



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 106463639 B

(45)授权公告日 2019.02.05

(21)申请号 201580034510.3

H01L 51/54(2006.01)

(22)申请日 2015.04.29

H01L 51/42(2006.01)

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 106463639 A

(56)对比文件

Toshiaki Hattori et al.Highly efficient electroluminescence from a heterostructure device combined with emissive layered-perovskite and an electron-transporting organic compound.《CHEMICAL PHYSICS LETTERS》.1996,

(43)申请公布日 2017.02.22

Toshinori Matsushima et

(30)优先权数据

1407606.1 2014.04.30 GB

al.Electroluminescence Enhancement in Dry Processed Organic-Inorganic Layered Perovskite.《Japanese Journal of Applied Physics》.2005,

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2016.12.26

Konstantinos Chondroudis et

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/EP2015/059419 2015.04.29

al.Electroluminescence from an Organic-Inorganic Perovskite Incorporating a Quaterthiophene Dye within Lead Halide Perovskite Layers.《Chem. Mater.》.1999,

(87)PCT国际申请的公布数据

W02015/166006 EN 2015.11.05

M. Era et al.Organic-inorganic heterostructure electroluminescent device using a layered perovskite semiconductor (C₆H₅C₂H₄NH₃)₂PbI₄.《American Institute of Physics》.1994,

(73)专利权人 剑桥企业有限公司

审查员 杨芳

地址 英国剑桥

权利要求书8页 说明书18页 附图24页

(72)发明人 理查德·亨利·弗兰德 谭智匡

阿迪蒂亚·萨达纳拉 赖美玲

巴勃罗·多坎波斯 (续)

(74)专利代理机构 中科专利商标代理有限责任

公司 11021

代理人 牛海军

(51)Int.Cl.

H01L 51/50(2006.01)

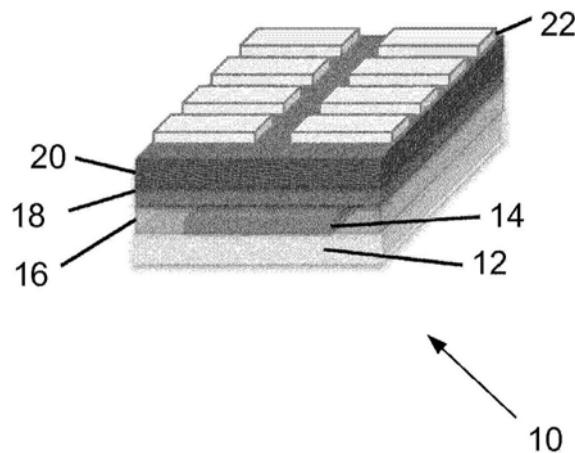
(54)发明名称

电致发光装置

(57)摘要

一种固态发光装置，所述固态发光装置包括：与第一电荷注入层连接的第一电极；与第二电荷注入层连接的第二电极；包含钙钛矿材料的发射层，其中所述发射层安置在所述第一电荷注入层和第二电荷注入层之间；并且其中所述第一电荷注入层和第二电荷注入层的带隙大于所述钙钛矿发射层的带隙。

B
CN 106463639 B



[转续页]

[接上页]

(72)发明人 费利克斯·德施勒
迈克尔·普莱斯 法比安·哈努施

亨利·斯奈思
礼萨·萨贝里·穆加达姆

1. 一种固态发光装置，所述固态发光装置包括：
与第一电荷注入层连接的第一电极；
与第二电荷注入层连接的第二电极；
包含钙钛矿材料的发射层，其中所述发射层安置在所述第一电荷注入层和第二电荷注入层之间；并且
其中所述第一电荷注入层和第二电荷注入层的带隙大于所述发射层的带隙；
其中所述发射层、所述第一电荷注入层和所述第二电荷注入层的其中至少之一是由半导体材料制成的。
2. 根据权利要求1所述的固态发光装置，其中所述电荷注入层中的至少一个具有1.5eV至5eV的光学带隙。
3. 根据权利要求1所述的固态发光装置，其中所述发射层具有小于100nm的厚度。
4. 根据权利要求1所述的固态发光装置，其中所述电荷注入层中的至少一个由有机半导体材料形成。
5. 根据权利要求1所述的固态发光装置，其中所述第一电荷注入层和所述第二电荷注入层中的一个是空穴注入有机半导体材料并且选自由下列各项组成的组：PEDOT:PSS、聚苯胺、聚吡咯、任选取代且掺杂的聚乙撑二氧噻吩。
6. 根据权利要求1所述的固态发光装置，其中所述第一电荷注入层和所述第二电荷注入层中的一个是电子注入有机半导体材料并且由聚芴构成。
7. 根据权利要求6所述的固态发光装置，其中所述第一电荷注入层和所述第二电荷注入层中的一个选自由下列各项组成的组：F8、TFB、F8BT和F8-TFB AB共聚物。
8. 根据权利要求1所述的固态发光装置，其中所述第一电荷注入层和所述第二电荷注入层中的一个是电子注入无机半导体材料并且选自由下列各项组成的组：二氧化钛、氧化锌、氧化镁锌和铝掺杂的ZnO。
9. 根据权利要求1所述的固态发光装置，其中所述第一电荷注入层和所述第二电荷注入层中的一个是空穴注入有机半导体材料并且选自由下列各项组成的组：聚芴、螺-OMeTAD、聚咔唑、和4,4' -二(N-咔唑基)-1,1' -联苯。
10. 根据权利要求9所述的固态发光装置，其中所述聚芴为F8、TFB、PFB或F8-TFB。
11. 根据权利要求9所述的固态发光装置，其中所述聚咔唑为聚(9-乙烯基咔唑)。
12. 根据权利要求1所述的固态发光装置，其中所述第一电极和第二电极中的至少一个由透明导电材料形成。
13. 根据权利要求12所述的固态发光装置，其中所述第一电极和第二电极中的其中一个电极是阳极并且所述透明导电材料选自：氧化铟锡、氟掺杂的氧化锡、氧化铟锌、石墨烯、碳纳米管、以及厚度小于20nm的金属。
14. 根据权利要求1所述的固态发光装置，其中在所述第一电荷注入层和所述第二电荷注入层的任一者与所述发射层之间，或在所述第一电荷注入层和所述第二电荷注入层的两者与所述发射层之间形成有薄绝缘层。
15. 根据权利要求14所述的固态发光装置，其中所述绝缘层由氧化物或氮化物形成并且具有小于30nm的厚度。
16. 根据权利要求14所述的固态发光装置，其中所述绝缘层选自由下列各项组成的组：

氧化铝、二氧化硅、氮化硅、用氧化铝改性的氧化锌、氧化镍或氧化镁。

17. 根据权利要求14所述的固态发光装置,其中所述绝缘层由绝缘聚合物形成并且选自由下列各项组成的组:聚乙烯亚胺、聚乙烯亚胺-乙氧基化物、聚苯乙烯和聚甲基丙烯酸甲酯。

18. 根据权利要求14至17中任一项所述的固态发光装置,其中所述绝缘层是通过原子层沉积ALD进行沉积的。

19. 根据权利要求12所述的装置,其中所述第一电极和第二电极中的一个为透明导电电极,而另一个为不透明导电电极;在透明导电电极和所述发射层之间、在透明导电电极和所述第一或第二电荷注入层之间、在所述发射层和所述第一或第二电荷注入层之间、或在所述发射层和不透明导电电极之间,沉积有选自三氧化钼和三氧化钨的材料的小于30nm的薄层。

20. 根据权利要求1所述的固态发光装置,其中所述钙钛矿是有机金属卤化物钙钛矿材料或金属卤化物钙钛矿材料。

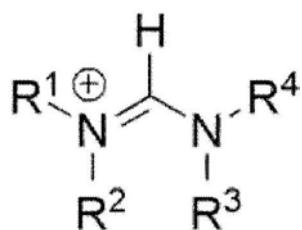
21. 根据权利要求20所述的固态发光装置,其中所述有机金属卤化物钙钛矿或金属卤化物钙钛矿具有 AMX_3 结构,其中A是一价有机阳离子或一价金属阳离子,M是二价阳离子,并且X是卤化物阴离子。

22. 根据权利要求21所述的固态发光装置,其中二价阳离子M是二价金属阳离子。

23. 根据权利要求22所述的固态发光装置,其中所述二价金属阳离子是锡(Sn^{2+})或铅(Pb^{2+})。

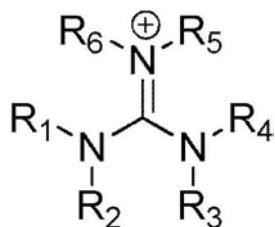
24. 根据权利要求21所述的固态发光装置,其中所述一价有机阳离子是伯、仲或叔铵阳离子 $[HNR^1R^2R^3]^+$,其中 R^1 、 R^2 和 R^3 中的每一个可以相同或不同并且选自氢、未取代或取代的C₁-C₂₀烷基和未取代或取代的C₅-C₁₈芳基;但 R^1 、 R^2 和 R^3 中至多有两个同时为氢。

25. 根据权利要求21所述的固态发光装置,其中所述一价有机阳离子具有下列形式 $[R^1R^2N-CH=NR^3R^4]^+$:



其中 R^1 、 R^2 、 R^3 和 R^4 中的每一个可以相同或不同并且选自氢、未取代或取代的C₁-C₂₀烷基和未取代或取代的C₅-C₁₈芳基。

26. 根据权利要求21所述的固态发光装置,其中所述一价有机阳离子具有下列形式 $(R^1R^2N)(R^3R^4N)C=N^+R^5R^6$:



其中 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 和 R^6 中的每一个可以相同或不同并且选自氢、未取代或取代的C₁-

C₂₀烷基和未取代或取代的C₅—C₁₈芳基。

27. 根据权利要求21所述的固态发光装置,其中所述一价金属阳离子是碱金属阳离子。

28. 根据权利要求21所述的固态发光装置,其中所述一价金属阳离子是铯(Cs⁺)或铷(Rb⁺)。

29. 根据权利要求21所述的固态发光装置,其中X是选自氯、溴、碘和氟的卤化物阴离子,并且在所述AMX₃结构中,每一个卤化物可以相同或不同。

30. 根据权利要求20所述的固态发光装置,其中所述有机金属卤化物钙钛矿材料或金属卤化物钙钛矿材料具有A_{1-i}B_iMX₃结构,其中:

A和B各自为权利要求24至26中任一项所述的一价有机阳离子或权利要求27所述的一价金属阳离子,其中A和B不同;

M是权利要求22所述的二价金属阳离子;

X是权利要求29中所述的卤化物阴离子;并且

i介于0至1之间。

31. 根据权利要求20所述的固态发光装置,其中所述有机金属卤化物钙钛矿材料或金属卤化物钙钛矿材料具有AMX_{3-k}Y_k结构,其中:

A为权利要求24至26中任一项所述的一价有机阳离子或权利要求27所述的一价金属阳离子;

M是权利要求22所述的二价金属阳离子;

X和Y各自为权利要求29所述的卤化物阴离子,其中X和Y不同;并且

k介于0至3之间。

32. 根据权利要求20所述的固态发光装置,其中所述有机金属卤化物钙钛矿材料或金属卤化物钙钛矿材料具有AM_{1-j}N_jX₃结构,其中:

A是权利要求24至26中任一项所述的一价有机阳离子或权利要求27所述的一价金属阳离子;

M和N各自为权利要求22所述的二价金属阳离子;

X是权利要求29所述的卤化物阴离子;并且

j介于0至1之间。

33. 根据权利要求20所述的固态发光装置,其中所述有机金属卤化物钙钛矿材料或金属卤化物钙钛矿材料具有A_{1-i}B_iM_{1-j}N_jX_{3-k}Y_k结构,其中:

A和B各自为权利要求24至26中任一项所述的一价有机阳离子或权利要求27所述的一价金属阳离子,其中A和B不同;

M和N各自为权利要求22所述的二价金属阳离子;

X和Y各自为权利要求29所述的卤化物阴离子,其中X和Y不同;并且

其中i介于0至1之间,j介于0至1之间,并且k介于0至3之间。

34. 根据权利要求30所述的固态发光装置,其中A和B各为铯(Cs⁺)或铷(Rb⁺)。

35. 根据权利要求30所述的固态发光装置,其中M是锡(Sn²⁺)或铅(Pb²⁺)。

36. 根据权利要求31所述的固态发光装置,其中A为铯(Cs⁺)或铷(Rb⁺)。

37. 根据权利要求31所述的固态发光装置,其中M是锡(Sn²⁺)或铅(Pb²⁺)。

38. 根据权利要求32所述的固态发光装置,其中A为铯(Cs⁺)或铷(Rb⁺)。

39. 根据权利要求32所述的固态发光装置,其中M和N各自为锡(Sn^{2+})或铅(Pb^{2+})。

40. 根据权利要求33所述的固态发光装置,其中A和B各为铯(Cs^+)或铷(Rb^+)。

41. 根据权利要求33所述的固态发光装置,其中M和N各自为锡(Sn^{2+})或铅(Pb^{2+})。

42. 根据权利要求12所述的固态发光装置,其中所述第一电极和第二电极中的一个为透明导电电极,而另一个为不透明导电电极;在所述第一或第二电荷注入层和导电电极之间沉积有选自三氧化钼和三氧化钨的材料的小于30nm的薄层。

43. 一种制造固态发光装置的方法,所述方法包括:

在基板上提供第一电极;

在所述第一电极上方沉积第一电荷注入层;

在所述第一电荷注入层上方沉积钙钛矿发射层;

在所述钙钛矿发射层上方沉积第二电荷注入层;和

在所述第二电荷注入层上方沉积第二电极;并且

其中所述第一电荷注入层和第二电荷注入层的带隙大于所述钙钛矿发射层的带隙;并且

其中所述发射层、所述第一电荷注入层和所述第二电荷注入层的其中至少之一是由半导体材料制成的。

44. 根据权利要求43所述的制造固态发光装置的方法,其中所述第一电极是阳极并且是通过沉积透明导电材料形成的。

45. 根据权利要求44所述的制造固态发光装置的方法,其中所述透明导电材料为氧化铟锡(ITO)或氟掺杂的氧化锡(FTO)。

46. 根据权利要求43或44所述的制造固态发光装置的方法,其中所述钙钛矿发射层由单一的均相钙钛矿材料构成。

47. 根据权利要求43所述的制造固态发光装置的方法,其中所述发射层具有小于100nm的厚度。

48. 根据权利要求43所述的制造固态发光装置的方法,其中在所述电荷注入层的任一者与所述发射层之间或在所述电荷注入层的两者与所述发射层之间沉积薄绝缘层。

49. 根据权利要求48所述的方法,其中所述绝缘层由氧化物或氮化物形成并且具有小于30nm的厚度。

50. 根据权利要求48所述的方法,其中所述绝缘层选自由下列各项组成的组:氧化铝、二氧化硅、氮化硅、用氧化铝改性的氧化锌、氧化镍或氧化镁。

51. 根据权利要求48所述的方法,其中所述绝缘层是绝缘聚合物并且选自由下列各项组成的组:聚乙烯亚胺(PEI)、聚乙烯亚胺-乙氧基化物(PEIE)、聚苯乙烯(PS)和聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)。

52. 根据权利要求48所述的方法,其中通过原子层沉积ALD沉积所述绝缘层。

53. 根据权利要求43所述的制造固态发光装置的方法,其中所述第一电荷注入层和所述第二电荷注入层中的至少一个由半导体材料形成。

54. 根据权利要求44所述的制造固态发光装置的方法,其中所述第一电极为透明导电电极且所述第二电极为不透明导电电极;在透明导电电极和所述发射层之间、在所述透明导电电极和所述第一或第二电荷注入层之间、在所述发射层和所述第一或第二电荷注入层

之间、或在所述发射层和不透明导电电极之间，沉积选自三氧化钼和三氧化钨的材料的小于30nm的薄层。

55. 根据权利要求43所述的制造固态发光装置的方法，其中使用溶液沉积进行所述发射层、所述第一电荷注入层和所述第二电荷注入层的沉积。

56. 根据权利要求48所述的制造固态发光装置的方法，其中使用溶液沉积进行所述薄绝缘层的沉积。

57. 根据权利要求55所述的制造固态发光装置的方法，其中使用下列沉积技术中的一项或多项进行所述层的沉积：真空热蒸发、旋涂、直接书写印刷、喷墨印刷、平版印刷图案化。

58. 根据权利要求44所述的制造固态发光装置的方法，其中所述第一电极为透明导电电极且所述第二电极为不透明导电电极；在所述第一或第二电荷注入层和不透明导电电极之间沉积选自三氧化钼和三氧化钨的材料的小于30nm的薄层。

59. 一种包括LED显示器的电子装置，其中所述显示器包括根据权利要求1至42中任一项所述的发光装置。

60. 一种固态发光装置，所述固态发光装置包括：

与第一电荷注入层连接的第一电极；

与第二电荷注入层连接的第二电极；

包含钙钛矿材料的发射层，其中所述发射层安置在所述第一电荷注入层和第二电荷注入层之间；并且

其中所述第一电荷注入层是空穴注入聚电解质，并且所述第二电荷注入层的带隙大于所述发射层的带隙。

61. 根据权利要求60所述的固态发光装置，其中所述电荷注入层中的至少一个具有1.5eV至5eV的光学带隙。

62. 根据权利要求60所述的固态发光装置，其中所述发射层具有小于100nm的厚度。

63. 根据权利要求60所述的固态发光装置，其中所述电荷注入层中的至少一个由有机半导体材料形成。

64. 根据权利要求60所述的固态发光装置，其中所述第一电荷注入层和所述第二电荷注入层中的一个是空穴注入有机半导体材料并且选自由下列各项组成的组：PEDOT:PSS、聚苯胺、聚吡咯、任选取代且掺杂的聚乙撑二氧化噻吩。

65. 根据权利要求60所述的固态发光装置，其中所述第一电荷注入层和所述第二电荷注入层中的一个是电子注入有机半导体材料并且由聚芴构成。

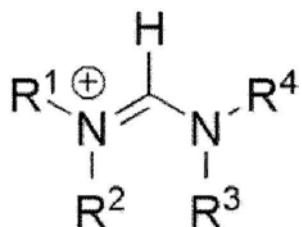
66. 根据权利要求65所述的固态发光装置，其中所述第一电荷注入层和所述第二电荷注入层中的一个选自由下列各项组成的组：F8、TFB、F8BT和F8-TFB AB共聚物。

67. 根据权利要求60所述的固态发光装置，其中所述第一电荷注入层和所述第二电荷注入层中的一个是电子注入无机半导体材料并且选自由下列各项组成的组：二氧化钛、氧化锌、氧化镁锌和铝掺杂的ZnO。

68. 根据权利要求60所述的固态发光装置，其中所述第一电荷注入层和所述第二电荷注入层中的一个是空穴注入有机半导体材料并且选自由下列各项组成的组：聚芴、螺-OMeTAD、聚咔唑、和4,4'-二(N-咔唑基)-1,1'-联苯。

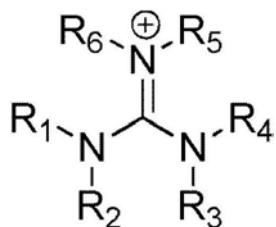
69. 根据权利要求68所述的固态发光装置,其中所述聚芴为F8、TFB、PFB或F8-TFB。
70. 根据权利要求68所述的固态发光装置,其中所述聚咔唑为聚(9-乙烯基咔唑)。
71. 根据权利要求60所述的固态发光装置,其中所述第一电极和第二电极中的至少一个由透明导电材料形成。
72. 根据权利要求71所述的固态发光装置,其中所述第一电极和第二电极中的其中一个电极是阳极并且所述透明导电材料选自:氧化铟锡、氟掺杂的氧化锡、氧化铟锌、石墨烯、碳纳米管、以及厚度小于20nm的金属。
73. 根据权利要求60所述的固态发光装置,其中在所述第一电荷注入层和所述第二电荷注入层的任一者与所述发射层之间,或在所述第一电荷注入层和所述第二电荷注入层的两者与所述发射层之间形成有薄绝缘层。
74. 根据权利要求73所述的固态发光装置,其中所述绝缘层由氧化物或氮化物形成并且具有小于30nm的厚度。
75. 根据权利要求73所述的固态发光装置,其中所述绝缘层选自由下列各项组成的组:氧化铝、二氧化硅、氮化硅、用氧化铝改性的氧化锌、氧化镍或氧化镁。
76. 根据权利要求73所述的固态发光装置,其中所述绝缘层由绝缘聚合物形成并且选自由下列各项组成的组:聚乙烯亚胺、聚乙烯亚胺-乙氧基化物、聚苯乙烯和聚甲基丙烯酸甲酯。
77. 根据权利要求73至76中任一项所述的固态发光装置,其中所述绝缘层是通过原子层沉积ALD进行沉积的。
78. 根据权利要求71所述的装置,其中所述第一电极和第二电极中的一个为透明导电电极,而另一个为不透明导电电极;在透明导电电极和所述发射层之间、在透明导电电极和所述第一或第二电荷注入层之间、在所述发射层和所述第一或第二电荷注入层之间、或在所述发射层和不透明导电电极之间,沉积有选自三氧化钼和三氧化钨的材料的小于30nm的薄层。
79. 根据权利要求71所述的装置,其中所述第一电极和第二电极中的一个为透明导电电极,而另一个为不透明导电电极;在所述第一或第二电荷注入层和导电电极之间沉积有选自三氧化钼和三氧化钨的材料的小于30nm的薄层。
80. 根据权利要求60所述的固态发光装置,其中所述钙钛矿是有机金属卤化物钙钛矿材料或金属卤化物钙钛矿材料。
81. 根据权利要求80所述的固态发光装置,其中所述有机金属卤化物钙钛矿或金属卤化物钙钛矿具有 AMX_3 结构,其中A是一价有机阳离子或一价金属阳离子,M是二价阳离子,并且X是卤化物阴离子。
82. 根据权利要求81所述的固态发光装置,其中二价阳离子M是二价金属阳离子。
83. 根据权利要求82所述的固态发光装置,其中所述二价金属阳离子是锡(Sn^{2+})或铅(Pb^{2+})。
84. 根据权利要求81所述的固态发光装置,其中所述一价有机阳离子是伯、仲或叔铵阳离子 $[HNR^1R^2R^3]^+$,其中 R^1 、 R^2 和 R^3 中的每一个可以相同或不同并且选自氢、未取代或取代的C₁-C₂₀烷基和未取代或取代的C₅-C₁₈芳基;但 R^1 、 R^2 和 R^3 中至多有两个同时为氢。
85. 根据权利要求81所述的固态发光装置,其中所述一价有机阳离子具有下列形式

$[R^1R^2N-CH=NR^3R^4]^+$:



其中R¹、R²、R³和R⁴中的每一个可以相同或不同并且选自氢、未取代或取代的C₁—C₂₀烷基和未取代或取代的C₅—C₁₈芳基。

86. 根据权利要求81所述的固态发光装置，其中所述一价有机阳离子具有下列形式(R¹R²N)(R³R⁴N)C=N⁺R⁵R⁶:



其中R¹、R²、R³、R⁴、R⁵和R⁶中的每一个可以相同或不同并且选自氢、未取代或取代的C₁—C₂₀烷基和未取代或取代的C₅—C₁₈芳基。

87. 根据权利要求81所述的固态发光装置，其中所述一价金属阳离子是碱金属阳离子。

88. 根据权利要求81所述的固态发光装置，其中所述一价金属阳离子是铯(Cs⁺)或铷(Rb⁺)。

89. 根据权利要求80所述的固态发光装置，其中X是选自氯、溴、碘和氟的卤化物阴离子，并且在所述AMX₃结构中，每一个卤化物可以相同或不同。

90. 根据权利要求78所述的固态发光装置，其中所述有机金属卤化物钙钛矿材料或金属卤化物钙钛矿材料具有A_{1-i}B_iMX₃结构，其中：

A和B各自为权利要求83至85中任一项所述的一价有机阳离子或权利要求87所述的一价金属阳离子，其中A和B不同；

M是权利要求81所述的二价金属阳离子；

X是权利要求88中所述的卤化物阴离子；并且

i介于0至1之间。

91. 根据权利要求78所述的固态发光装置，其中所述有机金属卤化物钙钛矿材料或金属卤化物钙钛矿材料具有AMX_{3-k}Y_k结构，其中：

A为权利要求83至85中任一项所述的一价有机阳离子或权利要求87所述的一价金属阳离子；

M是权利要求81所述的二价金属阳离子；

X和Y各自为权利要求88所述的卤化物阴离子，其中X和Y不同；并且

k介于0至3之间。

92. 根据权利要求78所述的固态发光装置，其中所述有机金属卤化物钙钛矿材料或金属卤化物钙钛矿材料具有AM_{1-j}N_jX₃结构，其中：

A是权利要求83至85中任一项所述的一价有机阳离子或权利要求87所述的一价金属阳

离子；

M和N各自为权利要求81所述的二价金属阳离子；

X是权利要求88所述的卤化物阴离子；并且

j介于0至1之间。

93.根据权利要求78所述的固态发光装置，其中所述有机金属卤化物钙钛矿材料或金属卤化物钙钛矿材料具有 $A_{1-i}B_iM_{1-j}N_jX_{3-k}Y_k$ 结构，其中：

A和B各自为权利要求83至85中任一项所述的一价有机阳离子或权利要求87所述的一价金属阳离子，其中A和B不同；

M和N各自为权利要求81所述的二价金属阳离子；

X和Y各自为权利要求88所述的卤化物阴离子，其中X和Y不同；并且

其中i介于0至1之间，j介于0至1之间，并且k介于0至3之间。

94.根据权利要求90所述的固态发光装置，其中A和B各为铯(Cs^+)或铷(Rb^+)。

95.根据权利要求90所述的固态发光装置，其中M是锡(Sn^{2+})或铅(Pb^{2+})。

96.根据权利要求91所述的固态发光装置，其中A为铯(Cs^+)或铷(Rb^+)。

97.根据权利要求91所述的固态发光装置，其中M是锡(Sn^{2+})或铅(Pb^{2+})。

98.根据权利要求92所述的固态发光装置，其中A为铯(Cs^+)或铷(Rb^+)。

99.根据权利要求92所述的固态发光装置，其中M和N各自为锡(Sn^{2+})或铅(Pb^{2+})。

100.根据权利要求93所述的固态发光装置，其中A和B各为铯(Cs^+)或铷(Rb^+)。

101.根据权利要求93所述的固态发光装置，其中M和N各自为锡(Sn^{2+})或铅(Pb^{2+})。

102.一种包括LED显示器的电子装置，其中所述显示器包括根据权利要求60至101中任一项所述的发光装置。

电致发光装置

发明领域

[0001] 本发明涉及一种固态发光装置，并且具体地，涉及一种钙钛矿系发光二极管以及相关制造方法。

[0002] 发明背景

[0003] 在其最基本的形式中，发光二极管(LED)包括安置在阳极和阴极之间的发光层。可以在阳极和发光层(也成为活化层或发射层)之间结合空穴注入层。其作用是减小阳极的功函与发光层的最高占据分子轨道(HOMO)之间的能量差，从而增加引入到发光层中的空穴的数量。宽泛而言，在操作中，并且如果存在空穴注入层，空穴通过阳极注入活化层，而电子通过阴极注入活化层中。空穴和电子在发光层中复合以形成激子，所述激子然后经历放射性衰变以提供光。相当地，在阴极和发光层之间的电子注入层可以起到控制电子注入到发光层中的作用。这些注入层的另外作用是将载流子限制在装置内，使得在正向电偏压下，明显地阻止从阴极注入到发光层中的电子经由空穴注入层离开发光层，并且相当地，明显地阻止从阳极注入到发光层中的空穴经由电子注入层离开发光层。

[0004] 一些装置在空穴注入层和发光层之间还结合有薄聚合物夹层。这起到了改进装置效率和LED的寿命的重要作用。例如，通过夹层，可以得到具有大于5%的外量子效率的蓝色LEP OLED，其比没有夹层的情况高出35%。据信这可以归因于阻止在空穴注入层/发光层界面的激子猝灭。在过去二十年以来，基于直接带隙半导体的固态发光装置被用作发光的有效能量来源。然而，这些装置的制造典型地依赖于昂贵的高温和高真空工艺，例如，分子束外延或热升华，从而使得它们在用于大面积显示器的方面是不经济的。关于具有用于高效光电效应的钙钛矿化学计量和晶体结构的地球上大量存在的有机金属卤化物系材料的最近报道阐述了该类材料是用于光电装置的优异半导体。背景信息可以在下列各项中找到：M.M.Lee等，Science 2012, 338, 643; H.-S.Kim等，Sci.Rep. 2012, 2; J.Burschka等，Nature 2013, 499, 316; M.Liu等，Nature 2013, 501, 395; S.D.Stranks等，Science 2013, 342, 341; G.Xing等，Science 2013, 342, 344; J.Heo等，Nat Photon 2013, 7, 486。

[0005] 钙钛矿类的材料的实例优点在于，它们可以在中等工艺条件下非常容易地进行溶液处理或真空沉积，不需要高温加热步骤，并且它们具有在可见区域至红外区域中可以调节的光学带隙，从而使得它们是用于低成本和大面积光电子制造的非常具有吸引力的材料。例如参见，C.C.Stoumpos等，Inorganic Chemistry 2013, 52, 9019; 和J.H.Noh等，Nano Letters 2013, 13, 1764。有机金属卤化物系钙钛矿还具有强的光致发光性质，因此使得它们是用于发光装置的合适备选物。然而，仅仅在液氮温度才能实现电致发光，从而使得这些装置的应用是不实际的。

[0006] 本申请的申请人确认需要开发这样的一种发光装置，其中可以在室温实现电致发光。

[0007] 发明概述

[0008] 宽泛而言，本发明提供钙钛矿系发光装置(PeLED)，其中在室温实现电致发光。本申请人已经确定了一定数量的使用溶液工艺钙钛矿形成的装置结构和构造，并且其可以用

于实现高亮度近红外、绿色和红色电致发光。描述了三个实例装置构造以示例在室温使用钙钛矿用于发光二极管的能力。

[0009] 因此,根据本发明的第一方面,提供一种固态发光装置,所述固态发光装置包括:与第一电荷注入层连接的第一电极;与第二电荷注入层连接的第二电极;包含钙钛矿材料的发射层,其中所述发射层安置在所述第一电荷注入层和第二电荷注入层之间;并且其中所述第一电荷注入层和第二电荷注入层的带隙大于所述钙钛矿发射层的带隙。

[0010] 在本文中,每一个电极可以与电荷注入层连接,并且电极和电荷注入层的组合可以导致电荷注入到钙钛矿发射层中。所述电荷注入层可以活跃地注入电荷,或它们可以起到电荷传输层的作用。

[0011] 根据本发明的第二方面,提供一种固态发光装置,所述固态发光装置包括:与电荷注入层连接的第一电极;第二电极;包含钙钛矿材料的发射层,其中所述发射层安置在所述电荷注入层和所述第二电极之间;并且其中所述电荷注入层的带隙大于所述钙钛矿层的带隙。

[0012] 在本文中,第二电极可以与钙钛矿发射层直接连接,并且因此,第二电极可以被认为第二电荷注入层。

[0013] 根据本发明的第三方面,提供一种固态发光装置,所述固态发光装置包括:与第一电荷注入层连接的第一电极;与第二电荷注入层连接的第二电极;包含钙钛矿材料的发射层,其中所述发射层安置在所述第一电荷注入层和第二电荷注入层之间;并且其中所述第一电荷注入层是空穴注入聚电解质,并且所述第二电荷注入层的带隙大于所述钙钛矿发射层的带隙。

[0014] 在本文中,每一个电极可以与电荷注入层连接,并且电极和电荷注入层的组合可以导致电荷注入到钙钛矿发射层中。与本发明的第一方面不同,所述电荷注入层中的一个由空穴注入聚电解质替换。

[0015] 下列特征适用于本发明的所有方面。

[0016] 所述钙钛矿发射层可以由下列各项组成:纯钙钛矿材料、纯卤化物钙钛矿、纯有机金属卤化物钙钛矿如 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ 或 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$,和/或混合的钙钛矿材料。

[0017] 第一电极可以由透明导电材料形成。因此,PeLED装置可以使用标准装置构造(其中从透明导电电极注入电子)或倒置装置构造(其中透明导电电极用于空穴注入),遵循在钙钛矿和染料敏化光电技术中采用的常规设置。

[0018] 为了将注入的电荷(空穴和电子)限制在活性(发射性)钙钛矿层中,通过从带隙大于钙钛矿层的带隙的材料形成电荷注入层中的一个或两个,使用薄钙钛矿膜形成PeLED。不希望受理论束缚,据信钙钛矿中的小的激子结合能导致缓慢的电子-空穴捕获和相关的辐射性复合。本发明的一个重要方面是选择带隙大于钙钛矿的带隙的至少一个电荷注入层以及正确地选择LUMO和HOMO水平,从而实现活性钙钛矿层中电子和空穴的空间局域,导致改进的辐射性复合和发光。

[0019] 优选地,钙钛矿层是具有小于100nm的厚度的薄膜;更优选小于60nm,例如小于20nm。再次,不希望受理论束缚,据信注入的电荷在薄“井”内的限制增强了电子-空穴捕获并且增加了辐射性复合。

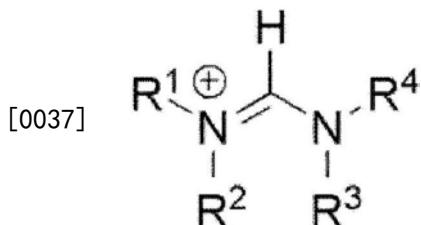
[0020] 电荷注入层中的至少一个可以具有介于1.5eV至5eV之间的光学带隙。

- [0021] 电荷注入层中的一个或两个可以由半导体材料和/或有机半导体材料形成。
- [0022] 电荷注入层中的一个可以是空穴注入有机半导体材料，并且例如可以选自由下列各项组成的组：PANI（聚苯胺）、聚吡咯、任选取代且掺杂的聚（乙撑二氧噻吩）（PEDOT）和PEDOT:PSS（其用作本发明的第三方面中的第一电荷注入层）。
- [0023] 电荷注入层中的一个可以是电子注入有机半导体材料并且例如可以选自由下列各项组成的组：聚（芴），优选F8、TFB、F8BT和F8-TFB AB共聚物（95:5 F8:TFB）。
- [0024] 备选地，电荷注入层中的一个可以是电子注入无机半导体材料并且选自由下列各项组成的组：二氧化钛（TiO₂）、氧化锌（ZnO）、氧化镁锌（MgZnO）和铝掺杂的ZnO（AZO）。
- [0025] 备选地，电荷注入层中的一个可以是空穴注入有机半导体材料并且选自由下列各项组成的组：聚芴（优选F8、TFB、PFB或F8-TFB）、螺-OMeTAD、聚咔唑（优选聚（9-乙烯基咔唑））和4,4'-二（N-咔唑基）-1,1'-联苯。
- [0026] 第一和第二电极中的一个或两个可以由透明导电材料形成。在实施方案中，第一电极是阳极并且所述透明导电材料可以选自：氧化铟锡（ITO）、氟掺杂的氧化锡（FTO）、氧化铟锌、石墨烯、碳纳米管，以及厚度小于20nm的金属。
- [0027] 在本发明的第一和第二方面的一个优选的实施方案中，可以在所述电极的任一者与所述发光层之间或在所述电极的两者与所述发光层之间形成有薄绝缘层，或在电荷注入层（如果存在的话）与所述发光层之间形成有薄绝缘层。在一个实施方案中，绝缘层优选由氧化物或氮化物形成。更优选地，所述绝缘层选自由下列各项组成的组：氧化铝、二氧化硅、氮化硅、用氧化铝改性的氧化锌、氧化镍或氧化镁。可以通过任何合适的方式如原子层沉积、ALD沉积绝缘层。
- [0028] 在另一个优选的实施方案中，绝缘层可以由绝缘聚合物形成，特别是选自由下列各项组成的组：聚（乙烯亚胺）（PEI）、聚（乙烯亚胺）-乙氧基化物（polyethylenimine-ethoxylated）（PEIE）、聚苯乙烯（PS）或聚（甲基丙烯酸甲酯）（PMMA）。
- [0029] 例如，透明导电电极材料可以涂布有选自氧化铝、二氧化硅、氧化锌、氧化镁、氧化镍和氮化硅的绝缘层的薄层（优选<30nm厚）。通过防止在电荷注入层和钙钛矿发射层之间的界面处的猝灭，或通过防止电子或空穴从钙钛矿层中散逸出来，薄的支架层（scaffold）或夹层可以改进装置的发光效率。
- [0030] 在本发明的另一方面，提供一种固态发光装置，所述固态发光装置包括：与第一电荷注入层连接的第一电极；与第二电荷注入层连接的第二电极；包含钙钛矿材料的发射层，其中所述发射层安置在所述第一电荷注入层和第二电荷注入层之间；并且在所述电荷注入层中的一个或两个与发光层之间形成有薄绝缘层。
- [0031] 在透明导电电极和所述钙钛矿层之间、在电荷注入层和导电电极之间、在所述透明导电电极和电荷注入层之间、在所述钙钛矿层和电荷注入层之间、或在所述钙钛矿层和导电电极之间，可以沉积有选自三氧化钼和三氧化钨的材料的另外的薄层（例如，<30nm厚）。所述另外的薄层可以增加所述发光装置的层之间的电荷注入效率。
- [0032] 如上所述，钙钛矿发射层可以包含有机金属卤化物钙钛矿材料或金属卤化物钙钛矿材料。
- [0033] 有机金属卤化物钙钛矿可以具有AMX₃结构，其中A是一价有机阳离子或一价金属阳离子，M是二价阳离子，并且X是卤化物阴离子。

[0034] 所述二价阳离子M可以是二价金属阳离子,例如但不限于锡(Sn^{2+})或铅(Pb^{2+})。

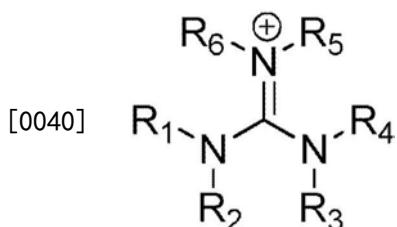
[0035] 所述一价有机阳离子是伯、仲或叔铵阳离子甲 $\text{NR}^1\text{R}^2\text{R}^3]^+$,其中 R^1 、 R^2 和 R^3 中的每一个可以相同或不同并且选自氢、未取代或取代的C₁-C₂₀烷基和未取代或取代的C₅-C₁₈芳基。用于烷基的合适取代基的实例为:具有1至20个碳原子的烷氧基、羟基、其中每一个烷基可以相同或不同并且具有1至20个碳原子的单烷基氨基和二烷基氨基、氰基、硝基、硫醇基、亚磺酰基、磺酰基、和具有5至18个碳原子的芳基。用于烷基的合适的取代基的实例为:具有1至20个碳原子的烷基、各自具有2至20个碳原子的烯基或炔基、具有1至20个碳原子的烷氧基、具有1至20个碳原子的卤代烷基、羟基、其中每一个烷基可以相同或不同并且具有1至20个碳原子的单烷基氨基和二烷基氨基、氰基、硝基、硫醇基、亚磺酰基和磺酰基。

[0036] 在实施方案中,所述一价有机阳离子具有下列形式 $[\text{R}^1\text{R}^2\text{N}-\text{CH}=\text{NR}^3\text{R}^4]^+$:



[0038] 其中R¹、R²、R³和R⁴中的每一个可以相同或不同并且选自氢、未取代或取代的C₁-C₂₀烷基和未取代或取代的C₅-C₁₈芳基。

[0039] 在实施方案中,所述一价有机阳离子具有下列形式 $(\text{R}^1\text{R}^2\text{N}) (\text{R}^3\text{R}^4\text{N}) \text{C}=\text{N}^+\text{R}^5\text{R}^6$:



[0041] 其中R¹、R²、R³、R⁴、R⁵和R⁶中的每一个可以相同或不同并且选自氢、未取代或取代的C₁-C₂₀烷基和未取代或取代的C₅-C₁₈芳基。

[0042] 在实施方案中,所述一价金属阳离子可以是碱金属阳离子。

[0043] 在实施方案中,所述一价金属阳离子是铯(Cs⁺)或铷(Rb⁺)。

[0044] 卤化物阴离子X可以选自氯化物、溴化物、碘化物和氟化物,并且硫属元素化物阴离子可以选自硫化物、硒化物、砷化物和碲化物。

[0045] 卤化物阴离子X可以选自氯化物、溴化物、碘化物和氟化物,并且在上述AMX₃结构中,每一种卤化物可以相同或不同。

[0046] 有机金属卤化物钙钛矿材料或金属卤化物钙钛矿材料可以具有A_{1-i}B_iMX₃结构,其中:A和B各自为如上所述的一价有机阳离子或一价金属阳离子,其中A和B不同;M是如上所述的二价金属阳离子;X是如上所述的卤化物阴离子;并且i介于0至1之间。

[0047] 所述有机金属卤化物钙钛矿材料或金属卤化物钙钛矿材料可以具有AMX_{3-k}Y_k结构,其中:A为如上所述的一价有机阳离子或一价金属阳离子;M是如上所述的二价金属阳离子;X和Y各自为如上所述的卤化物阴离子,其中X和Y不同;并且k介于0至3之间。

[0048] 所述有机金属卤化物钙钛矿材料或金属卤化物钙钛矿材料可以具有AM_{1-j}N_jX₃结构,其中:A是如上所述的一价有机阳离子或一价金属阳离子;M和N各自为如上所述的二价

金属阳离子；X是如上所述的卤化物阴离子；并且j介于0至1之间。

[0049] 所述有机金属卤化物钙钛矿材料或金属卤化物钙钛矿材料可以具有 $A_{1-i}B_iM_{1-j}N_jX_{3-k}Y_k$ 结构，其中：A和B各自为如上所述的一价有机阳离子或一价金属阳离子，其中A和B不同；M和N各自为如上所述的二价金属阳离子；X和Y各自为如上所述的卤化物阴离子，其中X和Y不同；并且其中i介于0至1之间，j介于0至1之间，并且k介于0至3之间。

[0050] 根据本发明的相关方面，提供一种制造固态发光装置的方法，所述方法包括：在基板上提供第一电极；在所述第一电极上方沉积第一电荷注入层；在所述第一电荷注入层上方沉积钙钛矿发射层；在所述钙钛矿发射层上方沉积第二电荷注入层；和在所述第二电荷注入层上方沉积第二电极；并且其中所述第一电荷注入层和第二电荷注入层的带隙大于所述钙钛矿发射层的带隙。

[0051] 基板可以由透明材料、优选玻璃形成。所述第一电极可以是阳极并且可以通过在透明基板上沉积透明导电材料，优选氧化铟锡(ITO)或氟掺杂的氧化锡(FTO)形成。

[0052] 活性钙钛矿层可以由单一的均相钙钛矿材料构成，其可以帮助实现有效发光。发光层可以具有小于100nm的厚度。

[0053] 在所述方法的一个优选实施方案中，可以在所述电荷注入层的任一者与所述发光层之间或在所述电荷注入层的两者与所述发光层之间沉积薄绝缘层。优选地，所述绝缘层由氧化物或氮化物形成。更优选地，所述绝缘层选自由下列各项组成的组：氧化铝、二氧化硅、氮化硅、氧化镍或氧化镁。可以通过任何合适的方法，例如原子层沉积、ALD形成绝缘层。在所述方法的另一个优选实施方案中，绝缘层可以由特别选自由下列各项组成的组的绝缘聚合物形成：聚(乙烯亚胺)(PEI)、聚(乙烯亚胺)-乙氧基化物(PEIE)、聚苯乙烯(PS)或聚(甲基丙烯酸甲酯)(PMMA)。

[0054] 在所述方法的一个优选实施方案中，在透明导电电极和所述钙钛矿层之间、在电荷注入层和导电电极之间、在所述透明导电电极和电荷注入层之间、在所述钙钛矿层和电荷注入层之间、或在所述钙钛矿层和导电电极之间，沉积选自三氧化钼和三氧化钨的材料的<30nm的薄层。

[0055] 可以使用下列沉积技术中的一项或多项进行用于形成所述装置的各个层的沉积：真空热蒸发、旋涂、直接书写印刷(direct-write printing)、喷墨印刷、平版印刷图案化和溶液沉积。

[0056] 在本发明的另外方面中，提供一种包括LED显示器的电子装置，其中所述显示器包括如上所述的发光装置。所述电子装置可以是消费者电子装置、移动装置如智能电话或平板电脑PC，或显示屏/平板。

[0057] 附图简述

[0058] 在附图中经由实施例图表地示例本发明，其中：

[0059] 图1a显示根据本发明的第一实施方案的包含 $CH_3NH_3PbI_{3-x}Cl_x$ 钙钛矿的装置构造；

[0060] 图1b显示 ABX_3 钙钛矿晶体的单个晶胞；

[0061] 图1c显示在近红外钙钛矿LED(PeLED)中的材料的不同层的能级图；

[0062] 图1d示例 $CH_3NH_3PbI_{3-x}Cl_x$ 钙钛矿的吸收、电致发光和光致发光谱图；

[0063] 图1e显示在熔凝硅石基板上的 $CH_3NH_3PbI_{3-x}Cl_x$ 和 $CH_3NH_3PbBr_3$ 钙钛矿薄膜的光热偏转光谱(photothermal deflection spectroscopy)(PDS)，其显示了材料的清晰吸收边界；

- [0064] 图2a显示根据本发明的另一个实施方案的包含 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ 钙钛矿的装置构造；
- [0065] 图2b显示在PEDOT:PSS覆盖基板上的 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ 钙钛矿的电致发光、光致发光和吸收图谱；
- [0066] 图2c在上图中显示绿色PeLED的组合的亮度和电流密度vs电压特征，并且在下图中显示绿色PeLED的外量子效率vs电压；
- [0067] 图2d显示绿色PeLED的外量子效率vs电流密度；
- [0068] 图3a显示根据本发明的另一个实施方案的包含 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ 钙钛矿层的装置构造；
- [0069] 图3b显示图3a的装置的电致发光；
- [0070] 图4显示发光装置的亮度和量子效率如何随着钙钛矿厚度增加而降低；
- [0071] 图5显示具有不同的溴化物和碘化物组成的钙钛矿的光学吸收；
- [0072] 图6显示混合的和纯的卤化物钙钛矿样品的光致发光谱图；
- [0073] 图7a描绘了两个图，其中上图显示近红外PeLED的组合的辐射率和电流密度vs电压特征，下图显示PeLED的外量子效率vs电压；
- [0074] 图7b显示在稳态和脉冲测量条件下的PeLED的辐射率vs电流密度；
- [0075] 图7c显示作为吸收的光子通量的函数的 $\text{TiO}_2/\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x/\text{F8}$ 膜的光致发光量子效率(PLQE)的图；
- [0076] 图8显示在7V的驱动电压下关于 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ PeLED的电流密度和外量子效率vs时间(或脉冲宽度)的曲线图；
- [0077] 图9a和9b显示当对 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ PeLED以5ms的宽度和20Hz的频率施加固定+5V均方电压时，当分别地将背景电压从(a) 0改变到+4V并且从(b) 0改变到-6V时，在辐射率、电流密度和EQE中的变化；
- [0078] 图10显示在电流-电压测量期间的辐射率、电流密度和外量子效率中的滞后效应；
- [0079] 图11描绘了具有不同钙钛矿层厚度的 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ PeLED装置的辐射率vs电压(实线)和EQE vs电压(虚线)的组合曲线图；
- [0080] 图12显示 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ 钙钛矿薄膜的原子力显微镜(AFM)图像；
- [0081] 图13显示 $\text{TiO}_2/\text{F8}$ 和 $\text{TiO}_2/\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x/\text{F8}$ 装置的组合的单位球面度光子通量和电流密度vs电压特征的图；
- [0082] 图14显示 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ 钙钛矿薄膜的AFM图；
- [0083] 图15a显示ITO/PEDOT:PSS/ $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_2\text{I}/\text{F8}/\text{Ca}/\text{Ag}$ 红色PeLED的组合的亮度和电流密度vs电压特征；
- [0084] 图15b显示红色PeLED的EQE vs电压；
- [0085] 图16a显示包含氧化铝层的图1a的装置的变体；
- [0086] 图16b和16c分别显示对于具有ITO/TiO₂/Al₂O₃/ $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x/\text{F8}/\text{MoO}_3/\text{Ag}$ 结构的装置的电流密度和辐射率vs施加偏压；
- [0087] 图16d和16e分别显示对于包含金属氧化物层的装置的外量子效率以及计算的内量子效率vs施加偏压；
- [0088] 图16f和16g分别显示对于包含金属氧化物层的装置的辐射率和计算的内量子效率vs电流密度；

- [0089] 图16h显示对于包含金属氧化物层的装置的电致发光vs波长；
- [0090] 图17a是关于ITO/ZnO&TiO₂/Al₂O₃/钙钛矿(CH₃NH₃PbBr₃) /F8/MoO₃/Ag装置的亮度vs电压特征的曲线图；
- [0091] 图17b是对于ITO/ZnO/Al₂O₃/钙钛矿(CH₃NH₃PbBr₃) /F8/MoO₃/Ag装置的电致发光vs波长；
- [0092] 图18是关于ITO/ZnO/PEI/CH₃NH₃PbBr_{1.2}C_{1.8}/CBP/MoO₃/Au装置和ITO/ZnO/PEI/CH₃NH₃PbCl₃/CBP/MoO₃/Au装置的电致发光vs波长的曲线图；
- [0093] 图19a是关于ITO/PEDOT:PSS/CH₃NH₃Pb(Br_{0.4}C_{10.6})₃/CBP/Ca/Ag装置的电致发光vs波长的曲线图；
- [0094] 图19b是关于包括构造ITO/PEDOT:PSS/钙钛矿/CBP/Ca/Ag装置的一系列装置中的每一个的吸收vs能量(eV)的曲线图，其中薄的钙钛矿膜具有式CH₃NH₃PbBr_{3-x}Cl_x并且溴化物含量在0%至100%之间变化。

[0095] 发明详述

[0096] 宽泛而言，本发明的实施方案涉及钙钛矿系发光装置(LED)，其可以使用不同的构造/装置结构形成。

[0097] 实例结构1

[0098] 图1a显示根据本发明的实施方案的装置构造10。在可以是玻璃基板的透明基板12上制造PeLED。总的来说，本文中示例的PeLED包括与第一电荷注入层16连接的第一电极14，与第二电荷注入层20连接的第二电极22，以及由有机金属卤化物钙钛矿材料形成的活化层18。活化层18被夹在所述第一和第二电荷注入层16,20之间。所述电荷注入层16,20中的一个或两个可以由半导体材料例如二氧化钛(TiO₂)形成。活性钙钛矿层可以由CH₃NH₃PbI_{3-x}Cl_x钙钛矿形成。有利地，本文中显示的双异质结构构造使得能够将注入的电荷(空穴和电子)限制在活性(发射性)钙钛矿层内。这可以通过使用来自分别地选择用于电子和空穴约束的带隙大于钙钛矿层的带隙的材料的电荷注入层16,20形成PeLED而实现。通过使用例如具有小于100nm(或<60nm，或者甚至<20nm)的厚度的薄的活性钙钛矿层来改进活性层内的约束。大带隙半导体材料使得能够实现活化层中电子和空穴的空间约束，并且这通过使用薄钙钛矿层而得以进一步加强，从而导致辐射性复合和发光。

[0099] 优选地，第一电极14可以由透明的导电材料例如氧化铟锡(ITO)形成。第一和第二电荷注入层16,20中的一个和两个可以由半导体如二氧化钛(TiO₂)、聚合物材料如聚(9,9'-二辛基芴)(F8)形成。第一和第二电荷注入层16,20中的一个或两个可以活跃地将电荷注入到活性钙钛矿层18中，或者所述层16,20中的一个或两个可以简单地起到电荷传输和电荷阻挡层的作用。第二电极22可以由任何导电材料形成，例如但不限于MoO₃/Ag、Ca/Ag、Au等。

[0100] 为了示意性目的，装置10可以包括TiO₂/CH₃NH₃PbI_{3-x}Cl_x/F8的简单的3层结构，其被夹在分别作为第一电极14(阴极)和第二电极(阳极)22的氧化铟锡(ITO)和MoO₃/Ag之间。在本文中，ITO是阴极，因此第一电荷注入层16(氧化钛)传输电子并且将它们注入到活性钙钛矿层18中，而MoO₃/Ag是阴极，并且第二电荷注入层20(F8)传输空穴并且将它们注入到活化层18中。在该实例中，第一和第二电荷注入层16,20由大带隙半导体形成。半导体的大带隙(相对于钙钛矿层带隙)实现了钙钛矿层中的注入电荷的约束，为了更好的发光。第一电

荷传输和注入层16由二氧化钛(TiO_2)的薄(25nm)层形成,其使用原子层沉积(ALD)沉积在ITO电极14上,形成玻璃基板12上的涂层。在此情况下,该 TiO_2 层16起到有效电子注入体的作用,以及作为用于钙钛矿装置的空穴阻挡层。

[0101] 通过旋涂在 TiO_2 上沉积钙钛矿前体的薄层。在100°C的退火将所述前体转化为15nm $CH_3NH_3PbI_{3-x}Cl_x$ 钙钛矿薄膜。钙钛矿层18被设计为是薄的(例如,<100nm),以空间限制电子和空穴用于辐射性复合。在此类材料的小的激子结合能的情况下,注入的电荷在钙钛矿层的薄“井”中的约束增强了电子-空穴捕获并且提高了辐射性复合。钙钛矿膜被第二电荷注入层20包封,其是F8聚合物的50nm层。

[0102] F8聚合物层20具有深离子化势和浅电子亲和力,这有利地导致与钙钛矿层18的I型异质结的形成。因此,F8材料将空穴限制在钙钛矿井中,并且阻挡电子经由阳极(即,第二电极22)离开。将高功函 MoO_3/Ag 阳极用于提供进入到F8聚合物中的欧姆空穴注入。

[0103] 因此,更详细地,接连地用丙酮和异丙醇清洗ITO涂布的玻璃基板12。使用四氯化钛($TiCl_4$)和水作为前体,通过原子层沉积(ALD),在225°C在清洁的基板上生长 TiO_2 (25nm)。将基板转移到氮填充的手套箱中用于进一步的制造。将 $CH_3NH_3PbI_{3-x}Cl_x$ 钙钛矿前体溶液以3000rpm历时60秒旋涂到 TiO_2 上,并且在100°C退火5分钟,以得到平均厚度为~15nm的薄钙钛矿膜,如通过原子力显微镜(AFM)确定的。将氯苯中的F8的溶液(10mg/mL)以3000rpm历时60描述旋涂到钙钛矿层上以得到50nm膜。通过真空热蒸发连续沉积 MoO_3 (5nm)和Ag(100nm)。

[0104] 图1b显示ABX₃钙钛矿晶体的单个晶胞。在实施方案中,A可以是甲基铵,B可以是铅,并且X可以是I、Br或Cl。

[0105] 图1c显示在使用图1a中所示的装置结构形成的近红外PeLED中的材料的不同层的能量级图。特别地,该图显示相对于真空的导带和价带能级。其描述了与钙钛矿层的带隙相比的关于 TiO_2 和F8的更高的带隙。

[0106] 现在转到图1d,其示例了 $CH_3NH_3PbI_{3-x}Cl_x$ 钙钛矿的吸收、电致发光和光致发光谱图。吸收起始出现在约760nm,与之前的报告相一致,例如,M.M.Lee等(同上)。吸收光谱中的非零基线可以归因于光散射和干涉效应,在光热偏转光谱(PDS)中测量到清晰的吸收边界,所述光热偏转光谱是避免光散射伪像的技术(参见,图1e)。当用532nm绿色连续波激光激发钙钛矿薄膜时,测量集中在773nm的强的近红外光致发光(PL)。使用积分球方法(在,M.Era,Applied Physics Letters 1994,65,676中描述)测量26%的相对高的光致发光量子效率(PLQE)。近红外PeLED的电致发光(EL)从PL稍微绿色位移,峰值处于754nm。发射带是窄的,并且半高全宽(FWHM)为35nm。从F8聚合物没有观察到电致发光,这表示F8不仅起到了空穴传输和电子阻挡层的作用,而且没有参与发光。

[0107] 图7a显示了图1a的近红外PeLED的电流密度vs电压特征以及对应的辐射率。在1.5V观察到发光的清楚的开启,这与光子发射能接近。为了最佳地运行装置,在6.2V的驱动电压获得6.8W sr⁻¹m⁻²的辐射率,其中对应的电流密度为605mA cm⁻²。这比得上一些最佳的胶体量子点近红外发光装置(参见,例如,N.Tessler等,Science 2002,295,1506;以及L.Sun等,Nat Nano 2012,7,369)。在假定郎伯(Lambertian)发射曲线计算的494mA cm⁻²获得0.23%的最高外量子效率(EQE)。使用关系式 $IQE = 2n^2EQE$ (参见,N.C.Greenham等,Advanced Materials 1994,6,491)进行计算,这提供了1.0%的内量子效率(IQE)。我们选

择玻璃的折射率 ($n=1.5$) 来估计 IQE, 因为我们认为光各向同性地发射到玻璃基板中, 提供了我们的钙钛矿发射层的厚度 ($<<\lambda$)。EQE 随着电压和电流密度增加而增加, 表明有效的辐射性复合需要高的电荷密度。

[0108] 为了研究辐射率和效率衰减超过 600 mA cm^{-2} 的原因, 采用脉冲电压测量, 其中将高达 14 V 的偏压施加至驱动电流高达 1500 mA cm^{-2} (参见图 7b)。使用宽度为 1 ms 并且频率为 100 Hz 的 14 V 均方电压脉冲, 在 1467 mA cm^{-2} 获得 $13.1 \text{ W sr}^{-1} \text{ m}^{-2}$ 的两倍高的辐射率。这表明装置降级和效率减小是由于在高电压密度下加热驱动的, 因为当在脉冲之间给装置时间进行冷却时可以获得较高的辐射率。

[0109] 令人感兴趣地, 在脉冲实验过程中, 发现 PeLED 的辐射率和量子效率跨过电压脉冲的持续时间增加, 同时电流密度保持几乎不变。图 8 显示了在 7 V 的驱动电压下对于 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ PeLED 的辐射率、电流密度和外量子效率 vs 时间 (或脉冲宽度) 的曲线图。在单次脉冲宽度实验中, 施加周期为 250 ms 的 25 ms 均方电压脉冲, 并且随着 25 ms 脉冲的持续时间检测辐射率和电流密度。对于多脉冲宽度实验, 对装置施加宽度在 $50 \mu\text{s}$ 至 25 ms 范围内的矩形脉冲, 全部具有 $10 \times$ 脉冲宽度的周期。两个实验显示辐射率和 EQE 随着脉冲宽度增加, 同时电流密度保持几乎不变。

[0110] 图 9a 和 9b 显示发光效率的增加与跨过装置的电场极化的历史有关。在实验中, 用外部偏压预先极化的装置在较高的辐射率和效率进行发射。在电压脉冲的整个期间, 钙钛矿装置变得逐步极化, 因此提供具有较长脉冲持续时间的较高电致发光。

[0111] 具体地, 图 9a 和 9b 中显示的数据从下列实验得到: 其中将宽度为 5 ms 并且频率为 20 Hz 的固定 $+5 \text{ V}$ 均方电压脉冲施加到 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ PeLED。背景电压从 (a) 0 变化到 $+4 \text{ V}$ 并且从 (b) 0 变化到 -6 V , 并且在脉冲的持续时间内监测辐射率、电流密度和 EQE 中的所致变化。在每个图的最上面的图中显示了施加电压的曲线。

[0112] 当背景电压从 0 增加到 $+4 \text{ V}$ 时, 在 5 ms 脉冲观察到辐射率和 EQE 的增加以及电流密度的稍微降低。当背景电压下降到 0 至 -6 V 的反向偏压时, 辐射率和 EQE 在脉冲的开始时测量到是较高的, 并且随着脉冲的持续而逐渐降低。当背景电压处于反向偏压时, 脉冲电流密度稍微较高。

[0113] 从这些结果清楚的是当采用电偏压进行预极化时, 钙钛矿装置更强地进行发射。背景中正向偏压和反向偏压的施加触发了固定 $+5 \text{ V}$ 脉冲期间的发光增加。当背景电压为 0 V 时, 作为极化随时间增加的结果, 辐射率随着脉冲的持续而增加。在 $+4 \text{ V}$ 背景, 钙钛矿已经被预先极化, 因此产生从脉冲开始的较高发射。在负的背景电压, 钙钛矿开始被极化并且因此更具发射性, 但是当正脉冲电压移除极化并且最终导致极化方向反向时, 发射逐渐衰减。

[0114] 据信在这样慢的时间范围的极化是跨过活化层的离子阱 (ionic trap) (或缺陷) 的结果; 预极化电压可以驱使离子阱离开块体发射层, 因此抑制非辐射性阱介导的复合并且增强辐射性双分子复合。该模型还与观察到的归因于装置极化的电流密度的变化相一致。离子阱在部分屏蔽背景电压的方向上迁移。因此, 在正的背景偏压, 所述屏蔽导致 $+5 \text{ V}$ 脉冲过程中的内场稍微减小, 从而提供较小的电流密度。在负的背景偏压, 在 $+5 \text{ V}$ 脉冲过程中所述场增强, 从而提供较高的电流密度。

[0115] 在 PeLED 的滞后的电流-电压特征中也反映了该极化效应, 如图 10 中所示。当装置从 -4 V (反向偏压) 扫描至 $+4 \text{ V}$ (正向偏压) 时, 辐射率和 EQE 较低而电流密度较高, 如与电压从

+4V扫描至-4V相比的。这归因于电压扫描过程中的装置的极化历史,其中较高的极化历史(即,+4V降低到-4V)导致较高的辐射率和EQE和较小的电流密度,这与脉冲实验中的观察结果相一致。估计的是,高极化电压驱动离子阱离开块体发射层,因此抑制非辐射性阱介导的复合并且增强辐射性双分子复合。

[0116] 在实验中,在增加电压和增加电流密度的情况下都观察到EL量子效率的增加(参见,图7a和7c)。为了研究辐射性复合关于变化(或激发)密度的关系,测量了作为激光激发通量的函数的光致发光量子效率(PLQE)(参见,图7c)。制造与用于测量的之前的装置相同的 $TiO_2/CH_3NH_3PbI_{3-x}Cl_x/F8$ 的薄膜结构。以与装置量子效率随着电流密度上升相同的趋势,PLQE随着激光光子通量而上升,这确认了高电荷密度对于有效的辐射性复合而言是关键的。在图7c中,在PLQE vs吸收的光子通量的同一图中比较了IQE vs电流密度,并且在经由激光激发和电注入得到的量子效率之间发现了良好的一致性。IQE的外推暗示在较高的电流密度可以获得较高的电致发光量子效率。需要指出的是,脉冲装置的量子效率还表现出与电流密度相同的线性增加,尽管归因于所使用的较短的1ms脉冲宽度,效率与稳态测量相比较低(参见图8)。与PLQE相比较低的装置EL量子效率暗示由电注入所致的非辐射性损耗,如果这些损耗归因于高泄露电流而是占优势的,则其可以通过装置制造工艺的最优化而得以减小。

[0117] 申请人之前已经阐述, $CH_3NH_3PbI_{3-x}Cl_x$ 钙钛矿中的辐射性复合在属性上是双分子的(F.Deschler等,The Journal of Physical Chemistry Letters 2014)。对有效辐射性复合的高激发密度的需求暗示了竞争性非辐射路径的存在。由于双分子复合动力学遵循 n^2 关系(其中n=激子密度),因此辐射性双分子路径在较高的电荷密度可以占优。随着本发明的装置中产生的通量,电荷密度相对低并且竞争性非辐射性通道占优,导致适度的EL量子效率。

[0118] 令人感兴趣地指出的是,在 $TiO_2/CH_3NH_3PbI_{3-x}Cl_x/F8$ 膜结构中可以得到10%的高PLQE。这比得上在相等的激光激发通量的相等厚度(15nm)的原始钙钛矿膜的26%的PLQE。该现象确认了本发明的装置中的电荷束缚阱的形成,其中在两个异质结最低限度地猝灭激发,而不论仅为15nm的发射层厚度。为了进一步阐述我们的薄阱结构的效力,制造了使用较厚钙钛矿膜的装置(参见,图11)。装置的辐射率和量子效率在较大的钙钛矿厚度显著降低,这表明对电荷空间约束的需要,以高比率的保证电子-空穴捕集以及辐射性复合。此外,在较薄的薄中,再吸收损害可能较低。应当注意的是,将这些钙钛矿膜退火较长时间(30min)以保证用于较厚层的钙钛矿的完全形成。

[0119] 迄今的这些发现暗示,较高的电荷密度、较高的极化以及较薄的发射层是朝向增强电致发光效率的可能途径。图12显示 $CH_3NH_3PbI_{3-x}Cl_x$ 钙钛矿薄膜的原子力显微镜(AFM)图像,其显示了在 TiO_2 涂敷基板上的完全膜覆盖。AFM图像显示,在这些薄层中的 $CH_3NH_3PbI_{3-x}Cl_x$ 钙钛矿的表面覆盖是不完全的($\sim 30\%$ 空隙),导致 TiO_2 和F8层之间的可能接触。

[0120] 为了研究在 $TiO_2/F8$ 界面处的电分流效应(effects of electrical shunts),在没有薄钙钛矿夹层的情况下制造了 $TiO_2/F8$ 装置。图13显示 $TiO_2/F8$ 和 $TiO_2/CH_3NH_3PbI_{3-x}Cl_x/F8$ 装置的组合的单位球面度光子通量(虚线)和电流密度(实线)vs电压的图。如所示的, $TiO_2/F8$ 装置提供了比所述钙钛矿装置更高的电流密度。 $TiO_2/F8$ 装置中的电致发光是可忽略的。发现在正向偏压, $TiO_2/F8$ 装置的电流密度比钙钛矿装置高出若干倍,这表明在 $TiO_2/F8$ 界面处的电分流效应。

F8界面存在可能的电流损害,其对电致发光没有贡献。因此预期将薄膜形成和形貌朝向完全的钙钛矿覆盖进行优化,以增强装置辐射率和量子效率。还注意的是,来自仅F8装置的EL光子通量比钙钛矿装置低3个数量级,证明F8层不参与发光,而是仅仅起到空穴传输和电子阻挡层的作用。

[0121] 为了研究是否可以改进图1a的PeLED的效率,制造了包括金属氧化物夹层的装置。如图16a中所示,装置10还可以包括安置在第一电荷注入层16和活性钙钛矿层18之间的金属氧化物的薄绝缘层52。不希望受理论束缚,据信薄绝缘层52(在此情况下,Al₂O₃)起到了下列作用:改进钙钛矿膜形成的质量,并且将电荷注入层的功函修改用于有利的电子注入。绝缘层还可以抑制接近电荷注入层的钙钛矿的发光猝灭。薄绝缘层52可以由氧化铝、二氧化硅、氧化锌、氧化镍或氮化硅形成。另外,可以在第二电荷注入层20和第二电极22之间(和/或在活性钙钛矿层18和第一电荷注入层16之间)安置空穴注入剂的层54。空穴注入剂54典型是选自三氧化钼和三氧化钨的材料的薄层(例如,<30nm厚),并且可以起到进入到活性钙钛矿层16中的空穴注入效率的作用。因此,图16a显示具有ITO/TiO₂/Al₂O₃/CH₃NH₃PbI_{3-x}Cl_x/F8/MoO₃/Ag结构的装置。

[0122] 为了证明金属氧化物的薄绝缘层对电致发光的效果,使用不同厚度的第一电荷注入层16(在此情况下,包括氧化钛)制造装置,并且将装置制造得具有沉积在第一电荷注入层16上方的另外的金属氧化物层,即薄绝缘层52。在此情况下,薄绝缘层52包含氧化铝(Al₂O₃)。图16b和16c分别显示关于这些装置的电流密度和辐射率vs施加偏压。每一个层可以使用以下详细描述的制造技术进行沉积。如图16c中所示,包含另外的Al₂O₃夹层52的装置的亮度高于包括不同厚度的二氧化钛电荷注入层的那些装置。

[0123] 图16d和16e分别显示关于包括金属氧化物的薄绝缘层的装置,与具有不同厚度的二氧化钛(并且没有另外的薄绝缘层)的装置比较,外量子效率vs施加偏压以及计算的内量子效率vs施加偏压。如所显示的,包含另外的Al₂O₃夹层52的装置的EQE(0.76%)随着电压增加而上升,同时内量子效率(IQE)为3.43%。与没有另外的薄绝缘层的装置的EQE和IQE比较(参见,图7a和以上对应的描述),这表明有效的辐射性复合需要另外的薄绝缘层。

[0124] 图16f和16g分别显示,对于包含金属氧化物绝缘层的装置,与具有不同厚度的二氧化钛(并且没有另外的薄绝缘层)的装置比较,辐射率和计算的内量子效率vs电流密度。与不包含另外的Al₂O₃薄绝缘层的装置相比,包含Al₂O₃薄绝缘层的装置在363mA cm⁻²的电流密度表现出高得多的辐射率(其也显示超过约600mA cm⁻²的辐射率下降)。装置降级和效率减小可能是由于在高电流密度的加热驱动的。然而,从显示这些装置的电致发光vs波长的图16h清楚的是,通过包括薄绝缘层的装置可以获得显著更高的电致发光。

[0125] 在用于显示绝缘层的薄膜的结合对电致发光的效果的装置的另外实例中,制备具有与图16相同构造的装置。将第一电荷注入层16(25nm电子注入氧化锌层)沉积到玻璃/ITO基板14上。在第一电荷注入层16上方沉积氧化铝的1nm薄绝缘层52。在薄绝缘层52上沉积CH₃NH₃PbBr₃钙钛矿层18。在钙钛矿层18上沉积包含F8的空穴注入层20,然后是小于20nm的三氧化钼54的薄层。最后,在三氧化钼层54上沉积银电极22。以此方式制备两个装置(在一个中,将钙钛矿层退火15分钟,并且在另一个中,将其退火40分钟),然后,在其上沉积空穴注入层20。

[0126] 制备两个另外的相等装置,它们是相同的,不同之处在于,代替氧化锌电子注入层

16上的1nm氧化铝,所述两个装置包含氧化钛电子注入层16上的1nm氧化铝。

[0127] 图17a是关于ITO/ZnO&TiO₂/Al₂O₃/钙钛矿/F8/MoO₃/Ag装置的亮度vs电压特征的曲线图。可以看出,关于如上所述的装置,氧化铝的薄绝缘层的包括似乎起到了下列作用:改进钙钛矿膜形成的质量,并且将电荷注入层的功函修改用于有利的电子注入。绝缘层还可以抑制接近电荷注入层的钙钛矿的发光猝灭。

[0128] 如图17b中所示,其中将钙钛矿层退火40分钟的装置ITO/ZnO/Al₂O₃/钙钛矿/F8/MoO₃/Ag装置在约530nm获得电致发光。电致发光峰是尖锐的强峰。

[0129] 实例结构2

[0130] 为了证明有机金属卤化物钙钛矿作为可见光发射器的应用,使用较大带隙CH₃NH₃PbBr₃钙钛矿材料作为本发明的PeLED装置中的绿色发射器。因为较大带隙使得更加难以实现从TiO₂到钙钛矿导带中的电子注入,因此使用倒置装置结构(相对于图1a中显示的装置结构)。

[0131] 图2a显示倒置装置构造24的实例。在本文中,在可以是玻璃基板的透明基板26上制造PeLED。总的来说,本文中示例的PeLED包括与第一电荷注入层30连接的第一电极28,与第二电荷注入层34连接的第二电极36,以及由有机金属卤化物钙钛矿材料形成的活化层32。活化层32被夹在所述第一和第二电荷注入层30,34之间。所述电荷注入层30,34中的一个或两个可以由半导体材料形成。

[0132] 优选地,第一电极28可以由透明的导电材料例如氧化铟锡(ITO)形成。第一和第二电荷注入层30,34中的一个或两个可以活跃地将电荷注入到活性钙钛矿层32中,或者所述层30,34中的一个或两个可以简单地起到电荷传输和电荷阻挡层的作用。

[0133] 第二电极36可以由任何导电材料形成,例如但不限于MoO₃/Ag,Ca/Ag,Au等。

[0134] 为了示意性目的,可见光发射PeLED装置24使用ITO/PEDOT:PSS/CH₃NH₃PbBr₃/F8/Ca/Ag构造制造。因此,在本文中,第一电荷注入层30由导电聚合物材料PEDOT:PSS形成,而第二电荷注入层34由F8形成。在此结构中,注入的电荷被限制在活化层32内,这通过下列方式实现:从相对于钙钛矿层的带隙具有大带隙的材料提供电荷注入层30,34。此外,通过使用例如具有小于100nm(或<60nm,或者甚至<20nm)的厚度的薄的活性钙钛矿层来形成PeLED,可以改善注入的电荷(空穴和电子)在活性(发射性)钙钛矿层内的限制。

[0135] 在本文中,ITO是阳极(电极28)并且与第一电荷注入层30连接,其可以由PEDOT:PSS形成并且用于将空穴注入到活性钙钛矿层32中。第二电极36是阴极并且可以由银/钙形成。第二电极36与可以从聚(9,9'-二辛基芴)(F8)聚合物半导体材料形成的第二电荷注入层34连接。F8材料起到用于电子传输并且防止接近于第二电极36的界面的发射猝灭的隔层的作用(而非活跃地将电荷注入到钙钛矿层中)。因此,可以选择隔层的宽度,使得将电子注入到活性钙钛矿层32中,并且在本文中描述的实例中,F8层具有50nm的厚度。为了空间地限制注入的电荷用于有效的辐射性复合,将活性钙钛矿层32(由CH₃NH₃PbBr₃形成)作为厚度20nm的膜进行沉积。

[0136] 图14显示钙钛矿薄膜的膜形貌。CH₃NH₃PbBr₃钙钛矿薄膜的AFM图像显示了在PEDOT:PSS涂布基板上的不完全覆盖,并且具体地显示了具有被空隙包围的晶体簇的延伸的钙钛矿膜。

[0137] 为了制造图2a中所示的结构,将ITO涂布的玻璃电极28用丙酮和异丙醇连续清洗,

随后进行10分钟的氧等离子体处理。将PEDOT:PSS (Clevios P VP Al 4083) 以6000rpm历时30秒涂布到基板上，并且在氮气氛中在140℃退火30分钟。将 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ 钙钛矿前体溶液以3000rpm历时30秒旋涂到PEDOT:PSS上并且在100℃退火15分钟以得到~20nm的钙钛矿膜厚度。将F8在氯苯中的溶液(10mg/mL)以3000rpm历时30秒旋涂到钙钛矿层上以得到50nm膜。通过真空热蒸发连续沉积Ca (20nm) 和Ag (100nm)。将得到的装置在没有包封的情况下进行测试。

[0138] 如图2b中所示，在517nm获得亮绿色电致发光。 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ 钙钛矿PL从EL稍微红移，峰值为524nm，并且当用405nm蓝色连续波激光激发时具有7%的PLQE。装置在3.3V开启，并且在 123mA cm^{-2} 的电流密度达到 364cd m^{-2} 的最大亮度，如图2c中所示。这提供 0.3cd A^{-1} 的效率，或0.1%的EQE和0.4%的IQE，假定郎伯(Lambertian)发射曲线。与近红外装置类似地，EL量子效率随着注入电流密度增加(参见，图2d)，表明了对高电荷密度的需求，以获得有效辐射性复合。

[0139] 在相同的装置构造中使用 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_2\text{I}$ 混合卤化物钙钛矿也显示了在630nm的电致发光，其显示了这些有机金属卤化物钙钛矿材料的通用性和宽带隙可调性。图15a显示ITO/PEDOT:PSS/ $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_2\text{I}$ /F8/Ca/Ag红色PeLED的组合的亮度和电流密度vs电压特征。在 55mA cm^{-2} 的电流密度获得 16.2cd m^{-2} 的最大亮度。图15b显示红色PeLED的EQE vs电压。在5.7V获得0.018%或 0.03cd A^{-1} 的峰EQE。

[0140] 实例结构3

[0141] 图3a显示根据本发明的实施方案的装置构造38。在可以是玻璃基板的透明基板40上制造PeLED。总的来说，本文中示例的PeLED包括与第一电荷注入层44连接的第一电极42，第二电极50，以及由有机金属卤化物钙钛矿材料形成的活化(发射)层48。活化层48被安置在所述电荷注入层44和第二电极50之间。在此实例装置结构中，第二电极50直接将电荷注入到活性钙钛矿层48中，并且于是可以被认为是电荷注入层。第二电极50可以由导电材料如Au形成。电荷注入层44可以由半导体材料例如二氧化钛(TiO_2)形成，其将电子从第一电极44(阳极)注入到活性钙钛矿层中。活性钙钛矿层可以由 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ 材料形成。

[0142] 有利地，通过使用来自带隙大于钙钛矿层的带隙的材料的电荷注入层44,50形成PeLED，本文中所示的构造能够将注入的电荷(空穴和电子)限制在活性(发射性)钙钛矿层内。此外，通过使用例如具有小于100nm(或<60nm，或者甚至<20nm)的厚度的薄的活性钙钛矿层形成PeLED，可以进一步改进注入的电荷(空穴和电子)在活性(发射性)钙钛矿层内的约束。

[0143] 在本文中，ITO是阳极(电极42)并且与第一电荷注入层44连接，其可以由二氧化钛或类似的导电材料形成。阳极42产生电子，所述电子进入电荷注入层44，所述电荷注入层44将电子注入到活性钙钛矿层48。第二电极50(即第二电荷注入层)直接将空穴注入到活性钙钛矿层48中。第二电极50可以由Au形成。

[0144] 为了将注入的电荷限制在活性钙钛矿层48用于有效的辐射性复合，可以在第一电荷注入层44和钙钛矿层48之间提供另外的导电层或电荷传输层46。该电荷传输层46可以由半导体材料例如聚[2-甲氧基-5-(2'-乙基己氧基)-1,4-苯撑乙烯(MEH-PPV)形成。另外，可以在钙钛矿层和氧化钛层之间，或者，如果存在的话，在钙钛矿层和电荷传输层46之间，包括润湿剂的层(在图3a中未示出)。这典型地是选自三氧化钼和三氧化钨的材料的薄层(例

如,<30nm厚)。这可以起到增加进入到活性钙钛矿层中的电荷注入效率的作用。如图3b中所示,装置38在约780nm实现了近红外电致发光。

[0145] 装置构造38可以包括ITO/TiO₂/MEH-PPV/MoO₃/钙钛矿/Au构造。实例装置包括在透明导电基板42上涂布的n型半导体44,随着是半导体材料46例如聚[2-甲氧基-5-(2'-乙基己氧基)-1,4-苯撑乙烯(MEH-PPV)。在半导体材料MEH-PPV上沉积三氧化钼(MoO₃)的薄层作为表面润湿层,在其上沉积钙钛矿(CH₃NH₃PbI_{3-x}Cl_x)层48。在钙钛矿层的顶部沉积金(Au)电极50用于电接触。

[0146] 更具体地,将ITO涂布的玻璃电极用丙酮和异丙醇连续清洗。在清洁的基板上在225°C用原子层沉积(ALD)生长TiO₂(25nm),使用四氯化钛(TiCl₄)和水作为前体。将基板转移到氮填充的手套箱中用于进一步的制造。将MEH-PPV(聚[2-甲氧基-5-(2'-乙基己氧基)-1,4-苯撑乙烯)在氯苯中的溶液旋涂到TiO₂层上。在MEH-PPV上生长MoO₃(3nm)。将CH₃NH₃PbI_{3-x}Cl_x钙钛矿前体溶液以3000rpm历时60秒旋涂到MoO₃上,并且在100°C退火45分钟,以得到薄的钙钛矿膜。通过真空热蒸发进行Au(100nm)沉积。

[0147] 实例结构4

[0148] 使用与实施例1类似的程序,制备具有下列构造的装置:ITO/ZnO/PEI/钙钛矿/CBP/MoO₃/Au。实例装置包括涂布在透明ITO涂布的玻璃导电基板上的氧化锌(ZnO)电子注入层16(20nm),之后是在其上的绝缘聚合物聚乙烯亚胺(PEI)的薄层(<5nm),其上沉积有钙钛矿(CH₃NH₃PbBr_{3-x}Cl_x)层18(80nm)。将空穴注入材料4,4'-二(N-咔唑基)-1,1'-联苯(CBP)的层(40nm)沉积在钙钛矿膜上,随后是三氧化钼(15nm),并且最后沉积金(Au)(150nm)电极用于电接触。

[0149] 图18显示以此方式制备的装置的电致发光光谱。可以看出,使用CH₃NH₃PbBr_{1.2}Cl_{1.8}制备的装置在蓝色区域中的约480nm处具有峰发光,从而使得能够制备蓝色LED。

[0150] 实例结构5

[0151] 使用与实施例2类似的程序,制备具有下列构造的装置:ITO/PEDOT:PSS/钙钛矿/CBP/Ca/Ag。所述实例装置包括:涂布在透明ITO涂布玻璃导电基板上的空穴注入层例如PEDOT:PSS(30nm),随后是钙钛矿(CH₃NH₃PbBr_{3-x}Cl_x)层(80nm)。在钙钛矿膜上沉积电子注入材料如4,4'-二(N-咔唑基)-1,1'-联苯(CBP)的层(40nm),随后是钙(25nm)和银(Ag)(150nm)电极用于电接触。

[0152] 关于具有包含钙钛矿CH₃NH₃Pb(Br_{0.4}Cl_{0.6})₃的以上装置结构的LED的电致发光光谱显示在图19a中,在所述光谱的蓝色区域中在约490nm处具有峰。

[0153] 制备一系列装置,其包含具有式CH₃NH₃PbBr_{3-x}Cl_x的薄的钙钛矿发射层,其中膜中的溴化物含量在0%至100%之间变化。使用光热偏转光谱,可以对所述薄钙钛矿膜中的每一个绘制吸收vs能量(eV)的曲线进行绘制。如可以从图19b看出的,该材料显示出清晰的吸收边界,随着膜中溴化物百分数的增加,具有蓝移。

[0154] 材料和制造技术

[0155] 当将上述钙钛矿材料用于制造有机光电装置时,优选将它们溶解以形成溶液。可以将该溶液用于溶液加工技术以形成这样的装置的活性/发射层。可以通过热蒸发沉积PeLED的电极。可以通过溶液加工例如旋涂沉积发射层、空穴注入层和/或一个或多个夹层。还将本发明的优选装置包封以避免湿气和氧的侵入。可以使用常规包封技术。

[0156] PeLED基板可以从现有技术中常规使用的任何材料如玻璃和塑料形成。任选地，将基板预处理以提高其上的粘合。优选地，基板是透明的。优选地，基板还具有良好的阻挡性质以防止湿气或氧侵入到装置中。

[0157] 阳极可以包含具有适合将空穴注入到发光层的功函的任何材料。优选地，阳极是透明的。用作透明阳极的材料的代表性实例包括氧化铟锡(ITO)和氧化铟锌(ITZ)。如果不需要阳极是透明的(例如，阴极是透明的或它是底部发射装置)，则可以使用不透明导电材料如不透明金属作为阳极。

[0158] 阳极可以包括单层或可以包括超过一层。例如，阳极可以包括第一阳极层以及在阳极和空穴注入层之间的辅助导电层，例如在阳极和空穴注入层之间的有机导电材料的层。

[0159] 可以通过热蒸发在基板上沉积阳极。阳极的厚度可以介于10nm至200nm之间。

[0160] 可以通过基于溶液的处理方法沉积空穴注入层。可以使用任何常规的基于溶液的处理方法。基于溶液的处理方法的代表性实例包括旋涂、浸涂、狭缝模涂布、刮刀涂布和喷墨印刷。在实施方案中，旋涂是优选的沉积方法。基于层的目标厚度选择用于旋涂空穴注入层的参数例如旋涂速度、加速和时间。在沉积以后，优选通过加热将空穴注入层退火，例如，在空气中，在150至200°C历时5至30分钟。空穴注入层的厚度可以为15至100nm，或者介于30至50nm之间。

[0161] 如上所述，所述装置可以在电极中的一个或两个与发光层之间结合薄绝缘层。绝缘层优选由氧化物或氮化物形成，并且更优选地，绝缘层选自由下列各项组成的组：氧化铝、二氧化硅、氮化硅、氧化锌、氧化镍或氧化镁。夹层可以起到改进装置效率和LED寿命的重要作用(因为可以防止或最小化在一个或多个电荷注入层和发射层之间的界面处的激子猝灭)。优选地，通过原子层沉积ALD沉积绝缘层。

[0162] 通过将如上限定的溶液沉积在电荷注入层上，或者如果存在的话，沉积在夹层上，可以制备发光(发射)层。可以使用任何常规的基于溶液的处理方法。基于溶液的处理方法的代表性实例包括旋涂、浸涂、狭缝模涂布、刮刀涂布和喷墨印刷。在实施方案中，通过旋涂进行沉积。基于发光层的目标厚度选择用于旋涂发光层的参数例如旋涂速度、加速和时间。在沉积以后，优选将发光层在手套箱中，在100-150°C干燥。发光层的厚度可以介于50至350nm之间或介于75至150nm之间。

[0163] 阴极可以包含具有允许电子注入到发光层中的功函的任何材料。为了提供电子进入到装置中的有效注入，阴极具有优选小于3.5eV，更优选小于3.2eV，最优选小于3eV的功函。可以例如在Michaelson, J. Appl. Phys. 48 (11), 4729, 1977中找到金属的功函。阴极可以由单一材料构成，例如金层。备选地，它可以包含多种金属，例如低功函材料和高功函材料如钙和铝的双层和三层，如WO 98/10621中公开的；元素钡，如WO 98/57381、Appl. Phys. Lett. 2002, 81 (4), 634和WO 02/84759中公开的；或金属化合物特别是碱金属或碱土金属的氧化物或氟化物的薄层，以辅助电子注入，例如在WO 00/48258中所述的氟化锂；氟化钡，如Appl. Phys. Lett. 2001, 79 (5), 2001中公开的；和氧化钡。

[0164] 阴极可以是不透明的或透明的。透明白阴极对于有源矩阵装置是特别有利的，因为通过这样的装置中的透明阳极的发射至少部分地被位于发射像素下面的驱动电路阻挡。透明白阴极包括足够薄以至于透明的空穴注入材料的层。典型地，作为其薄的结果，该层的侧向

导电性将是低的。在此情况下,将空穴注入材料的层与透明导电材料如氧化铟锡的较厚层组合使用。

[0165] 可以通过热蒸发进行阴极的沉积。阴极的厚度可以为100至400nm,或者介于200至350nm之间。

[0166] 合适的包封体包括玻璃片、具有适当的阻挡性质的膜如二氧化硅、一氧化硅、氮化硅或聚合物和电介质的交替层叠体,如W001/81649中所述,或气密性容器,如WO 01/19142中所述。在透明阴极装置的情况下,可以将透明包封层如一氧化硅或二氧化硅沉积到微米水平的厚度,尽管在一个优选的实施方案中,这样的层的厚度在20-300nm的范围内。可以在基板和包封体之间任选地沉积用于吸收任何湿气和/或氧的材料,所述任何湿气和/或氧会穿透基板或包封体。

[0167] $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ 钙钛矿合成

[0168] 通过将33重量%的在乙醇中的甲胺溶液(24mL)和57重量%在水中的氢碘酸(10mL)加入到100mL的无水乙醇中,制备甲基碘化铵($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$)。将反应混合物在室温在氮气气氛中搅拌。通过旋转蒸发移除溶剂,直至开始出现白色晶体。使用布氏漏斗过滤收集产品并且将其在真空在80°C干燥过夜。通过将 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ 和 PbCl_2 以3:1摩尔比混合到无水N,N-二甲基甲酰胺中以提供5重量%的浓度,制备混合的卤化物钙钛矿前体溶液。

[0169] $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ 钙钛矿合成

[0170] 通过将33重量%的在乙醇中的甲胺溶液(24mL)和48重量%在水中的氢溴酸(8.5mL)加入到100mL的无水乙醇中,制备甲基溴化铵($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Br}$)。将反应混合物在室温搅拌。通过旋转蒸发移除溶剂。将得到的白色晶体用无水乙醚洗涤并且在乙醇中重结晶。通过将 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Br}$ 和 PbBr_2 以3:1的摩尔比在无水N,N-二甲基甲酰胺中混合以得到5重量%的浓度,制备钙钛矿前体溶液。对于 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_2\text{I}$ 混合的卤化物前体溶液,将单独的 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ 和 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 前体溶液以2:1的摩尔比混合以得到5重量%的总体浓度。

[0171] $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_{3-x}\text{Cl}_x$ 钙钛矿合成

[0172] 通过将 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Br}$ 和 $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 以5:1摩尔计量比混合到N,N-二甲基甲酰胺(DMF)中以得到0.5M溶液,合成 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ 前体溶液。类似地,通过将 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Cl}$ 和 $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 以5:1的摩尔计量比混合到由40:60v/v比率的二甲亚砜(DMSO)和DMF组成的混合溶剂中以得到0.5M溶液,合成 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbCl}_3$ 前体溶液。为了制备所要的 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_{3-x}\text{Cl}_x [0 \leq x \leq 1]$ 前体溶液,将上述 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ 和 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbCl}_3$ 前体溶液以所需的计量比混合在一起。

[0173] 在实施方案中,钙钛矿层是薄的(<100nm)以得到有效的电致发光。为了证实这点,使用较厚的钙钛矿膜制备装置。如图4中所示,在较大的钙钛矿厚度,装置的亮度和量子效率显著降低,这表明优选电荷的空间约束以保证高比率的电子-空穴捕集和辐射性复合。此外,在较薄的膜中,再吸收损耗可能更低。

[0174] 优选地,制备钙钛矿,使得其由单一均匀相组成,这可以获得有效的发射。将光热偏转光谱(PDS)技术用于确定各种甲基铵混合卤化物钙钛矿膜的吸收光谱,并且用于确定钙钛矿层的同质性。图5显示具有溴化物和碘化物的不同组成的钙钛矿的光学吸收(使用PDS测量)。该吸收光谱显示了,从净碘化物($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$)相至低于带边缘吸收5个数量级的检测限没有可检测的吸收的清晰带隙,这表明了清楚的带边缘以及因此的均质钙钛矿相(即,没有区域具有更集中量的溴化物或碘化物)。

[0175] 图6显示混合的和纯的卤化物钙钛矿样品的光致发光光谱。该光谱显示了尖锐的和良好限定的发射峰,甚至在混合卤化物钙钛矿样品中也是如此,这指示了在整个钙钛矿层中均质组成的存在。如果在层内存在超过一个相/类型的钙钛矿,则将会出现两个以上的发射峰。

[0176] **近红外PeLED制造**

[0177] 将ITO涂布的玻璃基板用丙酮和异丙醇连续清洗。在清洁的基板上在225°C用原子层沉积(ALD)生长TiO₂(25nm),使用四氯化钛(TiCl₄)和水作为前体。将基板转移到氮填充的手套箱中用于进一步的制造。将CH₃NH₃PbI_{3-x}Cl_x钙钛矿前体溶液以3000rpm历时60秒旋涂到TiO₂上,并且在100°C退火5分钟,以得到平均厚度为~15nm的薄钙钛矿膜,如通过原子力显微镜(AFM)确定的。将F8在氯苯中的溶液(10mg/mL)以3000rpm历时60秒旋涂到钙钛矿层上以得到50nm膜。通过真空热蒸发连续沉积MoO₃(5nm)和Ag(100nm)。在没有包封的情况下在空气中对装置进行测试。

[0178] **绿色PeLED制造**

[0179] 将ITO涂布的玻璃基板用丙酮和异丙醇连续清洗,随后进行10分钟氧等离子体处理。将PEDOT:PSS(Clevios P VP Al 4083)以6000rpm历时30秒旋涂到基板上,并且在氮气氛中在140°C退火30分钟。将CH₃NH₃PbBr₃钙钛矿前体溶液以3000rpm历时30秒旋涂到PEDOT:PSS上并且在100°C退火15分钟,以得到~20nm的钙钛矿膜厚度。将F8在氯苯中的溶液(10mg/mL)以3000rpm历时30秒旋涂到钙钛矿层上以得到50nm膜。通过真空热蒸发连续沉积Ca(20nm)和Ag(100nm)。在没有包封的情况下在空气中对装置进行测试。

[0180] **PeLED表征**

[0181] 使用Keithley 2400 Source Measure Unit(SMU)测量电流vs电压特征。使用在发光像素集中的标刻度的硅光二极管同时测量光子通量。基于PeLED的发射函数和硅光二极管的已知光谱响应,计算以W sr⁻¹m⁻²计的辐射率和以cd m⁻²计的亮度。计算外量子效率,假定郎伯(Lambertian)发射曲线。使用Labsphere CDS-610光谱仪测量电致发光光谱。

[0182] **PLQE测量**

[0183] 使用如文献(de Mello, J.C; Wittmann, H.F.; Friend, R.H. Advanced Materials 1997, 9, 230)报道的积分球法测量薄膜样品的PLQE。将具有10–100mW的激发功率和~0.3mm⁻²的聚焦束点的连续波532nm绿色二甲管激光用于对样品进行光激发。使用Andor iDus DU490A InGaAs检测器测量发射。在测量过程中,将样品在不变的氮流下保持在室温。与PeLED装置结构类似,以在光谱纯石英熔凝硅石基板的顶部的结构TiO₂/CH₃NH₃PbI_{3-x}Cl_x/F8形式制备样品。

[0184] **脉冲LED测量**

[0185] 使用HP8116A脉冲/函数生成器,将脉冲宽度为1ms并且频率为100Hz的均方电压脉冲施加到装置。将设置为50Ω阻抗的双通道Agilent Technologies DS06032A示波器与装置和函数生成器串联,以确定通过装置的电流。使用经由Thorlabs PDA200C光二极管放大器与所述示波器的第二通道(1MΩ)连接的标刻度的Si光二极管检测电致发光。

[0186] **概述**

[0187] 从使用本发明的装置的有机金属卤化物基钙钛矿的明亮的可见和近红外电致发光的证实显示了在用于大面积光电子或电泵浦激光应用的该类材料的开发中的巨大前景。

另外,该工作所示例的事实是:有效的太阳能电池材料通常还是良好的发光器,如Shockley-Queisser详细平衡限制计算(Shockley-Queisser detailed balance limit calculations)给出的(W.Shockley和H.J.Queisser,Journal of Applied Physics 1961,32,510,以及O.D.Miller等,Photovoltaics,IEEE Journal of 2012,2,303)。

[0188] 令人感兴趣地,使用通过溶液工艺实现的简单的薄发射器可以获得明亮的电致发光。在这些有机金属卤化物钙钛矿材料的通用性和在室温的低成本、简单可加工性的情况下,它们可以快速地在显示其和照明工业中找到应用。

[0189] 毫无疑问,本领域技术人员可以意识到在本发明中限定的范围内的许多其他的有效备选方案。应当理解的是,本发明不限于所述的实施方案并且包括在所附权利要求的精神和范围内的本领域技术人员可以意识到的更改。

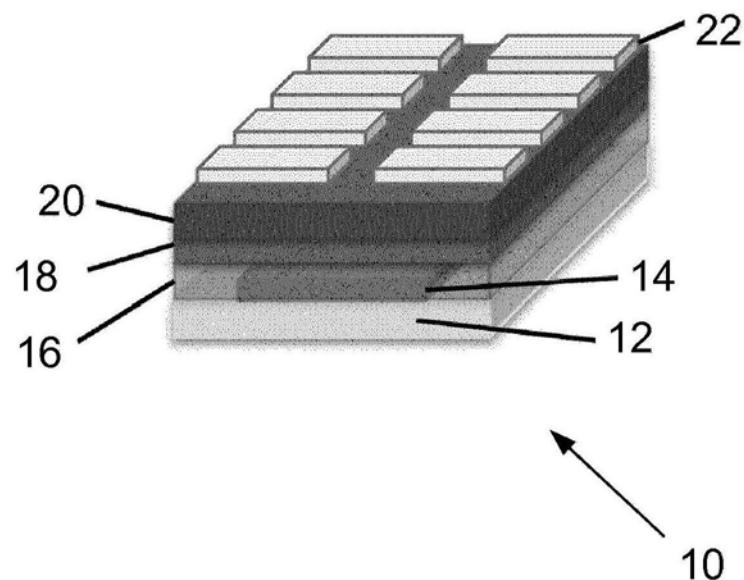


图1a

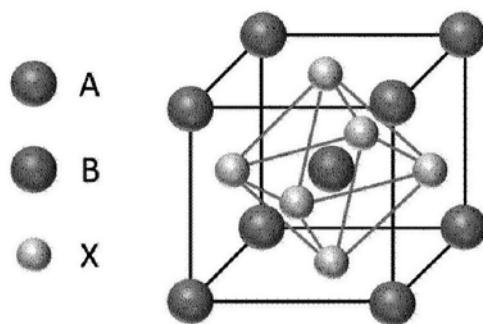


图1b

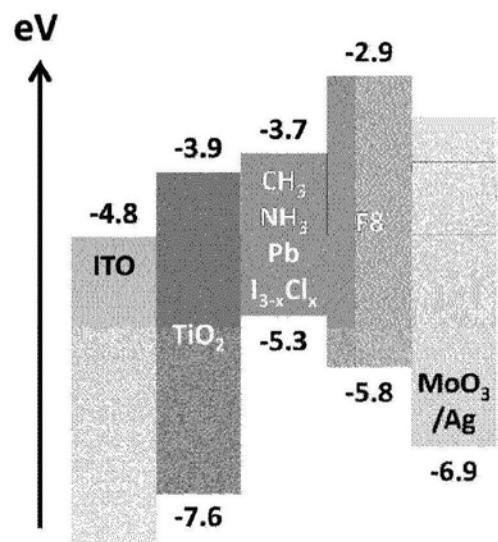


图1c

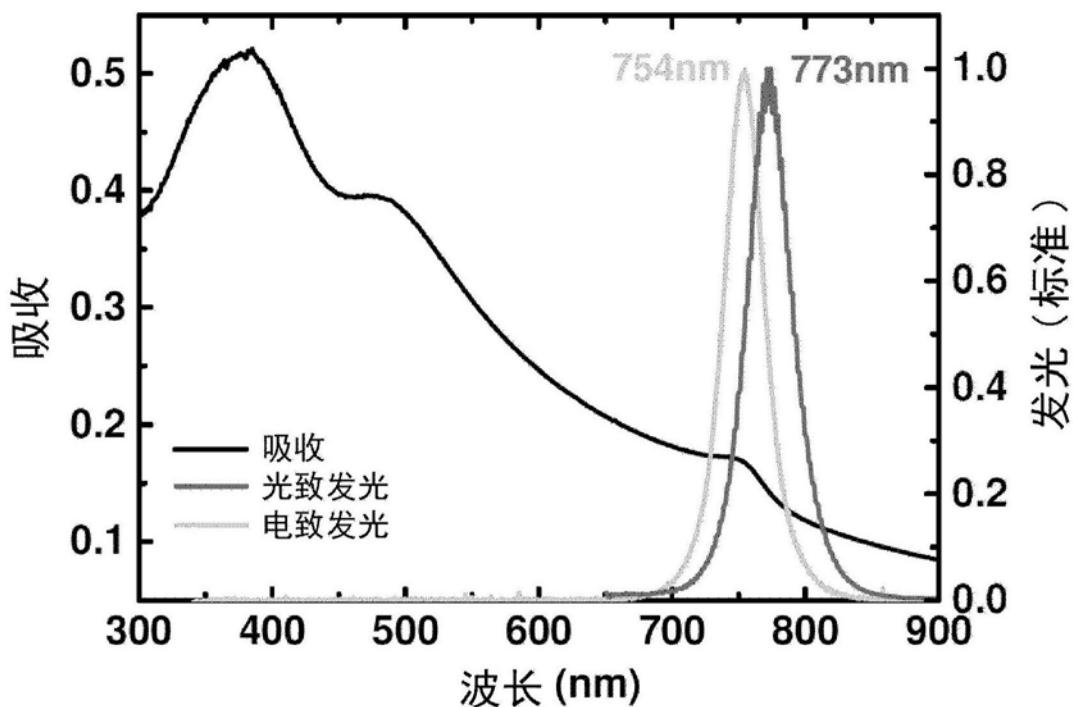


图1d

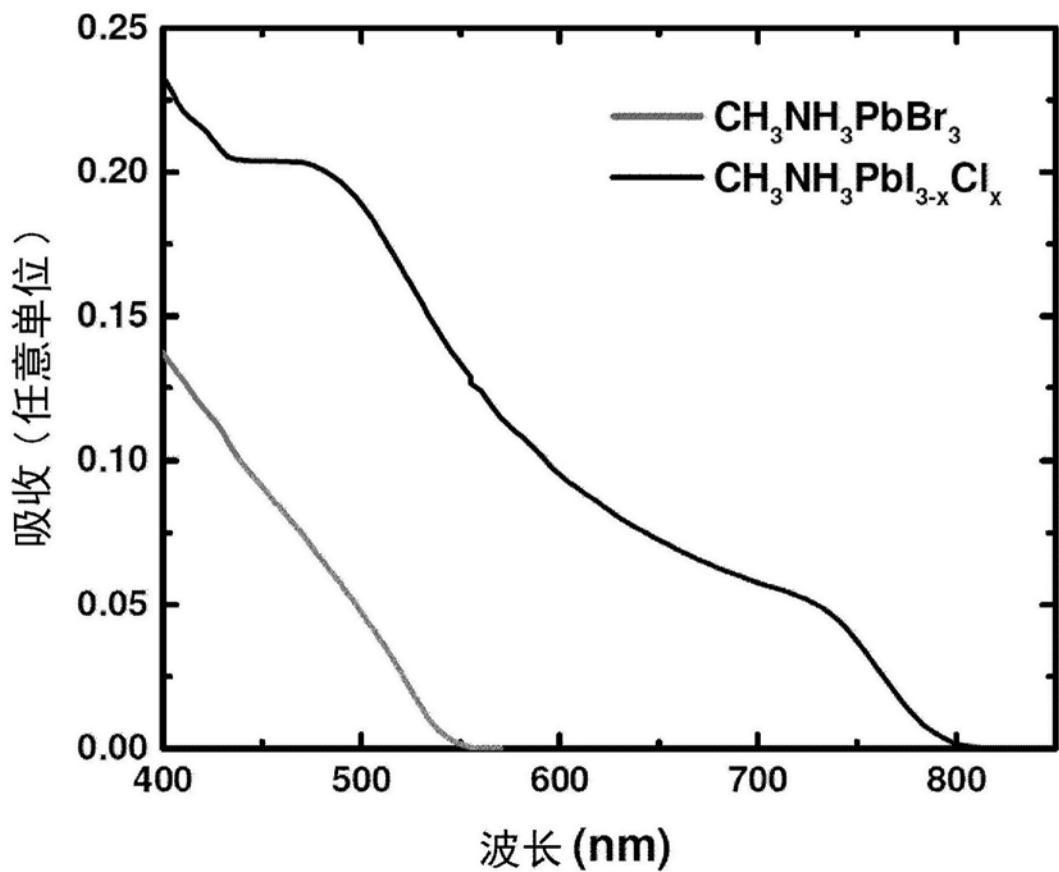


图1e

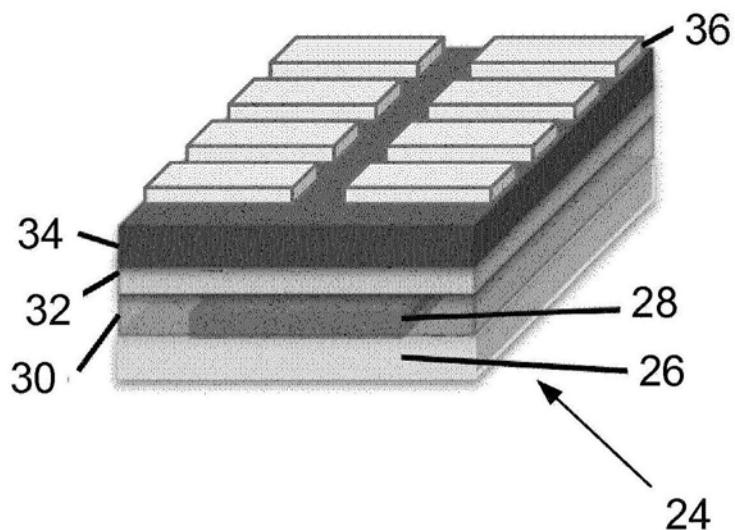


图2a

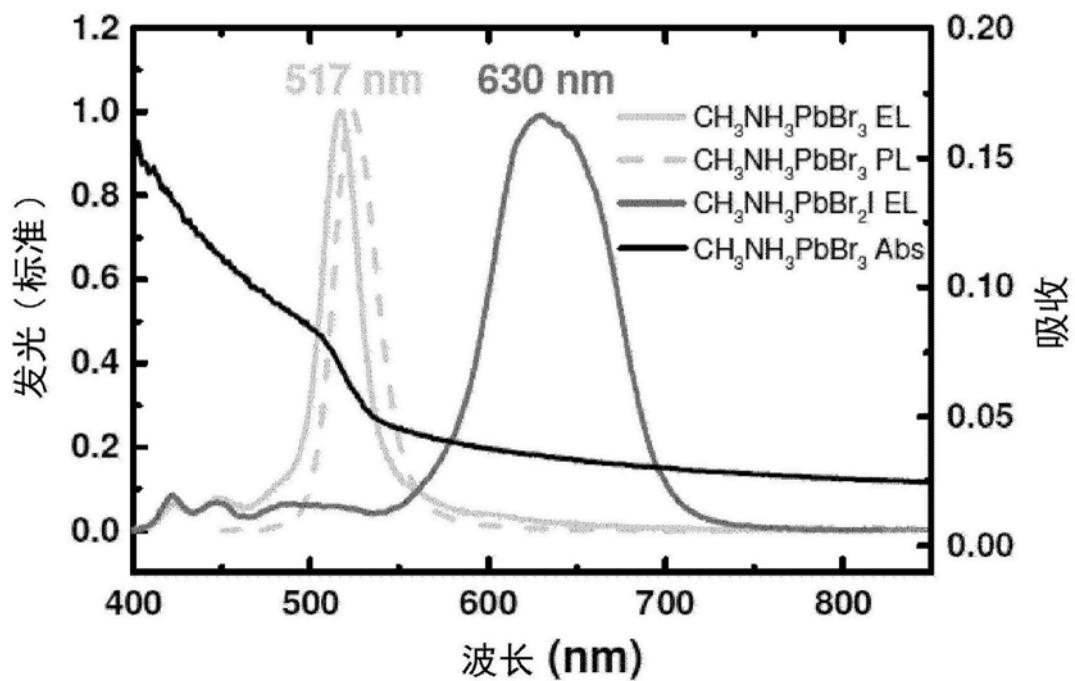


图2b

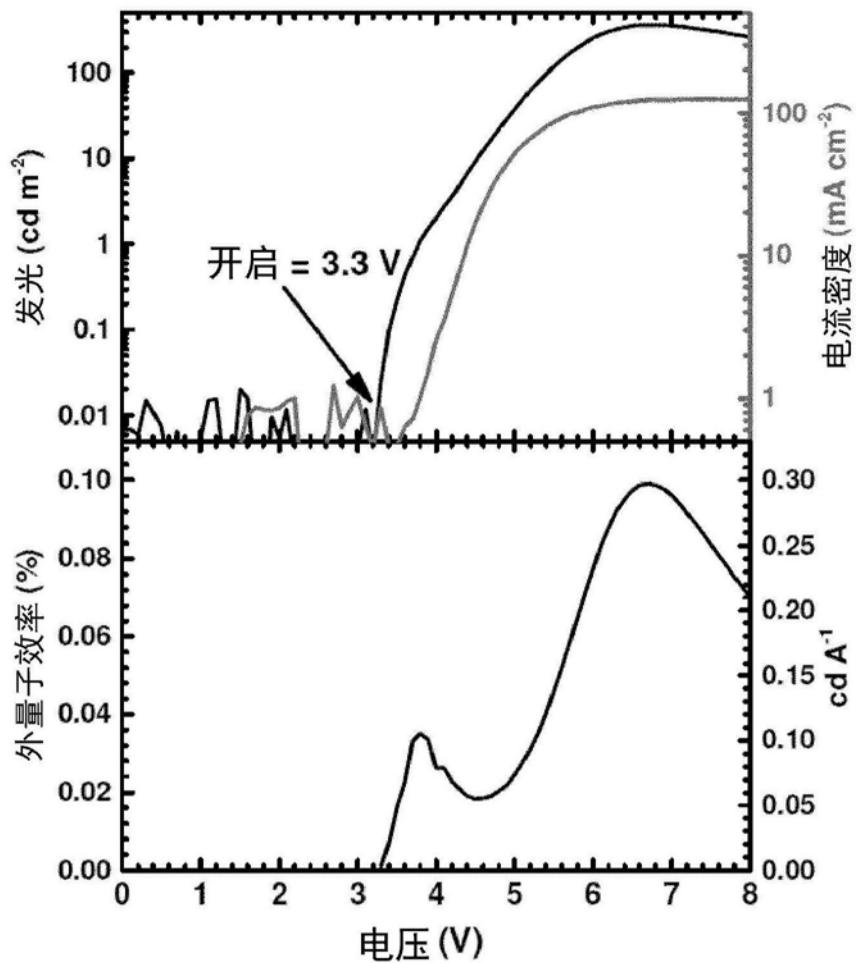


图2c

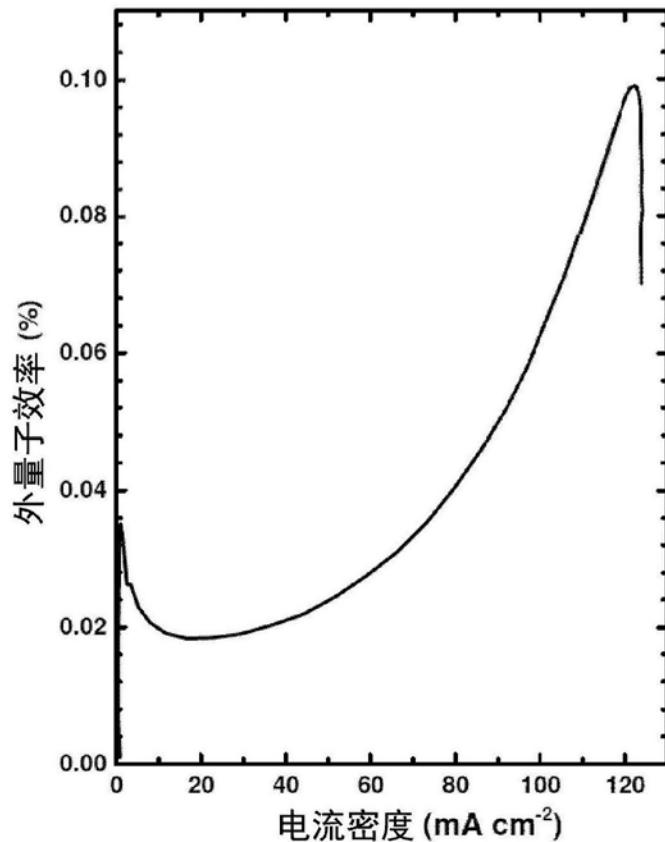


图2d

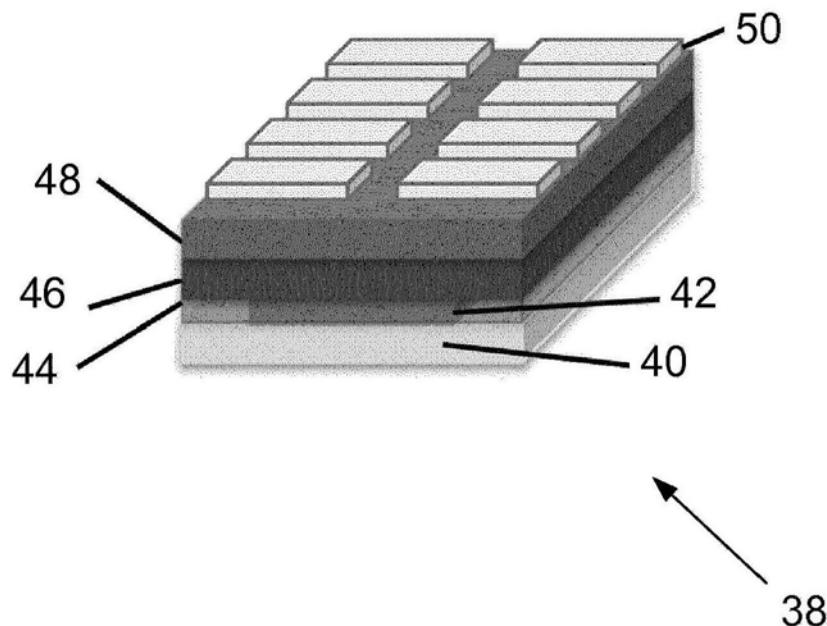


图3a

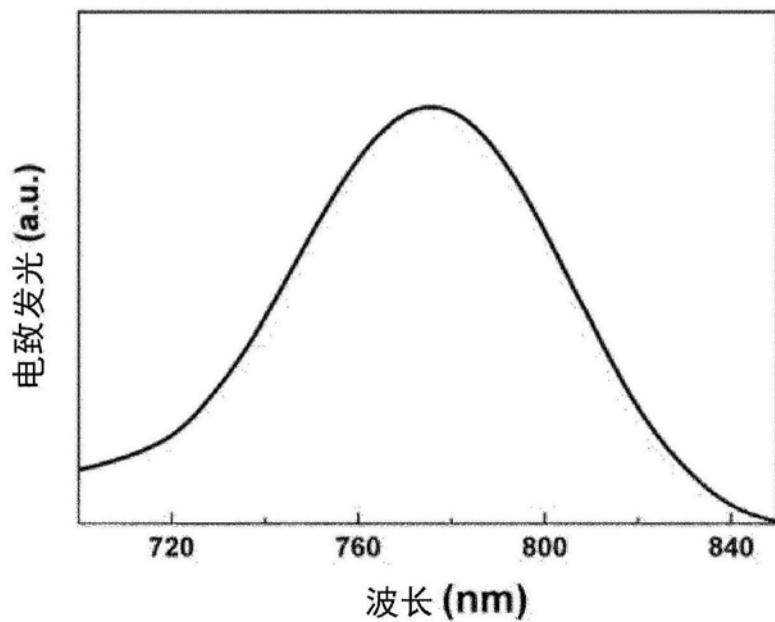


图3b

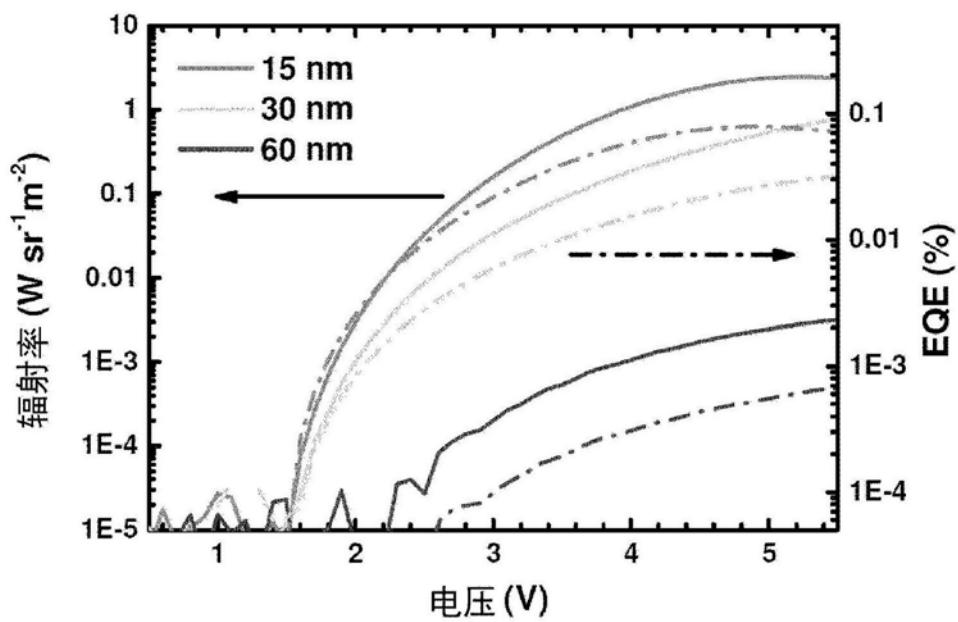


图4

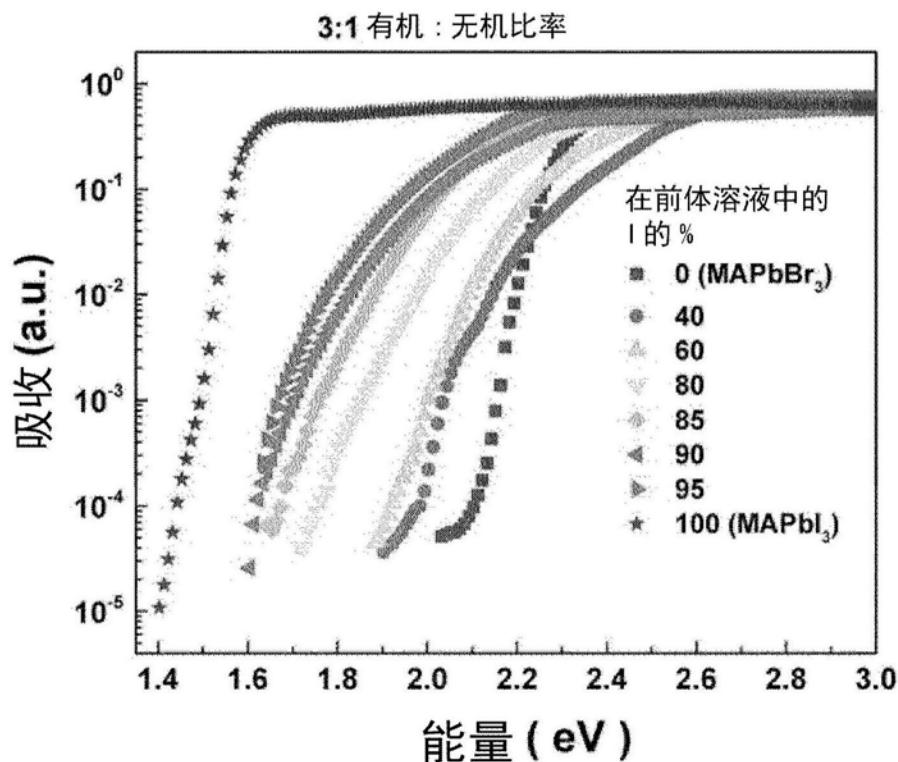


图5

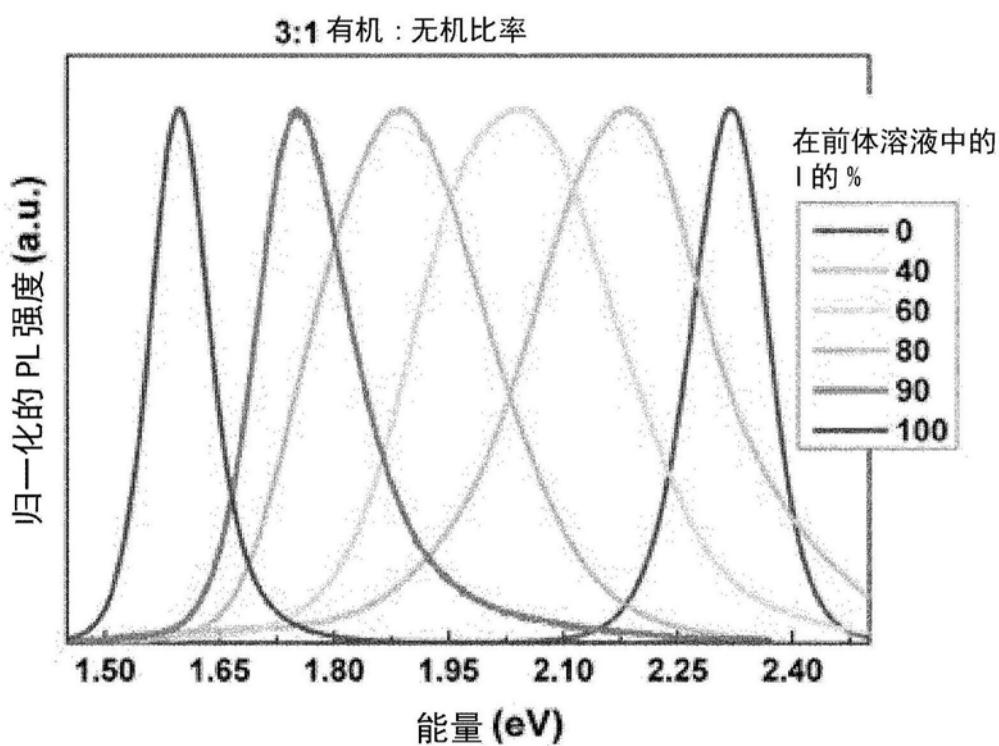


图6

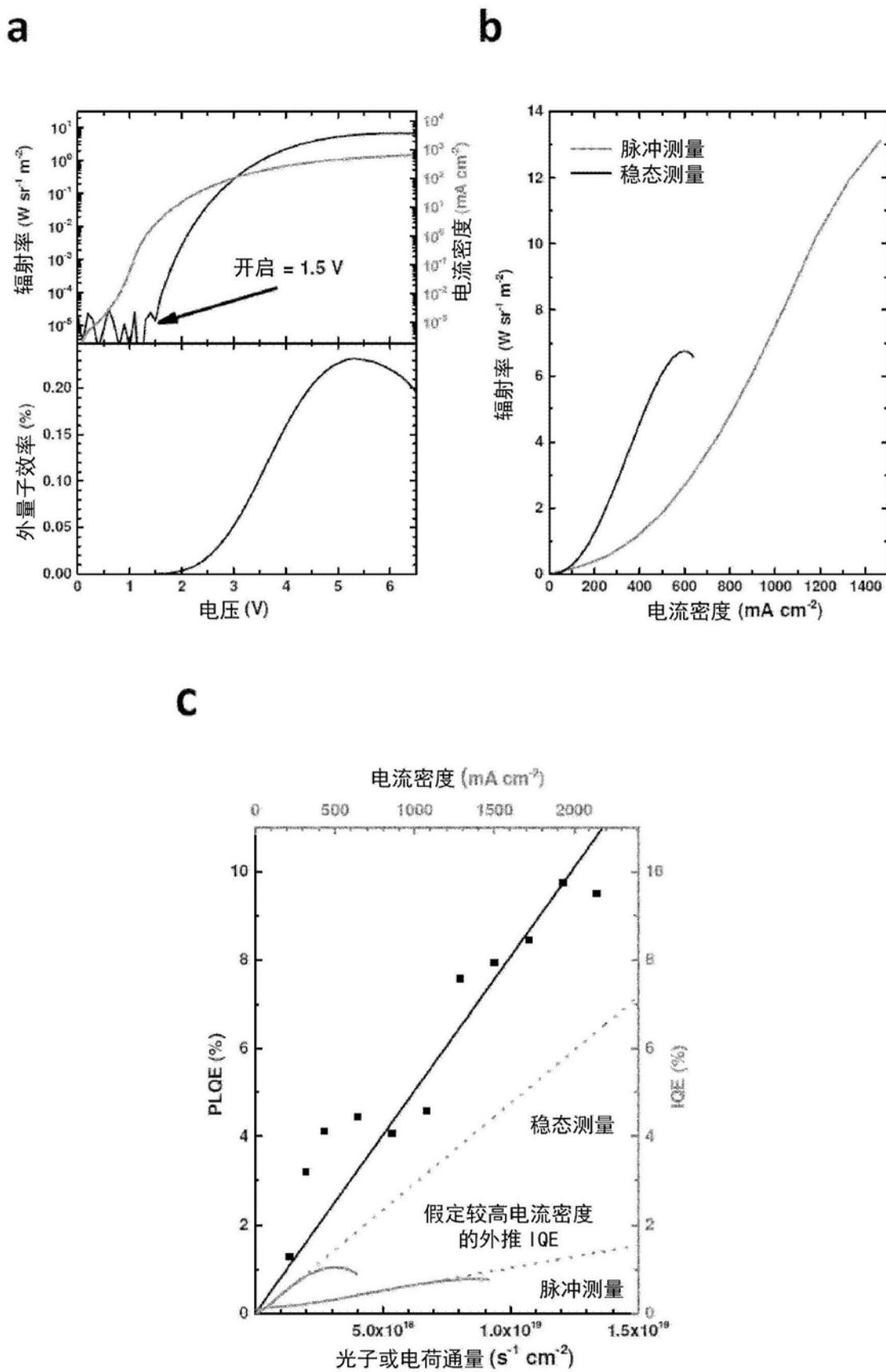


图7

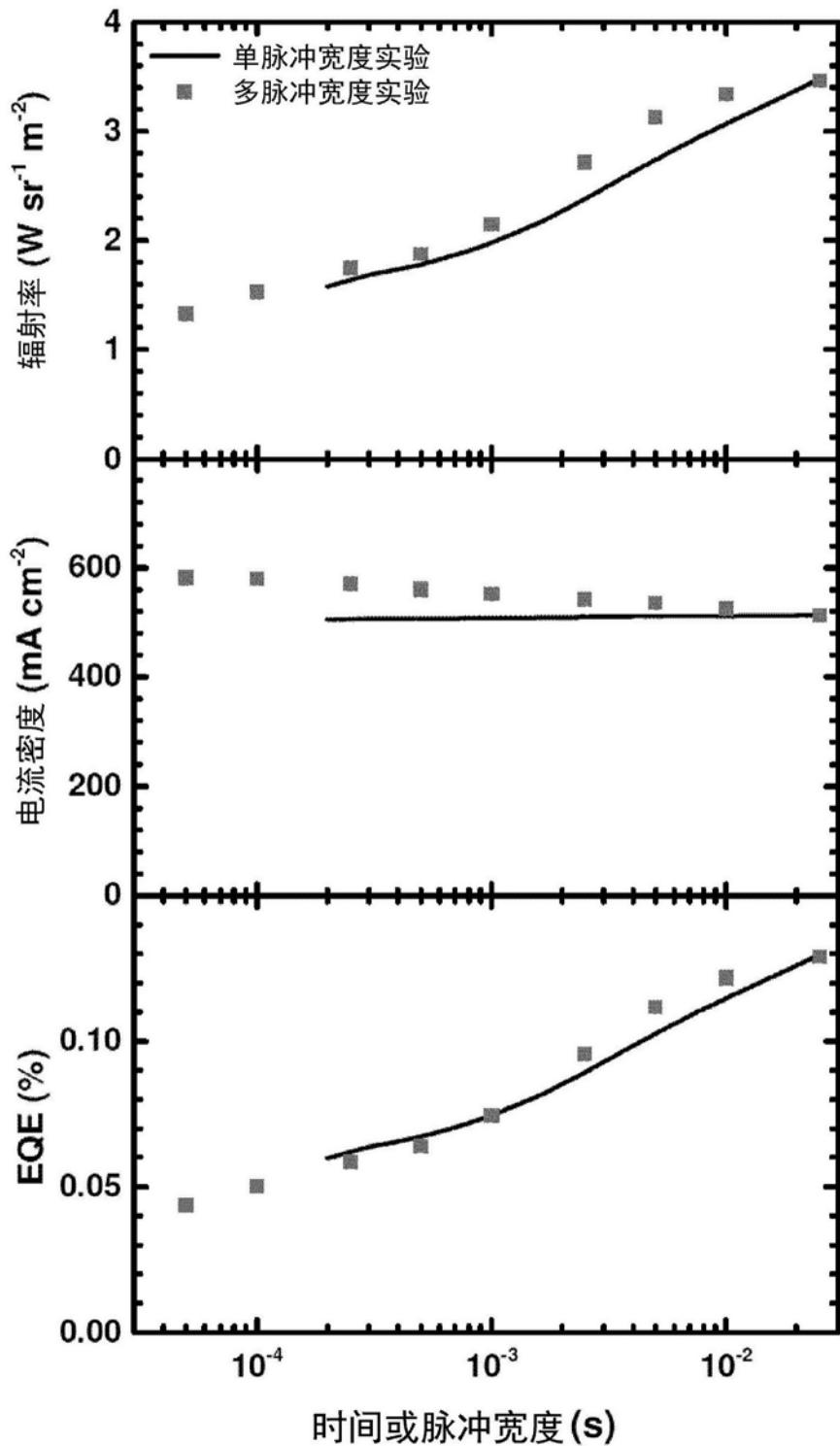


图8

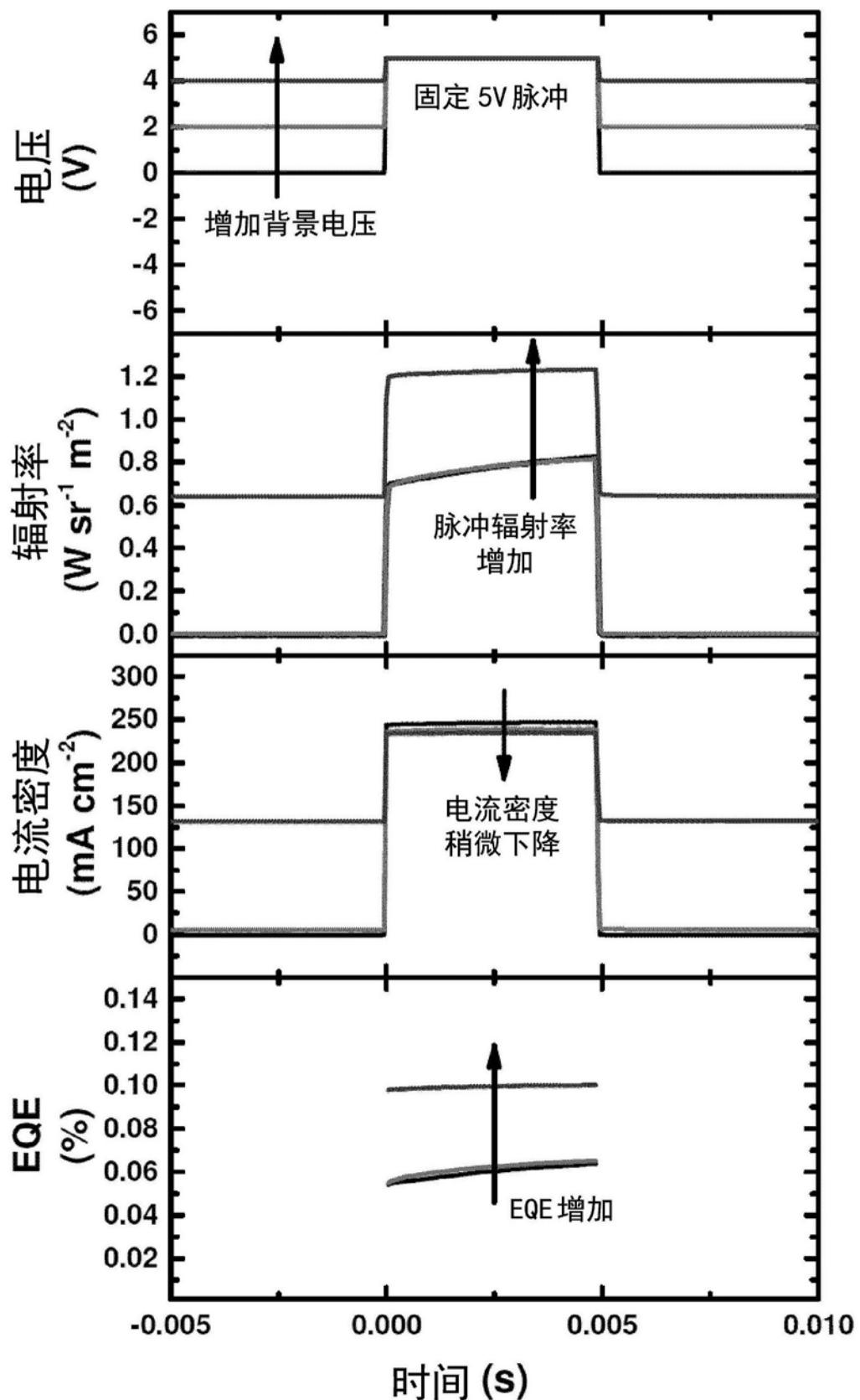


图9a

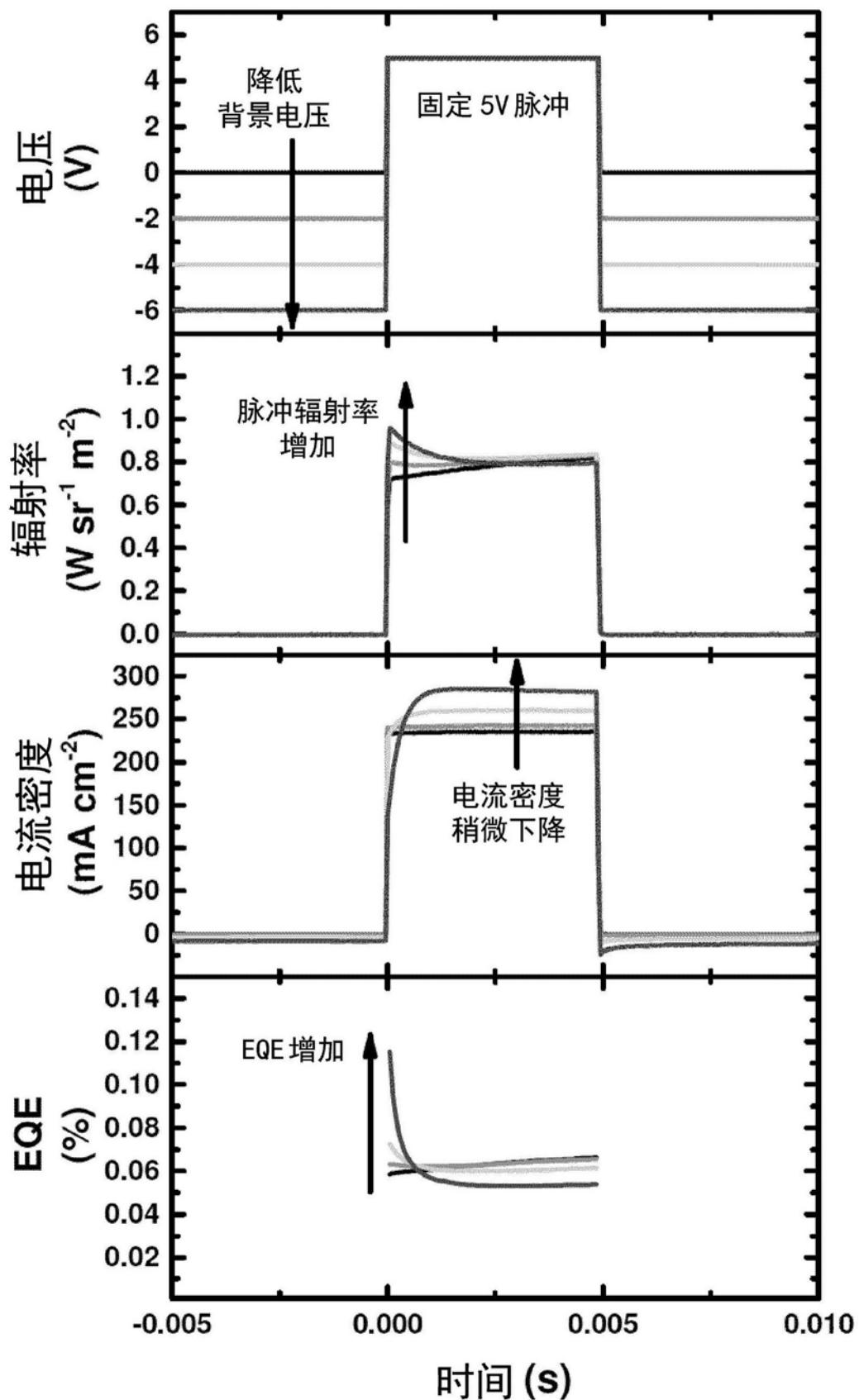


图9b

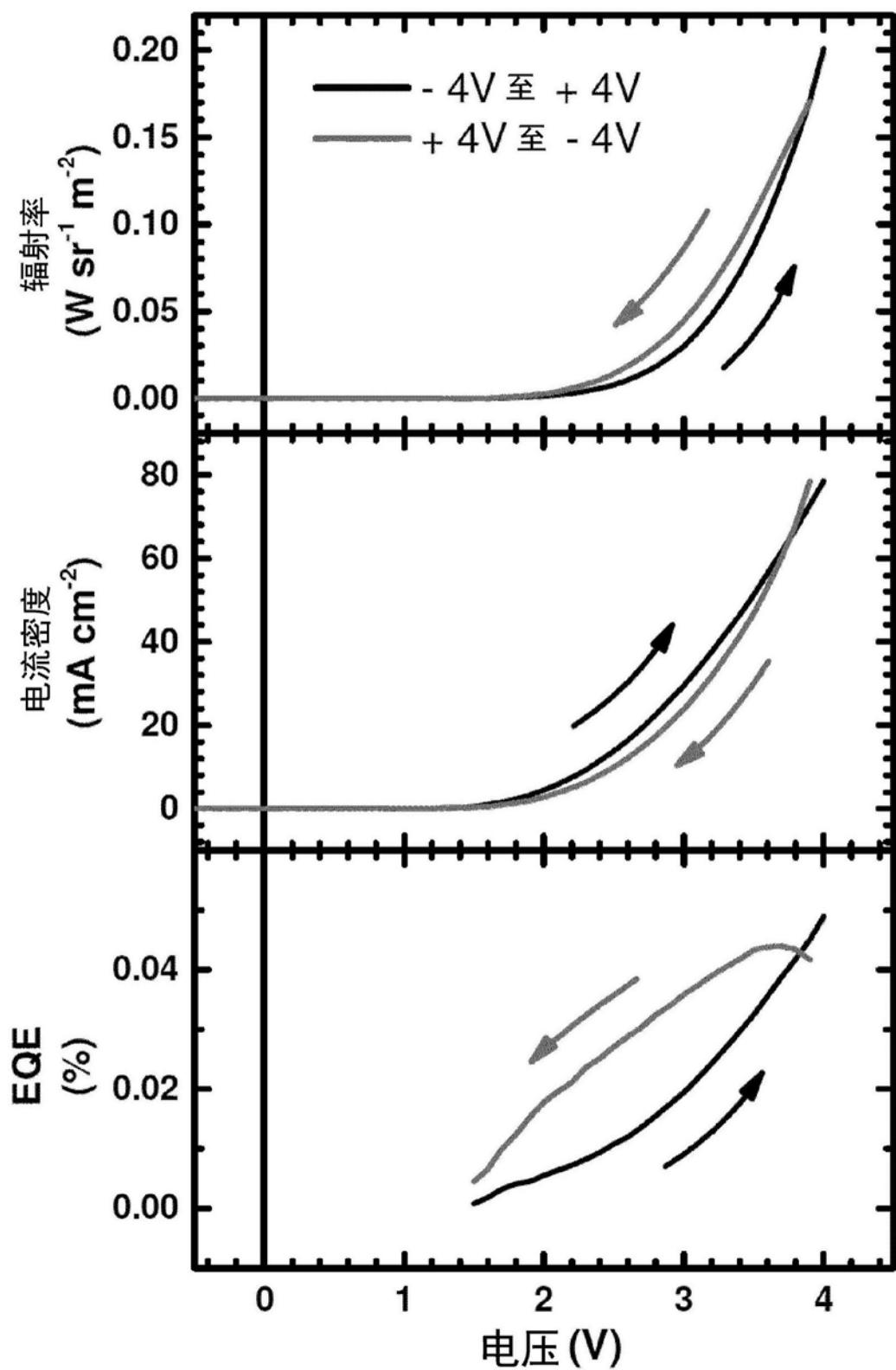


图10

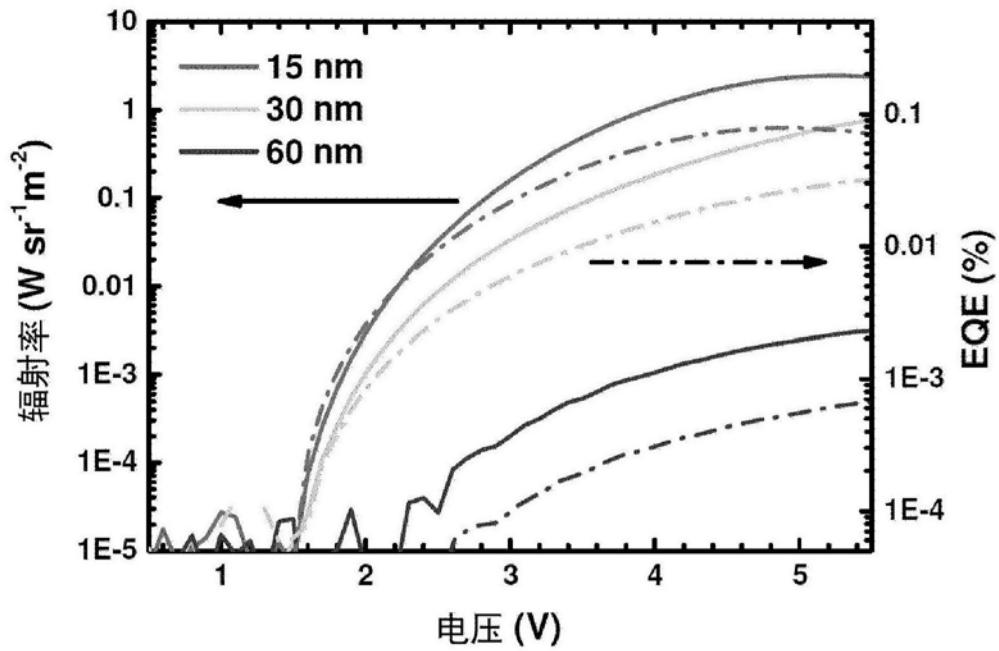


图11

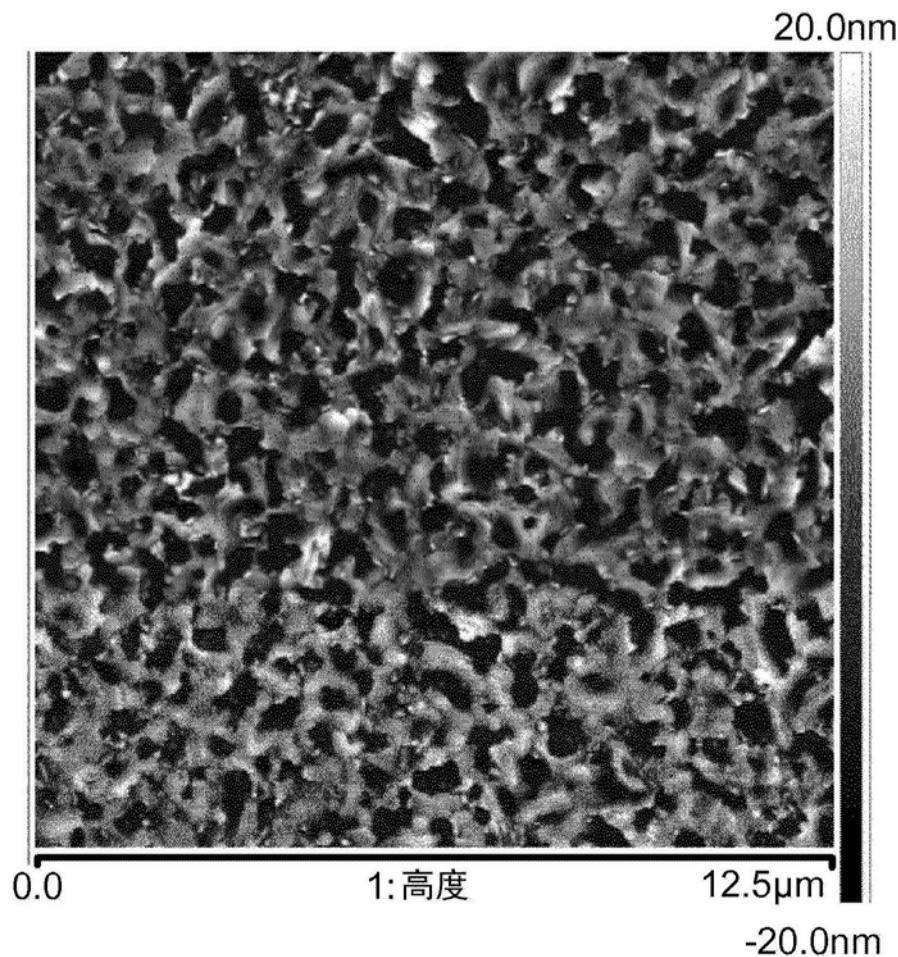


图12

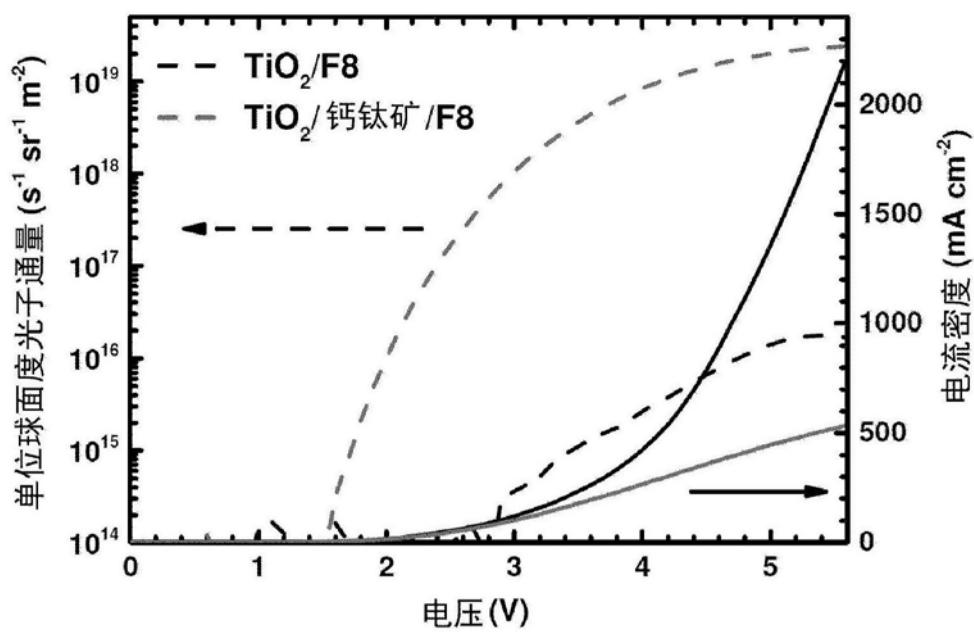


图13

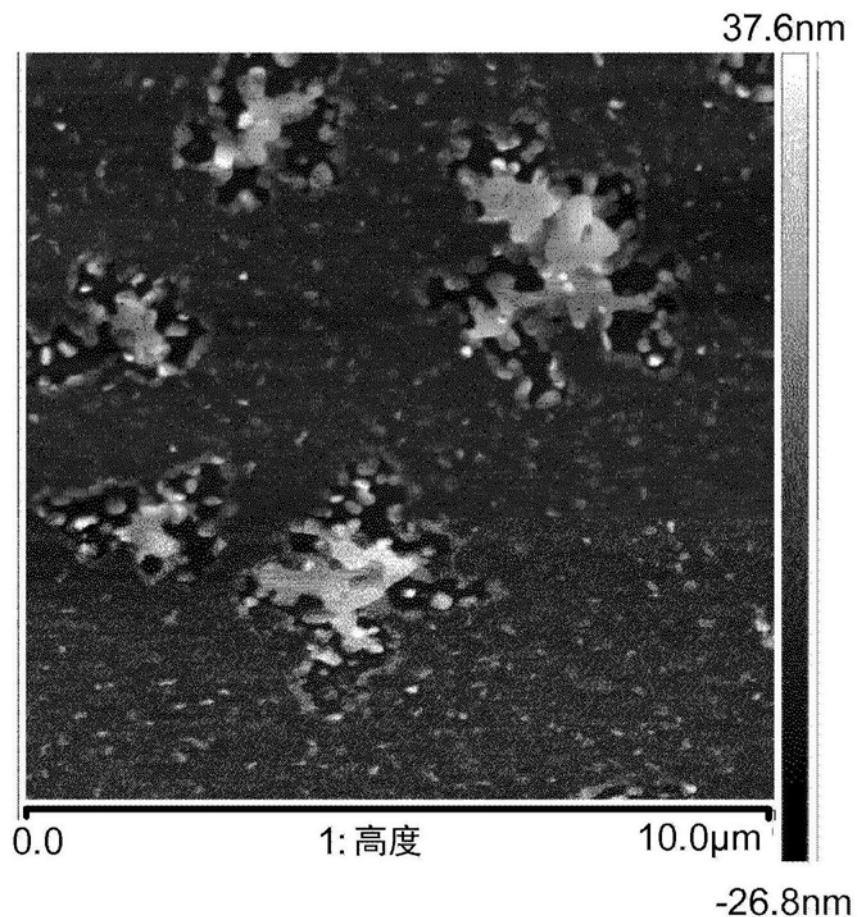


图14

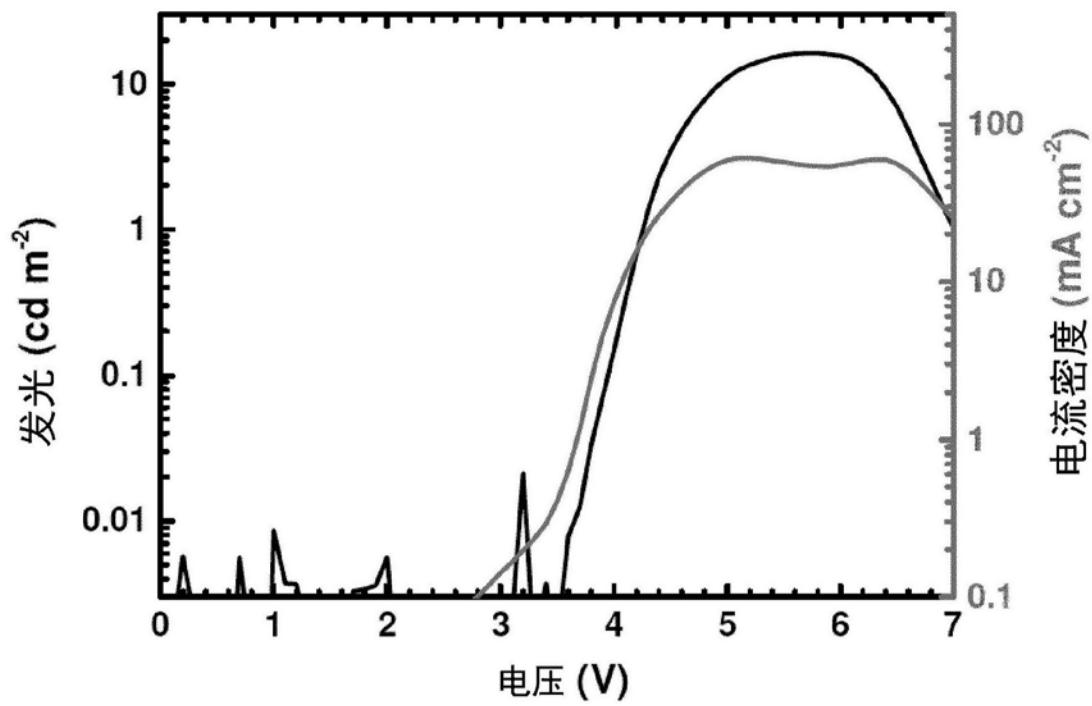


图15a

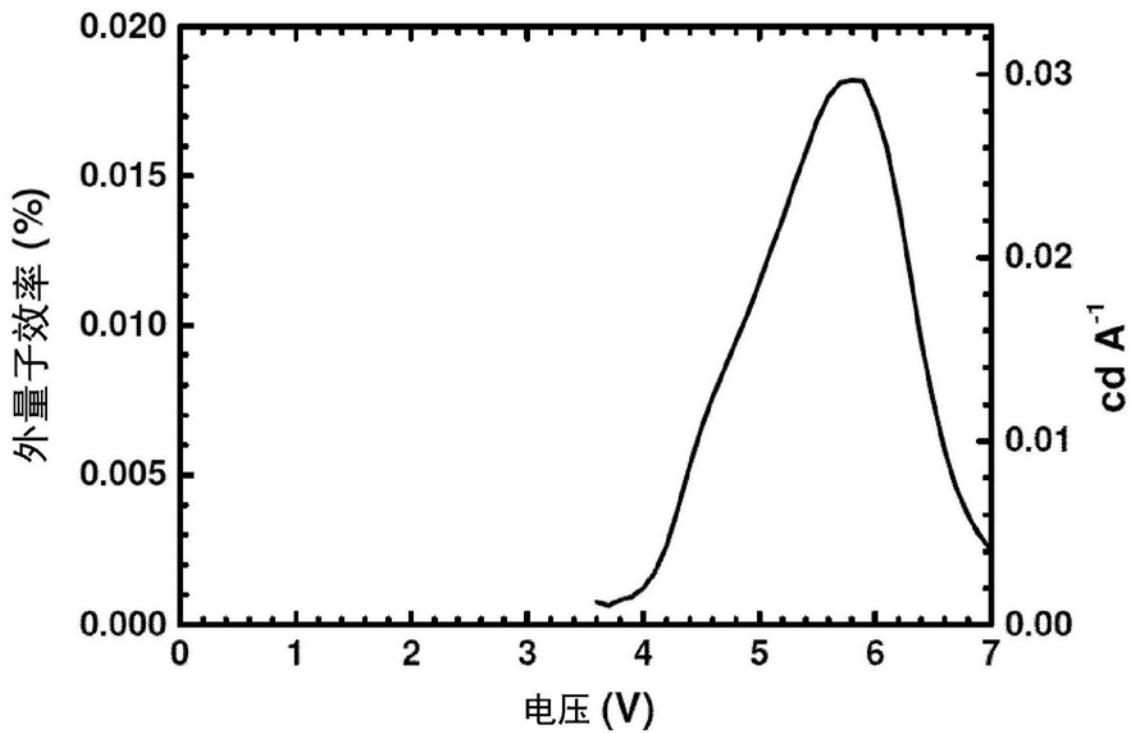


图15b

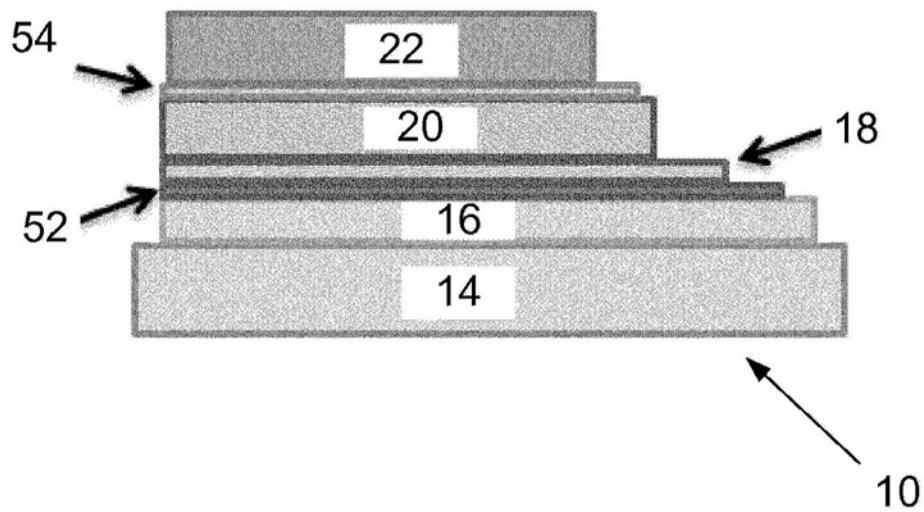


图16a

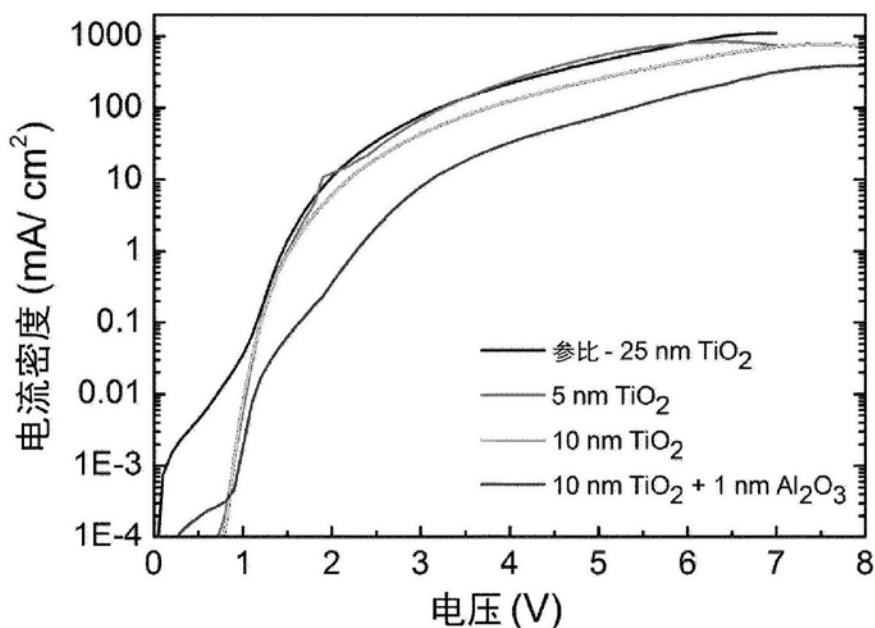


图16b

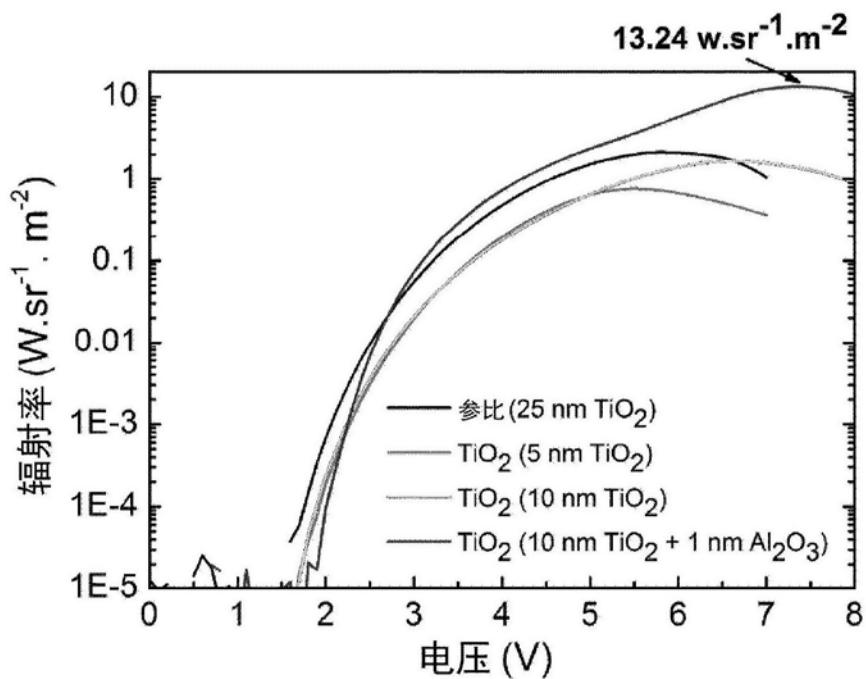


图16c

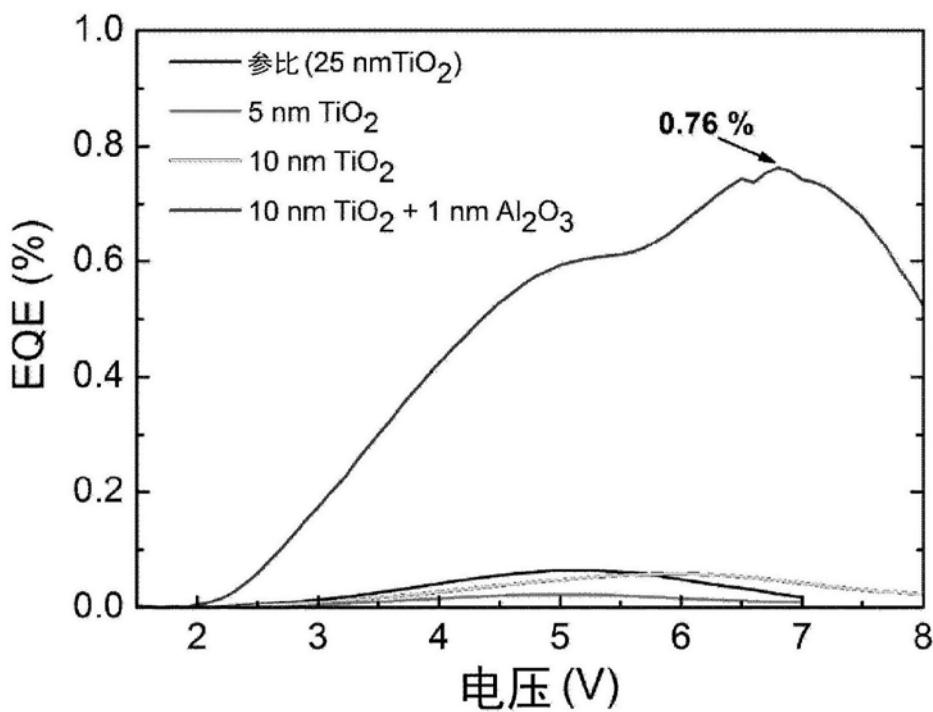


图16d

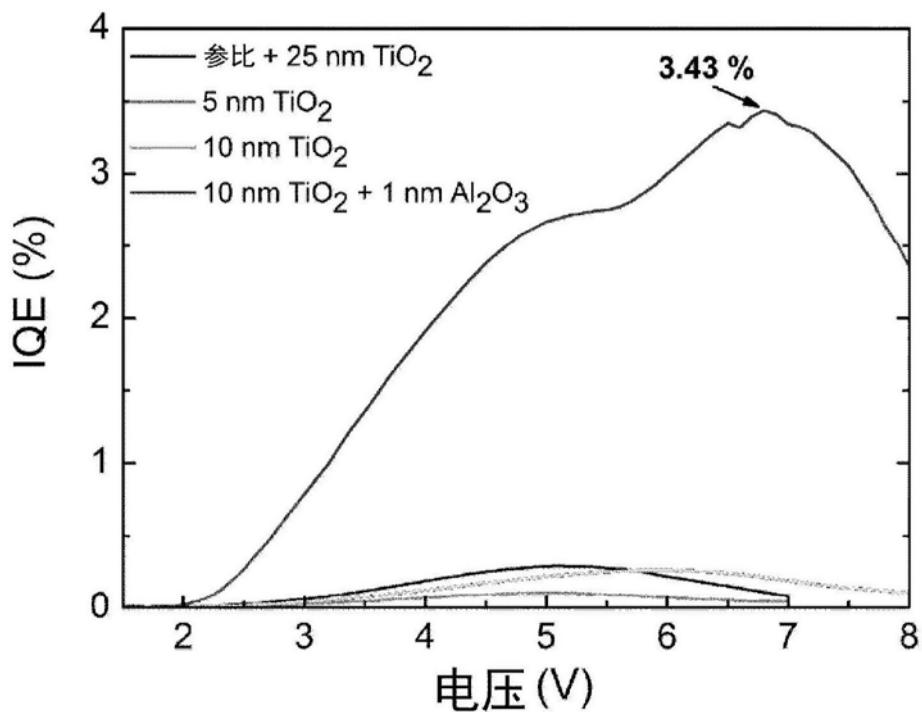


图16e

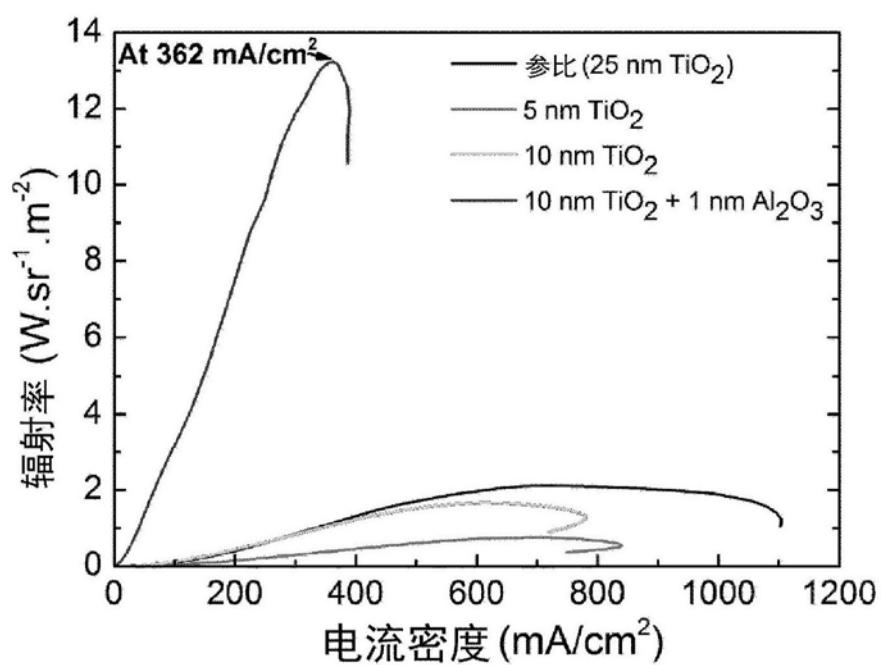


图16f

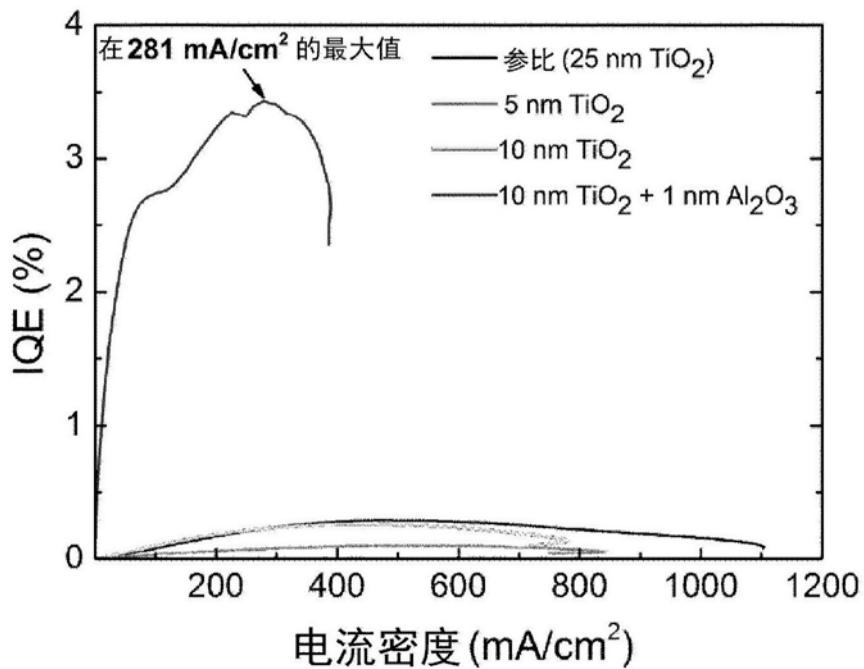


图16g

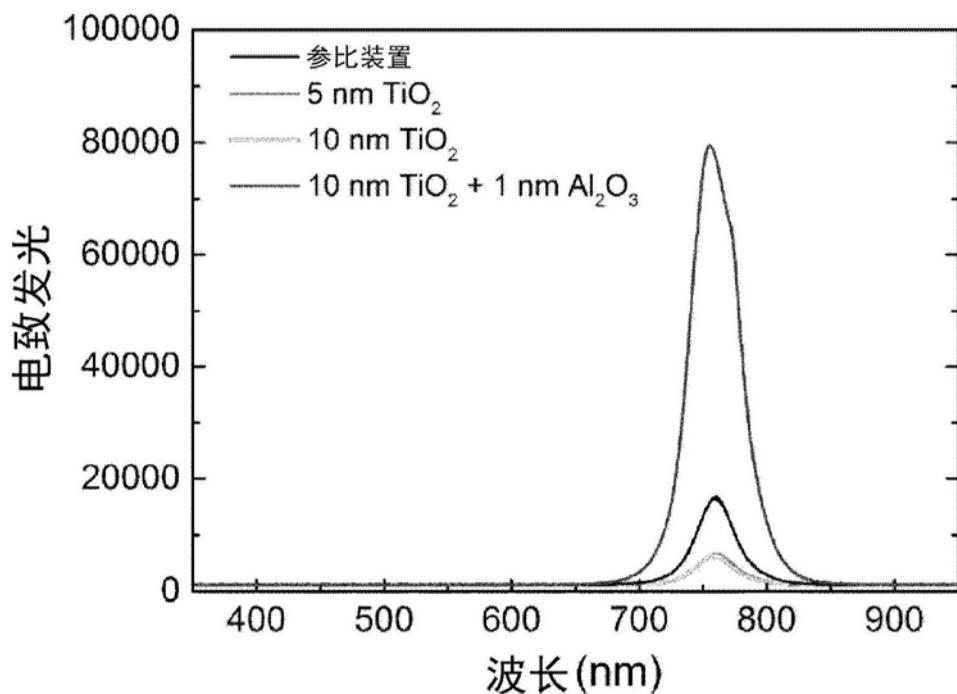


图16h

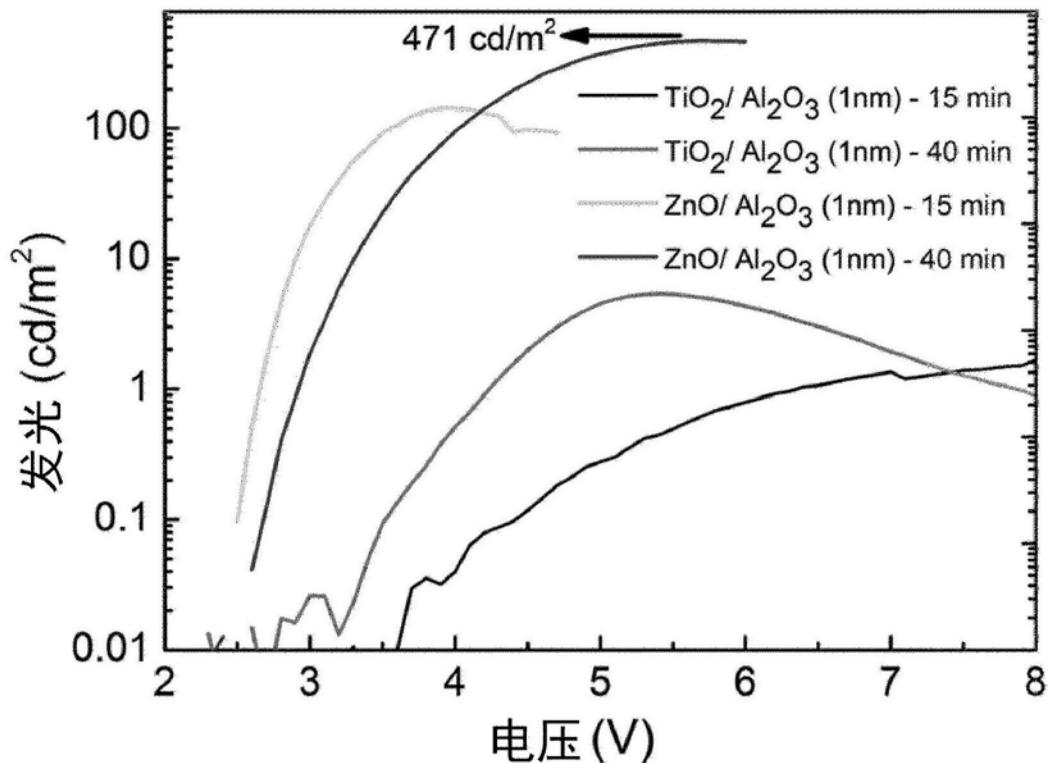


图17a

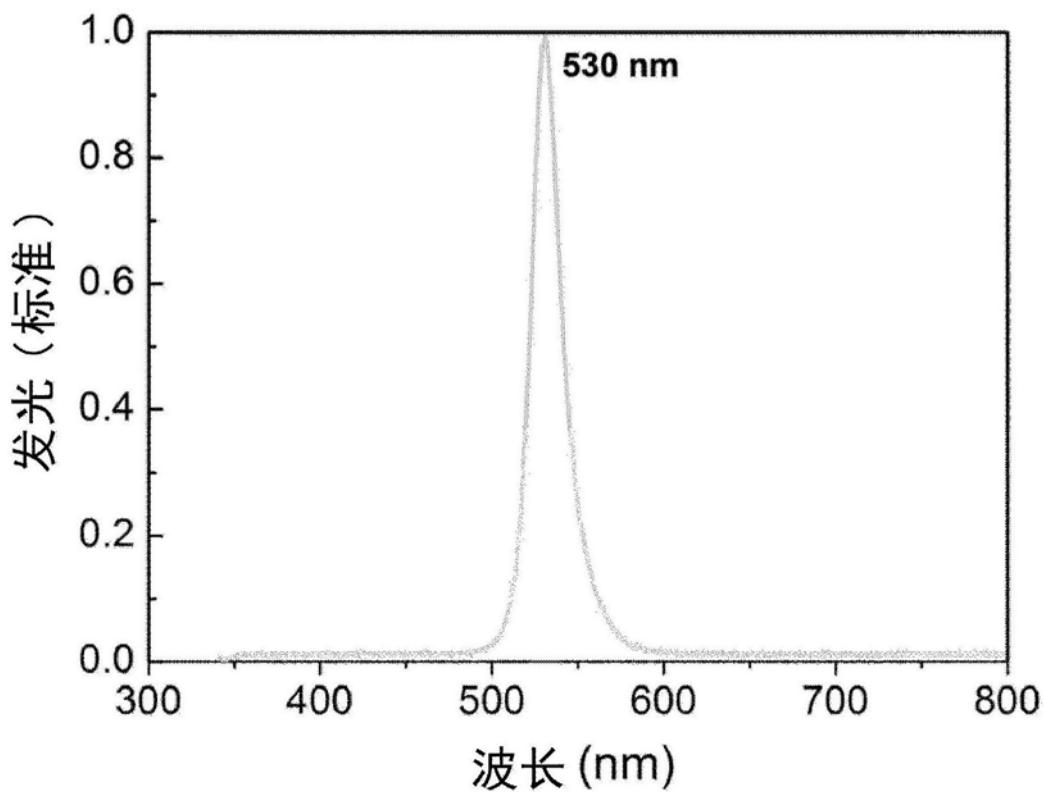


图17b

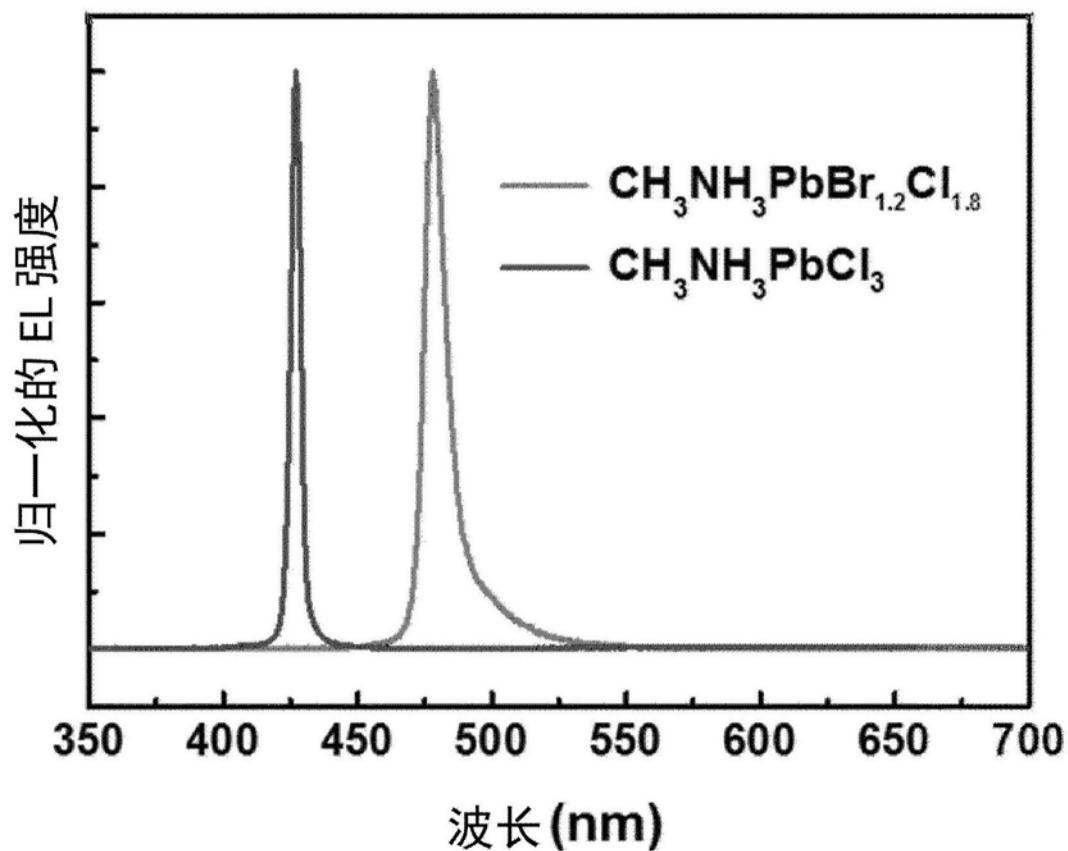


图18

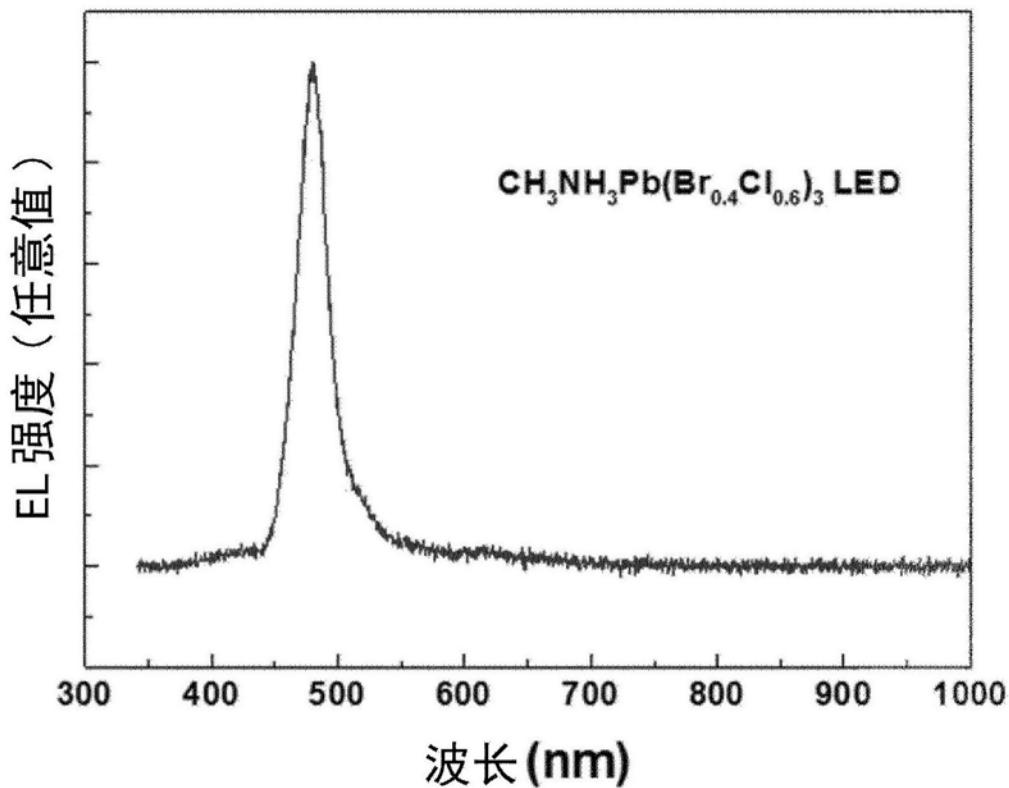


图19a

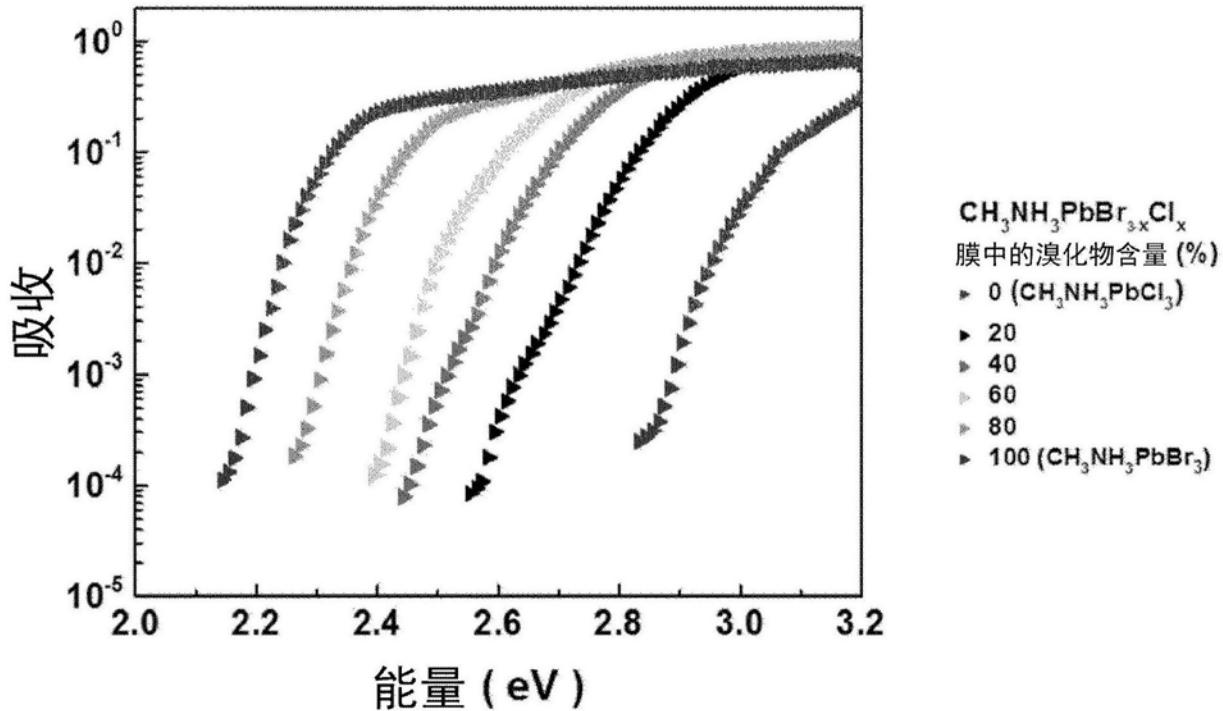


图19b