



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 110890468 A

(43)申请公布日 2020.03.17

(21)申请号 201811044364.4

(22)申请日 2018.09.07

(71)申请人 TCL集团股份有限公司

地址 516006 广东省惠州市仲恺高新技术
开发区十九号小区

(72)发明人 覃辉军

(74)专利代理机构 深圳市君胜知识产权代理事
务所(普通合伙) 44268

代理人 王永文 刘文求

(51)Int.Cl.

H01L 51/50(2006.01)

H01L 51/54(2006.01)

权利要求书4页 说明书21页

(54)发明名称

一种复合材料及其制备方法

(57)摘要

本发明公开一种复合材料及其制备方法,所述复合材料包括:颗粒、结合在所述颗粒表面的卤素配体和油溶性有机配体,所述颗粒为无机半导体纳米晶,所述无机半导体纳米晶中含有金属掺杂元素,所述复合材料为应用于发光二极管的电子传输材料。本发明的复合材料中,卤素配体能够提高电子传输性能,油溶性有机配体能够有效降低电子传输速率,使材料本身的电子传输性能可调节,从而调节器件中电子传输速率与空穴传输速率,进而提高发光层的发光效率。由于油溶性有机配体的存在,能较大幅度的降低其电子传输性能,通过进一步掺杂金属元素,可以适当提高电子传输性能,从而进一步调节器件中电子传输速率与空穴传输速率,进而进一步提高发光层的发光效率。

1. 一种复合材料,其特征在于,包括:颗粒、结合在所述颗粒表面的卤素配体和油溶性有机配体,所述颗粒为无机半导体纳米晶,所述无机半导体纳米晶中含有金属掺杂元素,所述复合材料为应用于发光二极管的电子传输材料。

2. 根据权利要求1所述的复合材料,其特征在于,所述复合材料在可见波段无发射;和/或,所述无机半导体纳米晶的粒径为2-7nm。

3. 根据权利要求1所述的复合材料,其特征在于,所述无机半导体纳米晶为金属氧化物颗粒,所述金属氧化物颗粒选自ZnO颗粒、CdO颗粒、SnO颗粒或GeO颗粒;

或者,所述无机半导体纳米晶为金属硫化物颗粒,所述金属氧化物颗粒选自ZnS颗粒、SnS颗粒或GeS颗粒。

4. 根据权利要求1所述的复合材料,其特征在于,所述卤素配体选自氯离子、溴离子和碘离子中的一种或多种。

5. 根据权利要求1所述的复合材料,其特征在于,所述油溶性有机配体选自碳原子数大于等于8的直链有机配体、支链碳原子数大于等于4的仲胺或叔胺、取代或未取代的烷胺基膦、取代或未取代的烷氧基膦、取代或未取代的硅烷基膦和支链碳原子数大于等于4的烷基膦中的一种或多种。

6. 根据权利要求1所述的复合材料,其特征在于,所述油溶性有机配体为碳原子数大于等于8的硫醇、碳原子数大于等于8的有机磷酸和取代或未取代的烷胺基膦中的多种;

或者,所述油溶性有机配体为取代或未取代的烷胺基膦,所述颗粒为金属硫化物颗粒;

或者,所述油溶性有机配体为碳原子数大于等于8的有机磷酸,所述颗粒为金属氧化物颗粒;

或者,所述油溶性有机配体为碳原子数大于等于8的硫醇,所述颗粒为金属硫化物颗粒。

7. 根据权利要求1所述的复合材料,其特征在于,按质量百分比计,所述金属掺杂元素占所述无机半导体纳米晶的0.5-10%;

和/或,所述金属掺杂元素选自Mg、Mn、Al、Y、V和Ni中的一种或多种;

和/或,所述无机半导体纳米晶选自ZnO颗粒、ZnS颗粒或SnO颗粒。

8. 一种复合材料的制备方法,其特征在于,包括步骤:

将掺杂金属盐、阳离子前驱体和第一油溶性有机配体分散到溶剂中,在第一温度下加热,得到第一混合物,所述阳离子前驱体为金属卤化物;

将阴离子前驱体分散到溶剂中,在第二温度下加热,得到第二混合物,所述阴离子前驱体为有机醇;

在第三温度下加热所述第一混合物,在加热过程中注入所述第二混合物进行无机半导体纳米晶的晶体生长,得到所述复合材料,其中,所述第三温度高于所述第一温度和所述第二温度。

9. 根据权利要求8所述的复合材料的制备方法,其特征在于,所述金属卤化物选自:锌元素的氯化物、溴化物和碘化物中的一种或多种;

或者,镓元素的氯化物、溴化物和碘化物中的一种或多种;

或者,锡元素的氯化物、溴化物和碘化物中的一种或多种;

或者,锗元素的氯化物、溴化物和碘化物中的一种或多种;

或者,所述第一油溶性有机配体选自碳原子数大于等于8的有机羧酸、碳原子数大于等于8的有机磷酸、碳原子数大于等于8的伯胺和支链碳原子数大于等于4的仲胺或叔胺中的一种或多种,优选的,所述第一油溶性有机配体为碳原子数大于等于8的有机磷酸。

10.根据权利要求8所述的复合材料的制备方法,其特征在于,

所述第一温度为110-190℃;

和/或,所述第二温度为110-190℃;

和/或,所述第三温度为210-350℃。

11.根据权利要求10所述的复合材料的制备方法,其特征在于,所述第三温度为230-300℃。

12.根据权利要求8所述的复合材料的制备方法,其特征在于,在第三温度下加热所述第一混合物,在加热过程中注入所述第二混合物进行半导体纳米晶的晶体生长,晶体生长完成后,在降温的过程中加入第三油溶性有机配体,使第三油溶性有机配体结合在半导体纳米晶表面,得到所述复合材料,其中所述第三油溶性有机配体为碳原子数大于等于8的硫醇,其中,所述第三温度高于所述第一温度和所述第二温度。

13.根据权利要求8至12任一项所述的复合材料的制备方法,其特征在于,所述掺杂金属盐选自Mg盐、Mn盐、Al盐、Y盐、V盐和Ni盐中的一种或多种。

14.一种复合材料的制备方法,其特征在于,包括步骤:

将掺杂金属盐、阳离子前驱体和第一油溶性有机配体分散到溶剂中,在第一温度下加热,得到第一混合物,所述阳离子前驱体为金属卤化物;

将阴离子前驱体、第二油溶性有机配体分散到溶剂中,在第二温度下加热,得到第二混合物,所述阴离子前驱体为有机醇;

在第三温度下加热所述第一混合物,在加热过程中注入所述第二混合物进行半导体纳米晶的晶体生长,得到所述复合材料,其中,所述第三温度高于所述第一温度和所述第二温度。

15.根据权利要求14所述的复合材料的制备方法,其特征在于,所述金属卤化物选自:锌元素的氯化物、溴化物和碘化物中的一种或多种;

或者,镉元素的氯化物、溴化物和碘化物中的一种或多种;

或者,锡元素的氯化物、溴化物和碘化物中的一种或多种;

或者,锗元素的氯化物、溴化物和碘化物中的一种或多种;

或者,所述第一油溶性有机配体选自碳原子数大于等于8的有机羧酸、碳原子数大于等于8的有机磷酸、支链碳原子数大于等于4的仲胺或叔胺和碳原子数大于等于8的伯胺中的一种或多种;

或者,所述第二油溶性有机配体选自取代或未取代的烷胺基膦、取代或未取代的烷氧基膦、取代或未取代的硅烷基膦和支链碳原子数大于等于4的烷基膦中的一种或多种;

或者,所述第一油溶性有机配体为碳原子数大于等于8的有机磷酸,所述第二油溶性有机配体为取代或未取代的烷胺基膦。

16.根据权利要求14所述的复合材料的制备方法,其特征在于,所述第一温度为110-190℃;

和/或,所述第二温度为110-190℃;

和/或,所述第三温度为210-350℃。

17. 根据权利要求16所述的复合材料的制备方法,其特征在于,所述第三温度为230-300℃。

18. 根据权利要求14所述的复合材料的制备方法,其特征在于,在第三温度下加热所述第一混合物,在加热过程中注入所述第二混合物进行半导体纳米晶的晶体生长,晶体生长完成后,在降温的过程中加入第三油溶性有机配体,使第三油溶性有机配体结合在半导体纳米晶表面,得到所述复合材料,其中所述第三油溶性有机配体为碳原子数大于等于8的硫醇,其中,所述第三温度高于所述第一温度和所述第二温度。

19. 根据权利要求18所述的复合材料的制备方法,其特征在于,所述第一油溶性有机配体为碳原子数大于等于8的有机磷酸,所述第二油溶性有机配体为取代或未取代的烷胺基膦。

20. 根据权利要求14至19任一项所述的复合材料的制备方法,其特征在于,所述掺杂金属盐选自Mg盐、Mn盐、Al盐、Y盐、V盐和Ni盐中的一种或多种。

21. 一种复合材料的制备方法,其特征在于,包括步骤:

将掺杂金属盐、阳离子前驱体、第一油溶性配体分散到溶剂中,在第一温度下加热,得到第一混合物,所述阳离子前驱体为金属卤化物;

将阴离子前驱体分散到溶剂中,在第二温度下加热,得到第二混合物,所述阴离子前驱体为碳原子数大于等于8的硫醇和/或硫单质;

在第三温度下加热所述第一混合物,在加热过程中注入所述第二混合物进行半导体纳米晶的晶体生长,得到所述复合材料,其中,所述第三温度高于所述第一温度和所述第二温度。

22. 根据权利要求21所述的复合材料的制备方法,其特征在于,所述金属卤化物选自:锌元素的氯化物、溴化物和碘化物中的一种或多种;

或者,锡元素的氯化物、溴化物和碘化物中的一种或多种;

或者,锗元素的氯化物、溴化物和碘化物中的一种或多种;

或者,所述第一油溶性有机配体选自碳原子数大于等于8的有机羧酸、碳原子数大于等于8的有机磷酸、碳原子数大于等于8的伯胺和支链碳原子数大于等于4的仲胺或叔胺中的一种或多种。

23. 根据权利要求21所述的复合材料的制备方法,其特征在于,所述第一温度为110-190℃;

和/或,所述第二温度为110-190℃;

和/或,所述第三温度为210-350℃。

24. 根据权利要求23所述的复合材料的制备方法,其特征在于,所述第三温度为230-300℃。

25. 根据权利要求21至24任一项所述的复合材料的制备方法,其特征在于,所述掺杂金属盐选自Mg盐、Mn盐、Al盐、Y盐、V盐和Ni盐中的一种或多种。

26. 一种复合材料的制备方法,其特征在于,包括步骤:

将掺杂金属盐、阳离子前驱体和第一油溶性配体分散到溶剂中,在第一温度下加热,得到第一混合物,所述阳离子前驱体为金属卤化物;

将阴离子前驱体和第二油溶性有机配体分散到溶剂中,在第二温度下加热,得到第二混合物,所述阴离子前驱体为碳原子数大于等于8的硫醇和/或硫单质;

在第三温度下加热所述第一混合物,在加热过程中注入所述第二混合物进行半导体纳米晶的晶体生长,得到所述复合材料,其中,所述第三温度高于所述第一温度和所述第二温度。

27. 根据权利要求26所述的复合材料的制备方法,其特征在于,所述金属卤化物选自:锌元素的氯化物、溴化物和碘化物中的一种或多种;

或者,锡元素的氯化物、溴化物和碘化物中的一种或多种;

或者,锗元素的氯化物、溴化物和碘化物中的一种或多种;

或者,所述第一油溶性有机配体选自碳原子数大于等于8的有机羧酸、碳原子数大于等于8的有机磷酸、支链碳原子数大于等于4的仲胺或叔胺和碳原子数大于等于8的伯胺中的一种或多种;

或者,所述第二油溶性有机配体选自取代或未取代的烷胺基膦、取代或未取代的烷氧基膦、取代或未取代的硅烷基膦和支链碳原子数大于等于4的烷基膦中的一种或多种;

或者,所述第一油溶性有机配体为碳原子数大于等于8的有机磷酸,所述第二油溶性有机配体为取代或未取代的烷胺基膦;

或者,所述阴离子前驱体为碳原子数大于等于8的硫醇或碳原子数大于等于8的硫醇和硫单质,加入的碳原子数大于等于8的硫醇的使用量大于半导体纳米晶成核的使用量,所述第一油溶性有机配体为碳原子数大于等于8的有机磷酸,所述第二油溶性有机配体为取代或未取代的烷胺基膦。

28. 根据权利要求26所述的复合材料的制备方法,其特征在于,所述第一温度为110-190℃;

和/或,所述第二温度为110-190℃;

和/或,所述第三温度为210-350℃。

29. 根据权利要求28所述的复合材料的制备方法,其特征在于,所述第三温度为230-300℃。

30. 根据权利要求26至29任一项所述的复合材料的制备方法,其特征在于,所述掺杂金属盐选自Mg盐、Mn盐、Al盐、Y盐、V盐和Ni盐中的一种或多种。

一种复合材料及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及量子点发光器件领域,尤其涉及一种复合材料及其制备方法。

背景技术

[0002] 近年来,由于胶体量子点具有量子效率高、光纯度高、发射波长可调节等特点,成为最具有发展前景的新型显示材料。目前研究者们已经能成熟地制备出光致发光效率高达100%的量子点材料,能广泛地应用在生物标记、传感器件以及发光二极管(LED)中。

[0003] 在量子点发光二极管制备过程中,其器件的外量子效率却很低,据报道的红绿蓝的器件效率都不足20%。为什么量子点材料的光致发光效率和电致发光效率差别如此之大呢,这主要是由于量子点材料使用光激发,而器件使用电激发。在器件结构中,量子点发光层对其他功能层如电子传输层、空穴传输层的要求较高,需其他功能层在功函数、传输性能、稳定性等各方面达到比较理想的情况才能得到较高的器件效率与寿命。决定量子点器件效率的一个很重要的因素就是电子传输速率与空穴传输速率达到平衡,目前的器件结构中,普遍来说都是电子传输速率大于空穴传输速率,两者很难达到平衡,导致器件效率和使用寿命较低。

[0004] 因此,现有技术还有待于改进和发展。

发明内容

[0005] 鉴于上述现有技术的不足,本发明的目的在于提供一种复合材料及其制备方法,旨在解决现有器件结构普遍是电子传输速率大于空穴传输速率,两者很难达到平衡,导致器件效率和使用寿命较低的问题。

[0006] 本发明的技术方案如下:

一种复合材料,其中,包括:颗粒、结合在所述颗粒表面的卤素配体和油溶性有机配体,所述颗粒为无机半导体纳米晶,所述无机半导体纳米晶中含有金属掺杂元素,所述复合材料为应用于发光二极管的电子传输材料。

[0007] 有益效果:本发明所述复合材料中,所述复合材料可作为发光二极管的电子传输材料,颗粒表面具有混合配体:卤素配体和油溶性有机配体,该油溶性有机配体使得复合材料为油溶性。本发明油溶性的复合材料,卤素配体能够提高电子传输性能,油溶性有机配体能够有效降低电子传输速率,使材料本身的电子传输性能可调节,从而调节器件中电子传输速率与空穴传输速率,进而提高发光层的发光效率。由于油溶性有机配体的存在,能较大幅度的降低其电子传输性能,通过进一步掺杂金属元素,能降低电子传输层向发光层的注入势垒或形成多余的自由电子,可以适当提高电子传输性能,从而进一步调节器件中电子传输速率与空穴传输速率,进而进一步提高发光层的发光效率。

具体实施方式

[0008] 本发明提供一种复合材料及其制备方法,为使本发明的目的、技术方案及效果更

加清楚、明确,以下对本发明进一步详细说明。应当理解,此处所描述的具体实施例仅用以解释本发明,并不用于限定本发明。

[0009] 本发明实施例提供一种复合材料,其中,包括:颗粒、结合在所述颗粒表面的卤素配体和油溶性有机配体,所述颗粒为无机半导体纳米晶,所述无机半导体纳米晶中含有金属掺杂元素,所述复合材料为应用于发光二极管的电子传输材料。

[0010] 本实施例所述复合材料中,所述复合材料可作为发光二极管(如量子点发光二极管或有机发光二极管)的电子传输材料,表面具有混合配体:卤素配体和油溶性有机配体,该油溶性有机配体使得复合材料为油溶性。所述油溶性的复合材料,卤素配体能够提高电子传输性能,油溶性有机配体能够有效降低电子传输速率,使材料本身的电子传输性能可调节,从而调节器件中电子传输速率与空穴传输速率,进而提高发光层的发光效率。由于油溶性有机配体的存在,能较大幅度的降低其电子传输性能,通过进一步掺杂金属元素,能降低电子传输层向发光层的注入势垒或形成多余的自由电子,可以适当提高电子传输性能,从而进一步调节器件中电子传输速率与空穴传输速率,进而进一步提高发光层的发光效率。颗粒表面连接的油溶性有机配体,起到钝化表面的作用,表面缺陷少。

[0011] 本实施例所述复合材料中,所述复合材料在可见波段无发射,从而确保了所述复合材料可以作为电子传输材料。

[0012] 在一种优选的实施方式中,所述无机半导体纳米晶的粒径为2-7nm。所述无机半导体纳米晶尺寸小,颗粒均匀,其分散于溶剂中具有较好的分散性,且分散于溶剂中形成的溶液澄清无沉淀。

[0013] 在一种优选的实施方式中,所述无机半导体纳米晶为金属氧化物颗粒,所述金属氧化物颗粒选自ZnO颗粒、CdO颗粒、SnO颗粒或GeO颗粒,但不限于此。在另一种优选的实施方式中,所述无机半导体纳米晶为金属硫化物颗粒,所述金属硫化物颗粒选自ZnS颗粒、SnS颗粒或GeS颗粒,但不限于此。本发明实施方式中,采用所述材料组成的无机半导体纳米晶,在可见波段无发射,可作为电子传输材料,不会影响量子点器件发光层的发射颜色。

[0014] 在一种优选的实施方式中,所述卤素配体选自氯离子、溴离子和碘离子中的一种或多种。

[0015] 进一步在一种优选的实施方式中,所述卤素配体为氯离子。因为氯相对于溴、碘的原子半径小,在颗粒表面作为表面配体时,电子传输需要经过的距离短,这样可以提高电子传输性。

[0016] 在一种优选的实施方式中,所述油溶性有机配体选自碳原子数大于等于8的直链有机配体、支链碳原子数大于等于4的仲胺或叔胺、取代或未取代的烷胺基膦、取代或未取代的烷氧基膦和取代或未取代的硅烷基膦中的一种或多种,但不限于此。

[0017] 进一步在一种优选的实施方式中,所述碳原子数大于等于8的直链有机配体选自碳原子数大于等于8的有机羧酸、碳原子数大于等于8的硫醇、碳原子数大于等于8的有机磷酸和碳原子数大于等于8的伯胺中的一种或多种,但不限于此。作为举例,所述碳原子数大于等于8的有机羧酸选自辛酸、壬酸、癸酸、十一烷基酸、十二烷基酸、十三烷基酸、十四烷基酸、十六烷基酸和十八烷基酸等中的一种或多种。作为举例,所述碳原子数大于等于8的硫醇选自辛硫醇、壬硫醇、癸硫醇、十二硫醇、十四硫醇、十六硫醇和十八硫醇等中的一种或多种。作为举例,所述碳原子数大于等于8的有机磷酸选自十二烷基磷酸、十四烷基磷酸、十六

烷基磷酸和十八烷基磷酸等中的一种或多种。作为举例,所述碳原子数大于等于8的伯胺选自辛胺、壬胺、癸胺、十二胺、十四胺、十六胺和十八胺等中的一种或多种。

[0018] 进一步在一种优选的实施方式中,所述支链碳原子数大于等于4的仲胺或叔胺选自二丁基胺、二己基胺、二庚基胺、二辛基胺、二壬基胺、二癸基胺、三丁基胺、三己基胺、三庚基胺、三辛基胺、三壬基胺、三癸基胺等中的一种或多种。

[0019] 进一步在一种优选的实施方式中,所述取代或未取代的烷胺基膦选自三(二甲胺基)膦、三(二乙胺基)膦、三(二丙胺基)膦、三(二丁胺基)膦、三(二戊胺基)膦、三(二己胺基)膦、三(二庚胺基)膦、三(二辛胺基)膦和二苄基二乙基胺基膦中的一种或多种,但不限于此。

[0020] 进一步在一种优选的实施方式中,所述取代或未取代的烷氧基膦选自三丁基氧膦、三戊基氧膦、三己基氧膦、三庚基氧膦、三辛基氧膦、三壬基氧膦、三癸基氧膦、二苯基甲氧基膦、二苯基乙氧基膦、二苯基丙氧基膦、二苯基丁氧基膦、二甲基苯基氧膦、二乙基苯基氧膦、二丙基苯基氧膦、二丁基苯基氧膦、甲基二苯基氧膦、乙基二苯基氧膦、丙基二苯基氧膦、丁基二苯基氧膦和氯(二异丙基氨基)甲氧基膦中的一种或多种,但不限于此。

[0021] 进一步在一种优选的实施方式中,所述取代或未取代的硅烷基膦选自三(三甲硅烷基)膦、三(三乙硅烷基)膦、三(三丙硅烷基)膦、三(三丁硅烷基)膦、三(三戊硅烷基)膦、三(三己硅烷基)膦、三(三庚硅烷基)膦和三(三辛硅烷基)膦中的一种或多种,但不限于此。

[0022] 进一步在一种优选的实施方式中,所述支链碳原子数大于等于4的烷基膦选自三丁基膦、三庚基膦和三辛基膦中的一种或多种,但不限于此。

[0023] 在一种具体的实施方式中,所述油溶性有机配体为碳原子数大于等于8的硫醇、碳原子数大于等于8的有机磷酸和取代或未取代的烷胺基膦中的多种。因为有机磷酸和硫醇类配体与无机半导体纳米晶表面的阳离子分别以离子键和氢键结合,烷胺基膦与无机半导体纳米晶表面的阳离子能同时以P的孤电子对或-NH₂中的氢键结合,结合能力强,不易脱落,能保证复合材料的溶解性和传输性,且这几类配体与无机半导体纳米晶表面离子不会以-OH结合,不会发生水解。

[0024] 在一种具体的实施方式中,所述油溶性有机配体为取代或未取代的烷胺基膦,所述颗粒为金属硫化物颗粒。其中取代或未取代的烷胺基膦与颗粒表面的阳离子能同时以P的孤电子对或-NH₂中的氢键结合,且卤素配体的离子键较强,与颗粒表面结合较强,不易脱落。另外烷胺基膦、碘配体与金属硫化物颗粒结合时,无-OH与金属硫化物颗粒表面结合,不会造成金属硫化物颗粒的水解或氧化。

[0025] 在一种具体的实施方式中,所述油溶性有机配体为碳原子数大于等于8的有机磷酸,所述颗粒为金属氧化物颗粒。其中有机磷酸与金属氧化物颗粒以离子键结合,结合能力较强。金属氧化物颗粒不会直接和-OH结合,不易水解变质。

[0026] 在一种具体的实施方式中,所述油溶性有机配体为碳原子数大于等于8的硫醇,所述颗粒为金属硫化物颗粒。其中硫醇与金属硫化物颗粒表面的阳离子以氢键结合,结合能力较强,不易脱落。另外硫醇与金属硫化物颗粒结合时,无-OH与金属硫化物颗粒表面结合,不会造成金属硫化物颗粒的水解或氧化。

[0027] 在一种优选的实施方式中,按质量百分比计,所述金属掺杂元素占所述无机半导体纳米晶的0.5-10%。

[0028] 在一种优选的实施方式中,所述金属掺杂元素选自Mg、Mn、Al、Y、V和Ni中的一种或多种,但不限于此。

[0029] 进一步在一种优选的实施方式中,所述无机半导体纳米晶选自ZnO颗粒、ZnS颗粒或SnO颗粒,所述金属掺杂元素为Al、V或Y。这几种无机半导体纳米晶的HOMO能级能更好地与发光层量子点的HOMO能级相匹配,优选的掺杂离子能降低电子传输层向发光层的注入势垒,从而保证传输层材料与发光层材料之间电子传输的有效性。更优选的,所述金属掺杂元素为Y。

[0030] 本发明实施例提供一种复合材料的制备方法,其中,包括步骤:

将掺杂金属盐、阳离子前驱体和第一油溶性有机配体分散到溶剂中,在第一温度下加热,得到第一混合物,所述阳离子前驱体为金属卤化物;

将阴离子前驱体分散到溶剂中,在第二温度下加热,得到第二混合物,所述阴离子前驱体为有机醇;

在第三温度下加热所述第一混合物,在加热过程中注入所述第二混合物进行无机半导体纳米晶的晶体生长,得到所述复合材料,其中,所述第三温度高于所述第一温度和所述第二温度。

[0031] 本实施例用有机醇作为阴离子前驱物,含卤素的阳离子前驱物在高温下与有机醇发生醇解反应,反应得到金属氧化物半导体纳米晶;通过在阳离子前驱体溶液中加入掺杂金属盐,使得反应得到的金属氧化物无机半导体纳米晶中含有金属掺杂元素;含卤素的阳离子前驱物中的卤素离子和第一油溶性有机配体结合到金属氧化物半导体纳米晶表面。采用本实施例方法在较高的温度下成核,并通过控制粒径大小(优选为2-7nm),制备得到的所述无机半导体纳米晶,表面缺陷小,实现可见波段没有发射峰,不会干涉器件结构中发光层的发射。所述金属氧化物半导体纳米晶表面具有混合配体:卤素配体和第一油溶性有机配体,该第一油溶性有机配体使得复合材料为油溶性。所述复合材料中,卤素配体能够提高电子传输性能,油溶性有机配体能够有效降低电子传输速率,使材料本身的电子传输性能可调节,从而调节器件中电子传输速率与空穴传输速率,进而提高发光层的发光效率。由于油溶性有机配体的存在,能较大幅度的降低其电子传输性能,通过进一步掺杂金属元素,能降低电子传输层向发光层的注入势垒或形成多余的自由电子,可以适当提高电子传输性能,从而进一步调节器件中电子传输速率与空穴传输速率,进而进一步提高发光层的发光效率。

[0032] 在一种优选的实施方式中,所述金属卤化物选自:锌元素的氯化物、溴化物和碘化物中的一种或多种;或者,

镓元素的氯化物、溴化物和碘化物中的一种或多种;或者,

锡元素的氯化物、溴化物和碘化物中的一种或多种;或者,

锗元素的氯化物、溴化物和碘化物中的一种或多种。作为举例,所述金属卤化物选自:ZnCl₂、ZnBr₂和ZnI₂等中的一种或多种;或者,CdCl₂、CdBr₂和CdI₂等中的一种或多种;或者,SnCl₂、SnBr₂和SnI₂等中的一种或多种;或者,GeCl₂、GeBr₂和GeI₂等中的一种或多种。

[0033] 进一步在一种优选的实施方式中,所述金属卤化物选自ZnCl₂、CdCl₂、SnCl₂和GeCl₂等中的一种。因为氯相对于溴、碘的原子半径小,在颗粒表面作为表面配体时,电子传输需要经过的距离短,这样可以提高电子传输性。

[0034] 在一种优选的实施方式中,所述第一油溶性有机配体选自碳原子数大于等于8的有机羧酸、碳原子数大于等于8的有机磷酸、碳原子数大于等于8的伯胺和支链碳原子数大于等于4的仲胺或叔胺中的一种或多种。

[0035] 进一步在一种优选的实施方式中,所述第一油溶性有机配体为碳原子数大于等于8的有机磷酸。其中有机磷酸与金属氧化物颗粒以离子键结合,结合能力较强。金属氧化物颗粒不会直接和-OH结合,不易水解变质。

[0036] 在一种优选的实施方式中,所述有机醇选自辛醇、壬醇、癸醇、十一醇、十二醇、十三醇、十四醇、十五醇、十六醇、十七醇和十八醇等中的一种或多种。在一种优选的实施方式中,所述第一温度为110-190℃。

[0037] 在一种优选的实施方式中,所述第二温度为110-190℃。

[0038] 本实施例中,制备得到的无机半导体纳米晶为金属氧化物颗粒。优选的,所述金属氧化物颗粒选自ZnO颗粒、CdO颗粒、SnO颗粒或GeO颗粒,但不限于此。采用本实施例方法在较高的温度下成核,并通过控制粒径大小(优选为2-7nm),制备得到的所述无机半导体纳米晶,表面缺陷小,实现可见波段没有发射峰,不会干涉器件结构中发光层的发射。其中,所述较高的温度即为本实施例中的第三温度。优选的,所述第三温度为210-350℃。更优选的,所述第三温度为230-300℃。

[0039] 在一种优选的实施方式中,在第三温度下加热所述第一混合物,在加热过程中注入所述第二混合物进行半导体纳米晶的晶体生长,晶体生长完成后,在降温的过程中加入第三油溶性有机配体,使第三油溶性有机配体结合在半导体纳米晶表面,得到所述复合材料,其中所述第三油溶性有机配体为碳原子数大于等于8的硫醇,其中,所述第三温度高于所述第一温度和所述第二温度。

[0040] 在一种优选的实施方式中,所述掺杂金属盐选自Mg盐、Mn盐、Al盐、Y盐、V盐和Ni盐中的一种或多种,但不限于此。作为举例,所述Mg盐可以选自MgCl₂、MgI₂、Mg (NO₃)₂中的一种或多种,但不限于此; 所述Mn盐可以选自MnCl₂、MnI₂、Mn (NO₃)₂中的一种或多种,但不限于此; 所述Al盐可以选自AlCl₃、AlI₃、Al (CH₃COO)₃中的一种或多种,但不限于此; 所述Y盐可以选自YCl₂、Y (CH₃COO)₂、Y (NO₃)₂中的一种或多种,但不限于此; 所述V盐可以选自VC₂、V (CH₃COO)₂、V (NO₃)₂中的一种或多种,但不限于此; 所述Ni盐可以选自NiCl₂、Ni (CH₃COO)₂、Ni (NO₃)₂中的一种或多种,但不限于此。

[0041] 进一步在一种优选的实施方式中,所述复合材料中,所述无机半导体纳米晶选自ZnO颗粒或SnO颗粒,所述无机半导体纳米晶中含有金属掺杂元素Al、V或Y。这几种无机半导体纳米晶的HOMO能级能更好地与发光层量子点的HOMO能级相匹配,优选的掺杂离子能降低电子传输层向发光层的注入势垒,从而保证传输层材料与发光层材料之间电子传输的有效性。优选的,所述金属掺杂元素为Y。

[0042] 本发明实施例提供一种复合材料的制备方法,其中,包括步骤:

将掺杂金属盐、阳离子前驱体分散到溶剂中,在第一温度下加热,得到第一混合物,所述阳离子前驱体为金属卤化物;

将阴离子前驱体、第二油溶性有机配体分散到溶剂中,在第二温度下加热,得到第二混合物,所述阴离子前驱体为有机醇;

在第三温度下加热所述第一混合物,在加热过程中注入所述第二混合物进行半导体纳

米晶的晶体生长,得到所述复合材料,其中,所述第三温度高于所述第一温度和所述第二温度。

[0043] 本实施例用有机醇作为阴离子前驱物,含卤素的阳离子前驱物在高温下与有机醇发生醇解反应,反应得到金属氧化物半导体纳米晶;通过在阳离子前驱体溶液中加入掺杂金属盐,使得反应得到的金属氧化物无机半导体纳米晶中含有金属掺杂元素;含卤素的阳离子前驱物中的卤素离子和第二油溶性有机配体结合到金属氧化物半导体纳米晶表面。采用本实施例方法在较高的温度下成核,并通过控制粒径大小(优选为2-7nm),制备得到的所述无机半导体纳米晶,表面缺陷小,实现可见波段没有发射峰,不会干涉器件结构中发光层的发射。所述金属氧化物半导体纳米晶表面具有混合配体:卤素配体和第二油溶性有机配体,该第二油溶性有机配体使得复合材料为油溶性。所述复合材料中,卤素配体能够提高电子传输性能,油溶性有机配体能够有效降低电子传输速率,使材料本身的电子传输性能可调节,从而调节器件中电子传输速率与空穴传输速率,进而提高发光层的发光效率。由于油溶性有机配体的存在,能较大幅度的降低其电子传输性能,通过进一步掺杂金属元素,能降低电子传输层向发光层的注入势垒或形成多余的自由电子,可以适当提高电子传输性能,从而进一步调节器件中电子传输速率与空穴传输速率,进而进一步提高发光层的发光效率。

[0044] 在一种优选的实施方式中,所述金属卤化物选自:锌元素的氯化物、溴化物和碘化物中的一种或多种;或者,

 镉元素的氯化物、溴化物和碘化物中的一种或多种;或者,

 锡元素的氯化物、溴化物和碘化物中的一种或多种;或者,

 锗元素的氯化物、溴化物和碘化物中的一种或多种。作为举例,所述金属卤化物选自:ZnCl₂、ZnBr₂和ZnI₂等中的一种或多种;或者,CdCl₂、CdBr₂和CdI₂等中的一种或多种;或者,SnCl₂、SnBr₂和SnI₂等中的一种或多种;或者,GeCl₂、GeBr₂和GeI₂等中的一种或多种。

[0045] 进一步在一种优选的实施方式中,所述金属卤化物选自ZnCl₂、CdCl₂、SnCl₂和GeCl₂等中的一种。因为氯相对于溴、碘的原子半径小,在颗粒表面作为表面配体时,电子传输需要经过的距离短,这样可以提高电子传输性。

[0046] 在一种优选的实施方式中,所述第二油溶性有机配体选自取代或未取代的烷氨基膦、取代或未取代的烷氧基膦、取代或未取代的硅烷基膦和支链碳原子数大于等于4的烷基膦中的一种或多种。

[0047] 在一种优选的实施方式中,所述有机醇选自辛醇、壬醇、癸醇、十一醇、十二醇、十三醇、十四醇、十五醇、十六醇、十七醇和十八醇等中的一种或多种。

[0048] 在一种优选的实施方式中,所述第一温度为110-190℃。

[0049] 在一种优选的实施方式中,所述第二温度为110-190℃。

[0050] 本实施例中,制备得到的无机半导体纳米晶为金属氧化物颗粒。优选的,所述金属氧化物颗粒选自ZnO颗粒、CdO颗粒、SnO颗粒或GeO颗粒,但不限于此。采用本实施例方法在较高的温度下成核,并通过控制粒径大小(优选为2-7nm),制备得到的所述无机半导体纳米晶,表面缺陷小,实现可见波段没有发射峰,不会干涉器件结构中发光层的发射。其中,所述较高的温度即为本实施例中的第三温度。优选的,所述第三温度为210-350℃。更优选的,所述第三温度为230-300℃。

[0051] 在一种优选的实施方式中,在第三温度下加热所述第一混合物,在加热过程中注入所述第二混合物进行半导体纳米晶的晶体生长,晶体生长完成后,在降温的过程中加入第三油溶性有机配体,使第三油溶性有机配体结合在半导体纳米晶表面,得到所述复合材料,其中所述第三油溶性有机配体为碳原子数大于等于8的硫醇,其中,所述第三温度高于所述第一温度和所述第二温度。

[0052] 在一种优选的实施方式中,所述掺杂金属盐选自Mg盐、Mn盐、Al盐、Y盐、V盐和Ni盐中的一种或多种,但不限于此。作为举例,所述Mg盐可以选自MgCl₂、MgI₂、Mg (NO₃)₂中的一种或多种,但不限于此; 所述Mn盐可以选自MnCl₂、MnI₂、Mn (NO₃)₂中的一种或多种,但不限于此; 所述Al盐可以选自AlCl₃、AlI₃、Al (CH₃COO)₃中的一种或多种,但不限于此; 所述Y盐可以选自YCl₂、Y (CH₃COO)₂、Y (NO₃)₂中的一种或多种,但不限于此; 所述V盐可以选自VC₂、V (CH₃COO)₂、V (NO₃)₂中的一种或多种,但不限于此; 所述Ni盐可以选自NiCl₂、Ni (CH₃COO)₂、Ni (NO₃)₂中的一种或多种,但不限于此。

[0053] 进一步在一种优选的实施方式中,所述复合材料中,所述无机半导体纳米晶选自ZnO颗粒或SnO颗粒,所述无机半导体纳米晶中含有金属掺杂元素Al、V或Y。这几种无机半导体纳米晶的HOMO能级能更好地与发光层量子点的HOMO能级相匹配,优选的掺杂离子能降低电子传输层向发光层的注入势垒,从而保证传输层材料与发光层材料之间电子传输的有效性。优选的,所述金属掺杂元素为Y。

[0054] 本发明实施例提供一种复合材料的制备方法,其中,包括步骤:

将掺杂金属盐、阳离子前驱体和第一油溶性有机配体分散到溶剂中,在第一温度下加热,得到第一混合物,所述阳离子前驱体为金属卤化物;

将阴离子前驱体、第二油溶性有机配体分散到溶剂中,在第二温度下加热,得到第二混合物,所述阴离子前驱体为有机醇;

在第三温度下加热所述第一混合物,在加热过程中注入所述第二混合物进行半导体纳米晶的晶体生长,得到所述复合材料,其中,所述第三温度高于所述第一温度和所述第二温度。

[0055] 本实施例用有机醇作为阴离子前驱物,含卤素的阳离子前驱物在高温下与有机醇发生醇解反应,反应得到金属氧化物半导体纳米晶;通过在阳离子前驱体溶液中加入掺杂金属盐,使得反应得到的金属氧化物无机半导体纳米晶中含有金属掺杂元素;含卤素的阳离子前驱物中的卤素离子、第一油溶性有机配体和第二油溶性有机配体结合到金属氧化物半导体纳米晶表面。采用该方法反应得到的复合材料,尺寸小且均匀、表面缺陷少,在可见波段没有发射峰,不会干涉器件结构中发光层的发射。所述金属氧化物半导体纳米晶表面具有混合配体:卤素配体、第一油溶性有机配体和第二油溶性有机配体,该油溶性有机配体使得复合材料为油溶性。所述复合材料中,卤素配体能够提高电子传输性能,油溶性有机配体能够有效降低电子传输速率,使材料本身的电子传输性能可调节,从而调节器件中电子传输速率与空穴传输速率,进而提高发光层的发光效率。由于油溶性有机配体的存在,能较大幅度的降低其电子传输性能,通过进一步掺杂金属元素,能降低电子传输层向发光层的注入势垒或形成多余的自由电子,可以适当提高电子传输性能,从而进一步调节器件中电子传输速率与空穴传输速率,进而进一步提高发光层的发光效率。

[0056] 在一种优选的实施方式中,所述金属卤化物选自:锌元素的氯化物、溴化物和碘化

物中的一种或多种;或者,

镓元素的氯化物、溴化物和碘化物中的一种或多种;或者,

锡元素的氯化物、溴化物和碘化物中的一种或多种;或者,

锗元素的氯化物、溴化物和碘化物中的一种或多种。作为举例,所述金属卤化物选自: ZnCl₂、ZnBr₂和ZnI₂等中的一种或多种;或者,CdCl₂、CdBr₂和CdI₂等中的一种或多种;或者, SnCl₂、SnBr₂和SnI₂等中的一种或多种;或者,GeCl₂、GeBr₂和GeI₂等中的一种或多种。

[0057] 进一步在一种优选的实施方式中,所述金属卤化物选自ZnCl₂、CdCl₂、SnCl₂和GeCl₂等中的一种。因为氯相对于溴、碘的原子半径小,在颗粒表面作为表面配体时,电子传输需要经过的距离短,这样可以提高电子传输性。

[0058] 在一种优选的实施方式中,所述第一油溶性有机配体选自碳原子数大于等于8的有机羧酸、碳原子数大于等于8的有机磷酸、支链碳原子数大于等于4的仲胺或叔胺和碳原子数大于等于8的伯胺中的一种或多种;

和/或所述第二油溶性有机配体选自取代或未取代的烷氨基膦、取代或未取代的烷氧基膦、取代或未取代的硅烷基膦和支链碳原子数大于等于4的烷基膦中的一种或多种。

[0059] 进一步在一种优选的实施方式中,所述第一油溶性有机配体为碳原子数大于等于8的有机磷酸,所述第二油溶性有机配体为取代或未取代的烷氨基膦。因为有机磷酸与无机半导体纳米晶表面的阳离子以离子键结合,烷氨基膦与无机半导体纳米晶表面的阳离子能同时以P的孤电子对或-NH₂中的氢键结合,结合能力强,不易脱落,能保证复合材料的溶解性和传输性,且这两类配体与无机半导体纳米晶表面离子不会以-OH结合,不会发生水解。

[0060] 在一种优选的实施方式中,所述有机醇选自辛醇、壬醇、癸醇、十一醇、十二醇、十三醇、十四醇、十五醇、十六醇、十七醇和十八醇等中的一种或多种。

[0061] 在一种优选的实施方式中,所述第一温度为110-190℃。

[0062] 在一种优选的实施方式中,所述第二温度为110-190℃。

[0063] 本实施例中,制备得到的无机半导体纳米晶为金属氧化物颗粒。优选的,所述金属氧化物颗粒选自ZnO颗粒、CdO颗粒、SnO颗粒或GeO颗粒,但不限于此。采用本实施例方法在较高的温度下成核,并通过控制粒径大小(优选为2-7nm),制备得到的所述无机半导体纳米晶,表面缺陷小,实现可见波段没有发射峰,不会干涉器件结构中发光层的发射。优选的,所述第三温度为210-350℃。更优选的,所述第三温度为230-300℃。

[0064] 在一种优选的实施方式中,在第三温度下加热所述第一混合物,在加热过程中注入所述第二混合物进行半导体纳米晶的晶体生长,晶体生长完成后,在降温的过程中加入第三油溶性有机配体,使第三油溶性有机配体结合在半导体纳米晶表面,得到所述复合材料,其中所述第三油溶性有机配体为碳原子数大于等于8的硫醇,其中,所述第三温度高于所述第一温度和所述第二温度。本实施例中,用有机醇作为阴离子前驱物,含卤素的阳离子前驱物在高温下与有机醇发生醇解反应,反应得到金属氧化物半导体纳米晶,含卤素的阳离子前驱物中的卤素离子、第一油溶性有机配体、第二油溶性有机配体和第三油溶性有机配体结合到金属氧化物半导体纳米晶表面。

[0065] 进一步在一种优选的实施方式中,所述第一油溶性有机配体为碳原子数大于等于8的有机磷酸,所述第二油溶性有机配体为取代或未取代的烷氨基膦,所述第三油溶性有机配体为碳原子数大于等于8的硫醇。因为有机磷酸和硫醇类配体与无机半导体纳米晶表面

的阳离子分别以离子键和氢键结合,烷胺基膦与无机半导体纳米晶表面的阳离子能同时以P的孤电子对或-NH₂中的氢键结合,结合能力强,不易脱落,能保证复合材料的溶解性和传输性,且这几类配体与无机半导体纳米晶表面离子不会以-OH结合,不会发生水解。

[0066] 在一种优选的实施方式中,所述掺杂金属盐选自Mg盐、Mn盐、Al盐、Y盐、V盐和Ni盐中的一种或多种,但不限于此。作为举例,所述Mg盐可以选自MgCl₂、MgI₂、Mg (NO₃)₂中的一种或多种,但不限于此; 所述Mn盐可以选自MnCl₂、MnI₂、Mn (NO₃)₂中的一种或多种,但不限于此; 所述Al盐可以选自AlCl₃、AlI₃、Al (CH₃COO)₃中的一种或多种,但不限于此; 所述Y盐可以选自YCl₂、Y (CH₃COO)₂、Y (NO₃)₂中的一种或多种,但不限于此; 所述V盐可以选自VC1₂、V (CH₃COO)₂、V (NO₃)₂中的一种或多种,但不限于此; 所述Ni盐可以选自NiCl₂、Ni (CH₃COO)₂、Ni (NO₃)₂中的一种或多种,但不限于此。

[0067] 进一步在一种优选的实施方式中,所述复合材料中,所述无机半导体纳米晶选自ZnO颗粒或SnO颗粒,所述无机半导体纳米晶中含有金属掺杂元素Al、V或Y。这几种无机半导体纳米晶的HOMO能级能更好地与发光层量子点的HOMO能级相匹配,优选的掺杂离子能降低电子传输层向发光层的注入势垒,从而保证传输层材料与发光层材料之间电子传输的有效性。优选的,所述金属掺杂元素为Y。

[0068] 本发明实施例提供一种复合材料的制备方法,其中,包括步骤:

将掺杂金属盐、阳离子前驱体分散到溶剂中,在第一温度下加热,得到第一混合物,所述阳离子前驱体为金属卤化物;

将阴离子前驱体分散到溶剂中,在第二温度下加热,得到第二混合物,所述阴离子前驱体为有机醇;

在第三温度下加热所述第一混合物,在加热过程中注入所述第二混合物进行半导体纳米晶的晶体生长,晶体生长完成后,在降温的过程中加入第三油溶性有机配体,使第三油溶性有机配体结合在半导体纳米晶表面,得到所述复合材料,其中所述第三油溶性有机配体为碳原子数大于等于8的硫醇,其中,所述第三温度高于所述第一温度和所述第二温度。

[0069] 本实施例用有机醇作为阴离子前驱物,含卤素的阳离子前驱物在高温下与有机醇发生醇解反应,反应得到金属氧化物半导体纳米晶;通过在阳离子前驱体溶液中加入掺杂金属盐,使得反应得到的金属氧化物无机半导体纳米晶中含有金属掺杂元素;含卤素的阳离子前驱物中的卤素离子和第三油溶性有机配体结合到金属氧化物半导体纳米晶表面。采用本实施例方法在较高的温度下成核,并通过控制粒径大小(优选为2-7nm),制备得到的所述无机半导体纳米晶,表面缺陷小,实现可见波段没有发射峰,不会干涉器件结构中发光层的发射。所述金属氧化物半导体纳米晶表面具有混合配体:卤素配体和第三油溶性有机配体,该油溶性有机配体使得复合材料为油溶性。所述复合材料中,卤素配体能够提高电子传输性能,油溶性有机配体能够有效降低电子传输速率,使材料本身的电子传输性能可调节,从而调节器件中电子传输速率与空穴传输速率,进而提高发光层的发光效率。由于油溶性有机配体的存在,能较大幅度的降低其电子传输性能,通过进一步掺杂金属元素,能降低电子传输层向发光层的注入势垒或形成多余的自由电子,可以适当提高电子传输性能,从而进一步调节器件中电子传输速率与空穴传输速率,进而进一步提高发光层的发光效率。

[0070] 在一种优选的实施方式中,所述金属卤化物选自:锌元素的氯化物、溴化物和碘化物中的一种或多种;或者,

镉元素的氯化物、溴化物和碘化物中的一种或多种；或者，

锡元素的氯化物、溴化物和碘化物中的一种或多种；或者，

锗元素的氯化物、溴化物和碘化物中的一种或多种。作为举例，所述金属卤化物选自：ZnCl₂、ZnBr₂和ZnI₂等中的一种或多种；或者，CdCl₂、CdBr₂和CdI₂等中的一种或多种；或者，SnCl₂、SnBr₂和SnI₂等中的一种或多种；或者，GeCl₂、GeBr₂和GeI₂等中的一种或多种。

[0071] 进一步在一种优选的实施方式中，所述金属卤化物选自ZnCl₂、CdCl₂、SnCl₂和GeCl₂等中的一种。因为氯相对于溴、碘的原子半径小，在颗粒表面作为表面配体时，电子传输需要经过的距离短，这样可以提高电子传输性。

[0072] 在一种优选的实施方式中，所述有机醇选自辛醇、壬醇、癸醇、十一醇、十二醇、十三醇、十四醇、十五醇、十六醇、十七醇和十八醇等中的一种或多种。

[0073] 在一种优选的实施方式中，所述第一温度为110-190℃。

[0074] 在一种优选的实施方式中，所述第二温度为110-190℃。

[0075] 本实施例中，制备得到的无机半导体纳米晶为金属氧化物颗粒。优选的，所述金属氧化物颗粒选自ZnO颗粒、CdO颗粒、SnO颗粒或GeO颗粒，但不限于此。采用本实施例方法在较高的温度下成核，并通过控制粒径大小（优选为2-7nm），制备得到的所述无机半导体纳米晶，表面缺陷小，实现可见波段没有发射峰，不会干涉器件结构中发光层的发射。其中，所述较高的温度即为本实施例中的第三温度。优选的，所述第三温度为210-350℃。更优选的，所述第三温度为230-300℃。

[0076] 在一种优选的实施方式中，所述掺杂金属盐选自Mg盐、Mn盐、Al盐、Y盐、V盐和Ni盐中的一种或多种，但不限于此。作为举例，所述Mg盐可以选自MgCl₂、MgI₂、Mg (NO₃)₂中的一种或多种，但不限于此；所述Mn盐可以选自MnCl₂、MnI₂、Mn (NO₃)₂中的一种或多种，但不限于此；所述Al盐可以选自AlCl₃、AlI₃、Al (CH₃COO)₃中的一种或多种，但不限于此；所述Y盐可以选自YCl₂、Y (CH₃COO)₂、Y (NO₃)₂中的一种或多种，但不限于此；所述V盐可以选自VCl₂、V (CH₃COO)₂、V (NO₃)₂中的一种或多种，但不限于此；所述Ni盐可以选自NiCl₂、Ni (CH₃COO)₂、Ni (NO₃)₂中的一种或多种，但不限于此。

[0077] 进一步在一种优选的实施方式中，所述复合材料中，所述无机半导体纳米晶选自ZnO颗粒或SnO颗粒，所述无机半导体纳米晶中含有金属掺杂元素Al、V或Y。这几种无机半导体纳米晶的HOMO能级能更好地与发光层量子点的HOMO能级相匹配，优选的掺杂离子能降低电子传输层向发光层的注入势垒，从而保证传输层材料与发光层材料之间电子传输的有效性。优选的，所述金属掺杂元素为Y。

[0078] 本发明实施例提供一种复合材料的制备方法，其中，包括步骤：

将掺杂金属盐、阳离子前驱体、第一油溶性有机配体分散到溶剂中，在第一温度下加热，得到第一混合物，所述阳离子前驱体为金属卤化物；

将阴离子前驱体分散到溶剂中，在第二温度下加热，得到第二混合物，所述阴离子前驱体为碳原子数大于等于8的硫醇和/或硫单质；

在第三温度下加热所述第一混合物，在加热过程中注入所述第二混合物进行半导体纳米晶的晶体生长，得到所述复合材料，其中，所述第三温度高于所述第一温度和所述第二温度。

[0079] 本实施例中，含卤素的阳离子前驱物与含硫的阴离子前驱体在高温下发生反应，

得到金属硫化物半导体纳米晶；通过在阳离子前驱体溶液中加入掺杂金属盐，使得反应得到的金属硫化物无机半导体纳米晶中含有金属掺杂元素；含卤素的阳离子前驱物中的卤素离子和第一油溶性有机配体结合到金属硫化物半导体纳米晶表面。采用本实施例方法在较高的温度下成核，并通过控制粒径大小（优选为2-7nm），制备得到的所述无机半导体纳米晶，表面缺陷小，实现可见波段没有发射峰，不会干涉器件结构中发光层的发射。所述金属硫化物半导体纳米晶表面具有混合配体：卤素配体和第一油溶性有机配体，该油溶性有机配体使得复合材料为油溶性。所述复合材料中，卤素配体能够提高电子传输性能，油溶性有机配体能够有效降低电子传输速率，使材料本身的电子传输性能可调节，从而调节器件中电子传输速率与空穴传输速率，进而提高发光层的发光效率。由于油溶性有机配体的存在，能较大幅度的降低其电子传输性能，通过进一步掺杂金属元素，能降低电子传输层向发光层的注入势垒或形成多余的自由电子，可以适当提高电子传输性能，从而进一步调节器件中电子传输速率与空穴传输速率，进而进一步提高发光层的发光效率。

[0080] 在一种实施方式中，所述阴离子前驱体为碳原子数大于等于8的硫醇。含卤素的阳离子前驱物与硫醇在高温下发生醇解反应，得到金属硫化物半导体纳米晶；通过在阳离子前驱体溶液中加入掺杂金属盐，使得反应得到的金属硫化物无机半导体纳米晶中含有金属掺杂元素；含卤素的阳离子前驱物中的卤素离子和第一油溶性有机配体结合到金属硫化物半导体纳米晶表面。此外，过量的硫醇也能结合到金属硫化物半导体纳米晶表面作为表面配体。其中，当加入的硫醇使用量大于金属硫化物半导体纳米晶生长成核的使用量时，表示硫醇过量。

[0081] 在另一种实施方式中，所述阴离子前驱体为硫单质。其中所述硫单质是与非配位溶剂混合后以硫-非配位溶剂的形式加入的。将所述硫单质分散在非配位溶剂中，以形成均匀液体，方便后续注入。含卤素的阳离子前驱物与硫单质在高温下发生反应，得到金属硫化物半导体纳米晶；通过在阳离子前驱体溶液中加入掺杂金属盐，使得反应得到的金属硫化物无机半导体纳米晶中含有金属掺杂元素；含卤素的阳离子前驱物中的卤素离子和第一油溶性有机配体结合到金属硫化物半导体纳米晶表面。

[0082] 在一种优选的实施方式中，所述硫-非配位溶剂选自硫-十二烯、硫-十四烯、硫-十六烯、硫-十八烯中的一种或多种。

[0083] 在又一种实施方式中，所述阴离子前驱体为碳原子数大于等于8的硫醇和硫单质。其中所述硫单质是与非配位溶剂混合后以硫-非配位溶剂的形式加入的。将所述硫单质分散在非配位溶剂中，以形成均匀液体，方便后续注入。含卤素的阳离子前驱物与硫醇和硫单质在高温下发生反应，得到金属硫化物半导体纳米晶；通过在阳离子前驱体溶液中加入掺杂金属盐，使得反应得到的金属硫化物无机半导体纳米晶中含有金属掺杂元素；含卤素的阳离子前驱物中的卤素离子和第一油溶性有机配体结合到金属硫化物半导体纳米晶表面。此外，过量的硫醇也能结合到金属硫化物半导体纳米晶表面作为表面配体。其中，当加入的硫醇使用量大于金属硫化物半导体纳米晶生长成核的使用量时，表示硫醇过量。

[0084] 在一种优选的实施方式中，所述硫-非配位溶剂选自硫-十二烯、硫-十四烯、硫-十六烯、硫-十八烯中的一种或多种。

[0085] 在一种优选的实施方式中，所述碳原子数大于等于8的硫醇选自辛硫醇、壬硫醇、癸硫醇、十一硫醇、十二硫醇、十三硫醇、十四硫醇、十五硫醇、十六硫醇、十七硫醇和十八硫

醇中的一种或多种。

[0086] 在一种优选的实施方式中,所述金属卤化物选自:锌元素的氯化物、溴化物和碘化物中的一种或多种;或者,

锡元素的氯化物、溴化物和碘化物中的一种或多种;或者,

锗元素的氯化物、溴化物和碘化物中的一种或多种。作为举例,所述金属卤化物选自:ZnCl₂、ZnBr₂和ZnI₂等中的一种或多种;或者,SnCl₂、SnBr₂和SnI₂等中的一种或多种;或者,GeCl₂、GeBr₂和GeI₂等中的一种或多种。

[0087] 进一步在一种优选的实施方式中,所述金属卤化物选自ZnCl₂、SnCl₂和GeCl₂等中的一种。因为氯相对于溴、碘的原子半径小,在颗粒表面作为表面配体时,电子传输需要经过的距离短,这样可以提高电子传输性。

[0088] 在一种优选的实施方式中,所述第一油溶性有机配体选自碳原子数大于等于8的有机羧酸、碳原子数大于等于8的有机磷酸、支链碳原子数大于等于4的仲胺或叔胺和碳原子数大于等于8的伯胺中的一种或多种。

[0089] 在一种优选的实施方式中,所述第一温度为110-190℃。

[0090] 在一种优选的实施方式中,所述第二温度为110-190℃。

[0091] 本实施例中,制备得到的无机半导体纳米晶为金属硫化物颗粒。优选的,所述金属硫化物颗粒选自ZnS颗粒、SnS颗粒或GeS颗粒,但不限于此。采用本实施例方法在较高的温度下成核,并通过控制粒径大小(优选为2-7nm),制备得到的所述无机半导体纳米晶,表面缺陷小,实现可见波段没有发射峰,不会干涉器件结构中发光层的发射。其中,所述较高的温度即为本实施例中的第三温度。优选的,所述第三温度为210-350℃。更优选的,所述第三温度为230-300℃。

[0092] 在一种优选的实施方式中,所述掺杂金属盐选自Mg盐、Mn盐、Al盐、Y盐、V盐和Ni盐中的一种或多种,但不限于此。作为举例,所述Mg盐可以选自MgCl₂、MgI₂、Mg (NO₃)₂中的一种或多种,但不限于此;所述Mn盐可以选自MnCl₂、MnI₂、Mn (NO₃)₂中的一种或多种,但不限于此;所述Al盐可以选自AlCl₃、AlI₃、Al (CH₃COO)₃中的一种或多种,但不限于此;所述Y盐可以选自YCl₂、Y (CH₃COO)₂、Y (NO₃)₂中的一种或多种,但不限于此;所述V盐可以选自VCl₂、V (CH₃COO)₂、V (NO₃)₂中的一种或多种,但不限于此;所述Ni盐可以选自NiCl₂、Ni (CH₃COO)₂、Ni (NO₃)₂中的一种或多种,但不限于此。

[0093] 进一步在一种优选的实施方式中,所述复合材料中,所述无机半导体纳米晶选自ZnS颗粒,所述无机半导体纳米晶中含有金属掺杂元素Al、V或Y。这种无机半导体纳米晶的HOMO能级能更好地与发光层量子点的HOMO能级相匹配,优选的掺杂离子能降低电子传输层向发光层的注入势垒,从而保证传输层材料与发光层材料之间电子传输的有效性。优选的,所述金属掺杂元素为Y。

[0094] 本发明实施例提供一种复合材料的制备方法,其中,包括步骤:

将掺杂金属盐、阳离子前驱体分散到溶剂中,在第一温度下加热,得到第一混合物,所述阳离子前驱体为金属卤化物;

将阴离子前驱体和第二油溶性有机配体分散到溶剂中,在第二温度下加热,得到第二混合物,所述阴离子前驱体为碳原子数大于等于8的硫醇和/或硫单质;

在第三温度下加热所述第一混合物,在加热过程中注入所述第二混合物进行半导体纳

米晶的晶体生长,得到所述复合材料,其中,所述第三温度高于所述第一温度和所述第二温度。

[0095] 本实施例中,含卤素的阳离子前驱物与含硫的阴离子前驱体在高温下发生反应,得到金属硫化物半导体纳米晶;通过在阳离子前驱体溶液中加入掺杂金属盐,使得反应得到的金属硫化物无机半导体纳米晶中含有金属掺杂元素;含卤素的阳离子前驱物中的卤素离子和第二油溶性有机配体结合到金属硫化物半导体纳米晶表面。采用本实施例方法在较高的温度下成核,并通过控制粒径大小(优选为2-7nm),制备得到的所述无机半导体纳米晶,表面缺陷小,实现可见波段没有发射峰,不会干涉器件结构中发光层的发射。所述金属硫化物半导体纳米晶表面具有混合配体:卤素配体和第二油溶性有机配体,该油溶性有机配体使得复合材料为油溶性。所述复合材料中,卤素配体能够提高电子传输性能,油溶性有机配体能够有效降低电子传输速率,使材料本身的电子传输性能可调节,从而调节器件中电子传输速率与空穴传输速率,进而提高发光层的发光效率。由于油溶性有机配体的存在,能较大幅度的降低其电子传输性能,通过进一步掺杂金属元素,能降低电子传输层向发光层的注入势垒或形成多余的自由电子,可以适当提高电子传输性能,从而进一步调节器件中电子传输速率与空穴传输速率,进而进一步提高发光层的发光效率。

[0096] 在一种实施方式中,所述阴离子前驱体为碳原子数大于等于8的硫醇。含卤素的阳离子前驱物与硫醇在高温下发生醇解反应,得到金属硫化物半导体纳米晶;通过在阳离子前驱体溶液中加入掺杂金属盐,使得反应得到的金属硫化物无机半导体纳米晶中含有金属掺杂元素;含卤素的阳离子前驱物中的卤素离子和第二油溶性有机配体结合到金属硫化物半导体纳米晶表面。此外,过量的硫醇也能结合到金属硫化物半导体纳米晶表面作为表面配体。其中,当加入的硫醇使用量大于金属硫化物半导体纳米晶生长成核的使用量时,表示硫醇过量。

[0097] 在另一种实施方式中,所述阴离子前驱体为硫单质。其中所述硫单质与第二油溶性有机配体混合后,形成的硫离子与阳离子前驱物中的金属离子在高温下发生反应,成核得到硫化物半导体纳米晶;通过在阳离子前驱体溶液中加入掺杂金属盐,使得反应得到的金属硫化物无机半导体纳米晶中含有金属掺杂元素;含卤素的阳离子前驱物中的卤素离子和第二油溶性有机配体会结合到金属硫化物半导体纳米晶表面。

[0098] 在又一种实施方式中,所述阴离子前驱体为碳原子数大于等于8的硫醇和硫单质。其中所述硫单质与第二油溶性有机配体混合后,形成的硫离子和硫醇与阳离子前驱物中的金属离子在高温下发生反应,成核得到硫化物半导体纳米晶;通过在阳离子前驱体溶液中加入掺杂金属盐,使得反应得到的金属硫化物无机半导体纳米晶中含有金属掺杂元素;含卤素的阳离子前驱物中的卤素离子和第二油溶性有机配体会结合到金属硫化物半导体纳米晶表面。此外,过量的硫醇也能结合到金属硫化物半导体纳米晶表面作为表面配体。其中,当加入的硫醇使用量大于金属硫化物半导体纳米晶生长成核的使用量时,表示硫醇过量。

[0099] 在一种优选的实施方式中,所述碳原子数大于等于8的硫醇选自辛硫醇、壬硫醇、癸硫醇、十一硫醇、十二硫醇、十三硫醇、十四硫醇、十五硫醇、十六硫醇、十七硫醇和十八硫醇中的一种或多种。

[0100] 在一种优选的实施方式中,所述金属卤化物选自:锌元素的氯化物、溴化物和碘化

物中的一种或多种；或者，

锡元素的氯化物、溴化物和碘化物中的一种或多种；或者，

锗元素的氯化物、溴化物和碘化物中的一种或多种。作为举例，所述金属卤化物选自：ZnCl₂、ZnBr₂和ZnI₂等中的一种或多种；或者，SnCl₂、SnBr₂和SnI₂等中的一种或多种；或者，GeCl₂、GeBr₂和GeI₂等中的一种或多种。

[0101] 进一步在一种优选的实施方式中，所述金属卤化物选自ZnCl₂、SnCl₂和GeCl₂等中的一种。因为氯相对于溴、碘的原子半径小，在颗粒表面作为表面配体时，电子传输需要经过的距离短，这样可以提高电子传输性。

[0102] 在一种优选的实施方式中，所述第二油溶性有机配体选自取代或未取代的烷胺基膦、取代或未取代的烷氧基膦、取代或未取代的硅烷基膦和支链碳原子数大于等于4的烷基膦中的一种或多种。

[0103] 进一步在一种优选的具体实施方式中，所述第二油溶性有机配体为取代或未取代的烷胺基膦。其中取代或未取代的烷胺基膦与颗粒表面的阳离子能同时以P的孤电子对或-NH₂中的氢键结合，且卤素配体的离子键较强，与颗粒表面结合较强，不易脱落。另外烷胺基膦、碘配体与金属硫化物颗粒结合时，无-OH与金属硫化物颗粒表面结合，不会造成金属硫化物颗粒的水解或氧化。

[0104] 在一种优选的实施方式中，所述第一温度为110-190℃。

[0105] 在一种优选的实施方式中，所述第二温度为110-190℃。

[0106] 本实施例中，制备得到的无机半导体纳米晶为金属硫化物颗粒。优选的，所述金属硫化物颗粒选自ZnS颗粒、SnS颗粒或GeS颗粒，但不限于此。上述无机半导体纳米晶在小粒径时(2-7nm)，主要靠缺陷态发光。采用本实施例方法在较高的温度下成核，并通过控制粒径大小(优选为2-7nm)，制备得到的所述无机半导体纳米晶，表面缺陷小，实现可见波段没有发射峰，不会干涉器件结构中发光层的发射。其中，所述较高的温度即为本实施例中的第三温度。优选的，所述第三温度为210-350℃。更优选的，所述第三温度为230-300℃。

[0107] 在一种优选的实施方式中，所述掺杂金属盐选自Mg盐、Mn盐、Al盐、Y盐、V盐和Ni盐中的一种或多种，但不限于此。作为举例，所述Mg盐可以选自MgCl₂、MgI₂、Mg (NO₃)₂中的一种或多种，但不限于此；所述Mn盐可以选自MnCl₂、MnI₂、Mn (NO₃)₂中的一种或多种，但不限于此；所述Al盐可以选自AlCl₃、AlI₃、Al (CH₃COO)₃中的一种或多种，但不限于此；所述Y盐可以选自YCl₂、Y (CH₃COO)₂、Y (NO₃)₂中的一种或多种，但不限于此；所述V盐可以选自VC₁₂、V (CH₃COO)₂、V (NO₃)₂中的一种或多种，但不限于此；所述Ni盐可以选自NiCl₂、Ni (CH₃COO)₂、Ni (NO₃)₂中的一种或多种，但不限于此。

[0108] 进一步在一种优选的实施方式中，所述复合材料中，所述无机半导体纳米晶选自ZnS颗粒，所述无机半导体纳米晶中含有金属掺杂元素Al、V或Y。这种无机半导体纳米晶的HOMO能级能更好地与发光层量子点的HOMO能级相匹配，优选的掺杂离子能降低电子传输层向发光层的注入势垒，从而保证传输层材料与发光层材料之间电子传输的有效性。优选的，所述金属掺杂元素为Y。

[0109] 本发明实施例提供一种复合材料的制备方法，其中，包括步骤：

将掺杂金属盐、阳离子前驱体和第一油溶性有机配体分散到溶剂中，在第一温度下加热，得到第一混合物，所述阳离子前驱体为金属卤化物；

将阴离子前驱体和第二油溶性有机配体分散到溶剂中,在第二温度下加热,得到第二混合物,所述阴离子前驱体为碳原子数大于等于8的硫醇和/或硫单质;

在第三温度下加热所述第一混合物,在加热过程中注入所述第二混合物进行半导体纳米晶的晶体生长,得到所述复合材料,其中,所述第三温度高于所述第一温度和所述第二温度。

[0110] 本实施例中,含卤素的阳离子前驱物与含硫的阴离子前驱体在高温下发生反应,得到金属硫化物半导体纳米晶;通过在阳离子前驱体溶液中加入掺杂金属盐,使得反应得到的金属硫化物无机半导体纳米晶中含有金属掺杂元素;含卤素的阳离子前驱物中的卤素离子、第一油溶性有机配体和第二油溶性有机配体结合到金属硫化物半导体纳米晶表面。这类高温下反应得到的复合材料,尺寸小且均匀、表面缺陷少,在可见波段没有发射峰,不会干涉器件结构中发光层的发射。所述金属硫化物半导体纳米晶表面具有混合配体:卤素配体、第一油溶性有机配体和第二油溶性有机配体,该油溶性有机配体使得复合材料依然为油溶性。所述复合材料中,卤素配体能够提高电子传输性能,油溶性有机配体能够有效降低电子传输速率,使材料本身的电子传输性可调节,从而调节器件中电子传输速率与空穴传输速率,进而提高发光层的发光效率。由于油溶性有机配体的存在,能较大幅度的降低其电子传输性能,通过进一步掺杂金属元素,能降低电子传输层向发光层的注入势垒或形成多余的自由电子,可以适当提高电子传输性能,从而进一步调节器件中电子传输速率与空穴传输速率,进而进一步提高发光层的发光效率。

[0111] 在一种实施方式中,所述阴离子前驱体为碳原子数大于等于8的硫醇。含卤素的阳离子前驱物与硫醇在高温下发生醇解反应,得到金属硫化物半导体纳米晶;通过在阳离子前驱体溶液中加入掺杂金属盐,使得反应得到的金属硫化物无机半导体纳米晶中含有金属掺杂元素;含卤素的阳离子前驱物中的卤素离子、第一油溶性有机配体和第二油溶性有机配体结合到金属硫化物半导体纳米晶表面。此外,过量的硫醇也能结合到金属硫化物半导体纳米晶表面作为表面配体。其中,当加入的硫醇使用量大于金属硫化物半导体纳米晶生长成核的使用量时,表示硫醇过量。

[0112] 在另一种实施方式中,所述阴离子前驱体为硫单质。其中所述硫单质与第二油溶性有机配体混合后,形成的硫离子与阳离子前驱物中的金属离子在高温下发生反应,成核得到硫化物半导体纳米晶;通过在阳离子前驱体溶液中加入掺杂金属盐,使得反应得到的金属硫化物无机半导体纳米晶中含有金属掺杂元素;含卤素的阳离子前驱物中的卤素离子、第一油溶性有机配体和第二油溶性有机配体会结合到金属硫化物半导体纳米晶表面。

[0113] 在又一种实施方式中,所述阴离子前驱体为碳原子数大于等于8的硫醇和硫单质。其中所述硫单质与第二油溶性有机配体混合后,形成的硫离子和硫醇与阳离子前驱物中的金属离子在高温下发生反应,成核得到硫化物半导体纳米晶;通过在阳离子前驱体溶液中加入掺杂金属盐,使得反应得到的金属硫化物无机半导体纳米晶中含有金属掺杂元素;含卤素的阳离子前驱物中的卤素离子、第一油溶性有机配体和第二油溶性有机配体会结合到金属硫化物半导体纳米晶表面。此外,过量的硫醇也能结合到金属硫化物半导体纳米晶表面作为表面配体。其中,当加入的硫醇使用量大于金属硫化物半导体纳米晶生长成核的使用量时,表示硫醇过量。

[0114] 在一种优选的实施方式中,所述碳原子数大于等于8的硫醇可以选自辛硫醇、壬硫

醇、癸硫醇、十一硫醇、十二硫醇、十三硫醇、十四硫醇、十五硫醇、十六硫醇、十七硫醇和十八硫醇中的一种或多种。

[0115] 在一种优选的实施方式中,所述第一油溶性有机配体选自碳原子数大于等于8的有机羧酸、碳原子数大于等于8的有机磷酸、支链碳原子数大于等于4的仲胺或叔胺和碳原子数大于等于8的伯胺中的一种或多种;

和/或所述第二油溶性有机配体选自取代或未取代的烷氨基膦、取代或未取代的烷氧基膦、取代或未取代的硅烷基膦和支链碳原子数大于等于4的烷基膦中的一种或多种。

[0116] 进一步在一种优选的实施方式中,所述第一油溶性有机配体为碳原子数大于等于8的有机磷酸,所述第二油溶性有机配体为取代或未取代的烷氨基膦。因为有机磷酸与无机半导体纳米晶表面的阳离子以离子键结合,烷氨基膦与无机半导体纳米晶表面的阳离子能同时以P的孤电子对或-NH₂中的氢键结合,结合能力强,不易脱落,能保证复合材料的溶解性和传输性,且这两类配体与无机半导体纳米晶表面离子不会以-OH结合,不会发生水解。

[0117] 进一步在一种优选的实施方式中,所述阴离子前驱体为碳原子数大于等于8的硫醇或硫醇和硫单质,加入的硫醇的使用量大于半导体纳米晶成核的使用量,所述第一油溶性有机配体为碳原子数大于等于8的有机磷酸,所述第二油溶性有机配体为取代或未取代的烷氨基膦。其中,当加入的硫醇使用量大于金属硫化物半导体纳米晶生长成核的使用量时,表示硫醇过量。过量的硫醇也能结合到金属硫化物半导体纳米晶表面作为表面配体。因为有机磷酸和硫醇类配体与无机半导体纳米晶表面的阳离子分别以离子键和氢键结合,烷氨基膦与无机半导体纳米晶表面的阳离子能同时以P的孤电子对或-NH₂中的氢键结合,结合能力强,不易脱落,能保证复合材料的溶解性和传输性,且这几类配体与无机半导体纳米晶表面离子不会以-OH结合,不会发生水解。

[0118] 在一种优选的实施方式中,所述第一温度为110-190℃。

[0119] 在一种优选的实施方式中,所述第二温度为110-190℃。

[0120] 本实施例中,制备得到的无机半导体纳米晶为金属硫化物颗粒。优选的,所述金属硫化物颗粒选自ZnS颗粒、SnS颗粒或GeS颗粒,但不限于此。采用本实施例方法在较高的温度下成核,并通过控制粒径大小(优选为2-7nm),制备得到的所述无机半导体纳米晶,表面缺陷小,实现可见波段没有发射峰,不会干涉器件结构中发光层的发射。其中,所述较高的温度即为本实施例中的第三温度。优选的,所述第三温度为210-350℃。更优选的,所述第三温度为230-300℃。

[0121] 在一种优选的实施方式中,所述掺杂金属盐选自Mg盐、Mn盐、Al盐、Y盐、V盐和Ni盐中的一种或多种,但不限于此。作为举例,所述Mg盐可以选自MgCl₂、MgI₂、Mg (NO₃)₂中的一种或多种,但不限于此; 所述Mn盐可以选自MnCl₂、MnI₂、Mn (NO₃)₂中的一种或多种,但不限于此; 所述Al盐可以选自AlCl₃、AlI₃、Al (CH₃COO)₃中的一种或多种,但不限于此; 所述Y盐可以选自YCl₂、Y (CH₃COO)₂、Y (NO₃)₂中的一种或多种,但不限于此; 所述V盐可以选自VCl₂、V (CH₃COO)₂、V (NO₃)₂中的一种或多种,但不限于此; 所述Ni盐可以选自NiCl₂、Ni (CH₃COO)₂、Ni (NO₃)₂中的一种或多种,但不限于此。

[0122] 进一步在一种优选的实施方式中,所述复合材料中,所述无机半导体纳米晶选自ZnS颗粒,所述无机半导体纳米晶中含有金属掺杂元素Al、V或Y。这种无机半导体纳米晶的HOMO能级能更好地与发光层量子点的HOMO能级相匹配,优选的掺杂离子能降低电子传输层

向发光层的注入势垒,从而保证传输层材料与发光层材料之间电子传输的有效性。优选的,所述金属掺杂元素为Y。

[0123] 本发明实施例提供一种复合材料的制备方法,其中,包括步骤:

将掺杂金属盐、阳离子前驱体分散到溶剂中,在第一温度下加热,得到第一混合物,所述阳离子前驱体为金属卤化物;

将阴离子前驱体分散到溶剂中,在第二温度下加热,得到第二混合物,所述阴离子前驱体为碳原子数大于等于8的硫醇和/或硫单质;

在第三温度下加热所述第一混合物,在加热过程中注入所述第二混合物进行半导体纳米晶的晶体生长,晶体生长完成后,在降温的过程中加入第三油溶性有机配体,使第三油溶性有机配体结合在半导体纳米晶表面,得到所述复合材料,其中所述第三油溶性有机配体为碳原子数大于等于8的硫醇,其中,所述第三温度高于所述第一温度和所述第二温度。

[0124] 本实施例中,含卤素的阳离子前驱物与含硫的阴离子前驱体在高温下发生反应,得到金属硫化物半导体纳米晶;通过在阳离子前驱体溶液中加入掺杂金属盐,使得反应得到的金属硫化物无机半导体纳米晶中含有金属掺杂元素;含卤素的阳离子前驱物中的卤素离子和第三油溶性有机配体结合到金属硫化物半导体纳米晶表面。这类高温下反应得到的复合材料,尺寸小且均匀、表面缺陷少,在可见波段没有发射峰,不会干涉器件结构中发光层的发射。所述金属硫化物半导体纳米晶表面具有混合配体:卤素配体和油溶性有机配体,该油溶性有机配体使得复合材料为油溶性。所述复合材料中,卤素配体能够提高电子传输性能,油溶性有机配体能够有效降低电子传输速率,使材料本身的电子传输性能可调节,从而调节器件中电子传输速率与空穴传输速率,进而提高发光层的发光效率。由于油溶性有机配体的存在,能较大幅度的降低其电子传输性能,通过进一步掺杂金属元素,能降低电子传输层向发光层的注入势垒或形成多余的自由电子,可以适当提高电子传输性能,从而进一步调节器件中电子传输速率与空穴传输速率,进而进一步提高发光层的发光效率。

[0125] 在一种实施方式中,所述阴离子前驱体为碳原子数大于等于8的硫醇。含卤素的阳离子前驱物与硫醇在高温下发生醇解反应,得到金属硫化物半导体纳米晶;通过在阳离子前驱体溶液中加入掺杂金属盐,使得反应得到的金属硫化物无机半导体纳米晶中含有金属掺杂元素;含卤素的阳离子前驱物中的卤素离子和第三油溶性有机配体结合到金属硫化物半导体纳米晶表面。此外,过量的硫醇也能结合到金属硫化物半导体纳米晶表面作为表面配体。其中,当加入的硫醇使用量大于金属硫化物半导体纳米晶生长成核的使用量时,表示硫醇过量。

[0126] 在另一种实施方式中,所述阴离子前驱体为硫单质。其中所述硫单质是与非配位溶剂混合后以硫-非配位溶剂的形式加入的。将所述硫单质分散在非配位溶剂中,以形成均匀液体,方便后续注入。含卤素的阳离子前驱物与硫单质在高温下发生反应,得到金属硫化物半导体纳米晶;通过在阳离子前驱体溶液中加入掺杂金属盐,使得反应得到的金属硫化物无机半导体纳米晶中含有金属掺杂元素;含卤素的阳离子前驱物中的卤素离子和第三油溶性有机配体结合到金属硫化物半导体纳米晶表面。

[0127] 在一种优选的实施方式中,所述硫-非配位溶剂选自硫-十二烯、硫-十四烯、硫-十六烯、硫-十八烯中的一种或多种。

[0128] 在又一种实施方式中,所述阴离子前驱体为碳原子数大于等于8的硫醇和硫单质。

其中所述硫单质是与非配位溶剂混合后以硫-非配位溶剂的形式加入的。将所述硫单质分散在非配位溶剂中,以形成均匀液体,方便后续注入。含卤素的阳离子前驱物与硫醇和硫单质在高温下发生反应,得到金属硫化物半导体纳米晶;通过在阳离子前驱体溶液中加入掺杂金属盐,使得反应得到的金属硫化物无机半导体纳米晶中含有金属掺杂元素;含卤素的阳离子前驱物中的卤素离子和第三油溶性有机配体结合到金属硫化物半导体纳米晶表面。此外,过量的硫醇也能结合到金属硫化物半导体纳米晶表面作为表面配体。其中,当加入的硫醇使用量大于金属硫化物半导体纳米晶生长成核的使用量时,表示硫醇过量。

[0129] 在一种优选的实施方式中,所述硫-非配位溶剂选自硫-十二烯、硫-十四烯、硫-十六烯、硫-十八烯中的一种或多种。

[0130] 在一种优选的实施方式中,所述碳原子数大于等于8的硫醇可以选自辛硫醇、壬硫醇、癸硫醇、十一硫醇、十二硫醇、十三硫醇、十四硫醇、十五硫醇、十六硫醇、十七硫醇和十八硫醇中的一种或多种。

[0131] 在一种优选的实施方式中,所述金属卤化物选自:锌元素的氯化物、溴化物和碘化物中的一种或多种;或者,

锡元素的氯化物、溴化物和碘化物中的一种或多种;或者,

锗元素的氯化物、溴化物和碘化物中的一种或多种。作为举例,所述金属卤化物选自:ZnCl₂、ZnBr₂和ZnI₂等中的一种或多种;或者,SnCl₂、SnBr₂和SnI₂等中的一种或多种;或者,GeCl₂、GeBr₂和GeI₂等中的一种或多种。

[0132] 进一步在一种优选的实施方式中,所述金属卤化物选自ZnCl₂、SnCl₂和GeCl₂等中的一种。因为氯相对于溴、碘的原子半径小,在颗粒表面作为表面配体时,电子传输需要经过的距离短,这样可以提高电子传输性。

[0133] 在一种优选的实施方式中,所述第一温度为110-190℃。

[0134] 在一种优选的实施方式中,所述第二温度为110-190℃。

[0135] 本实施例中,制备得到的无机半导体纳米晶为金属硫化物颗粒。优选的,所述金属硫化物颗粒选自ZnS颗粒、SnS颗粒或GeS颗粒,但不限于此。采用本实施例方法在较高的温度下成核,并通过控制粒径大小(优选为2-7nm),制备得到的所述无机半导体纳米晶,表面缺陷小,实现可见波段没有发射峰,不会干涉器件结构中发光层的发射。其中,所述较高的温度即为本实施例中的第三温度。优选的,所述第三温度为210-350℃。更优选的,所述第三温度为230-300℃。

[0136] 在一种优选的实施方式中,所述掺杂金属盐选自Mg盐、Mn盐、Al盐、Y盐、V盐和Ni盐中的一种或多种,但不限于此。作为举例,所述Mg盐可以选自MgCl₂、MgI₂、Mg (NO₃)₂中的一种或多种,但不限于此;所述Mn盐可以选自MnCl₂、MnI₂、Mn (NO₃)₂中的一种或多种,但不限于此;所述Al盐可以选自AlCl₃、AlI₃、Al (CH₃COO)₃中的一种或多种,但不限于此;所述Y盐可以选自YCl₂、Y (CH₃COO)₂、Y (NO₃)₂中的一种或多种,但不限于此;所述V盐可以选自VCl₂、V (CH₃COO)₂、V (NO₃)₂中的一种或多种,但不限于此;所述Ni盐可以选自NiCl₂、Ni (CH₃COO)₂、Ni (NO₃)₂中的一种或多种,但不限于此。

[0137] 进一步在一种优选的实施方式中,所述复合材料中,所述无机半导体纳米晶选自ZnS颗粒,所述无机半导体纳米晶中含有金属掺杂元素Al、V或Y。这种无机半导体纳米晶的HOMO能级能更好地与发光层量子点的HOMO能级相匹配,优选的掺杂离子能降低电子传输层

向发光层的注入势垒,从而保证传输层材料与发光层材料之间电子传输的有效性。优选的,所述金属掺杂元素为Y。

[0138] 下面通过实施例对本发明进行详细说明。

[0139] 实施例1

本实施例复合材料(表面配体为十八烯酸、十二硫醇和Cl⁻的Y掺杂的ZnO颗粒)的制备步骤如下:

阳离子前驱体溶液制备:取0.4mmol Y(CH₃COO)₂、4mmol ZnCl₂与10mmol十八烯酸、10mL ODE混合,在Ar气氛下加热到150℃,保温60min,得到阳离子前驱体溶液;

阴离子前驱体溶液制备:取4.8mmol 十八醇与10mL ODE混合,在Ar气氛下加热到180℃,保温60min,得到阴离子前驱体溶液;

复合材料制备:将阳离子前驱体溶液加热到280℃,注入阴离子前驱体溶液,保温10min,冷却到150℃,加入1mL十二硫醇,搅拌30min,得到表面配体为十八烯酸、十二硫醇和Cl⁻的Y掺杂的ZnO颗粒。将颗粒干燥,然后配置成20mg/mL的表面配体为十八烯酸、十二硫醇和Cl⁻的Y掺杂的ZnO庚烷溶液。

[0140] 本实施例的器件结构如下:

器件结构从下往上包括依次设置的玻璃衬底、ITO阳极、空穴注入层、35nm的空穴传输层、20nm的量子点发光层、40nm电子传输层和100nm阴极。该电子传输层包括层叠设置的20nm的极性ZnO层、20nm的表面配体为十八烯酸、十二硫醇和Cl⁻的Y掺杂的ZnO层。该器件的制备方法如下:

在该ITO底电极上依次涂布空穴注入层、35nm的空穴传输层;

使用20mg/mL的发光量子点庚烷溶液,在空穴传输层上使用转速为2000rpm的旋涂法形成20nm量子点发光层;

在量子点发光层上使用旋涂法依次涂布ZnO甲醇溶液、混合配体为十八烯酸、十二硫醇和Cl⁻的Y掺杂的ZnO庚烷溶液,其各层薄膜厚度分别为20nm;

在电子传输层上使用蒸镀法制备100nm厚的Ag电极;

最后对制成的器件,用紫外固化胶进行封装,得到所述器件。

[0141] 对照例1

本对照例复合材料(表面配体为十八烯酸、十二硫醇和Cl⁻的ZnO颗粒)的制备步骤如下:

阳离子前驱体溶液制备:取4mmol ZnCl₂与10mmol十八烯酸、10mLODE混合,在Ar气氛下加热到150℃,保温60min,得到阳离子前驱体溶液;

阴离子前驱体溶液制备:取4.8mmol 十八醇与10mL ODE混合,在Ar气氛下加热到180℃,保温60min,得到阴离子前驱体溶液;

复合材料制备:将阳离子前驱体溶液加热到280℃,注入阴离子前驱体溶液,保温10min,冷却到150℃,加入1mL十二硫醇,搅拌30min,得到表面配体为十八烯酸、十二硫醇和Cl⁻的ZnO颗粒。将颗粒干燥,然后配置成20mg/mL的表面配体为十八烯酸、十二硫醇和Cl⁻的ZnO庚烷溶液。

[0142] 本对照例的器件结构如下:

器件结构从下往上包括依次设置的玻璃衬底、ITO阳极、空穴注入层、35nm的空穴传输

层、20nm的量子点发光层、40nm电子传输层和100nm阴极。该电子传输层包括层叠设置的20nm的极性ZnO层、20nm的表面配体为十八烯酸、十二硫醇和Cl⁻的ZnO层。该器件的制备方法如下：

在该ITO底电极上依次涂布空穴注入层、35nm的空穴传输层；

使用20mg/mL的发光量子点庚烷溶液，在空穴传输层上使用转速为2000rpm的旋涂法形成20nm量子点发光层；

在量子点发光层上使用旋涂法依次涂布ZnO甲醇溶液、表面配体为十八烯酸、十二硫醇和Cl⁻的ZnO庚烷溶液，其各层薄膜厚度分别为20nm；

在电子传输层上使用蒸镀法制备100nm厚的Ag电极；

最后对制成的器件，用紫外固化胶进行封装，得到所述器件。

[0143] 以上实施例1和对照例1中，器件所有结构一样，只是电子传输层材料中Y掺杂ZnO与否不一样，其中不掺杂的ZnO作为电子传输层的器件的外量子效率为12.5%，Y掺杂的ZnO作为电子传输层的器件的外量子效率为14.3%。由结果可知Y掺杂的ZnO对器件发光效率提升有益处。

[0144] 实施例2

本实施例复合材料(表面配体为OA和Cl⁻的Mg掺杂的ZnO颗粒)的制备步骤如下：

阳离子前驱体溶液制备：取0.02mmol MgCl₂、4mmol ZnCl₂与4mL OA(十八烯酸)、10mL ODE(十八烯)混合，在Ar气氛下加热到150℃，保温60min，得到阳离子前驱体溶液；

阴离子前驱体溶液制备：取4.8mmol十二醇与10mL ODE混合，在Ar气氛下加热到180℃，保温60min，得到阴离子前驱体溶液；

复合材料制备：将阳离子前驱体溶液加热到230℃，注入阴离子前驱体溶液，保温60min，得到表面配体为OA和Cl⁻的Mg掺杂的ZnO颗粒，即得到本实施例的复合材料。

[0145] 实施例3

本实施例复合材料(表面配体为OA和Cl⁻的Y掺杂的SnO颗粒)的制备步骤如下：

阳离子前驱体溶液制备：取0.4mmol Y(CH₃COO)₂、4mmol SnCl₂与10mmol硬脂酸、10mL ODE混合，在Ar气氛下加热到150℃，保温60min，得到阳离子前驱体溶液；

阴离子前驱体溶液制备：取4.8mmol十八醇与10mL ODE混合，在Ar气氛下加热到180℃，保温60min，得到阴离子前驱体溶液；

复合材料制备：将阳离子前驱体溶液加热到250℃，注入阴离子前驱体溶液，保温40min，得到表面配体为OA和Cl⁻的Y掺杂的SnO颗粒，即得到本实施例的复合材料。

[0146] 实施例4

本实施例复合材料(表面配体为十八烷基磷酸、辛硫醇和Br⁻的Al掺杂的ZnS颗粒)的制备步骤如下：

阳离子前驱体溶液制备：取0.2mmol Al(CH₃COO)₃、4mmol ZnBr₂与4mL十八烷基磷酸、10mL ODE混合，在Ar气氛下加热到150℃，保温60min，得到阳离子前驱体溶液；

阴离子前驱体溶液制备：取4.8mmol十二硫醇与10mL ODE混合，在Ar气氛下加热到180℃，保温60min，得到阴离子前驱体溶液；

复合材料制备：将阳离子前驱体溶液加热到270℃，注入阴离子前驱体溶液，保温20min，冷却到100℃，往反应液中加入0.5mL辛硫醇，搅拌30min，得到表面配体为十八烷基

磷酸、辛硫醇和Br⁻的Al掺杂的ZnS颗粒,即得到本实施例的复合材料。

[0147] 实施例5

本实施例复合材料(表面配体为十八烷基磷酸、三辛基膦、十八硫醇和I⁻的Mn掺杂的SnS颗粒)的制备步骤如下:

阳离子前驱体溶液制备:取0.1mmol MnI₂、4mmol SnI₂与4mL十八烷基磷酸、10mL ODE混合,在Ar气氛下加热到150℃,保温60min,得到阳离子前驱体溶液;

阴离子前驱体溶液制备:取4mmol硫与4mL三辛基膦与10mL ODE混合,在Ar气氛下加热到180℃,保温60min,得到阴离子前驱体溶液;

复合材料制备:将阳离子前驱体溶液加热到300℃,注入阴离子前驱体溶液,保温20min,冷却到100℃,往反应液中加入1mL十八硫醇,搅拌30min,得到表面配体为十八烷基磷酸、三辛基膦、十八硫醇和I⁻的Mn掺杂的SnS颗粒,即得到本实施例的复合材料。

[0148] 综上所述,本发明复合材料中,颗粒表面具有混合配体:卤素配体和油溶性有机配体,该油溶性有机配体使得复合材料为油溶性。本发明复合材料中,卤素配体能够提高电子传输性能,油溶性有机配体能够有效降低电子传输速率,使材料本身的电子传输性能可调节,从而调节器件中电子传输速率与空穴传输速率,进而提高发光层的发光效率。由于油溶性有机配体的存在,能较大幅度的降低其电子传输性能,通过进一步掺杂金属元素,能降低电子传输层向发光层的注入势垒或形成多余的自由电子,可以适当提高电子传输性能,从而进一步调节器件中电子传输速率与空穴传输速率,进而进一步提高发光层的发光效率。

[0149] 应当理解的是,本发明的应用不限于上述的举例,对本领域普通技术人员来说,可以根据上述说明加以改进或变换,所有这些改进和变换都应属于本发明所附权利要求的保护范围。

专利名称(译)	一种复合材料及其制备方法		
公开(公告)号	CN110890468A	公开(公告)日	2020-03-17
申请号	CN201811044364.4	申请日	2018-09-07
[标]申请(专利权)人(译)	TCL集团股份有限公司		
申请(专利权)人(译)	TCL集团股份有限公司		
当前申请(专利权)人(译)	TCL集团股份有限公司		
[标]发明人	覃辉军		
发明人	覃辉军		
IPC分类号	H01L51/50 H01L51/54		
CPC分类号	H01L51/0032 H01L51/50 H01L51/5056 H01L51/5072		
代理人(译)	王永文		
外部链接	Espacenet Sipo		

摘要(译)

本发明公开一种复合材料及其制备方法，所述复合材料包括：颗粒、结合在所述颗粒表面的卤素配体和油溶性有机配体，所述颗粒为无机半导体纳米晶，所述无机半导体纳米晶中含有金属掺杂元素，所述复合材料为应用于发光二极管的电子传输材料。本发明的复合材料中，卤素配体能够提高电子传输性能，油溶性有机配体能够有效降低电子传输速率，使材料本身的电子传输性能可调节，从而调节器件中电子传输速率与空穴传输速率，进而提高发光层的发光效率。由于油溶性有机配体的存在，能较大幅度的降低其电子传输性能，通过进一步掺杂金属元素，可以适当提高电子传输性能，从而进一步调节器件中电子传输速率与空穴传输速率，进而进一步提高发光层的发光效率。