

采用硫氰酸铵添加剂的高效天蓝色钙钛矿发光二极管

高九林 连亚军 杨晔 李国庆 杨晓晖

High-efficiency sky blue perovskite light-emitting diodes with ammonium thiocyanate additive

Gao Jiu-Lin Lian Ya-Jun Yang Ye Li Guo-Qing Yang Xiao-Hui

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 70, 198502 (2021) DOI: 10.7498/aps.70.20211046

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.70.20211046>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

基于缺陷态钝化的高效稳定蓝光钙钛矿发光二极管

Efficient and stable blue perovskite light emitting diodes based on defect passivation

物理学报. 2020, 69(13): 138502 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20200566>

蓝光钙钛矿发光二极管: 机遇与挑战

Blue perovskite light-emitting diodes: opportunities and challenges

物理学报. 2019, 68(15): 158503 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20190745>

高效绿光钙钛矿发光二极管研究进展

Research progress of efficient green perovskite light emitting diodes

物理学报. 2019, 68(15): 158504 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20190647>

有机添加剂在金属卤化钙钛矿发光二极管中的应用

Applications of organic additives in metal halide perovskite light-emitting diodes

物理学报. 2019, 68(15): 158505 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20190307>

基于激子阻挡层的高效率绿光钙钛矿电致发光二极管

High efficiency green perovskite light-emitting diodes based on exciton blocking layer

物理学报. 2020, 69(3): 038501 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20191263>

锡基钙钛矿的研究进展及其在发光二极管中的应用

Recent progress of tin-based perovskites and their applications in light-emitting diodes

物理学报. 2021, 70(4): 048503 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20201284>

采用硫氰酸铵添加剂的高效天蓝色钙钛矿发光二极管*

高九林 连亚军 杨晔 李国庆 杨晓晖†

(西南大学物理科学与技术学院, 重庆 400715)

(2021年6月2日收到; 2021年7月14日收到修改稿)

金属卤化物钙钛矿发光器件具有可溶液加工、高发光效率和良好色纯度等诸多优良特性, 受到了广泛的关注, 但蓝色钙钛矿发光器件发光效率和光谱稳定性等方面的问题限制了钙钛矿材料在照明和显示领域的进一步发展. 本工作研究硫氰酸铵添加剂对准二维混合卤化物钙钛矿薄膜形貌、结晶度、光物理和电致发光特性的影响. 结果表明硫氰酸铵能有效钝化准二维混合卤化物钙钛矿薄膜的缺陷, 提高结晶度, 调节相分布, 从而改善其电荷传输特性和发光效率. 硫氰酸铵浓度为 20% 的准二维钙钛矿发光二极管的发光峰值波长位于 486 nm 处, 器件的最大外量子效率为 5.83%, 最大亮度为 1258 cd/m², 分别比未添加硫氰酸铵的器件提升了 6.7 倍和 3.6 倍, 同时器件发光光谱稳定性和驱动稳定性也得到了明显的提升. 本研究为提高蓝色准二维混合卤化物钙钛矿发光二极管的特性提供了一种简单有效的方法.

关键词: 准二维混合卤化物钙钛矿, 蓝色钙钛矿发光二极管, 硫氰酸铵, 缺陷钝化

PACS: 85.60.Jb, 78.60.Fi, 73.50.Gr

DOI: 10.7498/aps.70.20211046

1 引言

金属卤化物钙钛矿发光器件具有可溶液加工、高发光效率和良好色纯度等诸多优良特性^[1-7], 受到了广泛的关注. 截止到目前, 近红外、红色和绿色钙钛矿发光二极管的最高外量子效率 (external quantum efficiency, EQE) 均已超过 20%^[8-11], 相比之下蓝色钙钛矿发光二极管却仍然表现不佳, 有待于进一步研究. 2015 年, Kumawat 等^[12]首次报道了蓝色钙钛矿发光二极管, 但其亮度仅为 1.7 cd/m², EQE 小于 0.1%. 在随后的几年, 蓝色钙钛矿发光二极管得到了快速发展, 器件的 EQE 突破 10%^[13,14]. 但是蓝色钙钛矿发光二极管仍然存在亮度较低和光谱不稳定等问题, 这些缺点严重限制了钙钛矿发光二极管在全彩显示和白光照明等方面的进一步

发展. 因此, 制备高质量的蓝色钙钛矿发光二极管对钙钛矿发光二极管的未来发展具有重要意义.

一般来说, 可以通过组分调控工程和维度调控工程来制备蓝色发光钙钛矿材料. 混合卤素阴离子的组分调控是制备蓝色发光钙钛矿材料的常用策略^[12,15-17], 将氯 (Cl) 掺入溴化物钙钛矿中可以扩大材料的带隙, 使发光光谱覆盖整个蓝光波段. 然而, 在材料制备过程中易产生大量缺陷, 降低发光效率. 此外, 由于卤素相分离, 混合卤素钙钛矿发光二极管的电致发光 (electroluminescence, EL) 光谱会发生红移^[18,19], 影响器件光谱的稳定性. 实现蓝光的另一策略是维度调控^[20-22], 即在钙钛矿前驱体溶液中加入大尺寸有机阳离子, 制备准二维钙钛矿材料, 通过介电和量子限制效应而获得蓝色发光. 然而, 绝缘性大尺寸有机胺的引入会降低器件的电荷传输特性^[23]. 结合以上两种策略来获得准

* 国家自然科学基金 (批准号: 11474232) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: xhyang@swu.edu.cn

二维混合卤素钙钛矿^[24,25],一方面通过对准二维钙钛矿进行组分调控,提高材料的带隙;另一方面引入大尺寸有机阳离子有利于钝化缺陷和抑制卤素离子迁移,提升器件的发光效率和光谱稳定性.添加剂工程是提升钙钛矿光电子器件性能的一种重要方法^[26,27].近年来,采用硫氰酸铵(NH_4SCN)添加剂的钙钛矿光电子器件已有广泛报道^[28-31], NH_4SCN 能改善晶体质量,降低缺陷密度,减少非辐射复合,从而提高钙钛矿光电子器件的效率和稳定性.

本文报道了 NH_4SCN 能有效钝化准二维混合卤化物钙钛矿薄膜的缺陷,提高薄膜结晶度,调节薄膜中的相分布. NH_4SCN 浓度为20%的准二维混合卤化物钙钛矿发光二极管的发光峰值波长位于486 nm处,器件最大EQE为5.83%,最大亮度为1258 cd/m^2 ,分别比未添加 NH_4SCN 的器件提升了6.7倍和3.6倍,器件的光谱稳定性和驱动稳定性也得到了明显的提升.本工作为提升蓝色准二维混合卤化物钙钛矿发光二极管的性能,改善其光谱稳定性提供了有效的方法.

2 实验部分

2.1 材料

溴化铯(CsBr)、溴化铅(PbBr_2)、氯化铅(PbCl_2)、苯乙基溴化胺(PEABr)、1,3,5-三(3-(3-吡啶基)苯基)苯(TmPyPB)和氟化锂(LiF)购买于西安宝莱特光电科技有限公司.硫氰酸铵(NH_4SCN)采购于东京化成工业株式会社.聚(3,4-乙烯二氧噻吩):聚苯乙烯磺酸(PEDOT:PSS(AI 4083))购买于德国贺利氏公司.三氧化钼(MoO_3)购买于西格玛-奥德里奇公司.二甲基亚砜(DMSO)购买于阿法埃莎(中国)化学有限公司.乙酸乙酯(EA)购买于北京百灵威科技有限公司.所有材料均未作进一步处理.

2.2 钙钛矿前驱体溶液制备

将0.2 mmol的 CsBr ,0.11 mmol的 PbBr_2 ,0.09 mmol的 PbCl_2 和0.2 mmol的PEABr溶解于1 mL的DMSO中,进一步添加 NH_4SCN 配制 $\text{NH}_4\text{SCN}:\text{Pb}^{2+}$ 物质的量比分别为0.1,0.2,0.4的钙钛矿: NH_4SCN 溶液.溶液在室温下氮气环境中连续搅拌至完全溶解后保存以备使用.

2.3 器件制备

将氧化铟锡(ITO)导电玻璃依次在洗涤剂、去离子水、无水乙醇和丙酮中超声清洗,清洗完成后转移至真空干燥箱中干燥备用.实验前先对ITO衬底进行30 min紫外线臭氧处理,以改善ITO衬底的亲水性和功函数.在ITO衬底上以5000 r/min的速度旋涂经0.45 μm 尼龙66过滤的PEDOT:PSS分散液,样品在日常环境中170 $^\circ\text{C}$ 烘烤10 min,以去除残余水分.随后将衬底转移至充满氮气的手套箱中,将钙钛矿前驱体和钙钛矿: NH_4SCN 溶液以3000 r/min的转速旋涂在PEDOT:PSS薄膜上,旋涂过程中滴加EA反溶剂以加速钙钛矿结晶^[32],将样品转移至加热台上75 $^\circ\text{C}$ 退火15 min.最后,在低于 1.0×10^{-4} Pa的高真空条件下,在钙钛矿薄膜上依次蒸镀60 nm的 TmPyPB ,1 nm的 LiF 和100 nm的Al电极.器件的有效面积为20 mm^2 .

2.4 表征

采用Jeon-7100F扫描电子显微镜(SEM,日本JEOL公司)观测涂覆于ITO/PEDOT:PSS衬底上钙钛矿薄膜的扫描电镜图像;采用以 $\text{Cu-K}\alpha$ 为辐射源的TD-3500 X射线衍射仪(XRD,中国Tongda公司)测量钙钛矿薄膜的晶体结构;采用Shimadzu UV-2600分光光度计(日本,Shimadzu公司)测量紫外-可见吸收光谱;在405 nm激发波长下,采用Edinburgh FLS1000荧光分光光度计(英国,Edinburgh Instruments)测量时间分辨光致发光(time-resolved photoluminescence, TRPL)光谱.采用海洋光学USB4000-UV-Vis光纤光谱仪(加拿大,Ocean Insight)表征电致发光(EL)光谱和光致发光(PL)光谱.在暗室环境中使用计算机控制的数字源表Keithley 2400(美国,Keithley Instruments)和Konica-Minolta CS-100A色度计(日本,Konica-Minolta公司)测量封装器件的电流密度-电压-亮度($J-V-L$)特性.

3 结果与讨论

由组分调控工程和维度调控工程制备的钙钛矿薄膜存在大量缺陷,导电性较差,这严重影响了器件的性能.为解决此类问题,在钙钛矿前驱体溶

液中分别加入 10%, 20% 和 40% 的 NH_4SCN , 具体样品和器件制备细节在实验部分给出. 使用扫描电子显微镜 (SEM) 研究不同 NH_4SCN 浓度钙钛矿薄膜的形貌, 如图 1(a)—1(d) 所示, 钙钛矿薄膜较平滑均匀. 随着 NH_4SCN 含量的增大, 钙钛矿薄膜的结晶性增强, 这有利于载流子传输^[33], 降低缺陷态密度促进辐射复合, 提高器件发光效率. 但采用 NH_4SCN 添加剂的样品的表面粗糙度提高, 存在较小的针孔, 需要进一步实验来改善样品的形貌.

由图 1(e) 所示为不添加和 NH_4SCN 添加量不同钙钛矿薄膜的 X 射线衍射 (XRD) 图. 样品在 $2\theta = 5.00, 10.00, 15.50, 21.00, 26.00$ 和 30.00 度附近有衍射峰出现, 分别对应于 $n = 1$ 相的 (001), (002),

(003), (004), (005) 和 $n = 3$ 相的 (300) 晶面^[34]. 4 种钙钛矿薄膜的 XRD 图谱具有相似的峰位, 表明 NH_4SCN 的掺入没有改变钙钛矿的晶体结构. 以最强的 (001) 峰为例, 明显可以看出, 随着 NH_4SCN 含量的增大, 衍射峰强度增强, 说明钙钛矿结晶度逐渐提高.

图 2(a) 所示为薄膜的 UV-Vis 吸收特性, 样品吸收光谱中包含位于 388 nm, 416 nm 和 445 nm 的激子吸收峰, 分别对应于 $n = 1, n = 2$ 和 $n = 3$ 的钙钛矿准二维相. 在 NH_4SCN 含量不同的样品中这些激子峰具有不同强度, 表明在各薄膜中不同 n 值的相的相对分布是不同的^[35]. 如图中标注所示, 参比薄膜具有明显 $n = 1, n = 2$ 和 $n = 3$ 的吸收峰, 且 $n = 2$ 的吸收峰强度最强, 而随着

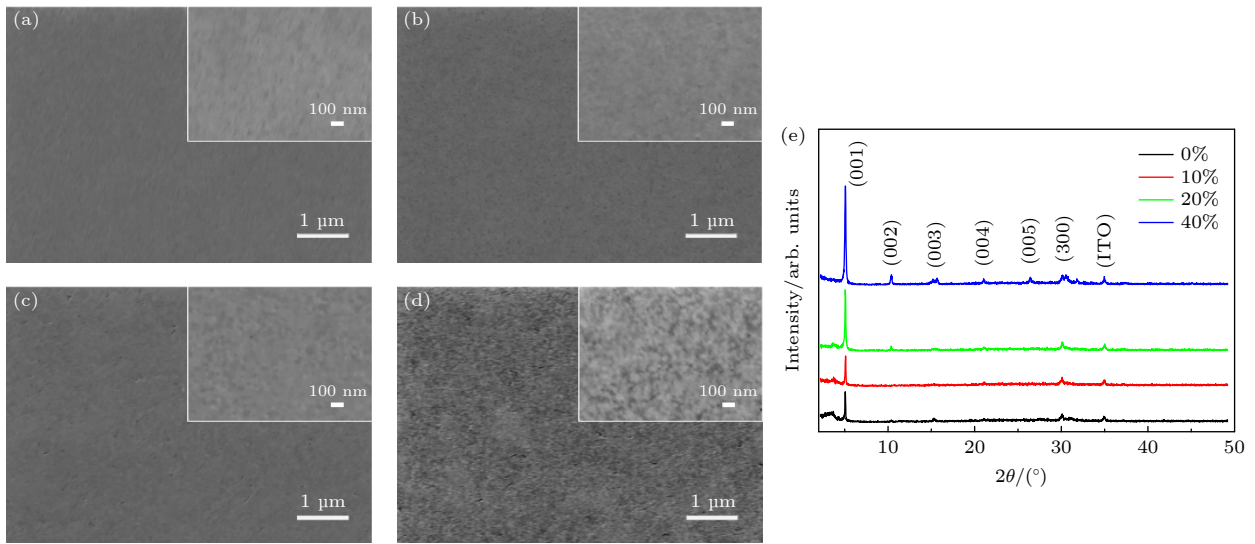


图 1 NH_4SCN 浓度分别为 (a) 0%; (b) 10%; (c) 20%; (d) 40% 准二维钙钛矿薄膜的 SEM 形貌 (插图为高分辨率 SEM 图像) 和 (e) XRD 图谱

Fig. 1. Top-view SEM images of the samples with the NH_4SCN concentration of (a) 0%; (b) 10%; (c) 20%; (d) 40% (Insets: high-resolution SEM images); (e) XRD patterns of the samples.

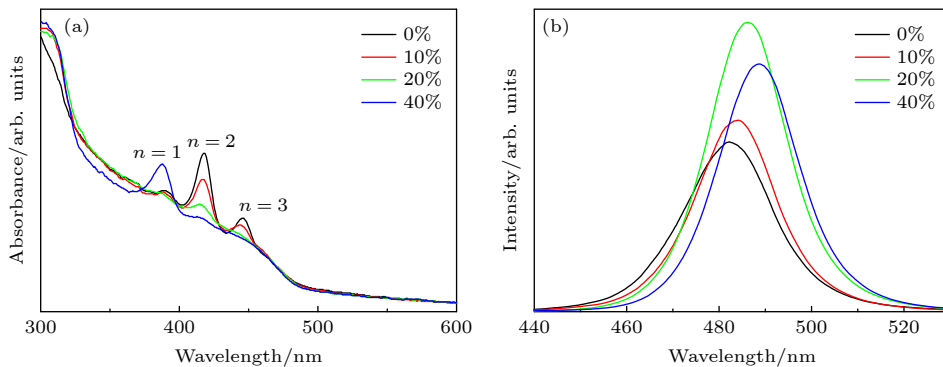


图 2 (a) 不同 NH_4SCN 浓度样品的紫外-可见吸收光谱; (b) 光致发光光谱

Fig. 2. (a) UV-Vis absorption spectra; (b) steady-state photoluminescence spectra of the samples with different NH_4SCN concentrations.

NH₄SCN 浓度的增大, $n = 2$ 和 $n = 3$ 的吸收峰逐渐减弱. 当 NH₄SCN 浓度增大到 40% 时, $n = 1$ 相的吸收峰强度急剧增强, 这可能是由于 NH₄SCN 同 Pb²⁺ 发生了路易斯酸碱相互作用而抑制 n 值的增大^[31], 硫氰酸根离子和卤素离子相互交换作用也可能对相分布产生影响. 进一步测量了薄膜的 PL 特性, 如图 2(b) 所示, 随着 NH₄SCN 的浓度从 0% 增大到 20% 时, PL 最大值逐渐从 482 nm 红移到 486 nm, 同时, PL 强度显著增强, 20% NH₄SCN 样品的 PL 强度最大, 约为参比样品 PL 强度的 1.7 倍, 而且, PL 峰的半高全宽由 23 nm 减小到了 21 nm. 说明 NH₄SCN 能够钝化材料中的缺陷, 提高辐射复合. PL 峰值红移可能同钙钛矿薄膜结晶度增强有关^[36]. 进一步增大 NH₄SCN 浓度至 40% 时, PL 峰进一步红移但强度开始下降, 这可能是因为 $n = 1$ 相含量的增大, 其非辐射跃迁不利于电荷/能量输运过程, 从而降低了薄膜的发光效率^[37].

为更深入了解 NH₄SCN 对钙钛矿薄膜发光特性的影响, 测量了样品的时间分辨光致发光 (TRPL) 特性, 如图 3(a) 所示. 采用双指数衰减函数 $I(t) = A_1 e^{-\frac{t}{\tau_1}} + A_2 e^{-\frac{t}{\tau_2}}$ 对发光衰减曲线进行了拟合, 其中 τ_1 和 τ_2 分别为快速衰减过程和慢速衰减过程的时间常数, A_1 和 A_2 分别是它们对应的衰减振幅. 样品的平均寿命由公式 $\tau_{\text{avg}} = \frac{A_1 \tau_1 + A_2 \tau_2}{A_1 + A_2}$ 计算^[38,39]. 快速衰减过程与陷阱辅助非辐射复合和激子辐射复合有关, 慢速衰减过程与辐射复合有关^[13]. 拟合结果如表 1 所示, 10%, 20% 和 40% NH₄SCN 样品的平均寿命分别为 5.95 ns, 7.54 ns 和 7.19 ns, 均比未掺杂样品的平均寿命 (1.47 ns)

更长, 其中 20% NH₄SCN 样品具有最长的平均寿命, 表明由于 NH₄SCN 具有钝化作用, 明显减小了薄膜中的缺陷密度, 降低了非辐射复合.

表 1 不同 NH₄SCN 浓度钙钛矿薄膜的时间分辨光致发光的拟合参数总结

Table 1. Summarization of the fitting parameters for TRPL decay traces of the perovskite films with different NH₄SCN concentrations.

NH ₄ SCN concentration	A ₁ /%	τ_1 /ns	A ₂ /%	τ_2 /ns	τ_{avg} /ns
0%	93.47	0.87	6.53	10.10	1.47
10%	87.47	2.92	12.53	27.13	5.95
20%	92.97	4.93	7.03	42.06	7.54
40%	89.05	4.27	10.95	30.98	7.19

为探究 NH₄SCN 对钙钛矿薄膜缺陷密度和电荷输运特性的影响, 制备了结构为 ITO/PEDOT:PSS/钙钛矿/MoO₃/Al 的空穴主导型器件, 测量了器件的电流密度-电压 (J - V) 曲线, 如图 3(b) 所示. 陷阱填充限制电压 (V_{TFL}) 与陷阱密度成正比, 公式可表示为 $N_t = \frac{2\varepsilon_r \varepsilon_0 V_{\text{TFL}}}{ed^2}$, 其中 N_t 为薄膜的缺陷密度, e 为基本电荷, ε_0 为真空介电常数, ε_r 和 d 分别为钙钛矿薄膜的相对介电常数和厚度^[24,40]. 由此计算得到参比样品的陷阱密度为 $1.93 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$, 而 20% NH₄SCN 样品的陷阱密度为 $1.57 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$, 这表明由于 NH₄SCN 的缺陷钝化作用导致钙钛矿薄膜中陷阱密度降低. 根据公式 $\mu = \frac{8Jd^3}{9\varepsilon_r \varepsilon_0 V^2}$ 计算空穴迁移率 (μ), 其中 J 为电流密度, V 为电压^[13,41]. 计算得到 20% NH₄SCN 样品的空穴迁移率为 $1.31 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$, 而参比样品的空穴迁移率为 $3.58 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$,

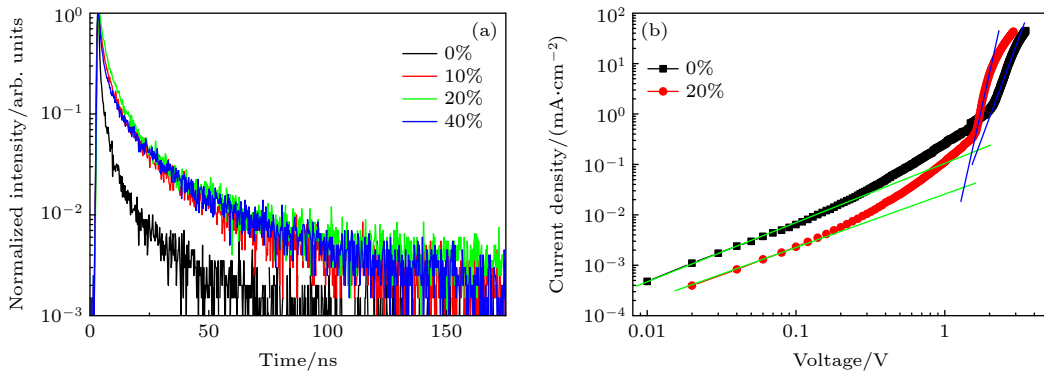


图 3 (a) 405 nm 激光激发下样品的时间分辨光致发光衰减曲线; (b) 空穴主导型器件的电流-电压特性曲线

Fig. 3. (a) Time-resolved photoluminescence decay curves of the samples under 405 nm laser excitation; (b) current density-voltage characteristics of hole-dominated devices.

表明 NH_4SCN 提高了钙钛矿薄膜中的电荷传输, 这可能同薄膜缺陷密度降低和结晶度提高有关. 另外, 准二维钙钛矿材料的晶体取向显著影响电荷传输, NH_4SCN 的引入可能提高准二维钙钛矿晶体的垂直取向, 从而提升电荷传输性能^[42]. NH_4SCN 降低陷阱密度, 提升电荷传输, 对提高发光器件的性能至关重要.

为了研究添加 NH_4SCN 对钙钛矿薄膜 EL 特性的影响, 制备了结构为 ITO/PEDOT:PSS/钙钛矿/TmPyPB/LiF/Al 的钙钛矿发光二极管, 器件结构示意图如图 4(a) 所示. 图 4(b) 给出了不同 NH_4SCN 浓度器件的电流密度-电压-亮度 (J - V - L) 曲线, 在特定电压下器件的电流密度随着 NH_4SCN 浓度的增加而提高, 主要是由于 NH_4SCN 提升了钙钛矿薄膜的电荷传输能力. 20% NH_4SCN 器件的启亮电压 (当亮度为 1 cd/m^2 时的电压) 为 3.1 V , 低于参比器件的启亮电压 (4 V), 由于电流快速增长的电压 (内建电势) 接近, 启亮电压减小可能是由于 NH_4SCN 钝化作用导致钙钛矿薄膜中陷阱密度降低. 参比器件的最大发光亮度为 346.1 cd/m^2 , 而 20% NH_4SCN 器件的最大亮度为

1258 cd/m^2 , 较参比器件提高了 3.6 倍. 如图 4(c) 所示, 参比器件以及 10% 的 NH_4SCN , 20% 的 NH_4SCN 和 40% 的 NH_4SCN 器件的最大 EQE 分别为 0.87%, 2.75%, 5.83% 和 4.53%, 其中 20% NH_4SCN 器件的 EQE 最佳为 5.83%, 是参比器件的 6.7 倍. 这主要是由于 NH_4SCN 提高了钙钛矿薄膜的发光效率和电荷传输特性. 器件的归一化 EL 光谱如图 5(a) 所示, 随着 NH_4SCN 浓度增大, EL 峰从 482 nm 红移到 489 nm , 这与 PL 光谱最大值随 NH_4SCN 浓度增大而发生红移相一致 (图 2(b)). 测量了参比器件和 20% NH_4SCN 器件在不同电压下的 EL 光谱来研究器件的光谱稳定性, 如图 5(b) 和图 5(c) 所示, 结果发现参比器件的 EL 峰位随工作电压的增大出现明显的红移, 而 20% NH_4SCN 器件的 EL 峰则保持在 486 nm 附近, 几乎不随电压的变化而改变, 证明 NH_4SCN 能有效优化钙钛矿薄膜质量, 抑制离子迁移, 提升钙钛矿发光二极管的光谱稳定性^[43]. 图 5(c) 中插图是 20% NH_4SCN 的器件照片, 从图中可以看出发光较均匀, 强度较好. 如图 5(d) 所示为在起始亮度为 100 cd/m^2 下参比器件和 20% NH_4SCN 器件的工

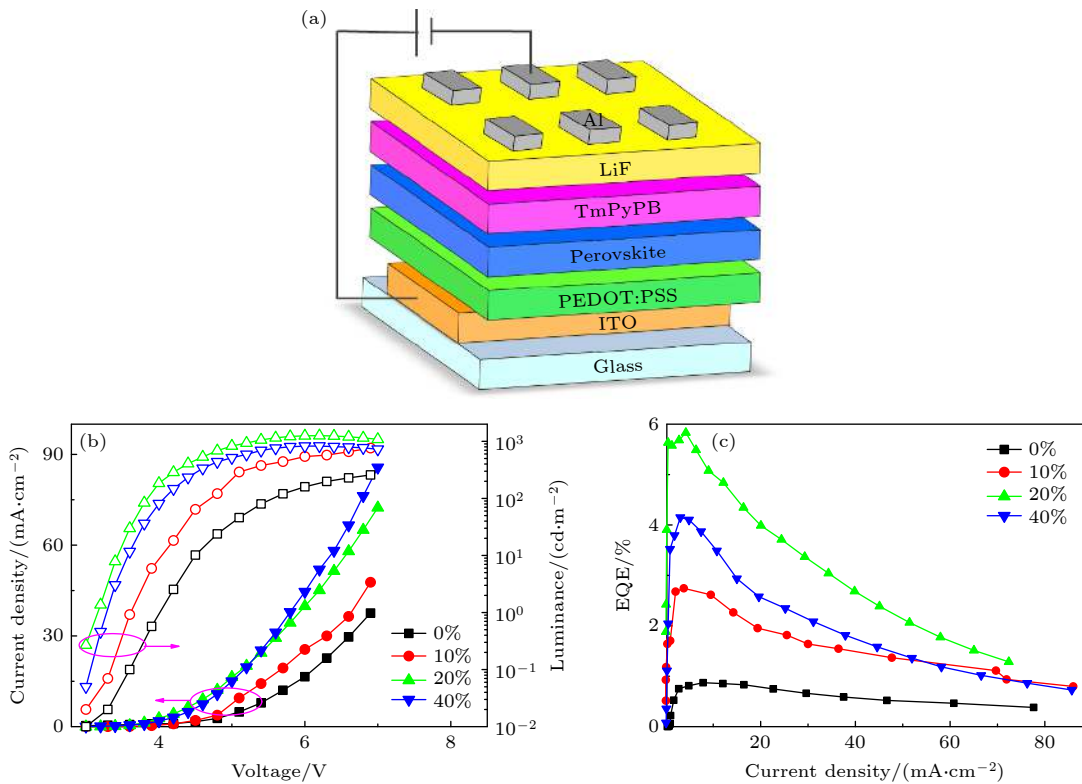


图 4 (a) 器件结构示意图; (b) 电流密度-电压-亮度曲线; (c) 外量子效率-电流密度特性

Fig. 4. (a) Schematic diagram of device structure; (b) current density-voltage-luminance curves; (c) external quantum efficiency-current density characteristics of the devices with different NH_4SCN concentrations.

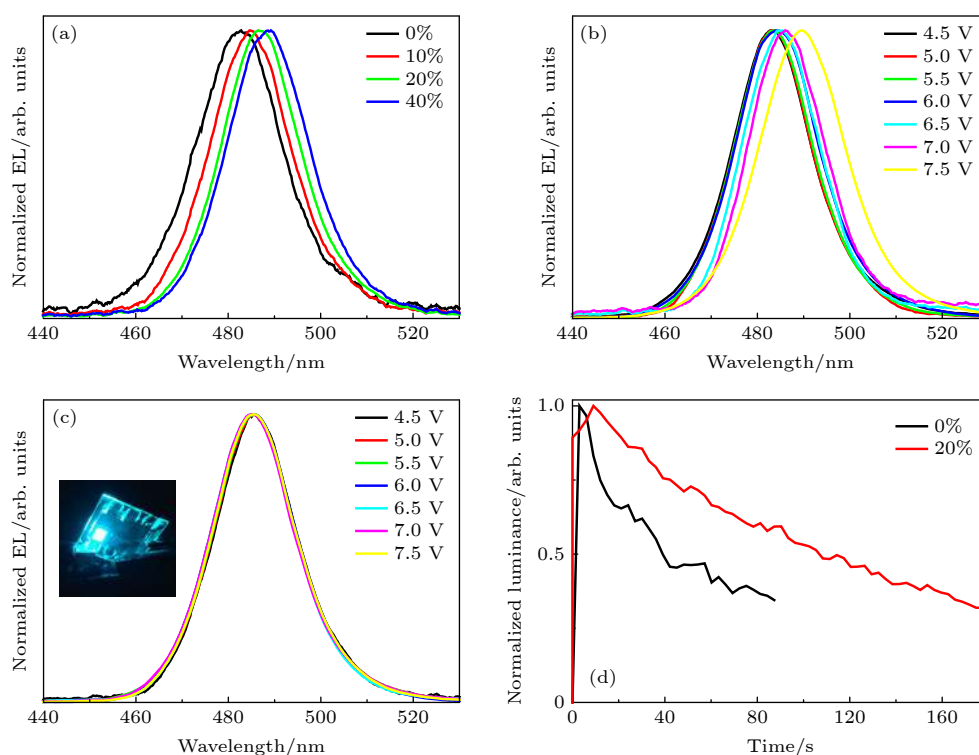


图 5 (a) 不同 NH_4SCN 浓度器件的归一化电致发光光谱; (b) 在不同电压下 0% NH_4SCN 和 (c) 20% NH_4SCN 器件电致发光光谱, 插图给出 20% NH_4SCN 器件的照片; (d) 在起始亮度为 100 cd/m^2 下器件工作寿命特性

Fig. 5. (a) Normalized electro luminescence spectra of the devices with different NH_4SCN concentrations; (b) normalized electro luminescence spectra of the 0% NH_4SCN and (c) 20% NH_4SCN devices under different operating voltages, the inset shows a photograph of a working 20% NH_4SCN device; (d) operational life-time properties of the devices measured with an initial luminance of 100 cd/m^2 .

作寿命, 20% NH_4SCN 器件的寿命为 110 s, 与参比器件的寿命 (39 s) 相比有了一定程度的提高, 表明经 NH_4SCN 钝化的钙钛矿薄膜质量提高, 器件的驱动稳定性得到了改善^[44].

4 结 论

总之, 本研究报道在准二维混卤素钙钛矿中引入 NH_4SCN 添加剂, 可以钝化钙钛矿薄膜的缺陷, 有效地减少钙钛矿膜中陷阱辅助的非辐射复合损失, 提高钙钛矿薄膜中的电荷传输. 此外, 掺入 NH_4SCN 能调节薄膜中的相分布. NH_4SCN 浓度为 20% 的天蓝色准二维混合卤化物钙钛矿发光二极管的最大 EQE 为 5.83%, 较参比器件有大幅度的提高. 器件的光谱稳定性和驱动稳定性也得到了明显的改善. 本研究为提高准二维混合卤化物钙钛矿发光二极管的发光效率和光谱稳定性提供了简单而有效的方法.

参考文献

[1] Sutherland B R, Sargent E H 2016 *Nat. Photonics* **10** 295

- [2] Kovalenko, M V, Protesescu L, Bodnarchuk, M I 2017 *Science* **358** 745
- [3] Van Le Q, Jang H W, Kim S Y 2018 *Small Methods* **2** 1700419
- [4] Kumawat N K, Liu X K, Kabra D, Gao F 2019 *Nanoscale* **11** 2109
- [5] Duan C C, Cheng L, Yin Y, Zhu L 2019 *Acta Phys. Sin.* **68** 158503 (in Chinese) [段聪聪, 程露, 殷焘, 朱琳 2019 物理学报 **68** 158503]
- [6] Wu H Y, Tang J X, Li Y Q 2020 *Acta Phys. Sin.* **69** 138502 (in Chinese) [吴海妍, 唐建新, 李艳青 2020 物理学报 **69** 138502]
- [7] Yuan F, Ran C, Zhang L, Dong H, Jiao B, Hou X, Li J, Wu Z 2020 *ACS Energy Lett.* **5** 1062
- [8] Xu W, Hu Q, Bai S, Bao C, Miao Y, Yuan Z, Borzda T, Barker A J, Tyukalova E, Hu Z, Kawecki M, Wang H, Yan Z, Liu X, Shi X, Uvdal K, Fahlman M, Zhang W, Duchamp M, Liu J M, Petrozza A, Wang J, Liu L M, Huang W, Gao F 2019 *Nat. Photonics* **13** 418
- [9] Chiba T, Hayashi Y, Ebe H, Hoshi K, Sato J, Sato S, Pu Y J, Ohisa S, Kido J 2018 *Nat. Photonics* **12** 681
- [10] Kim Y H, Kim S, Kakekhani A, Park J, Park J, Lee YH, Xu H, Nagane S, Wexler R B, Kim D H, Jo S H, Martínez-Sarti L, Tan P, Sadhanala A, Park GS, Kim Y W, Hu B, Bolink H J, Yoo S, Friend R H, Rappe A M, Lee T W 2021 *Nat. Photonics* **15** 148
- [11] Chu Z, Ye Q, Zhao Y, Ma F, Yin Z, Zhang X, You J 2021 *Adv. Mater.* **33** 2007169
- [12] Kumawat N K, Dey A, Kumar A, Gopinathan S P,

- Narasimhan K L, Kabra D 2015 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **7** 13119
- [13] Ren Z, Yu J, Qin Z, Wang J, Sun J, Chan C C S, Ding S, Wang K, Chen R, Wong K S, Lu X, Yin W J, Choy W C H 2021 *Adv. Mater.* **33** 2005570
- [14] Dong Y, Wang Y K, Yuan F, Johnston A, Liu Y, Ma D, Choi M J, Chen B, Chekini M, Baek S W, Sagar L K, Fan J, Hou Y, Wu M, Lee S, Sun B, Hoogland S, Quintero-Bermudez R, Ebe H, Todorovic P, Dinic F, Li P, Kung H T, Saidaminov M I, Kumacheva E, Spiecker E, Liao L S, Voznyy O, Lu Z H, Sargent E H 2020 *Nat. Nanotechnol.* **15** 668
- [15] Protesescu L, Yakunin S, Bodnarchuk M I, Krieg F, Caputo R, Hendon C H, Yang R X, Walsh A, Kovalenko M V 2015 *Nano Lett.* **15** 3692
- [16] Gangishetty M K, Hou S, Quan Q, Congreve D N 2018 *Adv. Mater.* **30** 1706226
- [17] Vashishtha P, Ng M, Shivarudraiah S B, Halpert J E 2019 *Chem. Mater.* **31** 83
- [18] Cho H, Kim Y H, Wolf C, Lee H D, Lee T W 2018 *Adv. Mater.* **30** 1704587
- [19] Quan L N, Garcia de Arquer F P, Sabatini R P, Sargent E H 2018 *Adv. Mater.* **30** 1801996
- [20] Chen Z, Zhang C, Jiang X F, Liu M, Xia R, Shi T, Chen D, Xue Q, Zhao Y J, Su S, Yip H L, Cao Y 2017 *Adv. Mater.* **29** 1603157
- [21] Yuan S, Wang Z K, Xiao L X, Zhang C F, Yang S Y, Chen B B, Ge H T, Tian Q S, Jin Y, Liao L S 2019 *Adv. Mater.* **31** 1904319
- [22] Wang Q, Ren J, Peng X F, Ji X X, Yang X H 2017 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **9** 29901
- [23] Wang Z, Wang F, Sun W, Ni R, Hu S, Liu J, Zhang B, Alsaed A, Hayat T, Tan Z a 2018 *Adv. Funct. Mater.* **28** 1804187
- [24] Li Z, Chen Z, Yang Y, Xue Q, Yip H L, Cao Y 2019 *Nat. Commun.* **10** 1027
- [25] Wang Q, Wang X, Yang Z, Zhou N, Deng Y, Zhao J, Xiao X, Rudd P, Moran A, Yan Y, Huang J 2019 *Nat. Commun.* **10** 5633
- [26] Li Z C, Chen Z M, Zou G R X, Yip H L, Cao Y 2019 *Acta Phys. Sin.* **68** 158505 (in Chinese) [黎振超, 陈梓铭, 邹广锐兴, 叶轩立, 曹镛 2019 物理学报 **68** 158505]
- [27] Liu Y, Ono L K, Qi Y 2020 *InfoMat* **2** 1095
- [28] Wang D, Li W, Du Z, Li G, Sun W, Wu J, Lan Z 2020 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **12** 10579
- [29] Liu Z, Liu D, Chen H, Ji L, Zheng H, Gu Y, Wang F, Chen Z, Li S 2019 *Nanoscale Res. Lett.* **14** 304
- [30] Fu W, Wang J, Zuo L, Gao K, Liu F, Ginger D S, Jen A K Y 2018 *ACS Energy Lett.* **3** 2086
- [31] Han S, Zhang H, Wang R, He Q 2021 *Mat. Sci. Semicon. Proc.* **127** 105666
- [32] Peng X F, Wu X Y, Ji X X, Ren J, Wang Q, Li G Q, Yang X H 2017 *J. Phys. Chem. Lett.* **8** 4691
- [33] Zhang X, Wu G, Yang S, Fu W, Zhang Z, Chen C, Liu W, Yan J, Yang W, Chen H 2017 *Small* **13** 1700611
- [34] Leung T L, Tam H W, Liu F, Lin J, Ng A M C, Chan W K, Chen W, He Z, Lončarić I, Grisanti L, Ma C, Wong K S, Lau Y S, Zhu F, Skoko Ž, Popović J, Djurišić A B 2019 *Adv. Opt. Mater.* **8** 1901679
- [35] Hu J, Oswald I W H, Stuard S J, Nahid M M, Zhou N, Williams O F, Guo Z, Yan L, Hu H, Chen Z, Xiao X, Lin Y, Yang Z, Huang J, Moran A M, Ade H, Neilson J R, You W 2019 *Nat. Commun.* **10** 1276
- [36] deQuilettes D W, Koch S, Burke S, Paranjli R K, Shropshire A J, Ziffer M E, Ginger D S 2016 *ACS Energy Lett.* **1** 438
- [37] Pang P, Jin G, Liang C, Wang B, Xiang W, Zhang D, Xu J, Hong W, Xiao Z, Wang L, Xing G, Chen J, Ma D 2020 *ACS Nano* **14** 11420
- [38] Shen Y, Shen K C, Li Y Q, Guo M, Wang J, Ye Y, Xie F M, Ren H, Gao X, Song F, Tang J X 2020 *Adv. Funct. Mater.* **31** 2006736
- [39] Zhao X, Liu T, Kaplan A B, Yao C, Loo Y L 2020 *Nano Lett.* **20** 8880
- [40] Cai L, Liang D, Wang X, Zang J, Bai G, Hong Z, Zou Y, Song T, Sun B 2021 *J. Phys. Chem. Lett.* **12** 1747
- [41] Yu M, Yi C, Wang N, Zhang L, Zou R, Tong Y, Chen H, Cao Y, He Y, Wang Y, Xu M, Liu Y, Jin Y, Huang W, Wang J 2018 *Adv. Opt. Mater.* **7** 1801575
- [42] Zhang F, Lu H, Tong J, Berry J J, Beard M C, Zhu K 2020 *Energy Environ. Sci.* **13** 1154
- [43] Zou Y, Yuan Z, Bai S, Gao F, Sun B 2019 *Mater. Today Nano* **5** 100028
- [44] Liu X K, Xu W, Bai S, Jin Y, Wang J, Friend R H, Gao F 2021 *Nat. Mater.* **20** 10

High-efficiency sky blue perovskite light-emitting diodes with ammonium thiocyanate additive*

Gao Jiu-Lin Lian Ya-Jun Yang Ye Li Guo-Qing Yang Xiao-Hui†

(School of Physical Science and Technology, Southwest University, Chongqing 400715, China)

(Received 2 June 2021; revised manuscript received 14 July 2021)

Abstract

Metal halide perovskite light-emitting diodes have attracted much attention due to their excellent characteristics such as low-cost solution-processing, high luminous efficiency and excellent color purity. However, low luminous efficiency and spectrum stability of blue perovskite light-emitting device restrict the further development of perovskite materials in the field of displays and lighting. Here in this work, we study the effects of ammonium thiocyanate (NH_4SCN) addition on the morphology, crystal structure, photo-physics, charge transport and electroluminescence properties of quasi-two-dimensional mixed-halide perovskite films by measuring scanning electron microscope (SEM), X-ray diffraction (XRD), UV-Vis spectrum, steady-state photoluminescence (PL), and transient PL and analyzing the current density–voltage characteristics of hole-dominated device and current density-voltage-luminance plots of light-emitting device. The results indicate that ammonium thiocyanate (NH_4SCN) can effectively passivate the defects, improve the crystallinity, and modulate the phase distribution of quasi-two-dimensional mixed-halide perovskite film, thereby increasing charge transport and luminescent efficiency. Notably, PL intensity of the 20%- NH_4SCN sample is 1.7 times higher than that of the control sample, which is attributed to the defect passivation effect of NH_4SCN probably due to the Lewis acid-base interaction with Pb^{2+} . Meanwhile, the hole mobility of the 20%- NH_4SCN sample is measured to be $1.31 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$, which is much higher than that of the control sample ($3.58 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$). As a result, sky-blue quasi-two-dimensional mixed-halide perovskite light-emitting diode with 20%- NH_4SCN possesses an EL maximum at 486 nm and a maximum external quantum efficiency (EQE) of 5.83% and a luminance of 1258 cd/m^2 , which are 6.7 and 3.6 times higher than those of the control device without NH_4SCN , respectively. At the same time, the EL spectra of the 20%- NH_4SCN device are barely changed under different operating voltages, whereas the EL spectra of the control device show a 7–10 nm red-shift under the same condition, indicating that the NH_4SCN addition inhibits halide phase separation and improves the EL spectrum stability. In addition, the T_{50} operational life-time of the 20%- NH_4SCN device is measured to be about 110 s, which is superior to that of the control device (39 s) due to improved film quality of NH_4SCN -modified sample. This research provides a simple and effective method to improve the performances of quasi-two-dimensional mixed-halide perovskite blue-emitting diodes.

Keywords: quasi-two-dimensional mixed-halide perovskites, blue-emitting diodes, ammonium thiocyanate, defect passivation

PACS: 85.60.Jb, 78.60.Fi, 73.50.Gr

DOI: [10.7498/aps.70.20211046](https://doi.org/10.7498/aps.70.20211046)

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 11474232).

† Corresponding author. E-mail: xhyang@swu.edu.cn