



## (12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 110176546 A

(43)申请公布日 2019.08.27

(21)申请号 201910350178.1

(22)申请日 2019.04.28

(71)申请人 华南师范大学

地址 510631 广东省广州市天河区中山大  
道西55号华南师范大学半导体科学技  
术研究院

(72)发明人 谷怀民 杨先啓

(74)专利代理机构 广州润禾知识产权代理事务  
所(普通合伙) 44446

代理人 林伟斌

(51)Int.Cl.

H01L 51/50(2006.01)

H01L 51/54(2006.01)

H01L 51/56(2006.01)

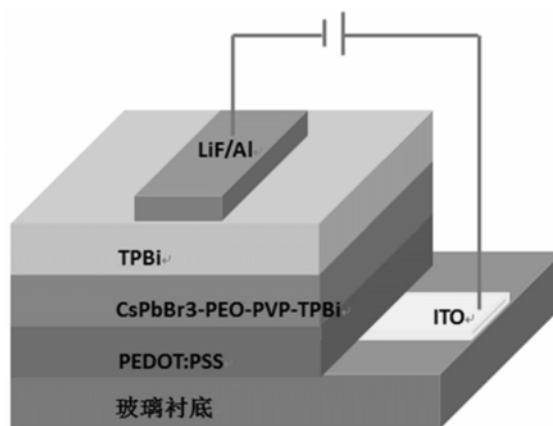
权利要求书2页 说明书5页 附图2页

### (54)发明名称

一种基于多重添加钙钛物质层的发光二极管及其制备方法

### (57)摘要

本发明涉及电致发光器件领域,提供一种基于多重添加钙钛物质层的发光二极管及其制备方法,包括由下而上按层状结构设置的衬底、透明导电电极、空穴传输层、活性发光层、电子传输层、阴极修饰层和阴极电极材料;所述活性发光层为添加有吡咯烷酮和Li盐的多重添加钙钛物质层。与现有技术相比,本发明制备的无机钙钛矿发光二极管有效地提高了发光层表面的覆盖率,减少漏电流,提高辐射复合率,最终解决钙钛矿发光二极管发光弱的问题。多重添加剂策略可有利于提高无机钙钛矿薄膜的质量,获得更小的晶粒和光滑的表面形态,这可以提高电致发光性能和延长器件的寿命。



1. 一种基于多重添加钙钛物质层的发光二极管, 包括由下而上按层状结构设置的衬底、透明导电电极、空穴传输层、活性发光层、电子传输层、阴极修饰层和阴极电极材料; 其特征在于, 所述活性发光层为添加有吡咯烷酮和Li盐的多重添加钙钛物质层。

2. 根据权利要求1所述的一种基于多重添加钙钛物质层的发光二极管, 其特征在于, 所述多重添加钙钛物质层为包括钙钛矿前驱体、吡咯烷酮和Li盐的钙钛矿薄膜系统。

3. 根据权利要求2所述的一种基于多重添加钙钛物质层的发光二极管, 其特征在于, 所述钙钛矿薄膜CsPbBr<sub>3</sub>-PVP-Li盐系统为包括混有有机绝缘聚合物聚乙烯吡咯烷酮PVP、双三氟甲烷磺酰亚胺锂Li盐的钙钛矿前驱体。

4. 根据权利要求1所述的一种基于多重添加钙钛物质层的发光二极管, 其特征在于, 所述的衬底为玻璃衬底;

所述的透明导电电极为氧化铟锡ITO;

所述的空穴传输层为PEDOT:PSS;

所述的电子传输层为TPBi;

所述的阴极修饰层为氟化锂LiF;

所述的阴极材料为铝Al。

5. 一种基于多重添加钙钛物质层的发光二极管的制备方法, 其特征在于, 包括以下步骤:

S1: 清洗玻璃衬底;

S2: 制备空穴传输层;

S3: 制备多重添加钙钛物质层;

S4: 制备电子传输层;

S5: 制备阴极修饰层;

S6: 制备阴极。

6. 根据权利要求5所述的一种基于多重添加钙钛物质层的发光二极管的制备方法, 其特征在于, 所述步骤S3中的多重添加钙钛物质层为包括钙钛矿前驱体、有机绝缘聚合物聚乙烯吡咯烷酮PVP和双三氟甲烷磺酰亚胺锂的钙钛矿薄膜CsPbBr<sub>3</sub>-PVP-Li盐系统。

7. 根据权利要求6所述的一种基于多重添加钙钛物质层的发光二极管的制备方法, 其特征在于, 所述的钙钛矿薄膜系统的制备方法为: 采用一步法工艺制备钙钛矿薄膜CsPbBr<sub>3</sub>-PVP-Li盐系统, 将冷却后的衬底移至氮气手套箱内, 旋转速度为2800~3200rpm, 时间为50~70s; 之后在45℃下退火4~6min, 90℃下退火8~12min。

8. 根据权利要求7所述的一种基于多重添加钙钛物质层的发光二极管的制备方法, 其特征在于, 所述的钙钛矿薄膜制备方法之一步法为: 先将等化学计量比的钙钛矿前驱体粉末以及所需的添加剂按照一定的比例溶于溶剂中, 形成钙钛矿系统前驱体溶液, 然后直接滴加在衬底上, 在旋涂工艺、退后处理后得到所需要的钙钛矿薄膜。

9. 根据权利要求5所述的一种基于多重添加钙钛物质层的发光二极管的制备方法, 其特征在于, 所述步骤S3中多重添加钙钛物质层前需制备钙钛矿前驱体, 所述钙钛矿前驱体的制备方法为: 通过配制0.3M的CsBr和PbBr<sub>2</sub>以2:1摩尔比溶解在无水DMSO中, 同时按照CsPbBr<sub>3</sub>和PVP以质量比为1:0.12混合, 并同时加入15μl的Li盐, 在70℃下搅拌4.8~5.2h, 得到钙钛矿前驱体溶液。

10. 根据权利要求5所述的一种基于多重添加钙钛物质层的发光二极管的制备方法,其特征在于,步骤S3中制备多重添加钙钛物质层前需制备Li盐溶液,所述Li盐溶液的配制方法为:将双三氟甲烷磺酰亚胺Li和乙腈 溶液按照质量比为1:1.52进行混合,搅拌1.8~2.2h,得到Li盐溶液。

## 一种基于多重添加钙钛物质层的发光二极管及其制备方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及电致发光器件领域,更具体地,涉及一种基于多重添加钙钛物质层的发光二极管及其制备方法。

### 背景技术

[0002] 近年来,有机-无机杂化钙钛矿由于其在太阳能电池领域的出色表现而备受关注。这些由溶液处理制备的钙钛矿材料由于其优越的光电性能,表明它们可以在光电子器件有着非常广泛的前途。然后有机-无机杂化钙钛矿易于在空气中降解,这导致器件的稳定性降低。相比之下,全无机铯铅卤化物钙钛矿( $\text{CsPbX}_3$ , X是卤化物阴离子)已被证明具有更好的稳定性和优异的光电性能。因其具有独特的优势如较高的载流子迁移率、较低的激子束缚能、较宽的吸收光谱使得其在光伏电池、光电探测器、电致发光器件应用广泛。此外,由于其制备工艺简单、节约制作成本、可大面积生产使其在未来的激烈竞争中具有非常大的商业价值。

### 发明内容

[0003] 本发明旨在克服上述现有技术的至少一种不足,提供一种基于多重添加钙钛物质层的发光二极管及制备方法,通过采用多重添加剂提升钙钛矿薄膜的覆盖率,达到减少漏电流和非辐射复合的效果。

[0004] 本发明采取的技术方案是,提供一种基于多重添加钙钛物质层的发光二极管,包括由下而上按层状结构设置的衬底、透明导电电极、空穴传输层、活性发光层、电子传输层、阴极修饰层和阴极电极材料;所述活性发光层为添加有吡咯烷酮和Li盐的多重添加钙钛物质层。

[0005] 进一步地,所述多重添加钙钛物质层为包括钙钛矿前驱体、吡咯烷酮和Li盐的钙钛矿薄膜系统。

[0006] 进一步地,所述钙钛矿 $\text{CsPbBr}_3$ -PVP-Li盐系统为包括混有有机绝缘聚合物聚乙烯吡咯烷酮PVP、双三氟甲烷磺酰亚胺锂Li盐的钙钛矿前驱体。

[0007] 进一步地,所述的衬底为玻璃衬底;所述的透明导电电极为氧化铟锡ITO;所述的空穴传输层为PEDOT:PSS,向所述发光层传输空穴;所述活性发光层,提供电子和空穴复合发光的区域;所述的电子传输层为TPBi,向所述的发光层传输电子;所述的阴极修饰层为氟化锂LiF,用于使所述电子传输层与所述金属导电电极之间构成良好的欧姆接触;所述的阴极材料为铝Al。

[0008] 所述的空穴传输层厚度为40~50nm,钙钛矿发光层厚度为150~160nm,电子传输层厚度为40~50nm,阴极修饰层厚度为1~2nm,阴极金属层厚度为100~120nm。

[0009] 本发明还公开了一种基于多重添加钙钛物质层的发光二极管的制备方法,包括以下步骤:S1:清洗玻璃衬底;S2:制备空穴传输层;S3:制备多重添加钙钛物质层;S4:制备电子传输层;S5:制备阴极修饰层;S6:制备阴极。

[0010] 进一步地,所述步骤S1的具体方法为:首先将玻璃衬底用玻璃洗涤剂进行清洗,之后在丙酮、异丙醇、去离子水中各超声清洗12~18min,此过程循环两次,然后用氮气吹干,密封保存至干燥箱内备用。

[0011] 进一步地,所述步骤S2的具体方法为:将PEDOT:PSS与异丙醇以体积比为1:2混合,搅拌均匀,使用之前,用0.35~0.55um的有机系滤头过滤代用。将准备好的ITO衬底在氧等离子体中处理12~18min,使ITO表面更加亲水性。在处理干净的衬底上采用一步法工艺制备PEDOT:PSS,旋转速度为2800~3200rpm,时间为35~45s,后在空气中退火20min,温度为140℃,冷却后转移至氮气环境的手套箱内。

[0012] 进一步地,所述步骤S3中的多重添加钙钛物质层为包括钙钛矿前驱体、有机绝缘聚合物聚乙烯吡咯烷酮PVP和双三氟甲烷磺酰亚胺锂的钙钛矿薄膜CsPbBr<sub>3</sub>-PVP-Li盐系统。

[0013] 进一步地,所述步骤S4的具体方法为:将制备好的发光层钙钛矿衬底转移至高真空蒸镀机中(真空值 $<3.4 \times 10^{-4}$ pa),以0.5Å/s的速度蒸镀电子传输层TPBi,得到厚度为40~50nm的电子传输层。

[0014] 进一步地,所述步骤S5中,LiF和Al的蒸镀速度分别为0.1Å/s和1Å/s。

[0015] 进一步地,所述步骤S6的具体方法为:采用热蒸镀法以1Å/s的速度蒸镀100~120nm的Al电极。

[0016] 进一步地,所述步骤S3中的多重添加钙钛物质层为包括钙钛矿前驱体、有机绝缘聚合物聚乙烯吡咯烷酮PVP和双三氟甲烷磺酰亚胺锂的钙钛矿薄膜CsPbBr<sub>3</sub>-PVP-Li盐系统。

[0017] 进一步地,所述的钙钛矿薄膜系统的制备方法为:采用一步法工艺制备钙钛矿薄膜CsPbBr<sub>3</sub>-PVP-Li盐,将冷却后的衬底移至氮气手套箱内,旋转速度为2800~3200rpm,时间为50~70s;之后在45℃下退火4~6min,90℃下退火8~12min。

[0018] 进一步地,所述的钙钛矿薄膜制备方法之一步法为:先将等化学计量比的钙钛矿前驱体粉末以及所需的添加剂按照一定的比例溶于溶剂中,形成钙钛矿系统前驱体溶液,然后直接滴加在衬底上,在旋涂工艺、退后处理后得到所需要的钙钛矿薄膜。

[0019] 进一步地,所述步骤S3中多重添加钙钛物质层前需制备钙钛矿前驱体,所述钙钛矿前驱体的制备方法为:通过配制0.3M的CsBr和PbBr<sub>2</sub>以2:1摩尔比溶解在无水DMSO中,同时按照CsPbBr<sub>3</sub>和PVP以质量比为1:0.12混合,并同时加入15u1的Li盐,在70℃下搅拌4.8~5.2h,得到钙钛矿前驱体溶液。

[0020] 进一步地,步骤S3中制备多重添加钙钛物质层前需制备Li盐溶液,所述Li盐溶液的配制方法为:将双三氟甲烷磺酰亚胺Li和乙腈溶液按照质量比为1:1.52进行混合,搅拌1.8~2.2h,得到Li盐溶液。

[0021] 与现有技术相比,本发明的有益效果为:本发明提供了一种易于解决且低成本的方案来改善无机钙钛矿发光二极管的性能。聚合物PVP聚乙烯吡咯烷酮可以使CsPbBr<sub>3</sub>快速分散,可以形成更小更均匀的尺寸,改善薄膜的质量,它可以保留较小晶体尺寸的钙钛矿颗粒,在薄膜内部均匀分布,从而获得低表面粗糙度的薄膜。同时掺入双三氟甲烷磺酰亚胺锂Li盐可以进一步提高载流子的迁移率,减少漏电流,并且提高电子注入。这些协同效应同时可以改善器件的可靠性,并且纠正了电子和空穴的不平衡注入,这使得LED的亮度和电流效

率显著提高。多重添加剂策略可有利于提高无机钙钛矿薄膜的质量,获得更小的晶粒和光滑的表面形态,这可以提高电致发光性能和延长器件的寿命。

## 附图说明

[0022] 图1为本发明中钙钛矿发光二极管的结构示意图。

[0023] 图2为本发明CsPbBr<sub>3</sub>-PVP和CsPbBr<sub>3</sub>-PVP-Li盐的钙钛矿发光二极管的L-V图。

[0024] 图3为本发明CsPbBr<sub>3</sub>-PVP和CsPbBr<sub>3</sub>-PVP-Li盐的钙钛矿发光二极管的电致发光(EL)图。

[0025] 图4为本发明钙钛矿薄膜的荧光光谱(PL)图。

## 具体实施方式

[0026] 本发明附图仅用于示例性说明,不能理解为对本发明的限制。为了更好说明以下实施例,附图某些部件会有省略、放大或缩小,并不代表实际产品的尺寸;对于本领域技术人员来说,附图中某些公知结构及其说明可能省略是可以理解的。

[0027] 实施例1

一种基于单添加剂的钙钛矿发光二极管,从下至上依次包括玻璃衬底、透明导电电极、空穴传输层、钙钛矿层、电子传输层、阴极修饰层和阴极电极,其特征在于,钙钛矿层包括单添加剂:聚乙烯吡咯烷酮PVP。

[0028] 下面说明本发明的一种单添加剂的钙钛矿发光二极管的制备方法,包括如下步骤:S1:清洗ITO透明导电玻璃衬底:首先将ITO透明导电玻璃衬底用玻璃洗涤剂进行清洗。之后依次在丙酮、异丙醇、去离子水中各超声清洗15min,此过程循环两次,然后用氮气吹干,密封保存至干燥箱内备用。

[0029] S2:制备空穴传输层:将PEDOT:PSS与异丙醇以体积比为1:2混合,搅拌均匀,使用之前,用0.45um的有机系滤头过滤代用。将准备好的ITO衬底在氧等离子体中处理15min,使ITO表面更加亲水性。在处理干净的衬底上采用一步旋涂法工艺制备PEDOT:PSS,旋转速度为3000rpm,时间为40s,后在空气中退火20min,温度为140℃。

[0030] S3:制备钙钛矿发光层:将冷却后的衬底移至氮气手套箱内,采用一步法工艺制备钙钛矿薄膜CsPbBr<sub>3</sub>-PVP,旋转速度为3000rpm,时间为60s;之后在45℃下退火5min,90℃下退火10min。

[0031] S4:制备电子传输层:将制备好的发光层钙钛矿衬底转移至高真空蒸镀机中(真空值 $<3.4 \times 10^{-4}$ pa),以0.5Å/s的速度蒸镀电子传输层TPBi,得到厚度为40nm的电子传输层。

[0032] S5:制备电子注入层:将衬底在高真空蒸镀机以0.1Å/s的速度蒸镀1nm的电子注入层LiF。

[0033] S6:制备阴极:采用热蒸镀法以1Å/s的速度蒸镀100nm 的Al电极。

[0034] 所述步骤S3的具体方法分为钙钛矿前驱体溶液的制备和钙钛矿薄膜的制备。1)钙钛矿前驱体溶液的制备:通过配制0.3M的CsBr和PbBr<sub>2</sub>以2:1摩尔比溶解在无水DMSO中,按照CsPbBr<sub>3</sub>和PVP以质量比为1:0.12混合,在70℃、800转下磁力搅拌5h,得到CsPbBr<sub>3</sub>-PVP薄膜前驱体溶液。2)钙钛矿薄膜的制备:采用一步法工艺制备钙钛矿薄膜CsPbBr<sub>3</sub>-PVP,旋转速度为3000rpm,时间为60s;之后在45℃下退火5min,90℃下退火10min,得到所需的钙钛

矿薄膜。

[0035] 如图2所示,本实例钙钛矿发光二极管器件的开启电压为3V,最大亮度为3200cd/m<sup>2</sup>。

#### [0036] 实施例2

一种基于多重添加剂的钙钛矿发光二极管,从下至上依次包括玻璃衬底、透明导电电极、空穴传输层、钙钛矿层、电子传输层、阴极修饰层和阴极电极,其特征在于,钙钛矿层采用双添加剂:聚乙烯吡咯烷酮PVP和双三氟甲烷磺酰亚胺锂Li盐。

[0037] 下面说明本发明的一种多重添加剂的钙钛矿发光二极管的制备方法,包括如下步骤:S1:清洗ITO透明导电玻璃衬底:首先将ITO透明导电玻璃衬底用玻璃洗涤剂进行清洗。之后依次在丙酮、异丙醇、去离子水中各超声清洗15min,此过程循环两次,然后用氮气吹干,密封保存至干燥箱内备用。

[0038] S2:制备空穴传输层:将PEDOT:PSS与异丙醇以体积比为1:2混合,搅拌均匀,使用之前,用0.45μm的有机系滤头过滤代用。将准备好的ITO衬底在氧等离子体中处理15min,使ITO表面更加亲水性。在处理干净的衬底上采用一步旋涂法工艺制备PEDOT:PSS,旋转速度为3000rpm,时间为40s,后在空气中退火20min,温度为140℃。

[0039] S3:制备钙钛矿发光层:将冷却后的衬底移至氮气手套箱内,采用一步法工艺制备钙钛矿薄膜CsPbBr<sub>3</sub>-PVP-Li盐,旋转速度为3000rpm,时间为60s;之后在45℃下退火5min,90℃下退火10min。

[0040] S4:制备电子传输层:将制备好的发光层钙钛矿衬底转移至高真空蒸镀机中(真空值 $<3.4 \times 10^{-4}$ pa),以0.5Å/s的速度蒸镀电子传输层TPBi,得到厚度为40nm的电子传输层。

[0041] S5:制备电子注入层:将衬底在高真空蒸镀机以0.1Å/s的速度蒸镀1nm的电子注入层LiF。

[0042] S6:制备阴极:采用热蒸镀法以1Å/s的速度蒸镀100nm的Al电极。

[0043] 所述步骤S3的具体方法分为钙钛矿前驱体溶液的制备和钙钛矿薄膜的制备。1)钙钛矿前驱体溶液的制备:通过配制0.3M的CsBr和PbBr<sub>2</sub>以2:1摩尔比溶解在无水DMSO中,同时按照CsPbBr<sub>3</sub>和PVP以质量比为1:0.12混合,并同时加入15μl的Li盐,在70℃、800转下搅拌5h,得到CsPbBr<sub>3</sub>-PVP-Li盐薄膜前驱体溶液。2)钙钛矿薄膜的制备:采用一步法工艺制备钙钛矿薄膜CsPbBr<sub>3</sub>-PVP-Li盐,旋转速度为3000rpm,时间为60s;之后在45℃下退火5min,90℃下退火10min,得到所需的钙钛矿薄膜。

[0044] 如图2所示,本实例钙钛矿发光二极管器件的开启电压为2.5V,最大亮度为6800cd/m<sup>2</sup>。

[0045] 图1为本发明中钙钛矿发光二极管的结构示意图,其中从下至上依次包括玻璃衬底、透明导电电极、空穴传输层、钙钛物质层、电子传输层、阴极修饰层和阴极电极。

[0046] 图2为本发明CsPbBr<sub>3</sub>-PVP和CsPbBr<sub>3</sub>-PVP-Li盐的钙钛矿薄膜的L-V图。由图可知,在掺入Li盐的钙钛矿LED与未掺Li盐的钙钛矿LED相比,开启电压减小至2.5V,亮度提升至6800cd/m<sup>2</sup>,其主要原因是薄膜覆盖率提升的结果,因此采用多重添加剂制备钙钛矿薄膜层有利于提高发光二极管的器件性能,使得其在光电子领域有巨大的应用价值。

[0047] 图3为本发明CsPbBr<sub>3</sub>-PVP和CsPbBr<sub>3</sub>-PVP-Li盐的钙钛矿薄膜的EL图(此时电压为5.5V)。由图可知,两种器件在波长为525nm左右实现电致发光,且CsPbBr<sub>3</sub>-PVP-Li系统钙钛

矿LED器件比CsPbBr<sub>3</sub>-PVP系统钙钛矿LED器件强度更大,性能更好。

[0048] 图4为本发明钙钛矿薄膜的荧光光谱图。由图可知,本发明能在波长为523nm实现光致发光。

[0049] 显然,本发明的上述实施例仅仅是为清楚地说明本发明技术方案所作的举例,而并非是对本发明的具体实施方式的限定。凡在本发明权利要求书的精神和原则之内所作的任何修改、等同替换和改进等,均应包含在本发明权利要求的保护范围之内。



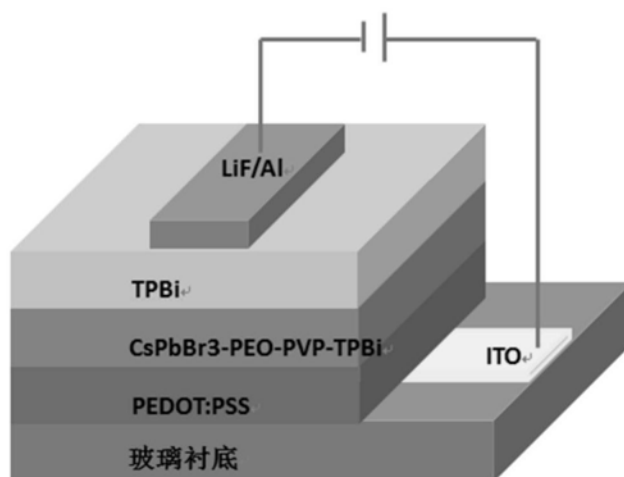


图1

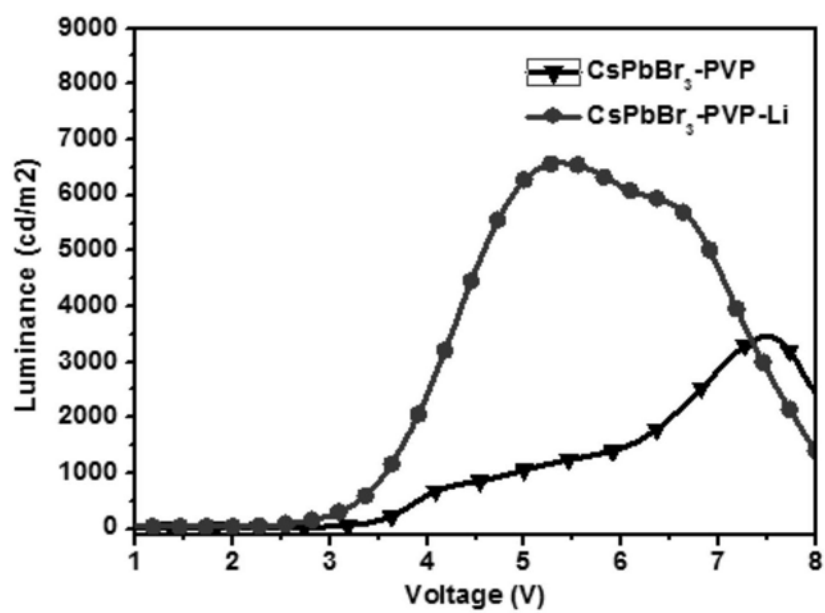


图2

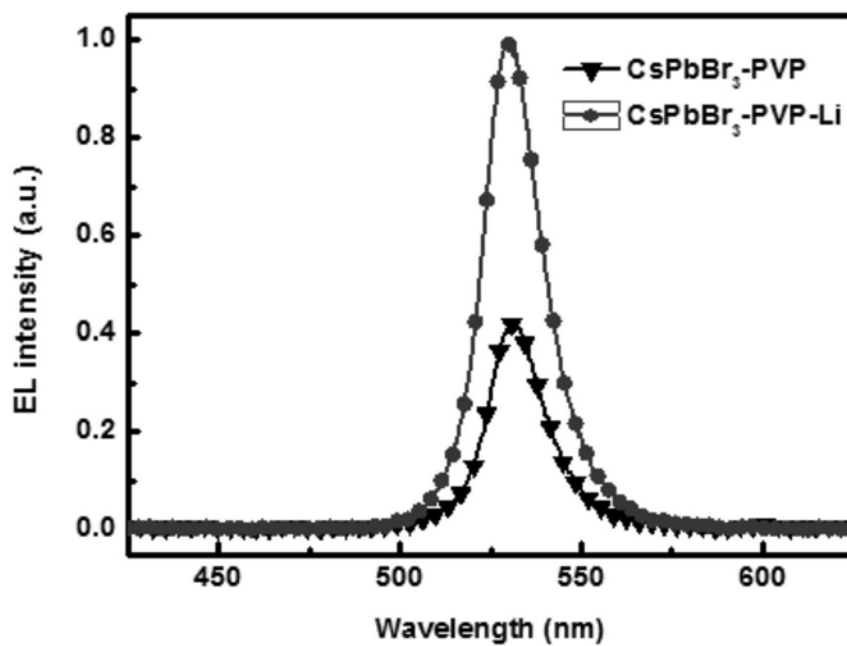


图3

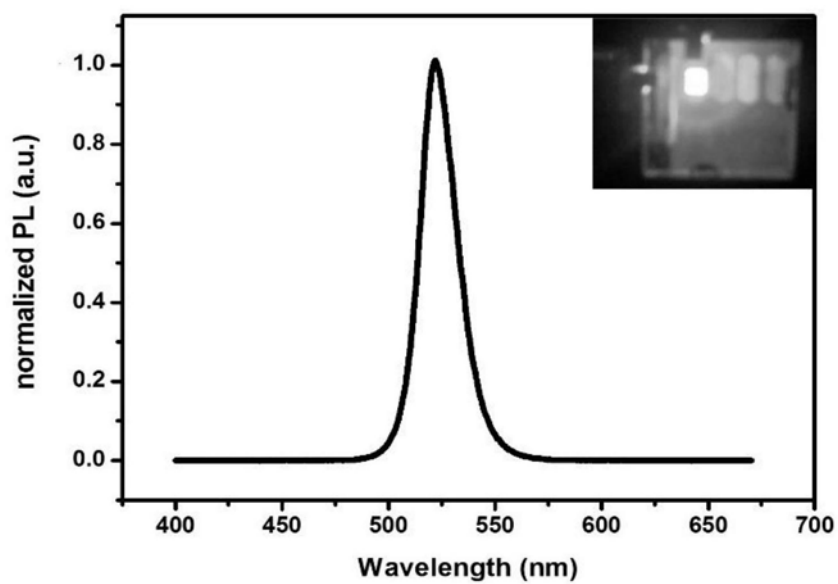


图4

专利名称(译)	一种基于多重添加钙钛物质层的发光二极管及其制备方法		
公开(公告)号	<a href="#">CN110176546A</a>	公开(公告)日	2019-08-27
申请号	CN201910350178.1	申请日	2019-04-28
[标]申请(专利权)人(译)	华南师范大学		
申请(专利权)人(译)	华南师范大学		
当前申请(专利权)人(译)	华南师范大学		
[标]发明人	谷怀民		
发明人	谷怀民 杨先啓		
IPC分类号	H01L51/50 H01L51/54 H01L51/56		
CPC分类号	H01L51/5024 H01L51/5092 H01L51/56 H01L2251/301		
代理人(译)	林伟斌		
外部链接	<a href="#">Espacenet</a> <a href="#">SIPO</a>		

#### 摘要(译)

本发明涉及电致发光器件领域，提供一种基于多重添加钙钛物质层的发光二极管及其制备方法，包括由下而上按层状结构设置的衬底、透明导电电极、空穴传输层、活性发光层、电子传输层、阴极修饰层和阴极电极材料；所述活性发光层为添加有吡咯烷酮和Li盐的多重添加钙钛物质层。与现有技术相比，本发明制备的无机钙钛矿发光二极管有效地提高了发光层表面的覆盖率，减少漏电流，提高辐射复合率，最终解决钙钛矿发光二极管发光弱的问题。多重添加剂策略可有利于提高无机钙钛矿薄膜的质量，获得更小的晶粒和光滑的表面形态，这可以提高电致发光性能和延长器件的寿命。

