

Amphoteric Amino Sulfonic Acid Regulates Blue Quasi Two-dimensional Light-emitting Diodes

Yang Wang

North China Electric Power University, Beijing, 100096, China

Abstract

Perovskite light-emitting diodes are display diodes that have been the focus of research by researchers. As the most promising new display technology to replace traditional organic light-emitting diodes and quantum dot light-emitting diodes, the development speed of perovskite light-emitting diodes is very rapid. However, the development of blue light-emitting diodes is still relatively lagging behind. Therefore, the efficiency of perovskite blue light-emitting diodes determines whether they can be commercialized to replace traditional display technologies. In this paper, DJ phase quasi two-dimensional perovskite was doped. By doping with amino sulfonic acid ligands, we have achieved a comprehensive improvement in the optical and electrical properties of perovskite. Compared to the original control group, the doped perovskite thin film exhibits excellent performance, providing ideas for the optimization of high-performance perovskite light-emitting diodes.

Keywords

perovskite; light emitting diode; high performance

两性离子氨基磺酸调控蓝色准二维发光二极管

王洋

华北电力大学, 中国 · 北京 100096

摘要

钙钛矿发光二极管是被科研人员重点研究的显示二极管。作为最有希望取代传统有机发光二极管和量子点发光二极管的新型显示技术, 钙钛矿发光二极管的发展速度十分迅速。但是蓝光发光二极管的发展仍然相对滞后。因此, 钙钛矿蓝光二极管的效率高低决定了钙钛矿发光二极管能不能商业化从而取代传统显示技术。在论文对DJ相准二维钙钛矿进行了掺杂。通过适用氨基磺酸类配体的掺杂, 我们实现了对钙钛矿光学性能、电学性能的综合提升。相较于原对照组, 掺杂后的钙钛矿薄膜性能优异, 这项工作作为高性能钙钛矿发光二极管的优化提供了思路。

关键词

钙钛矿; 发光二极管; 高性能

1 引言

钙钛矿由于其优异的光电性能而被科研界广泛关注, 其具有较大的缺陷容忍度、具有全色域可调、价格低廉和可溶液加工等特点。因此, 钙钛矿发光二极管 (perovskite light emitting diodes, PeLED) 在当今显示技术不断发展的时代崭露头角, 成为目前科学界重点研发的显示技术之一。PeLED 也有望成为基有机发光二极管 (organic light emitting diodes, OLED) 和量子点发光二极管 (quantum dots light emitting diodes, QLED) 之后的新一代显示技术。如今 PeLED 根据钙钛矿受到的维度限制可以分为准二维钙钛矿 (quasi-2d perovskite, q-2d perovskite) 和量子点钙钛矿 (perovskite quantum dots, PQDs)。相较于传统三维钙钛矿

来说, 这些在维度上受到限制的低维钙钛矿由于被阳离子切割从而展现了更好的环境稳定性。所以低维钙钛矿在未来将会受到更多的关注。对于准二维钙钛矿来说, 其是在某一维度上被有机阳离子切割、限制的钙钛矿, 形成二维的片状结构^[1]。这种钙钛矿会形成一种独特的量子阱结构。这种结构增加了激子的结合能, 使得更多的激子可以发生辐射复合。准二维钙钛矿又因为间隔配体的不同从而分为 Ruddlesden-Popper 钙钛矿 (RP perovskite) 和 Dion-Jacobson 钙钛矿 (DJ perovskite)。对于 RP 相钙钛矿, 其间隔有机阳离子一般有一个结合位点, 如苯乙胺阳离子等。对于 DJ 相钙钛矿, 其间隔有机阳离子具有两个或以上结合位点, 如双铵离子配体。

蓝光 PeLED 的外量子效率 (external quantum efficiency, EQE) 虽然已经达到了惊人的 21.4%^[2], 但整体效率仍然落后于绿光和红光 PeLED^[3]。进一步对缺陷钝化可以使钙钛矿中非辐射复合的比例减少, 从而提升蓝光 PeLED 的 EQE。两性离子,

【作者简介】王洋 (1998-), 男, 中国河北保定人, 本科, 在读硕士, 从事钙钛矿发光二极管研究。

如氨基酸,是钝化钙钛矿的一种优良的配体,其具有的氨基和羧基可以分别切割钙钛矿和钝化未与卤素离子形成离子键的暴露的铅离子。暴露的铅离子容易在钙钛矿中产生较深的能级缺陷,从而严重降低钙钛矿光致发光(photoluminescence),使得其光致发光效率(photoluminescence quantum yields, PLQYs)变低。在论文中我们将采用和氨基酸类似的一系列氨基磺酸对钙钛矿进行掺杂、钝化。和氨基酸类似,氨基磺酸中的氨基和磺酸基对钙钛矿造成切割的同时,会钝化铅离子。我们将不同碳链长度的氨基磺酸加入钙钛矿前驱体溶液中,探究了其碳链长度对钙钛矿光电性质的影响。我们最终制备了钙钛矿发光二极管器件,其发射峰位为 490nm, 480nm 和 462nm。经过氨基磺酸的切割和钝化作用,以 DJ 相钙钛矿为发光层的 q-2d PeLED 展现了较好的 EQE 和亮度。

2 实验

2.1 实验材料

论文中所使用的材料和药品如下。

无水二甲基亚砜(Dimethyl sulfoxide, DMSO)购置自 Alfa Aesar。PEDOT:PSS、1,10-癸二胺氢溴酸盐(1,10-Decanediammonium Dibromide, DDADBr)、1,3,5-三(1-苯基-1H-苯并咪唑-2-基)苯[1,3,5-Tris(1-phenyl-1H-benzimidazol-2-yl)benzene, TPBi]、氟化锂(Lithium fluoride, LiF)、溴化铅(Lead bromide, PbBr₂)和溴化铯(Cesium bromide, CsBr)均购置自西安宝莱光电科技有限公司,氨基磺酸(Sulfamic acid, sad)、氨基甲磺酸(Aminomethanesulfonic acid, asa)、氨基乙磺酸(Taurine, tur)和 3-氨基丙烷磺酸(Homotaurine, hmt)均购置自伊诺凯有限公司。所有材料均未经任何加工,直接使用。论文中所使用到的 ITO 玻璃购置自辽宁优选。

2.2 钙钛矿溶液的制备

文中涉及的钙钛矿前驱体溶液是将各个组分称量好按照比例加入试剂瓶中,随后加入 2mL 的 DMSO,在 90 摄氏度下经过强有力的搅拌从而制备成澄清的溶液。溶液经过 0.2 微米的聚四氟乙烯[Poly(tetrafluoroethylene), PVDF]滤头过滤。

如标注为 tur0.5 的钙钛矿前驱体溶液是按照 ODADBr : CsBr : PbBr₂ : Tur 的比例为 0.33 : 1.2 : 1 : 0.5 制备而成,其他前驱体溶液的配置方法和其类似。对照组的钙钛矿前驱体溶液各个前驱体的比例为 ODADBr : CsBr : PbBr₂=0.33 : 1.2 : 1。

2.3 PeLED 器件的制备

① ITO 处理。将 ITO 经过 2 遍玻璃清洗剂、2 遍清水、2 遍超纯水、2 遍异丙醇、两遍无水乙醇清洗后。然后方可进行下一步的操作。②对①中处理好的 ITO 进行紫外臭氧清洗(UV-Ozone) 15min。③在紫外臭氧清洗过的 ITO 上以 3000rpm, 30s 的旋涂参数旋涂 PEDOT: PSS 溶液,随后在空气中退火 15min。④钙钛矿发光层制备。将钙钛矿前驱体小心涂满整个基片,然后按照 4000rpm, 60s 的旋涂条件旋

涂成膜,在 90℃的恒温热台上退火 10min。⑤将基片转移至真空蒸镀室,蒸镀 TPBi、LiF 和 Al。

2.4 薄膜、器件表征

对薄膜的表征主要进行了稳态荧光光谱(Photoluminescence Spectroscopy, PL)、紫外可见分光光度计(UV-vis absorption spectrum, UV-vis)的光学性能测试,对薄膜的吸收、发光峰位和激子寿命有了详细的表征。在形貌方面使用了原子力显微镜(Atomic Force Microscope, AFM)和扫描电子显微镜(Scanning electron microscope, SEM),微观形貌也得以探索。最后对 PeLED 的综合性能使用 LQE-425 系统进行了测试,得到了完整的电学性能数据。

3 结果和讨论

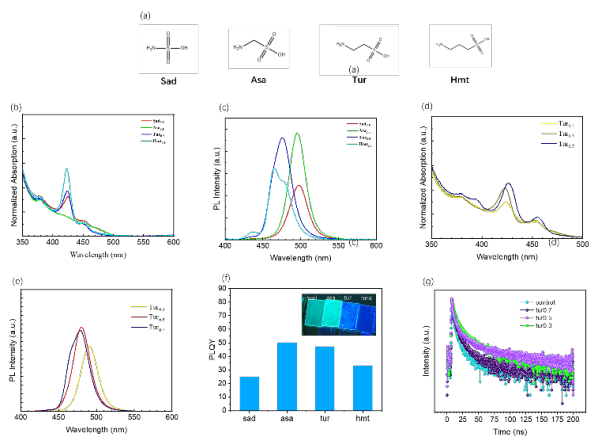
3.1 钙钛矿薄膜光学性能和形貌的表征

基于 DJ 相的纯溴基钙钛矿具有良好的稳定性和光电性能,我们对 DJ 相纯溴基的钙钛矿中掺杂氨基磺酸(Sulfamic acid, sad)、氨基甲磺酸(Aminomethanesulfonic acid, asa)、氨基乙磺酸(Taurine, tur)和 3-氨基丙烷磺酸(Homotaurine, hmt)四种氨基磺酸类钝化剂的化学结构式如图 1(a)所示。

我们首先对添加了以上四种钝化剂的薄膜进行了光学性能的表征,如图 1 所示。在图 1(b)中,四种氨基磺酸掺杂的钙钛矿薄膜的吸收图谱表明了,氨基磺酸类配体对钙钛矿的切割作用。从吸收图谱中,我们发现随着氨基磺酸碳链长度的增长,其 n=2 的准二维钙钛矿相逐渐增加(asa 除外),这表明了钙钛矿逐渐被钝化剂所切割。碳链长度越长,其对钙钛矿的切割能力越强。为了验证这一点,我们对这四种薄膜进行了稳态荧光的测试,如图 1(c)所示,钙钛矿薄膜 sad0.5, asa0.5, tur0.5 和 hmt0.5 的发光峰位均向着短波长,即蓝光方向移动。其发光峰位分别为 497nm、495nm、475nm 和 465nm,其中 hmt0.5 的发光峰位有三个分别为 475 nm、465 nm 和 436 nm,这是由于钙钛矿薄膜 hmt0.5 中含有过多的 n=1 相和 n=2 相,加上对能量转化不顺畅从而导致了三个光致发光峰位。从图 1(c)中我们可以看到其光致发光强度的排序为 asa0.5>tur0.5>hmt0.5>sad0.5,这表明在相同的激发强度的单色光下,asa0.5 的钝化效果最好,其次是 tur0.5,以此类推。这也可以从图 1(f)中的 PLQYs 数值中体现。由于 asa0.5 对钙钛矿的钝化效果最好,其表现了最高的 PLQYs,其值可以达到 51%。其次是 tur0.5,薄膜的 PLQYs 也达到了 47%。四种钙钛矿薄膜 sad0.5, asa0.5, tur0.5 和 hmt0.5 的光致发光如图 1(g)所示,其也可以直接证明光致发光强度的差异。

由于我们最后要制备蓝光发射的 PeLED,所以我们选择了光致发光强度表现较好的且发光峰位处在蓝光范围内的 tur0.5 进行下一步研究。针对不同含量的 tur,我们也做了紫外可见光吸收图谱以及光致发光发射图谱,如图 1(d)和

(e)。我们发现,随着钙钛矿中 tur 含量的不断增加(从 0.3 增加到 0.7),薄膜的吸收图谱中 $n=3$ 相的强度逐渐减小, $n=2$ 相的强度逐渐增加,tur0.7 薄膜中甚至出现了 $n=1$ 的相。这也对应了钙钛矿光致发光图谱中 tur0.5 和 tur0.7 相对 tur0.3 薄膜的发光峰位的蓝移现象。tur0.3、tur0.5、tur0.7 的发光峰位分别为,491nm、476nm 和 474nm,从光致发光强度上我们看到了 tur0.5 的发光性能最好。这些现象也证明了 tur 对钙钛矿的切割作用和对缺陷的钝化作用,这和图 1 (b) (c) 分析所得到的结果一致。随后,我们对 tur0.3、tur0.5、tur0.7 三种钙钛矿薄膜光学性能进行了进一步的探究。我们探究了薄膜中的激子寿命,如图 1 (g) 所示。不同含量下 tur0.5 的寿命长于 tur0.3 和 tur0.7。这也和图 1 (d) 中 tur0.5 光致发光强度最高所对应。



(a) 四种氨基磺酸; (b) sad0.5, asa0.5, tur0.5 和 hmt0.5 薄膜吸收图; (c) sad0.5, asa0.5, tur0.5 和 hmt0.5 的光致发光图谱; (d) tur0.3、tur0.5、tur0.7 薄膜吸收图; (e) tur0.3、tur0.5、tur0.7 光致发光图谱; (f) sad0.5, asa0.5, tur0.5 和 hmt0.5 的 PLQY(g)control、tur0.3、tur0.5、tur0.7

图 1 TRPL 测试

对于氨基磺酸类添加剂 tur 对钙钛矿的钝化示意图,如图 2 所示。图中,钙钛矿被长链配体所切割的同时,如前面所叙述的,tur 也参与了切割的过程。根据路易斯酸碱理论,磺酸基团会和暴露的铅离子结合形成稳定的路易斯加合物,钝化了暴露的铅离子,使得钙钛矿的深层能级缺陷密度减少,tur 钙钛矿展现了更加高效的光致发光效率。

3.2 钙钛矿发光二极管的电学表征

随后我们制备了 PeLED 器件,其器件结构为 ITO/PEDOT:PSS/perovskite/TPBi/LiF/Al。其性能如图 3 所示,由于缺陷背钝化,使得 PeLED 的性能得到了很好的提升。发射峰位在 490nm、480nm 和 475nm 下的 EQE 分别为 9.51%、7.51 和 2.01%。其各项性能如图所示。由于两性离子牛磺酸的加入,钙钛矿层缺陷被有效钝化,使得缺陷复合中心减少最终实现了更加有效的辐射复合。这是两性离子 tur 钝化的钙钛矿 LED 的性能提升的重要原因。制备的钙钛矿 PeLED 的最大亮度分别为 tur0.3 的 8000cd/m^2 、tur0.5 的 4000cd/m^2

和 tur0.7 的 980cd/m^2 。这都符合各个薄膜所对应的吸收图谱。特别的,对于 tur0.7 的电致发光光谱中呈现 475nm 和 462nm 两个峰位的现象,这两个峰位分别对应准二维钙钛矿 $n=3$ 和 $n=2$ 的相,这和图 1 中 (d) 的吸收相符合,图 1 (d) 中,tur 也展示了相较于 tur0.3 和 tur0.5 更多的 $n=2$ 相。同时,由于小 n 相如 $n=2$ 和 $n=1$ 相在准二维钙钛矿能量转移的效率较低,导致激子被限制在小 n 相中,使得其在小 n 相中复合,从而发出对应 n 相波长的光。这就导致了 tur0.7 的光谱呈现出了两种峰位光的现象。

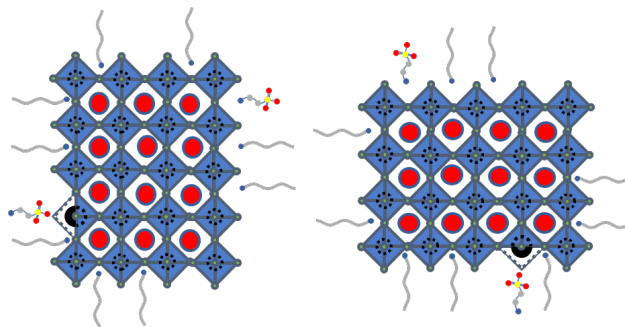
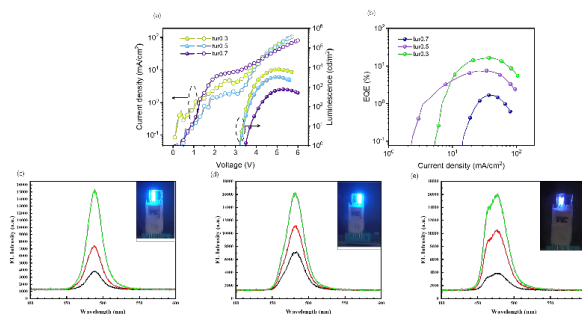


图 2 两性离子 tur 对钙钛矿的钝化示意图



(a) PeLED 的 J-V-L 图; (b) PeLED 的 EQE 图; (c-e) PeLED 电致发光图谱

图 3 PeLED 器件性能

4 结语

论文中我们使用了氨基磺酸类配体对 DJ 相钙钛矿进行了切割和钝化,最终得到了性能较好的 PeLED 器件。蓝光器件的发射峰分别为 490nm、480nm 和 475nm,其 EQE 分别为 9.51%、7.51 和 2.01%。是一个比较好的数值。通过此工作,我们为钙钛矿发光二极管领域引入了一种新型两性配体,为之后的钙钛矿 LED 的发展提供了新的思路。

参考文献

- [1] 张璐,邹军,杨波波,等.二维钙钛矿发光材料的制备及研究进展[J].应用技术学报,2022,22(3):198-203.
- [2] Yuan, S., Dai, L., Sun, Y., etc. Efficient blue electroluminescence from reduced-dimensional perovskites[J]. Nature Photonics, 2024.
- [3] 谈星星,李宁宁,魏宏进.蓝色钙钛矿发光二极管(PeLEDs)的制备与研究[J].化工技术与开发,2023,52(4):59-62.