



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 110387227 A

(43)申请公布日 2019.10.29

(21)申请号 201810360461.8

(22)申请日 2018.04.20

(71)申请人 京东方科技集团股份有限公司
地址 100015 北京市朝阳区酒仙桥路10号

(72)发明人 韩登宝

(74)专利代理机构 北京天昊联合知识产权代理有限公司 11112
代理人 柴亮 张天舒

(51)Int.Cl.

C09K 11/06(2006.01)

C09K 11/67(2006.01)

H01L 51/50(2006.01)

H01L 51/54(2006.01)

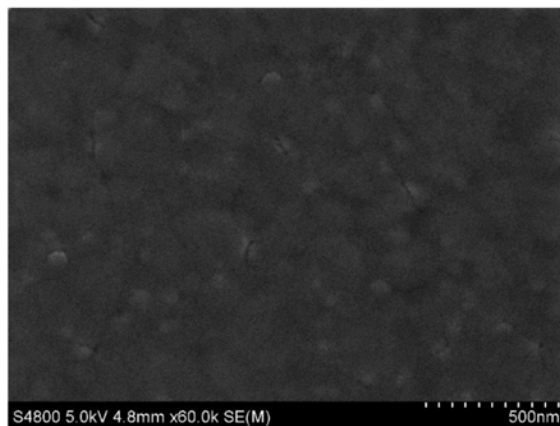
权利要求书2页 说明书9页 附图12页

(54)发明名称

钙钛矿薄膜、钙钛矿电致发光器件及制备方法、显示装置

(57)摘要

本发明提供一种钙钛矿薄膜及其制备方法、钙钛矿电致发光器件及其制备方法、显示装置，属于显示技术领域。本发明的钙钛矿薄膜，其包括：位于基底上的结晶的钙钛矿材料；以及接枝在所述结晶的钙钛矿材料上的卤化的胺配体材料。由于本发明的钙钛矿薄膜中的结晶的钙钛矿材料上接枝了卤化的胺配体材料，因此使得钙钛矿薄膜表面平滑，且结晶的钙钛矿材料的表面覆盖率高，无明显空洞缺陷存在，同时，由于在钙钛矿薄膜中增加了卤化的胺配体材料，因此，本发明中的钙钛矿薄膜具有很高的荧光量子产率。



1. 一种钙钛矿薄膜,其特征在於,包括:位於基底上的結晶的鈣鈦礦材料;以及接枝在所述結晶的鈣鈦礦材料上的鹵化的胺配體材料。

2. 根據權利要求1所述的鈣鈦礦薄膜,其特徵在於,所述結晶的鈣鈦礦材料包括鈣鈦礦納米晶和/或鈣鈦礦量子點。

3. 根據權利要求2所述的鈣鈦礦薄膜,其特徵在於,所述鈣鈦礦納米晶的粒徑為:20-200nm;所述鈣鈦礦量子點的粒徑為:3-20nm。

4. 根據權利要求1所述的鈣鈦礦薄膜,其特徵在於,所述鈣鈦礦材料包括:具有 ABX_3 分子結構的鈣鈦礦材料;其中,A包括:有機胺基團、甲脒、銻離子中的任意一種或者多種;B包括:鉛離子或錫離子;X包括:氯、溴、碘中的任意一種或者多種。

5. 根據權利要求1所述的鈣鈦礦薄膜,其特徵在於,所述鹵化的胺配體材料包括:溴化的胺配體材料。

6. 根據權利要求5所述的鈣鈦礦薄膜,其特徵在於,所述溴化的胺配體材料包括:溴化的3,3-二苯基丙胺、溴化乙胺、溴化丁胺、溴化辛胺、溴化苯乙胺、溴化苯丙胺中的任意一種或者多種。

7. 一種權利要求1-6中任一項所述的鈣鈦礦薄膜的製備方法,其特徵在於,包括:

在能夠形成鈣鈦礦材料的前驅體溶液中添加鹵化的胺配體材料;

將添加有鹵化的胺配體材料的前驅體溶液形成在基底上;

在預設的時間條件下,對形成在所述基底上的前驅體溶液滴加一定量的反溶劑,以使鈣鈦礦材料結晶,且鹵化的胺配體材料接枝在結晶的鈣鈦礦材料上,形成鈣鈦礦薄膜。

8. 根據權利要求7所述的鈣鈦礦薄膜的製備方法,其特徵在於,所述將添加有鹵化的胺配體材料的前驅體溶液形成在基底上的步驟,包括:

通過旋塗工藝將添加有鹵化的胺配體材料的前驅體溶液形成在基底上。

9. 根據權利要求7所述的鈣鈦礦薄膜的製備方法,其特徵在於,所述結晶的鈣鈦礦材料包括鈣鈦礦納米晶和/或鈣鈦礦量子點

所述將添加有鹵化的胺配體材料的前驅體溶液形成在基底上,在預設的時間條件下,對形成在所述基底上的前驅體溶液滴加一定量的反溶劑,以使鈣鈦礦材料結晶,且鹵化的胺配體材料接枝在結晶的鈣鈦礦材料上,形成鈣鈦礦薄膜的步驟,包括:

選用一定量的鹵化的胺配體材料,並將其添加至前驅體溶液中,將所述前驅體溶液形成在基底上,在預設的時間條件下,對形成在所述基底上的前驅體溶液滴加一定量的反溶劑,以使鈣鈦礦材料結晶,形成具有鈣鈦礦納米晶和/或鈣鈦礦量子點的鈣鈦礦薄膜。

10. 根據權利要求7所述的鈣鈦礦薄膜的製備方法,其特徵在於,所述反溶劑包括:甲苯、氯仿、氯苯、丙酮中的任意一種或者多種。

11. 根據權利要求7所述的鈣鈦礦薄膜的製備方法,其特徵在於,所述前驅體溶液中的溶劑包括:DMF和/或DMSO。

12. 一種權利要求1-6中任一項所述的鈣鈦礦薄膜的製備方法,其特徵在於,包括:

將預先製備的接枝有鹵化的胺配體材料的結晶的鈣鈦礦材料混入有機溶劑中,形成鈣鈦礦膠體溶液;

將所述鈣鈦礦膠體溶液形成在基底上,以形成鈣鈦礦薄膜。

13. 根據權利要求12所述的鈣鈦礦薄膜的製備方法,其特徵在於,所述將所述鈣鈦礦膠

体溶液形成在基底上,以形成钙钛矿薄膜的步骤,包括:

通过旋涂的方式将所述钙钛矿胶体溶液形成在基底上,以形成钙钛矿薄膜。

14. 根据权利要求12所述的钙钛矿薄膜的制备方法,其特征在于,所述有机溶剂包括正己烷、四氢呋喃、氯苯、氯仿中的任意一种或多种。

15. 一种钙钛矿电致发光器件,包括,阳极、阴极,以及位于所述阴极和所述阳极之间的发光层;其特征在于,所述发光层包括权利要求1-6中任一项所述的钙钛矿薄膜。

16. 一种钙钛矿电致发光器件的制备方法,包括:形成阳极、阴极,以及在所述阴极和所述阳极之间的发光层的步骤,其特征在于,所述发光层包括钙钛矿薄膜,所述钙钛矿薄膜采用权利要求7-14中任一项所述的钙钛矿薄膜的制备方法制备。

17. 一种显示装置,其特征在于,包括权利要求15所述的钙钛矿电致发光器件。

钙钛矿薄膜、钙钛矿电致发光器件及制备方法、显示装置

技术领域

[0001] 本发明属于显示技术领域,具体涉及一种钙钛矿薄膜及其制备方法、钙钛矿电致发光器件及其制备方法、显示装置。

背景技术

[0002] 有机-无机杂化钙钛矿材料由于其优异的光电性能成为近期的研究热点,特别是在太阳能领域,这种新型的钙钛矿太阳能电池在非常短的时间内就达到了超过20%的超高光电转换效率。同时,研究人员还发现钙钛矿材料具有高效的发光性能,同样可用于制备高效率发光二极管和激光器。

[0003] 新型钙钛矿发光材料具有制备工艺简单、发光光谱可调、色纯度高、成本低等优点,可在未来的显示、照明领域取得广泛的应用。然而目前钙钛矿发光二极管器件(Perovskite light-emitting diodes, PeLEDs)效率与稳定性还不够理想,相比于传统的无机CdSe量子点电致发光器件还有很大的提升空间。目前实现电致发光器件中钙钛矿发光层薄膜主要有两种不同的路线,一种是先通过溶液方法(热注入、低温再沉淀等)制备出钙钛矿量子点,再通过旋涂工艺制备出钙钛矿发光薄膜;另一种是直接 在衬底上通过旋涂法原位形成钙钛矿发光层薄膜。相比于前一种路线,钙钛矿薄膜的原位制备方法工艺简单、光谱调控容易等特点。然而,由于发光层薄膜的成膜质量限制,目前应用此方法制备的钙钛矿电致发光器件的开启电压、亮度和电流效率均比较低。因此,需要对钙钛矿薄膜的原位制备工艺进行进一步的优化。

发明内容

[0004] 本发明旨在至少解决现有技术中存在的技术问题之一,提供一种发光效率较优的钙钛矿薄膜及其制备方法、钙钛矿电致发光器件及其制备方法、显示装置。

[0005] 解决本发明技术问题所采用的技术方案是一种钙钛矿薄膜,其特征在于,包括:位于基底上的结晶的钙钛矿材料;以及接枝在所述结晶的钙钛矿材料上的卤化的胺配体材料。

[0006] 优选的是,所述结晶的钙钛矿材料包括钙钛矿纳米晶和/或钙钛矿量子点。

[0007] 进一步优选的是,所述钙钛矿纳米晶的粒径为:20-200nm;所述钙钛矿量子点的粒径为:3-20nm。

[0008] 优选的是,所述钙钛矿材料包括:具有 ABX_3 分子结构的钙钛矿材料;其中,A包括:有机胺基团、甲脒、铯离子中的任意一种或者多种;B包括:铅离子或锡离子;X包括:氯、溴、碘中的任一种或者多种。

[0009] 优选的是,所述卤化的胺配体材料包括:溴化的胺配体材料。

[0010] 进一步优选的是,所述溴化的胺配体材料包括:溴化的3,3-二苯基丙胺、溴化乙胺、溴化丁胺、溴化辛胺、溴化苯乙胺、溴化苯丙胺中的任意一种或者多种。

[0011] 解决本发明技术问题所采用的技术方案是一种上述的钙钛矿薄膜的制备方法,包

括：

[0012] 在能够形成钙钛矿材料的前驱体溶液中添加卤化的胺配体材料；

[0013] 将添加有卤化的胺配体材料的前驱体溶液形成在基底上；

[0014] 在预设的时间条件下，对形成在所述基底上的前驱体溶液滴加一定量的反溶剂，以使钙钛矿材料结晶，且卤化的胺配体材料接枝在结晶的钙钛矿材料上，形成钙钛矿薄膜。

[0015] 优选的是，所述将添加有卤化的胺配体材料的前驱体溶液形成在基底上的步骤，包括：

[0016] 通过旋涂工艺将添加有卤化的胺配体材料的前驱体溶液形成在基底上。

[0017] 优选的是，所述结晶的钙钛矿材料包括钙钛矿纳米晶和/或钙钛矿量子点

[0018] 所述将添加有卤化的胺配体材料的前驱体溶液形成在基底上，在预设的时间条件下，对形成在所述基底上的前驱体溶液滴加一定量的反溶剂，以使钙钛矿材料结晶，且卤化的胺配体材料接枝在结晶的钙钛矿材料上，形成钙钛矿薄膜的步骤，包括：

[0019] 选用一定量的卤化的胺配体材料，并将其添加至前驱体溶液中，将所述前驱体溶液形成在基底上，在预设的时间条件下，对形成在所述基底上的前驱体溶液滴加一定量的反溶剂，以使钙钛矿材料结晶，形成具有钙钛矿纳米晶和/或钙钛矿量子点的钙钛矿薄膜。

[0020] 优选的是，所述反溶剂包括：甲苯、氯仿、氯苯、丙酮中的任意一种或者多种。

[0021] 进一步优选的是，所述前驱体溶液中的溶剂包括：DMF和/或DMSO。

[0022] 解决本发明技术问题所采用的技术方案是一种上述钙钛矿薄膜的制备方法，包括：

[0023] 将预先制备的接枝有卤化的胺配体材料的结晶的钙钛矿材料混入有机溶剂中，形成钙钛矿胶体溶液；

[0024] 将所述钙钛矿胶体溶液形成在基底上，以形成钙钛矿薄膜。

[0025] 优选的是，所述将所述钙钛矿胶体溶液形成在基底上，以形成钙钛矿薄膜的步骤，包括：

[0026] 通过旋涂的方式将所述钙钛矿胶体溶液形成在基底上，以形成钙钛矿薄膜。

[0027] 优选的是，所述有机溶剂包括正己烷、四氢呋喃、氯苯、氯仿中的任意一种或多种。

[0028] 解决本发明技术问题所采用的技术方案是一种钙钛矿电致发光器件，包括，阳极、阴极，以及位于所述阴极和所述阳极之间的发光层；所述发光层包括上述的钙钛矿薄膜。

[0029] 解决本发明技术问题所采用的技术方案是一种上述钙钛矿电致发光器件的制备方法，包括：形成阳极、阴极，以及在所述阴极和所述阳极之间的发光层的步骤，所述发光层包括钙钛矿薄膜，所述钙钛矿薄膜采用上述的钙钛矿薄膜的制备方法制备。

[0030] 解决本发明技术问题所采用的技术方案是一种显示装置，其包括上述的钙钛矿电致发光器件。

附图说明

[0031] 图1为本发明的实施例1-4中的溴化胺配体材料的分子式；

[0032] 图2为本发明的实施例1的绿光钙钛矿薄膜的表面SEM图；

[0033] 图3为本发明的实施例1的绿光钙钛矿薄膜的表面AFM图；

[0034] 图4为本发明的实施例1的绿光钙钛矿薄膜的吸收和光致发光光谱的示意图；

- [0035] 图5为本发明的实施例1的绿光钙钛矿薄膜的光致激发光谱的示意图；
- [0036] 图6为本发明的实施例1的红光钙钛矿薄膜的表面SEM图；
- [0037] 图7为本发明的实施例1的红光钙钛矿薄膜的表面AFM图；
- [0038] 图8为本发明的实施例1的红光钙钛矿薄膜的吸收和发致发光光谱的示意图；
- [0039] 图9为本发明的实施例1的红光钙钛矿薄膜的光致激发光谱的示意图；
- [0040] 图10为本发明的实施例2的钙钛矿纳米晶的TEM图；
- [0041] 图11为本发明的实施例2的钙钛矿量子点的TEM图；
- [0042] 图12为本发明的实施例2的绿光钙钛矿薄膜的表面SEM图；
- [0043] 图13为本发明的实施例2的绿光钙钛矿薄膜中钙钛矿纳米晶的TEM图；
- [0044] 图14为本发明的实施例2的绿光钙钛矿薄膜的吸收和发致发光光谱的示意图；
- [0045] 图15为本发明的实施例3的钙钛矿电致发光器件的结构示意图；
- [0046] 图16为本发明的实施例3的绿光钙钛矿电致发光器件的能级示意图；
- [0047] 图17为本发明的实施例3的绿光钙钛矿电致发光器件的电流密度-亮度-电压关系曲线；
- [0048] 图18为本发明的实施例3的绿光钙钛矿电致发光器件的电流效率-外量子效率-电压关系曲线；
- [0049] 图19为本发明的实施例3的绿光钙钛矿电致发光器件的发光光谱的示意图；
- [0050] 图20为本发明的实施例3的红光钙钛矿电致发光器件的能级示意图；
- [0051] 图21为本发明的实施例3的红光钙钛矿电致发光器件的电流密度-亮度-电压关系曲线；
- [0052] 图22为本发明的实施例3的红光钙钛矿电致发光器件的电流效率-电压关系曲线；
- [0053] 图23为本发明的实施例3的复合膜的绿光钙钛矿电致发光器件的电流密度-亮度-电压关系曲线；
- [0054] 图24为本发明的实施例3的复合膜的绿光钙钛矿电致发光器件的电流效率-外量子效率-电压关系曲线；
- [0055] 图25为本发明的实施例3的复合膜的绿光钙钛矿电致发光器件的电致发光光谱。
- [0056] 其中附图标记为：10、基底；1、阳极；2、阴极；3、发光层；4、空穴注入层；5、空穴传输层；6、电子注入层；7、电子传输层。

具体实施方式

[0057] 为使本领域技术人员更好地理解本发明的技术方案，下面结合附图和具体实施方式对本发明作进一步详细描述。

[0058] 实施例1：

[0059] 本实施例提供一种钙钛矿薄膜，包括：位于基底上的结晶的钙钛矿材料；以及接枝在结晶的钙钛矿材料上的卤化的胺配体材料。

[0060] 由于本实施例的钙钛矿薄膜中的结晶的钙钛矿材料上接枝了卤化的胺配体材料，因此使得钙钛矿薄膜表面平滑，且结晶的钙钛矿材料的薄膜表面覆盖率高，无明显孔洞缺陷存在，同时，由于在钙钛矿薄膜中增加了卤化的胺配体材料，因此，本实施例中的钙钛矿薄膜具有很高的荧光量子产率(>70%)。而且由于卤化的胺配体材料通常具有良好的疏水

特性,故使得钙钛矿薄膜在空气中具有良好的稳定性。

[0061] 为了更清楚本实施例中的钙钛矿薄膜,本实施例还提供了该种钙钛矿薄膜的制备方法,其具体包括如下步骤:

[0062] 步骤一、在能够形成钙钛矿材料的前驱体溶液中添加卤化的胺配体材料。

[0063] 其中,钙钛矿材料包括:具有 ABX_3 分子结构的钙钛矿材料;其中,A包括:有机胺基团(例如:甲胺、乙胺、丙胺等)、甲脒($FA;NH_2CH=NH^{2+}$)、铯离子中的任意一种或者多种;B包括:铅离子或锡离子;X包括:氯、溴、碘中的任一种或者多种。当然,前述的A、B、X也不局限于以上几种情况,可根据具体情况具体配置。

[0064] 其中,步骤一中的卤化的胺配体材料优选为溴化的胺配体材料,当然也可以采用氯化的胺配体材料或者碘化的胺配体材料等。

[0065] 具体的,溴化的胺配体材料包括:溴化的3,3-二苯基丙胺、溴化乙胺、溴化丁胺、溴化辛胺、溴化苯乙胺、溴化苯丙胺中的任意一种或者多种。以溴化的胺配体材料为溴化的3,3-二苯基丙胺(DPPA-Br)为例,也即图1所示的分子式,对该种配体材料的制备进行说明。

[0066] 将一定量的3,3,二苯基丙胺(DPPA)与乙醇以体积比1:1共混,使用冰水浴降温至 $10^{\circ}C$ 以下后,逐滴加入稍过量的HBr水溶液,反应两个小时。通过旋蒸干燥后,再用乙醇进行重结晶,最后进行抽滤并用无水乙醚洗涤3次,最后 $50^{\circ}C$ 温度下真空干燥12小时。

[0067] 步骤二、将添加有卤化的胺配体材料的前驱体溶液形成在基底上。

[0068] 其中,在该步骤实施之前,优选的对基底进行处理,具体的,依次使用去离子水、丙酮溶液、乙醇溶液、异丙醇溶液对基底进行擦拭和超声清洗,清洗后经过氮气吹干使用;将清洗好的基底进行氧等离子体预处理,清洁衬底表面并增强表面的润湿性。

[0069] 其中,本实施例中的基底可以采用玻璃衬底、柔性ITO衬底、银纳米线衬底以及其他的透明电极衬底。

[0070] 其中,在步骤二中可以采用旋涂的方式将添加有卤化的胺配体材料的前驱体溶液形成在基底上。

[0071] 步骤三、在预设的时间条件下,对形成在所述基底上的前驱体溶液滴加一定量的反溶剂,以使钙钛矿材料结晶,且卤化的胺配体材料接枝在结晶的钙钛矿材料上,形成钙钛矿薄膜。

[0072] 其中,在该步骤中预设时间大约为6秒钟。

[0073] 其中,在步骤三中所滴加的反溶剂包括甲苯、氯仿、氯苯、丙酮中的任意一种或者多种,当然,反溶剂也不局限于以上几种,具体可以根据所形成的钛矿材料而定。

[0074] 在此需要说明的是,在本实施例的钙钛矿薄膜的制备方法中通过控制所添加的卤化的配体材料的量,以及反溶剂的量则可以控制所形成钙钛矿材料结晶后的尺寸。其中,结晶的钙钛矿材料的粒径在20nm以上通常称之为钙钛矿纳米晶,而粒径在20nm以下的通常称之为钙钛矿量子点。通常情况下,卤化的配体材料的量多,此时则容易形成钙钛矿量子点,钙钛矿量子点具有较优的发光效率;卤化的配体材料的量少,此时则容易形成钙钛矿纳米晶,钙钛矿纳米晶具有较优的载流子传输能力。

[0075] 以下以绿光钙钛矿薄膜、红光钙钛矿薄膜的制备方法分别进行说明。

[0076] 绿光钙钛矿薄膜的制备方法:

[0077] 将FABr、 $PbBr_2$ 、DPPA-Br以摩尔比1:1:0.4的比例溶于无水DMF(二甲基甲酰胺)中

配成前驱体溶液,经过两个小时的60℃加热搅拌后,通过0.22um的尼龙滤头后,滴加到相应的衬底上,通过在旋涂过程中滴加一定量的反溶剂(甲苯、氯仿、氯苯)控制薄膜中钙钛矿晶粒的形成过程,经过70℃退火后得到具有高发光效率的绿光多晶钙钛矿薄膜。其中,上述的无水DMF还可以采用DMSO(二甲基亚砜)代替,当然也可以是采用其他符合要求的有机溶剂。

[0078] 如图2所示的绿光钙钛矿薄膜的表面SEM(扫描电镜)图,及图3所示的绿光钙钛矿薄膜的表面AFM(原子力显微镜)图,绿光钙钛矿多晶薄膜非常致密,无明显缺陷,并且表面均匀,平整,表面平均粗糙度仅为10nm。该绿光钙钛矿薄膜具有非常高的荧光量子产率(大于在78%左右)。由图4可以看出,绿光钙钛矿薄膜发光峰位于522nm处,半峰宽仅为22nm,该薄膜的发射光谱与吸收光谱与绿光有机无机杂化的量子点光谱类似,可推测该薄膜内含有大量的钙钛矿量子点材料,应用此种薄膜制备的电致发光器件可有效提升显示器的色域,如图5所示。

[0079] 红光钙钛矿薄膜的制备方法:

[0080] 与绿光钙钛矿薄膜的制备过程类似,将FAI、PbI₂、DPPA-Br以摩尔比1:1:0.2的比例溶于无水DMF中配成前驱体溶液,经过两个小时的60℃加热搅拌后,通过0.22um的尼龙滤头后,滴加到相应的衬底上,通过旋涂在过程中滴加反溶剂(甲苯、氯仿、氯苯)控制薄膜中钙钛矿晶粒的形成过程,经过70℃退火后得到具有高发光效率的红光多晶钙钛矿薄膜。其中,上述的无水DMF还可以采用DMSO(二甲基亚砜)代替,当然也可以是采用其他符合要求的有机溶剂。

[0081] 如图6所示的红光钙钛矿薄膜的表面SEM(扫描电镜)图,及图7所示的红光钙钛矿薄膜的表面AFM(原子力显微镜)图,所制备的红光钙钛矿多晶薄膜非常致密,无明显缺陷,表面非常平整均一,表面平均粗糙度仅为2.42nm。该红光钙钛矿薄膜也具有非常高的荧光量子产率(大约为73%)。由图8可以看出,红光钙钛矿薄膜发光峰位于687nm处,半峰宽为47nm,该薄膜的发射光谱与吸收光谱与红光有机无机杂化的量子点光谱类似,可推测该薄膜内含有大量的钙钛矿量子点材料,应用此种薄膜制备的电致发光器件可有效提升显示器的色域,如图9所示。

[0082] 实施例2:

[0083] 本实施例提供一种钙钛矿薄膜,包括:位于基底上的结晶的钙钛矿材料;以及接枝在结晶的钙钛矿材料上的卤化的胺配体材料。特别的是,本实施例的钙钛矿薄膜中的结晶的钙钛矿材料包括钙钛矿纳米晶和钙钛矿量子点,分别如图10、11所示,也即本实施例中的钙钛矿薄膜是一种复合薄膜。

[0084] 由于本实施例中的钙钛矿复合薄膜中的结晶的钙钛矿材料(包括钙钛矿纳米晶和钙钛矿量子点)上接枝了卤化的胺配体材料,因此使得钙钛矿复合薄膜表面平滑,且表面覆盖率高,无明显孔洞缺陷存在,同时,由于在钙钛矿复合薄膜中存在大量的接枝了卤化胺配体的钙钛矿量子点材料,因此,本实施例中的钙钛矿薄膜具有很高的荧光量子产率(>70%)。而且由于卤化的胺配体材料通常具有良好的疏水特性,故使得钙钛矿复合薄膜在空气中具有良好的稳定性。特别的是,本实施例中的钙钛矿薄膜中的结晶的钙钛矿材料包括钙钛矿纳米晶和钙钛矿量子点,其中,钙钛矿纳米晶具有较优的载流子传输能力,钙钛矿量子点具有较优的发光效率,因此可以通过控制钙钛矿纳米晶和钙钛矿量子点的比例以使钙钛矿薄膜的性能达到最优。

[0085] 其中,在本实施例中钙钛矿纳米晶的粒径为:20-200nm;钙钛矿量子点的粒径为:3-20nm。当然,钙钛矿纳米晶、钙钛矿量子点的粒径也可以根据具体工艺要求具体设置。

[0086] 为了更清楚本实施例中的钙钛矿复合薄膜,本实施例还提供了两种钙钛矿复合薄膜的制备方法,以下分别对这两种钙钛矿复合薄膜的制备进行说明。

[0087] 第一种制备复合钙钛矿薄膜的方法,具体包括如下步骤:

[0088] 步骤一、将预先制备好的接枝有卤化的胺配体材料的钙钛矿纳米晶和钙钛矿量子点按照一定比例共混至有机溶剂中,形成钙钛矿胶体溶液。

[0089] 其中,有机溶剂包括正己烷、四氢呋喃、氯苯、氯仿中的任意一种或多种。

[0090] 其中,钙钛矿材料包括:具有 ABX_3 分子结构的钙钛矿材料;其中,A包括:有机胺基团(例如:甲胺、乙胺、丙胺等)、甲脒、铯离子中的任意一种或者多种;B包括:铅离子或锡离子;X包括:氯、溴、碘中的任一种或者多种。当然,前述的A、B、X也不局限于以上几种情况,可根据具体情况具体配置。

[0091] 卤化的胺配体材料优选为溴化的胺配体材料,当然也可以采用氯化的胺配体材料或者碘化的胺配体材料等。

[0092] 具体的,溴化的胺配体材料包括:溴化的3,3-二苯基丙胺、溴化乙胺、溴化丁胺、溴化辛胺、溴化苯乙胺、溴化苯丙胺中的任意一种或者多种。以溴化的胺配体材料为溴化的3,3-二苯基丙胺(DPPA-Br)为例,对该种配体材料的制备进行说明。

[0093] 将0.16mmol CH_3NH_3Br 、0.2mmol $PbBr_2$ 、10 μ L正辛胺、0.5mL油酸混合,加入5mL的DMF中获得钙钛矿前驱体溶液。将所得前驱体溶液经过0.22 μ m聚四氟乙烯滤头过滤后,用移液枪逐滴加入到10mL快速搅拌的甲苯中,随着前驱体溶液的不断加入,甲苯溶液中逐渐变浑浊,出现黄绿色沉淀。滴加结束后,将所得浑浊溶液经过分级离心和提纯处理,得到大尺寸钙钛矿纳米晶和小尺寸的钙钛矿量子点材料。之后将大尺寸钙钛矿纳米晶与小尺寸钙钛矿量子点以质量比1:1的比例加入到正己烷中,配置出浓度为5mg/ml的旋涂液。

[0094] 步骤二、将步骤一中制备出的钙钛矿胶体溶液形成在基底上,形成钙钛矿薄膜。

[0095] 其中,在该步骤实施之前,优选的对基底进行处理,具体的,依次使用去离子水、丙酮溶液、乙醇溶液、异丙醇溶液对基底进行擦拭和超声清洗,清洗后经过氮气吹干使用;将清洗好的基底进行氧等离子体预处理,清洁衬底表面并增强表面的润湿性。

[0096] 在步骤中具体的,将步骤一中所形成的旋涂液通过0.22 μ m的尼龙滤头之后,滴加到相应的衬底之上,经过2500rpm高速旋涂之后,形成钙钛矿复合薄膜。

[0097] 第二种制备复合钙钛矿薄膜的方法,具体包括如下步骤:

[0098] 步骤一、选用一定量的卤化的胺配体材料,并将其添加至能够形成钙钛矿材料的前驱体溶液中,将前驱体溶液形成在基底上。

[0099] 其中,在该步骤实施之前,优选的对基底进行处理,具体的,依次使用去离子水、丙酮溶液、乙醇溶液、异丙醇溶液对基底进行擦拭和超声清洗,清洗后经过氮气吹干使用;将清洗好的基底进行氧等离子体预处理,清洁衬底表面并增强表面的润湿性。

[0100] 其中,钙钛矿材料包括:具有 ABX_3 分子结构的钙钛矿材料;其中,A包括:有机胺基团(例如:甲胺、乙胺、丙胺等)、甲脒、铯离子中的任意一种或者多种;B包括:铅离子或者锡离子;X包括:氯、溴、碘中的任一种或者多种。当然,前述的A、B、X也不局限于以上几种情况,可根据具体情况具体配置。

[0101] 其中,步骤一中的卤化的胺配体材料优选为溴化的胺配体材料,当然也可以采用氯化的胺配体材料或者碘化的胺配体材料等。

[0102] 具体的,溴化的胺配体材料包括:溴化的3,3-二苯基丙胺、溴化乙胺、溴化丁胺、溴化辛胺、溴化苯乙胺、溴化苯丙胺中的任意一种或者多种。

[0103] 在该步骤中,具体的可以通过旋涂的方式,将前驱体溶液形成在基底上。

[0104] 步骤二、在预设的时间条件下,对形成在所述基底上的前驱体溶液滴加一定量的反溶剂,以使钙钛矿材料结晶,形成具有钙钛矿纳米晶和钙钛矿量子点的钙钛矿薄膜。

[0105] 其中,在该步骤中预设时间大约为5s。

[0106] 其中,在步骤三中所滴加的反溶剂包括甲苯、氯仿、氯苯、丙酮中的任意一种或者多种,当然,反溶剂也不局限于以上几种,具体可以根据所形成的钙钛矿材料而定。

[0107] 以下以绿光钙钛矿薄膜的制备方法分别进行说明。

[0108] 绿光钙钛矿薄膜的制备方法:

[0109] 将 FABr 、 PbBr_2 和配体材料以摩尔比1:1:0.2的比例溶于无水DMF中配成浓度为0.2M的前驱体溶液,通过0.22 μm 的尼龙滤头后备用,将前驱体溶液滴加到经过氧等离子体处理的衬底上,当旋涂转速达到4000rpm时,快速滴加反溶剂,从而快速形成钙钛矿复合薄膜。其中,上述的无水DMF还可以采用DMSO(二甲基亚砷)代替,当然也可以是采用其他符合要求的有机溶剂。

[0110] 其中,薄膜的表面形貌如图12中SEM(扫描电镜)图所示,非常平整均一。由图13复合薄膜的TEM(透射电子显微镜)图像可以看出,该复合薄膜是由两种不同尺寸的钙钛矿材料组成。图14为此钙钛矿复合薄膜的发射光谱和吸收光谱,从图中可以看出发射峰位于526nm,半峰宽仅为22nm,是制备高色域显示器的理想材料。

[0111] 实施例3:

[0112] 如图15所示,本实施例中提供了一种钙钛矿电致发光器件,包括设置在基底10上的阴极2、阳极1,以及位于阴极2和阳极1之间的发光层3;其中,发光层3可以采用实施例1或2中的钙钛矿薄膜。

[0113] 由于本实施例中钙钛矿电致发光器件的发光层3采用实施例1或2中钙钛矿薄膜,该钙钛矿薄膜表面平整,从而有效的提升了钙钛矿电致发光器件的亮度和电流效率。特别是在,钙钛矿薄膜中包括钙钛矿纳米晶和钙钛矿量子点,也即钙钛矿薄膜为复合薄膜时,钙钛矿电致发光器件则可以利用该钙钛矿薄膜高速载流子传输速度、较长扩散长度和超高荧光量子产率的特点,有效的提高了钙钛矿电致发光器件的性能。

[0114] 其中,本实施例中的钙钛矿电致发光器件还可以包括设置在阳极1和发光层3之间的空穴注入层4、空穴传输层5,设置在阴极2和发光层3之间的电子注入层6、电子传输层7。

[0115] 为了更清楚本实施例中的钙钛矿电致发光器件的具体结构,以下结合钙钛矿电致发光器件的制备方法,对钙钛矿电致发光器件的每一层结构进行说明。

[0116] 本实施例中的钙钛矿电致发光器件的制备方法包括:在基底10上形成阴极2、阳极1,以及位于阴极2和阳极1之间的发光层3的步骤;其中,发光层3为钙钛矿薄膜,故其可以采用实施例1或2中的方法制备,在此不再详细描述。

[0117] 以下制备绿光的钙钛矿电致发光器件进行说明。

[0118] 步骤一、依次使用去离子水、丙酮溶液、乙醇溶液、异丙醇溶液对基底10进行擦拭

和超声清洗,清洗后经过氮气吹干使用;之后,将清洗好的基底10进行氧等离子体预处理,清洁衬底表面并增强表面的润湿性。

[0119] 步骤二、通过构图工艺形成包括钙钛矿电致发光器件阳极1的图形。

[0120] 其中,阳极1作为钙钛矿电致发光器件正向电压的连接层,具有较好的导电性能、可见光透明性以及较高的功函数值。阳极1通常采用无机金属氧化物(比如:氧化铟锡ITO、氧化锌ZnO等)或有机导电聚合物(如PEDOT:PSS,PANI等)或高功函数值的金属材料(比如:金、铜、银、铂等)制成。

[0121] 步骤三、在完成上述步骤的基底10上,依次形成空穴注入层4、空穴传输层5。

[0122] 在该步骤中具体的,通过旋涂工艺在形成有钙钛矿电致发光器件阳极1的基底10上涂覆PEDOT:PSS和TFB,并进行退火处理,再对TFB薄膜表面进行氧等离子体清洗,形成空穴注入层4和空穴传输层5,之后将基底10转移至氮气手套箱中。

[0123] 其中,空穴注入层4可采用三苯胺化合物或者是有P型掺杂的有机层或者是聚合物制成,如三-[4-(5-苯基-2-噻吩基)苯]胺、4,4',4''-三[2-萘基(苯基)氨基]三苯胺(2-TNATA)或者4,4',4''-三-(3-甲基苯基苯胺基)三苯胺(m-MTDATA)、酞菁铜(CuPc)、PEDOT:PSS。

[0124] 其中,空穴传输层5可采用芳香族二胺类化合物、三苯胺化合物、芳香族三胺类化合物、联苯二胺衍生物、三芳胺聚合物、以及咪唑类聚合物制成。如NPB、TPD、TCTA、以及聚乙烯咪唑或者其单体。

[0125] 步骤三、在完成上述步骤的基底10上,形成绿光钙钛矿薄膜;其中,钙钛矿薄膜可以采用实施例1或2中的方法,在此不再详细描述了。

[0126] 步骤四、将完成上述步骤的基底10转移至真空腔中,依次形成电子传输层7、电子注入层6。

[0127] 其中,形成电子传输层7、电子注入层6具体是采用蒸镀工艺,蒸镀气压为 2×10^{-4} Pa;蒸镀速率分别为 3 \AA/s , 0.5 \AA/s ;电子传输层7的厚度为20nm,电子注入层6的厚度为1nm。

[0128] 其中,电子传输层7中可采用邻菲罗林衍生物,噻唑衍生物,咪唑衍生物,金属配合物,葱的衍生物。具体可采用:8-羟基喹啉铝(Alq3)、8-羟基喹啉锂(Liq)、8-羟基喹啉镓、双[2-(2-羟基苯基-1)-吡啶]铍、2-(4-二苯基)-5-(4-叔丁苯基)-1,3,4-噻二唑(PBD)、1,3,5-三(N-苯基-2-苯并咪唑-2)苯(TPBI)、BCP、Bphen等。

[0129] 其中,电子注入层6采用LiF或CsCO₃制成。

[0130] 步骤五、在完成上述步骤的基底10上,通过蒸镀工艺形成包括钙钛矿电致发光器件的阴极2的图形。

[0131] 其中,蒸镀气压为 2×10^{-4} Pa;蒸镀速率分别为 5 \AA/s ;电子传输层7的厚度为100nm。

[0132] 其中,阴极2具有较好的导电性能和较低的功函数值。阴极2的材料通常采用低功函数值的金属材料,比如:锂、镁、钙、锶、铝、铟等,或上述低功函数值的金属材料与铜、金、银的合金制成。

[0133] 步骤六、对制备完成的钙钛矿电致发光器件的光电性能进行测试。

[0134] 本实施例中的绿光钙钛矿电致发光器件的能级关系示意图,如图16所示,保证电子和空穴均可高速的注入到发光层3之中,从图19的电致发光光谱也可以看出,随着钙钛矿

电致发光器件加载电压的增大,发光峰位置始终保持一致,并且维持很窄的半峰宽,证明了器件在工作过程中,始终维持电子和空穴的平衡注入。如图17所示,应用实施例1中的绿光钙钛矿薄膜所制备电致发光器件开启电压为2.8V,并且在较低的电压下4.2V,器件达到了最大亮度7480cd/m²。如图18所示,本实施例中的钙钛矿电致发光器件的电流效率随电压变化曲线所示,钙钛矿电致发光器件在3.4V电压下,达到了最大电流效率超过了17cd/A,所对应的外量子效率约为4.6%。由图19电致发光器件随电压变化的光谱可以看出,光谱的峰值始终维持的522nm处,光谱的半峰宽为22nm,具有很高的色纯度,并且不随器件电压的升高而变化。

[0135] 同理,红色钙钛矿电致发光器件也可以采用与绿色钙钛矿电致发光器件相同的制备方法,只是红色钙钛矿电致发光器件的发光层3采用红光钙钛矿薄膜,该红光钙钛矿薄膜可以采用实施例1中红光钙钛矿薄膜。

[0136] 本实施例中的红光钙钛矿电致发光器件的能级关系示意图,如图20所示,保证电子和空穴均可高速的注入到发光层3之中钙钛矿电致发光器件钙钛矿电致发光器件。如图21所示,应用实施例1中红光钙钛矿薄膜所制备钙钛矿电致发光器件开启电压为2.6V,并且在较低的电压下4.8V,器件达到了最大亮度,超过500cd/m²。如图22所示,钙钛矿电致发光器件的电流效率随电压变化曲线所示,器件在3.6V电压下,达到了最大电流效率超过了0.3cd/A。

[0137] 如图23所示,应用实施例2中的绿光钙钛矿薄膜所制备电致发光器件开启电压为2.9V,并且在较低的电压下4V,器件达到了最大亮度,超过5000cd/m²。如图24所示,钙钛矿电致发光器件的电流效率随电压变化曲线所示,器件在3.6V电压下,达到了最大电流效率超过了18cd/A,所对应的外量子效率约为5.1%。由图25所示,钙钛矿电致发光器件随电压变化的光谱可以看出,光谱的峰值始终维持的523nm处,光谱的半峰宽为22nm,具有很高的色纯度,并且不随器件电压的升高而变化。

[0138] 实施例4:

[0139] 本实施例提供一种显示装置,包括实施例1中所提供的钙钛矿电致发光器件。

[0140] 由于本实施例中的显示装置包括实施例1中的钙钛矿电致发光器件,故其显示效果更好。

[0141] 其中,显示装置可以为OLED显示装置,例如电子纸、OLED面板、手机、平板电脑、电视机、显示器、笔记本电脑、数码相框、导航仪等任何具有显示功能的产品或部件。

[0142] 可以理解的是,以上实施方式仅仅是为了说明本发明的原理而采用的示例性实施方式,然而本发明并不局限于此。对于本领域内的普通技术人员而言,在不脱离本发明的精神和实质的情况下,可以做出各种变型和改进,这些变型和改进也视为本发明的保护范围。

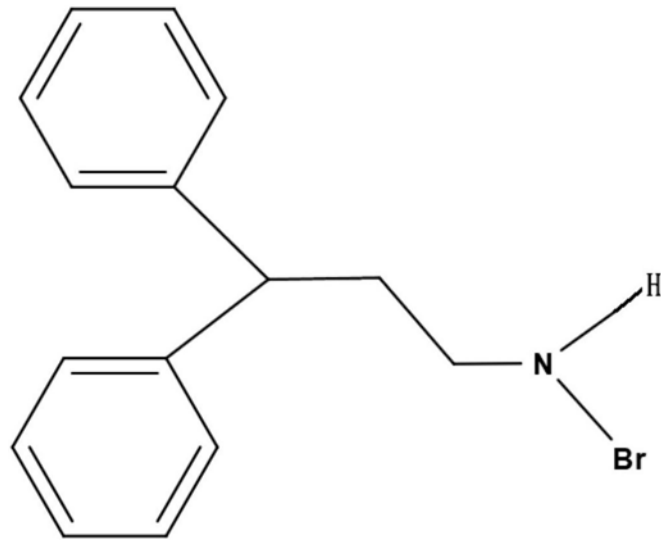


图1

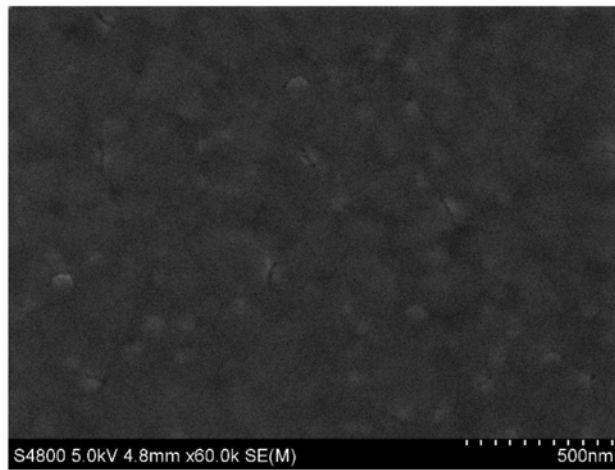


图2

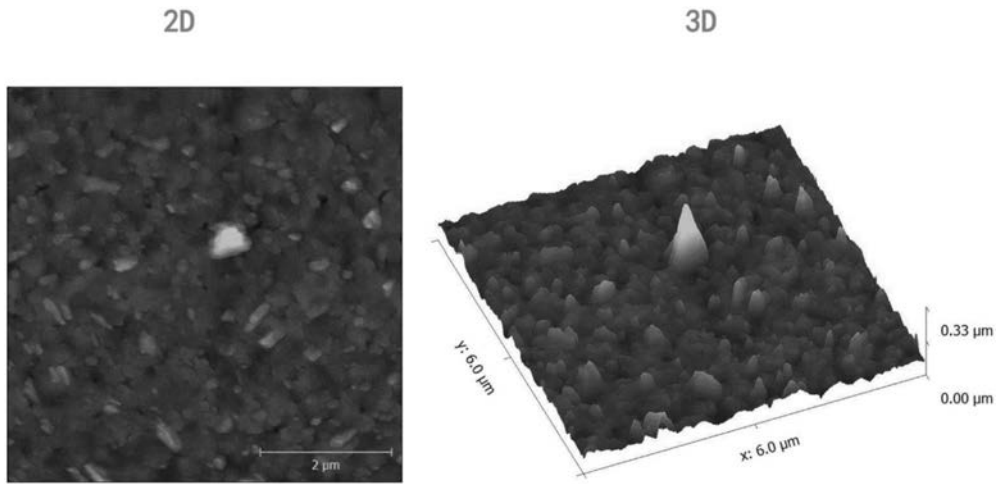


图3

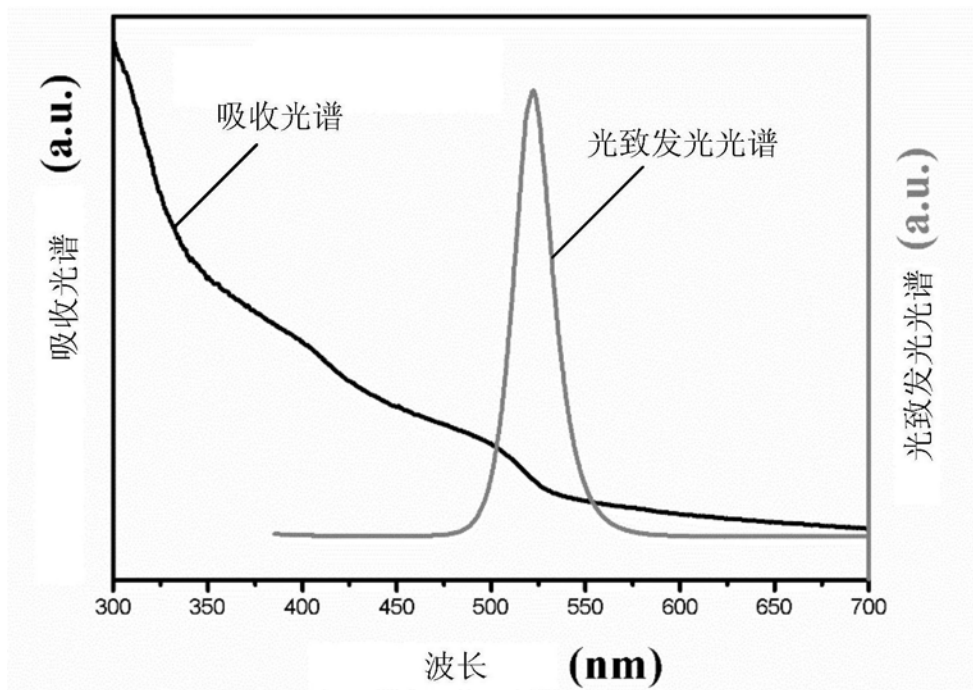


图4

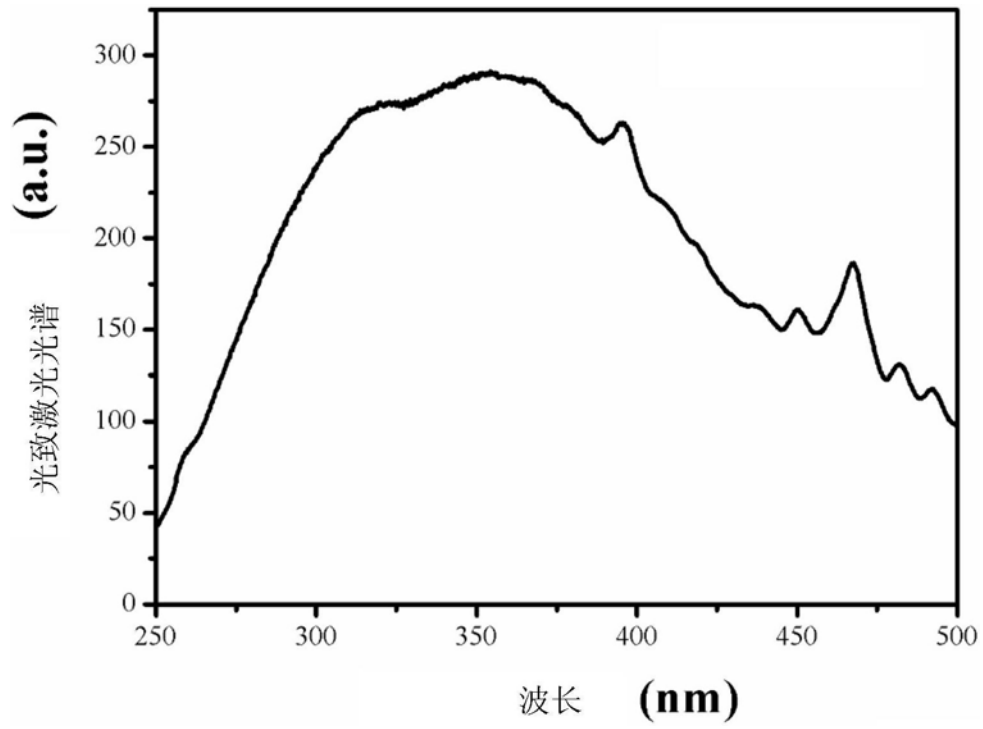


图5

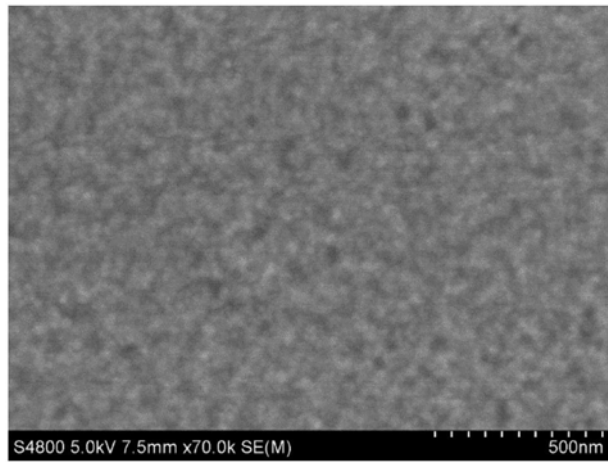


图6

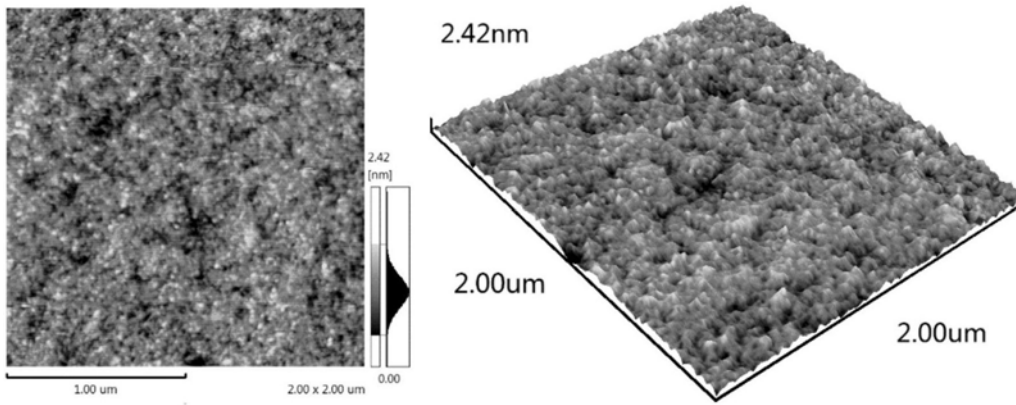


图7

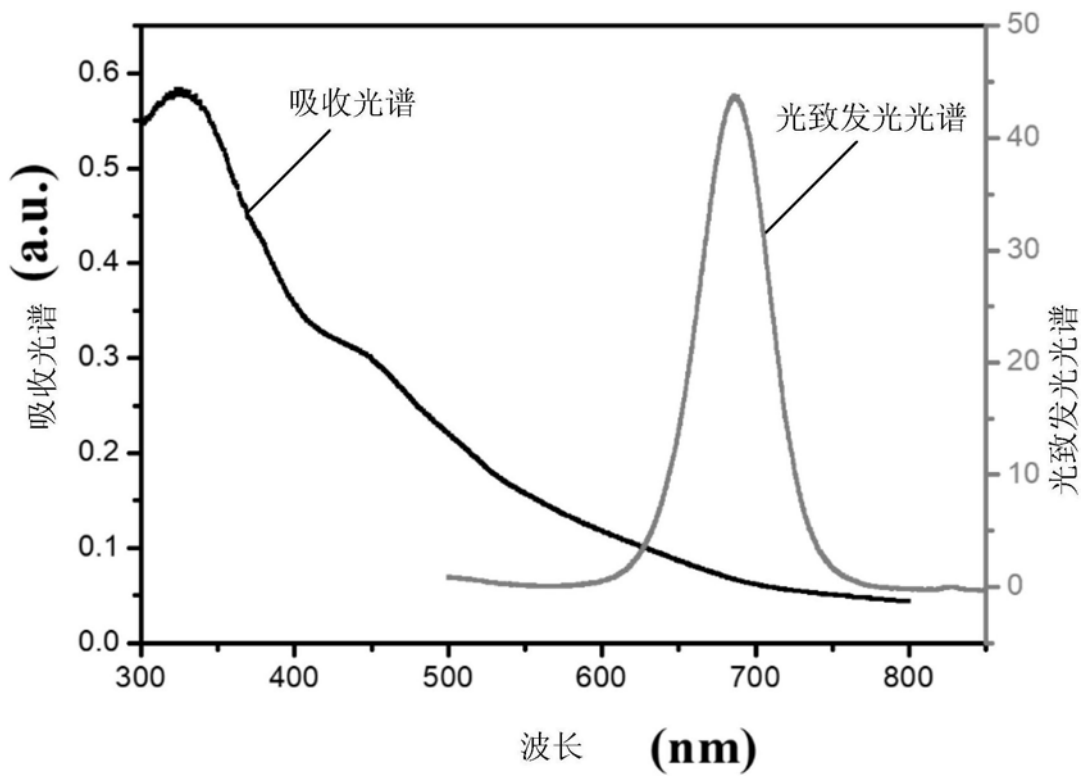


图8

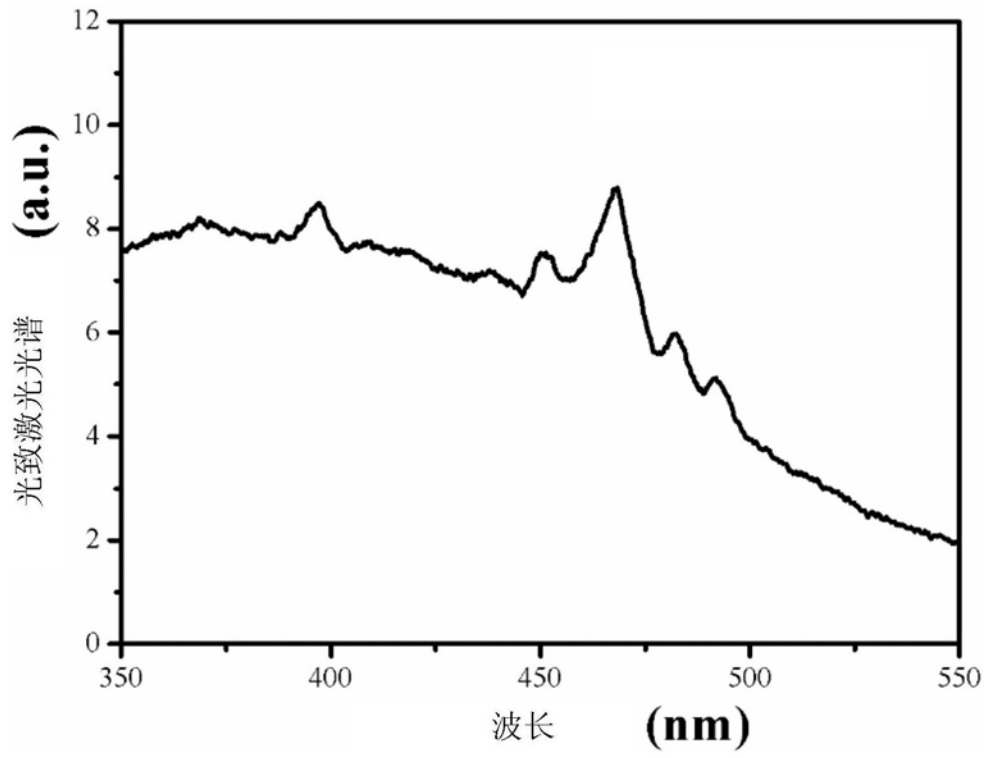


图9

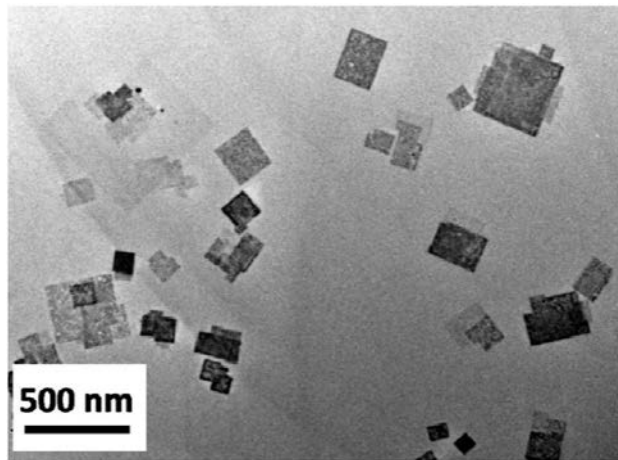


图10

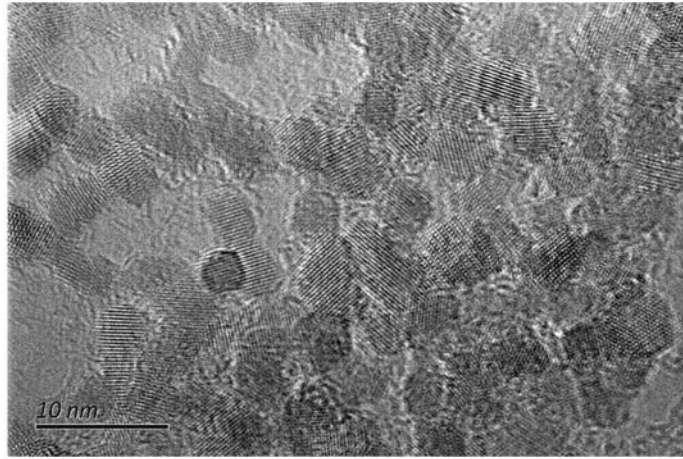


图11

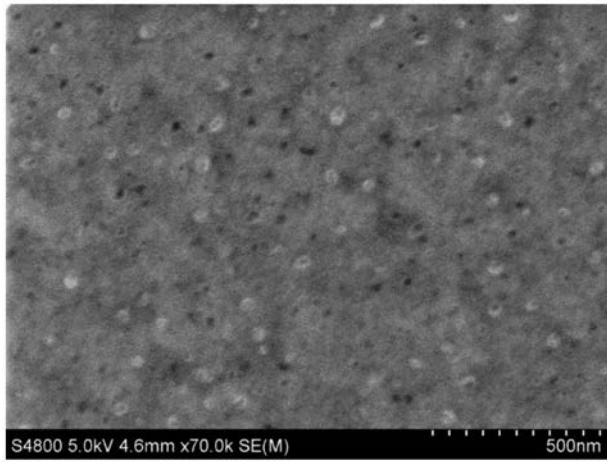


图12

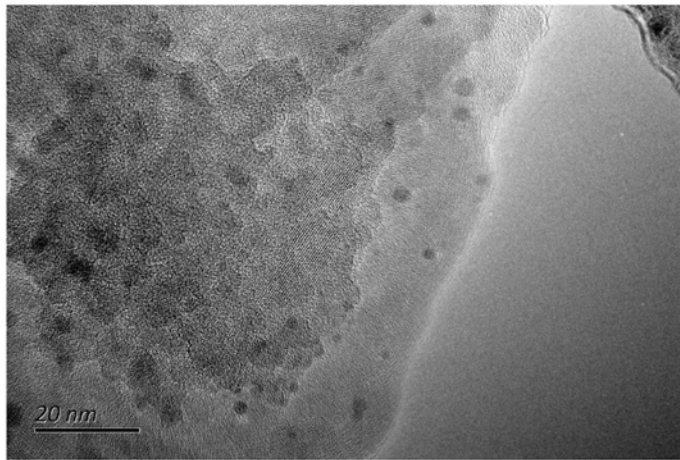


图13

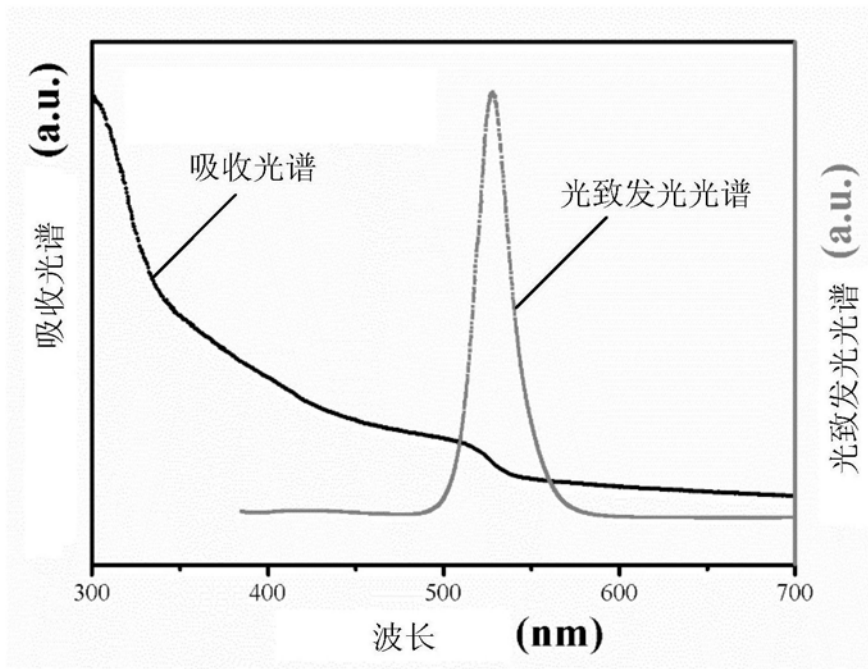


图14

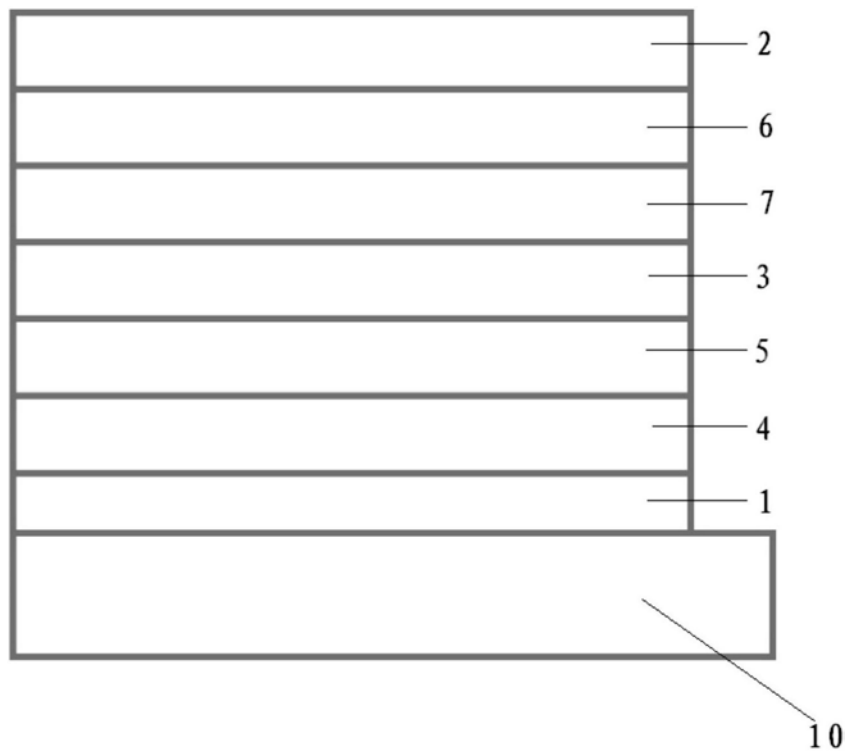


图15

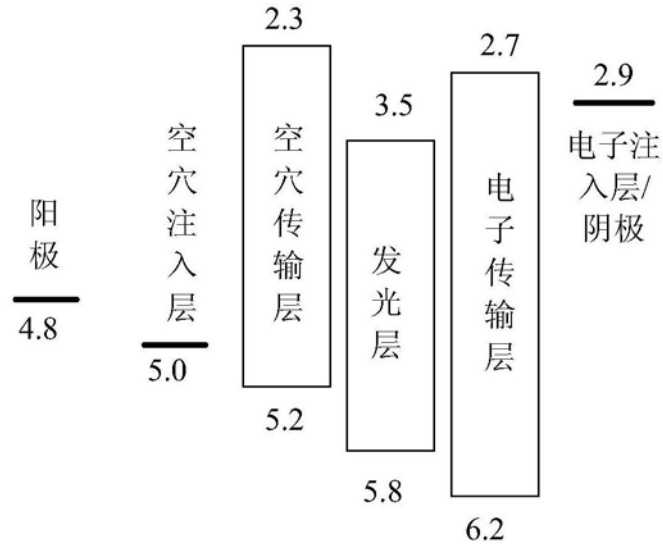


图16

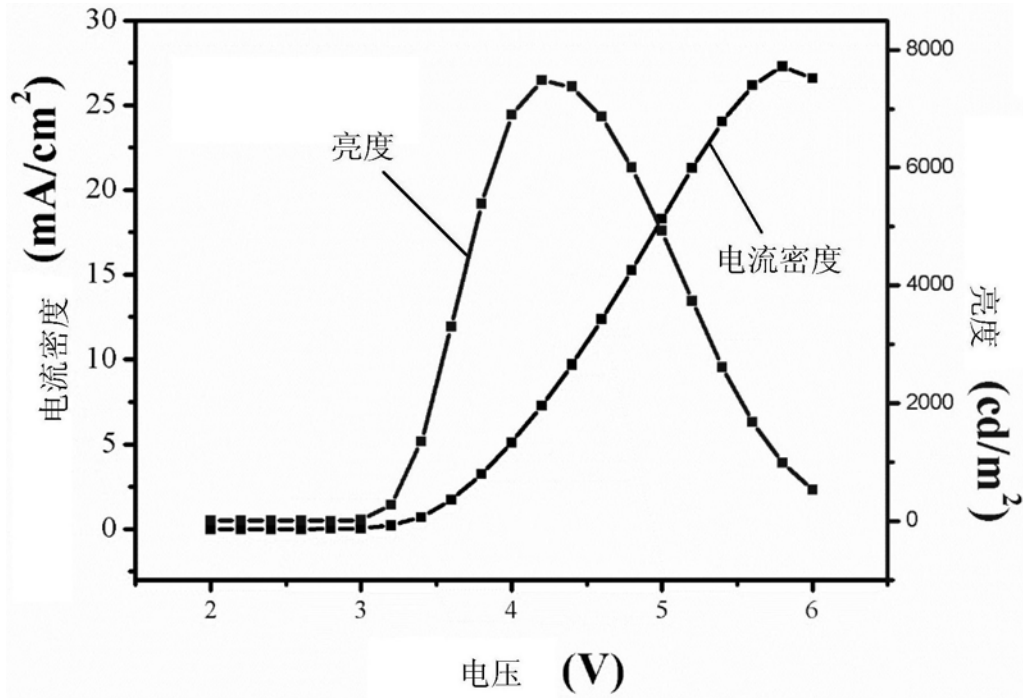


图17

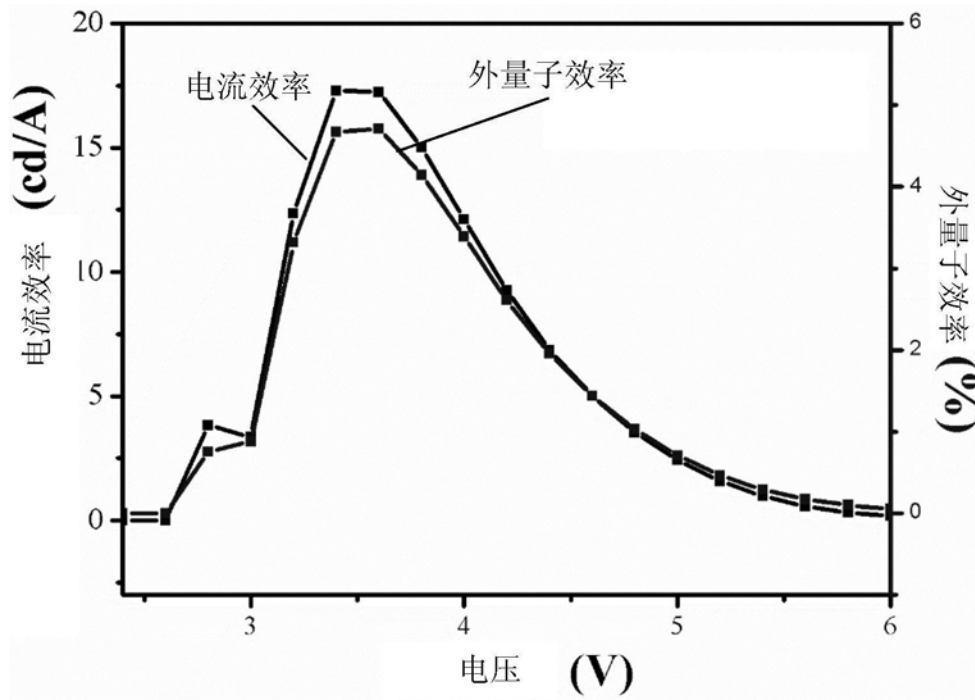


图18

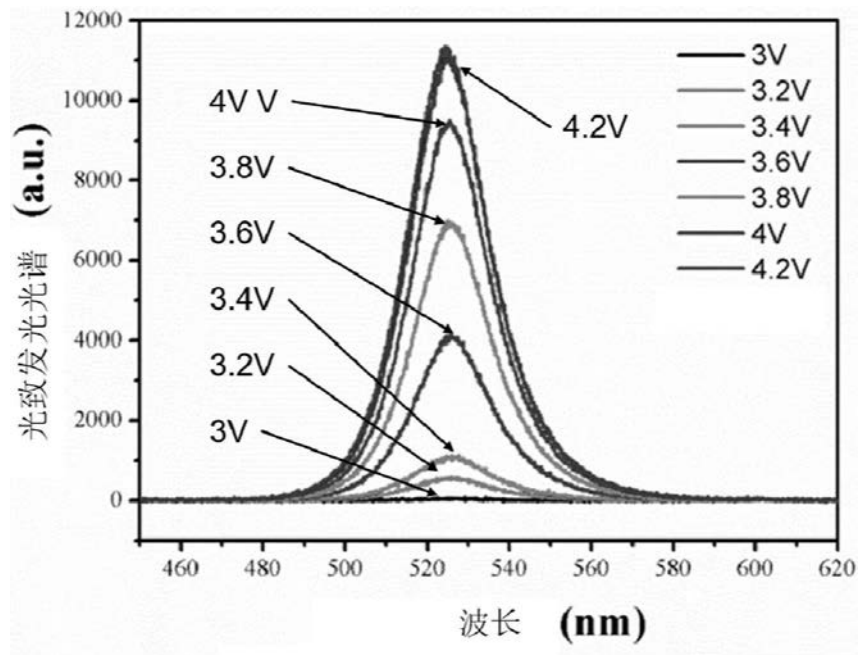


图19

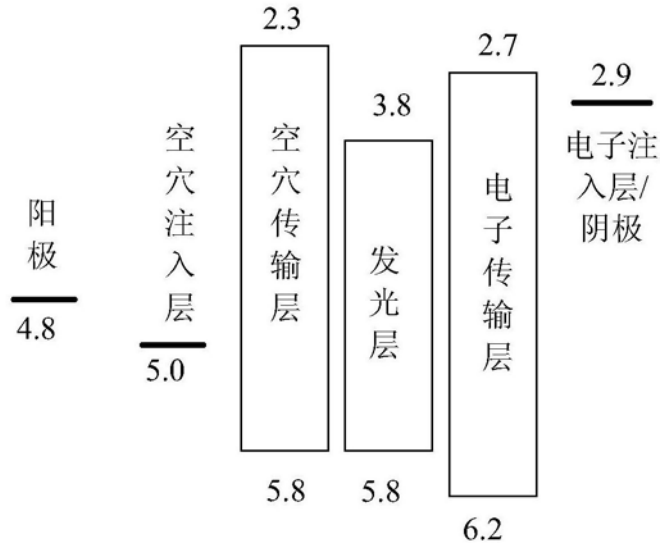


图20

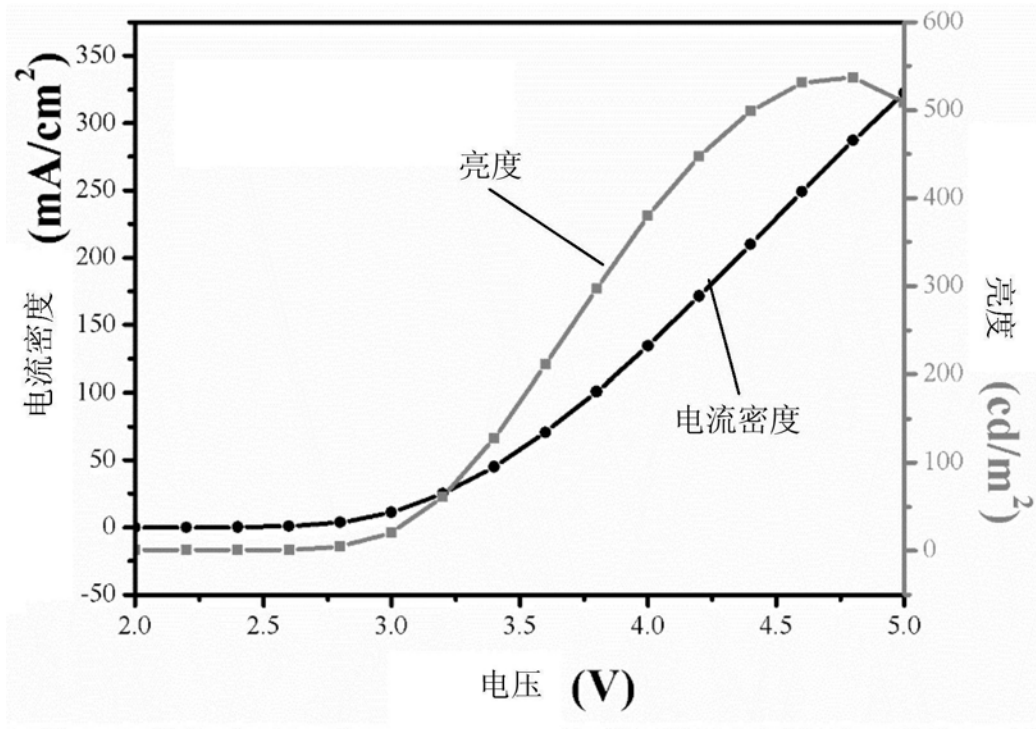


图21

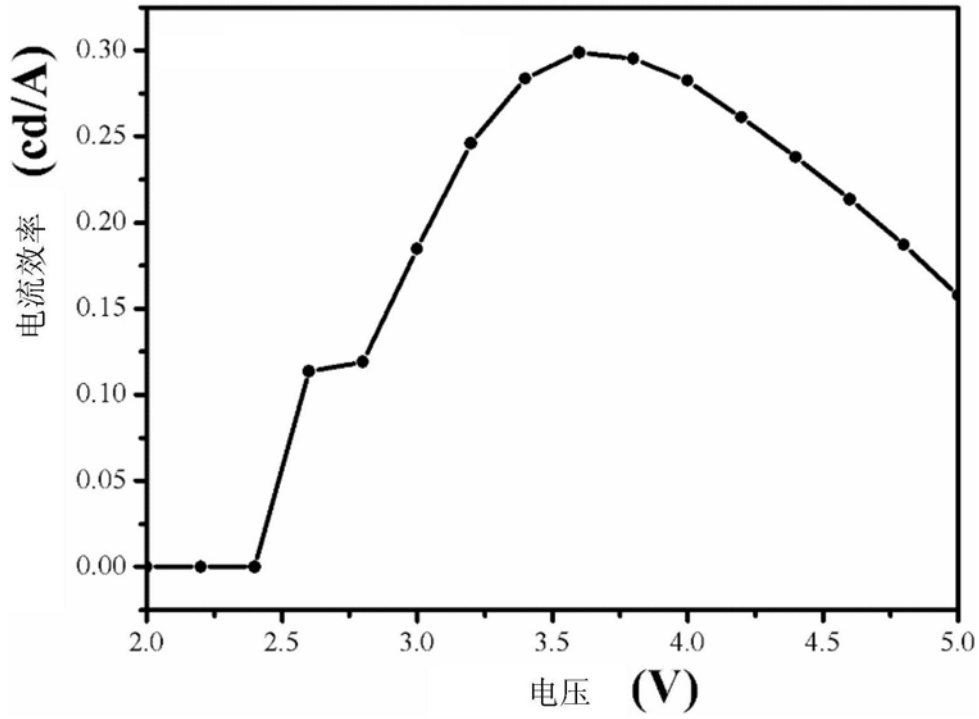


图22

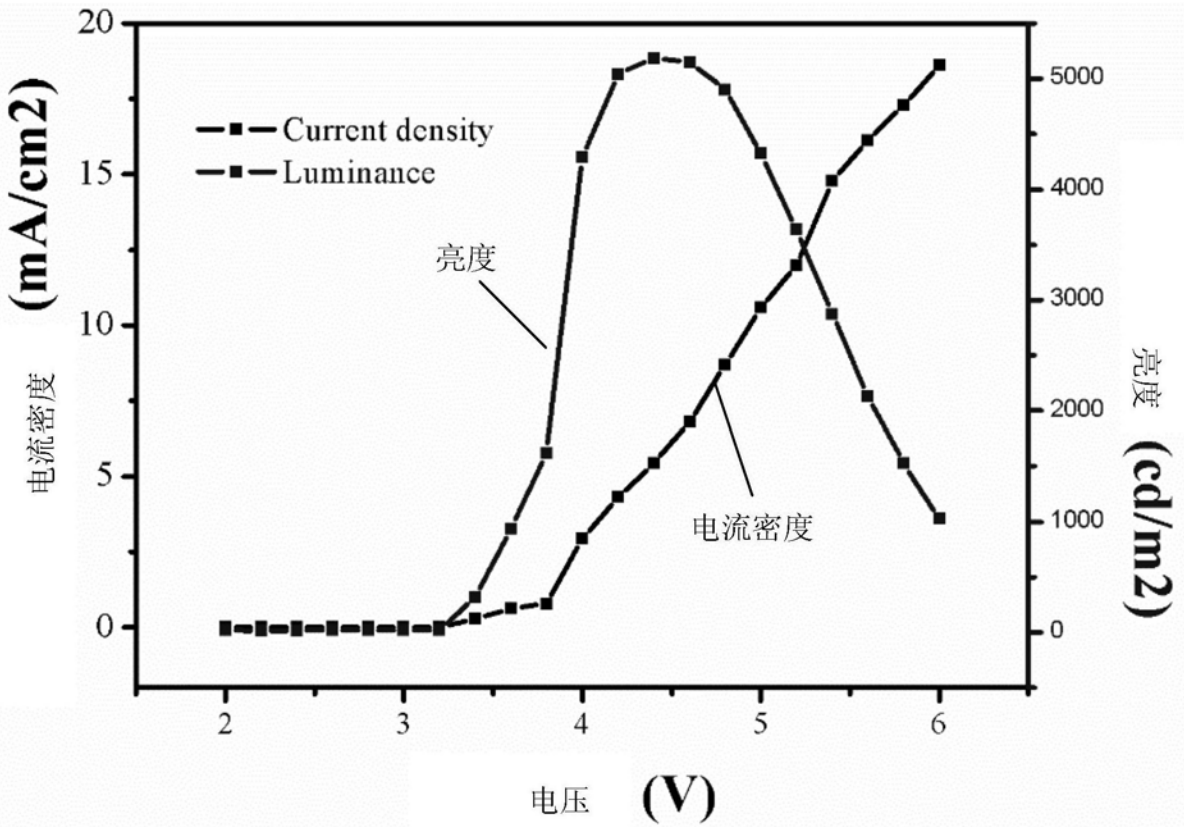


图23

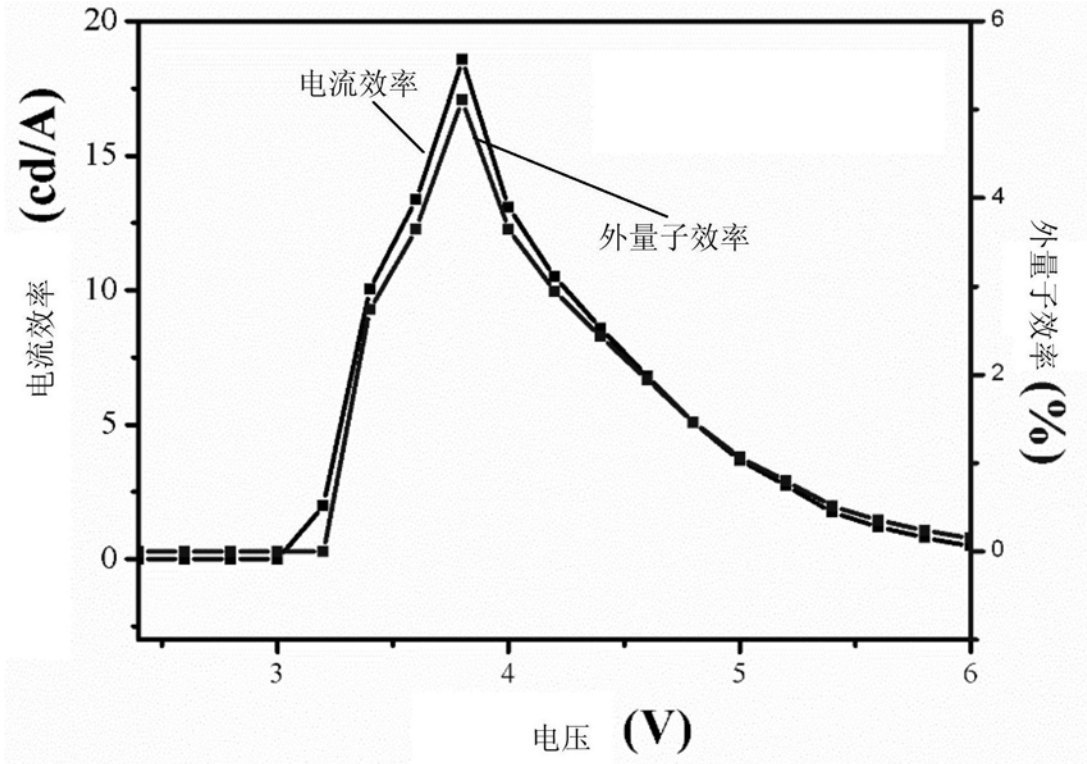


图24

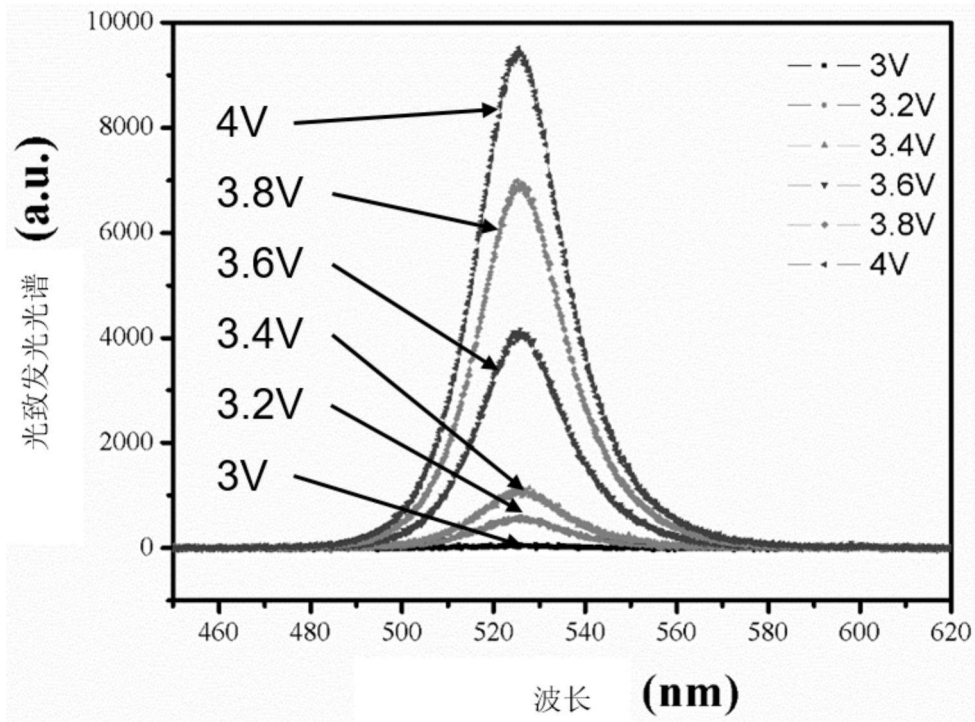


图25

专利名称(译)	钙钛矿薄膜、钙钛矿电致发光器件及制备方法、显示装置		
公开(公告)号	CN110387227A	公开(公告)日	2019-10-29
申请号	CN201810360461.8	申请日	2018-04-20
[标]申请(专利权)人(译)	京东方科技集团股份有限公司		
申请(专利权)人(译)	京东方科技集团股份有限公司		
当前申请(专利权)人(译)	京东方科技集团股份有限公司		
[标]发明人	韩登宝		
发明人	韩登宝		
IPC分类号	C09K11/06 C09K11/67 H01L51/50 H01L51/54		
CPC分类号	C09K11/06 C09K11/675 H01L51/0032 H01L51/5012 C09K11/66 C09K11/67 H01L51/50		
代理人(译)	柴亮 张天舒		
外部链接	Espacenet SIPO		

摘要(译)

本发明提供一种钙钛矿薄膜及其制备方法、钙钛矿电致发光器件及其制备方法、显示装置，属于显示技术领域。本发明的钙钛矿薄膜，其包括：位于基底上的结晶的钙钛矿材料；以及接枝在所述结晶的钙钛矿材料上的卤化的胺配体材料。由于本发明的钙钛矿薄膜中的结晶的钙钛矿材料上接枝了卤化的胺配体材料，因此使得钙钛矿薄膜表面平滑，且结晶的钙钛矿材料的表面覆盖率高，无明显孔洞缺陷存在，同时，由于在钙钛矿薄膜中增加了卤化的胺配体材料，因此，本发明中的钙钛矿薄膜具有很高的荧光量子产率。

