

文章编号: 1000-7032(2023)08-1451-12

锗合金准二维钙钛矿发光二极管

谢光耀, 王俊杰, 毛 雨, 陈 丹, 曾慕雪, 欧家琦, 钟 睿, 彭俊彪*

(华南理工大学 发光材料与器件国家重点实验室, 广东 广州 510641)

摘要: 钙钛矿由于其出色的光电特性,在显示和照明领域具有潜在的应用价值。为降低重金属Pb含量,本文采用锗离子(Ge^{2+})部分取代 Pb^{2+} 进行合金化,并探索提高其电致发光性能的途径。由于Ge合金化可以使钙钛矿容忍因子更趋近于1,有望提高器件的发光稳定性。结果表明,Ge合金钙钛矿薄膜的光致发光性能在一定水氧条件下可以得到较大幅度提高,器件发光稳定性也同时得到提升。这主要归因于水氧共同作用使合金钙钛矿表面形成了 GeO_2 ,一定程度上钝化了钙钛矿薄膜表面缺陷,阻止了水氧的进一步渗透。得到的绿光PeLED器件最大外量子效率(EQE_{max})为11.8%,亮度为 $8 \times 10^3 \text{ cd/m}^2$,较非合金化器件的发光寿命延长了3倍,在 100 cd/m^2 初始亮度下稳定性 T_{50} 从~2 h提升至~6 h,这是目前文献报道Ge合金钙钛矿发光二极管最长的发光寿命。

关键词: 锗合金钙钛矿; 水氧处理; 发光二极管; 发光稳定性

中图分类号: TN312.8

文献标识码: A

DOI: 10.37188/CJL.20230062

Ge-alloyed Quasi-two-dimensional Perovskite Light-emitting Diodes

XIE Guangyao, WANG Junjie, MAO Yu, CHEN Dan,

ZENG Muxue, OU Jiaqi, ZHONG Rui, PENG Junbiao*

(State Key Laboratory of Luminescent Materials and Devices, South China University of Technology, Guangzhou 510641, China)

* Corresponding Author, E-mail: psjbpeng@scut.edu.cn

Abstract: Due to its excellent photoelectric characteristics and solution processability, perovskite has made unprecedented radical progress in the fields of display and lighting. In this paper, in order to reduce the content of Pb ion, we proposed to introduce germanium ions (Ge^{2+}) into the perovskite lattice and realize partial substitution of Pb^{2+} , then we explored ways to improve the performance. Because Ge alloying can make perovskite tolerance factor closer to 1, it is expected that device stability can be improved. The experimental results showed that the photoluminescence stability of Ge-alloyed perovskite films is greatly improved in a certain time under water and oxygen environment, and the PeLED device performance and operation stability are improved, which is mainly attributed to GeO_2 formed on the surface of alloyed perovskite after the water and oxygen treatment. As a result, a green-light Ge-alloyed perovskite light-emitting diode was obtained with a maximum external quantum efficiency (EQE_{max}) of 11.8%, maximum luminance of $8 \times 10^3 \text{ cd/m}^2$. What's more, the device's lifetime was extended three times by germanium alloying, and the T_{50} of the device was improved from ~2 h to ~6 h with an initial brightness of 100 cd/m^2 , which is the longest luminous life of Ge-alloyed PeLEDs.

Key words: Ge-alloyed perovskite; water and oxygen treatment; light-emitting diode; luminous stability

收稿日期: 2023-03-13; 修订日期: 2023-04-03

基金项目: 广东省重点领域研发计划项目(2022B0303010001)

Supported by Key Areas Research and Development Programs of Guangdong Province(2022B0303010001)

1 引 言

近年来,金属卤化物钙钛矿发光二极管凭借可溶液加工、高载流子迁移率、高荧光量子产率(Photoluminescence quantum yield, PLQY)、光色可调等优势^[1-5],在发光领域受到了极大关注^[6-9]。然而,铅卤钙钛矿中的铅离子对环境 and 人体的负面影响以及较差的稳定性限制了其商业发展^[10-13]。

为了降低钙钛矿中的铅含量,人们做出了许多努力开发可替代的低铅或无铅钙钛矿,取得了一定进展,其中主要进展是在钙钛矿中用环保元素代替铅,如用锡(Sn)或锌(Zn)来部分或完全替代铅^[14-19]。Sn和Zn取代的钙钛矿,常采用较为复杂的量子点合成方法来配制钙钛矿溶液。2019年,孙晓伟课题组^[16]采用改进的配体辅助快速沉淀法合成了Sn-Pb合金的 $\text{FAPb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Br}_3$ 绿光纳米晶,Sn掺杂引起了电子态调制,提高了热激子的俘获率,有效促进了辐射复合,得到的PeLED最大电流效率约46 cd/A,最大外量子效率约11%。然而,Pb-Sn合金PeLED的稳定性较差,在初始亮度100 cd/m²下的稳定性 T_{50} 仅有2 min。这是由于晶格中的 Sn^{2+} 很容易被氧化为 Sn^{4+} ,从而导致钙钛矿分解和PL猝灭,增加了非辐射复合的陷阱态。Sun等^[17]通过热注法合成含Zn的钙钛矿绿光量子点,利用 ZnBr_2 钝化钙钛矿量子点表面的Br空位并取代Pb,得到EQE为3.2%的绿光PeLED,所制备的PeLED效率较低,稳定性较差,初始亮度20 cd/m²下的稳定性 T_{50} 仅为17.5 min。替代Pb元素的研究持续进行中,其中锗(Ge)具有耐缺陷、无毒等特点,是可能部分替代Pb的候选元素,但相关报道较少^[20]。分析表明,Ge-Pb合金具有以下优点:(1)Ge与Pb同为第IV族元素,常见价态与Pb一致,物理和化学性质相近,但Ge的毒性极低,对人体和环境不会造成破坏和污染;(2) Ge^{2+} 相对 Sn^{2+} 更稳定^[20-22],基于金属合金化和A位阳离子的投料比调控设计可以提高铅卤钙钛矿的稳定性;(3)Ge—Br键也可以形成与 $[\text{PbBr}_6]^{4-}$ 八面体结构相似的 $[\text{GePb}_6]^{4-}$ 八面体结构,且 AGeX_3 结构具有和 APbX_3 相当的形成功能^[23],可判断两者稳定性接近;(4) CsGeBr_3 钙钛矿的容忍因子 t 更趋近于1,即相比于 CsPbBr_3 晶体结构可能更稳定。此外,相比于Sn, $[\text{GeBr}_6]^{4-}$ 八面体不容易被氧化^[20,24],形成的钙钛矿结构相对更稳定些,成膜工艺简单,可以通过简

易的前驱体溶液旋涂成膜。最近,Yang等^[25]采用钙钛矿前驱体溶液制备出Ge-Pb钙钛矿薄膜,发现二价的 Ge^{2+} 对 Pb^{2+} 的取代可以降低钙钛矿的缺陷密度,从而提高了薄膜的PLQY,EL亮度为1 900 cd/m²下实现了13.1%的EQE,这是目前低铅绿光PeLEDs中发光效率最高的报道。不过文章并没有指出缺陷减少的具体原因,并且展示的Ge-Pb钙钛矿器件寿命较低,在1 mA/cm²的电流密度下(对应的初始亮度约为200 cd/m²)的稳定性 T_{50} 为18 min,折算成100 cd/m²初始亮度下的 T_{50} 约为1 h,相比于纯Pb体系器件寿命下降了45%。该课题组还制备出了高PLQY的蓝光Ge-Pb钙钛矿薄膜^[21],其中30%的Pb被钙钛矿前驱体组合物中的Ge取代,通过应变分析发现其Jahn-Teller效应受到了抑制,具备更好的晶格稳定性。制备的钙钛矿薄膜PLQY从31%提升到48%,不过相应的PL峰位从484 nm红移到491 nm,PL效率的提升和峰位的移动可能归因于钙钛矿晶格中溴氯比的变化,但相关研究没有涉及到LED器件。

本文从降低铅的含量和改善钙钛矿发光性能的角度出发,将 Ge^{2+} 引入准二维钙钛矿 $\text{PEA}_2\text{-(FA}_{0.84}\text{Cs}_{0.16}\text{PbBr}_3)_{n-1}\text{PbBr}_4$ 中进行合金化,通过一定条件下的水氧处理,制备了PeLED发光器件,结构为ITO/PEDOT/Perovskite/TPBi/LiF/Al。绿光的最大外量子效率为11.8%,亮度为 8×10^3 cd/m²,相比于纯Pb钙钛矿,Ge-Pb合金PeLED在初始亮度为100 cd/m²的稳定性 T_{50} 可以从~2 h提升至~6 h,EL发光稳定性得到了一定的改善。

2 实 验

2.1 原料与试剂

PEDOT:PSS(4083)水分散液作为空穴注入层材料,采购于德国Heraeus公司,其质量分数通常在1.3%~1.7%范围内。钙钛矿材料甲脒溴(FABr)、溴化铯(CsBr)、苯乙基溴化胺(PEABr)和溴化铅(PbBr_2)购买于西安宝莱特光电科技有限公司,纯度均大于99.5%;二溴化锗(GeBr_2 ,纯度大于97%)、溴化钾(KBr,纯度大于99%)购买于Sigma-Aldrich。1,3,5-三(1-苯基-1H-苯并咪唑-2-基)苯(1,3,5-Tris(1-phenyl-1H-benzimidazol-2-yl)benzene,TPBi)和氟化锂(LiF)作为电子传输和电子注入层材料,分别采购于Luminescence Technology Corp.和Sigma-Aldrich公司,纯度大于

99.8%。试验所用试剂N,N-二甲基甲酰胺(N,N-Dimethylformamide, DMF, 纯度大于99.8%)、二甲基亚砜(Dimethylsulfoxide, DMSO, 纯度大于99.9%)和氯苯(chlorobenzene, CB, 纯度大于99.8%)均购买于Sigma-Aldrich。

2.2 样品制备

2.2.1 钙钛矿前驱液配制

按照PEABr、FABr、CsBr和PbBr₂的量比为0.6:1:0.1:1加入DMF溶液,保持钙钛矿前驱体溶液的质量分数为6%。分别将0.0605 g的PEABr、FABr、CsBr和PbBr₂粉末溶解在1 mL的DMF溶剂中;然后进行混合,并向混合液中加入相比于FABr摩尔浓度50%的KBr,用于调节钙钛矿的相分布;最后将混合溶液在45℃热台上磁力搅拌6 h,得到实验所需的钙钛矿前驱体溶液。配制Ge-Pb合金钙钛矿前驱体溶液,同样采用上述方法,其中用等量的GeBr₂来部分取代PbBr₂,即GeBr₂:PbBr₂= $x:(1-x)$,再加入一定量的DMSO来调节锆的溶解度(GeBr₂于DMSO中浓度为6%(wt)),最后在室温下搅拌过夜。所有溶液都经过孔径为0.45 μm的PTFE过滤头过滤。

2.2.2 发光器件制备

PeLEDs采用底发射结构(图1(b)):ITO/PEDOT:PSS(15 nm)/Pe(40 nm)/TPBi(40 nm)/LiF(1 nm)/Al(100 nm),其中ITO为透明阳极,PEDOT:PSS为空穴注入层,TPBi为电子传输层,LiF为电子注入层,Al为金属阴极。器件制备流程如下。

ITO基板的清洗:依次用四氢呋喃、异丙醇、玻璃洗液、去离子水、去离子水和异丙醇没过ITO玻璃片并进行超声清洗12 min,随后放至70℃恒温烘箱内烘干备用,该步骤在超净室中完成。石英基板的清洗方法与上述一致,而单晶硅基板由于有蓝膜覆盖保护,因此只需用异丙醇清洗两遍即可。

空穴注入层(PEDOT:PSS)的制备:将清洗干净并烘干的ITO基板进行氧气Plasma(功率为70 W)处理10 min;在超净室空气中,采用旋涂的方式制备PEDOT:PSS薄膜。旋涂前,PEDOT:PSS水溶液用0.45 μm水相滤嘴过滤,旋涂转速为3 000 r/min,持续时间为40 s;随后将基片转移到氮气氛围的手套箱中并进行加热150℃持续10 min,退火结束后冷却5 min。

钙钛矿发光层的制备:将2.2.1中过滤好的钙钛矿前驱体溶液取50 μL滴在PEDOT:PSS上进行旋涂,快速启动匀胶机,转速4 000 r/min,时间60 s得到钙钛矿薄膜;中途约在第7~10 s时刻滴加100 μL的CB反溶剂加速结晶,得到厚度约为40 nm的钙钛矿膜层,随后将其退火处理:90℃,30 min。旋涂时手套箱的温度约为23℃。水氧处理方法是冷却后的钙钛矿薄膜取出手套箱放置于超净室空气中10~30 s(超净室环境,湿度:55%±5%,温度:(21±2)℃),期间用365 nm的UV灯照射10 s,随后迅速放入氮气手套箱中。另外,水氧处理过程中要求环境中的氧含量约为21%,相对湿度约为55%(H₂O含量约为1.6×10⁻²),并且环境压强为101.25 kPa。

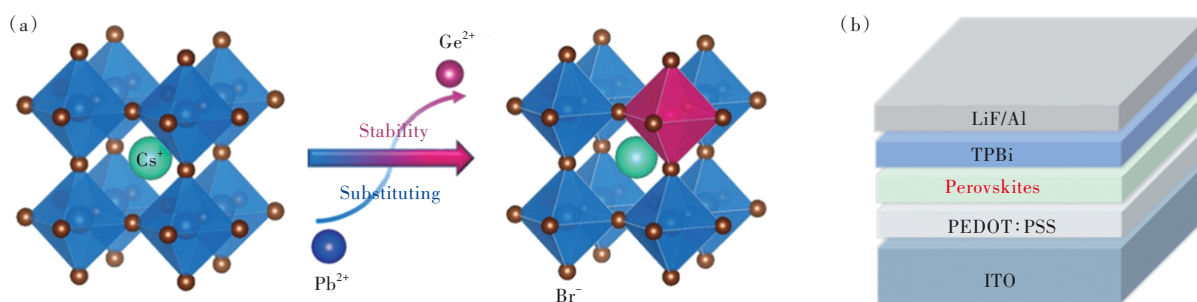


图1 (a)合金化过程示意图;(b)发光器件结构示意图。

Fig.1 (a)Schematic diagram of Alloying process. (b)The structure of our light-emitting device.

最后将样品转移到真空蒸镀设备中,在 2×10^{-4} Pa的压强下依次沉积TPBi(40 nm)、LiF(1 nm)和Al(100 nm)薄膜。器件的发光面积为0.1 cm²。

2.3 器件测试与表征

器件中每层薄膜的厚度通过台阶扫描仪

(Dektak 150, Veeco公司)确定。薄膜吸收光谱通过紫外-可见分光光度计(UV-2600, 苏州岛津仪器有限公司)进行表征。PeLED的电流密度-电压-亮度(J - V - L)曲线用四合一数字源表(Keithley 2400)测试,亮度和色坐标用分光色度计(CS-200)进行表征。薄膜形貌和晶粒尺寸用扫描电子显微

镜(SEM)和原子力显微镜(AFM)进行测试。元素种类、含量、价态变化通过X射线光电子能谱(XPS)(K-ALPHA+, 美国 Thermo Fisher Scientific 公司)进行测试表征。Ge-Pb 合金钙钛矿的晶格结构通过X射线衍射(XRD)表征(Empyrean DY1577, 荷兰 PANalytical 公司)。

3 结果与讨论

3.1 Ge 合金钙钛矿制备

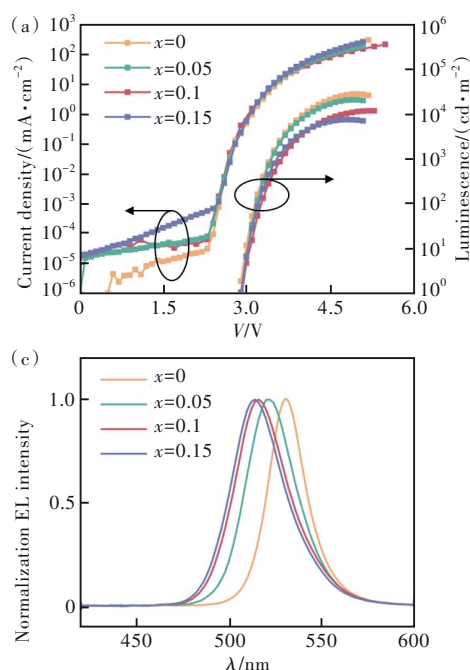
3.1.1 Ge 合金钙钛矿优化分析

对于FA体系的准二维钙钛矿,由于其具有高激子结合能和量子限域效应,因而具有实现高性能PeLEDs的发展潜力^[26-27]。本文通过选择二溴化锗作为锗源溶解在准二维 $\text{PEA}_2(\text{FA}_{0.84}\text{Cs}_{0.16}\text{PbBr}_3)_{n-1}\text{PbBr}_4$ 钙钛矿前驱体溶液中,经过旋涂工艺使锗元素部分取代钙钛矿中的铅元素。下面研究锗取代铅后对钙钛矿结构的影响。

通过B位合金引入Ge元素,可以采用公式(1)、(2)计算钙钛矿的有效容忍因子 $t_{\text{effective}}$,判断合金钙钛矿晶体结构的稳定性^[2,25]:

$$R_{\text{effective}} = (1 - x)R_1 + xR_2, \quad (1)$$

$$t_{\text{effective}} = \frac{R_{A(\text{effective})} + R_X}{\sqrt{2} (R_{B(\text{effective})} + R_X)}, \quad (2)$$



其中, $R_{\text{effective}}$ 为有效离子半径, R_1 和 R_2 分别为每个位点的两种混合离子(A位为 FA^+ 和 Cs^+ ,B位为 Pb^{2+} 和 Ge^{2+})的半径, R_A 、 R_B 和 R_X 分别表示A、B和X位离子的半径。合金钙钛矿中各离子半径: FA^+ 为0.253 nm、 Cs^+ 为0.188 nm、 Pb^{2+} 为0.119 nm、 Ge^{2+} 为0.073 nm、 Br^- 为0.196 nm。A位离子半径采用 $\text{PEA}_2(\text{FA}_{0.84}\text{Cs}_{0.16}\text{PbBr}_3)_{n-1}\text{PbBr}_4$ 化学式中FA和Cs的比例带入公式(1)中计算,B位离子可采用投料比计算其有效离子半径。将所得离子半径代入公式(2),可计算出Ge合金钙钛矿的有效容忍因子。得到在Ge合金比例为0、5%、10%和15%时,合金钙钛矿结构的 $t_{\text{effective}}$ 分别是0.984 6、0.991 8、0.999 1和1.006 6。结果表明,Ge的合金含量为20%以内时,可以使体系的容忍因子接近于1(见图S1),由此可预期合金钙钛矿晶格会比较稳定^[2],尤其是当合金量为10%时。

3.1.2 不同Ge合金量对PeLEDs性能的影响

通过优化Ge合金比例,选用5%~15%的Ge取代量,研究Ge含量对FA体系的合金钙钛矿器件性能的影响。选取钙钛矿发光层的前驱液组分的量比为 $\text{PEABr}:\text{FABr}:\text{CsBr}:\text{PbBr}_2:\text{GeBr}_2=0.6:1:0.1:1-x:x$,其中x代表Ge含量从0%变化到15%,固定前驱体的质量分数为6%。得到PeLED的电流密

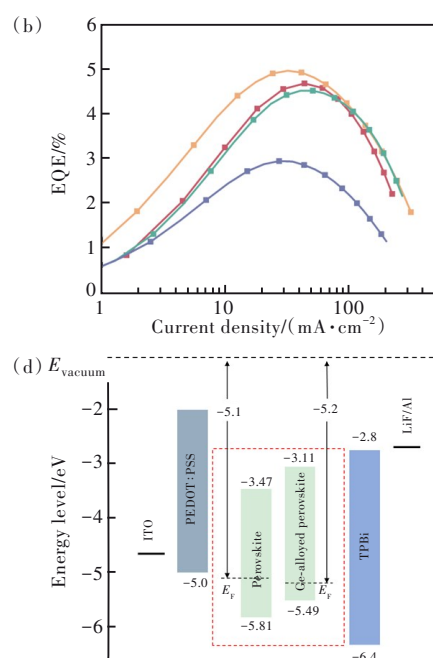


图2 不同Ge含量合金钙钛矿器件的J-V-L曲线(a)、EQE-J曲线(b)和EL光谱(c);(d)10% Ge合金前后PeLED的能级图谱。

Fig.2 Performance of perovskite devices with different Ge content: (a) current density-voltage-luminance (J-V-L) characteristics, (b) efficiency-luminance (EQE-J) characteristics, (c) electroluminescent (EL) spectra. (d) Energy level spectrum of PeLED before and after 10% Ge-alloyed.

度-电压-亮度(J - V - L)特性、外量子效率-电流密度(EQE- J)特性和电致发光(EL)光谱如图 2(a)、(b)、(c)所示,主要性能参数列于表 1。可见,随着 Ge 的合金比例增加,PeLED 器件的 EL 峰位从 529 nm 逐渐蓝移至 515 nm,这可能是锗基钙钛矿光学带隙加宽所致^[20]。此外,Ge 合金量小于 10% 时,PeLED 最大 EQE 变化不大;当合金量达到 15% 时,器件的性能降幅较大,但发光峰位置变化不大(仅蓝移 2

nm)。原因可能是 Ge 的取代量达到了饱和(见图 S2),但多余的 Ge²⁺可导致器件恶化(多余的 Ge 会增加钙钛矿薄膜的缺陷态密度^[21])。因此,后续的研究都将采用 10% 的 Ge 合金比例。图 2(d)为 10% 的 Ge 取代前后钙钛矿薄膜的能级图,具体表征结果见图 S3 和 S4。可见,Ge 合金化会导致钙钛矿薄膜的费米能级向价带移动,即增加钙钛矿薄膜的空穴浓度,该现象普遍存在于锗合金结构^[24]。

表 1 不同 Ge 含量合金时 PeLEDs 的性能
Tab. 1 Performance parameters obtained from different Ge contents as shown in Fig. 2

合金化金属 以及含量	启亮电压/ V	最大亮度/ (cd·m ⁻²)	最大 CE/ (cd·A ⁻¹)	最大 EQE/ %	电致发光峰/ nm	半峰宽/ nm
0%	2.9	29 110	19.6	4.96	529	24
5% Ge	2.9	21 471	16.1	4.51	522	29
10% Ge	2.9	16 161	15.7	4.67	517	30
15% Ge	3.0	7 725	9.2	2.94	515	30

3.1.3 Ge 合金钙钛矿薄膜晶体结构和相分布
首先研究确定 Ge²⁺是否进入钙钛矿晶格。图 3(a)为 10% Ge 取代前后的吸收光谱。可以看出,Ge 的合金化会使准二维钙钛矿中 $n=2$ 的相比比例增加,并在 390 nm 出现一个新的吸收峰(图中*所示),该吸收峰不是来自 2D PEAPbBr₃,因为 $n=1$ 的吸收峰通常位于 400~405 nm 之间^[21,26-27],如图 3(a)中 403 nm 处吸收峰所示。此外,纯 Ge 基无铅钙钛矿的吸收峰为 348 nm(图 3(b)),而纯 Pb 二维钙钛矿薄膜的吸收峰在 403 nm,由此判断 390 nm 的吸收峰是[GeBr₆]⁴⁻和[PbBr₆]⁴⁻共同作用的结果,说明 Ge 部分取代 Pb 进入了晶格。此外,随着 Ge 取代量的增加,合金钙钛矿薄膜中 $n=1$ 相也随之增加(见图 S5),而 2D 相在室温下具有很强的激子-声子耦合作用,不利于辐射发光,这可能是 Ge 取代后导致钙钛矿器件性能轻微下降的原因。为

了进一步探究钙钛矿晶体结构,利用 X 光衍射对薄膜进行表征,如图 3(c)所示,在 2θ 约为 15° 和 30° 处纯 Pb 和 Ge 合金钙钛矿薄膜都出现了明显的衍射峰,分别对应 3D 钙钛矿 FAPbBr₃ 晶相中的 (100) 和 (200) 晶面。可见,Ge 合金钙钛矿的 (100) 和 (200) 晶面衍射峰相比纯 Pb 钙钛矿向较大衍射角方向移动,并且这两个衍射峰的半峰宽经 Ge 取代后变宽。图 3(c)右边是 2θ 为 13.5°~16.5° 的 XRD 放大谱图。这是由于 Ge²⁺ 的离子半径比 Pb²⁺ 的小,由此导致晶格收缩形成较小的晶体常数^[21-22,28],使衍射角向增大方向移动,这也为 Ge²⁺ 取代 Pb²⁺ 进入晶格提供了依据。同时,3D 钙钛矿相衍射峰半峰宽增加,说明 3D 钙钛矿晶粒减小,这符合离子半径更小的 Ge²⁺ 进入晶格并取代 Pb²⁺ 的结果。除了来自 3D 相的两个主峰外,图 3(c)中的其他衍射峰主要来自 $n=2$ 的钙钛矿相结构,结合

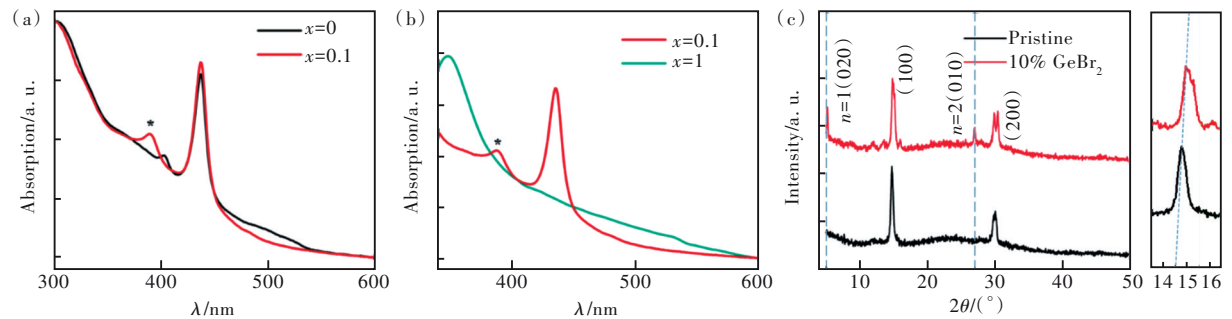


图 3 (a)~(b)不同 Ge 含量钙钛矿薄膜的吸收光谱;(c)合金化前后的 XRD 谱。

Fig.3 (a)~(b) Absorption spectra of perovskite films with different amounts of Ge substitution. (c) XRD patterns' transform after alloying.

吸收光谱可见 Ge 部分取代 Pb 后,准二维钙钛矿的相分布发生了改变,高维相的吸收减弱, $n=2$ 的钙钛矿相吸收增强,这表明 Ge 合金化可以调节准二维钙钛矿不同相的比例。

3.2 Ge 合金钙钛矿薄膜的稳定性分析

3.2.1 钙钛矿薄膜的光致发光特性

通常钙钛矿薄膜受水氧影响会劣化其发光特性,在此研究 Ge 合金钙钛矿薄膜发光特性受水氧的影响。首先在手套箱(水和氧的含量均小于 0.1×10^{-6})中制备纯 Pb 钙钛矿和 Ge 合金钙钛矿薄膜,将两种钙钛矿薄膜放置在超净室大气环境中对比薄膜 PL 强度的变化(超净室湿度为 55%,温度为 22 °C)。如图 4(b)所示,随着放置时间的推移,纯 Pb 钙钛矿薄膜的 PL 强度呈现逐渐下降的趋势,这归因于空气中水分子对钙钛矿的侵蚀;而 Ge 合金钙钛矿薄膜在 30 s 内的 PL 峰却不断增强,随后开始轻微的下降,并在接下来的约 5 min 内基本不变。同时发现,用 365 nm 的 UV 灯协同照射放置空气中的样品,Ge 合金钙钛矿薄膜荧光增强过程所需的时间大为缩短,在约 10 s 时就达到了峰值强度,如图 4(a)所示,但钙钛矿的发光峰位并没有移动。

为了探究水氧因素对钙钛矿薄膜的影响,将 Ge 合金钙钛矿样品放入 20 Pa (0.2 mbar) 的负压腔体中,然后充入氧和水蒸气(H_2O 和 N_2 的混合气体, H_2O 含量约为 1.6×10^{-2}) 至 101.25 kPa。发现单独通入 O_2 或水蒸气时,5 min 内 Ge 合金钙钛矿薄膜的 PL 强度没有明显影响;当同时通入 O_2 和 H_2O (H_2O 含量约为 1.6×10^{-2}) 混合气体时,薄膜的 PL 在 30 s 内出现显著增强现象,并且随着水分子比例的增加,其 PL 增强速率加快,但是 PL 峰位并没有发生移动。这说明水和氧的存在并不会破坏 Ge 合金钙钛矿的晶体结构,荧光增强需要水和氧的共同作用,结合 Ge^{2+} 易被氧化的现象^[24-25,28-29],推断 PL 增强是由薄膜表面游离态的 Ge^{2+} 被氧化形成了 Ge^{4+} 或 GeO_2 而造成的,水氧没有进入钙钛矿晶格内,内部 Ge 没有受到影响。我们知道,在氧气中, Ge^{2+} 会缓慢地发生氧化还原反应生成 GeO_2 和 Ge^{4+} ,而 Ge^{4+} 会与 H_2O 反应生成 GeO_2 ^[29],因此本文认为水在该过程中充当了催化剂的作用,加速 Ge^{2+} 氧化成 GeO_2 的过程。

采用 XPS 图谱确定钙钛矿薄膜的元素组成以及对应的价态变化,使用 SEM 和 AFM 表征薄膜形

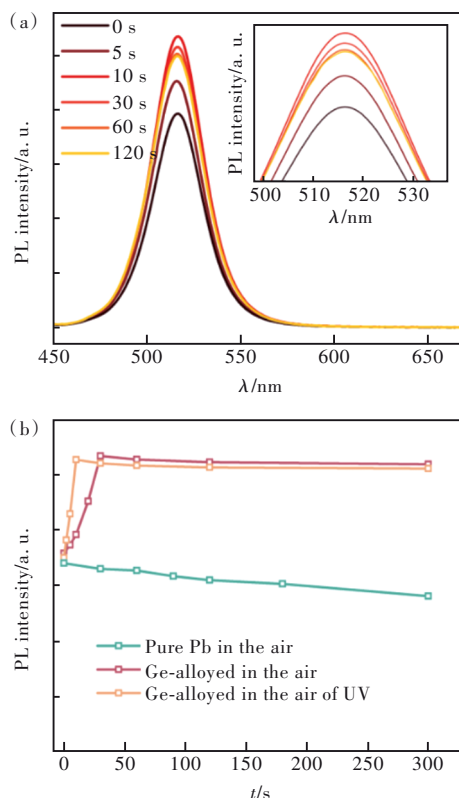


图 4 (a)超净室大气环境用 365 nm 紫外灯持续照射下的 Ge 合金钙钛矿薄膜 PL 光谱随时间的变化;(b)不同条件下的 PL 变化趋势曲线。

Fig.4 (a) PL spectra of the Ge-alloyed perovskite films under continuous irradiation with 365 nm ultraviolet lamp in ultra-clean room atmosphere over time. (b) PL trend curves under different conditions.

貌变化。由于测试过程中样品都需要接触空气,而合金钙钛矿在水氧处理 10 s 后发光特性最佳,因此测试中的纯 Pb 和 Ge 合金钙钛矿薄膜都预先进行 10 s 的水氧处理。相比于纯 Pb 钙钛矿,Ge 合金钙钛矿中 Br 3d 轨道的电子束缚能增加了 0.25 eV,如图 5(e),这归因于少量的 Pb^{2+} 被 Ge^{2+} 取代后使钙钛矿晶格收缩所致^[18,28]。另外,Ge 合金钙钛矿中 Pb 4f 的电子束缚能小幅度地下降了 0.2 eV,见图 S6,说明 Pb^{2+} 与 Br^- 的相互作用更强,结合更紧密,表现为八面体结构更稳定^[18]。由于高结合能的 Br 3d 倾向与 Pb/Ge 进行配位,而低结合能的 Br 3d 倾向与 Cs/FA 配位^[21-27],对 Br 分峰处理后发现,合金钙钛矿中 Br 与 Pb/Ge 结合的比例从 32% 增加到 40%,如表 2 所示,说明 Pb/Ge-Br 八面体的完整性更高,卤素空位密度降低。与纯 Pb 钙钛矿相比,Ge 合金钙钛矿在 29~35 eV 和 1 220~1 260 eV 处出现了两种新峰,如图 5(c)、(d) 所示,分别属于 Ge 3d 和 Ge 2p 的核心能级^[25,28],表明合金钙

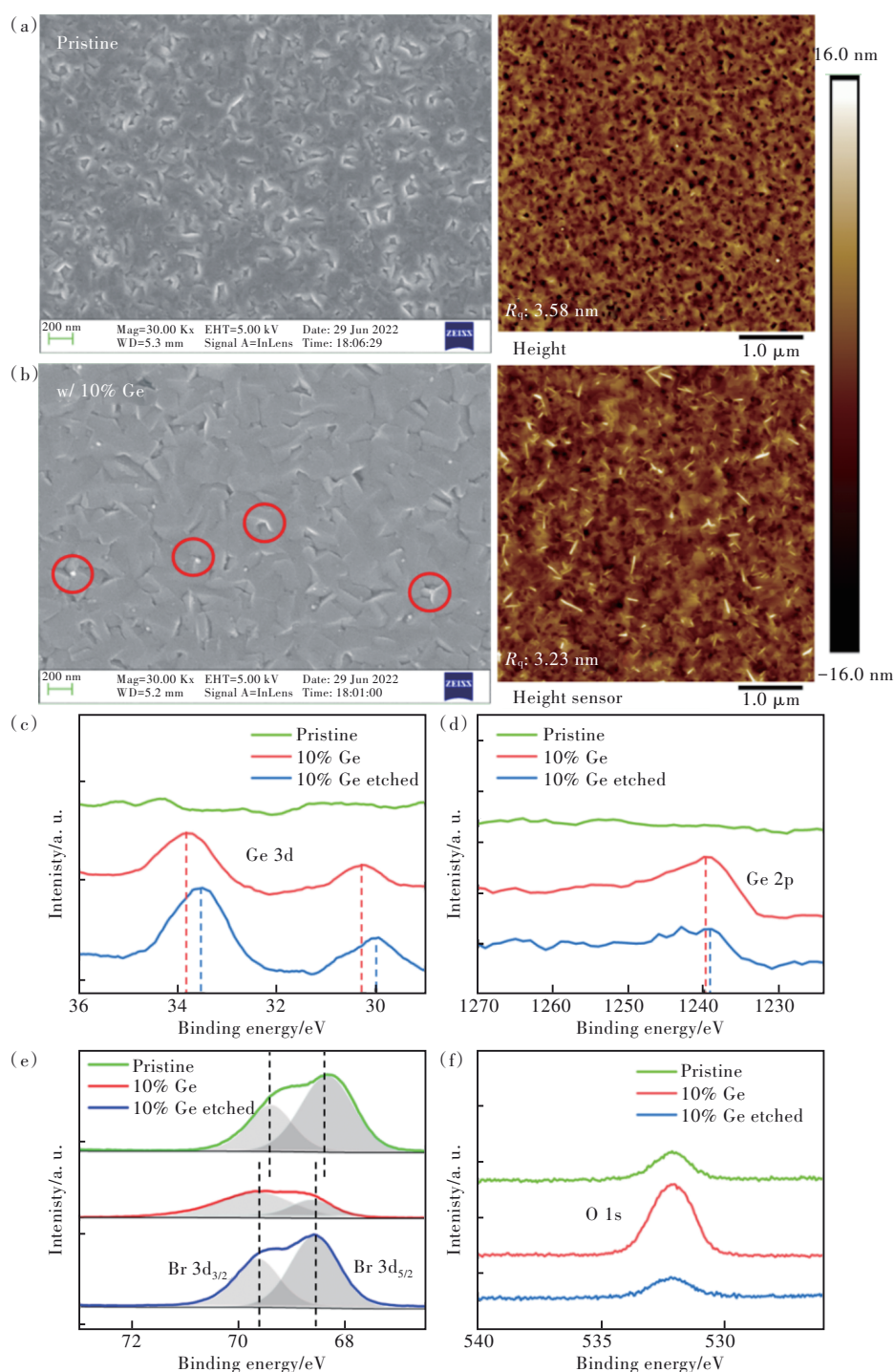


图5 钙钛矿薄膜表征: 纯 Pb 钙钛矿 (a) 与 Ge 合金钙钛矿 (b) 的 SEM 和 AFM 图像; (c)~(f) 纯 Pb 薄膜表面以及 Ge 合金钙钛矿薄膜 Br 3d、Ge 3d、Ge 2p 和 O 1s 元素在氩刻蚀 (~ 10 nm 深度) 前后的 XPS 谱。

Fig.5 Perovskite film characterization: top-view SEM images and AFM images of pure Pb perovskite (a) and Ge-alloyed perovskite (b). (c)~(f) XPS core level spectra for pristine perovskite film, Ge-alloyed perovskite film before and after argon etching (~ 10 nm depth) with Br 3d, Ge 3d, Ge 2p and O 1s elements.

钙钛矿薄膜表面和内部存在 Ge 元素。此外, Ge 合金钙钛矿薄膜表面相比于内部来说, Ge 3d 和 2p 轨道的峰位均向更高结合能方向移动。由于元素价态升高会导致其结合能增加^[30], 表明钙钛矿表面的 Ge 大部分处于四价, 内部的 Ge 处于二价。

如图 5(f) 所示, Ge 合金钙钛矿表面的 O 元素远高于内部和纯 Pb 钙钛矿的表面, 根据水氧共同存在可能发生的反应 $2\text{Ge}^{2+} + \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = 2\text{GeO}_2 + 4\text{H}^{+[29]}$, 说明 Ge 合金钙钛矿表面的游离态 Ge^{2+} 被氧化成了 GeO_2 。

表 2 Br 元素分峰后的两个峰面积比
Tab. 2 Area ratio of two peaks after peaking of Br element as shown in Fig. 5

Peak	Atomic/%		
	Pristine	(10% Ge)	10% Ge etched
Br 3d _{3/2}	32. 29	76. 25	40. 32
Br 3d _{5/2}	67. 61	23. 75	59. 68

对比薄膜 SEM 和 AFM 测试结果,发现 10% Ge 取代没有改变钙钛矿薄膜的粗糙度,均较为平整光滑,如图 5(a)、(b)所示。由 SEM 图像看出,Ge 合金钙钛矿薄膜会出现一些亮点(用圆圈标记),这可能是 Ge²⁺氧化形成的 GeO₂^[28],并且这些亮点主要分布在表面晶界处。结合水氧处理后 Ge 合金钙钛矿出现 PL 增强现象,说明钙钛矿表面存在的一些游离 Ge²⁺在 H₂O 和 O₂ 的共同作用下形成了 GeO₂,钝化了钙钛矿表面晶界缺陷,减少了非辐射复合。纯 Pb 钙钛矿膜层表面存在许多白色点状物,可能是准二维钙钛矿中胺盐

(PEABr)析出导致的^[31];而 Ge 合金钙钛矿表面的白色点状物减少,结合前文提及的合金钙钛矿中相分布的改变,说明胺盐被用于形成小 *n* 相钙钛矿而消耗,减少了其在钙钛矿表面的析出量。

3. 2. 2 钙钛矿薄膜在空气中的光致发光稳定性
水氧共同作用一定时间后使 Ge 合金钙钛矿薄膜的 PL 强度增强,同时还会提高钙钛矿在空气中的光致发光稳定性和抗水氧能力。如图 6 所示,纯 Pb 钙钛矿薄膜在超净室空气中放置 1 d 后,薄膜 PL 明显降低,半峰宽变窄,并且 PL 峰位红移了 9 nm,这说明钙钛矿结构从准二维向三维转变。而 Ge 合金钙钛矿薄膜在空气中储存了 3 d,其 PL 峰位未发生改变,直至第 4 天才开始转变为三维结构,最终稳定的薄膜 PL 情况如图 6(c)所示。合金钙钛矿的峰位相比纯 Pb 要蓝移 2 nm,这是 Ge 进入晶格的结果。从图 6(d)可以看出,Ge 合金钙钛矿薄膜 PLQY 下降的幅度远小于纯 Pb 薄膜。因此,Ge 合金化可以提升钙钛矿薄膜在空气

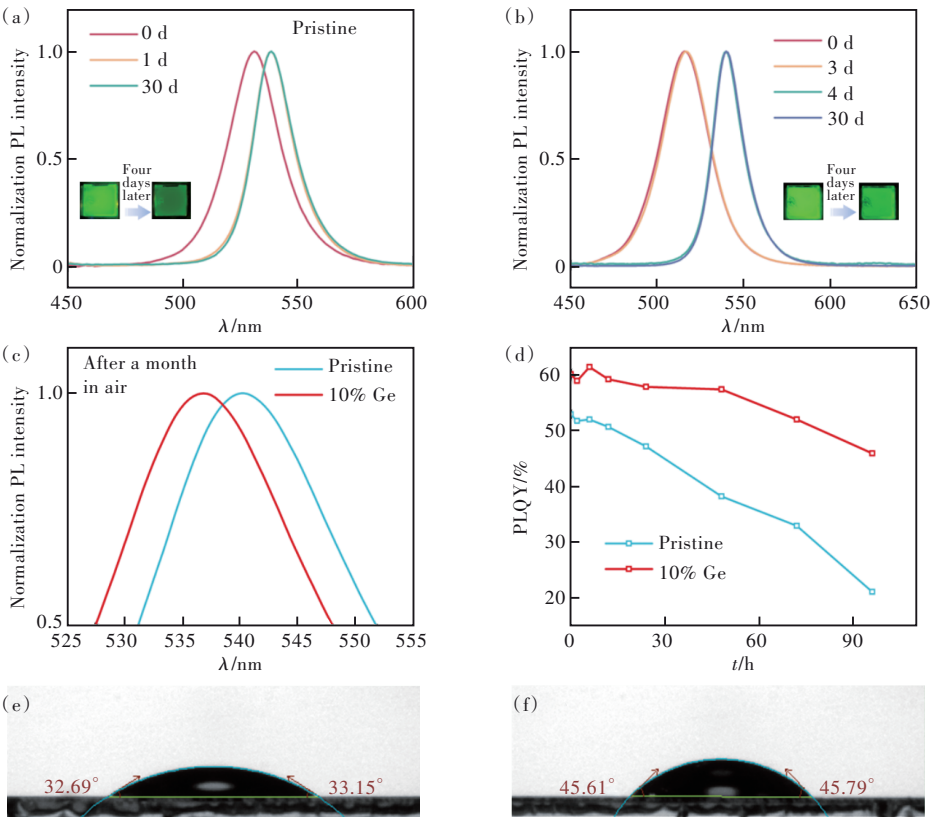


图 6 钙钛矿薄膜在超净室空气放置的 PL 光谱变化情况:(a)纯 Pb 钙钛矿,(b)Ge 合金钙钛矿,(c)最终稳定的薄膜 PL 光谱,(d)钙钛矿薄膜 PLQY 随放置时间的变化;去离子水在纯 Pb 钙钛矿(e)和水氧(f)作用后的 Ge 合金钙钛矿薄膜上的接触角。
Fig.6 PL spectra of perovskite films exposed to the ultra-clean chamber air: (a)pure Pb perovskite, (b)Ge-alloyed perovskite, (c)PL spectra of the final stable film, (d)Variation of perovskite thin-film PLQY with time in air. Contact angles of deionized water on pure Pb perovskite(e) and water and oxygen(f) treated Ge-alloyed perovskite films.

中的光致发光稳定性。由于大尺寸有机阳离子(PEA⁺)的存在,水分子并不会瞬间分解准二维钙钛矿薄膜。在此测试了合金化前后钙钛矿薄膜表面的亲疏水性,测试时间仅为1 s,并且发现在去离子水滴加到钙钛矿薄膜上的5 s内,接触角数值并无明显变化,说明在测试过程中可以排除钙钛矿薄膜被瞬间溶解导致测试数据不准确的现象。由图6(e)、(f)可见,纯Pb钙钛矿薄膜上的接触角约为33°,水氧处理的Ge合金钙钛矿薄膜的接触角提高至46°,表明由于其表面GeO₂的存在使Ge合金钙钛矿膜层表面的疏水性增强,抵挡了水的侵蚀,延缓了钙钛矿薄膜的分解速度,同时解释了合金钙钛矿薄膜PLQY下降幅度较小的现象。

3.3 水氧共同作用对Ge合金钙钛矿发光器件的影响

图7(b)~(d)给出了Ge合金钙钛矿器件的发光性能,对应的主要参数列于表3。可见,10 s以内的水氧处理可以提高合金钙钛矿发光器件的效率和亮度,其最大EQE提升了33%,但EL峰位没有变化,说明水氧作用后Ge合金钙钛矿晶格没有改变。根据SCLC的分析结果^[18,21](图S7和表S1、S2),相对于处理前的Ge合金钙钛矿密度(空穴缺陷密度为 $1.95 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$,电子缺陷密度为 $3.92 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$),水氧处理后其缺陷态密度(空穴缺陷密度为 $1.63 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$,电子缺陷密度为 $1.72 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$)降低了,说明电子被界面缺陷捕获的概率减

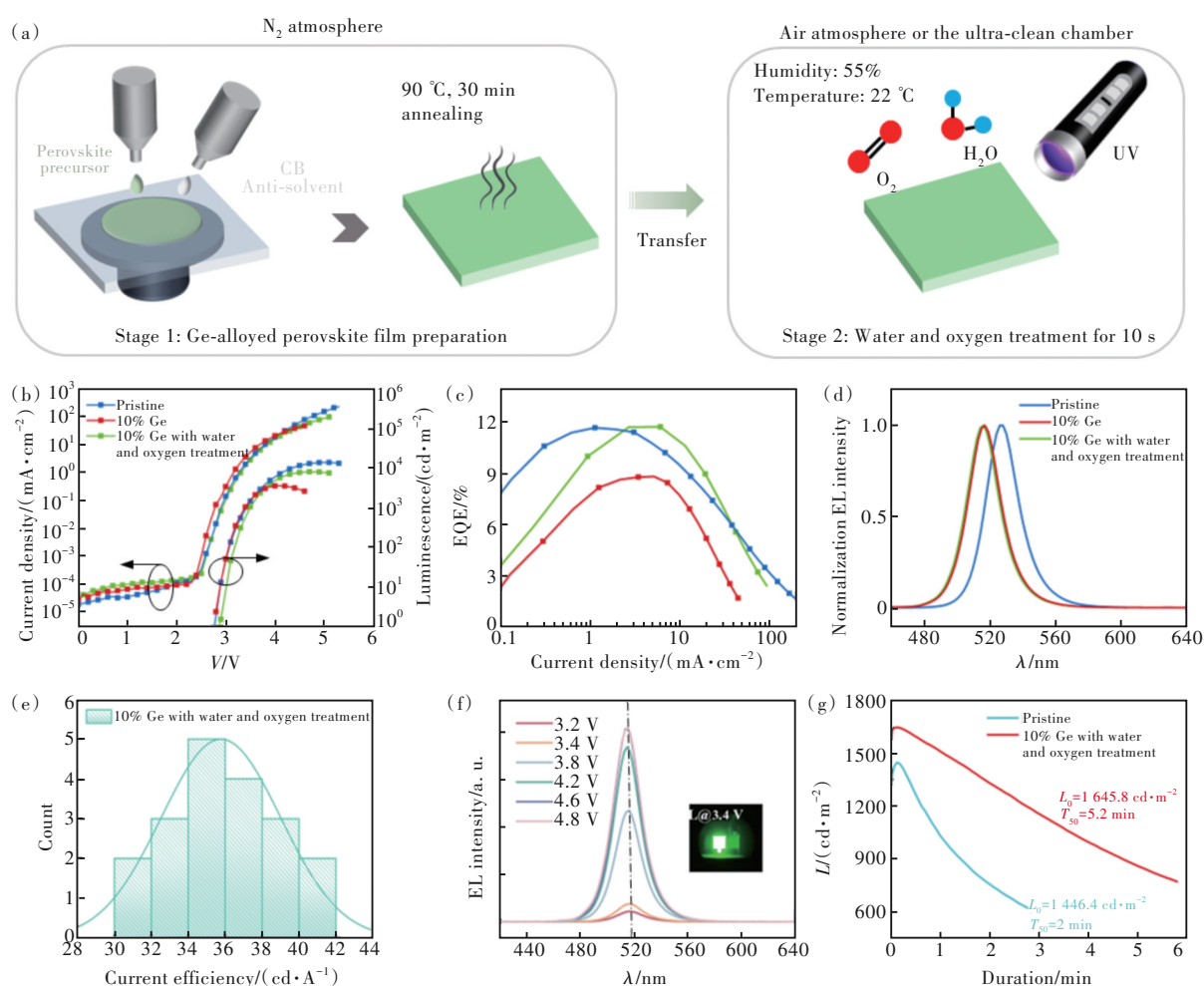


图7 (a)水氧处理钙钛矿层的旋涂工艺示意图;不同处理条件下的钙钛矿器件性能:(b) J - V - L 曲线,(c)EQE- J 曲线,(d)EL光谱;(e)基于水氧处理的Ge合金PeLEDs的峰值EQE直方图;(f)不同工作电压下的EL光谱,插图为Ge合金PeLED的发光照片;(g)PeLEDs的发光稳定性。

Fig.7 (a) Schematic description of spin-coating process for perovskite devices based on water and oxygen treatment. Performance of the PeLEDs: (b) J - V - L characteristics, (c) EQE- J characteristics, (d) EL spectra. (e) Peak EQE histogram of Ge-alloyed PeLEDs with 10% Ge inclusion. (f) The EL spectra across a range of operating voltages. Inset: a photograph of a working Ge-alloyed PeLED. (g) Luminous stability of PeLEDs.

小,这可能是器件性能提高的原因。在 10~30 s 水氧处理下得到的 Ge 合金钙钛矿器件的最大 EQE 和纯 Pb 器件的相差不大,分别为 11.74% 和 11.69%,即 Ge 合金化并不会降低器件性能。图 7(f) 给出了在不同电压下,含 10% Ge 合金钙钛矿器件的 EL 光谱,器件在 517 nm 处具有稳定 EL 峰,半峰宽约为 24 nm,插图是 3.6 V 电压下器件的发光状态。图 7(e) 表明基于水氧共同处理的 Ge 合金钙钛矿器件具有良好的重复性,这主要归因于 Ge

合金化会延缓钙钛矿结晶速率,结晶时间从纯 Pb 的 6 s 延长至 10 s,为反溶剂操作提供较大的窗口时间,提高了器件重复率。更重要的是,相比于纯 Pb 钙钛矿器件,Ge 合金器件在 100 cd/m² 初始亮度下稳定性 T_{50} 从约 2 h 提升至约 6 h (根据 $L_0^n T_{50} = \text{constant}$ ($n=1.5$) 公式计算得出^[32-33]),如图 7(g) 所示。而目前低铅绿光 PeLEDs 发光效率最高^[21]的器件在 1 mA/cm² 电流密度下的 T_{50} 仅为 18 min,换算成 100 cd/m² 初始亮度下的 T_{50} 约为 1 h。

表 3 不同条件下 PeLEDs 的性能

Tab. 3 Performance parameters of PeLEDs under different conditions as shown in Fig. 7

钙钛矿处理方式	启亮电压/ V	最大亮度/ (cd·m ⁻²)	最大 CE/ (cd·A ⁻¹)	最大 EQE/ %	电致发光峰/ nm
Pristine	2.8	13 407	47.9	11.69	526
10% Ge	2.8	3 460	29.4	8.83	517
10% Ge with water and oxygen treatment	2.9	7 778	38.2	11.78	516

4 结 论

本文采用 10% Ge 取代 Pb 进行合金化,并通过 10~30 s 的水氧处理,得到 EQE_{max} 为 11.8% 以及在 100 cd/m² 初始亮度下稳定性 T_{50} 为~6 h 的合金 PeLED,较非合金化器件的发光寿命延长了 3 倍。Ge 合金化可以通过调控容忍因子使钙钛矿的晶体结构变得更稳定,并且延缓钙钛矿的结晶速率,为反溶剂操作提供较大的窗口时间,提高器

件制备的重复率。水氧处理合金钙钛矿薄膜会在其表面形成 GeO₂ 钝化层,降低钙钛矿表面缺陷,提高合金钙钛矿薄膜的光致发光性能及其抗水氧能力,器件发光稳定性也同时得到提升。相关研究成果将为改善合金 PeLEDs 性能提供一种思路。

本文补充文件和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.20230062>.

参 考 文 献:

[1] STOUMPOS C C, MALLIAKAS C D, PETERS J A, *et al.* Crystal growth of the perovskite semiconductor CsPbBr₃: a new material for high-energy radiation detection [J]. *Cryst. Growth Des.*, 2013, 13(7): 2722-2727.

[2] XIAO Z G, KERNER R A, ZHAO L F, *et al.* Efficient perovskite light-emitting diodes featuring nanometre-sized crystallites [J]. *Nat. Photonics*, 2017, 11(2): 108-115.

[3] BYUN J, CHO H, WOLF C, *et al.* Efficient visible quasi-2D perovskite light-emitting diodes [J]. *Adv. Mater.*, 2016, 28(34): 7515-7520.

[4] YUAN M J, QUAN L N, COMIN R, *et al.* Perovskite energy funnels for efficient light-emitting diodes [J]. *Nat. Nanotechnol.*, 2016, 11(10): 872-877.

[5] ADJOKATSE S, FANG H H, LOI M A. Broadly tunable metal halide perovskites for solid-state light-emission applications [J]. *Mater. Today*, 2017, 20(8): 413-424.

[6] CHIBA T, HAYASHI Y, EBE H, *et al.* Anion-exchange red perovskite quantum dots with ammonium iodine salts for highly efficient light-emitting devices [J]. *Nat. Photonics*, 2018, 12(11): 681-687.

[7] KIM Y H, KIM S, KAKEKHANI A, *et al.* Comprehensive defect suppression in perovskite nanocrystals for high-efficiency light-emitting diodes [J]. *Nat. Photonics*, 2021, 15(2): 148-155.

[8] XU W D, HU Q, BAI S, *et al.* Rational molecular passivation for high-performance perovskite light-emitting diodes [J]. *Nat. Photonics*, 2019, 13(6): 418-424.

- [9] DONG Y T, WANG Y K, YUAN F L, *et al.* Bipolar-shell resurfacing for blue LEDs based on strongly confined perovskite quantum dots [J]. *Nat. Nanotechnol.*, 2020, 15(8): 668-674.
- [10] LIU X K, XU W D, BAI S, *et al.* Metal halide perovskites for light-emitting diodes [J]. *Nat. Mater.*, 2021, 20(1): 10-21.
- [11] ZHU T, YANG Y R, GONG X. Recent advancements and challenges for low-toxicity perovskite materials [J]. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2020, 12(24): 26776-26811.
- [12] KE W J, KANATZIDIS M G. Prospects for low-toxicity lead-free perovskite solar cells [J]. *Nat. Commun.*, 2019, 10(1): 965-1-4.
- [13] QUAN L N, MA D X, ZHAO Y B, *et al.* Edge stabilization in reduced-dimensional perovskites [J]. *Nat. Commun.*, 2020, 11(1): 170-1-9.
- [14] YU H Q, CHEN W J, FANG Z B, *et al.* Alkali-doping of mixed tin-lead perovskites for efficient near-infrared light-emitting diodes [J]. *Sci. Bull.*, 2022, 67(1): 54-60.
- [15] WANG Z B, WANG F Z, ZHAO B, *et al.* Efficient two-dimensional tin halide perovskite light-emitting diodes *via* a spacer cation substitution strategy [J]. *J. Phys. Chem. Lett.*, 2020, 11(3): 1120-1127.
- [16] CAI R, QU X W, LIU H C, *et al.* Perovskite light-emitting diodes based on $\text{FAPb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Br}_3$ nanocrystals synthesized at room temperature [J]. *IEEE Trans. Nanotechnol.*, 2019, 18: 1050-1056.
- [17] SUN S Q, LU M, GUO J, *et al.* ZnBr_2 mediated transformation from nonluminescent Cs_4PbBr_6 to green-emitting Zn-doped $\text{CsPbBr}_3/\text{Cs}_4\text{PbBr}_6$ nanocrystals for electroluminescent light-emitting diodes [J]. *Chem. Eng. J.*, 2022, 433: 133556-1-7.
- [18] 肖毅, 李丹阳, 罗宇, 等. 共掺 Rb^+ 和 Zn^{2+} 蓝光钙钛矿量子点及其发光二极管 [J]. *发光学报*, 2022, 43(6): 901-910.
- XIAO Y, LI D Y, LUO Y, *et al.* Blue perovskite quantum dot co-doped with $\text{Rb}^+/\text{Zn}^{2+}$ and its light emitting diodes [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2022, 43(6): 901-910. (in Chinese)
- [19] HAO F, TAN H R, JIN Z W, *et al.* Toward stable and efficient Sn-containing perovskite solar cells [J]. *Sci. Bull.*, 2020, 65(10): 786-790.
- [20] CHIARA R, MORANA M, MALAVASI L. Germanium-based halide perovskites: materials, properties, and applications [J]. *ChemPlusChem*, 2021, 86(6): 879-888.
- [21] RAO M, ZHU Y H, ZHANG Z Y, *et al.* Strain coupling and Jahn-Teller effect in efficient and stable sky-blue germanium-lead perovskites [J]. *J. Mater. Chem. C*, 2022, 10(17): 6827-6836.
- [22] MENG F Y, LIU X Y, CAI X Y, *et al.* Incorporation of rubidium cations into blue perovskite quantum dot light-emitting diodes *via* FABr -modified multi-cation hot-injection method [J]. *Nanoscale*, 2019, 11(3): 1295-1303.
- [23] CHEN M, JU M G, GARCES H F, *et al.* Highly stable and efficient all-inorganic lead-free perovskite solar cells with native-oxide passivation [J]. *Nat. Commun.*, 2019, 10(1): 16-1-8.
- [24] SUN P P, LI Q S, YANG L N, *et al.* Theoretical insights into a potential lead-free hybrid perovskite: substituting Pb^{2+} with Ge^{2+} [J]. *Nanoscale*, 2016, 8(3): 1503-1512.
- [25] YANG D X, ZHANG G L, LAI R C, *et al.* Germanium-lead perovskite light-emitting diodes [J]. *Nat. Commun.*, 2021, 12(1): 4295-1-7.
- [26] GUO Z Y, ZHANG Y, WANG B Z, *et al.* Promoting energy transfer *via* manipulation of crystallization kinetics of quasi-2D perovskites for efficient green light-emitting diodes [J]. *Adv. Mater.*, 2021, 33(40): 2102246-1-10.
- [27] SUN C J, JIANG Y Z, CUI M H, *et al.* High-performance large-area quasi-2D perovskite light-emitting diodes [J]. *Nat. Commun.*, 2021, 12(1): 2207-1-11.
- [28] MENG F Q, YU B C, ZHANG Q H, *et al.* Ge incorporation to stabilize efficient inorganic CsPbI_3 perovskite solar cells [J]. *Adv. Energy Mater.*, 2022, 12(10): 2103690-1-9.
- [29] 王吉坤, 何蔼平. 现代锗冶金 [M]. 北京: 冶金工业出版社, 2005.
- WANG J K, HE A P. *Modern Germanium Metallurgy* [M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2005. (in Chinese)
- [30] LIU M N, PASANEN H, ALI-LÖYTTY H, *et al.* B-site co-alloying with germanium improves the efficiency and stability of all-inorganic tin-based perovskite nanocrystal solar cells [J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2020, 59(49): 22117-22125.
- [31] 李海华. 基于界面修饰的钙钛矿发光二极管研究 [D]. 广州: 华南理工大学, 2021.

- LI H H. *Study of Perovskite Light-emitting Diodes Based on Interface Modification* [D]. Guangzhou: South China University of Technology, 2021. (in Chinese)
- [32] TIAN S, ZOU C, LAI R C, *et al.* Additive and interfacial control for efficient perovskite light-emitting diodes with reduced trap densities [J]. *J. Semicond.*, 2022, 43(5): 050502-1-5.
- [33] SHI D, ADINOLFI V, COMIN R, *et al.* Low trap-state density and long carrier diffusion in organolead trihalide perovskite single crystals [J]. *Science*, 2015, 347(6221): 519-522.



谢光耀(1998-),男,江西抚州人,硕士研究生,2020年于东北大学获得学士学位,主要从事钙钛矿发光显示器件的研究。

E-mail: 1650969936@qq.com



彭俊彪(1962-),男,山东宁津人,博士,教授,1993年于中国科学院长春物理研究所获得博士学位,主要从事发光显示器件与物理的研究。

E-mail: psjbpeng@scut.edu.cn