

利用 LiF 修饰空穴传输层改善钙钛矿电致发光二极管效率

盛 博¹, 于荣梅^{2*}, 纪文宇^{1*}

(1. 吉林大学 物理学院, 吉林 长春 130012;
2. 南阳师范学院 物理与电子工程学院, 河南 南阳 473061)

摘要: 钙钛矿发光二极管 (PeLEDs) 因其优异的光电性能被认为是下一代显示技术的有力候选者。尽管器件性能得到了较大提高, 但是如何获得高质量的钙钛矿薄膜以实现高性能的 PeLEDs 仍是困扰领域的难题。本研究通过在传统有机空穴传输层上沉积 LiF 薄修饰层, 大大改善了空穴传输层的浸润性。光学测试表明, 其上制备钙钛矿薄膜的质量得到了提升, 并降低了低维钙钛矿的含量。同时, 由于 LiF 的绝缘特性, 减少了空穴电荷的注入, 从而使载流子注入更加平衡。最终使钙钛矿电致发光器件的最大外量子效率从 11.9% 提升到了 17.1%, 提升了约 44%。

关键词: 钙钛矿发光二极管; 界面修饰; 氟化锂; 表面浸润性

中图分类号: O482.31

文献标识码: A

DOI: 10.37188/CJL.20260123

CSTR: 32170.14.CJL.20260123

Efficient Perovskite Light-Emitting Diodes with LiF-Modified Hole Transport Layers

SHENG Bo¹, YU Rongmei^{2*}, JI Wenyu^{1*}

(1. School of Physics, Jilin University, Changchun 130012, China;

2. College of Physics and Electronic Engineering, Nanyang Normal University, Nanyang 473061, China)

* Corresponding Author, E-mail: yurongmei@aliyun.com; jiwuy@jlu.edu.cn

Abstract: Perovskite light-emitting diodes (PeLEDs) are considered strong candidates for next-generation display technologies owing to their excellent optoelectronic properties. Although substantial progress has been made in device performance, achieving high-quality perovskite films for high-performance PeLEDs remains a critical challenge in the field. In this study, by depositing a thin LiF modification layer on a conventional organic hole transport layer, the wettability of the hole transport layer is greatly improved. Optical characterization indicates that the quality of the perovskite film deposited on top is enhanced, accompanied by a reduction in the content of low-dimensional perovskite phases. Moreover, the insulating nature of LiF reduces hole injection, leading to more balanced charge carrier injection. As a result, the maximum external quantum efficiency of the perovskite light-emitting diodes is increased from 11.9% to 17.1%, representing an improvement of approximately 44%.

Keywords: perovskite light-emitting diodes; interface modification; lithium fluoride; surface wettability

1 引 言

由于出色的光电特性, 金属卤化物钙钛矿半

导体材料在光电探测器、光伏电池、激光器以及电致发光器件等多个领域有着极大的应用潜力^[1-5]。

采用溶液法制备的金属卤化物钙钛矿的发光层因

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(12374375); 吉林省杰出青年基金项目(20240101008JJ)

Supported by National Natural Science Foundation of China(12374375); Outstanding Youth Fund Project of Jilin Province (20240101008JJ)

具有高光致发光量子产率(PLQY)、高色纯度、制备工艺简单、成本低廉等特点,在电致发光领域已受到研究者的广泛关注。

研究人员一直致力于开发高效、高亮度、稳定且重复性高的钙钛矿发光二极管(PeLEDs),并已提出了多种策略。例如,通过调整钙钛矿的离子组成与比例,得到二维钙钛矿与三维钙钛矿共混的准二维钙钛矿薄膜,并调节其相分布,利用不同 n 值(n 用以描述钙钛矿八面体层数)的相之间的能量转移,有效减少激子猝灭,从而提升器件效率^[6];此外,在前驱体溶液或反溶剂中添加聚合物添加剂如聚环氧乙烷(PEO),可以改善钙钛矿薄膜的均匀性和在衬底上的覆盖率^[7],从而提升器件性能。

另外,通过界面修饰同样可以显著提升钙钛矿发光二极管的性能^[8-9]。如在准二维钙钛矿发光层表面使用三正辛基氧化膦(TOPO)进行钝化处理,可大幅降低钙钛矿薄膜表面缺陷密度,进而提高器件的效率和稳定性^[8]。对于正置结构的器件,常用空穴传输层(HTL)通常具有较强的疏水性或酸性表面,导致钙钛矿在其上难以形成均匀且高质量的薄膜。对此,研究者通常采用等离子处理的方式以提高其表面能,但该过程可能对薄膜造成损伤,进而影响其电学特性^[10,11]。此外,在HTL与钙钛矿层之间引入有机缓冲层虽可改善界面性质^[12],但此类材料通常易溶于DMSO等前驱体溶剂,易在制备过程中发生界面共混,从而影响器件性能及工艺重复性。

相比之下,无机LiF由于具有良好的溶剂稳定性,在钙钛矿界面调控中展现出独特优势。已有研究表明,LiF界面层具有能够改善衬底浸润性、提高钙钛矿薄膜质量并减少界面猝灭等优势,可有效提升器件性能^[13-17]。基于此,本文采用在PVK与钙钛矿层之间插入薄层LiF的方式对空穴传输层进行修饰,通过提高衬底的表面浸润性来制备高质量的钙钛矿薄膜,同时降低空穴电流,使载流子注入更加平衡。最终,器件的峰值外量子效率(EQE)提升了约44%。

2 实 验

2.1 器件制备

本文所述器件制备于刻有图案化铟锡氧化物(ITO)的玻璃基片上,具体结构为glass/ITO/PVK/LiF/pervoskite/B3PyMPM/LiF/Al。B3PyMPM为4,

6-双(3,5-二(3-吡啶基)苯基)-2-甲基嘧啶,钙钛矿前驱体溶液由溴化铅(PbBr_2)、甲脒溴(FABr)、苯乙基溴化铵(PEABr)和甲基氯化铵(MACl)按1.5:1:1:0.15的摩尔比溶于二甲基亚砜(DMSO)中配制而成,浓度为0.4 mol/L,标记为 $\text{PEA}_2(\text{FAPbBr}_3)_2\text{PbBr}_4$ 准二维钙钛矿前驱体溶液,其中MACl起促进结晶的作用。

器件的详细制备过程如下文所述。首先,对带有图案化ITO的玻璃衬底进行清洗。具体步骤如下:使用Decon 90清洁剂反复搓洗衬底,再用去离子水冲洗干净;随后依次在去离子水、丙酮、乙醇和去离子水中各超声清洗15分钟。清洗完毕后,用氮气枪吹干,再将干燥的衬底放入等离子清洗机中进行表面处理,以提高其浸润性。随后,将处理后的ITO衬底转移至充满氮气的手套箱中,在衬底上以4000 rpm的转速旋涂浓度为4.0 mg/mL的PVK氯苯溶液,旋涂时间为60秒,随后在120 °C下退火30分钟。接着,将样品转移至真空度低于 4.0×10^{-4} Pa的蒸镀腔室中,通过热蒸发沉积厚度为1.0 nm的LiF层。之后将衬底转移至专门用于制备钙钛矿薄膜的手套箱中,温度控制在25 °C左右后,在LiF层上旋涂钙钛矿前驱体溶液,具体步骤如下:以4000 rpm的转速开始旋涂,在40秒时立即向旋转中的基底滴加氯苯反溶剂以诱导快速结晶,继续旋涂20秒,最终在90 °C下退火40分钟,形成钙钛矿薄膜。

最后,将样品再次转移至真空度低于 4.0×10^{-4} Pa的蒸镀腔室中,依次通过热蒸发沉积B3PyMPM(约20 nm)、LiF(约1 nm)和Al(约100 nm)。各层沉积速率通过石英晶体膜厚监测仪实时监控。制备完成的器件使用紫外固化胶与盖玻片进行封装,其有效发光面积为4.0 mm²。

2.2 表征仪器与材料来源

本文所用的化学原料与材料来源如下:PEABr购自西格玛奥德里奇(上海)贸易有限公司,PVK购自机光科技股份有限公司,FABr、MACl、 PbBr_2 及电子传输材料B3PyMPM均购自西安宝莱特光电科技有限公司,LiF购自上海阿拉丁生化科技股份有限公司,DMSO与氯苯购自J&K科学公司。

本文所使用的仪器型号与测试条件如下:器件的电压—电流特性由吉时利源表(Keithley 2400)测量,发光亮度由亮度计(美能达LS110)采

集,并通过配套软件自动计算得到电流密度与 EQE,发光光谱由光纤光谱仪(Ocean MAYA2000pro)采集记录;薄膜形貌及表面电势通过原子力显微镜(Nanosurf CoreAFM)的 AFM 模式和开尔文探针力显微镜(KPFM)模式进行表征;薄膜吸收光谱由紫外-可见分光光度计(Shimadzu UV-1750)测得;光致发光(PL)特性与 X 射线衍射(XRD)谱图依托吉林大学物理学院仪器共享平台完成,所用设备分别为时间分辨荧光光谱系统(PTI QuantaMaster 8000, HORIBA)与 X 射线衍射仪(Rigaku SmartLab SE)。

3 结果与讨论

目前,提高衬底的浸润性主要有两种方式,其一是使用等离子体等方式处理薄膜表面,另一种是使用修饰层修饰。本文选择在 PVK 上蒸镀 LiF 层来提高其表面浸润性。为此,我们在五个玻璃

基底上分别制备 PVK 薄膜后利用不同工艺处理薄膜表面,分别为不处理(原始薄膜)、等离子体处理以及表面蒸镀厚度为 0.5 nm、1.0 nm、1.5 nm 的 LiF,最终得到五种样品,命名为“pristine-PVK”、“plasma-PVK”、“0.5 nm-PVK”、“1.0 nm-PVK”、“1.5 nm-PVK”。

我们首先在上述五种衬底表面滴加 DMSO 溶剂,并测试它们的接触角,结果如图 1 所示,对应接触角分别为 37.2°、18.1°、23.3°、15.0°、14.9°。DMSO 在 PVK 表面的接触角可直接反映其表面浸润性。结果表明,未处理的 PVK 表面浸润性较差,不利于形成均匀且质量好的钙钛矿薄膜。经等离子体处理后,PVK 表面浸润性显著提升,但该工艺可能对 PVK 层造成难以控制的影响。相比之下,在 PVK 表面蒸镀 LiF 层也可有效改善其浸润性,其中 LiF 厚度为 1.0 nm 和 1.5 nm 时效果最佳,且二者无明显差异。

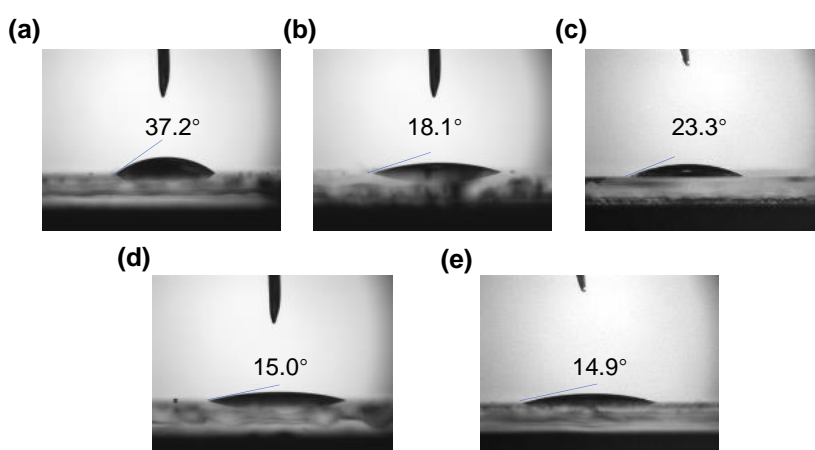


图1 DMSO在五种衬底上的接触角。(a)pristine-PVK;(b)plasma-PVK;(c)0.5 nm-PVK;(d)1.0 nm-PVK

Fig.1 Contact angles of DMSO on five substrates. (a) pristine; (b) plasma-PVK; (c) 0.5 nm-PVK; (d) 1.0 nm-PVK; (e) 1.5 nm-PVK

为探究表面浸润性变化对钙钛矿薄膜形貌的影响,我们分别在“pristine-PVK”、“plasma-PVK”和“1.0 nm-PVK”三种衬底上制备了钙钛矿薄膜。其中,直接在 pristine-PVK 上沉积的钙钛矿薄膜存在肉眼可见的不均匀现象。因此,后续研究主要针对在 plasma-PVK 和 1.0 nm-PVK 两种衬底上制备的钙钛矿薄膜展开,并对相应薄膜及其对应的衬底进行了表征。

图 2(a) 和 (b) 分别展示了两种衬底的 AFM 形貌图,其表面粗糙度分别为 1.7 nm 和 2.0 nm,结果表明,蒸镀 LiF 后 PVK 薄膜的表面粗糙度略有增加,这可能是由于超薄的 LiF 层难以完全覆盖

基底表面所致。然而,两者粗糙度差异较小,说明薄膜仍保持较好的平整性。相比之下,在 LiF 修饰的 PVK 衬底上制备的钙钛矿薄膜表面粗糙度低于 plasma-PVK 上制备的薄膜,如图 2(c) 和 (d) 所示。这表明钙钛矿薄膜均匀性的改善并非来源于基底平整度的提升。我们认为该现象主要归因于以下两方面:首先, LiF 的引入有效改善了衬底表面的浸润性,有利于钙钛矿前驱体在衬底表面的均匀成膜;其次, LiF 中的 F 与钙钛矿中的 Pb^{2+} 之间存在相互作用^[16],从而促进钙钛矿晶体的成核与生长,进一步提升了薄膜的均匀性及成膜质量。

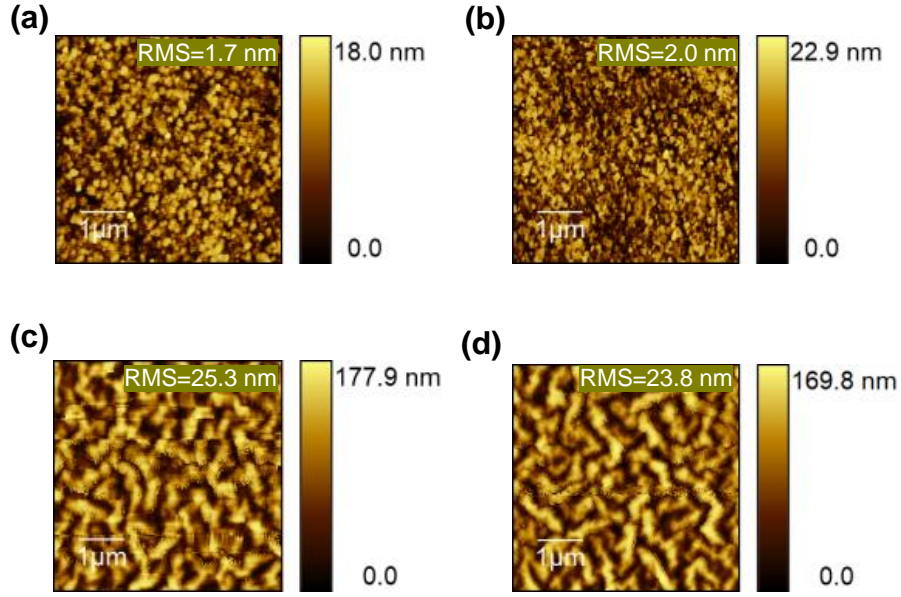


图2 不同薄膜的AFM图像。(a)plasma-PVK;(b)1.0 nm-PVK;制备于(c)plasma处理和(d)1.0 nm LiF修饰PVK上的钙钛矿薄膜

Fig.2 AFM images of various films. (a) plasma-PVK; (b) 1.0 nm-PVK; Perovskite thin films prepared on (c) plasma-treated PVK and (d) PVK modified with 1.0 nm LiF

为了进一步表征钙钛矿薄膜的变化,我们对上述两种钙钛矿薄膜进行了扫描开尔文探针力显微镜(KPFM)测试,结果如图3(a)和(b)所示。通过随机选取薄膜中的六个晶界位置,提取其接触电位差(CPD)分布数据,绘制得到晶界附近的CPD曲线,如图3(c)和(d)所示。一般来说,晶界处的CPD值与相邻晶粒之间的电势差大小通常可反映薄膜的结构与电学质量,表面电势的剧烈波动往往意味着薄膜内部存在较高密度的缺陷或局域电荷积累。分析结果表明,制备于经等离子体处理和LiF修饰的衬底上的两种钙钛矿薄膜,其在晶界处的平均接触电位差分别为96.9 mV和82.0 mV,前者明显高于后者。这说明引入LiF层后,衬底浸润性的改善促进了钙钛矿薄膜的致密有序生长,有效降低了缺陷态密度,进而有利于载流子的传输。

为了进一步探究缺陷的减少对薄膜的发光效率的具体影响。我们测试了两种薄膜的瞬态荧光(TrPL)衰减曲线,结果如图4(a)所示。可以明显看出,在带有LiF的PVK衬底上制备的钙钛矿薄膜,其PL衰减速度慢于无LiF的薄膜。使用如下三指数函数对图4(a)中的曲线进行拟合:

$$I = A_1 e^{-t/\tau_1} + A_2 e^{-t/\tau_2} + A_3 e^{-t/\tau_3} \quad (1)$$

并根据如下公式计算其平均寿命:

$$\tau_{avg} = \frac{A_1 \tau_1^2 + A_2 \tau_2^2 + A_3 \tau_3^2}{A_1 \tau_1 + A_2 \tau_2 + A_3 \tau_3} \quad (2)$$

得到的具体数据如表1所示。

拟合结果表明,两种钙钛矿薄膜的平均寿命分别为50.8 ns和81.0 ns,其中,在LiF修饰的衬底上制备的钙钛矿薄膜具有更长的平均寿命。随后,我们进一步测试了两种薄膜的PLQY,对应数值分别为55.9%和78.6%。上述结果表明,在带有LiF的衬底上制备的钙钛矿薄膜具有更优异的薄膜质量。

通过观察如图4(b)所示的归一化PL光谱可以看出,引入LiF后,钙钛矿薄膜的PL峰位发生了蓝移。通常,PL蓝移与晶粒尺寸减小相关。在钙钛矿薄膜制备过程中,其结晶过程通常表现为自下而上的生长方式^[18],因此衬底表面性质的变化会对钙钛矿的结晶行为及晶粒尺寸产生影响。此外,图中显示LiF修饰后薄膜的PL光谱的半峰宽进一步减小,表明其尺寸分布均一性也得到了提升。同时,图中小于500 nm的峰为钙钛矿小n相的发光峰,可以看出使用LiF修饰衬底后制备的钙钛矿的小n相的发射峰的强度要小于没有LiF的。因此,在LiF修饰的衬底上制备的钙钛矿薄膜的PL光谱的蓝移及半峰宽变窄主要归因于钙钛矿的晶粒尺寸变小以及尺寸分布的均一性提高。

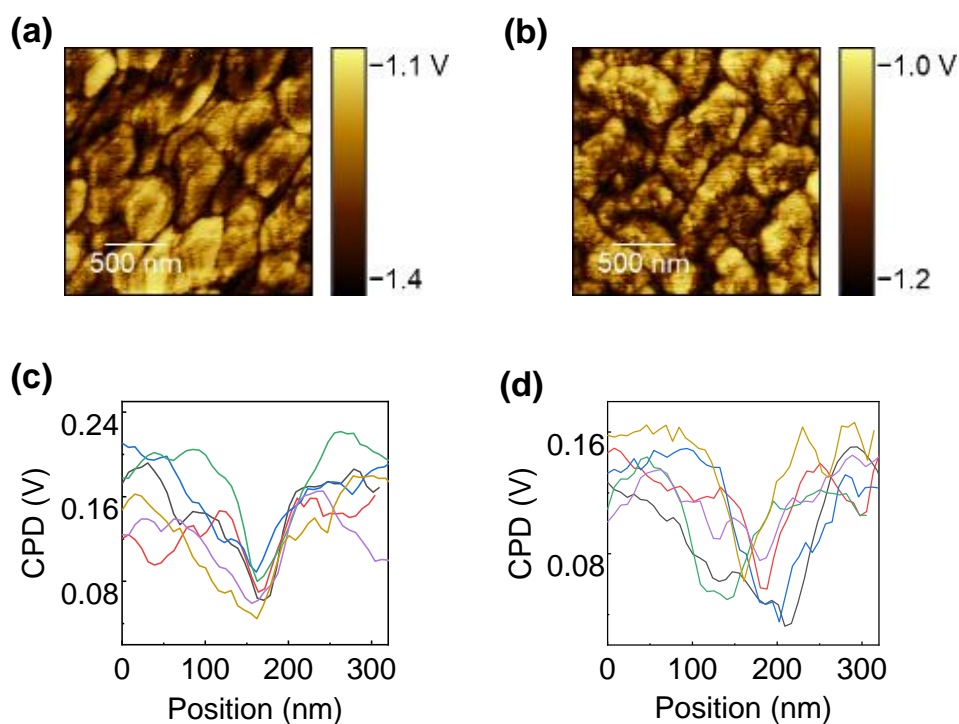


图3 制备于(a)plasma处理和(b)1.0 nm LiF修饰的衬底上的钙钛矿薄膜的KPFM图;制备于(c)plasma处理和(d)1.0 nm LiF修饰的钙钛矿薄膜的晶界附近的CPD曲线

Fig.3 KPFM images of perovskite thin films prepared on substrates with (a) plasma treatment and (b) 1.0 nm LiF modification; CPD curves near the grain boundaries of perovskite thin films prepared on substrates with (c) plasma and (d) 1.0 nm LiF modification

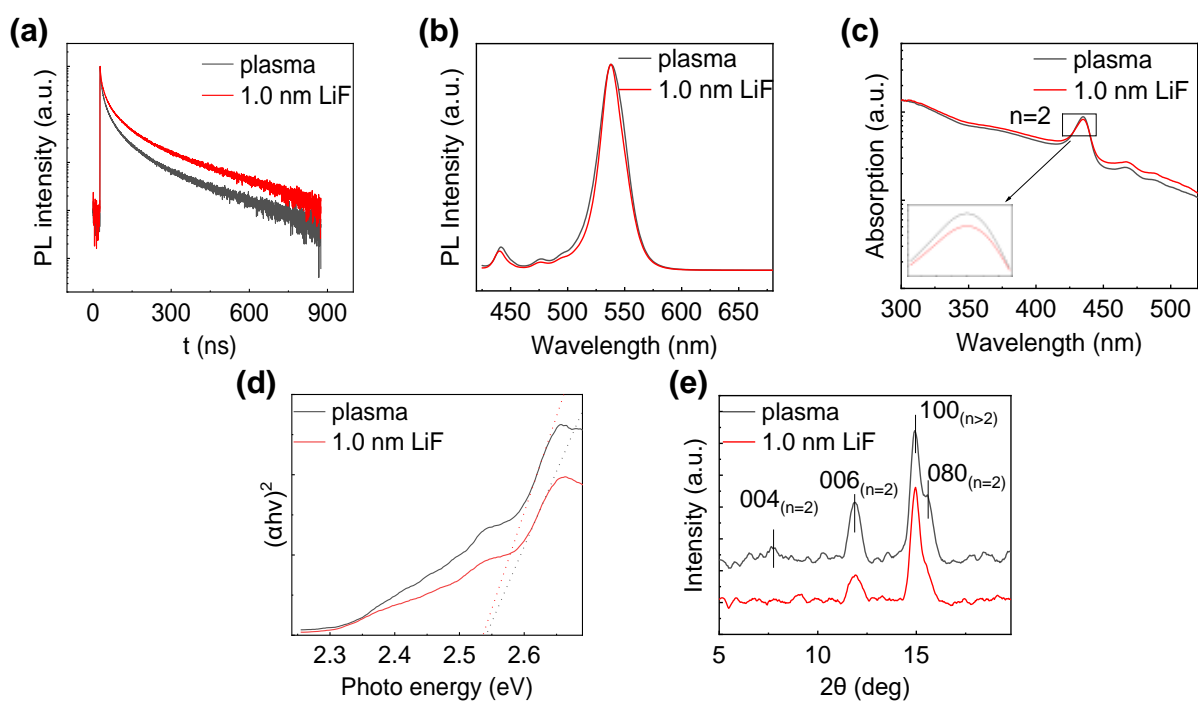


图4 (a)两种薄膜的瞬态PL曲线;(b)两种薄膜的PL图谱;(c)两种薄膜的吸收特性(插图为n=2附近的放大图像);(d)使用Tauc方法拟合两种薄膜的带隙;(e)两种薄膜的XRD图谱

Fig.4 (a) Transient PL decay curves of the two films; (b) PL spectra of the two films; (c) Absorption characteristics of two films (The enlarged image near n=2 is shown in the illustration); (d) Bandgap fitting of the two films using the Tauc method; (e) XRD patterns of two films

表 1 两种薄膜的瞬态 PL 的拟合参数

Tab. 1 The fitting parameters of transient PL for two kinds of films

薄膜种类	A_1	$\tau_1/(ns)$	A_2	$\tau_2/(ns)$	A_3	$\tau_3/(ns)$	$\tau_{avg}/(ns)$
plasma	0.51	2.26	0.38	17.55	0.09	84.08	50.8
1.0 nm	0.47	3.12	0.39	20.02	0.12	120.56	81.0

为进一步探究 PL 峰的蓝移原因,我们对两种薄膜进行了吸收光谱测试,并采用 Tauc 方法对其带隙进行拟合计算,结果分别如图 4(c)和图 4(d)所示。从吸收光谱可以看出,准二维钙钛矿中对应于 $n=2$ 相的吸收峰(位于 430 nm 左右)在 LiF 修饰的衬底上的强度明显降低,这与上述 PL 分析结果一致,进一步证明 LiF 的引入减少了小 n 相的比例。根据图 4(d)所示的 Tauc 拟合结果,引入 LiF 后钙钛矿薄膜的带隙略微增大,有无 LiF 修饰的钙钛矿薄膜的带隙分别为 2536.1 meV 与 2541.2 meV。因此,我们认为 LiF 引入后钙钛矿薄膜的 PL 蓝移主要来源于小 n 相比例变化及晶粒尺寸减小的共同作用。

随后,我们对两种钙钛矿薄膜进行了 XRD 表征,结果如图 4(e)所示。其特征衍射峰分别位于 7.6° 、 11.9° 、 15.0° 和 17.6° 附近,对应准二维钙钛矿的 (004)、(006)、(100) 和 (080) 晶面。其中, (100) 晶面的衍射峰强度可反映准二维钙钛矿中大 n 相的相对占比。从图中可以看出,两种钙钛矿薄膜均表现出相同的衍射峰位置,表明其晶体结构未发生明显变化。同时,与 plasma-PVK 衬底上的薄膜相比,在 LiF 修饰的 PVK 衬底上制备的钙钛矿薄膜表现出更强的 (100) 晶面衍射峰及更窄的峰宽,说明其结晶性得到了明显提升。且低角度衍射峰强度的降低表明小 n 相含量减少,这一结果表明在 LiF 修饰的 PVK 层上制备的钙钛矿薄膜中,小 n 相的形成得到了有效抑制。在准二维钙钛矿体系中,辐射复合主要来源于大 n 相,而小 n 相通常会将激发态能量传递给大 n 相。因此,小 n 相比例的降低有利于提升体系内从低维相到高维相的能量转移效率,从而提升发光效率^[19]。这一现象可能源于 LiF 修饰后衬底表面浸润性的提升,使前驱体溶液能够在衬底表面更均匀地扩散并实现均匀成核,从而抑制大尺寸 PEA⁺ 阳离子的局部富集与过早析出,从而减少小 n 相的形成^[20]。

基于上述薄膜表征结果,我们进一步制备了不同界面处理条件下的钙钛矿发光器件,以研究 LiF 修饰层对器件性能的影响。未处理和等离子体处理 PVK 的器件的结构为 ITO/PVK/Pervoskite/

B3PyMPM/LiF/Al, 分别命名为“pristine”和“plasma”。此外,在 PVK 与钙钛矿层之间引入厚度分别为 0.5 nm、1.0 nm 以及 1.5 nm 的 LiF 修饰层后,器件结构为 ITO/PVK/LiF/Pervoskite/B3PyMPM/LiF/Al, 对应命名为“0.5 nm”、“1.0 nm”以及“1.5 nm”,以探究 LiF 的引入对器件特性的影响。器件结构示意图如图 5(a)所示。

器件的电流密度-亮度-电压 ($J-L-V$) 特性曲线如图 5(b)所示。结果表明,未经任何处理的器件 (pristine) 和 LiF 厚度为 0.5 nm 的器件的漏电流远大于其他器件,这主要归因于在这两种基底上钙钛矿薄膜的成膜性较差,增加了电流泄露渠道。而引入厚度分别为 1.0 nm 和 1.5 nm 的 LiF 修饰层的器件电流密度均低于未修饰器件,这主要因为 LiF 的绝缘性增大了器件的串联电阻。由于电流密度降低,修饰后器件在低电压下的亮度也略低于基于“plasma”的参考器件。随着电压升高,含 LiF 器件的亮度逐渐超过参考器件,这得益于 LiF 层对钙钛矿薄膜质量的改善以及对漏电流的有效抑制。

为了进一步研究 LiF 对器件电流的影响,我们制备了单载流子器件。其中,单电子器件 (E-only) 的结构为 Al/ZnO/聚乙氧基乙烯亚胺 (PEIE)/perovskite/B3PyMPM/LiF/Al。单空穴器件 (H-only) 结构为 ITO/PVK/LiF/perovskite/TCTA/MoO₃/Al, 六种器件的 $J-V$ 特性曲线如图 5(c)所示。从图中可得,未引入 LiF 的 H-only 器件的电流密度远大于 E-only 器件,这表明器件中空穴为多数载流子,从而导致载流子注入不平衡。引入适当厚度的 LiF 后,可有效抑制空穴注入,器件的电子与空穴注入更趋于平衡。其中, LiF 厚度为 1.0 nm 时, H-only 器件的 $J-V$ 曲线与 E-only 器件最为接近,表明此时器件的载流子注入最平衡。

图 5(d)展示了器件的 EQE 随电压变化的曲线。结果表明,随着 LiF 厚度的增加,器件的峰值 EQE 呈现先升高后下降的趋势。当 LiF 厚度为 1.0 nm 时,器件性能最优,峰值 EQE 达到 17.1%,相比使用等离子体处理的器件(峰值 EQE 为 11.9%)提升了约 44%,相关电学数据汇总于表 2。此外,我们

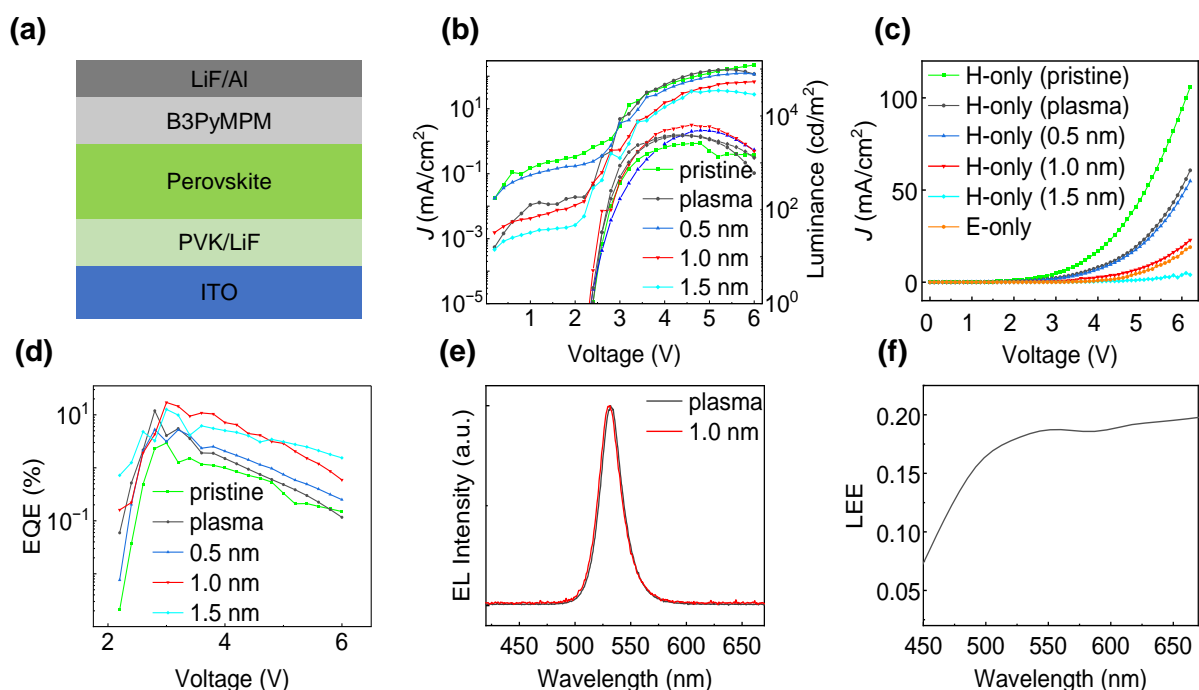


图5 (a) 器件结构示意图;(b)五种器件的 $J-L-V$ 特性;(c)H-only 与 E-only 器件的 $J-V$ 特性曲线;(d)五种器件的 EQE 随电压变化曲线;(e)有无 LiF 修饰层的器件的 EL 光谱;(f)光取出效率曲线

Fig.5 (a) Schematic diagram of the device structure; (b) $J-L-V$ characteristics of the five devices; (c) $J-V$ characteristics of the H-only and E-only devices; (d) EQE as a function of voltage for the five devices; (e) EL spectra of the devices with and without the LiF modification layer; (f) Light extraction efficiency curves

还对比了 LiF 厚度为 1.0 nm 以及使用等离子体处理的器件在 3.0 V 电压下的电致发光(EL)光谱,结果如图 5(e)所示。结果表明,经 LiF 修饰层处理的器件其 EL 谱峰出现了微小蓝移,这与 PL 光谱的变化相同,主要源于钙钛矿薄膜的变化。

表 2 器件的电学参数

Tab. 2 Electrical parameters of five types of devices

器件名称	开启电压(V)	最大亮度(cd/m^2)	最大 EQE
pristine	2.4	2599.0	2.9%
plasma	2.4	3939.0	11.9%
0.5 nm	2.4	4927.2	5.2%
1.0 nm	2.4	6414.0	17.1%
1.5 nm	2.4	3829.3	12.7%

此外,器件 EQE 与内量子效率(IQE)的关系可表示为:

$$EQE = IQE \times LEE \quad (3)$$

其中,LEE 为器件的光取出效率。我们采用有限差分法(FDTD)对器件的 LEE 进行了模拟,结果如图 5(f)所示。在发光峰对应波长附近,器件的 LEE 约为 18.4%。根据公式 3 计算可得,“plasma”和“1.0 nm”两种器件的 IQE 分别为 64.7% 和 92.9%。该结果表明,器件效率的提升主要来源于

内量子效率的提升,而这主要归因于钙钛矿薄膜质量的改善。综上,本研究表明,在 PVK 表面引入 LiF 修饰层可有效提升准二维钙钛矿薄膜的质量并且使载流子注入更加平衡,进而显著提高器件效率。

为了探究 LiF 的引入对器件稳定性的影响,我们测试了两种器件在恒定电流驱动下亮度随时间的衰减曲线,结果如图 6 所示,两种器件的初始亮度分别为 $1077 \text{ cd}/\text{m}^2$ 和 $1129 \text{ cd}/\text{m}^2$ 。从图中可得,

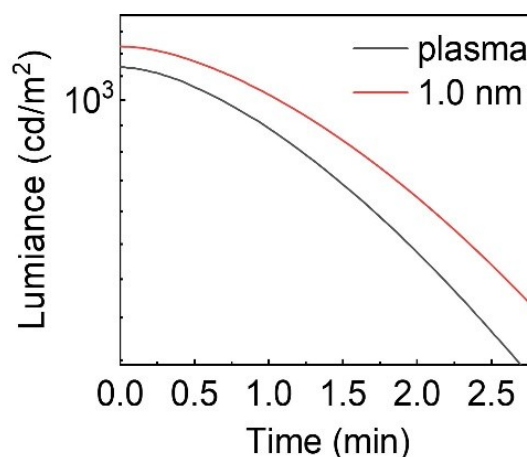


图6 两种器件在恒定电流驱动下的亮度随时间变化曲线
Fig.6 Luminescence as a function of time for the two types of devices under constant current driving

引入 LiF 修饰层的器件亮度衰减速率明显低于 plasma 处理器件,表明 LiF 修饰能有效提升器件的稳定性。进一步按照加速因子 $n=1.8$ 将器件寿命换算至初始亮度为 1000 cd/m^2 条件下,二者的 T_{50} 分别为 1.9 min 和 2.3 min。相比 plasma 处理的器件,引入 LiF 后器件的工作寿命提升了约 21.1%,证明引入 LiF 修饰层后器件的稳定性得到提高。

4 结 论

本文通过在 PVK 空穴传输层上蒸镀一层薄的 LiF 界面修饰层,有效改善了衬底的表面浸润

性,从而降低了在其上制备的钙钛矿薄膜的粗糙度并减少了缺陷,获得了更高质量的钙钛矿薄膜。通过 AFM、KPFM、吸收光谱及 XRD 等系统表征,我们证实了 LiF 层对钙钛矿薄膜质量的积极作用。该方法无需对衬底进行等离子体处理,而是通过添加修饰层提升钙钛矿的成膜质量。此外,该方法还有效抑制了空穴电流,改善电荷注入平衡。总之,通过引入 LiF 修饰层,可实现对发光层的 PLQY 和电荷平衡的协同改善,最终提高二维钙钛矿电致发光二极管的性能,器件的峰值 EQE 提升了约 44%。

参 考 文 献:

- [1] 赵元元,张云霞,刘乃铭,等. 单晶钙钛矿直接型 X 射线探测器性能优化策略 [J]. 发光学报, 2025, 46(5): 770-93.
ZHAO Yuanyuan, ZHANG Yunxia, LIU Naiming, *et al.* Performance optimization strategy of single crystal perovskite direct X-ray detector[J]. *Chin. J. Lumin.*, 2025, 46(05): 770-793.
- [2] 魏国强,占子俊,蔡爽,等. 绿色溶剂工程调控相分布实现低阈值准二维钙钛矿激光器 [J]. 发光学报, 2026, 47(3): 377-85.
WEI Guoqiang, ZHAN Zijun, CAI Shuang, *et al.* Phase distribution management via green solvent engineering for low-threshold quasi-2D perovskite lasers[J]. *Chin. J. Lumin.*, 2026, 47(03): 377-385.
- [3] ZHANG Y L, ZHOU L, ZHANG C F. Research Progress of Semi-Transparent Perovskite and Four-Terminal Perovskite/Silicon Tandem Solar Cells [J]. *Energies*, 2024, 17(8): 1833.
- [4] LIM E L, CHEN X, WEI Z H. Evaluating the viability of integrating single-unit perovskite light-emitting diodes into perovskite-perovskite tandem configurations [J]. *Nano Res.*, 2025, 18(11): 94907909.
- [5] CHEN Y, WANG R S, KUSCH G, *et al.* All-site alloyed perovskite for efficient and bright blue light-emitting diodes [J]. *Nat. Commun.*, 2025, 16(1): 3254.
- [6] KONG L M, ZHANG X Y, LI Y G, *et al.* Smoothing the energy transfer pathway in quasi-2D perovskite films using methanesulfonate leads to highly efficient light-emitting devices [J]. *Nat. Commun.*, 2021, 12(1): 1246.
- [7] BADE S G R, LI J, SHAN X, *et al.* Fully Printed Halide Perovskite Light-Emitting Diodes with Silver Nanowire Electrodes [J]. *ACS Nano*, 2016, 10(2): 1795-801.
- [8] YANG X L, ZHANG X W, DENG J X, *et al.* Efficient green light-emitting diodes based on quasi-two-dimensional composition and phase engineered perovskite with surface passivation [J]. *Nat. Commun.*, 2018, 9(1): 570.
- [9] PENG J Y, WANG T, WANG R J, *et al.* Efficient perovskite light-emitting diodes achieved by suppressing the acidic surface of PEDOT:PSS films [J]. *Chem. Eng. J.*, 2024, 485: 149668.
- [10] BAIERL D, FABEL B, GABOS P, *et al.* Solution-processable inverted organic photodetectors using oxygen plasma treatment [J]. *Org. Electron.*, 2010, 11(7): 1199-206.
- [11] SHIN D, KANG D, LEE J-B, *et al.* Electronic Structure of Nonionic Surfactant-Modified PEDOT:PSS and Its Application in Perovskite Solar Cells with Reduced Interface Recombination [J]. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2019, 11(18): 17028-34.
- [12] YAO J-S, GE J, HAN B-N, *et al.* Ce^{3+} -Doping to Modulate Photoluminescence Kinetics for Efficient CsPbBr_3 Nanocrystals Based Light-Emitting Diodes [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2018, 140(10): 3626-34.
- [13] ZHAO B, LIAN Y, CUI L, *et al.* Efficient light-emitting diodes from mixed-dimensional perovskites on a fluoride interface [J]. *Nat. Electron.*, 2020, 3(11): 704-10.
- [14] LI Z, CAO K, LI J, *et al.* Modification of interface between PEDOT:PSS and perovskite film inserting an ultrathin LiF layer for enhancing efficiency of perovskite light-emitting diodes [J]. *Org. Electron.*, 2020, 81: 105675.

- [15] HSU C G, TIAN S, LIAN Y X, *et al.* Efficient mini/micro-perovskite light-emitting diodes [J]. *Cell Rep. Phys. Sci.*, 2021, 2(9): 100582.
- [16] 汪海俊, 王进, 吕俊, 等. 真空热蒸发 LiF 钝化策略制备高效稳定的钙钛矿太阳能电池 [J]. *发光学报*, 2025, 46(11): 2055-62.
WANG Haijun, WANG Jin, JunLYU, *et al.* Fabrication of highly efficient and stable perovskite solar cells by vacuum thermal evaporation of LiF passivating interface[J]. *Chin. J. Lumin.*, 2025, 46(11):2055-2062.
- [17] XUE X L, ZHAO Z B, ZHANG H D, *et al.* High-efficiency perovskite light-emitting diodes enabled by introducing a LiF modification layer [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2025, 126(1): 013501.
- [18] CHEN S, XIAO X, CHEN B, *et al.* Crystallization in one-step solution deposition of perovskite films: Upward or downward? [J]. *Sci. Adv.*, 2021, 7(4): eabb2412.
- [19] PENG J, YUAN Q, XUE X, *et al.* Improving the voltage tolerance of perovskite light-emitting diodes via a charge-generation layer [J]. *Opt. Lett.*, 2022, 47(10): 2462-5.
- [20] WANG H, ZHANG B, WANG B, *et al.* Efficient Quasi-2D Perovskite Based Blue Light-Emitting Diodes with Carbon Dots Modified Hole Transport Layer [J]. *Nano Lett.* 2024, 24(28): 8702-8.



盛博(2000-),男,吉林公主岭人,硕士研究生,2020年于大连理工大学获得学士学位,主要从事钙钛矿电致发光器件的研究。
E-mail: bosheng22@mails.jlu.edu.cn



纪文宇(1982-),男,黑龙江海伦人,博士,教授,2010年于吉林大学获得博士学位,主要从事半导体纳米材料(量子点)薄膜物理、发光器件的研究。
E-mail: jiwy@jlu.edu.cn



于荣梅(1981-),女,山东烟台人,博士,副教授,2012年于哈尔滨工业大学获得博士学位,主要从事量子点发光器件的研究。
E-mail: yurongmei@aliyun.com