



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 104302729 A

(43) 申请公布日 2015. 01. 21

(21) 申请号 201280064403. 1

代理人 康泉 王珍仙

(22) 申请日 2012. 09. 14

(51) Int. Cl.

(30) 优先权数据

61/557, 653 2011. 11. 09 US

61/558, 974 2011. 11. 11 US

61/558, 964 2011. 11. 11 US

13/485, 756 2012. 05. 31 US

C09K 11/02 (2006. 01)

C09K 11/06 (2006. 01)

B82B 1/00 (2006. 01)

B82B 3/00 (2006. 01)

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2014. 06. 25

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/US2012/055625 2012. 09. 14

(87) PCT国际申请的公布数据

W02013/070320 EN 2013. 05. 16

(71) 申请人 太平洋光技术公司

地址 美国俄勒冈州

(72) 发明人 朱厄妮塔·库尔京

马修·J·卡里洛 史蒂文·休斯

(74) 专利代理机构 北京德琦知识产权代理有限公司

11018

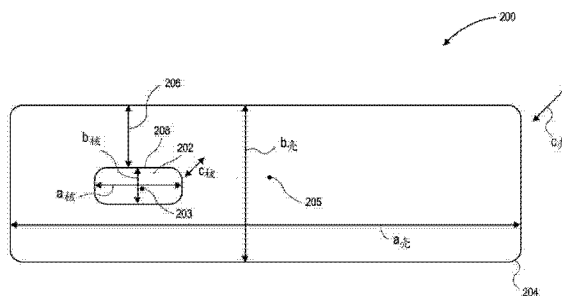
权利要求书4页 说明书18页 附图13页

(54) 发明名称

具有纳米晶体核和纳米晶体壳的半导体结构

(57) 摘要

描述了具有纳米晶体核和相应的纳米晶体壳的半导体结构。在实例中，半导体结构包括由第一半导体材料组成并且具有在 1.0 至 2.0 之间但不包括 1.0 和 2.0 的宽高比的各向异性纳米晶体核。所述半导体结构还包括至少部分包围所述各向异性纳米晶体核的由不同的第二半导体材料组成的纳米晶体壳。



1. 一种半导体结构,包含:  
包含第一半导体材料并且具有在 1.0 至 2.0 之间但不包括 1.0 和 2.0 的宽高比的各向异性纳米晶体核;和  
至少部分包围所述各向异性纳米晶体核的包含不同的第二半导体材料的纳米晶体壳。
2. 如权利要求 1 所述的半导体结构,其中,所述纳米晶体壳完全包围所述各向异性纳米晶体核。
3. 如权利要求 1 所述的半导体结构,其中,所述纳米晶体壳只是部分包围所述各向异性纳米晶体核,使所述各向异性纳米晶体核的一部分暴露。
4. 如权利要求 1 所述的半导体结构,其中,所述各向异性纳米晶体核的宽高比大约在 1.02 至 1.2 的范围内。
5. 如权利要求 1 所述的半导体结构,其中,所述各向异性纳米晶体核以相对于所述纳米晶体壳不对称的方向布置。
6. 如权利要求 5 所述的半导体结构,其中,所述纳米晶体壳具有长轴,并且所述各向异性纳米晶体核沿着所述长轴偏离中心布置。
7. 如权利要求 5 所述的半导体结构,其中,所述纳米晶体壳具有短轴,并且所述各向异性纳米晶体核沿着所述短轴偏离中心布置。
8. 如权利要求 7 所述的半导体结构,其中,所述纳米晶体壳具有长轴,并且所述各向异性纳米晶体核进一步沿着所述长轴偏离中心布置。
9. 如权利要求 1 所述的半导体结构,其中,所述纳米晶体壳为各向异性纳米晶体壳,在所述各向异性纳米晶体壳和所述各向异性纳米晶体核之间的界面处包围所述各向异性纳米晶体核,并且其中,所述各向异性纳米晶体壳使所述界面处的陷阱态钝化或减少所述界面处的陷阱态。
10. 如权利要求 1 所述的半导体结构,其中,所述纳米晶体壳为各向异性纳米晶体壳,在所述各向异性纳米晶体壳和所述各向异性纳米晶体核之间的界面处包围所述各向异性纳米晶体核,并且其中,所述各向异性纳米晶体壳去活化在所述界面处的陷阱态。
11. 如权利要求 1 所述的半导体结构,其中,所述纳米晶体壳为杆状纳米晶体壳。
12. 如权利要求 1 所述的半导体结构,其中,所述第一和第二半导体材料各自选自自由 II-VI 族材料、III-V 族材料、IV-VI 族材料、I-III-VI 族材料和 II-IV-VI 族材料组成的组中。
13. 如权利要求 12 所述的半导体结构,其中,所述第一和第二半导体材料均为 II-VI 族材料,其中,所述第一半导体材料为硒化镉 (CdSe),并且其中所述第二半导体材料选自自由硫化镉 (CdS)、硫化锌 (ZnS) 和硒化锌 (ZnSe) 组成的组中。
14. 如权利要求 1 所述的半导体结构,进一步包含:  
至少部分包围所述纳米晶体壳的纳米晶体外壳,所述纳米晶体外壳包含不同于所述第一和第二半导体材料的第三半导体材料。
15. 如权利要求 14 所述的半导体结构,其中,所述第一半导体材料为硒化镉 (CdSe),所述第二半导体材料为硫化镉 (CdS),并且所述第三半导体材料为硫化锌 (ZnS)。
16. 如权利要求 14 所述的半导体结构,其中,所述纳米晶体外壳完全包围所述纳米晶体壳。

17. 如权利要求 1 所述的半导体结构,其中,所述半导体结构具有大约 1.5 至 10 范围内的宽高比。

18. 如权利要求 1 所述的半导体结构,其中,所述纳米晶体壳具有长轴和短轴,所述长轴具有大约 5 至 40 纳米范围内的长度,所述短轴具有大约 1 至 5 纳米范围内的长度,大于与所述纳米晶体壳的短轴平行的所述各向异性纳米晶体核的直径。

19. 如权利要求 18 所述的半导体结构,其中,所述各向异性纳米晶体核具有大约 2 至 5 纳米范围内的直径。

20. 如权利要求 1 所述的半导体结构,其中,所述各向异性纳米晶体核具有大约 2 至 5 纳米范围内的直径,并且在所述纳米晶体核上的所述纳米晶体壳的沿着所述纳米晶体壳短轴的厚度大约为 1 至 5 纳米范围内的所述第二半导体材料。

21. 如权利要求 1 所述的半导体结构,其中,所述第一和第二半导体结构材料为单晶体。

22. 如权利要求 1 所述的半导体结构,其中,所述各向异性纳米晶体核和所述纳米晶体壳形成量子点。

23. 如权利要求 22 所述的半导体结构,其中,所述量子点具有至少 90% 的光致发光量子产率 (PLQY)。

24. 如权利要求 22 所述的半导体结构,其中,来自所述量子点的发射大部分或全部来自所述纳米晶体核。

25. 如权利要求 24 所述的半导体结构,其中,来自所述各向异性纳米晶体核的发射为来自所述量子点的总发射的至少大约 75%。

26. 如权利要求 22 所述的半导体结构,其中,所述量子点的吸收光谱和发射光谱基本上不重叠。

27. 如权利要求 22 所述的半导体结构,其中,在 400 纳米处的吸光度与在所述量子点的激子峰处的吸光度的所述量子点的吸光度比值在大约 5 至 35 的范围内。

28. 如权利要求 22 所述的半导体结构,其中,所述量子点为下转换量子点。

29. 如权利要求 22 所述的半导体结构,其中,所述量子点为上转移量子点。

30. 一种量子点,包含:

包含第一半导体材料的纳米晶体核;和

至少部分包围所述纳米晶体核的包含不同的第二半导体材料的纳米晶体壳,所述量子点具有至少 90% 的光致发光量子产率 (PLQY)。

31. 如权利要求 30 所述的量子点,其中,来自所述量子点的发射大部分或全部来自所述纳米晶体核。

32. 如权利要求 31 所述的量子点,其中,来自所述纳米晶体核的发射为来自所述量子点的总发射的至少大约 75%。

33. 如权利要求 30 所述的量子点,其中,所述量子点的吸收光谱和发射光谱基本上不重叠。

34. 如权利要求 30 所述的量子点,其中,在 400 纳米处的吸光度与在所述量子点的激子峰处的吸光度的所述量子点的吸光度比值在大约 5 至 35 的范围内。

35. 如权利要求 30 所述的量子点,其中,所述量子点为下转换量子点。

36. 如权利要求 30 所述的量子点,其中,所述纳米晶体核为具有在 1.0 和 2.0 之间但不包括 1.0 和 2.0 的宽高比的各向异性纳米晶体核。

37. 如权利要求 36 所述的量子点,其中,所述各向异性纳米晶体核的宽高比在大约 1.02 至 1.2 的范围内。

38. 如权利要求 30 所述的量子点,其中,所述纳米晶体壳为杆状纳米晶体壳。

39. 如权利要求 30 所述的量子点,其中,所述纳米晶体核基本上是球形但不是完美的球形。

40. 如权利要求 30 所述的量子点,其中,所述纳米晶体核为多面体。

41. 如权利要求 30 所述的量子点,其中,所述纳米晶体壳完全包围所述纳米晶体核。

42. 一种照明设备,包含:

发光二极管;和

多个量子点,每个量子点包含:

包含第一半导体材料的纳米晶体核;和

至少部分包围所述纳米晶体核的包含不同的第二半导体材料的纳米晶体壳,所述量子点具有至少 90% 的光致发光量子产率 (PLQY)。

43. 如权利要求 42 所述的照明设备,其中,来自每个量子点的发射大部分或全部来自所述纳米晶体核。

44. 如权利要求 43 所述的照明设备,其中,来自所述纳米晶体核的发射为来自所述量子点的总发射的至少大约 75%。

45. 如权利要求 42 所述的照明设备,其中,每个量子点的吸收光谱和发射光谱基本上不重叠。

46. 如权利要求 42 所述的照明设备,其中,在 400 纳米处的吸光度与在所述量子点的激子峰处的吸光度的每个量子点的吸光度比值在大约 5 至 35 的范围内。

47. 如权利要求 42 所述的照明设备,其中,每个量子点为下转换量子点。

48. 一种制造半导体结构的方法,所述方法包含:

由第一半导体材料形成各向异性纳米晶体核,所述各向异性纳米晶体核具有在 1.0 和 2.0 之间但不包括 1.0 和 2.0 的宽高比;和

由不同的第二半导体材料形成纳米晶体壳以至少部分包围所述各向异性纳米晶体核。

49. 如权利要求 48 所述的方法,进一步包含:

在形成所述纳米晶体壳之前,用表面活性剂在溶液中稳定所述各向异性纳米晶体核。

50. 如权利要求 49 所述的方法,其中,所述表面活性剂为十八烷基膦酸 (ODPA)。

51. 如权利要求 49 所述的方法,其中,所述表面活性剂作为所述各向异性纳米晶体核的配体,所述方法进一步包含:

在形成所述纳米晶体壳之前,用第二配体替换所述表面活性剂配体,所述第二配体比所述表面活性剂配体更不稳定。

52. 如权利要求 51 所述的方法,所述第二配体选自由伯胺或仲胺组成的组中。

53. 如权利要求 48 所述的方法,其中,形成所述纳米晶体壳包含在表面活性剂的混合物的存在下形成所述第二半导体材料。

54. 如权利要求 53 所述的方法,其中,所述表面活性剂的混合物包含十八烷基膦酸

(ODPA) 和己基膦酸 (HPA) 的混合物。

55. 如权利要求 54 所述的方法, 其中, 形成所述纳米晶体壳包含通过调整 ODPA 与 HPA 的比率调整所述纳米晶体壳的宽高比。

56. 如权利要求 54 所述的方法, 其中, 在表面活性剂的混合物的存在下形成所述第二半导体材料包含使用选自三辛基氧化膦 (TOPO) 和三辛基膦 (TOP) 组成的组中的溶剂。

57. 如权利要求 48 所述的方法, 其中, 形成所述各向异性纳米晶体核包含在大约 350 至 380 摄氏度范围内的温度下形成。

58. 如权利要求 48 所述的方法, 其中, 形成各向异性纳米晶体核包含在 300 至 400 摄氏度范围的温度下, 在表面活性剂的存在下, 由氧化镉 (CdO) 和硒 (Se) 形成硒化镉 (CdSe), 并且在完成之前抑制反应。

59. 如权利要求 58 所述的方法, 其中, 形成所述纳米晶体壳包含在大约 120 至 380 摄氏度范围的温度下, 由氧化镉 (CdO) 和硫 (S) 在 CdSe 纳米晶体上形成硫化镉 (CdS) 纳米晶体层, 并且在完成之前抑制反应。

60. 如权利要求 48 所述的方法, 其中, 形成所述纳米晶体壳包含形成完全包围所述各向异性纳米晶体核的杆状纳米晶体壳。

61. 如权利要求 48 所述的方法, 其中, 形成所述纳米晶体壳进一步包含以相对于所述纳米晶体核不对称的方向包围所述各向异性纳米晶体核。

62. 一种半导体结构, 包含:

包含第一半导体材料的各向异性纳米晶体核; 和

至少部分包围所述各向异性纳米晶体核的包含不同的第二半导体材料的纳米晶体壳, 所述各向异性纳米晶体核以相对于所述纳米晶体壳不对称的方向布置。

63. 如权利要求 62 所述的半导体结构, 其中, 所述纳米晶体壳完全包围所述各向异性纳米晶体核。

64. 如权利要求 62 所述的半导体结构, 其中, 所述纳米晶体壳只是部分包围所述各向异性纳米晶体核, 使所述各向异性纳米晶体核的一部分暴露。

65. 如权利要求 62 所述的半导体结构, 其中, 所述纳米晶体壳具有长轴, 并且所述各向异性纳米晶体核沿着所述长轴偏离中心布置。

66. 如权利要求 62 所述的半导体结构, 其中, 所述纳米晶体壳具有短轴, 并且所述各向异性纳米晶体核沿着所述短轴偏离中心布置。

67. 如权利要求 66 所述的半导体结构, 其中, 所述纳米晶体壳具有长轴, 并且所述各向异性纳米晶体核进一步沿着所述长轴偏离中心布置。

## 具有纳米晶体核和纳米晶体壳的半导体结构

[0001] 相关申请的交叉引用

[0002] 本申请要求 2011 年 11 月 9 日递交的美国临时申请 61/557, 653、2011 年 11 月 11 日递交的美国临时申请 61/558, 965 和 2011 年 11 月 11 日递交的美国临时申请 61/558, 974 的权益, 其全部内容通过引用合并于此。

### 技术领域

[0003] 本发明的实施方式属于用于发光二极管 (LED) 的量子点领域, 并且具体地为具有纳米晶体核和相应的纳米晶体壳的半导体结构。

### 背景技术

[0004] 具有高光致发光量子产率 (PLQY) 的量子点可被用作在固态照明应用中使用的下转换纳米复合材料中的下转换材料。下转换材料在照明应用中, 具体地在发光二极管 (LED) 中被用来改善性能、效率和颜色选择。在该应用中, 量子点吸收特定的第一 (可用或选择的) 波长的光, 通常为蓝光, 然后发出第二波长的光, 通常为红光或绿光。

### 发明内容

[0005] 本发明的实施方式包括具有纳米晶体核和相应的纳米晶体壳的半导体结构。

[0006] 在一个实施方式中, 半导体结构包括各向异性纳米晶体核, 所述纳米晶体核由第一半导体材料组成并具有在 1.0 和 2.0 之间但不包括 1.0 和 2.0 的宽高比。所述半导体结构还包括至少部分包围所述各向异性纳米晶体核的由不同的第二半导体材料组成的纳米晶体壳。

[0007] 在另一个实施方式中, 量子点包括由第一半导体材料组成的纳米晶体核。所述量子点还包括至少部分包围所述纳米晶体核的由不同的第二半导体材料组成的纳米晶体壳。量子点具有至少 90% 的光致发光量子产率 (PLQY)。

[0008] 在另一个实施方式中, 照明设备包括发光二极管。所述照明设备还包括多个量子点。每个量子点包括由第一半导体材料组成的纳米晶体核和至少部分包围所述纳米晶体核的由不同的第二半导体材料组成的晶体壳。每个量子点具有至少 90% 的光致发光量子产率 (PLQY)。

[0009] 在另一个实施方式中, 制造半导体结构的方法包括形成来自第一半导体材料的各向异性纳米晶体核。所述各向异性纳米晶体核具有在 1.0 和 2.0 之间但不包括 1.0 和 2.0 的宽高比。纳米晶体壳由不同的第二半导体材料形成以至少部分包围所述各向异性纳米晶体核。

[0010] 在另一个实施方式中, 半导体结构包括由第一半导体材料组成的各向异性纳米晶体核。所述半导体结构还包括至少部分包围所述纳米晶体核的由不同的第二半导体材料组成的纳米晶体壳。所述各向异性纳米晶体核以相对于所述纳米晶体壳不对称的方向布置。

## 附图说明

[0011] 图 1 为描述作为传统量子点的波长函数的现有技术的核 / 壳吸光度 (左边的 y 轴) 和发射光谱强度 (右边的 y 轴) 的图。

[0012] 图 2 为根据本发明的实施方式说明量子点的示意性截面图。

[0013] 图 3 为根据本发明的实施方式说明用于测量绝对光致发光量子产率的积分球的示意图。

[0014] 图 4 为根据本发明的实施方式在光致发光量子产率的测量中使用的样品的作为以纳米计的波长的函数的光子计数和对照发射光谱的图。

[0015] 图 5 为包括根据本发明的实施方式的红色 CdSe/CdS 核 / 壳量子点的 UV-Vis 吸收光谱和光致发光发射光谱的图。

[0016] 图 6 为包括根据本发明的实施方式的绿色 CdSe/CdS 核 / 壳量子点的 UV-Vis 吸收光谱和光致发光发射光谱的图。

[0017] 图 7 为说明根据本发明的实施方式在反胶束方法中涂布半导体结构的操作图。

[0018] 图 8 为根据本发明的实施方式的具有完整的二氧化硅封装的二氧化硅涂布的 CdSe/CdS 核 / 壳量子点的透射电子显微镜 (TEM) 图。

[0019] 图 9A 至 9C 说明根据本发明的实施方式用于量子点整合的可能的复合材料组合物的图示。

[0020] 图 10 为根据本发明的实施方式的核 / 壳 CdSe/CdS 量子点的样品的透射电子显微镜 (TEM) 图。

[0021] 图 11 为根据本发明的实施方式的包括具有 96% 的 PLQY 的 CdSe/CdS 核 / 壳量子点的 UV-Vis 吸收光谱和光致发光发射光谱的图。

[0022] 图 12 为根据本发明的实施方式的具有 96% 的 PLQY 的 CdSe/CdS 量子点的样品的透射电子显微镜 (TEM) 图。

## 具体实施方式

[0023] 本文描述了具有纳米晶体核和相应的纳米晶体壳的半导体结构。在以下的描述中, 为了提供对本发明的实施方式的透彻理解, 陈述了大量具体细节, 例如具体的量子点几何形状和效能。对本领域技术人员显而易见的是, 没有这些具体细节也可实施本发明的实施方式。在其他例子中, 为了不会不必要地混淆本发明的实施方式, 没有详细描述众所周知的相关设备 (例如各种可用的发光二极管 (LED) 的主机)。此外, 应理解的是在附图中显示的各种实施方式为说明性的表示, 不一定按比例绘制。

[0024] 本文公开的是具有高光致发光量子产率 (PLQY) 的量子点以及制备和封装该量子点的方法。通过使用明显减少在现有技术量子点中发现的缺陷和自吸收的合成方法获得高 PLQY。所得的所述量子点的几何形状可包括以杆状壳作为壳的非球形量子点核。可通过监测用以制造该配对的反应过程控制所述核 / 壳配对的宽高或体积比。还公开了具有高 PLQY 的量子点组合物的用途, 包括固态照明。其他应用包括生物成像和光电装置的制造。

[0025] 作为对照点, 已经报导了基于嵌入硫化镉 (CdS) 纳米杆壳中的球形硒化镉 (CdSe) 核的量子点。该量子点不具有高 PLQY。典型地, 现有技术的核 / 壳量子点有一些结构缺陷, 这可导致降低的 PLQY。例如, 用于下转移应用的现有技术核 / 壳量子点典型地具有重叠的

吸收和发射谱。谱的重叠可能是由于核材料的选择,使得量子点的吸收和发射都由核量子点的尺寸、形状和组成控制,并且壳(如果有的话)仅用作表面的钝化层。然而,现有技术的布置导致显著量的自吸收(下移的光的再吸收),这降低了测量的 PLQY。因此,典型的现有技术核/壳量子点 PLQY 低于 80%,这对于装置应用来说经常不够高。而且,至少部分由于核/壳材料的体积不合适,现有技术核/壳量子点会具有自吸收。

[0026] 作为实例,图 1 描述了作为传统量子点的波长函数的现有技术的核/壳吸收和发射光谱强度的图 100。吸收光谱(102a,102b,102c)为带有不同厚度的壳(a,b,c)的相同核尺寸的 CdSe 核纳米杆的吸收光谱。图 1 还描述了在暴露于激光之后这三种核/壳量子点的发射光谱(104a,104b,104c)。各厚度的壳的吸收光谱和发射光谱重叠。

[0027] 现有技术量子点的低 PLQY 也是由于差的纳米结晶表面和晶体质量。差的质量可由先前合成技术中缺乏处理或调整纳米晶体表面以获得约 90% 的 PLQY 的能力而产生。例如,该表面可具有大量的悬空键,所述悬空键作为陷阱态以降低发射,并因此降低 PLQY。先前解决该方法的问题包括,使用非常薄的壳,例如大约 1/2 单层至 5 个单层,或至多约 1.5nm 厚度,以保持壳的取向附生本质。然而,只实现了 50% 至 80% 的 PLQY。在该体系中,可保留相当多的自吸收,在许多装置应用中降低了 PLQY。其他方法包括,尝试在纳米尺寸的量子点上生长多达 19 个单层,或约 6nm 的非常大的体积的壳材料。然而,由于在核与壳材料之间不匹配的晶格常数,结果不尽人意。

[0028] 传统地,在球形核上生长球形壳以制造核/壳量子点体系。然而,如果将太多体积的壳材料加入核中,由于张力,壳经常会破裂。张力引入缺陷并降低 PLQY。然后从量子点的带边发射与源自缺陷电子态的辐射和非辐射衰变通道竞争。已经尝试使用有机分子作为钝化剂以改善取决于尺寸的带边发光效率,同时保持颗粒的溶解性和可加工性。然而,不幸的是,通过有机分子钝化的钝化经常是不完全的或是可逆的,使量子点表面的一些区域暴露在例如光致氧化的退化效果下。在一些情况中,配体分子本身的化学降解或其与其他配体的交换导致产生质量差的量子点。

[0029] 本发明的一个或更多实施方式解决了至少一个或更多上述关于量子点质量和性能以及对制造的量子点的 PLQY 的影响的问题。在一种方法中,相对于传统体系改善了量子点颗粒界面的质量。例如,在一个实施方式中,制造的(例如,生长的)量子点的高 PLQY 和温度稳定性主要是钝化和消除为电子空穴对提供非辐射复合途径的内部(在核/壳界面)和外部(在壳表面)的界面缺陷,否则所述非辐射复合途径会与所需的辐射复合竞争。该方法通常与使量子点颗粒的室温 PLQY 最大化同时发生。因此,由量子点声子辅助的从量子点的热逃逸路径作为热激发载流子的主要逃逸机制被减缓。尽管还没有唯象地探究该陷阱态的化学和物理本质,但是在表面上适当地调整电子密度可去活化陷阱态。该钝化在增加的温度下尤其重要,在增加的温度下,载流子具有充足的热能以进入更大的这些状态簇。

[0030] 在实施方式中,本文描述的方法使用了去活化陷阱态的概念。此外,通过使量子点界面和/或最外层表面与外面环境隔离实现持续保持这种去活化效应。表面态的去活化对制造包括量子点的聚合物复合材料也很重要,尤其是在其中聚合物复合材料被暴露于高通量的光源(如 SSL 的情况)的情况下,其中一些颗粒可能具有多于一个激子。多激子可通过俄歇复合辐射或非辐射地重组为单激子态。对于非钝化量子点体系,俄歇速率随着颗粒体积和激子数量而增长。然而,在实施方式中,厚的、高质量的、不对称的(如 CdS)壳生长

在成形良好的种（如 CdSe）上以减缓俄歇速率增加。

[0031] 本文描述的一个或更多实施方式涉及核 / 壳量子点的最优化合成。在具体实例中，高 PLQY 和温度稳定的量子点由 CdSe/CdS 核 / 壳纳米杆制造。为了使代替发光二极管 (LED) 荧光粉的量子点最优化，增强了量子点的温度稳定性，并且增加了整体 PLQY。在保持量子点的高吸收和窄发射谱的同时，实现了这种改善的性能。在一个该实施方式中，通过使用核 / 壳结构，调整本文描述的材料体系以使吸收和发射各自最优化。核材料主要控制发射而壳材料主要控制吸收。描述的体系能够使吸收和发射各自最优化并且提供吸收和发射的非常小的重叠以使对量子点材料发出的任何光的再吸收（即自吸收）最小化。

[0032] 可将几种因素交织在一起以建立具有纳米晶体核和纳米晶体壳配对的量子点的最优化几何形状。作为参考，图 2 根据本发明的实施方式说明了量子点的示意性截面图。参照图 2，半导体结构（例如，量子点结构）200 包括被纳米晶体壳 204 包围的纳米晶体核 202。纳米晶体核 202 具有长度轴 ( $a_{核}$ )、宽度轴 ( $b_{核}$ ) 和深度轴 ( $c_{核}$ )，深度轴假定在进入和离开图 2 中显示的平面的方向。类似地，纳米晶体壳 204 具有长度轴 ( $a_{壳}$ )、宽度轴 ( $b_{壳}$ ) 和深度轴 ( $c_{壳}$ )，图 2 中显示的深度轴假定在进入和离开平面的方向。纳米晶体核 202 具有中心 203，并且纳米晶体壳 204 具有中心 205。纳米晶体壳 204 以量 206 在 b 轴的方向上包围纳米晶体核 202，如在图 2 中所描述。

[0033] 根据本发明的实施方式，参照图 2 中提供的参数，以下为可被调整为最优化的量子点的属性。可控制纳米晶体核 202 的直径 ( $a$ 、 $b$  或  $c$ ) 和宽高比（如， $a/b$ ）以粗调发射波长（调至更高值以提供增加的红色发射）。整体更小的纳米晶体核提供更大的表面积与体积之比。为了使产率最优化以及量子局限，可调整纳米晶体壳沿 206 的宽度，提供控制红移及表面效应减缓的方法。然而，当最优化厚度 206 的值时必须考虑张力。可调整壳的长度 ( $a_{壳}$ ) 以提供更长的辐射衰变时间以及增加的光吸收。可调整结构 200 的整体宽高比（例如，更大的  $a_{壳}/b_{壳}$  和  $a_{壳}/c_{壳}$ ）以直接影响 PLQY。同时，可保持相对更小的 200 的整体表面 / 体积比以提供更低的表面缺陷，提供更高的光致发光，并限制自吸收。再次参照图 2，可调整壳 / 核界面 207 以避免位错和张力位点。在一个该实施方式中，如以下更详细描述，通过调整注入温度和混合参数中的一个或多个、使用表面活性剂，以及控制前驱体的反应性而获得高质量的界面。

[0034] 根据本发明的一个实施方式，高 PLQY 量子点是基于使用各向异性核的核 / 壳配对。参考图 2，各向异性核为其中  $a_{核}$ 、 $b_{核}$  或  $c_{核}$  之一不同于一个或两个保持轴不同的核。该各向异性核的宽高比通过  $a_{核}$ 、 $b_{核}$  或  $c_{核}$  中最长的轴除以  $a_{核}$ 、 $b_{核}$  或  $c_{核}$  中最短的轴从而提供大于 1 的数值（各向同性核具有 1 的宽高比）来确定。应理解各向异性核的外表面可具有圆形或曲形边缘（例如，在椭圆体中那样）或可为多面体 (facets)（例如，在伸展或延长的四角形或六角形棱镜中那样）以提供大于 1 的宽高比（注意，球体、四角形棱镜和六角形棱镜都被认为具有 1 的宽高比，与本发明的实施方式一致）。

[0035] 可选择用于量子点的各向异性纳米晶体核的可使用的宽高比范围以使 PLQY 最大。例如，基本上各项同性的核不能为增加的 PLQY 提供有利条件，而具有太大的宽高比（如，2 或更大）的核在形成包围的壳时可在合成和在几何方面提出挑战。此外，还可使用在由不同于核的材料组成的壳中嵌入核以提高所得量子点的 PLQY。

[0036] 因此，在实施方式中，半导体结构包括由第一半导体材料组成并具有在 1.0 和 2.0

之间但不包括 1.0 和 2.0 的宽高比的各向异性纳米晶体核。所述半导体结构还包括至少部分包围所述各向异性纳米晶体核的由不同的第二半导体材料组成的纳米晶体壳。在一个该实施方式中,各向异性纳米晶体核的宽高比大约在 1.01 至 1.2 的范围内,并在一个具体实施方式中,大约在 1.1 至 1.2 的范围内。在圆形边缘的情况下,纳米晶体核可基本上是球形但不是完美的球形。然而,纳米晶体核可被更换为多面体。在一个实施方式中,如以下实施例中更详细的描述,各向异性纳米晶体核以相对于纳米晶体壳的不对称的方向布置。

[0037] 使量子点结构中的 PLQY 最大化的另一个考虑是在包围的壳内提供核的不对称方向。例如,再参照图 2,核 202 的中心 203 可与壳 202 的中心 205 不重合(如,与其具有不同的空间点)。在一个实施方式中,半导体结构包括由第一半导体材料组成的各向异性纳米晶体核。所述半导体结构还包括至少部分包围所述各向异性纳米晶体核的由不同的第二半导体材料组成的纳米晶体壳。各向异性纳米晶体核以与纳米晶体壳不对称的方向布置。在一个该实施方式中,所述纳米晶体壳具有长轴(如,  $a_{壳}$ ),并且所述各向异性纳米晶体核沿着所述长轴偏离中心布置。在另一个该实施方式中,所述纳米晶体壳具有短轴(如,  $b_{壳}$ ),并且所述各向异性纳米晶体核沿着所述短轴偏离中心布置。然而,在又一个该实施方式中,所述纳米晶体壳具有长轴(如,  $a_{壳}$ )和短轴(如,  $b_{壳}$ ),并且所述各向异性纳米晶体核沿着所述长轴和短轴偏离中心。

[0038] 参照以上描述的纳米晶体核和纳米晶体壳配对,在实施方式中,所述纳米晶体壳完全包围所述各向异性纳米晶体核。然而,在替换的实施方式中,所述纳米晶体壳只是部分包围各向异性纳米晶体核,使各向异性纳米晶体核的一部分暴露,例如,当在四脚几何或排列中那样。在实施方式中,所述纳米晶体壳为各向异性纳米晶体壳,例如纳米杆,在所述各向异性纳米晶体壳和所述各向异性纳米晶体核之间的界面上包围所述各向异性纳米晶体核。所述各向异性纳米晶体壳使所述界面处的陷阱态钝化或减少所述界面处的陷阱态。所述各向异性纳米晶体壳还可(或者)去活化所述界面处的陷阱态。

[0039] 再次参照以上描述的纳米晶体核和纳米晶体壳配对,在实施方式中,所述第一和第二半导体材料(分别为核和壳)为例如,但不限于,II-VI 族材料、III-V 族材料、IV-VI 族材料、I-III-VI 族材料或 II-IV-VI 族材料的各材料,并且在一个实施方式中为单晶体。在一个该实施方式中,第一和第二半导体材料均为 II-VI 族材料,所述第一半导体材料为硒化镉(CdSe),并且所述第二半导体材料为例如,但不限于,硫化镉(CdS)、硫化锌(ZnS)或硒化锌(ZnSe)。在实施方式中,所述半导体结构进一步包括至少部分包围所述纳米晶体壳的纳米晶体外壳,并且在一个实施方式中,所述纳米晶体外壳完全包围所述纳米晶体壳。所述纳米晶体外壳由不同于所述第一和第二半导体材料的第三半导体材料组成。在一个具体的该实施方式中,所述第一半导体材料为硒化镉(CdSe),所述第二半导体材料为硫化镉(CdS),并且所述第三半导体材料为硫化锌(ZnS)。

[0040] 再次参照以上描述的纳米晶体核和纳米晶体壳配对,在一个实施方式中,所述半导体结构(即,整体的核/壳配对)具有大约 1.5 至 10 范围内的宽高比,并且在一个具体实施方式中为 3 至 6。在实施方式中,所述纳米晶体壳具有长轴和短轴。所述长轴具有大约 5 至 40 纳米范围内的长度。所述短轴具有大约 1 至 5 纳米范围内的长度,大于与所述纳米晶体壳的短轴平行的所述各向异性纳米晶体核的直径。在具体的该实施方式中,所述各向异性纳米晶体核具有大约 2 至 5 纳米范围内的直径。在另一个实施方式中,所述各向异性

纳米晶体核具有大约 2 至 5 纳米范围内的直径。在纳米晶体核上的纳米晶体壳的沿着所述纳米晶体壳短轴的厚度大约为 1 至 5 纳米范围内的所述第二半导体材料。

[0041] 再次参照以上描述的纳米晶体核和纳米晶体壳配对,在实施方式中,所述各向异性纳米晶体核和所述纳米晶体壳形成量子点。在一个该实施方式中,所述量子点具有至少 90% 的光致发光量子产率 (PLQY)。从所述量子点的发射可大部分地或全部来自纳米晶体核。例如,在实施方式中,从所述各向异性纳米晶体核的发射为来自所述量子点的总发射的至少约 75%。所述量子点的吸收光谱和发射光谱可基本上不重叠。例如,在实施方式中,基于与在所述量子点的激子峰处的吸光度相对的在 400 纳米处的吸光度,所述量子点的吸光度比值在大约 5 至 35 的范围内。

[0042] 在实施方式中,基于以上描述的纳米晶体核和纳米晶体壳配对的量子点为下转换量子点。然而,在替换的实施方式中,所述量子点为上转移量子点。在任一情况中,光设备可包括发光二极管和如以上描述的多个量子点。所述量子点可应用于 LED 附近并且提供对从 LED 发射的光的下转换或上转移。因此,根据本发明的半导体结构可有利地应用在固态照明中。可见光谱包括具有约 380nm 至约 780nm 的波长的人眼可见的不同颜色的光。LED 将发射 UV 或蓝色光,所述光被本文描述的半导体结构下转换(或上转移)。可在本发明的装置中使用任何合适比率的彩色半导体结构。根据本发明的实施方式的 LED 装置可在其中并入足够量的能够将任何可得的蓝色光下转换至红色、绿色、黄色、橙色、蓝色、靛青、紫色或其他颜色的本文描述的半导体结构(如,量子点)。

[0043] 根据本发明的实施方式的半导体结构可有利地用于例如在以下一个或更多个环境中的生物成像:荧光共振能量转移(FRET)分析、基因技术、细胞蛋白的荧光标记、细胞追踪、病原体和毒素检测、体内动物成像或肿瘤生物学研究。因此,本发明的实施方式考虑了具有本文描述的量子点的探针。

[0044] 根据本发明的实施方式的半导体结构可有利地用于在其中高 PLQY 很重要的层中的光电池中。因此,本发明的实施方式考虑了使用本文描述的量子点的光电装置。

[0045] 制造 CdSe 量子点有各种合成方法。例如,在实施方式中,在惰性气氛下(例如,超高纯度(UHP)氩气),在高温下(例如,350 至 380 摄氏度)在表面活性剂(例如,十八烷基膦酸(ODPA))和溶剂(例如,三辛基氧化膦(TOPO);三辛基膦(TOP))的存在下解离氧化镉(CdO)。所得的 Cd<sup>2+</sup> 阳离子通过被迅速注入到溶剂化的硒阴离子(Se<sup>2-</sup>)中而被暴露,导致形成小 CdSe 种的成核事件。所述种继续生长,由用溶液中可利用的存留的 Cd<sup>2+</sup> 和 Se<sup>2-</sup> 供养,所得量子点通过与溶液中的表面活性剂(ODPA)的表面相互作用而稳定。CdSe 种的宽高比通常在 1 与 2 之间,由溶液中的 ODPA 与 Cd 的浓度比控制。这些核的质量和最终尺寸受几个变量影响,例如,但不限于,反应时间、温度、反应物浓度、表面活性剂浓度、反应中的水分含量,或混合比率。所述反应的目的是 CdSe 种的窄尺寸分布(通过透射电子显微镜(TEM)评定),典型的略呈圆柱形的种形(也通过 TEM 评定)和持续呈现溶液稳定性的 CdSe 种(通过 PLQY 和溶液中的散射评定)。

[0046] 对于在 CdSe 种或纳米晶体核上的硫化镉(CdS)壳生长,在惰性气氛下(例如,UHP 氩气),在高温下(例如,350 至 380 摄氏度)在表面活性剂(例如,ODPA 和己基膦酸(HPA))和溶剂(例如,TOPO 和 / 或 TOP)存在下解离氧化镉(CdO)。在溶液中的所得 Cd<sup>2+</sup> 阳离子通过被迅速注入到溶剂化的硫阴离子(S<sup>2-</sup>)和 CdSe 核中而暴露。立刻在 CdSe 核周围出现 CdS

壳的生长。长链和短链磷酸的使用促进沿着所述结构的 c 轴的提高了的生长率,并且减慢沿 a 轴的生长,导致生成杆状核 / 壳纳米材料。

[0047] 已在文献中显示 CdSe/CdS 核 / 壳量子点呈现可观的量子产率 (如, 70 至 75%)。然而, 在这些体系中的表面陷阱态 (其减少总体光致发光量子产率) 的留存起因于各种因素, 例如, 但不限于, 在核 / 壳界面处的张力、高的宽高比 (核 / 壳配对的杆长度与杆宽度之比), 它们导致更大的需要钝化的量子点表面积, 或者差的壳表面稳定性。

[0048] 为了解决在传统合成过程下形成的量子点质量的上述综合局限性, 在实施方式中, 使用多平面方法以减少或消除在量子点材料中的表面陷阱态的来源。例如, 在核 / 壳配对生长时, 更低的温度减慢在 CdSe-CdS 界面处的生长, 给各材料充足的时间以导向最低张力位置。通过变化溶液中表面活性剂的相对比率以及通过控制温度来控制宽高比。溶液中的 ODP/HPA 比率的增加通过用位阻大的 ODP 表面活性剂替代位阻小的 HPA 表面活性剂减慢了所述核 / 壳配对末端的迅速生长。另外, 降低的反应温度也有助于减慢在所述核 / 壳配对末端的生长。通过控制这些变量, 使所述核 / 壳配对的宽高比对量子产率最优化。在一个该实施方式中, 随着最佳表面活性剂比率的确定, 在维持制造的量子点在溶液中的长期稳定性的同时, 调节整体表面活性剂浓度以获得 PLQY 的最大值。此外, 在实施方式中, 为了提供在其上生长高质量壳的适当的几何形状, 所述种或核 (例如, 当与所述种 / 壳配对相反时) 的宽高比被限制在 1.0 和 2.0 的范围之间, 但不包括 1.0 和 2.0。

[0049] 另一方面, 为改善 CdSe 和 CdS 之间界面的附加的或替换的策略包括, 在实施方式中, 在反应前对 CdSe 核的表面进行化学处理。在引入 CdS 生长条件之前由长链表面活性剂 (ODP) 稳定 CdSe 核。可使用活性配体交换来将容易移动的配体 (例如, 伯胺或仲胺) 替换为 ODP 表面活性剂, 促进在 CdSe 核和 CdS 生长反应物之间的改善的反应。

[0050] 除上述影响在溶液中的 PLQY 的因素之外, 当将这些材料浇筑到膜中时, 自吸收可对 PLQY 产生消极影响。当 CdSe 核再吸收由其他量子点发射的光时, 可出现该现象。在一个实施方式中, 在保持与包括所述量子点结构的膜中相同或更低的颗粒浓度的同时, 为了增加每个核 / 壳配对吸收的光量, 增加在相同 CdSe 核周围的 CdS 壳的厚度。在壳形成反应中加入更多 Cd 和 S 导致更多壳的生长, 同时最佳表面活性剂比率允许期望的宽高比和核 / 壳配对的溶解度的目标实现。

[0051] 因此, 在实施方式中, 制造半导体结构 (例如以上描述的量子点结构) 的整体方法包括由第一半导体材料形成各向异性纳米晶体核。纳米晶体壳由不同的第二半导体材料形成以至少部分包围所述各向异性纳米晶体核。在一个该实施方式中, 如以上描述, 各向异性纳米晶体核具有在 1.0 和 2.0 之间但不包括 1.0 和 2.0 的宽高比。

[0052] 参照以上描述的制造纳米晶体核和纳米晶体壳配对的常规方法, 在实施方式中, 在形成纳米晶体壳之前, 用表面活性剂在溶液中稳定所述各向异性纳米晶体核。在一个该实施方式中, 所述表面活性剂为十八烷基磷酸 (ODP)。在另一个该实施方式中, 所述表面活性剂作为所述各向异性纳米晶体核的配体。在该实施方式中, 所述方法进一步包括, 在形成纳米晶体壳之前, 用第二配体替换表面活性剂配体, 所述第二配体比所述表面活性剂配体更不稳定。在具体的该实施方式中, 所述第二配体为例如, 但不限于, 伯胺或仲胺。

[0053] 再次参照以上描述的制造纳米晶体核和纳米晶体壳配对的常规方法, 在实施方式中, 形成纳米晶体壳包括在表面活性剂的混合物的存在下形成第二半导体材料。在一个该

实施方式中,表面活性剂的混合物包括十八烷基膦酸(ODPA)和己基膦酸(HPA)的混合物。在具体的该实施方式中,形成所述纳米晶体壳包括通过调整ODPA与HPA的比率调整纳米晶体壳的宽高比。在表面活性剂的混合物的存在下形成第二半导体材料还可包括,或者包括,使用例如,但不限于,三辛基氧化膦(TOPO)和三辛基膦(TOP)的溶剂。

[0054] 再次参照以上描述的制造纳米晶体核和纳米晶体壳配对的常规方法,在实施方式中,形成各向异性纳米晶体壳包括在大约350至380摄氏度范围内的温度下形成。在实施方式中,形成各向异性纳米晶体壳包括在大约300至400摄氏度范围的温度下,在表面活性剂的存在下,由氧化镉(CdO)和硒(Se)形成硒化镉(CdSe)。在完成之前抑制(arrest)所述反应。在一个该实施方式中,形成所述纳米晶体核包括在大约120至380摄氏度范围的温度下,由氧化镉(CdO)和硫(S)在CdSe纳米晶体上形成硫化镉(CdS)纳米晶体层。也在完成之前抑制该反应。

[0055] 可通过几种方法之一控制所制造的半导体结构的宽高比。例如,可使用配体交换以改变表面活性剂和/或配体并改变所述壳的生长动力学从而改变宽高比。还可采用改变在核/壳生长时的核浓度的方法。核浓度的增加和/或表面活性剂浓度的减少导致更低宽高比的核/壳配对。增加诸如S的用于CdS的壳材料的浓度将增加在核/壳配对末端的生长速度,导致更长、更高的核/壳的宽高比。

[0056] 如上所述,在本发明的一个实施方式中,纳米晶体核发生用更易移动的配体(例如,伯胺或仲胺)替换核表面活性剂的活性配体交换,促进CdSe核与CdS生长反应物之间更好的反应。在一个实施方式中,本文使用的核具有与其结合或联接的配体。可通过配位键、范德华力、共价键、离子键或者其他力或键,和它们的组合进行连接。与所述核一起使用的配体可包括一个或更多个官能团以连结到纳米晶体的表面。在具体的该实施方式中,所述配体具有对疏水溶剂有亲和力的官能团。

[0057] 在实施方式中,在壳生长时更低的反应温度导致在所述核/壳界面上的生长减慢。虽然不希望与任何具体理论或原理结合,但是据信该方法可使在生长过程中核和壳种晶定时导向其最低张力位置。在所述核/壳配对结构的末端的生长容易做到并主要通过可用的前驱体(例如,对于CdS的壳为Cd, S:TOP)支配。在所述核/壳配对的侧面的生长更强烈地受到在所述核/壳配对表面上稳定化的配体的影响。配体可平衡存在于反应溶液和核/壳配对结构的表面之间。更低的反应温度可使该平衡倾向于更多的配体在表面上,致使生长前驱体更难以接近该表面。因此,更低的温度阻碍在宽度方向上的生长,导致核/壳配对的更高的宽高比。

[0058] 通常考虑到以上描述的半导体或量子点结构和制造该半导体或量子点结构的方法,在实施方式中,制造量子点以使其具有在蓝色或紫外(V)区的吸收,同时具有在可见(例如,红色、橙色、黄色、绿色、蓝色、靛青和紫色)区中的发射。以上描述的量子点可有利地具有伴随有限自吸收的高PLQY,具有核的窄尺寸分布,提供持续的核稳定性(例如,通过PLQY和在溶液中的散射评定),并且在净化步骤中没有呈现主要产物的损失。根据一个或更多个上述实施方式制造的量子点可具有解耦的吸收和发射区,其中壳控制吸收并且核控制发射。在一个该实施方式中,所述核的直径与发射颜色有关,例如,核直径从3纳米增加到5纳米大致关联绿色→黄色→红色的发射进展。

[0059] 参照以上描述的关于半导体结构(如量子点)的实施方式,以及制造该结构的方

法,可涉及到晶体缺陷或其缓解的概念。例如,晶体缺陷可在核/壳配对的界面处或者核或壳的表面处形成在,或被阻止形成在,纳米晶体核中或纳米晶体壳中。在实施方式中,晶体缺陷是由一个或更多个空白表面、无序、杂质、空位和空隙、位错、晶格振动或晶粒边界导致的对晶体对称性的背离。该背离可被称作结构缺陷或晶格缺陷。激子是指由激活的电子和相关的空穴形成的晶体中的可变的能量浓度。激子峰被定义为与基态电子跨越能带隙的最小能量关联的吸收光谱中的峰。所述核/壳量子点吸收光谱以一系列在越短波长处越大的重叠峰出现。因为它们的不连续的电子能级,每个峰对应于一种在不连续的电子-空穴(激子)能级之间的能量转移。量子点不吸收具有比第一激子峰的波长更长的波长的光,这也被称作吸收产生(absorption onset)。第一激子峰的波长,以及所有随后的峰,是量子点的尺寸与组成的函数。吸光度比值为核/壳纳米晶体在400nm处的吸光度除以核/壳纳米晶体在第一激子峰处的吸光度。光致量子产率(PLQY)被定义为发射的光子数量与吸收的光子数量的比率。本文描述的核/壳配对可具有1型能带排列,例如,核能带隙嵌套在壳能带隙中。发射波长可通过控制核纳米晶体的尺寸和形状来确定,它控制核的能带隙。发射波长还可通过控制壳的尺寸和形状来处理。在实施方式中,壳材料的含量/体积远大于核材料的含量/体积。因此,吸收起始波长主要通过壳能带隙控制。根据本发明的实施方式的核/壳量子点具有在壳中产生的电子-空穴对,该电子-空穴对随后进入核中,导致再结合和来自核量子点的发射。优选发射基本来自量子点的核。

[0060] 可根据在 Laurent Porres 等,“Absolute Measurements of Photoluminescence Quantum Yields of Solutions Using an Integrating Sphere”, Journal of Fluorescence (2006) DOI :10.1007/s10895-005-0054-8, Springer Science+Business Media, Inc., 中公开的方法进行对光致发光量子产率(PLQY)的测量。作为实例,图3根据本发明的一个实施方式说明了用于测量绝对光致发光量子产率的积分球300的示意图。积分球300包括样品架302、光谱仪304、校准光源306和紫外(UV)LED308。图4为根据本发明的实施方式在光致发光量子产率的测量中使用的作为以纳米计的波长的函数的样品的光子计数和对照发射光谱的图400。参照图400,样品的激发和发射峰根据作为对照的相应的激发和发射峰进行校准。

[0061] 在实施方式中,用 Labsphere™6”积分球, Labsphere™LPS-100-0105 校准白色光源, 3.8W、405nm Thorlabs™M405L2UV LED 和 Ocean Optics™USB4000-VIS-NIR 光谱仪测量 PLQY。使用 Ocean Optics™UV-Vis 光纤将光谱仪和 UV LED 连结到球体中。将光谱仪光纤与透镜相连,所述透镜在球体相对于激发源 90 度一侧的接口中。所述透镜在平面隔板后以确保只有漫射光到达所述透镜。校准的白色光源被固定在透镜处,所述透镜在球体相对于激发源和光谱仪接口均为 90° 的一侧的接口中。使用定做样品架以支持固体和溶液(试管)样品并在直接和间接测量位置之间旋转样品。用硫酸钡漫反射材料涂布样品架。在记录测量前,使用校准的白色光源根据波长校准光谱仪(将每秒计数转换为相对强度 vs. 波长)。为了测量 PLQY,在球体中插入对照样品,并且记录激发源 LED 的信号。该对照样品通常为空白,例如含有溶剂的试管或者无量子点的样品,以只测量量子点的性能。如果需要测量基质的性能,所述空白可以只为基板。然后将样品插入球体中,在直接光束线中进行直接测量,并在光束外进行间接测量。记录光谱并将其分为激发和发射带,对两者进行积分,并且伴随每个被吸收光子的发射光子的数量为光致发光量子产率(PLQY),它等于样品发射和

对照发射之差除以对照激发与样品激发之差。

[0062] 根据本发明的实施方式的量子点具有 90% 至 100% 之间的 PLQY, 或者至少 90%, 更优选至少 91%, 更优选至少 92%, 更优选至少 93%, 更优选至少 94%, 更优选至少 95%, 更优选至少 96%, 更优选至少 97%, 更优选至少 98%, 更优选至少 99% 并且最优选 100%。图 5 为包括根据本发明的实施方式的红色 CdSe/CdS 核 / 壳量子点的 UV-Vis 吸收光谱 502 和光致发光发射光谱 504 的图 500。所述量子点具有基本不重叠的吸收和发射带并且具有约 24 的吸光度比值。在 617nm 处确定 PLQY 为 94%。平均长度 (来自透射电子显微镜 (TEM) 数据) 为  $27\text{nm} \pm 3.3\text{nm}$ 。平均宽度 (来自 TEM 数据) 为  $7.9\text{nm} \pm 1.1\text{nm}$ 。平均宽高比 (来自 TEM 数据) 为  $3.5 \pm 0.6$ 。图 6 为包括根据本发明的一个实施方式的绿色 CdSe/CdS 核 / 壳量子点的 UV-Vis 吸收光谱 602 和光致发光发射光谱 604 的图 600。所述量子点具有较小程度的吸收和发射带的重叠并且具有 16 的吸光度比值 (正负差 1)。

[0063] 另一方面, 描述了具有纳米晶体核和对应的纳米晶体壳以及绝缘体涂层的半导体结构。具体地, 以下描述了涂布的量子点结构和制造该结构的方法。在实施方式中, 通过得到具有 90% 和 100% 之间的光致发光量子产率的组合物的方法用二氧化硅涂布核 / 壳量子点。在一个该实施方式中, 使用反胶束方法用二氧化硅涂布半导体结构。可处理量子点以使发射基本来自核。

[0064] 由于现有合成技术不能以能够达到 90% 以上的 PLQY 的方法处理纳米晶体表面, 现有技术量子点可具有差的纳米晶体表面和纳米晶体质量。例如, 纳米晶体核 / 壳配对的表面可具有大量悬空键, 其作为陷阱态以减少发射, 并因此降低 PLQY。改性量子点表面的现有技术包括用二氧化硅涂布量子点。然而, 现有技术的二氧化硅涂布的量子点不能达到在固态照明装置中持续使用所必需的 PLQY。

[0065] 在传统方法中, 二氧化硅涂层可在一次封装多于一个颗粒 (例如, 量子点结构), 或者该方法导致了不完整的封装。一种该传统方法包括使用自组装胶束用二氧化硅涂布量子点。该方法需要存在大量极性溶剂以形成胶束。该需求是针对极性溶剂环境以产生封装胶束, 并因此限制了水类应用的技术, 例如生物标记和成像。具有疏水性表面活性剂或相连配体的量子点不溶于水溶液, 因此二氧化硅不能在微乳液的水性区域中与纳米晶体沉淀。可需要配体交换反应, 它导致表面质量劣化。然而, 传统的量子点体系常常依赖于配体 (例如磷酸、胺和羧酸) 的弱配位范德华力键合以在溶液中保持结构并保护和钝化所述量子点的表面。

[0066] 量子点到产品的整合可需要在加工过程中保护与溶液环境的化学相容性, 以及最后与用于封装的塑料或者凝胶的化学相容性。没有该相容性, 颗粒可能聚集和 / 或将其自身重新分布在基质内, 这是在例如固态照明产品中的不可接受的现象。表面的保护和电子均匀环境的维持还确保使非辐射途径 (陷阱) 的密度最小化, 并且使发射能 (颜色) 尽可能均匀。此外, 保护表面不受与环境降解剂 (例如氧) 的进一步的化学反应的影响。这对 LED 应用尤其重要, 其中量子点必须忍受高达 200 摄氏度的温度和用高能灯持续高强度的照射。然而, 现有技术量子点的弱表面键合对 LED 产品所需的加工和长期性能是不理想的, 因为它们使降解剂进入量子点表面。

[0067] 根据本发明的实施方式, 用二氧化硅和其他配体涂布的核 / 壳量子点以提供具有高 PLQY 的结构。一个实施方式利用了溶胶凝胶法, 它将各量子点各自独立地封装在二氧化

硅壳中,从而得到非常稳定的高 PLQY 量子点颗粒。本文公开的涂布的量子点可有利地具有窄尺寸分布(由 PLQY 和溶液中的散射评定)以用于 CdSe 核的持续稳定性。

[0068] 在常规的实施方式中,半导体结构包括由第一半导体材料组成的纳米晶体核。所述半导体结构还包括至少部分包围所述纳米晶体核的由不同的第二半导体材料组成的纳米晶体壳。绝缘体层封装(例如,涂布)所述纳米晶体壳和纳米晶体核。因此,涂布的半导体结构包括涂布的结构,例如以上描述的量子点。例如,在实施方式中,纳米晶体核为各向异性的,例如,具有在 1.0 和 2.0 之间但不包括 1.0 和 2.0 的宽高比。在另一个实施例中,在实施方式中,所述纳米晶体核为各向异性并且在所述纳米晶体壳内为不对称导向。在实施方式中,所述纳米晶体核和所述纳米晶体壳形成量子点。

[0069] 参照以上描述的涂布的纳米晶体核和纳米晶体壳配对,在实施方式中,绝缘体层直接与纳米晶体壳连接。在一个该实施方式中,绝缘体层使纳米晶体壳的最外表面钝化。在另一个实施方式中,绝缘体层为纳米晶体壳和纳米晶体核提供对绝缘体层外面环境来说无法渗透的屏障。不管怎样,绝缘体层可只封装单个纳米晶体/纳米晶体核配对。在实施方式中,半导体结构进一步包括在纳米晶体壳和绝缘体层之间、至少部分包围纳米晶体壳的纳米晶体外壳。所述纳米晶体外壳由不同于所述壳的半导体材料,并且可能不同于所述核的半导体材料的第三半导体材料组成。

[0070] 再次参照以上描述的涂布的纳米晶体核和纳米晶体壳配对,在实施方式中,绝缘体层由例如,但不限于,二氧化硅( $\text{SiO}_x$ )、氧化钛( $\text{TiO}_x$ )、氧化锆( $\text{ZrO}_x$ )、氧化铝( $\text{AlO}_x$ )或氧化铪( $\text{HfO}_x$ )的材料层组成。在一个该实施方式中,所述层为具有大约 3 至 30 纳米范围内厚度的二氧化硅层。在实施方式中,所述绝缘体层为非晶层。

[0071] 再次参照以上描述的涂布的纳米晶体核和纳米晶体壳配对,在实施方式中,绝缘体层的外表面无配体。然而,在替换的实施方式中,绝缘体层的外表面为配体官能化的。在一个该实施方式中,绝缘体的外表面被配体(例如,但不限于,具有一个或更多个可水解的基团的硅烷或者官能化或非官能化的双齿硅烷)而配体官能化。在另一个该实施方式中,绝缘体层的外表面被配体而配体官能化,所述配体例如,但不限于,带有三个、两个或一个惰性或有有机官能团(通式为  $(\text{R}^1\text{O})_3\text{SiR}^2$ ;  $(\text{R}^1\text{O})_2\text{SiR}^2\text{R}^3$ ;  $(\text{R}^1\text{O})\text{SiR}^2\text{R}^3\text{R}^4$ ) 的取代基的单、双或三烷氧基硅烷,其中  $\text{R}^1$  为甲基、乙基、丙基、异丙基或丁基,  $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^3$  和  $\text{R}^4$  相同或不同并且为 H 取代基、烷基、烯基、炔基、芳基、卤素衍生物、醇、(单、二、三、聚)乙二醇、(仲、叔、季)胺、二胺、聚胺、叠氮、异氰酸酯、丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯、环氧基、醚、醛、羧酸酯、酯、酸酐、磷酸酯、膦、巯基、硫醇、磺酸酯,并且为直链或环;具有  $(\text{R}^1\text{O})_3\text{Si}-(\text{CH}_2)_n-\text{R}-(\text{CH}_2)_n-\text{Si}(\text{RO})_3$  的通式结构的硅烷,其中 R 和  $\text{R}^1$  为 H 或者选自烷基、烯基、炔基、芳基、卤素衍生物、醇、(单、二、三、聚)乙二醇、(仲、叔、季)胺、二胺、聚胺、叠氮、异氰酸酯、丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯、环氧基、醚、醛、羧酸酯、酯、酸酐、磷酸酯、膦、巯基、硫醇、磺酸酯组成的组中的有机取代基,并且为直链或环;氯硅烷;或氮硅烷。在另一个该实施方式中,绝缘体层的外表面被配体而配体官能化,所述配体例如,但不限于,通过例如但不限于共价键、离子键、H 键或范德华力的化学或非化学相互作用连接到二氧化硅表面的带有官能度的有机或无机化合物。在又一个该实施方式中,绝缘体层的外表面被配体而配体官能化,所述配体例如,但不限于,甲氧基和乙氧基硅烷  $(\text{MeO})_3\text{Si}$  烯丙基、 $(\text{MeO})_3\text{Si}$  乙烯基、 $(\text{MeO})_2\text{SiMe}$  乙烯基、 $(\text{EtO})_3\text{Si}$  乙烯基、 $\text{EtOSi}$ (乙烯基) $_3$ 、单甲氧基硅烷、氯硅烷或 1,2-二(三乙氧基硅基)乙烷。不管怎样,在实施方式中,

绝缘体层的外表面被配体官能化以为半导体结构带来溶解性、分散性、热稳定性、光稳定性或它们的组合。例如,在一个实施方式中,绝缘体层的外表面包括 OH 基团,所述 OH 基团适合与中间连接体反应以将小分子、低聚物、聚合物或高分子连接到绝缘体层的外表面,所述中间连接体为例如,但不限于,环氧化物、羰基二咪唑、氰脲酰氯或异氰酸酯。

[0072] 再次参照以上描述的涂布的纳米晶体核和纳米晶体壳配对,在实施方式中,纳米晶体核具有大约 2 至 5 纳米范围内的直径。纳米壳具有长轴和短轴,所述长轴具有大约 5 至 40 纳米范围内的长度,并且所述短轴具有大约 1 至 5 纳米范围内的直径,比纳米晶体核的直径更长。绝缘体层沿与所述长轴同轴的轴具有大约 1 至 20 纳米范围内的厚度,并且沿与所述短轴同轴的轴具有大约 3 至 30 纳米范围内的厚度。

[0073] 照明设备可包括发光二极管和多个例如用来下转换从所述发光二极管吸收的光的半导体结构。例如,在一个实施方式中,各半导体结构包括具有由第一半导体材料组成的纳米晶体核和至少部分包围所述纳米晶体核的由不同的第二半导体材料组成的纳米晶体壳的量子点。各量子点具有至少 90% 的光致发光量子产率 (PLQY)。绝缘体层封装各量子点。

[0074] 如以上简要描述,可形成绝缘体层以封装纳米晶体壳和各向异性纳米晶体核。例如,在实施方式中,使用反胶束溶胶-凝胶反应形成二氧化硅层。在一个该实施方式中,使用反胶束溶胶-凝胶反应包括在第一非极性溶剂中溶解纳米晶体壳/纳米晶体核配对以形成第一溶液。随后,将所述第一溶液连同例如,但不限于,3-氨基丙基三甲氧基硅烷 (APTMS)、3-巯基-三甲氧基硅烷或者包含膦酸或羧酸官能团的硅烷的物质一起加入具有溶于第二非极性溶剂中的表面活性剂的第二溶液中。随后,向第二溶液中加入氢氧化铵和四原硅酸盐 (TEOS)。

[0075] 因此,根据本发明的被二氧化硅涂布的半导体纳米晶体可通过例如反胶束法的溶胶-凝胶反应制备。作为一个实例,图 7 为说明根据本发明的实施方式以反胶束方法涂布半导体结构的操作图。参照图 7 的 A 部分,量子点异质结构 (QDH) 702 (例如,纳米晶体核/壳配对) 粘附了多个 TOPO 配体 704 和 TOP 配体 706。参照 B 部分,用多个  $\text{Si}(\text{OCH}_3)_3(\text{CH}_2)_3\text{NH}_2$  配体 708 交换所述多个 TOPO 配体 704 和 TOP 配体 706。然后,如图 7 的 C 部分所描述,使所述结构的 B 部分与  $\text{TEOS}(\text{Si}(\text{OEt})_4)$  和氢氧化铵 ( $\text{NH}_4\text{OH}$ ) 反应形成包围 QDH702 的二氧化硅涂层 710。图 8 为根据本发明的实施方式,具有二氧化硅完整封装的二氧化硅 802 涂布的 CdSe/CdS 核/壳量子点 804 的透射电子显微镜 (TEM) 图 800。因此,在加入氢氧化铵和四原硅酸盐 (TEOS) (二氧化硅涂层的来源) 后形成反胶束。TEOS 通过胶束扩散并且被氨水解以在所述量子点的表面上形成均匀的  $\text{SiO}_2$  壳。该方法可提供极大的挠性以整合不同尺寸的量子点。在一个该实施方式中,形成的绝缘体层的厚度取决于加入到所述第二溶液中的 TEOS 的量。

[0076] 再次参照以上描述的形成涂布的纳米晶体核和纳米晶体壳配对的方法,在实施方式中,第一和第二非极性溶剂为环己烷。在实施方式中,形成所述涂层包括形成二氧化硅层并且进一步包括使用二辛基磺基琥珀酸钠 (AOT) 和四原硅酸盐 (TEOS) 的组合物。然而,在另一个实施方式中,形成所述层包括形成二氧化硅层并且进一步包括使用聚氧乙烯单壬基苯基醚和四原硅酸盐 (TEOS) 的组合。然而,在另一个实施方式中,形成所述层包括形成二氧化硅层并且进一步包括使用例如 CTAB (鲸蜡基三甲基铵溴化物) 的阳离子表面活性剂、

阴离子表面活性剂、非离子表面活性剂、或例如 Pluronic F127 (环氧乙烷 / 环氧丙烷嵌段共聚物) 的普朗尼克 (pluronic) 表面活性剂、以及表面活性剂的混合物。

[0077] 在二氧化硅壳生长开始后, 该壳的最终尺寸可与在反应溶液中的 TEOS 的量直接相关。根据本发明的实施方式的二氧化硅涂层可与所述核 / 壳 QDH 共形或者不共形。二氧化硅涂层可为约 3nm 至 30nm 之间的厚度。沿着 c 轴的二氧化硅涂层的厚度可小至约 1nm 或大至约 20nm。沿着 a 轴的二氧化硅涂层可为约 3nm 至 30nm 之间。一旦完成二氧化硅壳, 使用溶剂清洗该产物以除去任何残留的配体。然后可将二氧化硅涂布的量子点整合入聚合物基质或者对其进行进一步的表面官能化。然而, 根据本发明的实施例的二氧化硅壳还可被配体官能化以在所述基质中带来溶解性、分散性、热稳定性和光稳定性。

[0078] 另一方面, 描述了量子点复合材料组合物。例如, 可将以上描述的量子点 (包括涂布的量子点) 嵌入基质中以制备使用塑料或者其他材料作为基质的复合材料。在实施方式中, 形成了包括基质材料和硅涂布的核 / 壳量子点的具有 90 至 100% 之间的光致发光量子产率的复合材料组合物。可将该量子点整合入适于在 LED 应用中下转换的基质材料。

[0079] 通过传统方法形成的复合材料通常受量子点在基质材料中的不均匀分布影响, 这可导致颗粒凝聚。凝聚可严重到导致发光猝灭, 减少光输出。另一个问题是量子点与基质之间缺乏相容性, 导致降低复合材料的性能。材料相容性的缺乏可引起在聚合物 / 量子点界面处的不连续, 当它被运用到日常使用中时可造成复合故障。

[0080] 因此, 仍需要在基质中具有量子点组合物的复合材料, 所述复合材料坚固、耐热降解、耐化学降解, 在涂布的量子点和偶联剂之间的提供良好的粘附力并在偶联剂和聚合物基质之间提供良好的粘附力。以下描述的实施方式包括被整合到复合基质中以产生具有适于固态照明装置 (包括发光二极管) 的高 PLQY 的高折射率膜的量子点。

[0081] 在实施方式中, 将量子点整合到基质材料中的方法包括用二氧化硅壳涂布量子点并使二氧化硅壳与具有两个活性官能团的硅烷偶联剂在适当的条件下反应。该排列驱使缩合反应, 将硅烷的一端与二氧化硅表面连接并使分子的另一端暴露以被整合到基质中。其他方法包括使用可固化材料, 例如在基质材料中的金属氧化物纳米晶体。在可固化材料中, 通过钛酸酯或锆酸酯偶联剂以及硅烷偶联剂将金属氧化物纳米晶体与聚合物基质连接, 其中偶联剂的金属原子与金属氧化物纳米晶体的氧原子连接。由于金属氧化物通常不具有高折射率, 整合了金属氧化物纳米晶体的可固化材料通常不能实现足够的折射率以改善对由固态装置中的 LED 发射的光子的光提取效率。另一个尝试的方法是在基质材料中的高折射率材料 (包括硫化锌 (ZnS))。在制备所述高折射率材料时, 用具有羟基官能团的配体合成 ZnS 胶体, 所述羟基官能团与基质材料中的低聚物主链上出现的异氰酸酯官能团连接。

[0082] 在常规的实施方式中, 复合材料包括基质材料。多个半导体结构 (例如, 具有涂布的或未涂布的核 / 壳配对的量子点结构, 如以上描述的结构) 被嵌入所述基质材料中。在实施方式中, 照明设备包括发光二极管和涂布所述发光二极管的复合材料。该复合材料可通过在以下描述的基质材料中嵌入量子点而形成。

[0083] 参照以上描述的复合材料, 在实施方式中, 各个多个半导体结构与基质材料交联、与基质材料极性连接或与基质材料束缚。在实施方式中, 各个多个半导体结构通过共价键、配位键或离子键与基质材料结合。作为实施例, 图 9A 至 9C 说明了根据本发明的实施方式, 用于量子点整合的可能的复合材料组合物的图示。参照图 9A, 纳米晶体核 902A 和壳 904A

配对经多重和链间连接通过活性交联被整合到聚合物基质 906A 中以形成交联的组合物 908A。参照图 9B, 纳米晶体核 902B 和壳 904B 配对通过极性类的化学相似性和溶解被整合到聚合物基质中 906B 以形成极性类的组合物 908B。参照图 9C, 纳米晶体核 902C 和壳 904C 配对通过稀疏连接和化学相似性经活性束缚被整合到聚合物基质 906C 中以形成活性束缚类的组合物 908C。

[0084] 再次参照以上描述的复合材料, 在实施方式中, 一个或更多个半导体结构进一步包括与绝缘体层的外表面共价连接的偶联剂。例如, 在一个该实施方式中, 绝缘体层包括或为二氧化硅 ( $\text{SiO}_x$ ) 层, 并且偶联剂为硅烷偶联剂, 例如, 具有通式  $\text{X}_n\text{SiY}_{4-n}$ , 其中 X 为能够与基质材料连接的官能团并且为例如, 但不限于, 羟基、烷氧基、异氰酸酯、羧基、环氧基、胺、脲、乙烯基、酰胺、氨基塑料和硅烷, Y 为例如, 但不限于, 羟基、苯氧基、烷氧基、羟基醚、硅烷或氨基塑料的官能团, 并且 n 为 1、2 或 3。然而, 在另一个实施方式中, 偶联剂为一种例如, 但不限于, 钛酸酯偶联剂或锆酸酯耦合剂。要理解, 如以上描述, 可交替地使用术语封端剂、封端配体、配体和偶联剂, 并且通常可包括粘附在或能够被粘附在纳米颗粒上的原子、分子或其他化学整体或部分。粘附可通过配位键、共价键、离子键、范德华力或者其他力或键。

[0085] 在使用具有多个功能部分的硅烷偶联剂修饰二氧化硅涂布量子点的二氧化硅表面的情况中, 使偶联至二氧化硅壳的表面和偶联至基质或 / 和其他基质添加剂成为可能。该方法使用尽可能小的作用力 (例如, 反应能) 提供在复合材料基质中均匀的分散。在二氧化硅涂布的量子点与基质树脂之间发生更坚固的物理和 / 或化学键合。并且, 硅烷偶联组合物必须与二氧化硅涂布的量子点 (无机的) 和可为有机的聚合物基质相容。不与任何具体理论或原理结合, 据信当在硅烷偶联剂上的活性官能团与在二氧化硅和 / 或基质树脂上的官能团相互作用时, 硅烷偶联剂在二氧化硅和基质树脂之间形成桥。因为所涉及的官能团通常天然为极性, 所以偶联剂趋向为亲水的并易于分散在水性 (aqueous size) 组合物中。

[0086] 适于本发明的实施方式的基质材料可满足以下标准: 它们可为光学透明, 在 UV-Vis 光谱仪中测量时可具有在 400 至 700nm 范围内大于 90% 的透射率 (transmission)。它们在 400 至 700nm 的范围内可具有约 1.0 至 2.0 之间, 优选 1.4 以上的高折射率。如需要它们可对 LED 表面具有良好的粘附力和 / 或对自支撑应用具有足够的刚性。它们能够在例如  $-40^\circ\text{C}$  至  $150^\circ\text{C}$  的较大温度范围内以及长时间内 (在典型的  $1-10\text{w}/\text{cm}^2$  的 450nm 蓝光的光强度下超过 50,000 小时) 维持它们的性能。

[0087] 因此, 再次参照以上描述的复合材料, 在实施方式中, 绝缘体层由二氧化硅 ( $\text{SiO}_x$ ) 层组成, 并且基质材料由硅氧烷共聚物组成。在另一个实施方式中, 基质材料在 400 至 700 纳米范围内的光下具有大于 90% 的 UV-Vis 光谱透射率。在实施方式中, 基质材料在 400 至 700 纳米范围内的光下具有 1 至 2 范围内的折射率。在实施方式中, 基质材料在  $-40^\circ\text{C}$  至  $150^\circ\text{C}$  的温度范围内热稳定。在实施方式中, 基质材料由例如, 但不限于, 聚丙烯、聚乙烯、聚酯、聚缩醛、聚酰胺、聚丙烯酰胺、聚酰亚胺、聚醚、聚乙烯醚、聚苯乙烯、聚氧化物、聚碳酸酯、聚硅氧烷、聚砜、聚酸酐、聚胺、环氧合物、聚丙烯酸化物、聚乙烯酯、聚氨酯、马来酸树脂、脲树脂、三聚氰胺树脂、酚树脂、呋喃树脂、聚合物共混物、聚合物合金或它们的混合物的聚合物组成。在一个该实施方式中, 基质材料由例如, 但不限于聚二甲基硅氧烷 (PDMS)、聚甲基苯基硅氧烷、聚二苯基硅氧烷和聚二乙基硅氧烷的聚硅氧烷组成。在实施方式中, 基

质材料由例如,但不限于,二甲基硅氧烷或甲基氢硅氧烷的硅氧烷组成。

[0088] 此外,再次参照以上描述的复合材料,在实施方式中,多个半导体结构被均匀地嵌入基质材料中。在实施方式中,复合材料进一步包括嵌入基质材料中的复合剂。所述复合剂为一种例如,但不限于,抗氧化剂、颜料、染料、抗静电剂、填料、阻燃剂、紫外(UV)稳定剂、或抗冲改性剂。在另一个实施方式中,所述复合剂进一步包括被嵌入基质材料中的催化剂,所述催化剂为一种例如,但不限于,硫醇催化剂或铂(Pt)催化剂。

[0089] 因此,在实施方式中,构造方法包括形成多个嵌入基质材料中的半导体结构的多个半导体结构(或者在基质材料中嵌入预形成的半导体结构)。在一个该实施方式中,在基质材料中嵌入多个半导体结构包括使所述多个半导体结构与所述基质材料交联、活性束缚、或离子键合。在实施方式中,所述方法进一步包括在将所述多个半导体结构嵌入基质材料中之前,表面功能化所述半导体结构的绝缘体层。在一个该实施方式中,所述表面功能化包括用硅烷偶联剂处理绝缘体层。然而,在一个替换的实施方式中,通过使用无配体的绝缘体层将涂布的半导体结构嵌入基质中。

[0090] 在另一个实施方式中,在二氧化硅涂布的量子点的表面上的简单取代对稳定的整合是有效的,而没有不需要的额外的粘度,并且适于生产低粘附的产品(例如硅凝胶)。在本发明的一个实施方式中,为形成弹性网,复合材料整合通过硅烷基与基质交联并且具有足够数量的硅氧烷基的量子点。另外,对各种基板的足够的粘附力成为可能。此外,可使用硅酮类基质。可获得该聚合物的结构,它在交联的组合物中形成微结构,从而生产具有优异机械强度的交联的聚合物化合物。此外,由于活性硅烷基的分布,在交联后可获得高弹性。

#### [0091] 示例性合成步骤

[0092] 实施例 1:CdSe 核纳米晶体的合成。将 0.560g(560mg)ODPA 固体加入 25ml 三颈圆底烧瓶中并且将 6g TOPO 加入烧瓶中。将 0.120g(120mg)CdO 固体加入烧瓶中。将烧瓶和其中的反应物密封(CdO、ODPA、TOPO),在流动的 UHP 氩气下加热反应至 120°C。当反应混合物变成液体时,开始以 800RPM 搅拌至完全分散 CdO 和 ODPA。当温度平衡至大约 120°C 时,开始对反应混合物脱气:标准脱气为在低至体系的可维持真空下 30 分钟,优选 10 至 30 托。在第一次脱气后,将反应转换回流动的 UHP 氩气。将反应温度提升至 280°C 以使 CdO 分解。分解伴随着失去 CdO 的典型红色。在 CdO 分解后,冷却反应至 120°C 以用于第二次脱气步骤。优选缓慢完成该步骤。在一个实施方式中,以 40 度的增加量并且允许在各步骤下平衡来完成该步骤。当将反应混合物冷却至约 120°C 时,开始第二次脱气步骤。第二次脱气通常在可能的最低真空度下进行 1 小时。在第二次脱气后,将反应转换回流动的 UHP 氩气。加热反应混合物。当温度增加到 280°C 以上时,向反应溶液中注入 3.0g 的 TOP。在 370°C 下平衡反应溶液。当反应在 370°C 下平衡时,向溶液中注入 0.836g 的 14% 的 Se:TOP 贮备溶液。进行反应直到实现所需的来自核的可见发射。对于 CdSe 核,时间通常在 5 至 10 分钟之间。为停止反应:当继续搅拌并且在反应中流动 UHP 氩时,通过在烧瓶外部吹氮气迅速冷却溶液。当反应温度在 80°C 左右时,使溶液暴露于空气中并注入大约 6mL 的甲苯。通过向反应溶液中加入 2-丙醇(IPA)沉淀 CdSe 纳米晶体。优选地,所述混合物应为大约 50/50(按体积)的反应溶液/IPA 以获得所需的沉淀物。以 6000RPM 离心 5 分钟。将 CdSe 在尽可能少的甲苯中再溶解(<2mL)。使用 IPA 再次沉淀 CdSe。离心。将上层清液倒出。在无水甲苯中溶解 CdSe 固体。

[0093] **实施例 2:** 具有 PLQY>90% 的 CdSe/CdS 核-壳纳米晶体异质结构的合成。将 0.290g (290mg) ODPa 转移到圆底烧瓶中。将 0.080g (80mg) 己基膦酸 (HPA) 转移到烧瓶中。将 3g TOPO 转移到烧瓶中。将 0.090g (90mg) CdO 固体转移到反应烧瓶中。将烧瓶和其中的反应物 (CdO、ODPA、TOPO、HPA) 密封, 在流动的 UHP 氩气下加热反应至 120°C。当反应混合物变成液体时, 在约 60°C 下, 以 800RPM 开始搅拌以完成分散 CdO、ODPA 和 HPA。当温度固定在 120°C 时, 开始使反应混合物脱气。在脱气步骤后, 将反应转回流动的 UHP 氩气。将反应温度升至 280°C 以分解 CdO。增加反应的温度设置点至 320°C。当温度增加到 280°C 以上时, 向反应溶液中注入 1.5g TOP。当反应在 320°C 下平衡时, 向反应溶液中注入 1.447g 的 7.4% 的 S:TOP 贮备溶液和 0.235g 浓度调节的 CdSe 贮备种。立即降低温度控制器的设置点至 300°C。允许反应进行生产所需的壳的长度和宽度所必需的时间, 生产具有 1.5 至 10 之间 (更优选 3 至 6 之间) 的宽高比的杆。壳生长的反应温度在 120°C 至 380°C 之间, 优选 260°C 至 320°C 之间, 更优选 290°C 至 300°C。

[0094] 通过检测样品以确定在 400nm 处和 CdSe 激子峰处的吸光度来监控反应。更优选地, 当在 400nm 处的吸光度除以在 CdSe 激子峰处的吸光度所得值在约 25 至 30 之间时, 停止反应。但是, 本发明考虑吸光度比值可在约 6 至约 100 之间, 优选约 15 至 35 之间。“停止生长”是指如果所需并且可用, 可使用在本领域已知的任何方法步骤以终止壳的生长。一些方法将导致比其他方法中壳生长的更快的终止。

[0095] 可通过 UV-VIS 光谱分析方法进行吸光度测量, 例如包括用于持续监控反应的流动注射分析的方法。在实施方式中, 通过除去加热罩并且使反应容器冷却以抑制或阻止反应。当反应温度在大约 80 摄氏度左右时, 将反应溶液暴露于空气并且注入大约 4 至 6mL 甲苯。通过将反应溶液转入四个小离心管中使得每个管中的体积相等来纯化量子点。通过向反应溶液中加入 2-丙醇 (IPA) 来沉淀 QDH 产物。在离心后, 将上层清液倒出。将 QDH 在尽可能少 (例如, 小于大约 2mL) 的甲苯中再溶解并且再浓缩至一个离心管中。重复沉淀和离心步骤。然后将最终固体产物溶于大约 2g 的甲苯中。

[0096] **实施例 3:** 具有 6 至 100 之间的吸光度比值的 CdSe/CdS 量子点的合成。根据实施例 2 制造量子点并且具有 6 至 100 之间的吸光度比值。图 10 为根据本发明的实施方式的核/壳 (1002/1004) CdSe/CdS 量子点的样品的透射电子显微镜 (TEM) 图 1000。TEM 图 1000 表明, 可从堆垛层错的低密度推断基本上没有结构缺陷, 并且沿半导体结构 1002/1004 缺乏其他可见的缺陷。

[0097] **实施例 4:** 具有 PLQY 等于 96% 的 CdSe/CdS 红色量子点的合成。根据实施例 2 制造量子点并且具有 6 至 100 之间的吸光度比值, 并且在 606nm 处具有 96% 的 PLQY。平均长度 (来自 TEM 数据) 为 22.3nm±3.1nm。平均宽度 (来自 TEM 数据) 为 6.0nm±0.6nm。平均宽高比 (来自 TEM 数据) 为 3.8±0.6。图 11 为包括根据本发明的实施方式的具有 96% 的 PLQY 的 CdSe/CdS 核/壳量子点的 UV-Vis 吸收光谱 1102 和光致发光发射光谱 1104 的图 1100。所述量子点基本上没有重叠的吸收和发射带。图 12 为根据本发明的实施方式, 根据实施例 4 制造的 CdSe/CdS 量子点 1202 样品的透射电子显微镜 (TEM) 图 1200。

[0098] **实施例 5:** 量子点结构的活性配体交换。将 0.235g 来自实施例 2 的浓度调节的 CdSe 贮备在无空气的环境中暴露于活性交换化学品三甲基硅烷基吡咯烷 (TMS-Pyr) 中 20 分钟并且完全混合。20 分钟后, 将醇 (通常为 2-丙醇或甲醇) 加入混合物中以猝灭 TMS-Pys

反应物的反应性,并且沉淀被活性交换的 CdSe 颗粒。将所沉淀的颗粒以 6000RPM 离心 5 分钟。将所得的上层清液倒出并且将沉淀物在 0.235g 无水甲苯中再溶解以在实施例 2 中描述的步骤中使用。使用活性配体交换以在杆生长前向量子点核的表面或者在合成后向核/壳颗粒的表面引入任何数量的所需的表面官能团。

[0099] **实施例 6:**使用二辛基磺基琥珀酸钠 (AOT) 用二氧化硅涂布半导体纳米晶体核/壳配对。将大约 4.5g 的 AOT 溶解在 50mL 环己烷中。将 0.5g 的 QDH 在甲醇中沉淀,然后在正己烷中再溶解。加入 20  $\mu$  L 的 3-氨基丙基三甲氧基硅烷 (APTMS) 并搅拌 30 分钟。将 900  $\mu$  L 的  $\text{NH}_4\text{OH}$ (29wt%) 加入溶液中,随后立即加入 600  $\mu$  L 的 TEOS。搅拌溶液约 16 小时,使混合物反应直至二氧化硅壳涂布纳米晶体。由 MeOH 沉淀二氧化硅涂布的颗粒并且使用离心将沉淀的颗粒从上层清液中分离。 $\text{SiO}_2$  涂布的颗粒可在甲苯中再分散或留在环己烷中。

[0100] **实施例 7:**使用 IGEPAL CO-520 用二氧化硅涂布半导体纳米晶体。将大约 4.46g 的 Igepal CO-520(聚氧乙烯(5)壬基苯基醚)溶于 50mL 的环己烷中并使其混合。“n”可为 3、4、5、6、7、8、9 或 10,优选约 5。加入溶于甲苯中的 0.5g 的量子点。加入 20  $\mu$  L 的 3-APTMS 并搅拌约 30 分钟。将 900  $\mu$  L 的  $\text{NH}_4\text{OH}$ (29wt%) 加入溶液中,随后立即加入 600  $\mu$  L 的 TEOS。搅拌所述溶液约 16 小时,使混合物反应直至二氧化硅壳涂布纳米晶体。用 IPA 破坏并且使用离心收集胶束。 $\text{SiO}_2$  涂布的颗粒可在甲苯中再分散或留在环己烷中以备聚合物整合。

[0101] **实施例 8:**甲氧基硅氧烷偶联剂。将具有二氧化硅壳的核/壳量子点分散在 20 份甲苯和 1 份  $(\text{MeO})_3\text{SiR}$ (R 为烯丙基或乙烯基)中,并且持续搅拌以使偶联反应发生。分离官能化的颗粒并且通过用 IPA 沉淀和以 6000rpm 离心 10 分钟来净化。该步骤重复两次或更多次。将净化的颗粒分散在已知量的甲苯或聚合物溶液中。

[0102] **实施例 9:**量子点/聚合物的制备。为了制备所述膜,根据与所用的聚合物基质的溶剂相容性,将甲苯或环己烷中已知量的量子点加入预制备的聚合物溶液中。其他溶剂也可用于溶解,如果期望与基质的极性相配,或者增加或降低粘度,或者增加或降低衍生自铸塑膜的溶剂的速度。

[0103] **实施例 10:**膜铸塑。通过在 12mm 玻璃圆形物上滴液浇铸大约 360  $\mu$  L 的 QDH 聚合物溶液制备复合材料组合物。可根据最终 QDH 膜中的不同光学密度调节加入聚合物溶液的量子点含量。在铸塑膜后,溶剂的缓慢蒸发对提供没有大的表面缺陷的膜是很重要的。允许在通风罩中蒸发甲烷中的 QDH-聚合物溶液。将膜浇铸在水平不锈钢板上。一旦膜干燥就分析它们的 PLQy 和 UV-Vis 性能。

[0104] **实施例 11:**使用多种甲氧基和乙氧基硅烷: $(\text{MeO})_3\text{Si}$  烯丙基、 $(\text{MeO})_3\text{Si}$  乙烯基、 $(\text{MeO})_2\text{SiMe}$  乙烯基、 $(\text{EtO})_3\text{Si}$  乙烯基、 $\text{EtOSi}$ (乙烯基)<sub>3</sub>。将具有二氧化硅壳的量子点的表面官能化。然后将官能化的具有二氧化硅壳的量子点用于具有添加剂的标准聚合物制剂中,以用于交联,同时在 EVA 或二乙烯基硅烷的情况中没有任何进一步的用于硅氧烷的例如 TAIC 的交联共制剂。

[0105] **实施例 12:**在一个实施方式中,优选烯烷基在 EVA 的情况中通过自由基机理或在硅氧烷的情况中通过氢化硅烷化过程能够参与交联过程。优选烯丙基和乙烯基,但可包括其他烯烃。

[0106] **实施例 13:**在一个实施方式中,可使用在量子点的二氧化硅表面上具有较高密度

的烯烃基的量子点增加交联度。

[0107] 实施例 14:使用极性。为了使与用于 LED 的例如聚硅氧烷的聚合物基质的相容性最大化,用有机取代的硅烷修饰具有二氧化硅壳的颗粒的表面。用有机取代的硅烷修饰二氧化硅表面,并因此接枝的官能团改良其性能。

[0108] 实施例 15:Pt 催化剂。在实施例 9 至 14 中可引入铂类催化剂。除了官能化的二氧化硅颗粒之外,两种对抗的或互补的催化剂可用于交联。

[0109] 实施例 16:硫醇催化剂。通过硫醇-烯反应用硫醇催化剂代替实施例 15 的 Pt 催化剂。使用二硫醇或多官能硫醇。该方法能够用 UV 固化代替热固化。

[0110] 因此,公开了具有纳米晶体核和相应的纳米晶体壳的半导体结构。根据本发明的实施方式,半导体结构包括由第一半导体材料组成的并且具有在 1.0 至 2.0 之间但不包括 1.0 和 2.0 的宽高比的各向异性纳米晶体核。所述半导体结构还包括至少部分包围各向异性纳米晶体核的由不同的第二半导体材料组成的纳米晶体壳。在一个实施方式中,所述各向异性纳米晶体核和所述纳米晶体壳形成量子点。

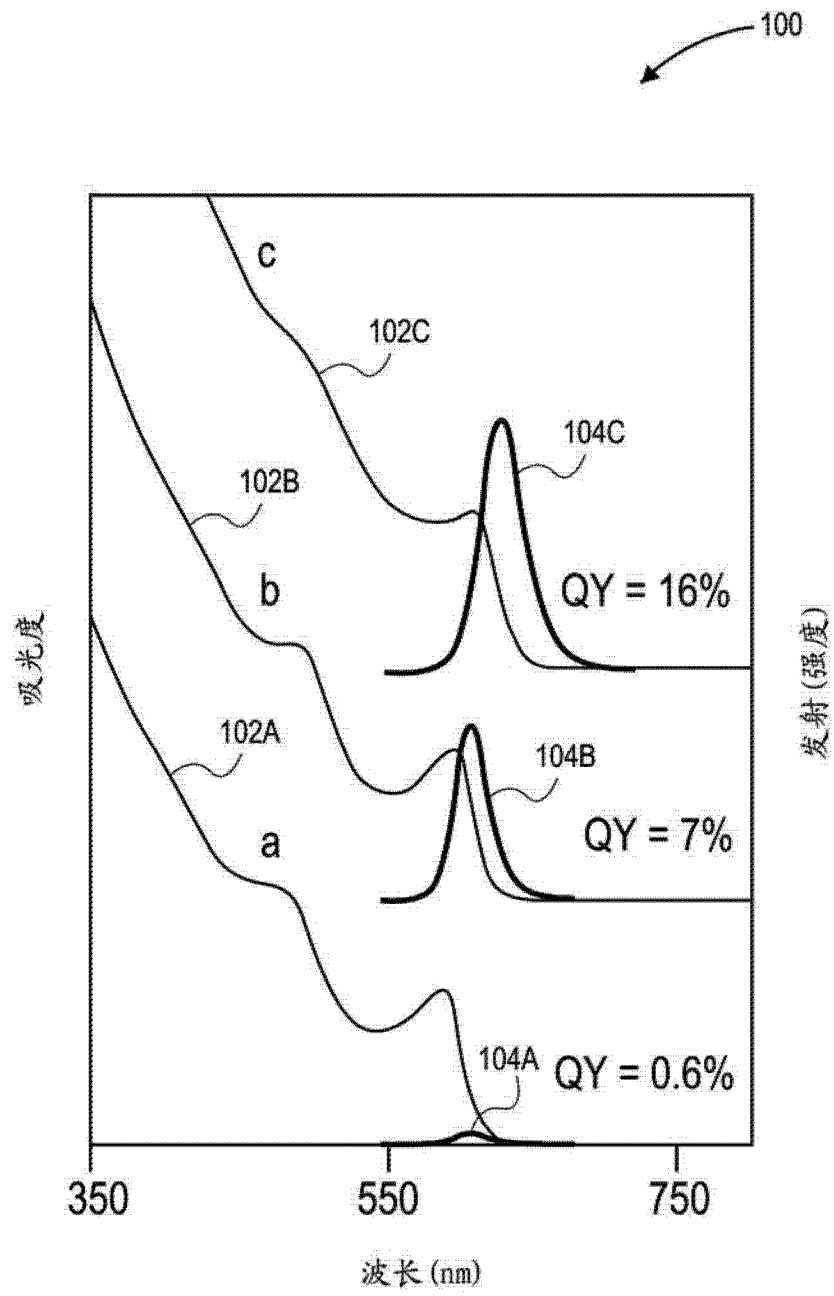


图 1(现有技术)

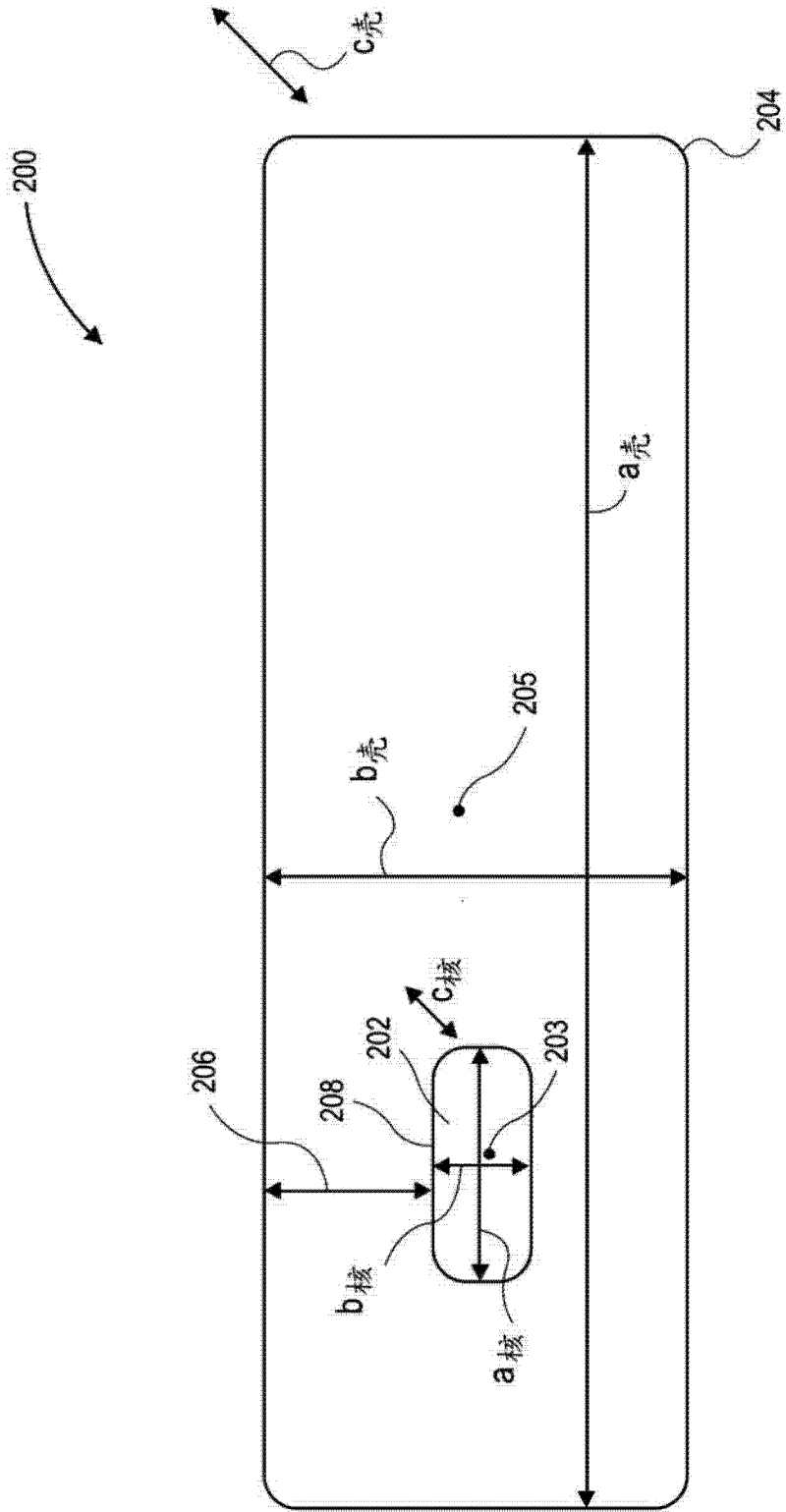


图 2

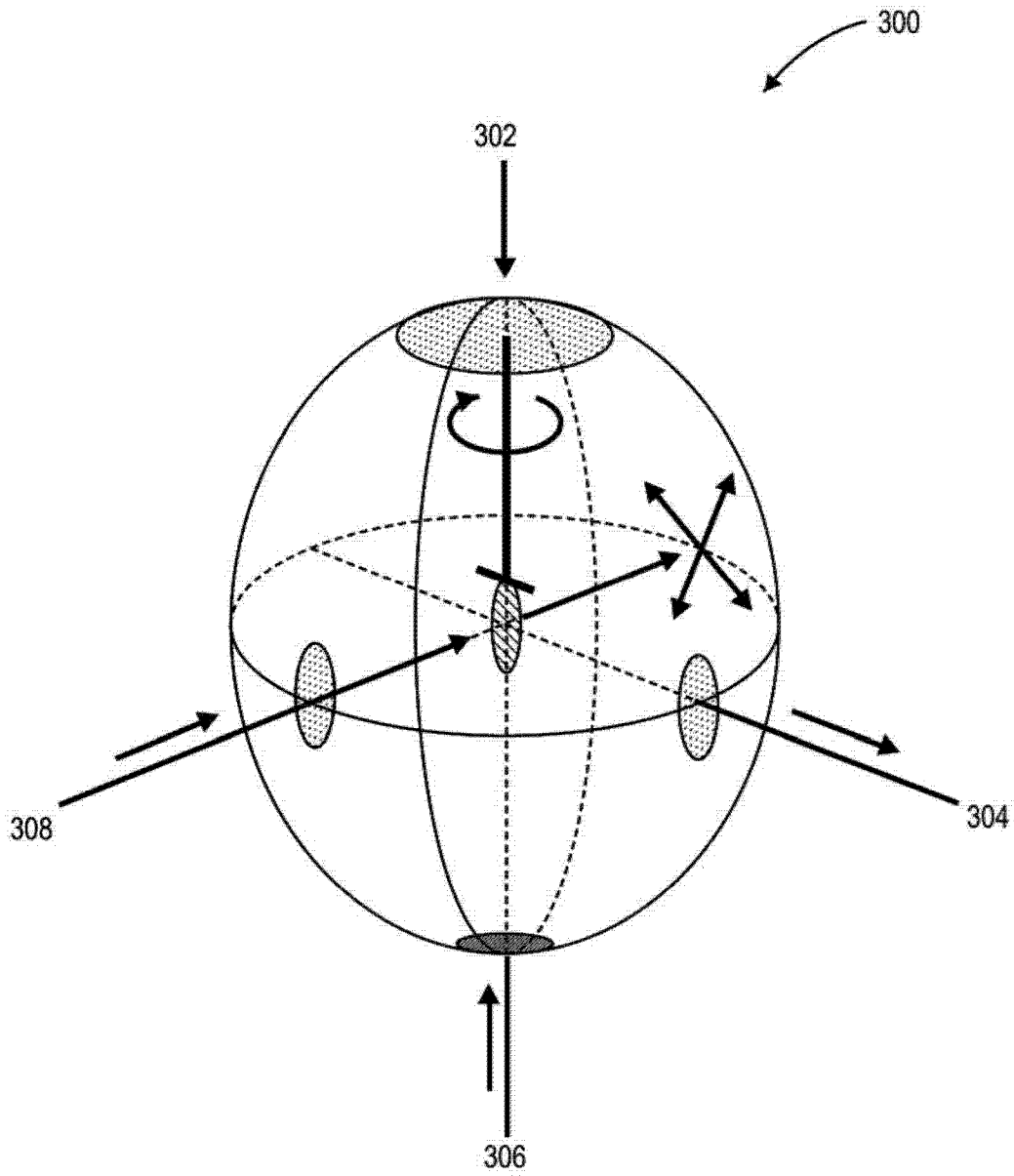


图 3

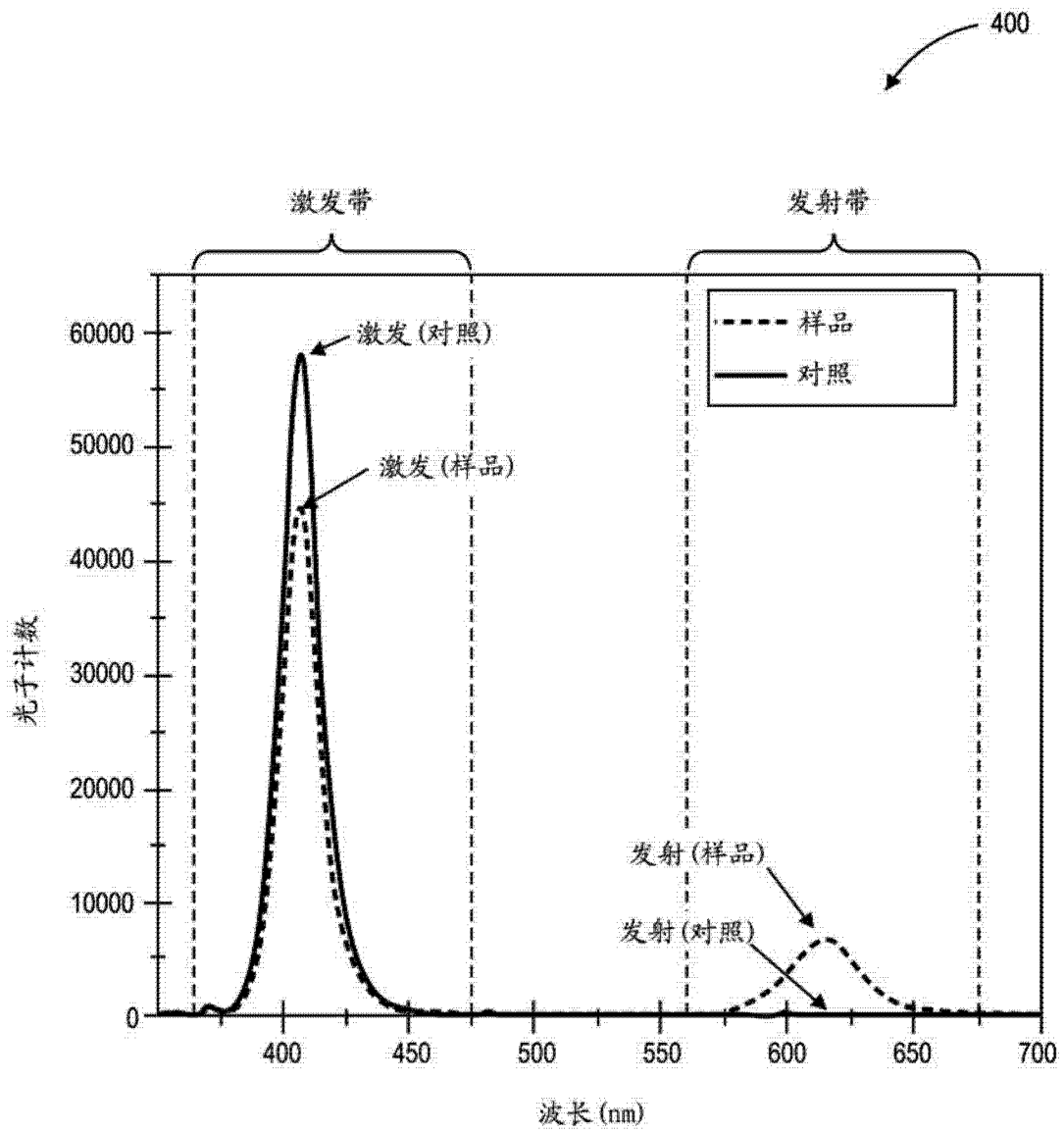


图 4

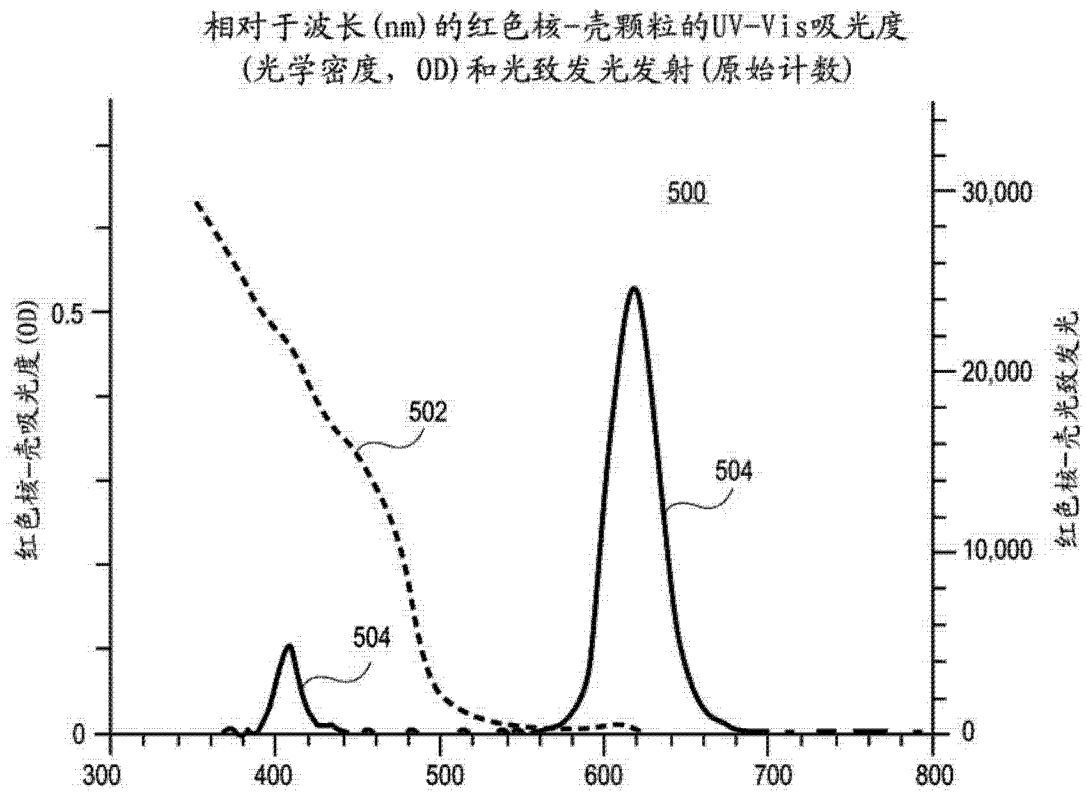


图 5

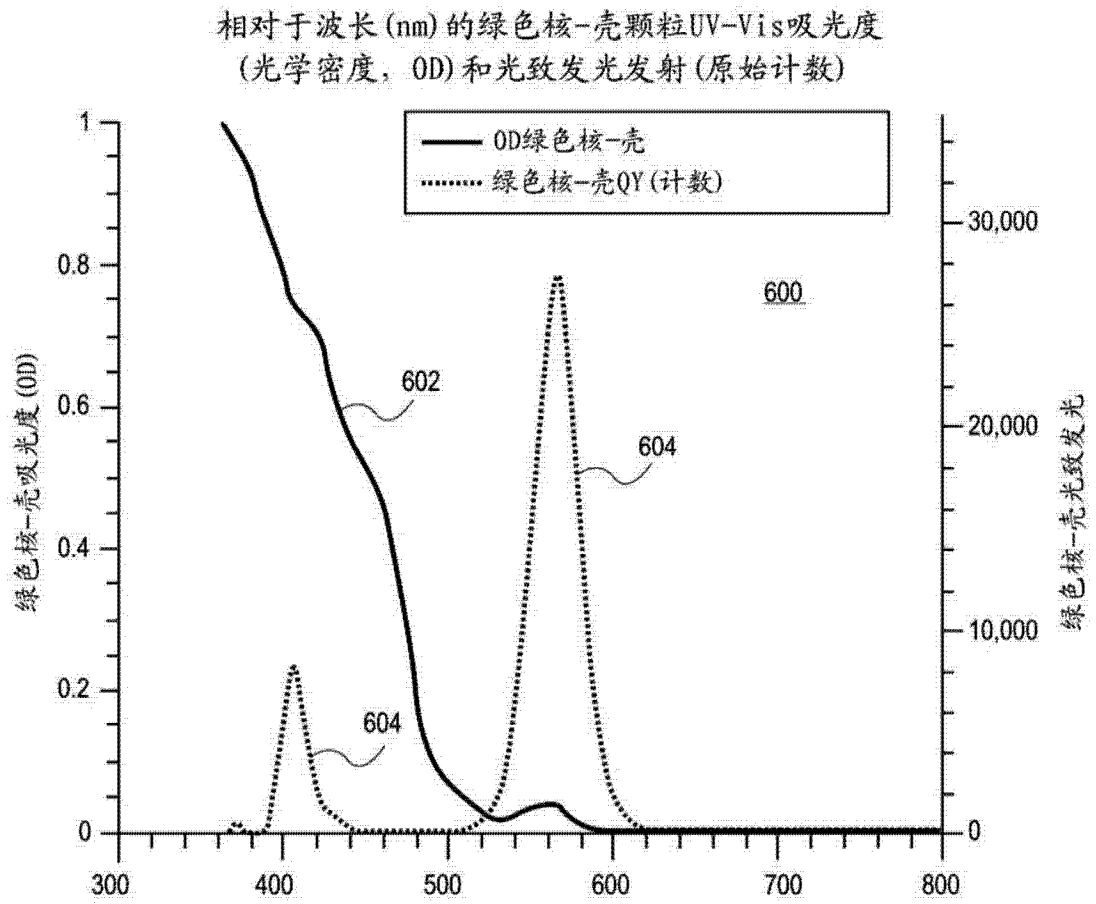


图 6

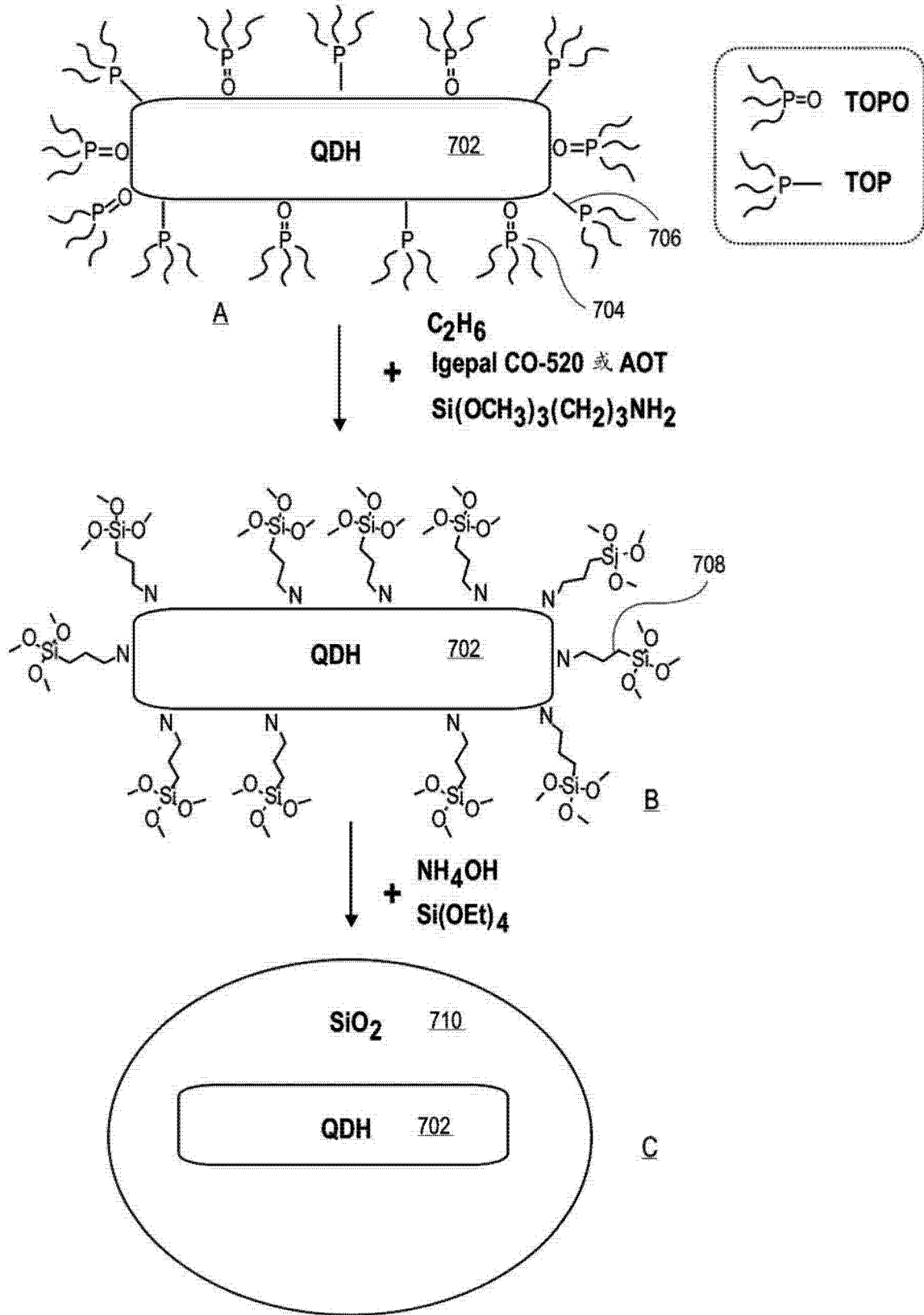


图 7

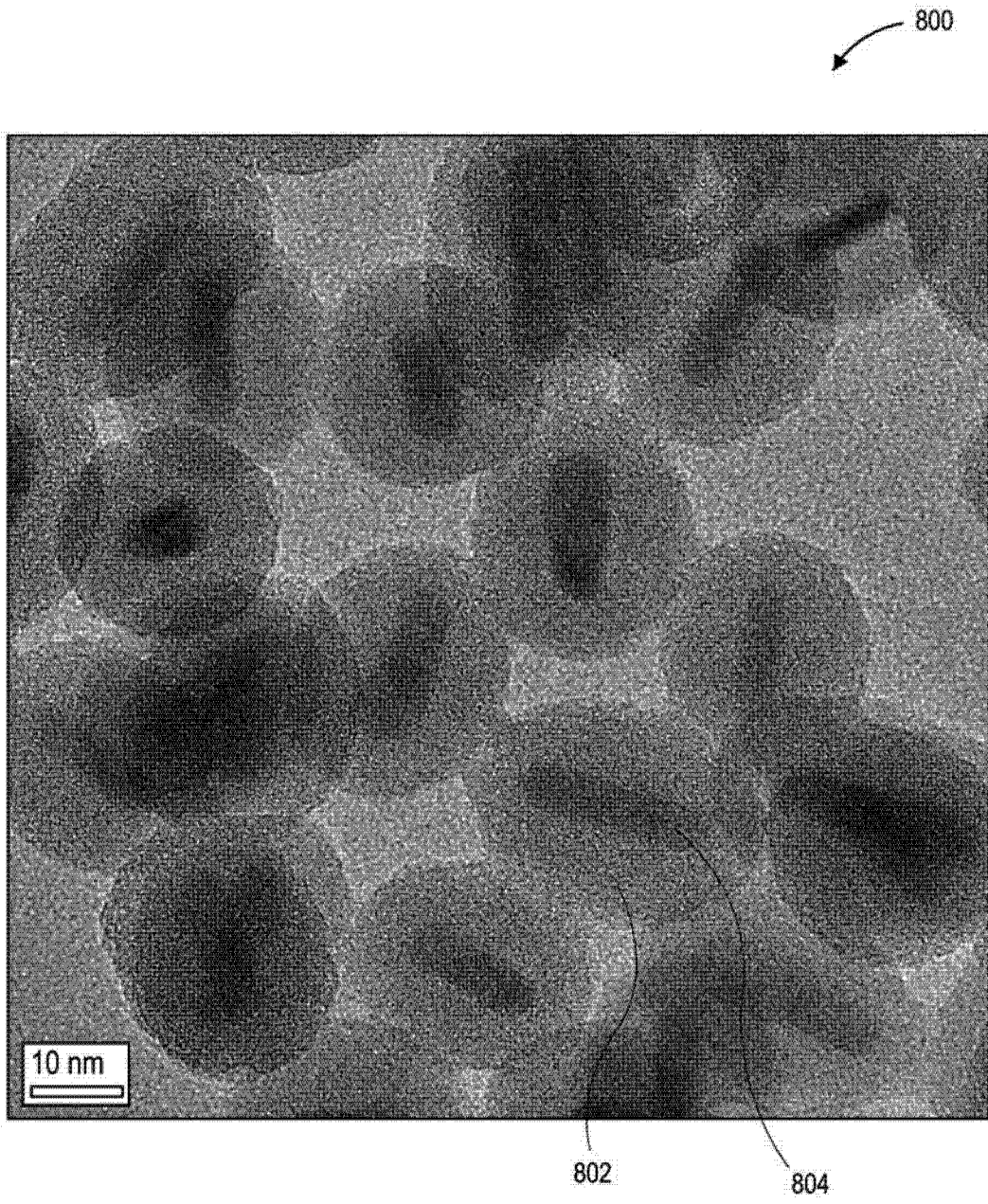


图 8

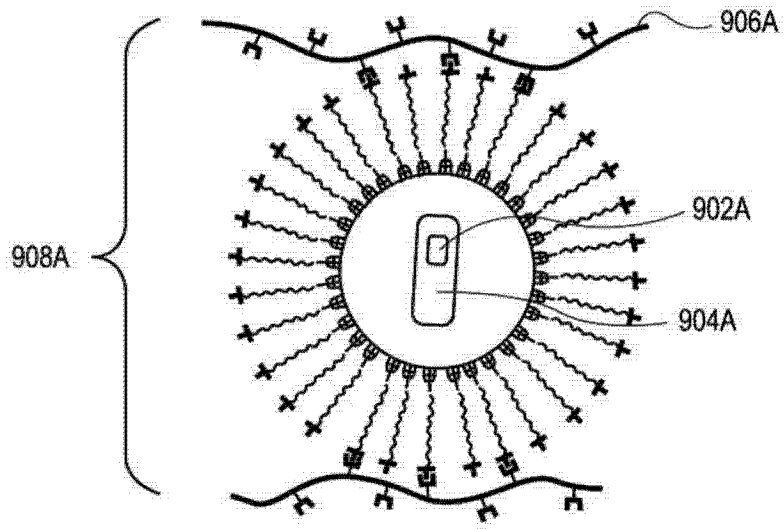


图 9A

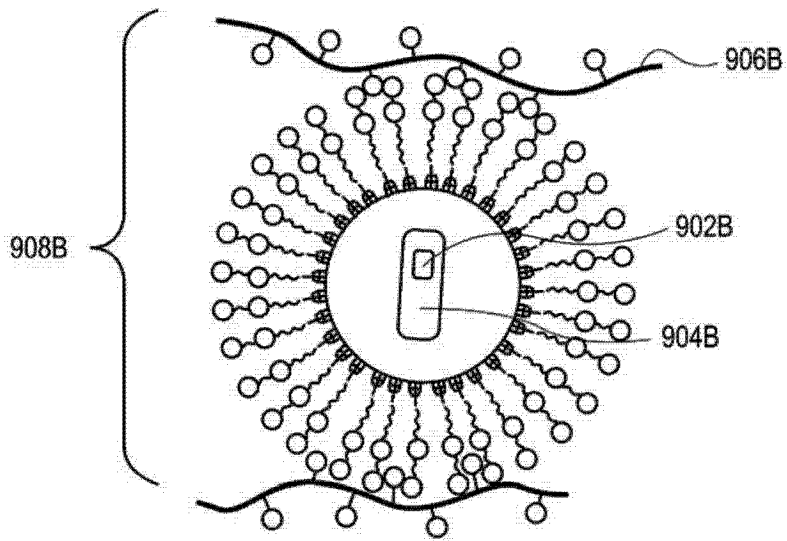


图 9B

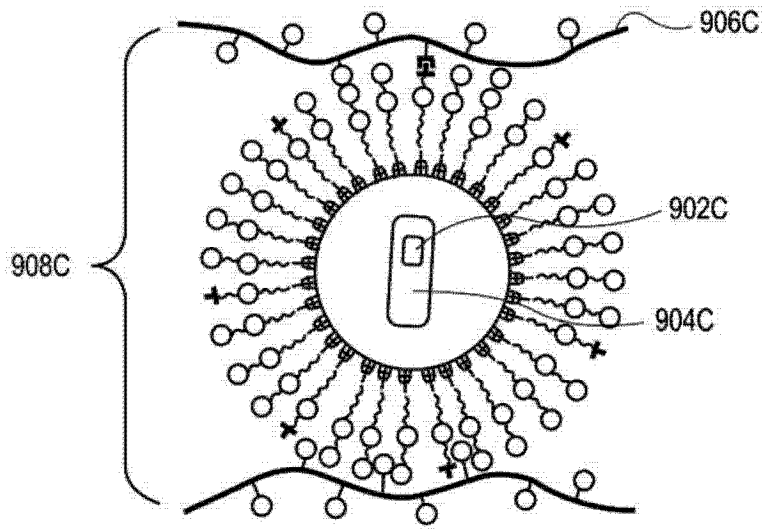


图 9C

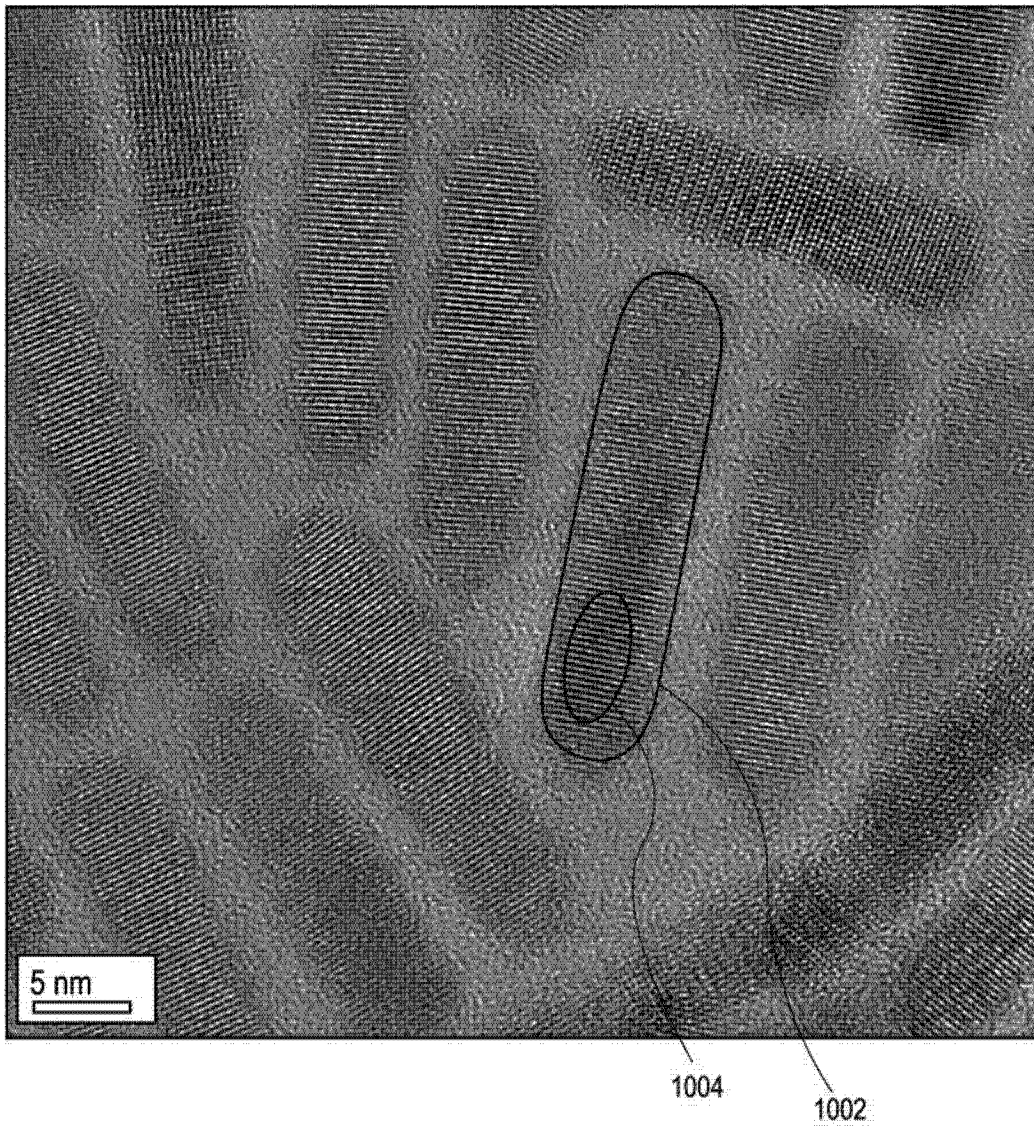


图 10

UV-Vis吸收光谱和PL量子产率

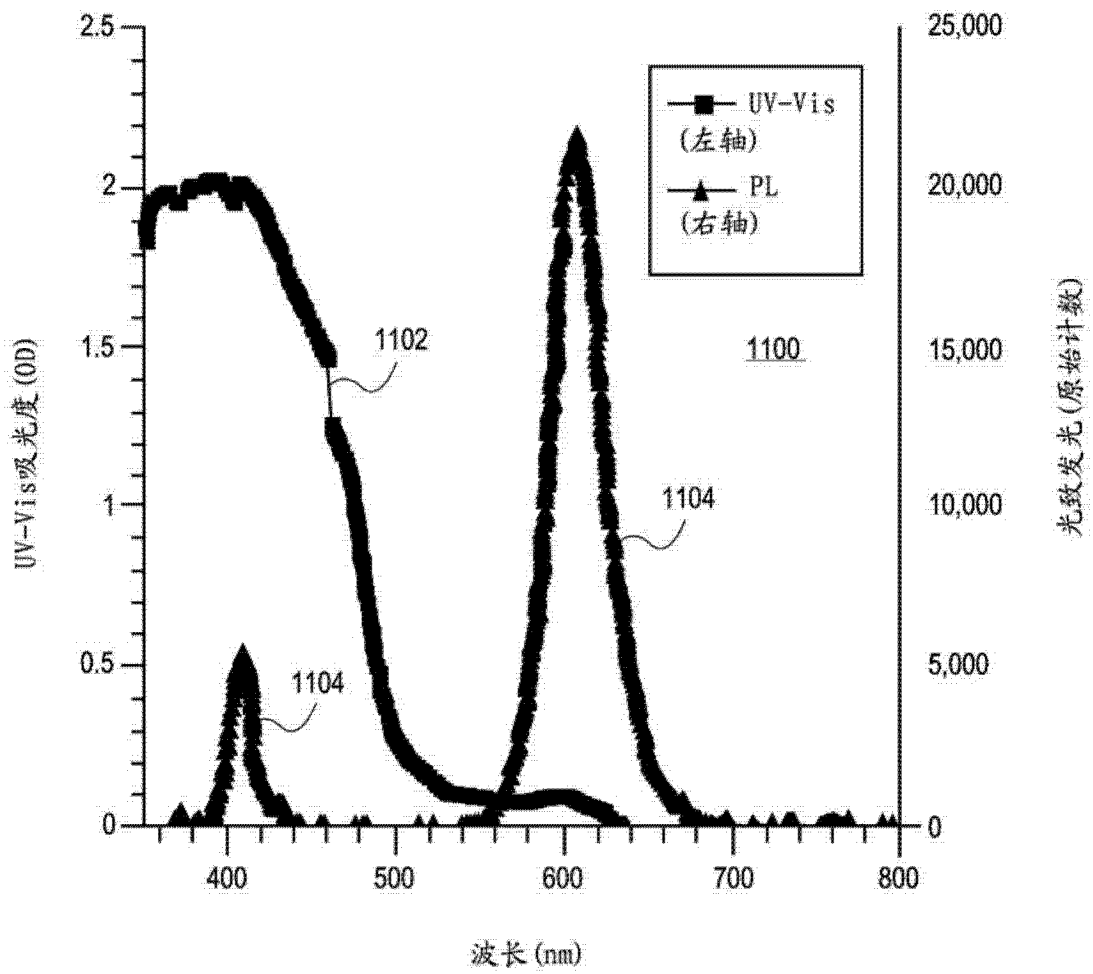


图 11

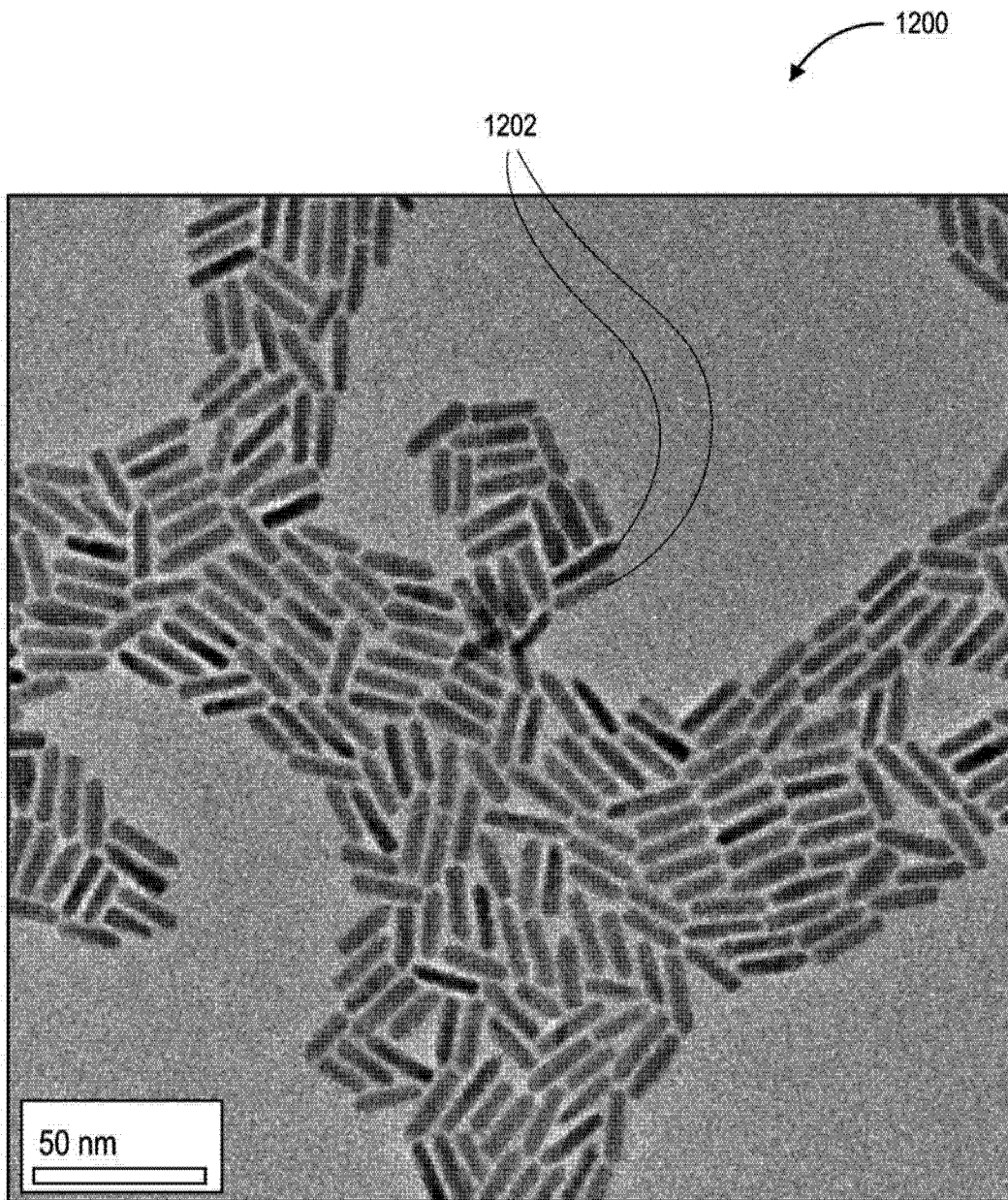


图 12