



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 107195710 A

(43)申请公布日 2017.09.22

(21)申请号 201710401775.3

(22)申请日 2017.05.31

(71)申请人 苏州大学

地址 215123 江苏省苏州市苏州工业园区
仁爱路199号

(72)发明人 孙洪涛 周阳 雍自俊 马桔萍
陈雅蒙

(74)专利代理机构 苏州创元专利商标事务所有
限公司 32103

代理人 陶海锋 孙周强

(51)Int.Cl.

H01L 31/032(2006.01)

C09K 11/66(2006.01)

C03C 17/22(2006.01)

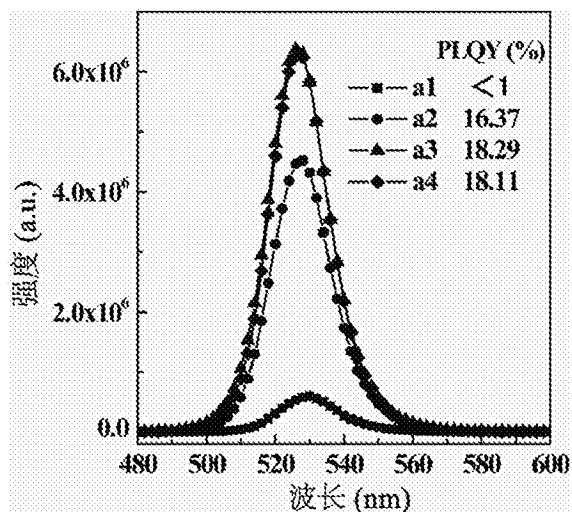
权利要求书1页 说明书3页 附图4页

(54)发明名称

一种基于一步法制备高发光效率无机钙钛矿薄膜的方法

(57)摘要

本发明提供一种基于一步法制备高发光效率无机钙钛矿薄膜的方法;将卤化铅和卤化铯溶于溶剂中,得到钙钛矿前驱体溶液;然后将前驱体溶液旋涂后加热得到高发光效率无机钙钛矿薄膜;所述卤化铅和卤化铯的摩尔比为1:1~1.3。本发明具有成本低、易操作、热处理温度要求低等特点,便于钙钛矿薄膜的大规模生产,并且通过限定前驱物比例,在没有改变钙钛矿晶相的前提下,显著提升了薄膜的发光效率。



1. 一种基于一法制备高发光效率无机钙钛矿薄膜的方法,其特征在于,包括以下步骤,将卤化铅和卤化铯溶于溶剂中,得到钙钛矿前驱体溶液;然后将前驱体溶液旋涂后加热得到高发光效率无机钙钛矿薄膜;所述卤化铅和卤化铯的摩尔比为1:1~1.3。

2. 根据权利要求1所述基于一法制备高发光效率无机钙钛矿薄膜的方法,其特征在于,所述卤化铅和卤化铯分别为溴化铅、溴化铯。

3. 根据权利要求1所述基于一法制备高发光效率无机钙钛矿薄膜的方法,其特征在于,所述溶剂为二甲基亚砷。

4. 根据权利要求1所述基于一法制备高发光效率无机钙钛矿薄膜的方法,其特征在于,所述钙钛矿前驱体溶液的固含量为15wt%。

5. 根据权利要求1所述基于一法制备高发光效率无机钙钛矿薄膜的方法,其特征在于,所述旋涂的转速为3000rpm,旋涂的时间为60s。

6. 根据权利要求1所述基于一法制备高发光效率无机钙钛矿薄膜的方法,其特征在于,所述加热的温度是70℃,时间是15min。

7. 根据权利要求1所述基于一法制备高发光效率无机钙钛矿薄膜的方法,其特征在于,所述卤化铅和卤化铯的摩尔比为1:1.2。

8. 根据权利要求1所述基于一法制备高发光效率无机钙钛矿薄膜的方法制备的无机钙钛矿薄膜。

9. 一种太阳能电池,其特征在于,所述太阳能电池的光吸收层材料为权利要求8所述无机钙钛矿薄膜。

10. 权利要求8所述无机钙钛矿薄膜在制备太阳能电池中的应用。

一种基于一一步法制备高发光效率无机钙钛矿薄膜的方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种无机钙钛矿材料的制备方法,具体涉及一种基于一一步法制备高发光效率无机钙钛矿薄膜的方法。

背景技术

[0002] 在过去的几年中,钙钛矿材料在光电器件领域显示出巨大的潜力。钙钛矿材料具有制造成本低、吸收系数高、载流子传输距离长及可调节带隙等优点,以有机无机杂化钙钛矿材料 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$ (X为卤族元素)作为光吸收层制备的太阳能电池,其光电转换效率已超过20%。与此同时,作为一种高效半导体发光材料,钙钛矿在电荧光器件、激光、光探测等领域也有一系列突破性进展。然而,传统的杂化钙钛矿材料容易受到温度、湿度和光照等因素的影响,在空气中稳定性差,易降解。这一特性严重制约了相关材料在生产、生活中的实用性。与此同时,纯无机钙钛矿由于其优异的热稳定性和空气稳定性开始受到越来越多的关注。当前,怎样合成高发光效率的无机钙钛矿薄膜,已经成为钙钛矿研究领域的一大热点。钙钛矿薄膜的性能与制备方法息息相关。目前无机钙钛矿薄膜的制备方法可分为蒸发法和旋涂法。蒸发法制备钙钛矿薄膜需要在真空环境和高的蒸发温度下进行,苛刻的制备条件极大增加了材料的制备成本,不利于无机钙钛矿薄膜的工业化生产。

[0003] 量子点(QDs)因其具有量子尺寸效应和光谱峰位可通过粒径调节等特性引起了人们广泛的关注。硒化铅(PbSe)是一种直接窄禁带(0.28eV)半导体材料,因其对红外波段的光具有较强的吸收、光照时能产生多激子效应,因此现有技术对于卤化铯铅量子点的报道较多;可惜现有 CsPbX_3 薄膜的报道没有,主要因为 CsPbX_3 薄膜根据现有技术无法制备。

[0004] 如果根据现有其他材料的制备法,操作步骤是先在衬底表面旋涂一层 PbBr_2 薄膜,经过低温干燥后,将薄膜在CsBr的醇溶液中浸泡一段时间,最后再经过高温热处理形成钙钛矿薄膜。在浸泡过程中,时间过长会影响薄膜的生长质量,时间过短,前驱物不能充分发生反应,易形成杂相,对制备操作要求很高;另外,CsBr的热稳定性高,不易扩散的特点使后期热处理变得艰难,需要长时间的高温处理才能形成钙钛矿晶相,因此,两步浸泡法由于实际应用的局限性无法在无机 CsPbX_3 钙钛矿薄膜制备方面得到推广。

[0005] 因此,研发新的制备工艺得到高发光效率的无机钙钛矿薄膜非常具有现实意义。

发明内容

[0006] 针对现有技术中的缺陷,本发明的目的是提供一种基于一一步法制备高发光效率无机钙钛矿薄膜的方法;具有成本低、易操作、热处理温度要求低等特点,便于钙钛矿薄膜的大规模生产,并且通过限定前驱物比例,在没有改变钙钛矿晶相的前提下,显著提升了薄膜的发光效率。

[0007] 本发明的目的是通过以下技术方案实现的:

一种基于一一步法制备高发光效率无机钙钛矿薄膜的方法,包括以下步骤,将卤化铅和卤化铯溶于溶剂中,得到钙钛矿前驱体溶液;然后将前驱体溶液旋涂后加热得到高发光效

率无机钙钛矿薄膜;所述卤化铅和卤化铯的摩尔比为1:1~1.3。

[0008] 上述技术方案中,所述卤化铅和卤化铯分别为溴化铅、溴化铯。

[0009] 上述技术方案中,所述溶剂为二甲基亚砷。

[0010] 上述技术方案中,所述钙钛矿前驱体溶液的固含量为15wt%。

[0011] 上述技术方案中,所述旋涂的转速为3000rpm,旋涂的时间为60s。

[0012] 上述技术方案中,所述加热的温度是70℃,时间是15min。

[0013] 本发明提供的前驱物比例调控制备无机钙钛矿薄膜的方法,通过一步旋涂法制备得到所述的无机钙钛矿薄膜,可以包括以下步骤:

将卤化铅 PbX_2 和相应的卤化铯 CsX 按照一定化学计量比溶解在一种前驱物溶剂中,常温搅拌至完全溶解,形成一定浓度的钙钛矿前驱体溶液。

[0014] 使用移液枪将一定量的前驱体溶液滴加在玻璃衬底上,旋涂形成薄膜。

[0015] 将旋涂后的薄膜放置在加热台上,经过一段时间的热处理制备出无机钙钛矿薄膜。

[0016] 本发明还公布了一种高发光效率无机钙钛矿薄膜;所述高发光效率无机钙钛矿薄膜的制备方法包括以下步骤,将卤化铅和卤化铯溶于溶剂中,得到钙钛矿前驱体溶液;然后将前驱体溶液旋涂后加热得到高发光效率无机钙钛矿薄膜;所述卤化铅和卤化铯的摩尔比为1:1~1.3。

[0017] 本发明通过调控前驱物卤化铅和卤化铯的化学计量比,使得一步旋涂法制备出的无机钙钛矿薄膜具有更高的量子产率,尤其是通过卤化铅和卤化铯的摩尔比优选为1:1.2限定轻微过量的卤化铯能够促进卤化铅彻底反应,避免产生金属铅等缺陷态,同时补充了卤素,弥补了卤素易挥发容易形成空位缺陷的不足。

[0018] 与现有技术相比,本发明具有如下的优点:

本发明采用简单的一步旋涂法,相比蒸发法和两步浸泡法,工艺成本低、易操作、重复性高,可以满足规模化工业生产的需求。

[0019] 本发明通过改变前驱物的化学计量比来调控薄膜的性能,不需加入其它物质,制备的薄膜仍保持原有晶相,没有其它杂相产生。

[0020] 本发明制备的无机钙钛矿薄膜材料发光效率高,有利于后期的光电器件制备和组装。

附图说明

[0021] 图1为 $PbBr_2$ 和 $CsBr$ 在不同摩尔比下制备样品的PLQY数据对比图;

图2为实施例1制得的 $CsPbBr_3$ 薄膜的SEM图;

图3为实施例3制得的 $CsPbBr_3$ 薄膜的SEM图;

图4为实施例1和实施例3制得的 $CsPbBr_3$ 薄膜的XRD对比图。

具体实施方式

[0022] 以下通过具体的实施例对本发明作进一步的描述。

[0023] 本发明采用一步旋涂法制备无机钙钛矿薄膜,在惰性气体保护下进行的,先将卤化铅 PbX_2 和卤化铯 CsX 按照一定化学计量比溶解在一种前驱物溶剂中,一定温度下搅拌至

完全溶解,形成一定浓度的钙钛矿前驱体溶液,然后将一定量的前驱体溶液滴加在玻璃衬底上,旋涂形成薄膜,再将旋涂后的薄膜放置在加热台上,经过一段时间的热处理制备出无机钙钛矿薄膜。

[0024] 实施例1

称取0.0614g的 PbBr_2 和0.0356g的 CsBr 加入0.5ml的DMSO中,常温搅拌至完全溶解,配成 PbBr_2 和 CsBr 摩尔比为1:1,溶液浓度为15wt%的钙钛矿前驱体溶液。

[0025] 使用移液枪移取25 μl 的钙钛矿前驱体溶液,缓慢滴加在玻璃衬底上,在3000rpm、60s条件下旋涂形成薄膜。

[0026] 将薄膜放置在加热台上,经过70 $^\circ\text{C}$,15min的热处理制备得到无机钙钛矿薄膜,样品标记为a1。

[0027] 实施例2

采用实施例1相同的工艺,区别在于,将实施例1的 PbBr_2 和 CsBr 摩尔比改为1:1.1,其他条件保持一致,样品标记为a2。

[0028] 实施例3

采用实施例1相同的工艺,区别在于,将实施例1的 PbBr_2 和 CsBr 摩尔比改为1:1.2,其他条件保持一致,样品标记为a3。

[0029] 实施例4

采用实施例1相同的工艺,区别在于,将实施例1的 PbBr_2 和 CsBr 摩尔比改为1:1.3,其他条件保持一致,样品标记为a4。

[0030] 图1为 PbBr_2 和 CsBr 在不同摩尔比下制备样品的PL对比图、PLQY数据对比图;图2为实施例1制得的 CsPbBr_3 薄膜的SEM图;图3为实施例3制得的 CsPbBr_3 薄膜的SEM图;图4为实施例1和实施例3制得的 CsPbBr_3 薄膜的XRD对比图。

[0031] 通过限定钙钛矿前驱物溶液中 PbBr_2 和 CsBr 的摩尔比,可以显著改善无机钙钛矿薄膜的发光效率。通过图1可以看出,随着 CsBr 在前驱物中比例的增加,薄膜的发光强度逐渐增加,当 PbBr_2 和 CsBr 的摩尔比高于1:1.2时,发光强度几乎不再发生变化,薄膜的量子产率也趋于稳定,因此, PbBr_2 和 CsBr 的摩尔比选为1:1.2时最佳;通过图2可以看出,即使改变了前驱物中 CsBr 所占的比例,但薄膜的形貌并没有发生明显变化,很好地保持了原有形貌;通过图3、图4可以看出,尽管前驱物溶液中 PbBr_2 和 CsBr 是非化学计量比,但制备的无机钙钛矿薄膜中没有发现其他杂相,仍是单一的 CsPbBr_3 晶相。

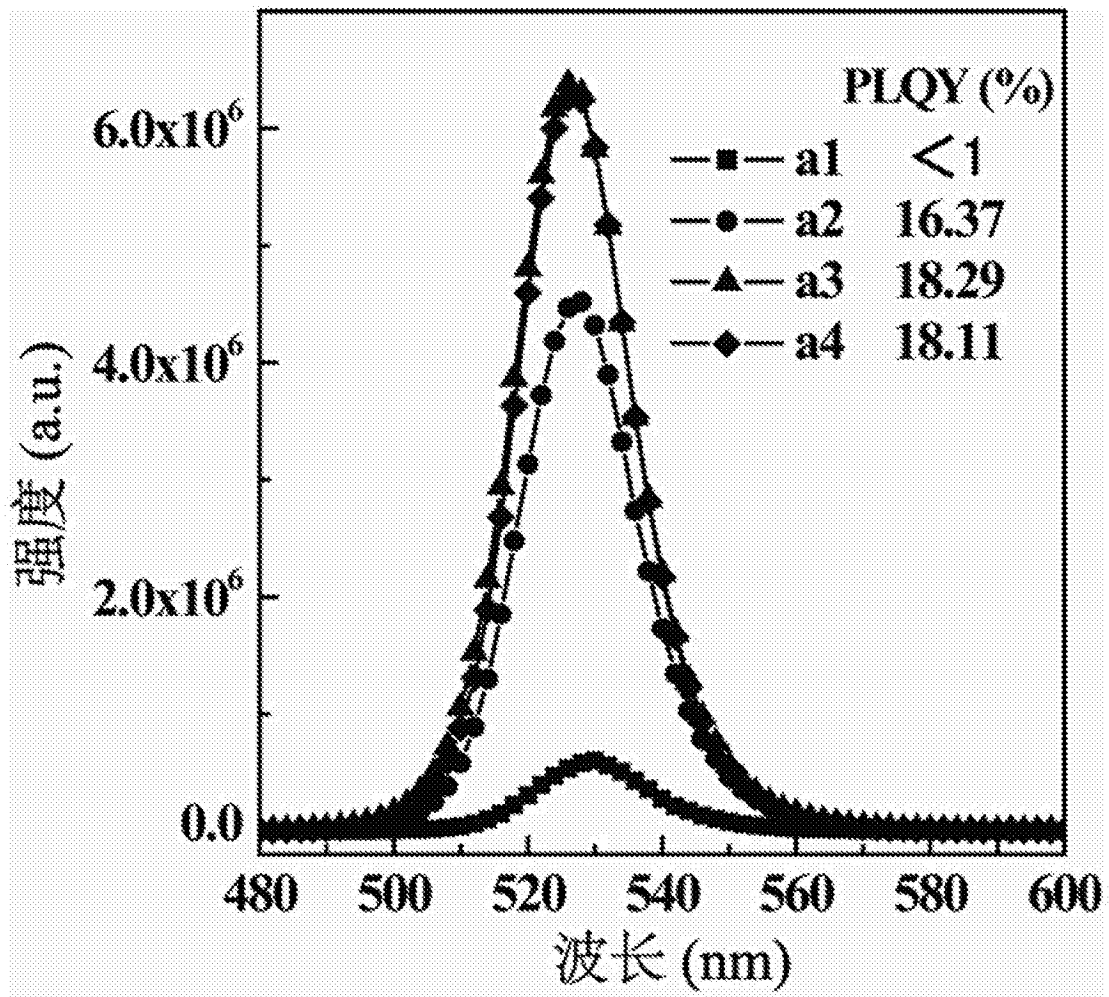


图 1

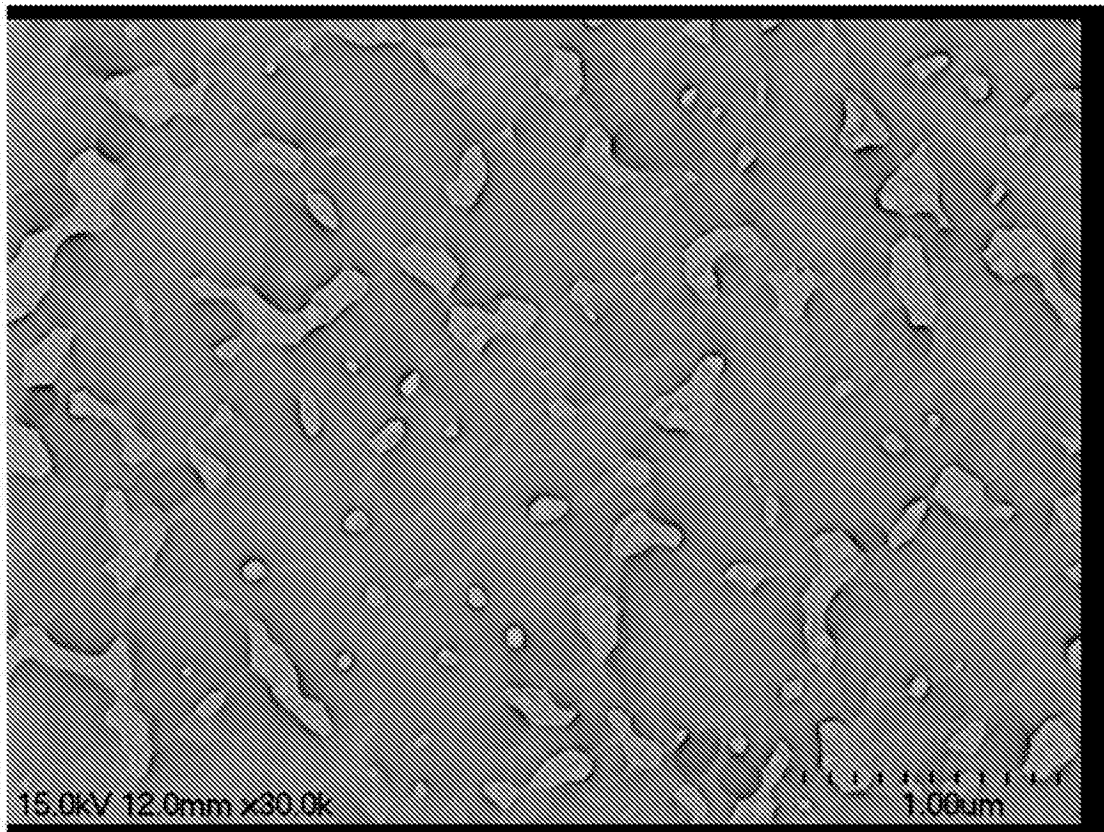


图 2

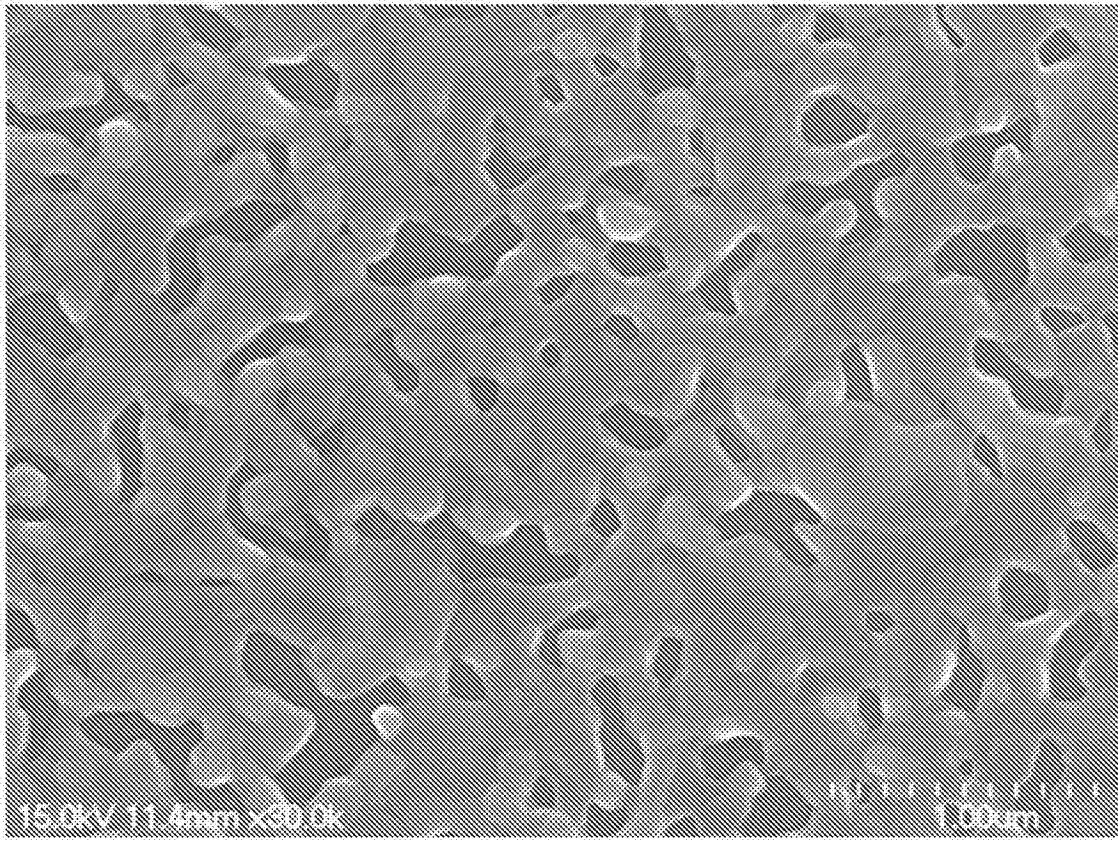


图 3

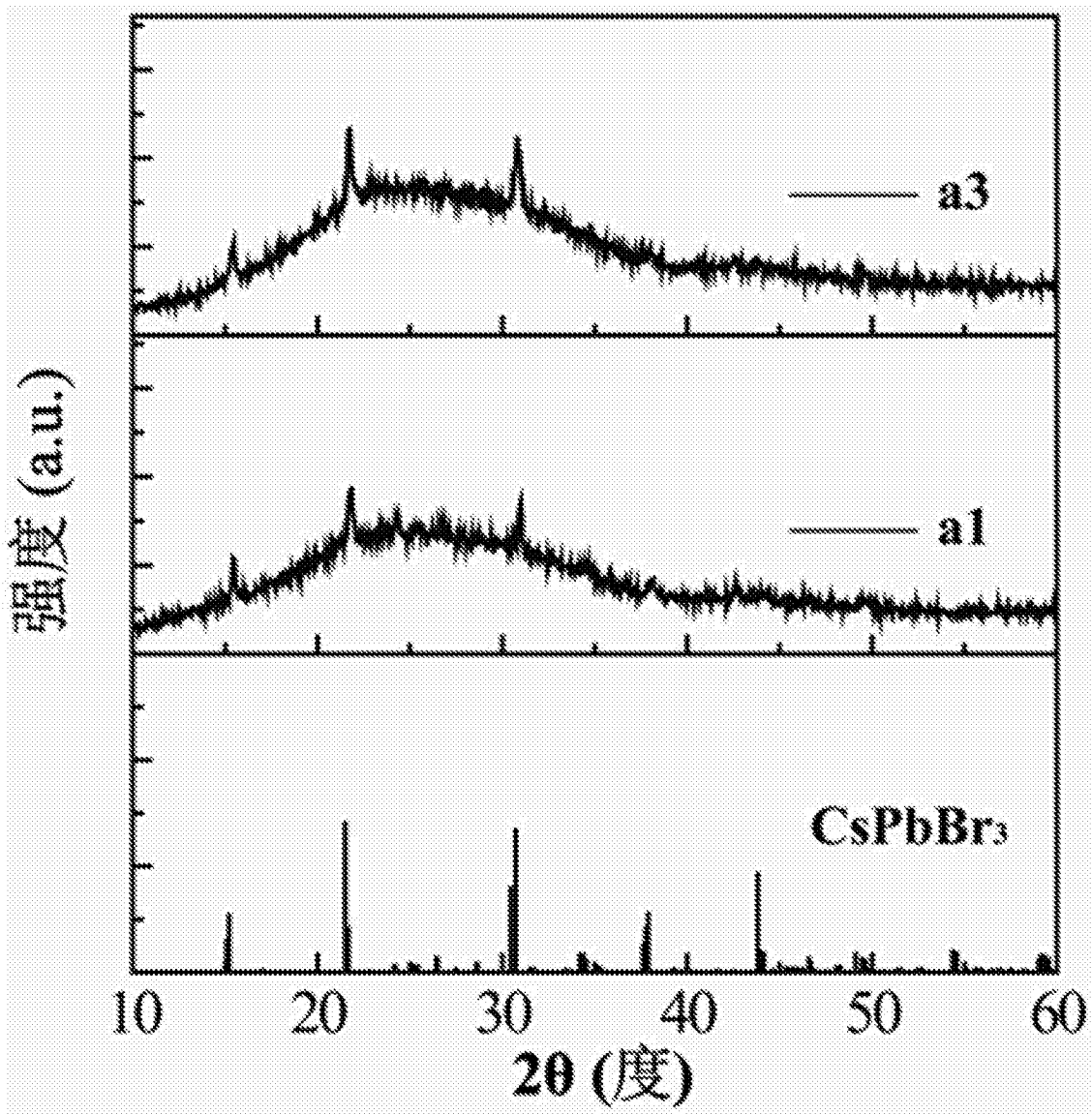


图 4