

文章编号: 1000-7032(2023)10-1833-09

基于山梨醇钝化的绿光多晶薄膜钙钛矿发光二极管

卢璐¹, 董建华¹, 池淑瑞¹, 金旭东¹, 赵敏^{1,2*}, 王华¹, 苗艳勤^{1,3*}

(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. 兴县经开区铝镁新材料研发有限公司, 山西 兴县 033600; 3. 山西浙大新材料与化工研究院, 山西 太原 030000)

摘要: 金属卤化物钙钛矿具有高的缺陷容忍度、可调的发光峰位与较窄半峰宽等优异光电特性, 在开发高性能发光二极管方面展现出巨大潜力。钙钛矿发光二极管的低成本溶液制备有利于其应用于显示与照明领域的大规模商业化生产, 但溶液成膜过程中伴随着有机溶剂的挥发, 成膜时易形成缺陷态, 不利于高性能器件的实现。在钙钛矿前驱体溶液中引入添加剂是一种简单有效的钙钛矿缺陷钝化策略, 其中, 路易斯碱被证明是非常有效的添加剂之一。基于此, 本文提出在前驱体溶液中引入小分子路易斯碱添加剂(山梨醇)来钝化薄膜缺陷, 并制备了钙钛矿发光二极管。研究证明, 山梨醇的引入可以明显改善薄膜质量, 且山梨醇浓度为 $0.3 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 制备的器件实现了最佳电致发光性能, 如最大外量子效率和亮度分别达到 6.71% 和 $7\ 654 \text{ cd} \cdot \text{m}^{-2}$, 且器件展现出较好的光谱稳定性与重复性。本工作对改善多晶薄膜成膜质量和提高钙钛矿发光二极管器件方面具有重要意义。

关键词: 多晶钙钛矿; 发光二极管; 山梨醇; 缺陷钝化

中图分类号: TN312.8; O482.31 文献标识码: A DOI: 10.37188/CJL.20230110

Green Light-emitting Diodes Based on Sorbitol-passivated Perovskite Polycrystalline Films

LU Lu¹, DONG Jianhua¹, CHI Shurui¹, JIN Xudong¹, ZHAO Min^{1,2*}, WANG Hua¹, MIAO Yanqin^{1,3*}

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

Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China;

2. Xingxian Economic Development Zone Aluminum Magnesium New Material Research and Development Company Limited,

Xingxian 033600, China

3. Shanxi-Zheda Institute of Advanced Materials and Chemical Engineering, Taiyuan 030000, China)

* Corresponding Authors, E-mail: miaoyanqin@tyut.edu.cn; zhaomin01@tyut.edu.cn

Abstract: Metal halide perovskite has excellent photoelectric characteristics such as high defect tolerance, tunable peak position and narrow full width at half maximum, which exhibits great potential in the development of high-performance light-emitting diodes. Perovskite light-emitting diodes can be applied to the large-scale commercial production in the display and lighting fields due to low-cost solution preparation. However, the adverse defects are formed in the process of film formation accompanied by the organic solvent volatilization, which are not conducive to the realization of high performance devices. Introducing additive in perovskite precursor solution is a simple and effective strategy to passivate defects. It is reported that the Lewis base is one of the effective additives. Based on analysis, in this work, we propose to introduce a small molecule Lewis base additive (sorbitol) into the precursor solution to passivate the defects of perovskite film, and fabricate perovskite light-emitting diodes. The experiment results show that the

收稿日期: 2023-04-28; 修订日期: 2023-05-24

基金项目: 山西省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研究项目(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-2-18)

introduction of sorbitol can significantly improve the film quality. And when the concentration of sorbitol is $0.3 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, the corresponding device achieves the best electroluminescence performance with the maximum external quantum efficiency and luminance of 6.71% and $7\,654 \text{ cd} \cdot \text{m}^{-2}$, respectively. In addition, the resulting device also shows good spectral stability and repeatability. This work is of great significance to improve the polycrystalline film forming quality and boosting the performance of perovskite light-emitting diodes.

Key words: polycrystalline perovskite; light-emitting diodes; sorbitol; defect passivation

1 引 言

金属卤化物钙钛矿具有诸多优异的光电性能,如可见光范围内可调的发光峰位、较窄半峰宽带来的高色纯度、离子晶体自身具有较高载流子迁移率等。以 CsPbX_3 ($X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) 为代表的金属卤化铅钙钛矿在光电技术领域展现出极大的应用前景,成为近年来的重要研究领域^[1]。

2014年,英国剑桥大学 Friend 课题组以甲胺铅碘 (MAPbI_3) 和甲胺铅溴 (MAPbBr_3) 作为发光层,首次报道了能在室温下工作的近红外和绿光钙钛矿发光二极管 (Perovskite light-emitting diodes, PeLEDs), 器件外量子效率 (External quantum efficiency, EQE) 分别为 0.76% 和 0.1%。尽管器件效率很低,但该工作证明了室温下湿法制备 PeLEDs 的可行性,推动 PeLEDs 进入大众视野^[2]。随着研究的深入,近年来,钙钛矿发光器件的效率及性能得到迅速提升,如目前绿光 PeLEDs 的 EQE 达到 28.9%^[3], 红光 PeLEDs 也已超过 25%^[4]。由于离子迁移易导致相分离,蓝光 PeLEDs 的发展相对滞后,但其 EQE 也达到了 17.9%^[5]。白光 PeLEDs 也已得到研究并取得较大进展,如最大 EQE 也达到了 12.2%^[6]。

PeLEDs 的快速发展与有机发光二极管 (Organic light-emitting diodes, OLEDs) 深度研究和技术成熟密不可分^[7-10]。与 OLEDs 器件结构类似, PeLEDs 也采用三明治器件结构。以 p-i-n 结构为例,在外加电场作用下,空穴和电子分别从器件两端的阳极 ITO、阴极 Al 注入,并经载流子注入、传输层把电荷传输至发光层中,空穴和电子复合产生激子,随后激子发生辐射跃迁产生光子^[2]。钙钛矿材料的合成与成膜及钙钛矿层与有机功能层之间的界面接触特性均对钙钛矿层的表面形貌、缺陷和器件性能及稳定性有很大影响^[11]。

为提升器件性能,科研人员从钙钛矿薄膜的改善和器件结构的优化两方面入手,开展了大量

研究工作。调控钙钛矿组分、改变钙钛矿成膜条件或引入添加剂等可改善钙钛矿薄膜质量及钝化表面和界面缺陷;优化功能层材料的选择和厚度,改善器件结构,可平衡载流子传输,进而提升器件性能^[12]。研究表明,在前驱体溶液中引入添加剂,是一种简单有效的钙钛矿缺陷钝化策略。目前,用来钝化钙钛矿缺陷的添加剂主要包括路易斯酸/碱^[13-15]及新型添加剂^[16-18]等。常见的路易斯碱有包含亚硫酰基 ($\text{S}=\text{O}$)、氰基 ($-\text{CN}$)、羰基 ($\text{C}=\text{O}$)、氨基 ($-\text{NH}_2$)、亚胺基 ($-\text{NH}$)、羟基 ($-\text{OH}$) 和巯基 ($-\text{SH}$) 等基团的化合物,路易斯碱可提供电子对,与钙钛矿晶格中未配位的 Pb^{2+} 产生相互作用,在钙钛矿薄膜中形成优异的导电通道,进而提升器件性能^[19]。

基于此,本文提出一种小分子路易斯碱添加剂——山梨醇作为钝化剂,以改善钙钛矿薄膜质量,进一步提高器件性能。山梨醇作为一种稳定的螯合剂,含有丰富的羟基,可以提供孤对电子,有效钝化钙钛矿薄膜缺陷。研究表明,山梨醇的引入可以明显改善薄膜质量,且山梨醇浓度为 $0.3 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,绿光 PeLED 实现了最优器件性能,最大亮度和 EQE 分别达到 $7\,654 \text{ cd} \cdot \text{m}^{-2}$ 和 6.71%。

2 实 验

2.1 实验试剂

溴化铯 (CsBr , 99.9%)、甲基溴化胺 (MABr , 99.5%) 和氟化锂 (LiF , >99.9%) 均购于西安宝莱特光电科技有限公司。溴化铅 (PbBr_2 , 99.999%)、D-山梨醇和二甲基亚砜 (DMSO , 99.7%, with molecular sieves) 均购于上海麦克林生化科技股份有限公司。4,6-双(3,5-二(吡啶-3-基)苯基)-2-甲基嘧啶 (4,6-Bis(3,5-di(pyridin-3-yl)phenyl)-2-methylpyrimidine, B3PYMPM) 均购于上海瀚丰化工科技有限公司。聚(3,4-乙烯二氧噻吩)-聚苯乙烯磺酸盐 (PEDOT:PSS AI4083) 均购于德国贺利氏公司。所有试剂采购回来后均未进行纯化,直接用于实验。

2.2 前驱体制备

如图 1 所示, 将 5 mmol CsBr 和 5 mmol PbBr₂ 在空气氛围下研磨 60 min, 得到黄色粉末。将黄色粉末、MABr 及 D-山梨醇按 0.5 mol·L⁻¹: 0.75 mol·L⁻¹: x mol·L⁻¹ 溶于 DMSO ($x = 0.0 \sim 0.4$, 不添加山梨醇记为 0.0 mol·L⁻¹, 山梨醇浓度为 0.1 mol·L⁻¹ 记为 0.1 mol·L⁻¹, 依此类推) 中, 氮气氛围下搅拌过夜, 得到过饱和的悬浊液。静置待沉淀落于底部后抽取上清液, 并用 0.22 μm 孔径的聚

四氟乙烯疏水滤头过滤, 以备使用^[20]。实验使用了过量的钙钛矿 A 位与 X 位离子, 这种非化学计量比的前驱体可以有效钝化钙钛矿的缺陷态、提高成膜后薄膜的覆盖率和薄膜的发光效率^[21-22]。卤素空位是常见的钙钛矿缺陷之一, 如果按照化学计量比会导致反应不充分, 产生过量的 Pb 原子; Pb 原子会增加非辐射复合并且降低辐射复合, 猝灭激子, 降低发光性能。MABr 的引入可以减少 Pb 原子引起的激子猝灭中心, 有利于器件性能的提升^[23]。

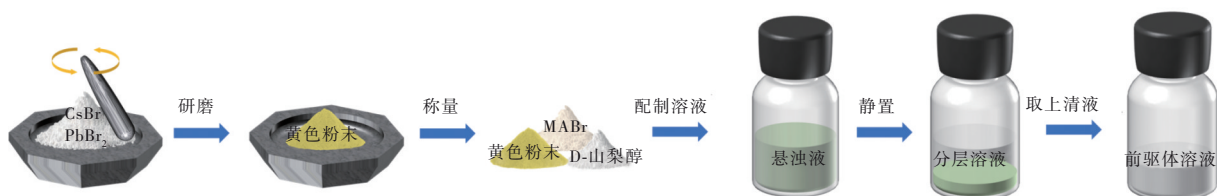


图 1 钙钛矿前驱体溶液合成示意图

Fig.1 Synthesis schematic diagram of perovskite precursor solution

2.3 器件制备

依次使用丙酮、洗涤剂、去离子水、丙酮和异丙醇超声清洗氧化铟锡 (Indium tin oxide, ITO) 玻璃基底 20 min, 置于 50 °C 烘箱中烘干。紫外-臭氧处理 15 min, 进一步去除 ITO 玻璃基底上的残留物, 并改善 ITO 玻璃基底浸润性。接着, 将 poly (3, 4-ethylenedioxythiophene): poly (styrene sulfonate) (PEDOT: PSS) 溶液旋涂至 ITO 玻璃基底上, 转速为 4 000 r/min, 旋涂时间为 60 s, 并在 120 °C 空气氛围退火 15 min, 将溶剂完全挥发。随后将 ITO 玻璃基底转移到氮气手套箱中, 如图 2(a) 所示, 旋涂钙钛矿发光层, 旋涂转速为 2 000

r/min, 时间为 60 s, 45 °C 退火 1 min。之后, 将涂有钙钛矿发光层的 ITO 玻璃基底导入真空热蒸镀设备腔体内, 待真空度达到 5×10^{-4} Pa 以下, 高真空热蒸镀依次沉积 50 nm B3PYMPM、1 nm LiF 和 100 nm Al。TPBi、LiF 和 Al 的沉积速率分别为 0.1, 0.01, 0.2~0.5 nm·s⁻¹。器件结构如图 2(b) 所示, 具体为: ITO/PEDOT: PSS/Perovskite/B3PYMPM (50 nm)/LiF (1 nm)/Al (100 nm)。阴极 Al 与阳极 ITO 交叠形成 3 mm × 3 mm 的方形区域为器件有效发光面积。单空穴器件的制备与上述过程类似, 钙钛矿层旋涂结束后, 依次沉积 3 nm MoO_x 和 100 nm Al。

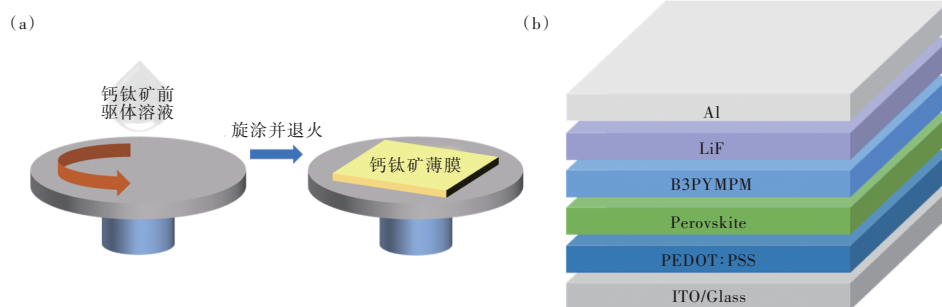


图 2 钙钛矿发光层的旋涂成膜过程(a)与 PeLEDs 器件结构图(b)

Fig.2 Spin-coating film formation process of perovskite precursor solution(a) and PeLEDs structure diagram(b)

2.4 表征测试

在暗室环境、氮气氛围下使用计算机集成控制的 BM-7AC 型光度计和 Keithley 2400 数字电源表测试器件的启亮电压、电流密度、电流效率、功率效率以及亮度等参数。用紫外光固化无影胶将

样品盖板封装后, 在空气氛围下使用计算机集成控制的 Spectra Scan PR 655 光谱辐射仪测试器件在不同驱动电压下的电致发光光谱、色坐标以及色温等参数。使用 Fluoromax-4 荧光光谱仪测试钙钛矿薄膜的稳态荧光光谱。采用 Edinburgh F-

980 瞬态荧光光谱仪测试薄膜的瞬态荧光衰减曲线。通过 Per-kin Elmer Lambda 950 紫外可见近红外分光光度计获得薄膜的紫外-可见吸收光谱。使用蔡司 Gemini 300 扫描电子显微镜表征薄膜形貌特征。采用 TD 3500 X 射线衍射仪表征薄膜物相组成。利用 Bruker Tensor 27 红外光谱仪表征薄膜所含相关有机物官能团。使用 Thermo Fisher Scientific K-Alpha X 射线光电子能谱仪表征薄膜表面元素化学键。

3 结果与讨论

3.1 形貌及物相分析

为了揭示添加山梨醇对钙钛矿成膜的影响,对钙钛矿薄膜的形貌及物相组成进行分析。制备了基于不同浓度山梨醇的钙钛矿薄膜来探究其组织形貌变化。图 3 为添加不同浓度山梨醇的钙钛矿薄膜扫描电子显微镜(Scanning electron microscope, SEM)图和 X 射线衍射(X-ray Diffraction, XRD)图谱。可以看出,钙钛矿薄膜由多个亚微米级的 $\text{Cs}_x\text{MA}_{1-x}\text{PbBr}_3$ 晶粒组成^[24]。图 3(a)为未添加山梨醇的钙钛矿薄膜,晶粒为岛状的不规则簇状物,且薄膜对基底的覆盖率较低。图 3(b)~(e)分别为添加 0.1, 0.2, 0.3, 0.4 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 山梨醇的钙钛

矿薄膜 SEM 图。可以看出,随着山梨醇浓度的增加,钙钛矿晶粒更加规则,棱角分明,薄膜孔隙减小,致密度随之提高,形貌得到明显改善,晶粒也有一定程度的长大,说明山梨醇可以诱导钙钛矿晶体生长。调控钙钛矿晶粒大小的目的多用于减少薄膜缺陷、提高载流子传输效率^[25]。无序度的减少及结晶质量的提高得益于较高质量的钙钛矿成核和晶体生长过程,这将有利于器件性能的提升^[26]。从图 3(f)钙钛矿薄膜的 XRD 图中可以看出,位于 15.07° 、 21.38° 、 30.41° 和 43.54° 的衍射峰分别对应于(100)、(110)、(200)和(220)晶面,与 CsPbBr_3 的典型立方结构相匹配。0.0 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 XRD 峰位向小角度偏移,这表明较大尺寸的 MA^+ 掺入晶格内部,改变晶格常数,形成了混合阳离子钙钛矿结构。添加不同浓度山梨醇的钙钛矿薄膜 XRD 谱线均显示立方钙钛矿相且峰位无明显变化,表明山梨醇结合在钙钛矿多晶表面和/或晶界,其添加及浓度变化未改变钙钛矿的物相组成。衍射峰强度的增强表明晶体结晶性的提升,且 0.3 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 样品在 22° 附近峰值的明显增强表明对(110)晶面的择优取向。沿(110)晶面更有序的晶体排列可以获得高质量的钙钛矿薄膜,从而实现较高覆盖和较少缺陷以改善器件性能^[27]。

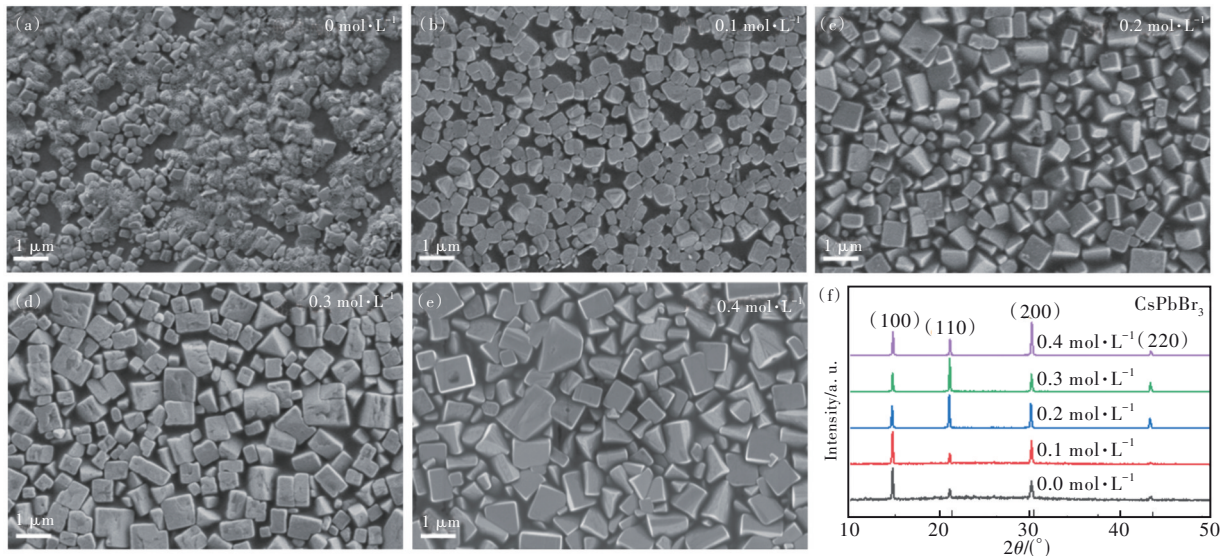


图 3 添加不同山梨醇浓度的钙钛矿薄膜 SEM 图((a)~(e))和 XRD 图(f)

Fig.3 SEM((a)~(e)) and XRD(f) of perovskite thin films with different concentrations of sorbitol

3.2 器件性能

一般来说,器件性能与薄膜质量关系密切,高质量的钙钛矿薄膜是实现高性能器件的前提^[28-29]。我们通过旋涂不同成分的钙钛矿前驱体溶液获得

钙钛矿薄膜,并制备了 PeLEDs,探究山梨醇及其添加量对器件性能的影响。从图 4(a)可以看出,0.3 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 器件发射出绿光,发射峰在 528 nm 处,且随着驱动电压从 3.0 V 增大到 6.0 V,发光

峰位无明显变化, 展现出较好的稳定性。图 4(b) 为器件的电流密度-电压曲线, 可以看出, 所有器件的电流密度均随着加载电压的提高而增加, 相较于 $0.0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 参比器件, 在低电流密度下, 添加山梨醇后的器件的电流密度增长速度变缓, 这表明器件漏电流现象得到改善^[30]。另一方面, 山梨醇是绝缘性材料, 在相同驱动电压下, 山梨醇添加量越多, 器件电流密度越低, 故电流密度增速变缓。从亮度-电压曲线可以看出 $0.3 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 器件在 4.5 V 电压下获得最大亮度为 $7654 \text{ cd}\cdot\text{m}^{-2}$, 较低的启亮电压 (2.7 V) 也表明电荷容易注入器件。图 4(c)、(d) 分别为器件电流效率-电流密度和

EQE-电流密度曲线, 参比器件最大电流效率为 $4.35 \text{ cd}\cdot\text{A}^{-1}$, 经山梨醇钝化后的最优器件可提升至 $25.35 \text{ cd}\cdot\text{A}^{-1}$, 对应的 EQE 从 1.09% 提升至 6.71% , 器件性能得到明显改善。相关器件参数概括至表 1, 可以看出, 随着山梨醇浓度的增加, 器件性能先提升后下降, 表明引入过量绝缘性的山梨醇后, 电荷传输受阻, 不利于器件性能的提升^[31]。图 4(e) 为器件稳定性测试, 可从看出, 山梨醇钝化的最优器件稳定性优于参比器件。此外, 实验还对器件的重复性进行统计, 图 4(f) 为 24 个器件的电流效率统计结果, 平均电流效率为 $20.77 \text{ cd}\cdot\text{A}^{-1}$, 证明器件具有较好的重复性。

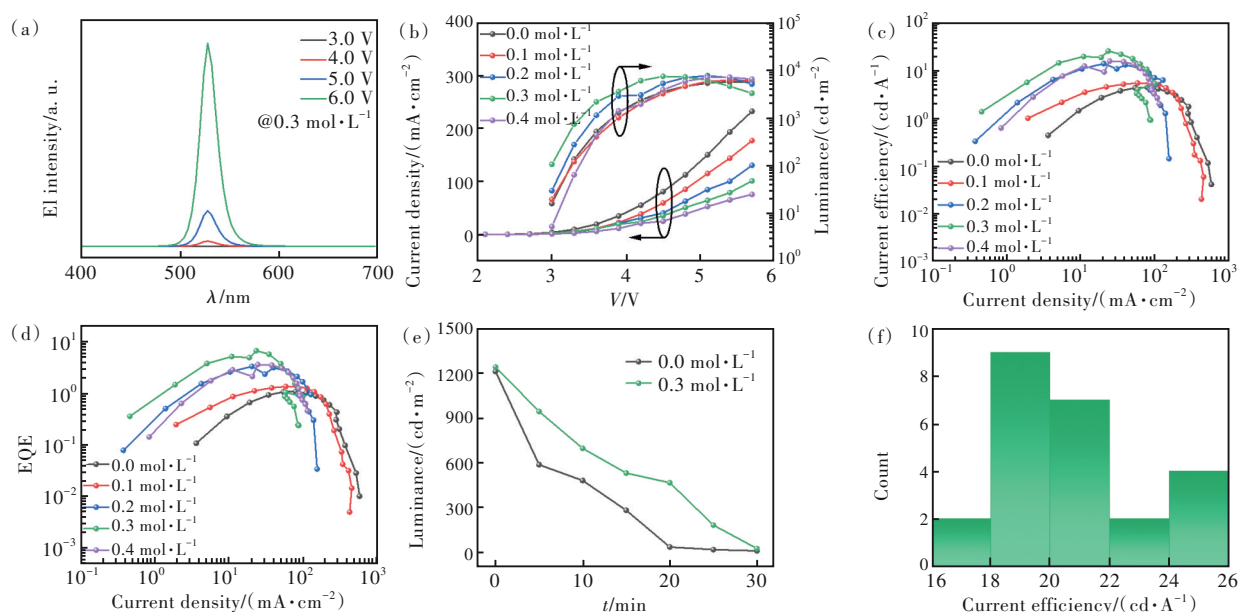


图 4 不同驱动电压下的 EL 光谱 (a)、电流密度-电压-亮度曲线 (b)、电流效率-电流密度曲线 (c)、EQE-电流密度 (d)、器件稳定性 (e) 和电流效率统计图 (f)。

Fig.4 EL spectra at different driving voltages (a), current density-voltage-luminance (b), current efficiency-current density (c), EQE-current density (d), device stability (e) and current efficiency statistical histogram (f).

表 1 添加不同山梨醇浓度 PeLEDs 的关键性能参数

Tab.1 Key performance parameters for PeLEDs with different concentrations of sorbitol

Device/ ($\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)	$V_{\text{on}}/$ V	$L_{\text{Max}}/$ ($\text{cd}\cdot\text{m}^{-2}$)	$\text{CE}_{\text{Max}}/$ ($\text{cd}\cdot\text{A}^{-1}$)	EQE/ %
0.0	3.0	5 691	4.35	1.09
0.1	3.0	6 177	5.42	1.35
0.2	2.7	7 412	13.83	3.35
0.3	2.7	7 654	25.35	6.71
0.4	3.0	7 099	15.58	3.63

3.3 机理分析

为探究器件性能提升机制, 采用时间分辨荧光致发光测试 (Time resolved photoluminescence,

TRPL) 研究了有/无山梨醇添加对钙钛矿薄膜缺陷的影响。图 5(a) 为有/无山梨醇添加的钙钛矿薄膜的 TRPL 衰减曲线, 薄膜的平均寿命 τ_{ave} 可按照如下三指数公式获得:

$$\tau_{\text{ave}} = \frac{A_1 \cdot \tau_1^2 + A_2 \cdot \tau_2^2 + A_3 \cdot \tau_3^2}{A_1 \cdot \tau_1 + A_2 \cdot \tau_2 + A_3 \cdot \tau_3}, \quad (1)$$

其中, A_1, A_2, A_3 为常数; τ_1 代表最短寿命组分; τ_2 代表激子与光子的相互作用; τ_3 代表慢速衰减长寿命组分。表 2 为具体拟合结果。可以看出, 添加山梨醇的薄膜寿命明显更长, 这表明非辐射复合得到抑制, 薄膜中的缺陷有效钝化, 进而抑制器件在工作状态下由缺陷引起的非辐射复合损失, 提高了器件性能^[32-33]。为进一步探究器件性能提升

的原因,我们也制备了基于ITO/PEDOT:PSS/Perovskite/MoO_x/Al结构的单空穴器件,并依据空间电荷限制电流(Space charge limited current, SCLC)特性分析钙钛矿薄膜的缺陷态密度。从图5(b)中可以看出,最优器件(0.3 mol·L⁻¹)的陷阱填充电压(V_{TFL})为0.25 V,明显低于参比器件(0.0 mol·L⁻¹)的1.00 V。根据如下公式计算缺陷态密度^[34]:

$$V_{TFL} = \frac{e \cdot N_t \cdot d^2}{2 \cdot \epsilon \cdot \epsilon_0}, \quad (2)$$

其中, e 是电荷(1.602×10^{-19} C), d 是钙钛矿薄膜

的厚度, ϵ_0 是真空介电常数(8.85×10^{-12} F/m), ϵ 是钙钛矿薄膜的绝对介电常数。通过计算得到0.0 mol·L⁻¹样品的缺陷态密度为 5.64×10^{16} cm⁻³,0.3 mol·L⁻¹样品的缺陷态密度为 1.41×10^{16} cm⁻³,这表明山梨醇优化的钙钛矿薄膜的缺陷密度降低。 V_{TFL} 越低,薄膜的缺陷密度越低,更有利于平衡载流子注入以提升器件效率^[34-36],这也与图5(a)钙钛矿薄膜的TRPL衰减曲线变化一致。因此,引入适量山梨醇添加剂剂后,对钙钛矿薄膜进行钝化是PeLEDs性能提升的主要原因。

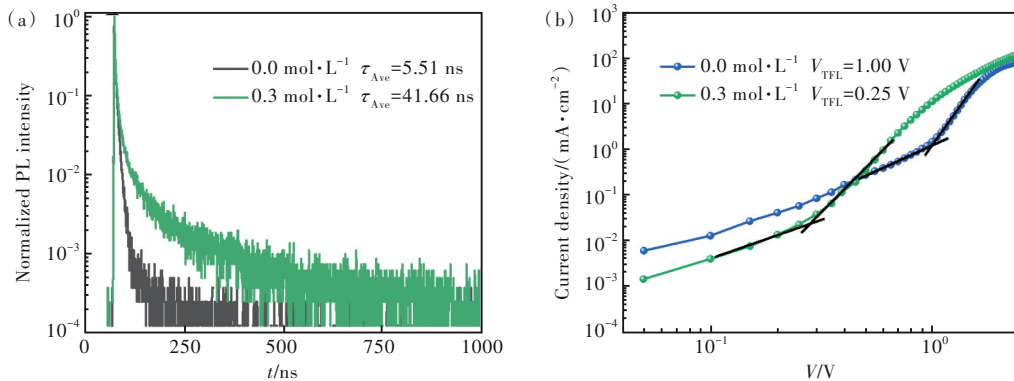


图5 0.0 mol·L⁻¹和0.3 mol·L⁻¹钙钛矿薄膜TRPL衰减曲线(a)及单空穴器件电流密度-电压曲线(b)

Fig.5 TRPL of 0.0 mol·L⁻¹ and 0.3 mol·L⁻¹ perovskite films(a) and current density-voltage of hole-only devices(b)

表2 0.0 mol·L⁻¹和0.3 mol·L⁻¹钙钛矿薄膜TRPL的拟合结果

Tab.2 TRPL fitting result of 0.0 mol·L⁻¹ and 0.3 mol·L⁻¹ perovskite films

样品/ (mol·L ⁻¹)	A ₁ / %	A ₂ / %	A ₃ / %	τ ₁ / ns	τ ₂ / ns	τ ₃ / ns	τ _{ave} / ns
0.0	9.33	82.82	7.85	0.72	4.72	19.59	5.51
0.3	34.36	41.11	24.53	2.15	14.24	142.96	41.66

钙钛矿薄膜的光致发光(Photoluminescence, PL)光谱和紫外-可见(Ultraviolet-visible, UV-Vis)吸收光谱如图6所示,随着山梨醇浓度的增加,PL

光谱和UV-Vis光谱峰位无明显变化,表明山梨醇的引入未对钙钛矿薄膜的带隙产生明显影响。PL发射峰位于530 nm附近,与器件电致发光光谱基本吻合。添加适量的山梨醇提高了PL强度,且0.3 mol·L⁻¹的PL强度最高,这也与电致发光器件中0.3 mol·L⁻¹器件获得最优性能完全一致;表明载流子传输能力提高,薄膜中存在的缺陷得到有效钝化,由缺陷诱导的非辐射复合减少,激子辐射复合效率提升^[37],这也与图3(f)的XRD结果一致,山梨醇结合在钙钛矿表面和/或界面以钝化缺陷。

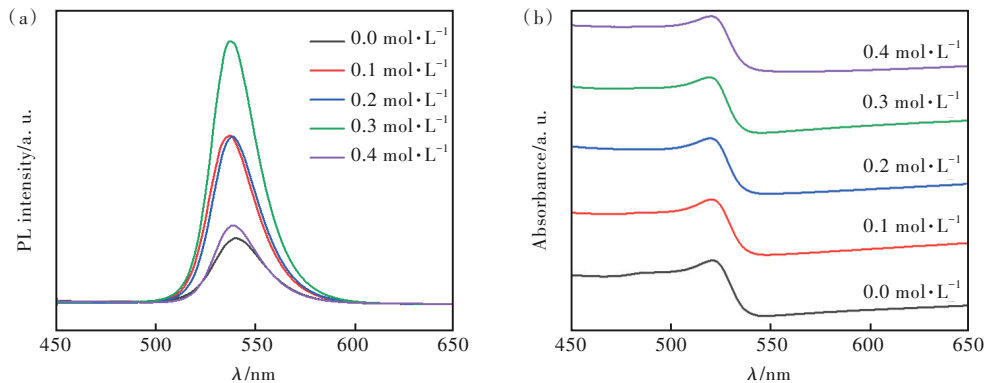


图6 钙钛矿薄膜的PL光谱(a)和紫外-可见吸收光谱(b)

Fig.6 PL(a) and UV-Vis absorption(b) spectra of perovskite thin films

通过傅里叶变换红外光谱(Fourier transform infrared spectroscopy, FTIR)及X射线光电子能谱(X-ray photoelectron spectroscopy, XPS)进一步验证了山梨醇与钙钛矿之间的相互作用。图7(a)为山梨醇及山梨醇钝化的钙钛矿薄膜的FTIR光谱, 羟基中O—H伸缩振动特征峰一般位于 $3\ 300\sim 3\ 600\ \text{cm}^{-1}$; C—O的伸缩振动特征峰一般位于 $1\ 000\sim 1\ 200\ \text{cm}^{-1}$ 。可以清晰地观察到, 山梨醇薄膜有显著的O—H和C—O振动峰, 而无山梨醇添加 $0.0\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 钙钛矿薄膜有显著的N—H振动峰; 添加山梨醇后, 在 $0.3\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 样品中同时出现O—H、

C—O和N—H峰, 且N—H峰强度减弱, 表明山梨醇的—OH与钙钛矿之间发生了相互作用。山梨醇作为一种路易斯碱, 可提供电子对来钝化钙钛矿的主要缺陷中心, 即卤素空位^[38-40]。图7(b)~(c)分别为钙钛矿Pb 4f及Br 3d的XPS谱, 用于研究钙钛矿表面化学键的变化。可以看出, 使用山梨醇优化后, Pb 4f及Br 3d的谱线均向低结合能的方向移动, 表明Pb、Br元素的化学环境发生变化, 可归因于一OH使得Pb和Br周围电子密度增大, 说明山梨醇与钙钛矿的Pb和Br之间存在强相互作用^[41-42]。该结果同样证明了山梨醇对钙钛矿薄膜的有效钝化。

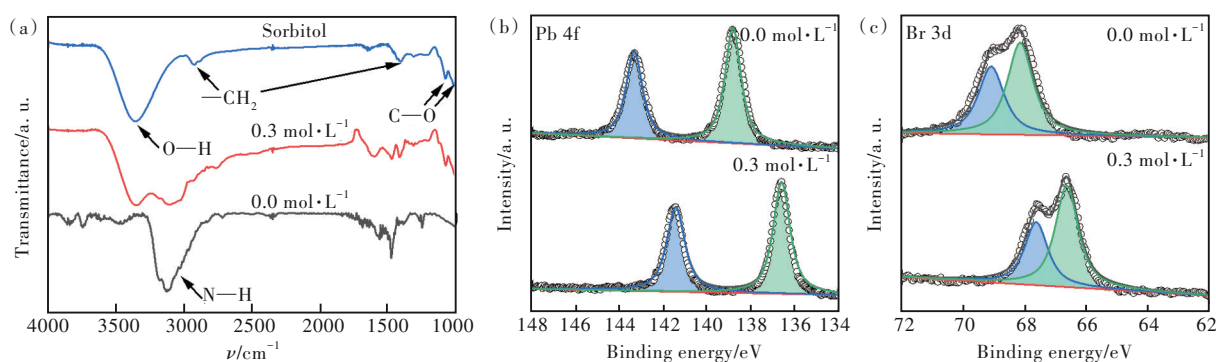


图7 钙钛矿薄膜的FTIR(a)和Pb 4f(b)与Br 3d(c)的XPS图

Fig.7 Perovskite thin films FTIR(a) and XPS diagram of Pb 4f(b) and Br 3d(c)

4 结 论

本文通过在钙钛矿前驱体溶液中加入低成本小分子路易斯碱添加剂山梨醇, 有效钝化了薄膜中存在的缺陷, 改善了钙钛矿薄膜质量, 提高了辐射复合比例。基于该策略优化的薄膜, 制备了绿光PeLEDs, 器件的最大亮度为 $7\ 654\ \text{cd}\cdot\text{m}^{-2}$ 、最大EQE达到6.71%, 且器件展现出较好的重复性。研究证明, 山梨醇与钙钛矿之间

的相互作用显著改善了钙钛矿薄膜质量及其光学性能, 同时降低了缺陷态密度, 实现了器件性能的显著提升。本文的实验探究为后续钙钛矿光电器件的缺陷钝化提供了简单有效的新方法, 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://cjil.lightpublishing.cn/thesisDetails#10.37188/CJL.20230110>。

参 考 文 献:

- [1] QUAN L N, DE ARQUER F P G, SABATINI R P, *et al.* Perovskites for light emission [J]. *Adv. Mater.*, 2018, 30 (45): 1801996-1-19.
- [2] 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.
- [3] KIM J S, HEO J M, PARK G S, *et al.* Ultra-bright, efficient and stable perovskite light-emitting diodes [J]. *Nature*, 2022, 611(7937): 688-694.
- [4] JIANG J, CHU Z M, YIN Z G, *et al.* Red perovskite light-emitting diodes with efficiency exceeding 25% realized by co-spacer cations [J]. *Adv. Mater.*, 2022, 34(36): 2204460-1-8.
- [5] JIANG Y Z, SUN C J, XU J, *et al.* Synthesis-on-substrate of quantum dot solids [J]. *Nature*, 2022, 612(7941): 679-684.

- [6] 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.
- [7] 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.
- [8] FAKHARUDDIN A, GANGISHETTY M K, ABDI-JALEBI M, *et al.* Perovskite light-emitting diodes [J]. *Nat. Electron.*, 2022, 5(4): 203-216.
- [9] 王建浦, 彭其明. 钙钛矿发光: 多学科深度交叉融合 [J]. *发光学报*, 2020, 41(11): 1335-1338.
WANG J P, PENG Q M. Perovskite luminescence: in-depth multidisciplinary integration [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2020, 41(11): 1335-1338. (in Chinese)
- [10] ZHANG L Q, YANG X L, JIANG Q, *et al.* Ultra-bright and highly efficient inorganic based perovskite light-emitting diodes [J]. *Nat. Commun.*, 2017, 8: 15640-1-8.
- [11] VOZNY O, SUTHERLAND B R, IP A H, *et al.* Engineering charge transport by heterostructuring solution-processed semiconductors [J]. *Nat. Rev. Mater.*, 2017, 2(5): 17026-1-10.
- [12] ZOU Y T, YUAN Z C, BAI S, *et al.* Recent progress toward perovskite light-emitting diodes with enhanced spectral and operational stability [J]. *Mater. Today Nano*, 2019, 5: 100028-1-13.
- [13] PENG X F, YANG X H, LIU D T, *et al.* Targeted distribution of passivator for polycrystalline perovskite light-emitting diodes with high efficiency [J]. *ACS Energy Lett.*, 2021, 6(12): 4187-4194.
- [14] ZHANG Z H, GAO Y F, LI Z C, *et al.* Marked passivation effect of naphthalene-1, 8-dicarboximides in high-performance perovskite solar cells [J]. *Adv. Mater.*, 2021, 33(31): 2008405-1-11.
- [15] LI C W, WANG X M, BI E B, *et al.* Rational design of Lewis base molecules for stable and efficient inverted perovskite solar cells [J]. *Science*, 2023, 379(6633): 690-694.
- [16] FANG Z B, CHEN W J, SHI Y L, *et al.* Dual passivation of perovskite defects for light-emitting diodes with external quantum efficiency exceeding 20% [J]. *Adv. Funct. Mater.*, 2020, 30(12): 1909754-1-9.
- [17] LI M B, SUN R M, CHANG J X, *et al.* Orientated crystallization of FA-based perovskite via hydrogen-bonded polymer network for efficient and stable solar cells [J]. *Nat. Commun.*, 2023, 14(1): 573-1-11.
- [18] 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.
- [19] CAI F L, YAN Y, YAO J X, *et al.* Ionic additive engineering toward high-efficiency perovskite solar cells with reduced grain boundaries and trap density [J]. *Adv. Funct. Mater.*, 2018, 28(34): 1801985-1-9.
- [20] 董建华, 卢璐, 金旭东, 等. 葡萄糖作钝化剂的绿光多晶薄膜钙钛矿发光二极管 [J]. *发光学报*, 2023, 44(2): 328-336.
DONG J H, LU L, JIN X D, *et al.* Green polycrystalline perovskite films with glucose as passivator for light-emitting diodes [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2023, 44(2): 328-336. (in Chinese)
- [21] WANG Z B, CHENG T, WANG F Z, *et al.* Morphology engineering for high-performance and multicolored perovskite light-emitting diodes with simple device structures [J]. *Small*, 2016, 12(32): 4412-4420.
- [22] WANG Z B, LUO Z, ZHAO C Y, *et al.* Efficient and stable pure green all-inorganic perovskite CsPbBr₃ light-emitting diodes with a solution-processed NiO_x interlayer [J]. *J. Phys. Chem. C*, 2017, 121(50): 28132-28138.
- [23] CHO H, JEONG S H, PARK M H, *et al.* Overcoming the electroluminescence efficiency limitations of perovskite light-emitting diodes [J]. *Science*, 2015, 350(6265): 1222-1225.
- [24] WANG S Y, TAN L G, ZHOU J J, *et al.* Over 24% efficient MA-free Cs_xFA_{1-x}PbX₃ perovskite solar cells [J]. *Joule*, 2022, 6(6): 1344-1356.
- [25] AN Q Z, PAULUS F, BECKER-KOCH D, *et al.* Small grains as recombination hot spots in perovskite solar cells [J]. *Matter*, 2021, 4(5): 1683-1701.
- [26] BU T L, LI J, LI H Y, *et al.* Lead halide-templated crystallization of methylamine-free perovskite for efficient photovoltaic modules [J]. *Science*, 2021, 372(6548): 1327-1332.
- [27] 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.
- [28] NIE W Y, TSAI H, ASADPOUR R, *et al.* High-efficiency solution-processed perovskite solar cells with millimeter-scale

- grains [J]. *Science*, 2015, 347(6221): 522-525.
- [29] LI G R, RIVAROLA F W R, DAVIS N J L K, *et al.* Highly efficient perovskite nanocrystal light-emitting diodes enabled by a universal crosslinking method [J]. *Adv. Mater.*, 2016, 28(18): 3528-3534.
- [30] REN M, CAO S, ZHAO J L, *et al.* Advances and challenges in two-dimensional organic-inorganic hybrid perovskites toward high-performance light-emitting diodes [J]. *Nano-Micro Lett.*, 2021, 13(1): 163-1-36.
- [31] 黎振超, 陈梓铭, 邹广锐兴, 等. 有机添加剂在金属卤化钙钛矿发光二极管中的应用 [J]. *物理学报*, 2019, 68(15): 158505-1-22.
- LI Z C, CHEN Z M, ZOU G R X, *et al.* Applications of organic additives in metal halide perovskite light-emitting diodes [J]. *Acta Phys. Sinica*, 2019, 68(15): 158505-1-22. (in Chinese)
- [32] LI Y M, LI Y S, SHI J J, *et al.* High quality perovskite crystals for efficient film photodetectors induced by hydrolytic insulating oxide substrates [J]. *Adv. Funct. Mater.*, 2018, 28(10): 1705220-1-10.
- [33] LI Y M, CHEN Z J, YU B C, *et al.* Efficient, stable formamidinium-cesium perovskite solar cells and minimodules enabled by crystallization regulation [J]. *Joule*, 2022, 6(3): 676-689.
- [34] LE CORRE V M, DUIJNSTEE E A, TAMBOULI OEL, *et al.* Revealing charge carrier mobility and defect densities in metal halide perovskites *via* space-charge-limited current measurements [J]. *ACS Energy Lett.*, 2021, 6(3): 1087-1094.
- [35] WU W W, XU H F, LIU G Z, *et al.* Introduction of 4-hydroxybenzaldehyde as interface modifier with multidimensional defects passivation effect for high-performance perovskite solar cells [J]. *Appl. Surf. Sci.*, 2021, 570: 151259-1-9.
- [36] SONG J N, HU Q, ZHANG Q Z, *et al.* Manipulating the crystallization kinetics by additive engineering toward high-efficient photovoltaic performance [J]. *Adv. Funct. Mater.*, 2021, 31(14): 2009103-1-9.
- [37] ZHAO C Y, WU W P, ZHAN H M, *et al.* Phosphonate/phosphine oxide dyad additive for efficient perovskite light-emitting diodes [J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2022, 61(13): e202117374-1-5.
- [38] ZHENG X P, CHEN B, DAI J, *et al.* Defect passivation in hybrid perovskite solar cells using quaternary ammonium halide anions and cations [J]. *Nat. Energy*, 2017, 2(7): 17102-1-9.
- [39] DEQUILLETES D W, KOCH S, BURKE S, *et al.* Photoluminescence lifetimes exceeding 8 μ s and quantum yields exceeding 30% in hybrid perovskite thin films by ligand passivation [J]. *ACS Energy Lett.*, 2016, 1(2): 438-444.
- [40] BOHN B J, TONG Y, GRAMLICH M, *et al.* Boosting tunable blue luminescence of halide perovskite nanoplatelets through postsynthetic surface trap repair [J]. *Nano Lett.*, 2018, 18(8): 5231-5238.
- [41] XIONG Z H, LAN L K, WANG Y Y, *et al.* Multifunctional polymer framework modified SnO₂ enabling a photostable α -FAPbI₃ perovskite solar cell with efficiency exceeding 23% [J]. *ACS Energy Lett.*, 2021, 6(11): 3824-3830.
- [42] 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.



卢璐(1999-),女,山西河津人,硕士研究生,2021年于太原理工大学获得学士学位,主要从事钙钛矿发光二极管的研究。

E-mail: 1642460042@qq.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



赵敏(1986-),男,山西长治人,博士,副教授,硕士生导师,2015年于兰州大学获得博士学位,主要从事新型二维材料、量子点的制备及光电性能研究。

E-mail: zhaomin01@tyut.edu.cn