



(10) 授权公告号 CN 113646403 B

(45) 授权公告日 2024.08.27

(21) 申请号 202080027494.6

(22) 申请日 2020.01.21

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 113646403 A

(43) 申请公布日 2021.11.12

(30) 优先权数据
62/801,460 2019.02.05 US

(85) PCT国际申请进入国家阶段日
2021.10.08

(86) PCT国际申请的申请数据
PCT/US2020/014432 2020.01.21

(87) PCT国际申请的公布数据
W02020/163075 EN 2020.08.13

(73) 专利权人 昭荣化学工业株式会社
地址 日本东京都

(72) 发明人 J·J·柯利 A·涂 W·郭
王春明 C·伊彭 C·霍茨

(74) 专利代理机构 北京市柳沈律师事务所
11105

专利代理师 金拟黎

(51) Int.Cl.
C09K 11/02 (2006.01)
C09K 11/56 (2006.01)
C09K 11/70 (2006.01)
C09K 11/88 (2006.01)
G02F 1/13357 (2006.01)

(56) 对比文件
US 2012205586 A1,2012.08.16
US 2017306227 A1,2017.10.26
Vishwas Srivastava et al..Colloidal
Chemistry in Molten Salts: Synthesis of
luminescent In_{1-x}Ga_xP and In_{1-x}Ga_xAs
Quantum Dots.Journal of The American
Chemical Society.2018,第140卷(第38期),-
29.

审查员 彭晓琦

权利要求书3页 说明书25页 附图4页

(54) 发明名称

使用熔盐化学合成无机纳米结构的方法

(57) 摘要

本发明涉及具有强蓝光吸收的高度发光的纳米结构,特别是包含In_(1-x)Ga_xP核和ZnSe和/或ZnS壳层的核/壳纳米结构,其中0<x<1。本发明还涉及制备这类纳米结构的方法。

1. 制备 $\text{In}_{(1-x)}\text{Ga}_x\text{P}$ 纳米结构的方法,其中 $0 < x < 1$,其包括:
 - (a) 混合包含至少一种含硫配体的InP纳米结构和卤化物盐混合物,其中为了将InP纳米结构溶解在卤化物盐混合物中,研磨InP纳米结构与卤化物盐混合物并在 250°C 至 450°C 的温度下加热以形成熔融混合物;
 - (b) 在 290°C 至 380°C 温度下,混合在(a)中获得的熔融混合物和镓源。以提供所述 $\text{In}_{(1-x)}\text{Ga}_x\text{P}$ 纳米结构。
2. 根据权利要求1所述的方法,其中所述至少一种含硫配体包含硫化锂、硫化钠、硫化钾或其组合。
3. 根据权利要求1或2所述的方法,其中所述至少一种含硫配体包含硫化钾。
4. 根据权利要求1或2所述的方法,其中包含含硫配体的InP纳米结构通过如下获得:
 - (c) 在溶液中混合InP纳米结构和至少一种含硫配体以获得具有含硫配体结合到表面的InP纳米结构和(d)混合在(c)中获得的具有含硫配体结合到表面的InP纳米结构和至少一种溶剂。
5. 根据权利要求4所述的方法,其中(d)中的所述至少一种溶剂包含甲酰胺。
6. 根据权利要求1或2所述的方法,其中混合(b)中的固体和卤化物盐混合物,进一步包括在加热之前研磨(b)中的固体和卤化物盐混合物。
7. 根据权利要求1或2所述的方法,其中(a)中的卤化物盐包含卤化锂、卤化钾、卤化铯或其组合。
8. 根据权利要求1或2所述的方法,其中(a)中的卤化物盐包含溴化锂、溴化钾和溴化铯。
9. 根据权利要求1或2所述的方法,其中(b)中的镓源选自氟化镓、氯化镓、溴化镓、碘化镓及其组合。
10. 根据权利要求1或2所述的方法,其中(b)中的镓源选自氧化镓、硫化镓、硒化镓、碲化镓及其组合。
11. 根据权利要求1或2所述的方法,其中(b)中的镓源选自甲基镓、乙基镓、丙基镓及其组合。
12. 根据权利要求1或2所述的方法,其中在 290°C 至 330°C 的温度下混合(a)中的熔融混合物和所述镓源。
13. 根据权利要求1或2所述的方法,其中混合(a)中的熔融混合物和所述镓源20分钟至180分钟。
14. 根据权利要求1或2所述的方法,其中所述镓源中的镓原子与所述InP纳米结构中的铟原子的摩尔比为0.3至5。
15. 根据权利要求1或2所述的方法,其中所述镓源中的镓原子与所述InP纳米结构中的铟原子的摩尔比为0.5至2。
16. 根据权利要求1或2所述的方法,其中所述镓源中的镓原子与所述InP纳米结构中的铟原子的摩尔比为1。
17. 根据权利要求1或2所述的方法,其进一步包括混合(b)中的混合物和至少一种包含硫化物配体的溶剂,其中所述硫化物配体包含硫化锂、硫化钠、硫化钾或其组合。
18. 根据权利要求1或2所述的方法,其进一步包括混合(b)中的混合物和至少一种包含

硫化物配体的溶剂,其中所述硫化物配体包含硫化钾。

19. 制备 $\text{In}_{(1-x)}\text{Ga}_x\text{P}/\text{ZnSe}/\text{ZnS}$ 核/壳/壳纳米结构的方法,其包括:

(a) 提供包含 $\text{In}_{(1-x)}\text{Ga}_x\text{P}$ 纳米结构的核,其中所述 $\text{In}_{(1-x)}\text{Ga}_x\text{P}$ 纳米结构根据权利要求1-18中任一项所述的方法获得;

(b) 混合(a)中的 $\text{In}_{(1-x)}\text{Ga}_x\text{P}$ 纳米结构和第一锌源和硒源;和

(c) 混合(b)中的混合物和第二锌源和硫源以提供所述 $\text{In}_{(1-x)}\text{Ga}_x\text{P}/\text{ZnSe}/\text{ZnS}$ 核/壳/壳纳米结构。

20. 根据权利要求19所述的方法,其中(b)中的第一锌源选自二乙基锌、二甲基锌、二苯基锌、乙酸锌、乙酰丙酮锌、碘化锌、溴化锌、氯化锌、氟化锌、碳酸锌、氰化锌、硝酸锌、油酸锌、氧化锌、过氧化锌、高氯酸锌、硫酸锌、己酸锌、辛酸锌、月桂酸锌、肉豆蔻酸锌、棕榈酸锌、硬脂酸锌、二硫代氨基甲酸锌或其混合物。

21. 根据权利要求20所述的方法,其中(b)中的第一锌源为油酸锌。

22. 根据权利要求19-21中任一项所述的方法,其中(b)中的硒源选自三辛基硒化磷、三(正丁基)硒化磷、三(仲丁基)硒化磷、三(叔丁基)硒化磷、三甲基硒化磷、三苯基硒化磷、二苯基硒化磷、苯基硒化磷、环己基硒化磷、八硒醇、十二硒醇、硒酚、元素硒、硒化氢、双(三甲基硅烷基)硒化物及其混合物。

23. 根据权利要求22所述的方法,其中(b)中的硒源为三辛基硒化磷。

24. 根据权利要求19-21中任一项所述的方法,其中(c)中的第二锌源选自二乙基锌、二甲基锌、二苯基锌、乙酸锌、乙酰丙酮化锌、碘化锌、溴化锌、氯化锌、氟化锌、碳酸锌、氰化锌、硝酸锌、油酸锌、氧化锌、过氧化锌、高氯酸锌、硫酸锌、己酸锌、辛酸锌、月桂酸锌、肉豆蔻酸锌、棕榈酸锌、硬脂酸锌、二硫代氨基甲酸锌或其混合物。

25. 根据权利要求24所述的方法,其中(c)中的第二锌源为油酸锌。

26. 根据权利要求19-21中任一项所述的方法,其中(c)中的硫源选自元素硫、辛硫醇、十二烷硫醇、十八烷硫醇、三丁基硫化磷、异硫氰酸环己酯、 α -甲苯硫醇、三硫代碳酸乙烯酯、烯丙基硫醇、双(三甲基硅烷基)硫化物、三辛基硫化磷及其混合物。

27. 根据权利要求26所述的方法,其中(c)中的硫源为十二烷硫醇。

28. 根据权利要求19-21中任一项所述的方法,其中(b)中的混合在 250°C 至 350°C 的温度下进行。

29. 根据权利要求19-21中任一项所述的方法,其中(b)中的混合在 300°C 的温度下进行。

30. 根据权利要求19-21中任一项所述的方法,其中(c)中的混合在 170°C 至 250°C 的温度下进行。

31. 根据权利要求19-21中任一项所述的方法,其中(c)中的混合在 220°C 的温度下进行。

32. 根据权利要求19所述的方法,其中所述核进一步包含第III-V族半导体材料,其包括 InN 、 InSb 、 InAs 、 AlN 、 AlP 、 AlSb 、 AlAs 、 GaN 、 GaP 、 GaSb 、 GaAs 或其组合。

33. 根据权利要求19或20所述的方法,其中所述至少一个壳进一步包括 CdS 、 CdSe 、 CdO 、 CdTe 、 ZnO 、 ZnTe 、 MgTe 、 GaAs 、 GaSb 、 GaN 、 HgO 、 HgS 、 HgSe 、 HgTe 、 InAs 、 InSb 、 InN 、 AlAs 、 AlN 、 AlSb 、 AlS 、 PbS 、 PbO 、 PbSe 、 PbTe 、 MgO 、 MgS 、 MgSe 、 MgTe 、 CuCl 、 Ge 、 Si 或其组合。

34. 根据权利要求19所述的方法,其中所述纳米结构包含两个壳,所述两个壳包含设置在所述核上的第一壳和设置在所述第一壳上的第二壳。

35. 根据权利要求19所述的方法,其中所述纳米结构包含第一壳和第二壳,所述第一壳包含ZnSe。

36. 根据权利要求34或35所述的方法,其中所述第二壳包含第II-VI族半导体材料,其包括ZnS、ZnO、ZnSe、ZnTe、MgS、MgO、MgSe、MgTe或其组合。

37. 根据权利要求34或35所述的方法,其中所述第二壳包含ZnSe、ZnS或其组合。

38. 根据权利要求34或35所述的方法,其中所述第二壳包含ZnS。

39. 根据权利要求19或20所述的方法,其中所述核的直径为3nm至10nm。

40. 根据权利要求19或20所述的方法,其中所述核的直径为5nm。

41. 根据权利要求34或35所述的方法,其中所述第一壳的厚度为0.5nm至4nm。

42. 根据权利要求34或35所述的方法,其中所述第一壳的厚度为1.5nm。

43. 根据权利要求34或35所述的方法,其中所述第二壳的厚度为0.5nm至3nm。

44. 根据权利要求34或35所述的方法,其中所述第二壳的厚度为0.5nm。

45. 根据权利要求19或20所述的方法,其中所述纳米结构的 OD_{450} /总质量为0.5至0.7。

46. 根据权利要求19或20所述的方法,其中所述纳米结构的 OD_{450} /总质量为0.6。

47. 根据权利要求19或20所述的方法,其中所述纳米结构的最大吸收波长为430nm至490nm。

48. 根据权利要求19或20所述的方法,其中所述纳米结构的最大吸收波长为450nm。

49. 根据权利要求19或20所述的方法,其中所述纳米结构的发射波长为500nm至540nm。

50. 根据权利要求19或20所述的方法,其中所述纳米结构的发射波长为520nm。

51. 根据权利要求19或20所述的方法,其中所述纳米结构为量子点。

52. 根据权利要求19或20所述的方法,其中所述纳米结构不含有镉。

53. 装置,其包含根据权利要求1-18中任一项所述的方法获得的纳米结构。

54. 根据权利要求53所述的装置,其中所述装置为显示装置。

55. 根据权利要求54所述的装置,其中所述显示装置包含量子点颜色转换器,其包含:背板;

显示板,其设置于所述背板上;和

量子点层,其包含所述纳米结构,所述量子点层设置在所述显示板上。

56. 根据权利要求55所述的装置,其中所述量子点层包含图案化的量子点层。

57. 根据权利要求55或56所述的装置,其中所述背板包含蓝色LED、LCD、OLED或微LED。

58. 根据权利要求55或56所述的装置,其中所述显示装置不包含蓝光滤光器。

59. 根据权利要求58所述的装置,其中所述蓝光滤光器对于波长低于510nm的光具有小于15%的透射率。

60. 根据权利要求55或56所述的装置,其中所述量子点层的厚度为1 μ m至25 μ m。

61. 根据权利要求55或56所述的装置,其中所述量子点层的厚度为5 μ m至25 μ m。

62. 根据权利要求55或56所述的装置,其中所述量子点层的厚度为10 μ m至12 μ m。

使用熔盐化学合成无机纳米结构的方法

技术领域

[0001] 本发明涉及纳米技术领域。更具体地,本发明涉及具有强蓝光吸收的高度发光的纳米结构,特别是包含 $\text{In}_{(1-x)}\text{Ga}_x\text{P}$ 核和ZnSe和/或ZnS壳层的核/壳纳米结构,其中 $0 < x < 1$ 。本发明还涉及制备这类纳米结构的方法。

背景技术

[0002] 半导体纳米结构可以被引入到各种电子和光学装置中。这类纳米结构的电学和光学特性随其组成、形状和尺寸而异。半导体纳米结构的尺寸可调特性对于应用如发光二极管(LED)、激光器和生物医学标记非常重要。高度发光的纳米结构对于显示应用特别理想。

[0003] 所述量子点彩色滤光器或量子点颜色转换器(QDCC)是显示架构中的新兴元件。QDCC中量子点性能可以通过光致发光发射最大值、半峰全宽(FWHM)、蓝光透射量和外部量子效率来测量。在这些特性中,透射通过所述量子点层的蓝光量特别重要。蓝光透射率的量直接影响显示元件的色域、膜下转换效率和厚度。此外,如果有大量蓝光通过绿色或红色像素泄漏,制造商将被迫引入额外的滤光器至显示器中,这增加了成本并且降低了运行效率。因此,重要的是所述量子点膜本身具有强的蓝光吸收。需要制备具有改善的蓝光吸收和低的蓝光透射率的纳米结构组合物。

发明内容

[0004] 本发明提供了纳米结构,其包含核,所述核包含 $\text{In}_{(1-x)}\text{Ga}_x\text{P}$,其中 $0 < x < 1$;和至少一个壳,其设置在所述核上,所述至少一个壳包含ZnSe;其中所述纳米结构在450nm处每总质量的光密度($\text{OD}_{450}/\text{总质量}$)为约0.3至约1.0。

[0005] 在一些实施方案中,所述核进一步包含第III-V族半导体材料,其包括InN、InSb、InAs、AlN、AlP、AlSb、AlAs、GaN、GaP、GaSb、GaAs或其组合。

[0006] 在一些实施方案中,所述至少一个壳进一步包括CdS、CdSe、CdO、CdTe、ZnS、ZnO、ZnTe、MgTe、GaAs、GaSb、GaN、HgO、HgS、HgSe、HgTe、InAs、InSb、InN、AlAs、AlN、AlSb、AlS、PbS、PbO、PbSe、PbTe、MgO、MgS、MgSe、MgTe、CuCl、Ge、Si或其组合。

[0007] 在一些实施方案中,所述纳米结构包含两个壳,其包含设置在所述核上的第一壳和设置在所述第一壳上的第二壳。

[0008] 在一些实施方案中,所述纳米结构包含第一壳和第二壳,所述第一壳包含ZnSe。

[0009] 在一些实施方案中,所述第二壳包含第II-VI族半导体材料,其包括ZnS、ZnO、ZnSe、ZnTe、MgS、MgO、MgSe、MgTe或其组合。在一些实施方案中,所述第二壳包含ZnSe、ZnS或其组合。在一些实施方案中,所述第二壳包含ZnS。

[0010] 在一些实施方案中,所述核的直径为约3nm至约10nm。在一些实施方案中,所述核的直径为约5nm。

[0011] 在一些实施方案中,所述第一壳的厚度为约0.5nm至约4nm。在一些实施方案中,所述第一壳的厚度为约1.5nm。

[0012] 在一些实施方案中,所述第二壳的厚度为约0.5nm至约3nm。在一些实施方案中,所述第二壳的厚度为约0.5nm。

[0013] 在一些实施方案中,所述纳米结构的 OD_{450} /总质量为约0.5至约0.7。在一些实施方案中,所述纳米结构的 OD_{450} /总质量为约0.6。

[0014] 在一些实施方案中,所述纳米结构的最大吸收波长为约430nm至约490nm。在一些实施方案中,所述纳米结构的最大吸收波长为约450nm。

[0015] 在一些实施方案中,所述纳米结构的发射波长为约500nm至约540nm。在一些实施方案中,所述纳米结构的发射波长为约520nm。

[0016] 在一些实施方案中,所述纳米结构为量子点。

[0017] 在一些实施方案中,所述纳米结构不含有镉。

[0018] 本发明还提供了一种装置,其包含根据上述任一实施方案所述的纳米结构。

[0019] 在一些实施方案中,所述装置为显示装置。

[0020] 在一些实施方案中,所述显示装置包含量子点颜色转换器,其包含:背板;显示板,其设置在所述背板上;以及量子点层,其包含所述纳米结构,所述量子点层设置在所述显示板上。

[0021] 在一些实施方案中,所述量子点层包含图案化的量子点层。

[0022] 在一些实施方案中,所述背板包含蓝色LED、LCD、OLED或微LED。

[0023] 在一些实施方案中,所述显示装置不包含蓝光滤光器。在一些实施方案中,所述蓝光滤光器对于波长低于约510nm的光具有小于15%的透射率。

[0024] 在一些实施方案中,所述量子点层的厚度为约 $1\mu\text{m}$ 至约 $25\mu\text{m}$ 。在一些实施方案中,所述量子点层的厚度为约 $5\mu\text{m}$ 至约 $25\mu\text{m}$ 。在一些实施方案中,所述量子点层的厚度为约 $10\mu\text{m}$ 至约 $12\mu\text{m}$ 。

[0025] 本发明还提供了制备 $\text{In}_{(1-x)}\text{Ga}_x\text{P}$ 纳米结构的方法,其中 $0 < x < 1$,其包括:(a)在约 250°C 至 450°C 下混合包含至少一种含硫配体的InP纳米结构和卤化物盐混合物以形成熔融混合物;(b)在约 290°C 至 380°C 的温度下混合在(a)中获得的熔融混合物和镓源;以提供所述 $\text{In}_{(1-x)}\text{Ga}_x\text{P}$ 纳米结构。

[0026] 在一些实施方案中,所述至少一种含硫配体包含硫化锂、硫化钠、硫化钾或其组合。在一些实施方案中,其中所述至少一种含硫配体包含硫化钾。

[0027] 在一些实施方案中,所述包含含硫配体的InP纳米结构通过如下获得:(c)在溶液中混合InP纳米结构和至少一种含硫配体以获得具有含硫配体结合到表面的InP纳米结构,和(d)混合在(c)中获得的具有含硫配体结合到表面的InP纳米结构和至少一种溶剂。

[0028] 在一些实施方案中,(d)中的至少一种溶剂包含甲酰胺。

[0029] 在一些实施方案中,混合(b)中的固体和卤化物盐混合物,进一步包括在加热之前研磨(b)中的固体与卤化物盐混合物。

[0030] 在一些实施方案中,(a)中的卤化物盐包含卤化锂、卤化钾、卤化铯或其组合。在一些实施方案中,(a)中的卤化物盐包含溴化锂、溴化钾和溴化铯。

[0031] 在一些实施方案中,(b)中的镓源选自氟化镓、氯化镓、溴化镓、碘化镓及其组合。在一些实施方案中,(b)中的镓源选自氧化镓、硫化镓、硒化镓、碲化镓及其组合。在一些实施方案中,(b)中的镓源选自甲基镓、乙基镓、丙基镓及其组合。

[0032] 在一些实施方案中,在约290°C至330°C的温度下混合(a)中的熔融混合物和所述镓源。

[0033] 在一些实施方案中,混合(a)中的熔融混合物和所述镓源混合约20分钟至约180分钟。

[0034] 在一些实施方案中,所述镓源中的镓原子与所述InP纳米结构中的镉原子的摩尔比为约0.3至约5。在一些实施方案中,所述镓源中的镓原子与所述InP纳米结构中的镉原子的摩尔比为约0.5至约2。在一些实施方案中,所述镓源中的镓原子与所述InP纳米结构中的镉原子的摩尔比为约1。

[0035] 在一些实施方案中,上述方法进一步包括混合(b)中的混合物和至少一种包含硫化物配体的溶剂,其中所述硫化物配体包含硫化锂、硫化钠、硫化钾或其组合。

[0036] 在一些实施方案中,上述方法进一步包括混合(b)中的混合物和至少一种包含硫化物配体的溶剂,其中所述硫化物配体包含硫化钾。

[0037] 本发明还提供了制备 $\text{In}_{(1-x)}\text{Ga}_x\text{P}/\text{ZnSe}/\text{ZnS}$ 核/壳/壳纳米结构的方法,其包括:(a)提供包含 $\text{In}_{(1-x)}\text{Ga}_x\text{P}$ 纳米结构的核;(b)混合(a)中的 $\text{In}_{(1-x)}\text{Ga}_x\text{P}$ 纳米结构与第一锌源和硒源;和(c)混合(b)中的混合物与第二锌源和硫源,以提供 $\text{In}_{(1-x)}\text{Ga}_x\text{P}/\text{ZnSe}/\text{ZnS}$ 核/壳/壳纳米结构。

[0038] 在一些实施方案中,(b)中的第一锌源选自二乙基锌、二甲基锌、二苯基锌、乙酸锌、乙酰丙酮锌、碘化锌、溴化锌、氯化锌、氟化锌、碳酸锌、氰化锌、硝酸锌、油酸锌、氧化锌、过氧化锌、高氯酸锌、硫酸锌、己酸锌、辛酸锌、月桂酸锌、肉豆蔻酸锌、棕榈酸锌、硬脂酸锌、二硫代氨基甲酸锌、油酸锌、己酸锌、辛酸锌、月桂酸锌、肉豆蔻酸锌、棕榈酸锌、硬脂酸锌、二硫代氨基甲酸锌或其混合物。在一些实施方案中,(b)中的第一锌源为油酸锌。

[0039] 在一些实施方案中,(b)中的硒源选自三辛基硒化磷、三(正丁基)硒化磷、三(仲丁基)硒化磷、三(叔丁基)硒化磷、三甲基硒化磷、三苯基硒化磷、二苯基硒化磷、苯基硒化磷、环己基硒化磷、八硒醇、十二硒醇、硒酚、元素硒、硒化氢、双(三甲基硅烷基)硒化物及其混合物。在一些实施方案中,(b)中的硒源为三辛基硒化磷。

[0040] 在一些实施方案中,(c)中的第二锌源选自二乙基锌、二甲基锌、二苯基锌、乙酸锌、乙酰丙酮化锌、碘化锌、溴化锌、氯化锌、氟化锌、碳酸锌、氰化锌、硝酸锌、油酸锌、氧化锌、过氧化锌、高氯酸锌、硫酸锌、己酸锌、辛酸锌、月桂酸锌、肉豆蔻酸锌、棕榈酸锌、硬脂酸锌、二硫代氨基甲酸锌、油酸锌、己酸锌、辛酸锌、月桂酸锌、肉豆蔻酸锌、棕榈酸锌、硬脂酸锌、二硫代氨基甲酸锌或其混合物。在一些实施方案中,(c)中的第二锌源为油酸锌。

[0041] 在一些实施方案中,(c)中的硫源选自元素硫、辛硫醇、十二烷硫醇、十八烷硫醇、三丁基硫化磷、异硫氰酸环己酯、 α -甲苯硫醇、三硫代碳酸乙烯酯、烯丙基硫醇、双(三甲基硅烷基)硫化物、三辛基硫化磷及其混合物。在一些实施方案中,(c)中的硫源为十二烷硫醇。

[0042] 在一些实施方案中,(b)中的混合在250°C至350°C的温度下进行。在一些实施方案中,(b)中的混合在约300°C的温度下进行。

[0043] 在一些实施方案中,(c)中的混合在约170°C至约250°C的温度下进行。在一些实施方案中,(c)中的混合在约220°C的温度下进行。

附图说明

[0044] 图1是显示用于制备 $\text{In}_{(1-x)}\text{Ga}_x\text{P}$ 纳米结构的合成方案的流程图。

[0045] 图2是显示洗涤后和溶剂去除后配体交换的InP纳米结构的干燥粉末的重量与温度的热重分析图。

[0046] 图3显示了InP纳米结构和 $\text{In}_{(1-x)}\text{Ga}_x\text{P}$ 纳米结构的UV-vis吸收光谱,其说明伴随InP纳米结构向 $\text{In}_{(1-x)}\text{Ga}_x\text{P}$ 纳米结构转化的光谱变化,其中 $x=0.55$ 。55%的 Ga^{3+} 含量(金属基)通过电感耦合等离子体光发射光谱(ICP-OES)测定。

[0047] 图4显示了具有QDCC组件的显示装置的示意图,该组件使用蓝色背光和LCD板。

[0048] 发明详述

[0049] 定义

[0050] 除非另有定义,本申请中使用的所有技术和科学术语具有与本发明所属领域的普通技术人员通常理解的含义相同的含义。以下定义补充了现有技术中的定义,并针对当前的申请,而不应归咎于任何相关或不相关的情况,例如任何共同拥有的专利或申请。尽管在实践中可以使用与本发明所述类似或等同的任何方法和材料进行测试,但本发明描述了优选的材料和方法。因此,这里使用的术语仅用于描述特定实施方案的目的,并不旨在进行限制。

[0051] 本说明书和所附权利要求书中使用的单数形式“一个”、“一种”和“所述”包含复数形式,除非上下文另有明确规定。因此,例如,提及“一个纳米结构”包含多个这样的纳米结构等。

[0052] 本发明中使用的术语“约”指给定数量的值的变化值的 $\pm 10\%$ 。例如,“约100nm”包含从90nm到110nm(包含端点值)的尺寸范围。

[0053] “纳米结构”是具有至少一个尺寸小于约500nm的区域或特征尺寸的结构。在一些实施方案中,纳米结构具有小于约200nm、小于约100nm、小于约50nm、小于约20nm或小于约10nm的尺寸。通常,区域或特征尺寸将沿着结构的最小轴。这种结构的示例包括纳米线、纳米棒、纳米管、分支纳米结构、纳米四针状、三针状、双针状、纳米晶体、纳米点、量子点、纳米颗粒。纳米结构可以是,例如基本上晶体、基本上单晶体、多晶体、无定形体或其组合。在一些实施方案中,纳米结构的三个维度中的每一个具有小于约500nm、小于约200nm、小于约100nm、小于约50nm、小于约20nm或小于约10nm的尺寸。

[0054] 当提及纳米结构时,术语“异质结构”指以至少两种不同和/或可区分的材料类型为特征的纳米结构。通常,纳米结构的一个区域包含第一材料类型,而纳米结构的第二区域包含第二材料类型。在某些实施方案中,纳米结构包含第一材料的核和至少一个第二(或第三等)材料的壳。例如不同材料类型围绕纳米线的长轴、分支纳米线的臂的长轴或纳米晶体的中心径向分布。壳可以但不需要完全覆盖被视为壳的相邻材料或被视为异质结构的纳米结构;例如,以一种材料的核被第二种材料的多个小岛覆盖为特征的纳米晶体是异质结构。在其他实施方案中,不同材料类型分布在纳米结构内的不同位置;例如,沿着纳米线的主轴(长轴)或沿着分支纳米线的臂的长轴。异质结构内的不同区域可以包含完全不同的材料,或者不同区域可以包含具有不同掺杂剂或相同掺杂剂的不同浓度的基础材料(例如硅)。

[0055] 如本文所用,纳米结构的“直径”指垂直于纳米结构第一轴的横截面的直径,其中第一轴与第二和第三轴(第二和第三轴是长度最接近彼此相等的两个轴)的长度相差最大。

第一轴不一定是纳米结构的最长轴；例如，对于圆盘形纳米结构，横截面将是垂直于圆盘短纵轴的大致圆形的横截面。如果横截面不是圆形，则直径为该横截面的长轴和短轴的平均值。对于细长或高长径比的纳米结构，例如纳米线，直径是在垂直于纳米线最长轴的横截面上测量的。对于球形纳米结构，直径通过球的中心从一侧到另一侧测量得到。

[0056] 当关于纳米结构使用时，术语“晶体的”或“基本上晶体的”是指纳米结构通常在结构的一个或多个维度上表现出长程有序的事实。本领域技术人员将理解，术语“长程有序”将取决于特定纳米结构的绝对尺寸，因为单晶的有序化不能延伸到晶体边界之外。在这种情况下，“长程有序”将意味着至少在纳米结构的大部分尺寸上的实质性有序化。在一些情况下，纳米结构可以带有氧化物或其他涂层，或者可以由核和至少一个壳组成。在这种情况下，可以理解的是，氧化物、壳或其他涂层可以但不必表现出这种有序性（例如，其可以是无定形的、多晶的或其他的）。在这种情况下，短语“晶体的”、“基本上晶体的”、“基本上单晶的”或“单晶的”指纳米结构的中心核（不包含涂层或壳）。在此使用的术语“晶体的”或“基本上晶体的”也旨在包含含有各种缺陷、堆叠错位、原子取代等的结构，只要该结构表现出长程有序（例如，有序度超过纳米结构或其核心的至少一个轴的长度的至少约80%）。另外，应当理解，核与纳米结构外部的厚度或核与相邻壳的厚度或壳与第二相邻壳的厚度的界面可以包含非晶体区域，甚至可以是无定形的。这并不妨碍纳米结构如本文所定义的是晶体的或是基本上晶体的。

[0057] 术语“单晶的”在用于关于纳米结构时表示该纳米结构是基本上晶体的，并且基本上包含单晶体。当关于包含核和一个或多个壳纳米结构的异质结构使用时，“单晶的”表示该核是基本上晶体的，并且基本上包含单晶体。

[0058] “纳米晶体”是基本上单晶的纳米结构。因此，纳米晶体具有至少一个尺寸小于约500nm的区域或特征尺寸。在一些实施方案中，纳米晶体具有小于约200nm、小于约100nm、小于约50nm、小于约20nm或小于约10nm的尺寸。术语“纳米晶体”旨在包含含有各种缺陷、堆叠错位、原子取代等的基本上单晶体的纳米结构，以及没有这些缺陷、错位或取代的基本上单晶的纳米结构。在包含核和一个或多个壳的纳米晶体异质结构的情况下，纳米晶体的核通常是基本上单晶的，但所述一个或多个壳不必是这样。在一些实施方案中，纳米晶体的三维尺寸中的每一个均具有小于约500nm、小于约200nm、小于约100nm、小于约50nm、小于约20nm或小于约10nm的尺寸。

[0059] 术语“量子点”（或“点”）指表现出量子限制或激子限制的纳米晶体。量子点在材料特性上可以是基本均质的，或者在某些实施方案中可以是异质的，例如包含核和至少一个壳。量子点的光学特性可受其颗粒尺寸、化学组成和/或表面组成的影响，并且可通过本领域中可用的适当光学测试来确定。定制纳米晶体尺寸（例如，在约1nm至约15nm的范围内）的能力使得整个光谱中的光发射覆盖范围能够在显色方面提供极大的多样性。

[0060] “配体”是能够与纳米结构的一个或多个面相互作用（无论是弱相互作用还是强相互作用）的分子，例如通过与纳米结构表面的共价、离子、范德华力或其他分子相互作用。

[0061] 术语“熔盐”指熔融的无机盐和离子液体。术语“熔融无机盐”指仅包含无机组分/离子的熔盐。术语“离子液体”指具有至少一种有机组分/离子且熔点低于100°C的熔盐。“离子液体”可以称为“室温离子液体”。

[0062] “光致发光量子产量”是发射的光子与吸收的光子的比率，例如纳米结构或纳米结

构组。如本领域所知,量子产率通常通过使用具有已知量子产率值的特征良好的标准样品的比较方法来确定。

[0063] “峰值发射波长”(PWL)是光源辐射发射光谱达到其最大值的波长。

[0064] 如本文所用,术语“蓝光透射率”指透射(即穿过)样品的入射光的分数,其中入射光的波长为约450nm。

[0065] 如本文所用,术语“壳”指沉积在核上或先前沉积的具有相同或不同组成的壳上的材料,其由壳材料的单次沉积作用产生。准确的壳厚度取决于材料以及前体的输入和转换,并且可以纳米或单层报告。如本文所用,“目标壳厚度”指用于计算所需前体量的预期壳厚度。如本文所用,“实际壳厚度”指合成后壳材料的实际沉积量,其可通过本领域已知的方法进行测量。例如,可通过比较壳合成前后纳米晶体的透射电子显微镜(TEM)图像确定的颗粒直径来测量实际壳厚度。

[0066] 如本文所用,术语“层”指沉积在核上或先前沉积的层上的材料,其由核或壳材料的单次沉积作用产生。层的确切厚度取决于材料。例如,ZnSe层可以具有约0.33nm的厚度,和ZnS层可以具有约0.31nm的厚度。

[0067] 如本文所用,术语“半峰全宽”(FWHM)是量子点尺寸分布的度量。量子点的发射光谱通常具有高斯曲线的形状。高斯曲线的宽度被定义为FWHM,并给出了颗粒尺寸分布的概念。较小的FWHM对应于较窄的量子点纳米晶体尺寸分布。FWHM还取决于最大发射波长。

[0068] 如本文所用,术语“外部量子效率”(EQE)是从发光二极管(LED)发射的光子数与通过该装置电子数之比。EQE测量了LED将电子转化为光子并允许它们逃逸的效率。EQE可通过以下公式进行测量:EQE=[注入效率]×[固态量子产率]×[提取效率]

[0069] 其中:

[0070] 注入效率=通过器件注入有源区的电子比例;

[0071] 固态量子产量=有源区中所有电子-空穴复合的比例,该复合是辐射性的并且因此产生光子;和

[0072] 提取效率=有源区中产生的光子从器件中溢出的比例。

[0073] 除非另有明确说明,本发明中列出的范围均包含端点值在内。

[0074] 本文中定义或以其他方式描述了各种其他术语。

[0075] 如上所述,需要制备具有改善的蓝光吸收和低的蓝光透射率的纳米结构组合物。本文公开了在熔融介质中形成 $\text{In}_{(1-x)}\text{Ga}_x\text{P}$ 纳米结构的方法,其中 $0 < x < 1$ 。所述方法包括用含硫的无机配体交换InP纳米结构上的有机配体,纯化所述配体交换的纳米结构,将所述InP纳米结构溶解在熔盐中,并且将镓合金化到InP纳米结构以制备 $\text{In}_{(1-x)}\text{Ga}_x\text{P}$ 纳米结构,其中 $0 < x < 1$ 。在一些实施方案中,所述方法进一步包括在 $\text{In}_{(1-x)}\text{Ga}_x\text{P}$ 纳米结构上形成ZnSe和/或ZnS壳层。所述核/壳纳米结构的光学特性在约525nm处显示出最大的光致发光,并且具有强的蓝色吸收。这类材料可被引入到LED下转换膜中,例如需要发射层吸收>90%入射光的QDCC、如果所述量子点在蓝色LED波长(例如,约450nm)下吸收更强,需要更低绿色量子点负载的量子点增强膜(QDEF)、以及在LED流体内部或直接在LED胶囊顶部的芯片上或芯片附近放置所述量子点。

[0076] 纳米结构的制备

[0077] 各种纳米结构的胶体合成法在本领域中是已知的。这些方法包括控制纳米结构生

长的技术,例如控制所得纳米结构的尺寸和/或形状分布。

[0078] 在典型的胶体合成中,半导体纳米结构通过将经历热解的前体快速注入热溶液(例如热溶剂和/或表面活性剂)中而产生。所述前体可以同时或顺序注入。所述前体迅速反应以形成核。纳米结构生长通过向所述核中添加单体发生。

[0079] 表面活性剂分子与所述纳米结构的表面相互作用。在生长温度下,所述表面活性剂分子从所述纳米结构表面快速吸附和解吸附,以允许在抑制所述生长的纳米结构聚集的同时从所述纳米结构中添加和/或移除原子。通常,与所述纳米结构表面弱配合的表面活性剂允许所述纳米结构快速生长,而与所述纳米结构表面更强结合的表面活性剂导致更慢的纳米结构生长。所述表面活性剂还可以与一种(或多种)前体相互作用以减缓纳米结构生长。

[0080] 在单一表面活性剂存在下的纳米结构生长通常导致球形纳米结构。然而,使用两种或更多种表面活性剂的混合物允许控制生长,使得可以产生非球形纳米结构,例如,如果两种(或更多种)表面活性剂不同地吸附在所述生长的纳米结构的不同结晶面上。

[0081] 因此,已知许多参数会影响纳米结构生长,并且可以独立地或组合地控制所得纳米结构的尺寸和/或形状分布。这些包括例如温度(成核和/或生长)、前体组成、依赖于时间的前体浓度、所述前体相互之间的比率、表面活性剂组成、表面活性剂数量以及一种或多种表面活性剂相互之间和/或与前体之间的比率。

[0082] 第II-VI族纳米结构的合成已在例如美国专利号6,225,198、6,322,901、6,207,229、6,607,829、7,060,243、7,374,824、6,861,155、7,125,605、7,566,476、8,158,193和8,101,234,以及美国专利申请公开号2011/0262752和2011/0263062中描述。

[0083] 尽管如上文所述,第II-VI族纳米结构(例如,CdSe/CdS/ZnS核/壳纳米结构)可以表现出理想的发光行为,但镉的毒性等问题限制了可以使用这类纳米结构的用途。因此,非常需要具有良好发光特性的毒性较小的替代品。

[0084] 在一些实施方案中,所述纳米结构不含有镉。如本文所用,术语“不含有镉”指纳米结构含有低于100ppm(重量)的镉。有害物质限制(RoHS)的合规定义要求在均质原料中的镉含量不得超过0.01重量%(100ppm)。本发明的不含有镉的纳米结构中的镉含量受限于前体材料中的痕量金属浓度。用于不含有镉的纳米结构的前体材料中的痕量金属(包含镉)浓度通过电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)分析进行测量,并且处于十亿分之几(ppb)水平。在一些实施方案中,“不含有镉”的纳米结构包含小于约50ppm、小于约20ppm、小于约10ppm或小于约1ppm的镉。

[0085] 在一些实施方案中,所述纳米结构包括包含 $\text{In}_{(1-x)}\text{Ga}_x\text{P}$ 的核,其中 $0 < x < 1$;和至少一个设置在核上的壳。在一些实施方案中,所述至少一个壳包含设置在所述核上的第一壳和设置在所述第一壳上的第二壳。在一些实施方案中,第一壳包含ZnSe。在一些实施方案中,第二壳包含ZnS。

[0086] 所述InP纳米结构的制备和配体交换过程

[0087] 公开了制备InP纳米结构和配体交换的方法。所述InP纳米结构可以如下文所述制备(参见,例如实施例中标题为“用于绿光发射核/壳点的InP核的合成”和“用于红光发射核/壳点的InP核的合成”的部分)或本领域已知的(参见,例如美国专利号7,557,028、美国专利号8,062,967、美国专利号7,645,397、美国专利申请公开号2010/0276638(例如实施例

7)、和美国专利申请公开号2014/0001405,以及上文列出的参考文献)。所述InP纳米结构基本上可以是任何所需的尺寸。例如,所述InP纳米结构可以具有约1nm至约5nm的平均直径。尺寸可以通过本领域已知的方式确定,例如使用透射电子显微镜和/或物理模型。在一些实施方案中,所述InP纳米结构的直径为约1nm至约5nm、约1nm至约4nm、约1nm至约3nm、约1nm至约2nm、约2nm至约5nm、约2nm至约4nm、约2nm至约3nm、约3nm至约5nm、约3nm至约4nm或约4nm至约5nm。在一些实施方案中,所述InP纳米结构的直径为约3nm。

[0088] 在一些实施方案中,所述InP纳米结构在至少一种配体的存在下合成。配体可以,例如增强纳米结构在溶剂或聚合物中的混溶性(其允许所述纳米结构分布在整个组合物中,使得所述纳米结构不会聚集在一起)、增加纳米结构的量子产量,和/或保持纳米结构发光(例如,当所述纳米结构结合到基质中时)。在一些实施方案中,用于所述InP纳米结构合成和用于壳合成的一种或多种配体是相同的。在一些实施方案中,用于所述InP纳米结构合成和所述壳合成的一种或多种配体是不同的。合成后,所述纳米结构表面上的任何配体可以被交换为具有其他所需特性的不同配体。美国专利申请公开号2005/0205849、2008/0105855、2008/0118755、2009/0065764、2010/0140551、2013/0345458、2014/0151600、2014/0264189和2014/0001405中公开了配体的示例。

[0089] 在一些实施方案中,适合用于InP纳米结构合成的配体是本领域技术人员已知的。在一些实施方案中,所述配体是选自月桂酸、己酸、肉豆蔻酸、棕榈酸、硬脂酸和油酸的脂肪酸。在一些实施方案中,所述配体是有机磷或有机氧化磷,其选自三辛基氧化磷、三辛基磷、二苯基磷、三苯基氧化磷和三丁基氧化磷。在一些实施方案中,所述配体为烷基胺。在一些实施方案中,所述配体是选自十二胺、油胺、十六胺和十八胺的胺。在一些实施方案中,所述配体为三辛基磷。在一些实施方案中,所述配体为油胺。在一些实施方案中,所述配体为二苯基磷。

[0090] 在一些实施方案中,所述InP纳米结构是在配体混合物存在下制备的。在一些实施方案中,所述InP纳米结构在包含2、3、4、5或6种不同配体的混合物存在下制备。在一些实施方案中,所述InP纳米结构在包含3种不同配体的混合物存在下制备。在一些实施方案中,配体的混合物包含油胺、三辛基磷和二苯基磷。

[0091] 在分散到熔盐中用于进一步的合金化反应之前,配体交换过程可以在所述InP纳米结构上进行,以提高其在熔盐中的溶解度并且提供纳米结构在热作用下的稳定性(例如,InP纳米结构在高于320°C的温度下分解而无需配体交换)。在一些实施方案中,所述配体交换过程产生包含至少一种含硫配体的InP纳米结构。在一些实施方案中,将包含有机配体如脂肪酸的InP纳米结构与至少一种含硫配体混合,以得到具有结合到表面的含硫配体的InP纳米结构。在一些实施方案中,所述配体交换过程进一步包括将所述InP纳米结构与具有结合到用至少一种溶剂获得的表面上的含硫配体混合。在一些实施方案中,所述至少一种溶剂包含甲酰胺。在一些实施方案中,所述至少含硫配体包含硫化锂、硫化钠、硫化钾或其组合。在一些实施方案中,所述至少一种含硫配体包含硫化钾。在一些实施方案中,用于配体交换的混合持续约1小时至约20小时、约1小时至约15小时、约1小时至约10小时、约1小时至约5小时、约5小时至约20小时、约5小时至约15小时、约5小时至约10小时、约10小时至约20小时、约10小时至约15小时或约10小时至约15小时。在一些实施方案中,用于配体交换的混合持续至少20小时。在一些实施方案中,用于配体交换的混合持续约20小时至约50小时、约

20小时至约40小时、约20小时至约30小时、约30小时至约50小时、约30小时至约40小时或约40小时至约50小时。

[0092] 所述 $\text{In}_{(1-x)}\text{Ga}_x\text{P}$ 纳米结构的制备

[0093] 公开了制备 $\text{In}_{(1-x)}\text{Ga}_x\text{P}$ 纳米结构的方法。 InP 纳米结构分散在熔盐中,并且与镓源反应以形成合金化 $\text{In}_{(1-x)}\text{Ga}_x\text{P}$ 纳米结构,其中 $0 < x < 1$ 。在一些实施方案中,所述熔盐包含低共熔混合物。

[0094] 各种熔融无机盐可以用于分散所述 InP 纳米结构。在一些实施方案中,所述熔融无机盐包含不同无机盐的混合物(例如,低共熔混合物)。在一些实施方案中,所述熔融无机盐包含路易斯酸或路易斯碱的组分。在一些实施方案中,盐添加剂可以以足以提供所需结合亲和力(例如,路易斯酸/碱活性)的量包含在熔融无机盐中。在一些实施方案中,所述熔融无机盐的特征在于低于 350°C 的熔点(T_m)。在一些实施方案中,所述熔融无机盐具有在约 50°C 至约 350°C 的 T_m 。合适的熔融无机盐包含金属卤化物,例如混合的卤化物盐和硫氰酸盐。在一些实施方案中,所述卤化物盐包含卤化锂、卤化钾、卤化铯或其组合。在一些实施方案中,所述卤化物盐包含溴化锂(LiBr)、溴化钾(KBr)、溴化铯(CsBr)、溴化铝(AlBr_3)、碘化镓(GaI_3)、氯化钠(NaCl)、氯化钾(KCl)、氯化铝(AlCl_3)、氯化锂(LiCl)、碘化锂(LiI)、碘化钾(KI)、氯化锌(ZnCl_2)或其组合。在一些实施方案中,所述卤化物盐包含 NaCl-KCl-AlCl_3 混合物。在一些实施方案中,所述卤化物盐包含 LiBr-KBr-CsBr 混合物。在一些实施方案中,所述卤化物盐包含 LiCl-LiBr-KBr 混合物。在一些实施方案中,所述卤化物盐包含 LiCl-LiI-KI 混合物。在一些实施方案中,所述卤化物盐包含 $\text{ZnCl}_2\text{-NaCl-KCl}$ 混合物。在一些实施方案中,所述硫氰酸盐包含硫氰酸钠(NaSCN)-硫氰酸钾(KSCN)混合物。

[0095] 各种离子液体也可以用于分散所述 InP 纳米结构。类似于所述熔融无机盐,所述离子液体可以是不同离子液体的混合物。在一些实施方案中,所述离子液体包含路易斯酸或路易斯碱。合适的离子液体包含1-丁基-3-甲基咪唑鎓($[\text{BMIM}]$)卤化物和1-乙基-3-甲基咪唑鎓($[\text{EMIM}]$)卤化物。在一些实施方案中,离子液体包含1-丁基-3-甲基咪唑鎓氯化物($[\text{BMIM}]^+\text{Cl}^-$)和1-丁基-3-甲基咪唑鎓碘化物($[\text{BMIM}]^+\text{I}^-$)。在一些实施方案中,离子液体包含1-丁基-3-甲基咪唑鎓硫氰酸盐($[\text{BMIM}]^+\text{SCN}^-$)。

[0096] 在一些实施方案中,研磨所述 InP 纳米结构与熔盐,并且加热以将 InP 纳米结构溶解在熔盐中。在一些实施方案中,所述 InP 纳米结构和所述熔盐在约 250°C 至约 450°C 、约 250°C 至约 400°C 、约 250°C 至约 350°C 、约 250°C 至约 320°C 、约 250°C 至约 300°C 、约 250°C 至约 280°C 、约 280°C 至约 450°C 、约 280°C 至约 400°C 、约 280°C 至约 350°C 、约 280°C 至约 320°C 、约 280°C 至约 300°C 、约 300°C 至约 450°C 、约 300°C 至约 400°C 、约 300°C 至约 350°C 、约 300°C 至约 320°C 、约 320°C 至约 450°C 、约 320°C 至约 400°C 、约 320°C 至约 350°C 、约 350°C 至约 450°C 、约 350°C 至约 400°C 或约 400°C 至约 450°C 的高温下加热。在一些实施方案中,所述 InP 纳米结构和所述熔盐在约 300°C 的高温下加热。

[0097] 在一些实施方案中,所述 InP 纳米结构和所述熔盐在高温下加热约2分钟至约120分钟、约2分钟至约90分钟、约2分钟至约60分钟、约2分钟至约40分钟、约2分钟至约20分钟、约2分钟至约15分钟、约2分钟至约10分钟、约2分钟至约5分钟,约5分钟至约120分钟、约5分钟至约90分钟、约5分钟至约60分钟、约5分钟至约40分钟、约5分钟至约20分钟、约5分钟至约15分钟、约5分钟至约10分钟、约10分钟至约120分钟、约10分钟至约90分钟、约10分钟至

约60分钟,约10分钟至约40分钟、约10分钟至约20分钟、约10分钟至约15分钟、约15分钟至约120分钟、约15分钟至约90分钟、约15分钟至约60分钟、约15分钟至约40分钟、约15分钟至约20分钟、约20分钟至约120分钟、约20分钟至约90分钟、约20分钟至约60分钟、约20分钟至约40分钟、约40分钟至约120分钟、约40分钟至约90分钟、约40分钟至约60分钟、约60分钟至约120分钟、约60分钟至约90分钟或约90分钟至约120分钟。在一些实施方案中,所述InP纳米结构和所述熔盐在高温下加热约2分钟至约20分钟。在一些实施方案中,所述InP纳米结构和所述熔盐在高温下加热一段时间,直至所述InP纳米结构完全溶解在所述熔盐中。

[0098] 在一些实施方案中,所述分散的InP纳米结构和所述熔盐的熔融混合物与镓源混合以形成合金化纳米结构。在一些实施方案中,所述分散的InP纳米结构和所述熔盐的混合物在与镓源接触之前固化以形成合金化纳米结构。在一些实施方案中,所述金属源包含镓源。在一些实施方案中,所述镓源选自氟化镓、氯化镓、溴化镓、碘化镓及其组合。在一些实施方案中,所述镓源选自氧化镓、硫化镓、硒化镓、碲化镓及其组合。在一些实施方案中,所述镓源选自甲基镓、乙基镓、丙基镓及其组合。

[0099] 在一些实施方案中,所述熔融混合物和所述镓源在约200°C至约400°C、约200°C至约380°C、约200°C至约350°C、约200°C至约330°C、约200°C至约290°C、约200°C至约250°C、约250°C至约400°C、约250°C至约380°C、约250°C至约350°C、约250°C至约330°C、约250°C至约290°C、约290°C至约400°C、约290°C至约380°C、约290°C至约350°C、约290°C至约330°C、约330°C至约400°C、约330°C至约380°C、约330°C至约350°C、约350°C至约400°C、约350°C至约380°C或约380°C至约400°C的温度下混合。在一些实施方案中,所述熔融混合物和所述镓源在约290°C至约380°C的温度下混合。在一些实施方案中,所述熔融混合物和所述镓源在约290°C至约330°C的温度下混合。

[0100] 在一些实施方案中,所述熔融混合物和所述镓源的混合进行约20分钟至约240分钟、约20分钟至约180分钟、约20分钟至约100分钟、约20分钟至约60分钟、约20分钟至约40分钟、约40分钟至约240分钟、约40分钟至约180分钟、约40分钟至约100分钟、约40分钟至约60分钟、约60分钟至约240分钟、约60分钟至约180分钟、约60分钟至约100分钟、约100分钟至约240分钟、约100分钟至约180分钟或约180分钟至约240分钟。在一些实施方案中,所述熔融混合物和所述镓源的混合进行约20分钟至约180分钟。

[0101] 在一些实施方案中,在熔融混合物中,所述镓源中的金属原子与所述InP纳米结构中的镓原子的摩尔比为约0.3至约5、约0.3至约4、约0.3至约3、约0.3至约2、约0.3至约1、约0.3至约0.5、约0.5至约5、约0.5至约4、约0.5至约3、约0.5至约2、约0.5至约1、约1至约5、约1至约4、约1至约3、约1至约2、约2至约5、约2至约4、约2至约3、约3至约5、约3至约4或约4至约5。在一些实施方案中,在熔融混合物中,所述镓源中的镓原子与所述InP纳米结构中的镓原子的摩尔比为约0.3至约5。在一些实施方案中,在熔融混合物中,所述镓源中的镓原子与所述InP纳米结构中的镓原子的摩尔比为约0.5至约2。在一些实施方案中,在熔融混合物中,所述镓源中的镓原子与所述InP纳米结构中的镓原子的摩尔比为约1。

[0102] 在一些实施方案中,在混合所述熔融混合物和所述镓源后,将所述混合物与至少一种包含硫化物配体的溶剂混合。在一些实施方案中,所述至少一种溶剂包含甲酰胺、甲苯、二月桂基二甲基溴化铵或其混合物。在一些实施方案中,所述硫化物配体包含硫化锂、硫化钠、硫化钾或其组合。在一些实施方案中,所述硫化物配体包含硫化钾。

[0103] 在一些实施方案中,所述 $\text{In}_{(1-x)}\text{Ga}_x\text{P}$ 纳米结构用作进一步壳生长的核。在一些实施方案中,所述核进一步包含第III-V族半导体材料,其包括 InP 、 InN 、 InSb 、 InAs 、 AlN 、 AlP 、 AlSb 、 AlAs 、 GaN 、 GaP 、 GaSb 、 GaAs 或其组合。在一些实施方案中,所述纳米结构为量子点。在一些实施方案中,所述纳米结构不含有镉。

[0104] 所述核的尺寸可以使用本领域技术人员已知的技术来确定。在一些实施方案中,所述核的尺寸使用TEM来确定。在一些实施方案中,所述核的直径为约3nm至约10nm、约3nm至约9nm、约3nm至约8nm、约3nm至约7nm、约3nm至约6nm、约3nm至约5nm、约3nm至约4nm、约4nm至约10nm、约4nm至约9nm、约4nm至约8nm、约4nm至约7nm、约4nm至约6nm、约4nm至约5nm、约5nm至约10nm、约5nm至约9nm、约5nm至约8nm、约5nm至约7nm、约5nm至约6nm、约6nm至约10nm、约6nm至约9nm、约6nm至约8nm、约6nm至约7nm、约7nm至约10nm、约7nm至约9nm、约7nm至约8nm、约8nm至约10nm、约8nm至约9nm或约9nm至约10nm。在一些实施方案中,所述核的直径为约4.5nm至约6.5nm。在一些实施方案中,所述核的直径为约5nm。

[0105] 在一些实施方案中,所述 $\text{In}_{(1-x)}\text{Ga}_x\text{P}$ 核的直径使用量子限制来确定。零维纳米晶体(例如量子点)中的量子限制来自于电子在晶体边界内的空间限制。一旦材料的直径等于波函数的德布罗意波长,就可以观察到量子限制。纳米结构的电子和光学特性与块状材料的电子和光学特性相差很大。当限制尺寸与纳米结构的波长相比较大时,纳米结构的行为就像是自由的。在该状态下,由于连续的能量状态,带隙保持在其初始能量。但是,随着限制尺寸的减小和达到一定的限制,通常在纳米尺度,所述能谱变得不连续。结果,所述带隙变得依赖于尺寸。随着所述纳米结构的尺寸减小,最终导致光发射蓝移。

[0106] 还确定 $\text{In}_{(1-x)}\text{Ga}_x\text{P}$ 核的浓度,以计算提供壳层所需材料的浓度。使用在低波长(例如350nm)下的体的吸收系数确定所述核的浓度。然后可以使用以下公式计算所述浓度:浓度(mg/mL) = ((平均光密度(在350nm)) * (稀释系数)) / (8.08),其中,光密度描述了通过高阻挡滤光器光的传输。光密度是传输的对数的负值。

[0107] 在一些实施方案中,本发明的纳米结构的 $\text{In}_{(1-x)}\text{Ga}_x\text{P}$ 核的 $\text{In}_{(1-x)}\text{Ga}_x\text{P}$ 含量以金属的重量百分比计为约10%至约65%、约10%至约50%、约10%至约40%、约10%至约30%、约10%至约20%、约20%至约65%、约20%至约50%、约20%至约40%、约20%至约30%、约30%至约65%、约30%至约50%、约30%至约40%、约40%至约65%、约40%至约50%或约50%至约65%。

[0108] 在一些实施方案中,所述 $\text{In}_{(1-x)}\text{Ga}_x\text{P}$ 核纳米结构显示出高的光致发光量子产量。在一些实施方案中,核纳米结构显示的光致发光量子产率为20%至90%、20%至80%、20%至70%、20%至60%、20%至50%、20%至40%、20%至30%、30%至90%、30%至80%、30%至70%、30%至60%、30%至50%、30%至40%、40%至90%、40%至80%、40%至70%、40%至60%、40%至50%、50%至90%、50%至80%、50%至70%、50%至60%、60%至90%、60%至80%、60%至70%、70%至90%、70%至80%或80%至90%。

[0109] 壳的制备

[0110] 在一些实施方案中,本发明的纳米结构包含核和设置在所述核上的至少一个壳。所述壳可以例如增加所述纳米结构的量子产量和/或稳定性。在一些实施方案中,本发明的纳米结构包含核和至少两个壳。在一些实施方案中,所述核和所述壳包含不同的材料。在一些实施方案中,所述纳米结构包含不同壳材料的壳。在一些实施方案中,所述纳米结构包含

两个壳,其包含设置在所述核上的第一壳和设置在所述第一壳上的第二壳。在一些实施方案中,所述第一壳包含ZnSe。在一些实施方案中,所述第二壳包含第II-VI族半导体材料,其包括ZnS、ZnO、ZnSe、ZnTe、MgS、MgO、MgSe、MgTe,或其组合。在一些实施方案中,所述第二壳包含ZnS。在一些实施方案中,所述至少一个壳进一步包括CdS、CdSe、CdO、CdTe、ZnS、ZnO、ZnTe、MgTe、GaAs、GaSb、GaN、HgO、HgS、HgSe、HgTe、InAs、InSb、InN、AlAs、AlN、AlSb、AlS、PbS、PbO、PbSe、PbTe、MgO、MgS、MgSe、MgTe、CuCl、Ge、Si或其组合。

[0111] 在一些实施方案中,包含第II-VI族半导体的第一壳沉积在所述核上。在一些实施方案中,第II-VI族半导体包含第II族和第VI族元素的混合物。在一些实施方案中,沉积的第一壳由锌源、硒源、硫源、碲源和镉源的至少两种的混合物获得。在一些实施方案中,沉积的第一壳由锌源、硒源、硫源、碲源和镉源中的两种的混合物获得。在一些实施方案中,沉积的第一壳由锌源、硒源、硫源、碲源和镉源中的三种的混合物获得。在一些实施方案中,所述第一壳包含锌和硫;锌和硒;锌、硫和硒;锌和碲;锌、碲和硫;锌、碲和硒;锌、镉和硫;锌、镉和硒;镉和硫;镉和硒;镉、硒和硫;镉、锌和硫;镉、锌和硒;或镉、锌、硫和硒。在一些实施方案中,所述第一壳包含第II-VI族半导体材料,其包括ZnS、ZnO、ZnSe、ZnTe、MgS、MgO、MgSe、MgTe或其组合。在一些实施方案中,所述第一壳包含ZnSe。

[0112] 在一些实施方案中,包含第II-VI族半导体的第二壳沉积在第一壳上。在一些实施方案中,第II-VI族半导体包含第II和第VI族元素的混合物。在一些实施方案中,沉积的第二壳由锌源、硒源、硫源、碲源和镉源中的至少两种的混合物获得。在一些实施方案中,沉积的第二壳由锌源、硒源、硫源、碲源和镉源中的两种的混合物获得。在一些实施方案中,沉积的第二壳由锌源、硒源、硫源、碲源和镉源中的三种的混合物获得。在一些实施方案中,所述第二壳包含锌和硫;锌和硒;锌、硫和硒;锌和碲;锌、碲和硫;锌、碲和硒;锌、镉和硫;锌、镉和硒;镉和硫;镉和硒;镉、硒和硫;镉、锌和硫;镉、锌和硒;或镉、锌、硫和硒。在一些实施方案中,所述第二壳包含第II-VI族半导体材料,其包括ZnS、ZnO、ZnSe、ZnTe、MgS、MgO、MgSe、MgTe或其组合。在一些实施方案中,所述第二壳包含ZnSe、ZnS或其组合。在一些实施方案中,所述第二壳包含ZnS。

[0113] 在一些实施方案中,每个壳包含多于一个单层的壳材料。单层的数量是所有纳米结构的平均值;因此,壳中单层的数量可以是分数。在一些实施方案中,第一壳中单层的数量为0.25至15、0.25至10、0.25至8、0.25至6、0.25至4、0.25至2、2至15、2至10、2至8、2至6、2至4、6至15、6至10、6至8、8至15或8至10。在一些实施方案中,所述第一壳包含2至15个单层。在一些实施方案中,第二壳中单层的数量为0.25至20、0.25至15、0.25至10、0.25至8、0.25至6、0.25至4、0.25至2、2至20、2至15、2至10、2至8、2至6、2至4、6至20、6至15、6至10、6至8、8至20、8至15或8至10。在一些实施方案中,所述第二壳包含2至20个单层。

[0114] 所述壳的厚度可以通过改变所提供的前体的量来控制。对于给定的壳厚度,所述前体的至少一种任选以一定量提供,从而当生长反应基本上完成时,获得预定厚度的壳。如果提供多于一种不同的前体,则可以限制每种前体的量,或者可以限制所述前体之一,而过量提供其他前体。

[0115] 可以使用本领域技术人员已知的技术确定每个壳的厚度。在一些实施方案中,通过比较添加每个壳前后纳米结构的平均直径确定每个壳的厚度。在一些实施方案中,添加每个壳前和后的纳米结构的平均直径由TEM确定。

[0116] 在一些实施方案中,所述第一壳的厚度为约0.5nm至约4nm、约0.5nm至约3.5nm、约0.5nm至约3nm、约0.5nm至约2.5nm、约0.5nm至约2nm、约0.5nm至约1.5nm、约0.5nm至约1nm、约1nm至约4nm、约1nm至约3.5nm、约1nm至约3nm、约1nm至约2.5nm、约1nm至约2nm、约1nm至约1.5nm、约1.5nm至约4nm、约1.5nm至约3.5nm、约1.5nm至约3nm、约1.5nm至约2.5nm、约1.5nm至约2nm、约2nm至约4nm、约2nm至约3.5nm、约2nm至约3nm、约2nm至约2.5nm、约2.5nm至约4nm、约2.5nm至约3.5nm、约2.5nm至约3nm、约3nm至约4nm、约3nm至约3.5nm或约3.5nm至约4nm。在一些实施方案中,所述第一壳的厚度在约0.5nm至约4nm。在一些实施方案中,所述第一壳的厚度为约1.5nm。

[0117] 在一些实施方案中,一些实施方案,所述第二壳的厚度为约0.5nm至约3nm、约0.5nm至约2.5nm、约0.5nm至约2nm、约0.5nm至约1.5nm、约0.5nm至约1nm、约1nm至约3nm、约1nm至约2.5nm、约1nm至约2nm、约1nm至约1.5nm、约1.5nm至约3nm、约1.5nm至约2.5nm、约1.5nm至约2nm、约2nm至约3nm、约2nm至约2.5nm或约2.5nm至约3nm。在一些实施方案中,所述第二壳的厚度为约0.5nm至约3nm。在一些实施方案中,所述第二壳的厚度为约0.5nm。

[0118] 在一些实施方案中,每个壳在至少一种纳米结构配体存在下合成。配体可以,例如增强纳米结构在溶剂或聚合物中的混溶性(其允许纳米结构分布在整个组合物中,使得所述纳米结构不会聚集在一起)、增加纳米结构的量子产量,和/或保持纳米结构发光(例如,当所述纳米结构结合到基质中时)。合成后,所述纳米结构表面上的任何配体可以被交换为具有其他所需特性的不同配体。美国专利号7,572,395、8,143,703、8,425,803、8,563,133、8,916,064、9,005,480、9,139,770和9,169,435,以及美国专利申请公开号2008/0118755中公开了配体的实施例。

[0119] 适合用于壳的合成的配体是本领域技术人员已知的。在一些实施方案中,配体是选自月桂酸、己酸、辛酸、肉豆蔻酸、棕榈酸、硬脂酸和油酸。在一些实施方案中,所述配体是有机磷或有机氧化磷,其选自三辛基氧化磷、三辛基磷、二苯基磷、三苯基氧化磷和三丁基氧化磷。在一些实施方案中,所述配体是选自十二胺、油胺、十六胺、二辛胺和十八胺的胺。在一些实施方案中,所述配体为三辛基氧化磷、三辛基磷或月桂酸。

[0120] 在一些实施方案中,每个壳在配体的混合物存在下制备。在一些实施方案中,每个壳在包含2、3、4、5或6种不同配体的混合物存在下制备。在一些实施方案中,每个壳在包含3种不同配体的混合物存在下制备。在一些实施方案中,配体的混合物包含三丁基氧化磷、三辛基磷和月桂酸。

[0121] 在一些实施方案中,每个壳在溶剂存在下制备。在一些实施方案中,溶剂选自1-十八碳烯、1-十六碳烯、1-二十碳烯、二十烷、十八烷、十六烷、十四烷、角鲨烯、角鲨烷、三辛基氧化磷和二辛基醚。

[0122] 在一些实施方案中,核或核/壳(一个或多个)与壳前体的混合在约20°C至约350°C、约20°C至约280°C、约20°C至约250°C、约20°C至约200°C、约20°C至约170°C、约20°C至约150°C、约20°C至约100°C、约20°C至约50°C、约50°C至约350°C、约50°C至约280°C、约50°C至约250°C、约50°C至约200°C、约50°C至约170°C、约50°C至约150°C、约50°C至约100°C、约100°C至约350°C、约100°C至约280°C、约100°C至约250°C、约100°C至约200°C、约100°C至约170°C、约100°C至约150°C、约150°C至约350°C、约150°C至约280°C、约150°C至约250°C、约150°C至约200°C、约150°C至约170°C、约170°C至约350°C、约170°C至约280°C、约170°C至约250°C。

°C、约170°C至约200°C、约200°C至约350°C、约200°C至约280°C、约200°C至约250°C、约250°C至约350°C、约250°C至约280°C或约280°C至约350°C的温度下进行。在一些实施方案中,核或核/壳(一个或多个)与壳前体在约250°C至约350°C的温度下混合。在一些实施方案中,核或核/壳(一个或多个)与壳前体在约300°C的温度下混合。在一些实施方案中,核或核/壳(一个或多个)与壳前体在约170°C至约250°C的温度下混合。在一些实施方案中,核或核/壳(一个或多个)与壳前体在约220°C的温度下混合。

[0123] 在一些实施方案中,混合核或核/壳(一个或多个)与壳前体后,所述反应混合物的温度增加至约200°C至约350°C、约200°C至约310°C、约200°C至约280°C、约200°C至约250°C、约200°C至约220°C、约220°C至约350°C、约220°C至约310°C、约220°C至约280°C、约220°C至约250°C、约250°C至约350°C、约250°C至约310°C、约250°C至约280°C、约280°C至约350°C或约280°C至约310°C的高温。在一些实施方案中,在核或核/壳(一个或多个)与壳前体接触后,所述反应混合物的温度增加至约280°C至约310°C。在一些实施方案中,在核或核/壳(一个或多个)与壳前体接触后,所述反应混合物的温度增加至约310°C。

[0124] 在一些实施方案中,混合核或核/壳(一个或多个)与壳前体后,所述温度达到高温的时间为约2分钟至约240分钟、约2分钟至约200分钟、约2分钟至约100分钟、约2分钟至约60分钟、约2分钟至约40分钟、约5分钟至约240分钟、约5分钟至约200分钟、约5分钟至约100分钟、约5分钟至约60分钟、约5分钟至约40分钟、约10分钟至约240分钟、约10分钟至约200分钟、约10分钟至约100分钟、约10分钟至约60分钟、约10分钟至约40分钟、约40分钟至约240分钟、约40分钟至约200分钟、约40分钟至约100分钟、约40分钟至约60分钟、约60分钟至约240分钟、约60分钟至约200分钟、约60分钟至约100分钟、约100分钟至约240分钟、约100分钟至约200分钟或约200分钟至约240分钟。

[0125] 在一些实施方案中,混合核或核/壳(一个或多个)与壳前体后,所述反应混合物的温度保持在高温下约2分钟至约240分钟、约2分钟至约200分钟、约2分钟至约100分钟、约2分钟至约60分钟、约2分钟至约40分钟、约5分钟至约240分钟、约5分钟至约200分钟、约5分钟至约100分钟、约5分钟至约60分钟、约5分钟至约40分钟、约10分钟至约240分钟、约10分钟至约200分钟、约10分钟至约100分钟、约10分钟至约60分钟、约10分钟至约40分钟、约40分钟至约240分钟、约40分钟至约200分钟、约40分钟至约100分钟、约40分钟至约60分钟、约60分钟至约240分钟、约60分钟至约200分钟、约60分钟至约100分钟、约100分钟至约240分钟、约100分钟至约200分钟或约200分钟至约240分钟。在一些实施方案中,混合核或核/壳(一个或多个)与壳前体后,所述反应混合物的温度保持在高温下约30分钟至约120分钟。

[0126] 在一些实施方案中,通过进一步壳材料前体的添加制备额外的壳,所述壳材料前体被添加到所述反应混合物中,随后保持在高温下。通常,在前壳的反应基本上完成后(例如,当所述先前的前体至少一种耗尽或从反应中移除时,或当检测不到额外生长时),提供额外的壳前体。前体的进一步添加产生了额外的壳。

[0127] 在一些实施方案中,在添加额外的壳材料前体前冷却所述纳米结构,以提供进一步的壳。在一些实施方案中,在添加壳材料前体前保持所述纳米结构在高温下,以提供进一步的壳。

[0128] 在已经为所述纳米结构添加了足够层的壳以达到所需的厚度和直径后,可以冷却所述纳米结构。在一些实施方案中,所述核/壳(一个或多个)纳米结构冷却至室温。在一些

实施方案中,添加有机溶剂以稀释包含核/壳(一个或多个)纳米结构的反应混合物。

[0129] 在一些实施方案中,用于稀释所述反应混合物的有机溶剂为乙醇、己烷、戊烷、甲苯、苯、乙醚、丙酮、乙酸乙酯、二氯甲烷(二氯甲烷)、氯仿、二甲基甲酰胺或N-甲基吡咯烷酮。在一些实施方案中,所述有机溶剂为甲苯。

[0130] 在一些实施方案中,分离核/壳(一个或多个)纳米结构。在一些实施方案中,所述核/壳(一个或多个)纳米结构通过使用有机溶剂进行沉淀来分离。在一些实施方案中,所述核/壳(一个或多个)纳米结构通过与乙醇的絮凝来分离。

[0131] 单层的数量将决定所述核/壳(一个或多个)纳米结构的尺寸。所述核/壳(一个或多个)纳米结构的尺寸可以使用本领域技术人员已知的技术确定。在一些实施方案中,所述核/壳(一个或多个)纳米结构的尺寸使用TEM来确定。在一些实施方案中,所述核/壳(一个或多个)纳米结构的平均直径为约1nm至约15nm、约1nm至约10nm、约1nm至约9nm、约1nm至约8nm、约1nm至约7nm、约1nm至约6nm、约1nm至约5nm、约5nm至约15nm、约5nm至约10nm、约5nm至约9nm、约5nm至约8nm、约5nm至约7nm、约5nm至约6nm、约6nm至约15nm、约6nm至约10nm、约6nm至约9nm、约6nm至约8nm、约6nm至约7nm、约7nm至约15nm、约7nm至约10nm、约7nm至约9nm、约7nm至约8nm、约8nm至约15nm、约8nm至约10nm、约8nm至约9nm、约9nm至约15nm、约9nm至约10nm或约10nm至约15nm。在一些实施方案中,所述核/壳(一个或多个)纳米结构具有约6nm至约7nm的平均直径。

[0132] 在一些实施方案中,所述核/壳(一个或多个)纳米结构在沉积额外壳之前经受酸蚀刻步骤。

[0133] 在InP核上制备ZnSe/ZnS壳

[0134] 在一些实施方案中,提供了一种制备 $\text{In}_{(1-x)}\text{Ga}_x\text{P}/\text{ZnSe}/\text{ZnS}$ (核/壳/壳)纳米结构的方法,其包括:(a)提供包含 $\text{In}_{(1-x)}\text{Ga}_x\text{P}$ 纳米结构的核;(b)混合(a)中的 $\text{In}_{(1-x)}\text{Ga}_x\text{P}$ 纳米结构和第一锌源和硒源;和(c)混合(b)中的混合物与第二锌源和硫源,以提供 $\text{In}_{(1-x)}\text{Ga}_x\text{P}/\text{ZnSe}/\text{ZnS}$ 核/壳/壳纳米结构。

[0135] 在一些实施方案中,(b)中的混合在约200°C至约350°C、约200°C至约300°C、约200°C至约280°C、约200°C至约250°C、约250°C至约350°C、约250°C至约300°C、约250°C至约280°C、约280°C至约350°C、在约280°C至约300°C或约300°C至约350°C的温度下进行。在一些实施方案中,(b)中的混合在约250°C至约350°C的温度下进行。在一些实施方案中,(b)中的混合在约300°C的温度下进行。

[0136] 在一些实施方案中,(c)中的混合在约170°C至约250°C、约185°C至约250°C、约200°C至约250°C、约220°C至约250°C、约170°C至约220°C、约185°C至约220°C、约200°C至约220°C、约170°C至约200°C或在约185°C至约200°C的温度下进行。在一些实施方案中,(c)中的混合在约170°C至约250°C的温度下进行。在一些实施方案中,(c)中的混合在约220°C的温度下进行。

[0137] ZnSe壳和ZnS壳的制备的详情如下所述。

[0138] ZnSe壳的制备

[0139] 在一些实施方案中,沉积在所述核纳米结构上的第一壳是ZnSe壳。

[0140] 在一些实施方案中,与核或核/壳纳米结构接触以制备ZnSe壳的壳前体包含锌源和硒源。

[0141] 在一些实施方案中,所述锌源选自二乙基锌、二甲基锌、二苯基锌、乙酸锌、乙酰丙酮化锌、碘化锌、溴化锌、氯化锌、氟化锌、碳酸锌、氰化锌、硝酸锌、油酸锌、氧化锌、过氧化锌、高氯酸锌、硫酸锌、己酸锌、辛酸锌、月桂酸锌、肉豆蔻酸锌、棕榈酸锌、硬脂酸锌、二硫代氨基甲酸锌、油酸锌、己酸锌、辛酸锌、月桂酸锌、肉豆蔻酸锌、棕榈酸锌、硬脂酸锌、二硫代氨基甲酸锌或其混合物。在一些实施方案中,所述锌源为油酸锌。在一些实施方案中,所述锌源为氯化锌。

[0142] 在一些实施方案中,所述硒源选自三辛基硒化磷、三(正丁基)硒化磷、三(仲丁基)硒化磷、三(叔丁基)硒化磷、三甲基硒化磷、三苯基硒化磷、二苯基硒化磷、苯基硒化磷、环己基硒化磷、八硒醇、十二硒醇、硒酚、元素硒、硒化氢、双(三甲基硅烷基)硒化物及其混合物。在一些实施方案中,所述硒源为三辛基硒化磷。

[0143] 在一些实施方案中,所述核中的 $\text{In}_{(1-x)}\text{Ga}_x\text{P}$ 与制备ZnSe壳的锌源的摩尔比为1:2至1:1000、1:2至1:100、1:2至1:50、1:2至1:25、1:2至1:15、1:2至1:10、1:2至1:5、1:5至1:1000、1:5至1:100、1:5至1:50、1:5至1:25、1:5至1:15、1:5至1:10、1:10至1:1000、1:10至1:100、1:10至1:50、1:10至1:25、1:10至1:15、1:15至1:1000、1:15至1:100、1:15至1:50、1:15至1:25、1:25至1:1000、1:25至1:100、1:25至1:50、1:50至1:1000、1:50至1:100或1:100至1:1000。

[0144] 在一些实施方案中,所述核中的 $\text{In}_{(1-x)}\text{Ga}_x\text{P}$ 与制备ZnSe壳的硒源的摩尔比为1:2至1:1000、1:2至1:100、1:2至1:50、1:2至1:25、1:2至1:15、1:2至1:10、1:2至1:5、1:5至1:1000、1:5至1:100、1:5至1:50、1:5至1:25、1:5至1:15、1:5至1:10、1:10至1:1000、1:10至1:100、1:10至1:50、1:10至1:25、1:10至1:15、1:15至1:1000、1:15至1:100、1:15至1:50、1:15至1:25、1:25至1:1000、1:25至1:100、1:25至1:50、1:50至1:1000、1:50至1:100或1:100至1:1000。

[0145] 在一些实施方案中,ZnSe壳的厚度为约0.5nm至约4nm、约0.5nm至约3.5nm、约0.5nm至约3nm、约0.5nm至约2.5nm、约0.5nm至约2nm、约0.5nm至约1.5nm、约0.5nm至约1nm、约1nm至约4nm、约1nm至约3.5nm、约1nm至约3nm、约1nm至约2.5nm、约1nm至约2nm、约1nm至约1.5nm、约1.5nm至约4nm、约1.5nm至约3.5nm、约1.5nm至约3nm、约1.5nm至约2.5nm、约1.5nm至约2nm、约2nm至约4nm、约2nm至约3.5nm、约2nm至约3nm、约2nm至约2.5nm、约2.5nm至约4nm、约2.5nm至约3.5nm、约2.5nm至约3nm、约3nm至约4nm、约3nm至约3.5nm或约3.5nm至约4nm。在一些实施方案中,ZnSe壳的厚度为约2nm。

[0146] 在ZnSe壳上制备ZnS壳

[0147] 在一些实施方案中,沉积在所述核或核/壳(一个或多个)纳米结构上的壳是ZnS壳。在一些实施方案中,所述ZnS壳与镁合金化形成ZnMgS。

[0148] 在一些实施方案中,与核或核/壳纳米结构接触以制备ZnS壳的壳前体包含锌源和硫源。

[0149] 在一些实施方案中,所述ZnS壳钝化所述纳米结构表面的缺陷,当用于例如LED和激光器的装置时,这导致量子产率的改进和更高的效率。此外,由缺陷状态引起的光谱杂质可以通过钝化消除,这增加了色彩饱和度。

[0150] 在一些实施方案中,所述锌源选自二乙基锌、二甲基锌、二苯基锌、乙酸锌、乙酰丙酮化锌、碘化锌、溴化锌、氯化锌、氟化锌、碳酸锌、氰化锌、硝酸锌、油酸锌、氧化锌、过氧化锌、

高氯酸锌、硫酸锌、己酸锌、辛酸锌、月桂酸锌、肉豆蔻酸锌、棕榈酸锌、硬脂酸锌、二硫代氨基甲酸锌、油酸锌、己酸锌、辛酸锌、月桂酸锌、肉豆蔻酸锌、棕榈酸锌、硬脂酸锌、二硫代氨基甲酸锌或其混合物。在一些实施方案中,所述锌源为乙酸锌。

[0151] 在一些实施方案中,所述硫源选自元素硫、辛硫醇、十二烷硫醇、十八烷硫醇、三丁基硫化磷、异硫氰酸环己酯、 α -甲苯硫醇、三硫代碳酸乙烯酯、烯丙基硫醇、双(三甲基硅烷基)硫化物、三辛基硫化磷及其混合物。在一些实施方案中,所述硫源为十二烷硫醇。

[0152] 在一些实施方案中,所述核中的 $\text{In}_{(1-x)}\text{Ga}_x\text{P}$ 与制备ZnS壳的锌源的摩尔比为1:2至1:1000、1:2至1:100、1:2至1:50、1:2至1:25、1:2至1:15、1:2至1:10、1:2至1:5、1:5至1:1000、1:5至1:100、1:5至1:50、1:5至1:25、1:5至1:15、1:5至1:10、1:10至1:1000、1:10至1:100、1:10至1:50、1:10至1:25、1:10至1:15、1:15至1:1000、1:15至1:100、1:15至1:50、1:15至1:25、1:25至1:1000、1:25至1:100、1:25至1:50、1:50至1:1000、1:50至1:100或1:100至1:1000。

[0153] 在一些实施方案中,所述核中的 $\text{In}_{(1-x)}\text{Ga}_x\text{P}$ 与制备ZnS壳的硫源的摩尔比为1:2至1:1000、1:2至1:100、1:2至1:50、1:2至1:25、1:2至1:15、1:2至1:10、1:2至1:5、1:5至1:1000、1:5至1:100、1:5至1:50、1:5至1:25、1:5至1:15、1:5至1:10、1:10至1:1000、1:10至1:100、1:10至1:50、1:10至1:25、1:10至1:15、1:15至1:1000、1:15至1:100、1:15至1:50、1:15至1:25、1:25至1:1000、1:25至1:100、1:25至1:50、1:50至1:1000、1:50至1:100或1:100至1:1000。

[0154] 在一些实施方案中,ZnS壳的厚度为约0.5nm至约3nm、约0.5nm至约2.5nm、约0.5nm至约2nm、约0.5nm至约1.5nm、约0.5nm至约1nm、约1nm至约3nm、约1nm至约2.5nm、约1nm至约2nm、约1nm至约1.5nm、约1.5nm至约3nm、约1.5nm至约2.5nm、约1.5nm至约2nm、约2nm至约3nm、约2nm至约2.5nm或约2.5nm至约3nm。在一些实施方案中,ZnS壳的厚度为约0.5nm至约3nm。在一些实施方案中,ZnS壳的厚度为约1nm。

[0155] 核/壳(一个或多个)纳米结构

[0156] 在一些实施方案中,所述核/壳(一个或多个)纳米结构是 $\text{In}_{(1-x)}\text{Ga}_x\text{P}/\text{ZnSe}/\text{ZnS}$ 核/壳/壳纳米结构。在一些实施方案中,所述核/壳(一个或多个)纳米结构是 $\text{In}_{(1-x)}\text{Ga}_x\text{P}/\text{ZnSe}/\text{ZnS}$ 核/壳/壳量子点。在一些实施方案中,所述核/壳(一个或多个)纳米结构是 $\text{In}_{(1-x)}\text{Ga}_x\text{P}/\text{ZnSe}/\text{ZnSeS}$ 核/壳/壳纳米结构。在一些实施方案中,所述核/壳(一个或多个)纳米结构是 $\text{In}_{(1-x)}\text{Ga}_x\text{P}/\text{ZnSe}/\text{ZnSeS}$ 核/壳/壳量子点。

[0157] 在一些实施方案中,所述核/壳(一个或多个)纳米结构显示出高的光致发光量子产量。在一些实施方案中,所述核/壳(一个或多个)纳米结构显示出的光致发光量子产率为30%至99%、30%至95%、30%至90%、30%至85%、30%至80%、30%至60%、30%至50%、30%至40%、40%至99%、40%至95%、40%至90%、40%至85%、40%至80%、40%至60%、40%至50%、50%至99%、50%至95%、50%至90%、50%至85%、60%至99%、60%至95%、60%至85%、80%至99%、80%至90%、80%至85%、85%至99%或85%至95%。在一些实施方案中,所述核/壳(一个或多个)纳米结构显示出的光致发光量子产率为50%至60%。

[0158] 在一些实施方案中,所述核/壳(一个或多个)纳米结构发出在蓝色、靛蓝色、紫色和/或紫外范围的光。在一些实施方案中,所述核/壳(一个或多个)纳米结构的光致发光光谱的发射最大值在约500nm至约540nm、约500nm至约530nm、约500nm至约520nm、约500nm至

约510nm、约510nm至约540nm、约510nm至约530nm、约510nm至约520nm、约520nm至约540nm、约520nm至约530nm或约530nm至约540nm。在一些实施方案中,所述核/壳(一个或多个)纳米结构的光致发光光谱的最大发射值在约520nm。

[0159] 在一些实施方案中,所述核/壳(一个或多个)纳米结构的最大吸收波长为约430nm至约490nm、约430nm至约470nm、约430nm至约450nm、约450nm至约490nm、约450nm至约470nm或约470nm至约490nm。在一些实施方案中,所述核/壳纳米结构的最大吸收波长为约450nm。

[0160] 所得核/壳(一个或多个)纳米结构可选地嵌入基质(例如,有机聚合物、含硅聚合物、无机的、玻璃质的和/或其他基质)中,并存在于膜基质中,用于纳米结构磷光体的制备,和/或并入装置中,例如,LED、背灯、筒灯或其他显示器或照明单元或光学滤光器。示例性的磷光体和照明单元可以例如通过结合具有发射最大值位于或接近所需波长的纳米结构组产生特定颜色的光或通过结合具有不同发射最大值的两种或多种不同纳米结构组来获得宽色域。本领域已知多种合适的基质,参见例如美国专利号7,068,898和美国专利申请公开号2010/0276638、2007/0034833和2012/0113672。示例性纳米结构磷光体膜、LED、背光单元等在例如美国专利申请公开号2010/0276638、2012/0113672、2008/0237540、2010/0110728和2010/0155749以及美国专利号7,374,807、7,645,397、6,501,091和6,803,719中描述。

[0161] 在一些实施方案中,当存在于膜基质中时,所述核/壳(一个或多个)纳米结构的蓝光透射率小于或等于约15%,其中所述膜基质具有约1 μ m至约25 μ m的厚度,并且包含以干质量计约10%至约60%的所述核/壳(一个或多个)纳米结构。在一些实施方案中,当存在于膜基质中时,所述纳米结构的蓝光透射率为约0%至约15%、约0%至约12%、约0%至约10%、约0%至约5%、约5%至约15%、约5%至约12%、约5%至约10%、约10%至约15%、约10%至约12%或约12%至约15%,其中所述膜基质具有约1 μ m至约25 μ m的厚度,并且包含以干质量计约10%至约60%的所述核/壳纳米结构。在一些实施方案中,当存在于膜基质中时,所述纳米结构的蓝光透射率为约5%,其中所述膜基质具有约1 μ m至约25 μ m的厚度,并且包含以干质量计约10%至约60%的所述核/壳纳米结构。在一些实施方案中,当不包含纳米结构时,所述膜基质具有小于1%的蓝光透射率。如本文所用,所述蓝光透射率被定义为入射光透射通过所述膜基质的分数,其中所述入射光具有约450nm的波长。

[0162] 本发明的核/壳(一个或多个)纳米结构在450nm处具有强吸收,其中蓝色LED中心在450nm处。蓝色吸光度以在450nm处每总质量的光密度(OD_{450} /总质量)测量。在一些实施方案中,所述纳米结构的 OD_{450} /总质量为约0.3至约1、约0.4至约1、约0.5至约1、约0.6至约1、约0.7至约1、约0.8至约1、约0.9至约1、约0.3至约0.9、约0.4至约0.9、约0.5至约0.9、约0.6至约0.9、约0.7至约0.9、约0.8至约0.9、约0.3至约0.8、约0.4至约0.8、约0.5至约0.8、约0.6至约0.8、约0.7至约0.8、约0.3至约0.7、约0.4至约0.7、约0.5至约0.7、约0.6至约0.7、约0.3至约0.6、约0.4至约0.6、约0.5至约0.6、约0.3至约0.5、约0.4至约0.5或约0.3至约0.4。在一些实施方案中,所述纳米结构的 OD_{450} /总质量在约0.5至约1。在一些实施方案中,所述纳米结构的 OD_{450} /总质量在约0.5至约0.7。在一些实施方案中,所述纳米结构的 OD_{450} /总质量为约0.6。

[0163] 由所述方法制备的核/壳(一个或多个)纳米结构也是本发明的特征。因此,一类实施方案提供了核/壳(一个或多个)纳米结构的组。在一些实施方案中,所述核/壳(一个或多个)纳米结构为量子点。

[0164] 纳米结构层

[0165] 在一些实施方案中,本公开提供了包含至少一组纳米结构的纳米结构层,其中所述纳米结构包含 $\text{In}_{(1-x)}\text{Ga}_x\text{P}$ 核,其中 $0 < x < 1$,和至少一个壳和所述纳米结构层的 OD_{450} /总质量为约0.5至约1。在一些实施方案中,所述至少一个壳包含ZnSe和ZnS(或ZnSeS)。

[0166] 在一些实施方案中,所述纳米结构为量子点。

[0167] 模制品

[0168] 在一些实施方案中,本公开提供了包含至少一组纳米结构的模制品,其中所述纳米结构包含 $\text{In}_{(1-x)}\text{Ga}_x\text{P}$ 核和至少一个壳,并且所述纳米结构的 OD_{450} /总质量为约0.5至约1。在一些实施方案中,所述至少一个壳包含ZnSe和ZnS(或ZnSeS)。

[0169] 在一些实施方案中,所述模制品是膜、用于显示装置的基材或发光二极管。

[0170] 在一些实施方案中,所述纳米结构为量子点。

[0171] 在一些实施方案中,所述显示装置包含量子点颜色转换器。在一些实施方案中,所述显示装置包含背板;设置在所述背板上的显示板;和包含所述纳米结构的量子点层。在一些实施方案中,所述量子点层设置在所述显示板上。在一些实施方案中,所述量子点层包含图案化的量子点层。

[0172] 在一些实施方案中,所述背板包含蓝色LED、LCD、OLED或微LED。

[0173] 在一些实施方案中,所述显示装置包含量子点颜色转换器。在一些实施方案中,所述显示装置包括包含所述纳米结构的量子点层,和选自由蓝色LED、OLED、微LED及其组合组成的组的光源元件。在一些实施方案中,所述量子点层设置在所述光源元件上。在一些实施方案中,所述量子点层包含图案化的量子点层。

[0174] 在一些实施方案中,所述量子点层的厚度为约 $1\mu\text{m}$ 至约 $25\mu\text{m}$ 。在一些实施方案中,所述量子点层厚度为约 $5\mu\text{m}$ 至约 $25\mu\text{m}$ 。在一些实施方案中,所述量子点层厚度为约 $10\mu\text{m}$ 至约 $12\mu\text{m}$ 。

[0175] 在一些实施方案中,所述显示装置或发光二极管不包含蓝光滤光器。在一些实施方案中,对于波长低于约510nm或低于约490nm的光,所述蓝光滤光器具有小于15%、10%或5%的透射率。

[0176] 制备纳米结构层

[0177] 在一些实施方案中,所述纳米结构层可以嵌入聚合物基质中。如本文所用,术语“嵌入”用于表示所述纳米结构组被构成基质大部分组分的聚合物封闭或包裹。在一些实施方案中,至少一个纳米结构组适当地均匀分布在整个基质中。在一些实施方案中,所述至少一个纳米结构组根据应用特定的分布进行分布。在一些实施方案中,所述纳米结构混合在聚合物中并施加到基材表面。

[0178] 在一些实施方案中,沉积纳米结构组合物以形成纳米结构层。在一些实施方案中,纳米结构组合物可以通过本领域已知的任何合适的方法进行沉积,包括但不限于漆涂、喷涂、溶剂喷涂、湿涂、粘合剂涂布、旋涂、胶带涂布、辊涂、流动涂布、喷墨印刷、滴铸、叶片涂布、喷雾沉积或其组合。所述纳米结构组合物可以直接涂布在所需的基材层上。替代地,纳米结构组合物可以作为独立元件形成固体层,并随后施加到基材上。在一些实施方案中,所述纳米结构组合物可以沉积在一个或多个阻挡层上。

[0179] 在一些实施方案中,所述纳米结构层在沉积后固化。合适的固化方法包括光固化,

例如UV固化和热固化。传统的层压膜加工方法、胶带涂布方法和/或卷对卷制造方法可以用于形成纳米结构层。

[0180] 旋涂

[0181] 在一些实施方案中,使用旋涂将所述纳米结构组合物沉积在基材上。在旋涂过程中,少量材料通常沉积在装载有机器(称为旋涂机)的基材中心,该机器通过真空固定。通过旋涂机在基材上施加高速旋转,这导致向心力将材料从基材的中心扩散至边缘。虽然大部分材料会被剥离,但仍有一定量的材料残留在基材上,随着旋转的继续,在表面形成材料薄膜。所述膜的最终厚度由所沉积材料的性能和基材决定,另外取决于为旋转工艺选择的参数,例如旋转速度、加速度和旋转时间。实现所控制的厚度所需的旋涂条件高度依赖于所述沉积材料的粘度和温度。在一些实施方案中,使用500rpm至6000rpm的旋转速度,旋转时间为10-60秒。

[0182] 喷雾沉积

[0183] 在一些实施方案中,使用喷雾沉积将所述纳米结构组合物沉积在基材上。喷雾沉积发生在室温和大气压力下,通过改变工艺条件可以精确控制膜厚度。在雾状沉积过程中,液体源材料变成非常细的雾状,并由氮气带入沉积室。然后,通过场屏和晶片承载器间的高电压将雾吸至晶片表面。一旦液滴在所述晶片表面聚结,将所述晶片从室中取出并且热固化,使溶剂蒸发。所述液体前体是溶剂和待沉积材料的混合物。通过加压氮气将其输送至雾化器。Price, S.C., 等人, "Formation of Ultra-Thin Quantum Dot Films by Mist Deposition," ESC Transactions 11:89-94 (2007)。

[0184] 喷涂

[0185] 在一些实施方案中,使用喷涂将所述纳米结构组合物沉积在基材上。用于喷涂的典型装置包括喷嘴、雾化器、前体溶液和载气。在喷雾沉积工艺中,通过载气或雾化(例如,超声波、鼓风或静电)将前体溶液粉碎成微小液滴。从雾化器出来的液滴在载气的帮助下通过喷嘴被基材表面加速,载气根据需要控制和调节。所述喷嘴和所述基材之间的相对运动由完全覆盖基材的目的设计确定,。

[0186] 在一些实施方案中,所述纳米结构组合物的应用进一步包含溶剂。在一些实施方案中,用于施加所述纳米结构组合物的溶剂是水、有机溶剂、无机溶剂、卤代有机溶剂或其混合物。示例性溶剂包括但不限于水、D₂O、丙酮、乙醇、二噁烷、乙酸乙酯、甲乙酮、异丙醇、苯甲醚、 γ -丁内酯、二甲基甲酰胺、N-甲基吡咯烷酮、二甲基乙酰胺、六甲基磷酰胺、甲苯、二甲基亚砷、环戊酮、四亚甲基亚砷、二甲苯、 ϵ -己内酯、四氢呋喃、四氯乙烯、氯仿、氯化苯、二氯甲烷、1,2-二氯乙烷、1,1,2,2-四氯乙烷或其混合物。

[0187] 在一些实施方案中,将所述纳米结构组合物热固化以形成所述纳米结构层。在一些实施方案中,使用UV光固化所述组合物。在一些实施方案中,将所述纳米结构组合物直接涂布在纳米结构膜的阻挡层上,并且随后在所述纳米结构层上沉积额外的阻挡层以产生所述纳米结构膜。可在隔离膜下方使用支撑基材,以增加强度、稳定性和涂层均匀性,并防止材料不一致、气泡形成以及阻挡层材料或其他材料起皱或折叠。此外,优选在纳米结构层上沉积一层或多层阻挡层,以密封顶部和底部阻挡层之间的材料。适当地,所述阻挡层可以作为层压膜沉积,并可选地密封或进一步加工,随后将所述纳米结构膜结合到特定照明装置中。如本领域普通技术人员将理解的,所述纳米结构成分沉积工艺可以包括额外的或变化

的组分。这类实施方案将允许对所述纳米结构发射性能(例如亮度和颜色)以及所述纳米结构膜厚度和其他性能进行在线工艺调整。此外,这些实施方案将允许在制备过程中定期测试所述纳米结构膜性能,以及实现精确的纳米结构膜性能所需的任何切换。这种测试和调整也可以在不改变制备线的机械配置的情况下完成,因为可以使用计算机程序以电子方式改变用于形成纳米结构膜的混合物的相应量。

[0188] 阻挡层

[0189] 在一些实施方案中,所述模制品包含设置在所述纳米结构层的一侧或两侧上的一个或多个阻挡层。合适的阻挡层保护所述纳米结构层和所述模制品免受环境条件如高温、氧气和湿气的影响。合适的阻挡材料包含不发黄的透明光学材料,该材料具有疏水性,与所述模制品在化学和机械上相容,具有光和化学稳定性,并且可以承受高温。在一些实施方案中,所述一个或多个阻挡层与所述模制品是指数匹配的。在一些实施方案中,所述模制品的基质材料和所述一个或多个相邻的阻挡层是指数匹配的,以具有相似的折射率,使得通过所述阻挡层向所述模制品传输的大部分光从所述阻挡层传输至所述纳米结构层。这种指数匹配减少了阻挡和基质材料之间界面的光损失。

[0190] 所述阻挡层是合适的固体材料,并且可以是固化的液体、凝胶或聚合物。根据具体应用,所述阻挡层可包含柔性或非柔性材料。阻挡层优选为平面层,并且可以包含任何合适的形状和表面区域配置,这取决于特定的照明应用。在一些实施方案中,所述一个或多个阻挡层将与层压膜加工技术兼容,由此所述纳米结构层设置在至少第一阻挡层上,并且至少第二阻挡层设置在与所述纳米结构层相对的一侧上的纳米结构层上,以形成根据一个实施方案的模制品。合适的阻挡材料包含本领域已知的任何合适的阻挡材料。在一些实施方案中,合适的阻挡材料包含玻璃、聚合物和氧化物。合适的阻挡层材料包括但不限于聚对苯二甲酸乙二酯(PET)等聚合物;氧化物,例如氧化硅、氧化钛或氧化铝(例如 SiO_2 、 Si_2O_3 、 TiO_2 或 Al_2O_3);及其适当组合。优选地,所述模制品的每个阻挡层包含至少两层包含不同材料或组分的层,使得所述多层阻挡层消除或减少阻挡层中的小针缺陷排列,从而有效阻挡氧气和水分渗透到所述纳米结构层中。所述纳米结构层可以包含任何合适的材料或材料的组合,和在所述纳米结构层的任一面或两面上的任何合适数量的阻挡层。阻挡层的材料、厚度和数量将取决于具体应用,并且将被适当选择以最大化纳米结构层的阻挡保护和亮度,同时最小化所述模制品的厚度。在优选的实施方案中,每个阻挡层包含层压膜,优选双层压膜,其中每个阻挡层的厚度足够厚以消除卷对卷或层压制造工艺中的褶皱。在所述纳米结构包含重金属或其他有毒材料的实施方案中,所述阻挡的数量或厚度可进一步取决于法定的毒性指南,该指南可能要求更多或更厚的阻挡层。所述阻挡的其他考虑因素包括成本、可用性和机械强度。

[0191] 在一些实施方案中,所述纳米结构膜包含邻近所述纳米结构层的每侧的两个或多个阻挡层,例如,在所述纳米结构层的每侧的两个或三个层或者每侧的两个或三个层阻挡层。在一些实施方案中,每个阻挡层包含薄玻璃板,例如玻璃板的厚度为约 $100\mu\text{m}$ 、 $100\mu\text{m}$ 或更小或 $50\mu\text{m}$ 或更小。

[0192] 如本领域普通技术人员将理解的,所述模制品的每个阻挡层可以具有任何合适的厚度,这取决于所述照明装置和应用的特定要求和性能,以及单独的膜组分,例如所述阻挡层和所述纳米结构层。在一些实施方案中,每个阻挡层可以具有 $50\mu\text{m}$ 或更小、 $40\mu\text{m}$ 或更小、

30 μm 或更小、25 μm 或更小、20 μm 或更小或15 μm 或更小的厚度。在某些实施方案中,所述阻挡层包含氧化物涂层,其可以包括例如氧化硅、氧化钛和氧化铝(例如 SiO_2 、 Si_2O_3 、 TiO_2 或 Al_2O_3)的材料。所述氧化物涂层可以具有约10 μm 或更小、5 μm 或更小、1 μm 或更小或100nm或更小的厚度。在某些实施方案中,所述阻挡包含具有厚度为约100nm或更小、10nm或更小、5nm或更小或3nm或更小的薄氧化物涂层。所述顶部和/或底部阻挡可以由薄氧化物涂层组成,或者可以包含所述薄氧化物涂层和一个或多个额外的材料层。

[0193] 纳米结构层特征和实施方案

[0194] 在一些实施方案中,所述纳米结构层用于形成显示装置。如本文所用,显示装置是指具有照明显示器的任何系统。这类装置包括但不限于包含液晶显示器(LCD)、发射显示器(例如OLED或微LED)、电视、计算机、移动电话、智能电话、个人数字助理(PDA)、游戏装置、电子阅读装置、数码相机等装置。

[0195] 在一些实施方案中,所述纳米结构通过“芯片上”放置结合到显示装置中。如本文所用,“芯片上”指将纳米结构放置在LED杯内。在一些实施方案中,所述纳米结构溶解在树脂或流体中以填充LED杯。在一些实施方案中,所述纳米结构通过“近芯片”放置结合到显示装置中。如本文所用,“近芯片”指用纳米结构涂覆LED组件的顶面,使得所述出射光穿过所述纳米结构膜。

[0196] 具有改进的特性的模制品

[0197] 在一些实施方案中,使用所述纳米结构制备的模制品显示出约1.5%至约20%、约1.5%至约15%、约1.5%至约12%、约1.5%至约10%、约1.5%至约8%、约1.5%至约4%、约1.5%至约3%、约3%至约20%、约3%至约15%、约3%至约12%、约3%至约10%、约3%至约8%、约8%至20%、约8%至约15%、约8%至约12%、约8%至约10%、约10%至约20%、约10%至约15%、约10%至约12%、约12%至约20%、约12%至约15%或约15%至约20%的EQE。在一些实施方案中,所述纳米结构为量子点。在一些实施方案中,所述模制品为发光二极管。

[0198] 在一些实施方案中,使用所述纳米结构制备的模制品显示出具有500nm至580nm的最大发射值的光致发光光谱。在一些实施方案中,使用所述纳米结构制备的模制品显示出具有510nm至550nm的最大发射值的光致发光光谱。在一些实施方案中,使用所述纳米结构制备的模制品显示出具有约530nm的最大发射值的光致发光光谱。

[0199] 以下实施例是对本文所述产品和方法的说明性的而非限制性的。对本领域中通常遇到的各种条件、制剂和其他参数的适当修改和调整,以及根据本公开内容对本领域技术人员而言显而易见的修改和调整,均在本发明的精神和范围内。

实施例

[0200] 实施例1

[0201] $\text{In}_{(1-x)}\text{Ga}_x\text{P}$ 纳米结构的合成

[0202] 制备 $\text{In}_{(1-x)}\text{Ga}_x\text{P}$ 纳米结构的多步合成工艺如图1所示。在分散到熔盐低共熔物中之前,在所述InP纳米结构上进行配体交换过程,以用硫化物配体取代结合至所述InP纳米结构上的有机羧酸盐配体,以提供InP纳米结构在所述熔盐中的溶解性和对高于320°C的温度的耐受性,在该温度下羧酸铟分解。

[0203] 以小规模(InP纳米结构的重量小于约500mg),通过在甲苯中将一定体积的InP纳米结构与等体积的含有过量硫化钾的甲酰胺混合,然后搅拌约1小时进行配体交换。由于所述两相反应的动力学受到所述相界的截面积的限制,因此扩量该步骤导致较慢的转化。为此,对于大于1克InP纳米结构的规模,反应搅拌至少20小时。在一些工艺中,还使用高剪切混合以加速反应。

[0204] 配体交换后,所述纳米结构从甲苯层迁移至更致密的甲酰胺层。然后用甲苯洗涤甲酰胺溶液五次以去除过量的有机杂质,然后用乙腈沉淀所述纳米结构以产生固体。然后用以下溶剂中的每一种将所述固体洗涤两次:二甲基甲酰胺,以去除过量的硫化钾;乙腈;和乙醚。最后的乙醚洗涤去除了二甲基甲酰胺和乙腈,使粉末更容易干燥。在彻底纯化方案后,在高达600°C的热重分析(TGA)测量期间,包含纳米结构的粉末显示出小于5%的质量损失(图2)。重要的是,具有甚至9% TGA损失的材料与本文所述的熔盐化学不相容,并将导致残留有机物的碳化。因此,优选所述的纯化工艺。

[0205] 在加热至300°C之前,将上述获得的包含InP纳米结构和含硫配体(InP/S_x^{2-})的组合物的粉末使用研钵及研杵与LiBr-KBr-CsBr低共熔混合物研磨,以将所述InP溶解在熔盐低共熔物中。值得注意的是,如果在加热前所述InP没有与所述盐混合物一起研磨,所述纳米结构看起来会烧结,并且不会分散到熔盐中。为了在这些高温下保持搅拌,组装了包含铝加热块、搅拌加热板和数字温度计的装置(图4)。所述铝块足够短,使40mL小瓶的瓶盖在反应过程中保持相对较冷,并且使用玻璃搅拌棒以避免聚四氟乙烯(PTFE)解聚的复杂性。所述装置提供温度控制、搅拌并且允许所述反应容器的密封。

[0206] InP/S_x^{2-} 完全溶解于熔盐混合物后,将混合物从加热块中取出,并在环境温度下置于铝块中以快速冷却和固化所述混合物。一旦所述盐冷却,向所述混合物中加入卤化镓(GaX_3 , $X=\text{Cl, Br, I}$)。当小瓶盖紧时,将所述混合物再次加热至300°C以上。可以通过加入不同量的 GaX_3 (0.3至5.0当量)、反应温度(300-350°C)和反应时间(0.5-3小时)来控制Ga合金化的程度。在Ga合金化过程中,所述混合物的颜色明显变亮,与所述带隙中的增加相一致。

[0207] 在熔盐中Ga合金化后,将混合物冷却,使用研钵和研杵粉碎,并将盐溶解在水中。通过与过量的硫化钾长时间搅拌将剩余的 $\text{In}_{(1-x)}\text{Ga}_x\text{P}$ 纳米结构分散到甲酰胺中。所述纳米结构溶解于甲酰胺后,加入甲苯和二月桂基二甲基溴化铵的混合物以转移纳米结构至甲苯中。一旦溶解在甲苯中,所述纳米结构将进行光谱分析并且用于加壳(shelling)反应。图3显示了 $\text{In}_{(1-x)}\text{Ga}_x\text{P}$ 纳米结构在甲苯中的UV-vis吸收光谱以及制备它们的InP纳米结构的UV-vis吸收光谱。图3示出了伴随从InP核到 $\text{In}_{(1-x)}\text{Ga}_x\text{P}$ 核的转换过程中的光谱变化,其中 $x=0.55$ 。通过电感耦合等离子体发射光谱(ICP-OES)测定所述55%的 Ga^{3+} 含量。

[0208] 实施例2

[0209] $\text{In}_{(1-x)}\text{Ga}_x\text{P}$ 合金化核的加壳过程

[0210] 用于合成 $\text{In}_{(1-x)}\text{Ga}_x\text{P}$ 核的试剂列于表1。

[0211] 表1. 用于 $\text{In}_{(1-x)}\text{Ga}_x\text{P}$ 核在油胺中生长的试剂

样品 C		
化学品	数量	单位
$\text{In}_{(1-x)}\text{Ga}_x\text{P}$	0.01	g
氯化锌	0.01	g
十八碳烯	5.31	mL
油酸锌	1.574	g
月桂酸	0.50	g
TOPSe #1	0.06	mL
TOPSe #2	0.04	mL
十二烷硫醇	0.02	mL

[0212] 过程:

[0214] 100mL的三颈圆底烧瓶配有热电偶适配器、磁力搅拌棒、气体适配器和隔膜。向烧瓶中加入油酸锌、十八碳烯和月桂酸并脱气。然后将烧瓶连接至真空管线并置于真空下,加热至约80°C约10分钟。将烧瓶短暂恢复至正 N_2 压力并升温至约270°C。在约140°C下加入 $\text{In}_{(1-x)}\text{Ga}_x\text{P}$ 纳米结构和第一批硒(TOPSe#1)。然后将吹扫捕集器连接至真空管线并在200°C下移除。当在2分钟内加入第二批硒(TOPSe#2)时,所述混合物再次升温至270°C。所述混合物升温至310°C并在该温度下保持20分钟。然后在10分钟内加入十二烷硫醇,并且反应温度保持约50分钟。通过加入TOP将反应冷却至170°C来淬灭反应。将所述混合物放入手套箱中,随后用甲苯和乙醇进行纯化。

[0215] 用油酸锌、TOPSe和十二烷硫醇的混合物对 $\text{In}_{(1-x)}\text{Ga}_x\text{P}$ 纳米结构进行加壳以提供了具有包含 $\text{In}_{(1-x)}\text{Ga}_x\text{P}/\text{ZnSe}/\text{ZnS}$ 的组合物的发射纳米结构。这些纳米结构发射比包含InP核的核-壳纳米结构更短的波长。此外,基于质量的蓝光吸收量($\text{OD}_{450}/\text{总质量}$)从具有InP核的纳米结构的最大值约0.4提高至具有 $\text{In}_{(1-x)}\text{Ga}_x\text{P}$ 核的纳米结构的最大值约0.6(表2)。

[0216] 表2使用 $\text{In}_{(1-x)}\text{Ga}_x\text{P}$ 核制成的 $\text{In}_{(1-x)}\text{Ga}_x\text{P}/\text{ZnSe}/\text{ZnS}$ 纳米结构的总结

InP 核吸收	Ga 摩尔 % ICP	InGaP 核吸收/nm	PL/nm	FWHM /nm	QY/%	OD/总质量	样品
510 nm	40	475	523.1	61.1	3.4	0.57	A
	60	455	513.6	66.7	5.8	0.45	B
	60	455	518.2	63.4	6.7	0.60	C
	60	450	510.4	64.6	5.1	0.61	D
	60	450	520.4	61.9	10.1	0.57	E

[0218] 总之,与具有InP核的纳米结构相比,具有 $\text{In}_{(1-x)}\text{Ga}_x\text{P}$ 核的纳米结构显示出蓝光吸收的改善,其中所述 $\text{In}_{(1-x)}\text{Ga}_x\text{P}$ 核是通过无机配体交换法和与镓源的熔盐反应制备的。

[0219] 实施例3

[0220] 在QDCC中的应用

[0221] 在QDCC应用中,图案化的量子点层(例如图4所示的QDPR)位于显示板(例如图4所

示的LCD)的前部附近。穿过背板的蓝光被所述图案化的量子点层吸收,并且发出绿色或红色光(图6)。所述背板可以包含蓝色LED、LCD、OLED、微LED或任何其他带蓝光源的模块。原则上,如果还使用蓝色量子点,可以使用紫色和UV源。

[0222] 现在已经充分描述了本发明,本领域普通技术人员将理解,在不影响本发明或其任何实施方案的范围的情况下,可以在广泛且等同的条件、制剂和其他参数范围内进行相同的操作。本文引用的所有专利、专利申请和出版物均通过引用全部纳入本文。

用于制备 $\text{In}_{(1-x)}\text{Ga}_x\text{P}$ 核的流程

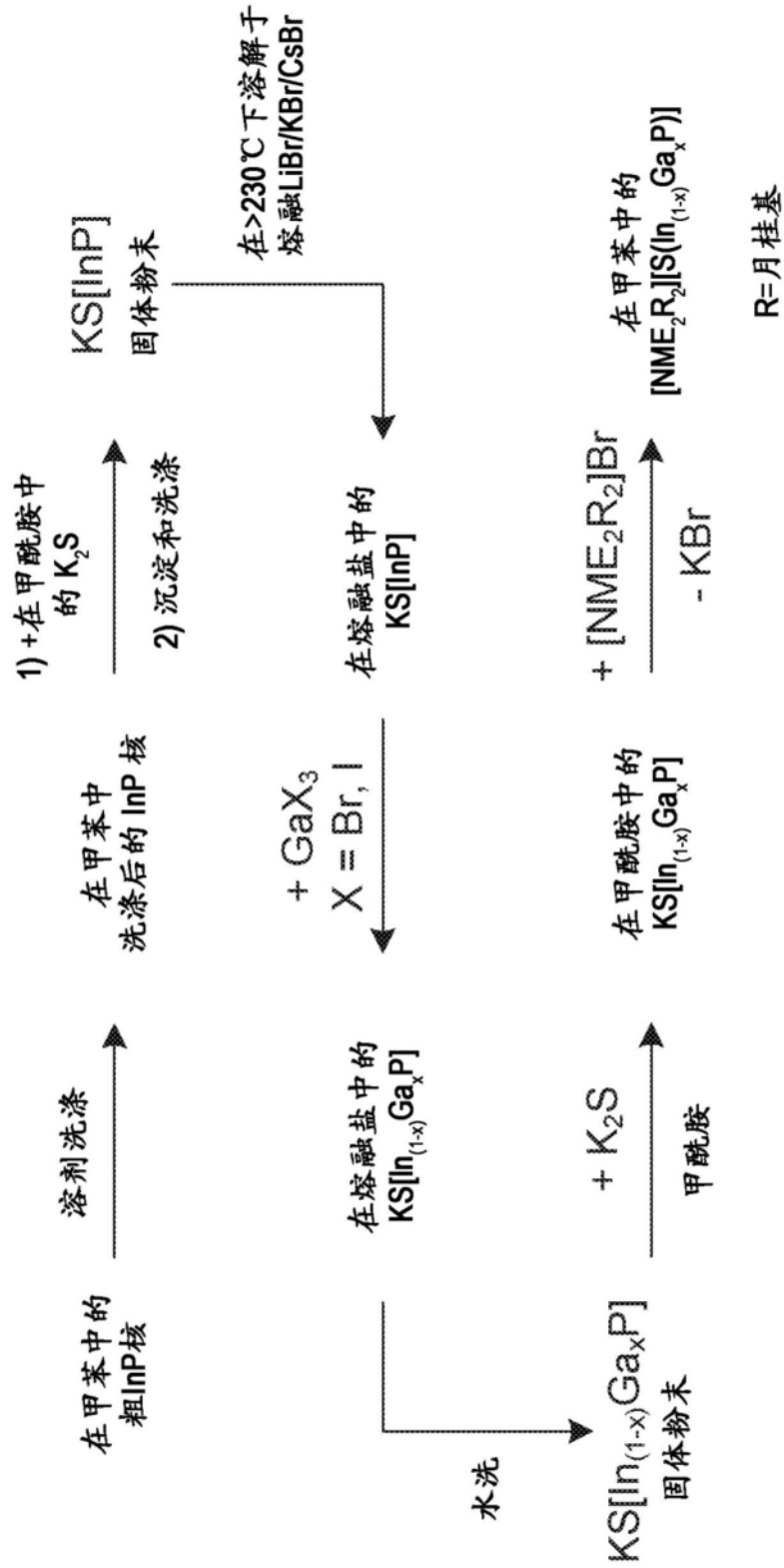


图1

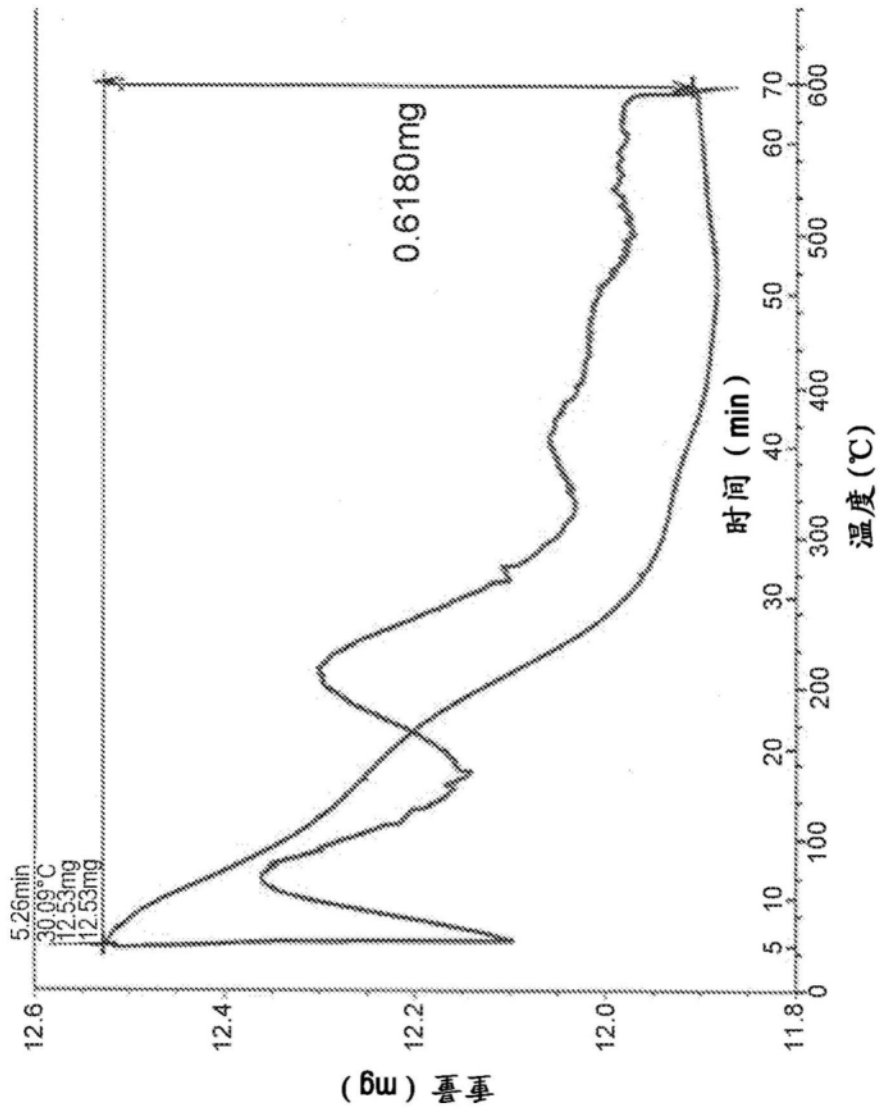


图2

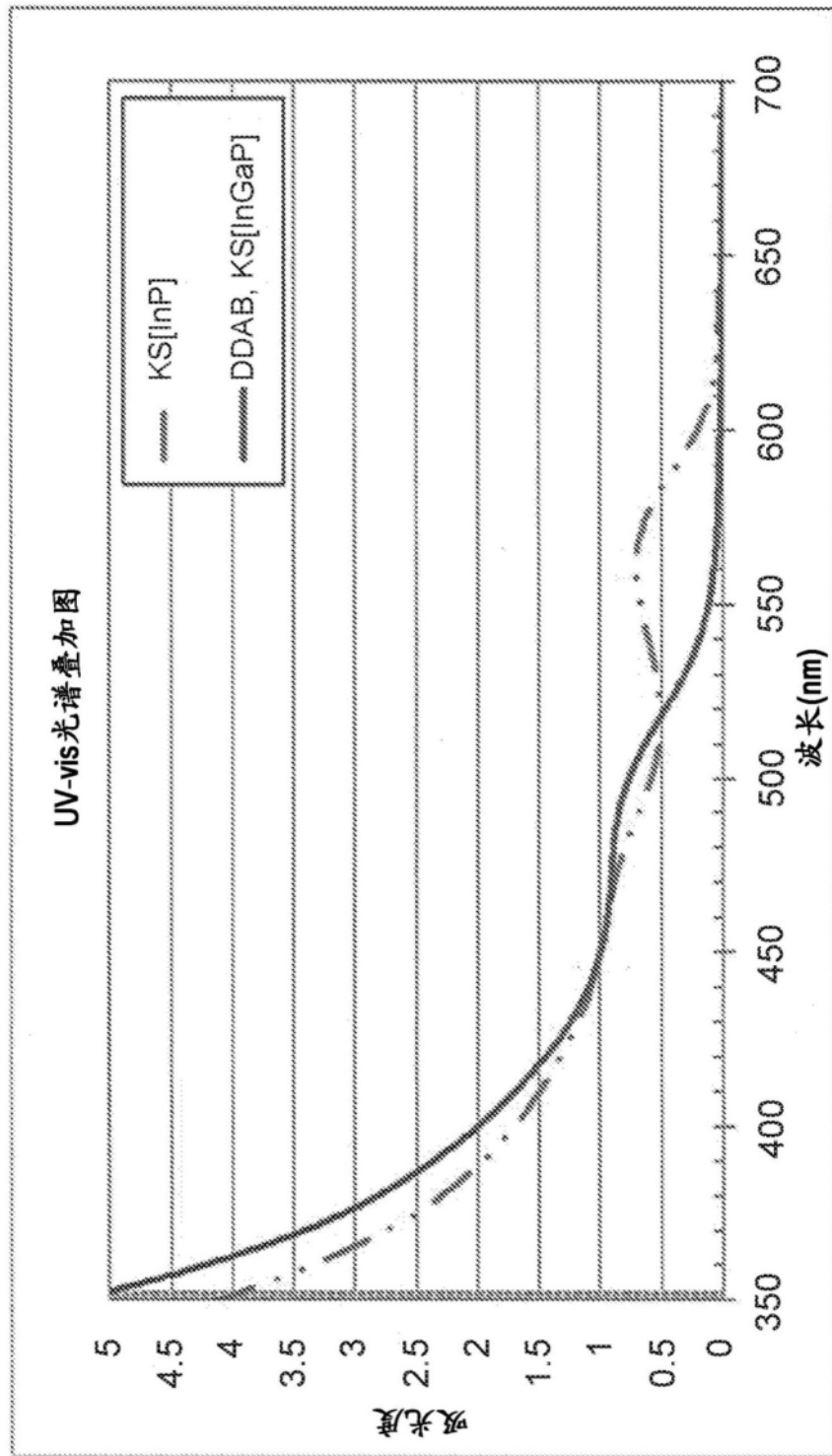


图3

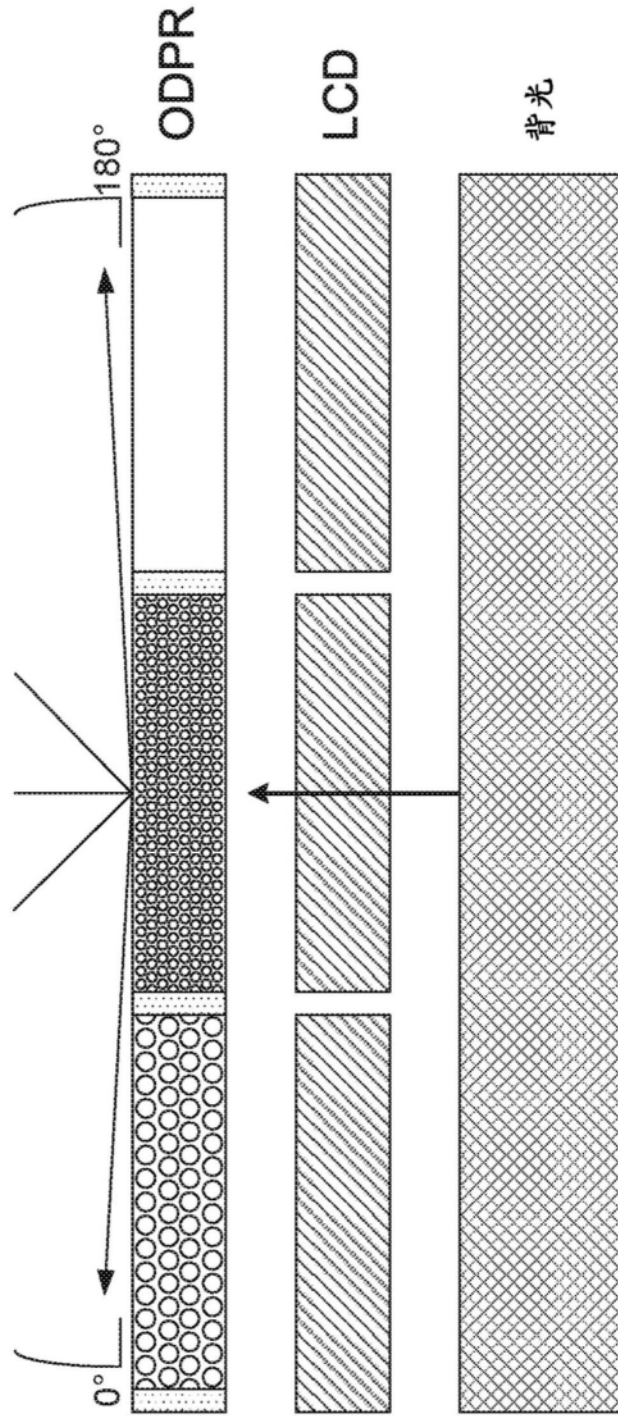


图4