

文章编号: 1000-7032(2024)04-0525-09

## 维生素C添加剂改善纯红锡基钙钛矿电致发光性能

石俊俊<sup>1</sup>, 白雯昊<sup>1</sup>, 王若楠<sup>1</sup>, 宣瞳瞳<sup>1,2\*</sup>, 解荣军<sup>1,2,3\*</sup>

(1. 厦门大学 材料学院, 福建省表界面工程与高性能材料重点实验室, 福建 厦门 361005;

2. 厦门大学 深圳研究院, 广东 深圳 518000;

3. 固体表面物理化学国家重点实验室, 福建 厦门 361005)

**摘要:** 铅基钙钛矿发光二极管(PeLED)具有发光可调、高亮度、高效率、宽色域、低成本、可溶液加工等优点, 有望应用于固态照明、超高清显示和光通讯等领域。然而, 铅基钙钛矿的毒性较大, 对人体和环境均有危害, 不符合可持续发展理念。纯红二维苯乙基碘化锡( $\text{PEA}_2\text{SnI}_4$ )钙钛矿具有超高色纯度、超宽色域(接近Rec.2020标准)、环境友好等优势, 有望成为下一代显示用红色发光材料。但是, 与铅基钙钛矿相比, 锡基钙钛矿薄膜的生长速度较快, 导致其薄膜的质量较差, 并且 $\text{Sn}^{2+}$ 离子容易氧化成 $\text{Sn}^{4+}$ , 产生非辐射复合。基于 $\text{PEA}_2\text{SnI}_4$ 制备的纯红光PeLED的发光性能较差, 远落后于铅基PeLED器件。本文发现了一种维生素C多功能添加剂, 可降低锡基钙钛矿结晶, 从而改善薄膜质量。同时, 维生素C的还原性可有效抑制 $\text{Sn}^{2+}$ 氧化成 $\text{Sn}^{4+}$ 。因此, 维生素C的添加显著降低了锡基钙钛矿薄膜的缺陷密度并抑制了非辐射复合率。添加剂的协同作用显著提升了纯红光PeLED的发光性能, 其最大亮度由 $67.6 \text{ cd/m}^2$ 提高至 $513.6 \text{ cd/m}^2$ , 最大外量子效率由0.2%提高至0.68%。该研究工作表明了基于 $\text{PEA}_2\text{SnI}_4$ 的纯红光PeLED在显示领域的潜在应用价值, 也为设计与制备高效锡基钙钛矿发光材料与器件提供了思路。

**关键词:** 纯红光; 钙钛矿; 电致发光; 发光二极管

中图分类号: O482.31

文献标识码: A

DOI: 10.37188/CJL.20230334

## Enhanced Electroluminescence Properties of Tin-based Perovskites by Vitamin C Additives

SHI Junjun<sup>1</sup>, BAI Wenhao<sup>1</sup>, WANG Ruonan<sup>1</sup>, XUAN Tongtong<sup>1,2\*</sup>, XIE Rongjun<sup>1,2,3\*</sup>

(1. Fujian Key Laboratory of Surface and Interface Engineering for High Performance Materials,

College of Materials, Xiamen University, Xiamen 361005, China;

2. Shenzhen Research Institute, Xiamen University, Shenzhen 518000, China;

3. State Key Laboratory of Physical Chemistry of Solid Surfaces, Xiamen 361005, China)

\* Corresponding Authors, E-mail: ttxuan@xmu.edu.cn; rjxie@xmu.edu.cn

**Abstract:** Lead halide perovskite light-emitting diodes with tunable light emission, high luminance, high external quantum efficiency, wide color gamut, low cost and solution processable are promising candidates for solid-state lighting, ultrahigh-definition displays and optical communications. However, lead halide perovskites are toxic and harmful to both the human body and environment, which are therefore not in line with the concept of sustainable development. Two-dimensional phenylethylammonium tin-iodide ( $\text{PEA}_2\text{SnI}_4$ ) perovskites with pure red emission are expected to become next-generation red light-emitting materials for displays due to their advantages of ultrahigh color purity, ultrawide color gamut (close to the Rec. 2020 standard), and environmental friendliness. However, the faster growth rate of tin-based perovskite films compared to lead-based perovskites results in poorer quality films, and  $\text{Sn}^{2+}$  ions are easily oxidized to  $\text{Sn}^{4+}$ , resulting in nonradiative composites. The electroluminescence(EL) performance

收稿日期: 2023-12-25; 修订日期: 2024-01-15

基金项目: 国家自然科学基金(U2005212, 12374385); 广东省基础与应用基础研究基金(2023A1515030004); 深圳市科技计划(JCYJ20230807091404009)

Supported by National Natural Science Foundation of China(U2005212, 12374385); Guangdong Basic and Applied Basic Research Foundation(2023A1515030004); Shenzhen Science and Technology Program(JCYJ20230807091404009)

of pure red PeLEDs prepared based on  $\text{PEA}_2\text{SnI}_4$  is poor and lags far behind that of Pb-based PeLED devices. Here, we demonstrate that vitamin C is an effective multifunctional additive, which reduces the crystallization of the perovskite and improves the quality of the film by interacting with  $\text{PEA}_2\text{SnI}_4$ . Vitamin C can also significantly reduce the trap density and the nonradiative recombination rate by preventing the oxidation of  $\text{Sn}^{2+}$  to  $\text{Sn}^{4+}$ . After addition of the vitamin C, the PeLEDs exhibit enhanced EL properties, with the maximum brightness and the maximum external quantum efficiency increasing from  $67.6 \text{ cd/m}^2$  and  $0.2\%$  to  $513.6 \text{ cd/m}^2$  and  $0.68\%$ , respectively. This work indicates the red-emitting PeLEDs based on  $\text{PEA}_2\text{SnI}_4$  have great potential applications in the field of displays, and also provides ideas for the preparation of highly efficient tin-based perovskite materials.

**Key words:** pure-red emitting; perovskite; electroluminescence; light-emitting diode

## 1 引 言

随着人民生活水平日益提高和科学技术不断进步,对显示器的色彩还原性能提出了更高要求,因而对发光材料的要求越来越严格。2012年8月,国际电信联盟(ITU)发布的 Rec. 2020 标准定义了超高清电视(UHDTV)的显示色域:要求每个主红、绿、蓝(RGB)发射材料具有精确定义的波长(红:630 nm,绿:532 nm,蓝:467 nm)和窄发射半峰宽( $<20 \text{ nm}$ )<sup>[1]</sup>。钙钛矿发光二极管(PeLED)因其可调的发光波长、高亮度、高色纯度和高外量子效率(EQE)受到广泛关注<sup>[2-5]</sup>,它们的色彩覆盖范围可超过国家电视标准委员会(NTSC)标准的120%,是下一代显示器的有力竞争者<sup>[6]</sup>。然而,高效、高亮度 PeLED 主要是使用铅基钙钛矿作为发光材料。铅离子毒性较大,对包括人类在内的生态系统中的植物和其他生物都有有害影响。当铅离子广泛应用于显示器等消费电子产品时,其毒性问题变得更加严重<sup>[7]</sup>。因此,铅的毒性是 PeLED 能否实际应用于显示领域面临的关键问题之一<sup>[8]</sup>。虽然铟基钙钛矿材料发射光在 $\sim 630 \text{ nm}$ 处,但发射半峰宽较大,通常超过  $50 \text{ nm}$ <sup>[9]</sup>。因此,开发高效、高色纯度的红光非铅 PeLED 成为全球科研人员关注的重要课题之一。

二维苯乙基碘化锡( $\text{PEA}_2\text{SnI}_4$ )钙钛矿材料光致发光峰位于  $620\sim 630 \text{ nm}$  处,发射半峰宽小于  $35 \text{ nm}$ ,接近 Rec. 2020 标准。然而,基于  $\text{PEA}_2\text{SnI}_4$  的发光二极管外量子效率和亮度极低。这主要是两个原因引起:一方面是由于  $\text{Sn}^{2+}$  热力学稳定性较低, $\text{Sn}^{2+}$  易氧化为  $\text{Sn}^{4+}$ ,留下的  $\text{Sn}^{2+}$  空位缺陷会成为非辐射重组中心,引起发光猝灭<sup>[10]</sup>;另一方面,与碘化铅( $\text{PbI}_2$ )相比, $\text{SnI}_2$  的溶解度较低,锡基钙钛矿的结晶速度比铅基钙钛矿快得多,导致薄膜

形貌较差<sup>[11-12]</sup>。这些因素严重限制了锡基钙钛矿发光二极管的性能。为此,2020年 Sargent 教授团队<sup>[13]</sup>报道通过添加戊酸(VA)抑制氧化,提高薄膜质量和保护  $\text{Sn}^{2+}$ ,VA 和  $\text{Sn}^{2+}$  之间的强相互作用降低了钙钛矿前驱体的结晶速率,有效改善了最终薄膜的形态,且制造的  $\text{PEA}_2\text{SnI}_4$  器件外量子效率(EQE)达到  $5\%$ 。最近,吉林大学王宁教授团队<sup>[14]</sup>通过将氰尿酸(CA)引入到  $\text{PEA}_2\text{SnI}_4$  体系中,制备出了最大外量子效率可达  $9.22\%$  的纯红光锡基钙钛矿发光二极管。在之前的工作中<sup>[15]</sup>,我们利用还原型谷胱甘肽(GSH)作为表面配体,构筑了高质量苯乙胺碘化锡( $\text{PEA}_2\text{SnI}_4$ )钙钛矿薄膜,并将其作为发光层,制备出最大外量子效率可达  $9.32\%$  的纯红光锡基钙钛矿发光二极管。由此可见,有机表面活性剂对改善锡基钙钛矿发光薄膜有积极作用。此外,Feng 等<sup>[16]</sup>研究了溶剂对  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnI}_3$  钙钛矿薄膜结晶过程的影响。溶剂诱导的中间相  $\text{SnI}_2$  可以控制结晶过程,促进均匀成核,并实现可调节的钙钛矿薄膜生长速率,最终影响薄膜质量。王建浦教授团队<sup>[17]</sup>通过使用锡基钙钛矿多量子阱(MQW)结构实现了高效稳定的无铅 PeLED, MQW 结构不仅有利于均匀和高发射钙钛矿薄膜的形成,而且抑制了  $\text{Sn}^{2+}$  阳离子的氧化。

本文在钙钛矿前驱体中引入维生素 C 作为多功能添加剂,维生素 C 的加入抑制了  $\text{PEA}_2\text{SnI}_4$  薄膜中  $\text{Sn}^{2+}$  的氧化,降低了钙钛矿中的非辐射复合,并诱导形成了更加均匀、致密的钙钛矿薄膜。基于维生素 C 添加剂,我们实现了更高效且明亮的纯红光 PeLED,器件的最大外量子效率为  $0.68\%$ ,最大亮度达到  $513.6 \text{ cd/m}^2$ ,色坐标为  $(0.681, 0.312)$ ,接近 Rec. 2020 色域。这些结果无疑证明了非铅钙钛矿材料在未来的显示应用中具有巨大潜力。

## 2 实验

### 2.1 实验试剂

氟化锂(LiF, 99.99%),碘化苯乙胺(PEAI,  $\geq 99.5\%$ ),聚3,4-乙烯二氧噻吩/聚苯乙烯磺酸盐(PEDOT:PSS Al 4083, 1.3%~1.7%水溶液)和1,3,5-三(1-苯基-1H-苯并咪唑-2-基)苯(TPBi,  $>99\%$ )均采购于西安浴日光能科技有限公司。维生素C(Vitamin C,  $\geq 98\%$ )购自阿拉丁公司。甲苯(99%)购于国药控股化学试剂有限责任公司。*N,N*-二甲基甲酰胺(DMF, 99.8%,超干)购自安徽泽升科技有限公司(安耐吉)。碘化亚锡( $\text{SnI}_2$ , 99.999%)购自安徽泽升科技有限公司(3A materials)。所有材料均未作进一步提纯。

### 2.2 前驱体制备

在充满氮气的手套箱中,PEAI和 $\text{SnI}_2$ 以2:1的量比加入DMF中,充分溶解形成淡黄色的溶液,作为纯锡基钙钛矿前驱体。固定 $\text{SnI}_2$ 的浓度为0.1 mmol/mL。在此基础上,进一步加入4 mg/mL的维生素C,制备了含有维生素C的 $\text{PEA}_2\text{SnI}_4$ 前体。所有钙钛矿前驱体溶液在60 °C的温度下搅拌过夜,并使用0.45  $\mu\text{m}$ 聚四氟乙烯过滤器过滤后,用于薄膜制备。

### 2.3 器件制备

首先,将氧化铟锡(ITO)玻璃基板依次用洗涤剂、蒸馏水、丙酮和异丙醇超声清洗。清洗后的基板在紫外线臭氧环境下处理15 min,使其表面亲水。其次,将PEDOT:PSS溶液以4 000 r/min的速度在ITO玻璃上旋涂40 s,并在150 °C下退火15 min。退火结束立即将基板转移到氮气手套箱中,钙钛矿前驱体以5 000 r/min的速度旋涂60 s,在第20 s时,快速滴加400  $\mu\text{L}$ 的甲苯。随后,在70 °C下退火10 min后获得锡基钙钛矿薄膜。最后,使用真空热蒸发系统(苏州方昇,FS-450),在钙钛矿发光层上逐层沉积TPBi(40 nm)、LiF(1 nm)和Al电极(120 nm)后,获得纯红光PeLED器件。

### 2.4 表征测试

通过场发射扫描显微镜(SU70, Hitachi)测试获得扫描电子显微镜(SEM)图像。使用Bruker公司的Nanoscope V Multimode 8对样品进行原子力显微镜(AFM)测试。使用X射线粉末衍射仪(Bruker, D8 Advance)获得XRD谱。采用Thermo

Scientific Nicolet iS10型FT-IR光谱仪进行傅里叶变换红外光谱(FTIR)测试。采用紫外/可见/近红外分光光度计(Shimadzu, UV-3600plus)测试紫外/可见吸收光谱,激发光源波长为365 nm,监测波长为625 nm。利用荧光光谱仪(Edinburgh Instruments, FLS980)测试光致发光光谱,激发光源波长为365 nm,监测波长为625 nm。采用荧光光谱仪(Edinburgh Instruments, FLS980)使用375 nm脉冲激光光源测试光致发光衰减曲线。使用405 nm脉冲激光光源(功率密度为200  $\mu\text{W}/\text{cm}^2$ ),利用微区荧光检测系统记录微区PL强度扫描图像。通过电致发光测量系统在手套箱测试电致发光光谱、电流密度-电压-亮度( $J$ - $V$ - $L$ )曲线和外量子效率,该系统由数字源仪(Keithley 2400)和积分球(GPS-4P-SL, 海洋光学)耦合到光谱仪(QE Pro, 海洋光学)组成。采用标准灯(HL-3P-INT-CAL, 海洋光学)校准绝对光谱辐射通量。

## 3 结果与讨论

### 3.1 维生素C与锡基钙钛矿的相互作用

以PEAI和 $\text{SnI}_2$ 的*N,N*-二甲基甲酰胺(DMF)溶液为前驱体,采用一步溶液法合成了钙钛矿 $\text{PEA}_2\text{SnI}_4$ 薄膜。二维(2D)层状 $\text{PEA}_2\text{SnI}_4$ ( $\text{PEA} = \text{C}_6\text{H}_5\text{C}_2\text{H}_4\text{NH}_3$ )的晶体结构示意图如图1(a)所示,可以看出 $[\text{SnI}_6]^{2-}$ 八面体层通过范德华相互作用堆叠在两层有机介电PEA阳离子之间。本文提出采用维生素C来抑制前驱体溶液中 $\text{Sn}^{2+}$ 的氧化,降低钙钛矿的析晶速率,从而获得均匀且高结晶的锡基钙钛矿薄膜。维生素C的分子结构如图1(b)所示,维生素C是一种多羟基化合物,化学式为 $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$ 。其结构中第二及第三位上两个相邻的烯醇式羟基极易解离而释出 $\text{H}^+$ ,因而具有酸的性质,也被称为抗坏血酸。为了说明电荷分布并发现与锡基钙钛矿相互作用的可能位点,文中计算了维生素C的静电势(ESP,图1(c))。维生素C的分子结构(图1(b))和静电势成像(图1(c))显示—OH基团具有明显的负电位,而—COO基团具有明显的正电位,表明维生素C可以作为Lewis碱与锡基钙钛矿配位,有望抑制 $\text{Sn}^{2+}$ 的缺陷产生,降低薄膜结晶速率。此外,维生素C具有较大的空间位阻,可能会阻碍钙钛矿纳米晶的聚集,具有—OH和—COO基团,其中—OH基团以—OH $\cdots$ I $\cdots$ I $\cdots$ I的形式形成氢键,—COO基团以—C $\equiv$ O $\cdots$  $\text{Sn}^{2+}$ 的



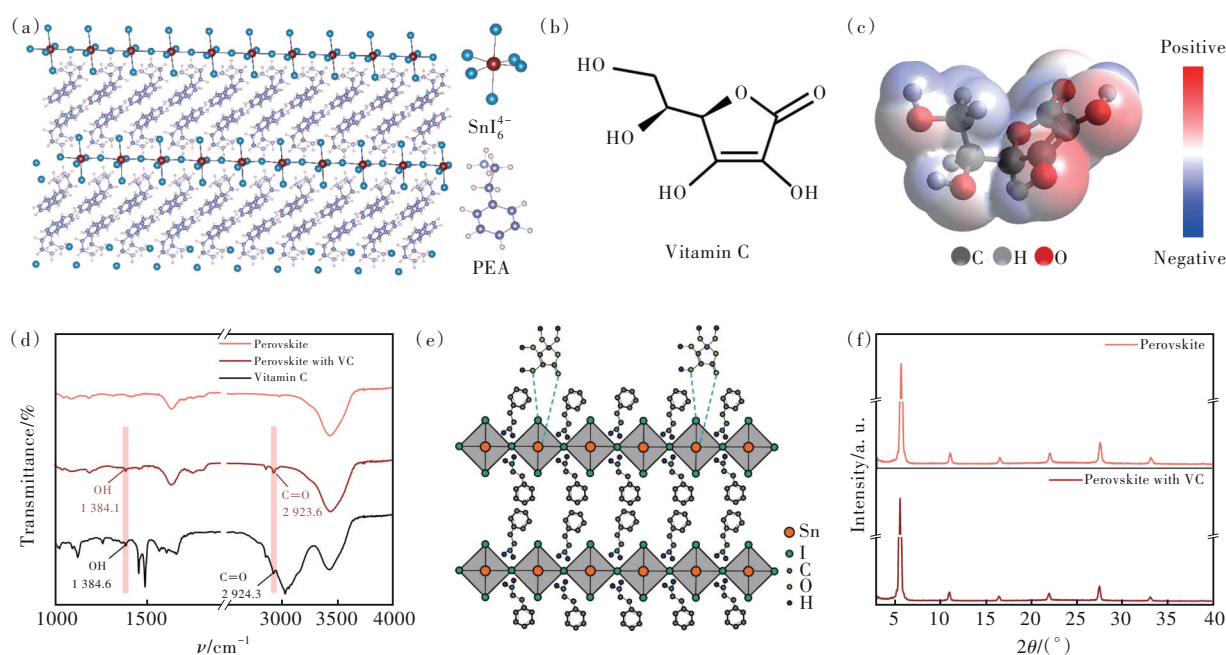


图1 (a)二维 $\text{PEA}_2\text{SnI}_4$ 钙钛矿结构示意图;(b)维生素C的分子结构;(c)维生素C的静电势分布图;(d)维生素C、添加维生素C和不加维生素C的 $\text{PEA}_2\text{SnI}_4$ 薄膜的傅里叶变换红外光谱;(e)维生素C和 $\text{PEA}_2\text{SnI}_4$ 钙钛矿相互作用示意图;(f)添加维生素C和不加维生素C的 $\text{PEA}_2\text{SnI}_4$ 薄膜的XRD图

Fig.1 (a) Schematic diagram of two-dimensional  $\text{PEA}_2\text{SnI}_4$  perovskites. (b) Molecular structure of vitamin C. (c) Diagram of electrostatic potential distribution of vitamin C. (d) Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) spectra of  $\text{PEA}_2\text{SnI}_4$  films without/with vitamin C. (e) Schematic representation of the interaction between vitamin C and  $\text{PEA}_2\text{SnI}_4$  perovskites. (f) XRD patterns of  $\text{PEA}_2\text{SnI}_4$  films without/with vitamin C

形式在钙钛矿表面与 $\text{Sn}^{2+}$ 存在强烈的相互作用,达到稳定钙钛矿结构,消除结晶过程中的光致发光猝灭效果<sup>[13,18]</sup>。

为了探究维生素C与钙钛矿之间是否存在相互作用,利用傅里叶变换红外光谱(FTIR)对钙钛矿薄膜进行了表征。在图1(d)中,发现添加了维生素C的钙钛矿薄膜分别在 $1\,384\text{ cm}^{-1}$ 和 $2\,924\text{ cm}^{-1}$ 处出现了明显的振动峰,对应于—OH和—COO基团的特征振动峰。值得注意的是,添加了维生素C的钙钛矿薄膜中—OH和—COO基团的特征振动峰与维生素C相比有轻微的变化,并向更小的波数移动,表明维生素C与钙钛矿之间存在相互作用。

为了确定晶体结构,测试了不同前驱体制备的 $\text{PEA}_2\text{SnI}_4$ 钙钛矿薄膜的X射线衍射(XRD)谱(图1(f))。不同前驱体制备的 $\text{PEA}_2\text{SnI}_4$ 钙钛矿薄膜的XRD光谱表现出相同的衍射峰,表明它们具有相似的结构。同时,观察到的尖锐衍射峰分别对应薄膜的(00 $l$ )( $l = 2, 4, 6, 8, 10, 12, 14$ )平面的衍射。(00 $l$ )面衍射峰的存在表明形成了长程有序

的单层结构,即单层结构堆叠在一起,也进一步证实了二维 $\text{PEA}_2\text{SnI}_4$ 薄膜倾向于 $c$ 轴取向生长。

### 3.2 薄膜形貌

为研究维生素C对 $\text{PEA}_2\text{SnI}_4$ 钙钛矿的结晶和薄膜形貌的影响,本文采用扫描电子显微镜(SEM)表征锡基钙钛矿薄膜。图2(a)中的结果表明,未添加维生素C的 $\text{PEA}_2\text{SnI}_4$ 钙钛矿薄膜覆盖率差,存在大量针孔缺陷。 $\text{PEA}_2\text{SnI}_4$ 薄膜中针孔的存在和薄膜覆盖率差的主要原因是钙钛矿成核完成之前晶体生长过快。当添加维生素C后, $\text{PEA}_2\text{SnI}_4$ 钙钛矿薄膜覆盖率有了明显的改善(图2(b))。原子力显微镜(AFM)图像也证实添加维生素C的 $\text{PEA}_2\text{SnI}_4$ 钙钛矿薄膜质量和覆盖率得到改善(图2(c)、(d))。此外,采用搭建的微区光谱系统<sup>[19]</sup>对 $\text{PEA}_2\text{SnI}_4$ 钙钛矿薄膜进一步进行了检测(图2(e)、(f)),除证实薄膜形貌明显改善外,还观测到了添加维生素C添加剂的钙钛矿薄膜发光强度明显提升,表明维生素C添加剂除了可以调节结晶动力学、改善薄膜的形貌,还可以提升薄膜的光学性能。



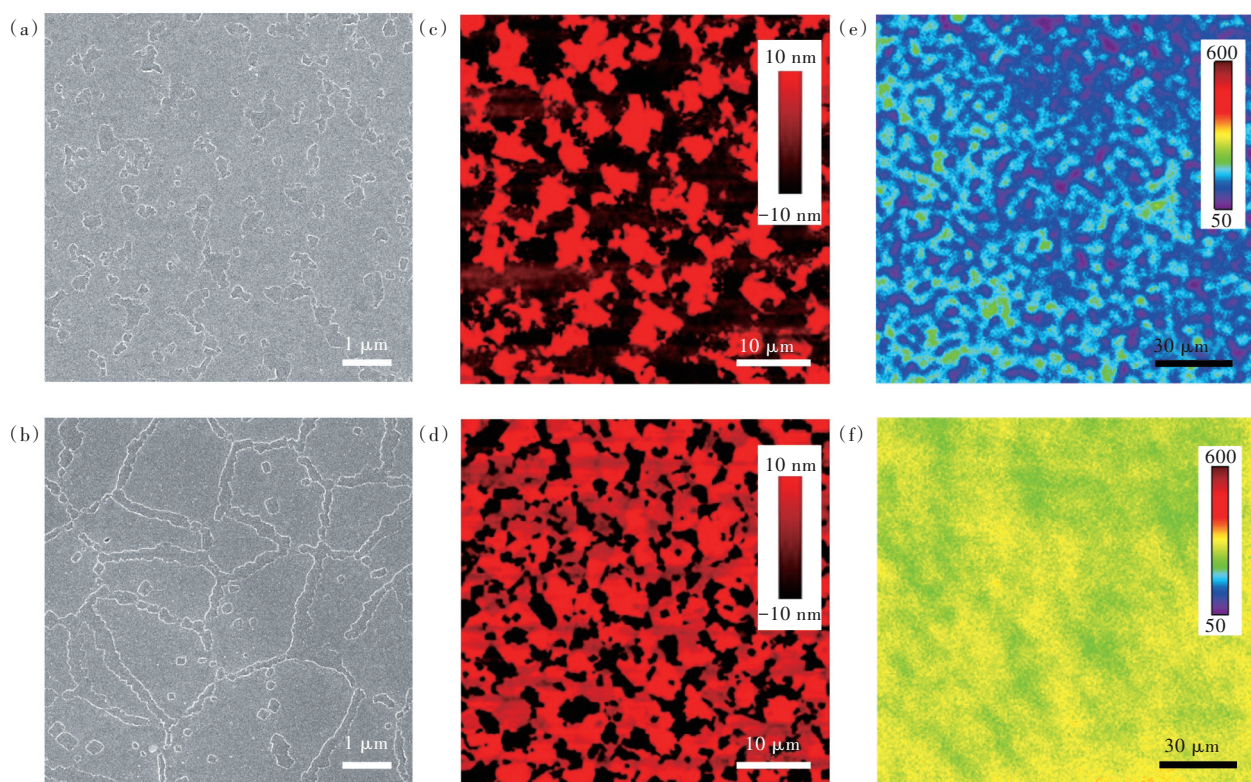


图2 (a)未添加维生素C的钙钛矿薄膜扫描电镜图;(b)添加维生素C的钙钛矿薄膜扫描电镜图;(c)不添加维生素C的钙钛矿薄膜原子力显微镜图;(d)添加维生素C的钙钛矿薄膜原子力显微镜图;(e)不添加维生素C的钙钛矿薄膜光致发光强度分布图;(f)添加维生素C的钙钛矿薄膜光致发光强度分布图

Fig.2 (a)Scanning electron microscopy(SEM) image of perovskite film without vitamin C additive. (b)SEM image of perovskite film with vitamin C additive. (c)Atomic force microscopy(AFM) image of perovskite films without vitamin C additives. (d)AFM image of perovskite films with vitamin C additives. (e)Photoluminescence (PL) intensity mapping image of perovskite films without vitamin C additives. (f)PL intensity mapping image of perovskite films with vitamin C additives

### 3.3 光学性质

为此,进一步通过紫外-可见吸收光谱和光致发光光谱研究了锡基钙钛矿薄膜的光学性质。如图3(a)所示,钙钛矿薄膜在350~550 nm的可见光区具有相同的宽吸收带。PEA<sub>2</sub>SnI<sub>4</sub>薄膜有明显的三个吸收峰:位于~415 nm处的吸收峰可归于高能激子跃迁能级;在~525 nm处的吸收峰可归于有机间隔层与无机层之间的电荷转移跃迁;而在~610 nm处的尖锐吸收峰应归因于本征激子的吸收,表明强量子约束效应形成了二维层状结构。加入维生素C后,锡基钙钛矿薄膜的吸收带发生了微小的蓝移,主要归因于维生素C与PEA<sub>2</sub>SnI<sub>4</sub>的相互作用降低晶体生长速率,导致晶体粒径轻微减小。与纯PEA<sub>2</sub>SnI<sub>4</sub>薄膜相比(图3(b)),添加维生素C的PEA<sub>2</sub>SnI<sub>4</sub>薄膜光致发光发射峰从624 nm蓝移至623 nm,且半峰宽从17 nm减小至16 nm。荧光光谱蓝移和半高宽变窄,除了证明钙钛矿粒径减小外,也说明添加维生素C

有效抑制了PEA<sub>2</sub>SnI<sub>4</sub>薄膜的带隙内缺陷态的产生。同时,添加维生素C后,PEA<sub>2</sub>SnI<sub>4</sub>薄膜的光致发光量子产率(PLQY)显著增加(图3(c)),薄膜的荧光量子效率从1.8%增加到6.7%。

对于锡基钙钛矿,Sn<sup>2+</sup>离子容易氧化成Sn<sup>4+</sup>离子,从而引入大量缺陷态。因此,本文研究了维生素C对钙钛矿薄膜的化学和元素价态的影响。X射线光电子能谱(XPS,图3(d)、(e))结果表明,纯PEA<sub>2</sub>SnI<sub>4</sub>薄膜中Sn<sup>2+</sup>被氧化成Sn<sup>4+</sup>的比例更大。从峰面积计算得到未添加维生素C钙钛矿薄膜的Sn<sup>4+</sup>:Sn<sup>2+</sup>的比值为1.22,而添加维生素C的钙钛矿薄膜的Sn<sup>4+</sup>:Sn<sup>2+</sup>的比值为0.70,Sn<sup>4+</sup>比例显著降低。这表明维生素C可有效抑制Sn<sup>2+</sup>的氧化,减少钙钛矿薄膜的非辐射复合,从而提升发光性能。

为了进一步验证以上结论,我们还测试了有无维生素C的PEA<sub>2</sub>SnI<sub>4</sub>薄膜时间分辨光致发光衰减曲线,该曲线采用双指数衰减拟合(图3(f)和表1),平均寿命计算公式为<sup>[20]</sup>:

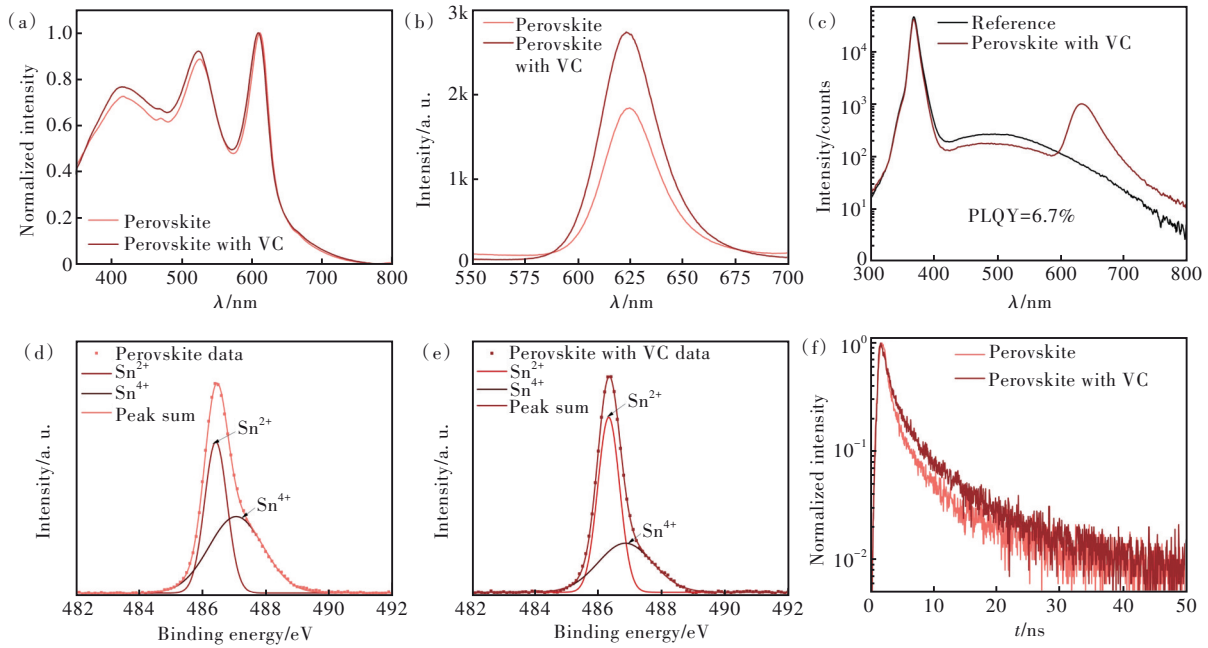


图3 (a)未添加维生素C和添加维生素C的钙钛矿薄膜的紫外-可见吸收光谱;(b)未添加维生素C和添加维生素C的钙钛矿薄膜的光致发光光谱;(c)计算添加维生素C的钙钛矿薄膜的光致发光量子效率的荧光光谱;(d)未添加维生素C的钙钛矿薄膜中Sn 3d的X射线光电电子能谱;(e)添加维生素C的钙钛矿薄膜中Sn 3d的X射线光电电子能谱;(f)未添加维生素C和添加维生素C的钙钛矿薄膜的时间分辨光致发光衰减曲线

Fig.3 (a) UV-Vis absorption spectra of perovskite films without/with vitamin C. (b) PL spectra of perovskite films without/with vitamin C. (c) PL spectra of perovskite films with vitamin C for calculation PLQYs. (d) X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) of Sn 3d in perovskite films without vitamin C. (e) XPS of Sn 3d perovskite films with vitamin C. (f) PL decay curves of perovskite films without/with vitamin C

$$\tau_{\text{avg}} = \frac{B_1 \tau_1^2 + B_2 \tau_2^2}{B_1 \tau_1 + B_2 \tau_2}, \quad (1)$$

其中  $B_1$  和  $B_2$  是每个分量的振幅,  $\tau_1$  和  $\tau_2$  是相应的寿命。添加维生素C后,  $\text{PEA}_2\text{SnI}_4$  薄膜的平均荧光寿命从 4.01 ns 增加到 5.25 ns (图 3(f), 表 1)。通过光致发光量子效率 (PLQY) 和平均寿命计算辐射复合率和非辐射复合率。PLQY (公式中用  $\eta_{\text{PLQY}}$  表示) 通常定义为辐射复合率 ( $k_r$ ) 与总复合率 ( $k_r + k_{\text{nr}}$ ) 之比, 在此基础上, 辐射复合率 ( $k_r$ ) 和

非辐射复合率 ( $k_{\text{nr}}$ ) 可计算为<sup>[21]</sup>:

$$k_r = \frac{\eta_{\text{PLQY}}}{\tau_{\text{avg}}}, \quad (2)$$

$$k_{\text{nr}} = \frac{1 - \eta_{\text{PLQY}}}{\tau_{\text{avg}}}, \quad (3)$$

辐射复合率 ( $k_r$ ) 和非辐射复合率 ( $k_{\text{nr}}$ ) 计算值见表 1。相较于未添加维生素C的  $\text{PEA}_2\text{SnI}_4$  薄膜, 在维生素C添加的  $\text{PEA}_2\text{SnI}_4$  薄膜中, 辐射复合率增加, 非辐射复合率也受到了很大的抑制。

表 1 有无维生素C的  $\text{PEA}_2\text{SnI}_4$  钙钛矿薄膜的光学性质

Tab. 1 Optical properties of the  $\text{PEA}_2\text{SnI}_4$  perovskite films without/with vitamin C

Films	$\tau_1/\text{ns}$	$B_1$	$\tau_2/\text{ns}$	$B_2$	$\tau_{\text{avg}}/\text{ns}$	PLQY/%	$k_r/\mu\text{s}^{-1}$	$k_{\text{nr}}/\mu\text{s}^{-1}$
Control	1.01	950.55	6.95	141.73	4.01	1.8	4.49	244.89
Vitamin C	1.39	788.12	7.91	201.86	5.25	6.7	12.76	177.71

### 3.4 器件性能

基于改善的  $\text{PEA}_2\text{SnI}_4$  薄膜, 本文制备了以下结构的钙钛矿发光二极管器件: ITO/PEDOT:PSS/ $\text{PEA}_2\text{SnI}_4$ /TPBi/LiF/Al (图 4(a))。图 4(b) 电致发

光光谱显示, 基于添加维生素C的钙钛矿发光二极管的发光峰位于 626 nm, 发光半峰宽为 33 nm, 计算得到的 CIE 坐标为 (0.681, 0.312), 接近 Rec. 2020 标准 (图 4(c), Rec. 2020 的理想红光

坐标为(0.708,0.292)<sup>[22]</sup>)。此外,相较于混合卤素钙钛矿发光二极管<sup>[23]</sup>,添加维生素C的钙钛矿

发光二极管在施加3.0~5.0 V的不同电压下表现出优异的光谱稳定性。

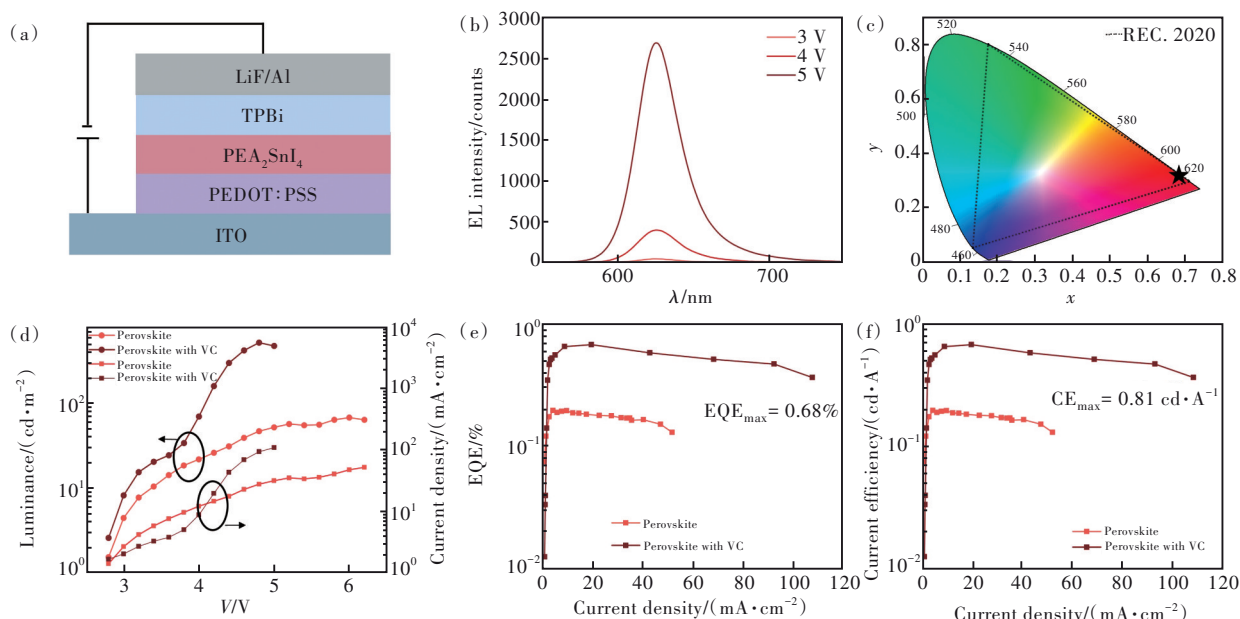


图4 (a)钙钛矿发光二极管器件结构示意图;(b)含有维生素C的钙钛矿发光二极管在不同电压驱动下的电致发光光谱;(c)CIE 1931色度图中电致发光光谱的色坐标;(d)未添加和添加维生素C的钙钛矿发光二极管的电流密度-电压和亮度-电压( $J$ - $V$ - $L$ )特性曲线;(e)未添加和添加维生素C的钙钛矿发光二极管的电流密度-外量子效率( $J$ -EQE)特性曲线;(f)未添加和添加维生素C的钙钛矿发光二极管的电流密度-电流效率( $J$ -CE)特性曲线

Fig.4 (a) Schematic diagram of PeLED device structure. (b) Electroluminescence (EL) spectra of PeLEDs with vitamin C. (c) Color coordinates of the EL spectra in the CIE 1931 chromaticity diagram. (d) Current density-voltage and luminance-voltage ( $J$ - $V$ - $L$ ) characteristics of PeLEDs. (e) Current density-external quantum efficiency ( $J$ -EQE) characteristic curves of PeLEDs. (f) Current density-current efficiency ( $J$ -CE) characteristic curve of PeLEDs

图4(d)为纯红光PeLED的电流密度-电压和亮度-电压( $J$ - $V$ - $L$ )曲线。PeLED的导通电压均为2.8 V。基于含维生素C的 $\text{PEA}_2\text{SnI}_4$ 薄膜制备的PeLED的电致发光性能显著改善,它们的最大亮度为 $513.6 \text{ cd/m}^2$ ,是未添加维生素C的PeLEDs最大亮度的8倍( $67.6 \text{ cd/m}^2$ )。同时,与未添加维生素C的纯红光PeLED相比,添加维生素C的PeLED表现出更高的发光效率。如图4(e)所示,基于含维生素C的PeLED最大外量子效率( $\text{EQE}_{\text{max}}$ )可达0.68%,而未添加维生素C的PeLED的最大外量子效率为0.20%, $\text{EQE}_{\text{max}}$ 提高了3倍。相对应地,添加维生素C后,纯红光PeLED的最大电流效率( $\text{CE}_{\text{max}}$ )从0.19  $\text{cd/A}$ 提高至0.81  $\text{cd/A}$ (图4(f))。以上研究结果表明,添加维生素C后 $\text{PEA}_2\text{SnI}_4$ 薄膜中 $\text{Sn}^{4+}$ 含量较少,薄膜质量更高,载流子注入后辐射复合几率增加,因而纯红光PeLED的亮度和发光效率显著提升。

## 4 结 论

本文提出采用维生素C作为多功能添加剂提

升 $\text{PEA}_2\text{SnI}_4$ 钙钛矿薄膜与器件的发光性能。维生素C添加剂与 $\text{PEA}_2\text{SnI}_4$ 钙钛矿之间的相互作用不仅可以抑制钙钛矿中 $\text{Sn}^{2+}$ 的氧化,而且促进了高结晶钙钛矿薄膜的生长,改善了钙钛矿薄膜的质量。与未添加维生素C的薄膜相比,含维生素C的钙钛矿薄膜中 $\text{Sn}^{4+}$ 的比例降低了~40%,从而显著降低了陷阱密度并抑制了非辐射复合率,因而含维生素C添加剂的 $\text{PEA}_2\text{SnI}_4$ 钙钛矿薄膜光致发光量子效率高达6.7%。由于锡基钙钛矿薄膜的光学性能和薄膜质量改善,基于维生素C添加剂PeLED的最大亮度由 $67.6 \text{ cd/m}^2$ 提高到 $513.6 \text{ cd/m}^2$ ,最大外量子效率由0.2%提高到0.68%。该研究表明维生素C添加剂可以用于制造高质量的锡基钙钛矿薄膜,为开发高性能环保钙钛矿光电子器件提供了重要的参考。

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.20230334>.



## 参 考 文 献:

- [ 1 ] SUGAWARA M, CHOI S Y, WOOD D. Ultra-high-definition television (Rec. ITU-R BT. 2020): a generational leap in the evolution of television (standards in a nutshell) [J]. *IEEE Signal Process. Mag.*, 2014, 31(3): 170-174.
- [ 2 ] 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.
- [ 3 ] QUAN L N, RAND B P, FRIEND R H, *et al.* Perovskites for next-generation optical sources [J]. *Chem. Rev.*, 2019, 119(12): 7444-7477.
- [ 4 ] DONG H R, ZHAO H Y, XUAN T T, *et al.* Constructing perovskite/polymer core/shell nanocrystals with simultaneous high efficiency and stability for mini-LED backlights [J]. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2023, 15(24): 29297-29307.
- [ 5 ] 郑金平, 杨开宇, 李福山. 强化载流子传输实现高亮度高效率钙钛矿量子点发光二极管 [J]. *发光学报*, 2023, 44(6): 933-941.
- ZHENG J P, YANG K Y, LI F S. Strengthening carrier transmission to achieve high brightness and high efficiency of perovskite quantum dot light emitting diodes [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2023, 44(6): 933-941. (in Chinese)
- [ 6 ] CHEN S X, LIN J D, ZHENG S, *et al.* Efficient and stable perovskite white light-emitting diodes for backlit display [J]. *Adv. Funct. Mater.*, 2023, 33(18): 2213442.
- [ 7 ] 方文惠, 张灵骄, 陆冠桦, 等. 无铅钙钛矿发光二极管的实现及研究进展 [J]. *发光学报*, 2023, 44(8): 1422-1438.
- FANG W H, ZHANG L J, LU G H, *et al.* Preparation and research progress of lead-free perovskite light emitting diodes [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2023, 44(8): 1422-1438. (in Chinese)
- [ 8 ] LI X, GAO X P, ZHANG X T, *et al.* Lead-free halide perovskites for light emission: recent advances and perspectives [J]. *Adv. Sci.*, 2021, 8(4): 2003334.
- [ 9 ] LI Y, HOU X Q, DAI X L, *et al.* Stoichiometry-controlled InP-based quantum dots: synthesis, photoluminescence, and electroluminescence [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2019, 141(16): 6448-6452.
- [ 10 ] AWAIS M, KIRSCH R L, YEDDU V, *et al.* Tin halide perovskites going forward: frost diagrams offer hints [J]. *ACS Mater. Lett.*, 2021, 3(3): 299-307.
- [ 11 ] MENG X Y, LIN J B, LIU X, *et al.* Highly stable and efficient FASnI<sub>3</sub>-based perovskite solar cells by introducing hydrogen bonding [J]. *Adv. Mater.*, 2019, 31(42): 1903721.
- [ 12 ] LEIJTENS T, PRASANNA R, GOLD-PARKER A, *et al.* Mechanism of tin oxidation and stabilization by lead substitution in tin halide perovskites [J]. *ACS Energy Lett.*, 2017, 2(9): 2159-2165.
- [ 13 ] YUAN F L, ZHENG X P, JOHNSTON A, *et al.* Color-pure red light-emitting diodes based on two-dimensional lead-free perovskites [J]. *Sci. Adv.*, 2020, 6(42): eabb0253.
- [ 14 ] HAN D Y, WANG J, AGOSTA L, *et al.* Tautomeric mixture coordination enables efficient lead-free perovskite LEDs [J]. *Nature*, 2023, 622(7983): 493-498.
- [ 15 ] BAI W H, LIANG M M, XUAN T T, *et al.* Ligand engineering enables efficient pure red tin-based perovskite light-emitting diodes [J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2023, 62(50): e202312728.
- [ 16 ] HAO F, STOUMPOS C C, GUO P J, *et al.* Solvent-mediated crystallization of CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>SnI<sub>3</sub> films for heterojunction depleted perovskite solar cells [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2015, 137(35): 11445-11452.
- [ 17 ] WANG Y, ZOU R M, CHANG J, *et al.* Tin-based multiple quantum well perovskites for light-emitting diodes with improved stability [J]. *J. Phys. Chem. Lett.*, 2019, 10(3): 453-459.
- [ 18 ] MIN H, CHANG J, TONG Y F, *et al.* Additive treatment yields high-performance lead-free perovskite light-emitting diodes [J]. *Nat. Photonics*, 2023, 17(9): 755-760.
- [ 19 ] SHI S C, BAI W H, LIN C J, *et al.* Uniformity and stability of quantum dot pixels evaluated by microscale fluorescence spectroscopy [J]. *Laser Photonics Rev.*, 2022, 16(8): 2100699.
- [ 20 ] XUAN T T, GUO S Q, BAI W H, *et al.* Ultrastable and highly efficient green-emitting perovskite quantum dot composites for Mini-LED displays or backlights [J]. *Nano Energy*, 2022, 95: 107003.
- [ 21 ] CAI Y X, YANG Y, DONG H R, *et al.* Pure red CsPbBr<sub>0.96</sub>I<sub>2.04</sub>/SiO<sub>2</sub> core/shell nanocrystals with simultaneous high efficiency and stability for mini-LEDs [J]. *J. Mater. Chem. C*, 2023, 11(28): 9486-9494.

- [ 22 ] LIANG H Y, YUAN F L, JOHNSTON A, *et al.* High color purity lead-free perovskite light-emitting diodes *via* sn stabilization [J]. *Adv. Sci.*, 2020, 7(8): 1903213.
- [ 23 ] LANZETTA L, MARIN-BELOQUI J M, SANCHEZ-MOLINA I, *et al.* Two-dimensional organic tin halide perovskites with tunable visible emission and their use in light-emitting devices [J]. *ACS Energy Lett.*, 2017, 2(7): 1662-1668.



石俊俊(2000-),女,湖北黄石人,硕士研究生,2021年于江西理工大学获得学士学位,主要从事钙钛矿发光材料与器件应用的研究。

E-mail: shijunjun\_2021@163.com



解荣军(1969-),男,江苏镇江人,博士,教授,1998年于中国科学院上海硅酸盐研究所获得博士学位,主要从事发光材料与器件应用的研究。

E-mail: rjxie@xmu.edu.cn



宣瞳瞳(1988-),男,江苏东台人,博士,助理教授,2016年于华东师范大学获得博士学位,主要从事低维半导体发光材料与器件的研究。

E-mail: ttuan@xmu.edu.cn