

文章编号: 1001-9014(2010)06-0427-04

三基色量子点的制备与白光的实现

乐 阳, 葛美英, 孙 艳, 陈 鑫, 戴 宁

(中国科学院上海技术物理研究所 红外物理国家重点实验室, 上海 200083)

摘要: 采用化学溶液方法, 以乙基黄原酸盐作为壳层前驱体, 制备了红绿蓝三色发光的 CdSe/ZnS 核壳量子点. 以乙基黄原酸锌为前驱体形成 ZnS 壳层包覆 CdSe 核量子点, 通过调节反应温度与反应气氛等条件获得了发绿光 (542nm) 及蓝光 (483nm) 的核壳量子点. 以乙基黄原酸镉和乙基黄原酸锌分别作为壳层 CdS 及 ZnS 的前驱体制备了发红光 (612nm) CdSe/CdS/ZnS 核/多壳结构量子点. 紫外-可见吸收光谱、荧光光谱及透射电镜研究结果表明, 通过条件调节, 温度较低时 (约 230°C) 注入乙基黄原酸锌后量子点发光峰出现红移, 而温度较高时 (约 260°C) 则发生蓝移. 通过不同发光颜色的量子点的混合实现了三基色白光.

关键词: 硒化镉; 半导体量子点; 核壳纳米结构; 白光 LED

中图分类号: TN312+.8 **文献标识码:** A

PREPARATION OF TRICHROMATIC QUANTUM DOTS: SOURCE OF WHITE LIGHT

YUE Yang, GE Mei-Ying, SUN Yan, CHEN Xin, DAI Ning

(National Laboratory for Infrared Physics, Shanghai Institute of Technical Physics
Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200083, China)

Abstract: Based on chemical solution-process method, red, green, and blue-luminescent CdSe/ZnS semiconductor core/shell quantum dots were successfully prepared by utilizing ethylxanthates as precursors of shell layers. Green-luminescent (542nm) and blue-luminescent (483nm) core/shell quantum dots were synthesized by capping the CdSe core quantum dots with ZnS shell layers from zinc ethylxanthate precursors and manipulating reaction temperature with the presence of oxygen. The red color (612nm) CdSe/CdS/ZnS core/multishelled quantum dots were prepared by capping of CdS and ZnS shell layers from cadmium ethylxanthate and zinc ethylxanthate precursors. Results from UV-vis absorption spectra, photoluminescence spectra and transmission electron microscopy (TEM) indicated that the emission red-shifted if the ZnS capping of CdSe dots is processed at a lower temperature (about 230 °C), while blue-shifted at a higher temperature (about 260 °C). Trichromatic white light was obtained via mixing of red, green, and blue-luminescent quantum dots.

Key words: CdSe; semiconductor quantum dots; core/shell nanostructure; white LED

引言

作为第四代光源的新型固体冷光源, 白光发光二极管 (white light emitting diode, WLED) 具有低阈值电压、高亮度、低能耗、长寿命、结构紧凑、体积小、重量轻、响应快、无辐射、无污染以及多色发光等优点^[1]. 最近十几年以来, II-VI 族半导体量子点如 CdSe^[2,3], 具有发光波长几乎覆盖整个可见光波段、荧光峰的半峰宽较窄 (一般在 20~30nm 左右)、在包覆宽禁带的同族量子点如 ZnS 或 CdS 后, 荧光效

率可以提高到 60%~80%, 且抗荧光衰退能力有极大的提高等优点^[4]. 此外, II-VI 族半导体溶胶量子点在器件制备方面更加灵活、价格低廉, 使其成为量子点白光 LED 器件的极佳备选材料^[5]. 和传统的稀土离子白光 LED 相比, 三基色白光 LED 的一个重要特点是平均演色指数较高. 直到 2006 年, Li 等才首次利用发蓝光 (490nm)、绿光 (540nm) 和红光 (618nm) 的 CdSe/ZnS 核壳量子点制备了三基色白光 LED^[6]. 之后 Anikeeva 等采用发蓝光的 ZnCdS 合金量子点 (440nm)、发绿光的 ZnSe/CdSe/ZnS 量子

收稿日期: 2009-11-24, 修回日期: 2010-05-26

Received date: 2009-11-24, revised date: 2010-05-26

基金项目: 国家重点基础研究发展计划 (2010CB933700); 上海市纳米专项 (0752nm016)

作者简介: 乐 阳 (1983-), 男, 湖北浠水人, 博士研究生, 研究方向为纳米材料合成与应用, E-mail: bionano@tom.com.

点(540nm)、发红光的 CdSe/ZnS 量子点(620nm)^[7],并改善工艺实现复合单层发光(mixed-monolayer emission)获得了外量子效率更高的白光 LED.然而,发蓝光的 ZnCdS 合金量子点和发绿光的 ZnSe/CdSe/ZnS 量子点的合成条件较为苛刻,操作复杂,成本较高.

利用单源前驱体乙基黄原酸镉和乙基黄原酸锌作为包覆层 CdS 和 ZnS 的前驱体,乙基黄原酸盐的低温裂解特性以及单源前驱体有利于原料配比的控制从而减少杂质的引入.我们在之前的工作中已经成功合成发红光的 CdSe/CdS/ZnS(612nm)核/多壳量子点^[8].在制备包覆 ZnS 壳层的发绿光(542nm)的量子点基础上,相似条件下仅改变反应温度便可获得发蓝光(483nm)的量子点.三色量子点中发红光的 CdSe/CdS/ZnS 量子点的荧光效率约为 50%,半峰全宽为 30nm 左右,而发蓝光及发绿光量子点的荧光效率大约为 15% 左右,半峰全宽为 40~50nm,但所有量子点都具有极强抗荧光衰退能力.然后,通过三种不同发光颜色的量子点的按比例混合,成功实现了三基色光致白光.

1 实验

1.1 试剂与仪器

试剂:氧化镉(CdO, 99.5%)、硒粉(Se, 99.99%)、三正辛基氧化磷(TOPO, 90%)、双辛胺(DOA, 98%)和油胺(oleamine, 70%)购自 Aldrich 化学试剂公司.十八碳烯(ODE, 90%)、硫粉(S, 99.999%)、二水合环己烷丁酸锌、十八胺(ODA, 90%)购自 Acros Organics 公司.三正丁基磷(TBP)购自东京化成(TCI)公司.硬脂酸钾、乙基黄原酸钾、氯化镉、氯化锌购自国药集团上海化学试剂公司.硬脂酸镉(Cd(SA)₂)、硬脂酸锌(Zn(SA)₂)、乙基黄原酸镉(Cd(ex)₂)、乙基黄原酸锌(Zn(ex)₂)均为自制.

Lambda 2S 紫外可见分光光度计(Perkin Elemer Inc.)用于吸收光谱的测量,FS-1 荧光分光光度计(Instruments Scinco)用于荧光光谱的测量,JEM 2010F 透射电子显微镜(JEOL Inc.)用于观察样品形貌.

1.2 实验操作

CdSe 核与发红光的 CdSe/CdS/ZnS(612nm)核/多壳量子点的制备请见之前的报道^[8].混合气氛下发蓝绿光量子点的制备,典型操作如下:取约 5×10^{-5} mmol CdSe 的核样品(对应第一吸收峰约

516nm,直径约 2.5nm),注入装有 4mL 十八碳烯、2mL 油胺的三口瓶中.通氩气 5 分钟后,关闭进气阀,将三口瓶加热到 260℃ 后,慢慢滴入含有 0.01mmol 乙基黄原酸镉、0.03mmol 的二水合环己烷丁酸锌、0.5mL 油胺、0.5mL 油酸、1.5mL 十八碳烯的 ZnS 包覆层前驱体溶液.退火 30 分钟,得到发蓝光的量子点.降低反应温度到 230℃,在相同条件下,得到发光峰在 542nm 发绿光的 CdSe/ZnS 核壳结构量子点.将溶于氯仿中的发红光、绿光、蓝光的三色量子点按照摩尔比 1:3:15 的比率混合即可得到三基色量子点光致白光.

2 结果与讨论

将空气中稳定的乙基黄原酸镉和乙基黄原酸锌作为包覆层 CdS 和 ZnS 的前驱体,在非络合性溶剂 ODE 中成功地合成 CdSe/CdS/ZnS 核多壳量子点^[8].发现 CdSe/CdS/ZnS 核多壳量子点在壳层包覆时,往往伴随着很快的发光红移.通常基于此过程能获得发光峰在 560nm 以上的量子点,文中用到的红光量子点就是有这种 CdSe/CdS/ZnS 核/多壳结构.

通常,制备获得的 CdSe 量子点在高温含氧的气氛下,由于表面 CdSe 分子发生氧化反应在溶液中生成 Cd²⁺与 SeO₂,使得量子点的有效半径减小,因而出现发光蓝移^[9].如图 1 所示,A 对应 CdSe 核;B 对应升高温度后,注入 ZnS 前驱体前的 CdSe 样品;C、D、E 分别对应 260℃ 下,注入 0.5mL,1.5mL 及 3.0mL 的 ZnS 前驱体溶液的样品;F 对应 230℃ 下,注入 3.0mL 的 ZnS 前驱体溶液的样品.制备 CdSe 量子点及其核壳结构在温度 230℃,有部分氧气存在时,CdSe 量子点发光峰从 534nm(图 1 中光谱 A)蓝移到 518nm(图 1 中光谱 B).此时,再注入 1.5mL 的 ZnS 壳层前驱体乙基黄原酸镉液溶液后,获得的荧光峰会红移到 542nm.而在完全注入 3.0mL 的 ZnS 壳层前驱体溶液后所获得的量子点的荧光峰最终红移到约 560nm(图 1 中光谱 F).因此认为在较低的温度下,系统中残存的氧气对 ZnS 包覆过程产生的影响极小.然而,当我们在相似的过程中把反应温度提高到 260℃,所产生的结果与 230℃ 时的情况相反.同样注入 3.0mL 的 ZnS 壳层的前驱体溶液,量子点样品的荧光峰在注入过程逐渐蓝移.随着注入乙基黄原酸镉前驱体溶液的增多,样品荧光峰蓝移越大;而在注入相同 3.0mL 的 ZnS 壳层前驱体液后,与 E 对应样品的荧光峰蓝移到 483nm(如图 1 中

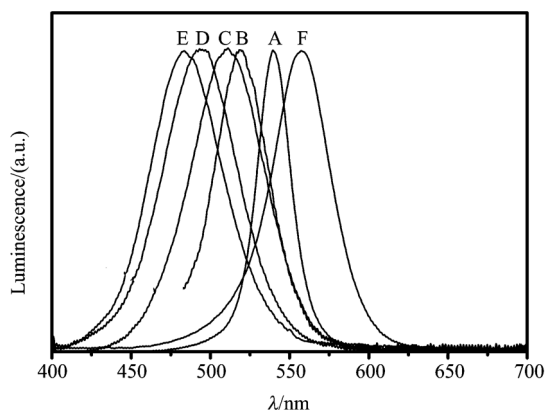


图1 在混合气氛下,ZnS 包覆 CdSe 核量子点的荧光光谱
Fig. 1 Photoluminescence spectra of CdSe quantum dots capped with ZnS in mixed gas

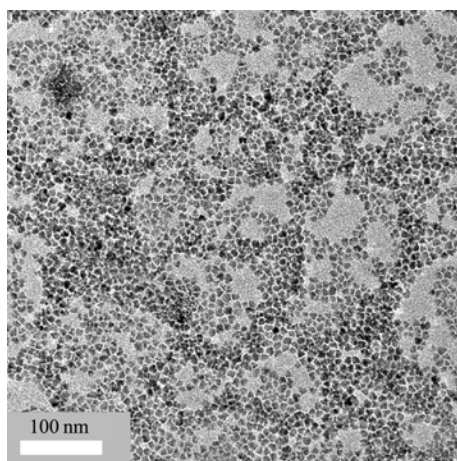


图2 与图1 荧光光谱 E 对应的蓝光量子点 TEM 图
Fig. 2 TEM image of blue quantum dots responded with PL curve E in Fig. 1

光谱 D 到 E 所示). 透射电镜 (TEM) (如图 2 所示) 显示荧光峰在 483nm 发蓝光的量子点尺寸约 $10\text{nm} \pm 2\text{nm}$, 形状不是很规则. 通常在氩气等惰性气体气氛下, 同样的 CdSe 量子点包覆 5 层 ZnS 后, 大小应该在 5nm 到 6nm 之间. 显然在氧气存在的环境下, 与图 1 的 A 到 B 对应的升温过程中, CdSe 量子点发生了氧化反应.

CdSe 量子点在氧气存在条件下, 温度较高时大部分量子点尺寸变小, 甚至可能会有部分量子点完全降解, 以游离 Cd^{2+} 离子, 或以氧化物的形式存在. 在较高温度下, 加入含有油酸的 ZnS 前驱体溶液后, 与 CdSe 量子点掺 Zn 形成 $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Se}$ 三元合金量子点类似^[10,11], ZnS 前驱体溶液中含有的 Zn^{2+} 以扩散的方式进入氧化后变小的 CdSe 量子点. 因而注入的 ZnS 前驱体溶液越多, 扩散的 Zn^{2+} 越多, 对应的

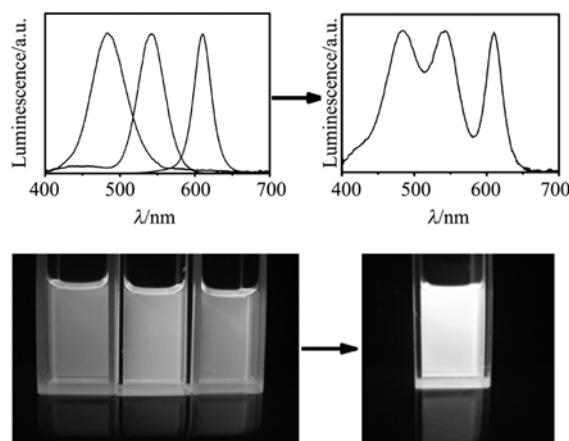


图3 混合前后三色量子点荧光光谱及紫外灯下荧光图
Fig. 3 PL spectra and PL images of trichromatic quantum dots under UV lamp before and after blend

量子点荧光峰波长越短, 最后形成稳定的核里为 CdSe 而核外为 ZnS, 组渐进变化的核壳合金量子点^[12]. 而在温度较低时, Zn^{2+} 没有足够的能量扩散到 CdSe 量子点内部, 只能在表面外延生长, 形成 CdSe/ZnS 核壳结构量子点, 对应的发光峰随着 ZnS 壳层的包覆而发生红移.

在获得发红光 (612nm)、绿光 (542nm)、蓝光 (483nm) 三基色的量子点后, 按摩尔比 1:3:15 混合即可得到白光. 在紫外灯 (SB-100PC 高强紫外固化灯 (Spectronics Corporation)) 下, 发红、绿、蓝三种颜色的荧光的量子点的荧光照片及混合后的白色混合液荧光照片如图 3 所示, 上半部分是与荧光照片对应的量子点分立荧光光谱与混合后白光的荧光光谱, 激发光波长设为 365nm. 从图 3 可以看出, 以乙基黄原酸盐为前驱体合成的 CdSe 基核/壳量子点, 按照不同发光波长进行配比后, 能成功地获得光致白光. 结合其发光波长、制备简单且在器件构筑总对衬底的无选择性等特点将成为三基色白光 LED 器件极佳的发光材料.

3 结论

提出了一种实现三基色白光的方法, 以乙基黄原酸锌为前驱体, 通过改变反应气氛及反应温度, 实现了发蓝光与绿光量子点的合成. 在有氧条件下, 温度较高时 (260℃) CdSe 量子点与 ZnS 前驱体形成四元合金而发蓝光, 而在温度较低时 (230℃), CdSe 量子点与 ZnS 前驱体形成 CdSe/ZnS 核壳量子点而发绿光. 再加上红光 CdSe/CdS/ZnS 核多壳量子点, 即可作为极佳的发光材料用于三基色白光 LED 的构筑. 这种方法具有低成本、低毒性、原料稳定、操作简

单安全等优点,可用于大批量合成,为制备白光 LED 器件提供材料基础。

REFERENCES

- [1] Bergh A, Craford G, Duggal A, *et al.* The promise and challenge of solid-state lighting[J]. *Physics Today*, 2001, **54**(12):42—47.
- [2] Alivisatos A P. Semiconductor clusters, nanocrystals, and quantum dots[J]. *Science*, 1996, **271**(5251):933—937.
- [3] Murray C B, Norris D J, Bawendi M G. Synthesis and characterization of nearly monodisperse CdE (E = sulfur, selenium, tellurium) semiconductor nanocrystallites[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 1993, **115**(19):8706—8715.
- [4] Hines M A, Guyot-Sionnest P. Synthesis and characterization of strongly luminescing ZnS-capped CdSe nanocrystals [J]. *The Journal of Physical Chemistry*, 1996, **100**(2):468—471.
- [5] Rogach A L, Gaponik N, Lupton J M, *et al.* Light-emitting diodes with semiconductor nanocrystals [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2008, **47**(35):6538—6549.
- [6] Li Y Q, Rizzo A, Cingolani R, *et al.* Bright white-light-emitting device from ternary nanocrystal composites[J]. *Advanced Materials*, 2006, **18**(19):2545—2548.
- [7] Anikeeva P O, Halpert J E, Bawendi M G, *et al.* Electroluminescence from a mixed red-green-blue colloidal quantum dot monolayer [J]. *Nano Letters*, 2007, **7**(8):2196—2200.
- [8] Yue Y, Ge M Y, Liu Y, *et al.* Highly stable CdSe/CdS/ZnS fluorophores in acidic environment: facile preparation and modification of core/shell/shell nanocrystals [J]. *Chemical research in Chinese universities*, 2010, accepted.
- [9] Cordero S R, Carson P J, Estrook R A, *et al.* Photo-activated luminescence of CdSe quantum dot monolayers [J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2000, **104**(51):12137—12142.
- [10] Zhong X H, Han M Y, Dong Z L, *et al.* Composition-tunable Zn_xCd_{1-x}Se nanocrystals with high luminescence and stability [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2003, **125**(28):8589—8594.
- [11] Sung Y M, Lee Y J, Park K S. Kinetic analysis for formation of Cd_{1-x}Zn_xSe solid-solution nanocrystals [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2006, **128**(19):9002—9003.
- [12] Bae W K, Cha K, Hur H, *et al.* Single-step synthesis of quantum dots with chemical composition gradients [J]. *Chemistry of Materials*, 2008, **20**(2):531—539.

(上接 423 页)

(5) 通过对光谱图像采用减背景方法和基于光谱通道的校正算法进行非均匀性校正,背景和非均匀性从 10% 左右可降低到 1% 以下。

以上结论对热红外高光谱系统的性能优化具有一定的指导意义。在目前的技术条件下,把以上改进措施综合应用,热红外高光谱系统的性能还可以进一步提高,并进入实际应用阶段。

REFERENCES

- [1] Lucey P G, Williams T J, Mignard M, *et al.* AHI: an airborne long wave infrared hyperspectral imager [J]. *Proceedings of SPIE*, 1998, **3431**:36—43.
- [2] Johnson W R, Hook S J, Mouroulis P Z, *et al.* QWEST: Quantum well infrared earth science testbed [J]. *Proceedings of SPIE*, 2008, **7086**:06-1-10.
- [3] Hackwell J A, Warren D W, Bongiovi R P, *et al.* LWIR/MWIR imaging hyperspectral sensor for airborne and ground-based remote sensing [J]. *Proceedings of SPIE*, 1996, **2819**:102—107.
- [4] Mouroulis P Z, Sellar R G, Wilson D W, *et al.* Optical design of a compact imaging spectrometer for planetary mineralogy [J]. *Optical Engineering*, 2007, **46**(6):063001-1-9.
- [5] Yokoyama K E, Harold Miller J, Hedman T, *et al.* NGST long-wave hyperspectral imaging spectrometer system characterization and calibration [J]. *Proceedings of SPIE*, 2003, **5159**:262—274.
- [6] Gat N, Subramanian S, Ross S, *et al.* Thermal infrared imaging spectrometer (TIRIS) status report [J]. *Proceedings of SPIE*, 1997, **3061**:284—291.
- [7] Whitbourn L B, Cudahy T J, Huntington J F, *et al.* Airborne and laboratory remote sensing application of the CSIRO CO₂ laser spectrometer 'MIRACO2LAS' [J]. *Proceedings of SPIE*, 1997, **3059**:109—118.
- [8] ZHANG Jing-Xian. Technology of low light and infrared imaging [M]. Beijing: Beijing Institute of Technology Press (张敬贤. 微光与红外成像技术. 北京:北京理工大学出版社), 1995.