基底表面。图2(e, f)为对应的Pb 4f和Br 3d高分辨谱。与未处理样品相比,PhPA处理后Pb 4f和Br 3d峰位均出现轻微偏移,说明引入PhPA后,Pb - Br框架附近的局域电子环境发生了变化。经IPA冲洗后,相关峰位略有回调,

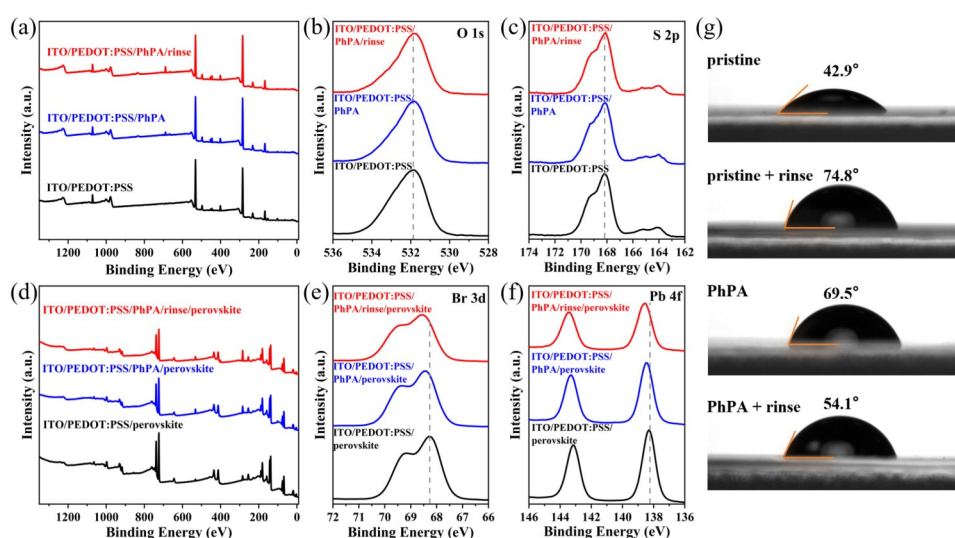


图2 (a)ITO/PEDOT:PSS、ITO/PEDOT:PSS/PhPA 和 ITO/PEDOT:PSS/PhPA/rinse 的 XPS 全谱;(b, c) 对应样品的 O 1s 和 S 2p 高分辨 XPS 谱;(d)不同界面处理条件下 ITO/PEDOT:PSS/perovskite 体系的 XPS 全谱;(e, f)对应样品的 Pb 4f 和 Br 3d 高分辨 XPS 谱;(g)不同界面处理条件下 PEDOT:PSS 表面的水接触角。

Fig.2 (a) XPS survey spectra of ITO/PEDOT:PSS, ITO/PEDOT:PSS/PhPA, and ITO/PEDOT:PSS/PhPA/rinse; (b, c) High-resolution XPS spectra of O 1s and S 2p for the corresponding samples; (d) XPS survey spectra of the ITO/PEDOT:PSS/perovskite systems under different interfacial treatment conditions; (e, f) High-resolution XPS spectra of Pb 4f and Br 3d for the corresponding samples; (g) Water contact angles of PEDOT:PSS surfaces under different interfacial treatment conditions.

但仍与未处理样品存在差异,说明冲洗后保留下来的界面层仍然对 PEDOT:PSS/perovskite 界面产生调控作用。

界面化学环境的改变通常还会引起表面润湿性的变化。图 2(g) 给出了不同处理条件下基底表面的水接触角。未处理 PEDOT:PSS 表面接触角为  $42.9^\circ$ , 表现出较强亲水性; 经 IPA 单独冲洗后, 接触角增大至  $74.8^\circ$ , 说明溶剂处理明显改变表面极性组分或亲水基团分布, 使基底表面趋于疏水。单独 PhPA 修饰后, 接触角增至  $69.5^\circ$ , 这可能与 PhPA 分子在 PEDOT:PSS 表面的覆盖以及苯基外层对表面能状态的调节有关。经过 IPA 冲洗后, PhPA 处理+冲洗样品的接触角降至  $54.1^\circ$ , 介于未处理样品与未处理+冲洗样品之间, 也明显低于单独 PhPA 处理样品。该结果表明, IPA 冲洗并未破坏 PhPA 的界面调控作用, 而是可能减少不均匀聚集或物理吸附的冗余 PhPA 分子, 使表面极性处于更适合钙钛矿前驱体浸润的适中状态。从成膜角度看, 过强亲水或过度疏水的基底均可能影响前驱体溶液在基底表面的均匀铺展与成核过程。其中, 未处理+冲洗样品接触角显著增大, 不利于前驱体溶液在基底表面的充分润湿, 容易诱导局部退润湿和覆盖不连续; 而 PhPA 处理+冲洗样品

具有适中的接触角, 有利于前驱体溶液均匀铺展和后续钙钛矿成核生长, 从而为形成更加致密平整、缺陷更少的发光层提供了界面基础。这一润湿性变化与后文 SEM、AFM、器件性能等结果相一致。

### 3.3 底界面调控对钙钛矿薄膜生长与缺陷行为的影响

底界面化学环境和润湿行为的变化将直接影响前驱体溶液在基底表面的铺展、成核和结晶过程, 进而影响钙钛矿薄膜的形貌和缺陷状态。为此, 对不同界面处理条件下制备的钙钛矿薄膜进行了表面形貌和光学性质表征, 结果如图 3 所示。

图 3(a-d) 为不同样品的 SEM 图像。可以看出, 未处理样品表面整体较为均匀, 薄膜连续性较好。相比之下, 未处理+冲洗样品表面出现了较为明显的岛状和空隙区域, 说明单独 IPA 处理会破坏底界面的润湿状态, 不利于前驱体溶液均匀铺展, 进而导致薄膜覆盖性变差。在引入 PhPA 后, 薄膜表面形貌得到一定改善, 表面较未处理+冲洗样品更加平整, 但局部仍可观察到轻微颗粒聚集现象。经过 IPA 冲洗后, PhPA 处理+冲洗样品表现出最为均一、致密的表面形貌, 说明经冲洗后保留下来的稳定界面层更有利于调控钙钛矿的

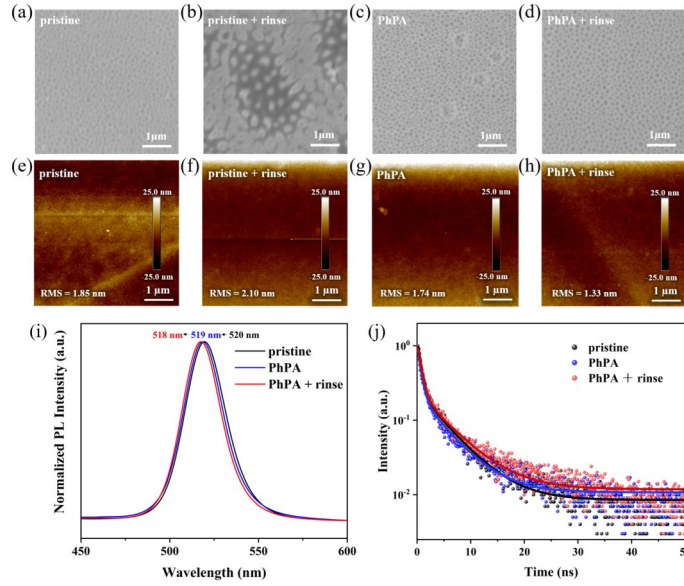


图3 (a-d)分别为未处理、未处理+冲洗、PhPA处理和PhPA处理+冲洗条件下钙钛矿薄膜的SEM图像;(e-h)分别为对应样品的AFM形貌图及表面粗糙度(RMS);(i)未处理、PhPA处理和PhPA处理+冲洗条件下钙钛矿薄膜的归一化PL光谱;(j)对应样品的TRPL衰减曲线。

Fig.3 (a-d)SEM images of perovskite films prepared on pristine, pristine + rinse, PhPA, and PhPA + rinse substrates, respectively; (e-h) Corresponding AFM images and root-mean-square roughness (RMS) values; (i) Normalized PL spectra of perovskite films prepared on pristine, PhPA, and PhPA + rinse substrates; (j) Corresponding TRPL decay curves.

成核与生长过程。

AFM结果证实了上述趋势,如图3(e-h)所示。四组样品的表面粗糙度分别为1.85、2.10、1.74和1.33 nm。可以看到,未处理+冲洗样品的RMS最大,表明其表面起伏最明显,与SEM中观察到的退润湿和不连续形貌一致。而使用PhPA修饰的薄膜表面粗糙度降至1.74 nm,说明界面分子在一定程度上改善了成膜质量。在PhPA处理+冲洗条件下,薄膜表面最为平整,RMS降低至1.33 nm,为四组样品中最低,表明该处理能够有效优化界面状态,促进形成更加均匀致密的薄膜结构。结合3.2接触角结果,PhPA改变了底界面的表面能状态,而IPA冲洗进一步减少了不均匀聚集或物理吸附的冗余组分,使保留下来的PhPA分子层能够更有效地调控后续成膜过程。

为考察底界面调控对薄膜发光行为和载流子复合过程的影响,对部分样品进行了稳态PL和TRPL测试,结果如图3(i, j)所示。图3(i)中,未处理样品、PhPA处理和PhPA处理+冲洗样品的发射峰分别位于518、519和520 nm,峰位差异较小,同时,PhPA处理和PhPA处理+冲洗样品的发光峰相较未处理样品略有红移,这可能与底界面调控后薄膜结晶状态及局域环境变化有关。图3(j)为对应样品的TRPL衰减曲线。由于三组TRPL曲

线差异较小,本文主要结合表1中的双指数拟合参数比较寿命变化。平均寿命( $\tau_{avg}$ )计算式为:

$$\tau_{avg} = \frac{A_1\tau_1^2 + A_2\tau_2^2}{A_1\tau_1 + A_2\tau_2} \quad (3)$$

其中, $\tau_1$ 表示快速衰减寿命, $\tau_2$ 表示慢速衰减寿命; $A_1$ 和 $A_2$ 则表示对应衰减通道的相对贡献。

由表1可知,未处理、PhPA处理和PhPA处理+冲洗样品的 $\tau_{avg}$ 分别为10.66、16.72和16.93 ns。与未处理样品相比,PhPA处理后 $\tau_{avg}$ 明显延长,说明界面处理后载流子复合动力学发生变化,并可能降低了表面/界面相关的复合损失。经过IPA冲洗后, $\tau_{avg}$ 提升至16.93 ns,且慢衰减组分 $\tau_2$ 及其权重 $A_2$ 均略有增加,表明较长寿命复合通道的贡献有所提升。进一步结合PLQY结果(补充材料表S1),未处理、PhPA处理和PhPA处理+冲洗样品的PLQY分别为9.9%、14.3%和15.6%,说明界面处理后薄膜非辐射复合损失降低,并与

表1 不同界面处理条件下钙钛矿薄膜的TRPL拟合参数  
Tab. 1 TRPL fitting parameters of perovskite films under different interfacial treatment conditions

Sample	$\tau_1$ (ns)	$\tau_2$ (ns)	$A_1$ (%)	$A_2$ (%)	$\tau_{avg}$ (ns)
pristine	1.21	11.63	49.70	50.30	10.66
PhPA	1.37	17.87	49.46	50.54	16.72
PhPA+rinse	1.43	18.02	46.94	53.06	16.93

TRPL寿命变化趋势一致。

综合上述测试结果可以看出,PhPA处理结合IPA冲洗能够有效调节基底润湿性,优化底界面状态,改善钙钛矿薄膜质量并抑制缺陷相关非辐射复合。由此带来的成膜质量和复合行为改善,将进一步影响器件中的载流子注入与发光性能。

### 3.4 界面优化对器件载流子复合与发光性能的影响

在上述润湿性调节、薄膜形貌改善和缺陷复合抑制的基础上,为进一步考察底界面调控对器件性能的影响,对不同界面处理条件下制备的PeLEDs进行了电致发光性能测试,结果如图4

所示。

图4(a)为不同器件的电流密度-电压(J-V)曲线。PhPA处理器件在低电压区表现出较高的电流密度,而PhPA处理+冲洗器件在低压区电流密度相对更低,在高电压区逐渐超过未处理器件。该结果说明,单独引入PhPA后,虽然底界面状态发生了变化,但界面中可能仍存在不均匀分布或物理吸附的冗余PhPA分子,导致较高的低压漏电或非理想注入行为。相比之下,PhPA处理+冲洗器件在低压区电流得到有效抑制,而在高压区又保持了较高的注入能力,表明其界面状态更有利于载流子输运与复合平衡。

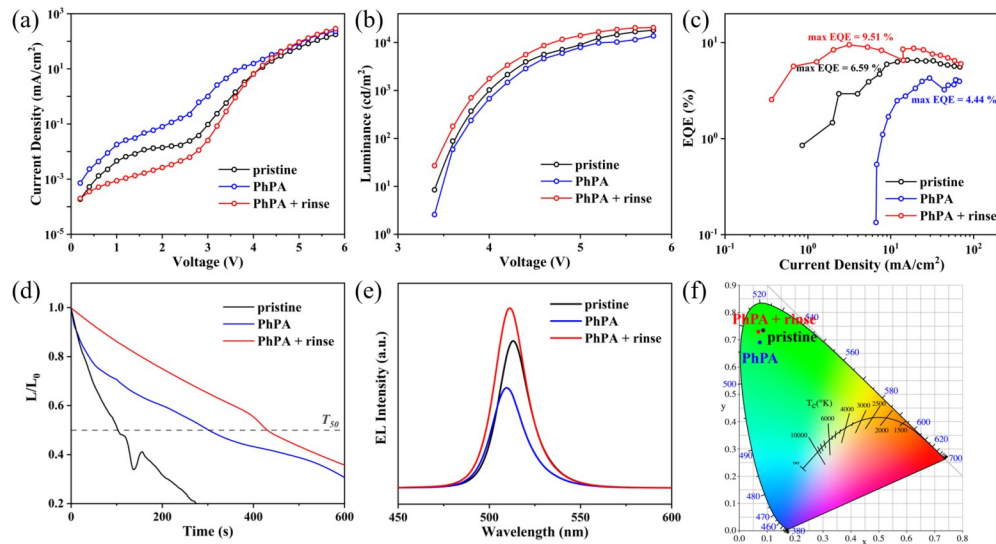


图4 (a)未处理、PhPA处理和PhPA处理+冲洗器件的J-V曲线;(b)对应器件的L-V曲线;(c)对应器件的EQE-J曲线;(d)不同器件的归一化亮度衰减曲线;(e)最大EQE条件下各组器件的EL光谱;(f)对应器件的CIE坐标图。

Fig.4 (a) J-V curves of pristine, PhPA, and PhPA + rinse devices; (b) Corresponding L-V curves; (c) Corresponding EQE-J curves; (d) Normalized luminance decay curves of different devices; (e) EL spectra of the devices measured at the maximum EQE; (f) Corresponding CIE coordinates.

图4(b)为对应器件的亮度-电压(L-V)曲线。与未处理和PhPA处理的器件相比,PhPA处理+冲洗器件在相同驱动电压下表现出更高的亮度输出,最大亮度达到20974 cd/m<sup>2</sup>,明显高于未处理器件的16762 cd/m<sup>2</sup>和PhPA器件的13771 cd/m<sup>2</sup>。值得注意的是,PhPA器件虽然经过界面修饰,但其亮度并未优于未处理器件,说明界面分子的引入本身并不必然带来器件发光性能的改善,界面层的组成和状态同样起决定作用。

器件效率的变化(EQE-J)如图4(c)所示。未处理、PhPA处理和PhPA处理+冲洗器件的最大EQE分别为6.59%、4.44%和9.51%。其中,PhPA处理器件的最大EQE反而低于未处理器

件,PhPA处理+冲洗器件则表现出最优的效率。这一结果表明,界面修饰效果不仅取决于PhPA分子的引入,还与其在界面处的分布状态及有效调控作用密切相关。PhPA处理+冲洗样品能够更好地兼顾界面缺陷钝化和载流子输运,实现器件效率的提升。相关效率滚降结果见补充材料表S2。

为考察器件运行稳定性,对不同器件进行了归一化亮度衰减测试,并以亮度衰减至初始值50%时所对应的时间( $T_{50}$ )作为评价指标,结果如图4(d)所示。未处理、PhPA处理和PhPA处理+冲洗器件的 $T_{50}$ 分别为104.24、303.15和433.11 s。与未处理器件相比,PhPA处理器件的寿命明

显延长,说明引入 PhPA 后界面缺陷在一定程度上得到抑制。PhPA 处理+冲洗器件的  $T_{50}$  提升至 433.11 s,较未处理器件提高约 4.2 倍,表现出最佳的运行稳定性。

图 4(e)为各组器件在最大 EQE 条件下的 EL 光谱,图 4(f)为对应的 CIE 坐标。三组器件的发射峰位置整体接近,说明界面处理并未明显改变器件的本征发光颜色。同时,PhPA 处理+冲洗器件在保持稳定发光位置的同时表现出更高的发光强度,说明其性能提升主要来源于载流子复合过程和界面状态的优化。不同器件均保持在绿光发射区域,说明该界面调控策略不会破坏器件原有的发光特性。

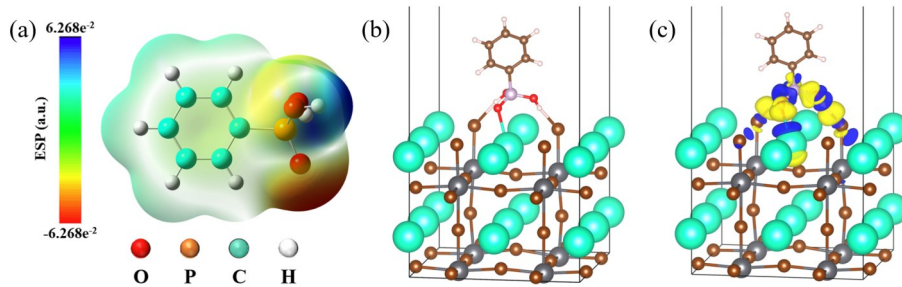


图 5 (a)PhPA 分子的 ESP 分布;(b)PhPA 分子与钙钛矿表面相互作用的结构模型;(c)对应体系的差分电荷密度分布图,其中黄色代表电子积累区,蓝色代表电子耗尽区。

Fig.5 (a)ESP distribution of the PhPA molecule; (b)Structural model of the interaction between the PhPA molecule and the perovskite surface; (c) Charge density difference of the corresponding system, where yellow and blue regions represent electron accumulation and electron depletion, respectively.

图 5(a)为 PhPA 分子的 ESP 分布。可以看出,分子中磷酸基团周围存在明显的电荷分布差异,其中 P=O 和 P-OH 位点表现出较强的局域极性,说明该基团可能是分子中主要的界面作用区域。相比之下,苯基部分的电荷分布相对较弱,更多影响界面外层的有机环境和表面能状态。从结构功能上看,PhPA 分子具有较为明确的极性作用端和有机调节端:前者可能参与界面相互作用,后者则可能影响界面外层的润湿行为。

在此基础上,构建了 PhPA 与  $\text{CsPbBr}_3$  表面的相互作用模型,如图 5(b)所示。计算结果表明,PhPA 在界面处表现出一定的定向吸附特征,其磷酸基倾向于朝向钙钛矿表面,其中 P=O 中氧端可与表面  $\text{Pb}^{2+}$  发生相互作用,并参与界面锚定<sup>[29]</sup>; P-OH 中的羟基氢和 Br 之间通过弱相互作用协同稳定界面构型。计算得到 PhPA 在钙钛矿表面的吸附能为 -1.27 eV,表明该吸附过程在热力学上是有利的。该结果表明,PhPA 分子能够在后

续钙钛矿沉积过程中参与界面构筑,并与钙钛矿表面未充分配位的位点发生作用。需要指出的是,本文 DFT 模型主要用于揭示单个 PhPA 分子与钙钛矿表面可能存在的相互作用方式,并不直接等同于实验中 PhPA 界面层的实际覆盖形态。结合实验结果可以推测,IPA 冲洗主要减少了不均匀聚集或物理吸附的冗余 PhPA 分子,使保留下来的 PhPA 分子层能够更有效地参与界面调控。

### 3.5 PhPA 界面调控机制分析

为进一步理解 PhPA 在 PEDOT:PSS/钙钛矿界面中的调控作用,对其分子静电势分布(ESP)、界面相互作用构型及电荷重分布进行了理论分析,结果如图 5 所示。

图 5(c)给出了对应体系的电荷密度差分分布。可以看出,在 PhPA 与钙钛矿表面接触区域存在明显的电子积累和电子耗尽区域,说明界面处发生了电子重分布。这表明 PhPA 与钙钛矿表面的相互作用并非简单物理接触,而是伴随着局域电子环境的调整。对于钙钛矿表面而言,这种电子重分布可能有助于降低未配位位点的活性,并在一定程度上减弱由界面缺陷诱导的非辐射复合过程。

结合实验结果和理论分析可以推测, PhPA 的界面调控作用主要体现在两个方面: 一方面, PhPA 先在 PEDOT:PSS 表面形成界面修饰层, 通过改变表面化学环境和表面能状态影响前驱体溶液的铺展与薄膜生长; 另一方面, 保留下来的 PhPA 分子在后续钙钛矿沉积过程中继续与钙钛矿表面发生作用, 通过调节局域电子环境和降低缺陷相关非辐射复合, 改善器件中的载流子复合行为。

总体来看, PhPA 在本体系中的作用不是简单增加界面分子数量, 而是通过 IPA 冲洗调节界面分布状态, 使保留下来的 PhPA 分子层更有效地参与界面调控。该界面调控过程可能通过协同影响薄膜生长和界面电子环境, 促进缺陷抑制与载流子输运之间的平衡, 从而提升器件的发光性能和运行稳定性。

## 4 结 论

本研究围绕 PEDOT:PSS/钙钛矿底界面调控, 构建了 PhPA 修饰与 IPA 冲洗相结合的界面优化策略。结果表明, PhPA 分子可参与调节底界面的化学环境和表面能分布, 结合 IPA 冲洗后, 界面状态进一步优化。受此影响, PhPA 处理+冲洗样品表现出更均匀致密的薄膜形貌和更低的缺陷相关

非辐射复合损失。

器件测试结果表明, 单独引入 PhPA 虽然能够在一定程度上改善界面状态并提升运行稳定性, 但其器件效率并未同步提高; 相比之下, 经 IPA 冲洗后优化的界面状态能够更好地协调载流子注入、复合平衡和发光过程, 使器件最大亮度达到  $20974 \text{ cd/m}^2$ , 最大 EQE 提升至 9.51%,  $T_{50}$  提升至 433.11 s。这表明, 对于该类底界面修饰体系, 决定器件性能提升的核心因素并非界面分子数量的简单增加, 而是界面层的稳定性、均匀性及其对载流子复合过程的有效调控能力。

理论计算进一步表明, PhPA 分子中的膦酸基团是主要的界面作用位点, 能够与钙钛矿表面发生稳定相互作用, 并引起界面电子重分布, 从而降低缺陷相关非辐射复合。综上, PhPA 修饰结合 IPA 冲洗处理能够优化底界面状态, 从成膜质量、界面缺陷和载流子复合行为等方面共同改善 PeLEDs 性能, 为后续发展高效稳定的钙钛矿发光器件提供了参考。

本文(补充文件及)专家审稿意见和作者回复内容下载地址: [http://cjl.lightpublishing.cn/thesisDetails#10.37188/CJL.2024\\*\\*\\*\\*\\*\(2024\\*\\*\\*\\*为文章稿号\)](http://cjl.lightpublishing.cn/thesisDetails#10.37188/CJL.2024*****(2024****为文章稿号))。

## 参 考 文 献:

- [ 1 ] PROTESESCU L, YAKUNIN S, BODNARCHUK M I, *et al.* Nanocrystals of cesium lead halide perovskites (CsPbX<sub>3</sub>, X = Cl, Br, and I): novel optoelectronic materials showing bright emission with wide color gamut [J]. *Nano Lett.*, 2015, 15(6): 3692-3696.
- [ 2 ] BYUN J, CHO H, WOLF C, *et al.* Efficient visible quasi-2D perovskite light-emitting diodes [J]. *Adv. Mater.*, 2016, 28(34): 7515-7520.
- [ 3 ] HUANG H, LI Y, TONG Y, *et al.* Spontaneous crystallization of perovskite nanocrystals in nonpolar organic solvents: a versatile approach for their shape-controlled synthesis [J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2019, 58(46): 16558-16562.
- [ 4 ] 郑春波, 郑鑫, 冯晨, 等. 基于 LiF 修饰层的喷墨打印钙钛矿发光二极管 [J]. *发光学报*, 2021, 42(5): 565-574. ZHENG C B, ZHENG X, FENG C, *et al.* Inkjet printed perovskite light-emitting diode based on LiF modification layer [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2021, 42(5): 565-574. (in Chinese)
- [ 5 ] 白雯昊, 任冠华, 宋坤洁, 等. 柠檬酸配体改善绿光钙钛矿发光二极管发光效率 [J]. *发光学报*, 2026, 47(2): 258-266. BAI W H, REN G H, SONG K J, *et al.* Citric acid ligands for enhancing efficiency of green perovskite light-emitting diodes [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2026, 47(2): 258-266. (in Chinese)
- [ 6 ] 马腾, 谢金峰, 张世瑞, 等. 超声驱动水油两相中绿色合成高稳定性 CsPbBr<sub>3</sub>@MS-SiO<sub>2</sub> 复合材料 [J]. *液晶与显示*, 2026, 41(1): 16-25. MA T, XIE J F, ZHANG S R, *et al.* Ultrasound-driven green synthesis of highly stable CsPbBr<sub>3</sub>@MS-SiO<sub>2</sub> composites in a water-oil biphasic system [J]. *Chin. J. Liq. Cryst. Disp.*, 2026, 41(1): 16-25. (in Chinese)
- [ 7 ] 张世瑞, 谢金峰, 汤文韬, 等. 基于原位缓慢缩聚法构建的 CsPbBr<sub>3</sub>@PZS 复合材料及其高稳定性发光性能 [J]. *液*

- 晶与显示, 2026, 41(3): 333-343.
- ZHANG S R, XIE J F, TANG W T, *et al.* CsPbBr<sub>3</sub>@PZS composites constructed via in-situ slow polycondensation for highly stable photoluminescent properties [J]. *Chin. J. Liq. Cryst. Disp.*, 2026, 41(3): 333-343. (in Chinese)
- [ 8 ] LI Z, CHEN Z, SHI Z, *et al.* Charge injection engineering at organic/inorganic heterointerfaces for high-efficiency and fast-response perovskite light-emitting diodes [J]. *Nat. Commun.*, 2023, 14: 6441.
- [ 9 ] YANG F, ZENG Q, DONG W, *et al.* Rational adjustment to interfacial interaction with carbonized polymer dots enabling efficient large-area perovskite light-emitting diodes [J]. *Light Sci. Appl.*, 2023, 12(1): 119.
- [ 10 ] FU W, RICCIARDULLI A G, AKKERMAN Q A, *et al.* Stability of perovskite materials and devices [J]. *Mater. Today*, 2022, 58: 275-296.
- [ 11 ] WANG S, YU Z, QIN J, *et al.* Buried interface modification and light outcoupling strategy for efficient blue perovskite light-emitting diodes [J]. *Sci. Bull.*, 2024, 69(14): 2231-2240.
- [ 12 ] SHEN Y, ZHOU J, LI Y, *et al.* Strategies to improve the stability of perovskite light-emitting diodes: progress and perspective [J]. *J. Phys. Chem. Lett.*, 2022, 13(29): 6806-6819.
- [ 13 ] JIANG N, MA G, SONG D, *et al.* Defects in lead halide perovskite light-emitting diodes under electric field: from behavior to passivation strategies [J]. *Nanoscale*, 2024, 16(8): 3838-3880.
- [ 14 ] ZHAO B, GUO B, XING S, *et al.* Highly stable perovskite light-emitting diodes [J]. *Matter*, 2024, 7(3): 772-793.
- [ 15 ] LIU Q W, YUAN S, SUN S Q, *et al.* Interfacial engineering for highly efficient quasi-two dimensional organic-inorganic hybrid perovskite light-emitting diodes [J]. *J. Mater. Chem. C*, 2019, 7(15): 4344-4349.
- [ 16 ] SHEN Y, WANG J K, LI Y Q, *et al.* Interfacial "anchoring effect" enables efficient large-area sky-blue perovskite light-emitting diodes [J]. *Adv. Sci.*, 2021, 8(19): 2102213.
- [ 17 ] GUO M L, LU Y, CAI X Y, *et al.* Interface engineering improves the performance of green perovskite light-emitting diodes [J]. *J. Mater. Chem. C*, 2022, 10(8): 2998-3005.
- [ 18 ] YE F, YAN H, LIU S, *et al.* Interface engineering with quaternary ammonium-based ionic liquids toward efficient blue perovskite light-emitting diodes [J]. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2022, 14(44): 50393-50400.
- [ 19 ] XUE X, ZHANG C, ZHANG H, *et al.* Interface engineering for high-efficiency perovskite light-emitting diode through poly (vinyl pyrrolidone)(PVP) modification [J]. *Laser Photonics Rev.*, 2025: e02359.
- [ 20 ] 邹宇, 李昭, 陈衡慧, 等. NaTFSI界面修饰对平面TiO<sub>2</sub>基钙钛矿太阳能电池的影响 [J]. *发光学报*, 2021, 42(5): 682-690.
- ZOU Y, LI Z, CHEN H H, *et al.* Effect of interfacial modification for TiO<sub>2</sub>-based planar perovskite solar cells using NaTFSI [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2021, 42(5): 682-690. (in Chinese)
- [ 21 ] 王益飞, 相恒阳, 周怡辉, 等. 基于共价有机聚合物空穴注入层的钙钛矿发光二极管 [J]. *发光学报*, 2022, 43(10): 1574-1582.
- WANG Y F, XIANG H Y, ZHOU Y H, *et al.* Perovskite light emitting diodes using covalent organic polymers as hole injection layers [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2022, 43(10): 1574-1582. (in Chinese)
- [ 22 ] LI Y, GUAN X, ZHAO Y, *et al.* Modulation of charge transport layer for perovskite light-emitting diodes [J]. *Adv. Mater.*, 2025, 37(25): 2410535.
- [ 23 ] ZHAO C, XIE J, LIU J, *et al.* Chiral amine CsPbBr<sub>3</sub> nanocrystals: ligand exchange strategy-induced circularly polarized luminescence and chirality modulation [J]. *Adv. Opt. Mater.*, 2026, 14(10): e03144.
- [ 24 ] LIU D, PENG H, LI Q, *et al.* A DFT study of the stability and optoelectronic properties of all-inorganic lead-free halide perovskites [J]. *J. Phys. Chem. Solids*, 2022, 161: 110413.
- [ 25 ] 袁海东, 周龙, 苏杰, 等. 基于第一性原理的钙钛矿材料空位缺陷研究 [J]. *中国光学*, 2019, 12(5): 1048-1056.
- YUAN H D, ZHOU L, SU J, *et al.* Investigation of self-doping in perovskites with vacancy defects based on first principles [J]. *Chin. Opt.*, 2019, 12(5): 1048-1056. (in Chinese)
- [ 26 ] HASSAN Y, PARK J H, CRAWFORD M L, *et al.* Ligand-engineered bandgap stability in mixed-halide perovskite LEDs [J]. *Nature*, 2021, 591(7848): 72-77.
- [ 27 ] SHAO W, SHENG J, FU Y, *et al.* Achieving unprecedented power-output in 4-terminal mirror-symmetrical printable carbon CsPbBr<sub>3</sub> solar cells through dual-solvent engineering [J]. *Energy Environ. Sci.*, 2025, 18(7): 3211-3222.
- [ 28 ] CHO S W, PANDEY P, YOON S, *et al.* Anchoring self-assembled monolayer at perovskite/hole collector interface for

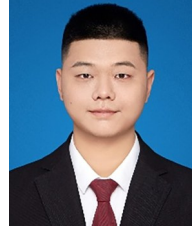
wide bandgap Sn-based solar cells with a record efficiency over 12% [J]. *Surf. Interfaces*, 2023, 42: 103478.

- [ 29 ] LIU N, LIU Z, HUANG Y. *et al.* Fluorine-modified passivator for efficient vacuum-deposited pure-red perovskite light-emitting diodes. *Light Sci. Appl.*, 2025, 14(1): 118.



汤文韬(2000-),男,江苏扬州人,硕士研究生,2023年于苏州大学获得学士学位,主要从事钙钛矿发光二极管研究。

E-mail: 751943275@qq.com



张建恩(1999-),男,河北张家口人,博士研究生,2023年于河北大学获得硕士学位,主要从事钙钛矿量子点的材料合成与理论计算研究。

E-mail: 1776752028@qq.com



薛琪(1988-),女,山东菏泽人,博士,讲师,2018年于香港城市大学获得博士学位,主要从事多功能纳米材料、发光性质调控及光电器件应用等方面的研究。

E-mail: xq@suda.edu.cn



黄河(1989-),男,山东临沂人,玛丽居里学者,特聘教授,2017年于香港城市大学获得博士学位,主要从事光电材料的调控与器件制备、原位异位光谱监控与机理探究以及基于钙钛矿等新型光电材料器件和应用研究。

E-mail: hh@suda.edu.cn