



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 111031624 A

(43)申请公布日 2020.04.17

(21)申请号 201911377883.7

(22)申请日 2019.12.27

(71)申请人 华中科技大学

地址 430074 湖北省武汉市洪山区珞喻路
1037号

(72)发明人 唐江 谭智方 罗家俊 高亮
杨龙波 牛广达

(74)专利代理机构 华中科技大学专利中心
42201

代理人 许恒恒 李智

(51)Int.Cl.

H05B 33/08(2020.01)

H01L 51/50(2006.01)

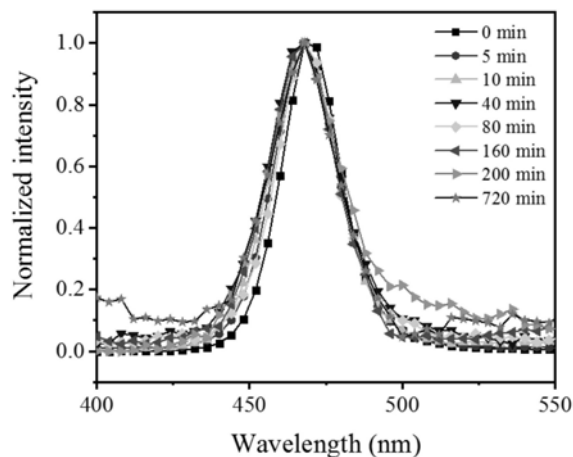
权利要求书2页 说明书5页 附图2页

(54)发明名称

一种稳定混合卤素钙钛矿材料电致发光光谱的方法及应用

(57)摘要

本发明属于半导体材料及器件领域,公开了一种稳定混合卤素钙钛矿材料电致发光光谱的方法及应用,该方法是先以混合卤素钙钛矿发光材料作为发光层材料构建发光二极管器件,通过向该二极管器件施加交流电作为工作电压,能够抑制所述混合卤素钙钛矿发光材料在电场下的卤素漂移和分相过程,稳定该二极管器件的发光光谱,稳定混合卤素钙钛矿材料的电致发光光谱;其中,交流电中的正向电压波形能够驱动二极管器件工作,反向电压波形能够驱动二极管器件内离子迁移。本发明通过引入交流电,利用交流电正反向电压对钙钛矿中的卤素的离子迁移进行抑制和回复,稳定钙钛矿的结构相,与现有技术相比能够有效稳定混合卤素钙钛矿材料的电致发光光谱。



1. 一种稳定混合卤素钙钛矿材料电致发光光谱的方法,其特征在于,该方法是先以混合卤素钙钛矿发光材料作为发光层材料构建发光二极管器件,通过向该二极管器件施加交流电作为工作电压,能够抑制所述混合卤素钙钛矿发光材料在电场下的卤素漂移和分相过程,稳定该二极管器件的发光光谱,即,稳定所述混合卤素钙钛矿材料的电致发光光谱;

其中,所述混合卤素钙钛矿发光材料中,卤素为氯元素、溴元素和碘元素中的至少两种;

所述交流电的任意一个周期中包括正向电压波形和反向电压波形,其中,所述正向电压波形为能够驱动所述二极管器件工作的正向偏压,所述反向电压波形为能够驱动所述二极管器件内卤素离子迁移的反向偏压。

2. 如权利要求1所述稳定混合卤素钙钛矿材料电致发光光谱的方法,其特征在于,所述混合卤素钙钛矿发光材料满足结构式 $A_rB_sX_t$,其中A为有机胺阳离子、Cs阳离子或Rb阳离子,B为Pb阳离子、Sn阳离子、Sb阳离子和Bi阳离子中的一种,X为I阴离子、Br阴离子和Cl阴离子中的任意两种;

此外,r为满足 $1 < r$ 的整数,s为满足 $1 < s$ 的整数,t为能够使结构式 $A_rB_sX_t$ 满足价态平衡的整数。

3. 如权利要求2所述稳定混合卤素钙钛矿材料电致发光光谱的方法,其特征在于,X为Br阴离子和Cl阴离子的组合,并且,所述混合卤素钙钛矿发光材料中Br元素与Cl元素的摩尔比优选为5.5:4.5。

4. 如权利要求1所述稳定混合卤素钙钛矿材料电致发光光谱的方法,其特征在于,所述以混合卤素钙钛矿发光材料作为发光层材料构建发光二极管器件,具体是以混合卤素钙钛矿发光材料作为发光层材料采用溶液旋涂法或热蒸发法制备发光二极管器件。

5. 如权利要求1所述稳定混合卤素钙钛矿材料电致发光光谱的方法,其特征在于,所述交流电为方波波形的交流电,该交流电的频率大于0Hz且不超过5000Hz;在任意一个交流电周期中,正向电压波形的时长与反向电压波形的时长之比满足9:1~1:9,其中,所述正向电压波形向所述二极管器件提供的正向偏压为+1V~+10V,所述反向电压波形向所述二极管器件提供的反向偏压为-10V~-1V。

6. 如权利要求5所述稳定混合卤素钙钛矿材料电致发光光谱的方法,其特征在于,所述交流电的频率满足50Hz;在任意一个交流电周期中,正向电压波形的时长与反向电压波形的时长之比满足2:8,其中,所述正向电压波形向所述二极管器件提供的正向偏压为+6V,所述反向电压波形向所述二极管器件提供的反向偏压为-4V。

7. 一种稳定混合卤素钙钛矿材料电致发光光谱的应用方法,其特征在于,该应用方法具体是针对发光层为混合卤素钙钛矿发光材料的发光二极管器件,以该发光二极管器件为对象,通过向该二极管器件施加交流电作为工作电压,能够抑制所述混合卤素钙钛矿发光材料在电场下的卤素漂移和分相过程,稳定所述混合卤素钙钛矿材料的电致发光光谱,实现所述二极管器件发光光谱的稳定;

其中,所述混合卤素钙钛矿发光材料中,卤素为氯元素、溴元素和碘元素中的至少两种;

所述交流电的任意一个周期中包括正向电压波形和反向电压波形,其中,所述正向电压波形为能够驱动所述二极管器件工作的正向偏压,所述反向电压波形为能够驱动所述二

极管器件内卤素离子迁移的反向偏压。

一种稳定混合卤素钙钛矿材料电致发光光谱的方法及应用

技术领域

[0001] 本发明属于半导体材料及器件领域,更具体地,涉及一种稳定混合卤素钙钛矿材料电致发光光谱的方法。

背景技术

[0002] 卤素钙钛矿材料是近年来倍受关注的光电子材料,在太阳能电池(PV),发光二极管(LED),光学探测,催化等多方面都有着广泛的应用。卤素钙钛矿材料中,最具有代表性的是 ABX_3 单钙钛矿结构材料。其中A是有机胺或无机碱金属,例如甲胺,Cs等,B是可形成配位八面体的金属阳离子,例如 Pb^{2+} , Sn^{2+} 等,目前也有以三价离子(Bi^{3+} , Sb^{3+} 等)代替B位以形成低维度的钙钛矿结构,X代表着卤素, I^- , Br^- 或 Cl^- 。

[0003] 钙钛矿的杰出的性能归因于它们优异的本征性能,例如在发光领域,基于材料本身在390-790nm可见光光谱范围内吸收,具备超大的光吸收系数,超低的体积缺陷密度,缓慢的俄歇复合以及平衡的双极性传输等特性,使得钙钛矿材料在高发光效率方面取得显著优势,荧光量子产率接近100%,外量子效率超过20%。

[0004] 目前有很多团队在此领域都做出了重大贡献,成功获得了功能性钙钛矿LED(PeLED)。所获得器件的颜色可调性通常是通过改变晶体结构中的I/Br或Br/Cl比来实现红-绿-蓝三种发光。但是他们也报告了他们的混合卤素离子所获得红色LED在620nm和蓝色470nm处的显着颜色不稳定性,并且认为它是由离子迁移导致的相分离引起的。这个光谱漂移问题可能会让这些材料的商业化可行性成为空谈。要注意的是,许多研究 $MAPb(I/Br)_3$ 薄膜,太阳能电池和发光的小组之前已经报道了离子迁移和偏析的卤化物区域。已经通过来自 $MAPb(I/Br)_3$ 膜在强激发(即,高电荷密度)下的PL光谱观察到来自卤素分相区域的光致发光(PL)发射,称为Hoke效应。红色是任何显示器的关键颜色,“纯”红色通常由发射峰值在620和650nm之间产生。较低的波长呈现橙红色,较高的波长看起来不那么明亮,因为人类视网膜对红光子的敏感性在较高波长下迅速下降。红色颜色不稳定性归因于 $CsPbBr_{(3-x)}I_x$ 的不稳定晶体结构中碘的数量。同样,蓝色也是显示的三基色之一,纯蓝光的发射峰在460-470nm之间,低波长偏紫色,高波长则是青色或绿色,蓝色颜色不稳定性归因于 $CsPbBr_{(3-x)}Cl_x$ 的不稳定晶体结构中氯的数量。尽管使用各种器件结构的PeLED的整体效率正在快速发展,但红色和蓝光发光的颜色不稳定性仍然是一个挑战。

[0005] 采用交流电来驱动混合卤素钙钛矿材料的电致发光器件的发光光谱的研究并无报道,尚属空白。

发明内容

[0006] 针对现有技术的以上缺陷或改进需求,本发明的目的在于提供一种稳定混合卤素钙钛矿材料电致发光光谱的方法,通过将交流电引入到基于混合卤素钙钛矿材料的电致发光器件的驱动电场中,利用交流电正反向电压对钙钛矿中的卤素的离子迁移进行抑制和回复,稳定钙钛矿的结构相,与现有技术相比能够有效稳定混合卤素钙钛矿材料的电致发光

光谱。本发明能够有效抑制混合卤素在电场下的离子迁移效应,得到稳定的发光光谱。

[0007] 为实现上述目的,按照本发明的一个方面,提供了一种稳定混合卤素钙钛矿材料电致发光光谱的方法,其特征在于,该方法是先以混合卤素钙钛矿发光材料作为发光层材料构建发光二极管器件,通过向该二极管器件施加交流电作为工作电压,能够抑制所述混合卤素钙钛矿发光材料在电场下的卤素漂移和分相过程,稳定该二极管器件的发光光谱,即,稳定所述混合卤素钙钛矿材料的电致发光光谱;

[0008] 其中,所述混合卤素钙钛矿发光材料中,卤素为氯元素、溴元素和碘元素中的至少两种;

[0009] 所述交流电的任意一个周期中包括正向电压波形和反向电压波形,其中,所述正向电压波形为能够驱动所述二极管器件工作的正向偏压,所述反向电压波形为能够驱动所述二极管器件内卤素离子迁移的反向偏压。

[0010] 作为本发明的进一步优选,所述混合卤素钙钛矿发光材料满足结构式 $A_rB_sX_t$,其中A为有机胺阳离子、Cs阳离子或Rb阳离子,B为Pb阳离子、Sn阳离子、Sb阳离子和Bi阳离子中的一种,X为I阴离子、Br阴离子和Cl阴离子中的任意两种;

[0011] 此外,r为满足 $1 < r$ 的整数,s为满足 $1 < s$ 的整数,t为能够使结构式 $A_rB_sX_t$ 满足价态平衡的整数。

[0012] 作为本发明的进一步优选,X为Br阴离子和Cl阴离子的组合,并且,所述混合卤素钙钛矿发光材料中Br元素与Cl元素的摩尔比为5.5:4.5。

[0013] 作为本发明的进一步优选,所述以混合卤素钙钛矿发光材料作为发光层材料构建发光二极管器件,具体是以混合卤素钙钛矿发光材料作为发光层材料采用溶液旋涂法或热蒸发法制备发光二极管器件。

[0014] 作为本发明的进一步优选,所述交流电为方波波形的交流电,该交流电的频率大于0Hz且不超过5000Hz;在任意一个交流电周期中,正向电压波形的时长与反向电压波形的时长之比满足9:1~1:9,其中,所述正向电压波形向所述二极管器件提供的正向偏压为+1V~+10V,所述反向电压波形向所述二极管器件提供的反向偏压为-10V~-1V。

[0015] 作为本发明的进一步优选,所述交流电的频率满足50Hz;在任意一个交流电周期中,正向电压波形的时长与反向电压波形的时长之比满足2:8,其中,所述正向电压波形向所述二极管器件提供的正向偏压为+6V,所述反向电压波形向所述二极管器件提供的反向偏压为-4V。

[0016] 按照本发明的另一方面,提供了一种稳定混合卤素钙钛矿材料电致发光光谱的应用方法,其特征在于,该应用方法具体是针对发光层为混合卤素钙钛矿发光材料的发光二极管器件,以该发光二极管器件为对象,通过向该二极管器件施加交流电作为工作电压,能够抑制所述混合卤素钙钛矿发光材料在电场下的卤素漂移和分相过程,稳定所述混合卤素钙钛矿材料的电致发光光谱,实现所述二极管器件发光光谱的稳定;

[0017] 其中,所述混合卤素钙钛矿发光材料中,卤素为氯元素、溴元素和碘元素中的至少两种;

[0018] 所述交流电的任意一个周期中包括正向电压波形和反向电压波形,其中,所述正向电压波形为能够驱动所述二极管器件工作的正向偏压,所述反向电压波形为能够驱动所述二极管器件内卤素离子迁移的反向偏压。

[0019] 通过本发明所构思的以上技术方案,与现有技术相比,由于以交流电驱动混合卤素钙钛矿的发光二极管,具有以下优点:

[0020] (1) 在驱动混合卤素钙钛矿发光二极管时,采用交流电实现离子迁移的抑制,有效的稳定发光光谱。本发明所采用的交流电,其任意一个周期中均包括正向电压波形和反向电压波形,其中,正向电压波形为能够驱动所述二极管器件工作的正向偏压,反向电压波形为能够驱动所述二极管器件内离子迁移的反向偏压,发光二极管依据正向、反向驱动讯号的工作周期轮序驱动。本发明能够同时提升稳定混合卤素钙钛矿电致发光二极管发光光谱在600~650nm(红色发光)、460~470nm(蓝光发光)的稳定性。

[0021] (2) 本发明尤其可以通过对交流电的频率、占空比等参数进行优选控制,能够有效实现光谱寿命的延长。本发明尤其通过对电致发光驱动电压的偏压值,交流电的占空比和频率等各条件进行摸索,利用正反向电压下卤素离子迁移的方向变化,调控混合卤素钙钛矿材料中卤素离子的位置和环境,与现有技术相比,能够有效提高电场下钙钛矿的电致发光光谱稳定性。本发明优选将交流电压的正负比(+10V/-1V~+1V/-10V),占空比(9:1~1:9),交流电频率(频率范围为 $0 < f \leq 5000\text{Hz}$),能够有效实现光谱寿命的延长。

[0022] (3) 本发明所适用的混合卤素钙钛矿材料,材料的合成以及器件的制备简单便捷,普通的溶液法即可实现。本发明方法适用于混合卤素钙钛矿材料,即卤素为氯元素、溴元素和碘元素中的至少两种,单一卤素钙钛矿材料由于不存在光谱的漂移、并不适用(即,混合卤素组合的混合钙钛矿材料才会有光谱漂移,如,卤素为Br与Cl按摩尔比5.5:4.5组合的混合卤素等);而钙钛矿材料制备工艺的不同,不会影响本发明稳定化方法的作用效果,因此可采用常规的工艺(如溶液旋涂法或热蒸发法等)进行制备。

[0023] 综上,本发明由于在驱动混合卤素钙钛矿发光二极管时,开创性的引入了交流电压作为驱动电压,能够使混合卤素钙钛矿材料及相应的混合卤素钙钛矿发光二极管器件的光谱稳定性均得到大幅度的提高,工艺可控,操作简单,适用于各种基于混合卤素钙钛矿的发光二极管器件。

附图说明

[0024] 图1为驱动混合卤素钙钛矿发光二极管的交流电压示意图。

[0025] 图2为在正负比为+6/-4V、占空比为2:8、且频率为50Hz的交流电驱动下长时间的光谱稳定性实测图。

[0026] 图3为在正负比为+5/-5V、占空比为7:3、且频率为100Hz的交流电驱动下长时间的光谱稳定性实测图。

具体实施方式

[0027] 为了使本发明的目的、技术方案及优点更加清楚明白,以下结合附图及实施例,对本发明进行进一步详细说明。应当理解,此处所描述的具体实施例仅仅用以解释本发明,并不用于限定本发明。此外,下面所描述的本发明各个实施方式中所涉及到的技术特征只要彼此之间未构成冲突就可以相互组合。

[0028] 本发明适用于各种混合卤素钙钛矿材料制备方法得到的混合卤素钙钛矿材料、及现成的混合卤素钙钛矿电致发光二极管。由于电致发光光谱是由基于混合卤素钙钛矿材料

或类钙钛矿材料的发光二极管所产生的(类钙钛矿材料为具有 $A_rB_sX_t$ 化学式的金属卤化物材料,其中,A、B均为阳离子,r为满足 $1 < r$ 的整数,s为满足 $1 < s$ 的整数,t为能够使结构式 $A_rB_sX_t$ 满足价态平衡的整数;当然,X为混合卤素),在针对混合卤素钙钛矿材料为对象时,可以先将混合卤素钙钛矿材料制成发光二极管。以溶液旋涂法制备混合卤素钙钛矿材料为例,具体制备过程可以先按 $A_rB_sX_t$ 中A、B及X三者的化学剂量比配制混合卤素钙钛矿前驱体溶液,然后采用溶液法制备薄膜,其中,混合卤素钙钛矿前驱体溶液所采用的溶剂可以为N,N-二甲基甲酰胺、 γ -丁内酯和二甲基亚砷中的至少一种,优选为二甲基亚砷。

[0029] 在利用交流电稳定混合卤素钙钛矿材料的电致发光光谱时,既可以调变交流电的各项参数(如正负幅值、波形、频率、占空比等),也可以直接施加各项参数满足预先设定要求的交流电。以通过调变交流电的各项参数为例,本发明所采用的交流电信号,在具体调变时包括电力调变步骤,即,将交流电弦波讯号的正半周波形调变为混合卤素钙钛矿发光二极管工作范围的正半周驱动讯号,同时将交流电弦波讯号的负半周波形调变为发光二极管内离子迁移的负半周反向驱动讯号,其中,发光二极管将依据正向、反向驱动讯号的工作周期驱动。电力调变步骤产生的交流电,包含了正向反向电压的数值比例,正反向电压占空比,周期正反向电压的频率。此外,在电力调变步骤之后,还可接续讯号调变步骤,讯号调变步骤用以调整所述正、负半周驱动讯号的工作周期。

[0030] 以下为具体实施例:

[0031] 实施例1

[0032] 本发明提供的稳定混合卤素钙钛矿电致发光二极管发光光谱的方法,钙钛矿指具有 $A_rB_sX_t$ 结构的卤素钙钛矿及类钙钛矿结构,发光二极管指传统的电致发光二极管器件。其中A为阳离子,优选为有机胺,Cs或Rb中的一种并且,满足 $1 < r$;B为阳离子,优选为Pb,Sn,Sb和Bi中的一种,并且 $1 < s$;X为卤素离子,优选为I,Br和Cl中两者的组合。A为 Cs^+ ;B为 Bi^{3+} , Sb^{3+} , In^{3+} 中的一种;X为 Cl^- 、 Br^- 或 I^- 中的一种,具体方法包含以下步骤:

[0033] 1) 制备 $A_rB_sX_t$ 的薄膜器件;

[0034] 首先,配制 $A_rB_sX_t$ 的溶液,如 $CsPbBr_{1.65}Cl_{1.35}$ /DMSO溶液(0.2mmol),然后采用传统工艺制备具有传统结构的发光二极管,例如可以是ITO/PEDOT:PSS/钙钛矿/TPBi/Al。钙钛矿薄膜采用旋涂法制备。

[0035] 2) 驱动发光二极管器件的工作;

[0036] 采用具有正负反向电压的交流电作为驱动电压,优选+6/-4V。

[0037] 3) 交流电占空比调变步骤;

[0038] 采用的交流电,其正向和反向电压之间的比例需要调整,选择范围在9:1~1:9,优选的是2:8。

[0039] 4) 交流电频率的调变

[0040] 采用的交流电,每一个驱动电压的脉冲的频率需要调变,选择范围在0Hz~5000Hz,优选的是50Hz。

[0041] 采用以上方法,可以有效的稳定混合卤素钙钛矿电致发光二极管的发光光谱,抑制混合卤素的离子迁移。

[0042] 图1所示为驱动混合卤素钙钛矿发光二极管的交流电压示意;图2为在正负比为+6/-4V、占空比为2:8、且频率为50Hz的交流电驱动下长时间的光谱稳定性实测图。

[0043] 实施例2

[0044] 本发明提供的稳定混合卤素钙钛矿电致发光二极管发光光谱的方法,钙钛矿指具有 $A_rB_sX_t$ 结构的卤素钙钛矿及类钙钛矿结构,发光二极管指传统的电致发光二极管器件。其中A为阳离子,优选为有机胺,Cs或Rb中的一种并且,满足 $1 < r$;B为阳离子,优选为Pb,Sn,Sb和Bi中的一种,并且 $1 < s$;X为卤素离子,优选为I,Br和Cl中两者的组合。A为 Cs^+ ;B为 Bi^{3+} , Sb^{3+} , In^{3+} 中的一种;X为 Cl^- 、 Br^- 或 I^- 中的一种,具体方法包含以下步骤:

[0045] 1) 制备 $A_rB_sX_t$ 的薄膜器件;

[0046] 首先,配制 $A_rB_sX_t$ 的溶液,如 $CsPbBr_{1.5}I_{1.5}/DMSO$ 溶液(0.2mmol),然后采用传统工艺制备具有传统结构的发光二极管,例如可以是ITO/PEDOT:PSS/钙钛矿/TPBi/Al。钙钛矿薄膜采用旋涂法制备。

[0047] 2) 驱动发光二极管器件的工作;

[0048] 采用具有正负反向电压的交流电作为驱动电压,优选+5/-5V。

[0049] 3) 交流电占空比调变步骤;

[0050] 采用的交流电,其正向和反向电压之间的比例需要调整,选择范围在9:1~1:9,优选的是7:3。

[0051] 4) 交流电频率的调变

[0052] 采用的交流电,每一个驱动电压的脉冲的频率需要调变,选择范围在0Hz~5000Hz,优选的是100Hz。

[0053] 采用以上方法,可以有效的稳定混合卤素钙钛矿电致发光二极管的发光光谱,抑制混合卤素的离子迁移。

[0054] 图3为在正负比为+5/-5V、占空比为7:3、且频率为100Hz的交流电驱动下长时间的光谱稳定性实测图。

[0055] 本领域的技术人员容易理解,以上所述仅为本发明的较佳实施例而已,并不用以限制本发明,凡在本发明的精神和原则之内所作的任何修改、等同替换和改进等,以及优化上述参数的组合得到最佳条件的方法和过程,均应包含在本发明的保护范围之内。

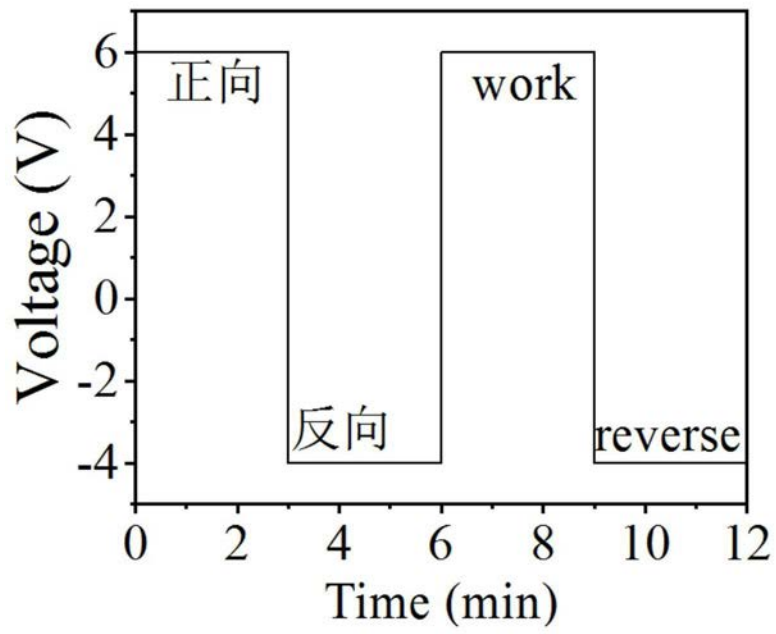


图1

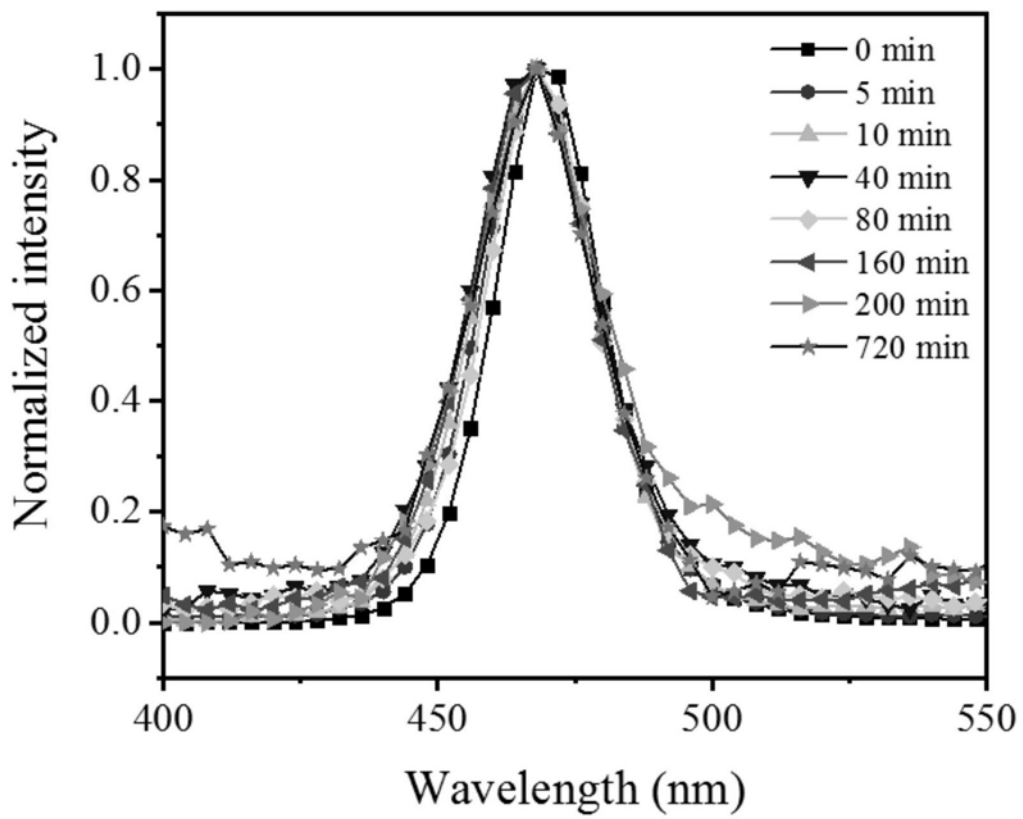


图2

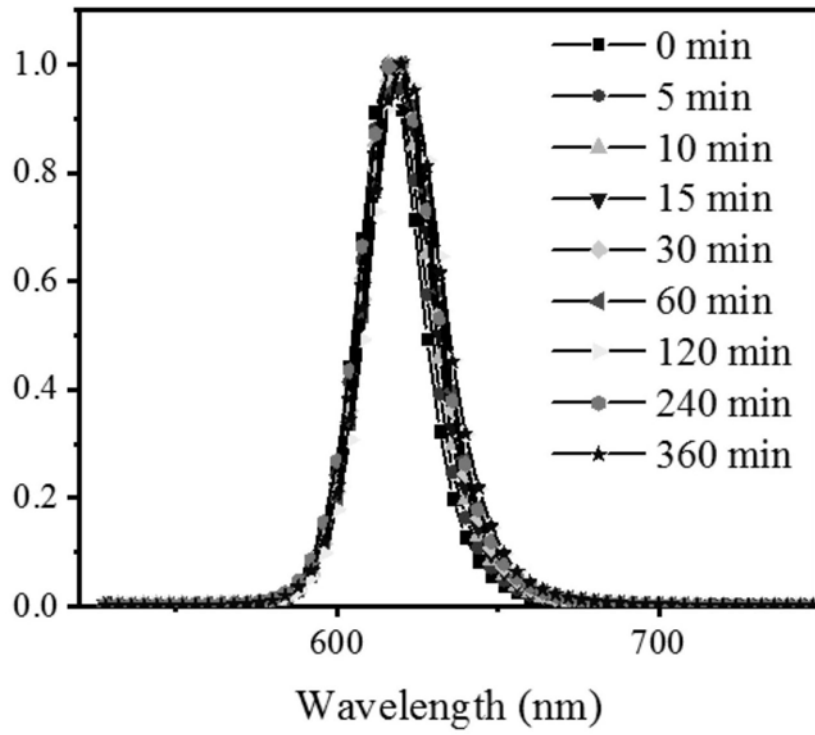


图3

专利名称(译)	一种稳定混合卤素钙钛矿材料电致发光光谱的方法及应用		
公开(公告)号	CN111031624A	公开(公告)日	2020-04-17
申请号	CN201911377883.7	申请日	2019-12-27
[标]申请(专利权)人(译)	华中科技大学		
申请(专利权)人(译)	华中科技大学		
当前申请(专利权)人(译)	华中科技大学		
[标]发明人	唐江 谭智方 罗家俊 高亮 杨龙波 牛广达		
发明人	唐江 谭智方 罗家俊 高亮 杨龙波 牛广达		
IPC分类号	H05B33/08 H01L51/50		
CPC分类号	H01L51/5012		
代理人(译)	李智		
外部链接	Espacenet SIPO		

摘要(译)

本发明属于半导体材料及器件领域，公开了一种稳定混合卤素钙钛矿材料电致发光光谱的方法及应用，该方法是先以混合卤素钙钛矿发光材料作为发光层材料构建发光二极管器件，通过向该二极管器件施加交流电作为工作电压，能够抑制所述混合卤素钙钛矿发光材料在电场下的卤素漂移和分相过程，稳定该二极管器件的发光光谱，稳定混合卤素钙钛矿材料的电致发光光谱；其中，交流电中的正向电压波形能够驱动二极管器件工作，反向电压波形能够驱动二极管器件内离子迁移。本发明通过引入交流电，利用交流电正向电压对钙钛矿中的卤素的离子迁移进行抑制和回复，稳定钙钛矿的结构相，与现有技术相比能够有效稳定混合卤素钙钛矿材料的电致发光光谱。

