

添加剂工程调控 CsSnBr₃ 钙钛矿薄膜及其发光二极管制备

陈雨欣

福建师范大学, 福建福州, 350000;

摘要: 在高清显示与智能终端快速迭代的当下, 高性能显示技术已成为信息技术产业升级的核心支撑。钙钛矿发光二极管凭借窄发射带宽、高色纯度、低成本制备等突出优势, 在下一代显示领域展现出巨大应用潜力。作为全彩显示的核心三原色之一, 红光器件的性能直接决定全彩显示系统的画质与稳定性, 开发高效率、高亮度的纯红光钙钛矿发光二极管是推动其产业化落地的关键突破口。研究表明, 该策略可有效提升载流子传输与辐射复合效率; 最终成功制备出发射波长为 678 nm 的红色钙钛矿发光二极管, 其外量子效率达到 0.47%, 亮度提升至 26 cd/m², 器件综合性能得到大幅改善。

关键词: 钙钛矿发光二极管; 红光; 缺陷钝化

Additive Engineering for Regulating CsSnBr₃ Perovskite Films and Their Light-Emitting Diode Fabrication

CHEN Yu-Xin

Fujian Normal University, Fuzhou 350000

Abstract: In the era of rapid iteration of high-definition displays and smart terminals, high-performance display technology has become the core support for the upgrading of the information technology industry. Perovskite light-emitting diodes (PeLEDs), with their outstanding advantages such as narrow emission bandwidth, high color purity, and low-cost fabrication, have shown great application potential in next-generation displays. As one of the three primary colors essential for full-color displays, the performance of red-light devices directly determines the image quality and stability of the entire display system. Developing highly efficient and high-brightness pure-red perovskite light-emitting diodes is a key breakthrough for advancing their industrial implementation. Research results indicate that this strategy can effectively enhance carrier transport and radiative recombination efficiency. Ultimately, a red perovskite light-emitting diode with an emission wavelength of 678 nm was successfully fabricated, achieving an external quantum efficiency of 0.47% and a brightness of 26 cd/m², leading to a significant improvement in the overall performance of the device.

Keywords: perovskite light-emitting diodes, red light, defect passivation

DOI: 10.64216/3080-1508.26.03.061

引言

近年来, 金属卤化物钙钛矿材料凭借带隙连续可调、光致发光量子产率高、制备工艺简便等突出优势, 成为光电领域的研究热点。这类材料具有典型的 ABX₃型晶体结构, 其中 A 位为一价阳离子, 如 CH₃NH₃⁺(MA⁺), CH(NH₂)₂⁺(FA⁺), Cs⁺; B 位为二价金属阳离子, 如 Pb²⁺、Sn²⁺; X 位为卤化物阴离子, 如 I⁻、Br⁻、Cl⁻, 其中全无机锡基钙钛矿因低毒性、环境友好性, 成为传统铅基钙钛矿的理想替代体系, 而 CsSnBr₃ 作为全无机锡基钙钛矿的典型代表, 凭借良好的化学稳定性、适配的带隙范围及兼容溶液法制备的特性, 在发光二极管领域展现出独特应用潜力。^{[1][2][3]} 钙钛矿发光二极管领域的研究可追溯至 20 世纪 90 年代初, 而全无机锡基钙钛矿器件的

探索则是近年的研究重点。随着研究的深入, CsSnBr₃ 钙钛矿因低毒优势逐渐受到关注, 科研工作者围绕其器件性能提升开展了系列探索。当前, 基于 CsSnBr₃ 钙钛矿的发光器件已在可见光波段展现出一定的发光性能, 但在红光波段 (630-650 nm) 的性能表现仍存在较大提升空间, 且其研发仍面临 Sn²⁺ 易氧化导致缺陷密度升高、非辐射复合加剧, 以及薄膜结晶质量欠佳、界面电荷传输不畅等瓶颈, 这些问题严重制约了器件亮度与红光发射效率, 阻碍其在全色显示领域的产业化应用, 因此针对 CsSnBr₃ 钙钛矿开展优化研究、开发 630-650 nm 区间高性能红光发光二极管, 对突破低毒钙钛矿器件技术瓶颈、推动其规模化应用具有重要学术价值与应用前景。^{[4][5]}

1 钙钛矿发光二极管器件制备方法

1.1 钙钛矿前驱体溶液的配制

将 CsBr、SnBr₂、SnF₂、NH₄SCN 按照 1: 1: 0.1: 0.2 的摩尔比溶于 1ml DMSO (12wt%) 溶液中，常温搅拌 4 小时制备钙钛矿前驱体溶液，得到 CsSnBr₃ 钙钛矿前驱体溶液。

1.2 钙钛矿发光二极管的器件制备

ITO 处理：用乙醇超声清洗 20 分钟，用氮气枪吹干后用等离子清洗机处理 10 分钟，进一步清洁 ITO 表面。

空穴传输层的制备：将处理好的 ITO 放置在匀胶机上，用移液枪取适量的 PEDOT:PSS-PSSNa 溶液滴涂在

ITO 基底上，用 5000rpm 的转速旋涂 50s。所有的基底旋涂完 PEDOT:PSS 溶液后一起放到 150 摄氏度的热台上退火 10 分钟。

锡基钙钛矿薄膜的制备：将制备好的 PEDOT:PSS-PSSNa 薄膜基底转移带氮气氛围手套箱中，取 30ul 钙钛矿溶液滴涂在基底上，用 5000rpm 的速度旋涂 50s。旋涂完成后，立即将衬底转移到 60 摄氏度的热台上退火。

电极制备：将制备完成的钙钛矿薄膜通过过渡舱送入蒸镀仓中，依次蒸镀 50nmTPBi, 1.2nmLiF、100nmAl。

2 硫氰酸铵添加剂对钙钛矿薄膜及期间的性能影响研究

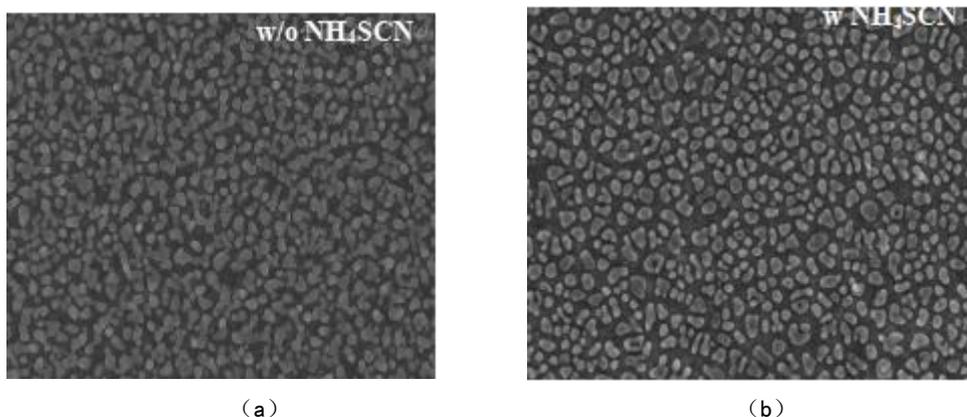


图 1 钙钛矿薄膜的 SEM 形貌：(a) 无硫氰酸铵 (b) 有硫氰酸铵

为了探究硫氰酸铵添加剂对钙钛矿薄膜形貌的影响，我们对其进行了薄膜的 SEM 表征测试，我们发现掺入硫氰酸铵添加剂后，薄膜表面更为平整致密，晶粒

尺寸更均匀且边界清晰，无明显孔洞与裂纹缺陷，这一优化效果可显著降低薄膜内部的缺陷密度，减少载流子传输过程中的非辐射复合损耗，提高薄膜的质量。

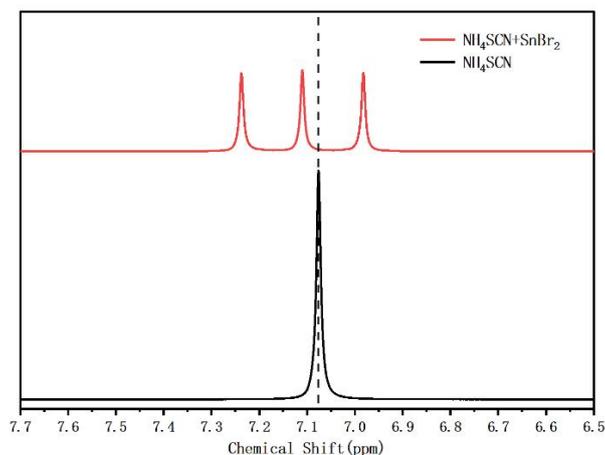


图 2 核磁氢谱表征测试

接下来为了探究硫氰酸铵添加剂在钙钛矿前驱体中的作用机制，我们进行了核磁共振氢谱的表征测试，证明了硫氰酸铵添加剂和溴化亚锡之前是否存在相互作用。谱图中 NH_4^+ 对应的特征单峰分裂为三峰，且伴

随明显化学位移，这一现象表明硫氰酸铵中的 SCN^- 与溴化亚锡中的 Sn^{2+} 发生配位作用，该作用能抑制 Sn^{2+} 氧化并优化薄膜质量，进而提高器件性能。

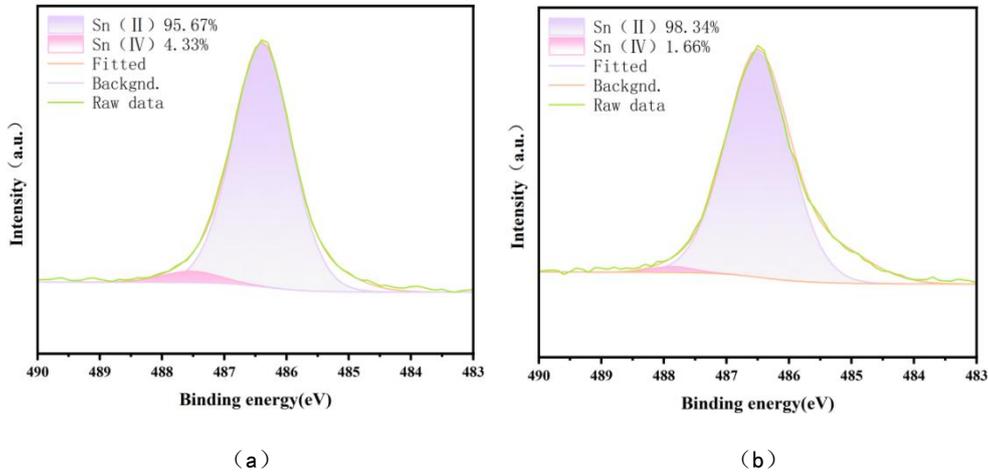


图3 XPS 表征测试：(a) 无硫氰酸铵 (b) 有硫氰酸铵

随之，我们又分别对其进行了薄膜的 XPS 表征测试，我们发现添加硫氰酸铵后 Sn^{4+} 特征峰强度显著减弱、

Sn^{2+} 特征峰强度明显增强，这再次证明了硫氰酸铵添加剂的掺入可有效抑制 Sn^{2+} 氧化。

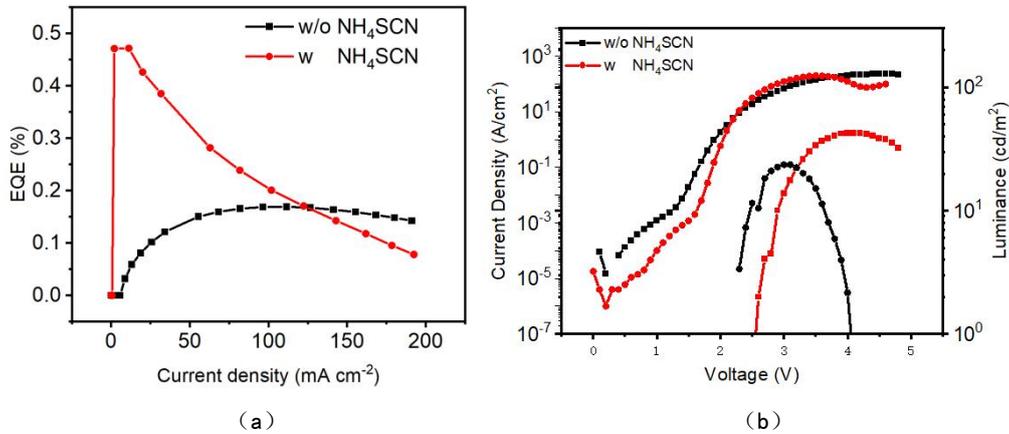


图4 钙钛矿发光二极管器件性能：(a) 外量子效率 (b) 电流-电压-亮度曲线

将优化后的 CsSnBr_3 钙钛矿薄膜制备为发光二极管器件，性能对比测试表明，硫氰酸铵添加剂的引入显著提升了器件的发光效率与亮度，同时有效降低了器件漏电流；这一结果证实，该添加剂通过缺陷钝化作用改善了薄膜与器件界面特性，大幅优化了器件整体性能。

3 结论

本文围绕 CsSnBr_3 钙钛矿基红光发光二极管的性能优化展开研究，通过在钙钛矿前驱体中引入硫氰酸铵添加剂，系统探究了其薄膜形貌、化学作用机制及器件性能的影响，得出以下主要结论：硫氰酸铵添加剂可显

著优化 CsSnBr_3 钙钛矿薄膜质量，使薄膜表面更平整致密、晶粒尺寸更均匀，有效降低薄膜缺陷密度；其所含 SCN^- 可与 SnBr_2 中的 Sn^{2+} 发生配位作用，显著抑制 Sn^{2+} 氧化为 Sn^{4+} ，减少非辐射复合损耗；基于优化后薄膜制备的 CsSnBr_3 钙钛矿发光二极管，外量子效率 (EQE) 可达 0.47%，亮度 (Lum) 为 26 cd/m^2 ，同时漏电流显著降低。综上，硫氰酸铵添加剂可通过缺陷钝化与抑制 Sn^{2+} 氧化作用提升器件整体性能，为高性能低毒 CsSnBr_3 钙钛矿红光发光二极管的研发提供了有效技术路径，对推动其在全色显示领域的应用具有重要参考价值。未来

可进一步优化添加剂用量与制备工艺,以期实现器件性能的进一步突破。

参考文献

[1] Wang K, Kim J H, Yang J, et al. Luminescent metal-halide perovskites: Fundamentals, synthesis, and light-emitting devices[J]. Science China Chemistry, 2024, 67(6): 1776-1838.

[2] Mosconi E, Umari P, Angelis F D. Electronic and optical properties of MAPbX₃ perovskites (X = I, Br, Cl): A unified DFT and GW theoretical analysis[J]. Physical Chemistry Chemical

Physics, 2016, 18(39): 27158-27164.

[3] Yang W-F, Igbari F, Lou Y-H, et al. Tin Halide Perovskites: Progress and Challenges[J]. Advanced Energy Materials, 2020, 10(13): 1902584.

[4] Le Z, Liu A, Reo Y, et al. Ion migration in tin-halide perovskites[J]. ACS Energy Letters, 2024, 9(4): 1639-1644.

[5] Ighodalo K O, Chen W, Liang Z, et al. Negligible ion migration in tin-based and tin-doped perovskites[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2023, 62(5): e202213932.