

文章编号: 1000-7032(2023)03-0548-11

新型钴基空穴传输层助力高效钙钛矿发光二极管

秦向前^{1†}, 黎明亮^{1,2‡}, 赵亚萍¹, 张 琴¹, 魏展画^{1*}

(1. 华侨大学材料科学与工程学院 发光材料与信息显示研究院, 福建 厦门 361021;

2. 中国工程物理研究院 化工材料研究所, 四川 成都 610200)

摘要: 金属卤化物钙钛矿发光二极管 (Perovskite light-emitting diodes, Pero-LEDs) 器件结构中, 空穴传输层 (HTL) 是影响 Pero-LEDs 效率的关键性因素之一。由于醋酸钴 (Co(OAc)₂) 薄膜具有优异的光电特性, 所以选其作为绿光 Pero-LEDs 的 HTL。然而, 纯的钴基底薄膜存在传输载流子能力较差、薄膜粗糙度较大等问题。因此, 本文通过引入有机小分子添加剂乙醇胺 (ETA) 来有效调控传输层中 Co³⁺/Co²⁺ 比例, 提升传输层的导电能力。同时, 因 ETA 的加入可以减缓退火过程中前驱体溶液的析出结晶速度, 从而形成粗糙度较小的 HTL 薄膜, 进而有利于形成高质量的钙钛矿薄膜。基于掺杂的 HTL, 其最优器件亮度高达 45 207 cd/m², 最大外量子效率 (EQE) 达到 15.08%, 是一种性能较好的新型 HTL。

关键词: 钙钛矿发光二极管; 醋酸钴; 乙醇胺; 空穴传输材料; 掺杂

中图分类号: TN312.8 文献标识码: A DOI: 10.37188/CJL.20220377

High-efficiency Perovskite Light-emitting Diodes via Novel Cobalt-based Hole Transporter Layer

QIN Xiangqian^{1†}, LI Mingliang^{1,2‡}, ZHAO Yaping¹, ZHANG Qin¹, WEI Zhanhua^{1*}

(1. Institute of Luminescent Materials and Information Displays, College of Materials Science and Engineering,

Huaqiao University, Xiamen 361021, China;

2. Institute of Chemical Materials, China Academy of Engineering Physics, Chengdu 610200, China)

* Corresponding Author, E-mail: weizhanhua@hqu.edu.cn

Abstract: In the device structure of metal halide perovskite light-emitting diodes (Pero-LEDs), the hole transport layer (HTL) is one of the critical factors affecting the efficiency of Pero-LEDs. Because cobalt acetate (Co(OAc)₂) film has excellent photoelectric properties, it has been selected as the HTL for green Pero-LEDs. However, the pure cobalt-based HTL films have problems such as poor carrier transport ability and large film roughness. Therefore, in this paper, by introducing the organic small molecule additive ethanolamine (ETA), the proportion of Co³⁺/Co²⁺ in the transport layer is effectively regulated, and the conductivity of the transport layer is improved. At the same time, the addition of ETA can slow down the crystallization process of HTL precursor solution during the annealing process, bringing in a transport layer film with lower roughness, which is conducive to the deposition of high-quality perovskite films. Based on the doped Co-based HTL films, the optimal device brightness reaches 45 207 cd/m², and the maximum external quantum efficiency (EQE) reaches 15.08%, proving that the Co-based compound is a novel HTL with good device performance.

Key words: perovskite LEDs; Co(OAc)₂; ethanolamine; hole transport layer; doping

收稿日期: 2022-10-25; 修订日期: 2022-11-14

基金项目: 国家自然科学基金(U21A2078, 51902110, 22179042, 12104170); 福建省自然科学基金(2020J06021, 2019J01057, 2020J01064); 华侨大学科研经费; 华侨大学研究生科研创新基金

Supported by National Natural Science Foundation of China (U21A2078, 51902110, 22179042, 12104170); Natural Science Foundation of Fujian Province (2020J06021, 2019J01057, 2020J01064); Scientific Research Funds of Huaqiao University; Subsidized Project for Postgraduate's Innovative Fund in Scientific Research of Huaqiao University

†: 共同贡献作者

1 引言

近年来,金属卤化物钙钛矿材料在太阳能电池^[1-3]、光电探测器^[4-6]、激光器^[7-9]和光催化^[10-11]等领域受到了广泛关注,并且取得了巨大的研究成果。又因其具有的高缺陷容忍度、高载流子迁移率、带隙连续可调、发光半峰宽窄和光致发光效率高优异性能^[12-15],被视为最有希望的下一代照明和显示材料之一。短短几年时间内,钙钛矿发光二极管(Perovskite light-emitting diodes, Pero-LEDs)的性能得到了大幅度的提升,特别是绿光^[16-20]、红光^[21-22]和近红外光^[23-24] Pero-LEDs的外量子效率(External quantum efficiency, EQE)^[25]均超过了20%,相对落后的蓝光 Pero-LEDs的EQE也超过了12%^[26]。

目前, Pero-LEDs的结构一般为“三明治”结构,由阳极、空穴传输层、钙钛矿发光层、电子传输层和阴极构成。总体而言,要实现高效率器件,不仅需要高质量的钙钛矿薄膜,也需要合适的载流子传输层去平衡传递到钙钛矿发光层中的电子和空穴,所以选择合适的传输层也是制备高效率器件的重要条件之一^[14]。在 Pero-LEDs器件中常用的空穴传输材料类型主要包含有机物和无机物。其中常见的有机材料有 PTAA^[27]和 PEDOT:PSS^[28-29]等,其中 PEDOT:PSS水溶液呈酸性,会腐蚀氧化铟锡(Indium tin oxide, ITO)电极,释放大量子猝灭原子(铟和锡),降低器件稳定性;并且 PEDOT:PSS的较强亲水特性会导致器件易吸收空气中的水分,进一步降低器件稳定性^[30]。而常见的无机空穴传输材料有硫氰酸亚铜(CuSCN)^[31]、碘化亚铜(CuI)^[32]和氧化镍(NiO_x)^[33]等。虽然它们具有高光透过率、高稳定性和较高的载流子迁移率,但是其制备过程复杂,通常需要经过高温退火或高温喷涂等方式进行制备,时间成本、材料资源损耗较大。因此,开发一种低温制备工艺、性能优异且稳定的空穴传输材料是至关重要的。

这里,我们引入了一种可水溶液法制备的新型空穴传输材料 Co(OAc)₂。水溶液旋涂法制备钴基底空穴传输层的过程较为简单,只需将其水溶液以 3 000 r/min 转速旋涂后,使用 150 °C 退火 30 min,即可得到致密的 Co(OAc)₂基底薄膜。然后,通过有机小分子乙醇胺(Ethanolamine, ETA)对 Co(OAc)₂薄膜进一步掺杂,有效地调控了 Co-

(OAc)₂基底薄膜中 Co³⁺/Co²⁺的比例,提升传输层的导电能力;同时,ETA的引入还能够减缓前驱体溶液中的晶体析出速度,形成粗糙度较小的薄膜,有利于钙钛矿前驱体溶液的沉积,形成高质量的钙钛矿薄膜。最终,基于掺杂的 HTL得到了亮度高达 45 207 cd/m²及最大 EQE 为 15.08% 的 Pero-LEDs。本文证明了 Co(OAc)₂是一种优异的新型空穴传输材料,为实现 Pero-LEDs 固态照明和全彩显示的应用提供了一种新的材料选择。

2 实验

2.1 实验药品

四水醋酸钴(Co(OAc)₂·4H₂O)购买于阿拉丁试剂有限公司。聚(3,4-乙烯基二氧噻吩):聚苯乙烯磺酸钠(PEDOT:PSS, Clevious P VP. Al 4083)购买于贺力氏有限公司。甲胺基氢溴酸盐(MABr)和甲脒氢溴酸盐(FABr)购买于格瑞特赛尔太阳能材料有限公司。2,7-双二苯基膦基-9,9'-螺芬(SPPO13)购买于西安宝莱特电子科技有限公司。4,6-双(3,5-二吡啶-3-基)-2-甲基嘧啶(B3PYMPM)购买于机光科技股份有限公司。除上述化学品外,其他药品均购买于西格玛奥德里奇(上海)贸易有限公司。所有材料未进一步提纯,直接使用。

2.2 实验合成及器件制备

Co(OAc)₂·4H₂O 前驱体溶液制备。先配制 6 mg/mL Co(OAc)₂·4H₂O 水溶液,然后在 1 mL Co(OAc)₂·4H₂O 水溶液中加入 $x \mu\text{L}$ ($x = 0, 0.25, 0.5, 1$) 体积量的 ETA 溶液,配制成不同掺杂浓度的前驱体溶液。

Co(OAc)₂·4H₂O 前驱体溶液等比放大实验。首先,将玻璃基底加热到 150 °C。然后,同时将掺杂和未掺杂 ETA 分子的 Co(OAc)₂·4H₂O 前驱体溶液各滴加 200 μL 溶液到玻璃基底上,退火 5 min。

CsPbBr₃ 粉末的合成。首先,将 PbBr₂ (10 mmol, 3.665 g) 溶解于 15 mL HBr 溶液中。然后,将 CsBr (10 mmol, 2.13 g) 溶解于 5 mL 去离子水中。将 CsBr 水溶液逐滴加入 PbBr₂ 溶液中,生成橘色沉淀,继续搅拌 30 min。随后,将搅拌后的溶液抽滤,所得沉淀用无水乙醇清洗 4 次。最后,放置于 60 °C 的真空干燥箱中真空干燥 24 h 以上,转移至氮气手套箱中备用。钙钛矿前驱体溶液配制。将 CsPbBr₃ 粉末、MABr 和 FABr (量比为 1:0.8:0.2) 溶解在 3 mL DMSO 溶液中,形成浓度为 0.5

mol/L 的 CsPbBr₃ 前驱体溶液,溶液在室温下连续搅拌 24 h 后,静置沉降待用。

Pero-LEDs 的制备。首先,将刻蚀过的 ITO 玻璃用玻璃清洗剂、丙酮、异丙醇和无水乙醇分别用超声波清洗机处理 20 min,然后通过普通压缩氮气进行干燥,最后再进行 5 min 等离子清洗处理。Co(OAc)₂ HTL 的制备:将配制的 Co(OAc)₂·4H₂O 水溶液以静态旋涂的方式涂覆在 ITO 玻璃基底上(转速为 3 000 r/min,旋涂时间为 30 s),而后在 150 °C 的热台上退火 30 min,再转移至氮气手套箱内备用;将 PEDOT:PSS 水溶液以静态旋涂的方式涂覆在 ITO 玻璃基底上(转速 4 000 r/min,旋涂时间为 40 s),而后在 150 °C 的热台上退火 15 min,再转移至氮气手套箱内备用。钙钛矿发光层的制备:将 30 μL 钙钛矿前驱体溶液以 2 000 r/min 转速、70 s 旋涂时间,涂覆在 Co(OAc)₂ 基底和 PEDOT:PSS 基底以及后面不同浓度掺杂的 HTL 上。在 28 s 时滴加 400 μL 氯苯溶液作为反溶剂,然后立即滴加 2 次 30 μL PVDF-HFP 溶液(3 mg/mL,溶解在丙酮溶液里),随后再立即滴加 42 μL SPPO13 溶液(3 mg/mL,溶解在丙酮溶液里)。最后,使用真空热蒸发系统在低于 5×10⁻⁴ Pa 的真空条件下,依次沉积厚度为~40 nm 的 B3PYMPM 层、~1 nm 的 LiF 层和~100 nm 的 Al 金属电极。器件活性面积为 3 mm²(2 mm×1.5 mm)。

2.3 实验表征仪器

Pero-LEDs 性能测试。本文中所有 LED 性能表征均在氮气手套箱内进行。数字源表 Keithley 2450 为器件提供电压,并且记录器件工作过程中电流、电压的变化。积分球(GPS-4P-SL)与光纤光谱仪 QE-Pro 的集成系统用于记录器件工作时的亮度变化和发光光谱。

薄膜性能表征。钙钛矿层和 HTL 的表面形貌和粗糙度分别用 JSM-7610F 场发射扫描电子显微镜(Scanning electron microscope, SEM)和 Bruker Multimode8 原子力显微镜(Atomic force microscope, AFM)进行表征。薄膜透过率(Transmittance, *T*)和光致发光光谱(Photoluminescence, PL)使用积分球(GPS-4P-SL)、THORLABS 光源与光纤光谱仪 QE-Pro 的集成系统测试。接触角(Contact angle, CA)测试使用 JC2000D1 接触角测量仪完成。薄膜厚度使用台阶仪(KLA-Tencor/D-600)获得。红外光谱使用傅里叶变换红外(Fourier-

transform infrared spectroscopy, FTIR) 光谱仪(NICOLET iS 50 FTIR spectrometer)的衰减全反射模式下获得。时间分辨光致发光(Time-resolved photoluminescence, TRPL)光谱使用全功能荧光光谱仪(Edinburgh FLS920)测试,激发光为 405 nm 激光。X 射线光电子能谱(X-ray photoelectron spectrum, XPS)和紫外光电子能谱(Ultraviolet photoelectron spectroscopy, UPS)使用光电子能谱仪(ThermoFisher ESCALAB Xi+)测得。

3 结果与讨论

3.1 PEDOT:PSS 薄膜与 Co(OAc)₂ 薄膜性能比较

首先,为了探究 PEDOT:PSS 和 Co(OAc)₂ 基底对钙钛矿前驱体溶液的浸润性,我们采用 DMSO 溶液作为探针溶剂进行 HTL 接触角测试。如图 1(a)~(b)所示,在 Co(OAc)₂ 基底上的接触角($A=34^\circ$)小于 PEDOT:PSS 基底($A=40^\circ$),表明钙钛矿前驱体溶液在 Co(OAc)₂ 基底上有更好的浸润性,说明在 Co(OAc)₂ 传输层上有利于钙钛矿前驱体溶液的沉积。对于 HTL 而言,其光透过率也是一个重要的参考数据,透过率的高低会直接影响器件最终的出光性能。如图 1(c)所示,在 500~1 000 nm 的波长范围内,Co(OAc)₂ 基底的光透过率远高于 PEDOT:PSS 基底;同时,在 Pero-LEDs 的中心波长(527 nm)下,前者的透过率比后者高 4.7%,表明前者对该波长范围的寄生吸收更少,更有利于 Pero-LEDs 的出光。此外,如图 1(d)~(e)所示,我们通过台阶仪测得 PEDOT:PSS 和 Co(OAc)₂ 基底的薄膜厚度分别为 55.8 nm 和 6.9 nm,这也说明薄的 Co(OAc)₂ 基底吸收更少、透过率更高。因此,薄膜接触角以及透过率测试表明 Co(OAc)₂ 基底具有更好的浸润性和更高的光透过率,更有利于钙钛矿薄膜的制备以及器件的出光。

为了进一步探究在两种基底上沉积的钙钛矿薄膜的光致发光性能,我们对两种薄膜进行了 PL 和 TRPL 的测试。如图 1(f)所示,相比于沉积在 PEDOT:PSS 基底上的钙钛矿薄膜来说,沉积在 Co(OAc)₂ 基底上的钙钛矿薄膜的 PL 强度更高,表明沉积在 Co(OAc)₂ 基底上的钙钛矿薄膜具有更高的结晶质量、更少的缺陷。TRPL 测试也证明了这一点,如图 1(g)所示,在 Co(OAc)₂ 基底上沉积的钙钛矿薄膜可以显著延长 PL 寿命(表 1 为具体

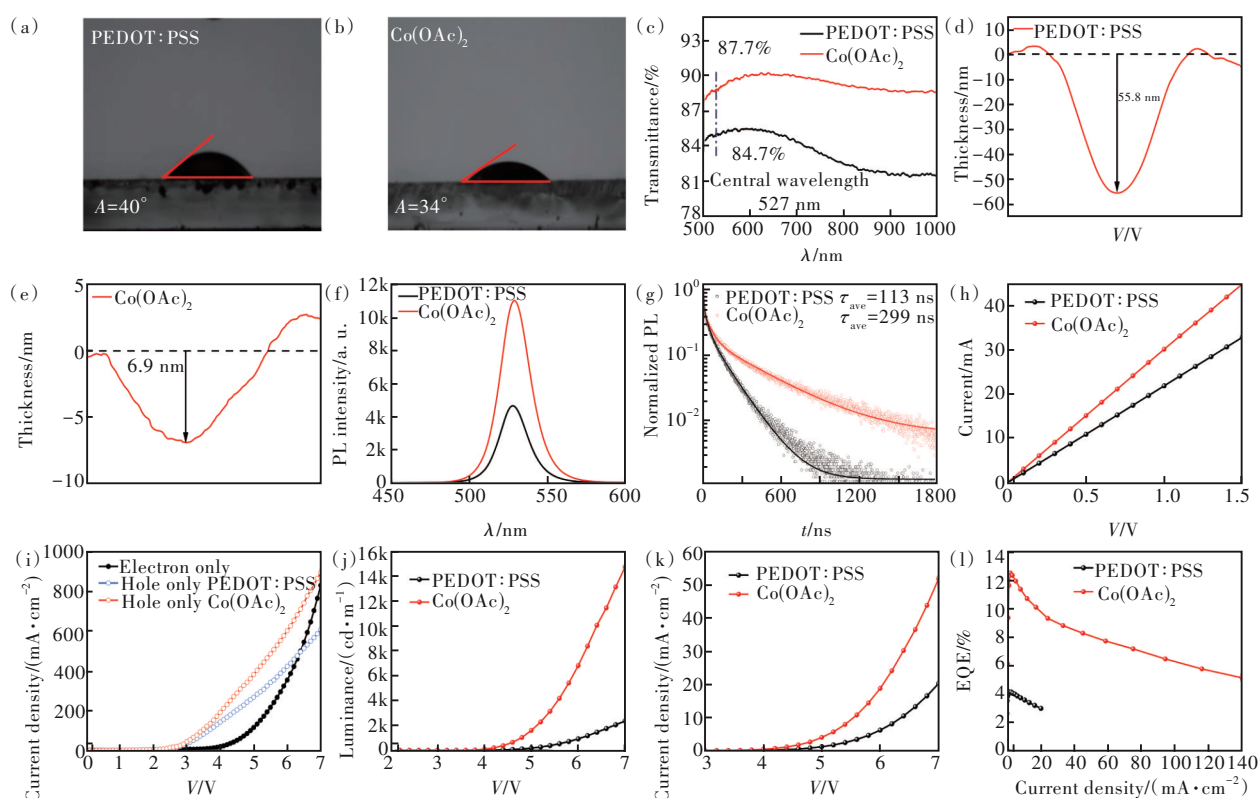


图 1 PEDOT:PSS 与 $\text{Co}(\text{OAc})_2$ 薄膜 DMSO 接触角 ((a)~(b))、光透过率(c)、厚度((d)~(e)); 钙钛矿的 PL 曲线(f)、TRPL 曲线(g); PEDOT:PSS 与 $\text{Co}(\text{OAc})_2$ 薄膜的 I - V 曲线(h)(测试结构: ITO/HTL/Au)、单载流子器件的 J - V 曲线(i)(单空穴器件结构: ITO/HTL/Perovskite/Au, 单电子器件结构: ITO/B3PYMPM/Perovskite/B3PYMPM/LiF/Al); Pero-LEDs 的 L - V 曲线(j)、 J - V 曲线(k)、EQE- J 曲线(l)。

Fig.1 DMSO contact angle ((a)~(b)), optical transmittance(c) and thickness curves ((d)~(e)) of PEDOT:PSS and $\text{Co}(\text{OAc})_2$ films. PL(f), TRPL curves(g) of perovskite films on PEDOT:PSS and $\text{Co}(\text{OAc})_2$ substrates. I - V curve(h) (test structure: ITO/HTL/Au), J - V curve(i) of single carrier device of PEDOT:PSS and $\text{Co}(\text{OAc})_2$ film (single hole device structure: ITO/HTL/perovskite/Au, single electron device structure: ITO/B3PYMPM/Perovskite/B3PYMPM/LiF/Al). L - V curve(j), J - V curve(k), EQE- J curve(l) of Pero-LEDs.

的拟合数据)。其中, $\text{Co}(\text{OAc})_2$ 基底上的钙钛矿薄膜 ($\tau_{\text{ave}}=299$ ns) 表现出比 PEDOT:PSS 基底上的薄膜 ($\tau_{\text{ave}}=113$ ns) 更长的寿命, 这表明 $\text{Co}(\text{OAc})_2$ 基底能有效地减少钙钛矿前驱体溶液沉积时非辐射缺陷的生成, 形成质量更高的薄膜。紧接着, 我们针对两种基底的导电性进行了探索, 按照实验部分的方法制备了两种基底, 直接镀上金属电极测试其导电性。从图 1(h) 中我们可以看出, 在相

表 1 PEDOT:PSS 与 $\text{Co}(\text{OAc})_2$ 基底上钙钛矿薄膜的 TRPL 数据

Tab. 1 TRPL data of perovskite film on PEDOT:PSS and $\text{Co}(\text{OAc})_2$ substrates

Substrates	A_1	τ_1 / ns	A_2	τ_2 / ns	A_3	τ_3 / ns	$\tau_{\text{ave}} / \text{ns}$
PEDOT:PSS	0.46	3.89	0.31	35.11	0.24	144.50	113
$\text{Co}(\text{OAc})_2$	0.48	3.98	0.32	50.38	0.18	369.73	299

同的电压下, $\text{Co}(\text{OAc})_2$ 基底的电流大于 PEDOT:PSS 基底, 从而证实了 $\text{Co}(\text{OAc})_2$ 基底具有更强的导电性, 更有助于空穴的注入。接下来, 我们又通过制备单载流子器件来探索电子空穴注入的平衡, 如图 1(i) 所示, 在较高电压下, $\text{Co}(\text{OAc})_2$ 基底的载流子器件中电子和空穴注入更加平衡。基于以上的数据结果, 我们可以发现 $\text{Co}(\text{OAc})_2$ 基底上的钙钛矿薄膜具有更好的光电特性, 所以我们尝试制备了基于两种基底的 Pero-LEDs 去进一步评估器件性能。如图 1(j)~(k) 所示, 不同基底器件的 L - V 和 J - V 曲线表明 $\text{Co}(\text{OAc})_2$ 基底空穴传输层制备的 Pero-LEDs 具有更大电流密度和更高亮度。其中, J - V 曲线表明基于两种基底的器件电流密度相差较大 (在 7 V 下, $\text{Co}(\text{OAc})_2$ 和 PEDOT:PSS 基底的器件电流密度分别为 188.79 mA/cm^2 和 20.26 mA/cm^2), 表明 $\text{Co}(\text{OAc})_2$ 基底比 PEDOT:

PSS 基底具有更强的导电性,更利于空穴的传输。 L - V 曲线显示,在 $\text{Co}(\text{OAc})_2$ 基底上制备的 Pero-LEDs 在 6.5 V 下的亮度为 $36\,490\text{ cd/m}^2$,是基于 PEDOT:PSS 基底器件亮度 ($1\,766\text{ cd/m}^2$) 的 20.7 倍。这主要是由于 $\text{Co}(\text{OAc})_2$ 基底有强的导电性和在该基底上沉积的钙钛矿薄膜缺陷复合中心减少,从而增加了器件中的辐射复合效率。相对于 PEDOT:PSS 基底的 Pero-LEDs 来说,基于 $\text{Co}(\text{OAc})_2$ 基底的 Pero-LEDs 在高亮度下存在高的 EQE 值。如图 1(1) 所示, $\text{Co}(\text{OAc})_2$ 基底制备的 Pero-LEDs 最大 EQE 为 12.48%, 大于 PEDOT:PSS 基底制备的器件效率 (EQE=4.12%), 表明 $\text{Co}(\text{OAc})_2$ 基底制备的 Pero-LEDs 性能更好。以上数据表明, $\text{Co}(\text{OAc})_2$ 薄膜比 PEDOT:PSS 薄膜更适合作为 Pero-LEDs 的 HTL。

3.2 ETA 掺杂 $\text{Co}(\text{OAc})_2$ HTL

通过以上对比,我们选择了性能更好的 $\text{Co}(\text{OAc})_2$ 作为 Pero-LEDs 的 HTL, 然而该传输层还存在着传输性能较差、薄膜表面粗糙和浸润性较低等不足。所以,我们通过 ETA 有机小分子对以上传输层的不足进行修饰,制备高质量的传输层薄膜。首先,我们将不同体积浓度 ETA ($x\ \mu\text{L/mL}$, $x=0, 0.25, 0.5, 1$; 当 $x=0\ \mu\text{L/mL}$ 时,为对照薄膜) 加入 $\text{Co}(\text{OAc})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 前驱体溶液中,通过旋涂和低温退火,制备 $\text{Co}(\text{OAc})_2$ 基底 HTL (如图 2(a))。如图 2(b) 所示,为了探究小分子添加剂 ETA 对 $\text{Co}(\text{OAc})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 前驱体溶液成膜后的影响,我们利用 FTIR 测试证明了 ETA 有机小分子与钴离子存在相互作用。在纯的 ETA 分子红外光谱中 N—H 键伸缩振动和变形振动所引起的红外峰分别为 $3\,318\text{ cm}^{-1}$ 和 $1\,657\text{ cm}^{-1}$ 。又由于 ETA 分子溶于 $\text{Co}(\text{OAc})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 前驱体溶液中会发生络合反应生成胺络合物,所以 $\text{Co}(\text{OAc})_2 + \text{ETA}$ 薄膜中红外光谱 N—H 键伸缩振动和变形振动形成的红外峰向低波数移动,分别为 $3\,243\text{ cm}^{-1}$ 和 $1\,630\text{ cm}^{-1}$ 。

为了更进一步探究 ETA 分子对 $\text{Co}(\text{OAc})_2$ 基底薄膜表面性质的影响,我们继续使用 DMSO 溶液作为测试接触角的探针溶剂。从图 1(b) 和图 2(c)~(e) 可以看出,对照薄膜的 DMSO 接触角最大 ($A=40.0^\circ$)。随着不同体积浓度 ETA 分子的加入,各 HTL 薄膜的接触角均变小,特别是掺杂体积浓度为 $0.25\ \mu\text{L/mL}$ 时,其接触角达到最小 ($A=22.5^\circ$)。相比于对照薄膜来说,掺杂薄膜的接触

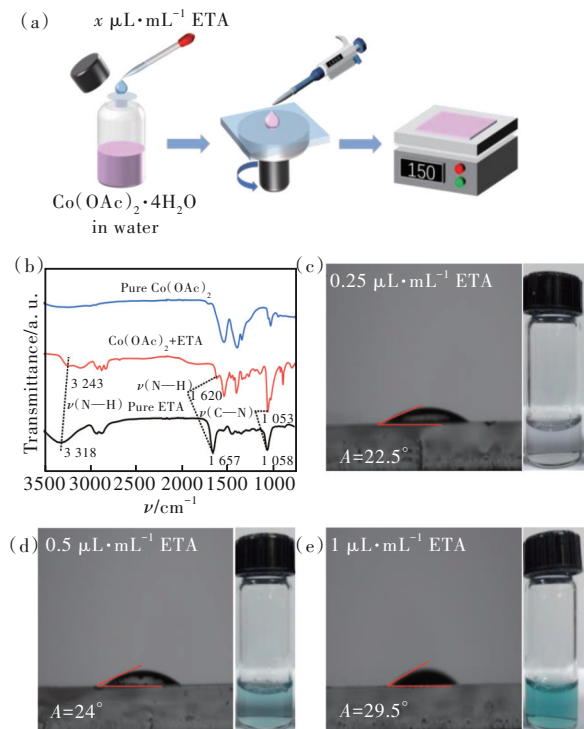


图 2 (a) 不同体积浓度 ETA 掺杂 $\text{Co}(\text{OAc})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 前驱体溶液制备 $\text{Co}(\text{OAc})_2$ 基底 HTL; (b) $\text{Co}(\text{OAc})_2$ 、 $\text{Co}(\text{OAc})_2 + \text{ETA}$ 和 ETA 的傅里叶变换红外光谱; 不同体积浓度 ETA 掺杂 HTL 的 DMSO 接触角: (c) $0.25\ \mu\text{L} \cdot \text{mL}^{-1}$, (d) $0.5\ \mu\text{L} \cdot \text{mL}^{-1}$, (e) $1\ \mu\text{L} \cdot \text{mL}^{-1}$ (插图为相应掺杂浓度的 $\text{Co}(\text{OAc})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 前驱体溶液实物图)。

Fig. 2 (a) $\text{Co}(\text{OAc})_2$ HTL prepared by ETA-doped $\text{Co}(\text{OAc})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ precursor solution with different volume concentrations. (b) FTIR of $\text{Co}(\text{OAc})_2$, $\text{Co}(\text{OAc})_2 + \text{ETA}$ and ETA. DMSO contact angle of ETA-doped HTL with different volume concentrations: (c) $0.25\ \mu\text{L} \cdot \text{mL}^{-1}$, (d) $0.5\ \mu\text{L} \cdot \text{mL}^{-1}$, (e) $1\ \mu\text{L} \cdot \text{mL}^{-1}$ (the inset is the physical image of the corresponding doped concentration of $\text{Co}(\text{OAc})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ precursor solution).

角减小表明 ETA 分子的加入会改变 $\text{Co}(\text{OAc})_2$ 基底薄膜的浸润性,从而利于钙钛矿薄膜的沉积。

此外,HTL 薄膜粗糙度也是影响沉积钙钛矿发光层的一个重要参数。如图 3(a)~(d) 所示,对照的薄膜表面粗糙度最大, RMS 为 4.75 nm 。但随着不同体积浓度的 ETA 分子的加入,有效地降低了 HTL 薄膜的粗糙度。并且在掺杂浓度为 $0.25\ \mu\text{L/mL}$ 的条件下,薄膜的粗糙度降至最小 (RMS= 3.90 nm), 这表明 ETA 分子改善了 HTL 薄膜表面形貌,使 HTL 薄膜更加平整。由于 HTL 是通过溶液旋涂法直接制备,所以在退火过程中无法观察到 ETA 分子如何影响 HTL 的形成过程。在此,我们通过采取一个等比放大实验去证明

ETA分子在退火过程中起到的具体作用,如图3(e)所示。我们可以观察到,经过2 min退火后,未添加ETA分子的溶液在玻璃基底上的蒸发速率明显快于添加ETA分子的溶液。而在经过5 min退火后,未添加ETA分子的溶液在玻璃基底上形成边缘环状的薄膜,薄膜整体分布不均匀。而加入了ETA分子的前驱体溶液,形成的薄膜较为均匀。这就有效地说明了ETA小分子的加入延缓了溶液中的晶体析出速度,使得HTL薄膜更加平整和均匀。这与AFM数据相佐证,加入了ETA分子所形成的HTL薄膜,其粗糙度小于对照薄膜。所以,证实了ETA分子的加入能有效减小HTL表面粗糙度,使HTL薄膜平整均匀。在钴基底薄膜中, Co^{2+} 和 Co^{3+} 的相对比例是影响空穴载流子传输能力的重要因素,因此,我们通过XPS测试探究了各掺杂浓度的薄膜中 Co^{2+} 和 Co^{3+} 的含量。首先,通过对对照薄膜的XPS数据进行拟合,如图4(a)所示,对照薄膜中只有 Co^{2+} 的存在,其 Co^{2+} 的 $2\text{P}_{3/2}$ 峰位为780.9 eV,相应的卫星峰位为784.1 eV^[34]。这是因为在水溶液中, Co^{2+} 比 Co^{3+} 更加稳定。由于 Co^{3+} 的氧化性很强,氧化电位很高,这

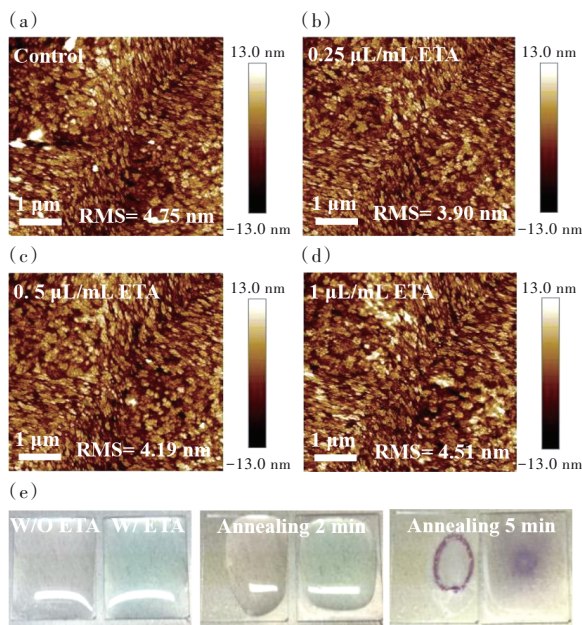


图3 不同体积浓度ETA掺杂HTLs的AFM图:(a) control, (b) $0.25 \mu\text{L}\cdot\text{mL}^{-1}$, (c) $0.5 \mu\text{L}\cdot\text{mL}^{-1}$, (d) $1 \mu\text{L}\cdot\text{mL}^{-1}$; (e)掺杂与未掺杂ETA的 $\text{Co}(\text{OAc})_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 前驱体溶液的退火过程。

Fig.3 AFM images of ETA-doped HTLs with different volume concentrations: (a) control, (b) $0.25 \mu\text{L}\cdot\text{mL}^{-1}$, (c) $0.5 \mu\text{L}\cdot\text{mL}^{-1}$, (d) $1 \mu\text{L}\cdot\text{mL}^{-1}$. (e) Annealing process of $\text{Co}(\text{OAc})_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ precursor solutions doped and undoped with ETA.

就导致 Co^{3+} 很容易被空气中存在的还原性物质还原;相反, Co^{2+} 氧化性较低,不易在空气中被氧化。然而,在HTL中, Co^{2+} 和 Co^{3+} 承担着传递空穴的重要作用。图4(a)可以表明,在对照薄膜中,只有 Co^{2+} 起传递作用。而从图4(b)~(d)中可以看出,当加入ETA分子,在HTL中会有 Co^{3+} 出现,主要原因是ETA分子溶于 $\text{Co}(\text{OAc})_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 前驱体溶液中会与 Co^{2+} 发生络合反应生成钴胺络合物,此时 Co^{2+} 发生 sp^3d 杂化轨道,使得其3d高能级轨道中存在一个未配对电子,不稳定,则 Co^{2+} 容易被氧化成 Co^{3+} 。而 Co^{3+} 在与ETA分子络合时发生 d^2sp^3 杂化轨道,形成的结构相对稳定。所以,在空气环境下制备HTL,氧气易于将钴胺络合物中的 Co^{2+} 氧化为 Co^{3+} ,从而增加了HTL中 Co^{3+} 离子的含量。而当掺杂浓度为 $0.25 \mu\text{L}/\text{mL}$ 时,其 Co^{3+} 与 Co^{2+} 峰面积比达到最大($\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{2+}=0.959$),意味着 Co^{3+} 在HTL的占比量增加,提升了HTL传递空穴的能力。为了验证这一实

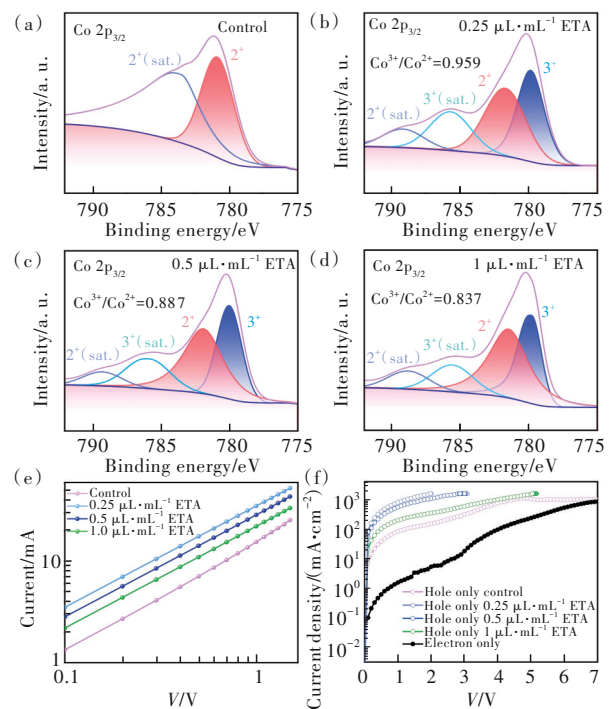


图4 不同体积浓度ETA掺杂HTLs Co 2p的XPS曲线:(a) control, (b) $0.25 \mu\text{L}\cdot\text{mL}^{-1}$, (c) $0.5 \mu\text{L}\cdot\text{mL}^{-1}$, (d) $1 \mu\text{L}\cdot\text{mL}^{-1}$;不同体积浓度ETA掺杂HTL的 I - V 曲线(e)、单载流子器件的 J - V 曲线(f)。

Fig.4 XPS curves of Co 2p of ETA-doped HTLs doped with different volume concentrations: (a) control, (b) $0.25 \mu\text{L}\cdot\text{mL}^{-1}$, (c) $0.5 \mu\text{L}\cdot\text{mL}^{-1}$, (d) $1 \mu\text{L}\cdot\text{mL}^{-1}$. I - V curve (e), J - V curve (f) of single carrier device of ETA-doped HTL doped with different volume concentrations.

验结果,我们将不同掺杂ETA浓度的HTL进行导电性测试。图4(e)直观地表明ETA的加入能改变 $\text{Co}(\text{OAc})_2$ 的导电性,提升空穴传输的能力。接下来,通过制备单载流子器件来探索载流子注入的真实情况,如图4(f)所示,掺杂ETA的HTL注入空穴能力加强的结论再一次得到验证,而电子注入量与空穴注入量相比相差较大。最终,数据表明掺杂ETA分子有利于调控HTL中的 $\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{2+}$ 比例,提高HTL的导电能力。

基于对HTL的实验探究,我们得到了一个粗糙度较小、载流子传输性能较高的HTL薄膜。因此,我们继续探究不同体积浓度ETA掺杂HTL对钙钛矿薄膜表面形貌的影响。如图5(a)、(e)所示,根据SEM数据,我们了解到对照薄膜最为粗糙,且表面存在较多的孔洞和不同大小的钙钛矿晶粒,使整个薄膜表面凹凸不平。为了进一步了解钙钛矿薄膜的粗糙度,我们对钙钛矿薄膜进行AFM测试,结果表明对照薄膜粗糙度最大,其

RMS=24.6 nm。而图5(b)~(d)显示,在不同掺杂体积浓度的HTL上,钙钛矿薄膜的粗糙度降低,特别是掺杂体积浓度为 $0.25 \mu\text{L}/\text{mL}$ 的条件下,钙钛矿薄膜的粗糙度降低到最小(RMS=19.3 nm),表明在粗糙度较小的HTL上沉积出了粗糙度较小的钙钛矿薄膜。如图5(e)~(h)所示,相比于对照薄膜的表面形貌,在掺杂ETA分子的HTL上沉积的钙钛矿薄膜孔洞减少。而在不同掺杂浓度条件下,钙钛矿薄膜形貌差异较大。在 $0.25 \mu\text{L}/\text{mL}$ 的掺杂浓度下,钙钛矿薄膜呈现出最优的状态,钙钛矿晶粒较小且致密。随着掺杂浓度增加到 $1 \mu\text{L}/\text{mL}$ 时,钙钛矿晶粒增大,薄膜的致密度降低。而在 $0.5 \mu\text{L}/\text{mL}$ 的掺杂浓度时,钙钛矿薄膜处于过渡态,存在大晶粒和小晶粒的混合状态。总之,通过SEM和AFM两种表征数据,我们明确了在 $0.25 \mu\text{L}/\text{mL}$ 的掺杂浓度下,钙钛矿薄膜的粗糙度较小,钙钛矿晶粒生长致密,更加证实了HTL对沉积钙钛矿薄膜的巨大影响。

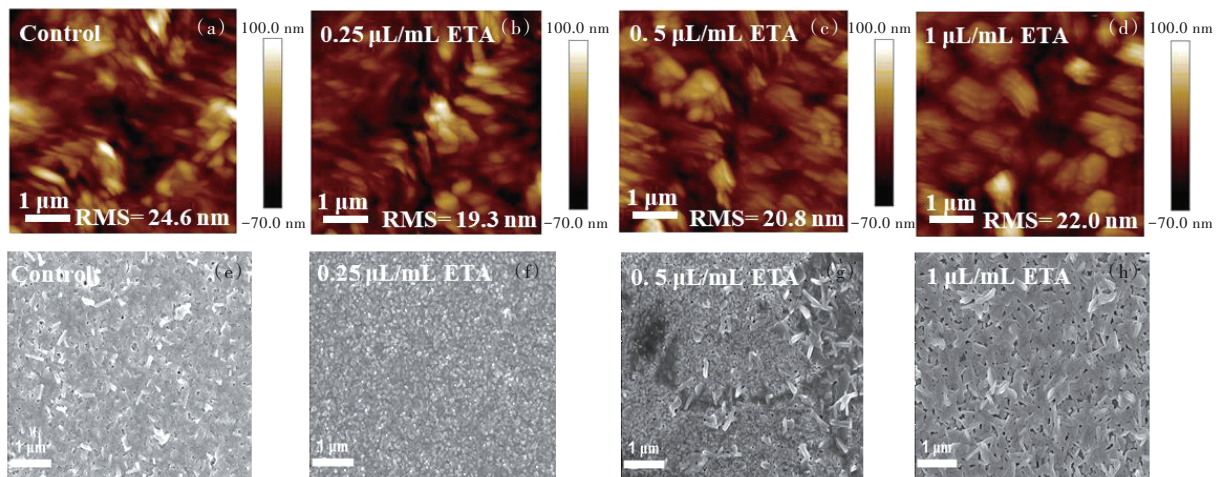


图5 不同体积浓度ETA掺杂HTLs上钙钛矿薄膜的AFM图和SEM图。(a),(e)Control;(b),(f) $0.25 \mu\text{L}\cdot\text{mL}^{-1}$;(c),(g) $0.5 \mu\text{L}\cdot\text{mL}^{-1}$;(d),(h) $1 \mu\text{L}\cdot\text{mL}^{-1}$ 。

Fig.5 AFM and SEM images of perovskite films on HTLs with different volume concentrations of ETA. (a), (e)Control. (b), (f) $0.25 \mu\text{L}\cdot\text{mL}^{-1}$. (c), (g) $0.5 \mu\text{L}\cdot\text{mL}^{-1}$. (d), (h) $1 \mu\text{L}\cdot\text{mL}^{-1}$.

基于以上的数据结果,我们通过ETA分子掺杂 $\text{Co}(\text{OAc})_2$ 基底去改变钙钛矿薄膜的结晶形貌,得到致密的高质量钙钛矿薄膜。接下来,我们进一步探究了高质量钙钛矿薄膜的光电性能。首先,对钙钛矿薄膜进行PL测试,图6(a)中清晰地展示了各浓度掺杂 $\text{Co}(\text{OAc})_2$ 基底上钙钛矿薄膜的PL曲线。相较于对照薄膜而言,ETA分子的加入增强了薄膜的PL强度,并且在掺杂浓度为 $0.25 \mu\text{L}/\text{mL}$ 时,其PL强度增加到最大;但随着掺

杂浓度的增加,薄膜的PL强度略微减小,但强度依旧高于对照薄膜。这说明ETA分子的加入有提高钙钛矿薄膜质量的作用,使钙钛矿前驱体溶液在HTL上形成缺陷较少的钙钛矿薄膜。薄膜缺陷的减少表明载流子在薄膜中的辐射复合量会增加。TRPL测试结果也印证了这样的结论。如图6(b)所示,ETA分子的加入能使钙钛矿薄膜平均寿命延长(掺杂浓度 $0.25, 0.5, 1 \mu\text{L}/\text{mL}$ ETA的样品薄膜平均寿命分别为421, 356, 324 ns, 大于

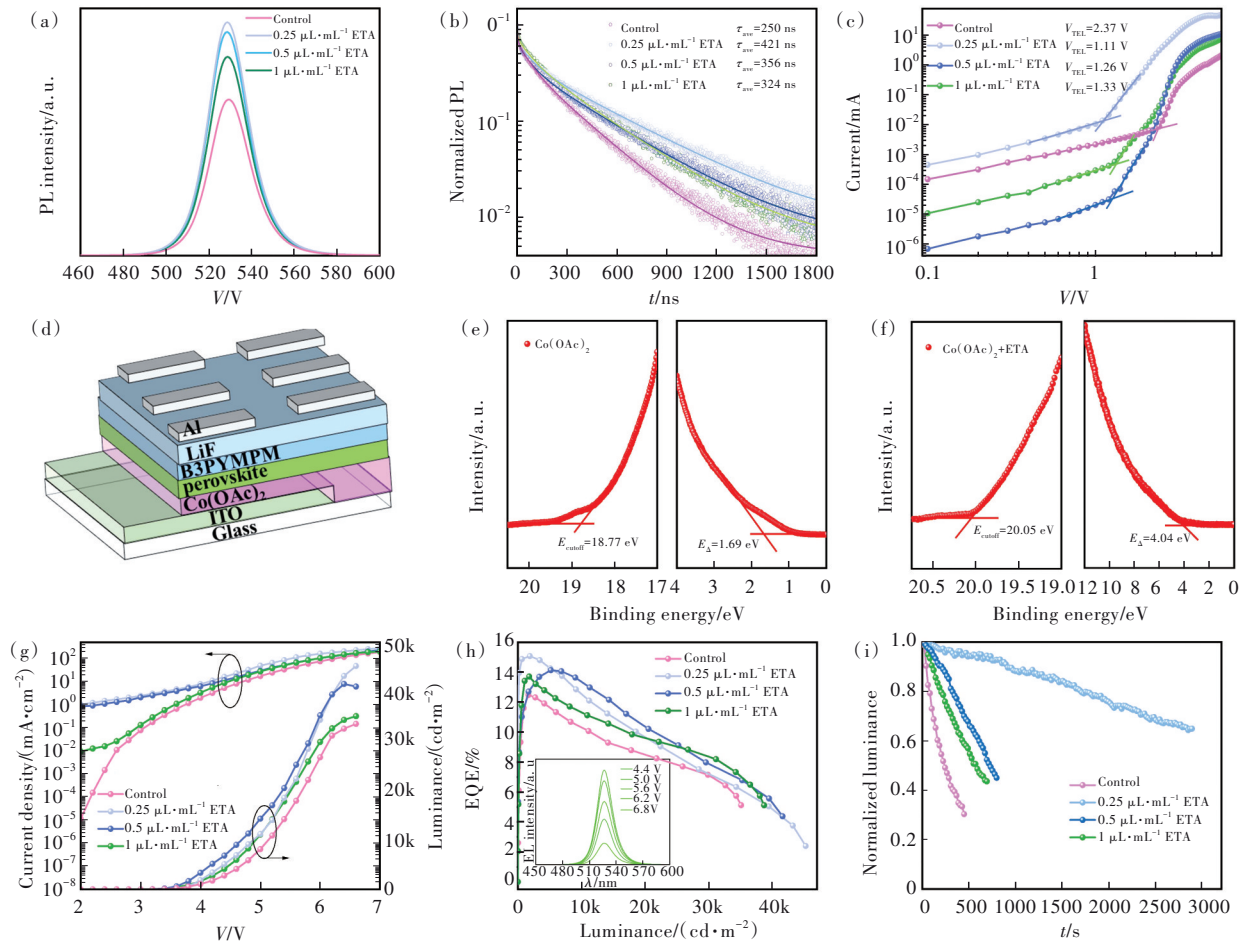


图 6 不同浓度 ETA 掺杂 HTLs 上钙钛矿薄膜的 PL 曲线(a)、TRPL 曲线(b);(c)利用 SCLC 方法评估钙钛矿薄膜的缺陷态密度(器件结构:ITO/Co-based HTL/Perovskite/Au);(d)Pero-LEDs 器件结构示意图;Co(OAc)₂(e)和 Co(OAc)₂+ETA(f)(最优掺杂浓度 0.25 μL·mL⁻¹ ETA)的 UPS 曲线;不同浓度 ETA 掺杂 HTL 的 Pero-LEDs 的 J-V-L 曲线(g)、EQE-L(h)(插图为 0.25 μL·mL⁻¹ ETA 掺杂 HTL 的 Pero-LEDs 器件在不同电压下的 EL 光谱)、寿命测量结果曲线(i)。

Fig.6 PL curves(a), TRPL curves(b) of perovskite films on HTLs doped with different concentrations of ETA. (c) Evaluation of the defect state density of perovskite films by SCLC method (Device structure: ITO/Co-based HTL/Perovskite/Au). (d) Schematic diagram of the device structure of Pero-LEDs. Co(OAc)₂(e), Co(OAc)₂+ETA(f) of UPS curves (optimal doping concentration 0.25 μL·mL⁻¹ ETA). J-V-L(g), EQE-L curves(h), lifetime measurement result(i) of Pero-LEDs of HTLs doped with different concentrations of ETA (Inset is the EL spectrum of the device at different voltages).

表 2 不同浓度 ETA 掺杂 HTLs 上钙钛矿薄膜的 TRPL 数据

Tab. 2 TRPL data of perovskite films on ETA-doped HTLs with different concentrations

Concentration/(μL·mL ⁻¹)	A ₁	τ ₁ /ns	A ₂	τ ₂ /ns	A ₃	τ ₃ /ns	τ _{ave} /ns
Control	0.34	3.42	0.25	67.98	0.41	280.05	250
0.25	0.32	5.34	0.24	82.78	0.40	461.90	421
0.50	0.33	5.62	0.26	71.46	0.37	396.52	356
1.00	0.25	6.07	0.25	86.39	0.45	359.95	324

对照薄膜的平均寿命 250 ns, 如表 2 所示), 表明 ETA 分子能降低载流子在钙钛矿薄膜上的非辐射复合, 提升钙钛矿薄膜的成膜质量, 使载流子平均寿命延长。我们一般使用三指数函数公式 $i = A_1 \exp(-t/\tau_1) + A_2 \exp(-t/\tau_2) + A_3 \exp(-t/\tau_3)$ 拟合 TRPL

数据, 其中 τ₁、τ₂ 分别表示非辐射复合过程中缺陷捕获和俄歇复合, τ₃ 则表示辐射复合过程中电子空穴对复合过程^[35]。TRPL 测试结果与钙钛矿薄膜 PL 曲线数据的结论相吻合, 证实 ETA 分子可以促进缺陷较少的钙钛矿薄膜生成。同时, 我们采

用空间电荷限制电流 (Space charge limited current, SCLC) 方法对钙钛矿薄膜中的缺陷态密度进行估算, 根据 N_{trap} 的计算公式:

$$N_{\text{trap}} = \frac{2\varepsilon\varepsilon_0V_{\text{TFL}}}{eL^2}, \quad (1)$$

可以看出 N_{trap} 与 V_{TFL} 的大小成正比 (其中, V_{TFL} 表示缺陷极限填充电压, ε 表示介电常数, ε_0 表示真空介电常数, L 表示薄膜厚度, e 表示电子电荷量常数)^[18,33]。如图 6(c) 所示, 对照薄膜的 $V_{\text{TFL}}=2.37$ V, 表明该薄膜的缺陷态密度较大, 存在缺陷较多。而 ETA 分子的加入能有效减少缺陷的生成, 特别是当添加浓度为 0.25 $\mu\text{L}/\text{mL}$ 时, 其薄膜的 $V_{\text{TFL}}=1.11$ V 最小表明该浓度掺杂下的钙钛矿薄膜的缺陷态密度最低, 存在的缺陷最少, 也进一步说明了 ETA 分子掺入 $\text{Co}(\text{OAc})_2$ 薄膜有利于制备高效率 Pero-LEDs。

在制备 Pero-LEDs 器件 (Pero-LEDs 结构如图 6(d) 所示) 之前, 我们先利用 UPS 去了解对照薄膜和最优掺杂浓度 0.25 $\mu\text{L}/\text{mL}$ ETA HTL 的能带位置。对于 Pero-LEDs 器件而言, 空穴载流子通过 HTL 价带顶注入到发光层价带, 因此, 一个匹配的价带位置对器件性能也存在较大影响。如图 6(e)~(f) 所示, 我们得到对照薄膜的价带位置处于 4.14 eV, 而最优掺杂浓度的 $\text{Co}(\text{OAc})_2$ 价带位置处于 5.21 eV。这可能是由于 ETA 分子调节了 HTL 薄膜中 $\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{2+}$ 比例, 从而对能级产生了影响, 使得 HTL 的价带位置与发光层的价带 (5.42 eV)^[33] 更匹配。这也很好地解释了 Pero-LEDs 器件中空穴载流子注入的增大^[34]。

最后, 我们通过制备 Pero-LEDs 去进一步评估 ETA 掺杂 HTL 对器件性能的影响。从图 6(g) 中的 $J-V-L$ 曲线可以看出, 掺杂 ETA 分子的 Pero-LEDs 相对应的电流密度和亮度均有增大, 从而更加证实了 ETA 分子可以有效地调控 HTL 中 $\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{2+}$ 比例, 提高其载流子传输能力; 同时, 其亮度的增加 (最大器件亮度为 45 207 cd/m^2 , 大于对照器件亮度 33 490 cd/m^2) 也表明 ETA 分子的加入有效地减少了非辐射复合以及缺陷的生成, 从而起到了提升器件性能的作用。如图 6(h) 所示, 对比对照器件而言, 当掺杂浓度为 0.25 $\mu\text{L}/\text{mL}$ 时, 其器件最大 EQE 为 15.08%。

ETA 分子的加入, 使器件的 EQE 整体提升 (掺杂浓度为 0.5 $\mu\text{L}/\text{mL}$ 和 1 $\mu\text{L}/\text{mL}$ 的最大 EQE 分别为 14.13% 和 13.71%, 大于对照器件的最大 EQE=12.48%)。其中, 插图表示 Pero-LEDs 在不同电压下的 EL 光谱, 可以看出在器件工作情况下, 光谱稳定, 发光中心波长未发生偏移。以上的研究数据表明, ETA 分子有助于钙钛矿前驱体溶液的高质量沉积, 减少钙钛矿薄膜中缺陷的生成; 有助于调控 HTL 中 Co^{3+} 和 Co^{2+} 比例, 使其传输载流子能力增加。最终, 在 HTL 最优掺杂浓度 0.25 $\mu\text{L}/\text{mL}$ 条件下, 使 Pero-LEDs 的 EQE 达到了 15.08%。如图 6(i) 所示, 我们通过对掺杂和未掺杂 HTL 制备的器件进行寿命测试, 在恒定电流为 0.01 mA 的条件下, 可以观察到最优掺杂浓度 0.25 $\mu\text{L}/\text{mL}$ 的 Pero-LEDs 器件的寿命最长, 表明该掺杂浓度下的器件性能最稳定。

4 结 论

本文通过将两种空穴传输层 PEDOT:PSS 与 $\text{Co}(\text{OAc})_2$ 对比, 发现 $\text{Co}(\text{OAc})_2$ 薄膜具有 DMSO 接触角更小和光透过率更强的优势, 并且在 $\text{Co}(\text{OAc})_2$ 薄膜上钙钛矿薄膜具有更强的 PL 光谱、更长的平均寿命时间, 所以 $\text{Co}(\text{OAc})_2$ 比 PEDOT:PSS 更适合作为 Pero-LEDs 的 HTL。同时, 通过进一步的 ETA 掺杂, 有效地调控了传输层中 Co^{3+} 和 Co^{2+} 的含量比例, 提高了该 HTL 的载流子传输能力。并且 ETA 的掺入还能够改变前驱体溶液中晶体析出速度, 使 $\text{Co}(\text{OAc})_2$ 薄膜更加平整均匀。同时, ETA 分子还具有减小薄膜 DMSO 接触角和粗糙度的作用, 使得 HTL 薄膜浸润性更好, 沉积的钙钛矿薄膜质量更高。最后, 基于掺杂的 $\text{Co}(\text{OAc})_2$ 基底薄膜, 其最优掺杂浓度为 0.25 $\mu\text{L}/\text{mL}$, 其最优器件亮度为 45 207 cd/m^2 , 最大 EQE 为 15.08%。本研究在 Pero-LEDs 体系中引入了 $\text{Co}(\text{OAc})_2$ HTL, 并通过 ETA 分子的改性进一步提升了该 HTL 的性能, 丰富了 Pero-LEDs 体系的 HTL 种类, 为制备不同体系的高效率 Pero-LEDs 提供了一种新的选择。

本文专家审稿意见及作者回复内容的下载地址: <http://cjl.lightpublishing.cn/thesisDetails#10.37188/CJL.20220377>.

参 考 文 献:

- [1] KOJIMA A, TESHIMA K, SHIRAI Y, *et al.* Organometal halide perovskites as visible-light sensitizers for photovoltaic

- cells [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2009, 131(17): 6050-6051.
- [2] XIE L Q, LIN K B, LU J X, *et al.* Efficient and stable low-bandgap perovskite solar cells enabled by a CsPbBr₃-cluster assisted bottom-up crystallization approach [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2019, 141(51): 20537-20546.
- [3] ZHAO Y, MA F, QU Z H, *et al.* Inactive (PbI₂)₂RbCl stabilizes perovskite films for efficient solar cells [J]. *Science*, 2022, 377(6605): 531-534.
- [4] DOU L T, YANG Y, YOU J B, *et al.* Solution-processed hybrid perovskite photodetectors with high detectivity [J]. *Nat. Commun.*, 2014, 5: 5404-1-7.
- [5] FENG J G, GONG C, GAO H F, *et al.* Single-crystalline layered metal-halide perovskite nanowires for ultrasensitive photodetectors [J]. *Nat. Electron.*, 2018, 1(7): 404-410.
- [6] ZHAO Y J, QIU Y C, FENG J G, *et al.* Chiral 2D-perovskite nanowires for stokes photodetectors [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2021, 143(22): 8437-8445.
- [7] FENG J G, WANG J, FIERAMOSCA A, *et al.* All-optical switching based on interacting exciton polaritons in self-assembled perovskite microwires [J]. *Sci. Adv.*, 2021, 7(46): eabj6627.
- [8] QIN C J, SANDANAYAKA A S D, ZHAO C Y, *et al.* Stable room-temperature continuous-wave lasing in quasi-2D perovskite films [J]. *Nature*, 2020, 585(7823): 53-57.
- [9] SU R, FIERAMOSCA A, ZHANG Q, *et al.* Perovskite semiconductors for room-temperature exciton-polaritonics [J]. *Nat. Mater.*, 2021, 20(10): 1315-1324.
- [10] ZHANG Z Z, LIANG Y Q, HUANG H L, *et al.* Stable and highly efficient photocatalysis with lead-free double-perovskite of Cs₂AgBiBr₆ [J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2019, 58(22): 7263-7267.
- [11] XU Y, CAO M H, HUANG S M. Recent advances and perspective on the synthesis and photocatalytic application of metal halide perovskite nanocrystals [J]. *Nano Res.*, 2021, 14(11): 3773-3794.
- [12] XIAO Z G, KERNER R A, ZHAO L F, *et al.* Efficient perovskite light-emitting diodes featuring nanometre-sized crystallites [J]. *Nat. Photonics*, 2017, 11(2): 108-115.
- [13] YUAN M J, QUAN L N, COMIN R, *et al.* Perovskite energy funnels for efficient light-emitting diodes [J]. *Nat. Nanotechnol.*, 2016, 11(10): 872-877.
- [14] SWARNKAR A, MARSHALL A R, SANEHIRA E M, *et al.* Quantum dot-induced phase stabilization of α -CsPbI₃ perovskite for high-efficiency photovoltaics [J]. *Science*, 2016, 354(6308): 92-95.
- [15] YANG B, ZHANG F Y, CHEN J S, *et al.* Ultrasensitive and fast all-inorganic perovskite-based photodetector *via* fast carrier diffusion [J]. *Adv. Mater.*, 2017, 29(40): 1703758-1-8.
- [16] KIM Y H, KIM S, KAKEKHANI A, *et al.* Comprehensive defect suppression in perovskite nanocrystals for high-efficiency light-emitting diodes [J]. *Nat. Photonics*, 2021, 15(2): 148-155.
- [17] MA D X, LIN K B, DONG Y T, *et al.* Distribution control enables efficient reduced-dimensional perovskite LEDs [J]. *Nature*, 2021, 599(7886): 594-598.
- [18] LIN K B, XING J, QUAN L N, *et al.* Perovskite light-emitting diodes with external quantum efficiency exceeding 20 percent [J]. *Nature*, 2018, 562(7726): 245-248.
- [19] LI M L, ZHAO Y P, QIN X Q, *et al.* Conductive phosphine oxide passivator enables efficient perovskite light-emitting diodes [J]. *Nano Lett.*, 2022, 22(6): 2490-2496.
- [20] FENG W J, ZHAO Y P, LIN K B, *et al.* Polymer-assisted crystal growth regulation and defect passivation for efficient perovskite light-emitting diodes [J]. *Adv. Funct. Mater.*, 2022, 32(34): 2203371-1-10.
- [21] FANG Z B, CHEN W J, SHI Y L, *et al.* Dual passivation of perovskite defects for light-emitting diodes with external quantum efficiency exceeding 20% [J]. *Adv. Funct. Mater.*, 2020, 30(12): 1909754-1-9.
- [22] WANG Y K, YUAN F L, DONG Y T, *et al.* All-inorganic quantum-dot LEDs based on a phase-stabilized α -CsPbI₃ perovskite [J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2021, 60(29): 16164-16170.
- [23] XU W D, HU Q, BAI S, *et al.* Rational molecular passivation for high-performance perovskite light-emitting diodes [J]. *Nat. Photonics*, 2019, 13(6): 418-424.
- [24] ZHAO B D, BAI S, KIM V, *et al.* High-efficiency perovskite - polymer bulk heterostructure light-emitting diodes [J]. *Nat. Photonics*, 2018, 12(12): 783-789.
- [25] 皮慧慧, 李国辉, 周博林, 等. 高效率钙钛矿量子点发光二极管研究进展 [J]. *发光学报*, 2021, 42(5): 650-667.

- PI H H, LI G H, ZHOU B L, *et al.* Progress of high-efficiency perovskite quantum dot light-emitting diodes [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2021, 42(5): 650-667. (in Chinese)
- [26] DONG Y T, WANG Y K, YUAN F L, *et al.* Bipolar-shell resurfacing for blue LEDs based on strongly confined perovskite quantum dots [J]. *Nat. Nanotechnol.*, 2020, 15(8): 668-674.
- [27] KIM Y, JUNG E H, KIM G, *et al.* Sequentially fluorinated PTAA polymers for enhancing V_{OC} of high-performance perovskite solar cells [J]. *Adv. Energy Mater.*, 2018, 8(29): 1801668-1-9.
- [28] HOU Y, ZHANG H, CHEN W, *et al.* Inverted, environmentally stable perovskite solar cell with a novel low-cost and water-free PEDOT hole-extraction layer [J]. *Adv. Energy Mater.*, 2015, 5(15): 1500543-1-7.
- [29] YANG L Y, CAI F L, YAN Y, *et al.* Conjugated small molecule for efficient hole transport in high-performance p-i-n type perovskite solar cells [J]. *Adv. Funct. Mater.*, 2017, 27(31): 1702613-1-10.
- [30] WANG H R, YUAN H, YU J H, *et al.* Boosting the efficiency of NiO_x -based perovskite light-emitting diodes by interface engineering [J]. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2020, 12(47): 53528-53536.
- [31] CHOWDHURY T H, AKHTARUZZAMAN M, KAYESH M E, *et al.* Low temperature processed inverted planar perovskite solar cells by r-GO/CuSCN hole-transport bilayer with improved stability [J]. *Solar Energy*, 2018, 171: 652-657.
- [32] SEPALAGE G A, MEYER S, PASCOE A, *et al.* Copper(I) iodide as hole-conductor in planar perovskite solar cells: probing the origin of J - V hysteresis [J]. *Adv. Funct. Mater.*, 2015, 25(35): 5650-5661.
- [33] LIN K B, YAN C Z, SABATINI R P, *et al.* Dual-phase regulation for high-efficiency perovskite light-emitting diodes [J]. *Adv. Funct. Mater.*, 2022, 32(24): 2200350-1-9.
- [34] MENG H F, LIAO C T, DENG M, *et al.* 18.77% efficiency organic solar cells promoted by aqueous solution processed cobalt(II) acetate hole transporting layer [J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2021, 60(41): 22554-22561.
- [35] ZHENG F, WEN X M, BU T L, *et al.* Slow response of carrier dynamics in perovskite interface upon illumination [J]. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2018, 10(37): 31452-31461.



秦向前(1998-),男,重庆人,硕士研究生,2020年于重庆科技学院获得学士学位,主要从事绿光钙钛矿发光二极管等方面的研究。

E-mail: 1004730041@qq.com



魏展画(1989-),男,福建三明人,博士,教授,博士生导师,2015年于中国香港科技大学获得博士学位,主要从事新型能源光电材料与器件,特别是钙钛矿发光二极管和钙钛矿太阳能电池的研究。

E-mail: weizhanhua@hqu.edu.cn



黎明亮(1995-),男,四川遂宁人,博士研究生,2018年于四川大学获得学士学位,主要从事钙钛矿发光二极管等方面的研究。

E-mail: 1187708324@qq.com