(19)中华人民共和国国家知识产权局



(12)发明专利申请



(10)申请公布号 CN 113388385 A (43)申请公布日 2021.09.14

- (21)申请号 202010165973.6
- (22)申请日 2020.03.11
- (71)申请人 南京工业大学地址 210009 江苏省南京市新模范马路5号
- (72)发明人 王建浦 陈红 朱琳 王娜娜
- (74)专利代理机构 北京恒创益佳知识产权代理 事务所(普通合伙) 11556

代理人 付金豹

(51)Int.Cl.

C09K 11/02(2006.01) *C09K 11/61*(2006.01) *H01L 51/50*(2006.01)

(54)发明名称

一种非铅金属卤化物发光材料及其制备方 法和器件

(57)摘要

本发明公开了一种非铅金属卤化物材料及 其制备方法和器件,非铅金属卤化物的结构通式 为0d-AaBbXc,其中A为金属阳离子;B为Cu⁺、Cu²⁺、 Ag⁺、Au⁺、Sn²⁺、Bi³⁺、In³⁺等金属离子;X为卤素阴 离子;0为有机物;非铅金属卤化物前驱体溶液由 AX和BX以及有机物添加剂溶于溶剂中,通过溶液 法制得。本发明通过利用含有氧原子的有机物在 不改变卤化物组分的情况下,改善薄膜的结晶性 和覆盖率,增大薄膜的表面电势,提高载流子的 注入和传输,从而提高器件的亮度、外量子效率 和稳定性。 权利要求书1页 说明书6页 附图16页



CN 113388385 A

1.一种非铅金属卤化物材料的制备方法,其特征在于,非铅金属卤化物的结构通式为 Od=AaBbXc,其中A为金属阳离子;B为Cu⁺、Cu²⁺、Ag⁺、Au⁺、Sn²⁺、Bi³⁺、In³⁺金属离子;X为卤素阴离 子;0为有机物;非铅金属卤化物前驱体溶液由AX和BX以及有机物添加剂溶于溶剂中,通过 溶液法制得。

2.根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于,所述有机物添加剂是含有能与非铅金 属卤化物中阴离子或阳离子结合的杂原子的有机分子。

3.根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于,卤素阴离子包括I⁻,Br⁻,Cl⁻;,A位金属阳离子包括Cs⁺,Rb⁺,K⁺,Na⁺,B位金属阳离子Cu⁺、Cu²⁺、Ag⁺、Au⁺、Sn²⁺、Bi³⁺、In³⁺等金属离子。

4.根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于,所述有机物中杂原子与非铅金属卤化物的作用力在旋涂或退火情况下能够部分解离,最终填充在晶粒间。

5.根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于,所述有机物添加剂可提高薄膜表面电势,增强金属卤化物的结晶性,有效提高电荷注入和传输。

6.根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于,所述添加剂未改变金属卤化物AaBbX。的组分。

7.根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于,将CsI、CuI和吐温80(TW80)或者吐温 40(TW40)按摩尔比1:1:0.006、质量分数为14%溶于DMS0中配成前驱体溶液。

8.根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于,将CsI、CuI和聚氧化乙烯(PEO)按摩尔比1:1:0.006、质量分数为14%溶于DMSO中配成前驱体溶液。

9.根据权利要求1-8任一所述的制备方法获得的非铅金属卤化物材料。

10.根据权利要求9所述的非铅金属卤化物材料制备的发光、光伏、探测器器件,其特征 在于,所述光电器件由衬底、阳极、空穴传输层、活性层、电子传输层、阴极构成,其中活性层 为非铅金属卤化物材料。

一种非铅金属卤化物发光材料及其制备方法和器件

技术领域

[0001] 本发明涉及非铅金属卤化物材料,尤其涉及的是一种非铅金属卤化物发光材料及 其制备方法和发光器件。

背景技术

[0002] 有机-无机铅基卤化物材料由于具备制备工艺简单、颜色可调、高色纯度等优势, 使其在光电领域发展迅速,然而铅的毒性极大地制约了其应用前景。近两年,非铅基材料引 起了人们的关注。目前,非铅双钙钛矿Cs₂Ag_{0.6}Na_{0.4}InCl实现了暖白光,Efficient and stable emission of warm-white light from lead-free halide double perovskites, Nature,2018,563:541;铜基金属卤化物Cs₃Cu₂I₅的单晶及薄膜具有高的荧光量子产率 (PLQY),分别为≈90%和≈60%,Lead-Free Highly Efficient Blue-Emitting Cs₃Cu₂I₅ with 0D Electronic Structure,Adv.Mater.2018,30,1804547;铜基金属卤化物CsCu₂I₃荧 光量子产率为5%,Colloidal Synthesis and Optical Properties of All-Inorganic Low-Dimensional Cesium Copper Halide Nanocrystals,Angew.Chem.Int.Ed.2019,131, 16233-16237。然而,相比于铅基卤化物,非铅基卤化物存在载流子迁移率低、电注入困难等 问题,仍未实现高效的可见光电致发光,因此制备高性能的非铅基卤化物器件刻不容缓。

发明内容

[0003] 本发明所要解决的技术问题是针对现有技术的不足提供一种非铅金属卤化物材 料及其制备方法和器件。本发明通过利用含有氧原子的有机物改善薄膜的结晶性和覆盖 率,增大薄膜的表面电势,提高载流子的注入和传输,从而提高非铅金属卤化物器件的亮 度、外量子效率和稳定性。

[0004] 本发明的技术方案如下:

[0005] 一种非铅金属卤化物材料的制备方法,非铅金属卤化物的结构通式为O_d-A_aB_bX_c, 其中A为金属阳离子;B为Cu⁺、Cu²⁺、Ag⁺、Au⁺、Sn²⁺、Bi³⁺、In³⁺等;X为卤素阴离子;0为有机物;非 铅金属卤化物前驱体溶液由AX和BX以及有机物添加剂溶于溶剂中,并通过旋涂、喷涂、刮涂 等溶液法制得。

[0006] 所述的制备方法,所述有机物添加剂是含有能与非铅金属卤化物中阴离子或阳离子结合的杂原子的有机分子。

[0007] 所述的制备方法,其特征在于,所述添加剂不会改变金属卤化物AaBbXc的组分。

[0008] 所述的制备方法,卤素阴离子包括I⁻,Br⁻,Cl⁻,A位金属阳离子包括Cs⁺,Rb⁺,K⁺,Na⁺,B位阳离子包括Cu⁺、Cu²⁺、Ag⁺、Au⁺、Sn²⁺、Bi³⁺、In³⁺等。

[0009] 所述的制备方法,所述溶剂包括DMF,DMS0,GBL之一或其任意比例混合物。

[0010] 所述的制备方法,所述有机物中杂原子与非铅金属卤化物的作用力在旋涂或退火情况下能够部分解离,最终吸附在晶粒间。

[0011] 所述的制备方法,所述有机物添加剂可提高薄膜表面电势,增强金属卤化物的结

晶性,有效提高电荷注入和传输。

[0012] 所述的制备方法,将CsI、CuI和吐温80(TW80)或者吐温40(TW40)按摩尔比1:1: 0.006、质量分数为14%溶于DMS0中配成前驱体溶液。

[0013] 所述的制备方法,将CsI、CuI和聚氧化乙烯(PE0)按摩尔比1:1:0.006、质量分数为 14% 溶于DMS0中配成前驱体溶液。

[0014] 根据任一所述的制备方法获得的非铅金属卤化物材料。

[0015] 根据所述的非铅金属卤化物材料制备的光电器件,包括发光、光伏和探测器器件, 所述光电器件由衬底、阳极、空穴传输层、活性层、电子传输层、阴极构成,其中活性层为非 铅金属卤化物材料。

[0016] 本发明具有以下有益效果:

[0017] 1) 非铅金属卤化物成膜性较差,通过在前驱体溶液中引入与组分有弱化学作用的添加剂,有效地延缓薄膜中晶体的生长速率,提高薄膜晶体质量。

[0018] 2) 退火时,添加剂与非铅金属卤化物的弱作用缓慢解离,最终添加剂填充在薄膜 晶粒间隙。在添加剂作用下,非铅金属卤化物自组装成亚微米的晶体颗粒,这种结构有利于 光提取。由于添加剂不导电,填充在薄膜间隙里的添加剂可以降低漏电流。

[0019] 3) 添加剂的引入可以提高表面电势,使得载流子易于注入和传输。

附图说明

[0020] 图1是本发明所述的非铅金属卤化物材料及器件结构示意图;

[0021] 图2是本发明所述的实施例1的吸收光谱;w/o未添加吐温,w/TW80添加吐温80;下同;

[0022] 图3是本发明所述的实施例1的PL发射光谱;

[0023] 图4是本发明所述的实施例1的PLE激发光谱;

- [0024] 图5是本发明所述的实施例1的在空气中随时间变化的PL光谱;
- [0025] 图6是本发明所述的实施例1的薄膜形貌SEM图;
- [0026] 图7是本发明所述的实施例1的薄膜结构STEM;
- [0027] 图8是本发明所述的实施例1的薄膜形貌AFM图;
- [0028] 图9是本发明所述的实施例1的X射线衍射谱(XRD);
- [0029] 图10是本发明所述的实施例1的红外光谱图;

[0030] 图11是本发明所述的实施例1的X射线光电子能谱(左图:铯Cs 3d,右图:氧01s);

- [0031] 图12是本发明所述的实施例1的GIWAX图;
- [0032] 图13是本发明所述的实施例1的表面电势图;
- [0033] 图14是本发明所述的实施例1的器件电流密度-外量子效率关系图;
- [0034] 图15是本发明所述的实施例1的电压-电流密度关系图;
- [0035] 图16是本发明所述的实施例1的电压-辐照度关系图;
- [0036] 图17是本发明所述的实施例1的不同驱动电压下的EL光谱;
- [0037] 图18是本发明所述的实施例2的器件电流密度-外量子效率关系曲线;
- [0038] 图19是本发明所述的实施例2的器件电压-电流密度关系曲线;
- [0039] 图20是本发明所述的实施例2的器件电压-辐照度关系曲线;

[0040] 图21是本发明所述的实施例3的器件电流密度-外量子效率关系曲线;

[0041] 图22是本发明所述的实施例3的器件电压-电流密度关系曲线;

[0042] 图23是本发明所述的实施例3的器件电压-辐照度关系曲线;

[0043] 图24是本发明所述的实施例4的器件电流密度-外量子效率关系曲线;

[0044] 图25是本发明所述的实施例4的器件电压-电流密度关系曲线;

[0045] 图26是本发明所述的实施例4的器件电压-辐照度关系曲线;

[0046] 图27是本发明所述的实施例5的器件电流密度-外量子效率关系曲线;

[0047] 图28是本发明所述的实施例5的器件电压-电流密度关系曲线;

[0048] 图29是本发明所述的实施例5的器件电压-辐照度关系曲线;

[0049] 图30是本发明所述的实施例5的EL光谱图;

[0050] 图31是本发明所述的实施例6的器件电流密度-外量子效率关系曲线;

[0051] 图32是本发明所述的实施例6的器件电压与电流密度、辐照度关系曲线;

[0052] 图33是本发明所述的实施例6的不同驱动电压下的EL光谱;

[0053] 图34为添加剂类型;

具体实施方式

[0054] 以下结合具体实施例,对本发明进行详细说明。

[0055] 制备方法:

[0056] 1)前驱体溶液配制

[0057] 非铅金属卤化物的结构通式为Od-AaBbXc,其中A为金属阳离子(包括Cs⁺,Rb⁺,K⁺,Na⁺ 等);B为Cu⁺、Cu²⁺、Ag⁺、Au⁺、Sn²⁺、Bi³⁺、In³⁺;X为卤素阴离子(包括I⁻,Br⁻,C1⁻);0为有机物。非 铅金属卤化物前驱体溶液由AX和BX以及添加剂以一定比例一定浓度溶于溶剂(DMF,DMSO, GBL)中,并加热搅拌一天。

[0058] 添加剂要求含有杂原子,通过杂原子与A⁺形成弱的静电作用,在旋涂的初期降低前驱体溶液中游离的A⁺浓度,而后缓慢地释放出A⁺离子,由此调控结晶的生长速率,增大薄膜中晶粒的尺寸。添加剂不改变金属卤化物的原有组分。添加剂类型见图34。

[0059] 2)器件制备

[0060] a)分别利用丙酮、乙醇溶液对透明导电衬底ITO玻璃进行超声清洗两次,处理后用 氮气吹干,将ITO转移至氧等离子清洗机内,在真空条件下对其进行氧等离子清洗。

[0061] b)利用旋涂法制备PEDOT:PSS层,并分别进行热退火。

[0062] c)利用一步旋涂法制备发光层,并进行热退火。

[0063] d)利用旋涂法制备TmPyPB层。

[0064] e)利用热蒸发法在空穴传输层表面沉积LiF和A1。

[0065] 实施例1

[0066] 将CsI、CuI分别按摩尔比1:2、1:1、3:2、质量分数为14%溶于DMSO中配成前驱体溶 液,并对比添加吐温80前后的器件。整个器件结构描述为:玻璃衬底/ITO/PEDOT:PSS/Od-CsaCubIc/TmPyPB/LiF/A1。

[0067] 非铅金属卤化物发光二极管,包括1) 阴极层透明导电衬底,衬底上依次设有,2) 电子传输层,3) 发光层,4) 空穴传输层,5) 缓冲层与阳极层。

[0068] 1) 所述衬底为氧化铟锡(IT0) 导电玻璃,IT0膜的方块电阻为15Ω/□,膜厚为100-200nm。

[0069] 2)所述电子传输-空穴阻挡层是PEDOT: PSS, 膜厚为10-100nm。

[0070] 3) 所述发光层是非铅金属卤化物, 膜厚为10-200nm。

[0071] 4) 所述空穴传输-电子阻挡层是1,3,5-三(3-吡啶基-3-苯基) 苯(TmPyPB),膜厚为 10-100nm。

[0072] 5) 缓冲层与阳极层分别为氟化锂 (LiF) 与铝 (A1), 膜厚分别为1nm与100nm。

[0073] 按照上述器件制备方法,分别制备得到基于CsaCubIc和吐温80修饰后的TW-CsaCubIc的LED器件,在手套箱中测得器件外量子效率。

[0074] 图2和图3分别是三种比例下的吸收光谱和发射光谱,如图2所示,在CsI:CuI(1:2) 薄膜里,吸收主要来自于CsCu₂I₃(312nm)及过量CuI(406nm)。PL光谱中,CsI:CuI(1:2)薄膜 中570nm有一个明显的发射峰,这主要来源于CsCu₂I₃的激发态结构重组。随着CsI含量的增 加,逐渐生成Cs₃Cu₂I₅,CsI:CuI(3:2)的薄膜里可以看出主要成份是Cs₃Cu₂I₅,其发射峰在 435nm。在CsI:CuI(1:1)薄膜里,不论是否有添加剂,其PL峰都是437nm和570nm左右,说明该 薄膜里主要是CsCu₂I₃和Cs₃Cu₂I₅的混合物。图4是三种比例薄膜的光致激发光谱(PLE),可以 看出,不同发射波长的光均来自相同的激子吸收,即CsCu₂I₃和Cs₃Cu₂I₅,表明引入有机物添 加剂的新型金属卤化物材料的发光来自于金属卤化物。

[0075] 图5是在空气中测得的PL光谱变化图,可以看出,在1500小时仍未见PL光谱有明显 衰弱,说明薄膜非常稳定。

[0076] 图6是薄膜的表面形貌图(SEM),可以发现,薄膜是由许多非连续、不规则分布的金属卤化物晶粒组成的,同时晶体质量高、晶粒形状较规整。图6是薄膜结构STEM图,表明 CsaCubIc晶粒间填充着吐温80。

[0077] 图8是薄膜的AFM图,可以看出,添加吐温80后,薄膜的粗造度变大。

[0078] 图9是薄膜的XRD谱,CsI:CuI(3:2)薄膜出现24.7o、25.5o、26.2o和27.0o等衍射峰,这些都是Cs3Cu2I5的信号峰,而CsI:CuI(1:2)薄膜的26.1o是CsCu2I3的信号,CsI:CuI(1:1)薄膜里上述信号均存在,说明该薄膜是Cs3Cu2I5和CsCu2I3混合相。同时发现添加吐温80后,峰信号明显变强,说明晶体的取向性增强。

[0079] 图10是薄膜的红外光谱图,图中可得,TW-CsaCubIc中吐温80的C-O-C位于1107cm⁻¹, 与纯吐温80中醚键(1122cm⁻¹)移动了14cm⁻¹。说明吐温中的醚键与铜基卤化物有弱的化学作用。

[0080] 图11是X射线光电子能谱(XPS),可以看出,TW:CsI中Cs 3d分别位于 723.0and737.0eV,相较于纯CsI移动了1.6eV;吐温中的01s由531.2移动至531.5eV,进一步 证实了铯离子与吐温80中氧原子的相互作用。

[0081] 图12是GIWAX实时监测旋涂过程,纯CsaCubIc薄膜在34秒开始析出晶体,而添加吐温后42秒才开始结晶。说明添加剂延缓了晶体的结晶速率,结合上述红外和XPS表征,推测这主要由于旋涂之初铯离子与添加剂作用,使得游离铯离子减少,延缓晶体生长速率。

[0082] 图13是开尔文探针力显微镜测得的表面电势,无添加剂的表面电势仅为10mV,而添加了吐温80的表面电势达到248mV,说明添加剂增大了表面电势,有助于器件的电注入。 [0083] 图14是电流密度与外量子效率曲线图,如图所示,添加了吐温80的TW-CsaCubIc器

件外量子效率达到3.1%,而未含有添加剂的器件仅有0.03%。图15是电压与电流密度的关系曲线,可以看出,在启亮后添加吐温80的器件电流密度明显增大,说明器件的载流子的注入和传输能力得到明显提升。图16是电压-辐照度曲线关系图,可以看出,添加了吐温的器件在2.6V启亮,在电压5.4V时亮度1570cd m⁻²的可见光,而未添加吐温的器件亮度仅为31cd m⁻²。

[0084] 图17是在不同电压下的EL光谱,可以看出,在不同电压下,EL光谱的位置与形状并 未发生变化。

[0085] 实施例2

[0086] 将CsI、CuI和吐温80(TW80)按摩尔比0.9:1:0.006、质量分数为14%溶于DMS0中配成前驱体溶液。器件制备方法参照实施例1。

[0087] 图18是器件电流密度-外量子效率关系曲线,图19是器件电压-电流密度关系曲线,图20是器件电压-辐照度关系曲线。通过调整前驱体溶液中碘化铯和碘化亚铜的比例,仍可以实现比较高效的器件性能,外量子效率最高达到0.81%,亮度达到931cd m⁻²。

[0088] 实施例3

[0089] 将CsI、CuI和吐温80(TW80)按摩尔比1.1:1:0.006、质量分数为14%溶于DMS0中配成前驱体溶液。器件制备方法参照实施例1。

[0090] 图21是器件电流密度-外量子效率关系曲线,图22是器件电压-电流密度关系曲线,图23是器件电压-辐照度关系曲线。通过调整前驱体溶液中碘化铯和碘化亚铜的比例,仍旧可以实现比较高效的器件性能,外量子效率最高达到0.99%,亮度达到1270cd m⁻²。

[0091] 实施例4

[0092] 将CsI、CuI和吐温80(TW80)按摩尔比1:1:0.006、质量分数为14%溶于DMF/DMS0= 2:3中配成前驱体溶液。器件制备方法参照实施例1。

[0093] 图24是器件电流密度-外量子效率关系曲线,图25是器件电压-电流密度关系曲线,图26是器件电压-辐照度关系曲线。通过调整前驱体溶液中DMF和DMS0比例,仍可以实现比较高效的器件性能,外量子效率最高达到0.66%,亮度达到646cd m⁻²。

[0094] 实施例5

[0095] 将CsI、CuI和吐温40(TW40)按摩尔比1:1:0.006、质量分数为14%溶于DMS0中配成前驱体溶液。器件制备方法参照实施例1。

[0096] 图27是器件电流密度-外量子效率关系曲线,图28是器件电压-电流密度关系曲线,图29是器件电压-辐照度关系曲线,图30是器件EL光谱图。以吐温40为添加剂,仍可以实现比较高效的器件性能,外量子效率最高达到0.16%,亮度达到247cd m⁻²。

[0097] 实施例6

[0098] 本实施例与实例1不同的是采用聚氧化乙烯 (PE0) 作为添加剂,器件制备方法参照 实施例1。

[0099] 图31是器件电流密度-外量子效率关系曲线,如图所示,PEO-Cs_aCu_bI_c器件外量子 效率达到1.7%,比无添加剂的0.03%提升了数十倍。如图32所示,PEO-Cs_aCu_bI_c器件在2.5V 左右启亮,启亮后电流密度提升很明显,说明器件的载流子的注入和传输能力得到明显提 升,其最高亮度达到890cd m⁻²。图33是不同驱动电压下的EL光谱,可以看出在3-5V驱动电压 下,EL光谱不发生偏移,说明光谱稳定。PEO中具有类似的醚键,可以与铯离子作用,改善薄

膜形貌,提升器件性能。添加了PEO的铜基卤化物薄膜与实例1现象类似,基于此制备的非铅 发光器件性能明显提升。

[0100] 应当理解的是,对本领域普通技术人员来说,可以根据上述说明加以改进或变换, 而所有这些改进和变换都应属于本发明所附权利要求的保护范围。











图4



图5





图7



Rq=15.009nm

Rq=23.334nm





图9



图10















图14









图17



图18



图19







图21







图23













图27













图31







图33

