

锡基钙钛矿的研究进展及其在发光二极管中的应用

余毅 安治东 蔡晓艺 郭明磊 敬承斌 李艳青

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

Yu Yi An Zhi-Dong Cai Xiao-Yi Guo Ming-Lei Jing Cheng-Bin Li Yan-Qing

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 70, 048503 (2021) DOI: 10.7498/aps.70.20201284

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.70.20201284>

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

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>

钙钛矿发光二极管光提取性能增强的研究进展

Research progress of enhancing perovskite light emitting diodes with light extraction

物理学报. 2020, 69(21): 218501 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20200755>

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>

溶液法制备的金属掺杂氧化镍空穴注入层在钙钛矿发光二极管上的应用

Perovskite light-emitting diodes based on solution-processed metal-doped nickel oxide hole injection layer

物理学报. 2020, 69(1): 018101 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20191269>

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N型纳米晶硅氧电子注入层的钙钛矿发光二极管

Perovskite light-emitting diodes based on n-type nanocrystalline silicon oxide electron injection layer

物理学报. 2019, 68(12): 128103 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20190258>

综述

锡基钙钛矿的研究进展及其在
发光二极管中的应用*余毅¹⁾ 安治东²⁾ 蔡晓艺²⁾ 郭明磊²⁾ 敬承斌^{1)†} 李艳青^{1)‡}

1) (华东师范大学物理与电子科学学院, 教育部纳米光电与先进仪器工程研究中心, 上海 200241)

2) (苏州大学功能纳米与软物质研究院, 江苏省碳基功能材料与器件重点实验室, 苏州 215123)

(2020 年 8 月 8 日收到; 2020 年 10 月 8 日收到修改稿)

卤化铅钙钛矿由于具有高吸收系数、高载流子迁移率、高缺陷容忍度和高光致发光效率等优越的光电子性能, 近年来引起了人们的广泛关注. 然而, 可能阻碍其商业应用的关键是铅元素的存在引起的毒性问题. 为了解决这一毒性问题, 谨慎而有策略地用其他无毒候选元素替代 Pb^{2+} 是一个很有前途的方向. 锡具有和铅相似的结构和性质, 是目前最有希望替代铅的元素, 这也引起了研究者们广泛的兴趣及进一步的研究. 本文综述了近年来锡基钙钛矿的研究进展及其在发光二极管中的应用. 首先, 介绍了一些适合应用于发光二极管的锡基钙钛矿材料的合成方法. 然后, 分析了不同价态下锡基钙钛矿的晶体结构和光电性质. 在此基础上讨论了锡基钙钛矿材料在发光器件中的应用, 并总结了提高锡基钙钛矿性能的一些措施. 最后提出了锡基钙钛矿当前遇到的重大挑战, 并提出了可能的解决方案, 有助于实现高性能锡基卤化物钙钛矿发光二极管. 基于这篇综述, 以期对锡基卤化物材料及其在发光二极管中的应用有深入了解, 进而推动锡基钙钛矿发光二极管的发展.

关键词: 卤化铅钙钛矿, 锡基钙钛矿, 发光二极管**PACS:** 85.60.Jb, 81.07.Pr, 78.60.Fi**DOI:** 10.7498/aps.70.20201284

1 引言

卤化铅钙钛矿 (三维结构通式 APbX_3 (A 为 CH_3NH_3^+ , $\text{CH}(\text{NH}_2)_2^+$ 或碱金属离子 Cs^+ 等; X 为卤素阴离子 Cl^- , Br^- 或 I^-)), 具有高光谱纯度、适宜可调谐的带隙、高光致发光量子产率 (photoluminescence quantum yield, PLQY) 和高载流子迁移率等突出特性^[1,2]. 这些优异的光电特性使得它们非常适合用于显示器和一般照明的发光二极管, 从而保证了高发光效率、宽色域或高显色指数. 在短短几年间, 钙钛矿发光二极管 (perovskite light

emitting diodes, PeLEDs) 迅速发展, 绿光、红光和近红外钙钛矿发光二极管的外量子效率 (external quantum efficiency, EQE) 从不到 1% 迅速发展超过 20%^[2-5]. 其他的一些特性, 如电流效率 (current efficiency, CE) 和亮度, 也接近有机发光二极管 (organic light emitting diodes, OLEDs) 和量子点发光二极管 (quantum dot light emitting diodes, QLEDs) 的最高值^[6]. 钙钛矿发光二极管相较 OLEDs 和 QLEDs, 还具有成本低和原材料易于合成等优点, 有潜力实现大规模商业应用^[7,8]. 此外, 长载流子扩散长度、高吸收系数和高缺陷容忍度等优异的光电性质^[9-12], 使得卤化铅钙钛矿在电

* 国家自然科学基金 (批准号: 61520106012, 61722404, 51873138) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: cbjing@ee.ecnu.edu.cn

‡ 通信作者. E-mail: yqli@phy.ecnu.edu.cn

池及光电探测器等方面都有巨大的应用潜力^[13–21].

尽管卤化铅钙钛矿在 LED 和其他应用中显示出诱人的前景, 但是这些材料仍有两个致命的弱点——稳定性差和毒性高^[22–24], 使其走向产业化受到限制. 前者可通过选择合适的有机长链阳离子形成准二维层状钙钛矿结构, 实现增强器件稳定性的同时又提高光电性能^[25,26]. 而铅元素的存在所带来的毒性问题是不能忽视的, 不仅危害人类和动物的生命, 而且会破坏当地的生态环境^[27,28]. 此外, 卤化铅钙钛矿实际应用时可能会遇到各国的管制, 例如欧盟的《有害物质限制条例》文件中要求任何电子产品中分离组分中铅的含量要低于 1000 ppm, 而其他国家很快也将推出类似的法规^[14,29]. 因此, 有必要开发一种新型钙钛矿或钙钛矿变体, 既能解决毒性问题, 又能保持铅基钙钛矿材料的优异的光电特性.

	13	14	15	16
4	Ga	Ge	As	Se
5	In	Sn	Sb	Te
6	Tl	Pb	Bi	Po
7	Nh	Fl	Mc	Lv

图 1 元素周期表中与铅相邻的元素^[30]

Fig. 1. Elements adjacent to lead in the periodic table^[30].

近年来, 一些文章报道了一些铅的替代品, 如铋、锡、锑和其他过渡金属元素 (图 1)^[13,31,32]. 其中最有希望的替代品是锡 (Sn). 锡和铅属于同一主族元素, 有非常相似的物理化学性质, 同时它的毒性非常低^[28,33,34]. 在钙钛矿结构中, Sn^{2+} 金属阳离子与 Pb^{2+} s^2 价电子构型相似, 离子半径大小相近 (Pb^{2+} : 119 pm; Sn^{2+} : 110 pm), 因此 Sn^{2+} 是 Pb^{2+} 的良好替代品^[35]. 此外, 与铅基钙钛矿相比, 锡基钙钛矿具有更窄的带隙和更高的电荷迁移率^[36]. 最重要的是, 锡基钙钛矿暴露于环境空气后降解形成的 SnO_2 是一种环保型材料, 不会对环境造成污染^[31]. 综上, 可以看出锡是目前很有前途的铅替代品. 虽然目前锡基钙钛矿发光二极管的性能远逊于铅基钙钛矿发光二极管^[37–39], 但随着锡基钙钛矿光电性能和稳定性的不断提高, 很有希望取代铅实现钙钛矿发光二极管的商业化.

Sn 作为第四主族的金属元素, 具有 +2 价和

+4 价两种氧化态, 可以形成两种不同构型的钙钛矿晶体. 二价锡可以在 APbX_3 中直接取代铅, 形成经典的钙钛矿结构, 通式为 ASnX_3 . 基于二价锡的钙钛矿可用于制备性能优异的 LED, 但是 Sn^{2+} 易氧化为 Sn^{4+} 是影响其稳定性的一大问题^[37,40–42]. 目前解决这个问题的方法主要有两种: 第一种是抑制 Sn^{2+} 的氧化; 第二种是用更稳定的 Sn^{4+} 替换 Sn^{2+} ^[32,43]. 用 Sn^{4+} 替换 Sn^{2+} 后形成的空位有序双钙钛矿通式为 A_2SnX_6 , 结构上与 ASnX_3 类似, 但有一半的 B 位原子缺失. 这种空位有序双钙钛矿的一个典型例子是 Cs_2SnCl_6 , 一种离子型钙钛矿, 具有固有的 n 型导电性、高载流子迁移率和高吸光系数, 在光伏方面有很大的应用潜力^[44–46].

随着无铅钙钛矿材料的快速发展, 近年来一些综述文章重点介绍了无铅钙钛矿在光伏器件, 以及无铅钙钛矿的晶体结构、合成方法、光学和电学性能等方面的研究进展^[23,29,31,35], 也有一些文章展示了无铅钙钛矿在 PeLEDs 方面的进展^[39,47,48]. 而锡作为目前最有前途的铅替代品, 系统概述锡基 PeLEDs 的相关内容是非常有必要的. 本文综述了锡基钙钛矿的研究进展及其在发光二极管中的应用, 希望对无铅钙钛矿发光二极管的发展起到一定的促进作用. 首先, 介绍了一些适合应用于 PeLEDs 的锡基钙钛矿材料的合成方法. 然后分析了不同价态锡基钙钛矿的晶体结构和光电性质. 接下来讨论了锡基钙钛矿材料在发光器件中的应用, 并总结了一些提高锡基 PeLEDs 性能的方法. 最后, 提出了当前遇到的挑战和可能的解决方案, 希望能对锡基卤化物材料的制备方法和光电性质有一个深入的了解, 进而探讨它在钙钛矿发光二极管中的应用, 早日实现钙钛矿发光二极管的商业化应用.

2 锡基钙钛矿的制备方法

虽然锡基钙钛矿太阳能电池在光电转换效率和稳定性方面取得了很大的进展, 但在发光器件方面仍有许多挑战尚未解决. 目前已经开发了多种制备锡基钙钛矿晶体的方法, 如溶液法^[49–51], 热蒸发法^[52–54], 蒸汽辅助方法^[55–57]. 然而, 这些方法适合制备太阳能电池用的钙钛矿晶体, 但不能完全适用于发光二极管. 本节中将简要介绍适用于发光二极管的锡基钙钛矿晶体的制备方法, 具体包括溶液法、水热法、热注入法、固相反应法和气相沉积法.

2.1 溶液法

溶液法广泛应用于钙钛矿材料和器件的制备. 通常我们所采用的溶液法, 首先是将原料按一定的摩尔比混合溶解在二甲基甲酰胺 (DMF) 或二甲基亚砜 (DMSO) 溶液中, 获得钙钛矿前驱液, 再将钙钛矿前驱体溶液旋涂成薄膜, 经热退火即可获得钙钛矿晶体^[37,58]. 然而, 溶液法合成的钙钛矿薄膜通常呈海绵状形貌, 导致器件性能较差. 因此, 可采用反溶剂法等策略来提高薄膜质量^[58]. 例如用甲苯滴液法制备的器件性能优于室温一步溶液法制备的器件, 薄膜质量较好, 非辐射复合率较低^[58]. 图 2(a) 展示了二维锡基钙钛矿薄膜的旋涂工艺. 在 DMF 和 DMSO 的混合溶剂中, 将 TEAI 和

SnI_2 以 2:1 的摩尔比混合形成钙钛矿前驱体, 此时一步旋涂形成的薄膜形貌较差. 随后采用甲苯反溶剂快速结晶, 可得到致密平整的薄膜^[59].

2.2 热注入法

热注入法作为制备钙钛矿的常用方法, 也是制备锡基钙钛矿材料的有效方法. 首先在氮气和高温条件下获得前驱体溶液, 在合适的温度下将前驱体溶液注入到氮气保护下的高温反应溶液中, 使纳米晶体快速成核并生长, 经过冰水浴冷却后离心即可获得纳米晶. 2016 年, Jellicoe 等^[60]首次报道了热注入法合成了带隙可调的锡基 CsSnX_3 纳米晶. 他们将 SnX_2 溶解在温和还原性的配位溶剂三正基膦中, 获得前驱体溶液. 然后将该溶液注入含有油

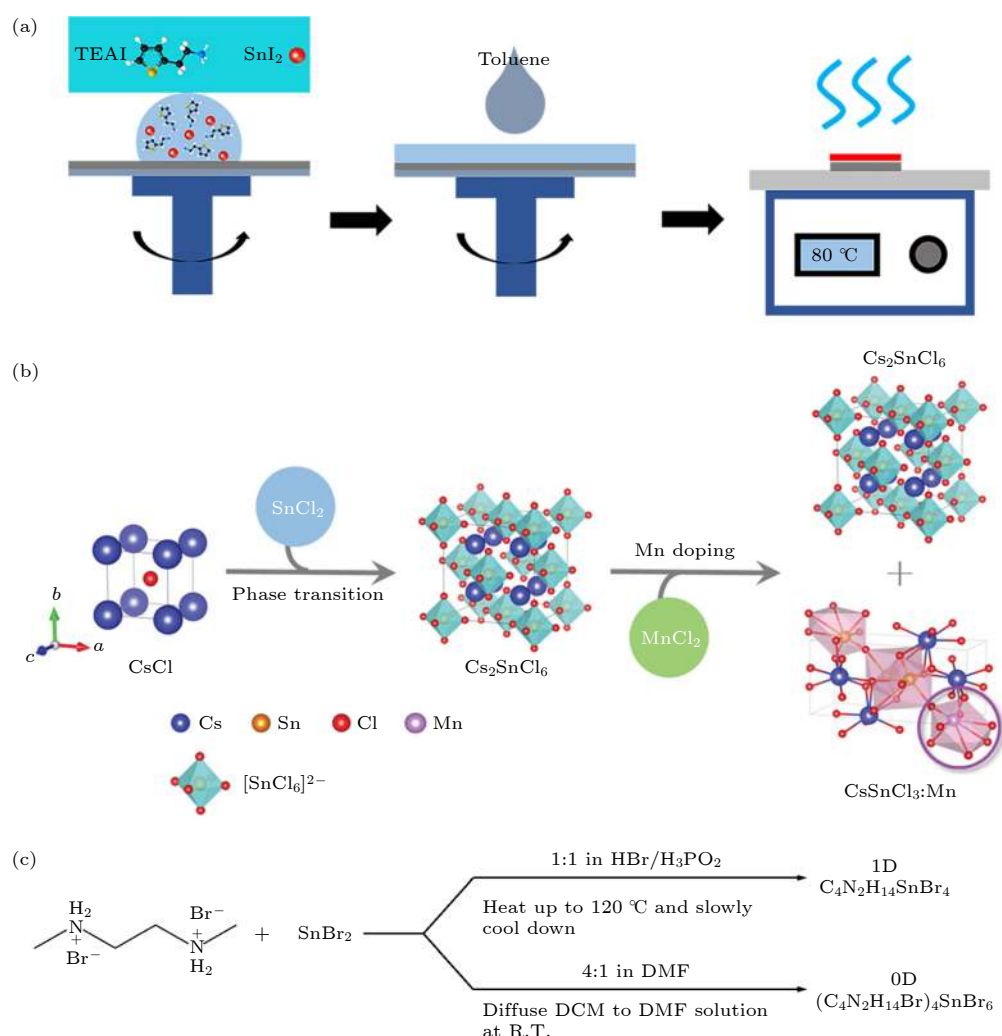


图 2 (a) 二维锡基钙钛矿薄膜的制备过程示意图^[59]; (b) Cs_2SnCl_6 纳米晶的形成和 Mn^{2+} 离子掺杂机制示意图^[45]; (c) 控制合成条件制备 1D 和 0D 溴化锡钙钛矿示意图^[62]

Fig. 2. (a) Schematic illustration of the fabrication process for 2D tin-based perovskite thin films by solution method^[59]; (b) schematic illustration of the Cs_2SnCl_6 NC formation and Mn^{2+} ion doping mechanisms^[45]; (c) synthetic schemes for the preparations of 1D and 0D Sn bromide perovskites by carefully controlling synthetic conditions^[62].

酸和油胺的 Cs_2CO_3 高温溶液中, 此时 Cs_2CO_3 溶液温度为 170 °C, 获得稳定的 CsSnX_3 钙钛矿纳米晶. Zhang 等^[40] 采用热注入法合成了无铅 $(\text{OAm})_2\text{SnBr}_4$ 二维钙钛矿晶体. 此外, Lin 等^[45] 报道了通过热注入成功合成四价锡基 Cs_2SnCl_6 钙钛矿纳米晶. 如图 2(b) 所示, 采用热注入法, 可以很容易地合成纯净的 Cs_2SnCl_6 纳米晶, 而不需要添加金属离子. 掺杂 $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 后, 出现了 Cs_2SnCl_6 到 CsSnCl_3 的相变. 随着 Mn 离子逐渐掺杂到 Cs_2SnCl_6 中, 得到了具有双波长发射的 $\text{CsSnCl}_3:\text{Mn}^{2+}$ 纳米晶, 呈现出蓝光到亮红色的发光. 该化合物在大气环境中表现出极强的水氧稳定性^[61].

2.3 水热法

与溶液法类似, 水热法是制备钙钛矿晶体的常用方法^[19,44,46]. 通常是将前驱体水溶液放入反应釜中, 在高温高压条件下反应, 经分离洗涤后得到晶体的方法^[44,46]. Li 等^[44,46] 通过水热法成功合成了铋掺杂的 Cs_2SnCl_6 晶体. 在高压反应釜中, 在氯化铯、氯化锡和氯化铋混合溶液中加入盐酸水溶液, 180 °C 条件下加热 10 h 产生饱和溶液, 然后将其从 180 °C 缓慢冷却至室温 20 h, 诱导粒子成核和生长. 过滤分离、并用甲醇洗涤后即可得到 $\text{Cs}_2\text{SnCl}_6:\text{Bi}^{3+}$ 的白色晶体. 此外, Zhou 等^[62] 报道了通过水热法成功合成低维钙钛矿晶体. 如图 2(c) 所示, 通过在 HBr 和 H_3PO_2 的混合溶液中反应等量的 SnBr_2 和 $\text{C}_4\text{H}_{14}\text{N}_2\text{Br}_2$, 加热搅拌使固体反应物溶解, 冷却至室温后, 可以得到一维溴化锡钙钛矿晶体.

2.4 其他方法

除上述制备方法外, 可使用固态反应、气相沉积等方法合成锡基发光用钙钛矿晶体. 2012 年, Chung 等^[63] 通过固态反应得到了具有高导电性和强近红外发光的黑相 CsSnI_3 . 2018 年, Benin 等^[64] 通过固态反应得到 0 D 卤化锡钙钛矿 Cs_4SnBr_6 , 表现出以 540 nm 为中心的室温宽带光致发光, PLQY 为 $15\% \pm 5\%$. 当 Cs_4SnBr_6 加热到 380 °C 以上时, Cs_4SnBr_6 会发生体系分解. 因此, 不能通过冷却固态反应物得到相纯的 Cs_4SnBr_6 . Cs_4SnBr_6 的纯相合成可通过退火 CsBr 和 SnBr_2 的固体混合物实现. 将 CsBr (4.5 份) 和 SnBr_2 (1 份) 的混合物固体颗粒密封在 Pyrex(一种耐热玻璃) 管中, 加热到 350 °C, 持续 60 h, 将管子打开, 在手套箱中再重复一次上述过程, 退火后即可得到所需的纯

相 Cs_4SnBr_6 . Yuan 等^[65] 报道通过气相沉积法得到 CsSnX_3 薄膜, 在他们的实验中, 通过气相沉积法依次沉积薄的 SnX_2 和 CsX 薄膜, 然后进行热退火, 通过相互扩散, 获得了平滑、均匀、全覆盖的 CsSnX_3 薄膜, 其晶粒尺寸极小, 约为 60 nm.

3 卤化锡钙钛矿的结构和性质

为了实现高效的钙钛矿发光二极管, 了解钙钛矿的晶体结构、电子结构和光电性质是很有必要的. Sn 元素具有 +2 价和稍稳定的 +4 价两种主要氧化态, 因而形成两种不同类型的钙钛矿晶体. 下面将根据 Sn 氧化态分类讨论锡基钙钛矿的性能.

3.1 二价锡基钙钛矿

3.1.1 晶体结构

该类钙钛矿通式为 ABX_3 , 在图 3(a) 所示的晶体结构中, 12 配位的 A 位阳离子位于顶角, 中心处的金属阳离子 B 和 6 个最近邻阴离子 X 形成 8 个平面, 从而形成 BX_6 的八面体结构, 各个八面体通过共同的顶点连接可伸展成为无限延伸的三维 (3D) 钙钛矿结构. 此外, 容忍因子 t 和八面体因子 μ 由下面公式获得^[60, 66, 67]

$$t = \frac{R_A + R_X}{\sqrt{2}(R_B + R_X)}, \quad \mu = R_B/R_X$$

其中, R_A , R_B , R_X 表示 A, B, X 离子的有效半径. 具体地说, t 应该接近 0.9 到 1.0 的范围, 以获得立方相晶体结构, μ 应该超过 0.41, 这是一个较稳定的状态^[4]. 根据上述两个因子, Yin 等^[68] 总结了一系列常用的 Sn(II) 的卤化锡钙钛矿的 t 和 μ 值, 如图 3(c) 和图 3(d) 所示. 可以发现有机/无机杂化卤化锡 (II) 钙钛矿的 t 值更接近于 1, 如 FASnCl_3 , MASnCl_3 , CsSnCl_3 的值在 0.95—0.85 之间. 因此, 不改变卤素成分条件下, 调整 A 位成分可以改善钙钛矿的稳定性. 另外, 如果卤素的成分从 Cl 变为 I, 稳定性就会下降. 以 CsSnX_3 为例, 图 3(b) 所示 X 射线衍射的结果, 可以看出 CsSnCl_3 属于高度对称的 $Pm\bar{3}m$ 立方相钙钛矿结构, 稳定性更好, 而 CsSnBr_3 和 CsSnI_3 纳米晶属于对称性较低的正交晶系的 $Pnma$ 空间群, 这些结果与容忍因子和八面体因子的计算吻合^[69]. 综上所述, 可以通过计算容忍因子和八面体因子, 判断晶体稳定性, 作为锡基钙钛矿组分设计的理论依据.

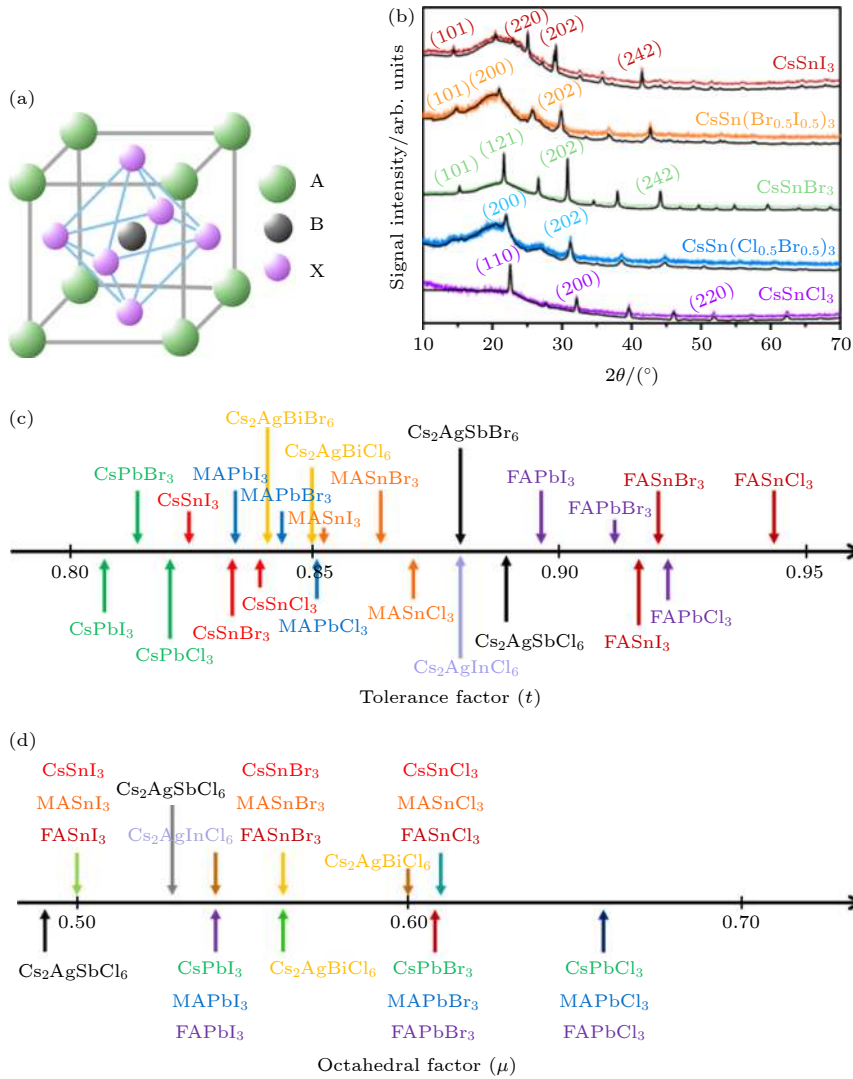


图 3 (a) ABX₃ 钙钛矿晶体的晶胞^[70]; (b) CsSnX₃ (X = Cl, Cl_{0.5}Br_{0.5}, Br, Br_{0.5}I_{0.5}, I) 钙钛矿纳米晶的 PXRD 谱图^[60]; (c) 各种钙钛矿的容差因子 (t); (d) 各种钙钛矿的八面体因子 (μ)^[68]

Fig. 3. (a) Unit cell of ABX₃ perovskite crystal^[70]; (b) PXRD spectra of CsSnX₃ (X = Cl, Cl_{0.5}Br_{0.5}, Br, Br_{0.5}I_{0.5}, I) perovskite nanocrystals^[60]; (c) tolerance factor (t) of various perovskites; (d) octahedral factor (μ) of various perovskites^[68].

3.1.2 电子结构与光学带隙

为了深入研究锡基钙钛矿的光电性质, 电子结构和态密度的计算是非常有必要的^[71]. 如图 4(a) 所示, 以 MASnI₃ 为例, 价带顶 (valence band maximum, VBM) 的主导部分为 I p 状态, 导带底 (conduction band minimum, CBM) 的主导部分为 Sn p 状态^[72–74]. 对于图 4(b) 中的铅基 MAPbI₃, 导带底主导部分为 Pb p 态, 价带顶主导部分为 Pb s 态和 I p 态^[12]. Goyal 等^[72] 研究了金属离子掺杂引起带隙变化的起源, 并总结了 A, B, X 位离子对价带顶和导带底的影响. 通过理论计算结合实验测量, 得出 VBM 和 CBM 的主导成分取决于 B, X 位点离子的综合作用, 而不是 MA⁺离子^[72]. Huang 等^[75] 在 2013 年对 α 相的 CsSnI₃、CsSnBr₃

和 CsSnCl₃ 研究中, 也得到类似的结论, 即 VBM 和 CBM 的主导成分取决于 B, X 位点离子的综合作用. 在图 4(c) 中, 采用准粒子自洽 GW (quasiparticle self-consistent GW, QSGW) 方法对 α -CsSnI₃ 立方相进行分析, 结果表明 VBM 被 I p 态占据, 而 CBM 被 Sn p 态占据, 这与有机/无机 Sn(II) 钙钛矿的结果一致. 值得注意的是, 与 α -CsSnI₃ 立方相相比, α 相 CsSnBr₃ 和 α 相 CsSnCl₃ 的 VBM 整体呈下降趋势, 表明存在较深的 Br 和 Cl 能级. 对二维 BZA₂SnX₄ 钙钛矿, DFT 计算结果如图 4(d) 和 4(e) 所示, 表明 VBM 是由 Sn 的 s 态和卤素的 p 态共同决定 (尤其是后者), 而 CBM 是由 Sn 的 p 态决定, 这与 3D 钙钛矿类似.

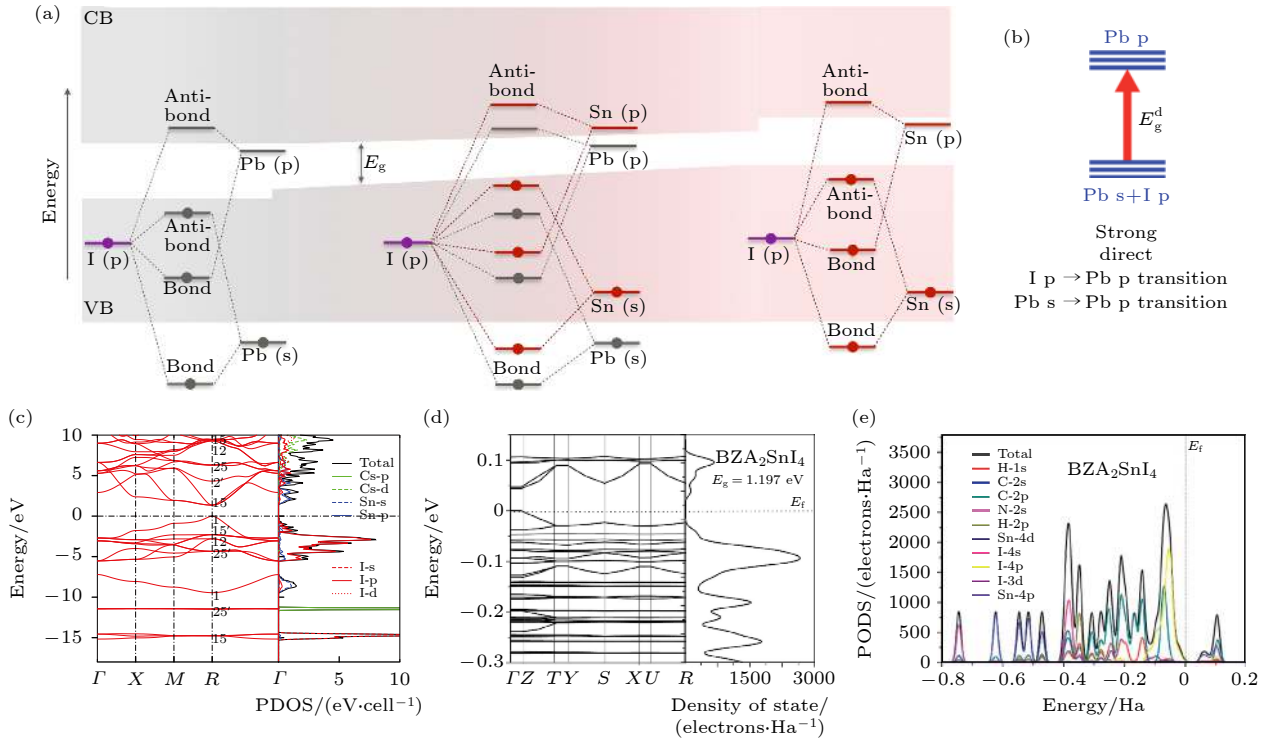


图 4 (a) 概述 $\text{MA}(\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x)\text{I}_3$ 中带隙变化起源的示意图, 阴影区域代表价带和导带^[72]; (b) 卤化物钙钛矿太阳能电池的光学吸收原理图^[12]; (c) $\alpha\text{-CsSnI}_3$, $\alpha\text{-CsSnBr}_3$, and $\alpha\text{-CsSnCl}_3$ 的 QSGW 带结构和部分态密度^[75]; (d) BZA_2SnI_4 电子带结构的 DFT 计算; (e) BZA_2SnI_4 总态密度和部分态密度的 DFT 计算^[76]

Fig. 4. (a) Schematic summarizing the origin of the band gap bowing in $\text{MA}(\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x)\text{I}_3$, shaded regions represent the valence and conduction bands^[72]; (b) schematic optical absorption of halide perovskite solar cell absorber^[12]; (c) QSGW band structures and partial densities of states of $\alpha\text{-CsSnI}_3$, $\alpha\text{-CsSnBr}_3$, and $\alpha\text{-CsSnCl}_3$ ^[75]; (d) DFT calculations of electronic band structures for BZA_2SnI_4 ; (e) DFT calculations of total and partial density of states (PDOS) for BZA_2SnI_4 ^[76].

在光电子器件的应用中, 能带的控制是非常重要的. 幸运的是, 与铅基钙钛矿相同, 二价锡的钙钛矿也具有带隙可调的特性. 通过改变卤化物组成的比例, 带隙从 1.69 eV 到 3.34 eV 连续可调^[77]. 对于块状 Sn(II) 基钙钛矿, Yuan 等^[65] 报道了 CsSnX_3 薄膜吸收和光致发光谱 (图 5(a)). CsSnCl_3 在 440 nm 附近出现峰值, 而 $\text{CsSnBr}_{0.5}\text{I}_{2.5}$ 的峰值位于近红外光区域 (~ 920 nm). 当 Cs^+ 被较小的氨基基团 MA^+ 取代时, PL 峰值会出现轻微的蓝移 (如图 5(b) 所示)^[78]. 当 X 位点离子由 Cl 离子取代为 I 离子时, 二维 Sn(II) 基钙钛矿与块状 Sn(II) 基钙钛矿的情况并不完全一致. 如图 5(a) 和 5(c) 所示, 与 CsSnX_3 薄膜相比, 二维 PEA_2SnX_4 的吸收光谱和 PL 光谱发生了蓝移. 这是由于维度调整导致的二维 PEA_2SnX_4 体系的带隙整体增大, 从而在 PL 光谱和吸收光谱中呈现出量子限域效应导致的蓝移现象^[41].

3.1.3 光电性质

Sn(II) 基 CsSnI_3 特点之一是具有高导电性,

且电导率与温度成反比, 表现出金属性质. 在电荷输运测量中, 图 6(a) 显示了电导率随温度变化的趋势. 每次加热循环后, 电导率会增大. 6 次加热循环后, 电导率将从 16 S/cm 增大到 208 S/cm^[79]. 因此, 热能可以增大载流子的浓度. 室温时, 原始材料载流子浓度很低 (小于 10^{17} cm^{-3}), 电阻率和载流子迁移率分别为 $0.9 \Omega \cdot \text{cm}$ 和 $585 \text{ cm}^2/(\text{V} \cdot \text{s})$.

MASnI_3 的电阻率随温度变化关系如图 6(b) 所示^[80]. 在碘化氢和乙醇的混合溶液中生长的 MASnI_3 具有金属性质, 其电阻率随温度的减小而减小. MASnI_3 在 300 K 时的电阻率为 $0.05 \Omega \cdot \text{cm}$, 是 10 K 时电阻率的 50 倍. 此外, 当 MASnI_3 由立方相变为正方相时, 在 110 K 左右出现电阻率滞回线, 说明电阻率对相变不敏感.

Takahashi 等^[80,81] 比较了 MASnI_3 和 FASnI_3 电阻率随时间变化的趋势. 从图 7(a) 和图 7(b) 可以看出, MASnI_3 和 FASnI_3 薄膜的电阻率在开始时呈下降趋势, 之后呈上升趋势, 但它们的拐点不同. 值得注意的是, FASnI_3 显示出与其结构相一

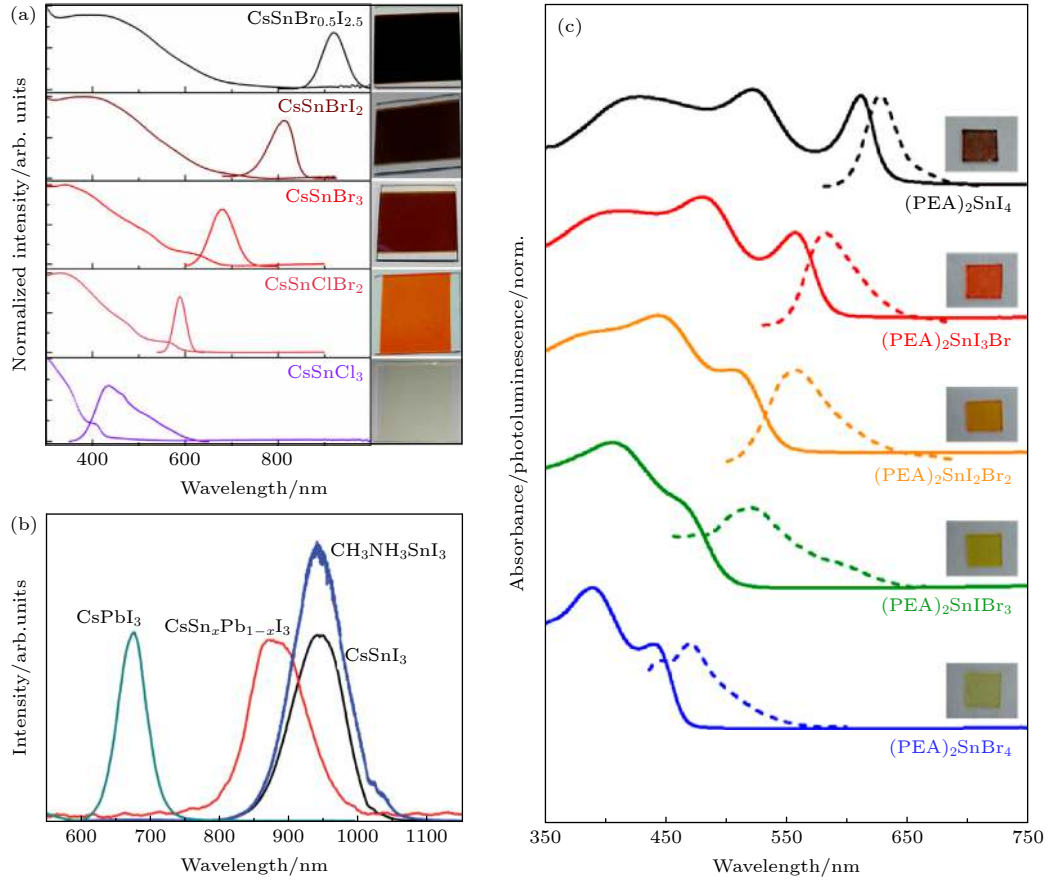


图 5 (a) 纯卤素和混合卤素的 CsSnX₃ 薄膜的归一化吸收光谱和稳态荧光光谱^[65]; (b) 不同阳离子 (CH₃NH₃⁺ 和 Pb²⁺) ABi₃ 的光致发光光谱^[78]; (c) (PEA)₂SnX₄ 的钙钛矿薄膜的归一化吸收 (实线) 和荧光 (虚线) 光谱^[41]

Fig. 5. (a) Normalized absorption spectra and steady-state PL spectra of CsSnX₃ films containing pure and mixed halides^[65]; (b) photoluminescence spectra for ABi₃ with different cations (CH₃NH₃⁺ and Pb²⁺)^[78]; (c) normalized absorbance (solid lines) and PL (dashed lines) spectra of (PEA)₂SnX₄ perovskite thin films processed on glass^[41].

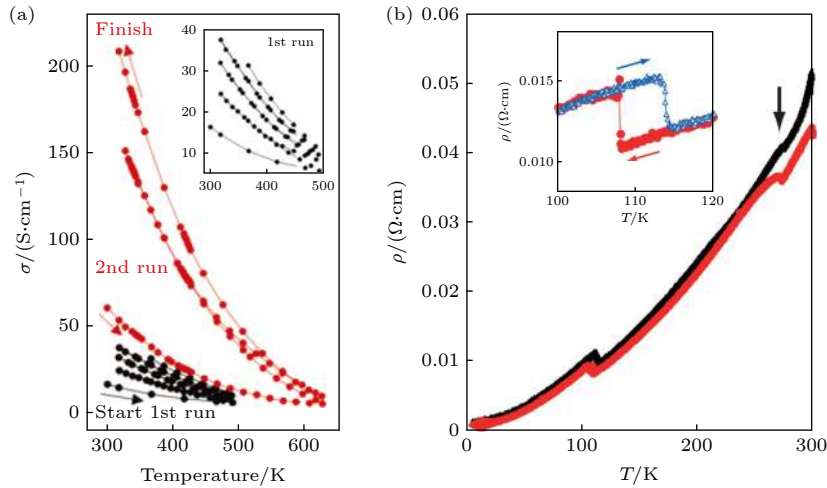


图 6 (a) CsSnI₃ 电导率随温度变化关系图^[79]; (b) 由 HI 溶液 (黑色) 生长的和由 EtOH 溶液 (红色) 生长的单晶 MASnI₃ 的电阻率与温度的关系^[80]

Fig. 6. (a) Temperature dependence of the electrical conductivity of CsSnI₃^[79]; (b) temperature dependence of the electrical resistivity of single-crystal MASnI₃ grown from the HI solution (black) and that grown from the EtOH solution (red)^[80].

致的非凡的电阻率. 在 Stoumpos 等^[36]的研究中, 300 K 时测量得到的 MaSnI₃ 和 FASnI₃ 的电阻率

分别是 0.49 Ω·cm 和 11.8 Ω·cm (图 7(c) 和图 7(d)). 由公式 $\mu = 1/ne\rho$ 可以得到, MASnI₃ 的电子迁移

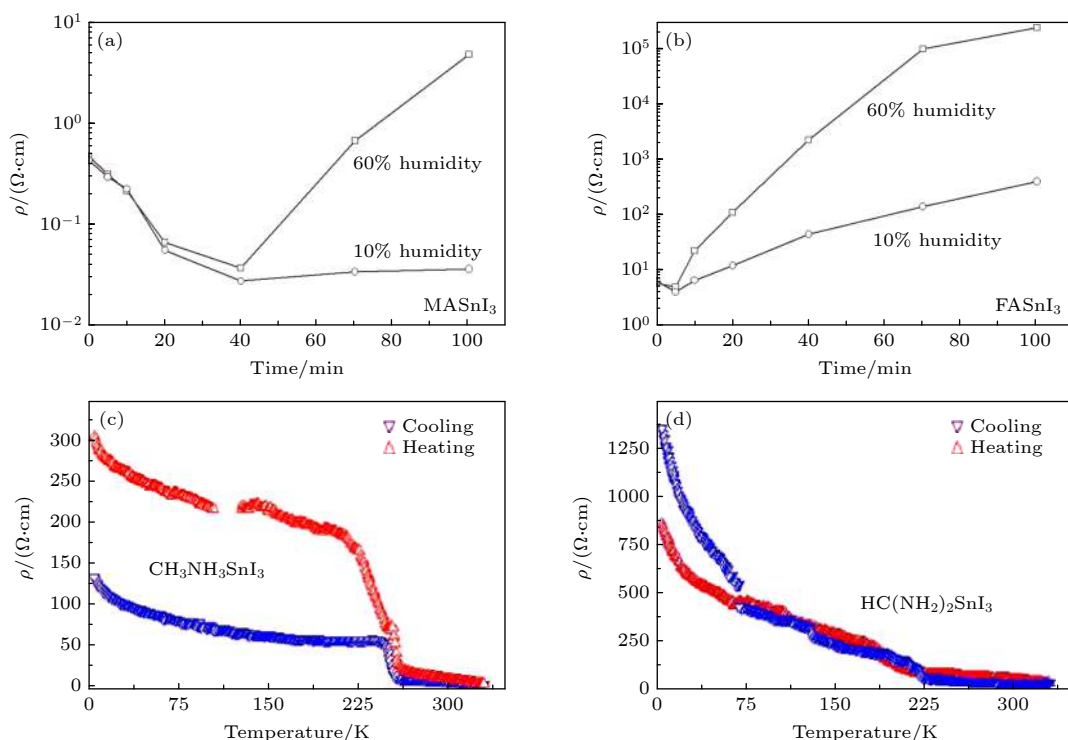


图 7 (a) MASnI₃ 和 (b) FASnI₃ 的电阻率在不同 RH 时随时间的变化关系^[82]; 由溶液法获得的 (c) MASnI₃ 和 (d) FASnI₃ 的单晶电阻率在 5—330 K 范围内随温度变化曲线^[36]

Fig. 7. Resistivity of (a) MASnI₃ and (b) FASnI₃ as a function of the aging time in air at 60% and 10% RH, respectively^[82]; single-crystal temperature-dependent resistivity plots of (c) MASnI₃ and (d) FASnI₃ in the 5–330 K temperature range. The specimens were obtained from the solution method^[36].

率为 $2320 \text{ cm}^2/(\text{V} \cdot \text{s})$, FASnI₃ 的电子迁移率为 $103 \text{ cm}^2/(\text{V} \cdot \text{s})$.

由于 3D 钙钛矿的激子结合能小, 在室温下容易降解, 导致其辐射复合效率低, 限制了其在发光领域的应用^[41]. 二维 RP(Ruddlesden–Popper) 钙钛矿具有高激子结合能 (E_b)、高环境稳定性和组分依赖光致发光等优异特性^[59]. 二维钙钛矿的光电性质可以通过改变有机阳离子大小和无机层的类型来调整^[42,59,83]. Hou 等^[19] 对 2D (RNH₂)₂SnBr₄ 材料 (C₈H₁₇NH₂)₂SnBr₄, (C₁₂H₂₅NH₂)₂SnBr₄, (C₁₈H₃₇NH₂)₂SnBr₄ 和 (OAm)₂SnBr₄ 进行了光电性质的研究. 实验发现, 通过增加碳链长度可以有效调整 PL 发射峰. 如图 8(a) 所示, (C₈H₁₇NH₂)₂SnBr₄, (C₁₂H₂₅NH₂)₂SnBr₄, (C₁₈H₃₇NH₂)₂SnBr₄ (以下简称 C8, C12 和 C18) 和 (OAm)₂SnBr₄ 的 PL 发射峰分别为 612, 616, 617 和 628 nm^[84,85]. 相对 C8, C12 和 C18 具有超长衰变寿命, 但 PLQY 相对较低. 在 316 nm 光激发下, C8 和 (OAm)₂SnBr₄ 的 PLQY 分别可以达到 54% 和 60%, 而 C12 和 C18 仅为 2% 左右^[6].

随着维数继续降低, 金属卤化物八面体的连接

逐渐减少, 光学和电学性质也与 3D 的不同, 结构上从 3D 的网络结构向 0D 的分子状孤立八面体转变. 在这种结构中, 由于光激发晶格的局部变形而形成自陷态激子. 这种强大的空间定位, 以及高维固体中固有的电子捕获过程的缺失, 有利于辐射复合^[38,64]. 由于量子约束结构中有效的激子自陷效应, 在 2D, 1D 和 0D 钙钛矿中都能观察到宽带发射. Zhou 等^[62,87] 报道了一系列宽带发射 0D 无铅溴化锡钙钛矿 (C₄N₂H₁₄X)₄SnX₆ (X = Br, I), 从图 8(b) 中可以看出, 单个金属卤化物八面体 (SnX₆)⁴⁺ 相互完全孤立, 并被有机配体 C₄N₂H₁₄X⁺ 包围. 光活性金属卤化物被宽带隙有机配体隔离, 导致金属卤化物之间没有相互作用或电子带形成, 使本体材料表现出单个金属卤化物的固有性质. 通过进一步整合溴和碘化金属卤化物八面体, 如图 8(c) 和 8(d) 所示, 单晶 0D 锡基混合卤素钙钛矿 (C₄N₂H₁₄Br)₄SnBr_xI_{6-x} ($x = 3$) 能实现略有红移的宽带黄光发射 (达到峰值 582 nm), 有一个很大的半峰宽为 126 nm 以及 85% 的光致发光量子效率 (photoluminescence quantum efficiency, PLQE).^[86]

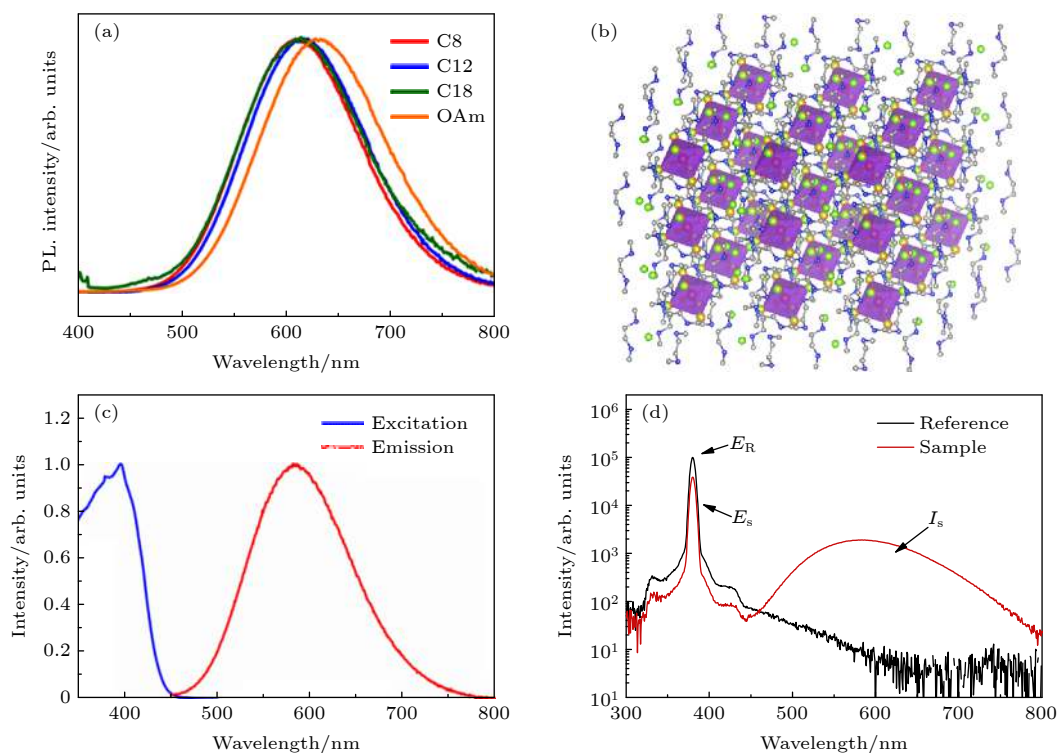


图 8 (a) $(\text{RNH}_2)_2\text{SnBr}_4$ 的光致发光光谱 (在 316 nm 光下激发)^[6]; (b) 由有机配体包围的 0D Sn 混合卤素钙钛矿 $(\text{C}_4\text{N}_2\text{H}_{14}\text{Br})_4\text{SnBr}_x\text{I}_{6-x}$ ($x=3$) 的单晶结构^[86]; (c) 室温下 $(\text{C}_4\text{N}_2\text{H}_{14}\text{Br})_4\text{SnBr}_x\text{I}_{6-x}$ 钙钛矿晶体的激发 (蓝线) 和发射 (红线) 光谱^[86]; (d) 由积分球收集的 $(\text{C}_4\text{N}_2\text{H}_{14}\text{Br})_4\text{SnBr}_x\text{I}_{6-x}$ ($x=3$) 晶体的参照和发射光谱^[86]

Fig. 8. (a) Photoluminescence spectra of $(\text{RNH}_2)_2\text{SnBr}_4$ (excited by 316 nm)^[6]; (b) single-crystal structure of the 0D Sn mixed-halide perovskite $(\text{C}_4\text{N}_2\text{H}_{14}\text{Br})_4\text{SnBr}_x\text{I}_{6-x}$ ($x=3$) surrounded by organic ligands^[86]; (c) excitation (blue line) and emission (red line) spectra of bulk Sn mixed-halide perovskite crystals at room temperature^[86]; (d) excitation line of reference and emission spectrum of $(\text{C}_4\text{N}_2\text{H}_{14}\text{Br})_4\text{SnBr}_x\text{I}_{6-x}$ ($x=3$) crystals collected by an integrating sphere^[86].

3.2 四价锡基钙钛矿

3.2.1 晶体结构

通式为 A_2BX_6 的空位有序双钙钛矿是一种新型钙钛矿, 结构上与 ABX_3 类似, 但有一半的 B 位原子缺失.^[88] Sn(II) 基钙钛矿 ASn(II)X_3 的问题在于, 由于其高激发态的 ns^2 态, Sn^{2+} 很容易被氧化为 Sn^{4+} , 进而导致钙钛矿相变, 形成空位有序双钙钛矿结构^[58,70,89]. Maughan 等^[88] 描述了 Cs_2SnI_6 的晶体结构 (图 9(a)), 孤立的 $[\text{BX}_6]^{2-}$ 八面体由 Cs^+ 阳离子桥接, 可以提供量子约束, 增强光致发光. 稳定的锡 (IV) 氧化态使得钙钛矿变体 $\text{A}_2\text{Sn(IV)X}_6$ 具有较高的稳定性, 同时具有一些优异的光电性质, 如直接带隙. Maughan 等^[90] 还比较了 A_2SnI_6 系列 ($\text{A} = \text{Cs}^+$, CH_3NH_3^+ 和 $\text{CH}(\text{NH}_2)_2^+$) 间的差别. 这三种化合物均呈现如图 9(b) 所示的空间群立方结构. 从图 9(c) 所示的精细化结构中可以看出, A 位离子改变过程中, 随着较大的 MA^+ 和 FA^+ 离子的引入, 晶胞的体积增大, 八面体间 I-I 的接

触距离增大. Funabiki 等^[54] 报道 MA_2SnI_6 粉末和薄膜结构与上述结果一致, 并发现 (111) 平面是能量最稳定的表面. 在 Maughan 等^[91] 的另一项研究中, 他们将上述的 A_2SnI_6 系列与 Rb_2SnI_6 进行了比较. 分析表明, Rb_2SnI_6 在 295 K 时为四方相钙钛矿结构 ($P4/mnc$), 在 100 K 时扭曲为低对称单斜钙钛矿结构 ($P21/n$). 然而, 在 Cs_2SnI_6 中没有观察到随温度变化的八面体畸变. 对于 A_2SnI_6 系列的容忍因子, Cs_2SnI_6 的 t 值计算结果为 0.998, $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_2\text{SnI}_6$, $(\text{CH}(\text{NH}_2)_2)_2\text{SnI}_6$ 和 Rb_2SnI_6 分别为 1.07, 1.16 和 0.959.

3.2.2 电子结构和光学带隙

虽然 Sn^{2+} 离子容易被氧化成 Sn^{4+} 离子, 但与 Sn^{4+} 相关的 Cs_2SnI_6 材料的 VBM 和 CBM 的主导成分与 Sn^{2+} 的情况类似, 由 B 位离子与 X 离子综合作用决定. 值得注意的是, Cs_2SnI_6 的电子结构表现出良好的 VB 和 CB 色散 (如图 10(a) 和 10(b)), 意味着具有较高的载流子迁移率^[81]. 这个结果在

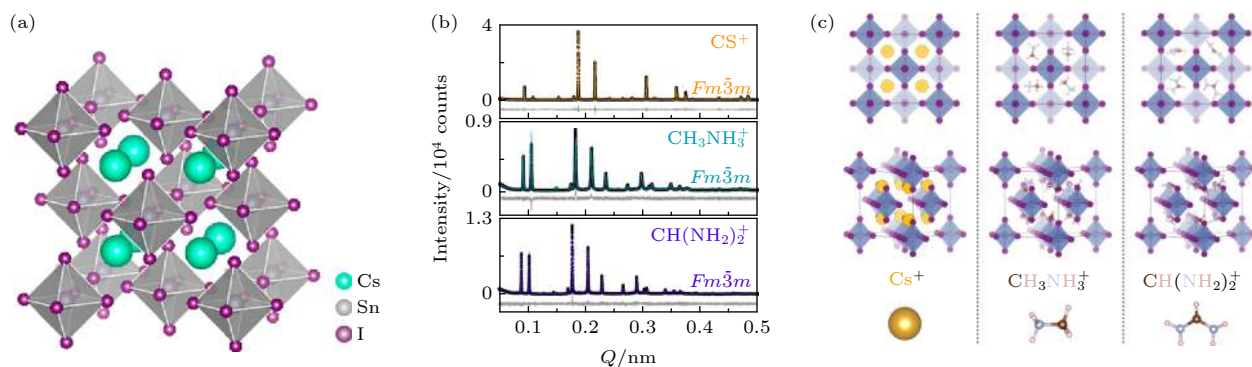


图9 (a) Cs_2SnI_6 的晶体结构^[22]; (b) A_2SnI_6 的粉末 X 射线衍射图样和 Rietveld 细化; (c) Cs_2SnI_6 , $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_2\text{SnI}_6$ 和 $(\text{CH}(\text{NH}_2)_2)_2\text{SnI}_6$ 的分离单元结构^[90]

Fig. 9. (a) Crystal structure of Cs_2SnI_6 ^[22]; (b) laboratory powder X-ray diffraction patterns and Rietveld refinements showing phase purity of the A_2SnI_6 series; (c) structures of Cs_2SnI_6 , $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_2\text{SnI}_6$, and $(\text{CH}(\text{NH}_2)_2)_2\text{SnI}_6$ showing the isolated octahedral units^[90].

Cs_2SnI_6 、 $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_2\text{SnI}_6$ 和 $(\text{CH}(\text{NH}_2)_2)_2\text{SnI}_6$ 的研究中再次出现^[90]. 为了进一步了解 $\text{Sn}(\text{IV})$ 基钙钛矿, 利用 HSE06 杂化泛函理论和自旋耦合效应 (spin-orbit coupling effects, SOC) 得到 Rb_2SnI_6 的电子结构如图 10(c) 和图 10(d) 所示, 发现 Rb_2SnI_6 具有 $\text{P4/mnc}(295 \text{ K})$ 和 $\text{P21/n}(100 \text{ K})$ 空间群结构. 与 Cs_2SnI_6 相比, 两种化合物在 VBM 中均表现出 I 5p 态, 而 CBM 中表现出 Sn 5p 与 I 5p 的杂化, 这与其他 $\text{Sn}(\text{IV})$ 基钙钛矿材料一致^[88,90]. 此外, Rb_2SnI_6 的结构为 P21/n 时, 计算得到的基础带隙远小于其 1.32 eV 的实验值. 相反, 对跃迁偶极矩的分析表明, 在两个空间群中基础带隙都是偶极子不允许的, 所以在价带最大值以下出现了约 0.30 eV 的下降. 通过紫外可见光谱分析, 计算 Rb_2SnI_6 P4/mnc 结构的带隙为 1.13 eV. 同样采用这种方法得到的 Cs_2SnI_6 的光学带隙为 1.23 eV, 与前人的研究结果一致^[90]. $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_2\text{SnI}_6$ 和 $(\text{CH}(\text{NH}_2)_2)_2\text{SnI}_6$ 的光学带隙分别为 1.35 eV 和 1.37 eV.

3.2.3 光电性质

虽然 Cs_2SnI_6 , MA_2SnI_6 , FA_2SnI_6 和 Rb_2SnI_6 都被认为是本征 n 型半导体, 同属于 A_2SnI_6 系列, 但它们的电学性质有所差异. 利用四探针对 A_2SnI_6 进行的电阻率测量, 研究随温度变化的电阻率特性. 如图 11(a) 所示, 冷却后 A_2SnI_6 钙钛矿的电阻率均呈上升趋势. 在室温下, Cs_2SnI_6 的电阻率为 $12 \Omega\cdot\text{cm}$, 而 MA_2SnI_6 和 FA_2SnI_6 的电阻率分别提高了近 100 倍和 10^5 倍. 如图 11(b) 所示, 室温下 Rb_2SnI_6 展现了电阻率约 $5 \times 10^5 \Omega\cdot\text{cm}$, 略小于

FA_2SnI_6 .

尽管所有化合物都显示出本征 n 型半导体特性, 相对于 Cs_2SnI_6 , Rb 取代的 $\text{Sn}(\text{IV})$ 钙钛矿的载流子迁移率降低了约 50 倍^[88]. 通常空位有序双钙钛矿的电子性质是由晶格动力学决定的, 基于钙钛矿容差因子的几何模型, 可以归纳总结 A_2SnI_6 系列中八面体倾斜和电荷传输之间的相互作用规律, 用于预测空位有序双钙钛矿中的电荷传输行为, 容差因子最接近 1 的钙钛矿材料将表现出更高的载流子迁移率. Cs_2SnI_6 , MA_2SnI_6 和 FA_2SnI_6 系列中, Cs_2SnI_6 容忍因子为 0.998, 最大载流子迁移率约为 $9 \text{ cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$, MA_2SnI_6 容忍因子为 1.07, 最大载流子迁移率约 $2.5 \text{ cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$, FA_2SnI_6 容忍因子为 1.16, 最大载流子迁移率约 $0.36 \text{ cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$ ^[90]. Rb_2SnI_6 的 t 值为 0.959, 载流子迁移率约为 $0.22 \text{ cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$, 如图 11(c) 所示.

众所周知, Sn^{4+} 基钙钛矿变体 (A_2SnX_6) 比 Sn^{2+} 基钙钛矿具有更好的稳定性以及一些有前景的光电特性, 如直接带隙. 而且它还具有孤立 $[\text{SnX}_6]$ 八面体的空位有序双钙钛矿结构, 可以提供量子限制效应, 增强光致发光. 然而, 这些化合物的光致发光性质很少被检测, 有报道显示, A_2SnX_6 系列中 Cs_2SnI_6 的 PLQY 低至 0.48%, 远远低于铅基钙钛矿^[92]. 掺杂是控制金属卤化物钙钛矿物理性质甚至诱导其产生新功能的有效方法, 阳离子掺杂可以改善 A_2SnX_6 空位有序双钙钛矿发光. Li 等^[44,46] 将 Bi^{3+} 或 Sb^{3+} 引入到空位有序双钙钛矿 Cs_2SnCl_6 中, 进行了光电性能测试, 并对比了不同掺杂比例时的发光性能. 结果显示, 无掺杂样品没有光致发光, 掺杂样品性能大大提高, 最佳掺杂比

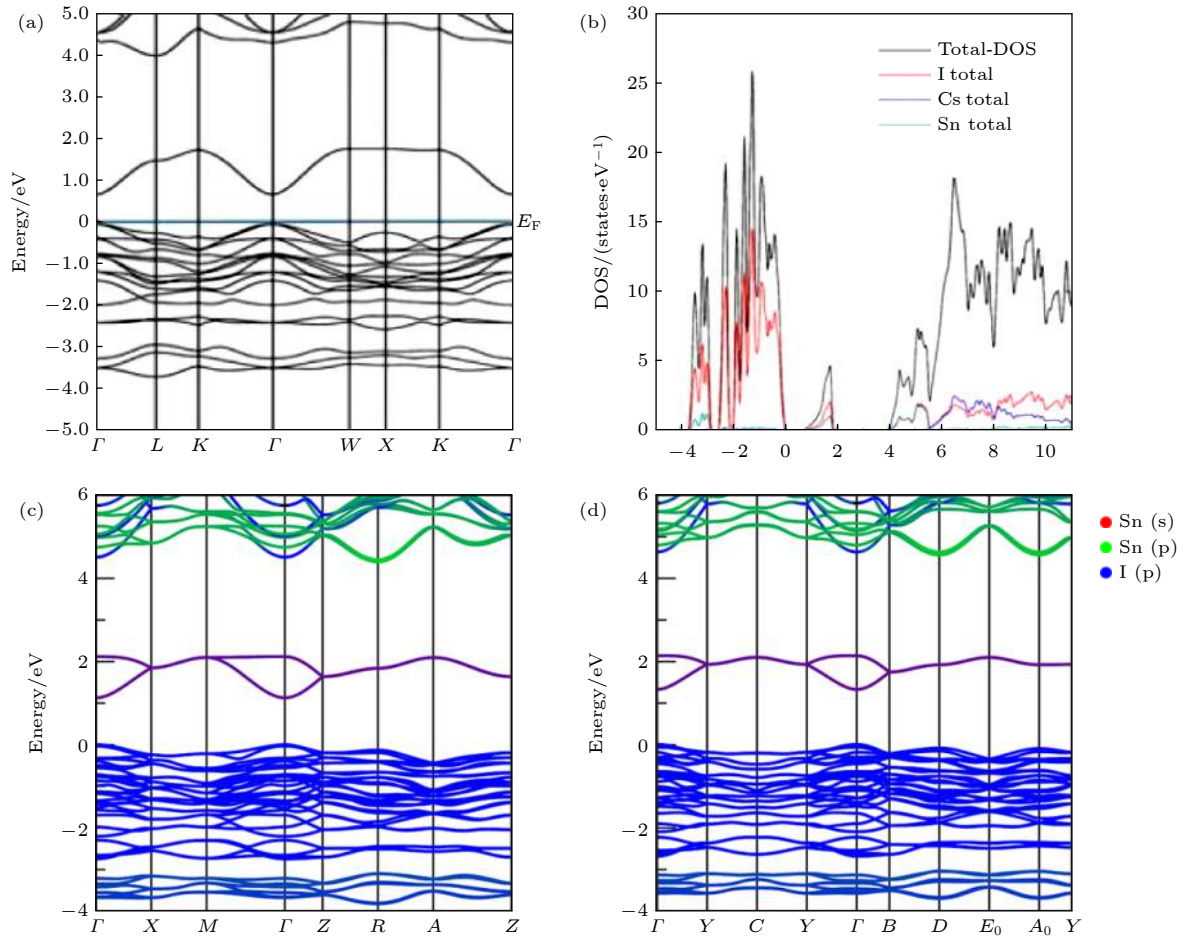


图 10 (a) 通过 GGA 功能计算的 Cs_2SnI_6 化合物的能带结构和 (b) PDOS^[81]; 使 HSE06+SOC 计算的 Rb_2SnI_6 的 (c) $P4/mnc$ 和 (d) $P2_1/n$ 相的能带结构^[91]

Fig. 10. (a) Calculated band structure and (b) PDOS of the Cs_2SnI_6 compound via the GGA functional^[81]; band structures calculated using HSE06+SOC for the (c) $P4/mnc$ and (d) $P2_1/n$ phases of Rb_2SnI_6 ^[91].

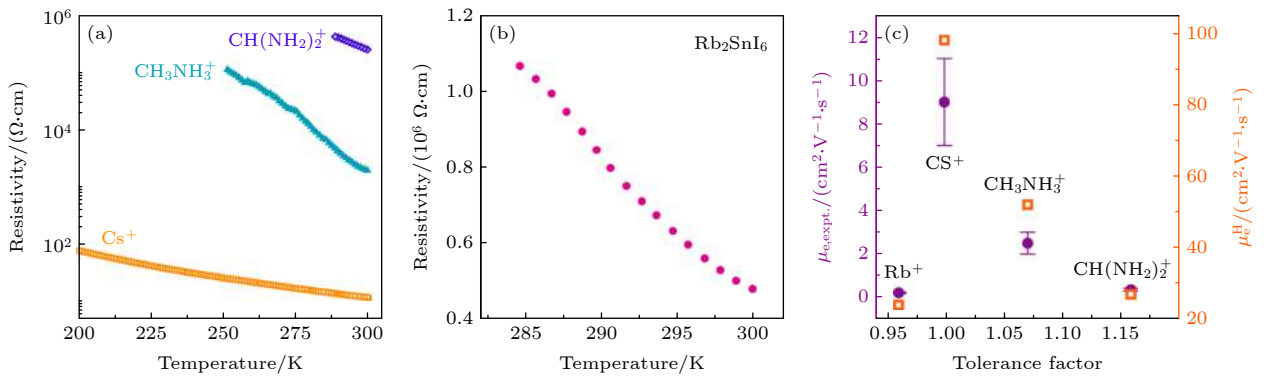


图 11 (a) A_2SnI_6 系列每个成员的电阻率作为温度的函数^[90]; (b) 使用 4 探针配置收集的 $\text{Rb}_2\text{SnI}_6(\text{IV})$ 的温度依赖性电阻率数据^[91]; (c) A_2SnI_6 空位有序双钙钛矿的实验和计算得出的 Hellwarth(μ_{eH}) 电子迁移率与钙钛矿容差因子的函数关系图^[91]

Fig. 11. (a) Electrical resistivity as a function of temperature for each member of the A_2SnI_6 series^[90]; (b) temperature-dependent resistivity data of rubidium tin(IV) iodide collected using a 4-probe configuration with Pt wires and Ag paste^[91]; (c) experimentally and computationally derived Hellwarth (μ_{eH}) electron mobilities of the A_2SnI_6 vacancy-ordered double perovskites plotted as a function of perovskite tolerance factor^[91].

例为 2.75%, 发光峰值在 455 nm 附近, PLQY 达到 78.9%, 接近铅基钙钛矿^[93]. 通过材料表征和第一性原理计算, Bi^{3+} 在 Sn 位点被纳入到 Cs_2SnCl_6

基体中, 并很好地形成 $\text{Bi}_{\text{Sn}}+\text{V}_{\text{Cl}}$ 缺陷复合物, 导致强蓝光发射^[46]. 在另一项研究中, 当掺杂剂变为 Sb^{3+} 时, 当掺杂比为 0.59% 时, PLQY 为 37%^[94].

4 锡基钙钛矿发光二极管

2016 年 Lai 等^[70]报道了第一个基于有机/无机杂化锡基钙钛矿 (MASnI_3) 的近红外光发光, 它具有低毒性、颜色可调、高色纯度和高效电荷输运性能等优异性能. 锡基钙钛矿在发光应用方面取得了迅速的进展, 但高效锡基钙钛矿发光二极管的实现仍然面临着一个严峻的挑战, 即 Sn^{2+} 的氧化. 如前所述, Pb^{2+} 被 Sn^{2+} 取代会降低钙钛矿材料的稳定性, Sn^{2+} 在大气环境下容易被氧化为 Sn^{4+} , 这导致在卤化锡钙钛矿中形成锡空位缺陷, 作为非辐射复合中心, 还会形成 p 型自掺杂, 大大降低器件性能^[42,95,96].

Hong 等^[58]首次对近红外全无机锡基钙钛矿 LED 进行了稳定性测试. 封装后的 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Sn}(\text{Br}_{1-x}\text{I}_x)_3$ 器件亮度会在测试开始后的 2 min 迅速降低, 6 min 后无发光. 对 CsSnI_3 薄膜也进行了稳定性测试 (图 12(a)), 将裸露的薄膜放置大气环境中, 记录其薄膜颜色随着时间的变化, 12 h 后由于锡的氧化, 薄膜几乎变成透明的. 使用玻璃封装的器件 (UV 胶封装但不使用干燥剂) 在 1 周后才开始出现颜色的变化. 这些结果表明, 锡基钙钛矿薄膜的稳定性还有待提高, 并且很多科研工作者进行了各种各样的尝试^[37,97–99]. 接下来将介绍一些锡基钙钛矿在发光二极管中的应用, 其中锡基 PeLEDs 主要集中在近红外和正红光区域 (电致发光峰为 630–640 nm).^[100–102] 进而讨论一些提高锡基发光二极管性能的策略, 包括维度调节、加锡补偿、添

加还原剂、以及金属离子掺杂等.

4.1 低维锡基钙钛矿

研究表明, 传统的 3D 有机卤化锡钙钛矿的导电率可以通过降低晶体维度来抑制, 从而提高器件性能^[41,103]. 二维 RP 钙钛矿的通式为 A_2BX_4 , 其中 A 为长链有机阳离子. 二维 RP 钙钛矿可以看作是自组装量子阱 (quantum wells, QW) 结构, 其中无机层作为量子阱, 间隔有机阳离子层作为量子势垒. 具有自组装 QW 结构的 2D 钙钛矿不仅表现出良好的稳定性, 而且表现出较高的 PLQE, 从而获得了高性能的 PeLEDs^[104]. 疏水有机链的加入不仅使钙钛矿的维数降低, 而且提高了稳定性和成膜质量, 抑制了自掺杂缺陷, 同时有效抑制了离子迁移^[105]. 在低维结构中, 载流子可以有效地限制在量子阱中, 从而显著提高激子的结合能, 从而提高激子的发光性能^[106].

2017 年, Lanzetta 等^[41]用 PEA⁺制备了 2D 钙钛矿 LED. $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnI}_x\text{Br}_{3-x}$ 分子中的甲基铵离子被苯基乙基铵 (PEA) 离子取代, 目的是在结晶过程中引入空间位阻 (图 13(a)). 如图 13(b) 所示, 通过卤化物带隙工程可获得一系列具有可调的光吸收和发射特性的 2D 层状钙钛矿材料 $(\text{PEA})_2\text{SnI}_x\text{Br}_{4-x}$. 相比 3D 对应物 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnI}_3$, $(\text{PEA})_2\text{SnI}_x\text{Br}_{4-x}$ 表现出更高的 PLQE 和优越的空气稳定性. 这种 2D 结构为电子和空穴提供了更大的空间限制, 从而导致它们之间的库仑相互作用强于 3D 结构, 从而增加了辐射复合的可能性, 而且有机阳离子提供了一个物理屏障, 减缓氧在钙钛矿

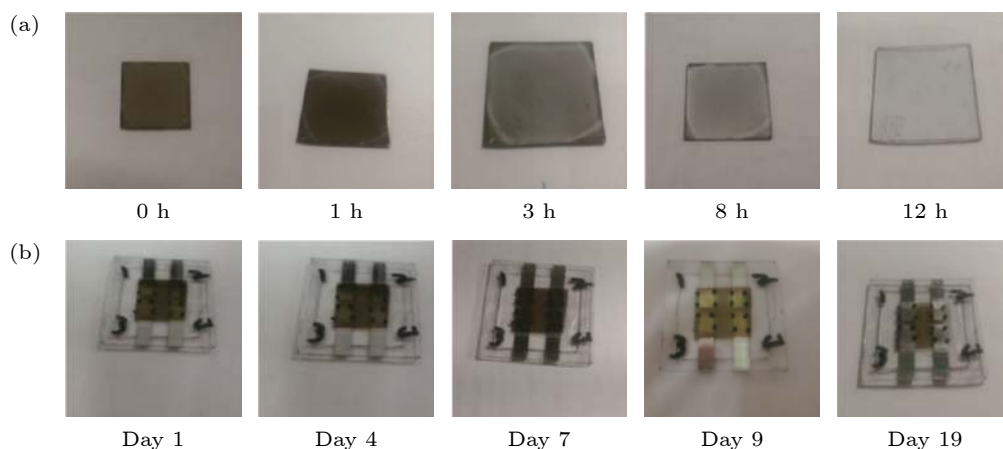


图 12 (a) 裸露的 CsSnI_3 薄膜在大气环境条件下的照片; (b) 常温条件下封装器件的照片^[58]

Fig. 12. (a) Photographs of a bare CsSnI_3 film in ambient condition; (b) photographs of encapsulated devices put in ambient condition^[58].

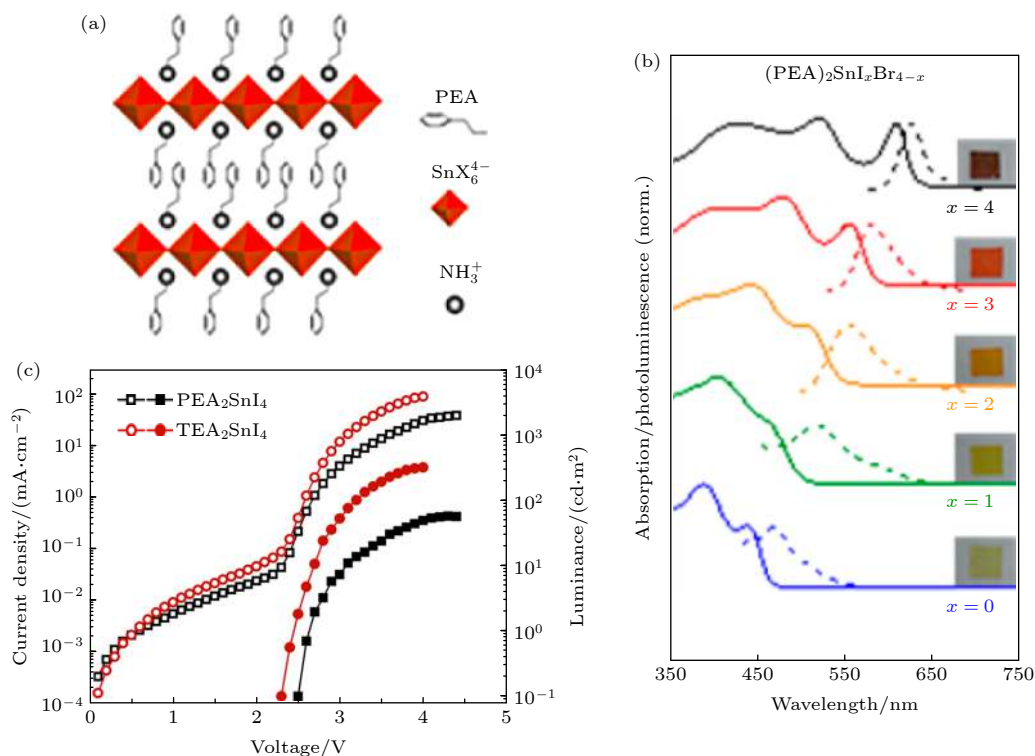


图 13 (a) $(\text{PEA})_2\text{SnX}_4$ 钙钛矿的总体晶体示意图^[41]; (b) $(\text{PEA})_2\text{SnX}_4$ 钙钛矿体系的归一化吸光度 (实线) 和 PL (虚线) 光谱^[41]; (c) 基于 PEA_2SnI_4 和 TEA_2SnI_4 的 PeLED 器件的电流密度与电压关系 (J - V) 曲线和亮度电压 (L - V) 特性^[59]

Fig. 13. (a) General crystal schematic of a $(\text{PEA})_2\text{SnX}_4$ perovskite^[41]; (b) normalized absorbance (solid lines) and PL (dashed lines) spectra of $(\text{PEA})_2\text{SnX}_4$ ^[41]; (c) current density versus voltage (J - V) and luminance versus voltage (L - V) characteristics for the PeLED devices based on PEA_2SnI_4 and TEA_2SnI_4 ^[59].

膜中的扩散, 减少了 Sn^{2+} 氧化带来的空位缺陷, 得到了优异的光电性能^[37,41]. 2020 年, Wang 等^[59]将 PEA^+ 替换为 TEA^+ , 得到二维 RP 结构的 TEA_2SnI_4 锡基钙钛矿, 由此制备的 PeLED 器件的性能得到了极大的提高. 如图 13(c) 所示, 基于 TEA 的 PeLED 器件实现了 2.3 V 的开启电压, 最大亮度为 322 cd/m^2 , 最大外部量子效率为 0.62%. 除此之外, 该器件的效率滚降很小, 在未来的显示应用中具有很大的潜力.

4.2 锡补偿

对于锡基钙钛矿体系而言, Sn^{2+} 容易氧化为 Sn^{4+} , 形成大量缺陷态. 使用更多的 Sn^{2+} 源来填补原 Sn^{2+} 氧化形成的空位, 这种方法称为锡补偿^[96]. 添加 SnF_2 可以提供富锡气氛和保持原有二价锡的有效方法, 从而提高锡基钙钛矿的稳定性^[96]. SnF_2 的加入通过额外的 Sn^{2+} 离子填充 Sn 空位, 抑制 Sn^{4+} 中心的形成来降低自由载流子密度, 从而降低金属导电率^[107]. Kontos 等^[96] 对是否含 SnF_2 添加剂的 CsSnI_3 钙钛矿薄膜进行相关性能测试, 通过

XRD 分析和电导率测量, 发现载流子浓度变化较大, 拉曼散射和远红外光谱数据验证了从黑相到黄相的转变. 证明了含 SnF_2 的 CsSnI_3 稳定性要优于未添加 SnF_2 的 CsSnI_3 .

4.3 还原剂

挥发性还原剂如肼 (N_2H_4) 蒸汽已被用来降低成膜过程中的环境氧浓度, 并将 Sn^{4+} 还原为 Sn^{2+} , 但肼的强还原性会导致 Sn^{2+} 局部过度还原为金属 Sn, 而金属 Sn 也具有非辐射复合中心的功能^[108]. 其他的一些还原剂也各有优缺点, 如抗坏血酸等, 以固体的形式存在, 难以从钙钛矿薄膜中去除. 次磷酸 (H_3PO_2 , HPA) 在锡基钙钛矿电池中得到了应用, Yang 等^[97,109] 研究表明, HPA 作为络合剂能够加快成核过程, 同时抑制 CsSnI_3 薄膜形成过程中 Sn^{4+} 的形成, 提高了电池的效率. 2020 年, Liang 等^[95] 将 HPA 引入到 2D 锡基钙钛矿 PEA_2SnI_4 中, 报道了一种高色纯度的无铅红光发光二极管. HPA 提供还原条件, 在抑制 Sn^{2+} 氧化的同时也不影响 PEA_2SnI_4 薄膜的质量. HPA 的反应机理如

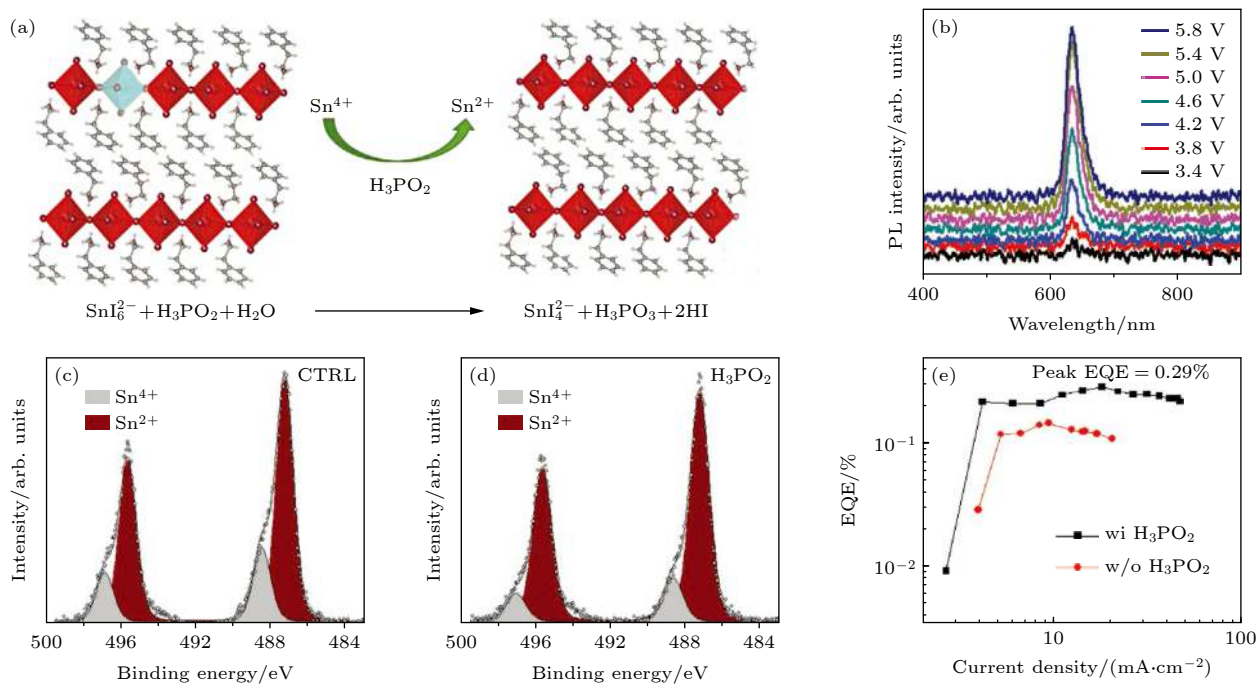


图 14 (a) HPA 将 Sn^{4+} 还原为 Sn^{2+} 的机制; (b) 在不同电压下工作的器件的 EL 光谱; (c) 没有 HPA 添加剂的高分辨率 Sn 3d 内层电子的 XPS 能谱; (d) 有 HPA 添加剂的高分辨率 Sn 3d 内层电子的 XPS 能谱; (e) EQE 与电流密度的关系^[95]

Fig. 14. (a) Mechanism of HPA reduction of Sn^{4+} to Sn^{2+} ; (b) EL spectra of the device operating under different voltages; high-resolution Sn 3d core level XPS spectra (c) without or (d) with HPA additive; (e) EQE versus current density^[95].

图 14(a) 所示. HPA 与其他还原剂的区别在于, 它在成膜过程中形成中间络合物, 同时通过抑制 SnI_4 的形成来阻止 Sn^{2+} 氧化, 并促进晶体生长来提高膜质量. 如图 14(c) 和 14(d) 所示, 添加 HPA 后的 Sn 薄膜的 3d 峰更窄, Sn^{4+} 的峰面积减小. 由峰面积测定的 $\text{Sn}^{4+}:\text{Sn}^{2+}$ 元素比从对照膜的 0.275 降至含 HPA 添加剂的膜的 0.199, 说明还原性添加剂抑制了 Sn^{2+} 的氧化. 如图 14(b) 和 14(e) 所示, 该红光锡基钙钛矿 LED 表现为以 633 nm 为中心的电致发光, 半峰宽仅为 24 nm, CIE 坐标为 (0.706, 0.294). PeLEDs 在 5.8 V 下显示出 $70 \text{ cd}/\text{m}^2$ 的亮度, EQE 为 0.3%, 相较未加 HPA 添加剂的 PEA_2SnI_4 器件, 性能大大提高^[41].

2020 年, Gao 等^[110] 将多功能分子 2, 3-二羟基萘-6-磺酸钠盐 (DSAS) 引入锡基钙钛矿 $(\text{PEA})_2\text{SnI}_4$ 中, 得到二维高性能无铅红光发光二极管. 在 DSAS 中, 磺酸基可以作为路易斯碱, 与锡基钙钛矿前驱体形成中间络合物, 延缓钙钛矿的成核, 减缓晶体生长. 此外, 还原性羟基可以防止 Sn^{2+} 氧化, 钝化表面缺陷, 提高成膜质量. 制成的器件表现为以 632 nm 为中心的电致发光, CIE 坐标为 (0.69, 0.31), 无 DSAS 的 $(\text{PEA})_2\text{SnI}_4$ 器件表现出 0.124%

的 EQE 和 $26 \text{ cd}/\text{m}^2$ 亮度的低性能, 而加入 3 mol % DSAS 器件的 EQE 显著增强, 达到 0.72%, 亮度也达到 $132 \text{ cd}/\text{m}^2$, 是目前已报道的正红光锡基钙钛矿发光二极管的最高效率.

4.4 其他方法

除了上述策略外, 其他一些方法也被证明可以有效地提高锡基 LED 的性能. 例如, 5-AVAI 的加入可以显著提高 MASnI_3 钙钛矿材料在空气中的氧化稳定性, 而不影响其立方结构^[111]. 此外, 由于 MASnI_3 晶体表面形成了 5-AVAI 层, 显著提高了材料在空气中的氧化稳定性. Yuan 等^[65] 报道了气相沉积工艺制备的全无机异质结构的 CsSnBr_3 . 旋涂的 PMMA 薄膜作为 CsSnBr_3 薄膜的封装层, 以防止其在环境中降解, 提高了钙钛矿薄膜的稳定性. 得到的钙钛矿薄膜极其光滑均匀且晶粒尺寸很小 (60 nm), 显示出低阈值 ($7 \text{ mJ}\cdot\text{cm}^{-2}$) 的放大自发发射. 基于 CsSnBr_3 全无机异质结构的 PeLEDs 最大 EQE 为 0.34%, 仅为 0.01 mm^2 的发光面积却可以承受高达 $915 \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$ 的电流密度.

对于纳米材料, 离子掺杂也被广泛地探索, 作为一种有效的方法来调制不同的纳米晶的光学和

电子性能, 并稳定特定的晶体相. 为了稳定 Cs_2SnCl_6 纳米晶, 在 Cs_2SnCl_6 的合成中加入适量的 $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, 同时保持其他合成参数不变, 得到了掺杂的纳米晶 $\text{Cs}_2\text{Sn}_{1-x}\text{Mn}_{2x}\text{Cl}_6$ ($x = 0\%, 2\%, 4\%$ 和 6%). 该纳米晶呈亮红色发光, 在大气环境中表现出极强的稳定性^[45].

5 总结与展望

由于铅基钙钛矿的独特属性和铅的毒性问题, 开发合适的无铅替代品的研究在过去几年取得了很大进展. Sn 基钙钛矿由于毒性低, 电子结构与 Pb 相似, 在这些替代品中脱颖而出, 其相关性质值得进一步研究.

本文综述了近年来被认为是铅的最佳替代品的锡基卤化物钙钛矿的研究进展及其在发光二极管中的应用. 首先介绍了溶液法、热注射法、水热法、气相沉积法和固相反应法等适用于发光器件的锡基钙钛矿制备方法. 每种合成方法都有其优缺点. 例如, 溶液法已广泛应用于卤化锡钙钛矿材料和器件的制备. 它是一种经济有效、易于加工和可调节的技术, 但用这种方法合成的薄膜通常形貌较差, 导致器件性能较差. 根据不同的要求选择合适的合成方法是很重要的. 当需要合成四价锡基钙钛矿时, 热注入是较好的选择, 水热合成纳米晶也是如此.

锡作为第四主族金属元素, 有两种主要的氧化态, 因此我们将锡基钙钛矿分为两种类型, 并讨论

了锡基钙钛矿在两种不同价态下的晶体结构、电子结构和光学性质. 当然, 不同的价态有不同的性质, 也有很多相似的性质. 锡基钙钛矿带隙可调, 这对光电器件的应用非常重要. 与铅基钙钛矿类似, 锡基钙钛矿的稳定性受到钙钛矿维度的影响, 采用合适的长链有机胺盐进行部分 A 位取代, 调整钙钛矿晶体的维度, 提高稳定性, 并优化锡基钙钛矿的光电性能. 此外, 稳定的 Sn(IV) 氧化态使得钙钛矿变体 $\text{A}_2\text{Sn(IV)X}_6$ 比 Sn(II) 基钙钛矿稳定性高, 并具有直接带隙, 值得进一步探索研究它的光电性能. 锡基钙钛矿的性能目前依然逊于铅基钙钛矿, 有必要继续探索和优化锡基钙钛矿材料性能.

在此基础上, 本文讨论了锡基钙钛矿材料在发光器件中的应用, 并探讨了提高器件性能的策略. 对于基于二价锡的钙钛矿, 通过调节维数、加添加剂 (如锡补偿、还原剂)、添加封装功能层等, 可以有效提高器件性能. 对于空位有序双钙钛矿, 掺杂可以控制金属卤化物钙钛矿物理性质, 甚至诱发其新功能. 如表 1 所示, 各种优化方式的锡基 PeLEDs 性能已在表中列出, 目前可见光区域锡基 PeLEDs 以正红光为主, 优化效果较为明显的是在二维钙钛矿基础上, 添加多功能还原剂, 在抑制氧化的同时, 钝化表面缺陷, 减缓钙钛矿结晶, 提高钙钛矿薄膜覆盖率及平整度, 实现高效锡基 PeLEDs.

从表 1 所示信息可知, 锡基卤化物钙钛矿的性质仍远远落后于卤化铅钙钛矿. 铅基钙钛矿在红光、绿光、近红外等领域 EQE 皆已突破 20%, 而锡基主要集中在红光和近红外领域, 且效率较低, 在

表 1 部分锡基和铅基 PeLEDs 的总结

Table 1. Summaries of Sn-based PeLEDs and Pb-based PeLEDs.

年份	器件结构	优化方式	电致发光峰/nm	半峰宽/nm	最大亮度/辐射率	EQE/%	参考文献
2018	ITO/ZnO/PEI/(C ₁₈ H ₃₅ NH ₃) ₂ SnBr ₄ /TCTA/MnO ₃ /Al	低维	621	162	350 cd/m ²	0.1	[40]
2019	ITO/PVK/(PEA) _{3.5} Cs ₅ Sn _{4.5} I _{17.5} /TmPyPB/LiF/Al	低维	920	—	40 W/(sr·m ²)	3.01	[42]
2020	ITO/PEDOT:PSS/TEA ₂ SnI ₄ /TPBi/LiF/Al	低维	638	28	322 cd/m ²	0.62	[59]
2016	ITO/PEDOT:PSS/CsSnI ₃ /PBD/LiF/Al	—	950	—	40 W/(sr·m ²)	3.8	[58]
2018	ITO/LiF/CsSnBr ₃ /LiF/ZnS/Al	封装层	672	—	172 cd/m ²	0.34	[65]
2020	ITO/PEDOT:PSS/(PEA) ₂ SnI ₄ /TPBi/LiF/Al	还原剂	633	24	70 cd/m ²	0.3	[88]
2020	ITO/PEDOT:PSS/(PEA) ₂ SnI ₄ /TPBi/LiF/Al	还原剂	632	—	132 cd/m ²	0.72	[110]
2020	ITO/PEDOT:PSS/(PEA) ₂ SnI ₄ /TPBi/LiF/Al	还原剂	630	—	355 cd/m ²	0.52	[39]
2018	ITO/PEDOT:PSS/CsPbBr ₃ /PMMA/B3 PYMPM/LiF/Al	—	525	20	14000 cd/m ²	20.3	[2]
2018	ITO/ZnO-PEIE/FAPbI ₃ /TFB/MoOx/Au	—	800	—	390 W/(sr·m ²)	20.7	[3]
2019	ITO/ZnO-PEIE/FAPbI ₃ /TFB/MoOx/Au	—	800	—	308 W/(sr·m ²)	21.6	[5]
2019	ITO/poly-TPD/FA _{0.33} Cs _{0.67} Pb(I _{0.7} Br _{0.3}) ₃ /TPBi/LiF/Al	—	694	37	—	20.9	[37]

其他色域的发光二极管少有研究. 提高红光和近红外锡基 PeLEDs 的器件性能和稳定性, 并探索其他色域的应用势在必行. 目前限制锡基钙钛矿的主要因素有两个, 首先是 Sn^{2+} 水氧稳定性差, 极易氧化为 Sn^{4+} , 形成空位缺陷和 p 型自掺杂, 导致锡基钙钛矿缺陷态密度变高, 薄膜均匀性变差, 最终造成非辐射复合损耗增加、晶格不稳定及钙钛矿的降解.^[112] 其次, 由于 SnX_2 的溶解度比 PbX_2 低, 锡基钙钛矿的结晶速度比铅基钙钛矿的结晶速度快得多, 使得锡基钙钛矿薄膜表面覆盖度不够, 晶界较大, 具有大量的孔洞, 导致漏电流大, 缺陷密度高^[113]. 这些因素制约了锡基钙钛矿的进一步发展, 也是锡基钙钛矿光电性能远逊于铅基钙钛矿的原因.

毫无疑问, 锡作为目前最有希望替代铅的元素将发挥着巨大的作用, 在纯红色发光领域, 锡基钙钛矿已展示了巨大的潜力. 铅基钙钛矿在 630—640 nm 的正红色发光领域发展受限, 混合卤素体系稳定性能差, 易发生相分离, 而锡基钙钛矿带隙较窄, 有望实现高性能单卤素正红色发光^[112]. 通过选用合适的 A 位离子来调节维数, 并引入多功能添加剂, 在抑制氧化的同时可以调节结晶, 并钝化表面缺陷, 提高薄膜覆盖率和平整度, 进而提高光电性能. 因此, 通过调节维度及表面与界面工程, 钝化表面缺陷, 可以大大提高锡基钙钛矿的光电性能. 此外, 离子掺杂也可以作为一个提高光电性能和稳定性的方向, 在稳定晶相的同时, 提高水氧稳定性. 解决锡基钙钛矿稳定性和效率问题是钙钛矿发光二极管商业应用的关键.

参考文献

- [1] Zhao X, Ng J D A, Friend R H, Tan Z K 2018 *ACS Photonics* **5** 3866
- [2] Lin K B, Xing J, Quan L N, de Arquer F P G, Gong X W, Lu J X, Xie L Q, Zhao W, Zhang D, Yan C Z, Li W Q, Liu X Y, Lu Y, Kirman J, Sargent E H, Xiong Q H, Wei Z H 2018 *Nature* **562** 245
- [3] Cao Y, Wang N N, Tian H, Guo J S, Wei Y Q, Chen H, Miao Y F, Zou W, Pan K, He Y, Cao H, Ke Y, Xu M, Wang Y, Yang M, Du K, Fu Z, Kong D, Dai D, Jin Y, Li G, Li H, Peng Q, Wang J P, Huang W 2018 *Nature* **562** 249
- [4] Shen Y, Cheng L P, Li Y Q, Li W, Chen J D, Lee S T, Tang J X 2019 *Adv. Mater.* **31** 1901517
- [5] Xu W D, Hu Q, Bai S, Bao C X, Miao Y F, Yuan Z C, Borzda T, Barker A J, Tyukalova E, Hu Z J, Kawecki M, Wang H Y, Yan Z B, Liu X J, Shi X B, Uvdal K, Fahlman M, Zhang W J, Duchamp M, Liu J M, Petrozza A, Wang J P, Liu L M, Huang W, Gao F 2019 *Nat. Photonics* **13** 418
- [6] Hou L, Zhu Y H, Zhu J R, Li C Z 2019 *J. Phys. Chem. C* **123** 31279
- [7] Tan Z K, Moghaddam R S, Lai M L, Docampo P, Higler R, Deschler F, Price M, Sadhanala A, Pazos L M, Credgington D, Hanusch F, Bein T, Snaith H J, Friend R H 2014 *Nat. Nanotechnol.* **9** 687
- [8] Cho H C, Wolf C, Kim J S, Yun H J, Bae J S, Kim H, Heo J M, Ahn S, Lee T W 2017 *Adv. Mater.* **29** 1700579
- [9] Lu M, Zhang Y, Wang S X, Guo J, Yu W W, Rogach A L 2019 *Adv. Funct. Mater.* **29** 1902008
- [10] Xiao Z, Yan Y F 2017 *Adv. Energy Mater.* **7** 1701136
- [11] Gratzel M 2014 *Nat. Mater.* **13** 838
- [12] Yin W J, Yang J H, Kang J, Yan Y F, Wei S H 2015 *J. Mater. Chem. A* **3** 8926
- [13] Zhao Y, Li C L, Jiang J Z, Wang B, Shen L 2020 *Small* **16** 2001534
- [14] Li C L, Lu J R, Zhao Y, Sun L Y, Wang G X, Ma Y, Zhang S M, Zhou J R, Shen L, Huang W 2019 *Small* **15** 1903599
- [15] Zhao Y, Li C L, Shen L 2019 *Info. Mat.* **1** 164
- [16] Li C L, Wang H L, Wang F, Li T F, Xu M J, Wang H, Wang Z, Zhan X W, Hu W D, Shen L 2020 *Light Sci. Appl.* **9** 31
- [17] Shen Y, Liu Y C, Ye H C, Zheng Y T, Wei Q, Xia Y D, Chen Y H, Zhao K, Huang W, Liu S F 2020 *Angew. Chem. Int. Ed.* **59** 14896
- [18] Pan W, Yang B, Niu G, Xue K H, Du X, Yin L, Zhang M, Wu H, Miao X S, Tang J 2019 *Adv. Mater.* **31** 1904405
- [19] Luo T, Zhang Y, Xu Z, Niu T, Wen J, Lu J, Jin S, Liu S F, Zhao K 2019 *Adv. Mater.* **31** 1903848
- [20] Sani F, Shafie S, Lim H N, Musa A O 2018 *Materials* **11** 1008
- [21] Wu C C, Zhang Q H, Liu G H, Zhang Z H, Wang D, Qu B, Chen Z J, Xiao L X 2020 *Adv. Energy Mater.* **10** 1902496
- [22] Luo J J, Hu M C, Niu G D, Tang J 2019 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **11** 31575
- [23] Igbari F, Wang Z K, Liao L S 2019 *Adv. Energy Mater.* **9** 1803150
- [24] Ghosh S, Pradhan B 2019 *Chem. Nano. Mat.* **5** 300
- [25] Mao L L, Stoumpos C C, Kanatzidis M G 2019 *J. Am. Chem. Soc.* **141** 1171
- [26] Cheng L, Jiang T, Cao Y, Yi C, Wang N N, Huang W, Wang J P 2019 *Adv. Mater.* **32** 1904163
- [27] Grancini G, Nazeeruddin M K 2019 *Nat. Reviews Mater.* **4** 4
- [28] Babayigit A, Ethirajan A, Muller M, Conings B 2016 *Nat. Mater.* **15** 247
- [29] Fan Q Q, Biesold-McGee G V, Ma J Z, Xu Q N, Pan S, Peng J, Lin Z Q 2020 *Angew. Chem. Int. Ed.* **59** 1030
- [30] Sun J, Yang J, Lee J I, Cho J H, Kang M S 2018 *J. Phys. Chem. Lett.* **9** 1573
- [31] Ke W J, Kanatzidis M G 2019 *Nat. Commun.* **10** 965
- [32] Ke W J, Stoumpos C C, Kanatzidis M G 2019 *Adv. Mater.* **31** 1803230
- [33] Meng X Y, Lin J B, Liu X, He X, Wang Y, Noda T, Wu T H, Yang X D, Han L Y 2019 *Adv. Mater.* **31** 1903721
- [34] Liao Y Q, Liu H F, Zhou W J, Yang D W, Shang Y Q, Shi Z F, Li B H, Jiang X Y, Zhang L J, Quan L N, Quintero-Bermudez R, Sutherland B R, Mi Q X, Sargent E H, Ning Z J 2017 *J. Am. Chem. Soc.* **139** 6693
- [35] Hoefler S F, Trimmel G, Rath T 2017 *Monatsh Chem.* **148** 795
- [36] Stoumpos C C, Malliakas C D, Kanatzidis M G 2013 *Inorg. Chem.* **52** 9019

- [37] Fang Z B, Chen W J, Shi Y L, Zhao J, Chu S L, Zhang J, Xiao Z G 2020 *Adv. Funct. Mater.* **30** 1909754
- [38] Fu P F, Huang M L, Shang Y Q, Yu N, Zhou H L, Zhang Y B, Chen S Y, Gong J K, Ning Z J 2018 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **10** 34363
- [39] Liao Y, Shang Y Q, Wei Q, Wang H, Ning Z J 2020 *J. Phys. D: Appl. Phys.* **53** 414005
- [40] Zhang X T, Wang C C, Zhang Y, Zhang X Y, Wang S X, Lu M, Cui H N, Kershaw S V, Yu W W, Rogach A L 2018 *ACS Energy Lett.* **4** 242
- [41] Lanzetta L, Marin-Beloqui J M, Sanchez-Molina I, Ding D, Haque S A 2017 *ACS Energy Lett.* **2** 1662
- [42] Wang Y, Zou R M, Chang J, Fu Z W, Cao Y, Zhang L D, Wei Y Q, Kong D C, Zou W, Wen K C, Fan N, Wang N N, Huang W, Wang J P 2019 *J. Phys. Chem. Lett.* **10** 453
- [43] El Ajjouri Y, Locardi F, Gélvez-Rueda M C, Prato M, Sessolo M, Ferretti M, Grozema F C, Palazon F, Bolink H J 2019 *Energy Technol.* **8** 1900788
- [44] Li J H, Tan Z F, Hu M C, Chen C, Luo J J, Li S R, Gao L, Xiao Z W, Niu G D, Tang J 2019 *Front. Optoelectron.* **12** 352
- [45] Lin T W, Su C, Lin C C 2019 *J. Inf. Disp.* **20** 209
- [46] Tan Z F, Li J H, Zhang C, Li Z, Hu Q S, Xiao Z W, Kamiya T, Hosono H, Niu G D, Lifshitz E, Cheng Y B, Tang J 2018 *Adv. Funct. Mater.* **28** 1801131
- [47] Han P G, Mao X, Yang S Q, Zhang F, Yang B, Wei D H, Deng W Q, Han K 2019 *Angew. Chem. Int. Ed.* **58** 17231
- [48] Luo J J, Wang X M, Li S R, Liu J, Guo Y M, Niu G D, Yao L, Fu Y H, Gao L, Dong Q S, Zhao C Y, Leng M Y, Ma F Y, Liang W X, Wang L D, Jin S Y, Han J B, Zhang L J, Etheridge J, Wang J B, Yan Y F, Sargent E H, Tang J 2018 *Nature* **563** 541
- [49] Hao F, Stoumpos C C, Guo P J, Zhou N J, Marks T J, Chang R P, Kanatzidis M G 2015 *J. Am. Chem. Soc.* **137** 11445
- [50] Liu J W, Ozaki M, Yakumaru S, Handa T, Nishikubo R, Kanemitsu Y, Saeki A, Murata Y, Murdey R, Wakamiya A 2018 *Angew. Chem. Int. Ed.* **57** 13221
- [51] Zhu H L, Xiao J Y, Mao J, Zhang H, Zhao Y, Choy W C H 2017 *Adv. Funct. Mater.* **27** 1605469
- [52] Moghe D, Wang L L, Traverse C J, Redoute A, Sponseller M, Brown P R, Bulović V, Lunt R R 2016 *Nano Energy* **28** 469
- [53] Jung M C, Raga S R, Qi Y B 2016 *RSC Adv.* **6** 2819
- [54] Fumabiki F, Toda Y, Hosono H 2018 *J. Phys. Chem. C* **122** 10749
- [55] Xi J, Wu Z X, Jiao B, Dong H, Ran C X, Piao C C, Lei T, Song T B, Ke W J, Yokoyama T, Hou X, Kanatzidis M G 2017 *Adv. Mater.* **29** 1606964
- [56] Yokoyama T, Cao D H, Stoumpos C C, Song T B, Sato Y, Aramaki S, Kanatzidis M G 2016 *J. Phys. Chem. Lett.* **7** 776
- [57] Lee B, Shin B, Park B 2019 *Electron. Mater. Lett.* **15** 192
- [58] Hong W L, Huang Y C, Chang C Y, Zhang Z C, Tsai H R, Chang N Y, Chao Y C 2016 *Adv. Mater.* **28** 8029
- [59] Wang Z B, Wang F Z, Zhao B, Qu S N, Hayat T, Alsaedi A, Sui L Z, Yuan K J, Zhang J Q, Wei Z X, Tan Z A 2020 *J. Phys. Chem. Lett.* **11** 1120
- [60] Jellicoe T C, Richter J M, Glass H F, Tabachnyk M, Brady R, Dutton S E, Rao A, Friend R H, Credgington D, Greenham N C, Böhm M L 2016 *J. Am. Chem. Soc.* **138** 2941
- [61] Wang H C, Wang W G, Tang A C, Tsai H Y, Bao Z, Ihara T, Yarita N, Tahara H, Kanemitsu Y, Chen S M, Liu R S 2017 *Angew. Chem. Int. Ed.* **56** 13650
- [62] Zhou C K, Tian Y, Wang M C, Rose A, Besara T, Doyle N K, Yuan Z, Wang J C, Clark R, Hu Y Y, Siegrist T, Lin S C, Ma B 2017 *Angew. Chem. Int. Ed.* **56** 9018
- [63] Chung I, Song J H, Im J, Androulakis J, Malliakas C D, Li H, Freeman A J, Kenney J T, Kanatzidis M G 2012 *J. Am. Chem. Soc.* **134** 8579
- [64] Benin B M, Dirin D N, Morad V, Wörle M, Yakumin S, Rainò G, Nazarenko O, Fischer M, Infante I, Kovalenko M V 2018 *Angew. Chem. Int. Ed.* **57** 11329
- [65] Yuan F, Xi J, Dong H, Xi K, Zhang W W, Ran C X, Jiao B, Hou X, Jen A K Y, Wu Z X 2018 *Phys. Status Solidi RRL* **12** 1800090
- [66] Zhou J, Luo J J, Rong X M, Wei P J, Molokeev M S, Huang Y, Zhao J, Liu Q L, Zhang X W, Tang J, Xia Z G 2019 *Adv. Opt. Mater.* **7** 1900139
- [67] Li C, Lu X G, Ding W Z, Feng L M, Gao Y H, Guo Z M 2008 *Acta Cryst. B* **64** 702
- [68] Yin H, Xian Y M, Zhang Y L, Li W Z, Fan J D 2019 *Sol. RRL* **3** 1900148
- [69] Scaife D E, Weller P F, Fisher W G 1974 *J. Solid State Chem.* **9** 308
- [70] Lai M L, Tay T Y, Sadhanala A, Dutton S E, Li G, Friend R H, Tan Z K 2016 *J. Phys. Chem. Lett.* **7** 2653
- [71] Bernal C, Yang K S 2014 *J. Phys. Chem. C* **118** 24383
- [72] Goyal A, McKechnie S, Pashov D, Tumas W, van Schilfgaarde M, Stevanović V 2018 *Chem. Mater.* **30** 3920
- [73] Liu D, Sa R, Wang J, Wu K C 2019 *J. Clust. Sci.* **31** 1103
- [74] Hao F, Stoumpos C C, Cao D H, Chang R P H, Kanatzidis M G 2014 *Nat. Photonics* **8** 489
- [75] Huang L Y, Lambrecht W R L 2013 *Phys. Rev. B* **88** 165203
- [76] Pisanu A, Coduri M, Morana M, Ciftci Y O, Rizzo A, Listorti A, Gaboardi M, Bindi L, Queloz V I E, Milanese C, Grancini G, Malavasi L 2020 *J. Mater. Chem. A* **8** 1875
- [77] Nedelcu G, Protesescu L, Yakumin S, Bodnarchuk M I, Grotevent M J, Kovalenko M V 2015 *Nano Lett.* **15** 5635
- [78] Peedikakkandy L, Bhargava P 2016 *RSC Adv.* **6** 19857
- [79] Chung I, Song J H, Im J, Androulakis J, Malliakas C D, Li H, Freeman A J, Kenney J T, Kanatzidis M G 2012 *JACS* **134** 8579
- [80] Takahashi Y, Obara R, Lin Z Z, Takahashi Y, Naito T, Inabe T, Ishibashi S, Terakura K 2011 *Dalton Trans.* **40** 5563
- [81] Lee B, Stoumpos C C, Zhou N, Hao F, Malliakas C, Yeh C Y, Marks T J, Kanatzidis M G, Chang R P 2014 *J. Am. Chem. Soc.* **136** 15379
- [82] Wang F, Ma J L, Xie F Y, Li L K, Chen J, Fan J, Zhao N 2016 *Adv. Funct. Mater.* **26** 3417
- [83] Qian L, Sun Y L, Wu M M, Li C, Xie D, Ding L M, Shi G Q 2018 *Nanoscale* **10** 6837
- [84] Lin J T, Liao C C, Hsu C S, Chen D G, Chen H M, Tsai M K, Chou P T, Chiu C W 2019 *J. Am. Chem. Soc.* **141** 10324
- [85] Martinez-Sarti L, Jo S H, Kim Y H, Sessolo M, Palazon F, Lee T W, Bolink H J 2019 *Nanoscale* **11** 12793
- [86] Zhou C K, Tian Y, Yuan Z, Lin H, Chen B, Clark R, Dilbeck T, Zhou Y, Hurley J, Neu J, Besara T, Siegrist T, Djurovich P, Ma B 2017 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **9** 44579
- [87] Zhou C K, Lin H R, Tian Y, Yuan Z, Clark R, Chen B H, van de Burgt L J, Wang J C, Zhou Y, Hanson K, Meisner Q J, Neu J, Besara T, Siegrist T, Lambers E, Djurovich P, Ma B 2018 *Chem. Sci.* **9** 586
- [88] Maughan A E, Ganose A M, Bordelon M M, Miller E M,

- Scanlon D O, Neilson J R 2016 *J. Am. Chem. Soc.* **138** 8453
- [89] Zimmermann I, Aghazada S, Nazeeruddin M K 2019 *Angew. Chem. Int. Ed.* **58** 1072
- [90] Maughan A E, Ganose A M, Candia A M, Granger J T, Scanlon D O, Neilson J R 2018 *Chem. Mater.* **30** 472
- [91] Maughan A E, Ganose A M, Almaker M A, Scanlon D O, Neilson J R 2018 *Chem. Mater.* **30** 3909
- [92] Zhang X L, Cao W Y, Wang W G, Xu B, Liu S, Dai H T, Chen S M, Wang K, Sun X W 2016 *Nano Energy* **30** 511
- [93] Gonzalez-Carrero S, Espallargas G M, Galian R E, Pérez-Prieto J 2015 *J. Mater. Chem. A* **3** 14039
- [94] Wang X M, Meng W W, Liao W Q, Wang J B, Xiong R G, Yan Y F 2019 *J. Phys. Chem. Lett.* **10** 501
- [95] Liang H Y, Yuan F L, Johnston A, Gao C C, Choubisa H, Gao Y, Wang Y K, Sagar L K, Sun B, Li P C, Bappi G, Chen B, Li J, Wang Y K, Dong Y T, Ma D X, Gao Y N, Liu Y C, Yuan M J, Saidaminov M I, Hoogland S, Lu Z H, Sargent E H 2020 *Adv. Sci.* **7** 1903213
- [96] Kontos A G, Kaltzoglou A, Siranidi E, Palles D, Angeli G K, Arfanis M K, Psycharis V, Raptis Y S, Kamitsos E I, Trikalitis P N, Stoumpos C C, Kanatzidis M G, Falaras P 2017 *Inorg. Chem.* **56** 84
- [97] Yang W F, Igbari F, Lou Y H, Wang Z K, Liao L S 2020 *Adv. Energy Mater.* **10** 1902584
- [98] Xiao M, Gu S, Zhu P C, Tang M Y, Zhu W D, Lin R X, Chen C L, Xu W C, Yu T, Zhu J 2018 *Adv. Opt. Mater.* **6** 1700615
- [99] Wong A B, Bekenstein Y, Kang J, Kley C S, Kim D, Gibson N A, Zhang D, Yu Y, Leone S R, Wang L W, Alivisatos A P, Yang P D 2018 *Nano Lett.* **18** 2060
- [100] Zhu R, Luo Z, Chen H, Dong Y, Wu S T 2015 *Opt. Express* **23** 23680
- [101] Hassan Y, Ashton O J, Park J H, Li G, Sakai N, Wenger B, Haghighirad A A, Noel N K, Song M H, Lee B R, Friend R H, Snaith H J 2019 *J. Am. Chem. Soc.* **141** 1269
- [102] Yang J N, Song Y, Yao J S, Wang K H, Wang J J, Zhu B S, Yao M M, Rahman S U, Lan Y F, Fan F J, Yao H B 2020 *J. Am. Chem. Soc.* **142** 2956
- [103] Tsai H, Nie W Y, Blancon J C, Stoumpos C C, Soe C M M, Yoo J, Crochet J, Tretiak S, Even J, Sadhanala A, Azzellino G, Brenes R, Ajayan P M, Bulovic V, Stranks S D, Friend R H, Kanatzidis M G, Mohite A D 2018 *Adv. Mater.* **30** 1704217
- [104] Wang J, Shen H Z, Li W C, Wang S, Li J Z, Li D H 2019 *Adv. Sci.* **6** 1802019
- [105] Lin H, Zhou C K, Tian Y, Siegrist T, Ma B W 2018 *ACS Energy Lett.* **3** 54
- [106] Chen S, Shi G 2017 *Adv. Mater.* **29** 1605448
- [107] Kumar M H, Dharani S, Leong W L, Boix P P, Prabhakar R R, Baikie T, Shi C, Ding H, Ramesh R, Asta M, Graetzel M, Mhaisalkar S G, Mathews N 2014 *Adv. Mater.* **26** 7122
- [108] Song T B, Yokoyama T, Aramaki S, Kanatzidis M G 2017 *ACS Energy Lett.* **2** 897
- [109] Li W Z, Li J W, Li J L, Fan J D, Mai Y H, Wang L D 2016 *J. Mater. Chem. A* **4** 17104
- [110] Gao C, Jiang Y, Sun C, Han J, He T, Huang Y, Yao K, Han M, Wang X, Wang Y, Gao Y, Liu Y, Yuan M, Liang H 2020 *ACS Photonics* **7** 1915
- [111] Hoshi H, Shigeeeda N, Dai T 2016 *Mater. Lett.* **183** 391
- [112] Ricciarelli D, Meggiolaro D, Ambrosio F, De Angelis F 2020 *ACS Energy Lett.* **5** 2787
- [113] Meng X Y, Lin J B, Liu X, He X, Wang Y, Noda T, Wu T H, Yang X D, Han L Y 2019 *Advanced Materials* **31** 1903721

REVIEW

Recent progress of tin-based perovskites and their applications in light-emitting diodes^{*}

Yu Yi¹⁾ An Zhi-Dong²⁾ Cai Xiao-Yi²⁾ Guo Ming-Lei²⁾
 Jing Cheng-Bin^{1)†} Li Yan-Qing^{1)‡}

1) (*Ministry of Education Nanophotonics & Advanced Instrument Engineering Research Center, School of Physics and Electronics Science, East China Normal University, Shanghai 200241, China*)

2) (*Jiangsu Key Laboratory for Carbon-Based Functional Materials & Devices, Institute of Functional Nano & Soft Materials (FUNSOM), Soochow University, Suzhou 215123, China*)

(Received 8 August 2020; revised manuscript received 8 October 2020)

Abstract

Lead halide perovskites have aroused widespread interest in recent years due to their superior optoelectronic properties, such as high absorption coefficient, high charge carrier mobility, high defect tolerance and high photoluminescence (PL) efficiency. However, one critical problem which potentially hampers their commercial applications is the toxicity caused by lead. To address this toxicity problem, a careful and strategic replacement of Pb^{2+} with other nontoxic candidate elements represents a promising direction. Tin (Sn), currently the most promising alternative to lead due to its structure and properties, has received extensive attention. In this review, some recent developments of Sn-based perovskites and their applications in light-emitting diodes are summarized. Firstly, some synthesis methods of Sn-based perovskite materials are introduced. Then, the crystal structures and photoelectric properties of Sn-perovskites in different valence states are analyzed. Then, the potential application of Sn-based perovskite materials in light-emitting devices is presented and some methods to improve the performance of Sn-based PeLEDs are also summarized. Finally, the significant challenges in these Sn-based PeLEDs are pointed out and their possible solutions are suggested. It is expected that this review can conduce to an in-depth understanding of Sn-based halide materials and their application in PeLEDs.

Keywords: lead halide perovskites, tin based perovskites, light emitting diodes

PACS: 85.60.Jb, 81.07.Pr, 78.60.Fi

DOI: 10.7498/aps.70.20201284

^{*} Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 61520106012, 61722404, 51873138).

[†] Corresponding author. E-mail: cbjing@ee.ecnu.edu.cn

[‡] Corresponding author. E-mail: yqli@phy.ecnu.edu.cn