



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 108417720 B

(45)授权公告日 2020.03.27

(21)申请号 201810186682.8

H01L 51/42(2006.01)

(22)申请日 2016.01.26

H01L 51/48(2006.01)

(65)同一申请的已公布的文献号

H01L 51/00(2006.01)

申请公布号 CN 108417720 A

H01L 51/50(2006.01)

H01L 51/56(2006.01)

(43)申请公布日 2018.08.17

B82Y 30/00(2011.01)

B82Y 40/00(2011.01)

(62)分案原申请数据

201610051400.4 2016.01.26

(56)对比文件

(73)专利权人 南京工业大学

CN 104795501 A, 2015.07.22,

地址 210009 江苏省南京市新模范马路5号

CN 104681731 A, 2015.06.03,

CN 104327827 A, 2015.02.04,

(72)发明人 王建浦 王娜娜 葛睿 黄维

Ian C.Smith等. "A Layered Hybrid

(74)专利代理机构 南京苏高专利商标事务所

Perovskite Solar-cell Absorber with

(普通合伙) 32204

Enhanced Moisture stability".《Angewandte

代理人 饶欣

Communications》.2014,第53卷第11232-11235

页.

(51)Int.Cl.

审查员 王朝政

H01L 51/46(2006.01)

H01L 51/54(2006.01)

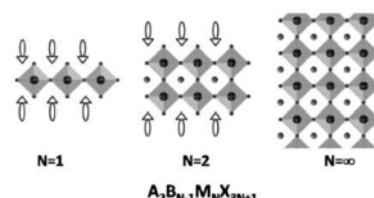
权利要求书2页 说明书10页 附图18页

(54)发明名称

一种钙钛矿材料

(57)摘要

本发明公开了一种具有自组装多量子阱结构的钙钛矿材料,通过调整材料组分,可实现多量子阱宽度的可控调节及多量子阱之间有效的能量转移,发光颜色可以是近紫外、可见光和近红外光,并且可有效解决现有钙钛矿材料薄膜不连续和稳定性差的问题。



1. 一种钙钛矿材料,其特征在于:所述钙钛矿材料通过 AX^1 、 BX^2 和 MX^3_2 按摩尔比1~100:1~100:1~100制备得到;

A为 R^1-Y^+ , R^1 为具有1~50个碳原子的脂族烃基、具有5~100个碳原子的脂环族烃基、具有6~100个碳原子的任取代的芳基或具有3~100个碳原子的任取代的杂环基, Y^+ 为胺、吡啶或咪唑有机阳离子中的任意一种;

B为 $R^2-NH_3^+$ 或碱金属离子, R^2 为具有1个碳原子的基团;

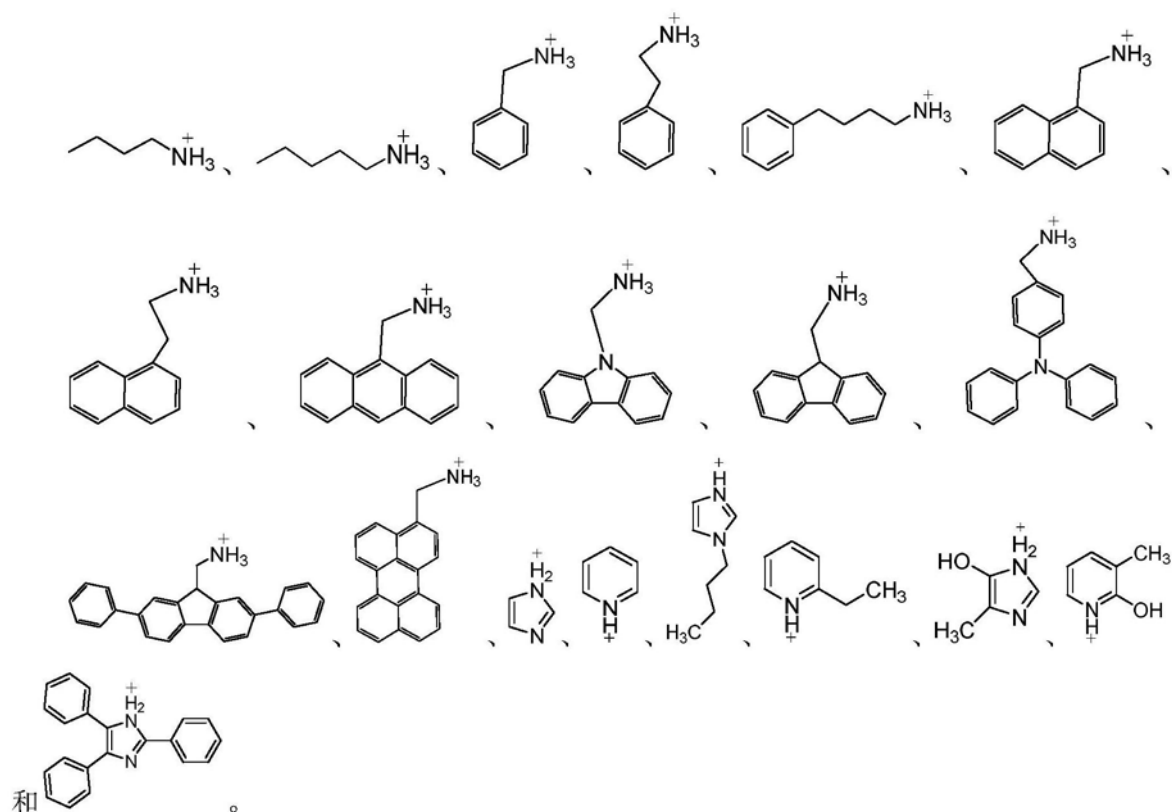
M为金属元素;

X^1 、 X^2 和 X^3 分别独立地为卤族元素;

所述钙钛矿材料是通过采用在衬底上旋涂由 AX^1 、 BX^2 和 MX^3_2 制备而成的前驱体溶液,采用蒸镀法蒸镀所述前驱体材料,或者采用蒸镀法和溶液法相结合的方法制备得到,其具有自组装多量子阱结构,多量子阱之间可实现能量转移。

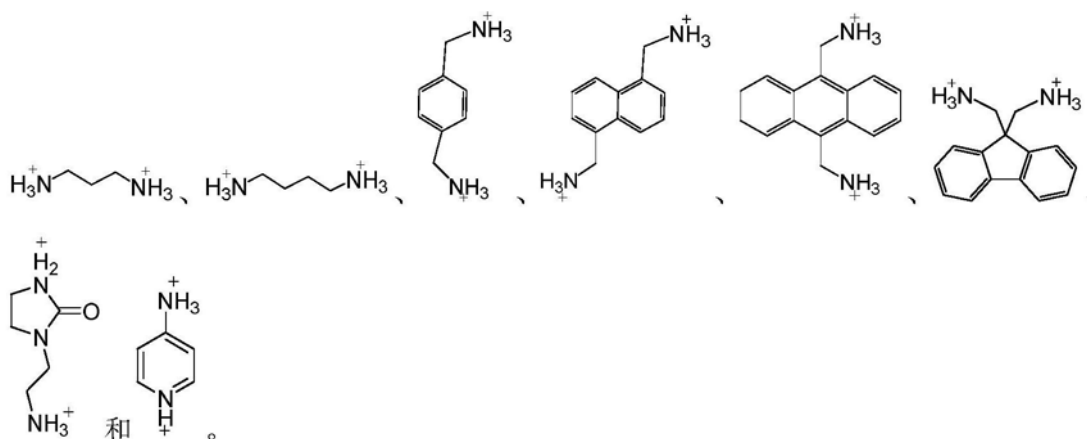
2. 根据权利要求1所述的钙钛矿材料,其特征在于:所述A为 R^1-Y^+ ,其中 R^1 为具有1~20个碳原子的脂族烃基、具有5~50个碳原子的脂环族烃基、具有6~50个碳原子的任取代的芳基或具有3~50个碳原子的任取代的杂环基, Y^+ 为胺、吡啶或咪唑有机阳离子中的任意一种。

3. 根据权利要求2所述的钙钛矿材料,其特征在于:所述A选自下述有机基团中的任意一种或几种:



4. 根据权利要求1所述的钙钛矿材料,其特征在于:所述A为 $R^1-(Y^+)_2$,其中 R^1 为具有1~20个碳原子的脂族烃基、具有5~50个碳原子的脂环族烃基、具有6~50个碳原子的任取代的芳基、具有3~50个碳原子的任取代的杂环基, Y^+ 为胺、吡啶或咪唑有机阳离子中的任意一种或者几种的组合。

5. 根据权利要求4所述的钙钛矿材料,其特征在于:所述A选自如下有机基团中的任意一种或几种:



6. 根据权利要求1所述的钙钛矿材料,其特征在于:所述B为有机胺基团甲胺、甲脒、 K^+ 、 Rb^+ 和 Cs^+ 中的任意一种或者几种的组合。

7. 根据权利要求1所述的钙钛矿材料,其特征在于:所述金属元素M为第四主族金属 Pb^{2+} 、 Ge^{2+} 、 Sn^{2+} 中的任意一种,或过渡金属 Cu^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Co^{2+} 、 Fe^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Cr^{2+} 、 Pd^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Eu^{2+} 、 Yb^{2+} 中的任意一种,或者上述金属元素中几种的组合。

8. 根据权利要求1所述的钙钛矿材料,其特征在于:所述 X^1 、 X^2 和 X^3 分别独立地选自Cl、Br和I中的任意一种或者几种的组合。

一种钙钛矿材料

[0001] 本发明是针对2016年1月26日申请的、申请号为201610051400.4的、题为“一种钙钛矿光电器件、制备方法及一种钙钛矿材料”的发明专利申请提出的分案申请。

技术领域

[0002] 本发明涉及一种具有自组装多量子阱结构的钙钛矿材料。

背景技术

[0003] 步入21世纪以来,随着人类社会发展和生活水平提高,能源与环境面临严峻挑战,开发低功耗、绿色环保的新型设备成为人们的迫切需要。近年来,一种原料物丰价廉,能够通过低温溶液工艺低成本、大面积制备光电器件的有机-无机杂化钙钛矿材料引起了全世界相关领域研究人员的兴趣。钙钛矿薄膜是为数不多的电荷传输性能优异的晶体薄膜,同时作为低缺陷密度的直接带隙半导体材料,具有优异的发光特性,其光致发光量子效率高达70%,并且发光波长可通过能带工程进行调节。然而,目前三维钙钛矿材料成膜质量和稳定性较差的问题成为限制发光器件和光伏器件性能的重要因素,虽然二维层状钙钛矿薄膜具有较好的成膜性和稳定性,但是薄膜的光致发光量子效率低,器件需要在低温条件下才能实现发光。因此,很有必要进一步优化钙钛矿材料来提升器件性能和稳定性。

发明内容

[0004] 发明目的:为解决现有技术中存在的技术问题,本发明提供一种发光效率高的具有自组装多量子阱结构的钙钛矿材料。

[0005] 技术方案:本发明所述的钙钛矿材料通过 AX^1 、 BX^2 和 MX^3_2 按摩尔比1~100:1~100:1~100制备得到;

[0006] A为 R^1-Y^+ , R^1 为具有1~50个碳原子的脂族烃基、具有5~100个碳原子的脂环族烃基、具有6~100个碳原子的任取代的芳基或具有3~100个碳原子的任取代的杂环基, Y^+ 为胺、吡啶或咪唑有机阳离子中的任意一种;

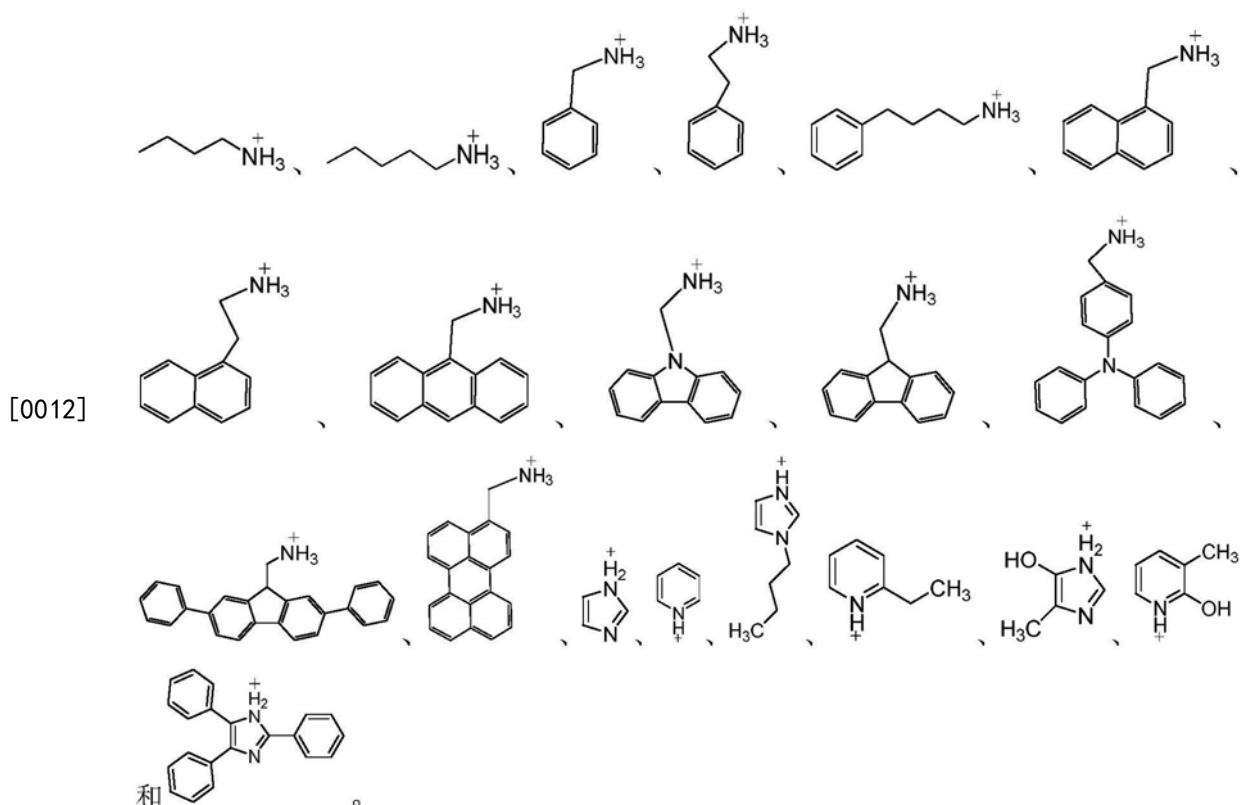
[0007] B为 $R^2-NH_3^+$ 或碱金属离子, R^2 为具有1个碳原子的基团;

[0008] M为金属元素;

[0009] X^1 、 X^2 和 X^3 分别独立地为卤族元素。

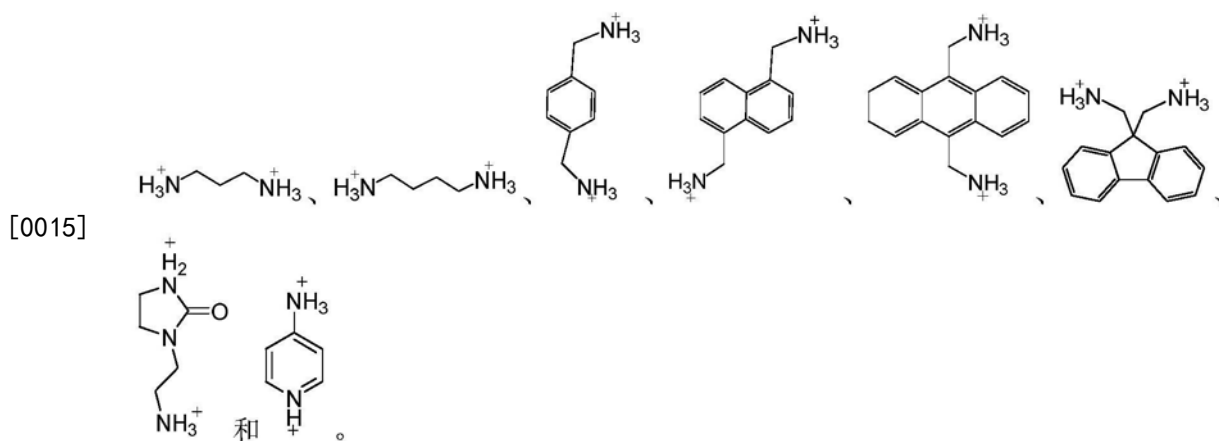
[0010] 进一步,所述A为 R^1-Y^+ ,其中 R^1 为具有1~20个碳原子的脂族烃基、具有5~50个碳原子的脂环族烃基、具有6~50个碳原子的任取代的芳基或具有3~50个碳原子的任取代的杂环基, Y^+ 为胺、吡啶或咪唑有机阳离子中的任意一种。

[0011] 进一步,所述A选自下述有机基团中的任意一种或几种:



[0013] 进一步,所述A为 $R^1-(Y^+)_2$,其中 R^1 为具有1~20个碳原子的脂族烃基、具有5~50个碳原子的脂环族烃基、具有6~50个碳原子的任取代的芳基、具有3~50个碳原子的任取代的杂环基, Y^+ 为胺、吡啶或咪唑有机阳离子中的任意一种或者几种的组合。

[0014] 进一步,所述A选自如下有机基团中的任意一种或几种:



[0016] 进一步,所述B为有机胺基团甲胺、甲脒、 K^+ 、 Rb^+ 和 Cs^+ 中的任意一种或者几种的组合。

[0017] 进一步,所述金属元素M为第四主族金属 Pb^{2+} 、 Ge^{2+} 、 Sn^{2+} 中的任意一种,或过渡金属 Cu^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Co^{2+} 、 Fe^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Cr^{2+} 、 Pd^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Eu^{2+} 、 Yb^{2+} 中的任意一种,或者上述金属元素中几种的组合。

[0018] 进一步,所述 X^1 、 X^2 和 X^3 分别独立地选自Cl、Br和I中的任意一种或者几种的组合。

[0019] 进一步,所述钙钛矿材料是通过采用在衬底上旋涂由 AX^1 、 BX^2 和 MX_3 制备而成的前驱体溶液,采用蒸镀法蒸镀所述前驱体材料,或者采用蒸镀法和溶液法相结合的方法制备

得到,其具有自组装多量子阱结构,多量子阱之间可实现能量转移。

[0020] 有益效果:与现有技术相比,本发明公开了一种具有自组装多量子阱结构的钙钛矿材料,通过调整材料组分可实现钙钛矿量子阱宽度和薄膜带隙的可控调整,能实现多量子阱之间有效的能量转移,薄膜发光颜色可以是可见光、近红外、近紫外,并且可有效解决现有钙钛矿材料薄膜不连续和稳定性差的问题。该类材料适合作为发光材料,能够对器件发光效率和寿命有很大提高,也可作为光敏层应用在光伏器件中,能有效提高器件的开路电压和光电转换效率,同时该类材料可作为载流子传输层,有效提高器件性能。

附图说明

- [0021] 图1是本发明所提供的钙钛矿型器件的结构示意图;
- [0022] 图2是本发明所提供的钙钛矿材料的结构示意图;
- [0023] 图3是本发明所提供的实施例2的钙钛矿材料的吸收和光致发光光谱图;
- [0024] 图4是本发明所提供的实施例2的钙钛矿薄膜的光致激发光谱;
- [0025] 图5是本发明所提供的实施例2的钙钛矿薄膜的能量转移过程的示意图;
- [0026] 图6是本发明所提供的实施例2的钙钛矿薄膜的AFM图像;
- [0027] 图7是本发明所提供的实施例2的钙钛矿薄膜的时间分辨的瞬态PL衰减图;
- [0028] 图8是本发明所提供的实施例3的钙钛矿材料的吸收和光致发光光谱图;
- [0029] 图9是本发明所提供的实施例3的钙钛矿薄膜的AFM图像;
- [0030] 图10是本发明所提供的实施例3的钙钛矿薄膜的时间分辨的瞬态PL衰减图;
- [0031] 图11是本发明所提供的实施例4的钙钛矿材料的吸收和光致发光光谱图;
- [0032] 图12是本发明所提供的实施例4的钙钛矿薄膜的AFM图像;
- [0033] 图13是本发明所提供的实施例5的钙钛矿材料的吸收和光致发光光谱图;
- [0034] 图14是本发明所提供的实施例5的钙钛矿薄膜的AFM图像;
- [0035] 图15是本发明所提供的实施例6的钙钛矿材料光致发光光谱图;
- [0036] 图16是本发明所提供的实施例7的MQW LED器件结构图;
- [0037] 图17是本发明所提供的实施例7的MQW LED器件能级设计图;
- [0038] 图18是本发明所提供的实施例7的MQW LED器件中钙钛矿层的元素分布图;
- [0039] 图19是本发明所提供的实施例7的MQW LED器件中钙钛矿层的HRTEM和FFT图;
- [0040] 图20是本发明所提供的实施例7的MQW LED器件的发光光谱及MQWLED器件照片;
- [0041] 图21是本发明所提供的实施例7的MQW LED器件电流密度-辐射强度-电压关系曲线;
- [0042] 图22是本发明所提供的实施例7的MQW LED器件外量子效率-电光转换效率-电流密度关系曲线;
- [0043] 图23是本发明所提供的实施例7的MQW LED器件的性能统计图;
- [0044] 图24是本发明所提供的实施例8的MQW LED器件的发光光谱及大面积MQW LED器件照片;
- [0045] 图25是本发明所提供的实施例8的MQW LED器件电流密度-辐射强度-电压关系曲线;
- [0046] 图26是本发明所提供的实施例8的MQW LED器件外量子效率-电光转换效率-电流

密度关系曲线；

- [0047] 图27是本发明所提供的实施例8的MQW LED器件的性能统计图；
- [0048] 图28是本发明所提供的实施例8的MQW LED器件的稳定性；
- [0049] 图29是本发明所提供的实施例9的MQW LED器件的发光光谱图；
- [0050] 图30是本发明所提供的实施例10的MQW LED器件的发光光谱；
- [0051] 图31是本发明所提供的实施例10的MQW LED器件电流密度-电压关系曲线；
- [0052] 图32是本发明所提供的实施例10的MQW LED器件外量子效率-电流密度关系曲线；
- [0053] 图33是本发明所提供的实施例11的MQW LED器件的发光光谱；
- [0054] 图34是本发明所提供的实施例11的MQW LED器件电流密度-电压关系曲线；
- [0055] 图35是本发明所提供的实施例11的MQW LED器件外量子效率-电流密度关系曲线；
- [0056] 图36是本发明所提供的实施例12的MQW LED器件的发光光谱；
- [0057] 图37是本发明所提供的实施例12的MQW LED器件电流密度-电压关系曲线；
- [0058] 图38是本发明所提供的实施例12的MQW LED器件外量子效率-电流密度关系曲线；
- [0059] 图39是本发明所提供的实施例13的MQW LED器件的发光光谱；
- [0060] 图40是本发明所提供的实施例13的MQW LED器件电流密度-电压关系曲线；
- [0061] 图41是本发明所提供的实施例13的MQW LED器件外量子效率-电流密度关系曲线；
- [0062] 图42是本发明所提供的实施例14的MQW LED器件的发光光谱；
- [0063] 图43是本发明所提供的实施例14的MQW LED器件电流密度-电压关系曲线；
- [0064] 图44是本发明所提供的实施例14的MQW LED器件外量子效率-电流密度关系曲线；
- [0065] 图45是本发明所提供的实施例15的MQW LED器件的发光光谱；
- [0066] 图46是本发明所提供的实施例15的MQW LED器件电流密度-电压关系曲线；
- [0067] 图47是本发明所提供的实施例15的MQW LED器件外量子效率-电流密度关系曲线；
- [0068] 图48是本发明所提供的实施例16的MQW LED器件的发光光谱；
- [0069] 图49是本发明所提供的实施例16的MQW LED器件电流密度-电压关系曲线；
- [0070] 图50是本发明所提供的实施例16的MQW LED器件外量子效率-电流密度关系曲线；
- [0071] 图51是本发明所提供的实施例17的MQW LED器件的发光光谱；
- [0072] 图52是本发明所提供的实施例17的MQW LED器件电流密度-电压关系曲线；
- [0073] 图53是本发明所提供的实施例17的MQW LED器件外量子效率-电流密度关系曲线；
- [0074] 图54是本发明所提供的实施例18的钙钛矿光伏器件的电压-电流密度关系曲线；
- [0075] 图55是本发明所提供的实施例19的钙钛矿光伏器件的电压-电流密度关系曲线。

具体实施方式

[0076] 为使本发明的上述目的、特征和优点能更明显、易理解，下面结合本发明具体实施例，详细说明。

[0077] 本发明的技术方案是提供一种钙钛矿光电器件，如图1所示，器件从下到上依次包括透明衬底1、阴极层2、电子传输层3、发光层4、空穴传输层5和阳极层6，阴极层2位于透明衬底1表面，器件在外加电源7的驱动下工作。其中，钙钛矿层为具有自组装多量子阱结构的钙钛矿材料，如图2所示，该材料的结构通式为层状钙钛矿材料由 AX^1 、 BX^2 和 MX^3 按摩尔比a:b:c制备得到，其中，a:b:c = (1~100) : (1~100) : (1~100)，其中，A为 R^1-Y^+ ， R^1 为具有1~50

个碳原子的脂族烃基、具有5~100个碳原子的脂环族烃基、具有6~100个碳原子的任取代的芳基或具有3~100个碳原子的任取代的杂环基, Y^+ 为胺、吡啶或咪唑有机阳离子中的任意一种; B 为 $R^2-NH_3^+$ 或碱金属离子, R^2 为具有1个碳原子的基团; M 为金属元素; X^1 、 X^2 和 X^3 分别独立地为卤族元素; 当将 X^1 、 X^2 和 X^3 统一用 X 表示时, 其结构式可以表示为 $A_2B_{N-1}M_NX_{3N+1}$, 其中, N 为所述钙钛矿材料无机骨架的层数。通过调整 AX^1 、 BX^2 和 MX^3 的组成可实现不同组分的具有自组装多量子阱结构的层状钙钛矿材料。所使用的代表性材料 AX^1 为 $C_{10}H_7CH_2NH_3I$ 、 $C_{10}H_7CH_2NH_3Br$ 、 $C_6H_5CH_2NH_3I$ 、 $C_6H_5(CH_2)_2NH_3I$ 、 $C_6H_5(CH_2)_4NH_3I$, BX^2 为 CH_3NH_3I 、 $NH_2CH=NH_2I$ 、 $NH_2CH=NH_2Br$ 、 $NH_2CH=NH_2Cl$ 、 CsI 、 $CsBr$ 、 $CsCl$, MX^3 为 PbI_2 、 $PbBr_2$ 、 $PbCl_2$, 包括但不限于此。

[0078] 以上是本发明的核心思想, 下面结合附图和实施例, 对本发明实施例中的技术方案进行清晰、完整地描述。显然, 所述实施例仅是本发明一部分实施例, 但不限于这些实施例。基于本发明的实施例, 本领域普通技术人员在没有做出创造性劳动的前提下所获得的其他实施例, 都属于本发明的保护范围。

[0079] 实施例1 AX^1 的制备。

[0080] AX^1 的制备方法为: 将 A 溶解于四氢呋喃中, 再加入氢碘酸反应60min, 使反应液pH值为4, 通过旋蒸除去溶剂后得到固体粉末, 用乙醚对所得粉末洗涤抽滤三次得到, 下面以 $C_{10}H_7CH_2NH_3I$ 的合成方法为例, 首先将芳香基胺 $C_{10}H_7CH_2NH_2$ 溶解于四氢呋喃中, 再加入氢碘酸反应60min, 使反应液pH值为4, 通过旋蒸除去溶剂后得到固体粉末, 用乙醚对所得粉末洗涤抽滤三次得到白色 $C_{10}H_7CH_2NH_3I$ 粉末。按照此方法, 分别合成 $C_{10}H_7CH_2NH_3Br$ 、 $C_{10}H_7CH_2NH_3Cl$ 、 $C_6H_5CH_2NH_3I$ 、 $C_6H_5(CH_2)_2NH_3I$ 、 $C_6H_5(CH_2)_4NH_3I$ 。

[0081] 实施例2层状钙钛矿材料的制备。

[0082] 将 $C_{10}H_7CH_2NH_3I$ 、 $NH_2CH=NH_2I$ 和 PbI_2 按摩尔比2:1:2配成前驱体溶液, 在衬底上旋涂以上前驱体溶液, 退火后得到具有多量子阱结构的层状钙钛矿薄膜(简称为NFPI₇)。

[0083] 如图3所示, NFPI₇薄膜在569nm处具有明显的激子吸收峰, 表明此钙钛矿材料中主要存在的是 $N=2$ 的材料 ($(C_{10}H_7CH_2NH_3)_2(NH_2CH=NH_2)[Pb_2I_7]$), 同时可以看出NFPI₇薄膜中含有 $N=1$ ($(C_{10}H_7CH_2NH_3)_2PbI_4$) 和 $N=4$ ($(C_{10}H_7CH_2NH_3)_2(NH_2CH=NH_2)_3[Pb_4I_{13}]$) 的材料(X. Hong et al., Dielectric Confinement Effect on Excitons in PbI_4 -Based Layered Semiconductors. Phys. Rev. B. 45, 6961-6964 (1992); K. Tanaka et al., Bandgap and exciton binding energies in lead-iodide-based natural quantum-well crystals. Sci. Technol. Adv. Mater. 4, 599-604 (2003) .)。图3表明薄膜的光致发光峰主要位于765nm, 接近于三维钙钛矿材料的发光峰位置, 同时薄膜中也存在 $N=1$, $N=2$ 和 $N=4$ 的钙钛矿材料的发光。从薄膜的吸收光谱和发光光谱可以看出, NFPI₇薄膜中存在从具有较大激子能量量子阱到具有较小激子能量量子阱的能量转移。图4为NFPI₇薄膜的激发光谱, 可以看出对于不同的发光峰位置, 其激发峰位都来自于569nm, 进一步确认NFPI₇薄膜中存在 $N=2$ 的量子阱到低能量发光的能量转移。图5为具有多量子阱结构的NFPI₇薄膜中存在的具有“阶梯式”能量转移的示意图。图6为NFPI₇薄膜的表面形貌(AFM), 表明NFPI₇薄膜有较好的成膜性, 表面均方根粗糙度只有2.6nm。图7为由时间相关单光子计数(TCSPC)测量的NFPI₇薄膜瞬态光致发光(PL)衰减图, 可以看出薄膜在短波长发光处的寿命较短, 在765nm处较长的PL寿命(10ns)说明NFPI₇薄膜中 N 较大的量子阱材料具有很低的缺陷密度。

[0084] 实施例3层状钙钛矿材料的制备。

[0085] 将 $C_{10}H_7CH_2NH_3I$ 、 $NH_2CH=NH_2Br$ 和 PbI_2 按摩尔比2:1:2配成前驱体溶液,在衬底上旋涂以上前驱体溶液,退火后得到具有自组装多量子阱结构的层状钙钛矿薄膜(简称为NFPI₆B)。

[0086] 如图8所示,NFPI₆B薄膜在557nm处具有明显的激子吸收峰,光致发光峰主要位于750nm,同实施例2的NFPI₇薄膜类似。图9为NFPI₆B薄膜的表面形貌,表明NFPI₆B薄膜有较好的成膜性,表面均方根粗糙度只有2.6nm。图10为NFPI₆B薄膜的TCSPC测试结果,可以看出薄膜在750nm处PL寿命较长,达到30ns。

[0087] 实施例4层状钙钛矿材料的制备。

[0088] 将 $C_{10}H_7CH_2NH_3I$ 、CsI和 PbI_2 按摩尔比2:1:2配成前驱体溶液,在衬底上旋涂以上前驱体溶液,退火后得到具有自组装多量子阱结构的层状钙钛矿薄膜(简称为NCsPI₇)。

[0089] 如图11所示,NCsPI₇薄膜在509nm,554nm处具有明显的吸收峰,光致发光峰主要位于681nm,同实施例2的NFPI₇薄膜类似。图12为NCsPI₇薄膜的表面形貌,表明NFPI₇薄膜有较好的成膜性,表面均方根粗糙度只有2.1nm。

[0090] 实施例5层状钙钛矿材料的制备。

[0091] 将 $C_{10}H_7CH_2NH_3I$ 、CsCl和 PbI_2 按摩尔比2:1:2配成前驱体溶液,在衬底上旋涂以上前驱体溶液,退火后得到具有自组装多量子阱结构的层状钙钛矿薄膜(简称为NCsPI₆C)。

[0092] 如图13所示,NCsPI₆C薄膜在506nm,551nm处具有明显的吸收峰,光致发光峰主要位于692nm,同实施例2的NFPI₇薄膜类似。图14为NCsPI₆C薄膜的表面形貌,表明NCsPI₆C薄膜有较好的成膜性,表面均方根粗糙度只有2.2nm。

[0093] 实施例6层状钙钛矿材料的制备。

[0094] 将 $C_{10}H_7CH_2NH_3I$ 、 $NH_2CH=NH_2I$ 和 PbI_2 按摩尔比6:2:5,10:4:9,2:1:2,2:2:3,2:3:4,2:4:5,2:5:6,2:6:7,2:7:8,配成前驱体溶液,在衬底上旋涂以上前驱体溶液,退火后得到具有自组装多量子阱结构的层状钙钛矿薄膜。

[0095] 如图15所示,随着 $NH_2CH=NH_2I$ 含量的增加,钙钛矿薄膜的发光峰逐渐从730nm移到789nm。

[0096] 实施例7基于层状钙钛矿材料的发光器件(MQW LED)。

[0097] 如图16和图17所示,衬底为玻璃-ITO组合,电子传输-空穴阻挡层为ZnO/PEIE、发光层为NFPI₇、空穴传输-电子阻挡层为TFB、顶电极为 MoO_x /Au,整个器件结构描述为:玻璃衬底/ITO/ZnO-PEIE(20nm)/NFPI₇(30nm)/TFB(40nm)/ MoO_x (7nm)/Au(100nm)。

[0098] 制备方法如下:

[0099] ①利用丙酮溶液、乙醇溶液和去离子水对透明导电基片ITO玻璃进行超声清洗,清洗后用干燥氮气吹干。其中玻璃衬底上面的ITO膜作为器件的阳极层,ITO膜的方块电阻为 $15\Omega/\square$ 。

[0100] ②将干燥后的基片移入真空室,在氧气压环境下对ITO玻璃进行紫外臭氧预处理10分钟。

[0101] ③在处理后的衬底上分别旋涂ZnO和PEIE,并进行退火处理,然后转移至氮气手套箱中,通过在衬底上旋涂 $C_{10}H_7CH_2NH_3I$ 、 $NH_2CH=NH_2I$ 和 PbI_2 摩尔比为2:1:2的前驱体溶液,退火后得到具有多量子阱结构的钙钛矿薄膜NFPI₇,TFB溶液通过旋涂覆盖在发光层上方作为空穴传输层。

[0102] ④在各功能层制备结束后进行 MoO_x/Au 复合电极的制备,气压为 6×10^{-7} Torr,蒸镀速率为 0.1nm/s ,蒸镀速率及厚度由膜厚仪监控。

[0103] ⑤将制备的器件在手套箱中进行封装,手套箱为99.9%氮气氛围。

[0104] ⑥测试器件的电流-电压-辐射强度特性,同时测试器件的发光光谱参数。

[0105] 从图16的器件的STEM图中可以看出,NFPI₇薄膜中在NFPI₇/TFB界面处存在较亮的部分,这是由于具有较大N值的钙钛矿材料聚集在NFPI₇薄膜的表面,与图18的STEM元素分布图一致。并且高分辨透射电子显微镜(HRTEM)和快速傅里叶变换(FFT)分析表明,在NFPI₇/TFB界面处的钙钛矿材料具有N值很大的立方结构的三维钙钛矿材料,如图19所示。

[0106] 图20为器件的电致发光光谱和器件照片,近红外发光器件的发光峰峰值为786nm。器件的电流密度-电压-辐射强度特性曲线参见图21。近红外发光的钙钛矿型LED可以实现1.5V的低开启电压,驱动电压在3.6V时器件即达到最大辐射强度 $55\text{W}/(\text{sr} \cdot \text{m}^2)$ 。最高外量子效率为9.6%,参见图22的器件外量子效率-电光转换效率-电流密度关系曲线。器件性能具有很好的均匀性,参见图23的器件性能统计图。

[0107] 实施例8基于层状钙钛矿材料的发光器件。

[0108] 器件采用与实施例7同样的器件结构,发光层为NFPI₆B,整个器件结构描述为:玻璃衬底/ITO/ZnO-PEIE (20nm)/NFPI₆B (30nm)/TFB (40nm)/ MoO_x (7nm)/Au (100nm)。

[0109] 制备方法同实施例7类似,通过在衬底上旋涂 $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{CH}_2\text{NH}_3\text{I}$ 、 $\text{NH}_2\text{CH}=\text{NH}_2\text{Br}$ 和 PbI_2 摩尔比为2:1:2的前驱体溶液,退火后得到具有钙钛矿结构的NFPI₆B薄膜。

[0110] 图24为器件的电致发光光谱和器件照片,近红外发光器件的发光峰峰值为763nm,同时该器件可制备大面积 $8\text{mm} \times 8\text{mm}$ 的器件。器件的电流密度-电压-辐射强度特性曲线参见图25。近红外发光的钙钛矿型LED可以实现1.3V的低开启电压,驱动电压在3.6V时器件达到最大辐射强度 $82\text{W}/(\text{sr} \cdot \text{m}^2)$ 。最大的外量子效率为11.7%、内量子效率为52%,在电流密度为 $100\text{mA}/\text{cm}^2$ 时,对应电光转换效率达到5.5%,参见图26的器件外量子效率-电光转换效率-电流密度关系曲线。器件性能具有很好的均匀性,参见图27的器件性能统计图。同时该器件具有很好的稳定性,参见图28的器件在 $10\text{mA}/\text{cm}^2$ 电流驱动下外量子效率随时间的变化曲线。

[0111] 实施例9基于层状钙钛矿材料的发光器件。

[0112] 器件采用与实施例7一样的器件结构,发光层分别为NFPI₅B₂,NFPI₄B₃,NFPI₃B₄,NFPI₂B₅,NFPB₇,整个器件结构描述为:玻璃衬底/ITO/ZnO-PEIE (20nm)/发光层 (30nm)/TFB (40nm)/ MoO_x (8nm)/Au (100nm)。

[0113] 制备方法同实施例7类似,通过在衬底上旋涂摩尔比为2:1:2的前驱体溶液 $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{CH}_2\text{NH}_3\text{Br}$ 、 $\text{NH}_2\text{CH}=\text{NH}_2\text{I}$ 和 PbI_2 , $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{CH}_2\text{NH}_3\text{Br}$ 、 $\text{NH}_2\text{CH}=\text{NH}_2\text{Br}$ 和 PbI_2 , $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{CH}_2\text{NH}_3\text{I}$ 、 $\text{NH}_2\text{CH}=\text{NH}_2\text{I}$ 和 PbBr_2 , $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{CH}_2\text{NH}_3\text{Br}$ 、 $\text{NH}_2\text{CH}=\text{NH}_2\text{Br}$ 和 PbBr_2 ,以及摩尔比为2:1:1:1的前驱体溶液 $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{CH}_2\text{NH}_3\text{Br}$ 、 $\text{NH}_2\text{CH}=\text{NH}_2\text{Br}$ 、 PbBr_2 和 PbI_2 ,退火后得到具有自组装量子阱结构的NFPI₅B₂,NFPI₄B₃,NFPI₃B₄,NFPB₇和NFPI₂B₅钙钛矿薄膜。

[0114] 图29为器件的电致发光光谱,可以看出通过调整钙钛矿材料中的X组分,可以实现发光在786nm,763nm,736nm,685nm,664nm,611nm,518nm的发光器件。

[0115] 实施例10基于层状钙钛矿材料的发光器件。

[0116] 器件采用与实施例7一样的器件结构,发光层为NFPI₆C,整个器件结构描述为:玻

璃衬底/ITO/ZnO-PEIE (20nm)/NFPI₆C (30nm)/TFB (40nm)/MoO_x (7nm)/Au (100nm)。

[0117] 制备方法同实施例7类似,通过在衬底上旋涂C₁₀H₇CH₂NH₃I、NH₂CH=NH₂Cl和PbI₂摩尔比为2:1:2的前驱体溶液,退火后得到具有钙钛矿结构的NFPI₆C薄膜。

[0118] 图30为器件的电致发光光谱,近红外发光器件的发光峰峰值为786nm。器件的电流密度-电压特性曲线参见图31。近红外发光的钙钛矿型LED可以实现1.3V的低开启电压,最大的外量子效率为5.6%,参见图32的器件外量子效率-电流密度关系曲线。

[0119] 实施例11基于层状钙钛矿材料的发光器件。

[0120] 器件采用与实施例7一样的器件结构,发光层为NMPI₇,整个器件结构描述为:玻璃衬底/ITO/ZnO-PEIE (20nm)/NMPI₇ (30nm)/TFB (40nm)/MoO_x (7nm)/Au (100nm)。

[0121] 制备方法同实施例7类似,通过在衬底上旋涂C₁₀H₇CH₂NH₃I、CH₃NH₃I和PbI₂摩尔比为2:1:2的前驱体溶液,退火后得到具有钙钛矿结构的NMPI₇薄膜。

[0122] 图33为器件的电致发光光谱,近红外发光器件的发光峰峰值为784nm。器件的电流密度-电压特性曲线参见图34。近红外发光的钙钛矿型LED可以实现1.4V的低开启电压,最大的外量子效率为4.1%,参见图35的器件外量子效率-电流密度关系曲线。

[0123] 实施例12基于层状钙钛矿材料的发光器件。

[0124] 器件采用与实施例7一样的器件结构,发光层为PFPI₆B,整个器件结构描述为:玻璃衬底/ITO/ZnO-PEIE (20nm)/PFPI₆B (30nm)/TFB (40nm)/MoO_x (7nm)/Au (100nm)。

[0125] 制备方法同实施例7类似,通过在衬底上旋涂C₆H₅CH₂NH₃I、NH₂CH=NH₂Br和PbI₂摩尔比为2:1:2的前驱体溶液,退火后得到具有钙钛矿结构的PFPI₆B薄膜。

[0126] 图36为器件的电致发光光谱,近红外发光器件的发光峰峰值为785nm。器件的电流密度-电压特性曲线参见图37。近红外发光的钙钛矿型LED可以实现1.5V的低开启电压,最大的外量子效率为2.0%,参见图38的器件外量子效率-电流密度关系曲线。

[0127] 实施例13基于层状钙钛矿材料的发光器件。

[0128] 器件采用与实施例7一样的器件结构,发光层为PEAFPI₆B,整个器件结构描述为:玻璃衬底/ITO/ZnO-PEIE (20nm)/PEAFPI₆B (30nm)/TFB (40nm)/MoO_x (7nm)/Au (100nm)。

[0129] 制备方法同实施例7类似,通过在衬底上旋涂C₆H₅(CH₂)₂NH₃I、NH₂CH=NH₂Br和PbI₂摩尔比为2:1:2的前驱体溶液,退火后得到具有钙钛矿结构的PEAFPI₆B薄膜。

[0130] 图39为器件的电致发光光谱,近红外发光器件的发光峰峰值为785nm。器件的电流密度-电压特性曲线参见图40。近红外发光的钙钛矿型LED可以实现1.5V的低开启电压,最大的外量子效率为2.9%,参见图41的器件外量子效率-电流密度关系曲线。

[0131] 实施例14基于层状钙钛矿材料的发光器件。

[0132] 器件采用与实施例7一样的器件结构,发光层为PBAFPI₆B,整个器件结构描述为:玻璃衬底/ITO/ZnO-PEIE (20nm)/PBAFPI₆B (30nm)/TFB (40nm)/MoO_x (7nm)/Au (100nm)。

[0133] 制备方法同实施例7类似,通过在衬底上旋涂C₆H₅(CH₂)₄NH₃I、NH₂CH=NH₂Br和PbI₂摩尔比为2:1:2的前驱体溶液,退火后得到具有钙钛矿结构的PBAFPI₆B薄膜。

[0134] 图42为器件的电致发光光谱,近红外发光器件的发光峰峰值为777nm。器件的电流密度-电压特性曲线参见图43。近红外发光的钙钛矿型LED可以实现1.7V的低开启电压,最大的外量子效率为0.6%,参见图44的器件外量子效率-电流密度关系曲线。

[0135] 实施例15基于层状钙钛矿材料的发光器件。

[0136] 器件采用与实施例7一样的器件结构,发光层材料采用实施例4的NCsPI₇,整个器件结构描述为:玻璃衬底/ITO/ZnO-PEIE (20nm)/NCsPI₇ (30nm)/TFB (40nm)/MoO_x (7nm)/Au (100nm),制备方法同实施例7类似。

[0137] 图45为器件的电致发光光谱,红光器件的发光峰峰值为686nm。器件的电流密度-电压特性曲线参见图46。红光的钙钛矿型LED可以实现1.8V的低开启电压,最大的外量子效率为2.0%,参见图47的器件外量子效率-电流密度关系曲线。

[0138] 实施例16基于层状钙钛矿材料的发光器件。

[0139] 器件采用与实施例7一样的器件结构,发光层材料采用实施例5的NCsPI_{6C},整个器件结构描述为:玻璃衬底/ITO/ZnO-PEIE (20nm)/NCsPI_{6C} (30nm)/TFB (40nm)/MoO_x (7nm)/Au (100nm),制备方法同实施例7类似。

[0140] 图48为器件的电致发光光谱,红光器件的发光峰峰值为686nm。器件的电流密度-电压特性曲线参见图49。红光的钙钛矿型LED可以实现1.8V的低开启电压,最大的外量子效率为2.7%,参见图50的器件外量子效率-电流密度关系曲线。

[0141] 实施例17基于层状钙钛矿材料的发光器件。

[0142] 器件采用与实施例7一样的器件结构,发光层为NFCsPI_{6B},整个器件结构描述为:玻璃衬底/ITO/ZnO-PEIE (20nm)/NFCsPI_{6B} (30nm)/TFB (40nm)/MoO_x (7nm)/Au (100nm)。

[0143] 制备方法同实施例7类似,通过在衬底上旋涂C₁₀H₇CH₂NH₃I、NH₂CH=NH₂Br、CsBr和PbI₂摩尔比为2:0.9:0.1:2的前驱体溶液,退火后得到具有钙钛矿结构的NFCsPI_{6B}薄膜。

[0144] 图51为器件的电致发光光谱,器件的发光峰峰值为738nm。器件的电流密度-电压特性曲线参见图52。近红外发光的钙钛矿型LED可以实现1.7V的低开启电压,最大的外量子效率为5.4%,参见图53的器件外量子效率-电流密度关系曲线。

[0145] 实施例18基于层状钙钛矿材料的光伏器件。

[0146] 器件采用NFPI₇作为光敏层,整个器件结构描述为:玻璃衬底/ITO/PEDOT:PSS (40nm)/NFPI₇ (100nm)/PCBM (40nm)/Al (100nm)。

[0147] 图54为以上钙钛矿光伏器件在光照条件下的电流-电压曲线,器件的开路电压V_{oc}=1.2V,短路电流密度J_{sc}=3.7mA/cm²,填充因子FF=0.46,效率为2%。

[0148] 实施例19基于层状钙钛矿材料的光伏器件。

[0149] 器件采用NFPI₇作为光敏层,整个器件结构描述为:玻璃衬底/ITO/c-TiO_x (40nm)/m-TiO_x (100nm)/NFPI₇ (100nm)/Spiro-OMeTAD (110nm)/Al (100nm)。

[0150] 图55为以上钙钛矿光伏器件在光照条件下的电流-电压曲线,器件的开路电压V_{oc}=0.5V,短路电流密度J_{sc}=1.7mA/cm²,填充因子FF=0.33,效率为0.3%。

[0151] 以上描述的一种具有自组装多量子阱结构的层状钙钛矿材料制备工艺简单、成膜质量高、性能稳定,非常适合低成本、大面积及柔性基底器件的工业化生产。根据本发明材料制备的器件可以结合到各种各样的消费产品中,包括太阳能电池、平板显示设备、全透明显示设备、柔性显示设备、内部或外部照明/发信号的光源、激光打印机、移动电话、车辆等。

[0152] 本说明书中各个实施例采用递进的方式描述,每个实施例重点说明的都是与其他实施例的不同之处,各个实施例之间相同相似的部分互相参见即可。对所公开的实施例的上述说明,是本领域专业技术人员能够实现或使用本申请。对这些实施例的多种修改对本领域的专业技术人员来说是显而易见的,本文中所定义的一般原理可以在不脱离本申请的

精神或范围的情况下,在其他实施例中实现,包括类似于本发明设计思路的激光器件。凡是符合与本文公开的原理、新颖特点相一致,凡是采用等同变换或者等效替代而形成的技术方法,均落在本发明权利保护范围内。

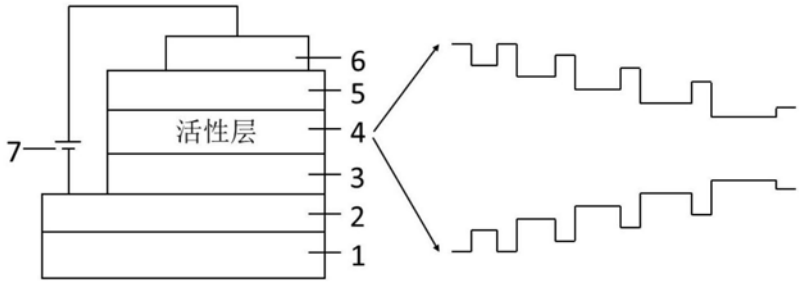


图1

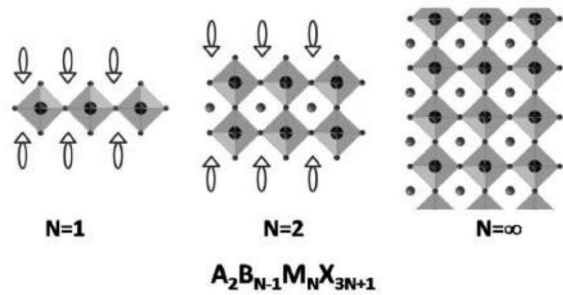


图2

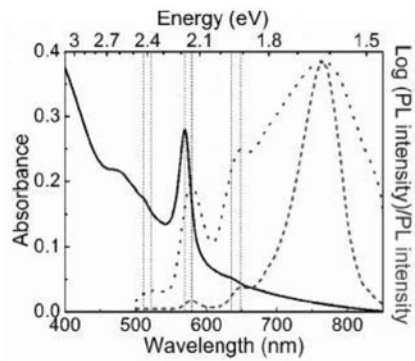


图3

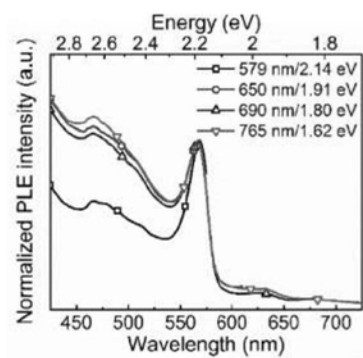


图4

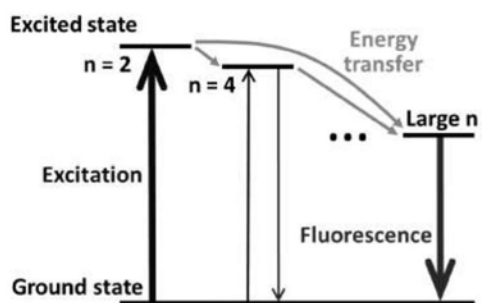


图5

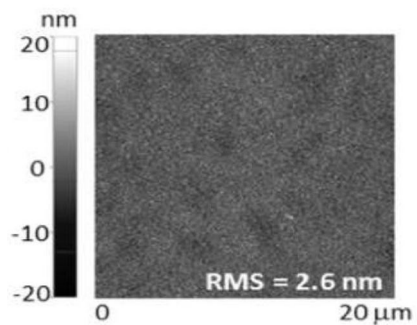


图6

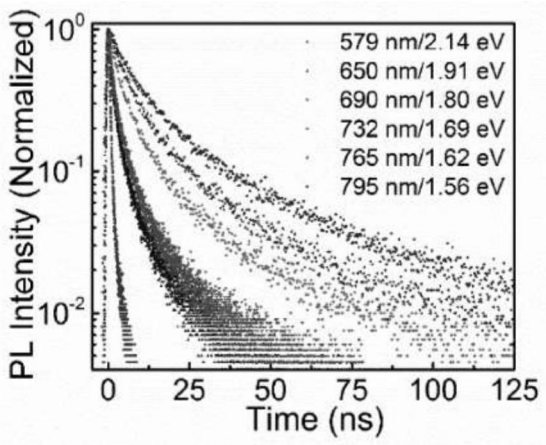


图7

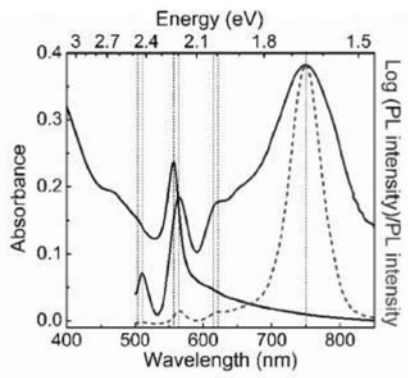


图8

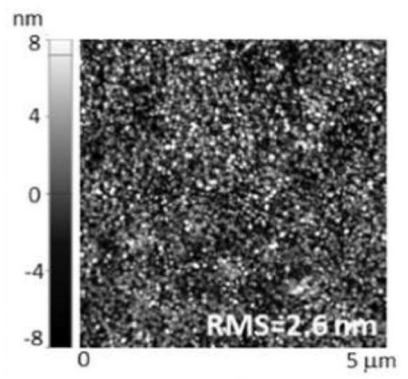


图9

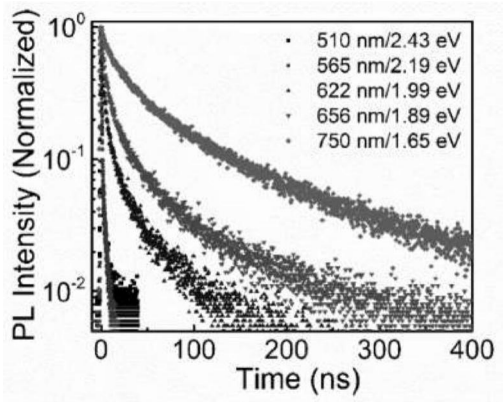


图10

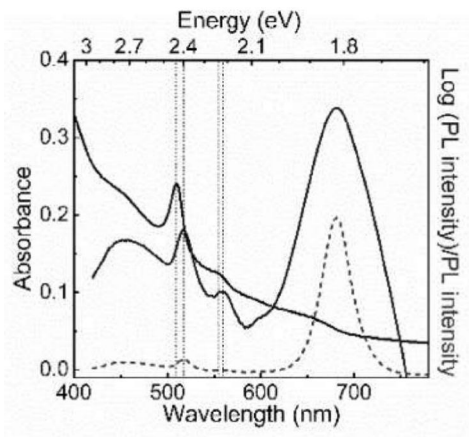


图11

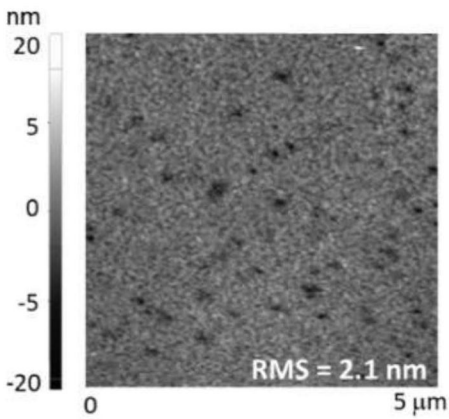


图12

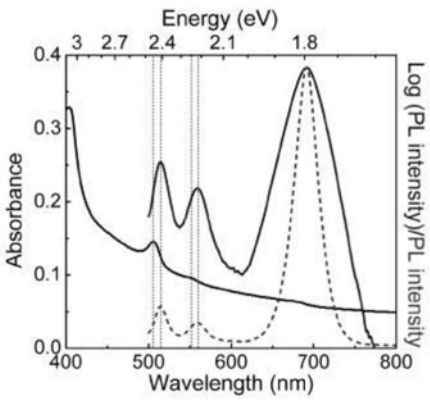


图13

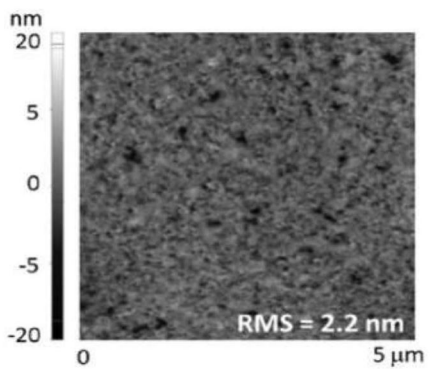


图14

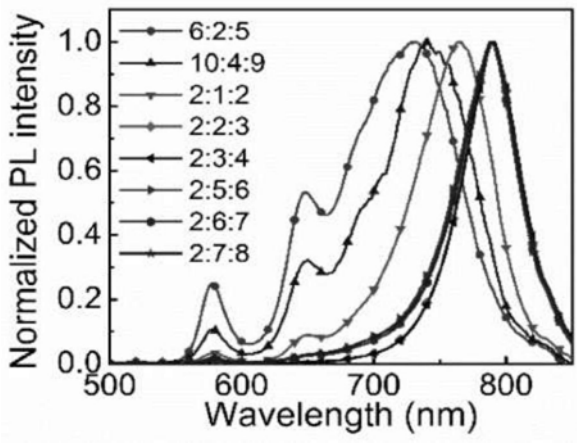


图15

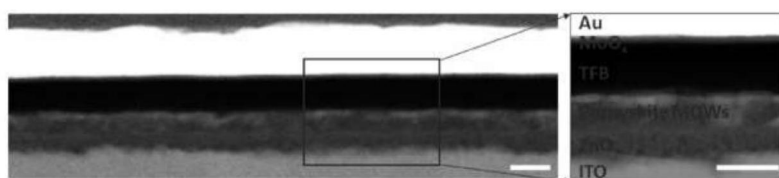


图16

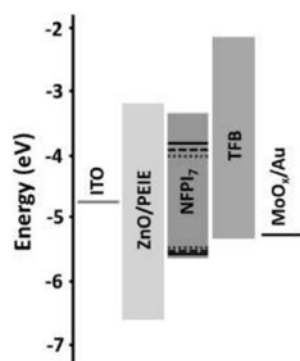


图17

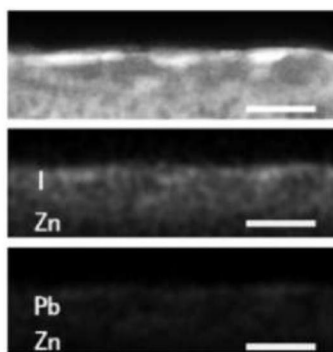


图18

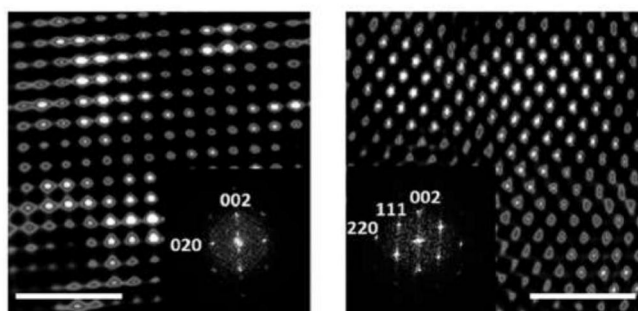


图19

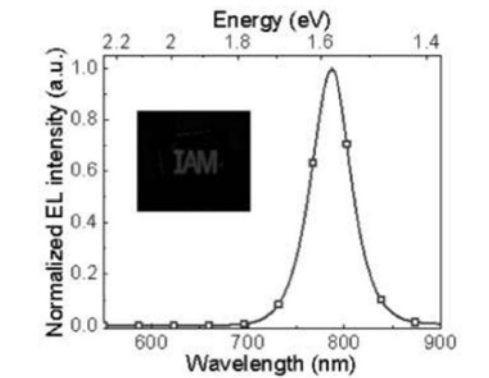


图20

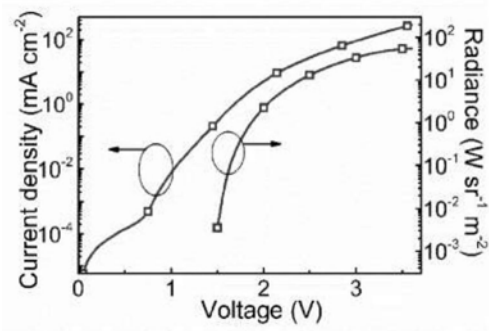


图21

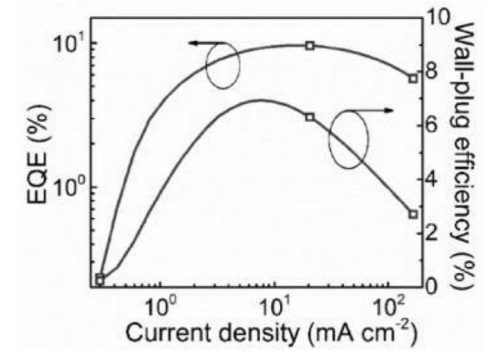


图22

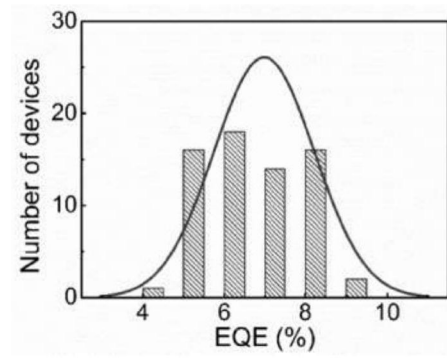


图23

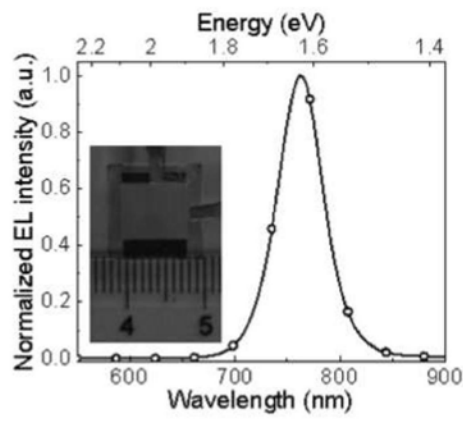


图24

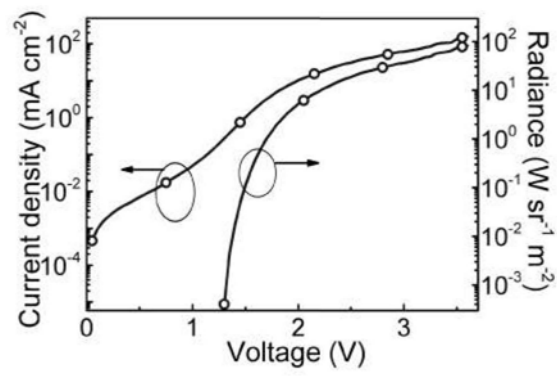


图25

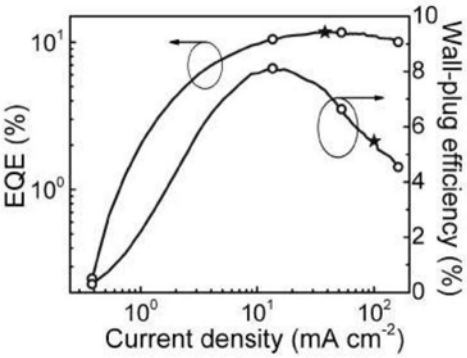


图26

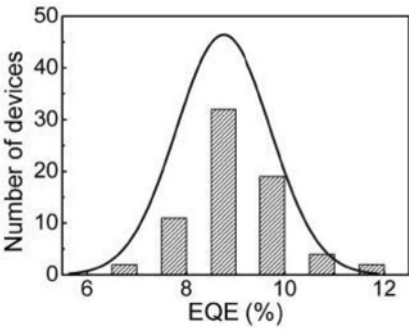


图27

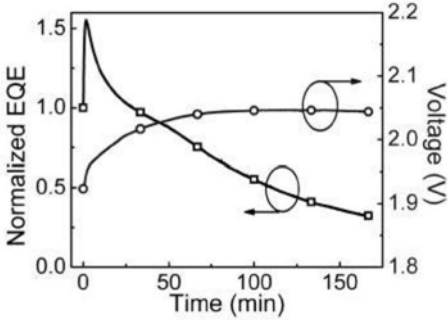


图28

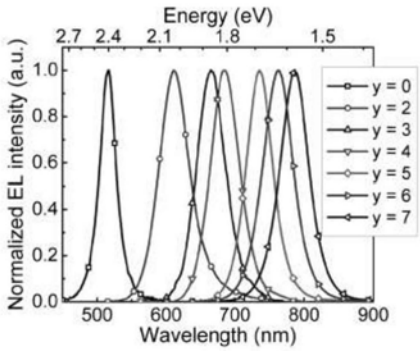


图29

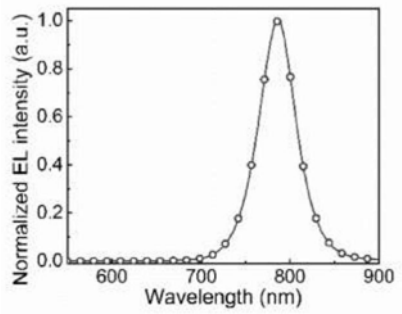


图30

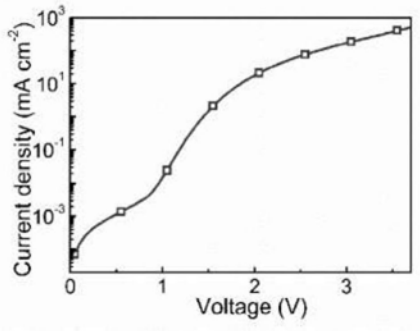


图31

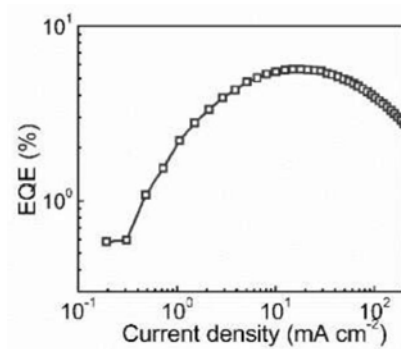


图32

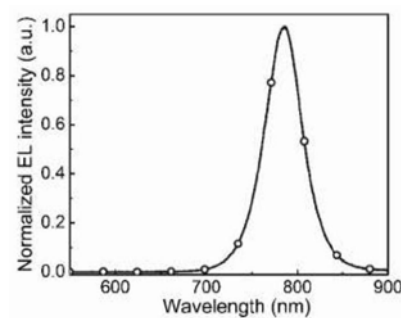


图33

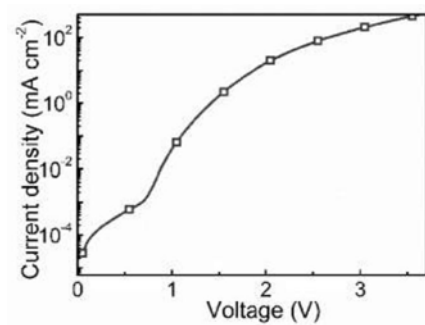


图34

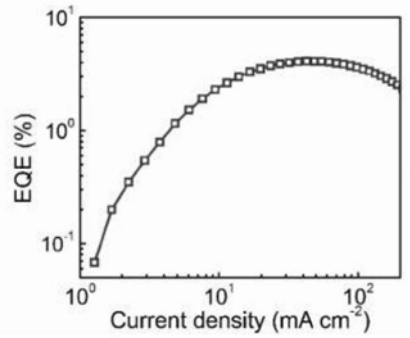


图35

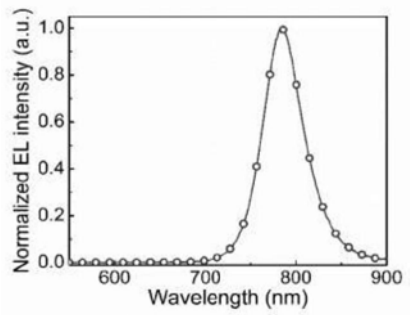


图36

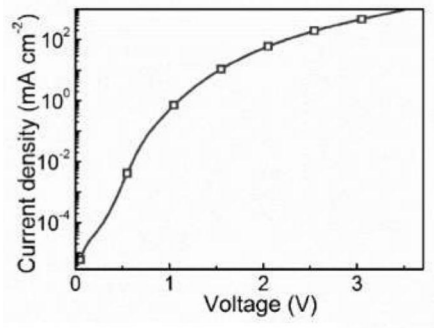


图37

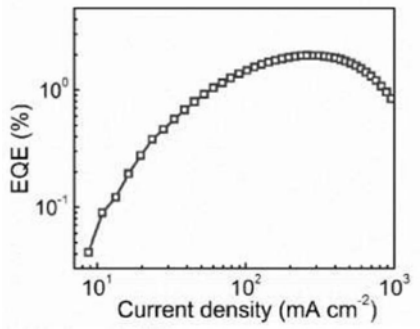


图38

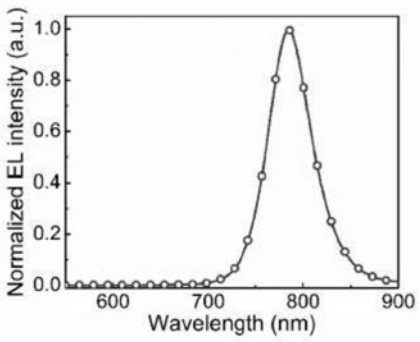


图39

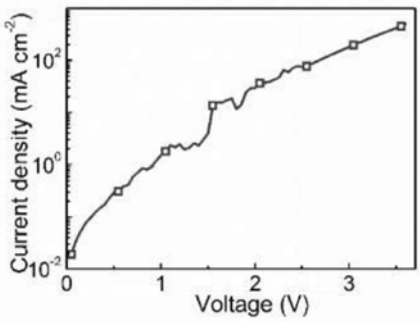


图40

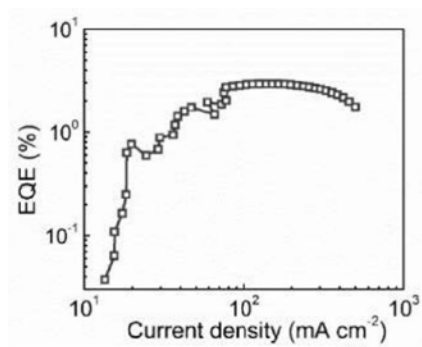


图41

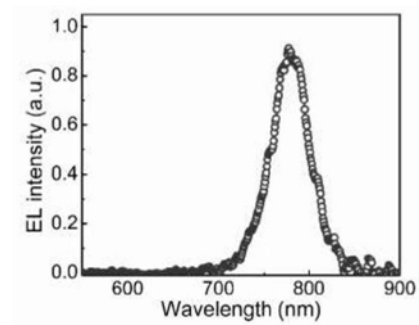


图42

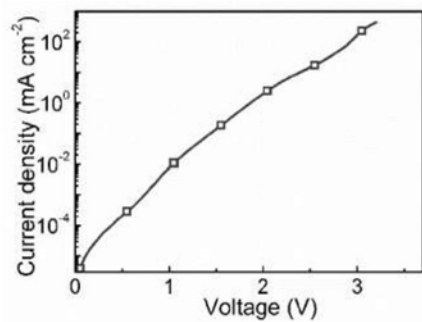


图43

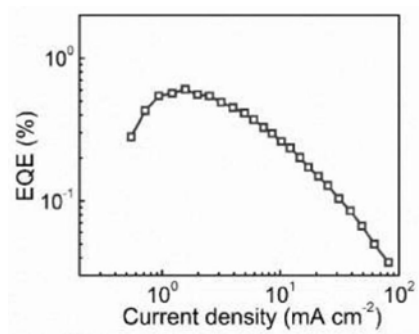


图44

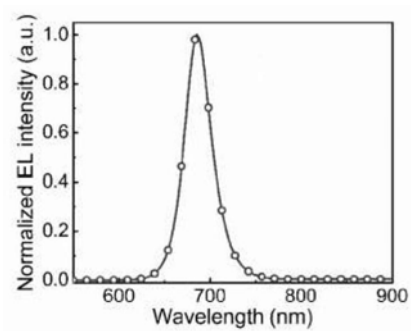


图45

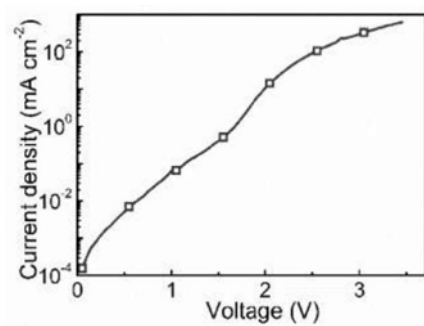


图46

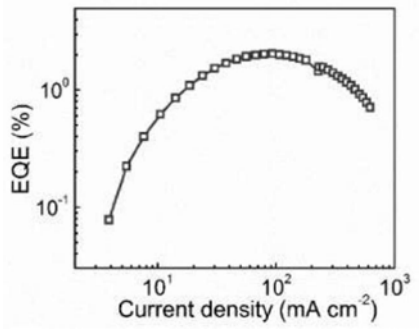


图47

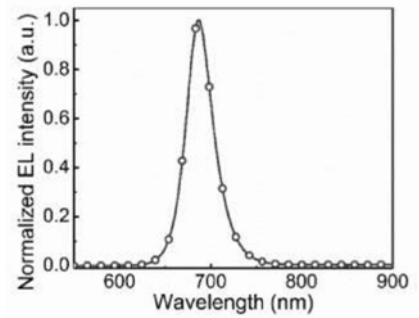


图48

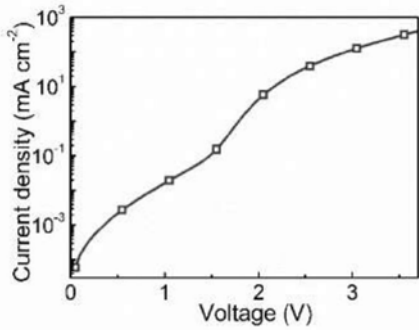


图49

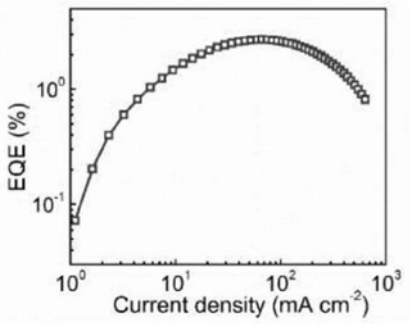


图50

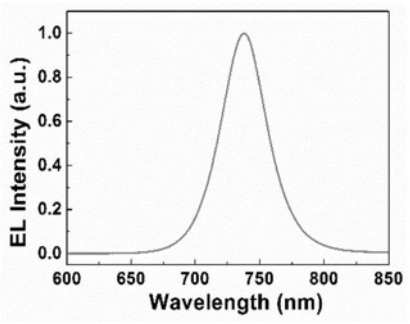


图51

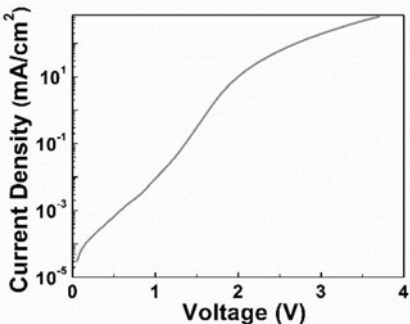


图52

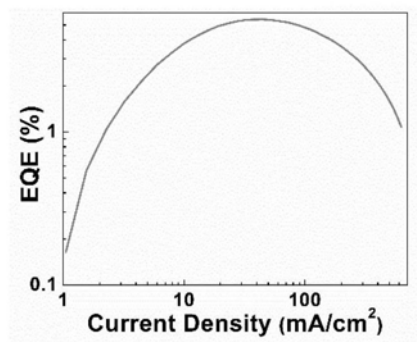


图53

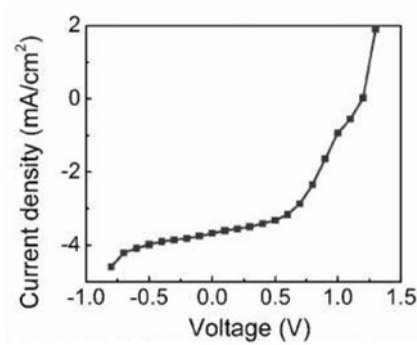


图54

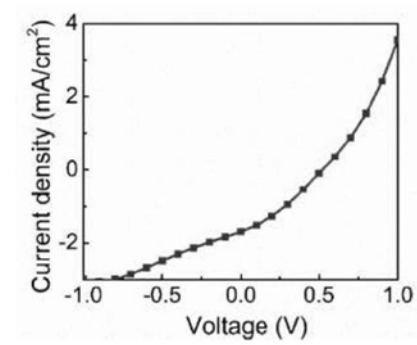


图55

专利名称(译)	一种钙钛矿材料		
公开(公告)号	CN108417720B	公开(公告)日	2020-03-27
申请号	CN201810186682.8	申请日	2016-01-26
[标]申请(专利权)人(译)	南京工业大学		
申请(专利权)人(译)	南京工业大学		
当前申请(专利权)人(译)	南京工业大学		
[标]发明人	王建浦 王娜娜 葛睿 黄维		
发明人	王建浦 王娜娜 葛睿 黄维		
IPC分类号	H01L51/46 H01L51/54 H01L51/42 H01L51/48 H01L51/00 H01L51/50 H01L51/56 B82Y30/00 B82Y40/00		
CPC分类号	B82Y30/00 B82Y40/00 H01L51/001 H01L51/0077 H01L51/4253 H01L51/5012 H01L51/5048 H01L51/56 H01L51/0037 H01L51/005 H01L51/4226 H01L51/424 H01L2251/308 Y02E10/549 Y02P70/521 H01L51/42 H01L51/0051 H01L51/0055 H01L51/0064 H01L51/0067 H01L51/4213 H01L51/441 H01L51/5203 H01S5/36		
审查员(译)	王朝政		
其他公开文献	CN108417720A		
外部链接	Espacenet SIPO		

摘要(译)

本发明公开了一种具有自组装多量子阱结构的钙钛矿材料，通过调整材料组分，可实现多量子阱宽度的可控调节及多量子阱之间有效的能量转移，发光颜色可以是近紫外、可见光和近红外光，并且可有效解决现有钙钛矿材料薄膜不连续和稳定性差的问题。

