

**Perovskite Light-Emitting Diodes based on  
Solution-Processed Perovskites**

A Thesis Submitted to

Nanjing Tech University

For the Academic Degree of Master of  
Engineering

BY

Lu Cheng

Supervised by

Prof.Jianpu Wang

June 2016

## 摘要



钙钛矿材料具有制备工艺简单、发光光谱可调、色纯度高、价格便宜等优点，适用于制备电致发光器件。然而目前钙钛矿发光二极管器件（Perovskite light-emitting diodes, PeLEDs）效率与稳定性还不够理想。本文通过制备一种具有多量子阱结构的钙钛矿薄膜，解决了钙钛矿材料中激子在室温下容易发生淬灭和薄膜表面覆盖率不高的问题，实现了高效率的钙钛矿电致发光器件并大大改善了其稳定性。主要研究内容包括以下几个方面：

(1) 钙钛矿薄膜表面覆盖率不高和晶体存在缺陷较多是制约绿光 MAPbBr<sub>3</sub> PeLEDs 效率提升的两个重要因素。研究不同成膜方法对提高钙钛矿薄膜表面覆盖率和降低缺陷的影响。结果表明：在前驱体溶液中引入氢溴酸（HBr）添加剂可以提高 MAPbBr<sub>3</sub> 钙钛矿薄膜的成膜质量；二甲基亚砜（Dimethyl Sulphoxide, DMSO）溶剂退火能够极大的影响钙钛矿薄膜的表面覆盖率；四氢呋喃（Tetrahydrofuran, THF）表面钝化可以有效的降低钙钛矿表面的缺陷。

(2) 二维钙钛矿材料中激子在室温下容易发生淬灭导致器件在室温下工作困难，因此在过去二十多年时间里基于二维钙钛矿材料的电致发光器件发展极为缓慢。通过优化器件结构，制备了在室温下工作的二维钙钛矿绿光器件，其开启电压为 3.4 V，明显低于之前报道的二维钙钛矿绿光器件的 24 V，外量子效率为 0.002%，最大亮度为 0.75 cd/m<sup>2</sup>，开启电压为 3.4 V。

(3) 首次制备了一种具有多量子阱结构的钙钛矿薄膜，研究了其光电特性以及在钙钛矿电致发光器件中的应用。通过优化制备工艺，获得了目前效率最高的近红外 PeLEDs，其开启电压、最高外量子效率、最高辐射亮度、最高电光转化效率分别为 1.3 V、11.7%、82.5 W/sr·m<sup>2</sup> 和 8.1%。器件在 100 mA/cm<sup>2</sup> 下的电光转化效率为 5.5%，高于目前世界上性能最佳的真空沉积法制备的有机电致发光器件在相同电流密度下的电光转化效率。器件稳定性得到显著改善，在 10 mA/cm<sup>2</sup> 的电流密度下，器件寿命是常规三维钙钛矿器件的 100 多倍。此外，由于多量子阱结构钙钛矿薄膜的表面覆盖率高、成膜均匀性好，可以制备具有较高性能的大面积 PeLEDs。

(4) 对高性能 PeLEDs 的形成原因进行了研究。透射电子显微镜和元素分析测试结果表明,在 ITO/ZnO/polyethylenimine ethoxylated(PEIE)/perovskite/ poly(9,9-dioctyl-fluorene-co-N-(4-butylphenyl)diphenylamine) (TFB) /MoO<sub>3</sub>/Au 器件中,钙钛矿薄膜具有特殊的多量子阱空间分布,使电荷复合中心在高荧光效率区间,从而可以实现高效的电致发光过程。

**关键词** 钙钛矿 电致发光 缺陷 淬灭 量子阱

## ABSTRACT

Organic-inorganic hybrid perovskites have received considerable attention due to their unique properties of easy process, tunable color, high color purity and low cost. However, the perovskite light-emitting diodes (PeLEDs) have encountered enormous difficulties in achieving high efficiency and reliability. In this paper, we fabricated solution-processed hybrid perovskite films with self-organized multiple quantum wells (MQWs), which have good morphologies and high photoluminescence quantum efficiencies. Based on perovskite MQWs, we achieved PeLEDs with high external quantum efficiency (EQE) and stability.

(1) The electroluminescence (EL) efficiencies in three-dimensional (3D) PeLEDs are limited by imperfect film morphologies and defects. We investigated the effect of deposition methods on efficiency, i.e. additive, solvent annealing and passivation. We found that HBr can improve the exciton lifetime of MAPbBr<sub>3</sub> perovskite film. Solvent annealing of dimethyl sulphoxide (DMSO) can greatly affect the surface coverage of perovskite film. Tetrahydrofuran (THF) can effectively passivate defects on the surface of perovskite film.

(2) The exciton quenching of two-dimensional (2D) perovskites in room temperature makes device working at large turn-on voltage. We optimized the device structure based on 2D perovskites. We demonstrated that PeLEDs based on 2D material can work in room temperature with an EQE of 0.002 %, a maximum luminance of 0.75 cd/m<sup>2</sup> and a low turn-on voltage of 3.4 V, which is much lower than that of previously reported 24 V.

(3) We firstly demonstrated solution-processed hybrid perovskite films with MQWs and investigated their electrical and optical properties. The MQWs-based PeLEDs exhibits a low turn on voltage of 1.3 V, a record-high EQE of up to 11.7%, a high radiance of 82.5 W/sr·m<sup>2</sup> and a wall-plug efficiency of 8.1 %, The device has a

high wall-plug efficiency of 5.5 % under  $100\text{mA}/\text{cm}^2$ , which is more efficient than that of state-of-art vacuum-deposited organic light-emitting diodes (OLEDs) at the same current density. The stability of MQWs LEDs was significantly improved (by two orders of magnitude) compared with LEDs based on the 3D perovskites, which can only survive  $\sim 1$  minute. Further, it could be prepared in a large area with higher performance because of its good morphologies.

(4) We have investigated the origination of high efficiency in MQWs based LEDs. The Transmission Electron Microscope (TEM) and Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy (EDX) investigations suggested that perovskite MQWs film has a special spatial distributionis of components, which makes carriers can radiatively recombine in high photoluminescence quantum efficiencies (PLQEs) area.

**KEYWORDS** Perovskite; Electroluminescence (EL); Defect; Quenching; Quantum well (QW)

## 目 录

摘 要.....	I
ABSTRACT.....	iii
第一章 绪 论.....	1
1.1 引言.....	1
1.2 有机-无机杂化钙钛矿材料简介.....	1
1.3 钙钛矿器件的研究进展.....	3
1.4 载流子复合相关问题以及器件的性能表征.....	5
1.4.1 载流子复合相关问题.....	5
1.4.2 器件的性能表征.....	7
1.5 本论文的设计思想及研究内容.....	11
1.5.1 钙钛矿电致发光器件存在的问题.....	11
1.5.2 本文主要研究内容.....	11
第二章 三维钙钛矿电致发光器件.....	12
2.1 引言.....	12
2.2 实验试剂和仪器.....	13
2.3 实验步骤.....	14
2.3.1 氧化锌纳米晶 (ZnO) 的合成与表征.....	14
2.3.2 ITO 表面处理.....	15
2.3.3 溶液的配制.....	15
2.3.4 MAPbBr <sub>3</sub> LEDs 的制备.....	15
2.3.5 器件性能表征.....	16
2.4 结果与讨论.....	16
2.4.1 ZnO 平整度表征.....	16
2.4.2 MAPbBr <sub>3</sub> 绿光器件的表征.....	16
2.4.3 添加剂对 MAPbBr <sub>3</sub> 晶体质量的影响.....	19
2.4.4 溶剂退火对 MAPbBr <sub>3</sub> 薄膜覆盖率的影响.....	20
2.4.5 表面钝化对 MAPbBr <sub>3</sub> 晶体质量的影响.....	21
2.5 本章小结.....	23
第三章 二维钙钛矿电致发光器件.....	24
3.1 引言.....	24
3.2 实验试剂和仪器.....	25
3.3 实验步骤.....	25
3.3.1 溶液配制.....	25
3.3.2 (NMA) <sub>2</sub> PbI <sub>4</sub> LEDs 制备.....	25

3.3.3 器件性能表征.....	26
3.4 结果与讨论.....	26
3.4.1 本章所用器件结构.....	26
3.4.2 钙钛矿薄膜的性能表征.....	26
3.4.3 退火条件对器件性能的影响.....	29
3.4.4 钙钛矿薄膜厚度对器件性能的影响.....	30
3.4.5 钙钛矿前驱体溶剂对器件性能的影响.....	32
3.4.6 电子传输层对器件性能的影响.....	33
3.4.7 最优器件性能.....	35
3.5 本章小结.....	35
<b>第四章 多量子阱结构钙钛矿电致发光器件.....</b>	<b>37</b>
4.1 引言.....	37
4.2 实验试剂和仪器.....	37
4.3 实验步骤.....	37
4.4 多量子阱结构钙钛矿薄膜的表征.....	37
4.5 器件制备与表征.....	42
4.5.1 本章所用器件结构.....	42
4.5.2 退火条件对器件性能的影响.....	42
4.5.3 卤素对器件性能的影响.....	44
4.5.4 最优器件性能.....	46
4.6 高性能多量子阱器件形成的原因.....	50
4.7 本章小结.....	51
<b>总结与展望.....</b>	<b>53</b>
<b>参考文献.....</b>	<b>55</b>
<b>成 果.....</b>	<b>60</b>
<b>致 谢.....</b>	<b>61</b>

# 第一章 绪 论

## 1.1 引言

照明显示技术一直在高新技术领域中占据着重要的地位,这一领域可以追溯到爱迪生发明第一盏白炽灯的年代<sup>[1]</sup>。但白炽灯能量转换效率太低,只有不到10%,这一问题直到荧光灯技术的出现才得到缓解。然而,荧光灯也有缺陷,其使用的低压汞蒸气对人体和环境都有一定的伤害。因此,寻找一种能量转换效率高同时无污染的照明技术是该领域的重中之重。有机发光二极管(Organic light-emitting diodes, OLEDs)技术就具有这两种特点。目前,有机发光二极管器件在照明显示领域展示了其巨大的潜力。但 OLEDs 生产成本低、工艺复杂、发光颜色纯度不够高等缺点制约了其商业化进程。幸运的是,最近出现的有机-无机杂化钙钛矿 LEDs 能够很好的弥补 OLEDs 的上述缺点。

本章主要介绍钙钛矿材料的基本结构,器件的发展历程,工作原理,薄膜和器件的表征手段以及器件的主要性能参数,最后简要介绍本学位论文的设计思想和研究内容。

## 1.2 有机-无机杂化钙钛矿材料简介

有机-无机杂化钙钛矿是指具有钙钛矿结构的一类化合物。根据其结构的不同可以分为:三维、二维、一维和零维。

三维有机-无机杂化钙钛矿的分子式为  $AMX_3$ , 其结构如图 1-1 (a) 所示。立方结构的三维钙钛矿一个原胞中含有五个原子,其中 B 位阳离子有六个最邻近的阴离子, A 位阳离子有十二个最邻近的离子。为了满足高对称性的要求,钙钛矿的容忍因子  $t$  必须接近 1 (在 0.813 到 1.107 之间都可以形成钙钛矿结构)<sup>[2,3]</sup>。在常见的三维钙钛矿材料中, M 位一般由离子半径较大的铅离子或锡离子占据 ( $Pb^{2+}$  或  $Sn^{2+}$ )。为了满足钙钛矿结构的形成条件, A 位离子只能是甲胺离子 ( $MA^+$ ) 或甲脒离子 ( $FA^+$ )。图 1-2 列出了目前常见的几种钙钛矿材料的容忍因子<sup>[4]</sup>。

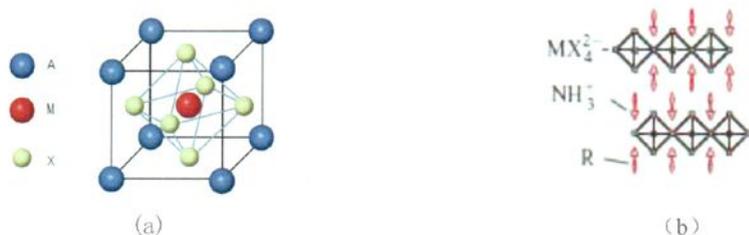


图 1-1 钙钛矿结构。(a) 三维钙钛矿结构，(b) 二维钙钛矿结构<sup>[7]</sup>

Fig. 1-1 Crystal structures of perovskites. Schematic representation of 3D perovskite (a) and 2D perovskite (b)<sup>[7]</sup>

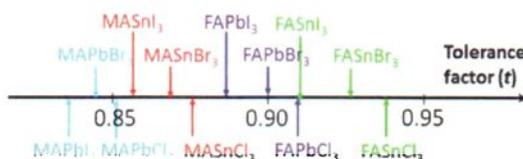


图 1-2 常见三维钙钛矿材料的容忍因子<sup>[4]</sup>

Fig. 1-2 Tolerance factors (t) of some common used 3D perovskites<sup>[4]</sup>

如图 1-1 (b) 所示，当 A 位被离子半径很大的有机胺阳离子占据时（例如长链的脂肪烃或者芳香烃）会形成二维钙钛矿结构。二维钙钛矿的分子式为  $(R-NH_3)_2(CH_3NH_3)_{n-1}M_nX_{3n+1}$  (R 是长链的有机部分)。角共享的  $MX_6$  八面体形成层状框架，在框架的上方和下方各有一层有机胺离子通过氢键与无机框架上的卤素离子作用，层与层之间的有机部分再通过范德华力结合在一起形成二维钙钛矿结构。

如果将  $MX_6$  八面体沿着三维钙钛矿的  $\langle 110 \rangle$  方向生长，并使用大体积的有机胺离子与之配位，那么此时相邻的  $MX_6$  八面体会共享线上的配体阳离子形成一维的无机链，这种链状结构被认为是一维的钙钛矿结构。如果将三维钙钛矿  $AMX_3$  沿着  $\langle 111 \rangle$  方向切下单独的一层，此时既不能形成连续的层状结构也不能形成一维链状结构，而是孤立的  $MX_6$  八面体与周围的有机胺阳离子通过氢键作用连接到一起，这种孤立的八面体被认为是零维钙钛矿结构。

钙钛矿材料的结构会随着温度的变化而发生改变，例如  $MAPbI_3$  在  $56\text{ }^\circ\text{C}$  时会发生从四方结构到立方结构的可逆转变；在零下  $95\text{ }^\circ\text{C}$  时会发生从正交结

构到四方结构的转变，在更低温度时会稳定在正交结构<sup>[5,6]</sup>。

二维有机-无机杂化钙钛矿材料特殊的结构以及由其产生的光电特性使它们获得广泛的关注。在 1-3(a)所示的钙钛矿能带结构中,无机层的导带(Conduction band, CB)比有机层的最低空置能级(The lowest unoccupied molecular orbital, LUMO)能量低,同时无机层的价带(Valence band, VB)比有机层的最高占据能级(The highest occupied molecular orbital, HOMO)能量高,因此光生或者电注入的载流子都被限制在无机层中;如图 1-3 (b)所示,如果无机层的 CB 比有机层的 LUMO 能量高,同时无机层的 VB 比有机层的 HOMO 能量低,那么电子和空穴就会被限制在有机层中;如果无机层的 VB 和 CB 位置与有机层的 LUMO 和 HOMO 位置有相对的位移,电子和空穴就被限制在不同的层中。通过改变有机阳离子链的长度或种类和无机框架的层数可以改变量子阱的性质。

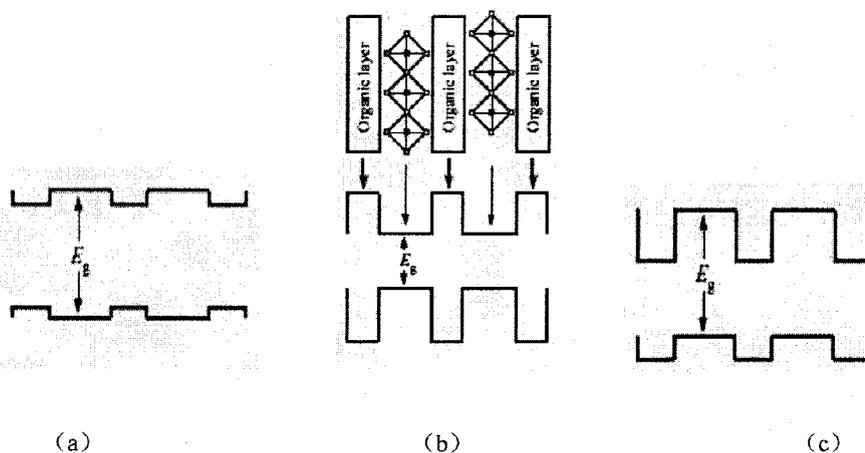


图 1-3 二维钙钛矿能带结构。(a) 有机量子阱能带结构, (b) 无机量子阱能带结构, (c) 异质节能带结构<sup>[7]</sup>

Fig. 1-3 Energy-level schemes for 2D perovskites. Quantum well structure with inorganic sheets as wells (a), quantum well structure with organic as wells (b), heterogeneous structure (c)<sup>[7]</sup>

### 1.3 钙钛矿器件的研究进展

2009 年 Miyasaka 课题组首先使用三维有机-无机杂化钙钛矿材料制备了太阳能电池器件,但是其光电转化效率只有不到 4%<sup>[8]</sup>。在这个工作的启发下,MAPbI<sub>3</sub> 材料被用在了染料敏化太阳能电池结构(Dye-sensitized solar cell, DSSC)

中替代传统的有机染料分子；Park 课题组优化成膜工艺使这种结构的太阳能电池效率增长到 6 %<sup>[9]</sup>。然而，采用 DSSC 结构的钙钛矿电池效率低；而且使用的液态载流子传输材料会溶解钙钛矿导致电池的稳定性差。这些缺点使钙钛矿太阳能电池在当时并没有受到太多的关注。直到 2012 年 Grätzel 课题组使用 spiro-MeOTAD (2, 2', 7, 7'-Tetrakis[N, N-di (4-methoxyphenyl) amino]-9, 9'-spirobifluorene) 作为固态空穴传输材料替代液态的电解液，制备出全固态的钙钛矿太阳能电池。解决了由于空穴传输材料溶解钙钛矿而引起的电池不稳定的问题，同时将电池的效率提高到接近 10 %<sup>[10]</sup>。除了 DSSC 结构，Snaith 课题组也研制了平面异质结构的钙钛矿太阳能电池，并获得了超过 10 % 的电池效率<sup>[11]</sup>。以后，钙钛矿材料获得了许多具有不同研究背景的科学家关注，他们以不同的角度来研究钙钛矿（从材料的制备、器件的优化、材料性质和器件原理等方面）<sup>[12-26]</sup>。

早在 20 世纪 90 年代，二维有机-无机杂化钙钛矿材料（比如  $C_6H_5C_2H_4NH_3)_2PbI_4$ ）就被用来制备钙钛矿发光二极管器件（Perovskite light-emitting diodes, PeLEDs）。但是这些器件的开启电压高，而且只有在液氮的环境下才能正常工作<sup>[27,28]</sup>。后来使用  $(H_3NC_2H_4C_{16}H_8S_4C_2H_4NH_3)_2PbX_4$  材料制备出在室温下能够工作的器件，但是找不到能够溶解这种钙钛矿前驱体材料的溶剂，因此钙钛矿薄膜是使用真空蒸镀的方法获得的。而且器件发射的光子来自钙钛矿材料的有机部分，不能体现二维钙钛矿材料激子发光的特性<sup>[29]</sup>。可以说，基于二维有机-无机杂化钙钛矿材料的器件在过去的几十年时间里发展地极为缓慢。然而，在近几年对三维有机-无机杂化钙钛矿太阳能电池的研究发现，通过溶液法制备的薄膜具有很高的光致发光量子效率<sup>[30]</sup>，同时这种溶液法制备地钙钛矿薄膜缺陷密度非常低<sup>[31]</sup>。这些性质表明：通过溶液法制备地钙钛矿薄膜可以被用来制备 PeLEDs。Friend 课题组首次使用三维钙钛矿材料制备出近红外发光器件，获得了 0.76 % 的外量子效率，而且器件的开启电压只有 1.5 eV，比之前报道的二维钙钛矿器件的开启电压小很多<sup>[32]</sup>；但是这些器件中钙钛矿薄膜的表面覆盖率不够高，导致注入到薄膜中的电子和空穴有很大一部分会以非辐射复合的方式将能量损失，所以器件的效率还有进一步提升的空间。随着钙钛矿成膜工

艺的提高，我们课题组使用聚乙酰亚胺（Polyethyleneimine, PEI）修饰了电子传输层，这样既降低了电子的注入势垒也提高了钙钛矿表面覆盖率和成膜质量。这种器件结构将外量子效率提高到了 3.5 %<sup>[33]</sup>。另外一种提高钙钛矿薄膜覆盖率的方法是在钙钛矿前驱体溶液中添加绝缘的有机聚合物（Polyimide precursor, PIP），这种方法使绿光器件的外量子效率提高到了 1.2 %<sup>[34]</sup>。

目前使用钙钛矿材料可以实现从近紫外到近红外光谱的 PeLEDs<sup>[35,36]</sup>。最近还报道了高光致发光量子效率的钙钛矿量子点材料，并用这些材料制备了高效的量子点 PeLEDs<sup>[37,38]</sup>。

## 1.4 载流子复合相关问题以及器件的性能表征

### 1.4.1 载流子复合相关问题

研究发现<sup>[27,39]</sup>，二维钙钛矿 PeLEDs 在室温下不能工作的主要原因是材料中的激子在室温下发生了严重的淬灭。研究表明： $C_6H_5C_2H_4NH_3)_2PbI_4$ （PAPI）薄膜的发光强度和发光光谱的峰宽会随着温度的提高而急剧变化。数据拟合表明，这些变化是由除激子热淬灭以外的其他非辐射复合导致的，而且非辐射复合发生的概率会随着温度的提高而变大。可以使用下面的数学表达式来描述这个过程：

$$\Gamma = \Gamma_0 + aT + \frac{\Gamma_{LO}}{e^{\frac{\hbar\omega_{LO}}{kT}} - 1} + \Gamma_{imp} e^{\left(\frac{-E_a}{kT}\right)} \quad (1-1)$$

第一项表示 0 K 时的峰宽，第二项表示由于声学声子作用引起的发光峰展宽，第三项表示激子与光学声子相互作用对峰宽的影响， $\Gamma_{LO}$  表示光子与声子的相互作用， $\hbar\omega_{LO}$  表示光学声子的能量，最后一项表示激子在杂质上的散射对峰宽的影响。研究者们通过模型拟合实验数据得到，在二维钙钛矿材料中，激子与声子的作用是其在无机量子阱材料中的 10 倍<sup>[40]</sup>。因此强烈的激子-声子作用是导致钙钛矿材料的发光强度和效率随着温度的升高而急剧下降的原因。

研究发现三维钙钛矿材料中的电子和空穴主要通过自由载流子的方式发生复合<sup>[30,41]</sup>。而载流子的复合速率与电子和空穴浓度的乘积呈正比，即：

$$\Gamma = R_{ch} \times n_e \times n_h \quad (1-2)$$

式中  $R_{ch}$  表示与载流子迁移率和材料介电常数相关的复合常数,  $n_e$ ,  $n_h$  表示电子和空穴的浓度。如果材料中电子和空穴的浓度差不多, 那么这种复合叫做双分子复合; 如果两种载流子的浓度相差很大, 那么这种复合叫做单分子复合。实验研究发现: 钙钛矿材料在低激发强度下是单分子复合; 在高载流子浓度下会经历从双分子复合到单分子复合的转变过程。这个过程可以解释为: 三维钙钛矿薄膜在脉冲光的作用下会产生  $N_{(0)}$  个电子空穴对; 假设钙钛矿薄膜中存在  $N_T$  个电子陷阱, 其中有  $n_T$  个陷阱被电子占据, 并在价带中产生了  $n_T$  个光掺杂的自由空穴; 因此钙钛矿材料中总的空穴浓度为  $n_h = n_e + n_T$  ( $n_e$  是材料中自由电子的浓度), 总的光生粒子浓度为:  $N = n_e + n_x$  ( $N$  表示光生自由电子 ( $n_e$ ) 和激子 ( $n_x$ ) 的浓度之和)。在低脉冲强度下, 光生电子的浓度远小于材料中的空穴浓度 ( $n_e \ll n_T < n_h = n_e + n_T$ ), 因此表现出单分子复合的规律, 当增加脉冲强度导致材料中的电子浓度与空穴的浓度差不多 ( $n_e > n_T = N_T$ ), 这时表现出双分子复合规律。随着材料中载流子复合的进行, 材料中总的载流子浓度下降; 到达某一时刻, 载流子的复合行为又恢复到在低脉冲强度下的复合情况(单分子复合)。用速率方程式来描述光生粒子在复合过程中的动力学过程:

$$\frac{dn_e}{dt} = \frac{I}{d} + R_d n_x - R_f n_e n_h - R_{ch} n_e n_h - R_{pop} n_e (N_T - n_T) \quad (1-3)$$

$$\frac{dn_x}{dt} = R_f n_e n_h - R_d n_x \quad (1-4)$$

$$\frac{dn_T}{dt} = R_{pop} n_e (N_T - n_T) - R_{dep} (n_T^2 - n_T) \quad (1-5)$$

式中,  $R_f$ 、 $R_d$ 、 $R_x$  表示激子的形成、分解和衰减速率。 $R_{ch}$ ,  $R_{pop}$ ,  $P_{dep}$  表示自由电子和空穴的复合速率、缺陷态捕获、释放电子的速率; 假设陷阱态位于深能级位置, 因此室温下的热能不能将缺陷态中的电子激发到导带中去;  $I$  是脉冲光的强度,  $d$  是钙钛矿薄膜的厚度。研究者们通过以上模型拟合实验数据分析得到:  $R_{pop} = 2 \times 10^{-10}/\text{cm}^3 \cdot \text{s}$ ,  $R_{dep} = 8 \times 10^{-12}/\text{cm}^3 \cdot \text{s}$ ,  $N_T = 2.5 \times 10^{16}/\text{cm}^3$ , 这个陷阱密度相当于在  $10^6$  个原胞中才存在一个缺陷, 说明使用低温溶液法可以制备高质量的钙钛矿薄膜。数据结果还表明钙钛矿材料中的主要光生粒子在室温下以自由载流子的形式存在的; 光致发光主要是由自由电子和空穴的辐射复合。

## 1.4.2 器件的性能表征

### 1 薄膜的表征

#### (1) 原子力显微镜 (Atomic force microscope, AFM) [42]

AFM 是利用原子间范德华相互作用力随原子间距的变化发生改变来得到样品表面形貌的仪器。当原子间距离很小时,电子与电子以及核与核之间的排斥力大于电子与核之间的吸引力;当原子间的距离较大时,电子与核之间的吸引力大于电子与电子以及核与核之间的排斥力。可以用下式来描述这个过程:

$$E = 4\epsilon \left[ \left( \frac{\delta}{r} \right)^{12} - \left( \frac{\delta}{r} \right)^6 \right] \quad (1-6)$$

根据以上分析可以得到,原子力显微镜有两种工作方式:1 利用原子间的排斥作用来得到样品的表面形貌。在这种模式工作下,探针与样品之间的间距很小,一般只有几个埃,因此这种工作模式被称作接触模式。2 利用原子间的吸引作用来判断样品的表面形貌,在这种模式工作下,探针与样品之间的间距较大,一般有几百个埃,所以这种工作模式被称作非接触模式。

在实际的 AFM 测试时,首先将微悬臂的一端固定,另一端与固体样品的表面作用,并且将激光聚焦在微悬臂的末端。通过收集从微悬臂反射过来的激光来判断微悬臂的位置。当探针在样品表面扫描时,由于样品表面凹凸不平,探针与样品表面原子之间的作用力会随着位置的变化而改变,因此微悬臂会发生不同程度的扭曲。通过激光器可以收集这种变化量,并将这个信号反馈给系统。系统记录下这个信号,并调整探针与样品之间的作用力。扫描结束时,系统将所有的信号汇总得到样品的表面特性。

#### (2) 紫外-可见吸收光谱 (Ultraviolet and Visible absorption spectra, UV-Vis) [42,43]

理想半导体只有吸收能量大于禁带宽度的光子才能发生本征吸收,即:

$$\hbar\omega > \hbar\omega_0 \geq E_g \quad (1-7)$$

从上式可以看出,本征吸收形成一个连续的吸收带,并且具有一个长波吸收限制  $\omega_0$ ,在  $\omega_0$  以上的光子能量都被强烈的吸收,在  $\omega_0$  以下的光子能量基本都

不被吸收，因此在紫外可见吸收光谱图上，在  $\omega_0$  处形成了一个陡峭的分界线，找出这个分界线对应的  $\omega_0$  值，即可求得禁带宽度  $E_g$ 。

当光子的能量在小于  $\omega_0$  的某个特定范围内也能被吸收。在吸收这样的光子后，价带中的电子虽然跃迁出去了，但是还不足以进入导带形成自由电子。这个电子仍然在空穴的波尔作用半径内，因此要受到空穴的库仑作用，这个相互作用的电子空穴系统叫做激子，对应的光子吸收过程叫做激子吸收。本征吸收处的光子能量  $\omega_0$  与激子吸收处的光子能量之间的差值，称作这种材料的激子束缚能。如果电子与空穴的库仑作用力比较弱，室温下的热能（约等于 25 meV）就能使电子与空穴分离，那么在吸收光谱上就观察不到激子吸收峰。这时可以在低温下进行吸收测试。但是有些半导体在低温下会发生相变，使半导体材料的性质发生改变，这时测量到的数值并不是我们感兴趣的激子束缚能。

### (3) 光致发光光谱 (Photoluminescence spectrophotometry, PL) <sup>[43]</sup>

半导体材料吸收光子后处于激发态，激发态的电子总是通过释放多余的能量回到基态，如果以辐射复合的形式释放能量就叫做光致发光。在发光过程中根据发光机制的不同可以分为：1 自由载流子复合。2 被库仑作用力束缚的电子空穴对通过释放光子的形式弛豫到基态叫做自由激子复合。3 束缚激子复合。4 浅施主能级上电子与自由空穴复合发光或者浅受主能级上的空穴与自由电子的复合发光。5 施主能级上的电子与受主能级上的空穴复合。6 电子空穴对通过深能级复合。因而利用光致发光光谱可以获得半导体材料的发光峰位置，发光峰位置处的半高宽，以此判断半导体材料的参数信息。

## 2 器件性能表征

PeLEDs 需要使用各种参数来衡量其器件性能的好坏，并使用这些数据为进一步提高器件性能提供理论参考。

### (1) 电流密度-电压曲线 (Current density-voltage curve)

发光二极管器件含有电极、载流子传输层/阻挡层、发光层等，因此在这种器件结构中具有金属与半导体接触，半导体和半导体接触等接触类型。这些接触

类型对电流电压的响应各不相同，因此 PeLEDs 对电流电压的响应，是这些不同接触响应之和。通过分析电流电压曲线，可以得到二极管内各个接触界面的情况以及载流子在半导体内的传输复合情况。这可以帮助我们理解载流子的动力学过程以便设计更好的器件结构。

## (2) 亮度 (Luminance)

发光体在特定方向、单位面积上的光通量叫做发光体的亮度。数值上等于发光强度除以光接收面积。光通量等于光辐射通量乘以视见函数，视见函数是波长的离散函数，其数值可以参看参考文献 44 中的相关章节。光辐射通量等于单位时间内光源发出所有光子的能量。根据以上的定义可以得到：

$$\Phi_{e,\lambda} = \frac{nh\nu}{t} \quad (1-8)$$

$$\Phi = K_m \int_{380}^{780} \Phi_{e,\lambda} V(\lambda) d\lambda \quad (1-9)$$

$$I = \frac{d\Phi}{d\Omega} \quad (1-10)$$

$$L = \frac{dI}{dA} \quad (1-11)$$

式中  $\Phi_{e,\lambda}$  表示辐射通量 (W);  $n$  表示光子数;  $h$  表示普朗克常数;  $\nu$  表示光子的频率,  $t$  表示时间(s);  $\Phi$  表示光通量(lm);  $K_m$  表示最大光谱光视效能(683lm/W);  $V(\lambda)$  表示视见函数;  $I$  表示发光强度(cd);  $\Omega$  表示立体角(Sr);  $L$  表示亮度(cd/m<sup>2</sup>);  $A$  表示器件的面积 (m<sup>2</sup>)。

在实际的测量过程中，使用积分球收集器件发射的光子，然后通过光谱仪分光后就可以知道器件发射光子的光谱分布，再除以积分时间就得到辐射通量，带入公式就能得到光通量、光强和亮度。

从光通量的定义可以看到，发光强度、亮度、光通量的概念只适用于可见光波段。对于紫外光或者红外光，这个参数已经不再适用。为了比较紫外或者红外光器件的性能，我们需要使用辐射照度的概念来描述。

## (3) 辐射照度 (Irradiance)

辐照度是一个不依赖于人眼的客观物理量,其定义为单位光接收面积上的辐射通量。

$$\Phi_{e,\lambda} = \frac{nh\nu}{t} \quad (1-8)$$

$$L = \frac{d\Phi_{e,\lambda}}{dA} \quad (1-12)$$

L 为辐射照度 ( $\text{W}/\text{m}^2$ )。

#### (4) 色坐标 (Chromaticity coordinate)

根据颜色匹配理论,在选定了三种基色以后,其他任何颜色的光子都可以用这三种基色量的相对多少来表示,并可以使用与三基色相对含量相关的数值组成的坐标值来定量的表示颜色。将这些坐标值画在坐标系统中就构成了 CIE-1931 颜色空间的轮廓。

光源发射的光都具有具有一定的波长分布,因此光源颜色的三刺激值应该等于各个波长的三刺激值乘以光源中该波长的功率。用数学表达式表示为:

$$X = \int_{380}^{780} P(\lambda)\bar{x}(\lambda)V(\lambda)d\lambda \quad (1-13)$$

$$Y = \int_{380}^{780} P(\lambda)\bar{y}(\lambda)V(\lambda)d\lambda \quad (1-14)$$

$$Z = \int_{380}^{780} P(\lambda)\bar{z}(\lambda)V(\lambda)d\lambda \quad (1-15)$$

$$x = \frac{X}{(X+Y+Z)} \quad (1-16)$$

$$y = \frac{Y}{(X+Y+Z)} \quad (1-17)$$

$$z = 1 - x - y \quad (1-18)$$

式中  $\bar{x}(\lambda)$ ,  $\bar{y}(\lambda)$ ,  $\bar{z}(\lambda)$  表示波长为  $\lambda$  的单色光的三刺激值;  $P(\lambda)$  表示光源光谱中波长为  $\lambda$  的单色光的功率。x, y, z 表示 CIE-1931 坐标。

#### (5) 外量子效率 (External quantum efficiency, EQE)

外量子效率定义为：器件发射的光子与输入的电子数之比。

## 1.5 本论文的设计思想及研究内容

### 1.5.1 钙钛矿电致发光器件存在的问题

钙钛矿材料具有价格便宜、制备工艺简单、光谱可调、色纯度高优点，适合制备 LEDs 器件。目前三维钙钛矿绿光 LEDs 的效率已经超过了 8%。但是三维 MAPbBr<sub>3</sub> 钙钛矿材料存在的薄膜覆盖率不高和缺陷密度大等问题限制了器件效率的进一步提高。此外二维钙钛矿材料具有优异的成膜特性，但是材料中的激子在室温下容易发生淬灭，导致器件在室温下工作困难；之前报道的二维钙钛矿 PeLEDs 的开启电压高达 24 V，其他低开启电压的二维钙钛矿器件的发光来自钙钛矿的有机部分，都不能体现有机-无机杂化钙钛矿材料的优点。

### 1.5.2 本文主要研究内容

针对三维钙钛矿材料表面覆盖率不高、存在缺陷和二维钙钛矿材料激子容易发生淬灭的问题，本文围绕如何提高三维钙钛矿薄膜表面覆盖率和降低缺陷，制备室温下能够正常工作的低开启电压二维钙钛矿器件和高性能多量子阱结构钙钛矿发光器件展开，主要内容如下：

- (1) 第一章介绍了钙钛矿材料的特点，钙钛矿器件的发展历史以及与载流子复合相关的一些问题，器件与薄膜检测方法和表征器件的主要参数。
- (2) 第二章研究了各种成膜工艺对钙钛矿薄膜形貌以及光电性能的影响。
- (3) 第三章优化二维钙钛矿 LEDs 器件结构，制备了低开启电压、室温工作的二维钙钛矿 LEDs。
- (4) 第四章首次制备了具有多量子阱结构的钙钛矿薄膜，对其光电特性进行了研究。优化制备工艺条件，获得了目前效率最高的 PeLEDs，并对高性能的钙钛矿器件形成原因进行了研究。

## 第二章 三维钙钛矿电致发光器件

### 2.1 引言

有机-无机杂化钙钛矿材料具备有机材料的高发光效率、易成膜性和无机材料的高载流子迁移率、高电导率的优点，在太阳能电池领域获得了巨大的成功。自 2009 年首次报道基于三维有机-无机杂化钙钛矿材料的太阳能电池以来，经过短短几年时间的发展，其能量转化效率已经超过 20%<sup>[45]</sup>。同时，三维钙钛矿材料的高发光特性表明这种材料也非常适合制备电致发光器件。2014 年 Friend 课题组成功制备了基于三维有机-无机杂化钙钛矿材料的绿光和近红外发光二极管器件<sup>[32]</sup>。

相对于钙钛矿太阳能电池的蓬勃发展，PeLEDs 的研究还存在许多的问题。主要的问题有：很难制备致密的、无孔洞的钙钛矿薄膜。在太阳能电池中，由于钙钛矿膜层可以附着在介孔二氧化钛 (TiO<sub>2</sub>) 或者氧化铝 (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) 上，并且厚度一般都很厚，因此并不存在这种问题。但是在 PeLEDs 中，尽管载流子的扩散长度达到了微米量级<sup>[54,55]</sup>，但是过厚的薄膜会影响载流子的复合效率；另外较厚的钙钛矿薄膜会重新吸收由载流子复合产生的光子而造成能量损失。这就要求 PeLEDs 中的钙钛矿膜层不能旋涂在介孔材料上面，同时又不能太厚。这些条件使我们不能直接使用太阳能电池中的成膜技术来制备高质量适用于 PeLEDs 的薄膜。

研究表明<sup>[30,41]</sup>，钙钛矿材料中载流子的主要复合方式是自由电子和空穴直接辐射复合，因此 PeLEDs 器件在大注入的情况下也能保持较高的转化效率。但是如果制备的钙钛矿薄膜存在很多缺陷，那么这些注入的载流子就会发生非辐射复合导致器件效率急剧下降并破坏活性层的结构，因此制备高质量的钙钛矿薄膜对实现高效的 PeLEDs 至关重要。在钙钛矿太阳能电池领域已经发展形成了很多提高成膜质量的工艺<sup>[55-60]</sup>。但是这些方法都是用来制备较厚的钙钛矿薄膜 (>100nm)。此外，由于含溴钙钛矿材料的立方晶系结构特性，导致制备致密的、

均匀的、无缝隙的钙钛矿薄膜理论上来说更加的困难。本章主要探究各种成膜工艺对钙钛矿薄膜形貌以及光电性能的影响。

## 2.2 实验试剂和仪器

表 2-1 本章实验试剂

Table 2-1 Materials used in this chapter

试剂名称	规格	生产商/供应商
二甲基亚砜 (DMSO)	HPLC Grade, 99.9+ %	Alfa Aesar
溴甲胺 (MABr)	>99 %	西安宝莱特
溴化铅 (PbBr <sub>2</sub> )	99.999 % trace metals basis	Aldrich
二甲基甲酰胺 (DMF)	无水	Alfa Aesar
聚醚酰亚胺 (PEI)	average Mn 2500, PDI <1.2	Aldrich
甲氧基乙醇 (C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub> )	anhydrous, 99.8 %	Sigma
1,2,4,5-四(三氟甲基)苯 (TFB)		American Dye Source
间二甲苯 (C <sub>8</sub> H <sub>10</sub> )	99+ %, extra pure	Acros
三氧化钼 (MoO <sub>3</sub> )	99.95%	Alfa Aesar
金粒 (Au)	99.999 %	中诺新材
氢溴酸 (HBr)	48 %, 99.9999 % (metals basis)	Alfa Aesar
四氢呋喃 (THF)	99%, 250-350 ppm BHT 稳定剂	Alfa Aesar
氯苯 (CB)	99.8 % SuperDry	J&K

表 2-2 本章实验仪器

Table 2-2 Instruments used in this chapter

仪器名称	型号/规格	生产/供应商
旋涂仪	KW-4A	中科院微电子所
手套箱	O <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> O < 1 ppm	米凯罗那
加热台	RCT basic	IKA
真空蒸镀仪	< 2.0 × 10 <sup>-4</sup> Pa	沈阳科学仪器
光谱仪	QE65 Pro	海洋光学
数字源表	Keithley-2400	吉时利仪器公司
数字万用表	Keithley-2000	吉时利仪器公司
场发射扫描电子显微镜 (SEM)	SU-70	日立
原子力显微镜 (AFM)	XE-70	Park
瞬态荧光光谱仪	FLS-920	爱丁堡仪器公司

## 2.3 实验步骤

### 2.3.1 氧化锌纳米晶 (ZnO) 的合成与表征

#### (1) 合成

将按比例称好的醋酸锌和五水四甲基氢氧化铵分别溶解在二甲基亚砜和乙醇中，将四甲基氢氧化铵溶液缓慢的加入到醋酸锌溶液中，最后再缓慢地将 500 ul 去离子水加入上述混合溶液中。在 30 °C 水浴的情况下反应 24 h。将 5 ml 反应原液与 5 ml 乙酸乙酯均匀混合，得到乳白色的溶液。将这些溶液在 3000 rpm 的离心机下离心 3 min 后，去除上清液得到白色固体。用 2 ml 乙醇将白色固体溶解得到白色的悬浊液，加入 20 ul 的乙醇胺后溶液立即变得澄清透明，再向溶液中加入 2 ml 乙酸乙酯，溶液又立即变成了乳白色，将溶液在 3000 rpm 的离心机下离心 3 min，去除上清液得到白色的固体。用 1 ml 的乙醇将白色固体溶解，静置，直到白色固体完全溶解。

#### (2) 表征

将澄清透明的氧化锌溶液稀释到 200 OD (吸光度), 在 5000 rpm 持续时间为 45 s 的情况下, 将 ZnO 旋涂到干净的 ITO 上。将旋涂过 ZnO 的 ITO 基片在 150 °C 的热台上退火 30 min 后, 再将氧化锌薄膜恢复到室温。进行原子力显微镜测试以表征其表面平整度。

### 2.3.2 ITO 表面处理

将 ITO 玻璃首先用无尘棉签在乙醇或者丙酮溶液中擦拭以去除表面附着的油污、粉尘颗粒等较易除去的大面积污染物。将初步处理过的 ITO 玻璃片放到超声波清洗机中用丙酮清洗两遍、去离子水清洗一遍、乙醇清洗两遍。ITO 玻璃片在使用之前从乙醇中取出来后用气枪快速吹干, 放入等离子清洗机中处理 10 min 后, 立即使用。

### 2.3.3 溶液的配制

将合成的 ZnO 纳米晶用无水乙醇稀释到 200 OD; 按照  $\text{MABr}:\text{PbBr}_2 = 1:3$  (mol/mol) 比例配制质量分数为 10% 的钙钛矿前驱体溶液, 加热搅拌 12 h 后使用。

### 2.3.4 MAPbBr<sub>3</sub> LEDs 的制备

器件制备工艺主要参考我们组之前报道的文献<sup>[33]</sup>。首先在处理好的 ITO 玻璃片上滴加 200 OD 的 ZnO 溶液, 以 4000 rpm 的转速旋涂, 持续时间为 45 s, 然后将 ZnO 薄膜转移到 150 °C 的热台上退火 30 min。之后将 ZnO 薄膜恢复到室温, 在其表面滴加 PEI 溶液, 以 5000 rpm 的速度旋涂, 持续时间为 50 s, 然后将 PEI 薄膜转移到 100 °C 的热台上退火 10 min。之后将 PEI 薄膜恢复到室温后转移到无水无氧手套箱中。将 DMF 溶剂滴加到 PEI 表面, 以 3000 rpm 的速度旋涂, 持续时间为 45 s。接着再旋涂钙钛矿前驱体溶液, 以 4000 rpm 的速度旋涂, 持续时间为 45 s。再将钙钛矿前驱体薄膜转移到 50 °C 的热台上退火 10 s-120 s。将钙钛矿薄膜从热台上取下来恢复到室温, 在钙钛矿薄膜表面滴加 TFB 溶液, 以 2000 rpm 的速度旋涂, 持续时间为 30 s。将制备好的钙钛矿薄膜转移到真空热蒸镀仪中, 抽真空直到腔体内的压强小于  $2.0 \times 10^{-4}$  Pa 时, 开

始蒸镀 5 nm 的  $\text{MoO}_3$ ，接着再蒸镀 50 nm 的 Au。系统冷却 30 min 后，打开蒸镀仪取出器件，进行器件性能测试。

### 2.3.5 器件性能表征

将电源的正极接在器件的 Au 电极，负极接在 ITO 电极。使用 Keithley-2400 数字源表控制电压的输出范围和步长，并同时接收器件的反馈电流。器件发射的光子在积分球中被均匀分布，通过光纤传输到光谱仪中，光谱仪将入射光分解成单色光，并记录各个波长和对应的发光强度，光谱仪将这些信号再转化成电信号传输到电脑中并记录下来。通过 Labview 软件运算，可以得到器件的其他性能参数。

## 2.4 结果与讨论

### 2.4.1 ZnO 平整度表征

ZnO 薄膜的 AFM 测试结果如图 2-1 所示。在随机的  $5 \times 5 \mu\text{m}^2$  范围内薄膜的均方根粗糙度 (Root mean square, RMS) 为 2.22 nm。

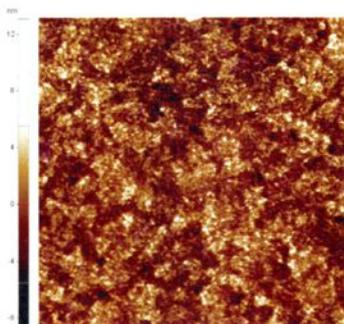


图 2-1 在  $5 \times 5 \mu\text{m}^2$  范围内的 ZnO 薄膜的 AFM 图  
Fig. 2-1 AFM image of ZnO film with a area of  $5 \times 5 \mu\text{m}^2$

### 2.4.2 MAPbBr<sub>3</sub> 绿光器件的表征

为了对比不同的钙钛矿成膜工艺对 MAPbBr<sub>3</sub> 器件性能的影响，首先使用我们组之前报道的器件结构和工艺方法制备了 MAPbBr<sub>3</sub> 标准器件，并测试了薄膜的荧光寿命，薄膜的 SEM。

图 2-2 为  $\text{MAPbBr}_3$  薄膜的时间分辨荧光光谱图，分析图中的数据可以得到薄膜的荧光寿命为 13 ns。从后面的 SEM 分析可知短荧光寿命是由  $\text{MAPbBr}_3$  薄膜在衬底上的低表面覆盖率导致的。

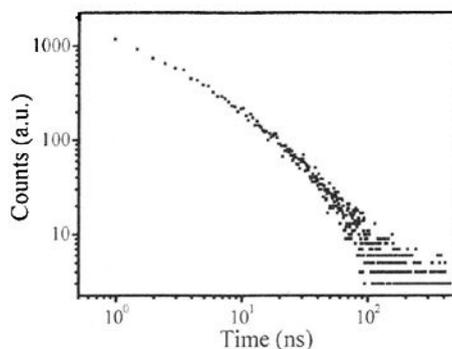


图 2-2 在 PEI 修饰的 ZnO 衬底上制备的  $\text{MAPbBr}_3$  薄膜的时间分辨荧光光谱  
Fig. 2-2 Time-resolved PL decay transient of the  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$  film formed on top of the PEI-modified ZnO layer

图 2-3 是在 ZnO/PEI 衬底上制备的  $\text{MAPbBr}_3$  薄膜的 SEM 图。 $\text{MAPbBr}_3$  在衬底上生长的晶体呈现规整的的长方体外观，但是表面覆盖率不高，只有在很小范围内薄膜才是连续的。这些孔洞会导致电子传输层与空穴传输层直接接触，从而造成器件的效率很低。

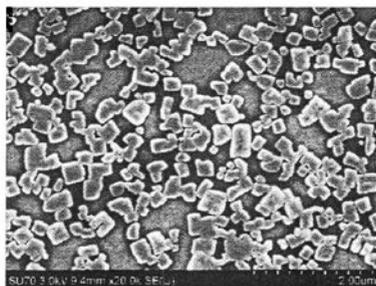
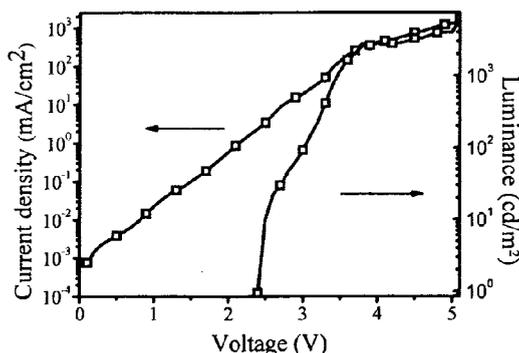
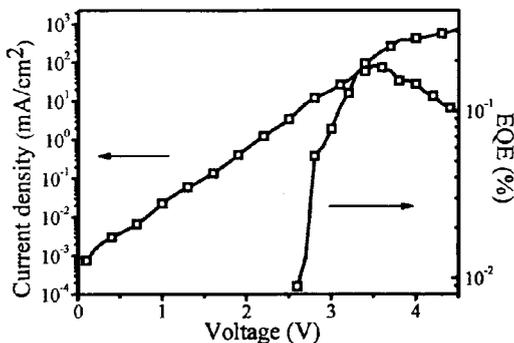


图 2-3 在 PEI 修饰的 ZnO 衬底上制备的  $\text{MAPbBr}_3$  薄膜的 SEM 图  
Fig. 2-3 SEM image of  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$  film formed on top of the PEI-modified ZnO layer



(a)



(b)

图 2-4 器件性能。(a) 电流密度-电压曲线和亮度-电压曲线，(b) 电流密度-电压曲线和外量子效率-电压曲线

Fig. 2-4 Device performance. Current density-voltage curve (left) and luminance-voltage curve (right) (a), current density-voltage curve (left) and EQE-voltage curve (right) (b)

图 2-4 是器件的电流密度-电压，亮度-电压和外量子效率-电压曲线。从图 (a) 可以得到器件的开启电压为 2.3 eV，与钙钛矿材料的禁带宽度差不多，说明在各个功能层接触界面之间几乎没有注入势垒。器件在没有开启之前电流较大，说明器件中存在漏电流。器件在开启之后，亮度快速地增长，同时电流密度增长地也很快。这主要是由于在钙钛矿材料中，电致发光主要是自由载流子辐射复合<sup>[30,41]</sup>。对比 (a) 和 (b) 得以得到，器件在高电流密度下的亮度依然很高，但是这个时候器件的外量子效率已经开始下降。这说明在高电流密度下，自由载流子的辐射复合和非辐射复合同时增大，但是非辐射复合增加的比例超过辐射复合。

结合前面的 SEM 测试和器件在开启之前的较大漏电流现象,推测制备的钙钛矿器件效率很低的主要因素是钙钛矿薄膜表面覆盖率不高,很多电子和空穴在通过这些孔洞时发生了非辐射复合。因此提高钙钛矿薄膜的表面覆盖率是获得高效钙钛矿器件的关键。

#### 2.4.3 添加剂对 MAPbBr<sub>3</sub> 晶体质量的影响

据文献报道,在 MAPbBr<sub>3</sub> 前驱体溶液中引入 HBr 作为添加剂可以改变钙钛矿晶体生长过程<sup>[61]</sup>。本小节研究了 HBr 添加剂对 MAPbBr<sub>3</sub> 钙钛矿薄膜晶体质量的影响。

首先配制 HBr 含量为 0.5 % 和 1 % 的钙钛矿前驱体溶液。在 ZnO/PEI 衬底上使用不同的前驱体溶液制备的钙钛矿薄膜的荧光寿命如图 2-5 所示。研究发现,随着前驱体溶液中 HBr 含量的增加,钙钛矿薄膜中激子的寿命也随之增加: 12 ns (0.5%) vs 26 ns (1.0%), 但是 1.0 % HBr 含量的前驱体溶液会导致底层的 ZnO 电子传输层遭到腐蚀,破坏其导电性能。与对比的钙钛矿薄膜荧光寿命 (Control, 13 ns) 相比,添加 0.5 % HBr 的前驱体溶液制备的钙钛矿薄膜荧光寿命 (12 ns) 没有改变,但是当 HBr 在前驱体中的含量增加到 1.0 % 时,荧光寿命增加了一倍,不过此时也同时破坏了 ZnO 电子传输层。因此,在这里 HBr 起着两个相互矛盾的作用,一方面 HBr 可以提高钙钛矿的成膜质量;另一方面 HBr 也会破坏 ZnO。

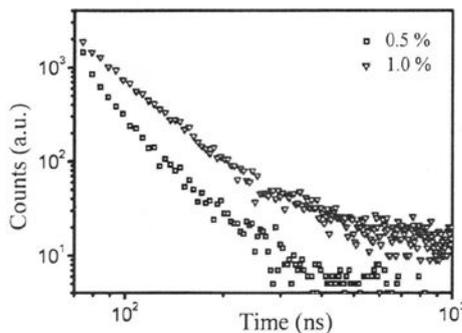


图 2-5 HBr 添加剂对钙钛矿晶体质量的影响

Fig. 2-5 Impacts of HBr additive on crystal quality of perovskite

因此 HBr 的确能够提高很薄的钙钛矿薄膜 ( $<100\text{ nm}$ ) 的成膜质量, 提高材料中激子的寿命。但是 HBr 也会破坏 ZnO 层, 因此不能将之应用到目前使用的器件结构中, 但是可以应用到其他耐酸腐蚀的衬底上。

MABr 在合成的过程中会残留 HBr, 从上面的分析可以看出: 当溶液中的 HBr 残留量超过 1.0 % 时会破坏 ZnO 电子传输层, 因此在使用 ZnO 或者其他不耐酸的材料作为电荷传输层时, 对 MABr 的品质有较高的要求。

#### 2.4.4 溶剂退火对 MAPbBr<sub>3</sub> 薄膜覆盖率的影响

溶剂退火可以有效的提高某些有机半导体的结晶度<sup>[62, 63]</sup>, 也被用来提高 MAPbI<sub>3</sub> 的成膜质量<sup>[64]</sup>。在这里研究了其对 MAPbBr<sub>3</sub> 薄膜覆盖率的影响。

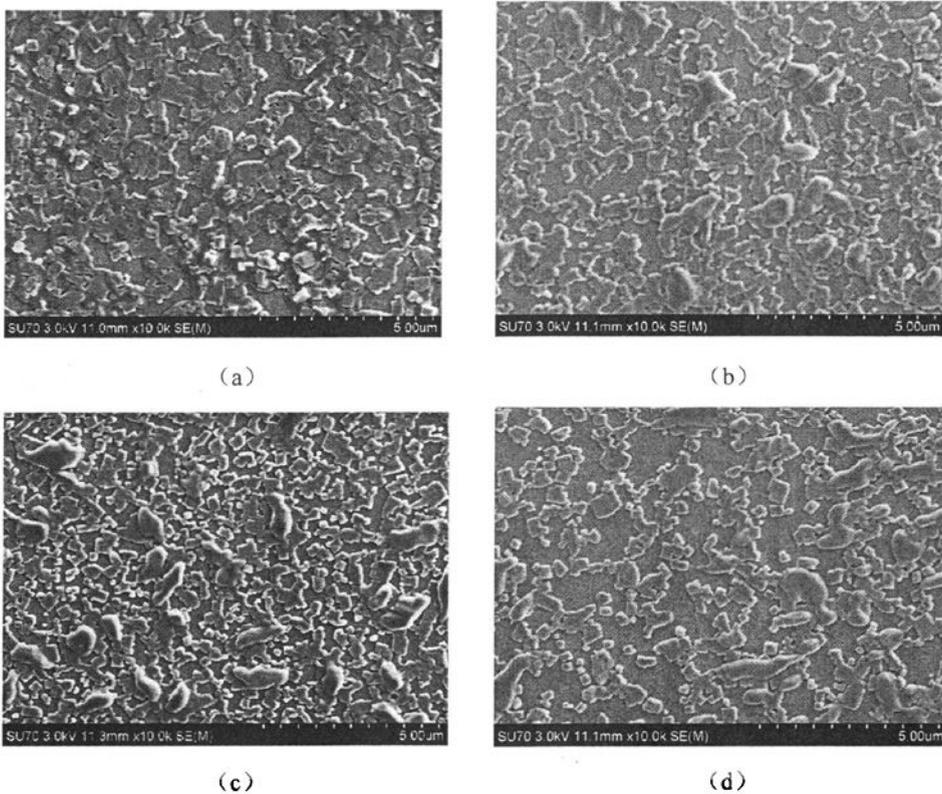


图 2-6 DMSO 对钙钛矿形貌的影响。在 DMSO 氛围中放置 (a) 0 min, (b) 1 min, (c) 3 min 和 (d) 5 min 后 MAPbBr<sub>3</sub> 薄膜的表面形貌

Fig. 2-6 Influence of DMSO on perovskite surface topographies. SEM images of MAPbBr<sub>3</sub> films treated in DMSO atmosphere for 0 min (a), 1 min (b), 3 min(c) and 5 min (d)

在试验过程中, 将 MAPbBr<sub>3</sub> 薄膜在 50 °C 的热台上退火 30 s 后转移到玻璃

培养皿中,在培养皿边缘滴加 1 ul 的 DMSO 溶剂以提供一个充满 DMSO 的氛围的环境,将钙钛矿薄膜在培养皿中持续一段时间后再进行 SEM 测试。结果如图 2-6 所示。

对比各图可以看出, DMSO 溶剂对于钙钛矿薄膜覆盖率有很大的影响。随着时间的增加钙钛矿薄膜的表面覆盖率越来越低。说明微量的 DMSO 就能影响钙钛矿的表面覆盖率。

实验结果表明, DMSO 能够显著的影响钙钛矿薄膜的表面覆盖率,因此手套箱的氛围对器件性能影响很大。在进行实验时,应该保证手套箱中的类似 DMSO 这样的溶剂含量非常低才能避免对实验的干扰。

#### 2.4.5 表面钝化对 MAPbBr<sub>3</sub> 晶体质量的影响

钙钛矿材料是离子晶体,在钙钛矿生长的过程中不可避免的会产生离子的点缺陷,例如卤素空位和铅离子空位。理论研究表明,在 MAPbCl<sub>3-x</sub>I<sub>x</sub> 中有碘离子的空位<sup>[65]</sup>。研究表明五氟碘苯能够替代铅离子空位与碘离子配位,降低缺陷浓度<sup>[66]</sup>;路易斯碱能够替代卤素空位与铅离子配位,降低铅离子缺陷浓度<sup>[67]</sup>。

本小节研究了 THF 对 MAPbBr<sub>3</sub> 的钝化作用。首先配制 THF: CB = 1: 10 (vol/vol) 溶液(表示为 THF/CB)。将 THF 或者 THF/CB 溶液以 3000 rpm 的条件旋涂到 MAPbBr<sub>3</sub> 薄膜表面以研究其对缺陷的影响,对比薄膜(Control)和 THF 以及 THF/CB 处理过的钙钛矿薄膜的荧光寿命如图 2-7 所示。

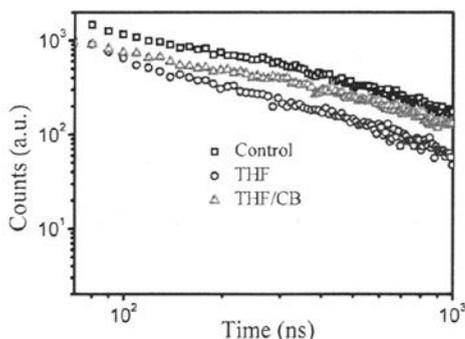


图 2-7 THF 表面钝化对 MAPbBr<sub>3</sub> 薄膜中荧光寿命的影响

Fig. 2-7 Influence of THF surface passivation on lifetime of carriers in MAPbBr<sub>3</sub> film.

分析图 2-7 可以得到 Control、THF 和 THF/CB 处理过的 MAPbBr<sub>3</sub> 薄膜的荧光寿命分别为：141 ns、45 ns 和 92 ns。单独 THF 处理的钙钛矿薄膜荧光寿命没有使用 THF/CB 混合溶液处理的钙钛矿薄膜荧光寿命长（45 ns vs 92 ns），但是没有任何处理的钙钛矿薄膜的荧光寿命反而最长。这可能是由于在进行下一步的 PMMA 封装处理前，这些样品都放置在同一个培养皿中，THF 处理过的钙钛矿样品表面还残留很少量的 THF 分子，这些分子可以与未进行表面处理的钙钛矿样品表面的铅离子配位，降低了薄膜中的缺陷浓度。如果这个推论正确的话，那么说明只需要很少量的 THF 就能改变钙钛矿薄膜的表面状态。

为了验证这个想法，将预先制备的钙钛矿薄膜放在培养皿中，并在培养皿边缘滴加 1 ul 的 THF 溶剂，研究不同处理时间后钙钛矿薄膜的荧光寿命。从图 2-8 可以看出，0 min、2 min 和 10 min 处理后的钙钛矿薄膜的荧光寿命分别为：2 ns、86 ns 和 162 ns。

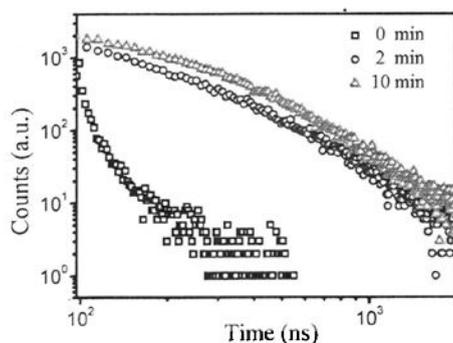


图 2-8 THF 表面钝化对 MAPbBr<sub>3</sub> 薄膜荧光寿命的影响

Fig. 2-8 Influence of THF surface passivation on lifetime of carrier in MAPbBr<sub>3</sub> film.

但是在相同的实验条件下（如图 2-9），另外一批实验样品的荧光寿命只有 20 ns。这可能是由于只需要少量的 THF 就能改变钙钛矿表面的状态，因此手套箱的氛围改变影响了 THF 对钙钛矿表面的钝化作用。

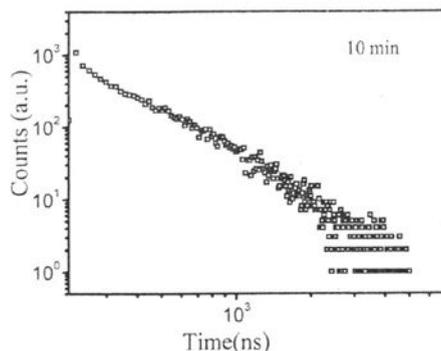


图 2-9 THF 表面钝化对 MAPbBr<sub>3</sub> 薄膜荧光寿命的影响

Fig. 2-9 Influence of THF surface passivation on lifetime of MAPbBr<sub>3</sub> film

## 2.5 本章小结

本章研究了添加剂对钙钛矿薄膜质量的影响, 溶剂退火对薄膜表面覆盖率的影响以及表面钝化剂对钙钛矿薄膜缺陷的影响。

(1) 原子力显微镜测试结果表明制备的 ZnO 表面非常平整, 说明这种 ZnO 纳米晶薄膜可以作为绿光 PeLEDs 的电子传输材料。

(2) 研究了前驱体溶液中 HBr 添加剂以及其含量对钙钛矿薄膜质量的影响。研究表明: HBr 添加剂可以提高钙钛矿的成膜质量和荧光寿命。

(3) 研究了 DMSO 溶剂退火对薄膜表面覆盖率的影响。SEM 测试结果表明, 微量的 DMSO 就能明显的使钙钛矿薄膜在衬底上的覆盖率大大降低。

(4) 研究了 THF 表面钝化对降低钙钛矿表面缺陷的作用。研究发现, 只需要微量的 THF 就可以极大的提高钙钛矿中激子的寿命, 激子的寿命从对比样品的 2 ns 增加到 162 ns。

## 第三章 二维钙钛矿电致发光器件

### 3.1 引言

二维钙钛矿材料具有天然的量子阱结构<sup>[68,69,70]</sup>。这种特殊的结构会引起量子约束效应，因此在这类材料中能够形成稳定的激子（Binding energy,  $E_b > 200$  meV）<sup>[70]</sup>，并显示出很强的激子吸收和发光特性。而且钙钛矿材料的吸收和发光性质可以通过改变有机离子、金属离子和卤素离子的种类来进行调控，利用这个特性可以合成得到光谱可调的二维钙钛矿发光材料。除了这些特殊的光学特性外，二维钙钛矿材料还显示出优异的成膜特性，通过简单的溶液旋涂法就可以制备致密的钙钛矿薄膜。

早在上个世纪 90 年代研究者们就使用这类材料制备出发光器件<sup>[16,28]</sup>，并得到了亮度（ $10000 \text{ cd/m}^2$ ）、纯度（半高宽 10 nm）很高的绿光器件（中心波长 520 nm）。但是这些器件只有在液氮环境下才能正常工作，并且驱动电压很高（24 V）。随后，研究者们通过合成新的二维钙钛矿材料解决了这些问题，但是依然存在溶解性不好，不能通过溶液法制备的问题<sup>[29]</sup>。此外，与高开启电压的发光器件相比，这种钙钛矿器件的发光来源于材料中的有机配体，因此这种材料不能体现二维钙钛矿材料在电致发光器件领域优异的特点。

总之，在过去的几十年里，基于二维钙钛矿材料的电致发光器件发展非常缓慢。但是在同一时间，有机发光二极管领域出现了蓬勃的发展，研究者们合成了很多性能优异的功能材料。本章主要利用这些新型二维钙钛矿材料优异的光电特性，使用溶液法制备得到室温工作、低驱动电压的发光器件。

## 3.2 实验试剂和仪器

表 3-1 本章实验试剂

Table 3-1 Materials used in this chapter

试剂名称	规格	生产商/供应商
PEDOT:PSS	Clevios P VP .Al 4083	Heraeus
Bphen	98+%	Alfa Aesar
B4PyMPM	>99%(HPLC)	西安宝莱特
铝粒 (Al)	99.999%	中诺新材

使用的二维钙钛矿前驱体材料 (NMAI) 是本实验室自己合成的。

表 3-2 本章实验仪器

Table 3-2 Instruments used in this chapter

仪器名称	型号/规格	生产/供应商
稳态荧光光谱仪	F-4600	日立

其他使用到的实验试剂和仪器参看 2.2 节

## 3.3 实验步骤

ITO 表面处理参看 3.3.2 节的处理方法

### 3.3.1 溶液配制

PEDOT:PSS: 溶液在使用之前从冰箱中取出, 在室温下放置 30 min 以上, 然后用 0.45  $\mu\text{m}$  的水相过滤头过滤。

### 3.3.2 (NMA)<sub>2</sub>PbI<sub>4</sub> LEDs 制备

首先在处理好的 ITO 玻璃片上滴加 PEDOT:PSS 溶液, 以 4000 rpm 的转速旋涂, 持续时间为 60 s, 然后将 PEDOT:PSS 薄膜转移到 150  $^{\circ}\text{C}$  的热台上退火 10 min。之后将 PEDOT:PSS 薄膜恢复到室温后转移到手套箱中。以不同的速度, 持续时间为 45 s 的条件旋涂钙钛矿前驱体溶液。再将钙钛矿前驱体薄膜转移到预先设定好温度的热台上退火所需时间。将钙钛矿薄膜恢复到室温后转移到

真空热蒸镀仪中。将系统抽真空直到腔体内的压强小于  $2.0 \times 10^{-4}$  Pa, 这时开始蒸镀所需厚度的 Bphen, 接着再蒸镀 100 nm Al, 系统冷却 30 min 后打开蒸镀仪, 取出钙钛矿器件进行器件性能表征。

### 3.3.3 器件性能表征

将钙钛矿器件放入 LED 测试夹具中, 正极接在 ITO 电极, 负极接在 Al 电极。使用 Keithley-2400 数字源表控制电压的输出范围和步长, 同时接收器件的反馈电流; 器件发射的光子被高速光电探测器 (Photo-diode array, PDA) 收集, PDA 将检测到的光子数转化成电压并输出到 Keithley-2000 中, 再通过 Keithley-2000 传输到电脑中并记录下来。通过 Labview 运算可以得到其他表征器件性能的参数。使用准直器收集器件发射的光子, 通过光纤输入到光谱仪中, 光谱仪将入射光分解成单色光并记录各个波长下的光子数, 通过光子数和对应的波长得到器件发光功率分布。

## 3.4 结果与讨论

### 3.4.1 本章所用器件结构

$(\text{NMA})_2\text{PbI}_4$  器件结构如图 3-1 所示。使用 PEDOT:PSS 作为空穴传输层和电子阻挡层, 二维钙钛矿材料作为发光层。通过优化  $(\text{NMA})_2\text{PbI}_4$  制作工艺来提高薄膜质量和器件性能: 主要包括  $(\text{NMA})_2\text{PbI}_4$  前驱体薄膜的退火温度和时间、钙钛矿薄膜的厚度和前驱体配制使用的溶剂。另外, 通过调整电子传输材料类型和厚度使注入的载流子能够完全被限制在  $(\text{NMA})_2\text{PbI}_4$  层中并辐射复合发光。

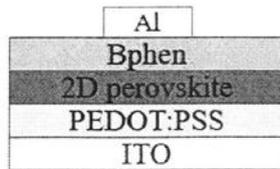
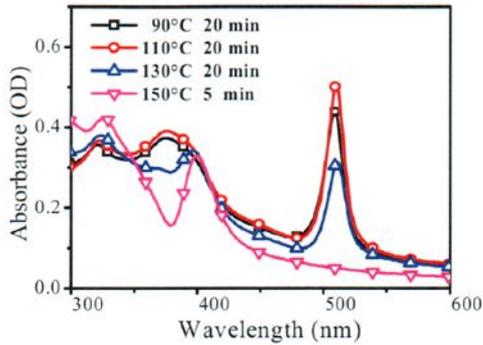


图 3-1  $(\text{NMA})_2\text{PbI}_4$  LEDs 器件结构示意图  
Fig. 3-1 Device structure of  $(\text{NMA})_2\text{PbI}_4$  LED

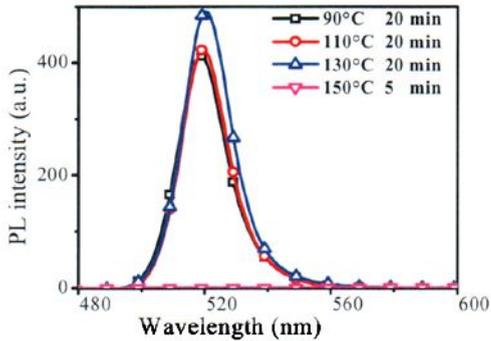
### 3.4.2 钙钛矿薄膜的性能表征

$(\text{NMA})_2\text{PbI}_4$  薄膜在不同退火条件下的紫外-可见吸收光谱 (UV-Vis) 和荧光

光谱 (PL) 如图 3-2 所示。分析吸收光谱可以得到, 在 90 °C, 110 °C, 130 °C 退火 20 min 条件下制备的薄膜在 508 nm 处有一个很强的激子吸收峰, 证明这时已经形成了二维钙钛矿结构。(NMA)<sub>2</sub>PbI<sub>4</sub> 薄膜在 150 °C 退火 5 min 时没有激子特征吸收峰 (而且这时薄膜已经变为黄色), 说明退火温度太高使生成的钙钛矿材料已分解。从 PL 中看出这个情况下的薄膜没有发光峰, 也说明了材料已分解。



(a)



(b)

图 3-2 退火条件对薄膜 (a) 吸收和 (b) 光致发光的影响

Fig. 3-2 Influence of annealing conditions on absorption (a) and photoluminescence (b) of 2D perovskite film

PLQE 测试结果表明: 薄膜在 130 °C 退火 20 min 的条件下的 PLQE 为 1.1 %, 其他条件下制备的薄膜的 PLQE 都小于 1 % (由于测试仪器性能限制, 1 % 以下的 PLQE 测量的不准确)。

(NMA)<sub>2</sub>PbI<sub>4</sub> 薄膜在不同退火条件下的 AFM 测试结果如图 3-3 所示。

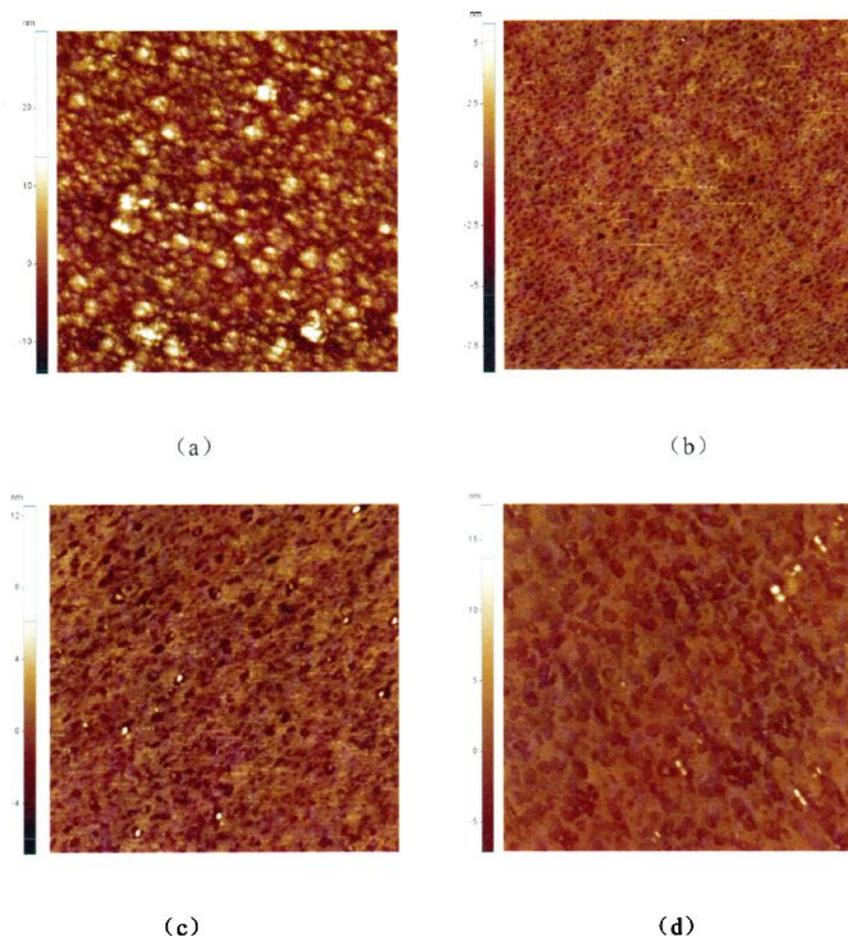


图 3-3 退火条件对薄膜表面粗糙度的影响。在  $5 \times 5 \mu\text{m}^2$  范围内薄膜在 130 °C 退火 (a) 0 min, (b) 10 min, (c) 20 min, (d) 30 min 条件下的 AFM 图。

Fig. 3-3 Influence of annealing conditions on surface roughness. AFM images of perovskite film annealing at 130 °C for 0 min (a), 10 min (b), 20 min (c) and 30 min (d)

分析图 3-3 可以得到, 薄膜在 130 °C 退火 0 min, 10 min, 20 min, 30 min 条件下的薄膜表面粗糙度分别为 4.256 nm、0.978 nm、1.297 nm 和 1.728 nm。薄膜在退火前由于还没有形成钙钛矿结构, 表面粗糙度最高。退火形成钙钛矿结构之后表面变得平整, 但是随着退火时间的增加, 表面粗糙度变得越来越大。

UV-Vis 和 PL 测试结果表明, 钙钛矿前躯体薄膜在 90 到 130 °C 之间的退火温度条件下能够形成钙钛矿结构, 当温度超过 150 °C 时生成的钙钛矿薄膜发生分解。PLQE 测试结果表明, 在 130 °C 退火 20 min 条件下可以得到较高的

PLQE。AFM 测试结果表明，钙钛矿薄膜表面粗糙度随着退火时间的增加越来越大，但是 PLQE 要退火到一定的时间才能达到最大值，例如在 130 °C 退火 20 min 条件下，薄膜的 PLQE 可以达到 1.1 %，但这时其表面粗糙度达到 1.297 nm，比退火 10 min 的薄膜粗糙。因此器件的效率是 PLQE 和表面粗糙度相互妥协的结果。

### 3.4.3 退火条件对器件性能的影响

使用前面提到的 ITO/PEDOT:PSS/(NMA)<sub>2</sub>PbI<sub>4</sub>/Bphen/Al 器件结构来制备二维钙钛矿 LEDs。

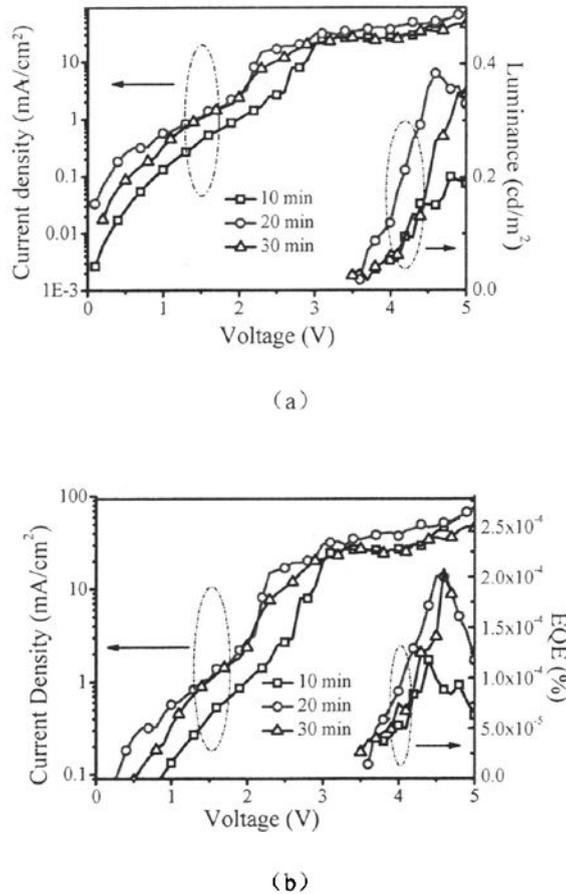


图 3-4 退火条件对器件性能的影响。(a) 电流-电压和亮度-电压曲线，(b) 电流-电压和外量子效率-电压曲线

Fig. 3-4 Influence of annealing conditions on device performance. Dependence of current density, luminance (a) and EQE (b) on driven voltage

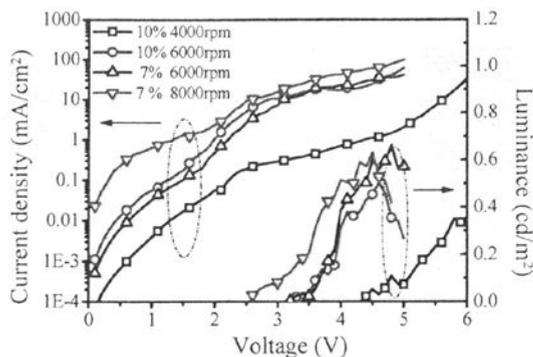
在制备器件时,将质量分数为 10% 的  $(\text{NMA})_2\text{PbI}_4$  前驱体溶液以 6000 rpm 的转速旋涂 30 s,然后使用 130°C 退火。在不同退火时间条件下制备的器件性能如图 3-4 所示。

器件的亮度和外量子效率随着退火时间的增加先增加然后减小。器件在 130 °C 退火 10 min 条件下的开启电压为 3.8 V, EQE 在 4.5 V 处达到最大值,此时的电流密度为 41.5 mA/cm<sup>2</sup>,亮度为 0.15 cd/m<sup>2</sup>;当退火时间增加到 20 min 时,器件的开启电压下降到 3.6 V,最大 EQE 和亮度分别增加到 0.0002 % 和 0.38 cd/m<sup>2</sup>;继续增加退火时间,器件的性能开始下降,当退火时间增加到 30 min 时,器件的开启电压下降了 0.1 V,但是最大亮度和 EQE 都有所下降。对比不同退火时间的器件性能发现,随着退火时间的增加,在相同驱动电压下的电流先增加后减小,这和器件的性能趋势一致。所以退火时间主要影响了器件中载流子注入的势垒,当刚开始退火时,钙钛矿薄膜的表面状态还没有达到最佳,因此器件的效率较差,随着退火时间的增加,钙钛矿薄膜质量变的越来越好,所以器件的性能提高,当退火时间继续增加时,钙钛矿薄膜的表面粗糙度和 PLQE 都开始下降,这时器件的性能又开始下降。

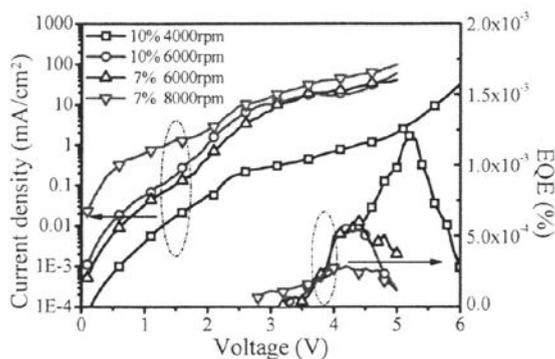
#### 3.4.4 钙钛矿薄膜厚度对器件性能的影响

我们知道,发光层厚度对器件的性能有较大的影响。如果薄膜太厚,注入到活性层的载流子在相遇之前就发生非辐射复合淬灭了,导致器件的外量子效率降低。此外,如果发光层太厚,活性层发射的光子会被材料重新吸收,造成亮度和外量子效率同时下降。

为了研究钙钛矿薄膜厚度对器件性能的影响,首先配制质量分数为 10% 和 7% 的  $(\text{NMA})_2\text{PbI}_4$  前驱体溶液,再以 4000 rpm 和 6000 rpm 的转速旋涂 10% 的前驱体溶液,以 6000 rpm 和 8000 rpm 旋涂 7% 的前驱体溶液,得到不同厚度的钙钛矿薄膜。比较不同钙钛矿层厚度的器件性能,结果如图 3-6 所示。



(a)



(b)

图 3-6 薄膜厚度对器件性能的影响。(a) 电流-电压和亮度-电压曲线, (b) 电流-电压和外量子效率-电压曲线

Fig. 3-6 Influence of perovskite film thicknesses on device performance. Dependence of current density, luminance (a) and EQE (b) on driven voltage

器件的亮度和电流随着薄膜厚度的减小而增加, 外量子效率随薄膜厚度的减小先增加后减小。在 10 % 4000 rpm 条件下制备的器件开启电压为 4.4 V, 在 5.2 V 时外量子效率达到最大值 0.0012 %, 但是器件的亮度很低。在 7 % 6000 rpm 条件下制备的器件开启电压为 3.2 V, 在 4.4 V 时外量子效率达到最大值 0.0006 %, 继续增加电压到 4.6 V 时器件的亮度达到最大值 0.6  $\text{cd}/\text{m}^2$ 。如果继续减小活性层厚度, 器件的开启电压显著减小, 亮度有所增加, 但是器件的外量子效率下降的也很明显。例如在 7 % 8000 rpm 条件下制备器件的开启电压下降到了 2.8 V, 最高亮度增加到 0.63  $\text{cd}/\text{m}^2$ , 但是外量子效率下降到 0.00026 %。从器件的电流密

度,亮度和外量子效率综合分析得到:在活性层较厚时,器件的性能主要受载流子注入的制约,此时器件的串联电阻较大,但是注入到器件中的载流子形成的激子能够比较高效的发生辐射复合,所以虽然器件的亮度很低,但是器件的外量子效率却很高。在活性层厚度较薄时,器件的性能主要受激子辐射复合效率的影响,此时注入到器件中的载流子数目增多,形成的激子相应的也增加了很多倍,但是过高的激子浓度会导致它们之间发生相互碰撞的概率增加,导致器件的外量子效率下降,但是此时器件的亮度还很大。因此只有保持薄膜的厚度在一定范围内,此时串联电阻较小,激子浓度适中,不会因激子的浓度过低而导致器件的亮度很低,也不会因为激子浓度过高而导致器件外量子效率下降。

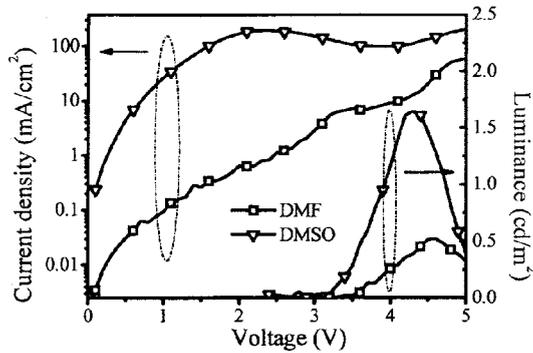
比较不同工艺条件制备的器件性能,发现 7 % 6000 rpm 的条件制备的器件性能最理想。

#### 3.4.5 钙钛矿前驱体溶剂对器件性能的影响

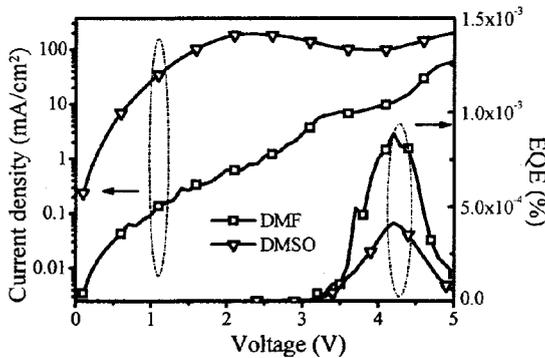
前驱体溶剂能够影响钙钛矿形成的动力学过程,包括成核、生长、聚集等,进而影响钙钛矿材料的性能。本小节研究了不同前驱体溶剂对器件性能的影响。以 DMSO 作为钙钛矿前驱体的溶剂,使用与 3.4.3 和 3.4.4 节相同的方法优化活性层的退火条件和薄膜厚度,得到在 7 % 6000 rpm 130 °C 退火 20 min 条件下制备的器件性能最好,并将 DMSO 和 DMF 作为前驱体溶剂制备的器件性能进行对比,结果如图 3-7 所示。

对比不同溶剂对器件性能的影响后发现,DMSO 器件的亮度比 DMF 器件高很多,其开启电压也较小,但是外量子效率比 DMF 器件小很多。最优的 DMSO 器件的开启电压为 2.4 V,比 DMF 器件的开启电压小了将近 1 V,其最高亮度为  $1.64 \text{ cd/m}^2$ ,是 DMF 器件的 3 倍多,但是其量子效率只有 DMF 器件的一半左右。综合这些因素,DMSO 器件的性能似乎比 DMF 器件的性能更好。但是比较两种器件的电流密度-电压曲线发现:DMSO 器件在启亮前的漏电流是 DMF 器件的 100 多倍,说明 DMSO 溶剂制备的钙钛矿薄膜有很多缺陷,导致器件的并联电阻很大,载流子通过这些并联通道穿过了钙钛矿薄膜,造成器件的外量子效率很低。更严重的是,在 DMSO 器件的亮度开始快速上升阶段其电流却随着电压的增加而减小,而在正常的二极管电流电压特性曲线中是不应该出现这种反常现象

的。因此 DMSO 器件亮度增加导致钙钛矿薄膜的性质发生了变化，使得这种器件不能长时间的工作。



(a)



(b)

图 3-7 溶剂对器件性能的影响。(a) 电流密度-电压和电流密度-亮度曲线，(b) 电流密度-电压和外量子效率-电压曲线

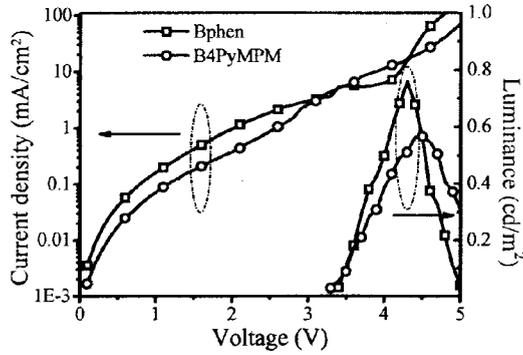
Fig. 3-7 Influence of solvents used in perovskite precursor solution on device performance. Dependence of current density, luminance (a) and EQE (b) on driven voltage

### 3.4.6 电子传输层对器件性能的影响

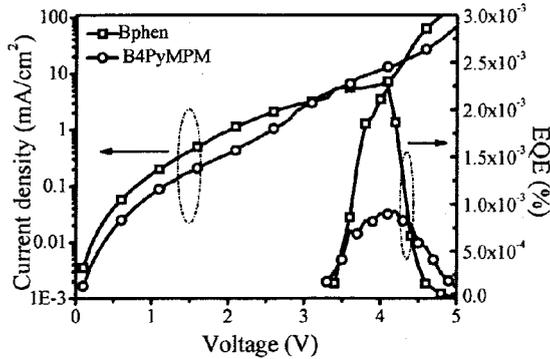
不同的电子传输材料由于其导电能力和能带结构不一样，会与钙钛矿薄膜形成不同的接触情况从而导致不同的界面态，这些情况会影响器件中电子的注入效率并引起器件性能的变化。分别使用 Bphen 和 B4PyMPM 作为电子传输材料。优化电子传输层的厚度，得到 Bphen 在 7 nm 时器件的性能最高；B4PyMPM 厚度在 10 nm 时器件的性能最好。将不同电子传输材料制备的器件性能进行了比较，

结果如图 3-8 所示。

Bphen 器件性能比 B4PyMPM 更好一些, 其外量子效率是 B4PyMPM 器件的 2 倍多。



(a)



(b)

图 3-8 电子传输材料对器件性能的影响。(a) 电流密度-电压和亮度-电压曲线, (b) 电流密度-电压和外量子效率-电压曲线

Fig. 3-8 Influence of electron transport material on device performance current density, luminance (a) and EQE (b) on driven voltage

对比两种电子传输材料制备的器件性能发现, 相比于三维钙钛矿器件, 发现两种材料的电子迁移率和能带结构的差异, 并没有引起器件性能的明显变化。通过前几节器件性能的优化过程发现, 二维钙钛矿器件的性能, 特别是其亮度比三维钙钛矿器件和二维钙钛矿器件在低温下的亮度弱很多。这主要是由于二维钙钛矿材料在室温下激子发生了严重的淬灭。

### 3.4.7 最优器件性能

使用的二维钙钛矿 LEDs 的器件结构为 ITO/PEDOT:PSS/(NMA)<sub>2</sub>Pb<sub>2</sub>I<sub>4</sub>/Bphen/Al, 最终优化的 PEDOT:PSS 和 (NMA)<sub>2</sub>Pb<sub>2</sub>I<sub>4</sub> 的厚度分别为 50 nm 和 35 nm, Bphen 和 Al 的厚度为 7 nm 和 100 nm。

从 3.4.6 节得到在最优化的工艺条件下, 器件的开启电压为 3.4 V, 最高亮度 0.75 cd/m<sup>2</sup>, 最高外量子效率为 0.002 %。

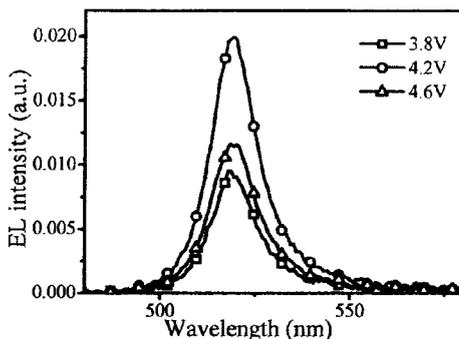


图 3-9 器件在不同电压下的电致发光光谱

Fig. 3-9 Electroluminescence spectra of perovskite device driven under different voltages.

图 3-9 是器件在不同驱动电压下的电致发光光谱。从图中可以得到, 电致发光光谱的中心波长在 520 nm (CIE 坐标 (0.13, 0.77)), 发光光谱的半高宽只有 15 nm。电致发光光谱和薄膜的光致发光光谱非常的吻合, 说明器件发射的光子来自钙钛矿薄膜中激子的辐射复合。电致发光光谱的形状在不同的驱动电压下仍然保持一致, 说明载流子被有效的限制在钙钛矿层中并发生辐射复合, 这个情况并不随外加电压的改变而发生变化。

## 3.5 本章小结

本章利用 NMAI 和 PbI<sub>2</sub> 材料, 使用溶液法制备了在室温下能够正常工作的二维钙钛矿绿光器件。最优器件的最大外量子效率为 0.002 %, 最大亮度为 0.75 cd/m<sup>2</sup>, 器件的开启电压 (3.4 V) 比之前报道开启电压 (24 V) 大大降低。并且确认了器件发射的光子来自于二维钙钛矿材料的激子复合。

二维钙钛矿 LEDs 器件的性能比三维钙钛矿 LEDs 差很多，这主要是由于二维钙钛矿材料中的激子在室温下发生了严重的淬灭。

## 第四章 多量子阱结构钙钛矿电致发光器件

### 4.1 引言

由于薄膜成膜质量的限制,目前三维钙钛矿电致发光器件的最高外量子效率只有 8.53 %, 并且稳定性很差<sup>[71]</sup>。虽然二维钙钛矿薄膜平整度很好,表面覆盖率很高,也很稳定<sup>[72,73]</sup>,但是由于二维钙钛矿薄膜中的激子在室温下易发生淬灭,导致其光致发光效率很低<sup>[39]</sup>。基于钙钛矿材料的电致发光器件的效率和稳定性都有待提高。

多量子阱结构的电致发光器件可以通过平衡载流子注入和限制载流子复合区域来提高器件的效率。但是传统的具有多量子阱结构的薄膜都只有在苛刻的条件下才能制备<sup>[74,75]</sup>。而钙钛矿材料由于有机层和无机层之间的介电常数差异,天然的存在量子阱结构。只需要优化工艺条件就可以制备出具有多量子阱结构的钙钛矿薄膜。

### 4.2 实验试剂和仪器

仪器名称	型号/规格	生产/供应商
透射电子显微镜	Tecnai G2 F20	荷兰 FEI 公司

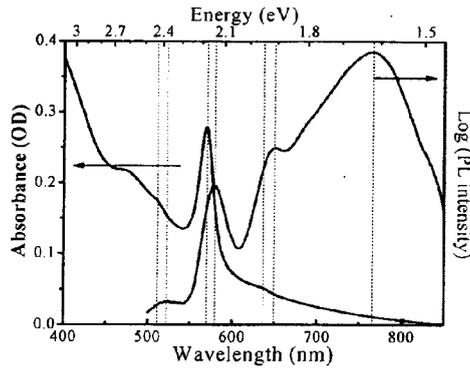
其他实验试剂和仪器参看 2.2 节和 3.2 节

### 4.3 实验步骤

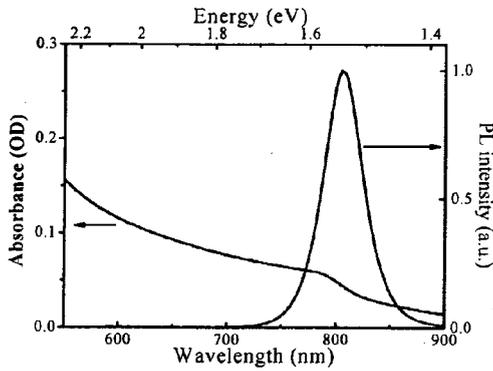
ITO 表面处理以及器件的制备和表征请参看第二章和第三章相关章节。

### 4.4 多量子阱结构钙钛矿薄膜的表征

使用溶液法制备了钙钛矿薄膜 (NFPI<sub>7</sub>)。通过吸收光谱、光致发光光谱和激发谱研究了其光学性质,TEM 和 EDX 研究了薄膜的微观结构。这些测试结果表明 NFPI<sub>7</sub> 钙钛矿薄膜具有多量子阱结构 (Multiple quantum wells, MQWs)。



(a)



(b)

图 4-1 钙钛矿薄膜的吸收和光致发光光谱。(a) NFPI<sub>7</sub>, (b) FAPbI<sub>3</sub>Fig. 4-1 Absorption and PL spectra of NFPI<sub>7</sub> (a) and FAPbI<sub>3</sub> films (b)

之前报道的钙钛矿吸收光谱显示：其在 2.4 eV, 2.2 eV, 2.0 eV 和 1.9 eV 位置处的吸收对应于  $n=1, 2, 3, 4$  的钙钛矿激子吸收<sup>[70,73,76]</sup>。从图 4-1 (a) 中可以看出，薄膜在 2.18 eV 处有一个很强的激子吸收峰，说明薄膜中存在  $n=2$  的钙钛矿成分，在 2.43 eV 和 1.95 eV 处也有两个台阶，对应于  $n=1$  和  $n=4$  的钙钛矿激子吸收。从吸收峰的相对强度可以判断在钙钛矿薄膜中  $n=2$  的钙钛矿成分占主要部分。 $n=3$  的部分没有在吸收光谱上体现出来是因为  $n=2$  的部分吸收很强，掩盖其在光谱上的位置。对于更高  $n$  值的部分在吸收光谱上没有明显的体现，但是在光致发光光谱上，可以发现在 1.62 eV 处有很强的发光峰，这个发光峰接近于  $n=\infty$  即三维钙钛矿 FAPbI<sub>3</sub> 的发光（其发光峰在 1.54 eV，如图 4-1 (b) 所示），在 2.38 eV、2.14 eV、1.91 eV 处也出现了很弱的发光峰，这些峰对应于  $n=1, 2、$

4 的组分的钙钛矿发光。比较钙钛矿薄膜的吸收和发光光谱可以发现,  $n = 2$  的组分在薄膜中所占的比例很高, 但是它的发光却很弱, 反而是  $n = \infty$  的部分发光最强。

NFPI<sub>7</sub> 钙钛矿薄膜的光致发光激发谱 (Photoluminescence excitation spectroscopy, PLE) 证明, 在钙钛矿薄膜中发生了载流子从具有较大激子束缚能的量子阱到具有较小激子束缚能的量子阱转移, 并伴随着从高能到低能的转移过程。薄膜的光致发光激发谱显示: 不同发射波长的激发谱在 2.18 eV 处都有一个很强的吸收峰, 从图 4-1 (a) 吸收光谱得到, 这个位置对应于  $n = 2$  的钙钛矿吸收。这说明钙钛矿材料的光致发光主要来自  $n = 2$  的钙钛矿组分对光子的吸收, 然后将能量转移到大  $n$  值的部分, 并在这些位置发生辐射复合。

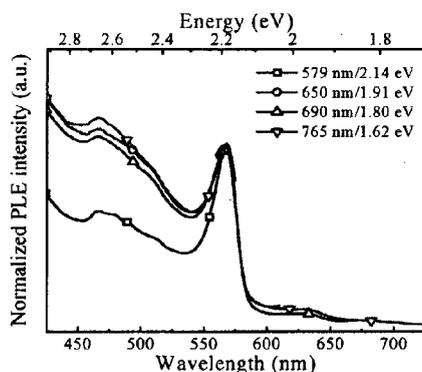


图 4-2 NFPI<sub>7</sub> 钙钛矿薄膜的光致发光激发谱

Fig. 4-2 PL Excitation spectra of NFPI<sub>7</sub> perovskite film

在同一钙钛矿薄膜中存在着具有不同禁带宽度的半导体成分, 而不同  $n$  值的组分都具有量子阱结构, 因此在制备的钙钛矿薄膜中存在着具有不同禁带宽度的量子阱结构, 吸收和光致发光表明在薄膜中发生了能量在不同量子阱之间的转移。

第三章的研究表明, 二维钙钛矿材料在室温下的光致发光量子效率 (PLQE) 异常低, 但是通过制备多量子阱结构的钙钛矿薄膜, 其 PLQE 可以达 60 %。值得注意的是在具有多量子阱结构的钙钛矿薄膜中的主要成分是  $n = 2$  的量子阱, 同时存在着其他  $n$  值得量子阱。具有较小  $n$  值得量子阱的 PLQE 很低, 但是这里测到的薄膜的 PLQE 却很高, 这说明微量的大  $n$  值的量子阱存在, 可以迅速的将能量转移过来以提高 PLQE。这说明能量在不同  $n$  值的量子阱之间传递效率非常

高。

图 4-3 是薄膜在不同激发波长下的荧光光谱强度随着时间的变化情况。结果显示：不同发射波长的光子具有不同的荧光寿命。比较 579 nm/2.14 eV, 650 nm/1.91 eV, 690 nm/1.80 eV, 732 nm/1.69 eV, 765 nm/1.62 eV, 795 nm/1.56 eV 发射波长的荧光寿命得到, 激子的寿命随着发射波长的增加而增加。765 nm/1.62 eV 发射波长的激子具有 10 ns 的寿命, 这个值和文献报道的三维钙钛矿的寿命差不多, 这说明在多量子阱结构的薄膜中缺陷密度非常低。短波荧光寿命短, 长波荧光寿命长也证明了在多量子阱结构的钙钛矿薄膜中发生了能量转移。

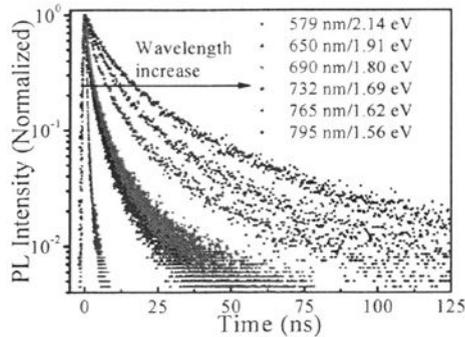


图 4-3 荧光寿命随着激发波长的变化情况

Fig. 4-3 Dependence of charge carrier lifetimes on excitation wavelengths

测试了 NFPI<sub>7</sub> 薄膜的元素分布和高分辨透射电镜, 结果如图 4-4 所示。从图 4-4 (a) 中可以看出, 钙钛矿薄膜在表面处更亮, 根据透射电镜的成像原理, 较亮的部分代表此处的元素序数比较暗部分的元素序数大, 推测此处的 Pb 含量比其他地方的含量高, 而在钙钛矿结构中 n 值越大的部分所含的 Pb 的比例越高, 结合前面的吸收和发光光谱分析, 判断此处较亮的部分是三维钙钛矿, 下面比较暗的部分是含有小 n 值的量子阱, 从图 4-4 (b) 的衍射花样可以判断, 此处是立方结构的 FAPbI<sub>3</sub> 晶体<sup>[77]</sup>。

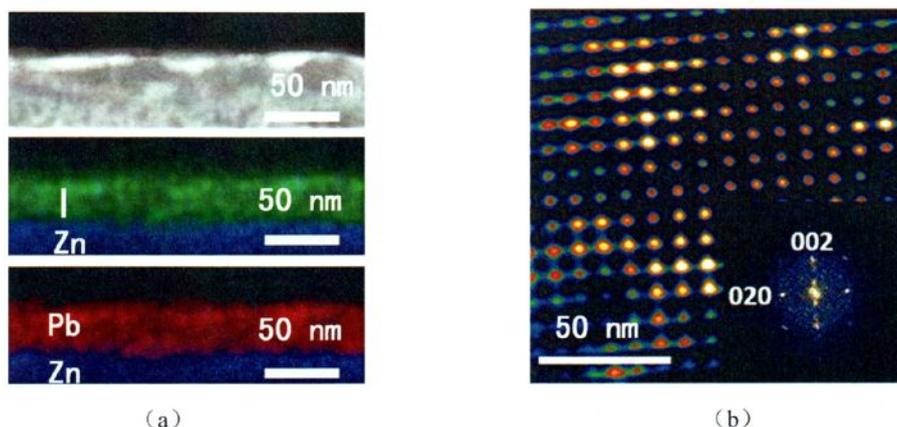


图 4-4 (a) NFPI<sub>7</sub> 钙钛矿薄膜的 EDX 元素分布图, (b) 钙钛矿层中靠近表面部分的高分辨透射电镜的快速傅里叶转换图

Fig. 4-4 EDX mapping of NFPI<sub>7</sub> perovskite film (a), Fast-Fourier-transform-filtered HRTEM image and FFT analyses of a perovskite crystal close to the TFB/perovskite interface (b)

AFM 测试结果表明制备的多量子阱结构钙钛矿薄膜具有平整、均一的表面特性, 其均方根粗糙度只有 2.6 nm

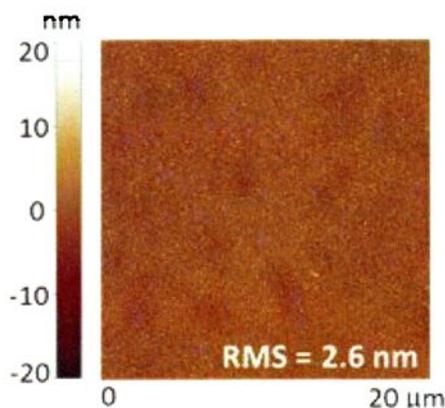


图 4-5 NFPI<sub>7</sub> 钙钛矿薄膜的 AFM 图  
Fig. 4-5 AFM image of NFPI<sub>7</sub> perovskite film

综上所述, 使用溶液法制备了具有多量子阱结构的钙钛矿薄膜, 其主要成分是  $n=2$  的量子阱, 还有  $n=1, 4$  的量子阱和少量的大  $n$  值量子阱。制备的多量子阱结构钙钛矿薄膜具有优异的成膜性能, 能够形成平整、均一的薄膜。钙钛矿薄膜能够发生快速的能量传递过程, 将能量从  $n=2$  的部分转移到了大  $n$  值的量子

阱部分。通过这种方法解决了钙钛矿材料中激子在室温下容易发生淬灭和薄膜表面覆盖率不高的问题

## 4.5 器件制备与表征

### 4.5.1 本章所用器件结构

使用的器件结构如图 4-4 所示。使用 ZnO 作为电子传输层和空穴阻挡层，将单分子层厚度的 PEIE 作为界面修饰层来降低 ZnO 的电子注入势垒，多量子阱钙钛矿材料作为发光层。使用第二章三维钙钛矿器件的最优条件下的 ZnO 层、钙钛矿层、TFB、MoO<sub>3</sub>、金属电极层的厚度作为本章研究的起点。

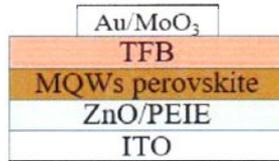
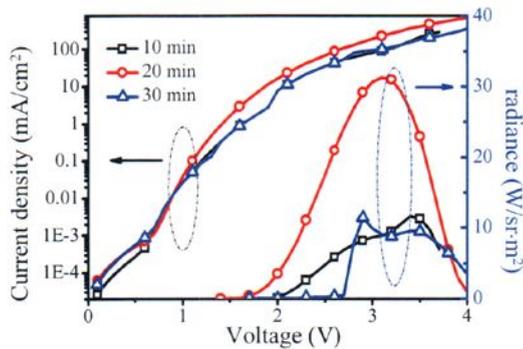


图 4-6 器件结构示意图

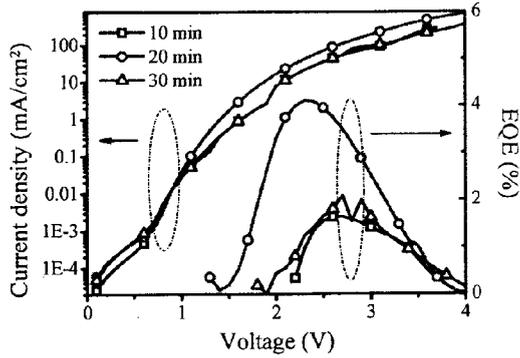
Fig. 4-6 Device structure of MQWs LEDs

### 4.5.2 退火条件对器件性能的影响

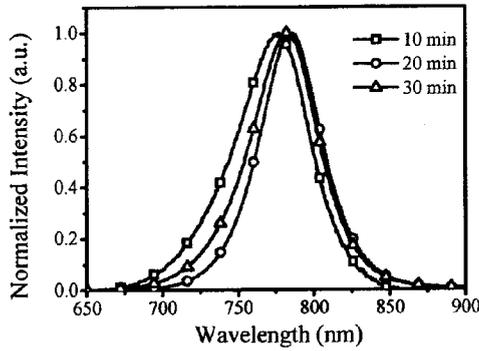
首先研究了退火条件对器件性能的影响。将质量分数为 7 % 的 NFPI<sub>7</sub> 前躯体溶液以 4000 rpm 的转速旋涂 30 s，在 100 °C 下退火不同时间制备的器件性能如图 4-7 所示。



(a)



(b)



(c)

图 4-7 退火条件对器件性能的影响。(a) 电流密度-电压和辐射亮度-电压曲线, (b) 电流密度-电压和外量子效率-电压曲线, (c) 在最大外量子效率下的归一化电致发光光谱  
 Fig. 4-7 Influence of annealing conditions on device performance. Dependence of current density, radiance (a) and EQE (b) on driven voltage, normalized electroluminescence spectrum (c) under a driven voltage of which EQE is maximum.

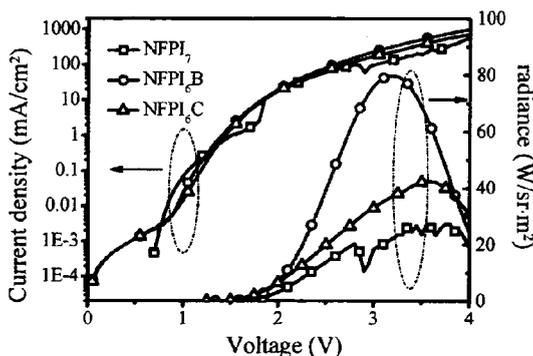
分析图 4-7 可以得到, 器件的性能随着退火时间的增加先增加然后减小。器件在 100 °C 退火 10 min 条件下的开启电压为 2.0 V, 最大辐射亮度和外量子效率分别为 11.62 W/sr·m<sup>2</sup> 和 1.63 %; 当退火时间增加到 20 min 时, 器件的开启电压下降到 1.4 V, 最大辐射亮度和外量子效率分别为 31.26 W/sr·m<sup>2</sup> 和 4.10 %; 继续增加退火时间, 器件的性能开始下降, 当退火时间增加到 30 min 时, 与退火 20 min 相比, 器件的开启电压增加了 0.3 V, 最大辐射亮度和外量子效率分别下降了 63.56 % 和 49.26 %。对比不同退火时间器件在相同驱动电压下的电流发现, 随着退火时间的增加电流先增加后减小, 这和器件的性能趋势一致。所以器件性

能随着退火时间的变化主要是影响了器件中载流子的注入势垒。从电致发光光谱发光峰的峰位得到：发光峰位随着退火时间的增加先发生红移，然后又稍微发生了蓝移。在 100 °C 退火 10 min 条件下器件的发光峰位在 777 nm，当退火时间增加到 20 min 时发光峰位红移到 785 nm，退火时间增加到 30 min 时，峰位又蓝移了 3 nm。因此，当刚开始退火时，由于钙钛矿薄膜中的晶体还没有完全形成钙钛矿结构，所以器件的效率较差。随着退火时间的增加，钙钛矿薄膜质量变的更好，所以器件的性能提高，当退火时间继续增加时，钙钛矿薄膜的表面粗糙度增加和 PLQE 下降，形成的钙钛矿结构被部分的破坏，这时器件的性能又开始下降。

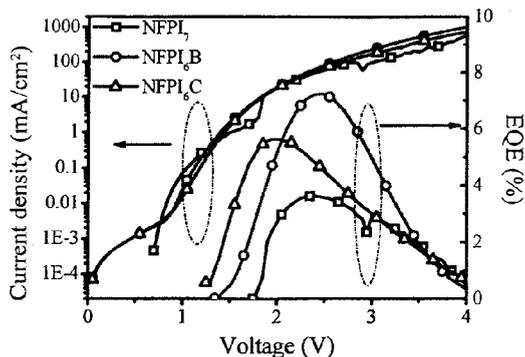
#### 4.5.3 卤素对器件性能的影响

在太阳能电池器件中研究发现使用  $\text{PbCl}_2$  替代  $\text{PbI}_2$  制备的器件性能更好。这主要是由于 Cl 离子改变薄膜生长的动力学过程使钙钛矿薄膜的质量变得更好，而在最终的薄膜中并不存在或者只有极少量的 Cl 离子，这些离子并不影响钙钛矿的禁带宽度。

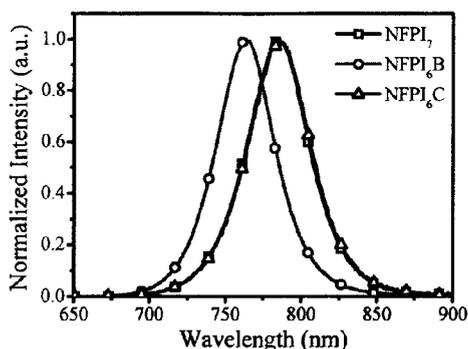
研究了钙钛矿薄膜中的卤素对器件性能的影响。首先配制质量前驱体溶液，溶质为  $\text{NFPI}_7$  (碘)， $\text{NFPI}_6\text{B}$  (溴) 和  $\text{NFPI}_6\text{C}$  (氯)。优化钙钛矿薄膜的退火条件，得到在 100 °C 退火 20 min 条件下，不同卤素钙钛矿薄膜制备的器件的性能都达到最佳，并将这些器件的性能进行比较，结果如图 4-8 所示。



(a)



(b)



(c)

图 4-8 卤素对器件性能的影响。(a) 电流密度-电压和辐射亮度-电压曲线, (b) 电流密度-电压和外量子效率-电压曲线, (c) 在最大外量子效率下的归一化电致发光光谱  
Fig. 4-8 Influence of halogens on device performance. Dependence of current density, radiance (a) and EQE (b) on driven voltage, normalized electroluminescence spectrum (c) under a driven voltage of which EQE is maximum.

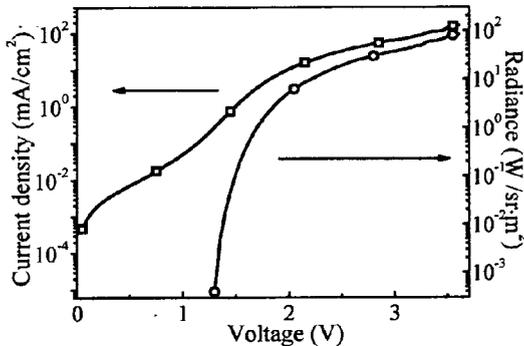
从图 4-8 可以得到, 器件的最佳性能按 Br, Cl, I 的顺序减小。NFPI<sub>7</sub> 器件的开启电压为 1.7 V, 最大辐射亮度和此时的电流密度分别为 27.37 W/sr·m<sup>2</sup> 和 229 mA/cm<sup>2</sup>, 最大的外量子效率为 3.62 %; NFPI<sub>6B</sub> 器件的开启电压下降到 1.3 V, 最大辐射亮度和此时的电流密度分别为 79.39 W/sr·m<sup>2</sup> 和 123 mA/cm<sup>2</sup>, 最大的外量子效率为 7.24 %; 将薄膜中的溴替换成氯制备的器件的性能开始下降, 与 NFPI<sub>6B</sub> 相比, NFPI<sub>6C</sub> 器件的开启电压下降了 0.1 V, 但是最大辐射亮度和外量子效率也降低了, 最大辐射亮度和此时的电流密度分别为 42.65 W/sr·m<sup>2</sup> 和 229 mA/cm<sup>2</sup>, 最大的外量子效率为 5.63 %。对比不同卤素器件在相同驱动电压下的

电流发现：NFPI<sub>7</sub> 器件在开启之前的漏电流很大，开启之后不同器件的电流差不多，因此 NFPI<sub>7</sub> 器件性能较差是因为器件中的漏电流较大，NFPI<sub>6C</sub> 器件在相同电流密度下的亮度和外量子效率比 NFPI<sub>6B</sub> 器件小，因此 NFPI<sub>6C</sub> 器件性能不如 NFPI<sub>6B</sub>，这是因为在 NFPI<sub>6C</sub> 薄膜中注入的载流子有一部分发生了非辐射复合。从电致发光光谱发光峰的峰位得到：NFPI<sub>6B</sub> 器件的发光峰相对于 NFPI<sub>7</sub> 发生了 12 nm 的蓝移，NFPI<sub>6C</sub> 发光峰与 NFPI<sub>7</sub> 完全一致。NFPI<sub>7</sub> 器件的发光峰位在 785 nm，NFPI<sub>6B</sub> 器件发光峰位蓝移到 783 nm，NFPI<sub>6C</sub> 峰位又红移移到 785 nm。因此，NFPI<sub>6C</sub> 器件性能提升的原因与在其钙钛矿太阳能电池中所起的作用一样：即 Cl 离子的存在改变了钙钛矿薄膜的生长动力学过程，使制备的薄膜质量更好，但是并不改变薄膜的电学特性。NFPI<sub>6B</sub> 器件性能最好，是因为 Br 离子进入了钙钛矿薄膜的晶格当中，改变了薄膜中多量子阱结构的性质，使注入的载流子辐射复合效率更高。

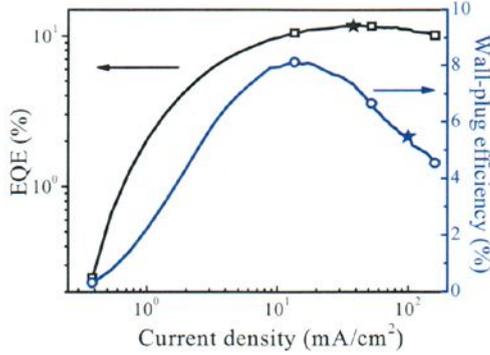
对比 NFPI<sub>6B</sub> 和 NFPI<sub>6C</sub> 器件的开启电压和电致发光光谱发光峰得到：器件的开启电压比电致发光峰处的能量还要小，说明在这两种器件结构中没有载流子注入势垒，因此我们设计的合理的器件结构也是获得较高器件性能的原因之一。

#### 4.5.4 最优器件性能

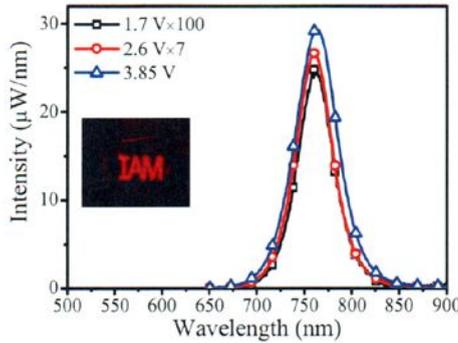
使用 NFPI<sub>6B</sub> 钙钛矿先驱体溶液，制备的最佳性能器件的参数如图 4-9 所示。



(a)



(b)



(c)

图 4-9 (a) 电流密度-电压和辐射亮度-电压曲线, (b) 电流密度-电压和外量子效率-电压曲线, (c) 在不同驱动电压下的归一化电致发光光谱

Fig. 4-9 Dependence of current density, radiance (a) and EQE (b) on driven voltage, normalized electroluminescence spectrum (c) under driven voltage of 1.70 V, 2.60V, 3.85 V. the EL spectrum in the CIE-1931 coordinate (d)

分析图 4-9 可以得到, 器件的开启电压为 1.35 V, 在 2.6 V 处外量子效率达到最大值 11.72 %, 对应的内量子效率为 52%, 这是目前为止效率最高的钙钛矿 LEDs 器件。52%的内量子效率意味着每向器件中注入两个电子就会产生一个光子, 如果优化器件的几何结构提高出光效率, 器件的性能还有很大的提升空间。

由于钙钛矿材料自由载流子复合特性, 钙钛矿器件在高电流密度下仍然保持着较高的效率, 例如在 107 mA/cm<sup>2</sup> 的电流密度下, 器件的外量子效率仍然保持在 10.4 %, 对应的电光转化效率为 5.5 %, 高于目前世界上性能最佳的真空沉积法制备的有机电致发光器件在相同电流密度下的电光转化效率<sup>[78-80]</sup>。

从图 (c) 可以得到：器件的发光峰在 763 nm，半高宽为 50 nm。电致发光光谱的形状在不同的驱动电压下仍然保持一致，说明载流子被有效的限制在钙钛矿层中并发生辐射复合。这种情况并不随外加电压的改变而发生变化。

多量子阱结构的钙钛矿薄膜表面很平整，覆盖率很高，因此可以用来制备大面积的器件。图 4-10 是有效面积为  $64 \text{ mm}^2$  器件的性能。

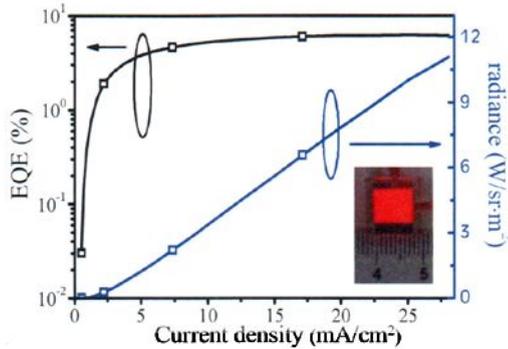


图 4-10  $64 \text{ mm}^2$  有效面积的器件外量子效率-电流密度和辐射亮度-电流密度曲线  
Fig. 4-10 Dependence of EQE and radiance on current density of device with an area of  $64 \text{ mm}^2$

大面积的器件效率是小面积器件的 1/2 左右，考虑到这时器件面积是小面积器件的 20 多倍，而器件的效率只下降了一半左右，说明钙钛矿薄膜的质量非常高（这里电压只加到了 3.35 V，是因为这时器件发射光子的功率已经超过了检测器的检测上限）。

统计了 70 个相同条件下制备的器件的性能分布，结果如图 4-11。从图中可以看出，器件的平均外量子效率为 8.8%，器件效率的标准方差为 11%，说明这种钙钛矿薄膜可以制备可靠的 LEDs 器件。

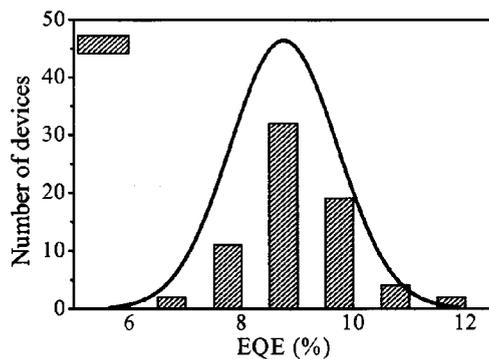
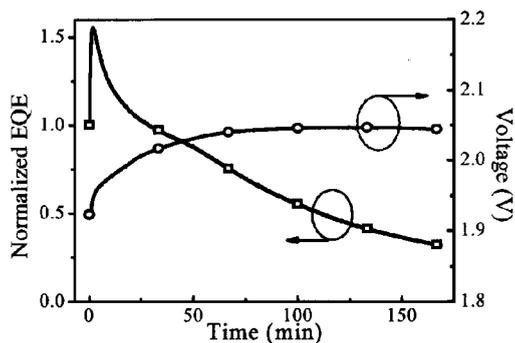


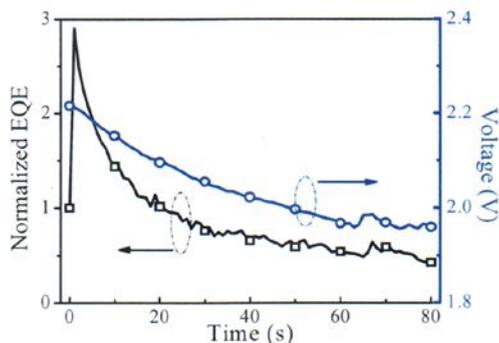
图 4-11 70 个器件的外量子效率统计

Fig 4-11 Histograms of peak EQE measured from 70 devices.

NFPI<sub>6</sub>B 钙钛矿器件的寿命和对比的三维 FAPbI<sub>3</sub> 器件的寿命如图 4-12 所示。三维器件在 10 mA/cm<sup>2</sup> 的驱动电压下, 大约过了 76 s, 器件的效率就下降到了原来的 50%, 而 NFPI<sub>6</sub>B 钙钛矿器件需要经过 110 min 才会下降到这个水平。这说明 NFPI<sub>6</sub>B 钙钛矿器件不仅提高了器件的效率, 而且也大大提高了器件的寿命。



(a)



(b)

图 4-12 在  $10 \text{ mA/cm}^2$  的驱动电流密度下 (a) NFPI<sub>6</sub>B 和 (b) FAPbI<sub>3</sub> 器件的效率随着时间的变化情况

Fig. 4-12 Dependence of efficiencies on time for NFPI<sub>6</sub>B device (a) and FAPbI<sub>3</sub> device (b) tested at a constant current density of  $10 \text{ mA/cm}^2$ .

#### 4.6 高性能多量子阱器件形成的原因

本小节进行了器件截面的 TEM 测试, 结果如图 4-13 所示。器件的截面明显分为 5 层, 从上到下依次是金电极层 (80nm), TFB/MoO<sub>3</sub> 层 (40 nm), 钙钛矿层 (30 nm), ZnO 层 (30 nm), 最下面的是 ITO 电极。

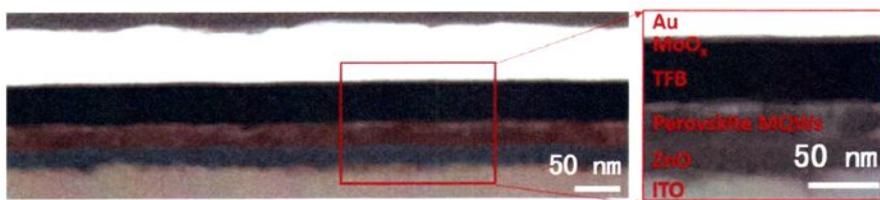


图 4-13 ITO/ZnO/NFPI<sub>7</sub>/TFB/MoO<sub>3</sub>/Au 多层薄膜的截面 TEM 图

Fig. 4-13 Cross-sectional scanning transmission electron microscopy (STEM) image of ITO/ZnO/NFPI<sub>7</sub>/TFB/MoO<sub>3</sub>/Au multilayer

在 4.4 节已经验证不同禁带宽度的量子阱在钙钛矿薄膜中具有特殊的空间分布, 在接近 TFB 下表面处的成分是具有较大  $n$  值的钙钛矿晶体, 更向下的是  $n$  值较小的钙钛矿组分。在多量子阱钙钛矿器件中, 注入的电子需要经过 30 nm 厚的 ZnO, 再经过几乎整个钙钛矿薄膜厚度后到达发光区域; 与此同时, 空穴需要

经过 40 nm 厚的 TFB 到达钙钛矿与 TFB 的界面处发光,在这些材料中 ZnO 的电子迁移率远大于 TFB 的空穴迁移率,当电子输运到钙钛矿层与 TFB 层的界面时,空穴也正好到达 TFB 层与钙钛矿层的界面处与之发生辐射复合。通过这种平衡的载流子运动过程,将注入的电子和空穴有效的限制在 TFB 与钙钛矿薄膜界面处的高 PLQE 区域,实现高效的辐射复合。

总之,ZnO 与 TFB 巨大的载流子迁移率差异以及钙钛矿薄膜中不同量子阱结构的空分布,使电子和空穴能够非常平衡的注入到发光层中,从而实现高效的钙钛矿 LEDs 器件。

## 4.7 本章小结

本章首次制备了具有多量子阱结构的钙钛矿薄膜,并在 ZnO 衬底上优化了工艺条件,制备了高效的钙钛矿 LEDs。

(1) 首先制备了具有多量子阱结构的钙钛矿薄膜,通过光致发光光谱,光致发光激发谱,荧光寿命测试等表征方法确认了制备的钙钛矿薄膜具有多量子阱结构。

制备了多量子阱钙钛矿 LEDs 器件。研究发现:

(2) 在 ZnO 衬底上,当退火温度为 100 °C,退火时间为 20 min 左右时,器件的效率最高。其开启电压、最高外量子效率、最高辐射亮度、最高电光转化效率分别为 1.3 V、11.7 %、82.5 W/sr·m<sup>2</sup> 和 8.1 %。器件在 100 mA/cm<sup>2</sup> 下的电光转化效率为 5.5 %,高于目前世界上性能最佳的真空沉积法制备的有机电致发光器件在相同电流密度下的电光转化效率。

(3) 研究了卤素对器件的性能的影响。研究发现,钙钛矿器件的发光峰位随 Br, Cl, I 顺序红移,效率按 Br, Cl, I 的顺序减小。

(4) 制备了有效面积为 64 mm<sup>2</sup> 的大面积器件,器件的最高效率为 6.2 %,比目前报道的最高近红外钙钛矿 LEDs 的效率还要高。

(5) 研究了这种钙钛矿 LEDs 成膜工艺的可靠性,在相同的制备工艺下,统计了 70 个器件的性能分布,发现器件的最高效率为 11.7 %,平均效率为 8.8 %,方差为 11 %,说明使用这种简单的一步法旋涂工艺可以制备出重复性较高的高

效钙钛矿 LEDs 器件。

(6) 研究了钙钛矿 LEDs 对电流的稳定性。发现在相同的电流密度条件下，具有多量子阱结构钙钛矿器件的寿命是纯三维钙钛矿器件寿命的 100 多倍。

(7) 研究了高性能钙钛矿 LEDs 的形成原因。推测 ZnO 和 TFB 巨大的载流子迁移率差异和钙钛矿薄膜中不同组分的特殊空间分布，使载流子复合中心被限制在高荧光效率区间，从而可以实现高效的电致发光过程。

## 总结与展望

三维有机-无机杂化钙钛矿器件在短短几年的时间里得到了飞速的发展。其在太阳能电池领域的发展已经赶上了多晶硅太阳能电池<sup>[45]</sup>。在 LEDs 领域,绿光器件效率已经达到了 8.5%。但是在 LEDs 领域仍然存在着许多的问题,主要有:钙钛矿器件的效率和寿命不理想。

针对这些问题,做了相应的研究。现总结如下:

(1) 分别研究了 HBr 添加剂对钙钛矿成膜质量的影响, DMSO 溶剂退火对薄膜表面覆盖率的影响和 THF 表面钝化对降低钙钛矿薄膜缺陷作用。研究表明, HBr 能够提高钙钛矿薄膜的成膜质量; 微量的 DMSO 能够极大的影响钙钛矿薄膜的表面覆盖率; THF 可以有效的降低钙钛矿表面的缺陷。

(2) 优化了二维钙钛矿器件结构, 制备出在室温下能够正常工作的绿光 LEDs 器件, 其最大的外量子效率为 0.002%, 最大亮度为 0.75 cd/m<sup>2</sup>, 器件的开启电压 (3.4 V) 比之前报道的开启电压大大降低 (24 V) 并且器件发射的光子来自二维钙钛矿材料的激子辐射复合。

(3) 首次制备了一种具有多量子阱结构的钙钛矿薄膜, 对其光电特性进行了研究, 并将这种具有多量子阱结构的钙钛矿薄膜应用到钙钛矿电致发光器件。通过优化工艺, 制备出目前效率最高的钙钛矿 LEDs, 其开启电压、最高外量子效率、最高辐射亮度, 最高电光转化效率分别为 1.3 V、11.7%、82.5 W/sr·m<sup>2</sup>, 8.12%。器件在 100 mA/cm<sup>2</sup> 下的电光转化效率为 5.5%, 高于目前世界上性能最佳的真空沉积法制备的有机电致发光器件在相同电流密度下的电光转化效率。器件表现出优异的稳定性, 在 10 mA/cm<sup>2</sup> 的电流密度下, 器件的寿命是常规三维钙钛矿器件的 100 多倍。此外, 由于多量子阱结构钙钛矿薄膜的表面覆盖率高、成膜均匀性好, 可以制备具有较高性能的大面积 PeLEDs。

(4) 研究了高效钙钛矿 LEDs 的形成原因。研究发现, 钙钛矿薄膜中不同组分的特殊空间分布和 ZnO 与 TFB 巨大的载流子迁移率差异, 使载流子复合中心被限制在高荧光效率区间, 从而实现高效的电致发光过程。

本论文围绕 NMAI 材料, 研究了其二维钙钛矿器件的性能; 通过制备具有

多量子阱结构的钙钛矿薄膜，实现了目前效率最高的钙钛矿 LEDs。但是相关的工作仍然值得深入的研究，具体包括以下几个方面：

(1) 高效器件中钙钛矿薄膜具有特殊的空间分布，这种分布对获得高效器件至关重要。但是这个过程是自发形成的，对其形成的动力学过程我们并不了解。如果可以人为的控制这个过程，并结合材料工程，可以制备出器件效率更高的 PeLEDs 器件。

(2) 在目前所有的高效钙钛矿器件中，使用的材料中都含有铅元素，但是铅元素对环境和人体都有一定的危害。因此寻找一种可以替代的元素，并且能够保持器件的高效率，对钙钛矿器件的发展具有重要的意义。

虽然现阶段钙钛矿器件还存在各种问题，但是随着钙钛矿 LEDs 器件领域的飞速发展，这些问题迟早会被解决。

## 参考文献

- [1] 海兵 爱迪生和电灯-电灯发明一百周年. 世界知识[J].1992, (21)
- [2] H S Kim, S H Im, N G Park. Organolead halide perovskite: New horizons in solar cell research. The Journal of Physical Chemistry C [J]. 2014, 118 (11): 5615-5625.
- [3] G Kieslich, S Sun, A K Cheetham. Solid-state principles applied to organic-inorganic perovskites: new tricks for an old dog. Chemical Science [J].2014, 5 (12): 4712-4715.
- [4] Z Fan, K Sun, J Wang. Perovskites for photovoltaic: a combined review of organic-inorganic halide perovskites and ferroelectric oxide perovskites. Journal of Materials Chemistry A [J].2015, 3 (37): 18809-18828.
- [5] Y Kawamura, H Mashiyama, K Hasebe. Structural study on cubic-tetragonal transition of  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ . Journal of the Physical Society of Japan [J].2002, 71 (7): 1694-1697.
- [6] T Baikie, N S Barrow, Y Fang, et al. A combined single crystal neutron/X-ray diffraction and solid-state nuclear magnetic resonance study of the hybrid perovskites  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$  ( $X = \text{I}, \text{Br}$  and  $\text{Cl}$ ). Journal of Materials Chemistry A [J].2015, 3 (17): 9298-9307.
- [7] D B Mitzi, K Chondroudis, C R Kagan. Organic-inorganic electronics. IBM journal of research and development [J].2001, 45 (1): 29-45.
- [8] A Kojima, K Teshima, Y Shirai, et al. Organometal halide perovskites as visible-light sensitizers for photovoltaic cells. Journal of the American Chemical Society [J].2009, 131 (17): 6050-6051.
- [9] J H Im, C R Lee, J W Lee, et al. 6.5% efficient perovskite quantum-dot-sensitized solar cell. Nanoscale [J].2011, 3 (10): 4088-4093.
- [10] H S Kim, C R Lee, J H Im, et al. Lead Iodide Perovskite Sensitized All-Solid-State Submicron Thin Film Mesoscopic Solar Cell with Efficiency Exceeding 9%. Scientific Reports [J].2012, 2:591.
- [11] P Docampo, J M Ball, M Darwich, et al. Efficient organometal trihalide perovskite planar-heterojunction solar cells on flexible polymer substrates. Nature communications [J].2013, 4:2761.
- [12] J W Lee, D J Seol, A N Cho, et al. High - Efficiency Perovskite Solar Cells Based on the Black Polymorph of  $\text{HC}(\text{NH}_2)_2\text{PbI}_3$ . Advanced Materials [J].2014, 26 (29): 4991-4998.
- [13] W A Laban, L Egar. Depleted hole conductor-free lead halide iodide heterojunction solar cells. Energy & Environmental Science [J]. 2013, 6 (11): 3249-3253.
- [14] B Cai, Y Xing, Z Yang, et al. High performance hybrid solar cells sensitized by organolead halide perovskites. Energy & Environmental Science [J].2013, 6 (5): 1480-1485.
- [15] J Qiu, Y Qiu, K Yan, et al. All-solid-state hybrid solar cells based on a new organometal halide perovskite sensitizer and one-dimensional  $\text{TiO}_2$  nanowire arrays. Nanoscale [J]. 2013, 5 (8): 3245-3248.
- [16] D Bi, S J Moon, L Häggman, et al.Using a two-step deposition technique to prepare perovskite ( $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ ) for thin film solar cells based on  $\text{ZrO}_2$  and  $\text{TiO}_2$  mesostructures. Rsc Advances [J]. 2013, 3 (41): 18762-18766.
- [17] Q Chen, H Zhou, Z Hong, et al. Planar heterojunction perovskite solar cells via

- vapor-assisted solution process. *Journal of the American Chemical Society* [J]. 2013, 136 (2): 622-625.
- [18] Y Ogomi, A Morita, S Tsukamoto, et al.  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{S}_{n-x}\text{Pb}_{(1-x)}\text{I}_3$  Perovskite Solar Cells Covering up to 1060 nm. *The journal of physical chemistry letters* [J]. 2014, 5 (6): 1004-1011.
- [19] E Edri, S Kirmayer, D Cahen, et al. High open-circuit voltage solar cells based on organic-inorganic lead bromide perovskite. *The journal of physical chemistry letters* [J]. 2013, 4 (6): 897-902.
- [20] S Colella, E Mosconi, P Fedeli, et al.  $\text{MAPbI}_{3-x}\text{Cl}_x$  Mixed Halide Perovskite for Hybrid Solar Cells: The Role of Chloride as Dopant on the Transport and Structural Properties. *Chemistry of Materials* [J]. 2013, 25 (22): 4613-4618.
- [21] K Mahmood, B S Swain, H S Jung. Controlling the surface nanostructure of ZnO and Al-doped ZnO thin films using electrostatic spraying for their application in 12% efficient perovskite solar cells. *Nanoscale* [J]. 2014, 6 (15): 9127-9138.
- [22] A Mei, X Li, L Liu, et al. A hole-conductor-free, fully printable mesoscopic perovskite solar cell with high stability. *Science* [J]. 2014, 345 (6194): 295-298.
- [23] D Liu, T L Kelly. Perovskite solar cells with a planar heterojunction structure prepared using room-temperature solution processing techniques. *Nature photonics* [J]. 2014, 8 (2): 133-138.
- [24] J S Manser, P V Kamat. Band filling with free charge carriers in organometal halide perovskites. *Nature Photonics* [J]. 2014, 8 (9): 737-743.
- [25] C S Ponseca, Jr, T J Savenije et al. Organometal halide perovskite solar cell materials rationalized: ultrafast charge generation, high and microsecond-long balanced mobilities, and slow recombination. *Journal of the American Chemical Society* [J]. 2014, 136 (14): 5189-5192.
- [26] P Schulz, E Edri, S Kirmayer, et al. Interface energetics inorgano-metal halide perovskite-based photovoltaic cells. *Energy & Environmental Science* [J]. 2014, 7 (4): 1377-1381.
- [27] M Era, S Morimoto, T Tsutsui, et al. Organic-inorganic heterostructure electroluminescent device using a layered perovskite semiconductor  $(\text{C}_6\text{H}_5\text{C}_2\text{H}_4\text{NH}_3)_2\text{PbI}_4$ . *Applied physics letters* [J]. 1994, 65 (6): 676-678.
- [28] T Hattori, T Taira, M Era, et al. Highly efficient electroluminescence from a heterostructure device combined with emissive layered-perovskite and an electron-transporting organic compound. *Chemical physics letters* [J]. 1996, 254 (1): 103-108.
- [29] K Chondroudis, D B Mitzi. Electroluminescence from an organic-inorganic perovskite incorporating a quaterthiophene dye within lead halide perovskite layers. *Chemistry of materials* [J]. 1999, 11 (11): 3028-3030.
- [30] F Deschler, M Price, S Pathak, et al. High photoluminescence efficiency and optically pumped lasing in solution-processed mixed halide perovskite semiconductors. *The journal of physical chemistry letters* [J]. 2014, 5 (8): 1421-1426.
- [31] G Xing, N Mathews, S S Lim, et al. Low-temperature solution-processed wavelength-tunable perovskites for lasing. *Nat. Mater* [J]. 2014, 13 (5): 476-480.
- [32] Z K Tan, R S Moghaddam, M L Lai, et al. Bright light-emitting diodes based on organometal

- halide perovskite. *Nature nanotechnology* [J]. 2014, 9 (9): 687-692.
- [33] J P Wang, N N Wang, Y Z Jin, et al. Interfacial Control Toward Efficient and Low-Voltage Perovskite Light-Emitting Diodes. *Advanced Materials* [J]. 2015, 27 (14): 2311-2316.
- [34] G Li, Z K Tan, D Di, et al. Efficient light-emitting diodes based on nanocrystalline perovskite in a dielectric polymer matrix. *Nano letters* [J]. 2015, 15 (4): 2640-2644.
- [35] Y H Kim, H Cho, J H Heo, et al. Multicolored Organic/Inorganic Hybrid Perovskite Light-Emitting Diodes. *Advanced Materials* [J]. 2015, 27 (7): 1248-1254.
- [36] Y C Hsiao, T Wu, M Li, et al. Magneto - Optical Studies on Spin-Dependent Charge Recombination and Dissociation in Perovskite Solar Cells. *Advanced Materials* [J]. 2015, 27 (18): 2899-2906.
- [37] F Zhang, H Zhong, C Chen, et al. Brightly luminescent and color-tunable colloidal  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$  (X= Br, I, Cl) quantum dots: potential alternatives for display technology. *ACS nano* [J]. 2015, 9 (4): 4533-4542.
- [38] L Protesescu, S Yakunin, M I Bodnarchuk, et al. Nanocrystals of cesium lead halide perovskites ( $\text{CsPbX}_3$ , X= Cl, Br, and I): novel optoelectronic materials showing bright emission with wide color gamut. *Nano letters* [J]. 2015, 15 (6): 3692-3696.
- [39] K Gauthron, J S Lauret, L Doyennette, et al. Optical spectroscopy of two-dimensional layered  $(\text{C}_6\text{H}_5\text{C}_2\text{H}_4\text{NH}_3)_2\text{PbI}_4$  perovskite. *Optics express* [J]. 2010, 18 (6): 5912-5919.
- [40] J Lee, E S Koteles, M O Vassell. Luminescence linewidths of excitons in GaAs quantum wells below 150 K. *Physical Review B* [J]. 1986, 33 (8): 5512.
- [41] S D Stranks, V M Burlakov, T Leijtens, et al. Recombination kinetics in organic-inorganic perovskites: excitons, free charge, and subgap states. *Physical Review Applied* [J]. 2014, 2 (3): 034007.
- [42] 曹春娥, 顾辛勇 无机材料测试技术[M].武汉: 武汉理工大学出版社, 2001
- [43] 刘恩科, 朱秉升, 罗晋生 半导体物理学[M]. 第七版.北京: 电子工业出版社, 2011
- [44] 郝允祥, 陈遐举, 张保洲 光度学[M]. 北京: 中国计量出版社, 2010
- [45] National Renewable Energy Laboratory (NREL), Research Cell Efficiency Records, 2015
- [46] M M Lee, J Teuscher, T Miyasaka, et al. Efficient hybrid solar cells based on meso-superstructured organometal halide perovskites. *Science* [J]. 2012, 338 (6107): 643-647.
- [47] L Wang, C McCleese, A Kovalsky, et al. Femtosecond time-resolved transient absorption spectroscopy of  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  perovskite films: Evidence for passivation effect of  $\text{PbI}_2$ . *Journal of the American Chemical Society* [J]. 2014, 136 (35): 12205-12208.
- [48] C S Ponseca, Jr, T J Savenije et al. Organometal halide perovskite solar cell materials rationalized: ultrafast charge generation, high and microsecond-long balanced mobilities, and slow recombination. *Journal of the American Chemical Society* [J]. 2014, 136 (14): 5189-5192.
- [49] H Oga, A Saeki, Y Ogomi, et al. Improved understanding of the electronic and energetic landscapes of perovskite solar cells: high local charge carrier mobility, reduced recombination, and extremely shallow traps. *Journal of the American Chemical Society* [J]. 2014, 136 (39): 13818-13825.
- [50] Y Zhao, A M Nardes, K Zhu. Solid-state mesostructured perovskite  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  solar cells:

- charge transport, recombination, and diffusion length. *The journal of physical chemistry letters* [J]. 2014, 5 (3): 490-494.
- [51] Y Zhao, A M Nardes, K Zhu. Mesoporous perovskite solar cells: material composition, charge-carrier dynamics, and device characteristics. *Faraday Discuss* [J]. 2015, 176: 301-312.
- [52] D Bi, A M El-Zohry, A Hagfeldt, et al. Unraveling the effect of  $\text{PbI}_2$  concentration on charge recombination kinetics in perovskite solar cells. *ACS Photonics* [J]. 2015, 2 (5): 589-594.
- [53] T Leijtens, B Lauber, G E Eperon, et al. The importance of perovskite pore filling in organometal mixed halide sensitized  $\text{TiO}_2$ -based solar cells. *The journal of physical chemistry letters* [J]. 2014, 5 (7): 1096-1102.
- [54] C Wehrenfennig, G E Eperon, M B Johnston, et al. High charge carrier mobilities and lifetimes in organolead trihalide perovskites. *Advanced materials* [J]. 2014, 26 (10): 1584-1589.
- [55] S D Stranks, G E Eperon, G Grancini, et al. Electron-hole diffusion lengths exceeding 1 micrometer in an organometal trihalide perovskite absorber. *Science* [J]. 2013, 342 (6156): 341-344.
- [56] K Liang, D B Mitzi, M T Prikas. Synthesis and characterization of organic-inorganic perovskite thin films prepared using a versatile two-step dipping technique. *Chemistry of materials* [J]. 1998, 10 (1): 403-411.
- [57] J H Heo, H J Han, D Kim, et al. Hysteresis-less inverted  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  planar perovskite hybrid solar cells with 18.1% power conversion efficiency. *Energy & Environmental Science* [J]. 2015, 8 (5): 1602-1608.
- [58] J H Heo, D H Song, H J Han, et al. Planar  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  perovskite solar cells with constant 17.2% average power conversion efficiency irrespective of the scan rate. *Advanced Materials* [J]. 2015, 27 (22): 3424-3430.
- [59] M Xiao, F Huang, W Huang, et al. A fast deposition-crystallization procedure for highly efficient lead iodide perovskite thin-film solar cells. *Angewandte Chemie* [J]. 2014, 126 (37): 10056-10061.
- [60] E D Gaspera, Y Peng, Q Hou, et al. Ultra-thin high efficiency semitransparent perovskite solar cells. *Nano Energy* [J]. 2015, 13: 249-257.
- [61] J H Heo, D H Song, S H Im. Planar  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$  Hybrid Solar Cells with 10.4% Power Conversion Efficiency, Fabricated by Controlled Crystallization in the Spin-Coating Process. *Advanced Materials* [J]. 2014, 26 (48): 8179-8183.
- [62] X Liu, H Wang, T Yang, et al. Solution-processed ultrasensitive polymer photodetectors with high external quantum efficiency and detectivity. *ACS applied materials & interfaces* [J]. 2012, 4 (7): 3701-3705.
- [63] G Li, Y Yao, H Yang, et al. "Solvent Annealing" Effect in Polymer Solar Cells Based on Poly (3-hexylthiophene) and Methanofullerenes. *Advanced Functional Materials* [J]. 2007, 17 (10): 1636-1644.
- [64] Z Xiao, Q Dong, C Bi, et al. Solvent Annealing of Perovskite-Induced Crystal Growth for Photovoltaic-Device Efficiency Enhancement. *Advanced Materials* [J]. 2014, 26 (37): 6503-6509.
- [65] W J Yin, T Shi, Y Yan. Unusual defect physics in  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  perovskite solar cell absorber. *Applied Physics Letters* [J]. 2014, 104 (6): 063903.

- [66] A Abate, M Saliba, D J Hollman, et al. Supramolecular halogen bond passivation of organic–inorganic halide perovskite solar cells. *Nano letters* [J]. 2014, 14 (6): 3247-3254.
- [67] N K Noel, A Abate, S D Stranks, et al. Enhanced photoluminescence and solar cell performance via Lewis base passivation of organic–inorganic lead halide perovskites. *ACS nano* [J]. 2014, 8 (10): 9815-9821.
- [68] T Ishihara, J Takahashi, Goto T. Exciton state in two-dimensional perovskite semiconductor (C<sub>10</sub>H<sub>21</sub>NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>PbI<sub>4</sub>. *Solid state communications* [J]. 1989, 69 (9): 933-936.
- [69] T Ishihara, J Takahashi, T Goto. Optical properties due to electronic transitions in two-dimensional semiconductors (C<sub>n</sub>H<sub>2n+1</sub>NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>PbI<sub>4</sub>. *Physical review B* [J]. 1990, 42 (17): 11099.
- [70] X Hong, T Ishihara, A V Nurmikko. Dielectric confinement effect on excitons in PbI<sub>4</sub>-based layered semiconductors. *Physical Review B* [J]. 1992, 45 (12): 6961.
- [71] H Cho, S H Jeong, M H Park, et al. Overcoming the electroluminescence efficiency limitations of perovskite light-emitting diodes. *Science* [J]. 2015, 350 (6265): 1222-1225.
- [72] D H Cao, C C Stoumpos, O K Farha, et al. 2D Homologous Perovskites as Light-Absorbing Materials for Solar Cell Applications. *Journal of the American Chemical Society* [J]. 2015, 137 (24): 7843-7850.
- [73] I C Smith, E T Hoke, D Solis-Ibarra, et al. A layered hybrid perovskite solar-cell absorber with enhanced moisture stability. *Angewandte Chemie International Edition* [J]. 2014, 53 (42): 11232-11235.
- [74] Tsai S C, Fang H C, Lai Y L, et al. Efficiency enhancement of green light emitting diodes by improving the uniformity of embedded quantum dots in multiple quantum wells through working pressure control [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2016, 669: 156-160.
- [75] Y Qiu, Y GAO, P Wei, et al. Organic light-emitting diodes with improved hole-electron balance by using copper phthalocyanine/aromatic diamine multiple quantum wells [J]. *Applied physics letters*, 2002, 80(15): 2628-2630.
- [76] K Tanaka, T Kondo. Bandgap and exciton binding energies in lead-iodide-based natural quantum-well crystals. *Science and Technology of Advanced Materials* [J]. 2003, 4 (6): 599-604.
- [77] M T Weller, O J Weber, Frost JM, et al. Cubic Perovskite Structure of Black Formamidinium Lead Iodide, α-[HC(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]PbI<sub>3</sub>, at 298 K. *The Journal of Physical Chemistry Letters* [J]. 2015, 6 (16): 3209-3212.
- [78] K R Graham, Y Yang, J R Sommer, et al. Extended conjugation platinum (II) porphyrins for use in near-infrared emitting organic light emitting diodes. *Chemistry of Materials* [J]. 2011, 23 (24): 5305-5312.
- [79] M G Helander, Z B Wang, J Qiu, et al. Chlorinated indium tin oxide electrodes with high work function for organic device compatibility. *Science* [J]. 2011, 332 (6032): 944-947.
- [80] C C Lai, M J Huang, H H Chou, et al. m-Indolocarbazole Derivative as a Universal Host Material for RGB and White Phosphorescent OLEDs. *Advanced Functional Materials* [J]. 2015, 25 (34): 5548-5556.

成 果

1. **L Cheng** , R Ge , N N Wang, S T Zhang, Y F Miao, W Zou, C Yi, Y Cao, R Yang, Q Guo, Y Ke, M T Yu, Y Liu, Q Q Ding, H Tian, C H Jin, F Gao, Y Z Jin, J P Wang & W Huang .Perovskite Light-Emitting Diodes based on Solution-Processed, Self-Organised Multiple Quantum Wells. **Nature Photonics** (submitted)

2 **L Cheng** ,Y Cao ,Y Q Wei, N N Wang, J P Wang & W Huang. Sky-Blue Perovskite Light-Emitting Diodes based on Quasi-Two-Dimensional Layered Perovskites. **Chinese Chemical Letters** 2016. (accepted)

3 N N Wang, **L Cheng**, J J Si,X Y Liang, Y Z Jin, J P Wang & W Huang,. Morphology control of perovskite light-emitting diodes by using amino acid self-assembled monolayers. **Applied Physics Letters**, 2016. 108(14), 141102.

4 Y M Wang, S Bai, **L Cheng**, N N Wang, J P Wang, F Gao & W Huang High - Efficiency Flexible Solar Cells Based on Organometal Halide Perovskites. **Advanced Materials**. doi:10.1002/adma.201504260

5 J P Wang, N N Wang, Y Z Jin, J J Si, Z K Tan, H Du, **L Cheng**, X L Dai, S Bai, H P He, Z Z Ye,M L Lai,R H Friend & W Huang. Interfacial Control Toward Efficient and Low-Voltage Perovskite Light-Emitting Diodes. **Advanced Materials**. 2015, 27 (14): 2311-2316.

## 致 谢

三年的硕士生涯即将结束。回首往昔，依然记得当初对半导体器件物理一知半解的自己，是在王建浦老师对物理概念生动的讲解和悉心的指导下，逐渐建立起对器件物理的理解框架。还记得周末组会时的欢声笑语；还记得实验失败后老师的授业解惑，还记得取得进展时老师激动人心的话语。

感谢王建浦老师和王娜娜老师对本论文理论和实验设计上的指导。每当实验遭遇挫折和对实验的发展方向感到迷茫时，王建浦老师都会用他渊博的理论知识给我指明前进的方向，王娜娜老师以她丰富的实验经验让我在实验设计和实际操作中少走了很多的弯路。感谢浙江大学金一政老师对最初学习器件制备时提供设备支持和在此过程对我的指导教育。

在本论文的实验过程中，感谢各位师弟师妹和同学老师的帮助。感谢伊昌老师、曹雨和喻茂涛师弟为我提供的实验材料。感谢张树婷师妹在器件优化过程中帮助；感谢缪炎峰师弟、孙妍师妹、魏应强师弟帮助测试 XRD, PLQE, AFM。感谢邹伟师弟提供搭建的实验测试仪器和编写的控制软件，感谢浙江大学刘杨学弟帮忙测试 STEM 和 EDX。

感谢课题组其他师弟师妹的帮助。感谢司俊杰同学、虞健同学和梁骁勇师兄对我在浙江大学学习期间的帮助。感谢葛睿同学和王宇铭同学互勉互励。

最后感谢南京工业大学先进材料研究院提供的学习平台。

程露

2016年5月