(19)国家知识产权局

(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 116490590 B
(45)授权公告日 2025.06.13

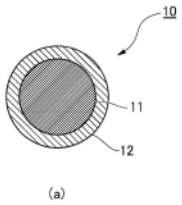
(21)申请号 202180079517.2
(22)申请日 2021.11.24
(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 116490590 A
(43)申请公布日 2023.07.25
(30)优先权数据
2020-195173 2020.11.25 JP
(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2023.05.25
(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/JP2021/042935 2021.11.24
(87)PCT国际申请的公布数据
WO2022/113984 JA 2022.06.02
(73)专利权人 出光兴产株式会社
地址 日本东京都
(72)发明人 加藤拓也 稻留彻 东野悠太 小田雄介 木本祥纪
(74)专利代理机构 中科专利商标代理有限责任公司 11021
专利代理师 王铭浩
(51)Int.Cl.
C09K 11/08(2006.01)
G02B 5/20(2006.01)
C09K 11/88(2006.01)
C09K 11/67(2006.01)
(56)对比文件
Maria Teresa Buscaglia等.Synthesis of BaTiO3 Core-Shell Particles and Fabrication of Dielectric Ceramics with Local Graded Structure.《Chem. Mater.》.2006,第18卷第4002-4010页.
审查员 黄轲轲
权利要求书2页 说明书18页 附图11页

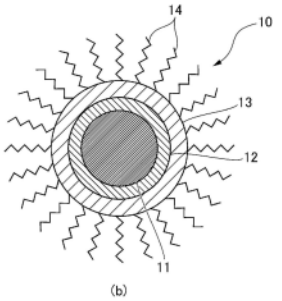
(54)发明名称

色转换粒子

(57)摘要

色转换粒子具备核以及包含核且吸收激发光的壳,所述色转换粒子接收所照射的激发光而在核或核与壳的界面产生发光。核由硫族化物钙钛矿构成,核和壳具有显现斯托克斯位移的能带对齐。





CN 116490590 B

1.一种色转换粒子,其具备:

核;以及

壳,其包含所述核且吸收激发光,

所述色转换粒子接收所照射的所述激发光而在所述核或所述核与所述壳的界面产生发光,

所述核由硫族化物钙钛矿构成,

所述壳由半导体材料构成,

所述硫族化物钙钛矿为ABX_3所示的$GdFeO_3$型斜方晶钙钛矿,其中,A表示第2族元素,B表示第4族元素,X表示硫族元素,

所述核和所述壳具有显现斯托克斯位移的能带对齐,

所述能带对齐满足所述壳的导带的下端的能量E_{c_shell}高于所述核的导带的下端的能量E_{c_core}、或者所述壳的价带的上端的能量E_{v_shell}低于所述核的价带的上端的能量E_{v_core}中的至少任一个条件,

其中,硫族元素是指S、Se、Te。

2.根据权利要求1所述的色转换粒子,其中,所述A、所述B、所述X分别包含将各自的族中的元素以任意的比混合而成的元素。

3.根据权利要求1所述的色转换粒子,其中,所述硫族化物钙钛矿为选自$SrZrS_3$、$SrZrSe_3$、$SrHfS_3$、$SrHfSe_3$、$BaZrS_3$、$BaZrSe_3$、$BaHfS_3$、$BaHfSe_3$中的任意种。

4.根据权利要求1所述的色转换粒子,其中,所述硫族化物钙钛矿为$(Sr_xBa_{1-x})(Zr_yHf_{1-y})(S_zSe_{1-z})_3$,其中,x、y、z分别为0以上且1以下的值。

5.根据权利要求1所述的色转换粒子,其中,所述壳的带隙大于所述核的带隙。

6.根据权利要求5所述的色转换粒子,其中,所述能带对齐满足所述壳的导带的下端的能量E_{c_shell}高于所述核的导带的下端的能量E_{c_core}、且所述壳的价带的上端的能量E_{v_shell}低于所述核的价带的上端的能量E_{v_core}的条件。

7.根据权利要求1所述的色转换粒子,其中,所述核的粒径为1nm以上且200nm以下。

8.根据权利要求7所述的色转换粒子,其中,所述核的粒径为1nm以上且50nm以下。

9.根据权利要求8所述的色转换粒子,其中,所述核的粒径为1nm以上且25nm以下。

10.根据权利要求1所述的色转换粒子,其中,所述壳具有多个层。

11.根据权利要求1所述的色转换粒子,其中,所述壳包含多个所述核。

12.根据权利要求1所述的色转换粒子,其中,所述核内包吸光材料。

13.根据权利要求1所述的色转换粒子,其中,所述壳或所述核中的至少一者包含异物或空隙。

14.根据权利要求1所述的色转换粒子,其中,所述壳或所述核中的至少一者具有物理性质在深度方向上以梯度状变化的结构。

15.根据权利要求1所述的色转换粒子,其中,所述壳由包含VI族的半导体材料构成。

16.根据权利要求1所述的色转换粒子,其中,所述壳由与所述核不同的硫族化物钙钛矿、II-VI族半导体、III-V族半导体、I-III-VI族半导体、I-II-IV-VI族半导体、IV-VI族半导体、卤化物钙钛矿半导体、氧化物钙钛矿、有机-无机钙钛矿、Si、碳材料或它们的混晶化合物构成。

17.根据权利要求1所述的色转换粒子,其中,所述壳由与所述核不同的硫族化物钙钛矿构成。

18.根据权利要求17所述的色转换粒子,其中,与所述核不同的硫族化物钙钛矿为选自$SrZrS_3$、$SrZrSe_3$、$SrHfS_3$、$SrHfSe_3$、$BaZrS_3$、$BaZrSe_3$、$BaHfS_3$、$BaHfSe_3$、$Sr_2Ba_{n-1}Zr_nS_{3n+1}$、$Sr_2Ba_{n-1}Zr_nSe_{3n+1}$、$Sr_{n+1}Zr_nS_{3n+1}$、$Sr_{n+1}Zr_nSe_{3n+1}$、$Ba_2Sr_{n-1}Zr_nS_{3n+1}$、$Ba_2Sr_{n-1}Zr_nSe_{3n+1}$、$Ba_{n+1}Zr_nS_{3n+1}$、$Ba_{n+1}Zr_nSe_{3n+1}$、$Sr_2Ba_{n-1}Hf_nS_{3n+1}$、$Sr_2Ba_{n-1}Hf_nSe_{3n+1}$、$Sr_{n+1}Hf_nS_{3n+1}$、$Sr_{n+1}Hf_nSe_{3n+1}$、$Ba_2Sr_{n-1}Hf_nS_{3n+1}$、$Ba_2Sr_{n-1}Hf_nSe_{3n+1}$、$Ba_{n+1}Hf_nS_{3n+1}$、$Ba_{n+1}Hf_nSe_{3n+1}$中的任意种,其中,n为1以上的整数。

19.根据权利要求17所述的色转换粒子,其中,与所述核不同的硫族化物钙钛矿为$(Sr_xBa_{1-x})(Zr_yHf_{1-y})(S_zSe_{1-z})_3$或$(Sr_{x'}Ba_{1-x'})_2(Sr_xBa_{1-x})_{n-1}(Zr_yHf_{1-y})_n(S_zSe_{1-z})_{3n+1}$,其中,x、x'、y、z分别为0以上且1以下的值,n为正整数。

20.根据权利要求1所述的色转换粒子,其中,所述核为$BaZrS_3$,所述壳由半导体材料构成。

21.根据权利要求1所述的色转换粒子,其中,所述核为$BaHfS_3$,所述壳由半导体材料构成。

22.根据权利要求1所述的色转换粒子,其中,

所述硫族化物钙钛矿为选自$CaTiS_3$、$CaTiSe_3$、$CaTiTe_3$、$CaZrS_3$、$CaZrSe_3$、$CaZrTe_3$、$CaHfS_3$、$CaHfSe_3$、$CaHfTe_3$、$SrTiS_3$、$SrTiSe_3$、$SrTiTe_3$、$SrZrS_3$、$SrZrSe_3$、$SrZrTe_3$、$SrHfS_3$、$SrHfSe_3$、$SrHfTe_3$、$BaTiS_3$、$BaTiSe_3$、$BaTiTe_3$、$BaZrS_3$、$BaZrSe_3$、$BaZrTe_3$、$BaHfS_3$、$BaHfSe_3$、$BaHfTe_3$中的任意种。

23.根据权利要求1所述的色转换粒子,其中,

所述硫族化物钙钛矿为$(Ca_xSr_{x'}Ba_{1-x-x'})(Ti_yZr_{y'}Hf_{1-y-y'})(S_zSe_{z'}Te_{1-z-z'})_3$,

其中,x、x'、y、y'、z、z'分别为0以上且1以下的值,

$x+x'\leqslant 1$、$y+y'\leqslant 1$、$z+z'\leqslant 1$。

24.一种粉末,其包含权利要求1~23中任一项所述的色转换粒子。

25.一种溶液,其包含权利要求1~23中任一项所述的色转换粒子。

26.一种薄膜,其包含权利要求1~23中任一项所述的色转换粒子。

27.一种片材,其包含权利要求1~23中任一项所述的色转换粒子。

28.一种器件,其包含权利要求1~23中任一项所述的色转换粒子。

色转换粒子

技术领域

[0001] 本发明涉及色转换粒子。

背景技术

[0002] 一直以来,在照明、显示装置、太阳能电池等中,广泛利用了使用波长转换(下转换)的色转换,所述波长转换将从外部入射到物体的激发光转换为更长波长的光并放出。在这种色转换中,例如,有时使用添加了活化剂的荧光体。然而,以往的荧光体在发光波长、发光峰宽和峰数(色纯度)的控制性方面存在极限,例如,在如显示装置那样在特定的波长处需要高色纯度的用途中的应用中,需要改善的课题多。

[0003] 另一方面,近年来,作为解决上述课题的方法,应用量子效应的核壳型量子点受到关注,核壳型量子点逐渐应用于各种领域。核壳型量子点是直径为数纳米尺寸的微小的半导体粒子,具有作为发光部发挥功能的核被作为载流子限制层、吸光部发挥功能的壳从外侧覆盖的结构。

[0004] 在这种核壳型量子点中,核的物质例如选自Cd(S,Se)、InP、$APbX_3$(A=Cs、MA;X=Cl、Br、I)。另外,壳的物质例如为Zn(S,Se)、A'_2PbX_4(A'=OA)等。在此,MA为甲基铵,OA为辛基铵。另外,作为量子点的材料,还已知有以CsPbBr为代表的卤化物钙钛矿、由化学式ABX_3(A=Ca、Sr、Ba;B=Ti、Zr、Hf;X=S、Se、Te)构成的硫族化物钙钛矿等。

[0005] 作为上述核壳型量子点的材料之一的CdSe包含被RoHS管制的Cd,具有毒性。因此,作为Cd(S,Se)的替代材料,开发了InP,但InP除了包含稀有金属的In以外,在材料的耐久性和发光效率方面还存在课题。另外,卤化物钙钛矿具有高吸光度和发光效率,但材料的耐久性不充分。

[0006] 另一方面,硫族化物钙钛矿具有光吸收系数大且耐久性优异的特性。另外,硫族化物钙钛矿由于吸收边的分布曲线陡峭,所以也能够期待优异的发光性能。例如,在专利文献1中公开了使用硫族化物钙钛矿的量子点。

[0007] 现有技术文献

[0008] 专利文献

[0009] 专利文献1:美国专利申请公开第2019/0225883号

发明内容

[0010] 发明要解决的问题

[0011] 然而,硫族化物钙钛矿的量子点的光吸收性优异,但另一方面,由发光的再吸收导致的损失也大。如果为了抑制该再吸收损失而减小粒子尺寸,则吸光度降低。即,吸光度与再吸收损失处于此消彼长的关系。

[0012] 本发明是鉴于上述情况而完成的,提供一种色转换粒子,其在抑制发光的再吸收损失的同时实现高吸光度和高发光效率。

[0013] 用于解决问题的手段

[0014] 本发明的一个方式的色转换粒子具备核和包含核且吸收激发光的壳,所述色转换粒子接收所照射的激发光而在核或核与壳的界面产生发光。核由硫族化物钙钛矿构成,核和壳具有显现斯托克斯位移的能带对齐(band alignment)。

[0015] 发明效果

[0016] 根据本发明的色转换粒子,能够在抑制发光的再吸收损失的同时实现高吸光度和高发光效率。

附图说明

[0017] 图1是表示本实施方式的色转换粒子的构成例的示意图。

[0018] 图2是表示激发能量与粒子半径的关系的例子的曲线图。

[0019] 图3是表示基于$BaZrS_3$的物性值的激发能量与粒子半径的关系的例子的曲线图。

[0020] 图4是表示核和壳的能带对齐的例子的图。

[0021] 图5是表示核和壳的能带对齐的例子的图。

[0022] 图6是表示核和壳的能带对齐的例子的图。

[0023] 图7是表示本实施方式的色转换粒子的变形例的图。

[0024] 图8是表示本实施方式的色转换粒子的变形例的图。

[0025] 图9是表示实施例中的核和壳的能带对齐的图。

[0026] 图10是表示实施例的模拟的结果的图。

[0027] 图11是表示$BaZrS_3$和$SrZrS_3$的光吸收系数和$BaZrS_3$的PL发光光谱的各分布曲线的图。

[0028] 图12是表示实施例和比较例中的核和壳的材料的组合与能带对齐的类型和斯托克斯位移的显现的对应关系的图。

具体实施方式

[0029] 以下,参照附图对实施方式进行说明。

[0030] 在实施方式中,为了使其说明容易理解,对本发明的主要部分以外的结构或要素简化或者省略地进行说明。另外,在附图中,对相同的要素标注相同的符号。需要说明的是,在附图中,各要素的形状、尺寸等是示意性地示出的,并不表示实际的形状、尺寸等。

[0031] <色转换粒子的结构>

[0032] 图1的(a)是表示本实施方式的色转换粒子的构成例的示意图。

[0033] 色转换粒子10是整体形状为纳米尺度的粒子状,通过吸收所入射的激发光并以能量(波长)不同的光的形式再放出(发光)来进行色转换。

[0034] 色转换粒子10具有作为发光部的核11和作为吸光部的壳12。壳12在其内部包含1个以上的核11。并且,各个核11的一部分或全部从外侧被壳12被覆,由此构成色转换粒子10。

[0035] 在色转换粒子10中,将核11与壳12分开设置,采用硫族化物钙钛矿作为核11的材料。由此,在实现核11对激发光的高吸光度和高发光性能的同时还提高色转换粒子10的耐久性。关于这一点,在后面叙述。

[0036] 另外,在核11和壳12中,导带的下端的能量E_c和价带的上端的能量E_v的能带对齐成

为使斯托克斯位移显现的关系。关于核11和壳12的能带对齐,在后面叙述。

[0037] 此外,通过调整核11与壳12的带隙,能够对壳12赋予使核11发出的光透射的特性。由此,在色转换粒子10中,能够抑制在核11产生的光被壳12再吸收。

[0038] <核11>

[0039] 核11是由通过激发光而产生目标发光波长的荧光的半导体材料构成的发光粒子。作为发光粒子的核11产生具有与目标发光波长对应的能量的电子能级间跃迁。

[0040] (核的材料)

[0041] 核11由硫族化物钙钛矿构成。

[0042] 硫族化物钙钛矿是由在X位点包含硫族元素(S、Se、Te)的钙钛矿晶体结构群形成的半导体,也包括将X位点的一部分用氧(O)置换的物质。

[0043] 上述钙钛矿表示具有以化学式ABX_3所示的BX_6八面体为骨架的立方晶的晶体结构的物质群,通过伴随晶格畸变而能够取得四方晶、斜方晶的晶体结构。另外,在同样的ABX_3组成中,在计算科学方面揭示了稳定的多个晶体结构。这些晶体结构包括从接近钙钛矿的结构到显著不同的结构。此外,作为衍生结构,存在以钙钛矿结构为基础的Ruddlesden-Popper型、Dion-Jacobson型的层状钙钛矿、在B位点交替地配置有不同的元素的双钙钛矿的晶体结构等。

[0044] 在本说明书中,包含上述晶体结构而统称为“钙钛矿晶体结构群”。

[0045] 钙钛矿晶体结构群具体包含具有以下的晶体结构的物质。

[0046] 立方晶钙钛矿、四方晶钙钛矿、$GdFeO_3$型斜方晶、$YScS_3$型斜方晶、NH_4CdCl_3型斜方晶、$BaNiO_3$型六方晶、$FePS_3$型单斜晶、$PbPS_3$型单斜晶、$CeTmS_3$型单斜晶、Ruddlesden-Popper型层状钙钛矿、Dion-Jacobson型层状钙钛矿、双钙钛矿。

[0047] 需要说明的是,钙钛矿晶体结构群根据组成、合成条件而晶体结构和电子结构发生变化,光电物性和化学特性发生变化。因此,以成为适于目的的晶体结构的方式选择组成、条件。

[0048] 例如,具有立方晶钙钛矿、四方晶钙钛矿、$GdFeO_3$型斜方晶钙钛矿、Ruddlesden-Popper型层状钙钛矿、双钙钛矿结构的物质具有光电物性和化学特性优异的特性。另外,通过设为Dion-Jacobson型层状钙钛矿结构,能够进一步提高化学稳定性。

[0049] 特别是,已知具有ABX_3(A=第2族,B=第4族)所示的$GdFeO_3$型斜方晶钙钛矿的晶体结构的物质具有以高的光吸收系数为代表的优异的光电物性。

[0050] 另外,硫族化物钙钛矿的化学式可以由ABX_3、$A'_2A_{n-1}B_nX_{3n+1}$、$A''A'''B''_2X_7$、$A''A_2B''_3X_{10}$、$A_2BB'X_6$表示。

[0051] 在上述化学式中,X表示硫族元素(S、Se、Te)。A、A'表示第2族元素(Ca、Sr、Ba)、A''表示第1族元素(Li、Na、K、Rb、Cs),A'''表示第3族元素(稀土元素)和Bi。B、B'表示第4族元素(Ti、Zr、Hf),B''表示第5族元素(V、Nb、Ta)。另外,n设为正整数。需要说明的是,A与A'、B与B'可以为相同的元素。另外,A、A'、A''、A'''、B、B'、B''、X分别包括将各自的族中的元素以任意的比混合而成的元素。

[0052] 作为一个例子,由化学式ABX_3表示的硫族化物钙钛矿包含以下的物质。在以下的例子中,X选自作为硫族元素中的优势材料的(S,Se),A选自作为第2族元素中的优势材料的(Sr,Ba),B选自作为第4族元素中的优势材料的(Zr,Hf)。

[0053] $SrZrS_3$、$SrZrSe_3$、$SrHfS_3$、$SrHfSe_3$、$BaZrS_3$、$BaZrSe_3$、$BaHfS_3$、$BaHfSe_3$。

[0054] 另外，作为一个例子，由化学式$A'_2A_{n-1}B_nX_{3n+1}$表示的硫族化物钙钛矿包含以下的物质。X选自作为硫族元素中的优势材料的(S,Se)，A、A'选自作为第2族元素中的优势材料的(Sr,Ba)，B选自作为第4族元素中的优势材料的(Zr,Hf)。

[0055] $Sr_2Ba_{n-1}Zr_nS_{3n+1}$、$Sr_2Ba_{n-1}Zr_nSe_{3n+1}$、$Sr_{n+1}Zr_nS_{3n+1}$、$Sr_{n+1}Zr_nSe_{3n+1}$、$Ba_2Sr_{n-1}Zr_nS_{3n+1}$、$Ba_2Sr_{n-1}Zr_nSe_{3n+1}$、$Ba_{n+1}Zr_nS_{3n+1}$、$Ba_{n+1}Zr_nSe_{3n+1}$、$Sr_2Ba_{n-1}Hf_nS_{3n+1}$、$Sr_2Ba_{n-1}Hf_nSe_{3n+1}$、$Sr_{n+1}Hf_nS_{3n+1}$、$Sr_{n+1}Hf_nSe_{3n+1}$、$Ba_2Sr_{n-1}Hf_nS_{3n+1}$、$Ba_2Sr_{n-1}Hf_nSe_{3n+1}$、$Ba_{n+1}Hf_nS_{3n+1}$、$Ba_{n+1}Hf_nSe_{3n+1}$。

[0056] 这些硫族化物钙钛矿也可以由$(Sr_xBa_{1-x})(Zr_yHf_{1-y})(S_zSe_{1-z})_3$或$(Sr_{x'}Ba_{1-x'})_2(Sr_xBa_{1-x})_{n-1}(Zr_vHf_{1-y})_n(S_zSe_{1-z})_{3n+1}$表示(其中，x、x'、y、z分别为0以上且1以下的值)。

[0057] 需要说明的是，上述的X、A、A'、B中的优势材料是在应用于色转换粒子10时具有适于发光装置、显示装置、照明装置等发出可见光的用途的带隙的材料。

[0058] 在此，作为发出红色光的核的材料，例如可举出$BaZrS_3$。作为发出绿色光的核的材料，例如可举出$SrHfS_3$。作为发出蓝色光的核的材料，例如可举出$BaZr(O,S)_3$。

[0059] 在硫族化物钙钛矿中，通过用同族或不同族元素部分地置换构成元素，能够进行载流子浓度或晶体结构的控制、其他物理、化学性质的调整。例如，第1族元素可以置换为1、2族，第2族元素可以置换为1、2、3族，第3族元素可以置换为2、3、4族，第4族元素可以置换为3、4、5族，第16族元素可以置换为15、16、17族。

[0060] 作为硫族化物钙钛矿的优点，可举出以下的优点。

[0061] 硫族化物钙钛矿具有光吸收系数大且发光性能(发光效率、半峰宽)优异的特性。另外，硫族化物钙钛矿的光吸收系数的分布曲线在带边陡峭地立起。因此，硫族化物钙钛矿具有在带隙边附近的吸光度高的特性。

[0062] 因此，硫族化物钙钛矿的核11的吸光度高，能够有效地吸收激发光。

[0063] 另外，硫族化物钙钛矿的化学稳定性高，对大气、水分、热、光等外部环境、刺激的耐久性优异。因此，硫族化物钙钛矿的核11的耐久性高，能够抑制核11的劣化。

[0064] 此外，硫族化物钙钛矿由于不含毒性元素，所以安全性高，由于不含稀有金属，所以原料成本也低，在这一点上也是有利的。

[0065] (核的大小)

[0066] 接下来，在作为前提对量子点进行了说明之后，对核的大小进行说明。

[0067] 在发光粒子中使用半导体的情况下，发光基本上使用被激发到导带的电子与价带的空穴进行带间复合时发出的荧光。因此，发光粒子中的发光波长相当于块体(bulk)的带隙能量$E_{g,bulk}$。

[0068] 如果发光粒子的粒径变小而由电子的封闭引起的量子尺寸效应显著地显现，则电子的能级变得离散。在该情况下，最低激发态的能量(带隙)E_{ex}大于$E_{g,bulk}$，并且依赖于粒径。即，如果发光粒子的粒径变小，则发光波长与块体状态相比向短波长侧偏移，且发光波长根据粒径而变化。通过利用该性质，能够控制发光粒子的发光波长。

[0069] 具体而言，半径r的发光粒子的E_{ex}由下式给出。需要说明的是，μ表示激子约化质量，$E_{b,ex}$表示激子结合能，r_B表示激子玻尔半径。

[0070] 【数学式1】

[0071] $$E_{ex} = E_{g,bulk} + \frac{\hbar^2}{2\mu}\left(\frac{\pi}{r}\right)^2 - E_{b,ex}\left[3.572\left(\frac{r_B}{r}\right) + 0.248\right]$$

[0072] μ、$E_{b,ex}$、r_B分别由下式给出,其中,ε为发光粒子的介电常数。需要说明的是,m^*_e为电子的有效质量,m^*_h为空穴的有效质量。

[0073] 【数学式2】

[0074] $$\mu = \frac{m_e^* m_h^*}{m_e^* + m_h^*}$$

[0075] $$E_{b,ex} = \frac{\hbar^2}{2\mu {r_B}^2}$$

[0076] $$r_B = \frac{4\pi\varepsilon\hbar^2}{\mu e^2}$$

[0077] 图2是表示μ=0.1、ε=10时的E_{ex}对r的依赖性的曲线图。图2的纵轴表示$E_{ex}/E_{g,bulk}$,图2的横轴表示r/r_B。随着发光粒子的半径r变小并接近r_B,E_{ex}的值从$E_{g,bulk}$逐渐增加。并且,如果r为r_B以下,则E_{ex}的值显著增大(量子尺寸效应)。

[0078] 利用上述量子尺寸效应的特性,基于由上式确定的r_B,具有发光波长依赖于粒径的范围的粒径的发光粒子被称为“量子点”。另一方面,具有发光波长几乎不依赖于粒径的范围的粒径的发光粒子被称为“非量子点”。

[0079] 需要说明的是,显现量子尺寸效应的粒径根据μ和ε的参数而变化,作为典型的半导体,如果假设μ=0.1、ε=10,则$r=3r_B$左右成为显现量子尺寸效应的粒径(半径)的分界。需要说明的是,在图2中,用虚线表示该分界。

[0080] 如上所述,在发光粒子中显现量子尺寸效应的粒径基本上通过与激子玻尔半径r_B的关系来表征,但量子尺寸效应的显现还与物质的介电常数、电子空穴的有效质量有关,E_{ex}的值的变化也是连续的。因此,实际上难以用粒径、其他物性值唯一地描述量子点与非量子点的边界。

[0081] 图3是表示使用作为典型的硫族化物钙钛矿材料的$BaZrS_3$的典型物性值($m_e^*=0.3m_0$,$m_h^*=0.5m_0$,$\varepsilon=6\varepsilon_0$,$E_{g,bulk}=1.93eV$)计算出的$E_{ex}$的粒子半径依赖性的曲线图。上述的$m_0$为电子的质量。图3的纵轴表示最低激发能量(eV),图3的横轴表示粒子半径(nm)。

[0082] 在图3所示的$BaZrS_3$的例子中,典型的量子尺寸的起效粒子半径被认为是约7.5nm。因此,在$BaZrS_3$的例子中,认为粒径15nm以下的粒子为量子点,认为超过粒径15nm的粒子为非量子点。

[0083] 本实施方式的核11可以为上述量子点和非量子点中的任一种。

[0084] 在核11为量子点的情况下,具有能够通过使同一物质的粒径变化来控制发光波长(色)的优点。另外,在量子点的情况下,核11的发光效率高,峰值也窄。

[0085] 然而,为了使发光波长(色)一致,需要严格的粒径控制,量子点的制造要求高度的制造技术。另外,量子点由于粒子微小,所以缺乏化学稳定性,容易凝聚、再生长、分解,因此

需要保护表面。另外,量子点的电子状态是离散的,因此价带、导带的态密度都小,与块体相比光吸收系数变小。

[0086] 另一方面,在核11为非量子点的情况下,即,在使用比较大的粒子而不显现量子尺寸效应地利用块体发光的情况下,稳定性、光吸收的问题减轻。但是,在非量子点中,核11的发光波长由$E_{g,bulk}$决定,因此为了调整发光波长,需要通过改变组成、晶体结构来使$E_{g,bulk}$变化。

[0087] 如上所述,量子点、非量子点均各有长短,因此作为核11的构成,根据状况、用途从量子点、非量子点选择适当的构成即可。另外,产生量子尺寸效应的尺寸根据材料而不同,因此核11的粒径根据材料的物性等适当设定。

[0088] 另一方面,为了抑制核11的再吸收,优选核11的粒径小。使用文献"Y.Nishigaki et al.,Sol.RRL 1900555(2020)."所示的$BaZrS_3$的光学系数来计算由核11再吸收的光的比例。例如,在$BaZrS_3$的粒径为200nm的情况下,吸收10%的由配置在附近的另一$BaZrS_3$的核产生的波长为630nm的红色光。因此,核11的粒径优选为200nm以下。

[0089] 另外,如果在上述的条件下将核11的粒径设为50nm以下,则波长630nm的红色光的再吸收成为3%,如果将核11的粒径设为25nm以下,则波长630nm的红色光的再吸收能够抑制为2%以下。因此,核11的粒径优选为50nm以下,更优选为25nm以下。

[0090] 另外,作为核11能够稳定地存在的粒径的尺寸,优选为1nm以上。

[0091] 由此,核11的粒径优选为1nm以上且200nm以下。

[0092] <壳12>

[0093] (壳的材料)

[0094] 壳12由吸收目标激发光波长并生成激发载流子的半导体材料构成。

[0095] 作为壳12的材料,例如可以使用II-VI族半导体、III-V族半导体、I-III-VI族半导体、I-II-IV-VI族半导体、IV-VI族半导体、卤化物钙钛矿半导体、氧化物钙钛矿、有机-无机钙钛矿、Si、碳材料或它们的混晶化合物等。

[0096] 在色转换粒子中,在核或核与壳的界面发出的光透过壳而被提取至外部。因此,壳需要使发出的光透射。如果壳中发生所发出的光的吸收,则色转换粒子的发光效率与所吸收的程度对应地降低。因此,壳的带隙优选为发出的光的能量以上。

[0097] 另外,壳12的材料也可以使用硫族化物钙钛矿。通过使用具有优异的光吸收系数的硫族化物钙钛矿,能够提高壳12的吸光度。另外,就硫族化物钙钛矿的壳12而言,从与核的构成元素的亲和性、晶体结构与晶格常数的匹配性的观点出发,核11与壳12的界面处的缺陷降低而非发光性复合降低,因此能够期待更高的核11的发光效率。

[0098] 作为一个例子,在将硫族化物钙钛矿应用于壳12的材料的情况下,可以从以下列举的物质中选择与核11的材料不同的物质。

[0099] $SrZrS_3$、$SrZrSe_3$、$SrHfS_3$、$SrHfSe_3$、$BaZrS_3$、$BaZrSe_3$、$BaHfS_3$、$BaHfSe_3$、$Sr_2Ba_{n-1}Zr_nS_{3n+1}$、$Sr_2Ba_{n-1}Zr_nSe_{3n+1}$、$Sr_{n+1}Zr_nS_{3n+1}$、$Sr_{n+1}Zr_nSe_{3n+1}$、$Ba_2Sr_{n-1}Zr_nS_{3n+1}$、$Ba_2Sr_{n-1}Zr_nSe_{3n+1}$、$Ba_{n+1}Zr_nS_{3n+1}$、$Ba_{n+1}Zr_nSe_{3n+1}$、$Sr_2Ba_{n-1}Hf_nS_{3n+1}$、$Sr_2Ba_{n-1}Hf_nSe_{3n+1}$、$Sr_{n+1}Hf_nS_{3n+1}$、$Sr_{n+1}HfnSe_{3n+1}$、$Ba_2Sr_{n-1}Hf_nS_{3n+1}$、$Ba_2Sr_{n-1}Hf_nSe_{3n+1}$、$Ba_{n+1}Hf_nS_{3n+1}$、$Ba_{n+1}Hf_nSe_{3n+1}$

[0100] 可应用于壳12的硫族化物钙钛矿与核11的情况同样地也可以由$(Sr_xBa_{1-x})(Zr_yHf_{1-y})(S_zSe_{1-z})_3$或$(Sr_{x'}Ba_{1-x'})_2(Sr_xBa_{1-x})_{n-1}(Zr_yHf_{1-y})_n(S_zSe_{1-z})_{3n+1}$表示(其中,x、x'、y、

z分别为0以上且1以下的值)。

[0101] 这些物质是在应用于色转换粒子10的壳12时具有适于发光装置、显示装置、照明装置等发出可见光的用途的带隙的方面具有优势的材料。

[0102] (壳的厚度)

[0103] 另外,壳12的厚度的下限和上限根据以下的观点来规定。

[0104] 第一,要求作为吸光部的壳12具有能够充分吸收激发光的厚度。

[0105] 作为色转换粒子10的用途,通常设想使膜、涂布膜、树脂等中含有大量色转换粒子10而用作色转换材料。在该情况下,壳12优选设为具有最低0.1%以上的激发光吸收率的厚度。另外,各个壳12只要最低具有2nm的厚度,则作为应用了多个色转换粒子的色转换材料整体,能够实现充分的吸光度。

[0106] 第二,如果壳12的厚度过厚,则光激发载流子在到达核11之前发生复合而失活,发光效率降低。

[0107] 光激发载流子或激子的扩散长度根据材料而不同,但除了非常高品质的单晶的情况以外,大致为几十nm至几百nm。

[0108] 另外,如果色转换粒子10的粒径变得过大,则在膜、涂布膜、树脂等中含有大量色转换粒子10时,粒子的间隙变大,色转换粒子10的密度降低。在上述情况下,结果导致使用了色转换粒子10的波长转换材料的吸光度的降低。

[0109] 此外,在利用例如喷墨法涂布在溶剂中分散有色转换粒子10的油墨的情况下,如果色转换粒子10的粒径过大,则成为喷嘴堵塞的原因。在其他涂布方式中,色转换粒子10的大粒径也能够成为工艺上的课题。

[0110] 基于如上所述的理由,色转换粒子10的粒径优选为1000nm以下。此时,作为吸光部的壳12的厚度优选为500nm以下。

[0111] 从抑制光激发载流子的复合的观点出发,如果壳12能够充分吸收激发光,则优选壳12的厚度更薄,例如壳12的厚度优选为50nm以下,更优选为30nm以下,进一步优选为10nm以下。

[0112] <核11与壳12的能带对齐>

[0113] 如上所述,在核11和壳12中,导带的下端的能量E_c和价带的上端的能量E_v的能带对齐成为使斯托克斯位移显现的关系。

[0114] 斯托克斯位移原本是指在单一物质中被光激发的电子的能量状态与释放能量而发光时的电子状态存在能量差,作为吸收光谱与发光光谱的极大能量位置之差而被观察到。

[0115] 对于本实施方式的色转换粒子10这样的异质结构的纳米粒子而言,通过在异质界面处设计适当的能带对齐,能够产生“表观上的斯托克斯位移”、即吸收光谱端与发光光谱峰的能量差。在本说明书中,有时也将异质结构的纳米粒子中产生的表观上的斯托克斯位移简称为斯托克斯位移。

[0116] 图4、图5、图6表示核11与壳12的能带对齐的例子。

[0117] 在图4、图5、图6的各图中,上方表示能量增加的方向,中央的矩形表示核11的带隙E_{g_core},两侧的矩形表示壳12的带隙E_{g_shell}。中央的矩形的上边表示核11的导带的下端的能量E_{c_core},中央的矩形的底边表示核11的价带的上端的能量E_{v_core}。两侧的矩形的上边表示

壳12的导带的下端的能量E_{c_shell}，两侧的矩形的底边表示壳12的价带的上端的能量E_{v_shell}。

[0118] 另外，在图4、图5、图6的各图中，在矩形的上边侧描绘的曲线表示电子的分布，在矩形的底边侧描绘的曲线表示空穴的分布。另外，图中向下的箭头表示发光过程的能量差，图中向上的箭头表示吸光(激发)过程的能量差。在吸光过程的能量差大于发光过程的能量差时显现出斯托克斯位移。

[0119] 在图4的(a)-(e)中，壳12的带隙E_{g_shell}均大于核11的带隙E_{g_core}($E_{g_shell}>E_{g_core}$)。另一方面，在图5的(a)-(e)中，壳12的带隙E_{g_shell}均小于核11的带隙E_{g_core}($E_{g_shell}<E_{g_core}$)。另外，在图6的(a)-(c)中，壳12的带隙E_{g_shell}均与核11的带隙E_{g_core}相等($E_{g_shell}=E_{g_core}$)。需要说明的是，关于E_{c_core}与E_{c_shell}的大小关系和E_{v_core}与E_{v_shell}的大小关系，在图4、图5、图6的各图中分别标记。

[0120] 斯托克斯位移在图4的(a)-(e)、图5的(a)、(e)、图6的(a)、(c)所示的能带对齐(Type I、Quasi-Type II和Type II)中显现。因此，本实施方式的色转换粒子具有图4的(a)-(e)、图5的(a)、(e)、图6的(a)、(c)中的任一种能带对齐。本实施方式的色转换粒子的能带对齐满足壳12的导带的下端的能量E_{c_shell}高于核11的导带的下端的能量E_{c_core}、或者壳12的价带的上端的能量E_{v_shell}低于核11的价带的上端的能量E_{v_core}中的至少任一条件(即，$E_{c_shell}>E_{c_core}$、$E_{v_shell}<E_{v_core}$中的任一者、或者$E_{c_shell}>E_{c_core}$和$E_{v_shell}<E_{v_core}$)。

[0121] 图4的(b)、(c)、(d)的能带对齐(Type I和Quasi-Type II)均满足壳12的导带的下端的能量E_{c_shell}为核11的导带的下端的能量E_{c_core}以上且壳12的价带的上端的能量E_{v_shell}为核11的价带的上端的能量E_{v_core}以下的条件(即，在$E_{g_shell}>E_{g_core}$时，$E_{c_shell}\geq E_{c_core}$且$E_{v_shell}\leq E_{v_core}$)。

[0122] 在图4的(c)所示的Type I的情况下，电子和空穴被封闭在核11中而在核11内发生复合(核发光)。在Type I中，空穴和电子局部存在于核11，因此波函数的重叠大，发光效率高。因此，作为核11与壳12的能带对齐，最优选Type I的构成。作为图4的(c)所示的Type I的核11和壳12的材料，例如可举出核11为$BaZrS_3$、壳12为$SrZrS_3$的组合。

[0123] 图4的(b)、(d)所示的Quasi-Type II(其中，$E_{g_shell}>E_{g_core}$)中，空穴或电子中的一种载流子扩展至壳，因此发光效率低于Type I。但是，在图4的(b)、(d)中，即便如此，另一种载流子也局部存在于核，因此发光效率较高，仅次于Type I而优选。作为图4的(b)、(d)所示的Quasi-Type II的核11和壳12的材料，例如可举出图4的(b)所示的核11为$BaHfS_3$、壳12为$CaZrS_3$的组合。

[0124] 另外，在图4的(a)、(e)、图5的(a)、(e)、图6的(a)、(c)的能带对齐(Type II)中，电子和空穴在核11和壳12中分离，因此，与Type I相比，难以发生基于能带间复合的发光。但是，在Type II中，有可能在核11与壳12的界面处进行复合(界面发光)，成为比壳12的E_g小的能量差，因此显现出斯托克斯位移。

[0125] 在Type II的情况下，成为核11与壳12的界面的发光，因此波函数的重叠小，与Type I相比发光效率低。另外，认为在界面复合中，有时伴有经由界面缺陷的非发光复合，因此在这一点上发光效率也变低。

[0126] 不过，在Type II的能带对齐中，在能够实现宽范围的发光波长的方面是有利的，期待在近红外发光材料等中的应用。作为图4的(a)、(e)、图5的(a)、(e)、图6的(a)、(c)所示的Type II的核11和壳12的材料，例如可举出图4的(a)所示的核11为$BaZrS_3$、壳12为$CaZrS_3$

的组合。

[0127] 另外,如图4的(a)-(e)所示,如果使壳12的带隙E_{g_shell}大于核11的带隙E_{g_core}($E_{g_shell}>E_{g_core}$),则由核11发出的光几乎不被壳12吸收而向外部放出。由此,壳12中的再吸收损失得到抑制,能够进一步提高色转换粒子10的发光效率。

[0128] 在图6的(a)、(c)中,壳12的带隙E_{g_shell}与核11的带隙E_{g_core}相等($E_{g_shell}=E_{g_cpre}$)。因此,在图6的(a)、(c)的情况下,与图4的(a)-(e)的情况($E_{g_shell}>E_{g_core}$)相比,由核11发出的光容易被壳12再吸收,再吸收损失变大。因此,色转换粒子10的发光效率变低。需要说明的是,如果将如图5的(a)、(e)那样壳12的带隙E_{g_shell}小于核11的带隙E_{g_core}($E_{g_shell}<E_{g_core}$)的情况与图6的(a)、(c)的情况进行比较,则在图6的(a)、(c)的情况下,被壳12再吸收的光少,再吸收损失被抑制,因此能够提高色转换粒子10的发光效率。

[0129] 需要说明的是,色转换粒子10可以根据核11的材料与壳12的材料的组合而采取各种状态。上述例示的核11的材料、壳12的材料为硫化物,但也可以为硒化物、固溶体,如果也包含它们,则能够实现各种状态,存在显示出优异的发光特性的核11与壳12的材料的组合。

[0130] <色转换粒子10的制造方法>

[0131] 接下来,对色转换粒子10的制造方法进行说明。色转换粒子10通过在核11的合成工序之后进行壳12的合成工序来制造。

[0132] (核11的合成工序)

[0133] 在核11的合成工序中,由硫族化物钙钛矿生成作为纳米发光粒子的核11。在该工序中,可以在溶液中使前体化合物反应来合成核11,也可以在非活性气氛或大气中将前体粉末混合·加热来合成核11,还可以在非活性气氛中将金属前体粉末混合·加热,使其与硫族前体气体反应来合成核11。

[0134] 在溶液中使前体化合物反应而合成核11的情况下,例如可以应用热注射法、升温法、溶剂热法、水热法、CHM(composite-hydroxide-mediated:复合氢氧化物媒介法)法、连续流动工艺合成法等。

[0135] 作为一个例子,对应用热注射法合成A和B分别包含II族和IV族元素的硫族化物钙钛矿ABX3的核11的情况进行说明。

[0136] 在这种情况下,准备第1溶液和第2溶液,所述第1溶液含有包含II族元素的前体化合物、包含IV族元素的前体化合物和溶剂,所述第2溶液含有包含硫族元素的前体化合物和溶剂。然后,对于上述第1溶液,将第2溶液在130℃~400℃的范围的温度下投入到反应容器中,在反应容器内在上述的温度下保持1秒~100小时而使其反应。由此,合成作为目标的硫族化物钙钛矿化合物的核11。反应结束后,用有机溶剂或水洗涤,然后回收目标物。

[0137] 作为上述包含II族元素的前体化合物,可举出以下的前体化合物。

[0138] 金属粉末、金属烷醇盐、金属羧酸盐、金属硝酸盐、金属高氯酸盐、金属硫酸盐、金属乙酰丙酮盐、金属卤化物、金属氢氧化物、卤化金属及其组合。

[0139] 作为上述包含IV族元素的前体化合物,可举出以下的前体化合物。

[0140] 金属粉末、金属烷醇盐、金属羧酸盐、金属硝酸盐、金属高氯酸盐、金属硫酸盐、金属乙酰丙酮盐、金属卤化物、金属氢氧化物、卤化金属及其组合。

[0141] 作为上述包含硫族元素的前体化合物,可举出以下的化合物。

[0142] 金属硫化物(包括硒代物或碲代物);

[0143] 二硫化碳(包括硒代物或碲代物)；

[0144] 硫化氢、硒化氢、碲化氢等硫族元素化氢；

[0145] 硫醇化合物(包括硒代物或碲代物)；

[0146] 硫化三辛基膦等膦化合物(包括硒代物或碲代物)；

[0147] 硫脲(包括硒代物或碲代物)；

[0148] 硫、硒、碲、

[0149] 或将这些化合物分散于胺、酸、烃等溶剂中而成的物质及其组合。

[0150] 作为上述溶剂,可举出以下的溶剂。

[0151] 通常使用的有机溶剂或水,所述有机溶剂包含以下化合物中的至少一种：

[0152] 具有烃基等有机基团的伯胺、仲胺、叔胺；

[0153] 芳香族烃；

[0154] 含氮的杂环化合物、含氧的杂环化合物、含硫的杂环化合物、含硒的杂环化合物、含碲的杂环化合物；

[0155] 脂肪族烃；

[0156] 具有烃基等有机基团的膦化合物；

[0157] 具有烃基等有机基团的氧化膦化合物；

[0158] 具有醇、醛、羧酸或它们的硫代基、硒代基、碲代基的化合物。

[0159] 此外,这些溶剂的组合。

[0160] 上述溶液的加热包括使硫族元素的前体进行反应以形成硫族元素化氢。另外,上述溶液的反应包括在非活性气氛下进行合成。此外,上述溶液的反应可以使用微反应容器以连续流动工艺来合成目标物。

[0161] 另外,作为一个例子,对应用升温法来合成硫族化物钙钛矿的核11的情况进行说明。

[0162] 在该情况下,准备含有包含II族元素的前体化合物、包含IV族元素的前体化合物、包含硫族元素的前体化合物和溶剂的溶液。然后,使上述溶液在反应容器内从室温的状态升温至130℃～400℃的范围的温度,在反应容器内在上述的温度下保持0小时～100小时使其反应。由此,合成作为目标的硫族化物钙钛矿化合物的核11。反应结束后,用有机溶剂或水洗涤,然后回收目标物。

[0163] 关于上述的包含II族元素的前体化合物、包含IV族元素的前体化合物、包含硫族元素的前体化合物和溶剂,与热注射法的情况相同。

[0164] 上述溶液的加热包括使硫族元素的前体反应以形成硫族元素化氢。另外,在加热期间,有时也对反应容器进行加压(溶剂热、水热)。此外,上述溶液的反应可以使用微反应容器以连续流程工艺合成目标物。

[0165] 另外,作为一个例子,对应用CHM法来合成硫族化物钙钛矿的核11的情况进行说明。

[0166] 在该情况下,使包含II族元素的前体化合物、包含IV族元素的前体化合物、包含硫族元素的前体化合物、氢氧化钠和氢氧化钾在反应容器内从室温的状态升温至130℃～400℃的范围的温度,在反应容器内以上述温度保持0小时～200小时而使其反应。由此,合成作为目标的硫族化物钙钛矿化合物的核11。反应结束后,用有机溶剂或水洗涤,然后回收目标

物。

[0167] 关于上述包含II族元素的前体化合物、包含IV族元素的前体化合物、包含硫族元素的前体化合物,与热注射法的情况相同。

[0168] 在CHM法中,也有时不使用溶剂,或者添加一些水。在CHM法中,将氢氧化钠和氢氧化钾以51.5:48.5的比率混合而成的混合物在165℃下溶解而得到溶液,该溶液作为溶剂发挥作用。另外,在加热期间,有时也对反应容器进行加压。此外,上述溶液的反应可以使用微反应容器通过连续流程工艺来合成目标物。

[0169] 另外,作为一个例子,对应用固相合成法来合成硫族化物钙钛矿的核11的情况进行说明。

[0170] 在该情况下,与以往的固相合成法同样地使包含II族元素的前体化合物、包含IV族元素的前体化合物和包含硫族元素的前体化合物在反应容器内从室温的状态升温至400℃～1300℃的范围的温度,在反应容器内,在上述温度下保持0小时～200小时而使其反应。由此,合成作为目标的硫族化物钙钛矿化合物的核11。

[0171] 关于上述包含II族元素的前体化合物、包含IV族元素的前体化合物、包含硫族元素的前体化合物,与热注射法的情况相同。另外,上述合成包括在非活性气氛下或大气气氛下的合成。

[0172] (壳12的合成工序)

[0173] 在壳12的合成工序中,在上述工序中得到的核11的表面合成壳12。例如,可以通过ALD法、CVD法等气相沉积法,在核11的表面蒸镀壳材料,从而合成具有核壳结构的色转换粒子10。需要说明的是,作为壳的合成方法,壳12例如也可以通过基于滚筒溅射的气相合成来生成。

[0174] 另外,在壳12的合成中,也可以应用一锅合成法、热注射法。在该情况下,将成为核11的纳米发光粒子和壳材料的前体在溶剂中混合。由此,合成具有核11的表面被壳材料被覆的核壳结构的色转换粒子10。需要说明的是,一锅合成法、热注射法也可以应用于形成硫族化物钙钛矿的壳12的情况。

[0175] <色转换粒子10的外部结构>

[0176] 另外,如图1的(b)所示,色转换粒子10可以具有作为保护层的外壳13、配体14作为外部结构。

[0177] (外壳13)

[0178] 外壳13是从外侧覆盖由核11和壳12形成的半导体粒子的保护层。外壳13是为了通过在抑制因氧的接触而导致的半导体粒子的劣化的同时保护半导体粒子免受与外部的化学相互作用,从而进一步提高色转换粒子10的耐久性而设置的。另外,外壳13具备使作为目标的激发光、核11的发光透射的性质。

[0179] 外壳13使用二氧化硅、玻璃、氧化物绝缘体、树脂等化学稳定的物质,通过公知的方法形成。

[0180] 例如,在由金属氧化物形成外壳13的情况下,可以使用氧化硅、氧化锆、氧化钛和氧化铝等作为材料。含有金属氧化物的外壳13例如可以通过利用使用了溶胶-凝胶法的热固化反应形成无机氧化物的方法来形成。

[0181] 另外,外壳13可以是包含树脂或聚硅氮烷改性体等的层。聚硅氮烷是具有硅-氮键

的聚合物,是包含由Si-N、Si-H、N-H等形成的SiO_2、Si_3N_4和两者的中间固溶体SiO_xN_y等的陶瓷前体无机聚合物。另外,在由树脂形成外壳13的情况下,从制造的容易度出发,优选由聚乙烯醇系树脂等水溶性树脂形成。

[0182] 需要说明的是,外壳13也可以是具备金属氧化物的层和包含树脂或聚硅氮烷改性体等的层这两者的多层结构。

[0183] (配体14)

[0184] 配体14为对色转换粒子10进行表面修饰的有机修饰分子,以键合于色转换粒子10的外表面、或被覆色转换粒子10的方式设置。

[0185] 配体14承担如下功能:容易将色转换粒子10彼此隔离而提高分散性,并且防止由色转换粒子10彼此的接触导致的再生长、破坏等。另外,配体14还承担通过悬空键的封端来抑制壳12的表面缺陷、提高发光效率的功能。

[0186] 作为配体14的修饰有机分子可以使用具有含氮官能团、含硫官能团、酸性基团、酰胺基、膦基、氧化膦基、羟基、直链烷基、羧基、膦酰基、磺基、胺基等的结构的修饰有机分子。作为这样的修饰有机分子,例如可举出六偏磷酸钠、月桂酸钠、十二烷基硫酸钠、十二烷基苯磺酸钠、月桂基硫酸三乙醇胺、月桂基二乙醇酰胺、十二烷基三甲基氯化铵、三辛基膦、三辛基氧化膦等。

[0187] 另外,作为配体14的修饰有机分子优选使用分子中具有亲水基团和疏水基团的化合物。由此,可以通过杂原子进行配位键合这样的化学键合和基于物理吸附的键合这两者而将色转换粒子10用配体14被覆。作为这种修饰有机分子,可举出具有作为疏水基团的非极性烃末端和作为亲水基团的氨基的化合物即胺。在修饰有机分子的亲水基团为胺的情况下,该胺能够与金属元素牢固地键合。

[0188] 另外,作为配体14的修饰有机分子优选具有杂原子。通过使修饰有机分子具有杂原子,从而在杂原子-碳原子间产生电极性,能够在色转换粒子的外表面上使修饰有机分子牢固地键合于表面。在此,“杂原子”是指除了氢原子和碳原子以外的所有原子。

[0189] <色转换粒子的变形例>

[0190] 接下来,参照图7、图8对色转换粒子10的变形例进行说明。需要说明的是,在图7、图8所示的色转换粒子10的示意图中,只要没有特别说明,则仅示出核11和壳12。但是,这些色转换粒子10也可以分别与图1的(b)的例子同样地具有外壳13和配体14。

[0191] 例如,如图7的(a)所示,色转换粒子10的壳12也可以不必被覆核11的整体,核11的一部分也可以露出于外侧。

[0192] 例如,如图7的(b)所示,色转换粒子10可以为在1个核11的外侧层叠地被覆多个壳12的结构。通过使用组成、晶体结构等不同的材料作为各个壳12的材料,能够调整色转换粒子10整体的吸光特性、发光特性。在图7的(b)的例子中,示出了2层壳12a、12b层叠于核11的例子,但色转换粒子10的壳12也可以为3层以上。

[0193] 图7的(b)所示的具有多层壳12a、12b的色转换粒子10可以是通过对包含在核11上形成有壳12a的半导体粒子和其他壳前体的溶液进行加热而形成的。

[0194] 例如,如图7的(c)所示,色转换粒子10可以是在壳12内包含多个核11的结构。如果在壳12内包含多个核11,则色转换粒子10中的有效的壳12的厚度增加,能够提高色转换粒子10的耐久性。另外,通过在各个核11中使用组成、晶体结构等不同的材料,能够调整色转

换粒子10整体的吸光特性、发光特性。

[0195] 在图7的(c)的例子中,示出了在壳12内包含3个核11的结构,但壳12所包含的核11的数量可以适当变更。另外,在具有多个核11的色转换粒子10中,核11中的任一个可以部分地露出至壳12的外侧。

[0196] 另外,色转换粒子10可以是在壳12内包含多个核11、且壳12具有多个层的结构。例如,如图7的(d)所示,也可以用壳12b进一步被覆包含多个核11的壳12a的外侧。需要说明的是,也可以在图7的(d)的壳12b的外侧进一步层叠壳。

[0197] 例如,如图7的(e)所示,也可以将分别被壳12a被覆的多个核11用壳12b被覆并一体化而形成色转换粒子10。需要说明的是,在图7的(e)的例子中,壳12a也可以分别包含多个核11。

[0198] 另外,色转换粒子10的核11也可以内包由与壳12相同种类的材料构成的吸光材料17。例如,如图7的(f)所示,也可以是吸光材料17的外侧被核11被覆的构成。需要说明的是,吸光材料17的材料只要是例如能够选择作为壳12的材料的材料即可,覆盖核11的壳12和吸光材料17也可以不由相同的材料构成。

[0199] 如上所述,在内部具有吸光材料17的层叠核的结构中,能够利用位于核11的内部的吸光材料17(壳12的同种材料)吸收透射了外侧的壳12的激发光,提高激发光吸收率。另外,在内部具有吸光材料17的层叠核的结构中,通过在由壳12的材料夹着的狭窄的核11的区域中有效地封入光激发载流子,能够提高发光效率。

[0200] 另外,吸光材料17与核11的能带对齐优选为Type Ⅰ,此外,核11与壳12的能带对齐也优选为Type Ⅰ。例如,可举出吸光材料17为$SrZrS_3$、核11为$BaZrS_3$的组合,此外,可举出进一步将壳12为$SrZrS_3$的材料组合。作为另一例,可举出吸光材料17为$SrHfS_3$、核11为$BaHfS_3$的组合,可举出进一步将壳12为$SrHfS_3$的材料组合。需要说明的是,只要是吸光材料17与核11的能带对齐显现出斯托克斯位移的材料的组合,则吸光材料17也可以是硫族化物钙钛矿以外的材料。

[0201] 另外,色转换粒子10可以是在内部具有空隙16的中空结构。例如,如图8的(a)所示,也可以在核11内形成1个以上的空隙16。或者,如图8的(b)所示,在壳12的外侧具有外壳13的色转换粒子10中,可以在壳12与外壳13之间形成空隙16。通过在色转换粒子10的内部形成不显现吸光和发光的空隙16,能够调整色转换粒子10的光学特性、形状。

[0202] 图8的(a)、(b)所示的中空结构的色转换粒子10例如可以如下制造。首先,通过在合成时同时加入富勒烯、碳纳米管等有机物、可溶性的盐,生成含有有机物、盐的半导体粒子。然后,使用溶剂将有机物或盐溶解,或者使有机物或盐在高温下灰化,由此能够得到中空结构的色转换粒子10。

[0203] 另外,色转换粒子10的核11或壳12中也可以包含绝缘体和其他组合物等不显现吸光和发光的异物。通过在核11或壳12中包含该异物,例如能够通过光的散射来提高色转换粒子10的发光效率、调整色转换粒子10的形状。

[0204] 另外,如图8的(c)所示,色转换粒子10的核11或壳12可以具有组成、晶体结构、晶格常数、密度、晶体取向、载流子浓度、带隙、缺陷密度、介电常数、电导率之类的物理性质相对于界面在垂直方向(深度方向)上连续地变化的梯度结构。核11或壳12的物理性质、化学性质在深度方向上以呈梯度状的方式连续地变化,由此晶格的匹配性提高,能够减少晶格

缺陷。由此,非发光复合降低,能够提高色转换粒子的发光效率。

[0205] 需要说明的是,上述梯度结构例如可以通过与制造多层的核11、壳12的情况同样的方法来制造。

[0206] 此外,在本发明中,待合成的色转换粒子的形状没有特别限定。例如,可以合成球形、长条形、星形、多面体形、金字塔形、四角锥形(tetrapod)、四面体形、片状、圆锥形、不规则形状的核11和/或色转换粒子10。

[0207] 以下,对本实施方式的色转换粒子10的作用效果进行叙述。

[0208] 本实施方式的色转换粒子10具备核11和包含核11且吸收激发光的壳12,所述色转换粒子10接收所照射的激发光而在核11或核11与壳12的界面产生发光。作为核11的材料的硫族化物钙钛矿具有光吸收系数高且耐久性优异的特性。另外,核11和壳12具有显现斯托克斯位移的能带对齐。在本实施方式中,利用壳12与核11的带边跃迁能量之差,利用壳12将光激发载流子输送至核11,使被封入核11中的光激发载流子复合而发光。

[0209] 在本实施方式中,通过在硫族化物钙钛矿的核11的外侧形成壳12,从而在色转换粒子10中将承担吸收的部分与承担发光的部分分离。由此,能够取得较大的斯托克斯位移,能够在不增大核11的情况下通过壳12获得吸光度。因此,能够抑制由核11引起的发光的再吸收损失,并且实现高吸光度和高发光效率。

[0210] 另外,如上所述,本实施方式的色转换粒子10具有高吸光度和发光效率,因此,与以往的量子点等相比,能够以更少的量实现所期望的色转换功能。换言之,例如在将本实施方式的色转换粒子10应用于显示装置、照明以外的装置的色转换层等的情况下,能够实现色转换层的薄膜化、成品率的提高。在色转换层的形成中,由于反复进行多次制膜工艺而导致制膜工艺上的不良情况发生的概率变高,结果色转换层的成品率降低。反过来说,如果能够将色转换层薄膜化,则能够减少制膜工艺,因此能够降低色转换层的有效不良率。

[0211] 另外,如果使壳12的带隙大于核11的带隙,则由核11发出的光几乎不被壳12吸收而向外部放出,因此也能够抑制壳中的再吸收损失。即,在壳12的带隙大于核11的带隙的情况下,能够在不增加再吸收损失的情况下使壳12变厚而获得吸光度,因此能够进一步提高色转换粒子10的发光效率。

[0212] 此外,如果将壳12设为硫族化物钙钛矿,则能够提高壳12的吸光度和耐久度,且能够通过核壳界面处的缺陷降低而进一步提高发光效率。

[0213] <色转换粒子10的制品形态和用途例>

[0214] 接下来,对色转换粒子10的制品形态和用途例进行说明。作为色转换粒子10的制品形态,可举出粉末、溶液、薄膜、片材等。另外,作为色转换粒子10的用途例,假设应用于各种器件。

[0215] (粉末)

[0216] 粉末是色转换粒子10处于凝聚的状态的粉末。以下,有时也将色转换粒子10称为一次粒子,将色转换粒子10处于凝聚状态的粒子称为二次粒子。一次粒子和二次粒子的尺寸没有特别限定,一次粒子优选为5nm-1000nm的范围。另外,可以对一次粒子、二次粒子的表面赋予配体。为了改善发光特性、色转换粒子的分散性、制膜性之类的特性,可以在色转换粒子10的粉末中添加其他材料作为添加材料。

[0217] 另外,色转换粒子10的粉末的用途没有特别限定。例如,可以使其分散于溶剂中来

制作溶液,也可以使其分散于树脂、固体介质中来制作复合物,还可以以烧结体的形式制成溅射靶,还可以以粉末的状态直接用作蒸镀源等源。

[0218] (溶液)

[0219] 溶液是色转换粒子10处于分散于溶剂中的状态的溶液。一次粒子和二次粒子的尺寸没有特别限定,一次粒子优选为5nm-1000nm的范围。另外,“分散”是指色转换粒子10浮游或悬浮于溶剂中的状态,一部分可以已沉降。另外,可以对一次粒子、二次粒子的表面赋予配体。

[0220] 溶液的溶剂可以使用1种或2种以上的多种溶剂。作为溶剂的种类,例如可举出以下的溶剂,但并不限定于此。

[0221] 水、甲酸甲酯、甲酸乙酯、甲酸丙酯、甲酸戊酯、乙酸甲酯、乙酸乙酯、乙酸戊酯等酯;γ-丁内酯、丙酮、二甲基酮、二异丁基酮、环戊酮、环己酮、甲基环己酮等酮;二乙醚、甲基叔丁基醚、二异丙基醚、二甲氧基甲烷、二甲氧基乙烷、1,4-二氧六环、1,3-二氧戊环、4-甲基二氧戊环、四氢呋喃、甲基四氢呋喃、苯甲醚、苯乙醚等醚;甲醇、乙醇、1-丙醇、2-丙醇、1-丁醇、2-丁醇、叔丁醇、1-戊醇、2-甲基-2-丁醇、甲氧基丙醇、二丙酮醇、环己醇、2-氟乙醇、2,2,2-三氟乙醇、2,2,3,3-四氟-1-丙醇等醇;乙二醇单甲醚、乙二醇单乙醚、乙二醇单丁醚、乙二醇单乙醚乙酸酯、三乙二醇二甲醚等二醇醚;N-甲基-2-吡咯烷酮、N,N-二甲基甲酰胺、乙酰胺、N,N-二甲基乙酰胺等具有酰胺基的有机溶剂;乙腈、异丁腈、丙腈、甲氧基乙腈等具有腈基的有机溶剂;碳酸亚乙酯、碳酸亚丙酯等具有碳酸酯基的有机溶剂;二氯甲烷、氯仿等具有卤代烃基的有机溶剂;正戊烷、环己烷、正己烷、苯、甲苯、二甲苯等具有烃基的有机溶剂;二甲基亚砜等。

[0222] 另外,为了改善发光特性、色转换粒子10的分散性、制膜性之类的特性,可以在上述溶液中添加酸、碱或粘结剂材料等作为添加材料。

[0223] 另外,上述的溶液的用途没有特别限定。例如,可以用于利用涂布法、喷涂法、刮涂法(其他溶液制膜法)的制膜、利用与固体分散介质的复合的复合物的制作、或使用它们的器件的制作。

[0224] (薄膜)

[0225] 薄膜为色转换粒子10凝聚成面状的状态的薄膜。一次粒子和二次粒子的尺寸没有特别限定,一次粒子优选为5nm-1000nm的范围。另外,可以对一次粒子、二次粒子的表面赋予配体。为了改善发光特性、色转换粒子10的分散性之类的特性,可以在上述薄膜中添加其他材料作为添加材料。

[0226] 上述薄膜的制法没有特别限定。例如,可以使用涂布法、喷涂法、刮涂法、喷墨法和其他基于溶液制膜的制膜、或者溅射法、真空蒸镀法等真空工艺来制作薄膜。另外,也可以通过涂布乃至其他方法对色转换粒子10进行制膜,然后通过烧成乃至其他处理而成为未保持粒子形状的状态。

[0227] (片材)

[0228] 片材是分散有色转换粒子10的分散介质成为平面状的状态的片材。一次粒子和二次粒子的尺寸没有特别限定,一次粒子优选为5nm-1000nm的范围。另外,可以对一次粒子、二次粒子的表面赋予配体。

[0229] 作为片材的分散介质使用的材料可以任意地应用可用于这种目的的本领域技术

人员公知的聚合物。在合适的实施方式中,这种聚合物是基本上半透明的或基本上透明的。

[0230] 例如,可用作片材的分散介质的聚合物类有聚乙烯醇缩丁醛:聚乙酸乙烯酯、有机硅和有机硅的衍生物,但并不限定于这些。另外,有机硅的衍生物有聚苯基甲基硅氧烷、聚苯基烷基硅氧烷、聚二苯基硅氧烷、聚二烷基硅氧烷、氟化有机硅类以及乙烯基和氢化物取代有机硅类、离聚物、聚乙烯、聚氯乙烯、聚偏二氯乙烯、聚乙烯醇、聚丙烯、聚酯、聚碳酸酯、聚苯乙烯、聚丙烯腈、乙烯乙酸乙烯酯共聚物、乙烯-乙烯醇共聚物、乙烯-甲基丙烯酸共聚物膜、尼龙等,但不限定于这些。

[0231] 为了改善发光特性、色转换粒子10的分散性之类的特性,可以在上述片材中添加二氧化硅微粒、上述溶液中说明的溶剂等其他材料作为添加材料。

[0232] 上述片材的制法没有特别限定。例如,可以通过将粉末与分散介质混炼并拉伸来制造片材,也可以通过将包含色转换粒子10的油墨与分散介质或其前体混合并涂布来制造片材。

[0233] (器件)

[0234] 作为色转换粒子10、或上述的粉末、溶液、膜、片材的用途,设想应用于各种器件中的紫外光或蓝色光等的下转换。作为器件的种类,例如可举出LED、有机EL等发光装置、包含该发光装置的显示装置、包含该发光装置的照明装置、图像传感器、光电转换装置、生物体发光标记等。

[0235] <实施例>

[0236] 以下,对本发明的色转换粒子的实施例进行说明。

[0237] 实施例的色转换粒子中,核的材料为$BaZrS_3$,壳的材料为$SrZrS_3$。即,实施例的色转换粒子的核和壳为硫族化物钙钛矿,相当于显现斯托克斯位移的最佳的材料的组合的一个例子。如上所述,在核和壳为硫族化物钙钛矿的情况下,核和壳的界面缺陷降低,并且能够期待高发光效率。

[0238] 图9是表示实施例的色转换粒子中的壳/核/壳的能带对齐的图。纵轴的能量的原点设为真空能级。关于核和壳的物性值,参考文献"Y.Nishigaki et al.,Sol.RRL 1900555(2020).”、文献"K.Hanzawa et al.,J.Am.Chem.Soc.141,5343(2019).”,根据其他实验结果报告综合决定。

[0239] 如图9所示,关于实施例中的壳和核的能带对齐,核的E_c低于壳的E_c,核的E_v高于壳的E_v,因此成为Type I。因此,在实施例的构成中,期待通过壳吸收激发光,被激发的载流子向核移动而复合,从而进行核发光。另外,在实施例中,由于壳的带隙E_g大于核的带隙E_g,所以也期待壳中的再吸收损失的抑制。

[0240] 在实施例中,关于色转换粒子的吸光和发光,使用软件(SCAPS-1D)进行一维模拟。图10是表示实施例的模拟的结果的图。图10的各图的横轴分别表示色转换粒子中的直径方向的一维位置。

[0241] 在模拟中,核的直径设定为20nm,壳的厚度设定为50nm。另外,激发光的波长设定为450nm的蓝色光,设定为激发光以照度100mW/cm^2从单侧(图的左侧)入射。

[0242] 图10的(a)表示色转换粒子的E_c分布曲线,图10的(b)表示色转换粒子的E_v分布曲线。纵轴的能量以费米能E_F为基准。

[0243] 在图10的(a)中,核的范围(横轴的值为50nm-70nm的范围)的E_c低于壳的范围的E_c。

另外,在图10的(b)中,核的范围的E_v高于壳的范围的E_v。并且,图10的(a)、(b)的分布曲线与图9所示的能带对齐良好地一致。

[0244] 图10的(c)表示色转换粒子的载流子浓度分布曲线。图10的(c)的实线表示电子的分布曲线,图10的(c)的虚线表示空穴的分布曲线。

[0245] 在图10的(c)中,核的范围(横轴的值为50nm-70nm的范围)的载流子密度高于壳的范围。因此,根据图10的(c)可知,通过由壳吸收的光而激发的载流子有效地移动至核并被封入核。

[0246] 图10的(d)表示载流子的生成速率和复合速率。图10的(d)的虚线表示载流子的生成速率的分布曲线,图10的(d)的实线表示载流子的复合速率的分布曲线。

[0247] 如图10的(d)所示,载流子的生成速率在激发光入射的图中左侧最高。另外,由于硫族化物钙钛矿的光吸收系数非常大,所以载流子的生成速率随着向图中右侧前进而急剧降低。可知基于光吸收的载流子激发其大部分发生在0nm-50nm的壳的范围内。

[0248] 另一方面,载流子的复合速率在核的范围(横轴的值为50nm-70nm的范围)内显示高的值,在壳的范围内,值大致为零。即,由载流子的复合引起的发光几乎都是由移动到核的光激发载流子所引起的。

[0249] 因此,根据模拟的结果可知,有效地发生了光激发载流子从壳向核的输送和光激发载流子在核中的封闭。

[0250] 另外,基于上述"Y.Nishigaki et al.,Sol.RRL 1900555(2020).”所示的$BaZrS_3$和$SrZrS_3$的光学系数,分别计算$BaZrS_3$和$SrZrS_3$的光吸收系数和$BaZrS_3$的PL(Photoluminescence)发光峰。

[0251] 图11是表示$BaZrS_3$和$SrZrS_3$的光吸收系数和$BaZrS_3$的PL发光光谱的各分布曲线的图。图11的横轴表示波长。

[0252] 作为核的材料的$BaZrS_3$的PL发光光谱(图11中实线)表示半峰宽为约30nm的尖锐的发光峰。这是因为硫族化物钙钛矿的吸收边(带边附近的光吸收系数的上升)非常陡峭。

[0253] 另外,图11的单点划线表示$BaZrS_3$的光吸收系数的分布曲线,图11的虚线表示$SrZrS_3$的光吸收系数的分布曲线。在这些光吸收系数的分布曲线的下摆部分与PL发光光谱的分布曲线重叠的区域中,发光能够被再吸收。

[0254] 即,可知如果仅利用作为核的材料的$BaZrS_3$进行色转换,则发光能够被再吸收。因此,在$BaZrS_3$的核的情况下,如果为了获得吸光度而增大粒径,则再吸收也变大,因此吸光度的大小与再吸收的损失处于此消彼长的关系。

[0255] 另一方面,$SrZrS_3$的光吸收系数的分布曲线与$BaZrS_3$的PL发光光谱的分布曲线的下摆部分几乎不重叠。因此,可知在对$BaZrS_3$的核应用$SrZrS_3$的壳的情况下,壳中的再吸收几乎不发生。

[0256] 在实施例中,将色转换粒子设为核壳结构,并且激发光的吸光度通过$SrZrS_3$获得,$SrZrS_3$是具有比作为核的$BaZrS_3$的带隙大的壳材料。因此,在实施例的构成中,能够在不增加再吸收损失的情况下增厚壳而获得吸光度。

[0257] 图12是表示实施例和比较例中的核和壳的材料的组合与能带对齐的类型和斯托克斯位移的显现的对应关系的图。在图12中,对于将$SrZrS_3$、$BaZrS_3$、$SrHfS_3$、$BaHfS_3$这4种材料应用于核和壳的材料的情况下的16个组合(4×4=16),将能带对齐的类型和斯托克斯位

移的显现的有无分别建立关联而示出。

[0258] 在图12中,显现出斯托克斯位移的材料的组合(Yes)为实施例,未显现出斯托克斯位移的材料的组合(No)为比较例。在此,在图12中,在核与壳为相同的材料的情况下,能带对齐的类型均为扁平(Flat),在这些情况下均不显现斯托克斯位移。

[0259] 在图12中,在核的材料为$SrZrS_3$、壳的材料为$BaZrS_3$的情况下,能带对齐的类型为Inverse Type I,在该组合中不显现斯托克斯位移。另一方面,在核的材料为$SrZrS_3$、壳的材料为$SrHfS_3$或$BaHfS_3$的情况下,能带对齐的类型均为Type II,在它们的组合中均显现斯托克斯位移。

[0260] 在图12中,在核的材料为$BaZrS_3$、壳的材料为$SrZrS_3$的情况下,能带对齐的类型为Type I。另外,在核的材料为$BaZrS_3$、壳的材料为$SrHfS_3$或$BaHfS_3$的情况下,能带对齐的类型均为Type II。在这些组合中均显现出斯托克斯位移。

[0261] 在图12中,在核的材料为$SrHfS_3$、壳的材料为$SrZrS_3$或$BaZrS_3$的情况下,能带对齐的类型均为Type II,在它们的组合中均显现出斯托克斯位移。另一方面,在核的材料为$SrHfS_3$、壳的材料为$BaHfS_3$的情况下,能带对齐的类型为Inverse Type I,在该组合中不显现出斯托克斯位移。

[0262] 在图12中,在核的材料为$BaHfS_3$、壳的材料为$SrZrS_3$或$BaZrS_3$的情况下,能带对齐的类型均为Type II。另外,在核的材料为$BaHfS_3$、壳的材料为$SrHfS_3$的情况下,能带对齐的类型为Type I。在这些组合中均显现出斯托克斯位移。

[0263] 需要说明的是,在核的材料为$BaZrS_3$、壳的材料为$SrZrS_3$的情况下、以及核的材料为$BaHfS_3$、壳的材料为$SrHfS_3$的情况下,由于能带对齐的类型为Type I,所以能够得到发光特性特别优异的色转换粒子。

[0264] 如上所述,对本发明的实施方式进行了说明,但实施方式是作为一个例子而提示的,并不意图限定本发明的范围。实施方式可以以上述以外的各种方式实施,在不脱离本发明的主旨的范围内可以进行各种省略、置换、变更等。实施方式及其变形包含在本发明的范围和主旨中,并且权利要求书所记载的发明及其等同物也包含在本发明的范围和主旨中。

[0265] 另外,本申请主张基于2020年11月25日申请的日本专利申请2020-195173号的优先权,将日本专利申请2020-195173号的全部内容援引于本申请中。

[0266] 附图标记说明

[0267] 10…色转换粒子

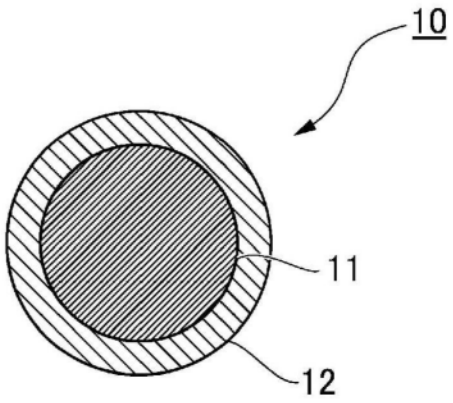
[0268] 11…核

[0269] 12、12a、12b…壳

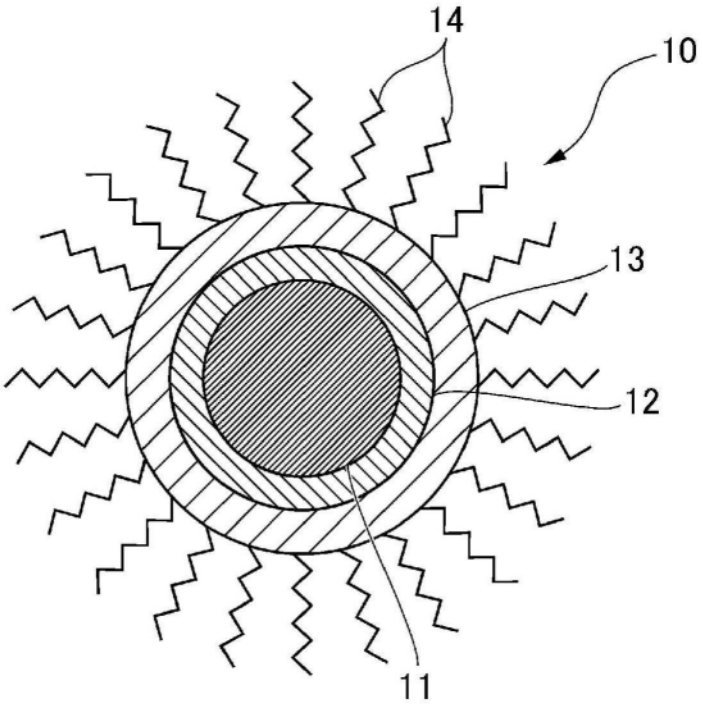
[0270] 13…外壳

[0271] 14…配体

[0272] 16…空隙



(a)



(b)

图1

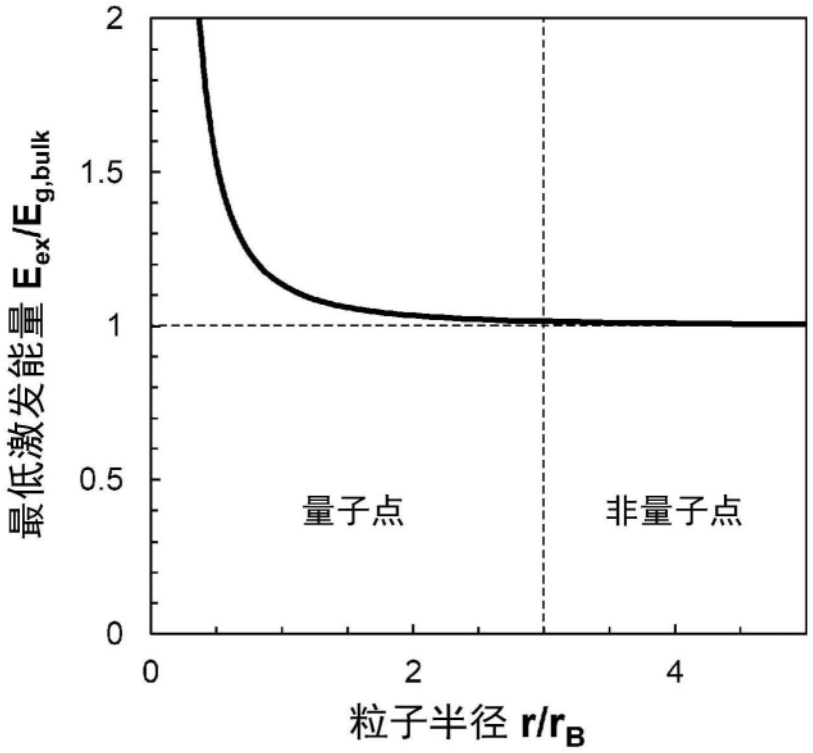

最低激发能量 $E_{ex}/E_{g,bulk}$
2
1.5
1
0.5
0
量子点
非量子点
0
2
4
粒子半径 r/r_B

图2

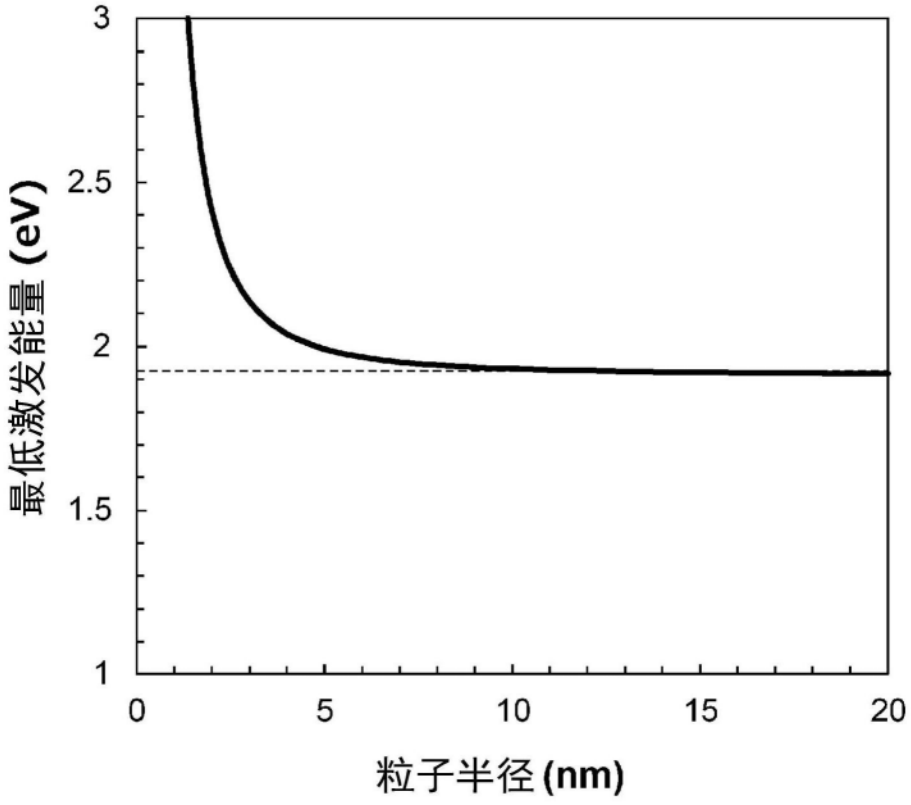

最低激发能量 (eV)
3
2.5
2
1.5
1
0
5
10
15
20
粒子半径 (nm)

图3

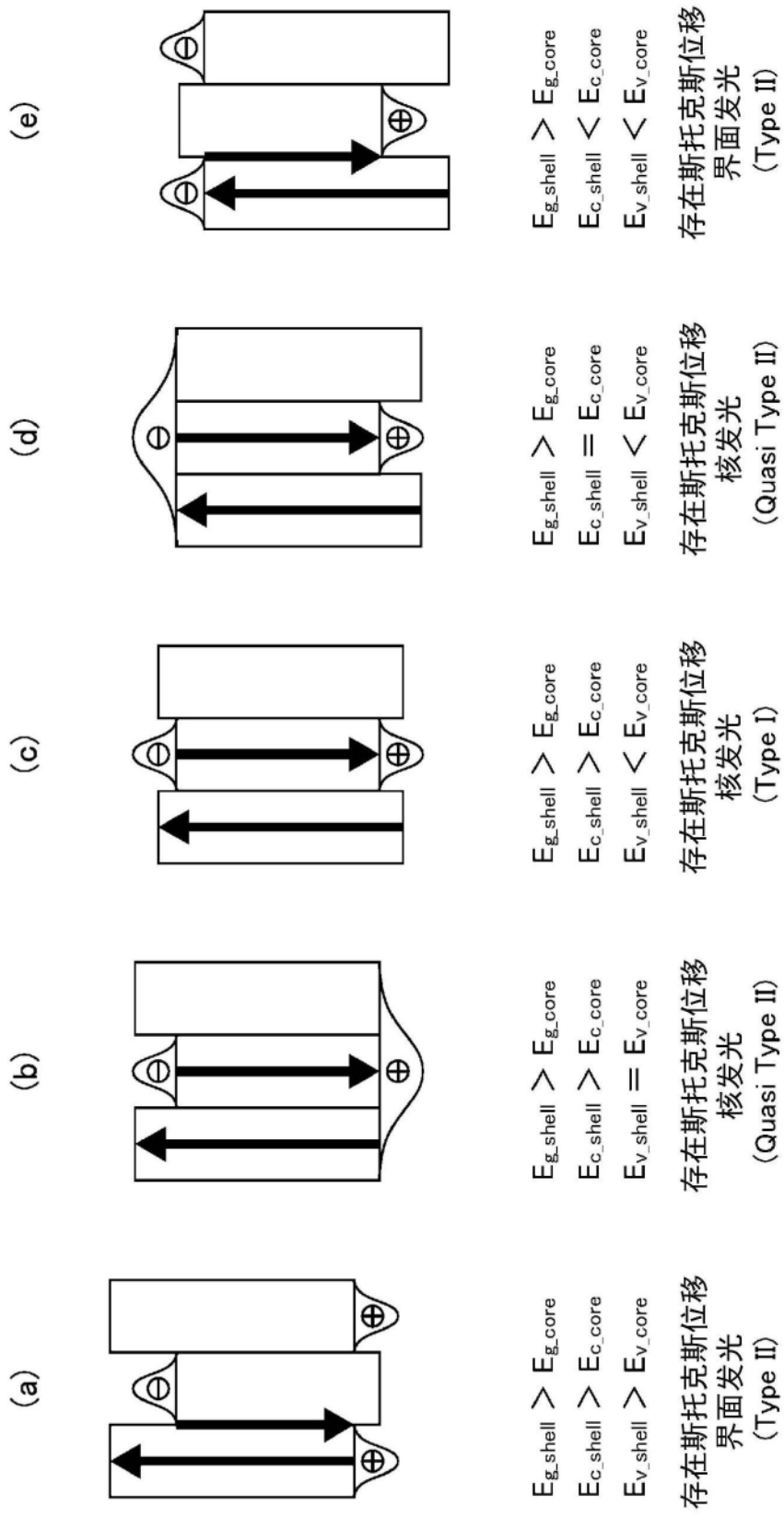

(a)
$E_{g_shell} > E_{g_core}$
$E_{c_shell} > E_{c_core}$
$E_{v_shell} > E_{v_core}$
存在斯托克斯位移
界面发光
(Type II)
(b)
$E_{g_shell} > E_{g_core}$
$E_{c_shell} > E_{c_core}$
$E_{v_shell} = E_{v_core}$
存在斯托克斯位移
核发光
(Quasi Type II)
(c)
$E_{g_shell} > E_{g_core}$
$E_{c_shell} > E_{c_core}$
$E_{v_shell} < E_{v_core}$
存在斯托克斯位移
核发光
(Type I)
(d)
$E_{g_shell} > E_{g_core}$
$E_{c_shell} = E_{c_core}$
$E_{v_shell} < E_{v_core}$
存在斯托克斯位移
核发光
(Quasi Type II)
(e)
$E_{g_shell} > E_{g_core}$
$E_{c_shell} < E_{c_core}$
$E_{v_shell} < E_{v_core}$
存在斯托克斯位移
界面发光
(Type II)

图4

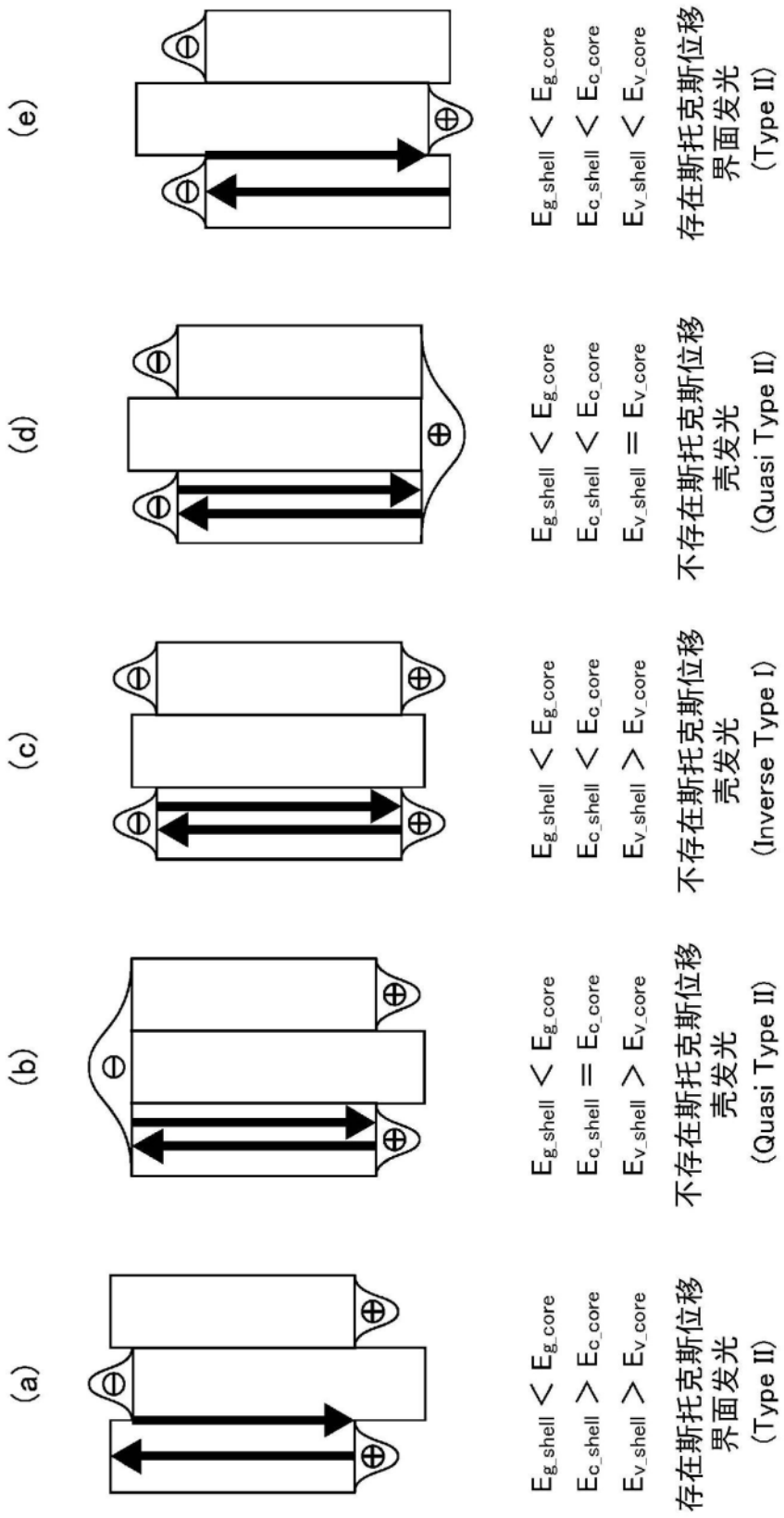

(a)
$E_{g_shell} < E_{g_core}$
$E_{c_shell} > E_{c_core}$
$E_{v_shell} > E_{v_core}$
存在斯托克斯位移界面发光
(Type II)
(b)
$E_{g_shell} < E_{g_core}$
$E_{c_shell} = E_{c_core}$
$E_{v_shell} > E_{v_core}$
不存在斯托克斯位移壳发光
(Quasi Type II)
(c)
$E_{g_shell} < E_{g_core}$
$E_{c_shell} < E_{c_core}$
$E_{v_shell} > E_{v_core}$
不存在斯托克斯位移壳发光
(Inverse Type I)
(d)
$E_{g_shell} < E_{g_core}$
$E_{c_shell} < E_{c_core}$
$E_{v_shell} = E_{v_core}$
不存在斯托克斯位移壳发光
(Quasi Type II)
(e)
$E_{g_shell} < E_{g_core}$
$E_{c_shell} < E_{c_core}$
$E_{v_shell} < E_{v_core}$
存在斯托克斯位移界面发光
(Type II)

图5

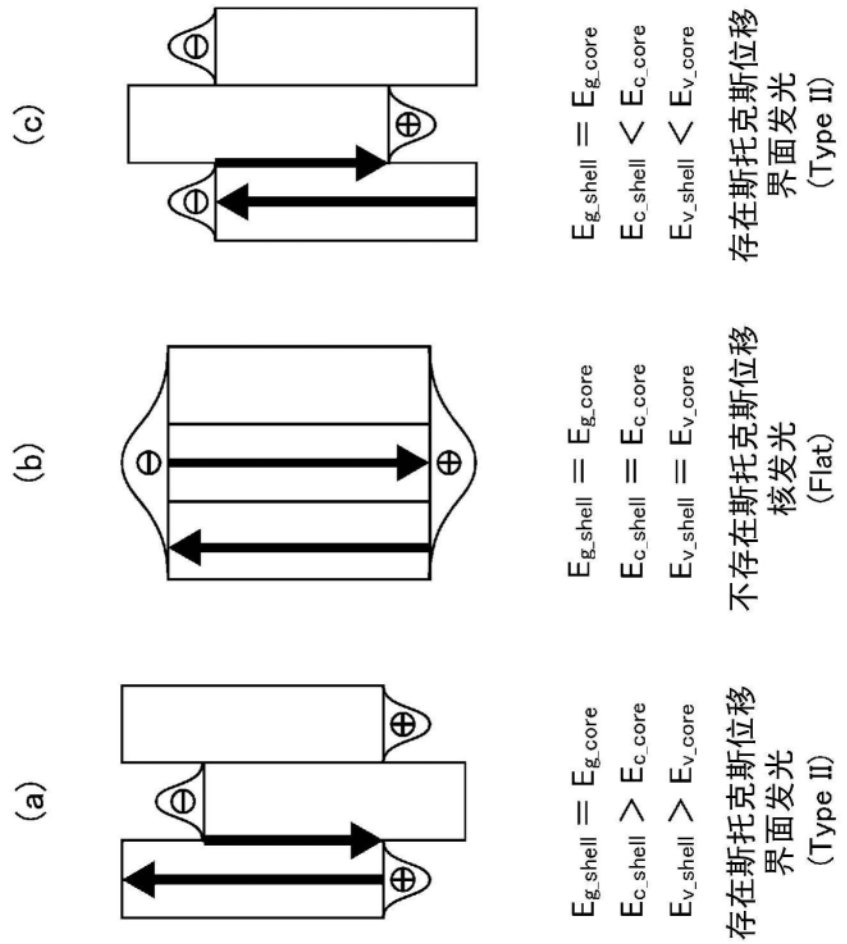

(c)
(b)
(a)
$E_{g_shell} = E_{g_core}$
$E_{c_shell} < E_{c_core}$
$E_{v_shell} < E_{v_core}$
存在斯托克斯位移
界面发光
(Type II)
$E_{g_shell} = E_{g_core}$
$E_{c_shell} = E_{c_core}$
$E_{v_shell} = E_{v_core}$
不存在斯托克斯位移
核发光
(Flat)
$E_{g_shell} = E_{g_core}$
$E_{c_shell} > E_{c_core}$
$E_{v_shell} > E_{v_core}$
存在斯托克斯位移
界面发光
(Type II)

图6

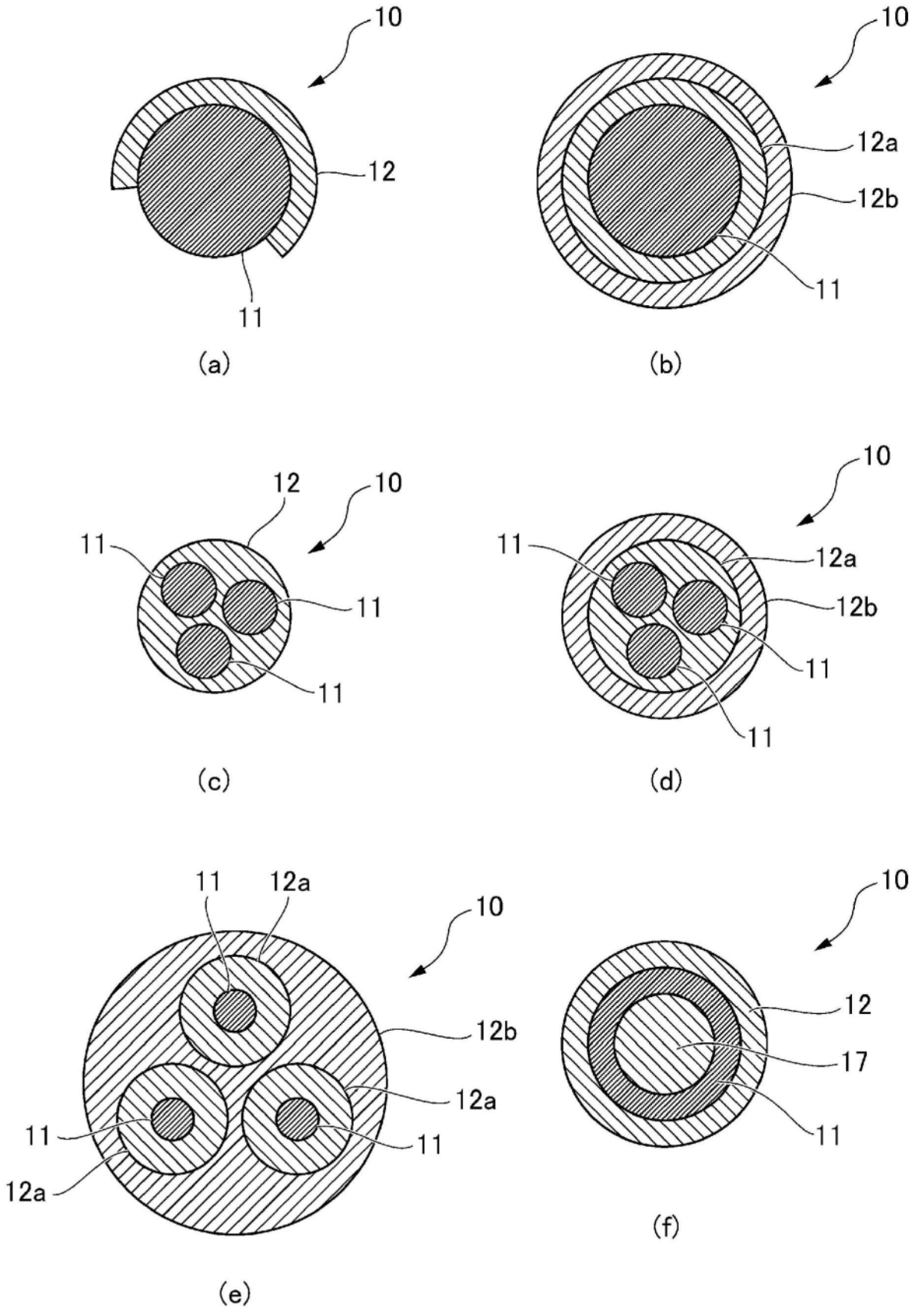
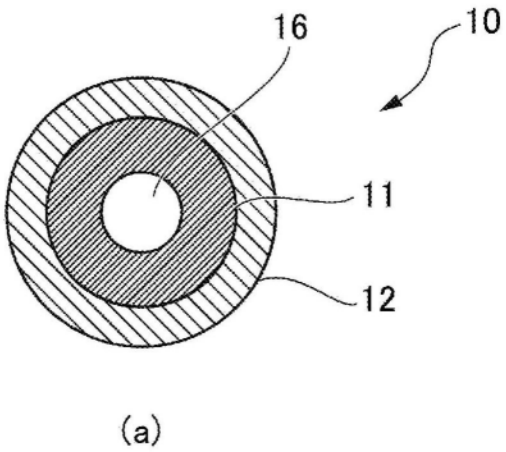
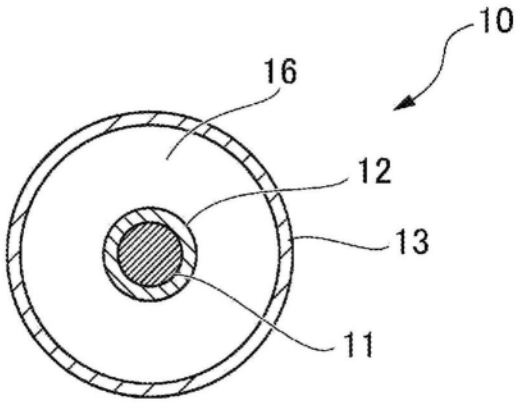

10
12
11
(a)
10
12a
12b
11
(b)
12
10
11
11
11
(c)
10
11
12a
12b
11
11
(d)
11
12a
10
12b
12a
11
11
12a
(e)
10
12
17
11
(f)

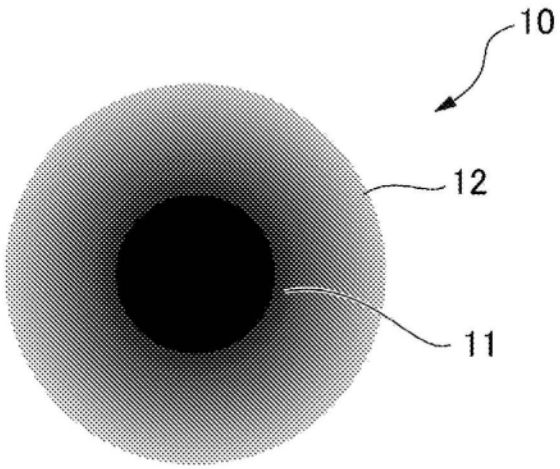
图7



(a)



(b)



(c)

图8

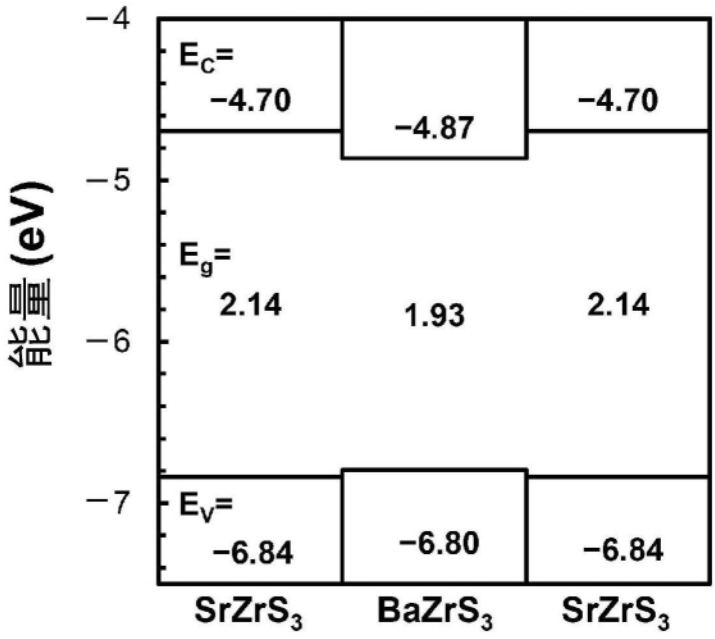

−4
−5
−6
−7
能量 (eV)
E_C=
−4.70
−4.87
−4.70
E_g=
2.14
1.93
2.14
E_V=
−6.84
−6.80
−6.84
$SrZrS_3$
$BaZrS_3$
$SrZrS_3$

图9

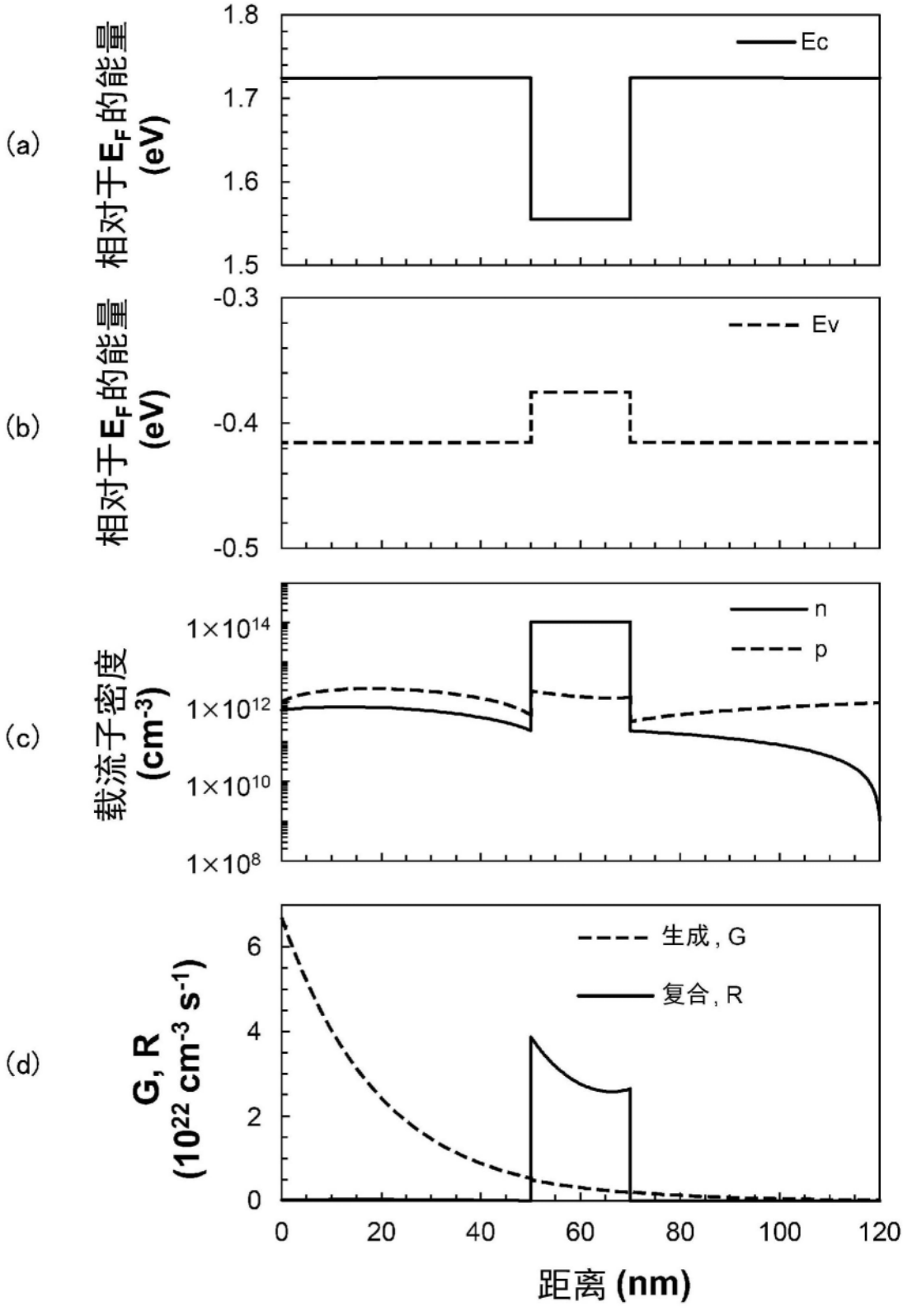

(a)
相对于E_F的能量 (eV)
1.8
1.7
1.6
1.5
Ec
(b)
相对于E_F的能量 (eV)
-0.3
-0.4
-0.5
Ev
(c)
载流子密度 (cm^{-3})
1×10^{14}
1×10^{12}
1×10^{10}
1×10^{8}
n
p
(d)
G, R (10^{22} cm^{-3} s^{-1})
6
4
2
0
生成, G
复合, R
0
20
40
60
80
100
120
距离 (nm)

图10

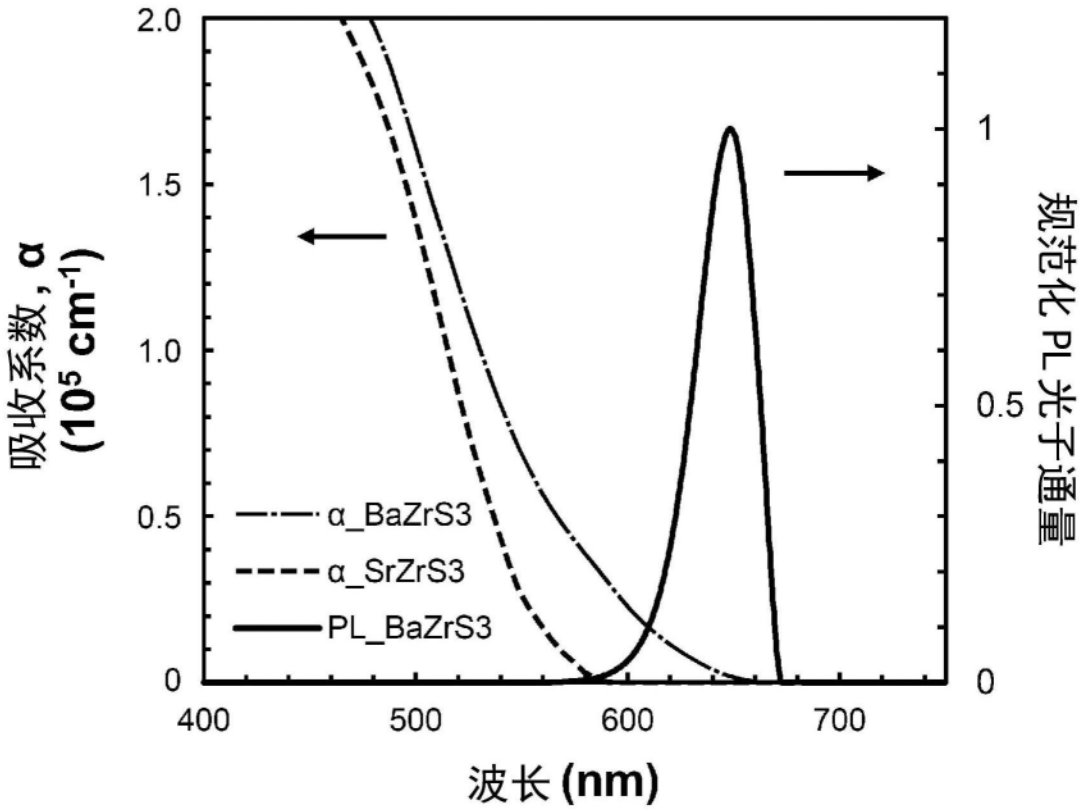

2.0
1.5
1.0
0.5
0
吸收系数，α
(10^5 cm^-1)
α_BaZrS3
α_SrZrS3
PL_BaZrS3
400
500
600
700
波长 (nm)
1
0.5
0
规范化 PL 光子通量

图11

核	壳	类型	显现斯托克斯位移	相应的附图
$SrZrS_3$	$SrZrS_3$	Flat	No	图6(b)
	$BaZrS_3$	Inverse Type I	No	图5(c)
	$SrHfS_3$	Type II	Yes	图4(a)
	$BaHfS_3$	Type II	Yes	图5(a)
$BaZrS_3$	$SrZrS_3$	Type I	Yes	图4(c)
	$BaZrS_3$	Flat	No	图6(b)
	$SrHfS_3$	Type II	Yes	图4(a)
	$BaHfS_3$	Type II	Yes	图4(a)
$SrHfS_3$	$SrZrS_3$	Type II	Yes	图5(e)
	$BaZrS_3$	Type II	Yes	图5(e)
	$SrHfS_3$	Flat	No	图6(b)
	$BaHfS_3$	Inverse Type I	No	图5(c)
$BaHfS_3$	$SrZrS_3$	Type II	Yes	图4(e)
	$BaZrS_3$	Type II	Yes	图5(e)
	$SrHfS_3$	Type I	Yes	图4(c)
	$BaHfS_3$	Flat	No	图6(b)

图12