



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 116716104 A

(43) 申请公布日 2023. 09. 08

(21) 申请号 202310501365.1

H10K 85/50 (2023.01)

(22) 申请日 2019.07.12

H10K 71/00 (2023.01)

(30) 优先权数据

H10K 30/50 (2023.01)

1811539.4 2018.07.13 GB

H10K 50/11 (2023.01)

(62) 分案原申请数据

H01L 31/18 (2006.01)

201980060141.3 2019.07.12

H01L 31/032 (2006.01)

H01L 33/26 (2010.01)

(71) 申请人 牛津大学科技创新有限公司

地址 英国牛津

(72) 发明人 酒井信世 伯纳德·威戈

亨利·詹姆斯·施耐德

(74) 专利代理机构 北京派特恩知识产权代理有

限公司 11270

专利代理师 陈万青 李雪

(51) Int. Cl.

C09K 11/66 (2006.01)

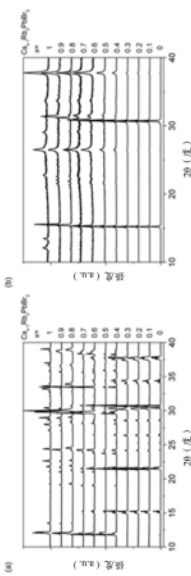
权利要求书3页 说明书49页 附图23页

(54) 发明名称

A/M/X材料的制备方法和光电器件

(57) 摘要

本发明涉及一种生产结晶A/M/X材料的方法及光电器件。所述方法中,该结晶A/M/X材料包括式 $[A]_a[M]_b[X]_c$ 的化合物,其中:[A]包括一种或多种A阳离子;[M]包括属于金属或准金属阳离子的一种或多种M阳离子;[X]包括一种或多种X阴离子;a是1至6的数;b是1至6的数;且c是1至18的数,所述方法包括:a)使包括A前体和水性溶剂的水性溶液与包括M前体和有机溶剂的有机溶液接触;和b)当所述水性溶液与所述有机溶液接触时允许形成沉淀物,以及生产包括所述结晶A/M/X材料的光电器件,其中所述光电器件为光伏器件。该方法能够生产结晶A/M/X材料,同时能够精确控制其化学计量,从而生产出具有精细可调的诸如峰值发射波长的光学特性的产品。



1. 一种生产结晶A/M/X材料的方法,所述结晶A/M/X材料包括式 $[A]_a[M]_b[X]_c$ 的化合物,其中:
 - [A]包括一种或多种A阳离子;
 - [M]包括一种或多种M阳离子,所述M阳离子是金属或准金属阳离子;
 - [X]包括一种或多种X阴离子;
 - a是1至6的数;
 - b是1至6的数;且
 - c是1至18的数,所述方法包括:
 - a) 使包括A前体和水性溶剂的水性溶液与包括M前体和有机溶剂的有机溶液接触;和
 - b) 当所述水性溶液与所述有机溶液接触时允许形成沉淀物,且其中所述方法进一步包括:生产包括所述结晶A/M/X材料的光电器件,其中所述光电器件为光伏器件。
2. 根据权利要求1所述的方法,其中所述光电器件是太阳能电池。
3. 根据权利要求1所述的方法,所述方法为制备结晶A/M/X材料薄膜的方法,所述方法进一步包括:
 - c) 任选地洗涤所述沉淀物;
 - d) 将所述沉淀物溶解在有机溶剂中以形成成膜溶液;和
 - e) 将所述成膜溶液分散在基板上,其中所述光电器件包括所述结晶A/M/X材料薄膜。
4. 根据权利要求1所述的方法,所述方法为制备结晶A/M/X材料薄膜的方法,所述方法进一步包括:
 - c') 任选地洗涤所述沉淀物;
 - d') 使所述沉淀物气化;和
 - e') 将气化的沉淀物沉积在基板上,其中所述光电器件是包括所述结晶A/M/X材料薄膜的光电器件。
5. 根据前述权利要求中任一项所述的方法,其中,所述一种或多种A阳离子为一价阳离子,且所述一种或多种M阳离子为二价阳离子。
6. 根据前述权利要求中任一项所述的方法,其中,所述式 $[A]_a[M]_b[X]_c$ 的化合物是式 $[A][M][X]_3$ 的化合物。
7. 根据权利要求1至5中任一项所述的方法,其中,所述式 $[A]_a[M]_b[X]_c$ 的化合物是式 $[A]_2[M][X]_6$ 的化合物。
8. 根据前述权利要求中任一项所述的方法,其中,所述结晶A/M/X材料包括两种或更多种式 $[A]_a[M]_b[X]_c$ 的化合物。
9. 据前述权利要求中任一项所述的方法,其中,[A]包括两种或更多种不同的A阳离子。
10. 根据权利要求9所述的方法,其中,所述方法包括在步骤(a)之前,通过将第一A前体的溶液与第二A前体的溶液合并来制备所述水性溶液,其中:
 - 所述第一A前体包括第一A阳离子;和

所述第二A前体包括第二A阳离子。

11. 根据前述权利要求中任一项所述的方法, 其中, [X] 包括两种或更多种不同的X阴离子。

12. 根据权利要求11所述的方法, 其中, 所述方法包括在步骤(a)之前, 通过将第一M前体的溶液与第二M前体的溶液合并来制备所述有机溶液,

其中:

所述第一M前体包括第一X阴离子; 和

所述第二M前体包括第二X阴离子。

13. 根据前述权利要求中任一项所述的方法, 其中, 所述有机溶液包括氢卤酸。

14. 根据前述权利要求中任一项所述的方法, 其中, 所述有机溶液包括式HX'的氢卤酸, 其中, X'是所述X阴离子中的一种。

15. 根据前述权利要求中任一项所述的方法, 其中, 所述水性溶液与所述有机溶液中总共的所述一种或多种A阳离子、所述一种或多种M阳离子和所述一种或多种X阴离子的各相对摩尔量等于式 $[A]_a[M]_b[X]_c$ 的化合物中所述一种或多种A阳离子、所述一种或多种M阳离子和所述一种或多种X阴离子的各相对摩尔量。

16. 根据前述权利要求中任一项所述的方法, 其中, 每种A阳离子选自碱金属阳离子, 被一种或多种取代基任选取代的 C_{1-10} 烷基铵、 C_{2-10} 烯基铵、 C_{1-10} 烷基亚胺离子、 C_{3-10} 环烷基铵和 C_{3-10} 环烷基亚胺离子, 其中所述一种或多种取代基选自氨基、 C_{1-6} 烷基氨基、亚胺基、 C_{1-6} 烷基亚胺基、 C_{1-6} 烷基、 C_{2-6} 烯基、 C_{3-6} 环烷基和 C_{6-12} 芳基; 优选地, 每种A阳离子选自 Cs^+ 、 Rb^+ 、甲基铵、乙基铵、丙基铵、丁基铵、戊基铵、己基铵、庚基铵、辛基铵、胍基亚胺离子中的一种或多种。

17. 根据前述权利要求中任一项所述的方法, 其中, 每种A前体是所述A阳离子或A阳离子中的一种的卤化物盐。

18. 根据前述权利要求中任一项所述的方法, 其中, 每种金属或准金属M阳离子选自 Ca^{2+} 、 Sr^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Fe^{2+} 、 Co^{2+} 、 Pd^{2+} 、 Ge^{2+} 、 Sn^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Yb^{2+} 和 Eu^{2+} , 优选选自 Sn^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Ge^{2+} 和 Ni^{2+} ; 特别优选为 Pb^{2+} 。

19. 根据前述权利要求中任一项所述的方法, 其中, 每种M前体是所述M阳离子或M阳离子中的一种的卤化物盐。

20. 根据前述权利要求中任一项所述的方法, 其中, 每种X阴离子选自 F^- 、 Cl^- 、 Br^- 或 I^- , 优选为 Cl^- 或 Br^- 。

21. 根据前述权利要求中任一项所述的方法, 其中, $[A]_a[M]_b[X]_c$ 包括至少两种不同的A阳离子和至少两种不同的X阴离子。

22. 根据前述权利要求中任一项所述的方法, 其中, [A]包括 Cs^+ 和 Rb^+ , 并且其中, [X]包括 Br^- 和 Cl^- 。

23. 根据前述权利要求中任一项所述的方法, 其中, 所述水性溶剂包括小于20vol%的有机溶剂, 优选小于10vol%的有机溶剂。

24. 根据前述权利要求中任一项所述的方法, 其中, 所述有机溶液中的所述有机溶剂包括小于20vol%的水, 优选小于10vol%的水。

25. 根据前述权利要求中任一项所述的方法, 其中, 所述有机溶液中的所述有机溶剂包

括极性有机溶剂,优选为与水可混溶的有机溶剂,进一步优选为DMF。

26.根据前述权利要求中任一项所述的方法,其中,步骤(d)中的所述有机溶剂包括极性溶剂,优选为DMSO和/或DMF。

27.根据前述权利要求中任一项所述的方法,其中,步骤(e)包括在所述基板上旋涂所述成膜溶液。

28.根据前述权利要求中任一项所述的方法,其中,所述方法进一步包括:

f)从所述基板上的成膜溶液中除去有机溶剂,优选地通过蒸发,优选地在15℃至150℃的温度下进行,还优选地进行至少1分钟。

29.一种光电器件,所述光电器件是通过权利要求1-28中任一项所定义的方法可获得或获得的,其中所述光电器件为光伏器件。

30.根据权利要求29所述的光电器件,其中所述光电器件为太阳能电池。

A/M/X材料的制备方法和光电器件

[0001] 本申请是发明名称为“A/M/X材料的制备方法”，申请日为2019年7月12日的国际申请PCT/GB2019/051961进入中国国家阶段的发明专利申请No.201980060141.3的分案申请。

[0002] 作出本申请的项目获得了Marie Skłodowska-Curie拨款协议号为706552的欧盟Horizon2020的研究与创新框架计划的资助。

技术领域

[0003] 本发明提供了一种生产包括式 $[A]_a[M]_b[X]_c$ 的化合物的结晶A/M/X材料的方法，其中，a是1至6的数，b是1至6的数，且c是1至18的数。具体而言，本发明提供了一种生产上述结晶化合物薄膜的方法。还提供了一种能够通过本发明的方法获得的薄膜或通过本发明的方法获得的薄膜，以及包含所述薄膜的光电器件(如LED或太阳能电池)。

背景技术

[0004] 全世界对光活性半导体材料有很大的需求，这种材料能将电能转化为光，并且能将光转化为电能。这种材料在广泛的半导体器件中是有用的。例如，发光材料在荧光屏和发光二极管(LED)等的生产应用中是有用的。太阳能电池的生产对光吸收材料的需求量很大。

[0005] 目前，有机物质广泛用于制造发光材料。然而，有机物质的缺点是它们在可见光谱的蓝色区域内往往发射很弱。例如，有机LED(OLED)在可见光发射光谱的红色和绿色区域的转换效率通常高达20%。然而，它们往往只能在可见光谱的蓝色区域实现至多10%的转换效率。关键原因在于，OLED中高效的红色和绿色发射依赖于所有单重态和三重态激子的辐射复合。有机发射体中普遍存在自旋禁止的三重态-三重态电子转换通过引入磷光金属络合物而成为可能。然而，这种金属络合物无法获得，或者缺乏稳定性和在光谱的蓝光区域缺乏效率。

[0006] 铅卤化物钙钛矿是作为光活性材料的理想候选材料，因为它们是高发射性半导体材料。高发射性钙钛矿是指薄膜中辐射外量子效率为20%或更高的钙钛矿。铅卤化物钙钛矿是式 $APbX_3$ 的材料，其中，X是卤素。

[0007] 金属卤化物钙钛矿，特别是铅卤化物钙钛矿是特别有前途的半导体材料，因为已经证明这种钙钛矿的带隙可以通过调整其化学成分来调整。例如，Linaburg等人进行的一项研究(“ $Cs_{1-x}Rb_xPbCl_3$ and $Cs_{1-x}Rb_xPbBr_3$ solid solutions: understanding octahedral tilting in lead halide perovskites, Chem. Mater., vol. 29, pp3507-3514, 2017)表明，改变铯铅卤化物钙钛矿中Rb含量可以显著改变带隙。可调整的带隙对于光电应用中使用的半导体材料来说是非常有利的，因为这样能够精确地设计材料吸收或发射光的波长。

[0008] 为了精确地控制钙钛矿的带隙，重要的是获得高质量的固态钙钛矿材料并精确地控制它们的化学计量。在这方面，已知的生产钙钛矿材料的方法还有改进的余地。Poglitsch和Weber在“Dynamic disorder in methylammonium trihalogenplumbates(II) observed by millimetre-wave spectroscopy”, J. Chem. Phys., Vol. 87 (11), pp6373-6378, 1987)中记载了用于合成薄膜的典型湿法工艺。将单独的化学前体(在此例中为 CH_3NH_2

和 PbX_2 ,其中X为卤素)溶解在氢卤酸HX的浓缩的水性溶液中。然后对溶液进行冷却,由于温度下降时溶质发生过饱和,导致晶体生长。

[0009] 这些湿法工艺的一个具体难点在于,不同化学前体在晶体形成溶液中的溶解度可能非常不同。因此,在将每种前体在晶体形成溶液中的浓度固定在所需的值方面会遇到困难,特别是当前体的溶解度随温度变化时。通常,用于溶解前体的最佳溶剂成分与用于结晶(通过冷却、旋涂或其他结晶方法)的最佳溶剂成分有所不同。因此,必须常常做出妥协,被迫选择为了溶解前体的目的和为了促进晶体生长的目的都不太理想的溶剂。

[0010] 因此,使用这些已知的湿法工艺很难实现精确的化学计量控制。化学计量控制不完善会导致结晶产物和薄膜的能带清晰度较差。这使得通过精确的成分控制来控制带隙变得非常困难。此外,化学计量控制不好会导致晶体空位、间隙和反位等晶体缺陷密度大,从而导致材料中电子缺陷密度大。

[0011] 此外,为了提高前体的溶解度,在结晶过程中对温度或所用溶剂的折衷会导致次优的结晶条件和由此获得的晶体和薄膜的质量降低。质量较差的晶体和薄膜可能包含更多的缺陷,导致较差的光电性能,并且可能更容易降解。

[0012] 前体溶解度不同的问题先前已经用气相沉积技术解决了。然而,这些方法是不方便的,因为速度慢且需要复杂的设备。

[0013] 因此,仍然需要一种方法,该方法易于实施,但是能够提供高质量的结晶产品,特别是薄膜,并且具有精确控制的化学计量,从而提供精确可调的带隙。

发明内容

[0014] 一般来说,用于制备结晶A/M/X材料的前体的盐类具有不同的溶解度。例如,无机卤化物盐(如 Cs^+ 和 Rb^+ 的卤化物盐)的溶解度限值一般低于有机阳离子的卤化物盐(如 CH_3NH_3^+ 和 $\text{CH}(\text{NH}_2)_2^+$ 的卤化物盐)在有机极性溶剂中的溶解度。这些不同的溶解度使结晶A/M/X物质的合成路线变得复杂,特别是在结晶A/M/X产品中需要两种或更多种不同的阳离子。此外,用于溶解前体的最佳溶剂成分往往不同于旋涂过程中用于结晶的最佳溶剂成分。由于这些困难,一般很难精确控制结晶A/M/X产品的化学计量。

[0015] 为了克服这些问题,发明人提供了一种新的合成路线,该路线包括在有机极性溶剂中用M阳离子前体处理包含一种或多种A阳离子前体的水性溶液,该有机溶剂通常还含有浓氢卤酸。在这种处理下,化学计量的结晶A/M/X材料沉淀。因此,本发明提供了一种生产结晶A/M/X材料的方法,该结晶A/M/X材料包括式 $[\text{A}]_a[\text{M}]_b[\text{X}]_c$ 的化合物,

[0016] 其中:

[0017] [A]包括一种或多种A阳离子;

[0018] [M]包括一种或多种M阳离子,该M阳离子是金属或准金属阳离子。

[0019] [X]包括一种或多种X阴离子;

[0020] a是1至6的数;

[0021] b是1至6的数;且

[0022] c是1至18的数,

[0023] 所述方法包括:

[0024] a)使包括A前体和水性溶剂的水性溶液与包括M前体和有机溶剂的有机溶液接触;

和

[0025] b) 当所述水性溶液与所述有机溶液接触时允许形成沉淀物。

[0026] 上述方法有利地使得能够极好地控制 $[A]_a[M]_b[X]_c$ 产品的化学计量。上述方法与副反应出乎意料地低的情况相关,这种副反应会形成不需要的A/M/X副产物,并在该方法中影响A、M和X物质的摩尔比。因此,与现有技术的方法相比,上述方法可产生减少了不希望的A/M/X副产物污染的结晶的A/M/X材料。因此,本发明的方法可以生产出具有精确控制的化学计量的高纯度和良好产量的产品。

[0027] 此外,令人惊讶地发现,通过采用上述方法的产品并使用该产品作为形成薄膜的起始材料,这样生产的薄膜具有非常精细可调的光学性质。

[0028] 因此,该方法通常是用于制备所述结晶A/M/X材料的薄膜的方法,并且该方法通常进一步包括:(c) 任选地洗涤沉淀物;(d) 蒸发沉淀物,或将沉淀物溶解在有机溶剂中以形成成膜溶液;和(e) 将经蒸发的沉淀物或成膜溶液置于基板上。通常,步骤(e) 包括将经蒸发的沉淀物沉积在基板上或将成膜溶液分散在基板上。

[0029] 在第一优选实施方式中,本发明的方法进一步包括:

[0030] c) 任选地洗涤沉淀物;

[0031] d) 将沉淀物溶解在有机溶剂中以形成成膜溶液;以及

[0032] e) 将成膜溶液分散在基板上。

[0033] 在可替代的优选实施方式中,该方法进一步包括:

[0034] c') 任选地洗涤沉淀物;

[0035] d') 使沉淀物气化;和

[0036] e') 将气化的沉淀物沉积在基板上。

[0037] 在不希望受理论约束的情况下,据推测,步骤(b) 的直接产物通常不仅含有沉淀物,还含有残留的前体化合物或副产物等物质。建议通过去除这些额外的组分,例如通过洗涤,由步骤(b) 中得到的沉淀物形成的薄膜不易受到这种A、M和X来源引起的A/M/X材料的区域化学计量变化的影响。

[0038] 提供包括式 $[A]_a[M]_b[X]_c$ 的化合物的结晶A/M/X材料的本发明的方法适用于多种化合物。在一些实施方式中,式 $[A]_a[M]_b[X]_c$ 的化合物是式 $[A][M][X]_3$ 的化合物。在一些实施方式中,式 $[A]_a[M]_b[X]_c$ 的化合物是式 $[A]_2[M][X]_6$ 的化合物。在其他实施方式中,式 $[A]_a[M]_b[X]_c$ 的化合物是式 $[A]_4[M][X]_6$ 的化合物。

[0039] 本发明的方法对于生产包括多种阳离子或阴离子的A/M/X材料特别有价值,在这种情况下,用常规方法控制化学计量更加困难。因此,在本发明的优选方面,[A] 包括两种或更多种不同的A阳离子和/或[X] 包括两种或更多种不同的X阴离子。

[0040] 本发明进一步提供了能够通过如本文所定义的生产薄膜的方法获得的薄膜或通过如本文所定义的生产薄膜的方法获得的薄膜。

[0041] 本发明进一步提供了光电器件,例如包括如本文所定义的薄膜的发光器件或光伏器件。

附图说明

[0042] 图1 (a) 示出了 $Cs_{1-x}Rb_xPbBr_3$ 粉末的X射线衍射图案(随x变化)。图1 (b) 示出了相应

材料的薄膜的X射线衍射图案。

[0043] 图2(a)示出了 $\text{Cs}_{1-x}\text{Rb}_x\text{PbBr}_3$ 粉末的吸收光谱(随x变化)。图2(b)示出了相应材料的薄膜的吸收光谱。

[0044] 图3(a)和(b)示出了 $\text{Cs}_{1-x}\text{Rb}_x\text{PbBr}_3$ 粉末的稳态光致发光光谱;图3(c)和图3(d)示出了其相应薄膜的稳态光致发光光谱。

[0045] 图4为用常规方法和根据发明的方法(“发明的方法”)制备的 $\text{Cs}_{1-x}\text{Rb}_x\text{PbBr}_3$ 薄膜的(a)吸收光谱,和(b)归一化稳态光致发光光谱(4(b)中的插图为非归一化稳态光致发光光谱)。

[0046] 图5示出了 $\text{CsPb}(\text{Br}_{1-x}\text{Cl}_x)_3$ 薄膜的(a)吸收光谱,(b)稳态光致发光光谱和(c)归一化光致发光(“PL”)光谱。

[0047] 图6示出了 $\text{Cs}_{1-x}\text{Rb}_x\text{Pb}(\text{Br}_{0.7}\text{Cl}_{0.3})_3$ 薄膜的(a)吸收光谱、(b)稳态光致发光光谱和(c)归一化光致发光光谱。

[0048] 图7示出了不同Cs/Pb比的 $\text{CsPb}(\text{Br}_{0.7}\text{Cl}_{0.3})_3$ 薄膜的(a)稳态光致发光光谱、(b)归一化PL光谱、(c)吸收光谱和(d)X射线衍射图案。

[0049] 图8示出了使用不同Cs/Pb比的A和M前体溶液生产的 Cs_xPbBr_y 的(a)粉末X射线衍射图案、(b)吸收图案和(b)稳态光致发光光谱。

[0050] 图9示出了具有不同Rb对Cs分数x的 $(\text{Cs}_{1-x}\text{Rb}_x)_4\text{PbBr}_6$ 的(a)全范围粉末X射线衍射图案和(b)从 $2\theta=12^\circ$ 至 13.3° 以及 28° 至 30° 的子范围的X射线反射。

[0051] 图10示出了不同Rb浓度的 $(\text{Cs}_{1-x}\text{Rb}_x)_4\text{PbBr}_6$ 的(a)稳态光致发光光谱和(b)相应的归一化光致发光光谱。

[0052] 图11示出了 $(\text{Cs}_{1-x}\text{FA}_x)_4\text{PbI}_3\text{Br}_3$ 的(a)全范围粉末X射线衍射图案和(b) $2\theta=12^\circ$ 至 13° 以及 27° 至 30° 的子范围的X射线反射。

[0053] 图12示出了 $(\text{Cs}_{1-x}\text{FA}_x)_4\text{PbI}_3\text{Br}_3$ 的(a)稳态光致发光光谱和(b)相应的归一化光致发光光谱。

[0054] 图13为包括根据本发明制备的Cs:Pb比为1:1的 CsPbBr_3 的粉末的SEM图像。深色的背景是涂在SEM样品架上的碳带。图像中较亮的区域是 CsPbBr_3 粉末。13A示出了放大倍数为1,000倍的这种粉末,而13B示出了放大倍数为10,000倍的这种粉末。

[0055] 图14示出了包括 $\text{CsPb}(\text{Br}_{0.7}\text{Cl}_{0.3})_3$ 的粉末的SEM图像。14A示出了放大倍数为1,000倍的这种粉末,而14B示出了放大倍数为20,000倍的这种粉末。

[0056] 图15为包括 Cs_4PbBr_6 的粉末,该粉末是通过本发明的方法从Cs:Pb比为10:1的起始溶液中生产的。15A示出了放大倍数为1,000倍的这种粉末,而15B示出了放大倍数为5,000倍的这种粉末。

[0057] 图16(a)示出了不同Rb含量的 $(\text{Cs}_{1-x}\text{Rb}_x)_4\text{PbBr}_6$ 粉末的归一化稳态光致发光光谱。图16(b)示出了这些粉末的PLQY,作为随模拟太阳光($76\text{mW}\cdot\text{cm}^2$, 60°C)下的曝光时间变化的函数。

[0058] 图17(a)示出了不同摩尔比的[A] (Cs^+ 和 Rb^+)和[M] (Pb^{2+})的 $(\text{Cs}_{0.55}\text{Rb}_{0.45})_4\text{PbBr}_6$ 粉末的归一化稳态光致发光光谱。图17(b)示出了这些粉末的PLQY作为随模拟太阳光($76\text{mW}\cdot\text{cm}^2$, 60°C)下的曝光时间变化的函数。

[0059] 图18示出了通过不同合成路线获得的 Cs_4PbBr_6 粉末的稳态光致发光光谱。图18(a)

示出了(i)通过其中使用DMSO作为铅前体的溶剂的本发明的方法获得的这种粉末的光谱,和(ii)通过其中使用氢溴酸作为铅前体的溶剂的方法获得的这种粉末的光谱。图18(b)示出了这些光谱的归一化的光谱。

[0060] 图19为 Cs_4PbBr_6 粉末的X射线衍射图案。中间的光谱是通过其中使用DMSO作为铅前体的溶剂的本发明的方法获得的 Cs_4PbBr_6 粉末的光谱;上部的光谱是其中使用氢溴酸作为铅前体的溶剂的方法获得的 Cs_4PbBr_6 粉末的光谱;下部的光谱是在空间群R-3cH中计算的 Cs_4PbBr_6 的X射线衍射光谱。

[0061] 图20示出了通过不同合成路线获得的 $(\text{Cs}_{0.55}\text{Rb}_{0.45})_4\text{PbBr}_6$ 粉末的稳态光致发光光谱。图20(a)示出了(i)通过其中使用DMSO作为铅前体的溶剂的本发明的方法获得的这种粉末的光谱,和(ii)通过其中使用氢溴酸作为铅前体的溶剂的方法获得的这种粉末的光谱。图20(b)示出了这些光谱的归一化的光谱。

[0062] 图21示出了 $(\text{Cs}_{0.55}\text{Rb}_{0.45})_4\text{PbBr}_6$ 粉末的X射线衍射图案。中间的光谱是通过其中使用DMSO作为铅前体的溶剂的本发明的方法获得的 $(\text{Cs}_{0.55}\text{Rb}_{0.45})_4\text{PbBr}_6$ 粉末的光谱;上部的光谱是其中使用氢溴酸作为铅前体的溶剂的方法获得的 Cs_4PbBr_6 粉末的光谱;和下部的的光谱是在空间群R-3cH中计算的 Cs_4PbBr_6 的X射线衍射光谱。

[0063] 图22示出了 Rb_4PbBr_6 粉末的X射线衍射图案。上部的光谱是通过其中使用DMSO作为铅前体的溶剂的本发明方法获得的 Rb_4PbBr_6 粉末的光谱;下部的光谱是其中使用氢溴酸作为铅前体的溶剂的方法获得的 Rb_4PbBr_6 粉末的光谱。

具体实施方式

[0064] 以下描述本发明方法的各个方面,以及可通过本发明方法获得的产品(例如粉末或薄膜)的各个方面。应该理解,对本发明方法方面的描述也涉及本发明的产品,只要它是相关的,反之亦然。

[0065] 定义

[0066] 本文所用的术语“结晶”表示结晶化合物,它是具有延伸3D晶体结构的化合物。结晶化合物通常以晶体的形式存在,或者,在多晶化合物的情况下,以微晶(即具有小于或等于 $1\mu\text{m}$ 粒径的多个晶体)的形式存在。晶体在一起往往形成层。结晶材料的晶体可以是任何大小。当晶体在一维或多维具有 1nm 至 1000nm 范围内的尺寸时,它们可以被称为纳米晶体。

[0067] 如本文所用的术语“有机化合物”和“有机溶剂”具有本领域中的典型含义,并且本领域技术人员将容易理解。

[0068] 本文使用的术语“位于”是指将一个部件提供或放置在另一部件上。第一部件可以直接提供或放置在第二部件上,或者可以有第三部件,该第三部件介于第一和第二部件之间。例如,如果第一层位于第二层上,这包括在第一层和第二层之间有一个中间的第三层的情况。然而,通常情况下,“位于”指的是将一个部件直接放置在另一部件上。

[0069] 如本文所用的术语“多孔”是指其中布置有孔的材料。因此,例如,在多孔材料中,孔是支架内不存在材料的体积。材料中的孔可以包括“闭”孔以及开孔。闭孔是在非连通空腔的材料中的孔,即在材料内孤立且不与任何其他孔相连的孔,因此所述材料暴露于其中的液体不能进入所述孔。另一方面,“开孔”可以让这种液体进入。J.Rouquerol等人“Recommendations for the Characterization of Porous Solids”,Pure&Appl.Chem.,

Vol.66, No.8, pp.1739-1758, 1994. 中详细讨论了开放和闭合孔隙度的概念。因此, 开放的孔隙度, 是指其中可在多孔材料中有效发生流体流动的多孔材料的体积占总体积的分数。因此, 它不包括闭孔。术语“开放的孔隙度”与“连通孔隙度”和“有效孔隙度”可互换, 并且在本领域中通常仅简化为“孔隙度”。因此, 如本文所用的“无开放的孔隙度”是指没有有效孔隙度的材料。本文所用的术语“无孔的”, 是指没有任何孔的材料, 即没有开放的孔, 也没有闭合的孔。

[0070] 本文所用的术语“层”是指任何基本上为层状的任何结构(例如基本上在两个垂直方向上延伸, 但其在第三垂直方向上的延伸受到限制)。层可具有在该层延伸的范围内变化的厚度。通常情况下, 层具有的厚度是近似恒定的。本文所用的层的“厚度”是指层的平均厚度。层的厚度可以很容易地测量, 例如通过使用显微镜法, 例如薄膜横截面的电子显微镜测定法, 或者通过表面轮廓测定法, 例如使用测针轮廓仪。

[0071] 如本文所用的术语“带隙”是指材料中价带顶部和导带底部之间的能量差。当然, 技术人员能够容易地通过使用不需要过多实验的众所周知的程序来地测量半导体(包括钙钛矿)的带隙。例如, 可以通过从半导体构造光伏二极管或太阳能电池并确定光伏作用谱来估计半导体的带隙。可替代地, 可通过透射分光光度法或通过光热偏转光谱法测量光吸收光谱来估计带隙。可以通过制作Tauc图来确定带隙, 如Tauc, J., Grigorovici, R. & Vancu, A. Optical Properties and Electronic Structure of Amorphous Germanium. Phys. Status Solidi 15, 627-637 (1966) 中所述, 其中, 吸收系数乘以光子能量的乘积的平方为Y轴相对于光子能量为x轴来绘制, 吸收边缘的直线截距与x轴相交给出了半导体的光学带隙。可替代地, 光带隙可以通过入射光子-电子转换效率的起始值来估计, 如在[Barkhouse DAR, Gunawan O, Gokmen T, Todorov TK, Mitzi DB. Device characteristics of a 10.1% hydrazine processed Cu₂ZnSn(Se, S)₄ solar cell. Progress in Photovoltaics: Research and Applications 2012; published online DOI:10.1002/pip.1160.]中记载。

[0072] 如本文所用的术语“半导体”或“半导体材料”是指电导率介于导体和电介质之间的材料。半导体可以是负(n)型半导体、正(p)型半导体或本征(i)半导体。半导体可以具有0.5至3.5eV的带隙, 例如0.5至2.5eV或1.0至2.0eV的带隙(当在300K下测量时)。

[0073] 如本文所用的术语“n型区”是指一种或多种电子传输(即n型)材料的区域。类似地, 术语“n型层”是指电子传输(即n型)材料的层。电子传输(即n型)材料可以是单一的电子传输化合物或单质材料, 也可以是两种或更多种电子传输化合物或单质材料的混合物。电子传输化合物或单质材料可以是未掺杂的或掺杂有一种或多种掺杂元素。

[0074] 如本文所用的术语“p型区”是指一种或多种空穴传输(即p型)材料的区域。类似地, 术语“p型层”是指空穴传输(即p型)材料的层。空穴传输(即p型)材料可以是单一的空穴传输化合物或单质材料, 也可以是两种或更多种空穴传输化合物或单质材料的混合物。空穴传输化合物或单质材料可以是未掺杂的或掺杂有一种或多种掺杂元素。

[0075] 如本文所用, 术语“电极材料”是指适合用于电极的任何材料。电极材料将具有高电导率。如本文所用, 术语“电极”表示由电极材料组成或基本上由电极材料组成的区域或层。

[0076] 如本文所用, 术语“任选取代”是指有关基团可以带有或不带有取代基, 即它可以

是未被取代的或被取代的。例如,所述基团可以带有0、1、2、3或更多的取代基;典型地带有0、1或2个取代基。该取代基通常可选自取代或未取代的 C_1 - C_{20} 烷基、取代或未取代的芳基(如本文所定义)、氰基、氨基、 C_1 - C_{10} 烷基氨基、二(C_1 - C_{10})烷基氨基、芳基氨基、二芳基氨基、芳基烷基氨基、酰氨基(amido)、酰基胺基(acylamido)、羟基、氧代、卤代、羧基、酯、酰基、酰氧基、 C_1 - C_{20} 烷氧基、芳氧基、卤代烷基、磺酸、巯基(即硫醇、-SH)、 C_1 - C_{10} 烷基巯基、芳基巯基和磺酰基。

[0077] 如本文所用,烷基基团可以是取代的或未取代的、直链或支链的饱和基团,通常是取代的或未取代的直链饱和基团,更经常是未取代的直链饱和基团。烷基基团通常包括1至20个碳原子,通常是1至10个碳原子。 C_{1-10} 烷基是具有1至10个碳原子的未取代或取代的、直链或支链饱和烃基。 C_{1-6} 烷基是具有1至6个碳原子的未取代或取代的、直链或支链饱和烃基。通常它是例如甲基、乙基、丙基、异丙基、正丙基、丁基、叔丁基、异丁基、正丁基、戊基或己基。通常烷基是 C_{1-4} 烷基。如果在本文任何地方使用术语“烷基”而不加前缀指定碳原子数,则其碳原子数一般为1至20个(这也适用于本文提及的任何其它有机基团)。

[0078] 如本文所用,烯基基团可以是取代的或未取代的、直链或支链的不饱和基团,它通常是取代的或未取代的直链不饱和基团,更经常是未取代的直链不饱和基团。烯基可以包括一个或多个碳-碳双键,例如一个、两个或三个双键。通常,烯基包括一个双键。烯基基团通常包括2至20个碳原子,通常是2至10个碳原子。 C_{2-10} 烯基是具有2至10个碳原子的未取代或取代的、直链或支链不饱和烃基。 C_{2-6} 烯基是具有2至6个碳原子的未取代或取代的、直链或支链不饱和烃基。通常它是例如,乙烯基、丙烯基、丙-1-烯基、丙-2-烯基、丁烯基、丁-1-烯基、丁-2-烯基、丁-4-烯基、戊烯基、戊-1-烯基、戊-2-烯基、戊-3-烯基、戊-4-烯基、己烯基、己-1-烯基、己-2-烯基、己-3-烯基、己-4-烯基或己-5-烯基。

[0079] 如本文所用,环烷基基团可以是取代的或未取代的环状饱和的基团,它通常是未取代的环状饱和基团。环烷基基团通常包括3至20个碳原子。 C_{3-10} 环烷基是未取代或取代的具有3至10个碳原子的环状饱和烃基。 C_{3-6} 环烷基是未取代或取代的具有3至6个碳原子的环状饱和烃基。通常它是例如,环丙基、环丁基、环戊基或环己基。

[0080] 如本本所用,环烯基基团可以是取代的或未取代的环状不饱和的基团,它通常是未取代的环状不饱和基团。环烯基基团通常包括3至20个碳原子。环烯基可以包括一个或多个双键(取决于环中存在的碳原子数)。 C_{4-10} 环烯基是具有4至10个碳原子的未取代或取代的环状不饱和烃基。 C_{4-10} 环烯基是具有3至6个碳原子的未取代或取代的环状不饱和烃基。通常它是例如,环丁烯基、环戊烯基或环己烯基。

[0081] 如本文所用,烷氧基基团是包含如本文所定义的烷基与氧基结合的基团。即,烷氧基基团具有式-O-烷基,其中,烷基基团如本文定义。因此, C_{1-10} 烷氧基基团是式-O-烷基的基团,其中烷基基团是如本文定义的 C_{1-10} 烷基基团。

[0082] 如本文所用,烯氧基基团是包含如本文所定义的烯基与氧基结合的基团。即,烯氧基基团具有式-O-烯基,其中,烯基基团如本文定义。因此, C_{1-10} 烯氧基基团是式-O-烯基的基团,其中烯基基团是如本文定义的 C_{1-10} 烯基基团。

[0083] 本文所用的术语“卤离子”表示周期表第VIII族元素的单电荷阴离子。“卤离子”包括氟离子、氯离子、溴离子和碘离子。

[0084] 本文所用的术语“卤素”表示卤素原子。示例性的卤素种类包括氟、氯、溴和碘。

[0085] 如本文所用,芳基是取代的或未取代的、单环或双环的芳香族基团,它通常在环部分含有6至14个碳原子,通常是6至12个碳原子,优选是6至10个碳原子。 C_{6-12} 芳基是含有6至12个碳原子的取代或未取代的单环或双环芳基基团。示例包括苯基、萘基、茚基和茚满基。

[0086] 如本文所用,氨基基团是式 $-NR_2$ 的基团,其中,每个R是取代基。R通常选自氢、烷基、烯基、环烷基或芳基,其中烷基、烯基、环烷基和芳基的每一个如本文所定义。通常,每个R选自氢、 C_{1-10} 烷基、 C_{2-10} 烯基和 C_{3-10} 环烷基。优选地,每个R选自氢、 C_{1-6} 烷基、 C_{2-6} 烯基和 C_{3-6} 环烷基。更优选地,每个R选自氢和 C_{1-6} 烷基。

[0087] 典型的氨基(amino)基团是烷基氨基基团,它是式 $-NR_2$ 的基团,其中,至少一个R是本文定义的烷基。 C_{1-6} 烷基氨基基团是含有1至6个碳原子的烷基氨基基团。

[0088] 如本文所用,亚胺(imino)基团是式 $R_2C=N-$ 或 $-C(R)=NR$ 的基团,其中,每个R是取代基。即,亚胺基团是包括 $C=N$ 部分的基团,具有的基的部分在所述 $C=N$ 键的N原子上或与C原子相连。R如本文所定义:即,R通常选自氢、烷基、烯基、环烷基或芳基,其中烷基、烯基、环烷基和芳基各如本文所定义。通常,每个R选自氢、 C_{1-10} 烷基、 C_{2-10} 烯基和 C_{3-10} 环烷基。优选地,每个R选自氢、 C_{1-6} 烷基、 C_{2-6} 烯基和 C_{3-6} 环烷基。更优选地,每个R选自氢和 C_{1-6} 烷基。

[0089] 典型的亚胺基团(imino group)是烷基亚胺基团,它是式 $R_2C=N-$ 或 $-C(R)=NR$ 的基团,其中,至少一个R是本文定义的烷基。 C_{1-6} 烷基亚胺基团是R取代基包括1至6个碳原子的烷基亚胺基团。

[0090] 本文所用术语“酯”表示式烷基- $C(=O)-O-$ 烷基的有机化合物,其中烷基基团相同或不同,且如本文定义。烷基基团可以是任选取代的。

[0091] 本文所用的术语“醚”表示被两个如本文所定义烷基基团取代的氧原子。烷基基团可以是任选取代的,并且可以是相同或不同的。

[0092] 如本文所用,术语“铵”表示包括季氮的有机阳离子。铵阳离子是指式为 $R^1R^2R^3R^4N^+$ 的阳离子。 R^1 、 R^2 、 R^3 和 R^4 为取代基。 R^1 、 R^2 、 R^3 和 R^4 通常各自独立地选自氢,或选自任选取代的烷基、烯基、芳基、环烷基、环烯基和氨基;任选的取代基优选为氨基或亚胺基取代基。通常, R^1 、 R^2 、 R^3 和 R^4 各自独立地选自氢和任选取代的 C_{1-10} 烷基、 C_{2-10} 烯基、 C_{3-10} 环烷基、 C_{3-10} 环烯基、 C_{6-12} 芳基和 C_{1-6} 氨基;在存在的情况下,任选的取代基优选为氨基;特别优选为 C_{1-6} 氨基。优选地, R^1 、 R^2 、 R^3 和 R^4 各自独立地选自氢和未取代的 C_{1-10} 烷基、 C_{2-10} 烯基、 C_{3-10} 环烷基、 C_{3-10} 环烯基、 C_{6-12} 芳基和 C_{1-6} 氨基。在特别优选的实施方式中, R^1 、 R^2 、 R^3 和 R^4 独立地选自氢、 C_{1-10} 烷基和 C_{2-10} 烯基和 C_{1-6} 氨基。进一步优选地, R^1 、 R^2 、 R^3 和 R^4 独立地选自氢、 C_{1-6} 烷基和 C_{2-6} 烯基和 C_{1-6} 氨基。

[0093] 如本文所用,术语“亚胺离子(iminium)”表示式 $R^1R^2C=NR^3R^4+$ 的有机阳离子,其中, R^1 、 R^2 、 R^3 和 R^4 如有关铵阳离子所定义的。在亚胺阳离子的特别优选的实施方式中, R^1 、 R^2 、 R^3 和 R^4 独立地选自氢、 C_{1-10} 烷基和 C_{2-10} 烯基和 C_{1-6} 氨基。在亚胺阳离子的另一特别优选的实施方式中, R^1 、 R^2 、 R^3 和 R^4 独立地选自氢、 C_{1-6} 烷基和 C_{2-6} 烯基和 C_{1-6} 氨基。

[0094] 本文所用的术语“钙钛矿”是指一种具有与 $CaTiO_3$ 的三维晶体结构相关的三维晶体结构的材料,或包括具有与 $CaTiO_3$ 的结构相关的结构的层材料。具有与 $CaTiO_3$ 的三维晶体结构相关的材料可称为具有“3D钙钛矿结构”的钙钛矿,或称为“3D钙钛矿”。 $CaTiO_3$ 的结构可以由式 ABX_3 表示,其中,A和B是不同大小的阳离子,且X为阴离子。在晶胞中,阳离子A在(0,0,0)处,阳离子B在(1/2,1/2,1/2)处,并且阴离子X在(1/2,1/2,0)处。阳离子A通常比阳

离子B大。本领域技术人员将理解,当A、B和X变化时,不同的离子尺寸可能引起钙钛矿材料的结构从 CaTiO_3 所采用的结构畸变至较低对称性的畸变结构。如果材料包含与 CaTiO_3 结构相关的层,对称性也会降低。包含钙钛矿材料层的材料是公知的。例如,采用 K_2NiF_4 -型结构的材料结构包括钙钛矿材料层。这些在本领域中被称为“2D层状钙钛矿”,在结构上不同于上述3D钙钛矿。2D层状钙钛矿可以由式 $[\text{A}]_2[\text{M}][\text{X}]_4$ 表示,其中,[A]是至少一种阳离子,[M]是至少一种与阳离子A不同大小的阳离子,并且[X]是至少一种阴离子。

[0095] 本领域技术人员将理解,3D钙钛矿材料可以由式 $[\text{A}][\text{B}][\text{X}]_3$ 表示,其中,[A]是至少一种阳离子,[B]是至少一种阳离子,并且[X]是至少一种阴离子。当钙钛矿包括多于一种A阳离子时,不同的A阳离子可以有序或无序地分布在A位点上。当钙钛矿包括多于一种B阳离子时,不同的B阳离子可以有序或无序地分布在B位点上。当钙钛矿包括多于一种X阴离子时,不同的X阴离子可以有序或无序地分布在X位点上。包括多于一种A阳离子,多于一种B阳离子或多于一个X阳离子的钙钛矿的对称性将低于 CaTiO_3 的对称性。

[0096] 本文所用的术语“金属卤化物钙钛矿”是指式中包含至少一种金属阳离子和至少一种卤阴离子的钙钛矿。

[0097] 本文所用的术语“混合卤化物钙钛矿”是指包含至少两种类型的卤阴离子的钙钛矿或混合钙钛矿。

[0098] 本文所用的术语“混合阳离子钙钛矿”是指包含至少两种类型的A阳离子的混合钙钛矿的钙钛矿。

[0099] 本文所用的术语“六卤代金属盐(hexahalometallate)”是指包含式 $[\text{MX}_6]^{n-}$ 的阴离子的化合物,其中,M是金属原子,X各自独立地是卤阴离子,并且n是1至4的整数。

[0100] 文中使用的术语“光电器件”是指发光(source)、控制、检测或发射光的器件。光被理解为包括任何电磁辐射。光电器件的示例包括光伏器件、光电二极管、太阳能电池、光电探测器、光电晶体管、光电倍增管、光敏电阻、显色器件(chromogenic devices)、光敏晶体管、发光器件、发光二极管和电荷注入激光器。

[0101] 术语“基本上由.....组成”是指包含其基本上由之组成的组分以及其他组分的组合物,条件是其他组分对该组合物的基本特征没有实质性影响。通常,基本上由某些组分组成的组合物将包含大于或等于95wt%的这些组分,或大于或等于99wt%的这些组分。

[0102] 方法

[0103] 本发明提供了一种生产结晶A/M/X材料的方法,该结晶A/M/X材料包括式 $[\text{A}]_a[\text{M}]_b[\text{X}]_c$ 的化合物,

[0104] 其中:

[0105] [A]包括一种或多种A阳离子;

[0106] [M]包括一种或多种M阳离子,该M阳离子是金属或准金属阳离子。

[0107] [X]包括一种或多种X阴离子,该X阴离子通常是一种或多种卤阴离子;

[0108] a是1至6的数;

[0109] b是1至6的数;且

[0110] c是1至18的数,

[0111] 所述方法包括:

[0112] a) 使包括A前体和水性溶剂的水性溶液与包括M前体和有机溶剂的有机溶液接触;

和

[0113] b) 当所述水性溶液与所述有机溶液接触时允许形成沉淀物。

[0114] 在本发明的方法中,使水性溶液“接触”有机溶液是指使所述溶液进行接触。对于如何进行这一步骤,没有特别的限制。例如,可将水性溶液加入到有机溶液中,或者将有机溶液加入到水性溶液中。例如,该方法可以包括在反应容器中提供有机溶液并将水性溶液加入到反应容器中,或者在反应容器中提供水性溶液并将有机溶液加入到反应容器中。在其它实施方式中,水性溶液和有机溶液可以相互添加,例如通过同时将两种溶液提供到反应容器中。

[0115] 接触步骤可以快速或缓慢地进行。例如,接触步骤可以通过将水性溶液逐渐(例如滴加)加入到有机溶液中,或者通过将有机溶液逐渐(例如滴加)加入到水性溶液中进行。

[0116] 该水性溶液通常包含按水性溶液的重量计的至少50wt%的水。优选地,该水性溶液包含按水性溶液的重量计的至少60wt%的水,例如按水性溶液的重量计的至少70wt%、至少80wt%或至少90wt%的水。

[0117] 该水性溶液包括A前体和水性溶剂。当然,水性溶液可包括其他物质。例如,水溶液可以包括溶解的化合物(通常是溶解的离子化合物),例如杂质、稳定剂、pH控制剂等。此外,水性溶液可包括额外的溶剂。

[0118] 在一些实施方式中,水性溶液基本上不含有机溶剂。术语“有机溶剂”在本领域中取其通常的含义。例如,在一些实施方式中,水性溶液含有按水性溶液重量计的1wt%或更少的有机溶剂,优选含有按水性溶液重量计的0.5wt%或更少的有机溶剂;例如,按水性溶液重量计的0.1wt%或更少,或0.01wt%或更少的有机溶剂。

[0119] 作为技术人员的读者将会理解,术语“溶液”表示水性溶液是液体。然而,作为技术人员的读者也会理解,在实践中水性溶液可包括少量的固体杂质。这些固体杂质的典型示例包括少量的一种或多种未溶解的A前体化合物。然而优选这些固体杂质最少化。因此,优选的是该水性溶液包括按水性溶液重量计的1wt%或更少的固体,优选按水性溶液重量计的0.5wt%或更少的固体;例如按水性溶液重量计的0.1wt%或更少,或0.01wt%或更少的固体。

[0120] 该水性溶液包括A前体和水性溶剂。如下文更详细地讨论的,A前体是包括存在于[A]中的一种或多种A阳离子的化合物。在[A] (即式 $[A]_a[M]_b[X]_c$ 化合物中的[A]) 仅包括一种A阳离子的情况下,本发明的方法中仅需要一种A前体。

[0121] 在[A]包括两种或更多种阳离子的情况下,本发明的方法中可以有多种选择。例如,如果可获得包括两种或更多种A阳离子的A前体,则包括两种或更多种存在于[A]中的A阳离子的A前体可以存在于水性溶液中。另外,该方法的步骤(a)可涉及将多种水性溶液(每种水性溶液包括A前体和水性溶剂)与包括M前体和有机溶剂的有机溶液接触。在又一替代方案中,该方法的步骤(a)中利用的水性溶液可包括多种A前体。

[0122] 为了简单起见,在本发明的方法中,可优选的是,使单一的水性溶液与有机溶液接触。具体而言,在本发明的方法中,可优选的是,使单一水性溶液与单一有机溶液接触。

[0123] 因此,可优选的是,水性溶液包括存在于[A]中的一种或多种A阳离子中的每一种。如本文所讨论的,当[A]包括两种或更多种A阳离子时,包括[A]中存在的所有A阳离子的水性溶液可以通过包括一种A前体的水性溶液来获得,其中所述A前体包括[A]中存在的一种

或多种A阳离子中的每一种;或者通过包括多种A前体的水性溶液来获得,其中每种A前体包括[A]中存在的一种或多种A阳离子,所述多种A前体包括[A]中存在的所有A阳离子。

[0124] 该有机溶液通常包括按有机溶液的重量计的至少50wt%的有机溶剂。优选地,该有机溶液包括按有机溶液的重量计的至少60wt%的有机溶剂,例如按有机溶液的重量计的至少70wt%、至少80wt%或至少90wt%的有机溶剂。

[0125] 该有机溶液包括M前体和有机溶剂。当然,有机溶液可包括其他物质。例如,有机溶液可包括溶解的化合物(例如可以是溶解的离子化合物或有机化合物),例如杂质、稳定剂、pH控制剂等。此外,有机溶液可包括额外的溶剂。

[0126] 在一些实施方式中,有机溶液基本上不含水。例如,在一些实施方式中,有机溶液包括按有机溶液重量计的5wt%或更少的水,优选包括按有机溶液重量计的1wt%或更少的水;例如按有机溶液重量计的0.5wt%或更少,或0.1wt%或更少的水。

[0127] 作为技术人员的读者将会理解,术语“溶液”表示有机溶液是液体。然而,作为技术人员的读者也会理解,在实践中有机溶液可包括少量的固体杂质。这些固体杂质的典型示例包括少量的一种或多种未溶解的M前体化合物。然而优选将这些固体杂质最少化。因此,优选的是该有机溶液包括按有机溶液重量计的1wt%或更少的固体,优选按有机溶液重量计的0.5wt%或更少的固体;例如按有机溶液重量计的0.1wt%或更少,或0.01wt%或更少的固体。

[0128] 该有机溶液包括M前体和有机溶剂。如下文更详细地讨论的那样,M前体是包括存在于[M]中的一种或多种M阳离子的化合物。在[M] (即式 $[A]_a[M]_b[X]_c$ 化合物中的[M]) 仅包括一种M阳离子的情况下,本发明的方法中仅需要一种M前体。

[0129] 在[M]包括两种或更多种阳离子的情况下,本发明的方法中可以有多种选择。例如,如果可获得包括两种或更多种M阳离子的M前体,则包括两种或更多种存在于[M]中的M阳离子的M前体可以存在于有机溶液中。可替代地,该方法的步骤(a)可涉及使多种有机溶液(每种有机溶液包括M前体和有机溶剂)与包括A前体和有机溶剂的水性溶液接触。在又一替代方案中,该方法的步骤(a)中利用的有机溶液可包括多种M前体。

[0130] 为了简单起见,在本发明的方法中,可优选的是,使单一有机溶液与水性溶液接触。具体而言,在本发明的方法中,可优选的是,使单一水性溶液与单一有机溶液接触。

[0131] 因此,可优选的是,有机溶液包括存在于[M]中的一种或多种M阳离子中的每一种。如本文所讨论的,当[M]包括两种或更多种M阳离子时,包括[M]中存在的所有M阳离子的有机溶液可以通过包括一种M前体的有机溶液来获得,其中所述M前体包括[M]中存在的一种或多种M阳离子中的每一种;或者通过包括多种M前体的有机溶液来获得,其中每种M前体包括[M]中存在的一种或多种M阳离子,所述多种M前体包括[M]中存在的所有M阳离子。

[0132] 因此,在优选的实施方式中,该方法包括:

[0133] a) 使包括一种或多种A前体和有机溶剂的水性溶液与包括一种或多种M前体和有机溶剂的有机溶液接触,其中,一种或多种A前体一起包括[A]中存在的所有阳离子,一种或多种M前体一起包括[M]中存在的所有阳离子;和

[0134] b) 当所述水性溶液与所述有机溶液接触时允许形成沉淀物。

[0135] 关于本发明方法中X阴离子的来源,在本发明方法中不是必须提供单独的X前体。这是因为在一些实施方式中,A前体(或在该方法涉及多种A前体的情况下,它们中的至少一

种)和/或M前体(或在该方法涉及多种M前体的情况下,它们中的至少一种)是卤化物盐。在优选的实施方式中,A前体(或在存在多种A前体的情况下)和M前体(或在存在多种M前体的情况下)一起包括存在于[X]中的每种X阴离子。

[0136] 在一些实施方式中,在本发明的方法期间提供了包括X阴离子的化合物。在[X]包括单一X阴离子的情况下,可提供包括该X阴离子的化合物。在[X]包括多种X阴离子的情况下,可在本发明的方法期间提供包括一种或多种(例如全部)所述多种X阴离子的化合物。同样地,可以在本发明的方法期间提供多种化合物,其中每种化合物包括所述多种X阴离子中的一种或多种。包括一种或多种X阴离子但不包括任何A阳离子或M阳离子的化合物可称为X前体。通常,X前体是包括X阴离子的氢卤酸;即式HX'的化合物。

[0137] 在一些实施方式中,X前体可在单独的溶液中提供。例如,在一些实施方式中,所述方法可以包括:

[0138] a)使包括A前体和水性溶剂的水性溶液与包括M前体和有机溶剂的有机溶液接触,并且还进一步与包括进一步的溶剂和X前体的进一步的溶液接触;和

[0139] b)当所述水性溶液、所述有机溶液和所述进一步的溶液接触时允许形成沉淀物。

[0140] 进一步的溶剂没有特别有限。它可以是水性溶剂或有机溶剂。在它是水性溶剂的情况下,它可以是存在于水性溶液中的同一水性溶剂,也可以不是。在它是有机溶剂的情况下,它可以是存在于有机溶液中的同一有机溶剂,也可以不是。所述进一步的溶液可包括除所述进一步的溶剂外的一种或多种溶剂。

[0141] 然而,为了简单起见,可优选的是,在反应过程中接触的溶液数量较少。因此,在本发明方法中使用X前体的情况下,可优选的是,所述X前体存在于所述水性溶液和所述有机溶液的至少一种之中。例如,本发明的方法可包括:

[0142] a)将包括A前体和水性溶剂的水性溶液与包括M前体和有机溶剂的有机溶液接触,其中,所述水性溶液和/或所述有机溶液包括X前体;和

[0143] b)使当所述水性溶液与所述有机溶液接触时允许形成沉淀物;

[0144] 通常,有机溶液包括一种或多种X前体(在使用的情况下)。因此,在优选的实施方式中,有机溶液包括X前体。在特别优选的实施方式中,有机溶液包括氢卤酸。

[0145] 例如,有机溶液可包括一种或多种式HX'的氢卤酸,其中,每种X'是(存在于[X]中的)卤阴离子X或卤阴离子X之一。优选地,有机溶液包括对应于存在于[X]中的每种X阴离子的式HX'的氢卤酸。

[0146] 因此,本发明的方法包括:

[0147] a)使一种或多种水性溶液和一种或多种有机溶液接触,每种水性溶液包括一种或多种A前体,每种有机溶液包括一种或多种M前体和一种或多种X阴离子;和

[0148] b)使所述一种或多种A前体、所述一种或多种M前体和所述一种或多种X阴离子接触时形成沉淀物。

[0149] 当A、M和(如果存在的话)X前体接触时,能够形成 $[A]_a[M]_b[X]_c$ 化合物,该化合物在水性溶剂和有机溶剂中的溶解度一般都很差。因此,无论初始溶液和反应混合物中A、M和X离子的相对量如何,一般都会形成包括化合物 $[A]_a[M]_b[X]_c$ 的沉淀物。

[0150] 然而,它可以有助于控制 $[A]_a[M]_b[X]_c$ 化合物的化学计量,以确保在该方法的步骤(a)中接触的A、M和X离子以相对于彼此的摩尔比存在,该摩尔比大致反映了这些离子在所

需的 $[A]_a[M]_b[X]_c$ 产物中的相对摩尔比。

[0151] 因此,通常情况下,一种或多种水性溶液与一种或多种有机溶液中的 $[A]:[M]$ 摩尔比大约等于产品中的 $[A]:[M]$ 的比。即,水性溶液中A阳离子的总摩尔浓度除以有机溶液中M阳离子的总摩尔浓度一般等于a除以b,其中,a和b与化合物 $[A]_a[M]_b[X]_c$ 中的一样。

[0152] 在优选的实施方式中,在化合物 $[A]_a[M]_b[X]_c$ 包括两种或更多种A阳离子的情况下,在本发明的方法中,水性溶液包括两种或更多种A阳离子,其摩尔比大约相当于它们在预期产品中的摩尔比。两种或更多种不同的A阳离子例如可用 A^I 和 A^{II} 表示。因此,举例来说,在化合物 $[A]_a[M]_b[X]_c$ 包括摩尔比为3:1的 A^I 和 A^{II} (即化合物 $[A]_a[M]_b[X]_c$ 可以是 $[A^{I}_{0.75}A^{II}_{0.25}]_a[M]_b[X]_c$)的情况下,水性溶液可包括摩尔比约为3:1的 A^I 阳离子和 A^{II} 阳离子。例如,本发明提供了一种生产结晶A/M/X材料的方法,该结晶A/M/X材料包括式 $[A]_a[M]_b[X]_c$ 的化合物,

[0153] 其中:

[0154] $[A]$ 包括两种阳离子 A^I 和 A^{II} ;

[0155] $[M]$ 包括一种或多种M阳离子,该M阳离子是金属或准金属阳离子。

[0156] $[X]$ 包括一种或多种X阴离子,这些阴离子是卤阴离子;

[0157] a是1至6的数;

[0158] b是1至6的数;且

[0159] c是1至18的数,

[0160] 所述方法包括:

[0161] a)使包括 A^I 前体和 A^{II} 前体和水性溶剂的水性溶液与包括M前体和有机溶剂的有机溶液接触;和

[0162] b)当所述水性溶液与所述有机溶液接触时允许形成沉淀物,

[0163] 其中,水性溶液中 $A^I:A^{II}$ 的摩尔比与式 $[A]_a[M]_b[X]_c$ 的化合物中 $A^I:A^{II}$ 的摩尔比大致相同。

[0164] 类似地,在另一优选的实施方式中,在化合物 $[A]_a[M]_b[X]_c$ 包括两种或更多种M阳离子的情况下,在本发明的方法中,有机溶液包括两种或更多种M阳离子,其摩尔比大约相当于它们在预期产品中的摩尔比。两种或更多种不同的M阳离子可例如用 M^I 和 M^{II} 表示。因此,举例来说,在化合物 $[A]_a[M]_b[X]_c$ 包括摩尔比为1:1的 M^I 和 M^{II} (即化合物 $[A]_a[M]_b[X]_c$ 可以是 $[A]_a[M^{I}_{0.5}M^{II}_{0.5}]_b[X]_c$)的情况下,有机溶液可包括摩尔比约为1:1的 M^I 阳离子和 M^{II} 阳离子。

[0165] 还类似地,在化合物 $[A]_a[M]_b[X]_c$ 包括两种或更多种X阴离子时,在本发明的方法中,水性溶液和有机溶液中两种或更多种X阴离子合并的摩尔比一般约等于预期产品中X阴离子的摩尔比。两种或更多种不同的X阴离子例如可用 X^I 和 X^{II} 表示。因此,举例来说,在化合物 $[A]_a[M]_b[X]_c$ 包括摩尔比为1:4的 X^I 和 X^{II} (即化合物 $[A]_a[M]_b[X]_c$ 可以是 $[A]_a[M]_b[X^{I}_{0.2}X^{II}_{0.8}]_c$)的情况下,水性溶液和有机溶液中 X^I 阴离子和 X^{II} 阴离子的总摩尔比可以约为1:4。

[0166] 因此,在本发明的一些实施方式中,水性溶液与有机溶液中所有的所述一种或多种A阳离子、所述一种或多种M阳离子和所述一种或多种X阴离子中的每一种的相对摩尔量等于式 $[A]_a[M]_b[X]_c$ 的化合物中所述一种或多种A阳离子、所述一种或多种M阳离子和所述

一种或多种X阴离子各自的相对摩尔量。在本实施方式中,优选的是,该方法涉及包括该A前体或每种A前体的一种水性溶液,和包括该M体或每种M前体以及任选的该X前体或每种X前体的一种有机溶液。

[0167] 在该实施方式的一个优选方面,[X]包括第一X阴离子和第二X阴离子,并且第一X阴离子与第二X阴离子的摩尔比在以下每种情况下是相同的:

[0168] (i) 水性溶液;

[0169] (ii) 有机溶液;和

[0170] (iii) 式 $[A]_a[M]_b[X]_c$ 的化合物。

[0171] 使有机溶液和水性溶液(以及在必要的情况下的任何其他溶液)接触的方法形成反应混合物。“反应混合物”包括步骤(a)中相接触的水性溶液和有机溶液。该反应混合物可任选地包括额外的组分,例如包括X前体的进一步溶液。使有机溶液和水性溶液刚刚开始接触形成反应混合物后,该反应混合物通常包括A前体和M前体。在出现一些沉淀后,反应混合物包括含有固体结晶A/M/X材料的沉淀物。此外,反应混合物中A前体和M前体的量与水性溶液和有机溶液开始接触时相比将减少。

[0172] 在本发明的方法中,当所述水性溶液和有机溶液接触时允许形成沉淀物。“允许(allowing)”形成沉淀物可以不需要采取动作。简单地通过使有机溶液和水性溶液(并且必要时还有其他溶液)接触来使前体接触,一般就足以形成沉淀物。然而,在一些实施方式中,“允许”形成沉淀物可任选地包括搅动反应混合物,例如使水性溶液和有机溶液混合。“允许”形成沉淀物可任选地包括加热反应混合物。

[0173] 因此,本发明的方法可包括:

[0174] a) 使包括A前体和水性溶剂的水性溶液与包括M前体和有机溶剂的有机溶液接触,形成包括所述水性溶液和所述有机溶液的反应混合物;和

[0175] b) 当所述水性溶液和所述有机溶液接触时允许形成沉淀物,其中所述方法任选地包括搅动反应混合物。

[0176] 搅动反应混合物的合适方法对于本领域技术人员来说是熟知的,例如搅拌反应混合物,例如用搅拌棒搅拌。

[0177] 在允许沉淀物形成的步骤中,该方法可包括加热反应混合物。例如,步骤(b)可包括将反应混合物加热到25℃至120℃的温度,优选30℃至100℃的温度;更优选40℃至80℃的温度。当所涉及的一种或多种前体的溶解度较差时,最好加热反应混合物。然而,加热反应混合物可能会阻碍A/M/X产物的沉淀,因此,在一些实施方法中,步骤(b)不包括加热反应混合物。

[0178] 在步骤(b)中形成的沉淀物包括结晶A/M/X材料的晶体。所述晶体通常非常小。例如,所述晶体一般具有1000nm或更小,例如100nm或更小,或10nm或更小的直径。“直径”是指完全容纳在晶体内的最大球体的直径。晶体尺寸可以方便地通过标准技术,如SEM、TEM或DLS(即动态光散射)来测量。通常通过SEM测量晶体尺寸。

[0179] 因此,在一些实施方式中,至少80%或至少90%的沉淀物的晶体具有100nm或更小的直径,优选地,至少80%或至少90%的沉淀物的晶体具有10nm或更小的直径。

[0180] 在一些实施方式中,该沉淀物包括具有2nm至1000nm,例如10nm至100nm的直径的晶体。例如,在一些实施方式中,至少80%或至少90%的沉淀物的晶体具有2nm至1000nm的

直径,优选地,至少80%或至少90%的沉淀物的晶体具有10nm至100nm的直径。

[0181] 在一些实施方式中,该方法可包括在沉淀物形成后减小其尺寸。该步骤可在步骤(b)之后和/或在步骤(c)或步骤(c')之后进行。减小沉淀物尺寸的典型方法是机械法,例如球磨。球磨法记载于“Mechanochemical synthesis of advanced nanomaterials for catalytic applications”,Xu et al.,Chem.Comm.,2015,51,6698。

[0182] 研磨后,沉淀物可包括稍小的颗粒。例如,在研磨后,至少80%或至少90%的沉淀物的晶体通常具有2至100nm,例如5至50nm的直径。

[0183] 沉淀物可以是粉末的形式。根据本发明的示例性粉末示于图13、图14和图15中。

[0184] 由于沉淀物中晶体的小尺寸,沉淀物通常可被称为粉末。如果平均粒径为5至50nm,则该沉淀物通常可被称为纳米粉末。

[0185] 水性溶液和有机溶液的制备

[0186] 本发明的方法涉及至少一种有机溶液和至少一种水性溶液。在本发明的一些实施方式中,该方法包括制备水性溶液,或制备有机溶液,或制备水性溶液和有机溶液。

[0187] 水性溶液包括水性溶剂和A前体。因此,通常情况下,可通过将所述A前体溶解在所述水性溶剂中来制备水性溶液。

[0188] 在一些实施方式中,式 $[A]_a[M]_b[X]_c$ 的化合物包括两种或更多种A阳离子。在该实施方式的一个优选方面,该方法包括使包括所需的一种或多种A前体以提供每种A阳离子的单一水性溶液与本文定义的有机溶液接触。

[0189] 在包括上述两种或更多种A阳离子中的每一种的单种A前体可提供的情况下,可通过将包括两种或更多种A阳离子中的每一种的该A前体溶解在水性溶剂中来制备用于本发明的水性溶液。然而,在这种前体不可得的情况下,有必要制备包括两种或更多种A前体的水性溶液。这可以通过将多种A前体溶解在单一溶剂(通常是水性溶剂)中来完成。可替代地,这可通过将一种或多种A前体分别溶解在两种或更多种溶剂的每一种中,随后将所得溶液合并来完成。

[0190] 因此,在一些实施方式中,其中,[A]包括两种或更种不同的A阳离子,该方法包括在步骤(a)之前,通过将第一A前体的溶液与第二A前体的溶液合并来制备水性溶液的步骤,

[0191] 其中:

[0192] 第一A前体包括第一A阳离子;和

[0193] 第二A前体包括第二A阳离子。

[0194] 第一A前体包括“第一A阳离子”,可方便地使用标记 A^I 。因此,第一A前体或“ A^I 前体”包括阳离子 A^I 。第二A前体包括“第二A阳离子”,可方便地使用标记 A^{II} 来表示不同于 A^I 的A阳离子。因此,第二A前体或“ A^{II} 前体”包括阳离子 A^{II} 。第一A前体的溶液通常是如本文所定义的水性溶液。第二A前体的溶液通常是如本文所定义的水性溶液。

[0195] 每种A前体的每种溶液通常通过将A前体溶解在水性溶剂中来制备。

[0196] 因此,本发明提供了一种生产结晶A/M/X材料的方法,该结晶A/M/X材料包括式 $[A]_a[M]_b[X]_c$ 的化合物,

[0197] 其中:

[0198] [A]包括 A^I 阳离子和 A^{II} 阳离子;

[0199] [M]包括一种或多种M阳离子,该M阳离子是金属或准金属阳离子。

- [0200] [X]包括一种或多种X阴离子,该X阴离子是卤阴离子;
- [0201] a是1至6的数;
- [0202] b是1至6的数;且
- [0203] c是1至18的数,
- [0204] 该方法包括将包括A^I前体和第一水性溶剂的第一水性溶液与包括A^{II}前体和第二水性溶剂(可以与第一水性溶剂相同或不同)的第二水性溶液合并以形成水性溶液;和
- [0205] a)使水性溶液与包括M前体和有机溶剂的有机溶液接触;和
- [0206] b)当所述水性溶液与所述有机溶液接触时允许形成沉淀物。
- [0207] 在一些实施方式中,式[A]_a[M]_b[X]_c的化合物包括两种或更多种M阳离子。在该实施方式的一个优选方面,该方法包括使包括所需的一种或多种M前体以提供每种M阳离子的单一有机溶液与本文定义的水性溶液接触。
- [0208] 在包括所述两种或更多种M阳离子中的每一种的单一M前体可提供提供的情况下,可通过将包括两种或更多种M阳离子中的每一种的该M前体溶解在有机溶剂中来制备用于本发明的有机溶液。然而,在这种前体不可获得的情况下,有必要制备包括两种或更多种M前体的有机溶液。这可以通过将多种M前体溶解在单一溶剂(通常是有机溶剂)中来完成。可替代地,可通过将一种或多种M前体分别溶解在两种或更多种溶剂的每一种中,随后将所得溶液合并来完成。
- [0209] 因此,在一些实施方式中,其中,[M]包括两种或更种不同的M阳离子,该方法包括在步骤(a)之前,通过将第一M前体的溶液与第二M前体的溶液合并来制备有机溶液的步骤,
- [0210] 其中:
- [0211] 第一M前体包括第一M阳离子;和
- [0212] 第二M前体包括第二M阳离子。
- [0213] 第一M前体包括“第一M阳离子”,可方便地使用标记M^I。因此,第一M前体或“M^I前体”包括阳离子M^I。第二M前体包括“第二M阳离子”,可方便地使用标记M^{II}来表示不同于M^I的M阳离子。因此,第二M前体或“M^{II}前体”包括阳离子M^{II}。第一M前体的溶液通常是如本文所定义的有机溶液。第二M前体的溶液通常也是如本文所定义的有机溶液。
- [0214] 每种M前体的每种溶液通常通过将M前体溶解在有机溶剂中来制备。有机溶剂中的每一种可包括一种或多种X前体。例如,有机溶剂中的每一种可包括式HX'的氢卤酸,其中,X'是存在于[X]中的X阴离子中的一种。
- [0215] 因此,本发明提供了一种生产结晶A/M/X材料的方法,该结晶A/M/X材料包括式[A]_a[M]_b[X]_c的化合物,
- [0216] 其中:
- [0217] [A]包括一种或多种A阳离子;
- [0218] [M]包括M^I阳离子和M^{II}阳离子,两者均为金属或准金属阳离子;
- [0219] [X]包括一种或多种X阴离子,该X阴离子是卤阴离子;
- [0220] a是1至6的数;
- [0221] b是1至6的数;且
- [0222] c是1至18的数,
- [0223] 该方法包括将包括M^I前体、第一有机溶剂和任选的氢卤酸的第一有机溶液与包括

M^{II}前体、第二有机溶剂(其可以与第一有机溶剂相同或不同)和任选的氢卤酸的第二有机溶液合并以形成有机溶液,和

[0224] a)使包括A前体和水性溶剂的水性溶液与所述有机溶液接触;和

[0225] b)当所述水性溶液与所述有机溶液接触时允许形成沉淀物。

[0226] 在一个实施方式中,本发明提供了一种生产结晶A/M/X材料的方法,该结晶A/M/X材料包括式[A]_a[M]_b[X]_c的化合物,

[0227] 其中:

[0228] [A]包括A^I阳离子和A^{II}阳离子;

[0229] [M]包括M^I阳离子和M^{II}阳离子,两者均为金属或准金属阳离子;

[0230] [X]包括一种或多种X阴离子,这些阴离子是卤阴离子;

[0231] a是1至6的数;

[0232] b是1至6的数;且

[0233] c是1至18的数,

[0234] 该方法包括将包括M^I前体、第一有机溶剂和任选的氢卤酸的第一有机溶液与包括M^{II}前体、第二有机溶剂(其可以与第一有机溶剂相同或不同)和任选的氢卤酸的第二有机溶液合并以形成有机溶液;

[0235] 将包括A^I前体和第一水性溶剂的第一水性溶液与包括A^{II}前体和第二水性溶剂(可以与第一水性溶剂相同或不同)的第二水性溶液合并以形成水性溶液;和

[0236] a)使所述水性溶液与所述有机溶液接触;和

[0237] b)当所述水性溶液与所述有机溶液接触时允许形成沉淀物。

[0238] 在一些实施方式中,式[A]_a[M]_b[X]_c的化合物包括两种或更多种X阴离子。在该实施方式的一个优选方面,该方法包括将单一有机溶液与单一水性溶液接触,这些溶液总共含有相关的X阴离子。在该实施方式中,可任选地优选是的,水性溶液和/或有机溶液各自包括存在于式[A]_a[M]_b[X]_c的化合物中的两种或更多种X阴离子。这可以有助于精细地平衡沉淀物的化学计量。

[0239] 在这种实施方式中,在包括所述两种或更多种X阴离子中的每一种的单一A前体可获得的情况下,则可通过将包括两种或更多种X阴离子中的每一种的该A前体溶解在水性溶剂中来制备用于本发明的水性溶液。类似地,在包括所述两种或更多种X离子中的每一种的单一M前体可获得的情况下,可通过将包括两种或更多种X阴离子中的每一种的该M前体溶解在有机溶剂中来制备用于本发明的有机溶液。然而,在这种前体不可获得的情况下,有必要制备分别包括两种或更多种A前体或两种或更多种M前体的水性溶液和/或有机溶液。在水性溶液的情况下,可通过将多种A前体(每种包括一种或多种X阴离子)溶解在单一溶剂(通常是水性溶剂)中来完成。可替代地,可通过将各自包括一种或多种X阴离子的一种或多种A前体分别溶解在两种或更多种溶剂中的每一种中,并随后将所得溶液合并来完成。类似地,在有机溶液的情况下,可通过将多种M前体(每种包括一种或多种X阴离子)溶解在单一溶剂(通常是有机溶剂)中来完成。可替代地,这可通过将一种或多种M前体(各自包括一种或多种X阴离子)分别溶解在两种或更多种溶剂中的每一种中,随后将所得溶液合并来完成。

[0240] 例如,本发明提供了一种生产结晶A/M/X材料的方法,该结晶A/M/X材料包括式

$[A]_a[M]_b[X]_c$ 的化合物,

[0241] 其中:

[0242] [A]包括A阳离子;

[0243] [M]包括M阳离子,两者均为金属或准金属阳离子;

[0244] [X]包括 X^I 阴离子和 X^{II} 阴离子,两者均为卤阴离子;

[0245] a是1至6的数;

[0246] b是1至6的数;且

[0247] c是1至18的数,

[0248] 所述方法包括:将包括含有 X^I 阴离子的M前体、第一有机溶剂和任选的氢卤酸的第一有机溶液与包括含有 X^{II} 阴离子的M前体、第二有机溶剂(其可以与第一有机溶剂相同或不同)和任选的氢卤酸的第二有机溶液合并以形成有机溶液;

[0249] 将包括A前体(含有 X^I 阴离子)和第一水性溶剂的第一水性溶液与包括A前体(含有 X^{II} 阴离子)和第二水性溶剂(其可与第一水性溶剂相同或不同)的第二水性溶液合并以形成水性溶液;和

[0250] a)使所述水性溶液与所述有机溶液接触;和

[0251] b)当所述水性溶液与所述有机溶液接触时允许形成沉淀物。

[0252] 本领域技术人员将理解,通过将不同的A前体和M前体合并以产生各自含有各种离子的水性溶液和有机溶液,在本发明的方法中,通过仅使一种水性溶液与仅一种有机溶液接触,就可以产生任何式 $[A]_a[M]_b[X]_c$ 的化合物。

[0253] 沉淀物的处理

[0254] 由本发明的方法所产生的沉淀物包括式 $[A]_a[M]_b[X]_c$ 的化合物。因此,该沉淀物本身是一种结晶A/M/X材料。然而,最初形成时的沉淀物存在于包括水性溶剂和有机溶剂的反应混合物中。反应混合物还可包括在溶液中的或为固体颗粒的一种或多种A前体、M前体或X前体。

[0255] 通常,最好将固体沉淀物从反应混合物的液体组分中分离出来。这可称为回收沉淀物。因此,通常情况下,该方法包括回收沉淀物。例如,该方法可包括一个或多个进一步的步骤以回收沉淀物。

[0256] 因此,在一些实施方式中,该方法可进一步包括过滤反应混合物以获得固体沉淀物。在其它实施方式中,该方法可包括离心反应混合物,并从离心过的反应混合物中倾倒入大部分或全部液体,以获得固体沉淀物。可替代地,在将大部分或全部液体从固体沉淀物中倾倒入出来之前,可以不经离心使沉淀物沉淀。这些技术的组合可用于从固体沉淀物中除去反应混合物的液体组分。

[0257] 如果仅仅将沉淀物从反应混合物中分离出来,则其中的结晶A/M/X材料可能会被溶剂的残留物、副产物、残留的A前体或M前体的固体颗粒或任何其它成分污染。因此,在沉淀物用于任何下游应用之前,例如在制造光电器件之前,优选从沉淀物中除去这些污染物。从沉淀物中除去污染物可称为纯化沉淀物。

[0258] 纯化沉淀物的示例性方法是对其进行洗涤。洗涤沉淀物涉及将沉淀物暴露于其在该方法的温度下很少溶解或不溶解的溶剂中,然后从沉淀物中除去洗涤溶剂(例如通过本文所述的倾倒入或过滤)。

[0259] 从反应混合物中回收沉淀物之前或之后,可对沉淀物进行洗涤。例如,可用溶剂对反应混合物进行稀释,并且随后可回收沉淀物。可替代地或附加地,可在洗涤前回收沉淀物。

[0260] 对沉淀物的洗涤可重复多次,如一次、两次、三次、四次或五次。

[0261] 在优选的实施方式中,本发明的方法包括:

[0262] c) 使包括A前体和水性溶剂的水性溶液与包括M前体和有机溶剂的有机溶液接触以形成反应混合物;

[0263] d) 当所述水性溶液与所述有机溶液接触时允许形成沉淀物;和

[0264] 从反应混合物中回收所述沉淀物,然后洗涤所述沉淀物。

[0265] 薄膜的形成

[0266] 本发明的方法形成的沉淀物可直接用于各种用途。然而,在本发明的特别优选的实施方式中,该方法涉及任选地纯化该沉淀物,并将该沉淀物用作形成包括结晶A/M/X材料的薄膜的起始材料。本发明人惊奇地发现,包括相同的结晶A/M/X材料的沉淀物的起始材料所形成的结晶A/M/X材料的薄膜具有可精细调整的特性,如可精细调整的峰值发射波长和发射强度。

[0267] 沉淀物可以作为构建薄膜的起始材料的一种方法是将沉淀物溶解在有机溶剂中形成成膜溶液,然后用该成膜溶液制备薄膜。

[0268] 因此,本发明的方法优选为制备所述结晶A/M/X材料薄膜的方法,该方法进一步包括:

[0269] c) 任选地洗涤所述沉淀物;

[0270] d) 将所述沉淀物溶解在有机溶剂中以形成成膜溶液;和

[0271] e) 将所述成膜溶液分散在基板上。

[0272] 溶解沉淀物的有机溶剂可以与含有M前体的有机溶液中存在的有机溶剂相同或不同。但通常,这两种有机溶剂是不同的。

[0273] 洗涤沉淀物的步骤是任选的(可以有该步骤也可以没有)。可直接用从反应混合物中回收的沉淀物制备成膜溶液。然而,洗涤可以去除痕量的A前体、M前体和X前体(如果存在的话)以及溶剂。这可以有助于确保精确控制薄膜中结晶A/M/X材料的化学计量。因此,在据此制备薄膜之前,优选洗涤沉淀物。

[0274] 在优选的实施方式中,本发明的方法是一种生产结晶A/M/X材料的薄膜的方法,该方法包括:

[0275] a) 使包括A前体和水性溶剂的水性溶液与包括M前体和有机溶剂的有机溶液接触;

[0276] b) 当所述水性溶液与所述有机溶液接触时允许形成沉淀物;

[0277] c) 回收并洗涤所述沉淀物;

[0278] d) 将所述沉淀物溶解在有机溶剂中以形成成膜溶液;以及

[0279] e) 将所述成膜溶液分散在基板上。

[0280] 成膜溶液可以通过任何方法分散在,或置于基板上。成膜溶液例如可倒在或滴在基板上。然而,根据既定的薄膜形成技术,方便的是在基板上旋涂成膜液以促进薄膜形成。因此,优选的是,步骤(e)包括在基板上旋涂所述成膜溶液。

[0281] 一旦成膜溶液被置于基板上,就能够形成一层薄的结晶膜。可以允许这种情况被

动发生。例如,可以简单地在环境条件(例如室温)下静置基板和在其上布置或分散的成膜溶液。通常会逐渐形成薄的晶体膜。尽管如此,为了获得薄膜,优选从成膜液中完全除去溶剂,使薄膜中不含溶剂。

[0282] 因此,在优选的实施方式中,该方法进一步包括:

[0283] f) 从所述基板上的所述成膜溶液中除去所述有机溶剂,

[0284] 优选地通过蒸发,优选地在15至150℃的温度下进行,还优选地进行至少1分钟。

[0285] 这个过程可能相当缓慢,并且优选的是通过加热来加速这个过程。因此,在优选的实施方式中,步骤(f)在至少20℃,例如至少50℃的温度下进行。例如,在步骤(f)中可以在50℃至120℃的温度下除去有机溶剂。

[0286] 加速溶剂损失和形成薄膜的其它方法包括施加降低的压力,例如0.5~0.99atm的压力。

[0287] 在另一实施方式中,不用制备可从中构建薄膜的成膜溶液,而是通过蒸汽沉积方法构建薄膜。因此,在本发明方法的进一步的实施方式中,该方法是生产结晶A/M/X材料的薄膜的方法,该方法进一步包括:

[0288] c') 任选地洗涤所述沉淀物;

[0289] d') 使所述沉淀物气化;和

[0290] e') 将气化的沉淀物沉积在基板上。

[0291] 如上所解释的,洗涤沉淀物的步骤是任选的,因为能够用直接从反应混合物中回收的沉淀物制备成膜溶液。然而,洗涤可以去除痕量的A前体、M前体和X前体(如果存在的话)以及溶剂。这可以有助于确保精确控制薄膜中结晶A/M/X材料的化学计量。因此,在据此制备薄膜之前,优选洗涤沉淀物。

[0292] 因此,在另一优选的实施方式中,本发明的方法是生产结晶A/M/X材料薄膜的方法,该方法包括:

[0293] a) 使包括A前体和水性溶剂的水性溶液与包括M前体和有机溶剂的有机溶液接触;

[0294] b) 当所述水性溶液与所述有机溶液接触时允许形成沉淀物;

[0295] c') 回收并洗涤所述沉淀物;

[0296] d') 使所述沉淀物气化;和

[0297] e') 将气化的沉淀物沉积在基板上。

[0298] 使沉淀物气化并将其置于基板上的方法是现有技术中已知的。通常,该方法包括加热包括任选洗涤的沉淀物的真空室,以形成蒸气,然后使该蒸气与基板接触。

[0299] 式 $[A]_a[M]_b[X]_c$ 的化合物

[0300] 本发明的方法生产结晶A/M/X材料,该结晶A/M/X材料包括式 $[A]_a[M]_b[X]_c$ 的化合物。式 $[A]_a[M]_b[X]_c$ 的化合物是结晶的。在该化合物中,[A]包括一种或多种A阳离子;[M]包括一种或多种M阳离子;[X]包括一种或多种X阴离子;a是1至6的数;b是1至6的数;且c是1至18的数。a通常为1至4的数,b通常为1至3的数,且c通常为1至8的数。

[0301] a、b和c中的每一个都可以是整数或不是整数。例如,a、b或c可以不是整数,这种情况下,化合物采用具有空位的结构,从而使晶格没有完全填充。本发明的方法对产品的化学计量提供了非常好的控制,因此非常适合形成其中a、b或c不是整数的结构(例如在一个或多个A、M或X位上有空位的结构)。因此,在一些实施方式中,a、b和c中的一个或多个为非整

数值。例如,a、b和c中的一个可以是非整数值。在一个实施方式中,a是非整数值。在另一实施方式中,b是非整数值。在另一实施方式中,c是非整数值。

[0302] 在其它实施方式中,a、b和c中的每一个都是整数值。因此,在一些实施方式中,a是1至6的整数;b是1至6的整数;且c是1至18的整数。a通常为1至4的整数,b通常为1至3的整数,且c通常为1至8的整数。

[0303] 一般来说,在式 $[A]_a[M]_b[X]_c$ 的化合物中:

[0304] [A]包括一种或多种A阳离子,该A阳离子例如可选自碱金属阳离子或有机一价阳离子。

[0305] [M]包括一种或多种M阳离子,其为选自以下的金属或准金属阳离子: Pd^{4+} 、 W^{4+} 、 Re^{4+} 、 Os^{4+} 、 Ir^{4+} 、 Pt^{4+} 、 Sn^{4+} 、 Pb^{4+} 、 Ge^{4+} 、 Te^{4+} 、 Bi^{3+} 、 Sb^{3+} 、 Ca^{2+} 、 Sr^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Fe^{2+} 、 Co^{2+} 、 Pd^{2+} 、 Ge^{2+} 、 Sn^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Yb^{2+} 和 Eu^{2+} ,优选选自 Sn^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Ge^{2+} 和 Ni^{2+} ;优选为 Pb^{2+} ;

[0306] [X]包括选自卤阴离子(例如 Cl^- 、 Br^- 和 I^-)、 O^{2-} 、 S^{2-} 、 Se^{2-} 和 Te^{2-} 中一种或多种X阴离子;

[0307] a是1至4的数;

[0308] b是1至3的数;且

[0309] c是1至8的数。

[0310] 优选地,式 $[A]_a[M]_b[X]_c$ 的化合物包括钙钛矿。优选地,式 $[A]_a[M]_b[X]_c$ 的化合物通常包括金属卤化物钙钛矿。

[0311] 通常,所述一种或多种A阳离子是一价阳离子,并且所述一种或多种M阳离子是二价阳离子。然而,其他离子电荷是可能的,从下面讨论的式 $[A]_a[M]_b[X]_c$ 的化合物的各种示例性实施方式中可以看出。

[0312] 通常, $a=1$, $b=1$ 且 $c=3$ 。因此,通常,结晶A/M/X材料包括式(I)的钙钛矿:

[0313] $[A][M][X]_3$ (I)

[0314] 其中:[A]包括一种或多种一价阳离子的A阳离子;[M]包括一种或多种金属或准金属二价阳离子的M阳离子;并且[X]包括一种或多种卤阴离子的阴离子。

[0315] [A]包括一种或多种A阳离子,这些阳离子可以是有机和/或无机的一价阳离子。在A物质是有机一价阳离子时,A通常选自 C_{1-10} 烷基铵、 C_{2-10} 烯基铵、 C_{1-10} 烷基亚胺离子、 C_{3-10} 环烷基铵和 C_{3-10} 环烷基亚胺离子,这些基团任选地被选自氨基、 C_{1-6} 烷基氨基、亚胺基、 C_{1-6} 烷基亚胺基、 C_{1-6} 烷基、 C_{2-6} 烯基、 C_{3-6} 环烷基和 C_{6-12} 芳基中的一种或多种取代基所取代。例如,A可以选自 $(CH_3NH_3)^+$ 、 $(CH_3CH_2NH_3)^+$ 、 $(CH_3CH_2CH_2NH_3)^+$ 、 $(N(CH_3)_4)^+$ 、 $(H_2N-C(H)=NH_2)^+$ 和 $(H_2N-C(CH_3)=NH_2)^+$ 。当A物质是无机一价阳离子时,A通常是碱金属一价阳离子(即周期表第1族中的金属的一价阳离子),例如 Cs^+ 或 Rb^+ 。

[0316] [A]通常包括一种、两种或三种A一价阳离子。优选地,A包括选自以下的单一阳离子: $(CH_3NH_3)^+$ 、 $(CH_3CH_2NH_3)^+$ 、 $(CH_3CH_2CH_2NH_3)^+$ 、 $(N(CH_3)_4)^+$ 、 $(H_2N-C(H)=NH_2)^+$ 、 $(H_2N-C(CH_3)=NH_2)^+$ 、 Cs^+ 和 Rb^+ 。可替代地,[A]可包括选自该组中的两种阳离子,例如 Cs^+ 和 $(H_2N-C(CH_3)=NH_2)^+$,或者 Cs^+ 和 $(H_2N-C(H)=NH_2)^+$,或者例如 Cs^+ 和 Rb^+ 。

[0317] [M]包括一种或多种M阳离子,它们是金属或准金属二价阳离子。例如,[M]可包括选自以下的M阳离子: Ca^{2+} 、 Sr^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Fe^{2+} 、 Co^{2+} 、 Pd^{2+} 、 Ge^{2+} 、 Sn^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Yb^{2+} 和 Eu^{2+} 。[M]通常包括一种或多种M阳离子,并且它们通常选自 Ca^{2+} 、 Sr^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Mn^{2+} 、

Fe^{2+} 、 Co^{2+} 、 Pd^{2+} 、 Ge^{2+} 、 Sn^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Yb^{2+} 和 Eu^{2+} ；优选为 Pb^{2+} 。

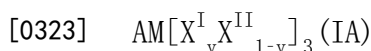
[0318] [X]包括一种或多种X阴离子。例如，[X]可以包括选自 F^- 、 Br^- 、 Cl^- 和 I^- 的阴离子。[X]通常包括一种、两种或三种X阴离子，并且这些阴离子通常选自 Br^- 、 Cl^- 和 I^- 。[X]例如可由两个X阴离子组成，例如Cl和Br，或Br和I，或Cl和I。

[0319] 在一个实施方式中，钙钛矿是式(IA)的钙钛矿：



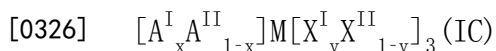
[0321] 其中， A^{I} 和 A^{II} 如上文关于A所定义的，其中M和X如上文所定义，并且其中，x大于0且小于1。在优选的实施方式中， A^{I} 和 A^{II} 各自选自 $(\text{CH}_3\text{NH}_3)^+$ 、 $(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_3)^+$ 、 $(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_3)^+$ 、 $(\text{N}(\text{CH}_3)_4)^+$ 、 $(\text{H}_2\text{N}-\text{C}(\text{H})=\text{NH}_2)^+$ 、 $(\text{H}_2\text{N}-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{NH}_2)^+$ 、 Cs^+ 和 Rb^+ ；M是 Pb^{2+} ，并且X选自 Br^- 、 Cl^- 和 I^- 。例如， A^{I} 和 A^{II} 可分别为 $(\text{H}_2\text{N}-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{NH}_2)^+$ 和 Cs^+ ，或者它们可分别为 Cs^+ 和 $(\text{H}_2\text{N}-\text{C}(\text{H})=\text{NH}_2)^+$ 。可替代地，它们可以分别为 Cs^+ 和 Rb^+ 。

[0322] 在一个实施方式中，钙钛矿是式(IB)的钙钛矿化合物：



[0324] 其中A和M如上定义，其中 X^{I} 和 X^{II} 如上关于X的定义，并且其中y大于0且小于1。在优选的实施方式中，A选自 $(\text{CH}_3\text{NH}_3)^+$ 、 $(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_3)^+$ 、 $(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_3)^+$ 、 $(\text{N}(\text{CH}_3)_4)^+$ 、 $(\text{H}_2\text{N}-\text{C}(\text{H})=\text{NH}_2)^+$ 、 $(\text{H}_2\text{N}-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{NH}_2)^+$ 、 Cs^+ 和 Rb^+ ；M是 Pb^{2+} ，并且 X^{I} 和 X^{II} 各自选自 Br^- 、 Cl^- 和 I^- 。

[0325] 在特别优选的实施方式中，钙钛矿是式(IC)的钙钛矿：



[0327] 其中， A^{I} 和 A^{II} 如上文关于A所定义的，M如上文所定义， X^{I} 和 X^{II} 如上文关于X所定义的，并且其中，x和y均大于0且小于1。在优选的实施方式中， A^{I} 和 A^{II} 各自选自 $(\text{CH}_3\text{NH}_3)^+$ 、 $(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_3)^+$ 、 $(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_3)^+$ 、 $(\text{N}(\text{CH}_3)_4)^+$ 、 $(\text{H}_2\text{N}-\text{C}(\text{H})=\text{NH}_2)^+$ 、 $(\text{H}_2\text{N}-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{NH}_2)^+$ 、 Cs^+ 和 Rb^+ ；M是 Pb^{2+} ，并且 X^{I} 和 X^{II} 各自选自 Br^- 、 Cl^- 和 I^- 。

[0328] 一般而言，在上式中，x为0.01至0.99。例如，x可以为0.05至0.95或0.1至0.9。类似地，在上式中，y通常为0.01至0.99。例如，y可以为0.05至0.95或0.1至0.9。在示例性实施方式中，x和y均为0.1至0.9。

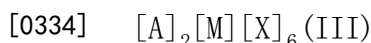
[0329] 在示例性实施方式中，式 $[\text{A}]_a [\text{M}]_b [\text{X}]_c$ 的化合物选自 CsPbBr_3 、 CsPbCl_3 、 CsPbI_3 、 $\text{CsPb}(\text{Br}_y \text{Cl}_{1-y})_3$ 、 $\text{CsPb}(\text{Br}_y \text{I}_{1-y})_3$ 、 $\text{CsPb}(\text{Cl}_y \text{I}_{1-y})_3$ 、 $(\text{Cs}_x \text{Rb}_{1-x})\text{PbBr}_3$ 、 $(\text{Cs}_x \text{Rb}_{1-x})\text{PbCl}_3$ 、 $(\text{Cs}_x \text{Rb}_{1-x})\text{PbI}_3$ 、 $(\text{Cs}_x \text{Rb}_{1-x})\text{Pb}(\text{Br}_y \text{Cl}_{1-y})_3$ 、 $(\text{Cs}_x \text{Rb}_{1-x})\text{Pb}(\text{Br}_y \text{I}_{1-y})_3$ 和 $(\text{Cs}_x \text{Rb}_{1-x})\text{Pb}(\text{Cl}_y \text{I}_{1-y})_3$ ，其中，x和y均大于0且小于1。优选地，在这些实施方式中，x为0.01至0.99，且y为0.01至0.99；更优选地，x为0.05至0.95，且y为0.05至0.95。

[0330] 在一个实施方式中，a=2，b=1且c=4。在该实施方式中，结晶A/M/X材料包括式(II)的化合物(“2D层状钙钛矿”)：



[0332] 其中：[A]包括一种或多种一价阳离子的A阳离子；[M]包括一种或多种金属或准金属二价阳离子的M阳离子；并且[X]包括一种或多种卤阴离子的X阴离子。在该实施方式中，A和M阳离子以及X阴离子如上文关于式(I)的钙钛矿所定义。

[0333] 在另一个实施方式中，a=2，b=1且c=6。在该实施方式中，结晶A/M/X材料在该情况下可以包括式(III)的六卤代金属盐：



[0335] 其中:[A]包括一种或多种一价阳离子的A阳离子;[M]包括一种或多种金属或准金属四价阳离子的M阳离子;并且[X]包括一种或多种卤阴离子的X阴离子。

[0336] 在一个优选的实施方式中,式(III)的六卤代金属盐可以是混合的一价阳离子的六卤代金属盐。在混合的一价阳离子的六卤代金属盐中,[A]包括至少两种一价阳离子的A阳离子;[M]包括至少一种金属或准金属四价阳离子的M阳离子(并且通常[M]包括金属或准金属四价阳离子的单一M阳离子);并且[X]包括至少一种卤阴离子的X阴离子(并且通常[X]包括单一卤阴离子或两种类型的卤阴离子)。在混合金属的六卤代金属盐中,[A]包括至少一种一价阳离子(并且通常[A]是单一一价阳离子或两种类型的一价阳离子);[M]包括至少两种金属或准金属四价阳离子(例如 Ge^{4+} 和 Sn^{4+});并且[X]包括至少一种卤阴离子(并且通常[X]是单一卤阴离子或两种类型的卤阴离子)。在混合金属的六卤代金属盐中,[A]包括至少一种一价阳离子(并且通常,[A]是单一一价阳离子或两种类型的一价阳离子);[M]包括至少一种金属或准金属四价阳离子(并且通常,[M]是单一金属四价阳离子);并且[X]包括至少两种卤阴离子,例如 Br^- 和 Cl^- 或者 Br^- 和 I^- 。

[0337] [A]可以包括选自任何合适的一价阳离子中的至少一种A一价阳离子,例如对于上述钙钛矿而言的那些。在六卤代金属盐的情况下,A阳离子各自通常选自 Li^+ 、 Na^+ 、 K^+ 、 Rb^+ 、 Cs^+ 、 NH_4^+ 和单价有机阳离子。单价有机阳离子是带单个正电荷的有机阳离子,例如,其具有的分子量不大于500g/mol。例如,[A]可以是选自 Li^+ 、 Na^+ 、 K^+ 、 Rb^+ 、 Cs^+ 、 NH_4^+ 和单价有机阳离子中的单一A阳离子。[A]优选包括至少一种A阳离子,该A阳离子为选自 Rb^+ 、 Cs^+ 、 NH_4^+ 和单价有机阳离子中的一价阳离子。例如,[A]可以是选自 Li^+ 、 Na^+ 、 K^+ 、 Rb^+ 、 Cs^+ 和 NH_4^+ 的单一无机A一价阳离子。在另一个实施方式中,[A]可以是至少一种一价有机A阳离子。例如,[A]可以是单个一价有机A阳离子。在一个实施方式中,[A]是 $(\text{CH}_3\text{NH}_3)^+$ 。在另一个实施方式中,[A]是 $(\text{H}_2\text{N}-\text{C}(\text{H})=\text{NH}_2)^+$ 。

[0338] 优选地,[A]包括两种或更多种类型的A阳离子。[A]可以是单一A一价阳离子,或者确实也可以是两种A一价阳离子,每一种情况下均独立地选自 K^+ 、 Rb^+ 、 Cs^+ 、 NH_4^+ 、 $(\text{CH}_3\text{NH}_3)^+$ 、 $(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_3)^+$ 、 $(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_3)^+$ 、 $(\text{N}(\text{CH}_3)_4)^+$ 、 $(\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_4)^+$ 、 $(\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)_4)^+$ 、 $(\text{H}_2\text{N}-\text{C}(\text{H})=\text{NH}_2)^+$ 和 $(\text{H}_2\text{N}-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{NH}_2)^+$ 。

[0339] [M]可包括一种或多种M阳离子,它们选自合适的金属或准金属四价阳离子。金属包括元素周期表中第3至12族元素和Ga、In、Tl、Sn、Pb、Bi和Po。准金属包括Si、Ge、As、Sb和Te。例如,[M]可包括至少一种M阳离子,该M阳离子是选自以下的金属或准金属四价阳离子: Ti^{4+} 、 V^{4+} 、 Mn^{4+} 、 Fe^{4+} 、 Co^{4+} 、 Zr^{4+} 、 Nb^{4+} 、 Mo^{4+} 、 Ru^{4+} 、 Rh^{4+} 、 Pd^{4+} 、 Hf^{4+} 、 Ta^{4+} 、 W^{4+} 、 Re^{4+} 、 Os^{4+} 、 Ir^{4+} 、 Pt^{4+} 、 Sn^{4+} 、 Pb^{4+} 、 Po^{4+} 、 Si^{4+} 、 Ge^{4+} 和 Te^{4+} 。通常,[M]包括选自 Pd^{4+} 、 W^{4+} 、 Re^{4+} 、 Os^{4+} 、 Ir^{4+} 、 Pt^{4+} 、 Sn^{4+} 、 Pb^{4+} 、 Ge^{4+} 和 Te^{4+} 中的至少一种金属或准金属四价阳离子。例如,[M]可以是选自 Pd^{4+} 、 W^{4+} 、 Re^{4+} 、 Os^{4+} 、 Ir^{4+} 、 Pt^{4+} 、 Sn^{4+} 、 Pb^{4+} 、 Ge^{4+} 和 Te^{4+} 中的单一金属或准金属四价阳离子。

[0340] 通常,[M]包括至少一种M阳离子,该M阳离子是选自 Sn^{4+} 、 Te^{4+} 、 Ge^{4+} 和 Re^{4+} 中的金属或准金属四价阳离子。在一个实施方式中,[M]包括至少一种M阳离子,该M阳离子是选自 Pb^{4+} 、 Sn^{4+} 、 Te^{4+} 、 Ge^{4+} 和 Re^{4+} 中的金属或准金属四价阳离子。例如,[M]可包括M阳离子,该M阳离子是选自 Pb^{4+} 、 Sn^{4+} 、 Te^{4+} 和 Ge^{4+} 中的至少一种金属或准金属四价阳离子。优选地,[M]包括选自 Sn^{4+} 、 Te^{4+} 和 Ge^{4+} 中的至少一种金属或准金属四价阳离子。如上所讨论的,六卤代金属盐化合物可以是混合金属或单一金属的六卤代金属盐。优选地,该六卤代金属盐化合物为单一金

属六卤代金属盐化合物。更优选地, [M]是选自 Sn^{4+} 、 Te^{4+} 和 Ge^{4+} 的单一金属或准金属四价阳离子。例如, [M]可以是单一金属或准金属四价阳离子, 其为 Te^{4+} 。例如, [M]可以是单一金属或准金属四价阳离子, 其为 Ge^{4+} 。最优选地, [M]可以是单一金属或准金属四价阳离子, 其为 Sn^{4+} 。

[0341] [X]可包括至少一种X阴离子, 该阴离子是卤阴离子。因此, [X]包括选自 F^- 、 Cl^- 、 Br^- 和 I^- 中的至少一种卤阴离子。通常, [X]包括至少一种选自 Cl^- 、 Br^- 和 I^- 的卤阴离子。六卤代金属盐化合物可以是混合卤化物的六卤代金属盐或单一卤化物的六卤代金属盐。如果六卤代金属盐是混合的, 则[X]包括选自 F^- 、 Cl^- 、 Br^- 和 I^- 中的两种、三种或四种卤阴离子。通常, 在混合卤化物的化合物中, [X]包括选自 F^- 、 Cl^- 、 Br^- 和 I^- 中的两种卤阴离子。

[0342] 在一些实施方式中, [A]是单一一价阳离子, 并且[M]是单一金属或准金属的四价阳离子。因此, 该结晶材料例如可包括式(IIIA)的六卤代金属盐化合物:

[0343] $\text{A}_2\text{M}[\text{X}]_6$ (IIIA)

[0344] 其中:A为一价阳离子;M为金属或准金属四价阳离子;并且[X]为至少一种卤阴离子。[X]可为选自 F^- 、 Cl^- 、 Br^- 和 I^- 中的一种、两种或三种卤阴离子, 并且优选选自 Cl^- 、 Br^- 和 I^- 。在式(IIIA)中, [X]优选选自 Cl^- 、 Br^- 和 I^- 中的一种或两种卤阴离子。

[0345] 例如, 该结晶材料可包括或基本上由式(IIIB)的六卤代金属盐化合物组成:

[0346] $\text{A}_2\text{MX}_{6-y}\text{X}'_y$ (IIIB)

[0347] 其中:A为一价阳离子(即第二阳离子);M为金属或准金属四价阳离子(即第一阳离子);X和X'各自独立地是(不同的)卤阴离子(即两种第二阴离子), 且y为0至6。当y为0或6时, 六卤代金属盐化合物为单一卤化物的化合物。当y为0.01至5.99时, 该化合物为混合卤化物的六卤代金属盐化合物。当该化合物是混合卤化物的化合物时, y可以为0.05至5.95。例如, y可以为1.00至5.00。

[0348] 例如, 六卤代金属盐化合物可以是 $\text{A}_2\text{SnF}_{6-y}\text{Cl}_y$ 、 $\text{A}_2\text{SnF}_{6-y}\text{Br}_y$ 、 $\text{A}_2\text{SnF}_{6-y}\text{I}_y$ 、 $\text{A}_2\text{SnCl}_{6-y}\text{Br}_y$ 、 $\text{A}_2\text{SnCl}_{6-y}\text{I}_y$ 、 $\text{A}_2\text{SnBr}_{6-y}\text{I}_y$ 、 $\text{A}_2\text{TeF}_{6-y}\text{Cl}_y$ 、 $\text{A}_2\text{TeF}_{6-y}\text{Br}_y$ 、 $\text{A}_2\text{TeF}_{6-y}\text{I}_y$ 、 $\text{A}_2\text{TeCl}_{6-y}\text{Br}_y$ 、 $\text{A}_2\text{TeCl}_{6-y}\text{I}_y$ 、 $\text{A}_2\text{TeBr}_{6-y}\text{I}_y$ 、 $\text{A}_2\text{GeF}_{6-y}\text{Cl}_y$ 、 $\text{A}_2\text{GeF}_{6-y}\text{Br}_y$ 、 $\text{A}_2\text{GeF}_{6-y}\text{I}_y$ 、 $\text{A}_2\text{GeCl}_{6-y}\text{Br}_y$ 、 $\text{A}_2\text{GeCl}_{6-y}\text{I}_y$ 、 $\text{A}_2\text{GeBr}_{6-y}\text{I}_y$ 、 $\text{A}_2\text{ReF}_{6-y}\text{Cl}_y$ 、 $\text{A}_2\text{ReF}_{6-y}\text{Br}_y$ 、 $\text{A}_2\text{ReF}_{6-y}\text{I}_y$ 、 $\text{A}_2\text{ReCl}_{6-y}\text{Br}_y$ 、 $\text{A}_2\text{ReCl}_{6-y}\text{I}_y$ or $\text{A}_2\text{ReBr}_{6-y}\text{I}_y$, 其中:A是 K^+ 、 Rb^+ 、 Cs^+ 、 $(\text{R}^1\text{NH}_3)^+$ 、 $(\text{NR}^2_4)^+$ 或 $(\text{H}_2\text{N}-\text{C}(\text{R}^1)=\text{NH}_2)$, 其中, R^1 是H、取代或未取代的 C_{1-20} 烷基、或取代或未取代的芳基, 且 R^2 是取代或未取代的 C_{1-10} 烷基;且y为0至6。任选地, y为0.01至5.99。如果六卤代金属盐化合物是混合卤化物的化合物, 则y通常为1.00至5.00。A可如上所定义。例如, A可以是 Cs^+ 、 NH_4^+ 、 $(\text{CH}_3\text{NH}_3)^+$ 、 $(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_3)^+$ 、 $(\text{N}(\text{CH}_3)_4)^+$ 、 $(\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_4)^+$ 、 $(\text{H}_2\text{N}-\text{C}(\text{H})=\text{NH}_2)^+$ 或 $(\text{H}_2\text{N}-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{NH}_2)^+$, 例如为 Cs^+ 、 NH_4^+ 、或 $(\text{CH}_3\text{NH}_3)^+$ 。

[0349] 六卤代金属盐化合物通常可以是 $\text{A}_2\text{SnF}_{6-y}\text{Cl}_y$ 、 $\text{A}_2\text{SnF}_{6-y}\text{Br}_y$ 、 $\text{A}_2\text{SnF}_{6-y}\text{I}_y$ 、 $\text{A}_2\text{SnCl}_{6-y}\text{Br}_y$ 、 $\text{A}_2\text{SnCl}_{6-y}\text{I}_y$ 、or $\text{A}_2\text{SnBr}_{6-y}\text{I}_y$, 其中:A是 K^+ 、 Rb^+ 、 Cs^+ 、 $(\text{R}^1\text{NH}_3)^+$ 、 $(\text{NR}^2_4)^+$ 或 $(\text{H}_2\text{N}-\text{C}(\text{R}^1)=\text{NH}_2)$, 或者, A如本文所定义, 其中, R^1 是H、取代或未取代的 C_{1-20} 烷基基团、或取代或未取代的芳基基团, 或者 R^2 是取代或未取代的 C_{1-10} 烷基基团;且y为0至6。

[0350] 在一个实施方式中, 六卤代金属盐化合物是 $\text{A}_2\text{GeF}_{6-y}\text{Cl}_y$ 、 $\text{A}_2\text{GeF}_{6-y}\text{Br}_y$ 、 $\text{A}_2\text{GeF}_{6-y}\text{I}_y$ 、 $\text{A}_2\text{GeCl}_{6-y}\text{Br}_y$ 、 $\text{A}_2\text{GeCl}_{6-y}\text{I}_y$ 或 $\text{A}_2\text{GeBr}_{6-y}\text{I}_y$, 其中:A是 K^+ 、 Rb^+ 、 Cs^+ 、 $(\text{R}^1\text{NH}_3)^+$ 、 $(\text{NR}^2_4)^+$ 或 $(\text{H}_2\text{N}-\text{C}(\text{R}^1)=\text{NH}_2)$, 或者, A如本文所定义, 其中, R^1 是H、取代或未取代的 C_{1-20} 烷基基团、或取代或未取代的芳基基团, 且 R^2 是取代或未取代的 C_{1-10} 烷基基团;且y为0至6。

[0351] 六卤代金属盐化合物例如可以是 $A_2TeF_{6-y}Cl_y$ 、 $A_2TeF_{6-y}Br_y$ 、 $A_2TeF_{6-y}I_y$ 、 $A_2TeCl_{6-y}Br_y$ 、 $A_2TeCl_{6-y}I_y$ 、or $A_2TeBr_{6-y}I_y$ ，其中：A是 K^+ 、 Rb^+ 、 Cs^+ 、 $(R^1NH_3)^+$ 、 $(NR_4^2)^+$ 或 $(H_2N-C(R^1)=NH_2)$ ，或者，A如本文所定义，其中， R^1 是H、取代或未取代的 C_{1-20} 烷基基团、或取代或未取代的芳基基团，且 R^2 是取代或未取代的 C_{1-10} 烷基基团；且y为0至6或者y如本文所定义。

[0352] 通常，y为1.50至2.50。例如，y可以为1.80至2.20。如果使用两个当量的AX'和一个当量的 MX_4 生产化合物，会出现这种情况，如下文所讨论。

[0353] 在一些实施方式中，所有的离子都是单一阴离子。因此，该结晶材料可包括或基本上由式(IIIC)的六卤代金属盐化合物组成。

[0354] A_2MX_6 (IIIC)

[0355] 其中：A为一价阳离子；M为金属或准金属四价阳离子；并且X为卤阴离子。A、M和X可如本文所定义。

[0356] 该六卤代金属盐化合物可以是 A_2SnF_6 、 A_2SnCl_6 、 A_2SnBr_6 、 A_2SnI_6 、 A_2TeF_6 、 A_2TeCl_6 、 A_2TeBr_6 、 A_2TeI_6 、 A_2GeF_6 、 A_2GeCl_6 、 A_2GeBr_6 、 A_2GeI_6 、 A_2ReF_6 、 A_2ReCl_6 、 A_2ReBr_6 或 A_2ReI_6 ，其中：A是 K^+ 、 Rb^+ 、 Cs^+ 、 $(R^1NH_3)^+$ 、 $(NR_4^2)^+$ 或 $(H_2N-C(R^1)=NH_2)$ ，其中， R^1 是H、取代或未取代的 C_{1-20} 烷基基团、或取代或未取代的芳基基团，且 R^2 是取代或未取代的 C_{1-10} 烷基基团。A可如本文所定义。优选地，六卤代金属盐化合物为 Cs_2SnI_6 、 Cs_2SnBr_6 、 $Cs_2SnBr_{6-y}I_y$ 、 $Cs_2SnCl_{6-y}I_y$ 、 $Cs_2SnCl_{6-y}Br_y$ 、 $(CH_3NH_3)_2SnI_6$ 、 $(CH_3NH_3)_2SnBr_6$ 、 $(CH_3NH_3)_2SnBr_{6-y}I_y$ 、 $(CH_3NH_3)_2SnCl_{6-y}I_y$ 、 $(CH_3NH_3)_2SnCl_{6-y}Br_y$ 、 $(H_2N-C(H)=NH_2)_2SnI_6$ 、 $(H_2N-C(H)=NH_2)_2SnBr_6$ 、 $(H_2N-C(H)=NH_2)_2SnBr_{6-y}I_y$ 、 $(H_2N-C(H)=NH_2)_2SnCl_{6-y}I_y$ 或 $(H_2N-C(H)=NH_2)_2SnCl_{6-y}Br_y$ ，其中，y为0.01至5.99。例如，六卤代金属盐化合物可以是 $(CH_3NH_3)_2SnI_6$ 、 $(CH_3NH_3)_2SnBr_6$ 、 $(CH_3NH_3)_2SnCl_6$ 、 $(H_2N-C(H)=NH_2)_2SnI_6$ 、 $(H_2N-C(H)=NH_2)_2SnBr_6$ 或 $(H_2N-C(H)=NH_2)_2SnCl_6$ 。六卤代金属盐化合物可以是 Cs_2SnI_6 、 Cs_2SnBr_6 、 $Cs_2SnCl_{6-y}Br_y$ 、 $(CH_3NH_3)_2SnI_6$ 、 $(CH_3NH_3)_2SnBr_6$ 或 $(H_2N-C(H)=NH_2)_2SnI_6$ 。

[0357] 结晶A/M/X材料可包括铋或锑卤代金属盐。例如，结晶A/M/X材料可包括卤代金属盐化合物，所述卤代金属盐化合物包括：(i) 一种或多种一价阳离子([A])或一种或多种二价阳离子([B])；(ii) 一种或多种金属或准金属三价阳离子([M])；和(iii) 一种或多种卤阴离子([X])；该化合物可以是式 $BBiX_5$ 、 B_2BiX_7 或 B_3BiX_9 的化合物，其中B是 $(H_3NCH_2NH_3)^{2+}$ 、 $(H_3N(CH_2)_2NH_3)^{2+}$ 、 $(H_3N(CH_2)_3NH_3)^{2+}$ 、 $(H_3N(CH_2)_4NH_3)^{2+}$ 、 $(H_3N(CH_2)_5NH_3)^{2+}$ 、 $(H_3N(CH_2)_6NH_3)^{2+}$ 、 $(H_3N(CH_2)_7NH_3)^{2+}$ 、 $(H_3N(CH_2)_8NH_3)^{2+}$ 或 $(H_3N-C_6H_4-NH_3)^{2+}$ ，且X为 I^- 、 Br^- 或 Cl^- ，优选为 I^- 。

[0358] 在又一实施方式中，本发明的结晶A/M/X材料可以是双钙钛矿。这样的化合物定义于WO 2017/037448中，其全部内容通过引用并入本文。通常，该化合物是式(IV)的双钙钛矿化合物：

[0359] $[A]_2[B^+][B^{3+}][X]_6$ (IV)；

[0360] 其中：[A]包括一种或多种如本文定义的一价阳离子的A阳离子； $[B^+]$ 和 $[B^{3+}]$ 相当于[M]，其中M包括一种或多种一价阳离子的M阳离子和一种或多种三价阳离子的M阳离子；且[X]包括一种或多种卤阴离子的X阴离子。

[0361] 包括在 $[B^+]$ 中的一种或多种一价阳离子的M阳离子是通常选自金属和准金属的一价阳离子。优选地，一价阳离子的一种或多种M阳离子选自 Li^+ 、 Na^+ 、 K^+ 、 Rb^+ 、 Cs^+ 、 Cu^+ 、 Ag^+ 、 Au^+ 和 Hg^+ 。更优选地，一价阳离子的一种或多种M阳离子选自 Cu^+ 、 Ag^+ 和 Au^+ 。最优选地，一价阳离子的一种或多种M阳离子选自 Ag^+ 和 Au^+ 。例如， $[B^+]$ 可以是一价阳离子 Ag^+ ，或者 $[B^+]$ 可以是一

价阳离子 Au^+ 。

[0362] 包括在 $[\text{B}^{3+}]$ 中的三价阳离子的一种或多种M阳离子是通常选自金属和准金属的三价阳离子。优选地,三价阳离子的一种或多种M阳离子选自 Bi^{3+} 、 Sb^{3+} 、 Cr^{3+} 、 Fe^{3+} 、 Co^{3+} 、 Ga^{3+} 、 As^{3+} 、 Ru^{3+} 、 Rh^{3+} 、 In^{3+} 、 Ir^{3+} 和 Au^{3+} 。更优选地,三价阳离子的一种或多种M阳离子选自 Bi^{3+} 和 Sb^{3+} 。例如, $[\text{B}^{3+}]$ 可以是三价阳离子,其为 Bi^{3+} ,或者 $[\text{B}^{3+}]$ 可以是三价阳离子,其为 Sb^{3+} 。与铅等重金属相比,铋具有相对较低的毒性。在一些实施方式中,一价阳离子(在 $[\text{B}^+]$ 中)的一种或多种M阳离子选自 Cu^+ 、 Ag^+ 和 Au^+ ,而三价阳离子(在 $[\text{B}^{3+}]$ 中)的一种或多种M阳离子选自 Bi^{3+} 和 Sb^{3+} 。

[0363] 示例性的双钙钛矿是 $\text{Cs}_2\text{BiAgBr}_6$ 。

[0364] 通常,当化合物是双钙钛矿时,它是式(IVa)的化合物:

[0365] $\text{A}_2\text{B}^+\text{B}^{3+}[\text{X}]_6$ (IVa);

[0366] 其中:A阳离子如本文所定义; B^+ 是如本文所定义的一价阳离子的M阳离子; B^{3+} 是如本文所定义的三价阳离子的M阳离子; $[\text{X}]$ 包括一种或多种X阴离子,它们是卤阴离子,例如是两种或更多种卤阴离子,优选为单一卤阴离子。

[0367] 在另一个实施方式中,该化合物可以是式(V)的层状双钙钛矿化合物:

[0368] $[\text{A}]_4[\text{B}^+][\text{B}^{3+}][\text{X}]_8$ (V);

[0369] 其中: $[\text{A}]$ 、 $[\text{B}^+]$ 、 $[\text{B}^{3+}]$ 和 $[\text{X}]$ 如上所定义。在一些实施方式中,层状双钙钛矿化合物是式(Va)的双钙钛矿化合物:

[0370] $\text{A}_4\text{B}^+\text{B}^{3+}[\text{X}]_8$ (Va);

[0371] 其中:A阳离子如本文所定义; B^+ 是如本文所定义的一价阳离子的M阳离子; B^{3+} 是如本文所定义的三价阳离子的M阳离子; $[\text{X}]$ 包括一种或多种X阴离子,它们是卤阴离子,例如是两种或更多种卤阴离子,优选为单一卤阴离子或两种卤阴离子。

[0372] 在另一实施方式中,该化合物可以是式(VI)的化合物:

[0373] $[\text{A}]_4[\text{M}][\text{X}]_6$ (VI);

[0374] 其中: $[\text{A}]$ 、 $[\text{M}]$ 和 $[\text{X}]$ 如上文所定义(例如,关于式(I)或(II)的化合物)。然而,优选地,该化合物不是式(VI)的化合物。在该化合物是式(VI)的化合物情况下,该化合物可以优选为式(VIA)的化合物,

[0375] $[\text{A}^{\text{I}}\text{A}^{\text{II}}]_4[\text{M}][\text{X}]_6$ (VIA);

[0376] 即,其中 $[\text{A}]$ 包括两种类型的A一价阳离子的化合物。在其他优选的实施方式中,式(VI)的化合物可以是式(VIB)的化合物:

[0377] $[\text{A}]_4[\text{M}][\text{X}^{\text{I}}\text{X}^{\text{II}}]_6$ (VIB);

[0378] 即,其中 $[\text{X}]$ 包括两种类型的X阴离子的式(VI)的化合物。在另一些优选的实施方式中,式(VI)的化合物可以是式(VIC)的化合物:

[0379] $[\text{A}^{\text{I}}\text{A}^{\text{II}}]_4[\text{M}][\text{X}^{\text{I}}\text{X}^{\text{II}}]_6$ (VIC);

[0380] 即,其中 $[\text{A}]$ 包括两种类型的A一价阳离子且 $[\text{X}]$ 包括两种类型的阴离子的式(VI)的化合物。在式(VIa)、(Vib)和(VIc)中,对于每一个而言: $[\text{A}]$ 、 $[\text{M}]$ 和 $[\text{X}]$ 如上文所定义(例如,关于式(I)或(II)的化合物)。

[0381] 在另一个实施方式中, $a=1$, $b=1$ 且 $c=4$ 。在该实施方式中,结晶A/M/X材料在该情况下可以包括式(VII)的化合物:

[0382] $[A][M][X]_4$ (VII)

[0383] 其中:[A]包括一种或多种一价阳离子的A阳离子;[M]包括一种或多种金属或准金属三价阳离子的M阳离子;并且[X]包括一种或多种卤阴离子的X阴离子。A一价阳离子和M三价阳离子如本文所定义。示例性的式(VII)的化合物是 $AgBiI_4$ 。

[0384] 应当理解,本发明还涵盖生产上述结构(I)、(II)、(III)、(IV)、(V)、(VI)和(VII)的变型的方法,其中,相关的a、b和c的一个或多个值是非整数值。

[0385] 优选地,式 $[A]_a[M]_b[X]_c$ 的化合物是式 $[A][M][X]_3$ 的化合物、式 $[A]_4[M][X]_6$ 的化合物或式 $[A]_2[M][X]_6$ 的化合物。例如,在优选的实施方式中,式 $[A]_a[M]_b[X]_c$ 的化合物是式(IA)、(IB)、(IC)、(IIIA)、(IIIB)、(IIIC)、(VIA)、(VIB)或(VIC)的化合物。

[0386] 在一些实施方式中,式 $[A]_a[M]_b[X]_c$ 的化合物是其中[A]包括两个或更多个不同的A阳离子的化合物。例如,[A]可包含两种类型的阳离子。在一些实施方式中,式 $[A]_a[M]_b[X]_c$ 的化合物是其中[X]包括两种或更多种不同的X阴离子的化合物。例如,[X]可含有两种类型的阴离子,例如卤阴离子。在这些实施方式的一个方面,式 $[A]_a[M]_b[X]_c$ 的化合物是其中[A]包括两种或更多种不同的A阳离子且[X]包括两种或更多种不同的X阴离子的化合物。例如,[A]可含有两种类型的A阳离子和两种类型的X阴离子(例如两种类型的卤阴离子)。本发明的方法对生产具有混合阳离子或混合卤化物位点的化合物和材料特别有用,因为与利用单一溶剂的常规方法相比,化学计量能够更仔细地被控制。

[0387] 在优选的实施方式中,[A]包括 Cs^+ 和 Rb^+ ;例如,[A]可以由 Cs^+ 和 Rb^+ 组成。在另一优选的实施方式中,[X]包括两个卤阴离子,优选为 Br^- 和 Cl^- ;例如,[X]可以由 Br^- 和 Cl^- 组成。在这些实施方式的优选方面,[A]包括 Cs^+ 和 Rb^+ ,且[X]包括两种卤阴离子,优选为 Br^- 和 Cl^- 。在特别优选的示例中,[A]由 Cs^+ 和 Rb^+ 组成,且[X]由两种卤阴离子组成,例如 Br^- 和 Cl^- 。在本段的每个实施方式中,式 $[A]_a[M]_b[X]_c$ 的化合物优选为式 $[A][M][X]_3$; $[A]_2[M][X]_6$ 和 $[A]_4[M][X]_6$ 的化合物。

[0388] 通常,每种A阳离子选自:碱金属阳离子,以及任选取代的 C_{1-10} 烷基铵、 C_{2-10} 烯基铵、 C_{1-10} 烷基亚胺离子、 C_{3-10} 环烷基铵和 C_{3-10} 环烷基亚胺离子,其中所述取代指被选自氨基、 C_{1-6} 烷基氨基、亚胺基、 C_{1-6} 烷基亚胺基、 C_{1-6} 烷基、 C_{2-6} 烯基、 C_{3-6} 环烷基和 C_{6-12} 芳基中的一种或多种取代基所取代。优选地,每种A阳离子选自 Cs^+ 、 Rb^+ 、甲基铵、乙基铵、丙基铵、丁基铵、戊基铵、己基铵、庚基铵、辛基铵和胍基亚胺离子。通常,[A]包括一种、两种或三种A阳离子;优选地,[A]是一种A阳离子。优选地,每种A阳离子都是一价阳离子。

[0389] 一般来说,每种金属或准金属M阳离子选自 Li^+ 、 Na^+ 、 K^+ 、 Rb^+ 、 Cs^+ 、 Cu^+ 、 Ag^+ 、 Au^+ 、 Hg^+ 、 Ca^{2+} 、 Sr^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Fe^{2+} 、 Co^{2+} 、 Pd^{2+} 、 Ge^{2+} 、 Sn^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Yb^{2+} 、 Eu^{2+} 、 Bi^{3+} 、 Sb^{3+} 、 Cr^{3+} 、 Fe^{3+} 、 Co^{3+} 、 Ga^{3+} 、 As^{3+} 、 Ru^{3+} 、 Rh^{3+} 、 In^{3+} 、 Ir^{3+} 和 Au^{3+} 。通常,每种金属或准金属M阳离子选自 Ca^{2+} 、 Sr^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Fe^{2+} 、 Co^{2+} 、 Pd^{2+} 、 Ge^{2+} 、 Sn^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Yb^{2+} 和 Eu^{2+} ,优选选自 Sn^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Ge^{2+} 和 Ni^{2+} ;特别优选为 Pb^{2+} 。

[0390] 通常每种X阴离子选自 F^- 、 Cl^- 、 Br^- 或 I^- ,优选为 Cl^- 或 Br^- 。

[0391] A前体和M前体

[0392] A前体是包括存在于[A]中的一种或多种A阳离子的化合物。在[A]包括一种类型的A阳离子的情况下,通常在本发明的方法中利用一种A前体,并且该A前体通常由该A阳离子与一种或多种反离子一起组成。在[A]包括两种或更多种类型的A阳离子的情况下,在本发

明的方法中可利用一种或多种A前体。每种A前体可包括存在于[A]中的两种或更多种A阳离子中的一种或多种。一般来说,每种A前体包括一种或两种A阳离子。优选地,每种A前体包括一种类型的A阳离子,因为通常市场可获得高纯度的这种前体。

[0393] A前体能够与一种或多种M前体,并且任选地还能与一种或多种另外的A前体和一种或多种X前体反应,以产生如本文所定义的结晶A/M/X材料。

[0394] 优选地,该A前体或每种A前体是该A阳离子或A阳离子之一的卤化物盐。即,优选地,该A前体或每种A前体是包括以下各项的化合物:

[0395] (i) 存在于[A]中的A阳离子,或者,在[A]包括两种或更多种A阳离子的情况下,存在于[A]中的一种或多种A阳离子;和

[0396] (ii) 一种或多种卤阴离子,优选选自 Cl^- 、 Br^- 和 I^- 。

[0397] 通常,该A前体或每种A前体包括一种或两种卤阴离子,优选一种卤阴离子。

[0398] 因此,在示例性的实施方式中,每种A前体含一种或两种如本文所定义的A阳离子和一种或两种优选选自 Cl^- 、 Br^- 和 I^- 的卤阴离子;在一个特别优选的实施方式中,每种A前体含有一种如本文所定义的A阳离子和一种优选选自 Cl^- 、 Br^- 和 I^- 的卤阴离子。

[0399] M前体是包括存在于[M]中的一种或多种M阳离子的化合物。在[M]包括一种类型的M阳离子的情况下,通常在本发明的方法中利用一种M前体,并且该M前体通常由该M阳离子与一种或多种反离子一起组成。在[M]包括两种或更多种类型的M阳离子的情况下,在本发明的方法中可利用一种或多种M前体。每种M前体可包括存在于[M]中的两种或更多种A阳离子中的一种或多种。一般来说,每种M前体包括一种或两种M阳离子。优选地,每种M前体包括一种类型的M阳离子,因为通常市场可获得高纯度的这种前体。

[0400] M前体能够与一种或多种A前体,并且任选地还能与一种或多种另外的M前体和一种或多种X前体反应,以产生如本文所定义的结晶A/M/X材料。

[0401] 优选地,该M前体或每种M前体是该M阳离子或M阳离子之一的卤化物盐。即,优选地,该M前体或每种M前体是包括以下各项的化合物:

[0402] (i) 存在于[M]中的M阳离子,或者,在[M]包括两种或更多种M阳离子的情况下,存在于[M]中的一种或多种M阳离子;和

[0403] (ii) 一种或多种卤阴离子,优选选自 Cl^- 、 Br^- 和 I^- 。

[0404] 通常,该M前体或每种M前体包括一种或两种卤阴离子,优选一种卤阴离子。

[0405] 因此,在一个示例性的实施方式中,每种M前体包括一种或两种如本文所定义的M阳离子和一种或两种优选选自 Cl^- 、 Br^- 和 I^- 的卤阴离子;在一个特别优选的实施方式中,每种M前体含有一种如本文所定义的M阳离子和一种优选选自 Cl^- 、 Br^- 和 I^- 的卤阴离子。在示例性的实施方式中,M前体可选自 PbCl_2 、 PbBr_2 和 PbI_2 。

[0406] 水性的和有机的溶剂及溶液

[0407] 本发明的方法涉及一种或多种水性溶液。该水性溶液(或每种水性溶液)包括水性溶剂和A前体。在采用多种水性溶液的情况下,每种水性溶液中存在的水性溶剂可以相同或不同。

[0408] 通常,该水性溶液或每种水性溶液基本上由或仅由A前体和水性溶剂组成。但也可能存在其他物质,如pH调节剂、稳定剂等。

[0409] 水性溶剂通常包括小于20vol%的有机溶剂,并且优选包括小于10vol%的有机溶

剂。水性溶液通常包括至少80vol%的水,通常至少90vol%的水。优选地,水性溶剂基本上由水组成。在一些实施方式中,水性溶剂完全由水组成。

[0410] 本发明的方法涉及一种或多种有机溶液。该有机溶液(或每种有机溶液)包括有机溶剂和M前体。在采用多种有机溶液的情况下,每种有机溶液中存在的有机溶剂可以相同或不同。

[0411] 通常,该有机溶液或每种有机溶液基本上由或仅由M前体、有机溶剂和任选的一种或多种X前体(优选一种或多种氢卤酸)组成。但也可能存在其他物质,如pH调节剂、稳定剂等。

[0412] 有机溶液可包括一种或多种有机溶剂。通常,有机溶液中只含有一种有机溶剂。

[0413] 有机溶液中的有机溶剂包括小于20vol%的水,优选小于10vol%的水。通常,所述溶液中的有机溶剂包括极性有机溶剂。例如,所述有机溶剂可基本上由极性有机溶剂组成。优选地,有机溶剂包括可与水混溶的有机溶剂,例如可与水以所有比例混溶的有机溶剂。适用于有机溶液的有机溶剂的特别优选的示例是二甲基甲酰胺(DMF)。

[0414] 在一些实施方式中,本发明的方法利用进一步的有机溶剂来溶解本发明方法中产生的沉淀物,以形成成膜溶液。这种有机溶剂可以与所述方法的步骤(a)中提到的任何有机溶液中的存在的任何溶剂相同或不同。用于溶解沉淀物并生成成膜溶液的有机溶剂可称为“步骤(d)的有机溶剂”。步骤(d)中的有机溶剂可以含有单一有机溶剂,也可以是有机溶剂的混合物。步骤(d)中的有机溶剂包括极性溶剂,优选为DMSO和/或DMF。在步骤(d)中的有机溶剂包括两种或更多种溶剂的混合物时,优选每种有机溶剂为极性溶剂。

[0415] 结晶A/M/X材料

[0416] 本发明的方法生产一种结晶A/M/X材料,其包括式 $[A]_a[M]_b[X]_c$ 的一种或多种化合物。在一些实施方式中,结晶A/M/X材料包括两种或更多种式 $[A]_a[M]_b[X]_c$ 的化合物。例如,结晶A/M/X材料可包括一种、两种、三种、四种或五种式 $[A]_a[M]_b[X]_c$ 的化合物。通常,结晶A/M/X材料含有一种、两种或三种式 $[A]_a[M]_b[X]_c$ 的化合物。优选地,结晶A/M/X材料含有一种式 $[A]_a[M]_b[X]_c$ 的化合物。

[0417] 在一个方面,本发明提供了一种通过本发明的方法获得或能够通过本发明的方法获得的结晶A/M/X材料。结晶A/M/X可以是粉末形式,例如直接从本发明方法中获得的沉淀物的形式。

[0418] 在一个优选的实施方式中,所述材料是一种“蓝光发射体”。这是指式 $[A]_a[M]_b[X]_c$ 的化合物(或材料中的一种式 $[A]_a[M]_b[X]_c$ 的化合物)在受到电能的激发或用蓝光、紫光或紫外光(例如波长为500nm或更小的光)照射后,能够发射蓝光。在该实施方式中,式 $[A]_a[M]_b[X]_c$ 的该化合物能够发射波长为450至500nm,例如455至495nm,优选460至490nm的光。

[0419] 在另一个方面,本发明提供了一种能够通过本文所述的方法获得或通过本文所述的方法获得的薄膜。

[0420] 本发明的薄膜包括如本文所定义的结晶A/M/X材料。该薄膜通常包括结晶层或多晶层,优选包括多晶层。

[0421] 该薄膜通常基本上由或完全由本文定义的结晶A/M/X材料组成。

[0422] 该薄膜通常是具有厚度约为1nm至10 μ m的层。通常,该薄膜是具有厚度为1nm到5 μ m的层。该薄膜通常具有至少1nm的厚度,例如至少10nm或至少50nm,或者例如大于或等于

100nm的厚度。该薄膜的厚度通常小于10 μ m,例如1 μ m或更小。优选地,所述光活性材料的层具有100nm至700nm,例如200nm至500nm的厚度。

[0423] 光活性材料

[0424] 结晶A/M/X材料通常是半导体,并且通常是可见光(即波长为约450nm至约700nm的光)的强发射体并且是稳定的发射体。因此,该结晶A/M/X材料在多种电子器件中非常有用。WO 2013/171517、WO 2013/171518、WO 2013/171520、WO 2014/045021、WO 2017/017441、WO 2017/037448和WO 2017/089819中记载了示例性光电器件及其制造,其全部内容通过引用并入本文。

[0425] 为了整合到光电器件中,通常提供结晶A/M/X材料作为光活性材料。光活性材料可以完全由本文所定义的A/M/X材料组成,也可以包括其他组分。因此,本发明提供了一种包括结晶A/M/X材料的光活性材料,例如包括结晶A/M/X材料的发光材料。

[0426] 如本文所用的术语“光活性材料”是指可以吸收和/或发射光子的材料。光活性材料可以实现以下各项中的一项或多项。

[0427] (i)吸收光子,然后产生自由电荷载体,如电子和空穴;这些材料被称为光吸收材料。

[0428] (ii)吸收能量高于其带隙的光子,并以带隙的能量重新发射光子(这些材料称为光发射材料)。光发射材料中的一种类型是发光材料,是指吸收光子后发光材料,即磷光材料或荧光材料。

[0429] (iii)接受电荷,电子和空穴二者,它们随后可重新结合并发射光。

[0430] 光活性材料是半导体材料的示例。如本文所用的半导体或半导体材料是指电导率在量级上介于导体和电介质之间的材料。半导体可以具有0.5至3.5eV的带隙,例如0.5至2.5eV或1.0至2.0eV的带隙(当在300K下测量时)。因此,本发明提供了一种包括本文所述的结晶A/M/X材料的半导体材料。

[0431] 本发明的光活性材料一般能够吸收和/或发射光谱中可见区域的光子,例如可见光谱中的蓝光区域中的光子。因此,光活性材料可以被描述为光发射材料(即能发光材料)或光吸收材料(即能吸收光的材料)。例如,本发明的光活性材料通常能发射和/或吸收至少一种波长在450至700nm,例如450至650nm的光子。在一个优选的实施方式中,结晶A/M/X材料具有的峰值发射波长范围为450至500nm,优选为455至495nm,特别优选为460至490nm。然而,能吸收和发射光子的光活性材料通常不会在完全相同的波长上出现峰值吸收和峰值发射。

[0432] 峰值吸收是指光活性材料吸收光子效率最高的波长,峰值发射是指光活性材料发射光子效率最高的波长。通常,光活性材料的发射峰值为700nm或更小,例如650nm或更小。在一个优选的实施方式中,本发明的结晶A/M/X材料具有的峰值发射波长范围为450至500nm,优选为455至495nm,特别优选为460至490nm。

[0433] 光活性材料可包括大于或等于5wt%的结晶A/M/X材料。通常,至少50wt%的光活性材料由本文所定义的结晶A/M/X材料组成。光活性材料可以包括本文所讨论的附加组分,例如支架材料、基质材料或涂层。但通常情况下,光活性材料包括大于或等于80wt%的本文所定义的结晶A/M/X材料。优选地,光活性材料包括大于或等于95wt%的结晶A/M/X材料,例如大于或等于99wt%的结晶A/M/X材料。光活性材料可由或基本上由结晶A/M/X材料组成。

[0434] 光活性材料通常为固体。

[0435] 光活性材料可包括如本文所定义的结晶A/M/X材料。因此，在一个实施方式中，光活性材料包括结晶A/M/X材料的粉末。在另一实施方式中，光活性材料可包括结晶A/M/X材料的薄膜。通常，结晶A/M/X材料是多晶的，因此光活性材料相应地包括本发明的多晶A/M/X材料。在其他实施方式中，光活性材料包括结晶A/M/X材料的纳米晶体。

[0436] 光活性材料可以是任何形式的。通常光活性材料是层的形式。层形式的光活性材料通常至少为1nm厚。光活性材料的层可以达到10mm厚，例如，在该层准备作为器件的独立组件(free-standing component)的情况下时。通常，光活性材料的层为2nm至1mm厚，更通常为5nm至5μm厚。

[0437] 光活性材料的层在所述层内可包括结晶A/M/X材料。所述层内所述材料的量可根据该层中的其他组分如任何涂层、或基质或支架材料而变化。在一些实施方式中，光活性材料可基本上由如本文所定义的结晶A/M/X材料层组成。例如，光活性材料可完全由结晶A/M/X材料组成。然而，更通常地，光活性材料可包括至少50wt%的结晶A/M/X材料，例如至少70wt%、80wt%或80wt%的结晶A/M/X材料。在一些实施方式中，光活性材料可包括至少95wt%的结晶A/M/X材料。通常，根据本发明的光活性材料的层包括高达99.9wt%的结晶A/M/X材料。

[0438] 该光活性材料可包括多个层。这种层的部分或全部可包括结晶A/M/X材料。

[0439] 当光活性材料以层的形式存在时，结晶A/M/X材料可均匀或不均匀地分布在整个层中。例如，光活性材料可包括层，所述层基本上由或仅由结晶A/M/X材料组成的层。可替代地或附加地，光活性材料可包括在基板上具有结晶A/M/X材料的所述基板(例如以粉末形式或薄膜形式)。

[0440] 在优选的实施方式中，光活性材料可包括薄膜形式的一种或多种本发明的结晶A/M/X材料。薄膜通常包括位于基板上的多晶材料。

[0441] 本发明的光活性材料可包括一种或多种结晶A/M/X材料，以及表面层或涂层每一个中的一种或多种。

[0442] 例如，在一些实施方式中，本发明的光活性材料可包括一种或多种结晶A/M/X材料以及钝化剂。钝化剂记载于已公开的申请W0 2015/092397中，其全部内容通过引用并入本文。在这些实施方式中，光活性材料包括根据发明的结晶A/M/X材料和钝化剂。钝化剂是有机物质，它可以与金属卤化物钙钛矿结构中的欠配位(under-coordinated)部分形成卤素键(halogen bonds)或硫族金属键(chalcogen-metal bonds)，从而在结晶A/M/X材料的晶体或晶粒表面形成自组装层。

[0443] 示例性的钝化剂是吡咯烷、哌啶、吗啉、2H-吡咯、2-吡咯啉、3-吡咯啉、吡咯吡啶、蔡、蒽、菲、芘、荧蒽、噻吩、3-己基噻吩或四氢噻吩和碘五氟苯。因此，在一个实施方式中，光活性材料包括一种或多种结晶A/M/X材料以及钝化剂，所述钝化剂选自吡咯烷、哌啶、吗啉、2H-吡咯、2-吡咯啉、3-吡咯啉、吡咯吡啶、蔡、蒽、菲、芘、荧蒽、噻吩、3-己基噻吩或四氢噻吩和碘五氟苯中的一种或多种。钝化剂通常存在于结晶材料的表面上或表面处，因此可将其描述为表面物质。

[0444] 在一些实施方式中，光活性材料可包括涂层。通常，涂层可以是保护性涂层，它保护光活性材料中的结晶A/M/X材料不受环境因素如湿气和氧气的影响。

[0445] 涂层与粉末相容,以及通过本发明方法获得的或能够通过本发明方法获得的薄膜相容。例如,粉末可以沉积到涂层上或沉积到涂层中;涂层可以层的形式存在于薄膜上,或者可以包覆薄膜。

[0446] 合适的涂层包括透明聚合物,如聚乙烯(PE)、聚(甲基丙烯酸甲酯)(PMMA)、聚苯乙烯(PS)、聚碳酸酯(PC)、聚氯乙烯(PVC)、聚(偏氟乙烯)、(PVDF)、聚脲(PU)、聚乙烯醇(PVA)、醋酸纤维素(CA)、丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物(ABS)、聚酰亚胺(PEI)、聚二甲基硅氧烷。优选的聚合物是聚乙烯或聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)。其他合适的涂层包括聚硅酮(silicones)。

[0447] 在一个特别优选的实施方式中,涂层包括氧化物或金属或准金属阳离子。优选地,涂层包括金属或准金属阳离子的氧化物,该氧化物具有4eV以上的带隙。在特别优选的实施方式中,涂层包括Al、Si、Zr、Ga、Mg、Y、Ti、Ni和Zn中的一种或多种的氧化物,优选Al或Si的氧化物,最优选Al的氧化物。

[0448] 在本发明的优选方面,本发明的光活性材料包括如本文所述的结晶A/M/X材料的薄膜,该薄膜包括在全部或部分所述薄膜上的涂层。特别优选地,涂层包括氧化铝和/或二氧化硅;特别优选为氧化铝(Al_2O_3)。

[0449] 光活性材料可包括多个涂层。包括在光活性材料中的涂层可直接与结晶A/M/X材料接触或不直接与结晶A/M/X材料接触。

[0450] 在一些实施方式中,本发明的光活性材料包括基质材料。即,本发明的光活性材料可包括一种或多种结晶A/M/X材料以及基质材料。

[0451] 在本发明的光活性材料包括基质材料的情况下,光活性材料通常包括悬浮在一种或多种基质材料中的本发明的结晶A/M/X材料。该实施方式中的结晶A/M/X材料可以是粉末形式,例如纳米晶体的形式。本实施方式中的结晶A/M/X材料可以是直接从本发明的方法中获得的沉淀物,例如经洗涤的沉淀物。可替代地,可以通过处理本发明方法获得是或能够由本发明方法获得的薄膜而获得。例如,可以将薄膜从基板上刮下,并任选地在与基质材料结合之前进行研磨以产生较小尺寸的晶体。

[0452] 合适的基质材料记载于W0 2017/017441,其全部内容通过引用并入本文。基质材料是任何合适的、在其中悬浮多个纳米颗粒的材料。基质材料通常为固体。基质材料通常是非反应性的,这样它不会与纳米颗粒或发光器件中的其他任何部分(如金属组件)发生化学反应。基质材料通常对可见光谱中的大部分的光具有高透明度。

[0453] 基质材料可以是无机材料或有机材料。基质材料在高达150°C或高达100°C的温度下通常是稳定的。通常,基质材料包括聚合物基质材料。

[0454] 聚合物基质材料是包括聚合物的基质材料。聚合物基质材料通常包括聚合物,所述聚合物是聚烯烃(例如,聚乙烯、聚丙烯、聚丁烯、聚甲基丙烯酸甲酯或聚苯乙烯)、聚酯(例如,聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚羟基丁酸酯或聚己二酸乙二醇酯)、聚氨酯、聚碳酸酯、聚酰亚胺、聚酰胺(如聚酰胺6或聚酰胺66)或环氧树脂。优选地,聚合物基质材料包括选自以下的聚合物:聚甲基丙烯酸甲酯、聚苯乙烯、聚氨酯、聚碳酸酯、聚酰亚胺、聚酰胺或环氧树脂。

[0455] 无机基质材料通常为无机氧化物,例如金属氧化物。无机基质材料的示例包括 ZnO 、 NiO 和 SnO_2 。

[0456] 在一些实施方式中, 基质材料是半导体材料。合适的半导体基质材料的示例包括聚乙烯基咪唑、聚茚衍生物和CBP (4,4'-双(N-咪唑基)-1,1'-联苯)。

[0457] 因此, 在一些实施方式中, 光活性材料包括本发明的一种或多种结晶A/M/X材料的纳米颗粒以及选自以下的基质材料: 聚甲基丙烯酸甲酯、聚苯乙烯、聚氨酯、聚碳酸酯、聚酰亚胺、聚酰胺、环氧树脂、ZnO、NiO和SnO₂、聚乙烯基咪唑、聚茚衍生物和CBP (4,4'-双(N-咪唑基)-1,1'-联苯)。

[0458] 在光活性材料包括基质材料的情况下, 光活性材料通常包括高至50wt%的基质材料。例如, 光活性材料包括高至40wt%、高至30wt%或高至20wt%的基质材料。在这些实施方式中, 光活性材料通常包括至少50wt%的结晶A/M/X材料。

[0459] 在光活性材料包括基质材料的情况下, 光活性材料通常以层的形式存在。所述层的厚度通常为100nm至4mm, 例如为1μm至1000μm或者为50μm至500μm。在某些情况下, 所述层可以具有1至4mm的厚度, 例如, 如果要构建独立的层(free-standing layer)。

[0460] 在一些实施方式中, 光活性材料包括支架材料。支架材料通常是固体材料。支架材料通常是固体支撑物, 在其上分布着一种或多种结晶A/M/X材料。

[0461] 在一些实施方式中, 本发明的光活性材料包括多孔支架以及一种或多种结晶A/M/X材料。通常, 所述多孔支架材料与所述一种或多种结晶A/M/X材料接触。多孔支架材料的合适示例记载于W0 2013/171518, 其全部内容通过引用并入本文。

[0462] 通常, 结晶A/M/X材料置于支架材料的表面上。通常, 在支架是多孔支架的情况下, 结晶A/M/X材料置于多孔支架材料的表面上, 因此它被支撑在支架内的孔隙表面上。在这些实施方式中, 结晶A/M/X材料分布在支架材料的一个或多个内表面上, 因此可以说所述材料分布在支架材料内。在这种情况下, A/M/X结晶材料通常作为吸光的光敏材料以及作为电荷传输材料。包括结晶A/M/X材料和支架材料(例如多孔支架材料)的光活性材料可有利地快速地使电荷载流子传输通过所述光活性材料。结晶A/M/X材料通常可以通过如本文所述的生产薄膜的方法沉积在支架材料上, 其中, 该支架材料是存在于基板上的薄层。

[0463] 支架材料一般为介电支架材料或n型支架材料。优选地, 支架材料为多孔介电支架材料或多孔n型支架材料。

[0464] “介电材料”是指绝缘材料。介电支架材料可以包括具有大于或等于3.6eV, 或大于或等于4eV的带隙的材料。介电支架材料通常为介电氧化物。介电支架材料通常包括铝、锆、锆、硅、钇或镱的一种或多种氧化物。然而, 介电支架材料可以包括聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)、聚苯乙烯、聚碳酸酯或聚酰亚胺中的一种或多种。介电支架材料可优选选自硅酸铝、氧化锆、氧化铝和二氧化硅, 例如为氧化铝(Al₂O₃)。

[0465] n型支架可以选自本文所述的任何n型材料, 例如二氧化钛(TiO₂)。“n型材料”是指电子传输材料。

[0466] 合适的n型材料通常是无机材料。合适的n型无机材料可选自金属氧化物、金属硫化物、金属硒化物、金属碲化物、钙钛矿、无定形Si、n型IV族半导体、n型III-V族半导体、n型II-VI族半导体、n型族I-VII族半导体、n型族IV-VI族半导体、n型族V-VI族半导体和n型族II-V族半导体, 其中任何一个可为掺杂的或未掺杂的。更通常地, n型材料自金属氧化物、金属硫化物、金属硒化物和金属碲化物。n型材料可包括选自以下的无机材料: 钛、锡、锌、铋、钽、钨、铟、镓、钕、钡或镉的氧化物, 或两种或更多种所述金属的混合氧化物。例如, n型材料

可以包括 TiO_2 、 SnO_2 、 ZnO 、 Nb_2O_5 、 Ta_2O_5 、 WO_3 、 W_2O_5 、 In_2O_3 、 Ga_2O_3 、 Nd_2O_3 、 PbO 或 CdO 。其他可采用的合适的n型材料包括镉、锡、铜或锌的硫化物,包括两种或更多种所述金属的混合硫化物。例如,硫化物可以是 FeS_2 、 CdS 、 ZnS 或 $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ 。n型材料例如可包括镉、锌、铟或镓的硒化物或两种或更多种所述金属的混合硒化物;或镉、锌、镉或锡的碲化物或两种或更多种所述金属的混合碲化物。例如,硒化物可以是 $\text{Cu}(\text{In}, \text{Ga})\text{Se}_2$ 。通常,碲化物是镉、锌、镉或锡的碲化物。例如,碲化物可以是 CdTe 。n型材料例如可包括选自以下的无机材料:钛、锡、锌、铌、钽、钨、铟、镓、钼、钨、镉的氧化物,或两种或更多种所述金属的混合氧化物;镉、锡、铜、锌的硫化物,或两种或更多种所述金属的混合硫化物;镉、锌、铟、镓的硒化物,或两种或更多种所述金属的混合硒化物;或镉、锌、镉或锡的碲化物,或两种或更多种所述金属的混合碲化物。作为合适的n型材料的其他半导体的示例,例如如果它们是n掺杂的话,则包括IV族化合物半导体;无定形硅;III-V族半导体(例如砷化镓);II-VI族半导体(例如硒化镉);I-VII族半导体(例如氯化亚铜);IV-VI族半导体(例如硒化铅);V-VI族半导体(例如碲化铋)和II-V族半导体(如砷化镉)。通常,n型材料包括 TiO_2 。

[0467] 因此,在一些实施方式中,本发明的光活性材料可以包括结晶A/M/X材料以及多孔支架材料,优选其中,介电支架材料选自氧化铝、二氧化硅和二氧化钛中的一种或多种。

[0468] 在光活性材料包括支架材料的情况下,光活性材料通常以层的形式存在。通常,所述层的厚度为200nm至1000nm,例如,厚度可以为400nm至800nm。通常,所述层的厚度为400nm至600nm。

[0469] 本发明的光活性材料的层可以无开放性孔隙度。光活性材料的层可包括结晶A/M/X材料层,其中,结晶A/M/X材料的层无开放性孔隙度。可替代地,光活性材料的层可以是多孔的,或者光活性材料层可以沉积在如本文所述多孔支架上。

[0470] 光电器件

[0471] 本发明进一步提供了包括本文所定义的光活性材料的光电器件。因此,本发明提供了一种光电器件,其包括可通过本文所定义的方法获得或通过本文所定义的方法获得的结晶A/M/X材料。在特别优选的实施方式中,本发明提供了一种光电器件,其包括能够通过本文所定义的方法获得或通过本文所定义的方法获得的结晶A/M/X材料的薄膜。

[0472] 文中使用的术语“光电器件”是指发出(source)、控制、检测或发射光的器件。通常,所述光是可见光,例如具有约450至700nm波长的光。在一个优选的实施方式中,所述器件能够发蓝光(即具有约450至500nm,优选约455至495nm,更优选约460至490nm的波长的光)。本发明的光电器件包括本发明的光活性材料,因此能够实现以下一项或多项:

[0473] (i)吸收光子,然后产生自由电荷载流子,如电子和空穴;

[0474] (ii)吸收能量高于其带隙的光子,并以所述带隙的能量重新发射光子;和

[0475] (iii)接受电荷,电子和空穴两者,它们随后可重新结合并发光。

[0476] 在一个优选的实施方式中,本发明提供了一种光电器件,它是一种光伏器件,包括本文所定义的光活性材料。本文中“光伏器件”是指能够将电能转换成光,特别是可见光的器件。在一个优选的实施方式中,所述光伏器件能够将电能转换为蓝光(即具有约450至500nm,优选约455至495nm,更优选约460至490nm的波长的光)。

[0477] 在另一优选的实施方式中,本发明提供了一种光电器件,它是一种发光器件,包括本文所定义的光活性材料。发光器件可以是发光二极管(LED)。本发明的发光器件通常能够

发出可见光。在一个优选的实施方式中,该发光器件能够发射蓝光(即具有约450至500nm,优选约455至495nm,更优选约460至490nm的波长的光)。

[0478] 在一些优选的实施方式中,本发明的光电器件包括光活性材料,其中,光活性材料布置在层中。本文定义了光活性材料的层;通常,所述光活性材料的层具有至少为2nm的厚度。然而,在一些实施方式中,当该层将独立存在时,该层可以非常厚(例如厚达10mm,更通常厚达5mm)。

[0479] 在一些实施方式中,本发明的光电器件包括一层光活性材料,它是一个薄的敏化层,例如具有5nm至50nm的厚度。

[0480] 在其中所述光活性材料层形成具有n型或p型区的平面异质结的器件中,所述光活性材料层可以具有至少1nm的厚度,例如至少10nm或至少50nm,或者例如大于或等于100nm的厚度。优选地,所述光活性材料的层具有100nm至700nm,例如200nm至500nm的厚度。本文所用的术语“平面异质结”是指半导体材料与n型或p型区域之间限定的结的表面基本上是平的,并且具有低粗糙度,例如在25nm×25nm的面积上的均方根粗糙度小于20nm,例如在25nm×25nm的面积上的均方根粗糙度小于10nm,或小于5nm。

[0481] 光活性材料通常在光电器件内充当光活性组件(如光吸收组件或光发射组件)。在其它实施方式中,该半导体材料可以形成光电器件(例如太阳能电池或LED)中p型或n型半导体的层。

[0482] 通常,本发明的光电器件(其可以是发光器件,也可以是光伏器件),包括:

[0483] (a)包括至少一个n型层的n型区;

[0484] (b)包括至少一个p型层的p型区;以及布置在n型区和p型区之间的:

[0485] (c)光活性材料的层。

[0486] 本发明的光电器件(其可以是发光器件或光伏器件)的优选示例包括LED、光电二极管、太阳能电池、光电探测器或光传感器;特别优选的是LED、光电二极管或太阳能电池。

[0487] 例如,所述光电器件可包括:

[0488] 包括至少一个n型层的n型区;

[0489] 包括至少一个p型层的p型区;以及布置在n型区和p型区之间的:

[0490] 所述光活性材料层,其包括本文所定义的结晶A/M/X材料(或基本上由本文所定义的结晶A/M/X材料组成)。

[0491] 所述n型区包括至少一个n型层。n型区通常包括一个或两个n型层。每一层可以是多孔的或致密的。致密层通常是指没有开放性孔隙度的层(例如没有任何中孔或大孔)。所述p型区包括至少一个p型层。p型区通常包括一个或两个p型层。每一层可以是多孔的或致密的。致密层通常是没有开放性孔隙度的层。它可以是无孔层。这些层中的n型和p型材料,可如本文进一步定义。

[0492] 在某些情况下,光电器件包括无开放性孔隙度的所述光活性材料的层。所述无开放性孔隙度的光活性材料的层通常是无开放性孔隙度的根据本发明的结晶A/M/X材料(通常为薄膜,优选为钙钛矿)的结晶层。因此,所述光活性材料的层可包括大于或等于95vol%的一种或多种结晶A/M/X材料(因此无孔体积小于5vol%)。无开放性孔隙度的层通常不包括大孔或中孔。

[0493] 光活性材料层通常与n型区或p型区形成平面异质结。光活性材料的层通常与n型

区形成第一平面异质结以及与p型区形成第二平面异质结。这形成了W0 2014/045021中记载的那种平面异质结器件。这里使用的术语“平面异质结”是指两个区域之间的结(junction),其中一个区域不渗入另一个区域。这并不要求所述结完全平滑,而仅仅是一个区域基本上不会渗入另一个区域的孔中。

[0494] 当光活性材料层与p型区域和n型区域两者形成平面异质结时,通常会形成薄膜器件。光活性材料的层的厚度可以大于或等于50nm。

[0495] 在一些实施方式中,最好有多孔支架材料存在,其中多孔支架如本文所定义。支架材料可以帮助电荷从光活性材料传输到相邻区域。支架材料还可以,或者替代地,帮助在器件构造期间形成光活性材料的层。因此,在一些实施方式中,光电器件包括:

[0496] 包括至少一个n型层的n型区;

[0497] 包括至少一个p型层的p型区;以及布置在n型区和p型区之间的,包括以下项的光活性材料的层:

[0498] (i)多孔支架材料;和

[0499] (ii)与所支架材料接触的结晶A/M/X材料。

[0500] 这种器件的架构更详细地记载于W0 2014/045021中,其全部内容通过引用并入本文。

[0501] 包括多孔支架材料和结晶A/M/X材料的光活性材料的层可以形成光活性材料的敏化层。因此,该光电器件可以是敏化器件。

[0502] 关于诸如太阳能电池等光电器件的架构及其合适的材料的进一步细节记载于公开的申请W0 2017/037448中,其全部内容通过引用并入本文。本发明的结晶A/M/X材料可以用来代替其中的半导体材料。

[0503] 在一些实施方式中,光电器件包括:

[0504] 包括至少一个n型层的n型区;

[0505] 包括至少一个p型层的p型区;以及布置在n型区和p型区之间的:

[0506] (i)第一层,所述第一层包括多孔支架材料和所述结晶A/M/X材料;以及

[0507] (ii)设置在所述第一层上的封盖层,其中封盖层为没有开放性孔隙度的所述结晶A/M/X材料的层,

[0508] 其中,所述封盖层中的结晶A/M/X材料与第一层中的结晶A/M/X材料接触。

[0509] 第一层包括所述多孔支架材料和布置在所述支架材料表面上的所述结晶A/M/X材料。本文所用的术语“支架材料”是指一种材料,其功能包括充当另一种材料的物理支撑。在该情况中,支架材料充当存在于所述第一层中的结晶A/M/X材料的支撑。结晶A/M/X材料布置在或支撑在支架材料的表面上。多孔支架材料通常具有开放的多孔结构。因此,这里的多孔支架材料的“表面”通常是指支架材料内的孔的表面。因此,第一层中的结晶A/M/X材料通常布置于支架材料内的孔的表面上。

[0510] 在一些实施方式中,支架材料是多孔的并且第一层中的结晶A/M/X材料布置于所述支架材料的孔中。所述支架材料的有效孔隙度通常至少为50%。例如,有效孔隙度可以约为70%。在一个实施方式中,有效孔隙度为至少60%,例如至少70%。

[0511] 通常,第一层中的结晶A/M/X材料(或光活性材料)与p型区和n型区中的一个接触,而封盖层中的结晶A/M/X材料与p型和n型区中的另一个接触。封盖层中结晶A/M/X材料通常

与p型区或n型区形成平面异质结。

[0512] 在一个实施方式中,封盖层中的结晶A/M/X材料与p型区接触,并且第一层中的结晶A/M/X材料与n型区接触。在另一实施方式中,封盖层中的结晶A/M/X材料与n型区接触,并且第一层中的结晶A/M/X材料与p型区接触(例如在倒置器件中)。

[0513] 在一个实施方式中,封盖层中的结晶A/M/X材料与p型区接触,并且第一层中的结晶A/M/X材料与n型区接触。通常,在本实施方式中,支架材料是电子传输支架材料或介电支架材料。通常,封盖层中结晶A/M/X材料与p型区形成平面异质结。

[0514] 然而,在另一实施方式中,封盖层中的结晶A/M/X材料与n型区接触,并且第一层中的结晶A/M/X材料与p型区接触。通常下,在该实施方式中,支架材料为空穴传输支架材料或介电支架材料。通常,封盖层中结晶A/M/X材料与n型区形成平面异质结。

[0515] 封盖层的厚度通常大于第一层的厚度。因此大部分的光活性(例如光吸收或光发射)通常发生在封盖层中。封盖层的厚度通常为10nm至100 μ m。更通常地,封盖层的厚度为10nm至10 μ m。优选地,封盖层的厚度为50nm至1000nm,或者例如100nm至700nm。封盖层的厚度可以大于或等于100nm。另一方面,第一层的厚度通常为5nm至1000nm。更通常地,它是从5nm到500nm,或者例如从30nm到200nm。

[0516] n型区通常为n型层。可替代地,n型区可以包括n型层和n型激子阻挡层。这种n型激子阻挡层通常布置在n型层与包括结晶A/M/X材料的层之间。n型区可以具有从50nm到1000nm的厚度。例如,n型区可以具有从50nm到500nm,或从100nm到500nm的厚度。

[0517] 优选地,所述n型区包括n型半导体的致密层。n型区可进一步包括n型半导体的多孔层,该多孔层可以是如上所述的多孔支架材料(其中,该多孔支架材料是电子传输材料)。

[0518] 本发明的光电器件中的n型区包括一个或多个n型层。通常,n型区为n型层,即单一n型层。然而,在其它实施方式中,n型区可包括n型层和n型激子阻断层。在采用n型激子阻挡层的情况下,n型激子阻挡层通常布置于n型层与包括结晶A/M/X材料的层(layer(s))之间。

[0519] 激子阻挡层是这样一种材料,即其具有比结晶A/M/X材料更宽的带隙,但其导带或价带与结晶A/M/X材料的导带或价带紧密匹配。如果激子阻挡层的导带(或最低未占用的分子轨道能级)与结晶A/M/X的导带紧密对准,那么电子就可以从结晶A/M/X材料通过并进入和穿过激子阻挡层,或者穿过激子阻挡层并进入结晶A/M/X材料,我们称之为n型激子阻挡层。一个这样的示例是浴铜灵(bathocuproine),记载于P.Peumans、A.Yakimov和S.R.Forrest,Small molecular weight organic thin-film photodetectors and solar cells”J.Appl.Phys.93,3693(2001)和Masaya Hirade和Chihaya Adachi,“Small molecular organic photovoltaic cells with exciton blocking layer at anode interface for improved device performance”Appl.Phys.Lett.99,153302(2011)。

[0520] n型层是指电子传输(即n型)材料的层。例如,n型材料可以是单一n型化合物或单质材料(elemental material),其可以是未掺杂的,也可以是掺杂一种或多种掺杂元素的。

[0521] 本发明的光电器件中采用的n型层可包括无机或有机n型材料。

[0522] 合适的n型无机材料可选自金属氧化物、金属硫化物、金属硒化物、金属碲化物、钙钛矿、无定形Si、n型IV族半导体、n型III-V族半导体、n型II-VI族半导体、n型族I-VII族半导体、n型族IV-VI族半导体、n型族V-VI族半导体和n型族II-V族半导体,其中任何一个可为掺杂的或未掺杂的。

[0523] n型材料可选自金属氧化物、金属硫化物、金属硒化物、金属碲化物、无定形Si、n型IV族半导体、n型III-V族半导体、n型II-VI族半导体、n型族I-VII族半导体、n型族IV-VI族半导体、n型族V-VI族半导体和n型族II-V族半导体,其中任何一个可为掺杂的或未掺杂的。

[0524] 更通常地,n型材料自金属氧化物、金属硫化物、金属硒化物和金属碲化物。

[0525] n型层可包括无机材料,所述无机材料选自钛、锡、锌、铋、钽、钨、镓、铌、钼或镉的氧化物,或两种或更多种所述金属的混合氧化物。例如,n型层可包括 TiO_2 、 SnO_2 、 ZnO 、 Nb_2O_5 、 Ta_2O_5 、 WO_3 、 W_2O_5 、 In_2O_3 、 Ga_2O_3 、 Nd_2O_3 、 PbO 或 CdO 。其他可采用的合适的n型材料包括镉、锡、铜或锌的硫化物,包括两种或更多种所述金属的混合硫化物。例如,硫化物可以是 FeS_2 、 CdS 、 ZnS 、 SnS 、 BiS 、 SbS 或 $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ 。

[0526] n型层例如可包括镉、锌、铋或镓的硒化物,或两种或更多种所述金属的混合硒化物;或镉、锌、镉或锡的碲化物,或两种或更多种所述金属的混合碲化物。例如,硒化物可以是 $\text{Cu}(\text{In},\text{Ga})\text{Se}_2$ 。通常,碲化物是镉、锌、镉或锡的碲化物。例如,碲化物可以是 CdTe 。

[0527] n型层例如可包括无机材料,所述无机材料选自:钛、锡、锌、铋、钽、钨、镓、铌、钼、镉、铋、镉、锡、铜、锌的硫化物,或两种或更多种所述金属的混合硫化物;镉、锡、铜、锌的硫化物,或两种或更多种所述金属的混合硫化物;镉、锌、铋、镓的硒化物,或两种或更多种所述金属的混合硒化物;或镉、锌、镉或锡的碲化物,或两种或更多种所述金属的混合碲化物。可为合适的n型材料的其他半导体的示例,例如如果它们是n掺杂的话,则包括IV族单质或化合物半导体;无定形Si;III-V族半导体(例如砷化镓);II-VI族半导体(例如硒化镉);I-VII族半导体(例如氯化亚铜);IV-VI族半导体(例如硒化铅);V-VI族半导体(例如碲化铋)和II-V族半导体(如砷化镉)。

[0528] 通常,n型层包括 TiO_2 。

[0529] 当n型层是无机材料时,例如是 TiO_2 或任何以上列出的其他材料时,它可以是所述无机材料的致密层。优选地,n型层为 TiO_2 的致密层。

[0530] 也可采用其他n型材料,包括有机和聚合物电子传输材料以及电解质。合适的示例包括但不限于富勒烯或富勒烯衍生物(例如 C_{60} 或苯基- C_{61} -丁酸甲酯(PCBM));包括茈或其衍生物的有机电子传输材料,或聚{[N,N'-双(2-辛基十二烷基)-萘-1,4,5,8-双(二甲酰亚胺)-2,6-二基]-alt-5,50-(2,20-二噻吩)}(P(NDI20D-T2))。

[0531] p型区通常为p型层。可替代地,p型区可以包括p型层和p型激子阻挡层。这种p型激子阻挡层通常布置在p型层与包括结晶A/M/X材料的层之间。p型区可以具有从50nm到1000nm的厚度。例如,p型区可以具有从50nm到500nm,或从100nm到500nm的厚度。

[0532] 本发明的光电器件中的p型区包括一个或多个p型层。通常,p型区为p型层,即单一p型层。然而,在其它实施方式中,p型区可包括p型层和p型激子阻断层。在采用p型激子阻挡层的情况下,p型激子阻挡层通常布置于p型层与包括结晶A/M/X材料的层之间。如果激子阻挡层的价带(或最高占用的分子轨道能级)与结晶A/M/X材料的价带紧密对准,那么空穴就可以结晶A/M/X材料通过并进入和穿过激子阻挡层,或者穿过激子阻挡层并进入结晶A/M/X材料,我们称之为p型激子阻挡层。这样的示例是三[4-(5-苯基噻吩-2-基)苯基]胺,记载于Masaya Hirade和Chihaya Adachi,“Small molecular organic photovoltaic cells with exciton blocking layer at anode interface for improved device performance”Appl.Phys.Lett.99,153302(2011)。

[0533] p型层是指空穴传输(即p型)材料的层。P型材料可以是单一的p型化合物或单质材料,也可以是两种或更多种p型化合物或两种或更多种单质材料的混合物,其可以是未掺杂的,或者可以是掺杂有一种或多种掺杂元素的。

[0534] 本发明的光电器件中采用的p型层可包括无机或有机p型材料。通常,p型区包括有机p型材料的层。

[0535] 合适的p型材料可选自聚合物或分子空穴传输体。例如,用于本发明的光电器件中的p型层可以包括螺环-OMeTAD(2,2',7,7'-四-(N,N-二对甲氧基苯胺)-9,9'-螺二苄)、P3HT(聚(3-己基噻吩))、PCPDTBT(聚[2,1,3-苯并噻二唑-4,7-二基[4,4-双(2-乙基己基)-4H-环戊二烯并[2,1-b:3,4-b']二噻吩-2,6-二基]])、PVK(聚(N-乙烷基咔唑))、HTM-TFSI(1-己基-3-甲基咪唑鎓双(三氟甲基磺酰基)酰亚胺)、Li-TFSI(双(三氟甲磺酰基)酰亚胺锂)或tBP(叔丁基吡啶)。p型区可以包括碳纳米管。通常,p型材料选自螺环-OMeTAD、P3HT、PCPDTBT和PVK。优选地,在本发明的光电器件中使用的p型层包括螺环-OMeTAD。

[0536] p型层例如可包括螺环-OMeTAD(2,2',7,7'-四-(N,N-二对甲氧基苯胺)-9,9'-螺二苄)、P3HT(聚(3-己基噻吩))、PCPDTBT(聚[2,1,3-苯并噻二唑-4,7-二基[4,4-双(2-乙基己基)-4H-环戊二烯并[2,1-b:3,4-b']二噻吩-2,6-二基]])或PVK(聚(N-乙烷基咔唑))。

[0537] 合适的p型材料还包括分子空穴传输体、聚合物空穴传输体和共聚物空穴传输体。P型材料例如可以是分子空穴传输材料,包括以下部分中的一种或多种的聚合物或共聚物:噻吩基、亚苯基、二噻唑基、苯并噻唑基、二酮吡咯并吡咯基、乙氧基二硫代苯基、氨基、三苯基氨基、咔唑基、亚乙基二氧噻吩基、二氧噻吩基或苄基。因此,本发明的光电器件中采用的p型层例如可以包括任何上述的分子空穴传输材料、聚合物或共聚物。

[0538] 合适的p型材料还包括m-MTDATA(4,4',4''-三(甲基苯基苯基氨基)三苯胺)、MeOTPD(N,N,N',N'-四(4-甲氧基苯基)-对二氨基联苯)、BP2T(5,5'-二(联苯-4-基)-2,2'-联噻吩)、Di-NPB(N,N'-二-[(1-萘基)-N,N'-二苯基]-1,1'-联苯基)-4,4'-二胺)、 α -NPB(N,N'-二(萘-1-基)-N,N'-联苯基-二氨基联苯胺)、TNATA(4,4',4''-三-(N-(萘-2-基)-N-苯胺)三苯胺)、BPAPF(9,9-双[4-(N,N-双-联苯-4-基-氨基)苯基]-9H-苄)、螺-NPB(N2,N7-二-1-萘基-N2,N7-二苯基-9,9'-螺双[9H-苄]-2,7-二胺)、4P-TPD(4,4-双-(N,N-二苯基氨基)-四苯基)、PEDOT:PSS和螺-OMeTAD。

[0539] 例如可以用叔丁基吡啶和LiTFSI对p型层进行掺杂。可对p型层进行掺杂以增加空穴密度。例如,可以用NOBF₄(四氟硼酸亚硝鎓)掺杂p型层以增加空穴密度。

[0540] 在其他实施方式中,p型层可包括无机空穴传输体。例如,p型层可以包括含有镍、钒、铜或钼的氧化物的无机空穴传输体;CuI、CuBr、CuSCN、Cu₂O、CuO或CIS;钙钛矿;无定型Si;p型IV族半导体、p型III-V族半导体、p型II-VI族半导体、p型I-VII族半导体、p型IV-VI族半导体、p型V-VI族半导体和p型II-V族半导体,其中所述无机材料是掺杂的或未掺杂的。p型层可以是所述无机空穴传输体的致密层。

[0541] 例如,p型层可以包括含有镍、钒、铜或钼的氧化物的无机空穴传输体;CuI、CuBr、CuSCN、Cu₂O、CuO或CIS;无定型Si;p型IV族半导体、p型III-V族半导体、p型II-VI族半导体、p型I-VII族半导体、p型IV-VI族半导体、p型V-VI族半导体和p型II-V族半导体,其中所述无机材料是掺杂的或未掺杂的。p型层例如可包括选自CuI、CuBr、CuSCN、Cu₂O、CuO和CIS的无机空穴传输体。p型层可以是所述无机空穴传输体的致密层。

[0542] 通常,p型层包括聚合物或分子空穴传输体,并且n型层包括无机n型材料。p型聚合物或分子空穴传输体可以是任何合适的聚合物或分子空穴传输体,例如任何以上所列的物质。同样,无机n型材料可以是任何合适的n型无机物,例如任何以上所列的物质。例如,在一个实施方式中,p型层包括螺-OMeTAD,并且n型层包括TiO₂。通常,在该实施方式中,包括TiO₂的n型层是TiO₂的致密层。

[0543] 在其它实施方式中,n型层和p型层均包括无机材料。因此,n型层可包括无机n型材料,并且p型层可包括无机p型材料。无机p型材料可以是任何合适的p型无机物,例如任何以上所列的物质。同样,无机n型材料可以是任何合适的n型无机物,例如任何以上所列的物质。在其它实施方式中,p型层包括无机p型材料(即无机空穴传输体),并且n型层包括聚合物或分子空穴传输体。无机p型材料可以是任何合适的p型无机物,例如任何以上所列的物质。同样,n型聚合物或分子空穴传输体可以是任何合适的n型聚合物或分子空穴传输体,例如任何以上所列的物质。

[0544] 例如,p型层可包括无机空穴传输体,并且n型层可包括电子传输材料,其中,电子传输材料包括富勒烯或富勒烯衍生物、电解质,或者有机电子传输材料,优选其中,有机电子传输材料包括花或其衍生物,或聚{[N,N0-双(2-辛基十二烷基)-萘-1,4,5,8-双(二甲酰亚胺)-2,6-二基]-alt-5,50-(2,20-二噻吩)}(P(NDI2OD-T2))。无机空穴传输体,例如可包括镍、钒、铜或钼的氧化物;CuI、CuBr、CuSCN、Cu₂O、CuO或CIS;钙钛矿;无定型Si;p型IV族半导体、p型III-V族半导体、p型II-VI族半导体、p型I-VII族半导体、p型IV-VI族半导体、p型V-VI族半导体和p型II-V族半导体,其中,所述无机材料是掺杂的或未掺杂的。更通常地,无机空穴传输体包括镍、钒、铜或钼的氧化物;CuI、CuBr、CuSCN、Cu₂O、CuO或CIS;p型IV族半导体、p型III-V族半导体、p型II-VI族半导体、p型I-VII族半导体、p型IV-VI族半导体、p型V-VI族半导体和p型II-V族半导体,其中,所述无机材料是掺杂的或未掺杂的。因此,无机空穴传输体可包括镍、钒、铜或钼的氧化物;CuI、CuBr、CuSCN、Cu₂O、CuO或CIS。

[0545] 该光电器件通常进一步包括一个或多个第一电极和一个或多个第二电极。一个或多个第一电极通常与n型区接触,如果存在这样的区的话。一个或多个第二电极通常与p型区接触,如果存在这样的区的话。通常:所述一个或多个第一电极与所述n型区接触并且所述一个或多个第二电极与所述p型区接触;或者所述一个或多个第一电极与所述p型区接触并且所述一个或多个第二电极与所述n型区接触。第一和第二电极可以包括任何合适的导电材料。第一电极通常包括透明导电氧化物。第二电极通常包括一种或多种金属。通常,第一电极包括透明导电氧化物并且第二电极通常包括一种或多种金属。

[0546] 透明导电氧化物可以如上所限定并且通常是FTO、ITO或AZO,并且通常是ITO。所述金属可以是任何金属。通常第二电极包括选自银、金、铜、铝、铂、钯或钨的金属。所述电极可以形成单层或者可以被图案化。

[0547] 根据本发明的光电器件,例如发光器件或光伏器件,可以按以下顺序包括以下层:

[0548] I.如本文所定义的一个或多个第一电极;

[0549] II.可选地如本文所定义的致密型n型层;

[0550] III.如本文所定义的n型材料的多孔层;

[0551] IV.所述结晶A/M/X材料(例如作为敏化剂)的层,优选所述结晶A/M/X材料的薄膜的层。

- [0552] V.如本文所定义的p型区；
- [0553] VI.可选地如本文所定义的进一步致密的p型层；和
- [0554] VII.如本文所定义的一个或多个第二电极。
- [0555] 根据本发明的光电器件，例如发光器件或光伏器件，可以按以下顺序包括以下层：
- [0556] I.如本文所定义的一个或多个第一电极；
- [0557] II.包括至少一个如本文所定义的n型层的n型区；
- [0558] III.包括如本文所定义的结晶A/M/X材料的材料（优选结晶A/M/X材料的薄膜）的层。
- [0559] IV.包括至少一个如本文所定义的p型层的p型区；和
- [0560] V.如本文所定义的一个或多个第二电极。
- [0561] 根据本发明的光电器件可以按以下顺序包括以下层：
- [0562] I.一个或多个包括透明导电氧化物，优选为FTO的第一电极；
- [0563] II.包括至少一个如本文所定义的n型层的n型区；
- [0564] III.本文所定义的结晶A/M/X材料的层（优选包括结晶A/M/X材料的薄膜的层）；
- [0565] IV.包括至少一个如本文所定义的p型层的p型区；和
- [0566] V.包括金属，优选银或金的一个或多个第二电极。
- [0567] 根据本发明的光电器件（例如倒置器件）可以按以下顺序包括以下层：
- [0568] I.如本文所定义的一个或多个第二电极。
- [0569] II.包括至少一个如本文所定义的n型层的n型区；
- [0570] III.本文所定义的结晶A/M/X材料的层（优选包括结晶A/M/X材料的薄膜的层）；
- [0571] IV.包括至少一个如本文所定义的p型层的p型区；和
- [0572] V.如本文所定义的一个或多个第一电极。
- [0573] 根据本发明的光电器件，例如发光器件或光伏器件，可以按以下顺序包括以下层：
- [0574] I.一个或多个包括金属的第二电极；
- [0575] II.包括至少一个如本文所定义的中孔n型层的n型区；
- [0576] III.如本文所定义的结晶A/M/X材料的敏化层（优选包括结晶A/M/X材料的薄膜的敏化层）。
- [0577] IV.包括至少一个如本文所定义的p型层的p型区；和
- [0578] V.一个或多个包括透明导电氧化物的第一电极；
- [0579] 一个或多个第一电极可以具有从100nm至700nm的厚度，例如从100nm至400nm。一个或多个第二电极可以具有从10nm到500nm的厚度，例如从50nm到200nm或从10nm到50nm。n型区可以具有从50nm到500nm的厚度。p型区可以具有从50nm到500nm的厚度。
- [0580] 上述光电器件中的很多包括布置在器件中前一层（例如半导体材料层、n型半导体层、p型半导体层、支架材料等）上的结晶A/M/X材料的层（优选包括结晶A/M/X材料的薄膜的层）。在这些情况下，器件中的结晶A/M/X材料层可如本文所述的方式制备。所述光电器件还可以进一步包括布置在结晶A/M/X材料层上的后续层。布置在结晶A/M/X材料层上的后续层可按WO 2017/037448中所记载的方式制备。
- [0581] 在其它实施方式中，光活性材料在光电器件中作为磷光体。在这些实施方式中，光电器件通常包括光源和本文所定义的光活性材料。典型地，光活性材料包括如本文所定义

的结晶A/M/X材料的纳米晶体,其可直接获自本发明的方法形成的沉淀物,或可获自本文所定义的方法产生的薄膜。另外,通常,光活性材料包括如本文所定义的基质材料。

[0582] “作为磷光体”是指通过吸收第一波长的光,随后再发射不同的、更大波长的光的光活性材料的功能。

[0583] 光源通常为白光源、蓝光源或UV光源。即,光源通常是一种发射波长在500nm或更小,更通常是480nm或更小的电磁辐射的源。例如,光源通常发射波长为400至480nm的电磁辐射。

[0584] 其中光活性材料作为磷光体的光电器件的示例包括显示屏幕,如LED显示屏幕,以及固态照明设备。这些装置显示了本发明的另一方面。

[0585] 用途

[0586] 另一方面,本发明提供了本发明的结晶A/M/X材料以及包括所述化合物的本发明的光活性材料的用途。

[0587] 在第一实施方式中,本发明提供了本文所定义的结晶A/M/X材料或光活性材料作为光发射体的用途,优选该光发射体为发光,优选可见光(即具有波长范围为450至700nm的光)的光发射器。在优选的实施方式中,该光发射体能够发射蓝光,即波长范围为450至500nm,优选为455至495nm,更优选为460至490nm的光。

[0588] 在第二实施方式中,本发明提供了本文所定义的结晶A/M/X材料或光活性材料在制造光电器件中用途,优选其中,所述光电器件发光,优选发可见光,并且更优选其中,所述光电器件发射波长范围为450至500nm,更优选为455至495nm,进一步优选为460至490nm的蓝光。

[0589] 在第三实施方式中,本发明提供了本文所定义的结晶A/M/X材料或光活性材料作为磷光体的应用。例如,本发明提供了本文所定义的光活性材料在制造屏幕,特别是LED屏幕,或固态照明设备中的用途。

[0590] 第四实施方式中,本发明进一步提供了本文所定义的结晶A/M/X材料或光电器件在产生光(优选可见光)的方法中的用途,更优选地,在450至500nm,更优选为455至495nm,进一步优选为460至490nm波长范围内产生光的方法中的用途。例如,本发明提供了一种产生光的方法,该方法包括用光源照射本文所定义的结晶A/M/X材料或光活性材料;从而从所述光活性材料中产生波长范围为450至500nm,更优选为455至495nm,进一步优选为460至490nm的光发射。

[0591] 实施例

[0592] 下面将参照一些具体实施例来描述本发明的优点。

[0593] 1、实施例中使用的材料

[0594] CsBr (99.9%)、CsCl (99.9%)、RbBr (99.9%)、RbCl (99.9%)、醋酸甲脒盐 (FAAc: 99%)、PbBr₂ (≥98%)、PbCl₂ (≥98%)、醋酸铅 (Pb (Ac)₂: ≥99.99%)、氢溴酸 (HBr: 水中48wt%,或在注明的情况下水中47%)、N,N-二甲基甲酰胺 (DMF: 无水99.8%)、二甲亚砜 (DMSO: 无水99.9%)、乙醇(实验室试剂,96%)、甲醇(无水,99.8%)、异丙醇(无水99.5%)、甲苯(无水99.8%)、乙酸甲酯(无水99.5%)、乙酸(≥99%)、聚甲基丙烯酸甲酯(P MMA: 平均Mw 97,000(典型值),平均Mn 46,000(典型值)),以上均购自Sigma-Aldrich。Cs₂CO₃ (99%)和氢碘酸(HI: 57%w/w水溶液,用1.5%次磷酸稳定)购自Alfa Aesar。盐酸(HCl: 水

中32%)购自Fisher Scientific。

[0595] 2、 $\text{Cs}_{1-x}\text{Rb}_x\text{PbBr}_3$ 结晶粉末的制备

[0596] 通过以化学计量的量将CsBr和RbBr (以可变摩尔比) 混合并与 PbBr_2 合并来制备 $\text{Cs}_{1-x}\text{Rb}_x\text{PbBr}_3$ 。例如, 制备 $\text{Cs}_{0.5}\text{Rb}_{0.5}\text{PbBr}_3$ 用1.064g (5mmol) 的CsBr和0.827g (5mmol) 的RbBr, 溶解在5mL去离子(DI)水中, 并在室温下用涡旋混合器混合该溶液, 直到变成清澈的溶液。将3.670g (10mmol) 的 PbBr_2 溶解于12.6mL的DMF和2.4mL的HBr中, 并在100℃下用磁力搅拌棒混合该溶液10分钟。

[0597] 将 $\text{Cs}_{0.5}\text{Rb}_{0.5}\text{Br}$ 水性溶液缓慢加入到 PbBr_2 溶液中, 同时在室温(19-21℃)下用磁力搅拌棒进行搅拌。在这一点, 溶液中出现橙黄色沉淀物。任选地, 向含有沉淀物的溶液中加入10mL乙醇, 并用涡旋混合器混合10-20秒。在 α -纤维素滤纸(Advantec)上收集沉淀物, 用乙醇洗涤数次。然后在真空烘箱中70℃干燥10小时。

[0598] 3、 $\text{Cs}_{1-x}\text{Rb}_x\text{PbBr}_3$ 前体溶液的制备(常规方法)

[0599] 通过混合 CsPbBr_3 和 RbPbBr_3 前体溶液来制备 $\text{Cs}_{1-x}\text{Rb}_x\text{PbBr}_3$ 。由CsBr和 PbBr_2 制备 CsPbBr_3 溶液。由RbBr和 PbBr_2 制备 RbPbBr_3 溶液。为制得所述 CsPbBr_3 溶液, 将上述卤化物盐(CsBr和 PbBr_2)溶解在体积比为1:9的DMF和DMSO的混合溶剂中, 以获得具有0.1M卤化铅浓度的所需组成的钙钛矿溶液。在40摄氏度下用磁力搅拌棒混合溶液超过30min。用PTFE(孔径0.45 μm)过滤溶液。用相应的方法制得 RbPbBr_3 溶液。

[0600] 为了生产混合阳离子钙钛矿 $\text{Cs}_{1-x}\text{Rb}_x\text{PbBr}_3$, 将 CsPbBr_3 和 RbPbBr_3 前体溶液混合以制备 $\text{Cs}_{1-x}\text{Rb}_x\text{PbBr}_3$ 混合溶液, 其中 $x=0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5, 0.6, 0.7, 0.8$ 和 0.9 。

[0601] 4、 $\text{CsPb}(\text{Br}_{1-x}\text{Cl}_x)_3$ 结晶粉末的制备

[0602] 通过以化学计量的量将各种摩尔比的CsBr和CsCl (Aldrich 99.9%) 混合, 并与相同摩尔比的 PbBr_2 和 PbCl_2 合并来制备 $\text{CsPb}(\text{Br}_{1-x}\text{Cl}_x)_3$ 。例如, 制备 $\text{CsPb}(\text{Br}_{0.7}\text{Cl}_{0.3})_3$ 用1.490g (7mmol) 的CsBr和0.504g (3mmol) 的CsCl, 将其溶解于5mL DI水中, 并用涡旋混合器将该溶液混合, 直到变清澈为止。将2.569g (7mmol) 的 PbBr_2 和0.834g (3mmol) 的 PbCl_2 分别溶解于8.82mL DMF和1.68mL HBr中以及3.15mL DMF和1.35mL HCl中。在100℃下, 用磁力搅拌棒分别将 PbBr_2 溶液和 PbCl_2 溶液搅拌10min和5min, 然后将两种溶液合并, 并在18-20℃下, 用磁力搅拌棒混合5min。

[0603] 将 $\text{CsBr}_{0.7}\text{Cl}_{0.3}$ 水性溶液缓慢地加入到 $\text{Pb}(\text{Br}_{0.7}\text{Cl}_{0.3})_2$ 溶液中, 同时在18-20℃下用磁力搅拌棒搅拌。在这一点, 溶液中出现亮黄色沉淀物。向有沉淀物的溶液中加入10mL乙醇, 并用涡旋混合器混合10-20秒。取出沉淀于 α -纤维素滤纸(Advantec)上, 并用乙醇洗涤数次, 然后在真空烘箱中70℃干燥10小时。

[0604] 5、 $\text{Cs}_{1-x}\text{Rb}_x\text{Pb}(\text{Br}_{1-x}\text{Cl}_x)_3$ 结晶粉末的制备

[0605] 通过以化学计量的量将各摩尔比的CsBr、RbBr、CsCl和RbCl混合, 并与相同摩尔比的 PbBr_2 和 PbCl_2 合并来制备 $\text{Cs}_{1-x}\text{Rb}_x\text{Pb}(\text{Br}_{1-x}\text{Cl}_x)_3$ 。为合成 $\text{Cs}_{0.6}\text{Rb}_{0.4}\text{Pb}(\text{Br}_{0.7}\text{Cl}_{0.3})_3$, 将0.745g (3.5mmol) 的CsBr、0.579g (3.5mmol) 的RbBr、0.252g (1.5mmol) 的CsCl和0.181g (1.5mmol) 的RbCl溶解于5mL的DI水中, 并用涡旋混合器将溶液混合, 直到变清澈为止。将2.569g (7mmol) 的 PbBr_2 和0.834g (3mmol) 的 PbCl_2 分别溶解于6.3mL的DMF和1.2mL的HBr, 以及5.25mL的DMF和2.25mL的HCl中。在100℃下, 用磁力搅拌棒分别将 PbBr_2 溶液和 PbCl_2 溶液搅拌10min和5min, 然后将两种溶液合并, 并在18-20℃下, 用磁力搅拌棒混合5min。

[0606] 将 $\text{CsBr}_{0.5}\text{Cl}_{0.5}$ 水性溶液缓慢地加入到 PbBrCl 溶液中,同时在18-20℃下用磁力搅拌棒搅拌。在某一点,溶液中出现亮黄色沉淀物。向有沉淀物的溶液中加入10mL乙醇,并用涡旋混合器混合10-20秒。取出沉淀放于 α -纤维素滤纸(Advantec)上,并用乙醇洗涤数次,然后在真空烘箱中70℃干燥10小时。

[0607] 6、具有过量Cs阳离子的 $\text{CsPb}(\text{Br}_{0.7}\text{Cl}_{0.3})_3$ 结晶粉末的制备

[0608] 通过改变卤化铯和卤化铅的摩尔比,制备具有过量卤化铯的 $\text{CsPb}(\text{Br}_{0.7}\text{Cl}_{0.3})_3$ 。制备Cs:Pb的摩尔比为2:1的 $\text{CsPb}(\text{Br}_{0.7}\text{Cl}_{0.3})_3$,用2.8g (14mmol)的CsBr和1.008g (6mmol)的CsCl,将其溶于5mL的DI水中,并用涡流混合器混合至变得清澈为止。将2.569g (7mmol)的 PbBr_2 和0.834g (3mmol)的 PbCl_2 分别溶解于8.82mL的DMF和1.68mL的HBr,以及3.15mL的DMF和1.35mL的HCl中。在100℃下,用磁力搅拌棒分别将 PbBr_2 溶液和 PbCl_2 溶液搅拌10min和5min,然后合并,并在18-20℃下,用磁力搅拌棒混合5min。

[0609] 将 $\text{CsBr}_{0.7}\text{Cl}_{0.3}$ 水性溶液缓慢地加入到 $\text{Pb}(\text{Br}_{0.7}\text{Cl}_{0.3})_2$ 溶液中,同时在18-20℃下用磁力搅拌棒搅拌。在某一点,溶液中出现亮黄色沉淀物。向有沉淀物的溶液中加入10mL乙醇,并用涡旋混合器混合10-20秒。取出沉淀于 α -纤维素滤纸(Advantec)上,并用乙醇洗涤数次,然后在真空烘箱中70℃干燥10小时。

[0610] 7、 $(\text{Cs}_{1-x}\text{Rb}_x)_4\text{PbBr}_6$ 结晶粉末的制备

[0611] 通过改变CsBr和RbBr的摩尔比,并以10:1的摩尔比与 PbBr_2 合并以符合 $\text{Cs}_{1-x}\text{Rb}_x$:Pb的比例来制备 $(\text{Cs}_{1-x}\text{Rb}_x)_4\text{PbBr}_6$ 。例如,制备 $(\text{Cs}_{0.9}\text{Rb}_{0.1})_4\text{PbBr}_6$,将383mg (1.8mmol)的CsBr和33.1mg (0.2mmol)的RbBr溶解于600 μL 的DI水和300 μL 的HBr中。用涡流混合器溶解所述盐,直到变得清澈为止。将73.4mg (0.2mmol)的 PbBr_2 溶解于1mL的DMSO中。在100℃下,用磁力搅拌棒将 PbBr_2 溶液混合数分钟。

[0612] 将 $\text{Cs}_{1-x}\text{Rb}_x\text{Br}$ 水性溶液缓慢加入到 PbBr_2 溶液中,同时在18-20℃下用磁力搅拌棒进行搅拌。在某一点,溶液中出现亮黄色沉淀物。将整个 $\text{Cs}_{1-x}\text{Rb}_x\text{Br}$ 溶液加入到 PbBr_2 溶液中后,将溶液转移到搅拌热板上,在100℃下持续15分钟以完成反应。然后向有沉淀物的溶液中加入2mL乙醇,并用涡旋混合器混合10-20秒。取出沉淀于 α -纤维素滤纸(Advantec)上,并用乙醇洗涤数次,然后在真空烘箱中70℃干燥10小时。

[0613] 出于比较的目的,在某些情况下, $(\text{Cs}_{1-x}\text{Rb}_x)_4\text{PbBr}_6$ 也是使用水性溶剂(而非有机溶剂)作为包括M前体(Pb)的溶液中的溶剂来合成的。在这些实验中, PbBr_2 溶解于47wt%的HBr的水溶液中,并非溶解在DMSO中。因此, $(\text{Cs}_{1-x}\text{Rb}_x)_4\text{PbBr}_6$ 的制备使用水中47%的HBr或DMSO作为 PbBr_2 的溶剂,通过变化的摩尔比的CsBr和RbBr与 PbBr_2 以4:1的摩尔比结合以符合 $\text{Cs}_{1-x}\text{Rb}_x$:Pb的摩尔比。例如,制备 $(\text{Cs}_{0.55}\text{Rb}_{0.45})_4\text{PbBr}_6$,将93mg (0.44mmol)的CsBr和59mg (0.36mmol)的RbBr溶解于400 μL 的DI水和50 μL 的HBr中。用涡流混合器将所述盐溶解,直到变得清澈为止。对于HBr路线,将73.4mg (0.2mmol)的 PbBr_2 溶解于1mL的HBr中。在20℃下,用磁力搅拌棒将该 PbBr_2 溶液混合数分钟。对于DMSO路线,将73.4mg (0.2mmol)的 PbBr_2 溶解于1mL的DMSO中。在100℃下,用磁力搅拌棒将该 PbBr_2 溶液混合数分钟。

[0614] 将 $\text{Cs}_{1-x}\text{Rb}_x\text{Br}$ 水性溶液缓慢加入到 PbBr_2 溶液中,同时在18-20℃下用磁力搅拌棒进行搅拌。在某一点,溶液中出现黄色沉淀物。然后向有沉淀物的溶液中加入2mL异丙醇,并用涡旋混合器混合10-20秒。取出沉淀于 α -纤维素滤纸(Advantec)上,并用异丙醇洗涤数次,然后在真空烘箱中70℃干燥10小时。

[0615] Cs_4PbBr_6 和 Rb_4PbBr_6 粉末(其中 $x=0$ 或 1)也是通过提供摩尔比为 $4:1$ 的“A”(Cs或Rb)和“M”(Pb)来制备的。提供含有 Cs^+ 或 Rb^+ 的水性溶液,以及含有 Pb^{2+} 的有机溶液。存在于包括 Pb^{2+} 的前体溶液中的有机溶剂为DMSO。出于比较的目的,在某些情况下,47wt%的HBr用作包括 Pb^{2+} 的前体溶液的溶剂。

[0616] 例如,使用水中47%的HBr或DMSO作为 PbBr_2 的溶剂,使RbBr与 PbBr_2 以 $4:1$ 的摩尔比结合以满足Rb:Pb摩尔比来制备 Rb_4PbBr_6 。制备 Rb_4PbBr_6 ,将132mg (0.8mmol)的RbBr溶解于400 μL 的DI水和50 μL 的HBr中。用涡流混合器将该盐溶解,直到变得清澈为止。对于HBr路线,将73.4mg (0.2mmol)的 PbBr_2 溶解于1mL的HBr中。在 20°C 下,用磁力搅拌棒将该 PbBr_2 溶液混合数分钟。对于DMSO路线,将73.4mg (0.2mmol)的 PbBr_2 溶解于1mL的DMSO中。在 100°C 下,用磁力搅拌棒将该 PbBr_2 溶液混合数分钟。

[0617] 将RbBr水性溶液缓慢加入到 PbBr_2 溶液中,同时在 $18-20^\circ\text{C}$ 下用磁力搅拌棒进行搅拌。在某一点,溶液中出现白色沉淀物。然后向有沉淀物的溶液中加入2mL异丙醇,并用涡旋混合器混合10-20秒。取出沉淀于 α -纤维素滤纸(Advantec)上,并用异丙醇洗涤数次,然后在真空烘箱中 70°C 干燥10小时。

[0618] 8、 $(\text{Cs}_{1-x}\text{FA}_x)_4\text{PbI}_3\text{Br}_3$ 结晶粉末的制备

[0619] 通过改变的摩尔比的 Cs_2CO_3 和甲脒乙酸(FAAC),与醋酸铅(PbAC)以 $10:1$ 的摩尔比结合以符合 $\text{Cs}_{1-x}\text{Rb}_x$:Pb的摩尔比来制备 $(\text{Cs}_{1-x}\text{FA}_x)_4\text{PbI}_3\text{Br}_3$ 。例如,制备 $(\text{FA}_{0.5}\text{Cs}_{0.5})_4\text{PbI}_3\text{Br}_3$,将81.5mg (250mmol)的 Cs_2CO_3 和52.1mg (500mmol)的FAAC以及40.7mg (125mmol)的PbAC溶解于1mL的甲醇和100 μL 的乙酸中。在 $19-21^\circ\text{C}$ 下,用磁力搅拌棒混合该盐5分钟以上,直到变得清澈为止。

[0620] 将HI/HBr($1:1$ 摩尔比)水性溶液缓慢地加入到该盐溶液中,同时在 $18-20^\circ\text{C}$ 下用磁力搅拌棒进行搅拌。在某一点,溶液中出现亮黄色沉淀物,然后随HI/HBr的量增加,沉淀物的颜色由黄色变为红橙色。加入所有HI/HBr溶液后,立即向有沉淀物的混合溶液中加入3mL异丙醇,并用涡流混合器混合5-10秒。取出沉淀于 α -纤维素滤纸(Advantec)上,并用异丙醇洗涤数次,然后在真空烘箱中 70°C 干燥10小时。

[0621] 9、具有化学计量的钙钛矿材料的钙钛矿薄膜的制备

[0622] 将钙钛矿晶体溶解于体积比为 $1:9$ 的DMF和DMSO的混合溶剂中,以得到所需成分和摩尔浓度为 $0.125-0.3\text{M}$ 的钙钛矿溶液。在正常的实验室气氛($18-20^\circ\text{C}$,湿度40-60%)中,以3000rpm (500rpm加速)持续50秒将钙钛矿前体溶液涂覆到玻璃基板上,然后在同样的气氛中,将钙钛矿薄膜在 100°C 下干燥5min。

[0623] 10、分散在聚合物基质中的具有过量的A位点钙钛矿的多晶钙钛矿薄膜的制备

[0624] 将晶体在研钵中研磨5分钟,并加入到聚甲基丙烯酸甲酯溶液(PMMA,甲苯中200mg/mL)中,得到钙钛矿晶体分散体。采用刮刀法将混合的钙钛矿/聚合物溶液涂布在玻璃基板上。在 70°C 下,在热板上将薄膜干燥数分钟。

[0625] 11、表征

[0626] 由商业分光光度计(Varian Cary 300UV-Vis)测量紫外-可见光吸收光谱。在商业分光荧光计(Horiba, Fluorolog)上使用365-405nm的激发波长和1-3mm的狭缝宽度记录光致发光(PL)光谱。光致发光量子产率(PLQY)值的确定使用405nm CW激光器(RLTMDL-405, Roithner Lasertechnik GmbH)照射积分球(Oriel Instruments 70682NS)中的样品,并使

用光纤耦合检测器(Ocean Optics MayaPro)收集激光散射和PL。采用已建立的技术进行PLQY计算。使用中灰密度滤光镜调整激光强度。在室温下用Panalytical X'pert粉末衍射仪(Cu-K α 1辐射; $\lambda=154.05\text{nm}$)获得粉末X射线反射衍射(PXRD)图案。

[0627] 12、结果与讨论

[0628] 按第(2)部分和第(9)部分制备 $x=0$ 至 $x=1$ 的 $\text{Cs}_{1-x}\text{Rb}_x\text{PbBr}_3$ 薄膜。这种类型的混合阳离子铅卤化物钙钛矿对蓝光和绿光发射器是有意义的。在图1(a)和(b)中,分别示出了用于合成粉末和薄膜的 $\text{Cs}_{1-x}\text{Rb}_x\text{PbBr}_3$ 的X射线衍射(XRD)图案。观察到,高至 $x=0.3$ 的合成的 $\text{Cs}_{1-x}\text{Rb}_x\text{PbBr}_3$ 粉末与纯 CsPbBr_3 相比在斜方晶系结构(空间群:pnma)中显示出相似的峰位。当进一步增加 $\text{Cs}_{1-x}\text{Rb}_x\text{PbBr}_3$ 中的Rb浓度时,出现在约 11.8° 的衍射峰,这与非钙钛矿 NH_4CdCl_3 类结构有关。然而,在 $\text{Cs}_{1-x}\text{Rb}_x\text{PbBr}_3$ 薄膜中,高至 $x=0.9$ 时,观察到了高度有序的钙钛矿相。 CsPbBr_3 组成在 15.2° 和 30.7° 处的峰位随着Rb浓度的增加而移向更高的角度,如所预期的,这是由于Rb相对于Cs的离子半径较小而导致晶格尺寸减小。

[0629] 这说明了根据本发明的方法制造薄膜可以达到化学计量控制(高达 $x=0.9$)方面的改进。

[0630] 类似地,在图2(a)和2(b)中,分别示出了用于合成粉末和薄膜的 $\text{Cs}_{1-x}\text{Rb}_x\text{PbBr}_3$ 的紫外-可见吸收光谱。对于粉末,在 x 从0(填充方块)到0.6(直角三角形)变化时, $\text{Cs}_{1-x}\text{Rb}_x\text{PbBr}_3$ 的吸收起始值显示出朝550nm稍稍偏移。这说明了根据本发明的方法制备的不同产物获得的光学性能的变化。然而,在图2(b)的薄膜数据中示出了更明显的偏移: $\text{Cs}_{1-x}\text{Rb}_x\text{PbBr}_3$ 的吸收起始值随着 x 从0增加而表现出明显的朝蓝光偏移。当 x 低至0.3时,吸收波长的偏移是可见的。观察到吸收起始值的稳定偏移与钙钛矿溴化铅结构中阳离子的化学计量混合物的形成相一致。稳定偏移还说明通过本发明的方法可得到具有精细可调的光学性能的材料。

[0631] 图3(a)和图(b)分别示出了合成的结晶粉末 $\text{Cs}_{1-x}\text{Rb}_x\text{PbBr}_3$ 的稳态光致发光(SSPL)光谱和归一化光致发光(PL)光谱。与图2(a)的吸收光谱相似,当 x 在0.2至0.7范围内,PL强度有相当大的增加,归一化PL发射峰明显移动(尽管随着Rb含量的增加没有明显的趋势)。在图3(c)和(d)中,分别示出了 $\text{Cs}_{1-x}\text{Rb}_x\text{PbBr}_3$ 薄膜的SSPL光谱和归一化PL光谱。随着Rb加入到纯 CsPbBr_3 中,薄膜的PL强度显著增强,并且在 $x=0.6$ 时达到最大的PL强度(图3(c))。薄膜的光致发光量子产率(PLQY)在 $x=0$ 和 $x=0.6$ 时分别为3.1%和18.3%。在图3(d)中,直至 $x=0.3$, $\text{Cs}_{1-x}\text{Rb}_x\text{PbBr}_3$ 的PL峰位没有表现出明显的偏移,与图2(b)所示的吸收边缘的偏移一致。随着Rb浓度的进一步增加,可以观察到朝较短波长明显偏移。

[0632] 图1-3所示的混合的 $\text{Cs}_{1-x}\text{Rb}_x\text{PbBr}_3$ 薄膜的结构和光学性能表明,本发明方法在合成有序、均匀的混合铅溴化物钙钛矿是有益的。为了进一步评估本发明方法的优点,采用常规方法制备了 $\text{Cs}_{1-x}\text{Rb}_x\text{PbBr}_3$ 薄膜。比较了两种方法得到的薄膜的光学性能(见图4)。

[0633] 观察到,在 $x=0$ 和 $x=0.7$ 时(图4(a)),与用本发明方法(“发明的方法”,即由两种溶液制备的粉末并重溶于用于形成薄膜的DMSO中而形成薄膜)获得的薄膜相比,用常规方法(即在DMF:DMSO中溶解CsBr/RbBr和 PbBr_2)制得(cast)的薄膜的吸收起始值位于较小的波长处。对于高Rb含量($x=0.7$)而言,从常规方法获得的薄膜在吸收起始值和PL峰(中心在 $\sim 525\text{nm}$)之间表现出很大的偏移。相比之下,用发明的方法制备的 $x=0.7$ 的薄膜的PL峰位在约500nm处,几乎没有斯托克斯位移(Stokes shift)。此外,用本发明方法得到的薄膜的PL强度比用常规方法得到的薄膜的PL强度高得多。用常规方法得到的薄膜的吸收起始值和

PL峰之间较大的偏移,这是由于钙钛矿结构中阳离子的不均匀混合造成的。PL发射在525nm处,表明存在近乎纯的铯铅溴化物区域,表明混合不良。相比之下,用本发明方法得到的薄膜的PL发射与单相、均匀材料一致。

[0634] 本文还表明,本发明的方法在制备化学计量均匀的混合卤化物和混合阳离子钙钛矿方面是特别有益的。在图5和图6中,分别显示了加入氯化物和铷后半导体带隙的增加。溴基钙钛矿中加入氯离子后,观察到PL强度下降。 $x=0$ 和 $x=0.3$ 的薄膜的PLQY分别确定为3-4%和<1%。

[0635] 图6显示,对于给定的Br/Cl比($\text{CsPb}(\text{Br}_{0.7}\text{Cl}_{0.3})_3$)下,PL强度随着铷离子的加入而增加。 $x=0$ 和 $x=0.3$ 的薄膜的PLQY分别确定为<1%和1-2%。

[0636] 在另一个实施例中,本发明的方法用于产生具有过量A阳离子的高发射性铅溴化物钙钛矿(即其中Cs:Pb之比大于1的钙钛矿)。图7示出了 $\text{CsPb}(\text{Br}_{0.7}\text{Cl}_{0.3})_3$ 组成中Cs:Pb摩尔比增加的效果。观察到,随着Cs含量的增加,PL强度明显增强。PL峰位略有不同,这是由于光学效应(如重吸收)而不是由于发射体带隙的变化引起的。2:1组成的PLQY被确定为 $6.6 \pm 0.8\%$ 。随着Cs含量的增加,1:1的薄膜中激子吸收峰消失(图7(c))。粉末X射线衍射(PXRD)数据如图7(d)所示,与1:1组成的薄膜相比,2:1的薄膜在薄膜上显示出不同的晶向。

[0637] 从这些实验中可以得出结论,过量的Cs(即钙钛矿结构中的“A”位点)不仅能有利地改变光学性能,而且还能改变晶体学性能。图8为在起始溶液中具有不同Cs:Pb摩尔比的 Cs_xPbBr_y 晶体的PXRD,其中x和y取决于CsBr含量。对于高Cs:Pb比(8:1)的情况,我们清晰地观察到PXRD图谱中在 $2\theta=12.7^\circ$ 处存在一个独特的衍射峰,对应的是具有类似于 K_4CdCl_6 结构的低维钙钛矿(零维或0D结构)[Saidaminov等人,ACS Energy Letters,2016,1(4), pp.840-845]。图8(b)示出了过量的Cs含量会增加310nm左右的光吸收,这与0-D Cs_4PbBr_6 的形成有关[Yang等人,Chem.Mater.2017,29,pp 8978-8982],尽管三维(3-D) CsPbBr_3 结构有关的吸收起始值仍然存在。同时,过量的Cs含量会显著增强520nm处的光致发光强度,并且Cs:Pb的比为8:1和10:1的粉末的PLQY分别被确定为 $19.5 \pm 1.18\%$ 和 $24.6 \pm 1.21\%$ (图8(c))。这些结果表明,过量的Cs成分在0-D Cs_4PbBr_6 基质中含有小的3-D CsPbBr_3 区域[Quan等人,Adv.Mater.2017,29,1605945]。

[0638] 本发明的方法用于合成通用组成为 $(\text{Cs}_{1-x}\text{Rb}_x)_4\text{PbBr}_6$ 的高发射性钙钛矿结晶粉末。图9为低Rb含量($x=0.05 \sim x=0.2$)的 $(\text{Cs}_{1-x}\text{Rb}_x)_4\text{PbBr}_6$ 的PXRD。在 Cs_4PbBr_6 晶体中加入Rb后,由于与Cs相比,Rb离子半径较小,XRD图案会向更大的 2θ 角移动。将这些粉末分散在薄膜中(如10中描述),并对其光学性能进行检测。图10示出了分散在PMMA基质中的 $(\text{Cs}_{1-x}\text{Rb}_x)_4\text{PbBr}_6$ 粉末的PL发射光谱。观察到,随着Rb含量的增加,PL强度增加,但PL峰位没有明显偏移。 $x=0, 0.05, 0.1, 0.2$ 的分散薄膜的PLQY分别被确定为 $78.0 \pm 4.19\%$ 、 $77.6 \pm 4.88\%$ 、 $92.3 \pm 4.65\%$ 和 $94.3 \pm 4.88\%$ 。因此,Rb的存在显著提高了分散膜的PLQY。

[0639] 虽然在初始光致发光光谱中没有观察到光致发光峰的明显偏移,但在稳态光致发光光谱中,随着Rb含量的变化,可以观察到光致发光峰位的小幅偏移。图16(a)示出了不同Rb含量的 $(\text{Cs}_{1-x}\text{Rb}_x)_4\text{PbBr}_6$ 粉末的归一化稳态光致发光光谱。当x从0增加到0.5时,观察到轻微的蓝移。

[0640] 还测试了 $(\text{Cs}_{1-x}\text{Rb}_x)_4\text{PbBr}_6$ 粉末的光稳定性和PLQY。图16(b)示出了曝光时间达600小时 $(\text{Cs}_{1-x}\text{Rb}_x)_4\text{PbBr}_6$ 粉末的PLQY,其作为模拟太阳光($76\text{mW} \cdot \text{cm}^{-2}$, 60°C)下的曝光时间变化

的函数。从该图中可以看出,Rb的加入极大地提高了所生产粉末的PLQY。在 $x=0.1$ 的情况下,初始PLQY从30%左右(在 $x=0$ 的情况下)增加到40%左右。此外,在 $x=0.4$ 或 0.5 的情况下,PLQY增加到约65%,未观察到这些粉末的光稳定性的明显差异,这可从它们经过600小时后的类似衰减可以看出。然而,很明显,含铷粉末的增强的PLQY在很长时间内是稳定的。例如,500小时后, $x=0.4$ 和 $x=0.5$ 时粉末的PLQY仍超过30%;比在没有铷的情况下观察到的任何PLQY都要好。

[0641] 还测试了改变 $(\text{Cs}_{1-x}\text{Rb}_x)_4\text{PbBr}_6$ 粉末中“A”与“M”的比例的效果。图17(a)示出了 $(\text{Cs}_{0.55}\text{Rb}_{0.45})_4\text{PbBr}_6$ 粉末的归一化稳态光致发光光谱随着[A](即 Cs^+ 和 Rb^+)与[M](即 Pb^{2+})的摩尔比变化。观察到过量 $(\text{Cs}_{0.55}\text{Rb}_{0.45})$ 的存在(其占据了钙钛矿结构中的“A”位点)使光致发光峰位向蓝光偏移,即向更高能量波长偏移。

[0642] 还测试了这些结构在照射下的光稳定性。图17(b)示出了曝光达140小时具有不同摩尔比的[A]与[M]的 $(\text{Cs}_{0.55}\text{Rb}_{0.45})_4\text{PbBr}_6$ 粉末的PLQY,其作为在模拟太阳光($76\text{mW} \cdot \text{cm}^{-2}$, 60°C)下曝光时间变化的函数。[A]:[M]比例为10:1的粉末显示出最高的PLQY(约70%)。这异常地高。此外,式 $(\text{Cs}_{0.55}\text{Rb}_{0.45})_4\text{PbBr}_6$ 的粉末在暴露于模拟太阳光下都有很好的稳定性。即使在模拟太阳光下暴露120小时后,所有被测试的粉末具有的PLQY仍超过40%。随着[A]:[M]比值的变化,粉末的光稳定性没有表现出明显的差异。

[0643] 在另一实施例中,本发明的方法用于制备混合的碘化物/溴化物铅钙钛矿。这些是有前途的半导体材料,可用于发光器件和光伏器件。在本例中,制备 $(\text{Cs}_{1-x}\text{FA}_x)_4\text{PbI}_3\text{Br}_3$ 组成(其中,FA为甲脒 $\text{CH}_2(\text{NH}_2)_2^+$)。这些材料在可见光谱的红光区域呈现带隙。图11示出了 $(\text{Cs}_{1-x}\text{FA}_x)_4\text{PbI}_3\text{Br}_3$ 的PXRD图案。与 Cs_4PbBr_6 类似,观察到含碘组成成分也会形成具有类似于 K_4CdCl_6 结构的空位有序的钙钛矿。在将FA引入 $\text{Cs}_4\text{PbI}_3\text{Br}_3$ 中时,观察到PXRD图案向低角度偏移,这与较大离子半径的阳离子(即FA)加入晶格形成均质材料是一致的。

[0644] 图12示出了分散在PMMA基质中的 $(\text{Cs}_{1-x}\text{FA}_x)_4\text{PbI}_3\text{Br}_3$ 结晶粉末的PL发射光谱。加入FA会增加PL强度,并导致PL峰位出现红移,这与晶格增加有关的带隙减少相一致。

[0645] 本发明的方法可生产出对产品的化学计量有很好控制的式 $[\text{A}]_a[\text{M}]_b[\text{X}]_c$ 的结晶A/M/X材料。因此,这种方法的优点是产生的副产物减少,因此产品更纯。为了说明这一点,通过本发明的方法,并且还通过相应的方法其中M前体是在水性溶剂中提供而不是用有机溶剂,生产了各种式 $[\text{A}]_4[\text{M}][\text{X}]_6$ 的产品。对所得产品进行了分析和比较。

[0646] 图18(图(a))示出了通过本发明方法和上述替代方法获得的 Cs_4PbBr_6 粉末的稳态光致发光光谱。图18(图(b))示出了归一化的相同的光谱。从图18(a)中可以清楚地看到,本发明的方法可以得到具有高得多的光致发光强度的产品。由替代方案合成的 Cs_4PbBr_6 粉末的归一化光谱显示,替代方案生产的产品光谱实际上呈现出分裂峰。一个最大值出现在510nm处,另一个最大值出现在540nm处。相比之下,通过本发明方法合成的 Cs_4PbBr_6 粉末显示出单峰。因此,很明显,本发明的方法允许对产品的化学计量进行更精细的控制,并因此使产品的光学性能得到改善。

[0647] 还通过X射线衍射分析了不同合成的产物,如图19所示。最上面的扫描线示出了通过替代方法合成的 Cs_4PbBr_6 粉末的X射线衍射图案,其中,M前体最初是在水性氢溴酸中提供的。中间的迹线示出了通过本发明方法生产的产品的X-射线衍射图,其中,M前体是在有机溶剂DMSO中提供的。下部的迹线是 Cs_4PbBr_6 在空间群 $R-3cH$ 中的计算的迹线。在每条迹线中,

圆形表示斜方晶系结构中 CsPbBr_3 的X射线衍射峰位置,而方形表示 CsBr 的X射线衍射峰位置。

[0648] 两种合成路线都产生 Cs_4PbBr_6 。然而,通过本发明方法合成的粉末主要含有 Cs_4PbBr_6 ,但有一个小峰,其可以被认为是 CsPbBr_3 。另一方面,利用含铅的氢溴酸溶液合成的 Cs_4PbBr_6 粉末还含有被认为是 CsBr 和 CsPbBr_3 的X射线衍射峰。具体地,与本发明方法合成的粉末产品相比,用替代方法合成的粉末产品中观察到的与 CsPbBr_3 有关的峰强度和峰数急剧增加。

[0649] 还用本发明的方法和用氢溴酸溶剂代替DMSO的替代方法合成了同时含有Rb和Cs的A物质的式 $[\text{A}]_4[\text{M}][\text{X}]_6$ 的粉末。产品 $(\text{Cs}_{0.55}\text{Rb}_{0.45})_4\text{PbBr}_6$ 粉末的稳态光致发光光谱如图20所示。图20(b)中的光谱是归一化的;图20(a)中的光谱是未归一化。从图20(a)中可以清楚地看出,与用替代方法生产的产品相比,本发明的方法使产品的光致发光强度大幅度提高。由替代方法合成的 $(\text{Cs}_{0.55}\text{Rb}_{0.45})_4\text{PbBr}_6$ 粉末的归一化稳态光致发光光谱在510nm和540nm处呈现出最大值的分裂峰,而由发明方法合成的 Cs_4PbBr_6 粉末在515nm处呈现出一个单峰。

[0650] 还获得了使用本发明方法和替代方法合成的 $(\text{Cs}_{0.55}\text{Rb}_{0.45})_4\text{PbBr}_6$ 粉末的X射线衍射图案。它们示于图21中。用本发明方法生产的粉末示于中间的光谱,通过用于铅物质的水性氢溴酸溶剂的替代方法生产的粉末示于上面的光谱中。另外,在下面的光谱中,还标出了在空间群 $R-3cH$ 中计算出 Cs_4PbBr_6 的X射线衍射图案(底部)。还标出了斜方晶系结构中 CsPbBr_3 的X射线衍射峰位置,其用实心圆标出。

[0651] 比较图21中的两个实验光谱可以清楚地看出,两种合成路线都能生成 $(\text{Cs}_{0.55}\text{Rb}_{0.45})_4\text{PbBr}_6$ 。通过本发明的方法(以DMSO作为M前体的溶剂)合成的 $(\text{Cs}_{0.55}\text{Rb}_{0.45})_4\text{PbBr}_6$ 粉末显示出仅归于 Cs_4PbBr_6 的衍射图样,表明生产该产品很少发生副反应和产生副产物。另一方面,用替代方法合成的 $(\text{Cs}_{0.55}\text{Rb}_{0.45})_4\text{PbBr}_6$ 粉末含有衍射峰,其可以被认为是 CsPbBr_3 。值得注意的是,在通过替代方法合成的粉末上不存在“过量”A位点(低维钙钛矿)的衍射峰。

[0652] 含式 Rb_4PbBr_6 的粉末也是通过本发明的方法和通过用氢溴酸溶剂代替DMSO的替代方法合成的。通过各方法合成的粉末的X射线衍射图案如图22所示。通过本发明方法生产的粉末的X射线衍射图案可归于 Rb_4PbBr_6 。替代方法的产品的X射线衍射图案无法拟合。然而,它与在本发明方法的产物中观察到的 Rb_4PbBr_6 图案有很大的不同。

[0653] 发明人已经意识到,用本发明的方法生产的A/M/X材料的化学计量不仅可取决于最初提供的[A]、[M]和[X]的摩尔比,而且还可受到[M]前体中溶剂的选择的影响。图19和21说明了这一点,它们表明在本发明方法中使用的溶剂可影响所生产的特定A/M/X结晶材料。例如,从以上中可以清楚地看出,在形成含Rb和/或Cs作为[A]的铅卤化物钙钛矿的过程中,以DMF作为M前体的有机溶剂时,容易形成 $[\text{A}][\text{M}][\text{X}]_3$ 。然而,在使用DMSO,并提供适当的[A]:[M]摩尔比的情况下,本发明方法有利于形成 $[\text{A}]_4[\text{M}][\text{X}]_6$ 结构。这一点从图19和图21中的“DMSO”迹线中可以清楚地看出, $[\text{A}][\text{M}][\text{X}]_3$ 几乎不存在,并且 $[\text{A}]_4[\text{M}][\text{X}]_6$ 是主要产物。因此,通过本发明方法生产的A/M/X材料的化学计量可以通过溶剂的选择来调整。技术人员能够容易地根据本文介绍的信息,选择不同的溶剂以调整化学计量,并生产特定的所需A/M/X材料。

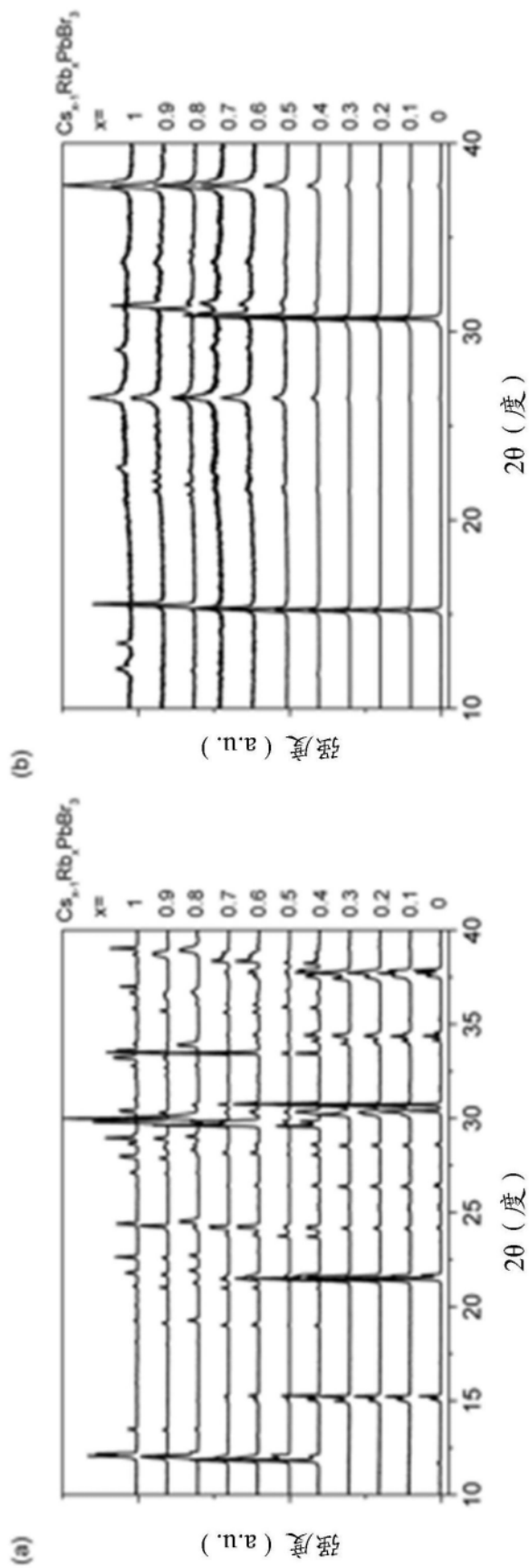


图1

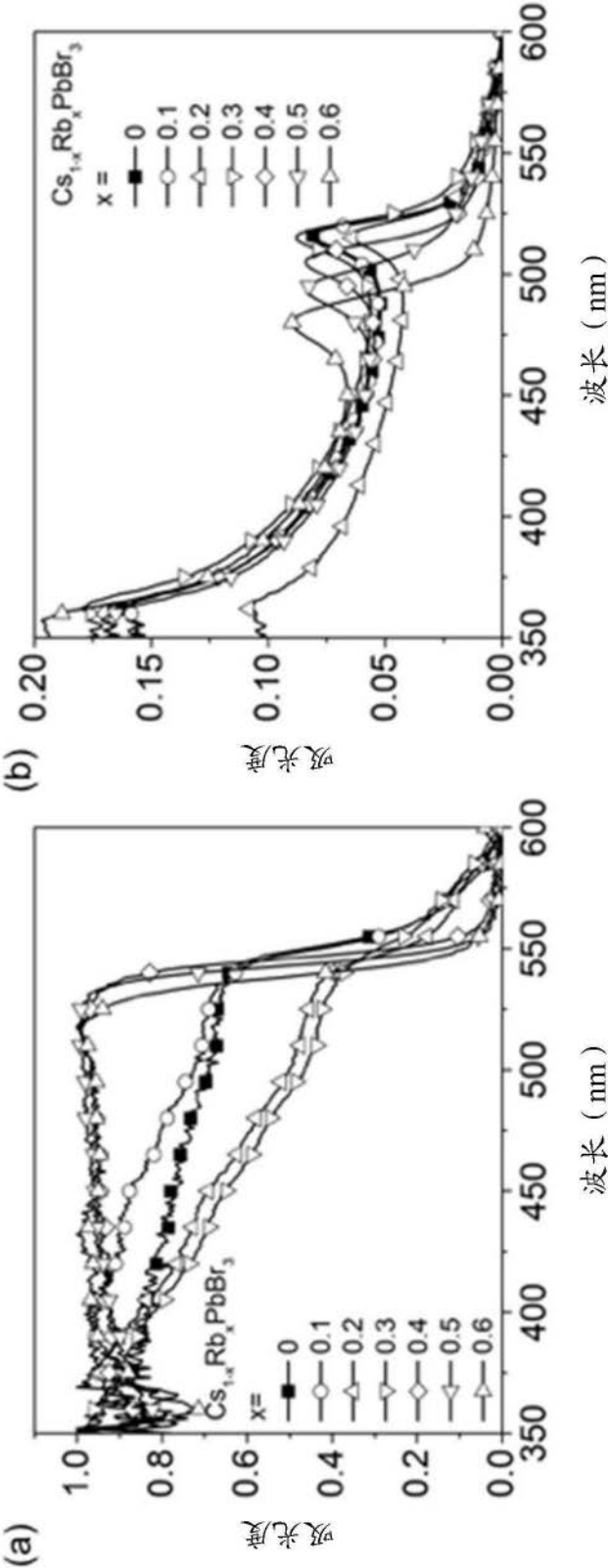


图2

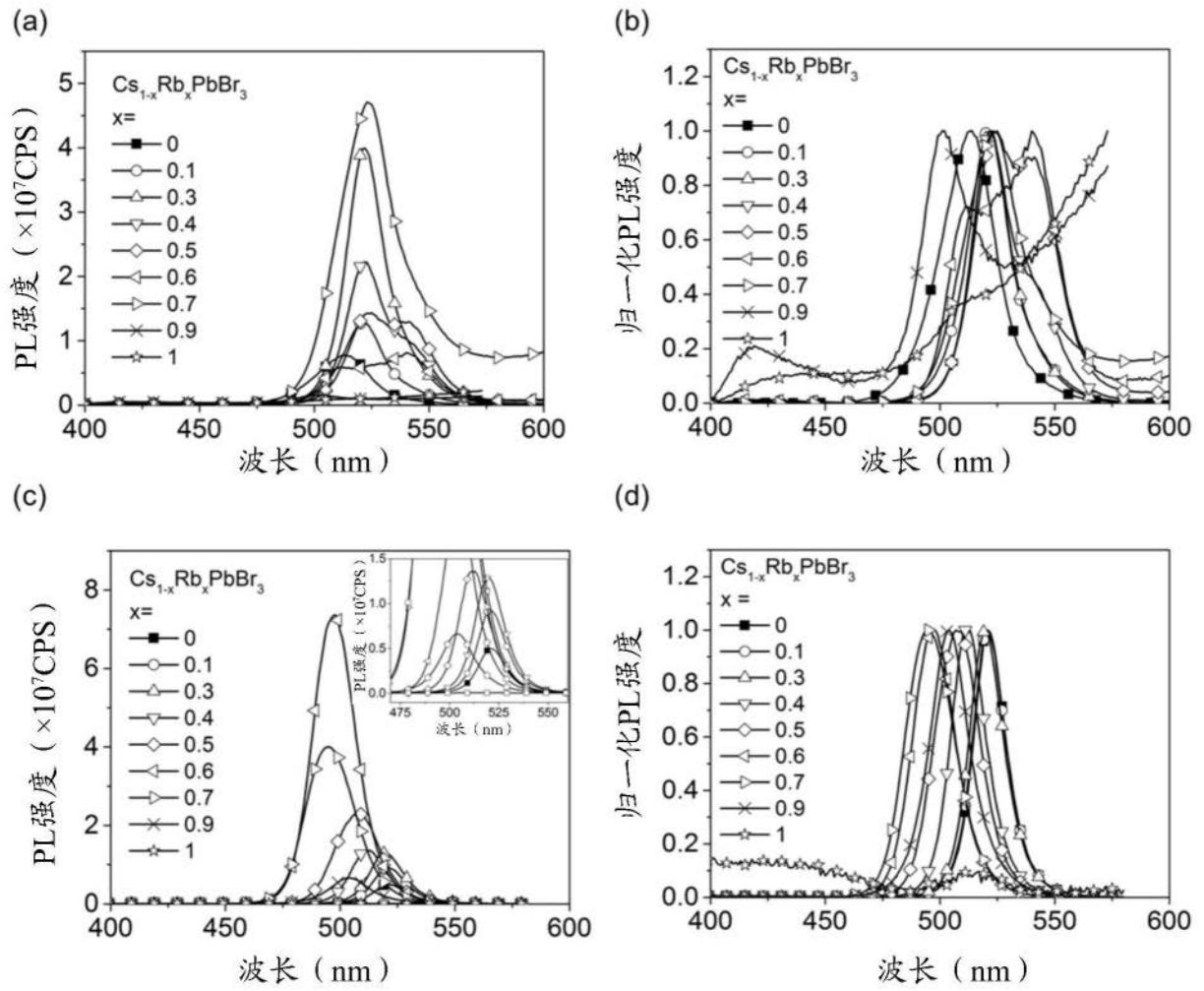


图3

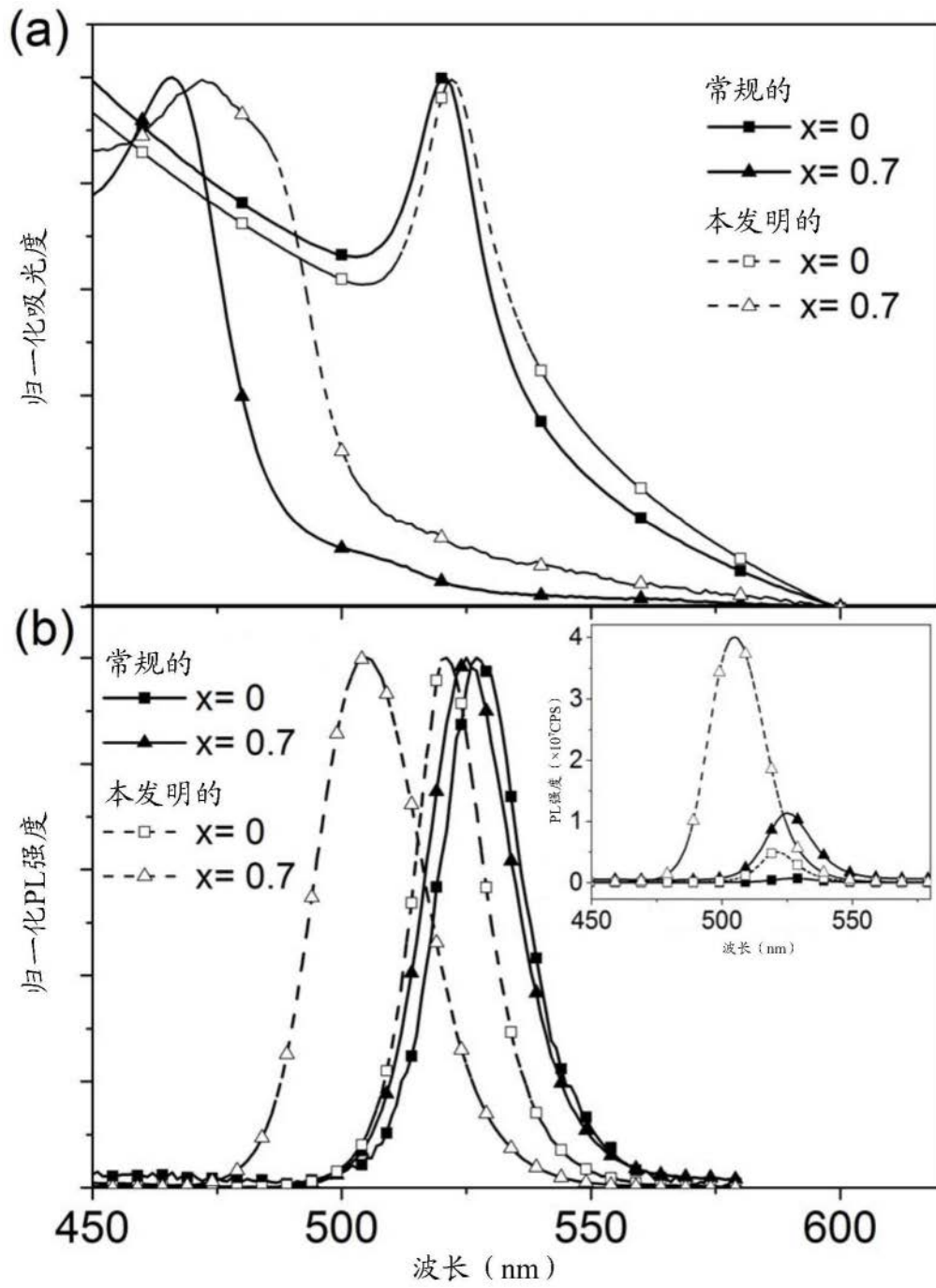


图4

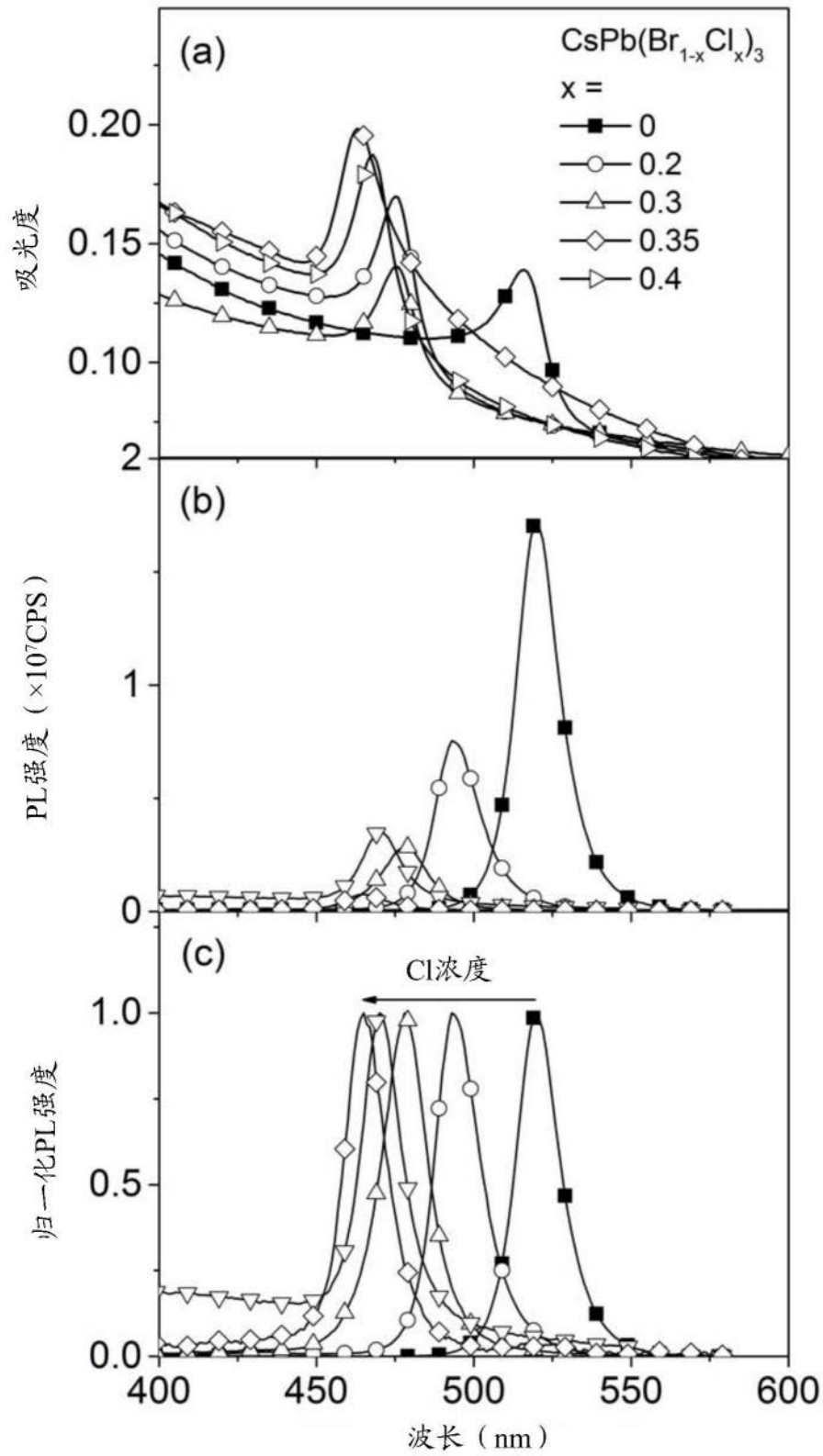


图5

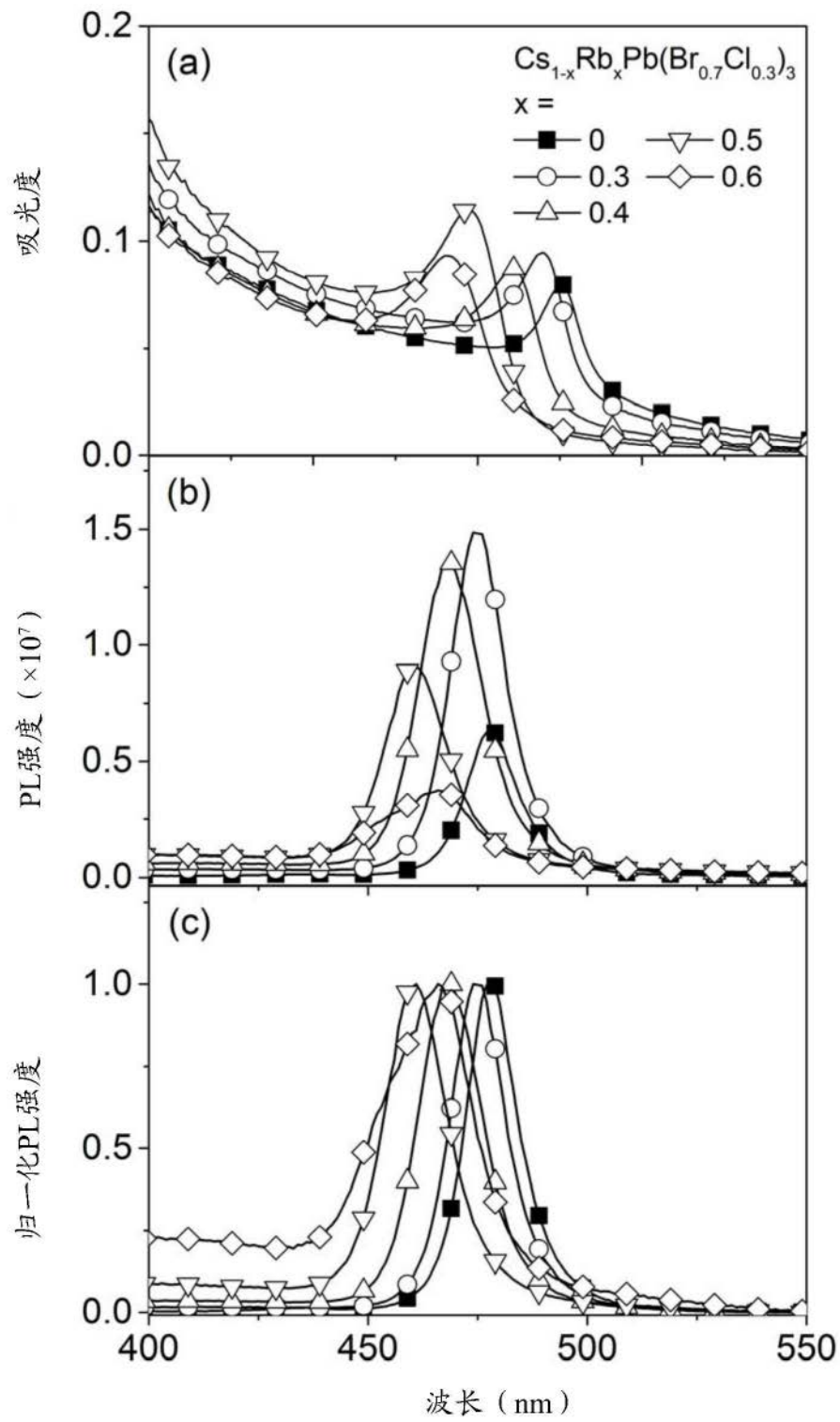


图6

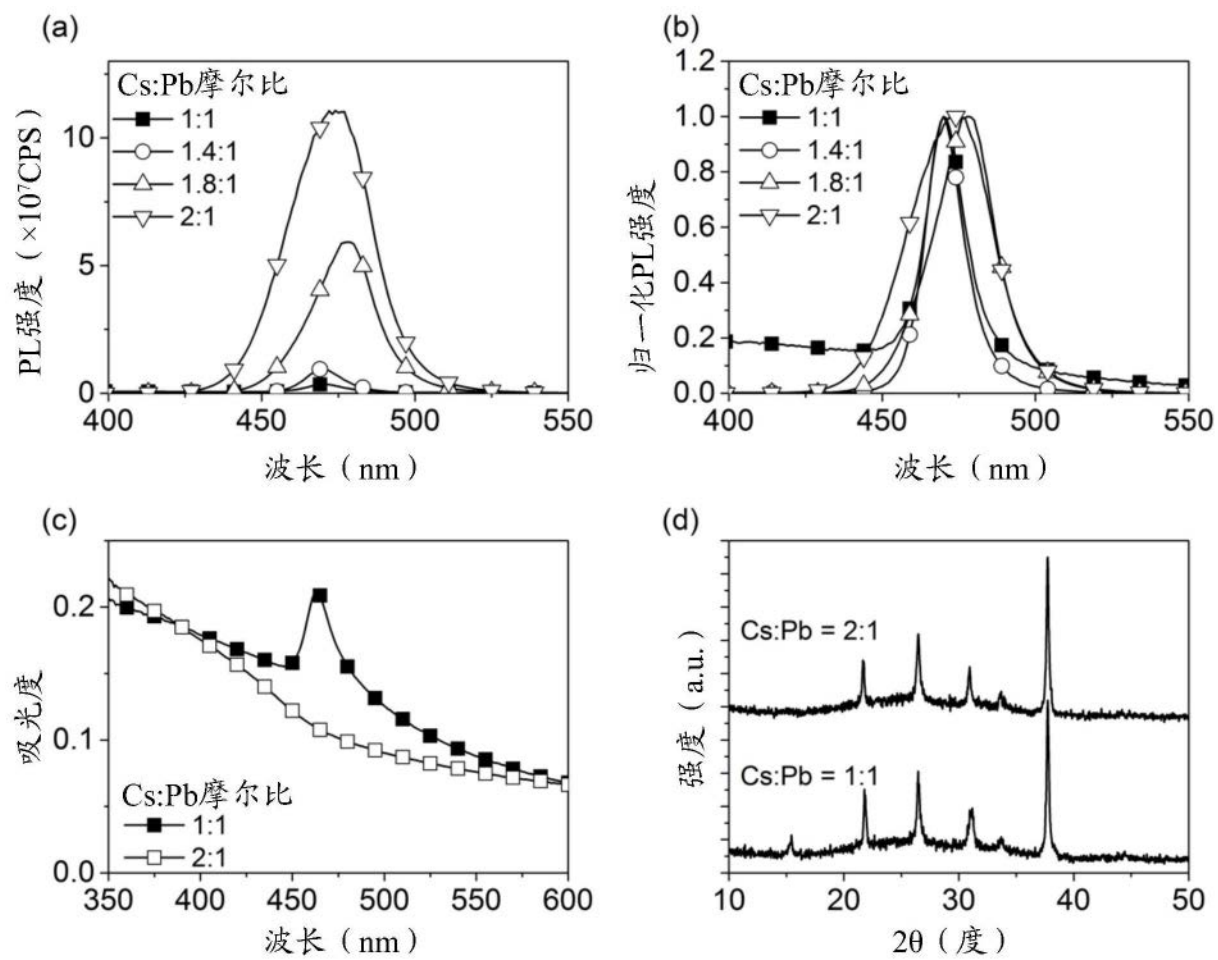


图7

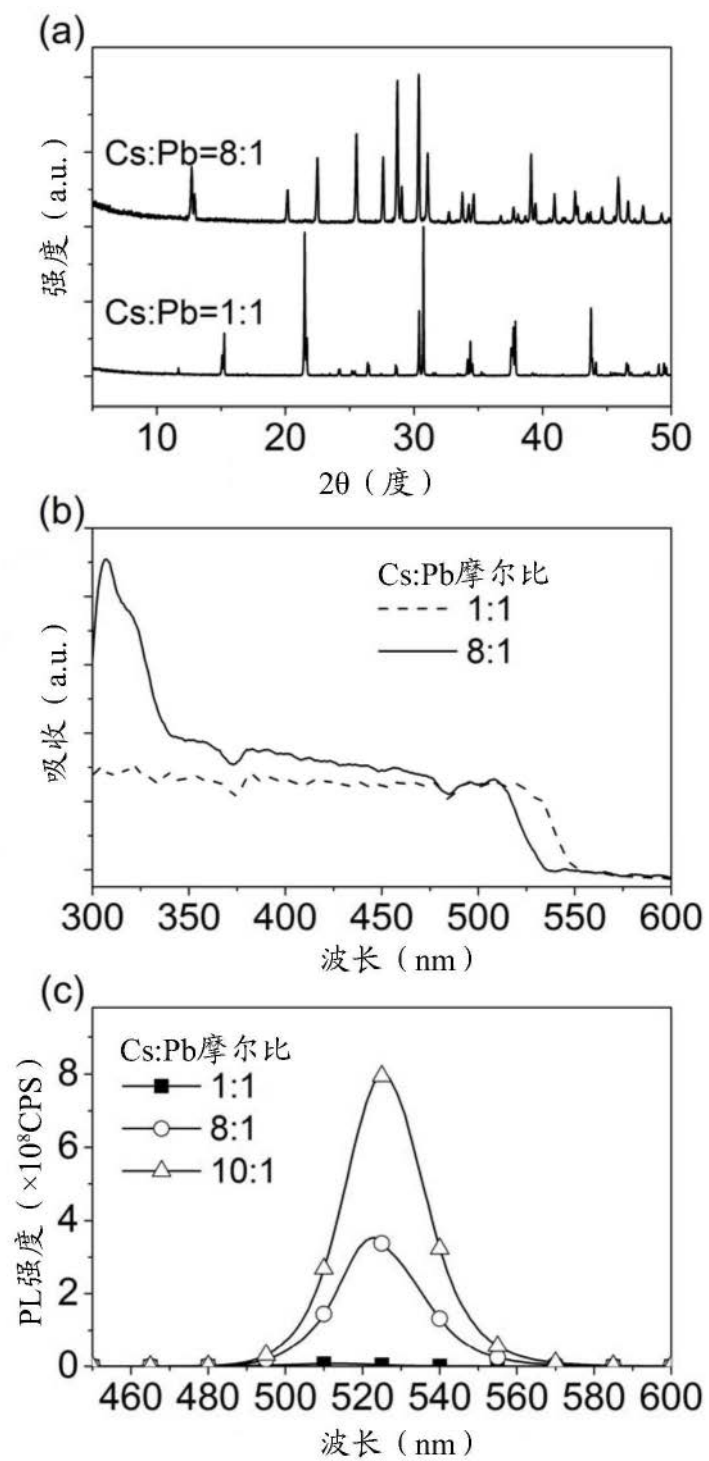


图8

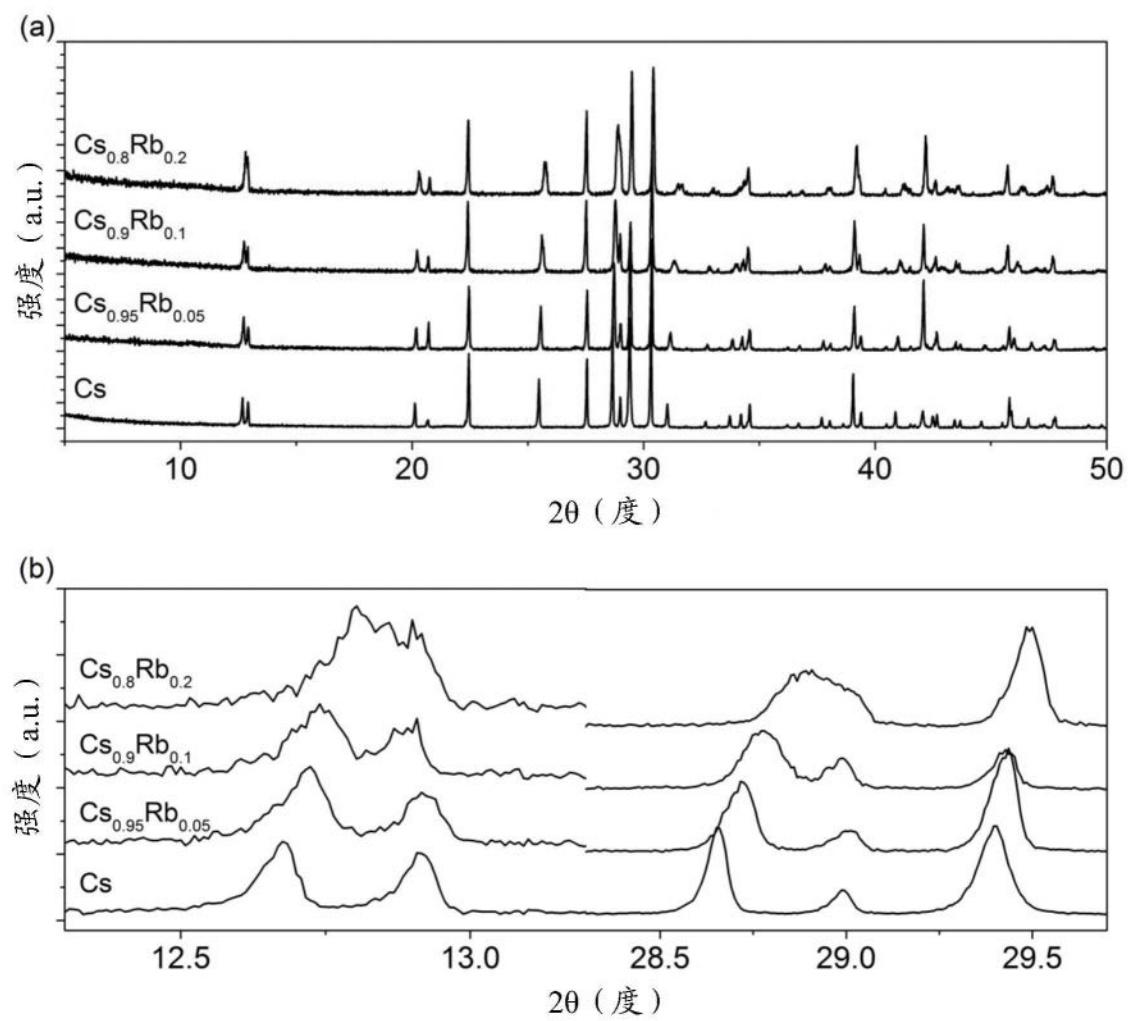


图9

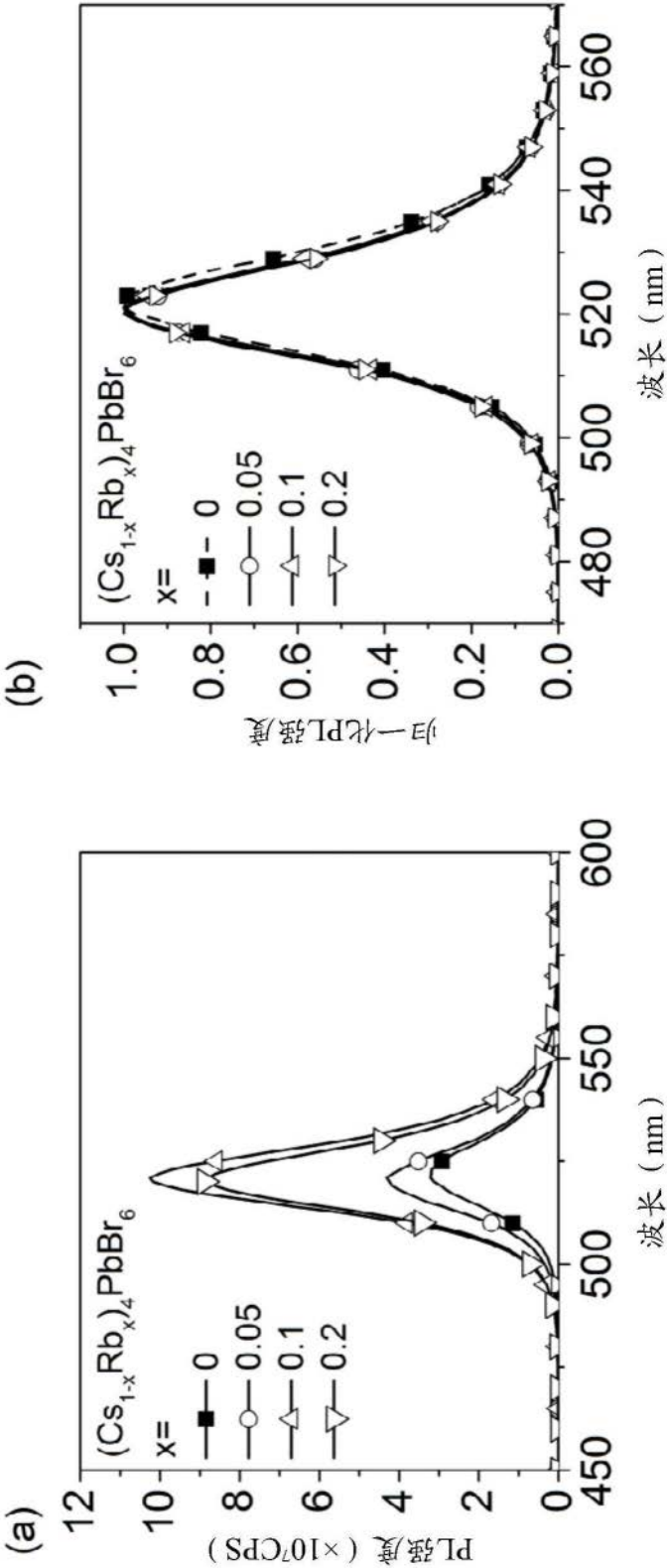


图10

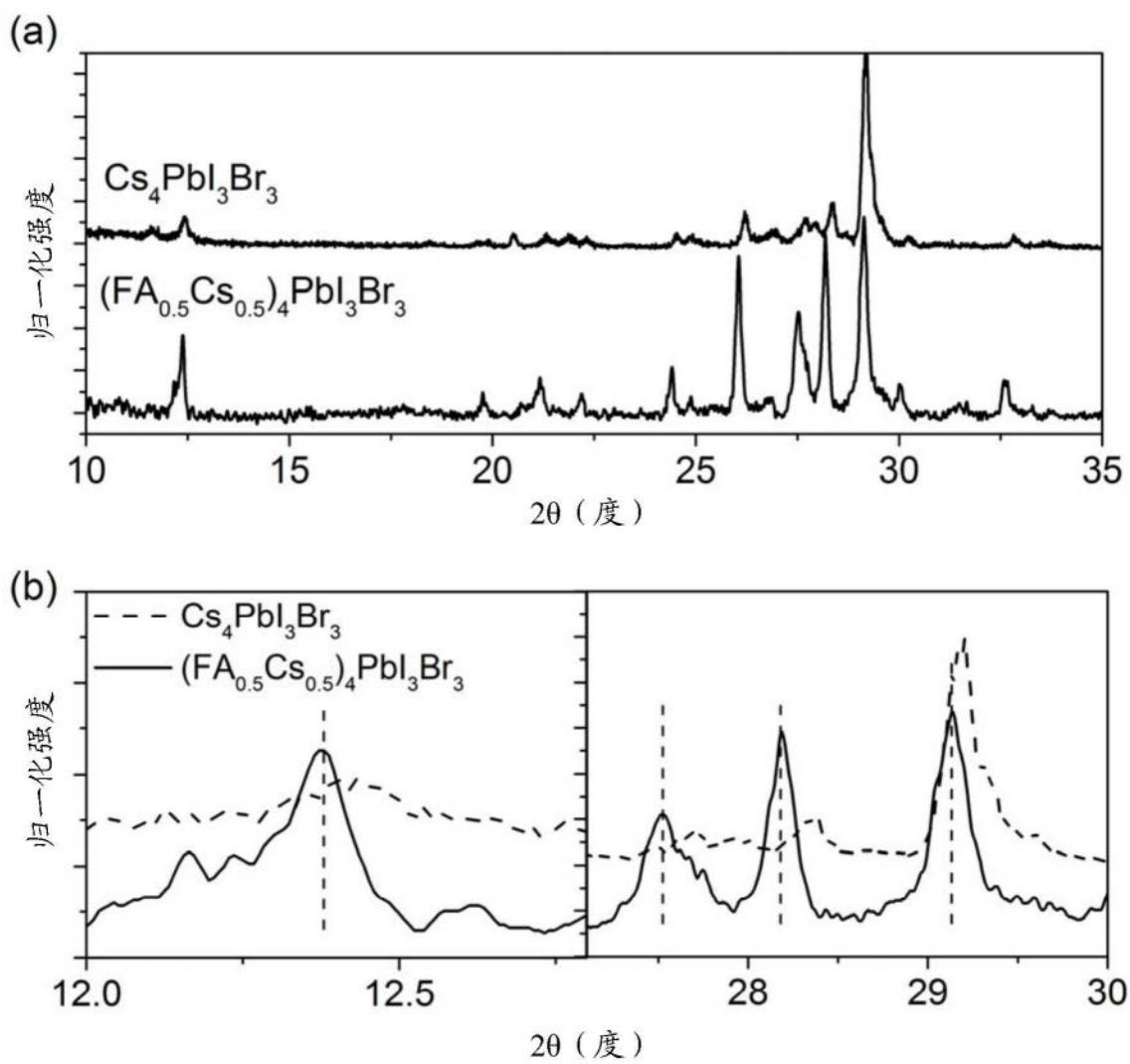


图11

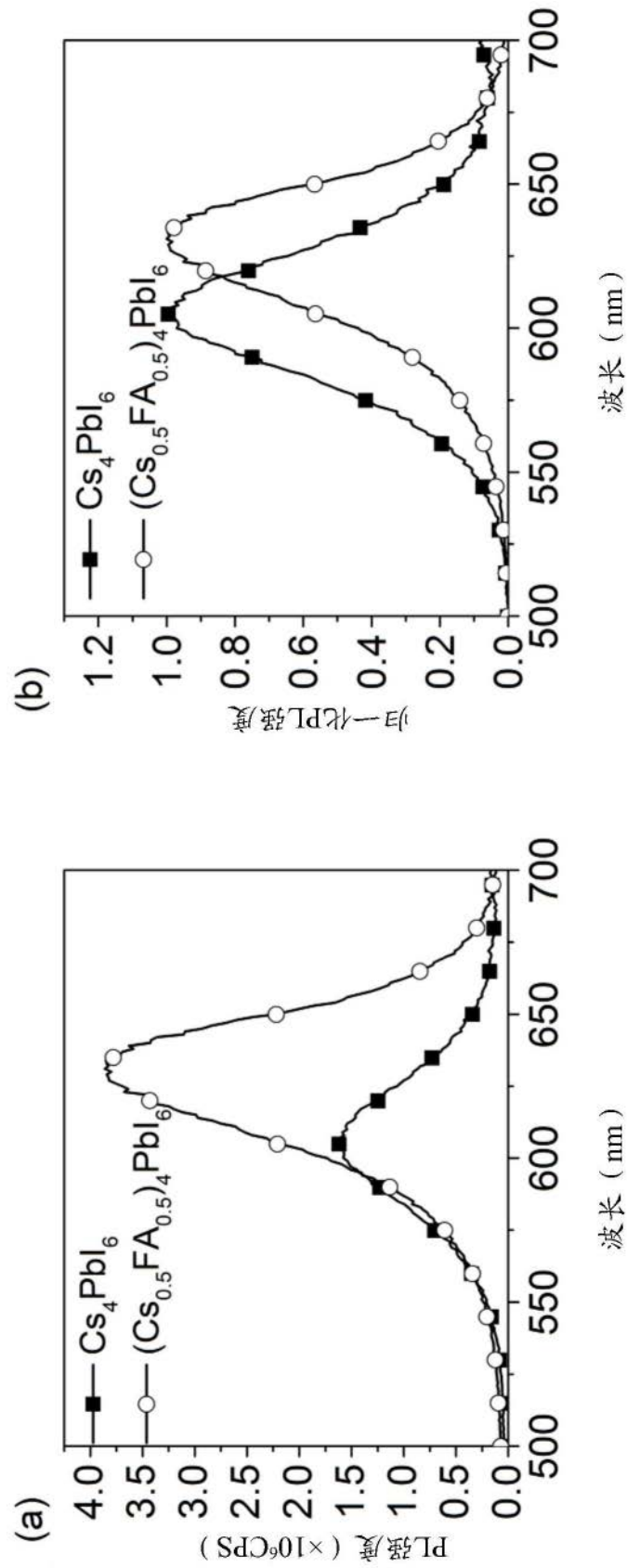


图12

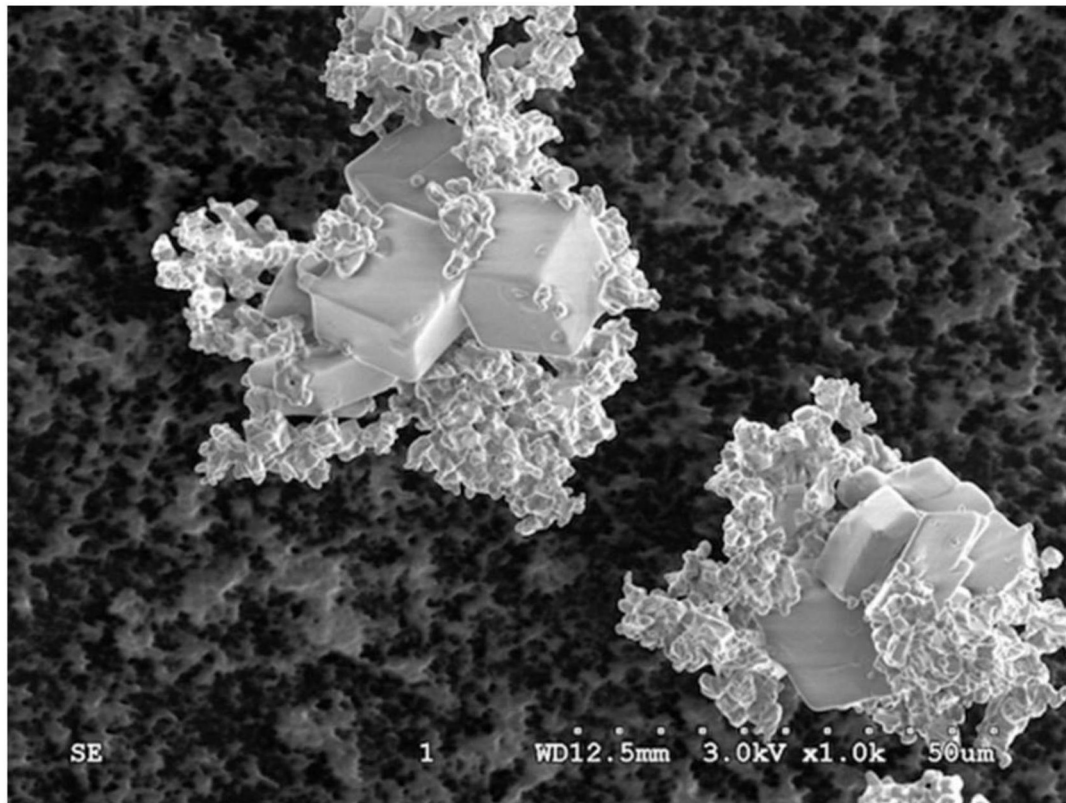


图13A

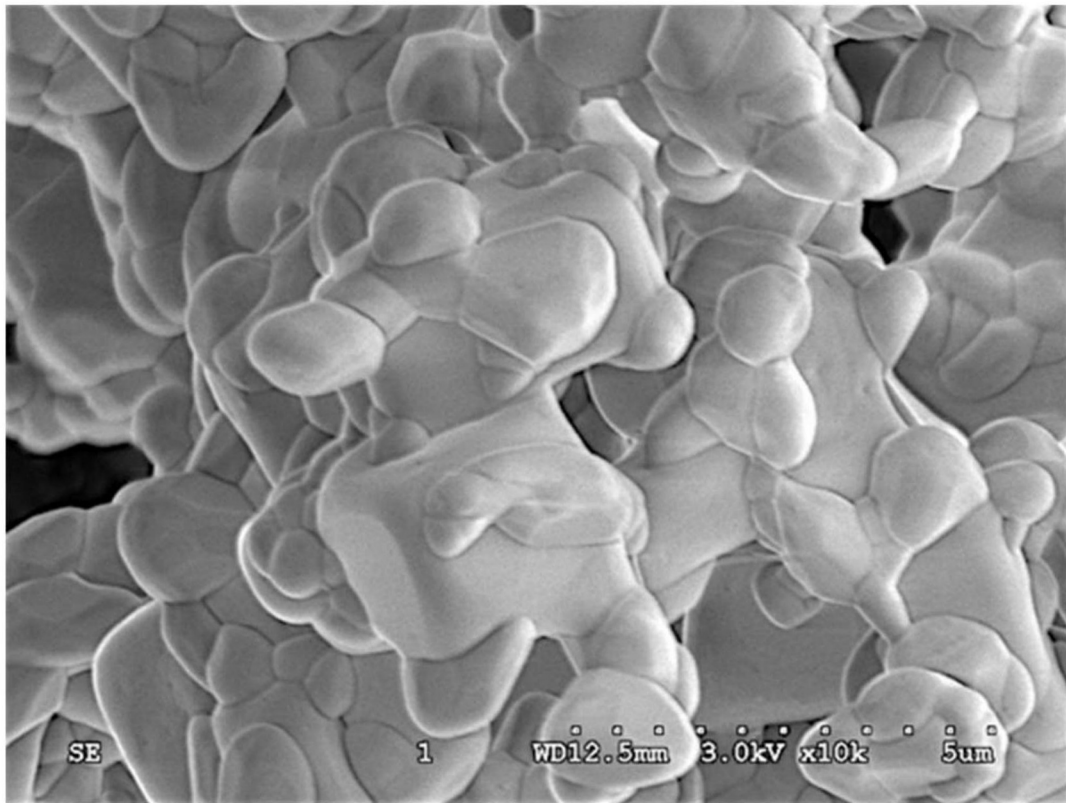


图13B

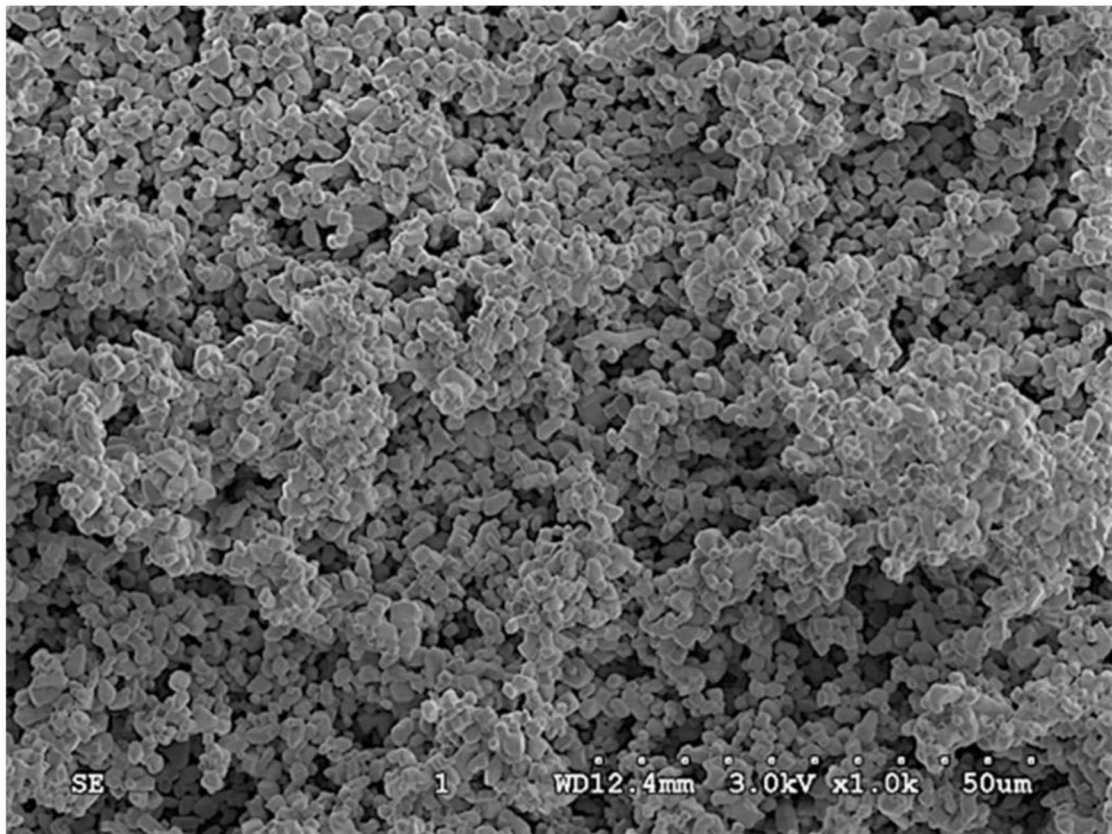


图14A

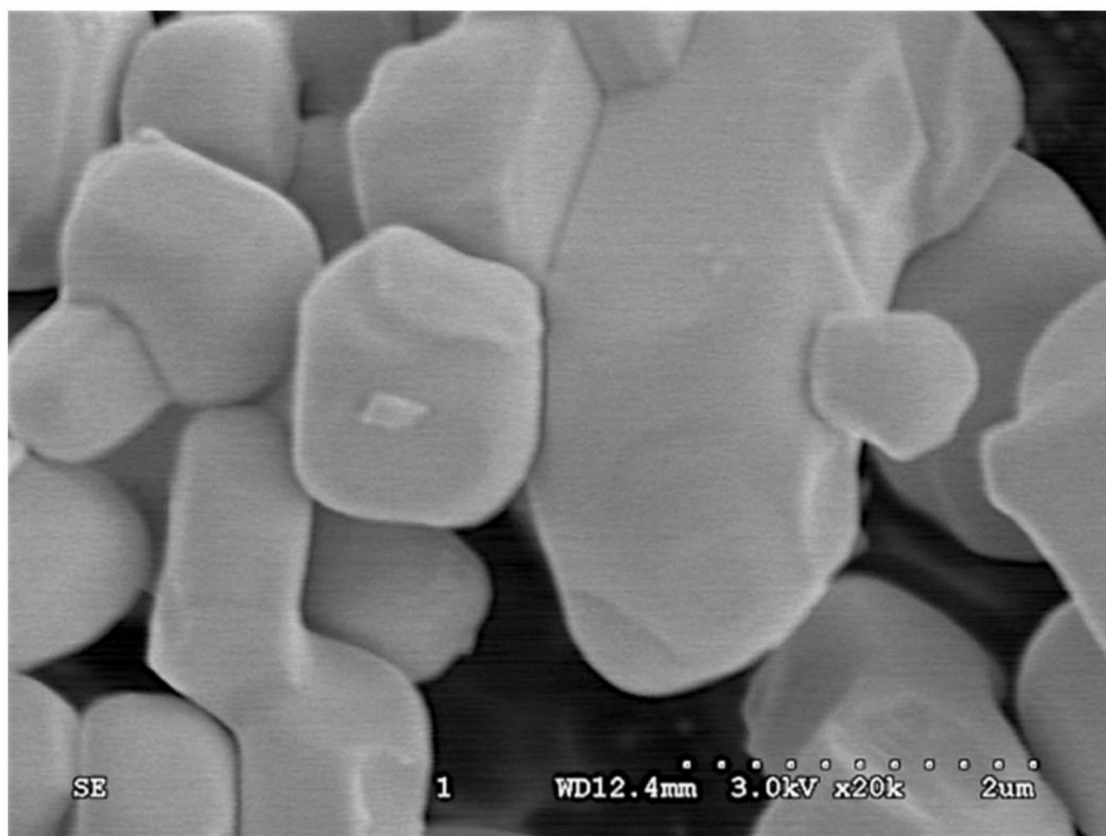


图14B

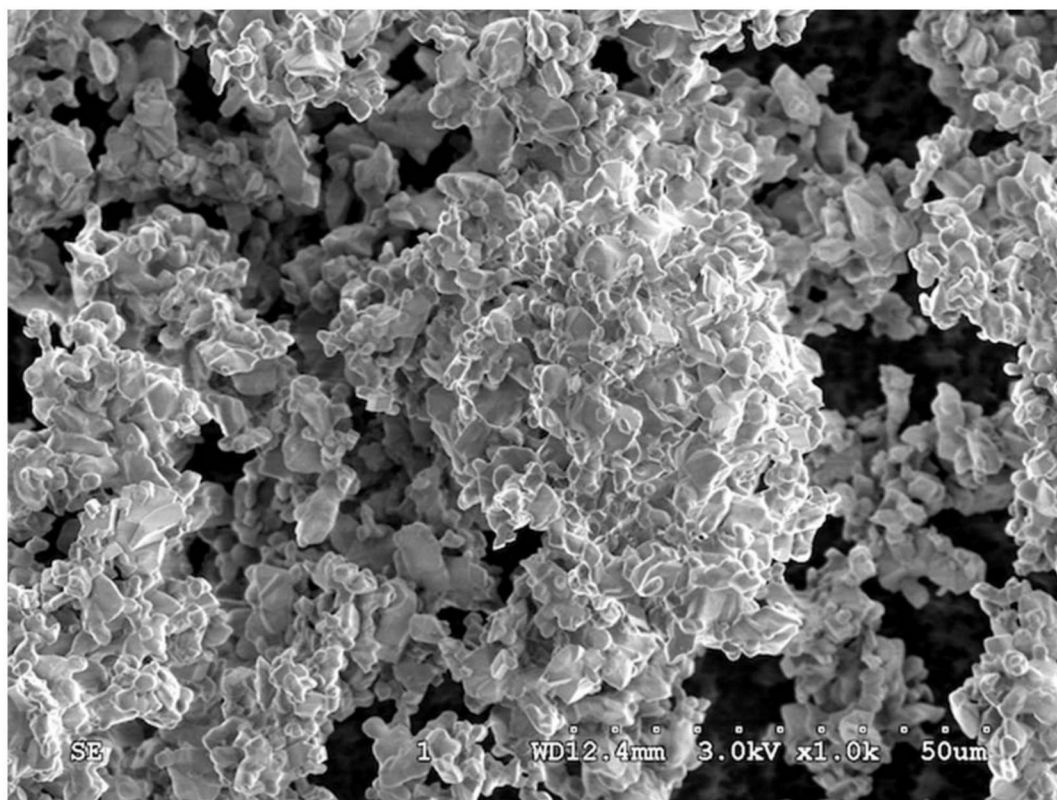


图15A

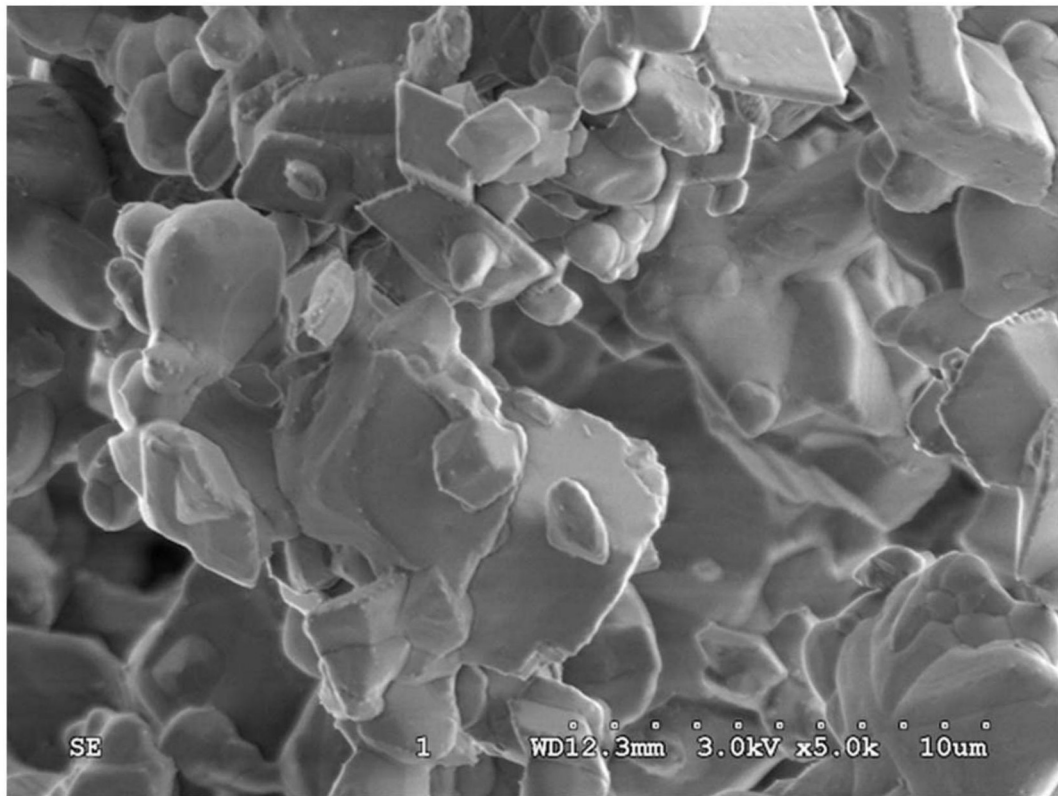


图15B

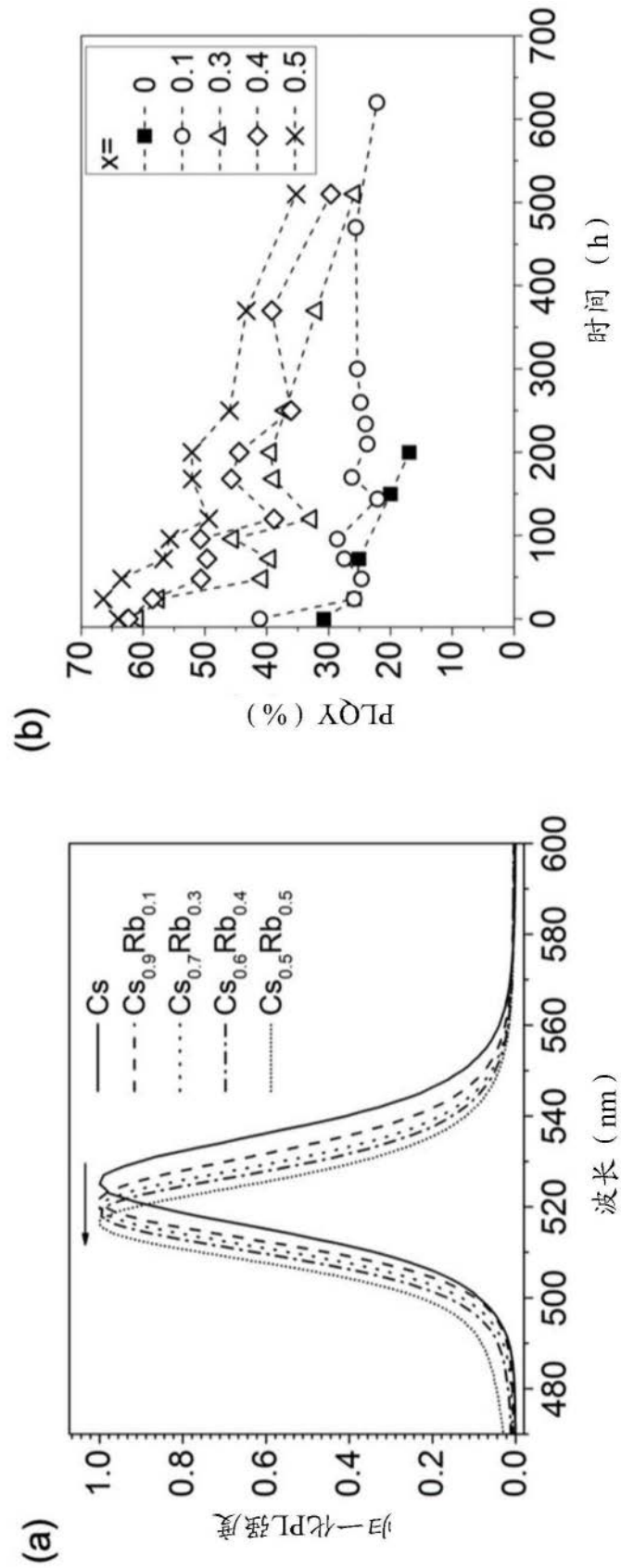


图16

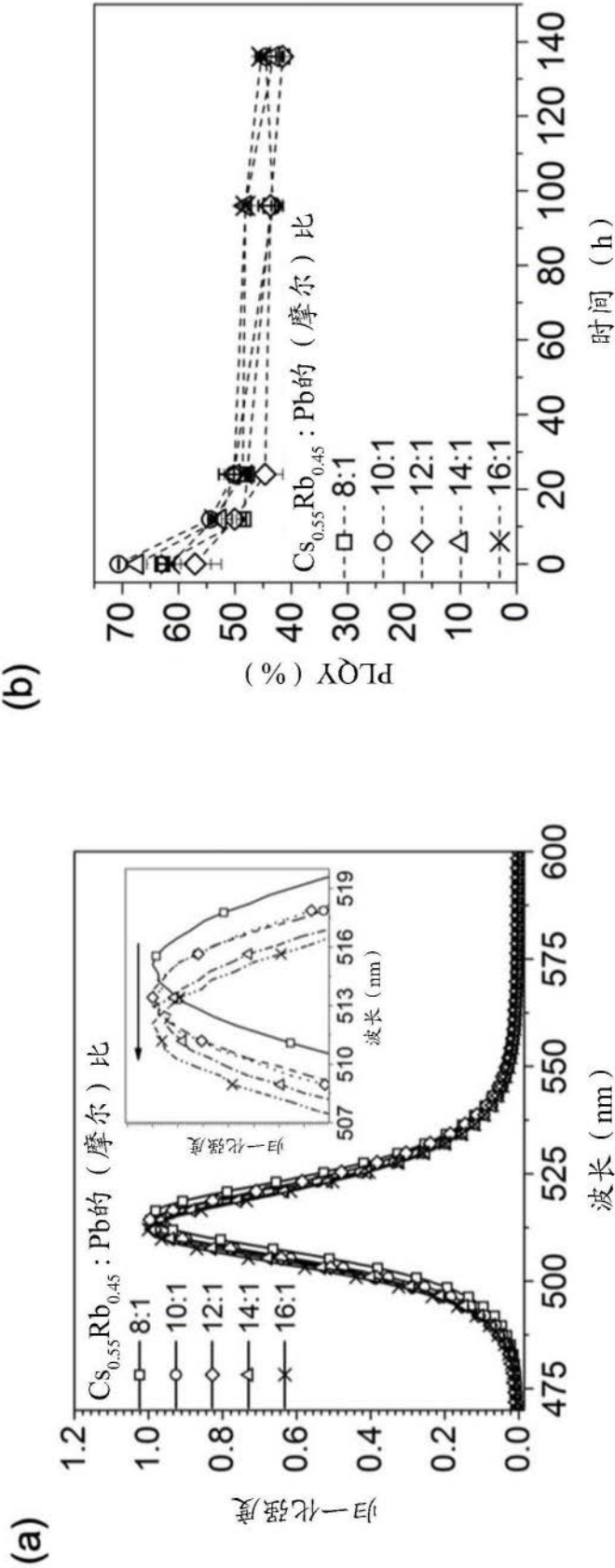


图17

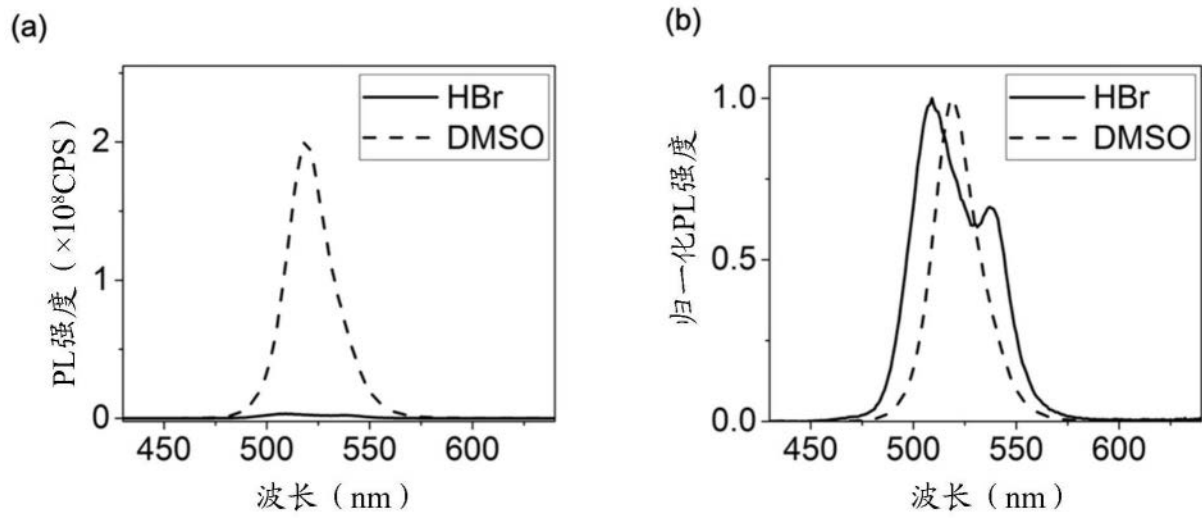


图18

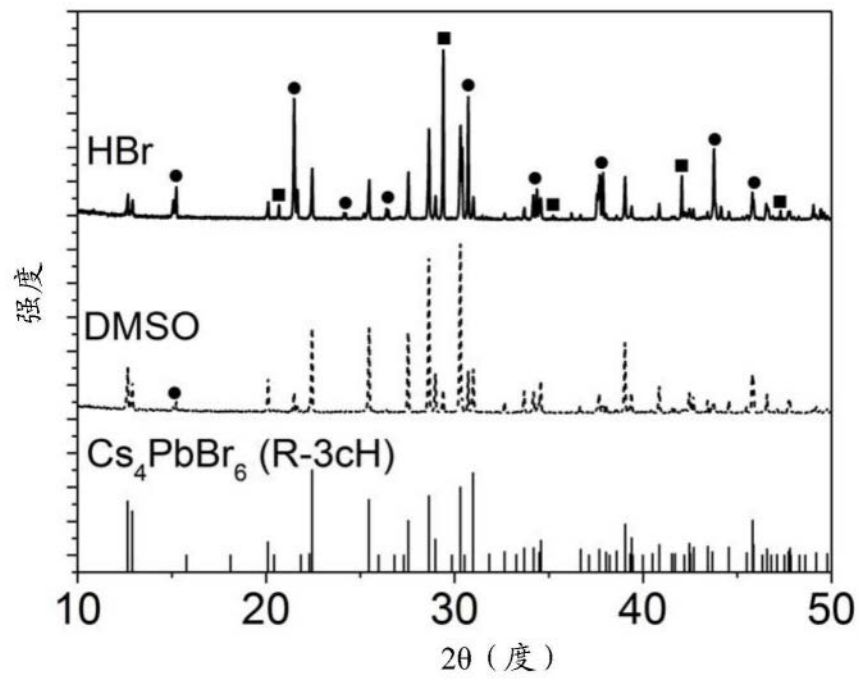


图19

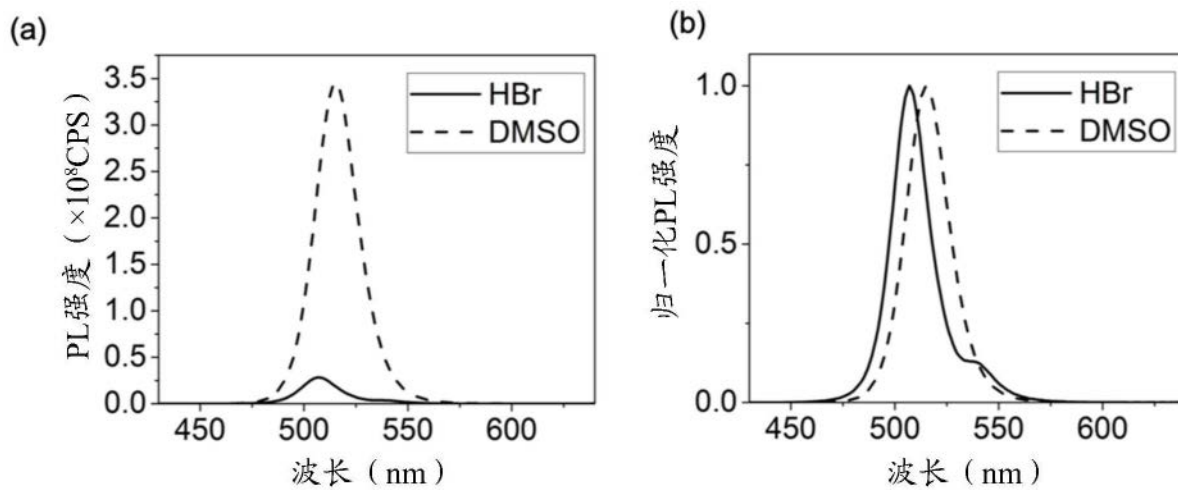


图20

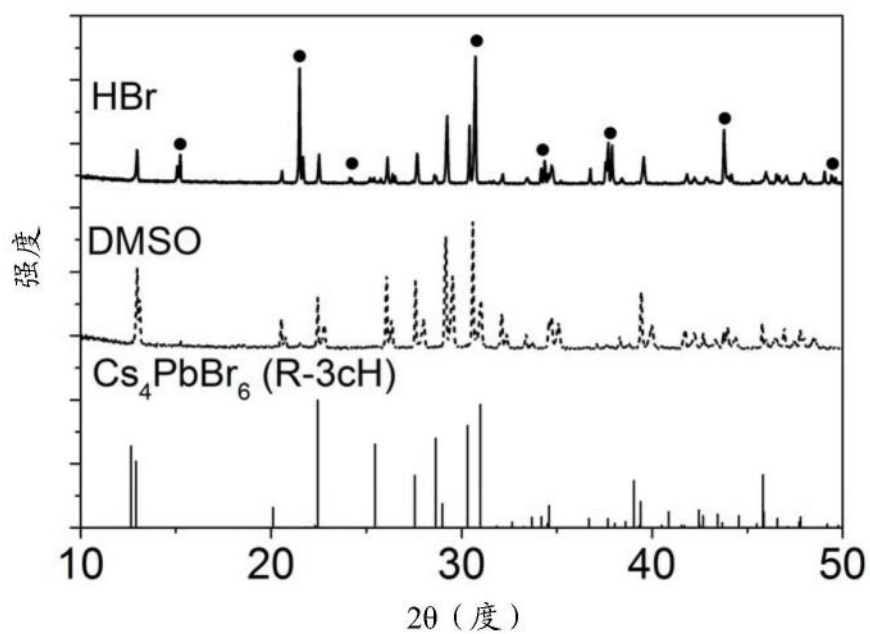


图21

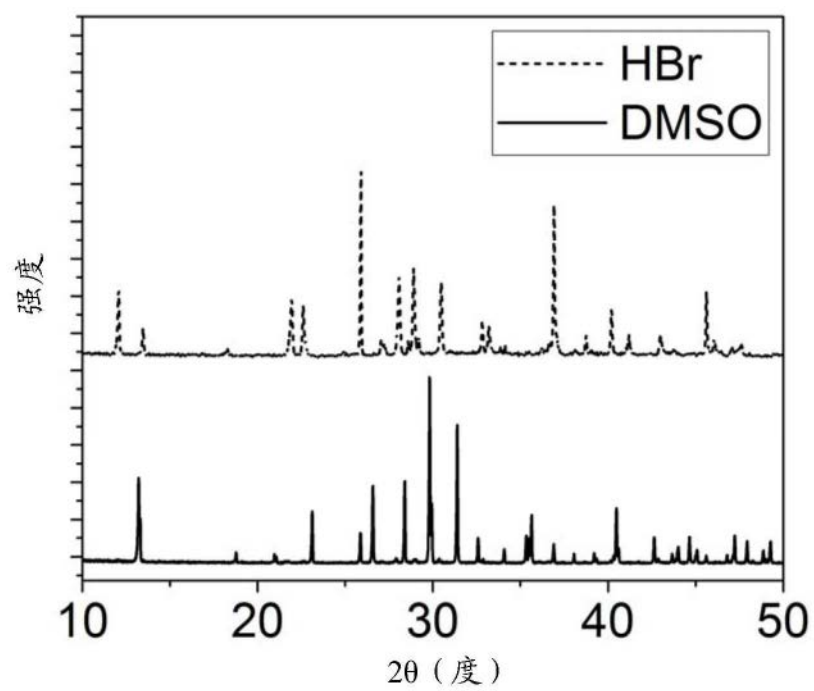


图22