



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 110484246 A

(43)申请公布日 2019.11.22

(21)申请号 201910769813.X

B82Y 40/00(2011.01)

(22)申请日 2019.08.20

H01L 33/50(2010.01)

(71)申请人 华中科技大学

地址 430074 湖北省武汉市洪山区珞喻路
1037号

申请人 深圳华中科技大学研究院

(72)发明人 宋海胜

(74)专利代理机构 华中科技大学专利中心

42201

代理人 彭翠 李智

(51)Int.Cl.

C09K 11/62(2006.01)

C09K 11/74(2006.01)

C09K 11/85(2006.01)

B82Y 20/00(2011.01)

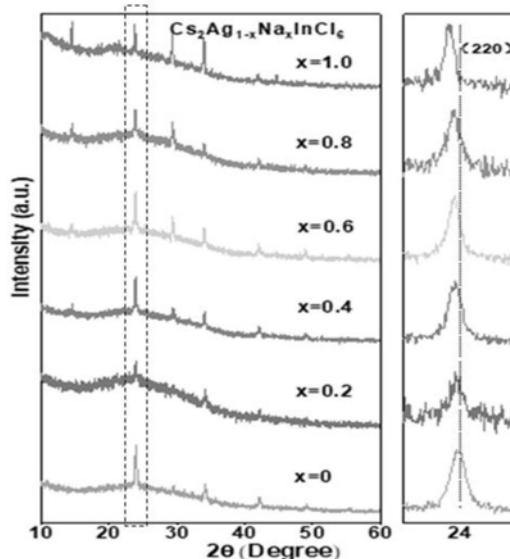
权利要求书1页 说明书9页 附图3页

(54)发明名称

一种双钙钛矿纳米晶材料在制备无机白光
LED中的应用

(57)摘要

本发明属于发光材料技术领域,更具体地,涉及一种双钙钛矿纳米晶材料在制备无机白光LED中的应用,该非铅双钙钛矿纳米晶材料的化学通式为 $Cs_{2-x}A_xAg_{1-y}B_yIn_{1-z}C_zD_6$,其中,A和B各自独立地为正一价阳离子;C为正三价阳离子;D为卤素阴离子;并且, $0 \leq x \leq 1$; $0 \leq y \leq 1.0$; $0 \leq z \leq 1.0$ 。本发明通过对双钙钛矿中各个格位元素的组成进行部分取代,并通过控制取代对应的摩尔分数x、y、z,对应得到的紫外激发的双钙钛矿单基质白光纳米晶发射光谱范围宽、制备简单,相关色温可随组分灵活调控,尤其适用于电致发光LED芯片。



1. 一种双钙钛矿纳米晶材料的应用,其特征在于,用于制备无机白光LED,所述双钙钛矿纳米晶材料的化学通式为 $Cs_{2-x}A_xAg_{1-y}ByIn_{1-z}C_zD_6$,其中,A和B各自独立地为正一价阳离子中的一种或多种;C为正三价阳离子中的一种或多种;D为卤素阴离子中的一种或多种;并且, $0 \leq x \leq 1$; $0 \leq y \leq 1.0$; $0 \leq z \leq 1.0$;

所述双钙钛矿纳米晶的粒径不大于6nm;

通过调控所述化学通式中位于B格位的离子的含量,能够实现该材料的色温在9759.7K至4429.2K的范围内可调,同时发射峰在495nm至560nm的范围内可调。

2. 如权利要求1所述的应用,其特征在于,A和B各自独立地为Li、 Na^+ 、 K^+ 、 Rb^+ 、 Cs^+ 、 Ag^+ 、 Cu^+ 、 Ni^+ 、 Au^+ 和 In^+ 中的一种或多种;

C为 Al^{3+} 、 Bi^{3+} 、 In^{3+} 、 Sc^{3+} 、 Y^{3+} 、 La^{3+} 、 Ce^{3+} 、 Pr^{3+} 、 Nd^{3+} 、 Pm^{3+} 、 Sm^{3+} 、 Eu^{3+} 、 Gd^{3+} 、 Tb^{3+} 、 Dy^{3+} 、 Ho^{3+} 、 Er^{3+} 、 Tm^{3+} 、 Yb^{3+} 和 Lu^{3+} 中的一种或多种;

D为 Cl^- 、 Br^- 和 I^- 中的一种或几种。

3. 如权利要求1所述的应用,其特征在于,所述双钙钛矿纳米晶的粒径为2~5nm。

4. 如权利要求1所述的应用,其特征在于, $0 \leq x \leq 0.6$, $0 \leq y \leq 0.8$, $0 \leq z \leq 0.3$ 。

5. 如权利要求1所述的应用,其特征在于, $0.23 \leq x \leq 0.5$, $0.2 \leq y \leq 0.8$, $0 \leq z \leq 0.20$ 。

6. 如权利要求1所述的应用,其特征在于,所述双钙钛矿纳米晶材料用于制备单基质无机白光LED。

7. 如权利要求1所述的应用,其特征在于,所述双钙钛矿纳米晶材料用作电致发光白光二极管的发光层材料或者光致发光白光二极管的发光层材料。

8. 如权利要求1所述的应用,其特征在于,所述双钙钛矿纳米晶材料的制备方法,包括以下步骤:

(1) 根据所述化学通式 $Cs_{2-x}A_xAg_{1-y}ByIn_{1-z}C_zD_6$,按化学计量比配制原料,其中,A源原料为含有A的化合物,B源原料为含有B的化合物,C源原料为含有C的化合物,D源原料为含有D的化合物;

(2) 将所述步骤(1)配制得到的原料加入到有机溶剂中,在完全溶解后加入反溶剂,重结晶得到所述双钙钛矿白光纳米晶。

9. 如权利要求8所述的应用,其特征在于,步骤(2)所述有机溶剂为DMSO、二辛基醚或二苯醚,所述反溶剂为异丙醇、甲苯或正己烷。

10. 如权利要求8所述的应用,其特征在于,步骤(2)所述离心转速为1000~5000转每分钟;所述离心时间是5~10分钟。

一种双钙钛矿纳米晶材料在制备无机白光LED中的应用

技术领域

[0001] 本发明属于发光材料技术领域,更具体地,涉及一种双钙钛矿纳米晶材料在制备无机白光LED中的应用。

背景技术

[0002] 通常情况下,白光LED是由LED芯片和荧光粉组合,在通电的情况下发射出自白光的装置。这种白光来源于芯片和荧光粉发光的组合或者多光色荧光粉发光的组合,并不是真正意义上电致白光的发光二极管。目前已经实现了多种发光颜色的二极管,包括紫色、蓝色、绿色、黄色、红色和白色等。但是,现有的白光发光二极管的发光层仅限于有机物且光效极低,无机物作为发光层的白光发光二极管发展缓慢。

[0003] 和有机材料相比,无机物在化学和物理(包括热、光、电、磁等方面)等方面存在着天生的优势。一旦无机白光LED的研究取得突破,就会快速取代目前应用广泛的有机白光LED(OWLED)。因此,无机白光LED材料的开发和研究具有重要的科学和经济意义。近年来,钙钛矿材料因其发光效率高、发光稳定性好等一系列独特的光学特性而成为研究的焦点,并取得了重大进展,被认为是未来很有潜力的LED发光材料。

[0004] 但不可忽略的是,现有的钙钛矿材料往往存在发射光谱范围窄的问题。宽光谱发射仅仅存在于有机-无机杂化钙钛矿材料中,通常这类材料对光、热和水汽都极为敏感。发明人所在课题组报道了高荧光量子产率的无机非铅钙钛矿单晶和粉末材料 $Cs_2Ag_{0.60}Na_{0.40}InCl_6$,该材料在紫外光激发下发射出暖白光,然而其发射光谱随着钠含量的增加基本保持不变。

发明内容

[0005] 针对现有技术的以上缺陷或改进需求,本发明提供了一种双钙钛矿纳米晶在制备无机白光LED中的应用,选取具有特定组成的双钙钛矿材料制成纳米晶,通过对双钙钛矿中的各个格位的元素进行部分取代,与现有技术相比能够获得色温可调的无机白光LED,并有效解决白光LED发光效率低、显色指数低等问题。

[0006] 为实现上述目的,按照本发明的一个方面,提供了一种双钙钛矿纳米晶材料的应用,用于制备无机白光LED,所述双钙钛矿纳米晶材料的化学通式为 $Cs_{2-x}A_xAg_{1-y}B_yIn_{1-z}C_zD_6$,其中,A和B各自独立地为正一价阳离子中的一种或多种;C为正三价阳离子中的一种或多种;D为卤素阴离子;并且, $0 \leq x \leq 1$; $0 \leq y \leq 1.0$; $0 \leq z \leq 1.0$;

[0007] 所述双钙钛矿纳米晶的粒径不大于6nm;

[0008] 通过调控所述化学通式中位于B格位的离子的含量,能够实现该材料的色温在9759.7K至4429.2K的范围内可调,同时发射峰在495nm至560nm的范围内可调。

[0009] 优选地,A和B各自独立地为Li⁺、Na⁺、K⁺、Rb⁺、Cs⁺、Ag⁺、Cu⁺、Ni⁺、Au⁺和In⁺中的一种或多种;

[0010] C为Al³⁺、Bi³⁺、In³⁺、Sc³⁺、Y³⁺、La³⁺、Ce³⁺、Pr³⁺、Nd³⁺、Pm³⁺、Sm³⁺、Eu³⁺、Gd³⁺、Tb³⁺、Dy³⁺、

Ho^{3+} 、 Er^{3+} 、 Tm^{3+} 、 Yb^{3+} 和 Lu^{3+} 中的一种或多种；

[0011] D为 Cl^- 、 Br^- 和 I^- 中的一种或几种。

[0012] 优选地，所述双钙钛矿纳米晶的粒径为2~5nm。

[0013] 优选地， $0 \leq x \leq 0.6$, $0 \leq y \leq 0.8$, $0 \leq z \leq 0.3$ 。

[0014] 进一步优选地， $0.23 \leq x \leq 0.5$, $0.2 \leq y \leq 0.8$, $0 \leq z \leq 0.20$ 。

[0015] 进一步优选地， $x=0$ 。

[0016] 进一步优选地，B为 Na^+ 。

[0017] 进一步优选地，B为 Na^+ , C为 Bi^{3+} , D为 Cl^- 。

[0018] 优选地，所述双钙钛矿纳米晶材料用于制备单基质无机白光LED。

[0019] 优选地，所述双钙钛矿纳米晶材料用作电致发光白光二极管的发光层材料或者光致发光白光二极管的发光层材料。

[0020] 优选地，所述双钙钛矿纳米晶材料的制备方法，包括以下步骤：

[0021] (1) 根据所述化学通式 $\text{Cs}_{2-x}\text{A}_x\text{Ag}_{1-y}\text{B}_y\text{In}_{1-z}\text{C}_z\text{D}_6$ ，按化学计量比配制原料，其中，A源原料为含有A的化合物，B源原料为含有B的化合物，C源原料为含有C的化合物，D源原料为含有D的化合物；

[0022] (2) 将所述步骤(1)配制得到的原料加入到有机溶剂中，在完全溶解后加入反溶剂，重结晶得到所述双钙钛矿白光纳米晶。

[0023] 优选地，步骤(2)所述有机溶剂为DMSO、二辛基醚或二苯醚，所述反溶剂为异丙醇、甲苯或正己烷。

[0024] 优选地，步骤(2)所述离心转速为1000~5000转每分钟；所述离心时间是5~10分钟。

[0025] 本发明通过探索研发，在前期报道的基础上制备了一种新型纳米晶材料，随着钠含量的增加，该材料的色温可从9759.7K调至4429.2K，发射峰从495nm调至560nm，使该材料的色温可在大范围内调控。量子限域效应和自陷激子态对纳米晶的共同作用导致了材料奇特的发光性能，这一材料及发光现象目前在纳米晶领域尚未见报道。

[0026] 本发明中的双钙钛矿材料 $\text{Cs}_{2-x}\text{A}_x\text{Ag}_{1-y}\text{B}_y\text{In}_{1-z}\text{C}_z\text{D}_6$ ($0 \leq x \leq 1$; $0 \leq y \leq 1$; $0 \leq z \leq 1$)，能够在紫外波段下激发，发射光谱范围从400nm到750nm，覆盖几乎整个可见光范围，是一种非常具有潜力的单基质白光纳米晶。

[0027] 总体而言，通过本发明所构思的以上技术方案与现有技术相比，能够取得下列有益效果：

[0028] 1) 本发明通过 $\text{Cs}_{2-x}\text{A}_x\text{Ag}_{1-y}\text{B}_y\text{In}_{1-z}\text{C}_z\text{D}_6$ 使部分Cs被A取代，部分Ag被B取代，部分In被C取代；x,y,z为各自的摩尔分数，通过改变阳离子或/和阴离子的含量以调节纳米晶的发光性能，x,y,z满足 $0 \leq x \leq 1$, $0 \leq y \leq 1$, $0 \leq z \leq 1$ 。本发明制备的纳米晶可被近紫外光(对应波长为200nm~400nm)尤其是波长为230nm到400nm的近紫外光激发，发射区域从400nm到750nm，覆盖几乎整个可见光范围。

[0029] (2) 本发明提供的一种双钙钛矿纳米晶材料，其为一种色温可调的无机光致或电致白光LED材料。本发明在波长为250~370nm范围紫外光激发下，该钙钛矿纳米晶的发射波长范围为400~750nm，其中发射主波长范围为497~560nm，色温可从9759.7K调至4429.2K。以该纳米晶材料的光致发光为例，公共区域需要能使人放松的暖白光(低色温，2700~3000K)，

冷白光则可以使房间看起来更白,给人更有活力的感觉(中色温,3500-4100K),日光则很适合阅读等其它复杂的活动(高色温,5000-6500K)。本发明提供的白光纳米晶材料可以适用于不同的应用需求。

[0030] (2) 本发明中的双钙钛矿单基质白光纳米晶的光电特性可通过离子掺杂和调控纳米晶粒径来调节,在紫外光激发下发射几乎覆盖整个可见光区范围的宽发射带,为宽发射带纳米晶,不仅可以应用于制备光致白光LED,也可以用于制备电致白光LED。

[0031] (3) 本发明中双钙钛矿单基质白光纳米晶的化学表达式优选为 $Cs_2Ag_{1-y}Na_yIn_{1-z}Bi_zD_6$,改变阳离子的含量以调节纳米晶的发光性能;更优选为 $Cs_2Ag_{1-y}Na_yIn_{1-z}Bi_zCl_6$ (此时 $X=Cl$),按照y、z的取值范围掺杂Na和Bi离子以调节纳米晶的发光性能。

[0032] (4) 本发明的y,z为相应离子的摩尔分数,优选y,z的取值范围分别为: $0.2 \leq y \leq 0.8$; $0.02 \leq z \leq 0.20$ 。通过在一定的范围内选择不同的比例,得到光色可调的纳米晶。

[0033] (5) 本发明通过采用上述技术方案,通过离子掺杂,得到的离子掺杂的钙钛矿纳米晶是一种适合于电致白光LED应用的新型材料,其采用低温重结晶法制备得到,制备方法简单、低污染、化学和热稳定性好。

附图说明

[0034] 图1对应于配比为 $Cs_2Ag_{1-y}Na_yInCl_6$ (y=0-1)和 $Cs_2Ag_{0.2}Na_{0.8}In_{1-z}Bi_zCl_6$ (z=0.02-0.16)的样品制得的钙钛矿纳米晶的吸收光谱(左图)和发射光谱(右图)。

[0035] 图2对应于配比为 $Cs_2Ag_{1-y}Na_yInCl_6$ (y=0-1)所制得的纳米晶的粉末XRD图。

[0036] 图3(a),图3(b),图3(c),图3(d)和图3(e)分别表示实施例1,2,3,4,7中纳米晶的高分辨透射电镜图像。

具体实施方式

[0037] 为了使本发明的目的、技术方案及优点更加清楚明白,以下结合附图及实施例,对本发明进行进一步详细说明。应当理解,此处所描述的具体实施例仅仅用以解释本发明,并不用于限定本发明。此外,下面所描述的本发明各个实施方式中所涉及到的技术特征只要彼此之间未构成冲突就可以相互组合。

[0038] 本发明涉及一种紫外光激发的双钙钛矿单基质白光纳米晶、其制备与应用,该紫外光激发的双钙钛矿单基质白光纳米晶可以是通过掺杂得到的卤化物无机双钙钛矿纳米晶,具有发射光谱范围宽、色温可调和制备简单等优点,可作为无机纳米晶材料应用于电致发光领域(如白光LED芯片)。本发明通过对双钙钛矿中各个格位的离子进行部分取代,并通过控制取代对应的摩尔分数x,y,z,对应得到的紫外激发的双钙钛矿单基质白光纳米晶发射光谱范围宽、制备简单,相关色温可随组分灵活调控,尤其适用于电致发光LED芯片。

[0039] 本发明提供的一种双钙钛矿纳米晶材料的应用,用于制备无机白光LED,所述非铅双钙钛矿纳米晶材料的化学通式为 $Cs_{2-x}A_xAg_{1-y}B_yIn_{1-z}C_zD_6$,其中,A和B各自独立地为正一价阳离子中的一种或几种;C为正三价阳离子中的一种或几种;D为卤素阴离子;并且, $0 \leq x \leq 1$; $0 \leq y \leq 1.0$; $0 \leq z \leq 1.0$ 。所述双钙钛矿纳米晶的粒径不大于6nm。这里的正一价阳离子或正三价阳离子也包括正一价或正三价阳离子基团。

[0040] 通过调控所述化学通式中位于B格位的离子的含量,能够实现该材料的色温在

9759.7K至4429.2K的范围内可调,同时发射峰在495nm至560nm的范围内可调。

[0041] 本发明化学通式中各格位的定义同现有技术的双钙钛矿材料格位的定义。这里B格位的离子对应化学通式中的“ $\text{Ag}_{1-y}\text{ByIn}_{1-z}\text{C}_z$ ”,其中“ Ag_{1-y}By ”位于B’格位,“ $\text{In}_{1-z}\text{C}_z$ ”位于B”格位。

[0042] 一些实施例中,所述双钙钛矿纳米晶材料的粒径不大于6nm,优选为2~5nm,进一步优选为2.5~5nm。

[0043] 一些实施例中,A和B各自独立地为 Li^+ 、 Na^+ 、 K^+ 、 Rb^+ 、 Cs^+ 、 Ag^+ 、 Cu^+ 、 Ni^+ 、 Au^+ 和 In^+ 中的一种或多种;

[0044] C为 Al^{3+} 、 Bi^{3+} 、 In^{3+} 、 Sc^{3+} 、 Y^{3+} 、 La^{3+} 、 Ce^{3+} 、 Pr^{3+} 、 Nd^{3+} 、 Pm^{3+} 、 Sm^{3+} 、 Eu^{3+} 、 Gd^{3+} 、 Tb^{3+} 、 Dy^{3+} 、 Ho^{3+} 、 Er^{3+} 、 Tm^{3+} 、 Yb^{3+} 和 Lu^{3+} 中的一种或多种;

[0045] D为 Cl^- 、 Br^- 和 I^- 中的一种或几种。

[0046] 一些优选实施例中, $0 \leq x < 1$; $0.2 \leq y \leq 0.8$; $0.02 \leq z \leq 0.2$; 进一步优选为 $0 \leq x \leq 0.6$, $0 \leq y \leq 0.8$, $0 \leq z \leq 0.3$ 。

[0047] 另一些优选实施例中, $0.23 \leq x \leq 0.5$, $0.2 \leq y \leq 0.8$, $0 \leq z \leq 0.20$; 进一步优选地,x = 0,B为 Na^+ 。

[0048] 一些优选实施例中,B为 Na^+ ,C为 Bi^{3+} ,D为 Cl^- 。

[0049] 一些优选实施例中,所述双钙钛矿纳米晶材料用于制备单基质无机白光LED。

[0050] 一些优选实施例中,所述双钙钛矿纳米晶材料用作电致发光白光二极管的发光层材料或光致发光白光二极管的发光层材料。

[0051] 本发明还提供了制备上述双钙钛矿白光纳米晶的方法,包括以下步骤:

[0052] (1) 根据所述化学通式 $\text{Cs}_{2-x}\text{A}_x\text{Ag}_{1-y}\text{ByIn}_{1-z}\text{C}_z\text{D}_6$,按化学计量比配制原料,其中,A源原料为含有A的化合物,B源原料为含有B的化合物,C源原料为含有C的化合物,D源原料为含有D的化合物;

[0053] (2) 将所述步骤(1)配制得到的原料加入到有机溶剂中,在完全溶解后加入反溶剂,重结晶得到所述双钙钛矿白光纳米晶。

[0054] 一些实施例中,所述步骤(1)中,含Cs的化合物为Cs的氧化物、碳酸盐、氢氧化物、硝酸盐或卤化物,优选为Cs的卤化物;含Ag的化合物为Ag的氧化物、碳酸盐、氢氧化物、硝酸盐或卤化物,优选为Ag的卤化物;含In的化合物为In的氧化物、碳酸盐、氢氧化物、硝酸盐或卤化物;含A、B、C的化合物为A、B、C的氧化物、碳酸盐、氢氧化物、硝酸盐或卤化物,优选为卤化物;

[0055] 一些实施例中,步骤(2)所述有机溶剂为DMSO、二辛基醚-或二苯醚等其它有机醚类,所述反溶剂为异丙醇、甲苯或正己烷等。

[0056] 一些实施例中,将所述步骤(1)配制得到的原料加入到DMSO中,在完全溶解之后用移液枪取100 μL 加入5ml异丙醇,剧烈搅拌5min,然后离心,上清液即为得到的双钙钛矿白光纳米晶。现有技术中纳米晶合成使用的热注入法需要在100~200℃左右注入反应,相比之下,本发明可以在室温下利用反溶剂重结晶制备该纳米晶,反应温度较低,属于低温结晶法。

[0057] 一些实施例中,所述离心转速为1000~5000转每分钟;所述离心时间是5~10分钟。

[0058] 本发明通过将部分 Ag^+ 用B取代,打破材料的跃迁禁阻,使材料的荧光量子产率由

低于0.1%大大提升到可以应用的范围。组成的双钙钛矿材料制成纳米晶形态，在小于6nm粒径的范围内，利用量子限域效应和自陷激子态对纳米晶的共同作用，克服了该材料在体相和>9nm粒径无法调控发射光谱的情况，实现了色温可调的无机白光纳米晶。

[0059] 本发明是对跃迁禁阻的直接带隙半导体材料作相关改进而得到。铋的掺杂可在掺杂B的基础上进一步打破跃迁禁阻，提升材料的荧光量子产率，还可使材料的光致激发位置由280nm左右大幅度红移至370nm左右，可大大降低光致激发该材料的难度，实现有效的发射。本发明通过调控材料的组成，可将该材料的色温从9759.7K调至4429.2K，发射峰从495nm调至560nm，使该材料的色温可在较大范围内调控。量子限域效应和自陷激子态对纳米晶的共同作用导致了材料奇特的发光性能，这一材料及发光现象目前在钙钛矿纳米晶领域尚未见报道。纳米晶光谱的偏移方向和偏移程度与 $Cs_2Ag_{0.60}Na_{0.40}InCl_6$ 体相材料相比有很大不同，这主要得益于材料中自陷激子态的限域效应，与普通孤立的量子限域效应和自陷激子态效应完全不同。因此本发明在纳米晶领域具有极大的创新性，势必会对白光电致发光领域带来革新。

[0060] 本发明对双钙钛矿型卤化物 $Cs_{2-x}A_xAg_{1-y}B_yIn_{1-z}C_zD_6$ 纳米晶的掺杂改性研究发现，掺杂得到的纳米晶不但保留钙钛矿结构，而且可通过掺杂调控纳米晶发光的相关色温和色坐标。本发明提供的纳米晶的发射谱范围在400–750nm，相关色温可调。本发明的纳米晶可以应用于制备电致和光致LED照明器件。由于本发明的纳米晶与YAG:Ce³⁺相比发射光谱范围更宽，且色温可调，因此，本发明的纳米晶制备的白光LED可有效提高显色指数，降低色温，实现白光LED芯片的突破。

[0061] 以下为实施例：

[0062] 实施例1：

[0063] $Cs_2AgInCl_6$ 纳米晶的制备。制备方法如下：

[0064] 分别称取0.2mmol氯化铯(CsCl)、0.1mmol氯化银(AgCl)和0.01mmol氯化铟(InCl₃)，以上原料纯度均在99.9%以上。将称取的上述原料倒入25ml样品瓶，随后加入10ml DMSO。将样品瓶放入沙浴中于80℃加热搅拌溶解。待完全溶解后，关掉加热搅拌，取出样品瓶，前驱体溶液备用。用移液枪取100微升前驱体溶液注入5ml异丙醇中，剧烈搅拌5分钟，结束反应。将反应液5000转离心10min，弃去底部沉淀，上清液备用。

[0065] 本实施例制得的钙钛矿纳米晶平均粒径为2.5±0.7nm，在280nm紫外光激发下的发射波长在400nm到750nm之间，发射主波长为495nm，色温为9759.7K。该纳米晶可被从230–290nm的紫外光激发，是适合制备电致发光白光LED的新型纳米晶。

[0066] 实施例2：

[0067] $Cs_2NaInCl_6$ 纳米晶的制备。制备方法如下：

[0068] 分别称取0.2mmol氯化铯(CsCl)、0.1mmol氯化钠(NaCl)和0.1mmol氯化铟(InCl₃)，以上原料纯度均在99.9%以上。将称取的上述原料倒入25ml样品瓶，随后加入10ml DMSO。将样品瓶放入沙浴中于120℃加热搅拌溶解。待完全溶解后，关掉加热搅拌，取出样品瓶，前驱体溶液备用。用移液枪取100微升前驱体溶液注入5ml异丙醇中，剧烈搅拌3分钟，结束反应。将反应液5000转离心5min，弃去底部沉淀，上清液备用。

[0069] 本实施例制得的钙钛矿纳米晶平均粒径为3.4±0.8nm，在280nm紫外光激发下的发射波长在400nm到750nm之间，发射主波长为526nm，色温为6750.5K。该纳米晶可被从230–

290nm的紫外光激发,是适合制备电致发光白光LED的新型纳米晶。

[0070] 实施例3:

[0071] $\text{Cs}_2\text{Ag}_{0.8}\text{Na}_{0.2}\text{InCl}_6$ 纳米晶的制备。制备方法如下:

[0072] 分别称取分别称取0.2mmol氯化铯(CsCl)、0.08mmol氯化银(AgCl)、0.02mmol氯化钠(NaCl)和0.1mmol氯化铟(InCl_3),以上原料纯度均在99.9%以上。将称取的上述原料倒入25ml样品瓶,随后加入10ml DMSO。将样品瓶放入沙浴中于80℃加热搅拌溶解。待完全溶解后,关掉加热搅拌,取出样品瓶,前驱体溶液备用。用移液枪取100微升前驱体溶液注入5ml异丙醇中,剧烈搅拌5分钟,结束反应。将反应液5000转离心10min,弃去底部沉淀,上清液备用。

[0073] 本实施例制得的钙钛矿纳米晶平均粒径为 $2.8 \pm 1.0\text{nm}$,在280nm紫外光激发下的发射波长在400nm到750nm之间,发射主波长为504nm,色温为7856.4K。该纳米晶可被从230-290nm的紫外光激发,是适合制备电致发光白光LED的新型纳米晶。

[0074] 实施例4:

[0075] $\text{Cs}_2\text{Ag}_{0.2}\text{Na}_{0.8}\text{InCl}_6$ 纳米晶的制备。制备方法如下:

[0076] 分别称取分别称取0.2mmol氯化铯(CsCl)、0.02mmol氯化银(AgCl)、0.08mmol氯化钠(NaCl)和0.1mmol氯化铟(InCl_3),以上原料纯度均在99.9%以上。将称取的上述原料倒入25ml样品瓶,随后加入10ml DMSO。将样品瓶放入沙浴中于80℃加热搅拌溶解。待完全溶解后,关掉加热搅拌,取出样品瓶,前驱体溶液备用。用移液枪取100微升前驱体溶液注入5ml异丙醇中,剧烈搅拌5分钟,结束反应。将反应液5000转离心10min,弃去底部沉淀,上清液备用。

[0077] 本实施例制得的钙钛矿纳米晶平均粒径为 $3.2 \pm 0.5\text{nm}$,在280nm紫外光激发下的发射波长在400nm到750nm之间,发射主波长为529nm,色温为5813.4K。该纳米晶可被从230-290nm的紫外光激发,是适合制备电致发光白光LED的新型纳米晶。

[0078] 实施例5:

[0079] $\text{Cs}_2\text{AgIn}_{0.98}\text{Bi}_{0.02}\text{Cl}_6$ 纳米晶的制备。制备方法如下:

[0080] 分别称取分别称取0.2mmol氯化铯(CsCl)、0.1mmol氯化银(AgCl)、0.098mmol氯化铟(InCl_3)和0.002mmol氯化铋(BiCl_3),以上原料纯度均在99.9%以上。将称取的上述原料倒入25ml样品瓶,随后加入10ml DMSO。将样品瓶放入沙浴中于80℃加热搅拌溶解。待完全溶解后,关掉加热搅拌,取出样品瓶,前驱体溶液备用。用移液枪取100微升前驱体溶液注入5ml异丙醇中,剧烈搅拌5分钟,结束反应。将反应液5000转离心10min,弃去底部沉淀,上清液备用。

[0081] 本实施例制得的钙钛矿纳米晶在280nm紫外光激发下的发射波长在400nm到750nm之间,发射主波长为545nm。该纳米晶可被从230-290nm的紫外光激发,是适合制备电致发光白光LED的新型纳米晶。

[0082] 实施例6:

[0083] $\text{Cs}_2\text{AgIn}_{0.8}\text{Bi}_{0.2}\text{Cl}_6$ 纳米晶的制备。制备方法如下:

[0084] 分别称取分别称取0.2mmol氯化铯(CsCl)、0.1mmol氯化银(AgCl)、0.08mmol氯化铟(InCl_3)和0.02mmol氯化铋(BiCl_3),以上原料纯度均在99.9%以上。将称取的上述原料倒入25ml样品瓶,随后加入10ml DMSO。将样品瓶放入沙浴中于80℃加热搅拌溶解。待完全溶

解后,关掉加热搅拌,取出样品瓶,前驱体溶液备用。用移液枪取100微升前驱体溶液注入5ml异丙醇中,剧烈搅拌5分钟,结束反应。将反应液5000转离心10min,弃去底部沉淀,上清液备用。

[0085] 本实施例制得的钙钛矿纳米晶在280nm紫外光激发下的发射波长在400nm到750nm之间,发射主波长为560nm。该纳米晶可被从230–290nm的紫外光激发,是适合制备电致发光白光LED的新型纳米晶。

[0086] 实施例7:

[0087] $\text{Cs}_2\text{Ag}_{0.2}\text{Na}_{0.8}\text{In}_{0.88}\text{Bi}_{0.12}\text{Cl}_6$ 纳米晶的制备。制备方法如下:

[0088] 分别称取分别称取0.2mmol氯化铯(CsCl)、0.02mmol氯化银(AgCl)、0.08mmol氯化钠(NaCl)、0.088mmol氯化铟(InCl_3)和0.012mmol氯化铋(BiCl_3),以上原料纯度均在99.9%以上。将称取的上述原料倒入25ml样品瓶,随后加入10ml DMSO。将样品瓶放入沙浴中于80℃加热搅拌溶解。待完全溶解后,关掉加热搅拌,取出样品瓶,前驱体溶液备用。取5ml异丙醇并加入500微升油酸搅拌均匀,用作反溶剂。用移液枪取100微升前驱体溶液注入配制的异丙醇反溶剂中,剧烈搅拌5分钟,结束反应。将反应液5000转离心10min,弃去底部沉淀,上清液备用。制备得到的纳米晶通过高分辨透射电镜进行粒度测试,测试结果见图3。其粒径分布为 $3.2 \pm 0.8\text{ nm}$ 。

[0089] 本实施例制得的钙钛矿纳米晶在370nm紫外光激发下的发射波长在400nm到750nm之间,发射主波长为556nm,色温为4604.7K。该纳米晶可被从300–400nm的紫外光激发,是适合制备电致发光白光LED的新型纳米晶。

[0090] 实施例8:

[0091] $\text{Cs}_{1.8}\text{K}_{0.2}\text{Ag}_{0.2}\text{Na}_{0.8}\text{In}_{0.88}\text{Bi}_{0.12}\text{Cl}_6$ 纳米晶的制备。制备方法如下:

[0092] 分别称取分别称取0.18mmol氯化铯(CsCl)、0.02mmol氯化钾(KCl)、0.02mmol氯化银(AgCl)、0.08mmol氯化钠(NaCl)、0.088mmol氯化铟(InCl_3)和0.012mmol氯化铋(BiCl_3),以上原料纯度均在99.9%以上。将称取的上述原料倒入25ml样品瓶,随后加入10ml DMSO。将样品瓶放入沙浴中于80℃加热搅拌溶解。待完全溶解后,关掉加热搅拌,取出样品瓶,前驱体溶液备用。取5ml异丙醇并加入500微升油酸搅拌均匀,用作反溶剂。用移液枪取100微升前驱体溶液注入配制的异丙醇反溶剂中,剧烈搅拌5分钟,结束反应。将反应液5000转离心10min,弃去底部沉淀,上清液备用。

[0093] 本实施例制得的钙钛矿纳米晶在370nm紫外光激发下的发射波长在400nm到750nm之间,发射主波长为552nm。该纳米晶可被从300–400nm的紫外光激发,是适合制备电致发光白光LED的新型纳米晶。

[0094] 实施例9:

[0095] $\text{Cs}_2\text{Ag}_{0.2}\text{Na}_{0.8}\text{In}_{0.9}\text{H}_{0.1}\text{Cl}_6$ 纳米晶的制备。制备方法如下:

[0096] 分别称取分别称取0.2mmol氯化铯(CsCl)、0.02mmol氯化银(AgCl)、0.08mmol氯化钠(NaCl)、0.09mmol氯化铟(InCl_3)和0.01mmol氯化钬(HoCl_3),以上原料纯度均在99.9%以上。将称取的上述原料倒入25ml样品瓶,随后加入10ml DMSO。将样品瓶放入沙浴中于80℃加热搅拌溶解。待完全溶解后,关掉加热搅拌,取出样品瓶,前驱体溶液备用。取5ml异丙醇并加入500微升油酸搅拌均匀,用作反溶剂。用移液枪取100微升前驱体溶液注入配制的异丙醇反溶剂中,剧烈搅拌5分钟,结束反应。将反应液5000转离心10min,弃去底部沉淀,上清

液备用。

[0097] 本实施例制得的钙钛矿纳米晶在370nm紫外光激发下的发射波长在400nm到750nm之间,发射主波长为556nm。该纳米晶可被从300–400nm的紫外光激发,是适合制备电致发光白光LED的新型纳米晶。

[0098] 实施例10:

[0099] $\text{Cs}_2\text{Ag}_{0.2}\text{Na}_{0.8}\text{In}_{0.88}\text{Bi}_{0.12}\text{Br}_6$ 纳米晶的制备。制备方法如下:

[0100] 分别称取分别称取0.2mmol溴化铯(CsBr)、0.02mmol溴化银(AgBr)、0.08mmol溴化钠(NaBr)、0.088mmol溴化铟(InBr_3)和0.012mmol溴化铋(BiBr_3),以上原料纯度均在99.9%以上。将称取的上述原料倒入25ml样品瓶,随后加入10ml DMSO。将样品瓶放入沙浴中于80℃加热搅拌溶解。待完全溶解后,关掉加热搅拌,取出样品瓶,前驱体溶液备用。取5ml异丙醇并加入500微升油酸搅拌均匀,用作反溶剂。用移液枪取100微升前驱体溶液注入配制的异丙醇反溶剂中,剧烈搅拌5分钟,结束反应。将反应液5000转离心10min,弃去底部沉淀,上清液备用。

[0101] 本实施例制得的钙钛矿纳米晶在370nm紫外光激发下的发射波长在400nm到750nm之间,发射主波长为546nm。该纳米晶可被从300–400nm的紫外光激发,是适合制备电致发光白光LED的新型纳米晶。

[0102] 实施例11:

[0103] $\text{Cs}_2\text{Ag}_{0.2}\text{Na}_{0.8}\text{In}_{0.88}\text{Bi}_{0.12}\text{Cl}_3\text{Br}_3$ 纳米晶的制备。制备方法如下:

[0104] 分别称取分别称取0.2mmol溴化铯(CsBr)、0.02mmol溴化银(AgBr)、0.08mmol溴化钠(NaBr)、0.088mmol氯化铟(InCl_3)和0.012mmol氯化铋(BiCl_3),以上原料纯度均在99.9%以上。将称取的上述原料倒入25ml样品瓶,随后加入10ml DMSO。将样品瓶放入沙浴中于80℃加热搅拌溶解。待完全溶解后,关掉加热搅拌,取出样品瓶,前驱体溶液备用。取5ml异丙醇并加入500微升油酸搅拌均匀,用作反溶剂。用移液枪取100微升前驱体溶液注入配制的异丙醇反溶剂中,剧烈搅拌5分钟,结束反应。将反应液5000转离心10min,弃去底部沉淀,上清液备用。

[0105] 本实施例制得的钙钛矿纳米晶在370nm紫外光激发下的发射波长在400nm到750nm之间,发射主波长为550nm。该纳米晶可被从300–400nm的紫外光激发,是适合制备电致发光白光LED的新型纳米晶。本发明中的近紫外波段其波长满足200nm到400nm(如,230nm到400nm)。

[0106] 图1是配比为 $\text{Cs}_2\text{Ag}_{1-y}\text{Na}_y\text{InCl}_6$ ($y=0-1$)和 $\text{Cs}_2\text{Ag}_{0.2}\text{Na}_{0.8}\text{In}_{1-z}\text{Bi}_z\text{Cl}_6$ ($z=0.02-0.16$)的样品制得的钙钛矿纳米晶的吸收光谱(图1左图)和发射光谱谱图(图1右图)。可以看出 $\text{Cs}_2\text{Ag}_{1-y}\text{Na}_y\text{InCl}_6$ ($y=0-1$)系列样品的发射峰随着钠含量的增加红移趋势明显, $\text{Cs}_2\text{Ag}_{0.2}\text{Na}_{0.8}\text{In}_{1-z}\text{Bi}_z\text{Cl}_6$ ($z=0.02-0.16$)系列样品的发射峰随着铋含量的增加红移较少。

[0107] 图2对应于配比为 $\text{Cs}_2\text{Ag}_{1-y}\text{Na}_y\text{InCl}_6$ ($y=0-1$)所制得的纳米晶的粉末XRD图。其中右侧图表示左侧图中虚线框的放大图。可以看出随着钠含量的改变,样品的XRD衍射峰保持相同,只是峰位有些偏移。这说明钠确实引入到晶体结构之中,但是钠的引入并没有改变产品的相,所有产品具有相同的相结构。

[0108] 图3(a),图3(b),图3(c),图3(d)和图3(e)分别表示实施例1,2,3,4,7中纳米晶的高分辨透射电镜图像。图中分别标出了测试的标尺和各样品的粒径分布。从图中可以看出,

所制备的纳米晶粒径分布较为均匀,形貌规则。纳米晶的粒径集中于2-3nm左右。

[0109] 本领域的技术人员容易理解,以上所述仅为本发明的较佳实施例而已,并不用以限制本发明,凡在本发明的精神和原则之内所作的任何修改、等同替换和改进等,均应包含在本发明的保护范围之内。

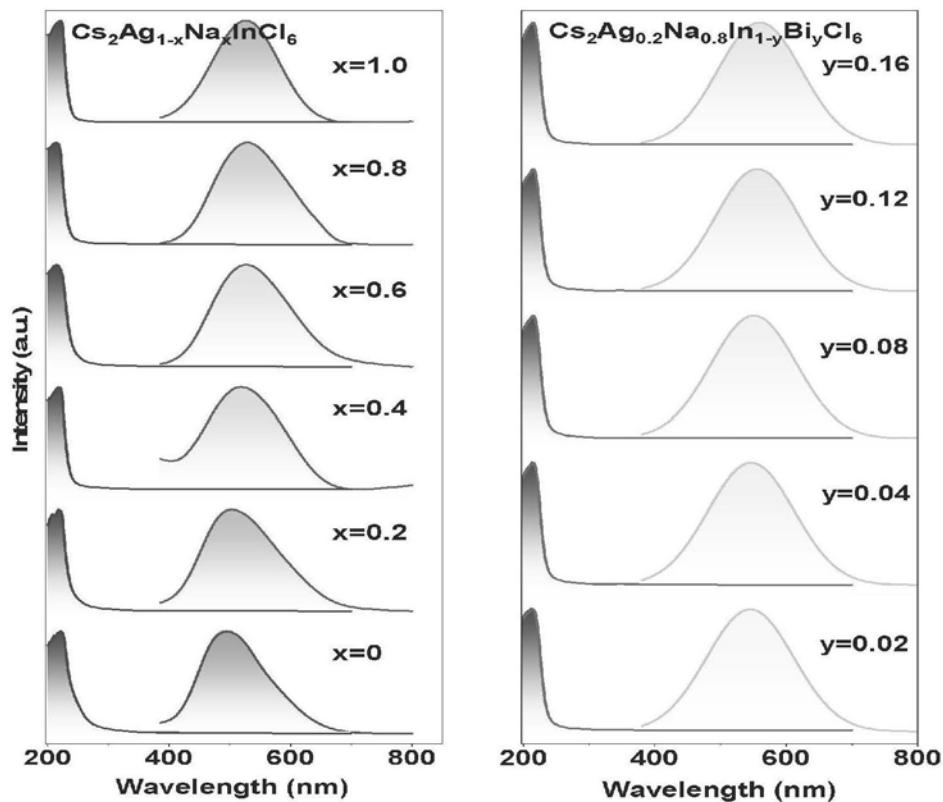


图1

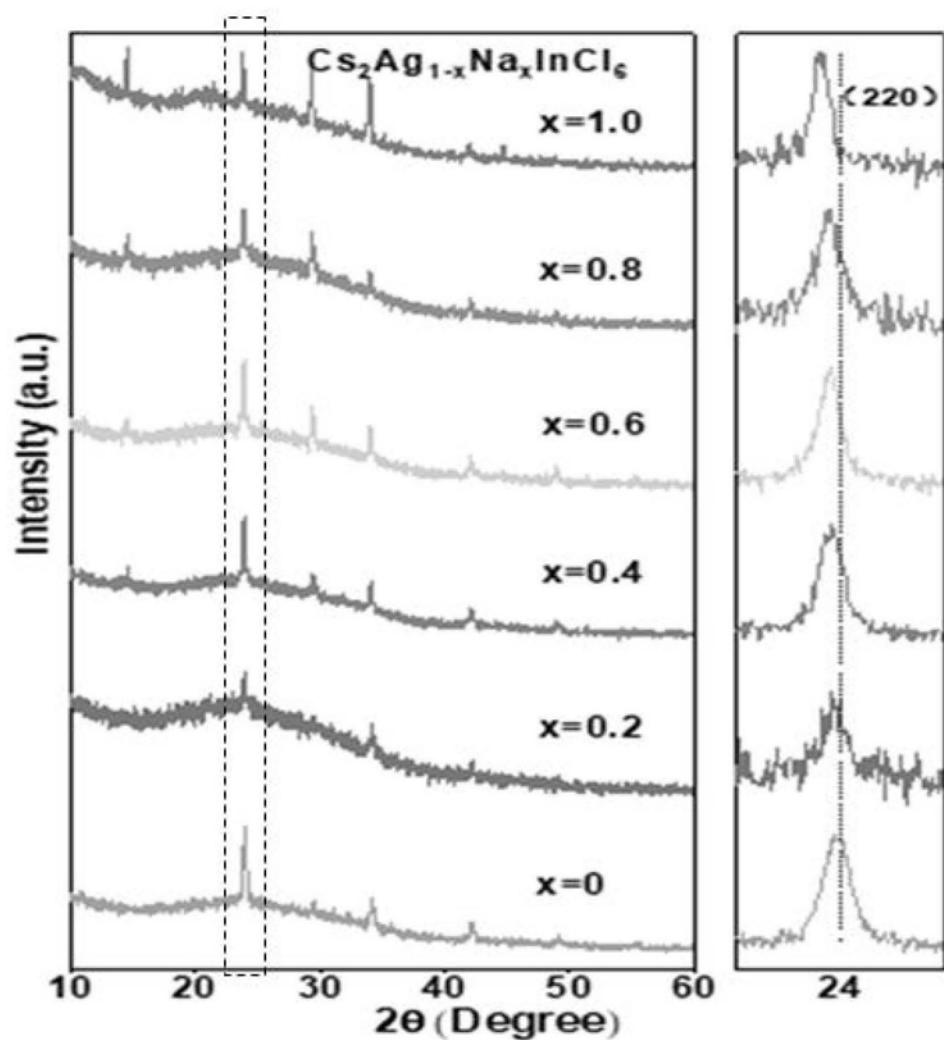


图2

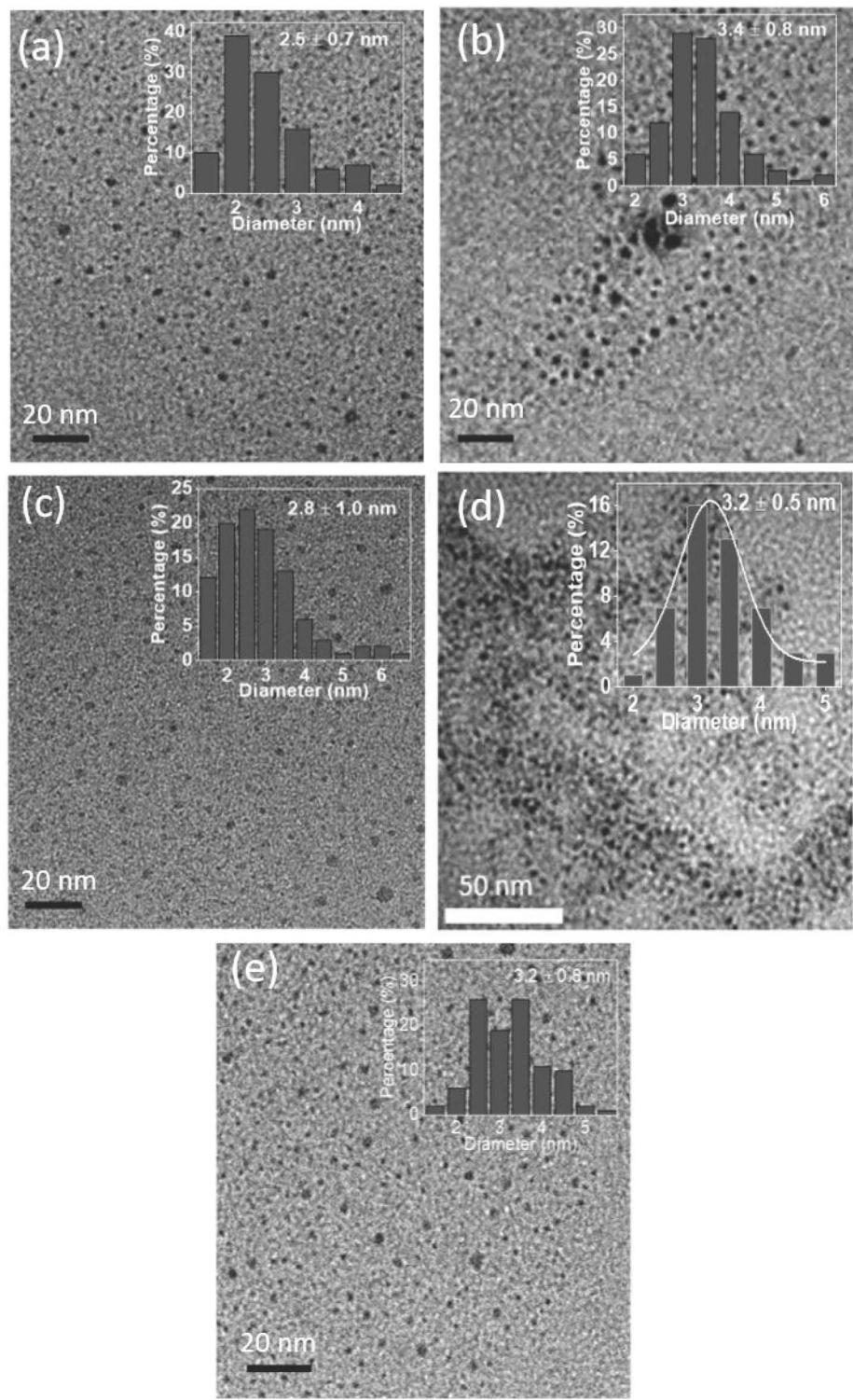


图3

专利名称(译)	一种双钙钛矿纳米晶材料在制备无机白光LED中的应用		
公开(公告)号	CN110484246A	公开(公告)日	2019-11-22
申请号	CN201910769813.X	申请日	2019-08-20
[标]申请(专利权)人(译)	华中科技大学 深圳华中科技大学研究院		
申请(专利权)人(译)	华中科技大学 深圳华中科技大学研究院		
当前申请(专利权)人(译)	华中科技大学 深圳华中科技大学研究院		
[标]发明人	宋海胜		
发明人	宋海胜		
IPC分类号	C09K11/62 C09K11/74 C09K11/85 B82Y20/00 B82Y40/00 H01L33/50		
CPC分类号	B82Y20/00 B82Y40/00 C09K11/628 C09K11/7435 C09K11/7705 H01L33/502		
代理人(译)	李智		
外部链接	Espacenet	Sipo	

摘要(译)

本发明属于发光材料技术领域，更具体地，涉及一种双钙钛矿纳米晶材料在制备无机白光LED中的应用，该非铅双钙钛矿纳米晶材料的化学通式为 $\text{Cs}_2\text{xAxAg}_{1-y}\text{ByIn}_{1-z}\text{CzD}_6$ ，其中，A和B各自独立地为正一价阳离子；C为正三价阳离子；D为卤素阴离子；并且， $0 \leq x \leq 1$ ； $0 \leq y \leq 1.0$ ； $0 \leq z \leq 1.0$ 。本发明通过对双钙钛矿中各个格位元素的组成进行部分取代，并通过控制取代对应的摩尔分数x、y、z，对应得到的紫外激发的双钙钛矿单基质白光纳米晶发射光谱范围宽、制备简单，相关色温可随组分灵活调控，尤其适用于电致发光LED芯片。

