



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 111433317 A

(43)申请公布日 2020.07.17

(21)申请号 201880076632.2

(22)申请日 2018.12.03

(30)优先权数据

1720190.6 2017.12.04 GB

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2020.05.27

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/GB2018/053501 2018.12.03

(87)PCT国际申请的公布数据

W02019/110971 EN 2019.06.13

(71)申请人 剑桥企业有限公司

地址 英国剑桥

(72)发明人 阿克沙伊·拉奥

纳撒尼尔·戴维斯

杰西·阿勒代斯

(74)专利代理机构 北京安信方达知识产权代理有限公司 11262

代理人 张瑞 郑霞

(51)Int.Cl.

C09K 11/02(2006.01)

C09K 11/66(2006.01)

H01L 51/44(2006.01)

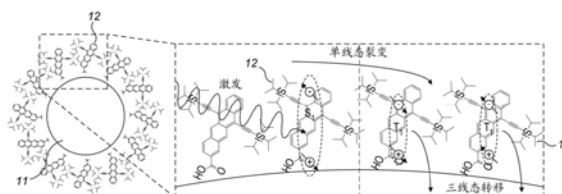
权利要求书2页 说明书9页 附图7页

(54)发明名称

光子倍增材料

(57)摘要

一种光子倍增材料,包含发光材料,该发光材料具有附接在其上的能够单线态裂变的有机半导体分子,其中有机半导体分子通过连接基团被化学地附接至发光材料,并且其中连接基团和发光材料的带隙被选择成使得由附接的有机半导体分子中的单线态裂变所形成的激子三线态可以被能量转移到发光材料中。



1. 一种光子倍增材料, 包含发光材料, 所述发光材料具有附接在其上的能够单线态裂变的有机半导体分子, 其中所述有机半导体分子通过连接基团被化学地附接至所述发光材料, 并且其中所述连接基团和所述发光材料的带隙被选择成使得由附接的有机半导体分子中的单线态裂变所形成的激子三线态能够被能量转移到所述发光材料中。

2. 根据权利要求1所述的材料, 其中所述连接基团提供所述附接的有机半导体分子中的一个或更多个在所述量子点的2.0nm或更小、优选地1.0nm或更小、并且更优选地0.5nm或更小内。

3. 根据权利要求2所述的材料, 其中所述连接基团附接单个有机半导体分子, 使得所述量子点上的相邻半导体分子在彼此的2.0nm或更小、优选地1.0nm或更小、并且更优选地0.5nm或更小内。

4. 根据权利要求2所述的材料, 其中所述连接基团附接两个半导体分子, 使得每个半导体分子在另一个半导体分子的2.0nm或更小、优选地1.0nm或更小、并且更优选地0.5nm或更小内。

5. 根据权利要求2所述的材料, 其中所述连接基团附接半导体分子, 所述半导体分子本身通过另外的连接基团被附接至第二半导体分子。

6. 根据任一前述权利要求所述的材料, 其中所述连接基团包含羧基(-CO₂-)部分、硫代羧基(-CSO-或-COS-)部分、酰胺基(-NH-或-NR-)部分、脒基(-NHN-或-NRN-)部分、硫代氨基甲酰基(-CSN-)部分、硫基(-S-)部分和磷脂酰(-PO₃-)部分中的一个或更多个。

7. 根据任一前述权利要求所述的材料, 其中所述连接基团包括乙炔、烯烃、噻吩、呋喃、吡咯、对亚苯基或低聚(对亚苯基)、对亚苯基亚乙炔基和对亚苯基亚乙烯基。

8. 根据任一前述权利要求所述的材料, 其中所述有机半导体分子是小分子、二聚体、低聚物、均聚物、共聚物、树枝状聚合物或有机金属络合物。

9. 根据任一前述权利要求所述的材料, 其中所述有机半导体分子包括并苯、苉、萘嵌苯、二酮吡咯并吡咯、苝、类胡萝卜素或苯并呋喃中的一种或更多种。

10. 根据任一前述权利要求所述的材料, 其中所述半导体分子具有在1.4eV至4.0eV、优选地2.0eV至3.0eV、并且更优选地2.3eV至2.6eV的范围内的带隙。

11. 根据任一前述权利要求所述的材料, 其中所述发光材料包括有机过渡金属磷光化合物、热延迟的荧光有机化合物、无机半导体纳米颗粒、2D半导体或钙钛矿材料。

12. 根据任一前述权利要求所述的材料, 其中所述发光材料是胶态纳米晶体, 例如量子点。

13. 根据权利要求12所述的材料, 其中所述量子点具有核结构, 所述核结构包括CdSe、CdS、ZnTe、ZnSe、PbS、PbSe、PbTe、HgS、HgSe、HgTe、HgCdTe、CdTe、CZTS、ZnS、CuInS₂、CuInSe_xS_{2-x}、CuGaS₂、AgInSe₂、CuInGaSe、CuInGaS、硅、InAs、InP、InSb、SnS₂、CuS、锗和Fe₂S₃中的一种或更多种。

14. 根据权利要求12或权利要求13所述的材料, 其中所述量子点具有50nm或更小、优选地20nm或更小、优选地10nm或更小、并且更优选地5nm或更小的直径。

15. 根据任一前述权利要求所述的材料, 其中所述发光材料的带隙在0.6eV至2.0eV、优选地0.8eV至1.7eV、更优选地0.9eV至1.4eV的范围内。

16. 根据任一前述权利要求所述的材料, 其中所述有机半导体分子的三线态能量大于

所述发光材料的带隙。

17. 根据权利要求16所述的材料, 其中所述有机半导体分子的三线态能量在所述发光材料的激发态的0.4eV内, 优选地在0.3eV内, 并且更优选地在0.2eV内。

18. 根据任一前述权利要求所述的光子倍增材料, 其中所述光子倍增能够通过用在300nm和600nm之间的波长的光照射来激发。

19. 一种光子倍增膜, 包括根据任一前述权利要求所述的光子倍增材料。

20. 一种光电装置, 包括根据权利要求17所述的光子倍增膜, 所述光子倍增膜与光电元件光学通信, 所述光电元件例如太阳能电池、光检测器、发光二极管、场效应晶体管、显示器、传感器或生物成像装置。

光子倍增材料

[0001] 本发明涉及光子倍增材料 (photon multiplying material) 和包含该材料的光子倍增膜 (photon multiplying film), 以及涉及包含该膜的光电装置 (opto-electronic device), 例如太阳能电池或光伏电池。

[0002] 像单晶硅和多晶硅的低带隙太阳能电池代表了全球太阳能光伏电池市场的超过 90%。使用单晶硅的最高效率 (26.3%) 接近 29.4% 的理论限值。旨在减少光损耗和电荷重组 (charge recombination) 的改进很难实现, 并且实现成本很高。

[0003] 因此, 最近的许多工作针对可以超出理论限值的方法。这些方法可以被分类为具有载流子倍增 (carrier multiplication) 的单结太阳能电池 (最大理论效率为约 39%); 级联太阳能电池 (tandem solar cell), 其中提供了具有载流子倍增和没有载流子倍增的不同材料的组合 (理论效率在 39%-47% 的范围内); 以及具有光子倍增或没有光子倍增的光谱 (向上和向下) 转换。

[0004] 自 2006 年左右以来, 在光伏电池中使用单线态裂变材料 (singlet fission material) (例如, 有机半导体) 已经被积极地研究, 这是因为该材料在光谱范围内产生两倍的光子或电荷的潜力。

[0005] 有机半导体中的单线态裂变是自旋允许的过程, 在该过程中, 在光吸收后形成的单线态激子 (S_1) 被转化为两个三线态激子 (T_1)。

[0006] 为了发生单线态裂变, 三线态激子能级 (triplet exciton level) 必须接近单线态激子的能量的一半, 例如 $S_1 \cong 2 * T_1$ 。对于单晶硅 (带隙 E_g 为 1.1 eV), 单线态裂变材料需要具有 2.3 eV-2.6 eV 的 S_1 能级 (蓝绿光吸收) 和 1.2 eV-1.3 eV 的 T_1 能级。

[0007] 应注意, 单线态裂变可以被分类为吸热的或放热的。在放热裂变中, 最低单线态激子 (S_1) 的能量大于最低三线态能量 (T_1) 的两倍, 即 $S_1 > 2T_1$ 。在吸热裂变中, 最低单线态激子 (S_1) 的能量小于最低三线态能量 (T_1) 的两倍, 即 $S_1 < 2T_1$ 。在这种情况下, 单线态激子最初被转化为其能量接近单线态激子的能量的、相关三线态对状态 (correlated triplet pair state) (TT 状态)。TT 状态然后经由热激活分裂成游离的三线态激子 (T_1)。

[0008] WO 2014/001817 A1 公开了一种太阳能电池, 其中在无机半导体层上提供能够产生多激子 (multiple exciton) 的有机半导体层。

[0009] 在太阳能电池中还已经研究了经由单线态裂变光谱转换的光伏效率提高。在光子倍增膜和下面的低带隙太阳能电池之间的纯光学耦合是有利的, 因为它对单线态裂变材料功能性提出了更少的要求, 例如, 不需要产生和传导电流。此外, 光子倍增膜可以不依赖于良好优化的商业电池生产被开发。

[0010] WO 2014/052530 A1 公开了一种单线态裂变光子倍增器膜, 其被用作沉积在硅电池上的有机敏化窗口层 (organic sensitizing window layer)。有机敏化窗口层由包含磷光发射体掺杂剂 (phosphorescent emitter dopant) 的单线态裂变主体材料组成, 其中单线态裂变主体材料具有大于或等于磷光发射体掺杂剂的三线态能量的三线态能量。在由单线态裂变主体吸收一个高能光子后产生的单线态经历裂变为两个三线态, 并且每个三线态被转移至单独的磷光发射体掺杂剂。该过程导致两个近红外光子从磷光发射体掺杂剂发

射,随后被吸收到相邻的硅电池中,产生两个电子-空穴对。

[0011] US 2014/0224329 A1和W0 2016/009203 A1各自公开了一种具有双层的光子倍增器膜,该双层包括并苯和/或铅硫属化物量子点(lead chalcogenide quantum dot)。

[0012] 在这些膜中,非发射三线态激子通过Dexter能量转移(Dexter energy transfer)被转移到红外发射量子点中,该Dexter能量转移依赖于激发供体和激发受体之间的轨道重叠。

[0013] 虽然可以预期在这些系统中三线态激子的注入仅在非常短的长度尺度(<1nm)上有效地发生,但是还不存在将量子点与有机半导体分子直接耦合用于光子倍增的公开内容。

[0014] 然而,量子点与有机半导体分子的直接耦合用于光子上转换(photon up-conversion)是已知的(例如,参见Mahboub等人在Nanoletters,2016,16,7169-7175中)。

[0015] 本发明人将这种情况归因于本领域中的偏见,该偏见认为,在被附接至量子点的配体中的单线态裂变不太可能在相邻的配体中形成三线态激子,该三线态激子可以顺序地转移到量子点中并且重组,使得对于被配体吸收的每个光子,可以从量子点发射两个光子。

[0016] 本发明人已经发现,通过在被附接至量子点的配体中的单线态裂变的光子倍增可以随着三线态激子到量子点中的能量转移而发生。

[0017] 因此,在第一方面中,本发明提供了一种光子倍增材料,该光子倍增材料包含发光材料,所述发光材料具有附接在其上的能够单线态裂变的有机半导体分子,其中有机半导体分子通过连接基团被化学地附接至发光材料,并且其中连接基团和发光材料的带隙被选择成使得由附接的有机半导体分子中的单线态裂变所形成的激子三线态可以被能量转移到发光材料中。

[0018] 应注意,从在其中量子点与有机半导体分子直接耦合的已知光子上转换系统中,不能预期足够的单线态裂变和三线态向发光材料中的转移。

[0019] 在上转换的情况下,量子点被光子激发,并且激子从量子点转移到配体的三线态能级(triplet level)。只有一个三线态被转移并且在配体之间不发生相互作用,因为配体上的三线态被转移到未附接至量子点的分子上。

[0020] 此外,在被附接至发光材料的表面的有机半导体分子中经由单线态裂变产生三线态是令人惊讶的,因为不能假设配体将采用有利于单线态裂变的相互取向(mutual orientation)。已知单线态裂变过程对分子构型高度敏感—尤其是在吸热裂变的情况下。

[0021] 此外,在这样的配体中的吸热裂变是预料不到的,因为在吸热体系中单线态裂变的速率(皮秒)通常比单线态激子到发光材料的能量转移(例如Förster共振能量转移,FRET)的速率(亚皮秒)要慢。

[0022] 两个三线态而不是单个三线态的顺序转移也是令人惊讶的,因为在第一个三线态的注入之后,第二个三线态必须在其配体上保持持续若干微秒,同时第一个三线态在量子点内重组。这样的延迟可能被预期导致显著的非辐射重组和/或由第二个三线态的猝灭引起的衰变。

[0023] 应注意,连接基团应当提供附接的有机半导体分子中的一个或更多个在量子点的2.0nm或更小,优选地1.0nm或更小,并且更优选地0.5nm或更小内。

[0024] 还应注意,为了发生单线态裂变,有机半导体分子与发光材料的附接应当提供,至

少一些相邻的半导体分子在彼此的2.0nm或更小、优选地1.0nm或更小、并且更优选地0.5nm或更小内。

[0025] 在一个实施方案中,连接基团附接单个有机半导体分子,使得相邻的半导体分子在彼此的2.0nm或更小、优选地1.0nm或更小、并且更优选地0.5nm或更小内。

[0026] 在另一个实施方案中,连接基团附接两个半导体分子,使得每个半导体分子在另一个半导体分子的2.0nm或更小、优选地1.0nm或更小、并且更优选地0.5nm或更小内。

[0027] 在又一个实施方案中,连接基团附接半导体分子,该半导体分子本身通过另外的连接基团被附接至第二半导体分子。在这种情况下,另外的连接基团仅需要具有一定的长度,只要激子三线态可以从离发光材料最远的半导体部分转移到离发光材料最近的半导体部分。

[0028] 有机半导体分子可以是小分子、二聚体、低聚物、均聚物、共聚物、树枝状聚合物或有机金属络合物中的一种或更多种。

[0029] 因此,在一些实施方案中,有机半导体分子包括并苯、苝、蔡嵌苯(rylene)、二酮吡咯并吡咯(diketopyrrolopyrrole)、茈、类胡萝卜素或苯并呋喃中的一种或更多种。

[0030] 在优选的实施方案中,有机半导体分子包括并苯,尤其是被取代的并苯,例如被取代的并三苯(triacene)、并四苯和并五苯。

[0031] 在该实施方案中,连接基团可以在某个位置(例如2位)将并苯附接至发光材料,只要半导体部分基本上远离发光材料延伸。

[0032] 在优选的实施方案中,半导体分子具有在1.4eV至4.0eV、优选地2.0eV至3.0eV、并且更优选地2.3eV至2.6eV的范围内的(能量)带隙。

[0033] 连接基团(以及另外的连接基团)可以例如包含羧基($-\text{CO}_2-$)部分、硫代羧基($-\text{CSO}-$ 或 $-\text{COS}-$)部分、酰胺基($-\text{NHO}-$ 或 $-\text{NRO}-$)部分、脒基($-\text{NHN}-$ 或 $-\text{NRN}-$)部分、硫代氨基甲酰基($-\text{CSN}-$)部分、硫基(sulphanyl)($-\text{S}-$)部分和磷脂酰($-\text{PO}_3-$)部分中的一个或更多个。例如在乙炔部分、烯烃部分、噻吩部分、呋喃部分、吡咯部分、对亚苯基或低聚(对亚苯基)部分、对亚苯基亚乙炔基部分和对亚苯基亚乙烯基部分中,它还可以包括一定程度的刚度或不饱和度。

[0034] 然而,连接基团的尺寸和性质应当在发光材料上提供一定程度的柔性,这对于相邻的半导体部分之间的单线态裂变是必需的。

[0035] 在一个实施方案中,有机半导体分子包括6,11-双-((三异丙基甲硅烷基)乙炔基)并四苯-2-羧酸或其盐(例如钠盐或钾盐)。

[0036] 发光材料可以是有机材料或无机材料,激子三线态可以从附接的半导体分子顺序地转移到该有机材料或无机材料并且重组,使得对于被配体吸收的每个光子,从量子点发射两个光子。

[0037] 它可以包括有机过渡金属磷光化合物、热延迟的荧光有机化合物(thermally delayed fluorescent organic compound)、无机半导体纳米颗粒、2D半导体或钙钛矿材料。

[0038] 优选地,发光材料是胶态半导体纳米晶体,例如量子点。量子点可以包括核-壳结构,在核-壳结构中存在一个或更多个无机半导体材料的壳。

[0039] 核-壳结构可以包括CdSe、CdS、ZnTe、ZnSe、PbS、PbSe、PbTe、HgS、HgSe、HgTe、

HgCdTe、CdTe、CZTS、ZnS、CuInS₂、CuInSe_xS_{2-x}、CuGaS₂、AgInSe₂、CuInGaSe、CuInGaS、硅、InAs、InP、InSb、SnS₂、CuS、锗和Fe₂S₃中的一种或更多种。

[0040] 纳米晶体可以具有50nm或更小、优选地20nm或更小、优选地10nm或更小、并且更优选地5nm或更小的直径。

[0041] 在一些实施方案中，发光材料的(能量)带隙在0.5eV至2.0eV、优选地0.8eV至1.7eV、更优选地0.9eV至1.4eV的范围内。

[0042] 应注意，在这点上，量子点的带隙可以通过在其被制备时控制量子点的尺寸(直径)来调节(参见，例如，Hines, M.A. 和Scholes, G.D., 在Advanced Materials, 2003, 15 (21), 1844-1849中)。

[0043] 还应注意，有机半导体分子的激子三线态的能量应当大于发光材料的带隙。优选地，它在发光材料的带隙的0.4eV内，更优选地在0.3eV内，并且最优选地在0.2eV内。

[0044] 还应注意，量子点可以具有不同于连接基团和半导体分子的配体。这些配体源于量子点的产生，并且被用于钝化量子点的表面。例如，它们可以包含源自羧酸例如油酸的长链烃。

[0045] 这些配体可以有利地填充量子点的表面上的间隙，所述间隙是由于半导体分子的相对体积(relative bulk)而产生。

[0046] 光子倍增材料可以通过用在300nm和600nm之间的波长的光照射来激发(由此产生光子倍增)。

[0047] 在第二方面中，本发明提供了一种光子倍增膜，其包括根据第一方面的光子倍增材料。

[0048] 该膜可以是包含光子倍增材料的分散体的连续膜或基质膜(matrix film)。该膜的材料可以从宽范围的聚合物及其衍生物中选择。合适的聚合物包括但不限于聚缩丁醛、聚乙烯醇缩丁醛、聚硅氧烷、聚酰胺、聚氨酯、聚硫醇、聚酯、聚丙烯酸酯、环氧树脂、聚碳酸酯、聚烯烃、乙烯乙酸乙烯酯、有机硅、碳水化合物、蛋白质、核酸和脂质。

[0049] 根据前面的描述，第二方面中的实施方案将变得明显。

[0050] 在第三方面中，本发明提供了一种光电装置，其包括第二方面的光子倍增膜。

[0051] 光子倍增膜可以与光电元件光学通信，所述光电元件例如太阳能电池、光检测器、发光二极管、场效应晶体管、显示器、传感器或生物成像装置。

[0052] 根据前面的描述，第三方面中的实施方案将变得明显。

[0053] 在第四方面中，本发明提供了一种材料作为光子倍增材料的用途，该材料包含发光材料，所述发光材料具有附接在其上的能够单线态裂变的有机半导体分子，其中有机半导体分子通过连接基团被化学地附接至发光材料，并且其中连接基团和发光材料的带隙被选择成使得由附接的有机半导体分子中的单线态裂变所形成的激子三线态可以被能量转移到发光材料中。

[0054] 根据前面的描述，第四方面中的实施方案将变得明显。

[0055] 在第五方面中，本发明提供了一种包含材料的膜作为光子倍增膜的用途，该材料包含发光材料，所述发光材料具有附接在其上的能够单线态裂变的有机半导体分子，其中有机半导体分子通过连接基团被化学地附接至发光材料，并且其中连接基团和发光材料的带隙被选择成使得由附接的有机半导体分子中的单线态裂变所形成的激子三线态可以被

能量转移到发光材料中。

[0056] 根据前面的描述,第五方面中的实施方案将变得明显。

[0057] 在第六方面中,本发明提供了一种用于光子倍增的方法,该方法包括提供一种材料以及用激发单线态裂变和转移的波长的光照射该材料,该材料包含发光材料,所述发光材料具有附接在其上的能够单线态裂变的有机半导体分子,其中有机半导体分子通过连接基团被化学地附接至发光材料,并且其中连接基团和发光材料的带隙被选择成使得由附接的有机半导体分子中的单线态裂变所形成的激子三线态可以被能量转移到发光材料中。

[0058] 根据前面的描述,第六方面中的实施方案将变得明显。转移到发光材料中的激子三线态从发光材料产生光的发射。照明光的波长可以在从300nm至600nm的范围。该材料可以被设置有如上文所描述的膜(例如,在光电装置内)。

[0059] 现在将仅通过实例并且考虑以下实施例和附图来更详细地描述本发明,在附图中:

[0060] 图1是图示了通过本发明的光子倍增材料的一个实施方案的光子倍增的方案;

[0061] 图2(a)至图2(c)是本发明的光子倍增材料的实施方案的示意性图示;

[0062] 图3示出了(a)图1的实施方案的纳米晶体和仅包含衍生自油酸的配体的量子点的照片,以及(b)显示它们相应的尺寸分布的图;

[0063] 图4示出了显示以下的图:(a)图1的实施方案的光吸收和光致发光光谱与仅包含衍生自油酸的配体的量子点的光吸收和光致发光光谱的比较,以及(b)图1的实施方案的光吸收和激发光谱;

[0064] 图5示出了显示以下的图:(a)在用532nm和785nm波长的光照射时图1的实施方案的光致发光光谱和光致发光量子效率值,以及(b)在以530nm和650nm激发时图1的实施方案的瞬态光致发光(transient photoluminescence);

[0065] 图6示出了在用i) 波长532nm的光(o)和波长785nm的光(x)以及ii) 波长520nm的光(o)和波长658nm的光(x)照射时图1的实施方案的光致发光量子效率值的比较,其中较短的(蓝-绿)波长激发配体和量子点两者并且较长的(红色)波长仅激发量子点;以及

[0066] 图7示出了显示图1的实施方案的瞬态吸收光谱的图。

[0067] 现在参照图1,根据本发明的一个实施方案,通常被指定为10的光子倍增材料包括发光量子点,该发光量子点具有硫化铅(PbS)核结构(11)和外表面,涂层(coating)(12)附着至所述外表面,所述涂层(12)包含衍生自6,11-双-((三异丙基甲硅烷基)乙炔基)-并四苯-2-羧酸(在下文中“TIPS-Tet-CA”)的配体。

[0068] 因此,光子倍增材料包括发光材料,能够单线态裂变的有机半导体分子通过羧基(-CO₂-)连接基团被化学地附接至所述发光材料。

[0069] 化学附接可以是通过羧酸与发光材料的表面的共价键合。

[0070] 以选定波长的光对材料的照射激发涂层(12)的并四苯部分中激子的单线态S₁,该单线态S₁通过单线态裂变衰变为两个较低能量的三线态T₁。

[0071] 在相邻的半导体部分上的三线态T₁被依次能量转移到核结构(11)中,并且结果是核结构(11)以是如果其已被直接激发时的多达两倍的光致发光量子效率发光。

[0072] 两个三线态T₁而不是仅仅一个三线态T₁从TIPS-Tet部分注入到核结构(11)中是令人惊讶的,因为在第一个三线态的注入之后,第二个三线态必须在TIPS-Tet部分上保持持

续若干微秒,同时第一个三线态在核结构内重组以产生光子。对于第二个三线态的注入的延迟将被预期导致显著的非辐射重组或由猝灭引起的第二个三线态的衰变。

[0073] 现在参照图2,本发明的可选择实施方案在它们在核壳结构上的相对布置上不同。

[0074] 在一个实施方案(a)中,还在图1中示出,连接基团(此处表示为●)允许一个有机半导体部分(OSC)与核结构(11)足够接近地附接。

[0075] 在另一个实施方案(b)中,连接基团允许两个有机半导体部分与核结构和彼此足够接近地附接。

[0076] 在另外的实施方案(c)中,有机半导体分子包括两个有机半导体部分(OSC),它们通过另外的连接基团(也表示为●)连接,使得较近的有机半导体部分与核结构(11)足够靠近,并且较远的有机半导体部分与较近的有机半导体部分足够靠近,用于在其中形成的三线态的能量转移。

[0077] 应注意,有机半导体分子(OSC)可以相同,并且连接基团和另外的连接基团可以相同或不同。

[0078] 实施例—光子倍增量子点

[0079] 钝化的量子点的制备

[0080] 钝化的硫化铅量子点根据Hines,M.A.和Scholes,G.D.在Advanced Materials, 2003,15(21),1844-1849中的文献方法的修改来合成。

[0081] 将氧化铅(PbO,0.62g,2.8mmol)、油酸(8ml,22.4mmol,7.2g)和十八碳烯(25.0ml,76.3mmol,19.5g)在三颈反应烧瓶中一起搅拌,并且在110°C在真空(10^{-2} 毫巴或更好)下脱气。

[0082] 在两(2)小时后,用氮气冲洗反应烧瓶,并且将溶液加热至115°C。将在十八碳烯($C_{18}H_{36}$,13.9ml,42.4mmol,10.8g)中的双(三甲基甲硅烷基)硫化物(TMS, $(Me_3Si)_2S$,286 μ l,1.4mmol)的溶液快速加入到烧瓶中,并且通过将反应烧瓶置于冰水浴中立即猝灭反应。

[0083] 以己烷作为溶剂并且1-丁醇/乙醇/丙酮的混合物作为反溶剂(anti-solvent),通过絮凝化至浑浊,从反应混合物中分离出通过来自油酸(OA)的烃配体钝化的硫化铅(PbS)量子点。

[0084] 在纯化后,将钝化的(PbS-OA)量子点洗涤并且以每ml约10mg至100mg的浓度重新分散在辛烷或甲苯中。分散体在标准温度和标准压力储存在氩气或氮气的气氛中。

[0085] 应注意,钝化的量子点的(能量)带隙可以通过调节反应混合物中的油酸(OA)浓度或通过调节反应的温度来调整。

[0086] 光子倍增量子点的制备

[0087] 使用6,11-双-((三异丙基甲硅烷基)乙炔基)并四苯-2-羧酸(TIPS-Tet-CA)用于新的配体,根据Garakyaraghi,S.等人在Journal of Physical Chemistry Letters,2017,8(7),1458-1463中的程序,在钝化的量子点(PbS-OA)上进行配体交换反应。

[0088] 向钝化的量子点(20mg)溶液在甲苯(1ml)中的搅拌的溶液中加入TIPS-Tet-CA(过量)。得到的溶液在黑暗中搅拌持续16小时,并且加入丙酮以沉淀PbS/TIPS-Tet-CA量子点(在下文中Tet-CA-1量子点)。

[0089] 在另一个实验中,将TIPS-Tet-CA的钠盐加入到钝化的量子点(20mg)在甲苯和四

氢呋喃 (THF) 的混合物中的溶液中。得到的溶液在黑暗中搅拌持续16小时,并且加入丙酮以沉淀PbS/TIPS-Tet-CA量子点(在下文中Tet-CA-2量子点)。

[0090] 通过以4000rpm离心持续5分钟来收集PbS/TIPS-Tet-CA量子点,并且(在除去上清液后)分散在甲苯(1mL)中。

[0091] 通过重复(例如,六次或更多次)沉淀、分散和离心步骤来纯化这些量子点,直到在溶液中检测不到游离的TIPS-Tet-CA。最后,将PbS/TIPS-Tet-CA量子点分散在甲苯(1mL)中,并且在-20℃在黑暗在氮气下储存。

[0092] 光子倍增量子点的表征

[0093] 在电子显微术下,将Tet-CA-1量子点与PbS/OA量子点进行比较。TEM样品通过在氩气填充的手套箱或氮气填充的手套箱中将储存的甲苯溶液滴铸(drop casting)在TEM网格(TEM Grid)(200目Cu, Agar Scientific)上来制备,并且使用在200kV下操作的FEI Tecnai F20显微镜成像。

[0094] 图3(a)示出了制备的PbS/OA量子点的膜(左侧)和PbS/TIPS-Tet-CA量子点的膜(右侧)的显微照片。

[0095] 图3(b)示出了与PbS/OA量子点相比的Tet-CA-1量子点的尺寸分布。

[0096] 使用软件包ImageJ(<https://imagej.nih.gov/ij/>)测量纳米晶体的尺寸分布。简单地说,选择仅包括纳米晶体颗粒而不包括图像背景的对比阈值(contrast threshold)。使用分析颗粒函数(analyze particle function)(该函数对超过阈值的对比区域进行计数),将颗粒尺寸限制为排除了重叠的纳米晶体的指定的最大值,并且测量纳米晶体的总数及其尺寸。

[0097] 如从图3中可以看出,Tet-CA-1量子点在结构上类似于PbS/OA量子点。

[0098] 光子倍增量子点的光子倍增

[0099] 在积分球上,以520nm、532nm和785nm的激发波长用连续波激光研究了PbS/OA和Tet-CA-1量子点以及Tet-CA-2量子点的甲苯溶液的光致发光。使用校准的Andor iDus DU490A InGaAs检测器来测量和量化激光和发射信号。

[0100] 现在参照图4(a),钝化的量子点的光致发光谱在约1150nm处示出强的吸收激子特征,其中吸收延伸到蓝色,并且峰值光致发光在约1275nm处。

[0101] Tet-CA-1量子点的光致发光谱示出了类似的吸收,尽管存在对应于TIPS-Tet-CA配体的附加吸收。然而,应注意,在从天然油酸配体到TIPS-Tet-CA配体的配体交换之后,当激发波长为785nm时,按照de Mello, J.等人在Advanced Materials 1997, 9(3), 230-232中计算的光致发光量子效率从35.2%降低到8.9%。

[0102] 现在参照图4(b),对于Tet-CA-1量子点在1250nm的激发波长下的激发光谱示出了来自TIPS-Tet-CA吸收的明显贡献。

[0103] 应注意,吸收以对数标度示出,并且发射主要来自量子点。

[0104] 现在参照图5(a),发现Tet-CA-1量子点在并四苯部分和量子点(532nm)两者的激发时的光致发光量子效率为17.6%。发现在单独的量子点(785nm)的激发时的光致发光量子效率为8.9%。

[0105] 光致发光量子效率的增加证明了在TIPS-Tet-CA配体中发生单线态裂变,并且与被配体吸收的光子相比,从量子点中发射出另外的光子。

[0106] 应注意,光致发光的注量 (fluence) 保持较低,以便降低激发期间每个量子点吸收多于一个光子的概率。

[0107] 现在参照图5 (b),发现当量子点被激发时 (在650nm,即在TIP-Tet-CA配体的吸收范围之外),Tet-CA-1量子点的光致发光寿命为1.4 μ s,这与当TIP-Tet-CA配体在530nm被激发时为1.8 μ s相比。

[0108] 这种增加的光致发光寿命与TIPS-Tet-CA配体中长寿命的三线态激子的产生以及向PbS量子点的转移导致发射是一致的。这与Tabachnyk,M.等人在Nature Materials, 2014,13,1033至1038中关于PbSe量子点/并五苯双层所报告的结果一致。

[0109] 现在参照图6,在不同的激发波长下比较了钝化的量子点、Tet-CA-1量子点和Tet-CA-2量子点的光致发光量子效率。

[0110] 与用658nm波长的光 (x) 照射时相比,当用520nm波长的光 (●) 照射时,钝化的量子点 (此处被用作对照并且被标记为“油酸”) 的光致发光量子效率在实验误差内没有变化。

[0111] 在Tet-CA-1量子点和Tet-CA-2量子点两者的情况下,与当它们用不被TIPS-Tet-CA配体吸收的光照射时 (x,对于Tet-CA-1为785nm并且对于Tet-CA-2为658nm) 相比较,当它们用被TIPS-Tet-CA配体吸收的光照射时 (o;对于Tet-CA-1为532nm并且对于Tet-CA-2为520nm),观察到光致发光量子效率的增加。

[0112] 对于Tet-CA-2量子点,光致发光量子效率在520nm时为9.6% $\pm$ 0.5%,并且在658nm时为8% $\pm$ 0.5%。

[0113] 应注意,Tet-CA-1量子点和Tet-CA-2量子点的光致发光量子效率之间的差异反映了对激发波长的依赖性。

[0114] 还应注意,在该图中,532nm激光的功率输出的明显不稳定性反映在在该波长激发时Tet-CA-1量子点的光致发光量子效率的可能实验误差 ($\pm$ 5%,参见条)。相比之下,520nm激光的功率输出稳定得多,并且在在该波长下激发时,Tet-CA-2量子点的光致发光量子效率的可能实验误差显著较低。

[0115] 现在参照图7,光激发后的Tet-CA-1量子点的瞬态光吸收光谱在早期 (1ps) 示出TIPS-Tet-CA的单线态样特征 (singlet like feature),其叠加在来自PbS核结构的宽的光诱导吸收特征的顶部。

[0116] 在稍后的时间 (5ns),观察到TIPS-Tet-CA的三线态-三线态对状态 (triplet-triplet pair state) 的所特有的光谱特征性特征 (spectral feature characteristic) —这证明了TIPS-Tet-CA上的单线态激子态经由单线态裂变有效地转换为一对三线态。

[0117] 在50ns时,光谱特征与TIPS-Tet-CA配体上的三线态以及与PbS核结构上的激发相一致—这表明来自三线态-三线态对状态的三线态已经被注入到PbS核结构中。

[0118] 在较长的时间 (5 μ s),仍然观察到TIPS-Tet-CA的三线态激子。

[0119] 这些实验结果表明,当化学附接的有机半导体分子被激发时,激发经历单线态裂变,并且所得的三线态激子被转移到量子点中。

[0120] 通过瞬态光致发光和瞬态吸收研究证实了转移,该转移导致观察到的光致发光量子效率的增加。

[0121] 因此,本发明提供了一种光子倍增材料,其可以在300nm至600nm之间的光的波长

下被激发,并且具有以下优点:

[0122] 单线态裂变分子与量子点的紧密接触:并且可以

[0123] 提供三线态向量子点的高度有效的注入(如通过光致发光量子效率的提高所证明的);

[0124] 消除了对单线态裂变分子的特定布置以确保有效裂变的需要。可能的是,配体在量子点的表面上是柔性的,因此允许探索多种构型用于裂变;

[0125] 由于不再需要设计有机-无机界面组件,使得膜的加工容易得多。有机-无机界面组件可以在膜的加工之前并且以非常好的控制来构建;以及

[0126] 允许确定待在膜中使用的量子点的最小数目。

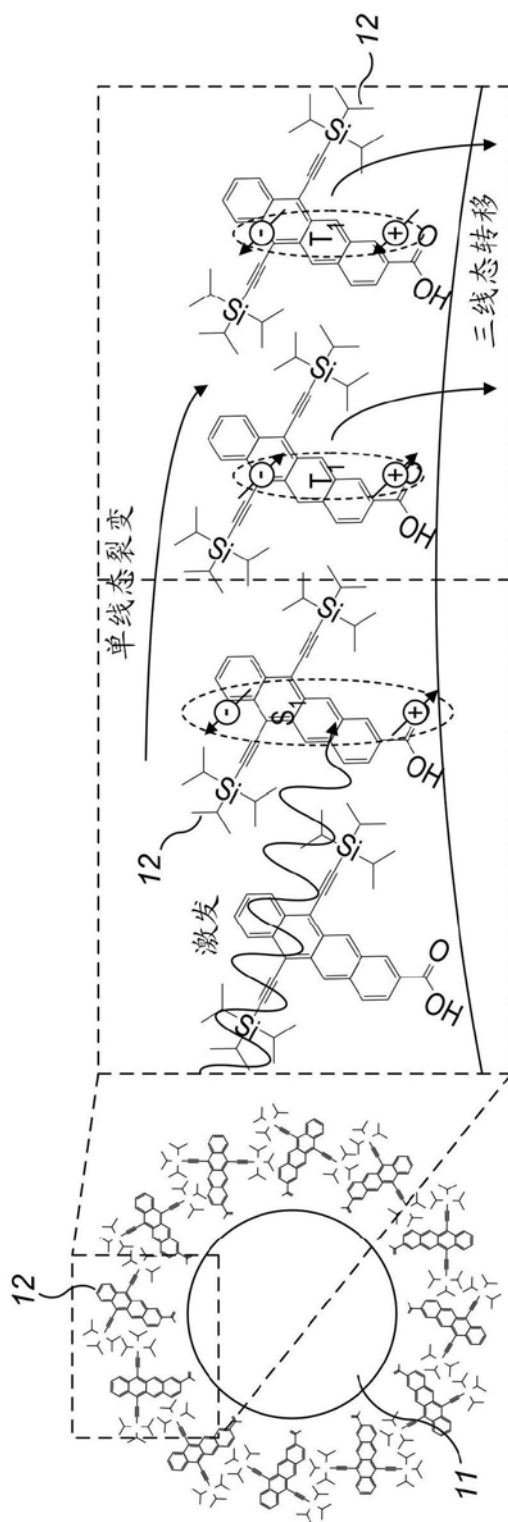


图1

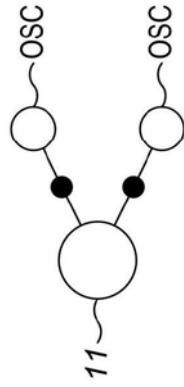


图2a

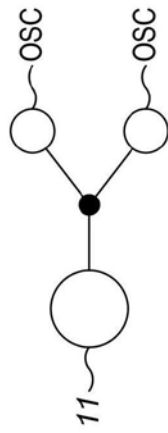


图2b

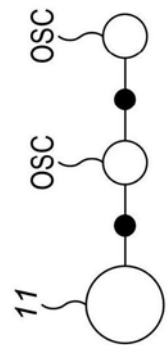


图2c

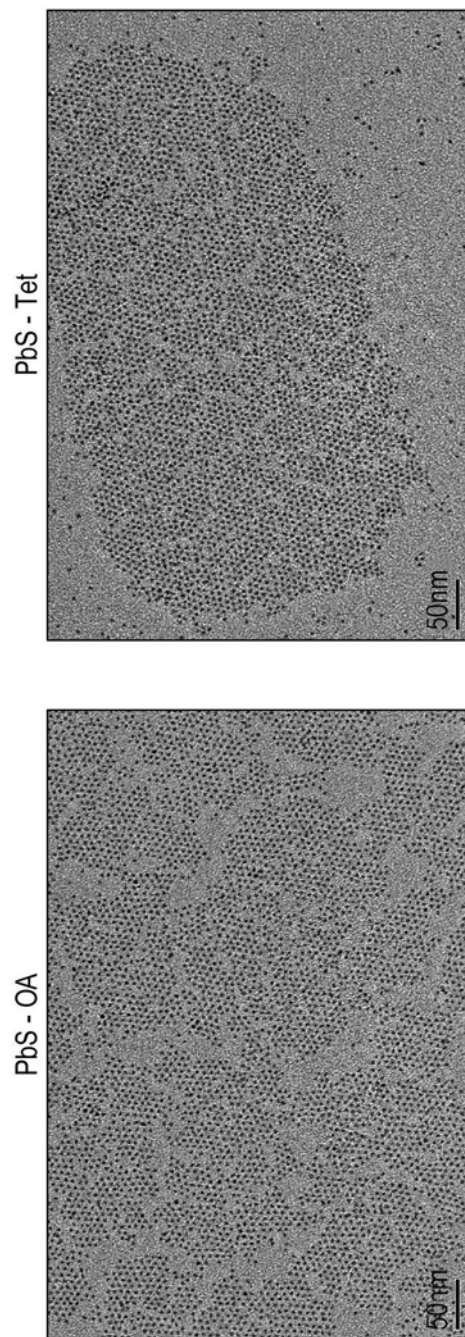


图3a

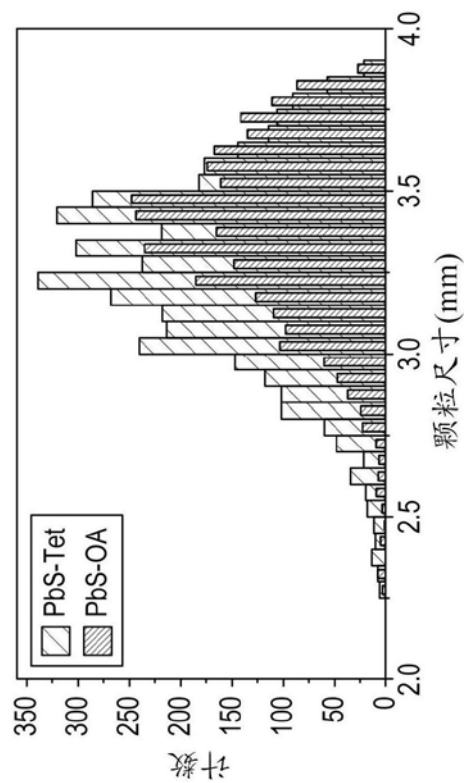


图3b

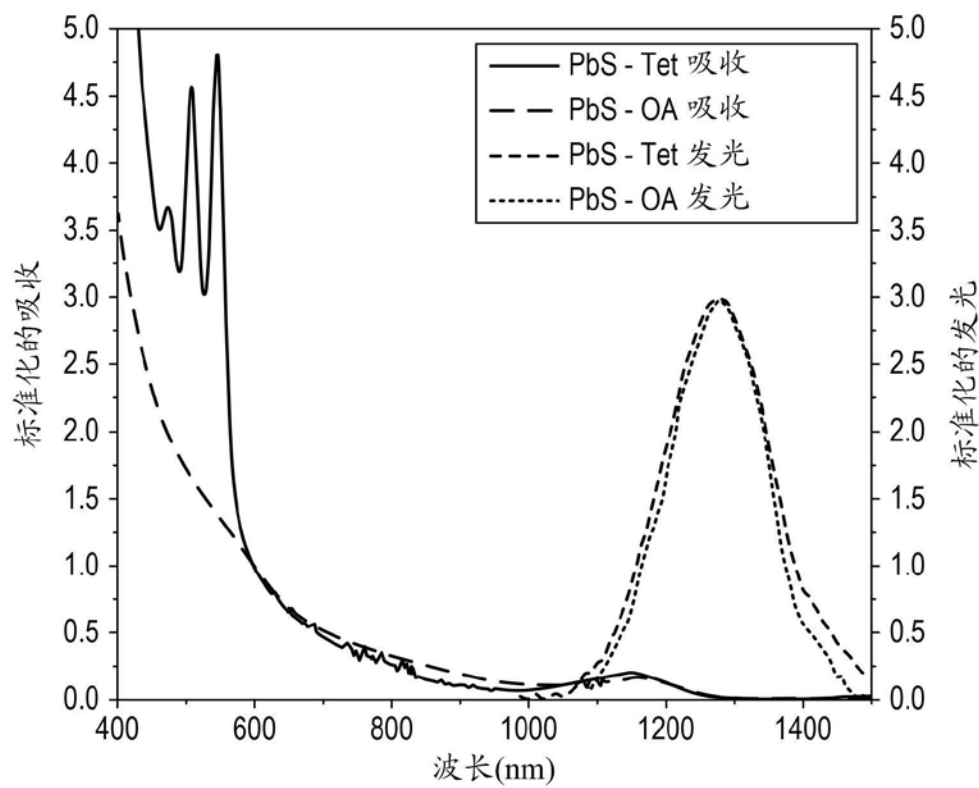


图4a

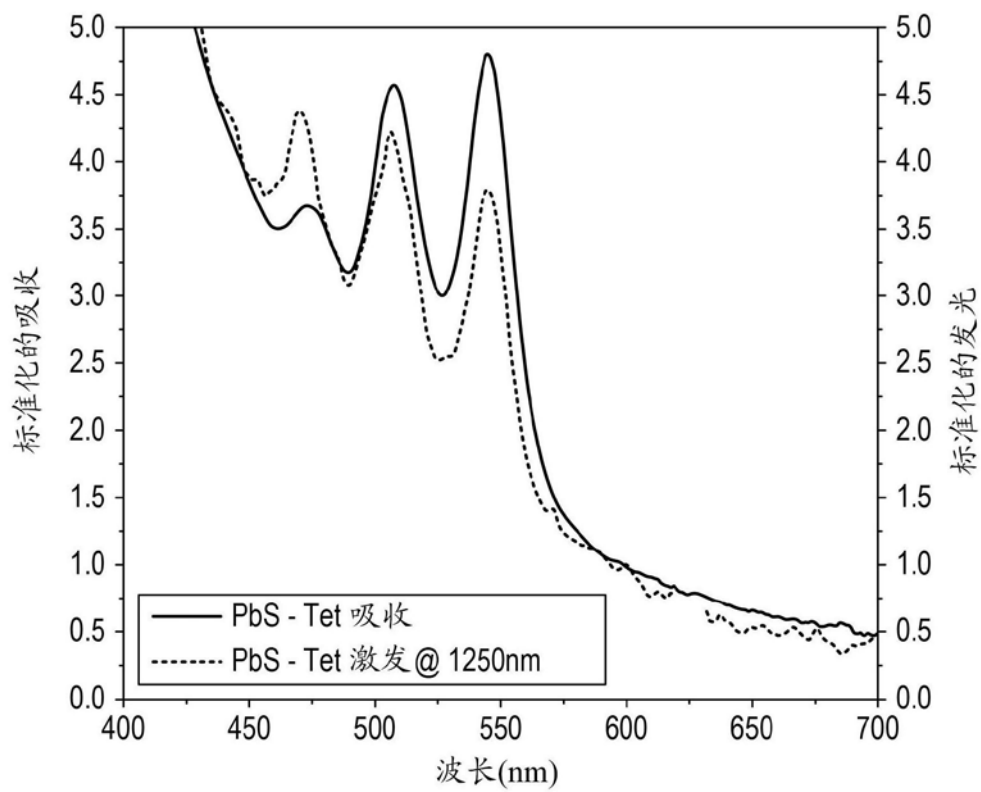


图4b

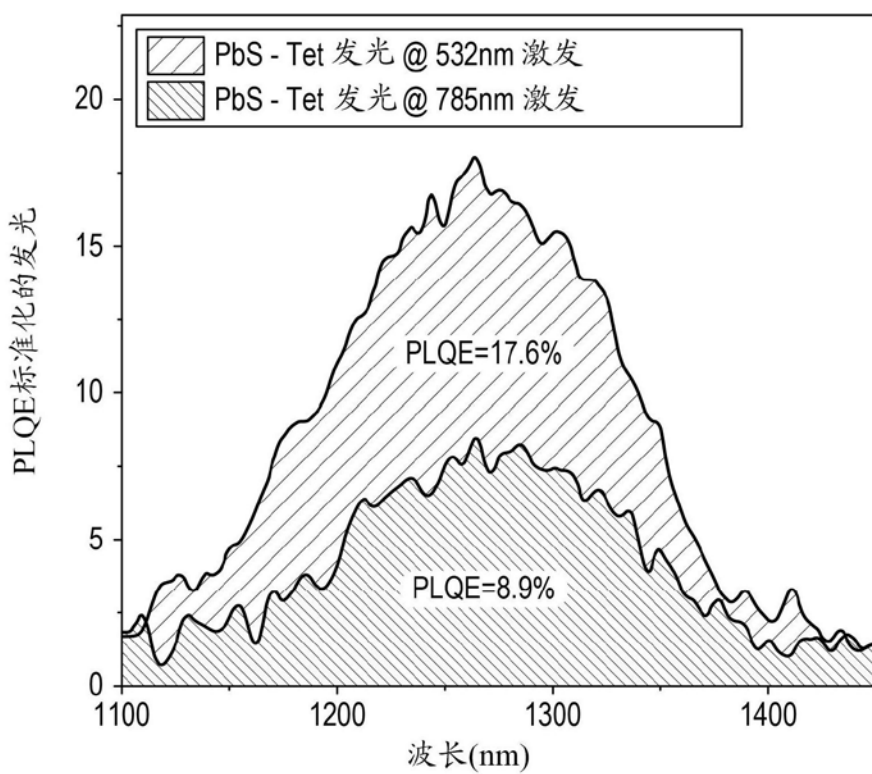


图5a

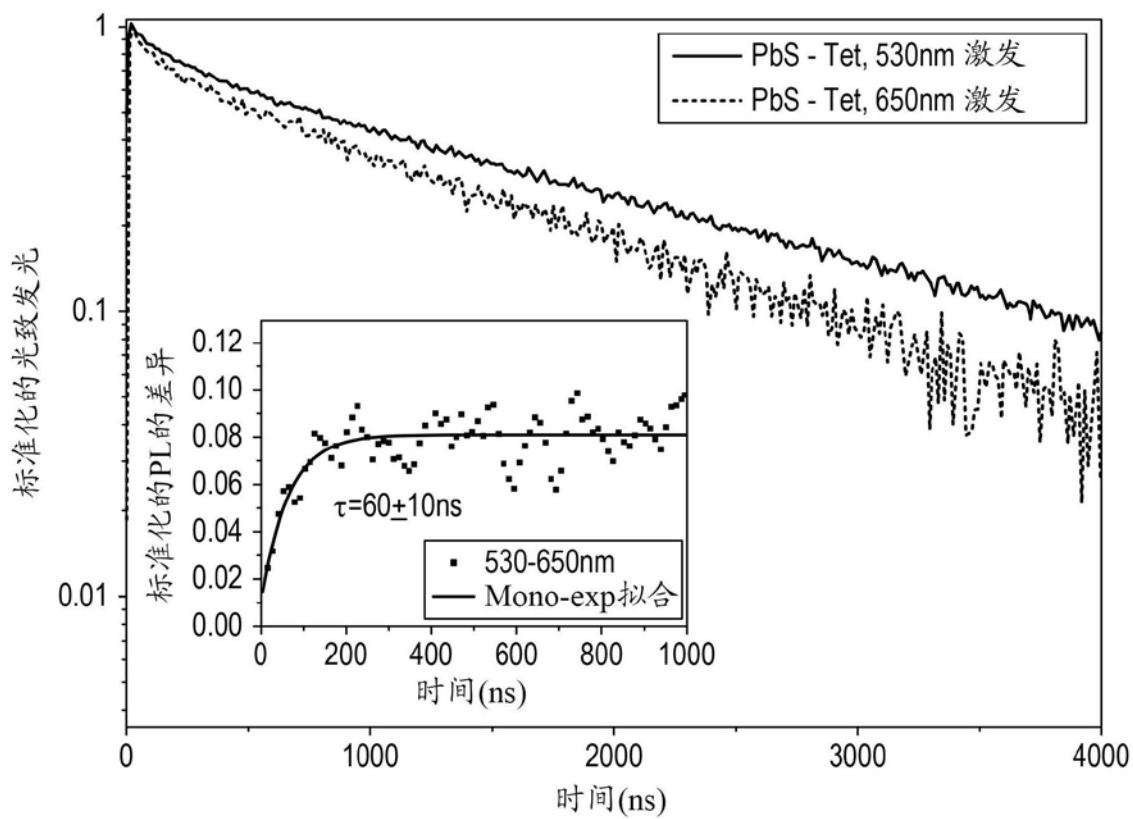


图5b

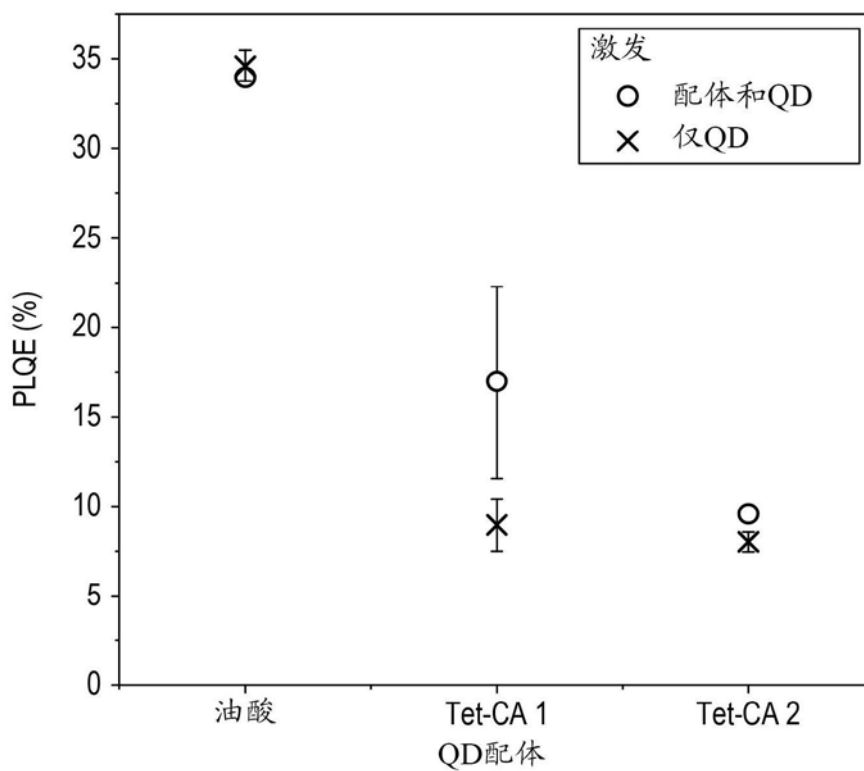


图6

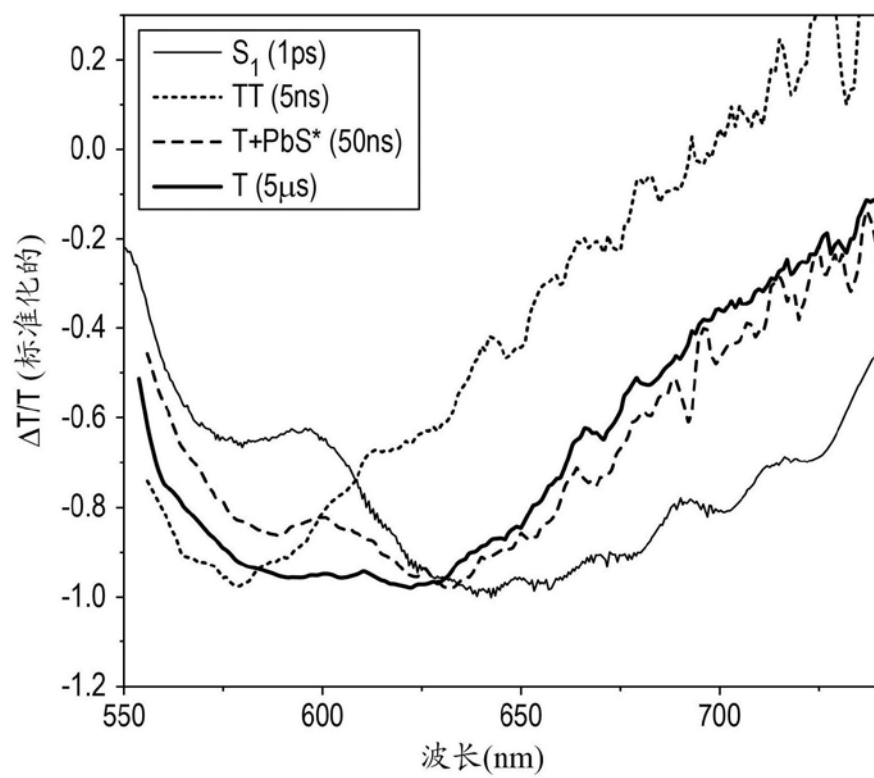


图7

专利名称(译)	光子倍增材料		
公开(公告)号	CN111433317A	公开(公告)日	2020-07-17
申请号	CN201880076632.2	申请日	2018-12-03
[标]申请(专利权)人(译)	剑桥企业有限公司		
申请(专利权)人(译)	剑桥企业有限公司		
当前申请(专利权)人(译)	剑桥企业有限公司		
[标]发明人	阿克沙伊拉奥		
发明人	阿克沙伊·拉奥 纳撒尼尔·戴维斯 杰西·阿勒代斯		
IPC分类号	C09K11/02 C09K11/66 H01L51/44		
CPC分类号	C09K11/025 C09K11/661 H01L51/44 H01L51/52 C09K11/08 C09K11/0811 C09K11/0816 C09K11/565 H01L31/0216 H01L33/50		
代理人(译)	张瑞 郑霞		
优先权	2017020190 2017-12-04 GB		
外部链接	Espacenet SIPO		

摘要(译)

一种光子倍增材料，包含发光材料，该发光材料具有附接在其上的能够单线态裂变的有机半导体分子，其中有机半导体分子通过连接基团被化学地附接至发光材料，并且其中连接基团和发光材料的带隙被选择成使得由附接的有机半导体分子中的单线态裂变所形成的激子三线态可以被能量转移到发光材料中。

