



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 104910918 A

(43) 申请公布日 2015. 09. 16

(21) 申请号 201510219791. 1

(22) 申请日 2015. 04. 30

(71) 申请人 中国科学院半导体研究所

地址 100083 北京市海淀区清华东路甲 35
号

(72) 发明人 李彦沛 曲胜春 刘孔 卢树弟
寇艳蕾 池丹 岳世忠 王占国

(74) 专利代理机构 中科专利商标代理有限责任
公司 11021

代理人 宋焰琴

(51) Int. Cl.

C09K 11/88(2006. 01)

C09K 11/56(2006. 01)

C09K 11/02(2006. 01)

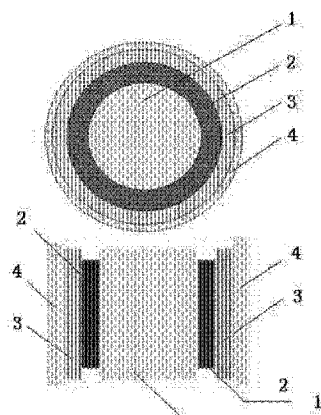
权利要求书1页 说明书4页 附图2页

(54) 发明名称

一种核壳量子点材料及其制备方法

(57) 摘要

本发明公开了一种核壳量子点结构及其制备方法,该方法包括下以下步骤:先制备一带隙宽度相对较宽的核材料 CdS,然后包覆一层带隙宽度相对较窄的材料 CdSe 作为第一层壳层,在此基础上再包覆宽带隙材料 CdZnSeS 及 ZnS 作为第二层及第三层壳层。这种新材料相对于传统核壳结构材料有着荧光量子效率高、发光光谱连续可调等优点,无论是作为光致发光还是电致发光材料或是应用于生物领域都有着很好的前景。本发明还提供了一种核层材料合成的简易方法,其工艺简单易行,且重复性好。



1. 一种核壳量子点材料,其特征在于,包括:
一核层材料;
包覆在所述核层材料上的第一壳层材料;
包覆在所述壳层材料上的一层或多层第二壳层材料;
其中,所述第一壳层材料的带隙宽度相比于所述核层材料和所述第二壳层材料均要更窄。
2. 根据权利要求1所述的核壳量子点材料,其中所述核层材料为CdS、ZnS或 $Cd_xZn_{1-x}S$ 。
3. 根据权利要求1所述的核壳量子点材料,包覆在所述核层材料上的壳层材料为不同厚度的CdSe。
4. 根据权利要求1所述的核壳量子点材料,包覆在所述壳层材料上的一层或多层壳层材料为CdS、ZnS或CdZnSeS/ZnS。
5. 一种核壳量子点材料的合成方法,包括以下步骤:
合成作为核的CdS量子点;
进行壳层材料的包覆;
对合成的所述核壳材料进行分离提纯。
6. 根据权利要求5所述的核壳量子点材料的合成方法,其中所述合成反应在氮气氛围中进行。
7. 根据权利要求5所述的核壳量子点材料的合成方法,其中所述合成作为核的CdS量子点的步骤包括:
A、将硫溶于TOP溶液中作为储备液;
B、将氧化镉和乙酸锌溶于油酸中,加热至150℃;
C、待反应物完全溶解后,升温至230℃,加入硫的TOP溶液,反应5-10min。
8. 根据权利要求5所述的核壳量子点材料的合成方法,其中所述进行壳层材料的包覆的步骤包括:
A、将一定比例的硒和硫溶于TOP中;
B、将硒硫的混合溶液迅速注入到合成作为核的CdS量子点得到的反应液中,在230℃的条件下继续反应30min。
9. 根据权利要求5所述的核壳量子点材料的合成方法,其中所述对合成的所述核壳材料进行分离提纯的步骤包括:
将反应后所得的量子点溶液加入沉淀剂,产生絮状沉淀,使用离心机离心分离,将得到的沉淀物烘干并研磨成粉。
10. 根据权利要求9所述的核壳量子点材料的合成方法,其中所述沉淀剂为乙醇、丙酮、或丙酮与氯仿的混合液。

一种核壳量子点材料及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及光致发光和电致发光材料技术领域,更具体地涉及一种核壳量子点材料及其制备方法。

背景技术

[0002] 相较于有机荧光材料而言,无机量子点材料具有量子产率高、激发波长宽、荧光发射光谱单色性好、光谱响应稳定且寿命长等诸多优点。但是在半导体量子点中,由于单晶量子点存在大量的表面缺陷和不饱和悬键,所以荧光效率相对较低,因而通常使用包覆壳层的方式来消除表面态所造成的影响。传统的核壳型荧光材料是采用带隙宽度窄的材料作为核,带隙宽度宽的材料作为壳,以窄带隙的核材料作为发光层,该结构使得量子点的荧光效率有了明显的提高,但是仍然存在着一些问题。为了得到发光波长更短的荧光材料,由于量子点的带隙宽度会随着尺寸的减小而有所增加,因此往往需要将发光材料的尺寸控制在更小的范围,然而对于相同径粒的传统核壳材料而言,过小的核必然导致整个发光材料的活性区域较小。另外,传统的核壳量子点材料若作为荧光材料,过厚的壳层可能导致激发光被壳层材料吸收而使得其荧光量子效率有所降低;若作为电致发光的有源层发光材料,壳层对于电子空穴向量子点内部的传输也会有一定的阻碍作用。并且,要使量子点尺寸减小到一定程度,其制备条件往往相当苛刻。

发明内容

[0003] 有鉴于此,本发明的主要目的在于提供一种核壳量子点材料及其制备方法,从而相对于传统的核壳材料,实现制备工艺简单易行、荧光量子效率更高、发光光谱连续可调等有益效果之一。

[0004] 为了实现上述目的,作为本发明的一个方面,本发明提出了一种核壳量子点材料,其特征在于,包括:

[0005] 一核层材料;

[0006] 包覆在所述核层材料上的第一壳层材料;

[0007] 包覆在所述壳层材料上的一层或多层第二壳层材料;

[0008] 其中,所述第一壳层材料的带隙宽度相比于所述核层材料和所述第二壳层材料均要更窄。

[0009] 其中,所述核层材料为 CdS、ZnS 或 $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{S}$ 。

[0010] 其中,包覆在所述核层材料上的壳层材料为不同厚度的 CdSe。

[0011] 其中,包覆在所述壳层材料上的一层或多层壳层材料为 CdS、ZnS 或 CdZnSeS/ZnS。

[0012] 作为本发明的另一个方面,本发明还提供了一种核壳量子点材料的合成方法,包括以下步骤:

[0013] 合成作为核的 CdS 量子点;

[0014] 进行壳层材料的包覆;

- [0015] 对合成的所述核壳材料进行分离提纯。
- [0016] 其中,该合成反应在氮气氛围中进行。
- [0017] 其中,所述合成作为核的 CdS 量子点的步骤包括:
- [0018] A、将硫溶于 TOP 溶液中作为储备液;
- [0019] B、将氧化镉和乙酸锌溶于油酸中,加热至 150℃;
- [0020] C、待反应物完全溶解后,升温至 230℃,加入硫的 TOP 溶液,反应 5-10min。
- [0021] 其中,所述进行壳层材料的包覆的步骤包括:
- [0022] A、将一定比例的硒和硫溶于 TOP 中;
- [0023] B、将硒硫的混合溶液迅速注入到合成作为核的 CdS 量子点得到的反应液中,在 230℃ 的条件下继续反应 30min。
- [0024] 其中,所述对合成的所述核壳材料进行分离提纯的步骤包括:
- [0025] 将反应后所得的量子点溶液加入沉淀剂,产生絮状沉淀,使用离心机离心分离,将得到的沉淀物烘干并研磨成粉。
- [0026] 其中,所述沉淀剂为乙醇、丙酮、或丙酮与氯仿的混合液。
- [0027] 基于上述技术方案可知,本发明的核壳量子点材料相对于传统核壳结构材料有着荧光量子效率高、发光光谱连续可调等优点,无论是作为光致发光还是电致发光材料或是应用于生物领域都有着很好的前景。本发明的材料合成方法制备工艺简单易行,重复性好。

附图说明

- [0028] 图 1 是本发明的核壳量子点材料的结构示意图;
- [0029] 图 2 是通过本发明合成材料的透射电子显微镜照片;
- [0030] 图 3 是不同硒与硫比例制得的量子点材料的光致发光谱。

具体实施方式

- [0031] 为使本发明的目的、技术方案和优点更加清楚明白,以下结合具体实施例,并参照附图,对本发明作进一步的详细说明。
- [0032] 本发明公开了一种核壳量子点材料,该核壳量子点材料可以作为有源层发光材料或者光转换材料,用于制备出高效率的不同发光颜色(红、绿、蓝)以及白光杂化二极管,使其应用于半导体照明与显示领域中,亦可作为荧光材料应用于生物应用研究领域。
- [0033] 如图 1 所示,本发明的核壳量子点材料,包括:
- [0034] 一带隙宽度较宽的核层材料 1,其材料例如为 CdS、ZnS 或 $Cd_xZn_{1-x}S$;
- [0035] 包覆在核层材料上的一带隙宽度较窄的壳层材料 2,其材料为不同厚度的 CdSe;
- [0036] 包覆在壳层材料上的一层或多层带隙宽度较壳层材料更宽的壳层材料 3、4,其材料可以是 CdS、ZnS 或 CdZnSeS/ZnS。
- [0037] 本发明还公开了一种核壳量子点材料的合成方法,包括以下步骤:
- [0038] 第一步,合成作为核层材料的 CdS 量子点材料,具体步骤包括:
- [0039] A、将硫溶于三辛基膦(TOP)溶液中作为储备液;
- [0040] B、将氧化镉和乙酸锌溶于油酸中,并向反应容器中持续通入氮气,加热至 150℃;
- [0041] C、待反应物完全溶解后,升温至 230℃,加入上述硫的 TOP 储备液,反应 5-10min,

观察溶液颜色由无色变为黄色。

[0042] 第二步,进行壳层材料的包覆,步骤包括:

[0043] A、将一定比例的硒和硫溶于 TOP 中,具体摩尔配比可以为:0.1mmol : 3mmol、0.5mmol : 1.8mmol、1mmol : 1.3mmol 等;

[0044] B、将硒和硫的混合溶液迅速注入到上述反应液中,在 230℃ 的条件下继续反应 30min,观察溶液颜色由黄色逐渐变为棕黄色。

[0045] 第三步,对合成的核壳量子点材料进行分离提纯,步骤包括:将反应后所得的量子点溶液加入氯仿和过量丙酮的混合溶液中,产生大量絮状沉淀,使用离心机分离,并用氯仿和过量丙酮的混合溶液反复离心清洗 3 次,将得到的沉淀物烘干并研磨成粉,或者将沉淀物溶于甲苯中。

[0046] 下面通过具体实施例来对本发明进行进一步的阐述说明。

[0047] 制备实施例 1 核层材料的制备

[0048] 合成作为核层材料的 CdS 量子点材料,具体步骤包括:

[0049] A、将 1mmol 的硫溶于 1ml 三辛基磷(TOP)溶液中作为储备液;

[0050] B、将 0.4mmol 的氧化镉和 4mmol 的乙酸锌溶于 15ml 油酸中,加热至 150℃;

[0051] C、待反应物完全溶解后,升温至 230℃,加入上述硫的 TOP 储备液,反应 5-10min,观察溶液颜色由无色变为黄色,即得到所需的核层材料。

[0052] 制备实施例 2-1 壳层材料的包覆

[0053] 进行壳层材料的包覆,步骤包括:

[0054] A、将一定比例的硒和硫溶于 TOP 中,具体摩尔配比为 0.1mmol : 3mmol, TOP 体积为 1ml;

[0055] B、将硒和硫的混合溶液迅速注入到上述反应液中,在 230℃ 的条件下继续反应 30min,观察溶液颜色由黄色逐渐变为棕黄色,即得到所需的包覆有壳层材料的量子点材料。

[0056] 制备实施例 2-2 壳层材料的包覆

[0057] 实验步骤同实施例 2-1,区别仅在于硒和硫的具体摩尔配比为 1mmol : 1.3mmol。

[0058] 提纯实施例 3 合成材料的分离提纯

[0059] 对上述合成的核壳量子点材料进行分离提纯,步骤包括:

[0060] 将反应后所得的量子点材料溶液加入氯仿和过量丙酮的混合溶液中,产生大量絮状沉淀,使用离心机分离,并用氯仿和过量丙酮的混合溶液反复离心清洗 3 次,将得到的沉淀物烘干并研磨成粉,或者将沉淀物溶于甲苯中。

[0061] 对上述得到的样品进行测试,如图 2 所示,为所合成材料的 TEM(透射电子显微镜)图片,其中 a 为合成的最终产物图样,b 为核壳材料的 CdS 核的图样。图 3 为不同配比合成材料的光致发光图谱,可以观察到随着 Se 比例的减少,其发光峰位有明显的蓝移。

[0062] 通过上述实验数据可知,本发明合成了一种新型的多层核壳材料,以中间的壳层材料作为发光层,在该壳层材料足够薄的情况下,亦能观察到明显的发光峰蓝移;并且对于相同体积的核壳结构材料,若要得到相同的发光峰值,以中间壳层作为发光层的量子点材料,其发光材料区域所占整个量子点比例相对于传统核壳材料要高出很多,即本发明的材料中作为发光层的活性区域更大。另外,由于作为壳层的发光层相对核层量子点表面更

近,因而壳层对于量子点材料的不利影响也会相应降低。并且,本发明所提供的核壳量子点材料的合成方法简便易行,重复性高。新型的核壳结构材料对于照明、显示及生物应用研究领域有着重要的意义。

[0063] 以上所述的具体实施例,对本发明的目的、技术方案和有益效果进行了进一步详细说明,应理解的是,以上所述仅为本发明的具体实施例而已,并不用于限制本发明,凡在本发明的精神和原则之内,所做的任何修改、等同替换、改进等,均应包含在本发明的保护范围之内。

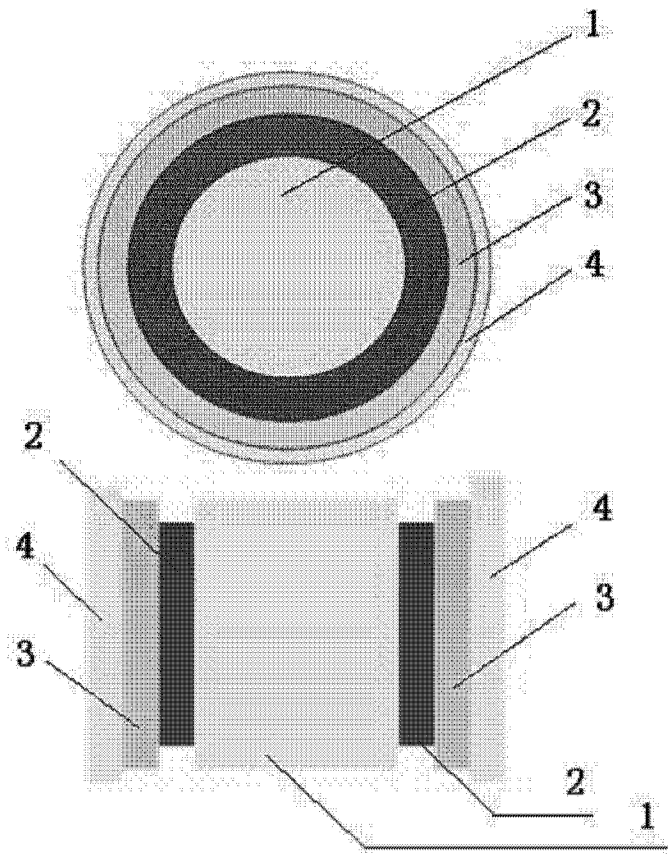


图 1

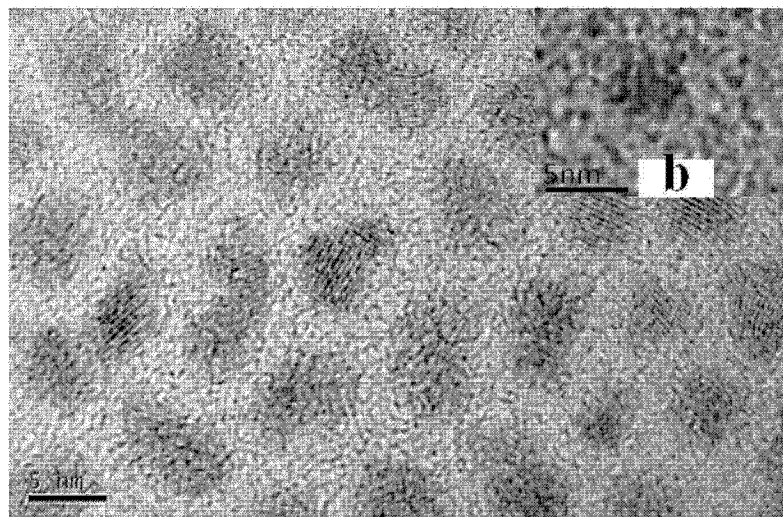
**a**

图 2

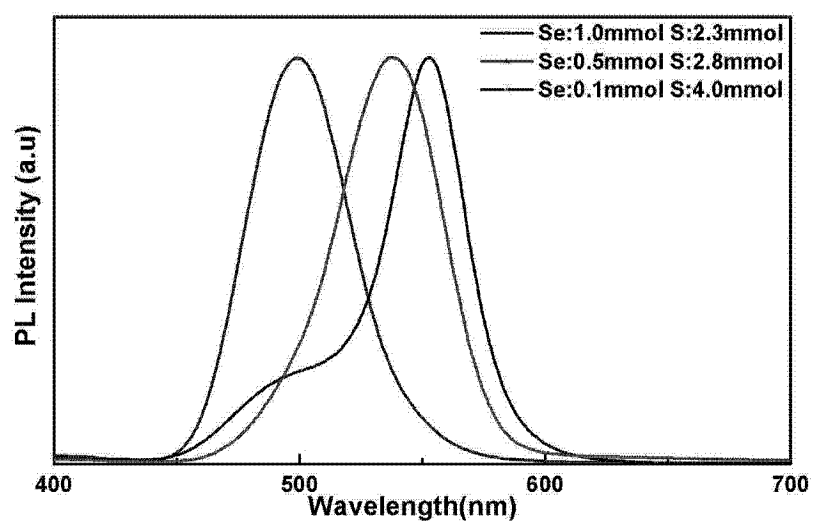


图 3

专利名称(译)	一种核壳量子点材料及其制备方法		
公开(公告)号	CN104910918A	公开(公告)日	2015-09-16
申请号	CN201510219791.1	申请日	2015-04-30
[标]申请(专利权)人(译)	中国科学院半导体研究所		
申请(专利权)人(译)	中国科学院半导体研究所		
当前申请(专利权)人(译)	中国科学院半导体研究所		
[标]发明人	李彦沛 曲胜春 刘孔 卢树弟 寇艳蕾 池丹 岳世忠 王占国		
发明人	李彦沛 曲胜春 刘孔 卢树弟 寇艳蕾 池丹 岳世忠 王占国		
IPC分类号	C09K11/88 C09K11/56 C09K11/02		
外部链接	Espacenet SIPO		

摘要(译)

本发明公开了一种核壳量子点结构及其制备方法，该方法包括下以下步骤：先制备一带隙宽度相对较宽的核材料CdS，然后包覆一层带隙宽度相对较窄的材料CdSe作为第一层壳层，在此基础上再包覆宽带隙材料CdZnSeS及ZnS作为第二层及第三层壳层。这种新材料相对于传统核壳结构材料有着荧光量子效率高、发光光谱连续可调等优点，无论是作为光致发光还是电致发光材料或是应用于生物领域都有着很好的前景。本发明还提供了一种核层材料合成的简易方法，其工艺简单易行，且重复性好。

