

文章编号: 1000-7032(2023)02-0328-09

# 葡萄糖作钝化剂的绿光多晶薄膜钙钛矿发光二极管

董建华<sup>1</sup>, 卢璐<sup>1</sup>, 金旭东<sup>1</sup>, 卢琦晴<sup>1</sup>, 苗艳勤<sup>1,2\*</sup>, 赵敏<sup>1,3</sup>

(1. 太原理工大学 新材料界面科学与工程教育部重点实验室, 山西 太原 030024;

2. 山西浙大新材料与化工研究院, 山西 太原 030024;

3. 兴县经开区铝镁新材料研发有限公司, 山西 兴县 033600)

**摘要:** 金属卤化物钙钛矿发光二极管具有颜色可调、色纯度高、光谱稳定性好等优点, 成为近年来的研究热点。溶液加工的多晶薄膜钙钛矿发光二极管制备工艺简单且成本低, 但结晶过程中容易形成缺陷, 进而影响器件性能。本文提出采用低成本的葡萄糖作为钝化剂, 制备多晶薄膜钙钛矿发光二极管, 葡萄糖的加入有效抑制了器件中缺陷诱导非辐射复合损失。在葡萄糖浓度为  $0.2 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  时, 缺陷钝化效果最佳, 器件的最大亮度达到  $11\ 840 \text{ cd}\cdot\text{m}^{-2}$ , 最大电流效率为  $7.89 \text{ cd}\cdot\text{A}^{-1}$ , 光谱稳定性及色纯度高, 且表现出较好的重复性。本文为多晶薄膜钙钛矿发光二极管中缺陷的钝化提供了简单而有效的方法。

**关键词:** 钙钛矿发光; 多晶薄膜; 葡萄糖; 缺陷钝化

中图分类号: O482.31; TN312.8

文献标识码: A

DOI: 10.37188/CJL.20220297

## Green Polycrystalline Perovskite Films with Glucose as Passivator for Light-emitting Diodes

DONG Jianhua<sup>1</sup>, LU Lu<sup>1</sup>, JIN Xudong<sup>1</sup>, LU Qiqing<sup>1</sup>, MIAO Yanqin<sup>1,2\*</sup>, ZHAO Min<sup>1,3</sup>

(1. Key Laboratory of Interface Science and Engineering in Advanced Materials, Ministry of Education,

Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China;

2. Shanxi-Zheda Institute of Advanced Materials and Chemical Engineering, Taiyuan 030024, China;

3. Xingxian Economic Development Zone Aluminum Magnesium New Material Research and Development Company Limited, Xingxian 033600, China)

\* Corresponding Author, E-mail: miaoyanqin@tyut.edu.cn

**Abstract:** Metal-halide perovskite light-emitting diodes have become a research hotspot in recent years, for they have the advantages of tunable emission color, high color purity and excellent spectral stability. Solution processed polycrystalline thin film perovskite light-emitting diodes have simple and low-cost preparation process, but it is easy to form defects in the crystallization process, which will affect the performance of the device. In this work, low-cost glucose is used as passivation agent to prepare polycrystalline thin film perovskite light-emitting diodes. The addition of glucose can effectively inhibit the trap-assisted nonradiative recombination loss in the devices. When the glucose concentration was  $0.2 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ , the maximum brightness of the device reached  $11\ 840 \text{ cd}\cdot\text{m}^{-2}$ , the maximum current efficiency was  $7.89 \text{ cd}\cdot\text{A}^{-1}$ . Our devices have excellent spectral stability, color purity and repeatability. This work provides a simple and effective method for the passivation of defects in polycrystalline thin film perovskite light-emitting diodes.

**Key words:** perovskite light-emitting; polycrystalline thin film; glucose; defects passivation

收稿日期: 2022-08-14; 修订日期: 2022-08-31

基金项目: 山西科技创新人才团队项目(202204051001013); 山西省基础研究项目(20210302123115); 山西-浙大新材料与化工研究院基础项目(2021SX-FR007); 吕梁市高层次人才重点研发计划项目(2021RC-2-18)

Supported by Science and Technology Innovation Talent Team Project of Shanxi Province(202204051001013); Fundamental Research Program of Shanxi Province (20210302123115); Shanxi-Zheda Institute of Advanced Materials and Chemical Engineering(2021SX-FR007); Key Research and Development Program of High-level Scientific and Technological Talents in Lvliang City (2021RC-2-8)

## 1 引言

金属卤化物钙钛矿发光二极管(Perovskite light-emitting diodes, PeLEDs)具有颜色可调、色纯度高、器件效率高以及光谱稳定性好等优点,成为近年来的研究热点<sup>[1]</sup>。通过调控化学组成或晶粒尺寸,可以实现对钙钛矿材料的带隙调控,从而实现不同颜色单色光发射,达到整个可见光谱全覆盖<sup>[2]</sup>。钙钛矿材料的发射光谱半峰宽窄,通常不超过40 nm,可以获得高纯度的单色光。高光致荧光量子产率是实现高性能电致发光器件的先决条件,经过一定的后处理工艺改性,钙钛矿薄膜的光致荧光量子产率可以超过90%<sup>[3-4]</sup>。在不同驱动电压下,PeLEDs的电致发光光谱发射峰位基本保持不变,表现出优异的光谱稳定性。可通过溶液法加工及钙钛矿发光材料合成工艺相对简单的特性,使得PeLEDs的制备成本相对较低。所以,自2014年剑桥大学Friend课题组首次报道室温下钙钛矿电致发光以来<sup>[5]</sup>,PeLEDs的研究成果层出不穷,在不同单色光以及白光领域均取得了重大进展。外量子效率(External quantum efficiency, EQE)是衡量PeLEDs性能的关键指标,目前绿光和红光PeLEDs的EQE均已超过23%<sup>[4,6-7]</sup>,蓝光和白光相对较低,但也分别达到13.8%<sup>[8]</sup>和12.2%<sup>[9]</sup>。EQE的不断提高使得PeLEDs在显示与照明领域表现出巨大的应用潜力。

尽管近年来PeLEDs发展迅速,但依然存在着一些亟待解决的问题。如器件暴露在空气氛围时,水氧作用致使器件迅速退化;高电流密度时,EQE下降严重,即效率滚降严重;电驱动下,部分离子会逃逸出钙钛矿晶格,在电场作用下发生定向移动等。尤其是在电驱动下,卤素离子发生迁移产生的未成键的铅离子很容易俘获注入器件的电荷,形成非辐射复合缺陷。钙钛矿发光层缺陷的存在导致光致荧光量子产率下降,进而降低器件的EQE。

针对晶体缺陷问题,已经有大量钝化策略被报道。如通过调控CsPbBr<sub>3</sub>前驱体溶液化学组分,形成第二相Cs<sub>4</sub>PbBr<sub>6</sub>,由于两相晶格常数接近,匹配度高,可以形成异质结有效钝化缺陷<sup>[10-11]</sup>。通过将有机添加剂引入钙钛矿晶界形成壳层,用钝化剂包覆晶粒,可以钝化晶粒表面缺陷,进而提高器件性能<sup>[12-13]</sup>。通过调整前驱体溶液的化学组分,使

卤素含量超过Pb与卤素的化学计量比,富卤素化学环境可以减少钙钛矿析晶过程中缺陷的形成<sup>[14]</sup>。根据酸碱电子理论,未成键的Pb<sup>2+</sup>最外层轨道缺两个电子,具有Lewis酸的特征——具有接受电子的能力。因此,引入可以提供孤电子对的Lewis碱填充Pb<sup>2+</sup>空置轨道钝化钙钛矿中的非辐射复合缺陷是提高PeLEDs性能有效可行的方法。近年来,相关研究工作已经报道了与Pb<sup>2+</sup>形成配位键进行钝化钙钛矿中非辐射复合缺陷的Lewis碱,有羟基(—OH)<sup>[15-18]</sup>、醚键(C—O—C)<sup>[6,19-20]</sup>、羧酸(—COOH)<sup>[21-23]</sup>、酯(—COO—)<sup>[24]</sup>、氨基(—NH<sub>2</sub>)<sup>[25-27]</sup>和氧化磷(P=O)<sup>[28-31]</sup>等。但上述这些Lewis碱中,大部分有机小分子或聚合物存在合成路线复杂、制备成本高等问题。

基于此,本文采用制备工艺成熟、成本低廉、具有多羟基醛结构的葡萄糖做钝化剂,其分子中每一个碳原子均连接有Lewis碱官能团(羟基或羰基)。将葡萄糖按比例引入钙钛矿前驱体溶液中,制备的钙钛矿薄膜缺陷钝化效果明显。采用其制备的绿光PeLEDs具有低启亮电压(3.0 V),且实现了高发光亮度(最大亮度达到11 840 cd·m<sup>-2</sup>)、高光谱稳定性和高色纯度。

## 2 实验

### 2.1 实验试剂

本文所用的溴化铯(CsBr, 99.9%)、甲基溴化胺(MABr, 99.5%)和氟化锂(LiF, >99.9%)均采购于西安宝莱特光电科技有限公司。溴化铅(PbBr<sub>2</sub>, 99.999%)、D-无水葡萄糖和二甲基亚砜(DMSO, 99.7%, with molecular sieves)采购于上海麦克林试剂公司。B3PyMPM购于上海瀚丰化工科技有限公司。聚(3,4-乙烯二氧噻吩)-聚苯乙烯磺酸(PEDOT:PSS A14083)购于德国贺利氏公司。所有试剂未进一步处理,直接使用。

### 2.2 前驱体制备

将1.064 g(5 mmol)CsBr和1.835 g(5 mmol)PbBr<sub>2</sub>置于研钵中进行研磨20 min,得到浅黄色固体粉末。将得到的浅黄色粉末、MABr及无水葡萄糖按比例(0.5 mol·L<sup>-1</sup>:0.5 mol·L<sup>-1</sup>:x mol·L<sup>-1</sup>, x=0~0.3)溶于DMSO,氮气氛围室温搅拌12 h得到浅绿色悬浊液,待沉淀静置于底部后,用0.22 μm孔径聚四氟乙烯疏水滤头过滤上清液,以备使用。

### 2.3 器件制备

将图案化氧化铟锡(ITO)导电玻璃(20 mm×

30 mm)依次用丙酮、洗涤剂、去离子水、丙酮、异丙醇超声清洗,每步 20 min;然后将清洗后的 ITO 玻璃基片置于 50 °C 烘箱中烘干,以备使用。在制备各功能层前,先将 ITO 基片在紫外臭氧环境中处理 15 min;然后在空气氛围旋涂 PEDOT:PSS,匀胶机的转速为 4 000 r·min<sup>-1</sup>,旋涂时间为 60 s;结束后再将基片置于 150 °C 加热台热处理 15 min。待冷却至室温后,将基片转移至氮气氛围手套箱旋涂钙钛矿发光层,将 45 μL 的钙钛矿前驱体溶液滴加至 ITO/PEDOT:PSS 基片上,匀胶机的转速为 2 000 r·min<sup>-1</sup>,旋涂时间 60 s,40 °C 热处理 1 min。根据前驱体溶液中葡萄糖浓度对制备的薄膜进行命名,如 0.0 指未添加葡萄糖,0.1 指前驱体溶液中葡萄糖浓度为 0.1 mol·L<sup>-1</sup>。最后将基片转移至高真空度热蒸镀腔体,待腔体真空度达到 5×10<sup>-4</sup> Pa 后,依次沉积 40 nm B3PyMPPM、1 nm LiF 和 100 nm Al。Al 与 ITO 电极交叠部分为器件有效发光区域,面积为 3 mm×3 mm。

#### 2.4 表征测试

使用 Edinburgh F-980 瞬态荧光光谱仪测试钙钛矿薄膜的稳态荧光光谱和荧光寿命。用 Perkin Elmer Lambda 950 紫外可见近红外分光光度计对薄膜的紫外可见吸收光谱进行表征。用 TD-3500X 射线衍射仪对薄膜的物相进行分析。用蔡司 Gemini 300 扫描电子显微镜分析薄膜的组织形

貌。用 Thermo Fisher Scientific K-Alpha X 射线光电子能谱仪对薄膜的元素进行分析。用 Bruker Tensor27 红外光谱仪分析薄膜的傅里叶变换红外光谱。利用计算机集成控制的 BM-7AC 型光度计和 Keithley2400 数字电源表对器件的启亮电压、电流密度、电流效率、功率效率以及亮度进行测量。上述器件测试均在暗室环境、氮气氛围进行。将器件用 UV 无影胶盖板封装后,用计算机集成控制的 Spectra Scan PR655 光谱辐射仪对器件在不同电压下的电致发光光谱、色坐标、色温以及显色指数等参数进行测试。

### 3 结果与讨论

#### 3.1 薄膜制备与光谱分析

将前驱体溶液滴加在 ITO/PEDOT:PSS 基片上旋涂完毕后,基片还处在润湿状态,钙钛矿晶体尚未析出。将基片置于加热台后,随着溶剂挥发,晶体从基片边缘至中心逐步析出。图 1(a)为制备的钙钛矿薄膜示意图,溶剂挥发后,得到浅黄色钙钛矿薄膜。从图 1(b)可以看出,在前驱体中加入不同浓度葡萄糖后,对应薄膜在 365 nm 紫外光激发下,稳态荧光光谱发射峰位无明显变化,发出 532 nm 左右高色纯度的绿光,半峰宽为 24 nm。稳定的荧光光谱发射峰位表明葡萄糖的引入不会影响钙钛矿薄膜的带隙。图 1(c)为薄膜的吸收

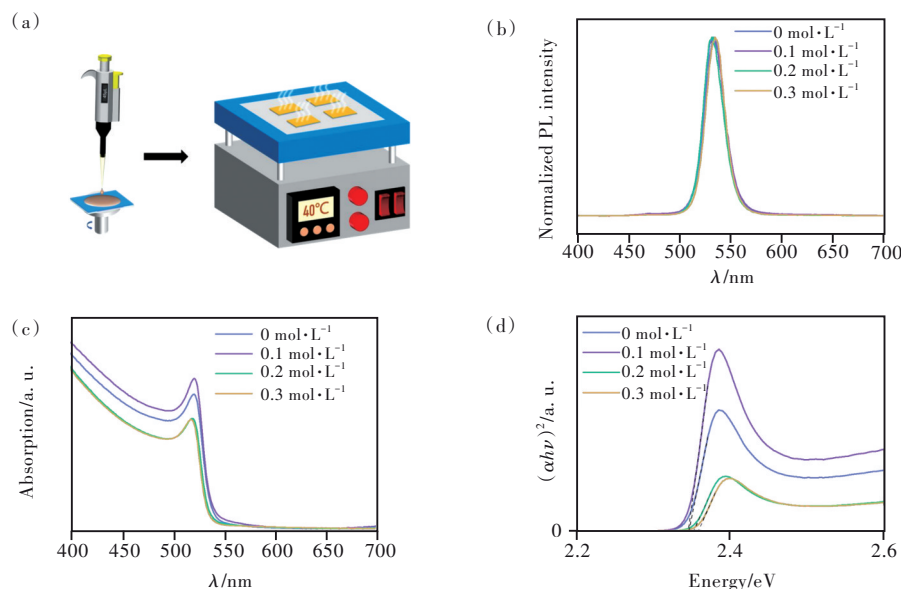


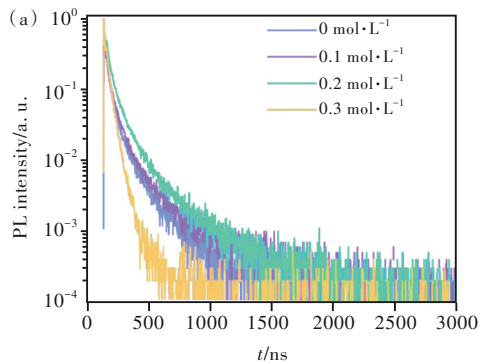
图 1 钙钛矿薄膜的制备与光谱分析。(a)薄膜制备示意图;(b)薄膜的归一化稳态荧光光谱;(c)薄膜的紫外可见吸收光谱;(d)利用薄膜吸收光谱导出的 Tauc 图。

Fig.1 Preparation and spectral analysis of perovskite thin films. (a)Schematic diagram of thin films preparation. (b)Normalized steady state fluorescence spectra of thin films. (c)UV-Vis absorption spectra of thin films. (d)Tauc plots derived from thin film absorption spectra.

光谱,薄膜的吸收峰在529 nm左右。钙钛矿薄膜的带隙值可以根据Tauc Plot法确定<sup>[32]</sup>。具体公式如下:

$$(\alpha h\nu)^{\frac{1}{n}} = K(h\nu - E_g), \quad (1)$$

其中 $\alpha$ 为吸光系数, $h$ 为普朗克常数, $\nu$ 为光的频率, $K$ 为常数, $E_g$ 为带隙宽度。指数 $n$ 与半导体类型相关,钙钛矿材料属于直接带隙半导体, $n$ 取值0.5。如图1(d)所示,根据公式(1)导出Tauc图,0.0~0.3 mol·L<sup>-1</sup>样品的带隙值分别为2.347 2, 2.346 3, 2.353 4, 2.359 6 eV,与稳态荧光光谱结论一致,葡萄糖的引入没有明显改变钙钛矿薄膜带隙宽度。



### 3.2 缺陷钝化效果分析

通过图2(a)时间分辨光致发光衰减曲线可知,加入葡萄糖之后,钙钛矿薄膜的寿命先增长后减少,葡萄糖浓度为0.2 mol·L<sup>-1</sup>时达到最佳效果,可以明显抑制荧光衰减。进一步用如下的三指数函数对曲线进行拟合:

$$A(t) = A_1 e^{-\frac{t}{\tau_1}} + A_2 e^{-\frac{t}{\tau_2}} + A_3 e^{-\frac{t}{\tau_3}}, \quad (2)$$

其中 $A_1$ 、 $A_2$ 、 $A_3$ 为常数; $t$ 为时间; $\tau_1$ 为最短寿命组分,表示激子与缺陷的相互作用,源于晶体缺陷态导致的快速复合,自由载流子在这些位点发生复合; $\tau_2$ 表示激子与光子的相互作用; $\tau_3$ 为慢速衰减寿命组分,表示本征激子弛豫过程的寿命<sup>[33-34]</sup>。

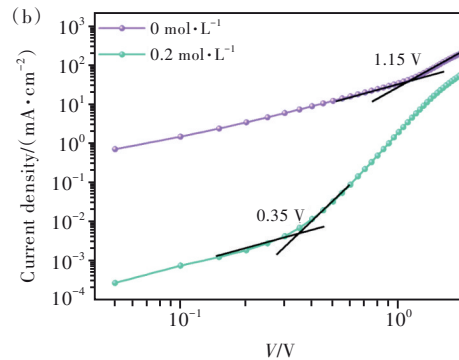


图2 钙钛矿薄膜的缺陷钝化效果分析。(a)不同薄膜时间分辨光致发光衰减曲线;(b)0.0 mol·L<sup>-1</sup>和0.2 mol·L<sup>-1</sup>单空穴器件电流密度-电压曲线。

Fig.2 Analysis of defect passivation effect of perovskite film. (a) Decay curves of time-resolved photoluminescence of different thin films. (b) Current density-voltage curves of 0.0 mol·L<sup>-1</sup> and 0.2 mol·L<sup>-1</sup> hole-only devices.

薄膜的平均寿命 $\tau_{ave}$ 可以按照如下公式计算得到:

$$\tau_{ave} = \frac{A_1 \tau_1^2 + A_2 \tau_2^2 + A_3 \tau_3^2}{A_1 \tau_1 + A_2 \tau_2 + A_3 \tau_3}, \quad (3)$$

拟合结果如表1所示,葡萄糖浓度从0.0 mol·L<sup>-1</sup>增加到0.2 mol·L<sup>-1</sup>, $\tau_1$ 代表的短寿命组分所占比例从49.46%下降至41.38%,平均寿命从75.39 ns增加到105.85 ns,可见引入葡萄糖后确实起到了钝化缺陷的效果,非辐射复合中心减少,荧光寿命得以增长<sup>[24]</sup>。但引入过量葡萄糖也会适得其

反,图2(a)以及拟合结果都显示0.3的荧光寿命与其他样品差距较大。最可能的原因是,葡萄糖分子含有大量的羟基,而羟基作为亲水性基团,空气中的水分子与羟基结合,钙钛矿晶体表面受到水的影响<sup>[35]</sup>。故使用葡萄糖作为添加剂时应控制好用量。

为了进一步分析钝化缺陷的效果,用0.0 mol·L<sup>-1</sup>和0.2 mol·L<sup>-1</sup>前驱体溶液制备了单空穴器件,通过空间电荷限制电流进行分析缺陷变化。单空穴器件的结构为:ITO/PEDOT:PSS/

表1 时间分辨光致发光衰减曲线三指数拟合结果

Tab. 1 Results for three exponential fitting decay curves of time-resolved photoluminescence

	$\tau_1$ /ns	$\tau_2$ /ns	$\tau_3$ /ns	$A_1$ /%	$A_2$ /%	$A_3$ /%	$\tau_{ave}$ /ns
0.0 mol·L <sup>-1</sup>	20.29	63.74	212.00	4325.52(49.46)	1373.11(34.35)	171.70(16.19)	75.39
0.1 mol·L <sup>-1</sup>	25.83	87.23	362.07	2530.54(48.53)	1016.35(35.77)	79.19(15.70)	100.53
0.2 mol·L <sup>-1</sup>	33.94	110.82	365.01	5067.71(41.38)	1336.47(48.06)	103.49(10.56)	105.85
0.3 mol·L <sup>-1</sup>	30.02	66.75	475.19	5662.32(80.53)	600.60(18.99)	2.12(0.48)	41.45



Perovskite/MoO<sub>x</sub>/Al。如图 2(b)所示,引入葡萄糖后,器件的缺陷填充极限电压  $V_{\text{TFL}}$  从 1.15 V 降至 0.35 V,且葡萄糖的引入会降低钙钛矿的相对介电常数  $\epsilon$ <sup>[36]</sup>;其他参数不变时, $V_{\text{TFL}}$  和  $\epsilon$  同时下降表明缺陷密度减少,葡萄糖钝化缺陷效果明显。

### 3.3 缺陷钝化机理分析

在通式为  $ABX_3$  型金属卤化物钙钛矿中, $B$  位金属阳离子与  $X$  位卤素离子配位形成八面体, $A$  位金属离子位于八面体空隙。卤素离子容易脱离八面体结构在晶格中形成空位。通过调整前驱体溶液的化学组分,使卤素含量超过  $B$  位元素与卤素的化学计量比,富卤素化学环境可以减少钙钛矿析晶过程中空位的形成<sup>[14]</sup>。故在前驱体溶液配制时,加入 MABr 形成富溴化学环境,减少空位形成。图 3(a)为钙钛矿薄膜的 XRD 图谱,通过对薄膜衍射峰的分析,主要的物相组成包括 CsPbBr<sub>3</sub>、MAPbBr<sub>3</sub> 和少量葡萄糖(0.1 mol·L<sup>-1</sup> 薄膜葡萄糖含量少未出峰)。在形成富溴化

学环境的基础上,引入含有丰富的 Lewis 碱官能团(—OH 和 C=O)的葡萄糖作为添加剂,可以提供电子对给未配位的 Pb<sup>2+</sup>。从图 3(b)Pb<sub>4f</sub> 的 XPS 图谱可见,引入葡萄糖之后,Pb<sub>4f</sub> 谱线向低结合能方向移动。结合能降低意味着 Pb<sup>2+</sup> 得到电子,所以葡萄糖中的官能团也直接起到钝化缺陷的作用。Pb<sub>4f</sub> 和 Br<sub>3d</sub> 的 XPS 谱线在引入葡萄糖后同时向低结合能方向移动,说明葡萄糖中的 O 提供的孤电子对不仅占据了未配位 Pb 的最外层空置轨道,也改变了 Pb 与 Br 之间的静电相互作用<sup>[4]</sup>。此外,我们通过傅里叶变换红外光谱表征晶粒表面的钝化情况,验证钝化机理。如图 3(d)所示,葡萄糖样品在 3 356 cm<sup>-1</sup> 和 1 026 cm<sup>-1</sup> 处观察到明显的吸收峰,分别对应 O—H 和 C—O 伸缩振动,在 0.2 mol·L<sup>-1</sup> 样品中这两个信号峰强度减弱,表明 —OH 中的 O 与钙钛矿发生相互作用。同时,在 1 690~1 750 cm<sup>-1</sup> 范围内没有观察到很强的吸收谱带,即 C=O 的伸缩振动,表明葡萄糖与钙钛矿发生相互作用的官能团主要是 —OH<sup>[35]</sup>。

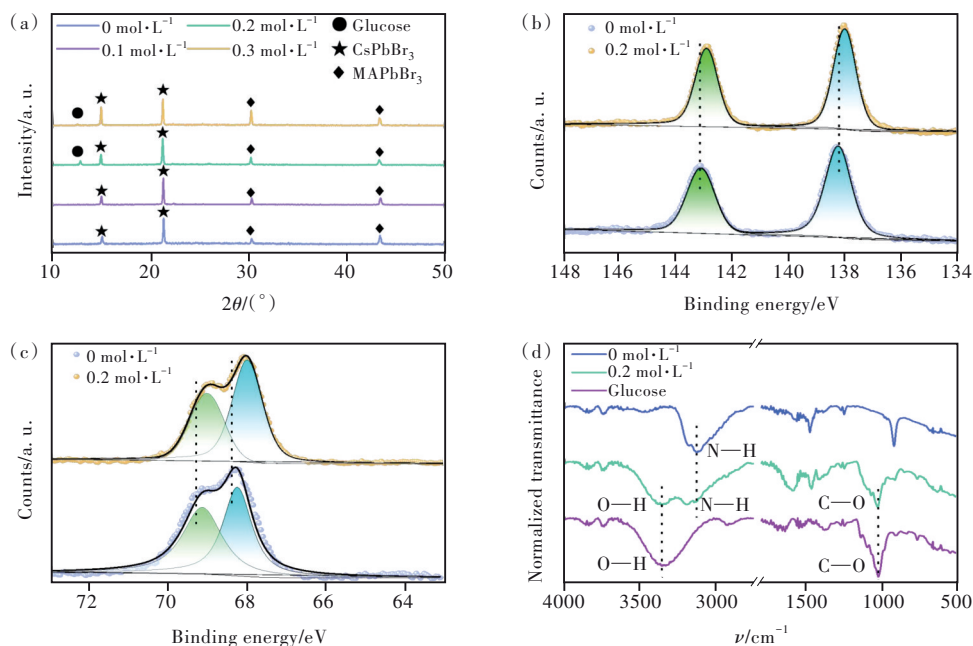


图 3 钙钛矿薄膜缺陷钝化机理分析。(a)钙钛矿薄膜的 X 射线衍射谱;(b)0.0 mol·L<sup>-1</sup>与 0.2 mol·L<sup>-1</sup>薄膜 Pb<sub>4f</sub> X 射线光电子能谱;(c)0.0 mol·L<sup>-1</sup>和 0.2 mol·L<sup>-1</sup>薄膜 Br<sub>3d</sub> X 射线光电子能谱;(d)薄膜的傅里叶变换红外光谱。

Fig.3 Analysis of defect passivation mechanism for perovskite thin films. (a)X-ray diffraction spectra of perovskite films. (b)X-ray photoelectron spectroscopy for Pb<sub>4f</sub> of 0.0 mol·L<sup>-1</sup> and 0.2 mol·L<sup>-1</sup> films. (c)X-ray photoelectron spectroscopy Br<sub>3d</sub> of 0.0 mol·L<sup>-1</sup> and 0.2 mol·L<sup>-1</sup> films. (d)Fourier transform infrared spectra of the films.

进一步,根据图 4 扫描电镜结果对薄膜的微观组织形貌分析可知,随着葡萄糖含量增加,晶粒的形状逐渐趋于规则,棱角分明,且薄膜的孔隙逐渐减

小,致密程度越来越高,进而导致器件的漏电流减少,故图 2(b)中 0.2 mol·L<sup>-1</sup> 单空穴器件的电流密度在低偏压下显著低于 0.0 mol·L<sup>-1</sup> 单空穴器件<sup>[24]</sup>。

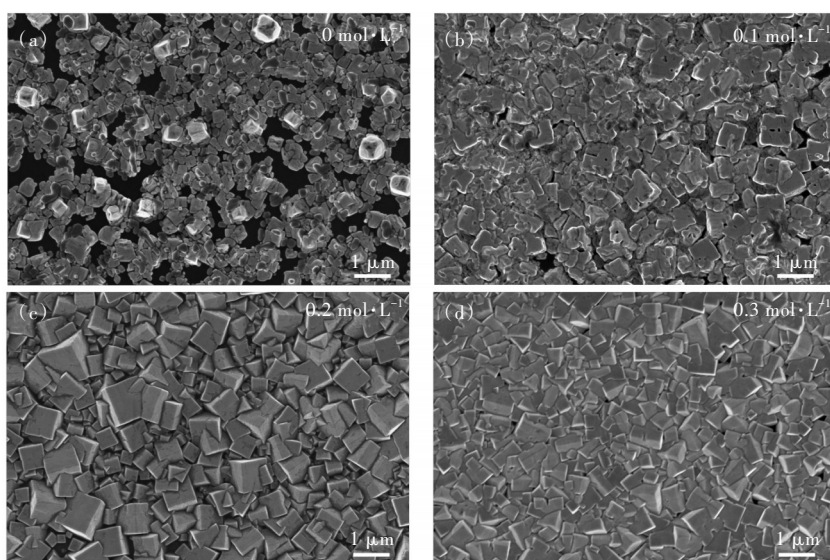


图4 钙钛矿薄膜组织形貌分析。(a)~(d)0.0~0.3 mol·L<sup>-1</sup>薄膜扫描电镜照片。

Fig.4 Microstructure morphology analysis of perovskite films. (a)~(d) Scanning electron microscope photograph of from 0.0 mol·L<sup>-1</sup> to 0.3 mol·L<sup>-1</sup> thin films.

### 3.4 PeLEDs性能分析

基于葡萄糖对钙钛矿薄膜的有效钝化作用,本文进一步以葡萄糖钝化的钙钛矿薄膜作为发光层,制备了PeLEDs,器件结构为ITO/PEDOT:PSS/Perovskite/B3PyMPM/LiF/Al,如图5(a)所示。图5(b)示出了PeLEDs的电流密度-电压曲线。可以看出,在低驱动电压下(<3 V),随葡萄糖含量的增加,器件的电流密度呈现明显的下降趋势,表明器件的漏电流得到有效抑制。漏电流的减少可归因于钙钛矿薄膜的成膜质量在葡萄糖引入后得以改善。此外,在整个驱动电压下,器件的电流密度随葡萄糖的加入也呈下降趋势。这是因为葡萄糖的导电性不佳,所以在相同驱动电压下,引入葡萄糖后电流密度会降低。

图5(c)绘制了器件的亮度-电压曲线,器件的相关性能概括到表2中。可以看出,器件的启亮电压相对较低,均在3 V以下。未添加葡萄糖的0.0 mol·L<sup>-1</sup>器件最大亮度为1 141 cd·m<sup>-2</sup>,对应驱

动电压为4.8 V。0.2 mol·L<sup>-1</sup>器件在6.3 V的驱动电压下,最大亮度达到11 840 cd·m<sup>-2</sup>,性能最佳。亮度的显著提高也证明葡萄糖的引入使得钙钛矿薄膜中非辐射复合被有效抑制。随着葡萄糖含量的增加,对应薄膜的导电性降低,使得器件达到最大亮度所需的驱动电压也更高,如0.3 mol·L<sup>-1</sup>器件达到最大亮度时对应电压为6.9 V。图5(d)为0.2 mol·L<sup>-1</sup>器件的电致发光光谱,不同驱动电压下,器件的发光峰位基本不变,均在532 nm左右,且发光峰位可以与图1(b)钙钛矿薄膜的稳态荧光光谱相对应,并且无杂峰,证明激子复合区域在钙钛矿层,且电致发光很好地来自于钙钛矿薄膜。光谱半峰宽窄,与光致发光光谱基本吻合,在20~24 nm之间,且色坐标位点距离边缘极近,表明器件发出的光色纯度高。驱动电压从3 V增大到8 V,对应的色坐标基本不变,证明器件具有很好的光谱稳定性。

图5(e)为器件的电流效率-电流密度曲线,加入葡萄糖后器件的最大电流效率从1.16 cd·A<sup>-1</sup>

表2 本文涉及器件关键性能参数总结

Tab.2 The summary of key performance parameters for devices involved in this paper

Device/(mol·L <sup>-1</sup> )	V <sub>on</sub> /V	Maximum		
		Luminance/(cd·m <sup>-2</sup> )	CE/PE/EQE/(cd·A <sup>-1</sup> )/(lm·W <sup>-1</sup> )/%	CIE coordinate
0.0	3.0	1 141	1.16/0.87/0.28	(0.154 7, 0.789 6)
0.1	3.0	6 178	3.93/2.58/1.04	(0.163 2, 0.788 9)
0.2	3.0	11 840	7.88/4.51/2.05	(0.173 7, 0.785 1)
0.3	3.0	6 259	4.38/2.18/1.11	(0.171 6, 0.784 5)

提高到  $7.89 \text{ cd}\cdot\text{A}^{-1}$ , 经计算, 器件的 EQE 从  $0.28\%$  增加到  $2.09\%$ , EQE 的显著提高得益于钙钛矿薄膜缺陷态的有效抑制。相比于  $0.0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  器件, 引入葡萄糖之后, 随着电流密度升高, 器件的电流效率相对更稳定。这是因为钙钛矿薄膜成膜质量

的有效改善抑制了高电流密度下的激子非辐射复合, 进而改善了器件的效率滚降<sup>[37]</sup>。我们也统计了 30 个  $0.2 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  器件的电流效率, 如图 5(f) 所示, 平均电流效率为  $6.42 \text{ cd}\cdot\text{A}^{-1}$ , 表现出良好的重复性。

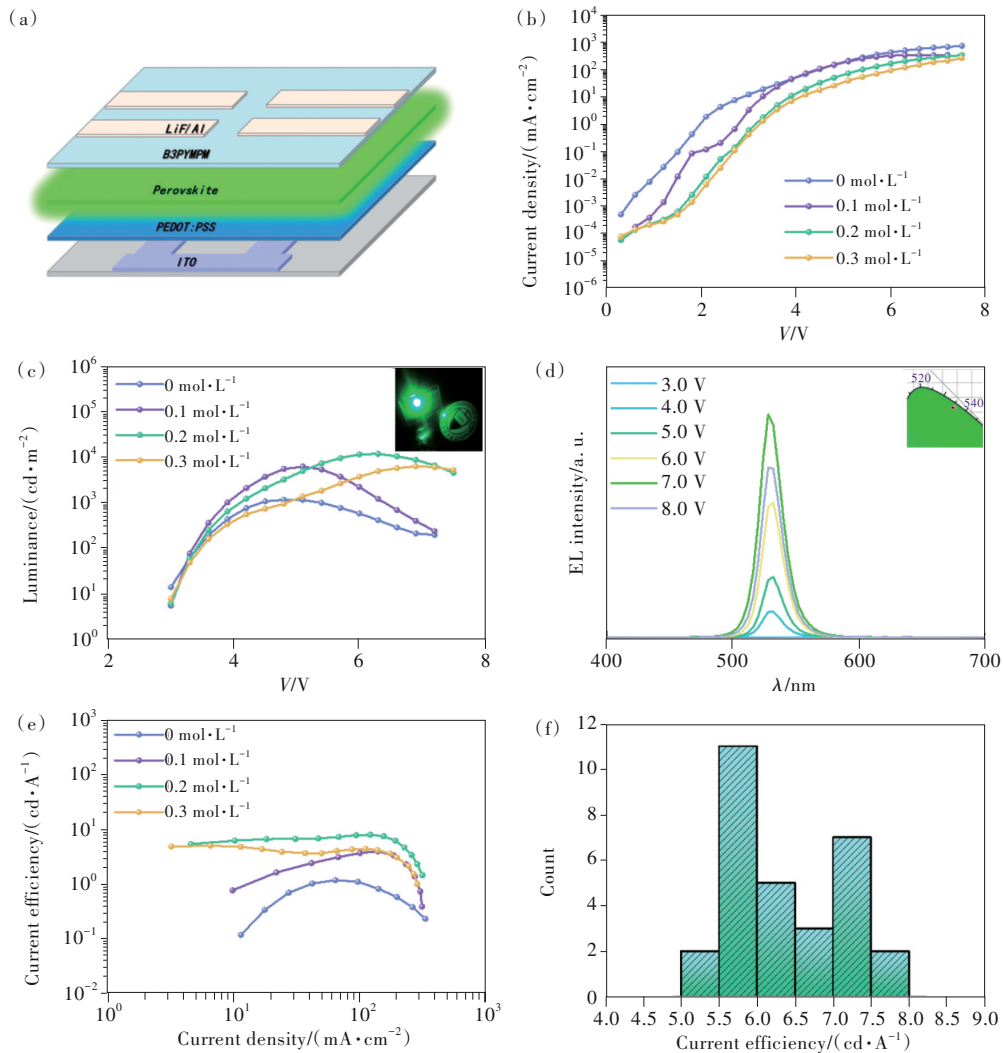


图 5 PeLEDs 器件性能分析。(a) 器件结构示意图; (b) 电流密度-电压曲线; (c) 亮度-电压曲线 (内嵌图为驱动电压在 4 V 时的器件照片); (d)  $0.2 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  器件不同驱动电压下的电致发光光谱 (内嵌图为不同驱动电压下, 器件发出光对应的色坐标); (e) 电流效率-电流密度曲线; (f) 电流效率统计直方图。

Fig.5 Analysis of PeLEDs device performance. (a) Schematic diagram of device structure. (b) Current density-voltage curves. (c) Luminance-voltage curves, inset is the photograph of PeLEDs at 4 V. (d) Electroluminescence spectra of  $0.2 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  device under different driving voltages, and inset is color coordinate corresponding to the light emitted by the device under different driving voltages. (e) Current efficiency-current density curves. (f) Statistical histogram of current efficiency.

## 4 结 论

本文提出采用低成本的葡萄糖作为钝化剂, 制备多晶薄膜钙钛矿发光二极管, 葡萄糖的加入有效抑制了器件中缺陷诱导的非辐射复合损失。葡萄糖的引入给未配位的 Pb 提供孤对电子, 钝化缺陷。且

葡萄糖的引入几乎不影响钙钛矿薄膜的带隙, 浓度为  $0.2 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  时, 钝化效果最佳, 采用其制备的 PeLEDs 器件的最大亮度达到  $11840 \text{ cd}\cdot\text{m}^{-2}$ , 最大电流效率为  $7.89 \text{ cd}\cdot\text{A}^{-1}$ , 并表现出较好的重复性。但器件的性能还是偏低, 可能是由于前驱体粉末通过研钵研磨反应不够充分, 后期可尝试使用球磨机进

行研磨。由于葡萄糖的绝缘性,其含量增加,对应薄膜的导电性降低,要求的驱动电压越来越大,故未来的探索过程中,可考虑引入具有类似多羟基醛的结构且具有较好导电性的有机小分子来解决该问题。本研究为多晶薄膜钙钛矿发光二极管中的缺陷钝化

提供了简单而有效的方法,具有重要意义。

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.20220297>.

## 参 考 文 献:

- [ 1 ] FAKHARUDDIN A, GANGISHETTY M K, ABDI-JALEBI M, *et al.* Perovskite light-emitting diodes [J]. *Nat. Electron.*, 2022, 5(4): 203-216.
- [ 2 ] PROTESESCU L, YAKUNIN S, BODNARCHUK M I, *et al.* Nanocrystals of cesium lead halide perovskites (CsPbX<sub>3</sub>, X = Cl, Br, and I): novel optoelectronic materials showing bright emission with wide color gamut [J]. *Nano Lett.*, 2015, 15(6): 3692-3696.
- [ 3 ] SONG J Z, LI J H, XU L M, *et al.* Room-temperature triple-ligand surface engineering synergistically boosts ink stability, recombination dynamics, and charge injection toward EQE-11.6% perovskite QLEDs [J]. *Adv. Mater.*, 2018, 30(30): 1800764-1-7.
- [ 4 ] 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.
- [ 5 ] TAN Z K, MOGHADDAM R S, LAI M L, *et al.* Bright light-emitting diodes based on organometal halide perovskite [J]. *Nat. Nanotechnol.*, 2014, 9(9): 687-692.
- [ 6 ] LIU Z, QIU W D, PENG X M, *et al.* Perovskite light-emitting diodes with EQE exceeding 28% through a synergetic dual-additive strategy for defect passivation and nanostructure regulation [J]. *Adv. Mater.*, 2021, 33(43): 2103268-1-9.
- [ 7 ] WANG Y K, YUAN F L, DONG Y T, *et al.* All-inorganic quantum-dot LEDs based on a phase-stabilized  $\alpha$ -CsPbI<sub>3</sub> perovskite [J]. *Angew. Chem.*, 2021, 29(60): 16164-16170.
- [ 8 ] LIU Y, LI Z L, XU J, *et al.* Wide-bandgap perovskite quantum dots in perovskite matrix for sky-blue light-emitting diodes [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2022, 144(9): 4009-4016.
- [ 9 ] CHEN Z M, LI Z C, CHEN Z, *et al.* Utilization of trapped optical modes for white perovskite light-emitting diodes with efficiency over 12% [J]. *Joule*, 2021, 5(2): 456-466.
- [ 10 ] XU J W, HUANG W X, LI P Y, *et al.* Imbedded nanocrystals of CsPbBr<sub>3</sub> in Cs<sub>4</sub>PbBr<sub>6</sub>: kinetics, enhanced oscillator strength, and application in light-emitting diodes [J]. *Adv. Mater.*, 2017, 29(43): 1703703-1-10.
- [ 11 ] 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.
- [ 12 ] 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.
- [ 13 ] HAN B N, YUAN S C, CAI B, *et al.* Green perovskite light-emitting diodes with 200 hours stability and 16% efficiency: cross-linking strategy and mechanism [J]. *Adv. Funct. Mater.*, 2021, 31(26): 2011003-1-12.
- [ 14 ] FENG W J, LIN K B, LI W Q, *et al.* Efficient all-inorganic perovskite light-emitting diodes enabled by manipulating the crystal orientation [J]. *J. Mater. Chem. A*, 2021, 9(17): 11064-11072.
- [ 15 ] SONG L, GUO X Y, HU Y S, *et al.* Efficient inorganic perovskite light-emitting diodes with polyethylene glycol passivated ultrathin CsPbBr<sub>3</sub> films [J]. *J. Phys. Chem. Lett.*, 2017, 8(17): 4148-4154.
- [ 16 ] WU C, ZOU Y T, WU T, *et al.* Improved performance and stability of all-inorganic perovskite light-emitting diodes by antisolvent vapor treatment [J]. *Adv. Funct. Mater.*, 2017, 27(28): 1700338-1-7.
- [ 17 ] JEONG B, HAN H, CHOI Y J, *et al.* All-inorganic CsPbI<sub>3</sub> perovskite phase-stabilized by poly(ethylene oxide) for red-light-emitting diodes [J]. *Adv. Funct. Mater.*, 2018, 28(16): 1706401-1-8.
- [ 18 ] KIM N, SHIN M, JUN S, *et al.* Highly efficient vacuum-evaporated CsPbBr<sub>3</sub> perovskite light-emitting diodes with an electrical conductivity enhanced polymer-assisted passivation layer [J]. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2021, 13(31): 37323-37330.



- [ 19 ] SONG L, HUANG L X, HU Y S, *et al.* Synergistic morphology control and non-radiative defect passivation using a crown ether for efficient perovskite light-emitting devices [J]. *J. Mater. Chem. C*, 2020, 8(29): 9986-9992.
- [ 20 ] VELDHUIS S A, NG Y F, AHMAD R, *et al.* Crown ethers enable room-temperature synthesis of CsPbBr<sub>3</sub> quantum dots for light-emitting diodes [J]. *ACS Energy Lett.*, 2018, 3(3): 526-531.
- [ 21 ] ZHANG T Y, XIE L Q, CHEN L, *et al.* In situ fabrication of highly luminescent bifunctional amino acid crosslinked 2D/3D NH<sub>3</sub>C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>COO(CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbBr<sub>3</sub>)<sub>n</sub> perovskite films [J]. *Adv. Funct. Mater.*, 2017, 27(1): 1603568-1-8.
- [ 22 ] WANG N N, CHENG L, SI J J, *et al.* Morphology control of perovskite light-emitting diodes by using amino acid self-assembled monolayers [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2016, 108(14): 141102-1-5.
- [ 23 ] YAN D D, ZHAO S Y, ZHANG Y B, *et al.* Highly efficient emission and high-CRI warm white light-emitting diodes from ligand-modified CsPbBr<sub>3</sub> quantum dots [J]. *Opto-Electron. Adv.*, 2022, 5(1): 200075-1-14.
- [ 24 ] CHU Z M, YE Q F, ZHAO Y, *et al.* Perovskite light-emitting diodes with external quantum efficiency exceeding 22% via small-molecule passivation [J]. *Adv. Mater.*, 2021, 33(18): 2007169-1-9.
- [ 25 ] LEE S, PARK J H, LEE B R, *et al.* Amine-based passivating materials for enhanced optical properties and performance of organic-inorganic perovskites in light-emitting diodes [J]. *J. Phys. Chem. Lett.*, 2017, 8(8): 1784-1792.
- [ 26 ] LEE S, PARK J H, NAM Y S, *et al.* Growth of nanosized single crystals for efficient perovskite light-emitting diodes [J]. *ACS Nano*, 2018, 12(4): 3417-3423.
- [ 27 ] ZOU Y T, BAN M Y, YANG Y G, *et al.* Boosting perovskite light-emitting diode performance via tailoring interfacial contact [J]. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2018, 10(28): 24320-24326.
- [ 28 ] YANG X L, ZHANG X W, DENG J X, *et al.* Efficient green light-emitting diodes based on quasi-two-dimensional composition and phase engineered perovskite with surface passivation [J]. *Nat. Commun.*, 2018, 9(1): 570-1-8.
- [ 29 ] DEQUILLETES D W, KOCH S, BURKE S, *et al.* Photoluminescence lifetimes exceeding 8 μs and quantum yields exceeding 30% in hybrid perovskite thin films by ligand passivation [J]. *ACS Energy Lett.*, 2016, 1(2): 438-444.
- [ 30 ] LA-PLACA M G, LONGO G, BABAEI A, *et al.* Photoluminescence quantum yield exceeding 80% in low dimensional perovskite thin-films via passivation control [J]. *Chem. Commun.*, 2017, 53(62): 8707-8710.
- [ 31 ] 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.
- [ 32 ] VIEZBICKE B D, PATEL S, DAVIS B E, *et al.* Evaluation of the Tauc method for optical absorption edge determination: ZnO thin films as a model system [J]. *Phys. Status Solidi B*, 2015, 252(8): 1700-1710.
- [ 33 ] 欧阳子琳. 有机无机杂化二维钙钛矿设计制备及光电物性研究 [D]. 成都: 电子科技大学, 2021.  
OUYANG Z L. *Design and Preparation of Organic-inorganic Hybrid 2D Perovskite and Their Photoelectric Properties* [D]. Chengdu: University of Electronic Science and Technology of China, 2021. (in Chinese)
- [ 34 ] BICH, YAO Z W, SUN X J, *et al.* Perovskite quantum dots with ultralow trap density by acid etching-driven ligand exchange for high luminance and stable pure-blue light-emitting diodes [J]. *Adv. Funct. Mater.*, 2021, 33(15): 2006722-1-8.
- [ 35 ] K 彼得·C 福尔哈特, 尼尔·E 肖尔. 有机化学结构与功能 [M]. 戴立信, 席振峰, 罗三中, 译. 第 8 版. 北京: 化学工业出版社, 2022.  
VOLLHARDT K P C, SCHORE N E. *Organic Chemistry: Structure and Function* [M]. DAI L X, XI Z F, LUO S Z, trans. 8th ed. Beijing: Chemical Industry Press, 2022. (in Chinese)
- [ 36 ] ZHANG Y X, CHEN S Q, CHEN H, *et al.* Highly-improved performance of inverted planar perovskite solar cells by glucose modification [J]. *J. Mater. Chem. C*, 2020, 8(17): 5894-5903.
- [ 37 ] JIANG Y Z, CUI M H, LI S S, *et al.* Reducing the impact of Auger recombination in quasi-2D perovskite light-emitting diodes [J]. *Nat. Commun.*, 2021, 12(1): 336-1-10.



董建华(1998-),男,陕西延平人,硕士研究生,2020年于太原理工大学获得学士学位,主要从事多晶薄膜钙钛矿发光二极管的研究。  
E-mail: huahua13289651696@163.com



苗艳勤(1987-),男,山西临县人,博士,副教授,硕士生导师,2015年于太原理工大学获得博士学位,主要从事半导体光电子器件及其物理的研究。  
E-mail: miaoyanqin@tyut.edu.cn