



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 109742259 A

(43)申请公布日 2019.05.10

(21)申请号 201910017470.1

(22)申请日 2019.01.09

(71)申请人 吉林大学

地址 130012 吉林省长春市前进大街2699号

(72)发明人 段羽 包聪 陈琛 陈平 赵毅

(74)专利代理机构 长春吉大专利代理有限责任公司 22201

代理人 刘世纯 王恩远

(51)Int.Cl.

H01L 51/52(2006.01)

H01L 51/54(2006.01)

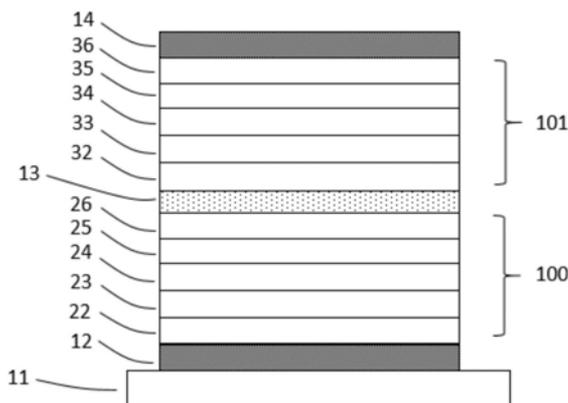
权利要求书1页 说明书5页 附图2页

(54)发明名称

一种应用于电致发光器件的基于钙钛矿型材料的电荷生成层

(57)摘要

一种应用于电致发光器件的基于钙钛矿型材料的电荷生成层,属于电致发光器件技术领域。为N型半导体材料与钙钛矿型材料按一定厚度比例堆叠组成,电荷生成层的厚度为5nm~100nm,N型半导体材料的厚度比例为10%~90%。本发明使用吸收峰更宽的钙钛矿性材料与N型半导体材料结合制备的新型电荷生成层,可以普适多色光波段。解决了当发光波段改变时需要频繁更换电荷生成层材料以使光谱匹配的问题,具有更加优异的普遍适用性且器件重复性高、性能稳定、性能高。



1. 一种应用于电致发光器件的基于钙钛矿型材料的电荷生成层,其特征在于:为N型半导体材料与钙钛矿型材料按一定厚度比例堆叠组成。

2. 如权利要求1所述的一种应用于电致发光器件的基于钙钛矿型材料的电荷生成层,其特征在于:电荷生成层的厚度为5nm~100nm,N型半导体材料的厚度比例为10%~90%。

3. 如权利要求1所述的一种应用于电致发光器件的基于钙钛矿型材料的电荷生成层,其特征在于:N型半导体材料为C<sub>60</sub>、C<sub>70</sub>、TPBi、Bphen、BCP、PBD、B3PYPPM、B4PYPPM、TmPyPB、PO-T2T、Cu<sub>2</sub>O、ZrO<sub>2</sub>、WO<sub>3</sub>、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、ZnO、SnO<sub>2</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>或TiO<sub>2</sub>,钙钛矿型材料为CsPbBr<sub>3</sub>、MAPbBr<sub>3</sub>、FAPbBr<sub>3</sub>、CsPbI<sub>3</sub>、MAPbI<sub>3</sub>、FAPbI<sub>3</sub>、或其中阳离子与卤素阴离子一种或多种的组合。

4. 如权利要求1所述的一种应用于电致发光器件的基于钙钛矿型材料的电荷生成层,其特征在于:电致发光器件为有机叠层电致发光二极管,其结构为有机电致发光单元1/电荷生成层/有机电致发光单元2。

5. 如权利要求1所述的一种应用于电致发光器件的基于钙钛矿型材料的电荷生成层,其特征在于:电致发光器件为钙钛矿叠层电致发光二极管,其结构为钙钛矿电致发光单元1/电荷生成层/钙钛矿电致发光单元2。

## 一种应用于电致发光器件的基于钙钛矿型材料的电荷生成层

### 技术领域

[0001] 本发明属于电致发光器件技术领域,具体涉及一种应用于电致发光器件的基于钙钛矿型材料的电荷生成层。

### 背景技术

[0002] 电致发光器件作为全固态显示器件,其具有图形显示质量高、受温度变化影响小、低功耗、薄型以及质轻等优点,在显示及照明领域具有良好的前景。

[0003] 叠层电致发光器件是为了解决单层器件亮度较低且电流密度较大容易造成器件发热损坏等问题而被研究,但是叠层电致发光器件本身开启电压相较于单层器件有很明显的增加,电荷生成层的引入也是为了在一定程度上解决开启电压较高的问题。近年来对电荷生成层的研究也有了一定程度的进展。Yu Robert C.U.等(国外专利,US201313944813)、PENTLEHNER, Dominik等(国外专利,W02016EP72999)都是通过调整材料本身的结构使其器件得到改善。张震等(国内专利,CN201580065908.3)则是公开了使用溶液法形成的电荷生成层的发光元件及其制造方法。

[0004] 现有技术中,金属层/金属层型电荷生成层在蒸镀过程中因为温度过高,会对有机层造成明显的破坏,并且金属的透光率不是很好,限制了其应用。体异质结层型电荷生成层也有一个不可避免的问题,就是由于再复合现象的存在,会使得在界面处分离的空穴和电子由于不能及时传导出电荷生成层而再次复合。而其他的诸如N型掺杂层/P型掺杂层型电荷生成层、N型有机层/P型有机层型电荷生成层等结构也不能充分利用器件工作时占大多数的损失掉的光辐射,限制了其上限。而光伏型电荷生成层一方面可以在外加电场作用下在界面处产生载流子传递到两侧,另一方面还可以吸收一部分器件损失掉的光辐射生成载流子,从而提高能量的利用效率。但是目前光伏型电荷生成层由于受到材料本身吸收峰较窄的限制,只能吸收发光波段与自身吸收峰相匹配的光子,在特定波段的发射光下才能起到较好的效果,当发射光的波段发生改变,则不能有效地产生光伏效果,需要改变电荷生成层的材料使吸收峰与发射光波段相匹配。因此,这种材料对发射光的波段要求较高,从而导致无法有效应用于多种颜色的发光器件之中。

### 发明内容

[0005] 本发明的目的在于克服现有电荷生成层(Charge generation layer,CGL)存在的对器件发射波长的选择性缺陷,提供一种基于钙钛矿型材料制备的新型电荷生成层。由于传统电致发光器件的平面夹心式结构以及材料折射率的匹配问题,常规情况下只有约20%的光辐射能够耦合输出到器件外部,而其余高达约80%的光辐射通过表面等离子模式、波导模式等损失掉。由上述背景技术中得到已有的电荷生成层材料由于自身吸收峰单一且较窄,对自己吸收峰以外的光波段不能起到较好的作用,因此,本发明使用吸收峰更宽的钙钛矿性材料与N型半导体材料结合制备的新型电荷生成层,可以普适多色光波段。解决了当发光波段改变时需要频繁更换电荷生成层材料以使光谱匹配的问题。

[0006] 为达到上述发明的目的,本发明采用下述技术方案:

[0007] 本发明制备的电荷生成层应用于叠层电致发光二极管,叠层电致发光二极管的发光单元由两个或两个以上有机电致发光二极管串联堆叠而成,在基板上自下而上依次为透明阳极、第一发光单元、电荷生成层、第二发光单元、电荷生成层、第三发光单元、电荷生成层...、第N发光单元、阴极。透明阳极预先形成在基板上。该电荷生成层位于每两个发光单元之间。电荷生成层为N型半导体/钙钛矿型材料结构。

[0008] 该电荷生成层由N型半导体材料与钙钛矿型材料堆叠复合而成,通过精确控制N型半导体材料与钙钛矿型材料的薄膜厚度可以获得性能稳定的电荷生成层(总厚度范围5nm~100nm)。该CGL层不仅能够将两侧的发光单元串联起来,更主要的作用是产生电子和空穴并提供给两侧的发光单元,这样阴极注入的电子和电荷生成层提供的空穴在靠近阴极的发光单元中辐射复合并发光,而阳极注入的空穴和电荷生成层提供的电子在靠近阳极的发光单元中辐射复合并发光,平衡了各发光单元的电子数和空穴数。除此以外,由发光单元电致激发的光,一部分可以被该电荷生成层吸收,并产生光生激子,光生激子在电荷生成层两种材料中间的界面处可以分别分离成电子和空穴,之后电子和空穴在外加电场的作用下分别注入两侧发光单元,由于该CGL层具有较宽的光谱吸收范围,对多种颜色光的发光波段都有一定的覆盖,因此对发光单元发射的光的波段限制较低,在多色光下均可以有效工作,发挥CGL层的作用,有效的降低了工艺复杂性,提高了良率。

[0009] 其中,所述电荷生成层可以使采用旋涂、浸涂、丝网印刷、喷墨打印、真空热蒸镀、化学气相沉、磁控溅射、原子层沉积等任意一种制膜方式制备。

[0010] 进一步,所述电荷生成层的结构为N型半导体材料(如以C<sub>60</sub>、C<sub>70</sub>为例的富勒烯材料、以TPBI、Bphen、PO-T2T为例的有机小分子材料、以ZnO、SnO<sub>2</sub>、TiO<sub>2</sub>为例的金属氧化物材料等)与钙钛矿型材料(如以CsPbBr<sub>3</sub>为例的无机钙钛矿材料、以MAPbBr<sub>3</sub>为例的有机-无机杂化钙钛矿材料等)按一定厚度比例(其中,N型半导体材料厚度比例为10%~90%)依次堆叠组成。

[0011] 进一步,所述电荷生成层的整体厚度范围为5nm~100nm。

[0012] 进一步,所述电荷生成层可以应用于有机叠层电致发光二极管(有机电致发光单元1/电荷生成层/有机电致发光单元2)、钙钛矿叠层电致发光二极管(钙钛矿电致发光单元1/电荷生成层/钙钛矿电致发光单元2)等。

[0013] 本发明与现有技术相比较,具有如下实质性特点和优点:

[0014] 本发明所提供的一种使用了钙钛矿型材料的电荷生成层的设计及其制备方法,采用N型半导体材料与钙钛矿型材料按一定比例依次堆叠组成。除了一般的电荷生成层在外加电场作用下可以产生载流子注入到两侧发光单元中外,由发光单元电致激发的光,一部分可以被该电荷生成层吸收,并产生光生激子,光生激子在电荷生成层两种材料中间的界面处可以分别分离成电子和空穴,之后电子和空穴在外加电场的作用下分别注入两侧发光单元,减少了能量的浪费,从而提升器件性能。现有技术的电荷生成层材料,由于自身吸收峰较窄,只能吸收发光波段与自身吸收峰匹配的光子,会造成其他光子的浪费,而且,当发光波段与自身吸收峰距离较远时,便无法有效产生作用,因此需要更换其他材料以使光谱匹配。本发明使用的钙钛矿型材料由于自身吸收峰覆盖范围较宽,对多种颜色光的发光波段都有一定的覆盖,一方面减少了光子的浪费,另一方面在不需要改变材料与结构的情况

下可以有效应用于多种颜色的发光器件中,具有更加优异的普遍适用性且器件重复性高、性能稳定、性能高。

### 附图说明

[0015] 图1:本发明实施例制备的电致发光二极管的结构示意图;

[0016] 图2:本发明实施例制备的电荷生成层吸收光谱曲线;

[0017] 图3:本发明实施例1制备的器件性能测试曲线;

[0018] 图4:本发明实施例2制备的器件性能测试曲线;

[0019] 图1中标记:11为玻璃衬底、12为ITO阳极、22为第一空穴注入层、23为第一空穴传输层、24为第一发光层、25为第一电子传输层、26为第一电子注入层、13为电荷生成层、32为第二空穴注入层、33为第二空穴传输层、34为第二发光层、35为第二电子传输层、36为第二电子注入层、14为Al阴极、100为第一发光单元、101为第二发光单元。

[0020] 图2中曲线:该电荷生成层在350nm~550nm波段有较强的吸收峰。

[0021] 图3中曲线:实施例1中使用C<sub>60</sub>(5nm)/CsPbBr<sub>3</sub>(5nm)结构电荷生成层的叠层器件在相同的电流密度下电流效率和亮度均超过了单层器件的两倍,代表数据见表1。

[0022] 图4中曲线:实施例2中使用C<sub>60</sub>(5nm)/CsPbBr<sub>3</sub>(5nm)结构电荷生成层的叠层器件在相同的电流密度下电流效率和亮度均超过了单层器件的两倍,代表数据见表1。

### 具体实施方式

[0023] 实施例1:

[0024] 一种应用于电致发光器件的基于钙钛矿型材料的新型电荷生成层,叠层电致发光二极管的发光单元均由两个或两个以上的电致发光二极管单元堆叠而成,发光单元为多层复合发光器件单元。在任意两个发光单元中间插入该电荷生成层。如图1所示,结构为:在基板11上,自下而上依次为透明阳极12、第一发光单元100、电荷生成层13、第二发光单元101、全反射阴极14。透明阳极12预先制备在基板11上,全反射阴极通过真空热蒸镀法生长在第二发光单元101之上。电荷生成层13位于第一发光单元100(包括空穴注入层22、空穴传输层23、发光层24、电子传输层25、电子注入层26)的电子注入层26之上,与第二发光单元101(包括空穴注入层32、空穴传输层33、发光层34、电子传输层35、电子注入层36)的空穴注入层32相连。电荷生成层采用真空热蒸镀的方法制备,即在第一发光单元100的电子注入层26上依次蒸镀C<sub>60</sub>薄膜与CsPbBr<sub>3</sub>薄膜,形成C<sub>60</sub>/CsPbBr<sub>3</sub>电荷生成层13结构。在二极管工作时,由发光单元电致激发的光,一部分可以被电荷生成层吸收,并产生光生激子,光生激子在电荷生成层两种材料的界面处可以分别分离成电子和空穴,之后电子和空穴在外加电场的作用下分别注入两侧发光单元,减少了能量的浪费,器件重复性高、性能稳定、性能高。

[0025] 在本实施例中,参见图1~图3,清洗并处理ITO导电玻璃,以玻璃为基板11,以预先制备在基板11上的ITO为透明阳极12,然后再用真空热蒸镀方法在ITO透明阳极12上依次蒸镀厚度为3nm的MoO<sub>3</sub>空穴注入层22,厚度为45nm的NPB空穴传输层23,厚度为30nm的CBP中掺杂10%质量浓度Ir(ppy)<sub>3</sub>的发光层24,厚度为30nm的Bphen电子传输层25,厚度为0.8nm的LiF电子注入层26,厚度为5nm的C<sub>60</sub>薄膜1(蒸发源选取材料为C<sub>60</sub>,蒸镀速率0.6Å/s)与5nm的CsPbBr<sub>3</sub>薄膜2(蒸发源材料选取为PbBr<sub>2</sub>和CsBr,采用双源共蒸镀方式制备,PbBr<sub>2</sub>速率

0.4 Å/s, CsBr速率0.6 Å/s)组成的10nm的电荷生成层13,厚度为3nm的MoO<sub>3</sub>空穴注入层32,厚度为45nm的NPB空穴传输层33,厚度为30nm的CBP中掺杂10%质量浓度Ir(ppy)<sub>3</sub>的发光层34,厚度为30nm的Bphen电子传输层35,厚度为0.8nm的LiF电子注入层36,厚度为130nm的Al全反射阴极14。整个器件结构描述为:

[0026] 玻璃基板/ITO/MoO<sub>3</sub>(3nm)/NPB(45nm)/CBP:10%Ir(ppy)<sub>3</sub>(30nm)/Bphen(30nm)/LiF(0.8nm)/C<sub>60</sub>(5nm)/CsPbBr<sub>3</sub>(5nm)/MoO<sub>3</sub>(3nm)/NPB(45nm)/CBP:10%Ir(ppy)<sub>3</sub>(30nm)/Bphen(30nm)/LiF(0.8nm)/Al(130nm)。

[0027] 同时制备了单发光层标准器件进行对比,器件结构为玻璃基板/ITO/MoO<sub>3</sub>(3nm)/NPB(45nm)/CBP:10%Ir(ppy)<sub>3</sub>(30nm)/Bphen(30nm)/LiF(0.8nm)/Al(130nm)。

[0028] 在本实施例中,对于带有ITO电极的玻璃基板的清洗,应先用丙酮、乙醇分别仔细擦拭带有ITO电极的玻璃基板11,去离子水冲洗干净,再分别用丙酮、乙醇、去离子水超声清洗各20分钟,上述操作循环两次。

[0029] 在本实施例中,对于真空蒸镀要求腔体真空度为 $5 \times 10^{-4}$ Pa,对于器件各功能层的沉积按上述顺序分别控制合适的蒸发速率沉积相应的薄膜。

[0030] 在测试时,测试器件的电流-电压-亮度特性曲线,如图3所示。

[0031] 实施例1制作的叠层器件标记为A1,单层标准器件标记为A2,性能参数见表1。

[0032] 实施例2

[0033] 在本实施例中,参见图1、图2、图4,发光单元的发光层结构选取为MCP中掺杂10%质量浓度的FIrpic(30nm),其余与实施例1相同。整个器件结构描述为:

[0034] 玻璃衬底/ITO/MoO<sub>3</sub>(3nm)/NPB(45nm)/MCP:10%FIrpic(30nm)/Bphen(30nm)/LiF(0.8nm)/C<sub>60</sub>(5nm)/CsPbBr<sub>3</sub>(5nm)/MoO<sub>3</sub>(3nm)/NPB(45nm)/MCP:10%FIrpic(30nm)/Bphen(30nm)/LiF(0.8nm)/Al(130nm)。

[0035] 同时制备了单发光层标准器件进行对比,器件结构为玻璃基板/ITO/MoO<sub>3</sub>(3nm)/NPB(45nm)/MCP:10%FIrpic(30nm)/Bphen(30nm)/LiF(0.8nm)/Al(130nm)。

[0036] 器件的制备流程与实施例1相同。

[0037] 在测试时,测试器件的电流-电压-亮度特性曲线如图4所示。

[0038] 实施例2制作的叠层器件为标记B1,单层标准器件标记为B2,性能参数见表1。

[0039] 表1:实施例1~2所制备的器件的性能参数数据

[0040]

器件	起亮电压(V)	亮度@ 50mA/cm <sup>2</sup> (cd/m <sup>2</sup> )	电流效率@20 mA/cm <sup>2</sup> (cd/A)
A1	6.8	14970	37.2
A2	3.5	7029	18.3
B1	6.5	8625	20.1
B2	3.3	4037	9.6

[0041] 表中数据选取电流密度为50mA/cm<sup>2</sup>时的亮度(单位cd/m<sup>2</sup>)作为代表,电流密度为

20mA/cm<sup>-2</sup>时的电流效率(单位cd/A)作为代表,起亮电压为器件亮度达到1cd/A时的电压。

[0042] 如表中数据所示,使用该电荷生成层的叠层器件的电流效率达到了单层器件的两倍以上,并且在相同的电流密度下,叠层器件的亮度也超过了单层器件的两倍,同时,器件的开启电压也小于单层器件的两倍。说明该电荷生成层能够有效工作,使叠层器件的性能得到了明显提升。

[0043] 如上所述即为本发明的实施例,在电荷生成层材料与结构不变的情况下,验证了在两种不同颜色发光器件中该电荷生成层的作用。上面结合附图对本发明实施例进行了说明,但本发明不限于上述实施例,还可以根据本发明的发明目的做出多种变化,凡根据本发明方案的精神实质和原理下做的改变、修饰、替代、组合、简化,均应为等效的置换方式,只要符合本发明的发明目的,只要不背离本发明应用于电致发光器件的基于钙钛矿材料的新型电荷生成层的技术原理和发明构思,都属于本发明的保护范围。

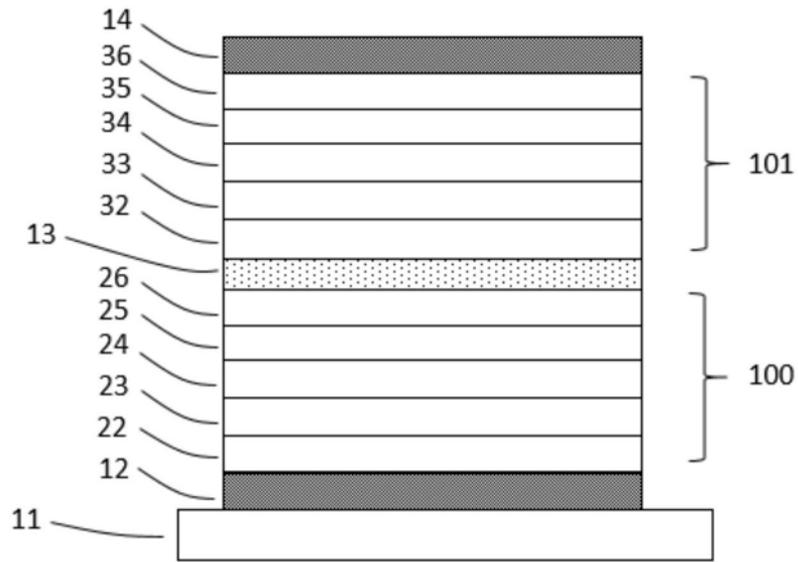


图1

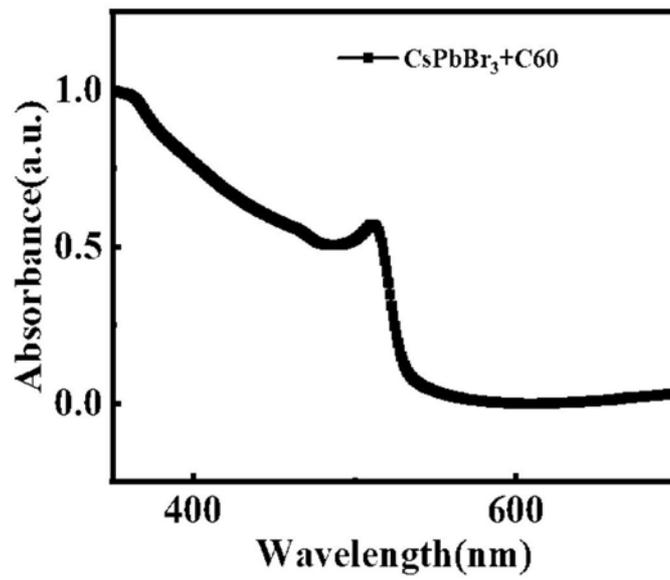


图2

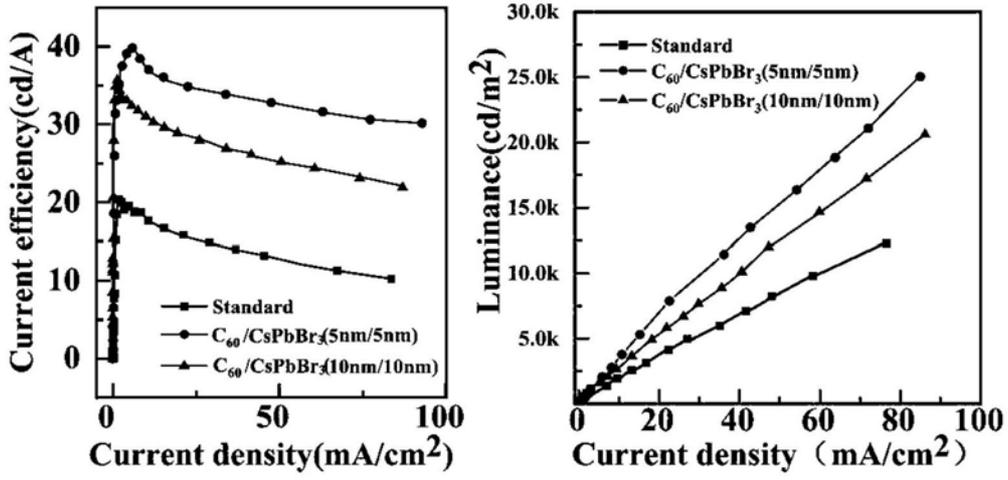


图3

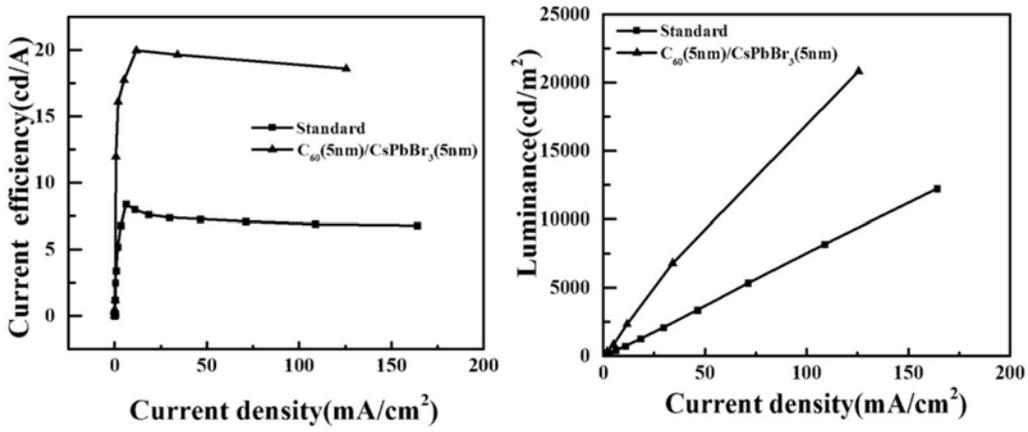


图4

专利名称(译)	一种应用于电致发光器件的基于钙钛矿型材料的电荷生成层		
公开(公告)号	<a href="#">CN109742259A</a>	公开(公告)日	2019-05-10
申请号	CN201910017470.1	申请日	2019-01-09
[标]申请(专利权)人(译)	吉林大学		
申请(专利权)人(译)	吉林大学		
当前申请(专利权)人(译)	吉林大学		
[标]发明人	段羽 包聪 陈琛 陈平 赵毅		
发明人	段羽 包聪 陈琛 陈平 赵毅		
IPC分类号	H01L51/52 H01L51/54		
代理人(译)	刘世纯 王恩远		
外部链接	<a href="#">Espacenet</a> <a href="#">SIPO</a>		

摘要(译)

一种应用于电致发光器件的基于钙钛矿型材料的电荷生成层，属于电致发光器件技术领域。为N型半导体材料与钙钛矿型材料按一定厚度比例堆叠组成，电荷生成层的厚度为5nm~100nm，N型半导体材料的厚度比例为10%~90%。本发明使用吸收峰更宽的钙钛矿性材料与N型半导体材料结合制备的新型电荷生成层，可以普适多色光波段。解决了当发光波段改变时需要频繁更换电荷生成层材料以使光谱匹配的问题，具有更加优异的普遍适用性且器件重复性高、性能稳定、性能高。

