



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 110993808 B

(45) 授权公告日 2022.09.13

(21) 申请号 201911196650.7

C01F 5/06 (2006.01)

(22) 申请日 2019.11.29

B82Y 10/00 (2011.01)

B82Y 30/00 (2011.01)

(65) 同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 110993808 A

(56) 对比文件

(43) 申请公布日 2020.04.10

CN 102496471 A, 2012.06.13

CN 109301074 A, 2019.02.01

(73) 专利权人 纳晶科技股份有限公司

CN 108198940 A, 2018.06.22

CN 103474574 A, 2013.12.25

地址 310052 浙江省杭州市滨江区长河街
道秋溢路428号3幢3楼

US 2019229153 A1, 2019.07.25

KR 101607478 B1, 2016.03.30

(72) 发明人 张振星

审查员 许金明

(51) Int. Cl.

H01L 51/50 (2006.01)

H01L 51/54 (2006.01)

C01G 9/02 (2006.01)

C01G 9/00 (2006.01)

C01F 7/30 (2022.01)

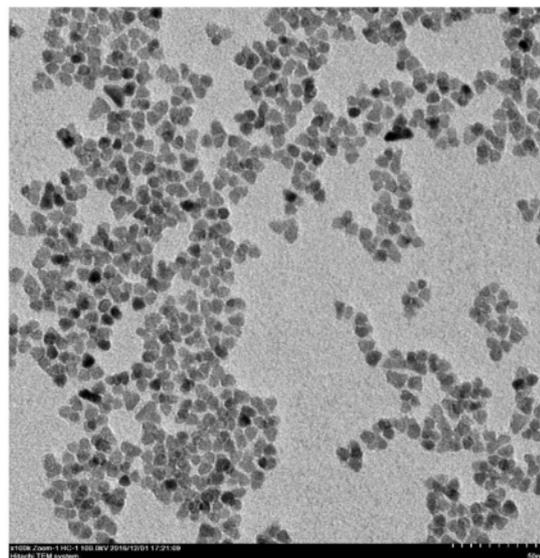
权利要求书2页 说明书9页 附图2页

(54) 发明名称

纳米晶、纳米晶组合物、发光装置及纳米晶的制备方法

(57) 摘要

本发明提供了一种纳米晶、组合物、发光装置和纳米晶的制备方法,该纳米晶包括核和壳,所述核为ZnMgO,所述壳为金属氧化物。通过设置金属氧化物的壳可以使得ZnMgO纳米晶和相邻材料接触时隔绝,减少了ZnMgO纳米晶表面对相邻材料的不良影响,从而提高其适用性。



1. 一种纳米晶,其特征在于,包括核和壳,所述核为ZnMgO,所述壳为金属氧化物。
2. 根据权利要求1所述的纳米晶,其特征在于,所述金属氧化物为氧化镁或者氧化铝。
3. 根据权利要求1所述的纳米晶,其特征在于,所述核的平均尺寸为3~5nm,所述壳的平均厚度为1~5nm。
4. 根据权利要求1~3任一项所述的纳米晶,其特征在于,所述纳米晶的平均尺寸小于20nm,所述纳米晶用作电子传输材料或者电子注入材料。
5. 一种纳米晶组合物,包括纳米晶,其特征在于,所述纳米晶为上述权利要求1~4任一项的纳米晶。
6. 一种发光装置,包括发光二极管,所述发光二极管发光层和电子功能层,所述电子功能层包括权利要求1~3任一项所述的纳米晶,所述纳米晶用作电子传输材料或者电子注入材料。
7. 一种纳米晶的制备方法,其特征在于,包括:

将锌盐、镁盐、极性溶剂混合,并在第一温度下溶解,得到第一溶液;准备碱性的醇溶液;将所述碱性的醇溶液和所述第一溶液混合并进行反应,得到ZnMgO纳米晶;

将所述ZnMgO纳米晶和油溶性配体进行配体交换反应,得到表面包覆有油溶性配体的改性ZnMgO纳米晶,将所述改性ZnMgO纳米晶溶解于第一非极性溶剂中得到改性ZnMgO纳米晶溶液;

将烷基醇、脂肪酸盐和所述改性ZnMgO纳米晶溶液混合,并在第二温度下溶解,升高至第三温度下反应,得到包含壳为金属氧化物的ZnMgO纳米晶的产物体系。
8. 根据权利要求7所述的纳米晶的制备方法,其特征在于,所述制备方法还包括,将所述壳为金属氧化物的ZnMgO纳米晶从所述产物体系中分离纯化出来并溶解于第二非极性溶剂中得到混合液,将所述混合液和醇溶性配体进行配体交换反应,得到醇溶性的壳为金属氧化物的ZnMgO纳米晶。
9. 根据权利要求8所述的纳米晶的制备方法,其特征在于,所述醇溶性配体包括羟基。
10. 根据权利要求9所述的纳米晶的制备方法,其特征在于,所述醇溶性配体为6-羟基己酸根。
11. 根据权利要求7~10任一项所述的纳米晶的制备方法,其特征在于,所述油溶性配体包括中长链烷基酸根。
12. 根据权利要求11所述的纳米晶的制备方法,其特征在于,中长链烷基酸根的碳主链的碳原子个数为6~8。
13. 根据权利要求7~10任一项所述的纳米晶的制备方法,其特征在于,所述锌盐选自硝酸锌及其水合物、硫酸锌及其水合物和氯化锌及其水合物组成的组中的一种或多种,所述镁盐选自硫酸镁及其水合物、氯化镁及其水合物、硝酸镁及其水合物组成的组中的一种或多种。
14. 根据权利要求7~10任一项所述的纳米晶的制备方法,其特征在于,所述烷基醇与所述脂肪酸盐的摩尔比为10:1~10:4。
15. 根据权利要求14所述的纳米晶的制备方法,其特征在于,所述烷基醇的碳主链的碳原子个数为10~18。
16. 根据权利要求7~10任一项所述的纳米晶的制备方法,其特征在于,所述脂肪酸盐

为脂肪酸镁或者脂肪酸铝。

17. 根据权利要求16所述的纳米晶的制备方法, 其特征在于, 所述脂肪酸盐的碳主链的碳原子个数为16~18。

18. 根据权利要求7~10任一项所述的纳米晶的制备方法, 其特征在于, 所述第一温度为小于等于100摄氏度, 所述第二温度大于100℃且小于等于150℃, 所述第三温度为180~300℃。

19. 根据权利要求18所述的纳米晶的制备方法, 其特征在于, 所述第三温度为230~280℃。

纳米晶、纳米晶组合物、发光装置及纳米晶的制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及纳米晶制备及应用领域,具体而言,涉及一种纳米晶、纳米晶组合物、发光装置和纳米晶制备方法。

背景技术

[0002] 氧化锌(ZnO)是典型的n型氧化物半导体,具有较高的载流子迁移率、可调的能带结构、可见光波段透过率高等特性。胶体ZnO纳米晶兼具出色的溶液可加工性,目前作为电子传输层(ETL)已经应用于高性能的量子点发光二极管(QLED)。然而,广泛应用的低温醇相胶体ZnO纳米晶薄膜与量子点层接触时,大量表面态的存在使其和量子点中的激发态发生相互作用,显著地降低量子点薄膜的发光性能。近年来,许多研究者们开始采用镁掺杂ZnO来替代纯ZnO作为QLED的电子传输层。锌镁氧(ZnMgO)纳米晶替代ZnO纳米晶的确能有效减弱与量子点的相互作用,使量子点薄膜保持优异的发光性能。但是目前量子点发光二极管仍然存在发光效率不高的问题,仍有待继续提高。

发明内容

[0003] 本发明的主要目的在于提供一种纳米晶、纳米晶组合物、发光装置及纳米晶的制备方法,以解决现有技术中纳米晶应用时,特别是应用于发光二极管时发光性能不佳的问题。

[0004] 为了实现上述目的,根据本发明的一个方面,提供了一种纳米晶包括核和壳,上述核为ZnMgO,上述壳为金属氧化物。

[0005] 进一步地,上述金属氧化物为氧化镁或者氧化铝。

[0006] 进一步地,上述核的平均尺寸为3~5nm,上述壳的平均厚度为1~5nm。

[0007] 进一步地,上述纳米晶的平均尺寸小于20nm,上述纳米晶用作电子传输材料或者电子注入材料。

[0008] 根据本发明的一个方面,提供了一种纳米晶组合物,包括纳米晶,该纳米晶为上述任一种的纳米晶。

[0009] 根据本发明的一个方面,提供了一种发光装置,包括发光二极管,上述发光二极管发光层和电子功能层,上述电子功能层上述任一纳米晶,上述纳米晶用作电子传输材料或者电子注入材料。

[0010] 根据本发明的一个方面,提供了一种纳米晶的制备方法,包括:

[0011] 将锌盐、镁盐、极性溶剂混合,并在第一温度下溶解,得到第一溶液;准备碱性的醇溶液;将上述碱性的醇溶液和上述第一溶液混合并进行反应,得到ZnMgO纳米晶;

[0012] 将上述ZnMgO纳米晶和油溶性配体进行配体交换反应,得到表面包覆有油溶性配体的改性ZnMgO纳米晶,将上述改性ZnMgO纳米晶溶解于第一非极性溶剂中得到改性ZnMgO纳米晶溶液;

[0013] 将烷基醇、脂肪酸盐和上述改性ZnMgO纳米晶溶液混合,并在第二温度下溶解,升

高至第三温度下反应,得到包含壳为金属氧化物的ZnMgO纳米晶的产物体系。

[0014] 进一步地,上述制备方法还包括,将上述壳为金属氧化物的ZnMgO纳米晶从上述产物体系中分离纯化出来并溶解于第二非极性溶剂中得到混合液,将上述混合液和醇溶性配体进行配体交换反应,得到醇溶性的壳为金属氧化物的ZnMgO纳米晶。

[0015] 进一步地,上述醇溶性配体包括羟基,优选地,上述醇溶性配体为6-羟基己酸根。

[0016] 进一步地,上述油溶性配体包括中长链烷基酸根,优选地,中长链烷基酸根的碳主链的碳原子个数为6~8。

[0017] 进一步地,上述锌盐选自硝酸锌及其水合物、硫酸锌及其水合物和氯化锌及其水合物组成的组中的一种或多种,上述镁盐选自硫酸镁及其水合物、氯化镁及其水合物、硝酸镁及其水合物组成的组中的一种或多种。

[0018] 进一步地,上述烷基醇与上述脂肪酸盐的摩尔比为10:1~10:4;优选地,上述烷基醇的碳主链的碳原子个数为10~18。

[0019] 进一步地,上述脂肪酸盐为脂肪酸镁或者脂肪酸铝,优选地,上述脂肪酸盐的碳主链的碳原子个数为16~18。

[0020] 进一步地,上述第一温度为小于等于100摄氏度,上述第二温度大于100℃且小于等于150℃,上述第三温度为180~300℃;优选地,上述第三温度为230~280℃。

[0021] 应用本发明的技术方案,在具体应用中,通过设置金属氧化物的壳可以使得ZnMgO纳米晶和相邻其他材料接触时隔绝,减少了ZnMgO纳米晶表面对相邻其他材料的不良影响,从而提高了ZnMgO纳米晶的适用性。

附图说明

[0022] 构成本发明的一部分的说明书附图用来提供对本发明的进一步理解,本发明的示意性实施例及其说明用于解释本发明,并不构成对本发明的不当限定。在附图中:

[0023] 图1示出了实施例1得到的纳米晶的电镜图;

[0024] 图2示出了实施例2得到的纳米晶的电镜图;

[0025] 图3示出了实施例3得到的纳米晶的电镜图;

[0026] 图4示出了对比例1得到的纳米晶的电镜图。

具体实施方式

[0027] 需要说明的是,在不冲突的情况下,本发明中的实施例及实施例中的特征可以相互组合。下面将参考附图并结合实施例来详细说明本发明。

[0028] 为了使本技术领域的人员更好地理解本发明方案,下面将结合本发明实施例中的附图,对本发明实施例中的技术方案进行清楚、完整地描述,显然,所描述的实施例仅仅是本发明一部分的实施例,而不是全部的实施例。基于本发明中的实施例,本领域普通技术人员在没有做出创造性劳动前提下所获得的所有其他实施例,都应当属于本发明保护的范围。

[0029] 需要说明的是,本发明的说明书和权利要求书及上述附图中的术语“第一”、“第二”等是用于区别类似的对象,而不必用于描述特定的顺序或先后次序。应该理解这样使用的数据在适当情况下可以互换,以便这里描述的本发明的实施例。此外,术语“包括”和“具

有”以及他们的任何变形,意图在于覆盖不排除他的包含,例如,包含了一系列步骤或单元的过程、方法、系统、产品或设备不必限于清楚地列出的那些步骤或单元,而是可包括没有清楚地列出的或对于这些过程、方法、产品或设备固有的其它步骤或单元。

[0030] 发明人发现ZnMgO纳米晶应用于发光二极管时会损害相邻层的材料,尤其是当相邻层材料是发光材料时特别明显,因而思考如何减少该影响,从而提高发光二极管的发光性能。

[0031] 根据本申请的第一个方面,提供了一种纳米晶,包括核和壳,核为ZnMgO,壳为金属氧化物。在具体应用中,通过设置金属氧化物的壳可以使得ZnMgO纳米晶和相邻其他材料接触时隔绝,减少了ZnMgO纳米晶表面对相邻其他材料的不良影响,从而提高ZnMgO纳米晶的适用性。金属氧化物壳层的禁带宽度较大且和ZnMgO的晶格匹配。需要说明的是ZnMgO中Zn元素和Mg元素的比例可以变化,并非仅指摩尔比为1:1的情形。在一些实施例中,ZnMgO核中还可以掺杂其他金属元素。

[0032] 在一些实施例中,金属氧化物为氧化镁或者氧化铝。氧化镁或者氧化铝壳层在制备方面,较容易实现。

[0033] 在一些实施例中,核的平均尺寸为3~5nm,壳的平均厚度为1~5nm。在上述范围内,既可以实现纳米晶良好的电荷传输作用,又起到和相邻材料的良好的隔绝作用。平均厚度通过包覆前后的尺寸变化推算得到。制备得到的纳米晶通常为多个,平均尺寸指的是通过电子显微镜选择多个区域进行统计计算得到平均尺寸。

[0034] 在一些实施例中,纳米晶的形状为类球体或者多面体。

[0035] 在一些实施例中,纳米晶的平均尺寸小于20nm,纳米晶用作电子传输材料或者电子注入材料。

[0036] 根据本申请的第二个方面,提供了一种纳米晶组合物,包括纳米晶,该纳米晶为上述任一种纳米晶。

[0037] 根据本申请的第三个方面,提供了一种发光装置,包括发光二极管,发光二极管包括发光层和电子功能层,电子功能层包括上述任一种纳米晶,纳米晶用作电子传输材料或者电子注入材料。上述纳米晶和相邻的发光层之间的相互作用减弱,减少了对相邻发光层的发光性能的影响。在一些实施例中,发光层的材料为量子点材料,上述纳米晶可以减少和量子点中的激发态发生相互作用。

[0038] 根据本申请的第四个方面,提供了一种纳米晶的制备方法,其特征在于,包括:

[0039] 将锌盐、镁盐、极性溶剂混合,并在第一温度下溶解,得到第一溶液;准备碱性的醇溶液;将碱性的醇溶液和第一溶液混合并进行反应,得到ZnMgO纳米晶;将ZnMgO纳米晶和油性配体进行配体交换反应,得到表面包覆有油性配体的改性ZnMgO纳米晶,将改性ZnMgO纳米晶溶解于第一非极性溶剂中得到改性ZnMgO纳米晶溶液;将烷基醇、脂肪酸盐和改性ZnMgO纳米晶溶液混合,并在第二温度下溶解,升高至第三温度下反应,得到包含壳为金属氧化物的ZnMgO纳米晶的产物体系。通过将醇溶性纳米晶经过配体交换改性为油性纳米晶,从而使得包覆过程更加容易。

[0040] 在一些实施例中,上述将碱性的醇溶液和第一溶液混合并进行反应的过程中,具体地,将碱性的醇溶液分批加入到第一溶液中,使得纳米晶生长更可控。在一些优选的实施例中,上述分批加入的方式为滴加。

[0041] 在一些实施例中,制备得到的ZnMgO纳米晶的平均尺寸为3~5nm。

[0042] 在一些实施例中,烷基醇和脂肪酸盐的比例为所述烷基醇与所述脂肪酸盐的摩尔比为10:1~10:4;优选为10:3。在一些实施例中,烷基醇和脂肪酸盐的添加量以形成壳的平均厚度为1~5nm为准。

[0043] 在一些实施例中,脂肪酸盐为金属盐,可以选自脂肪酸镁、脂肪酸铝中的一种或多种。

[0044] 在一些实施例中,上述极性溶剂选自二甲亚砜。

[0045] 在一些实施例中,碱性的醇溶液中的碱性物质选自四甲基氢氧化铵五水化合物、氢氧化锂、氢氧化钠、氢氧化钾、四甲基氢氧化铵(TMAH)、氨水中的一种或多种。

[0046] 在一些实施例中,碱性的醇溶液中的醇选自主链碳原子数为1~6的单元醇中的一种或多种。

[0047] 在一些实施例中,制备方法还包括,将壳为金属氧化物的ZnMgO纳米晶从产物体系中分离纯化出来并溶解于第二非极性溶剂中得到混合液,将混合液和醇溶性配体进行配体交换反应,得到醇溶性的壳为金属氧化物的ZnMgO纳米晶。在一些应用场景中,醇溶性的ZnMgO纳米晶比较合适,因此可以将上述反应得到的油溶性纳米晶经过配体交换反应得到醇溶性纳米晶。

[0048] 在一些实施例中,第一非极性溶剂和第二非极性溶剂可以相同或不同。在一些实施例中,第一非极性溶剂和第二非极性溶剂为C原子个数在12~18长链的烯烃。在一些优选的实施例中,第一非极性溶剂和第二非极性溶剂均为1-十八烯。

[0049] 在一些实施例中,醇溶性配体包括羟基;优选地,醇溶性配体为羟基酸根,可以有至少一个羟基;更优选地,羟基酸根为6-羟基己酸根。

[0050] 在一些实施例中,油溶性配体包括中长链烷基酸根,优选地,中长链烷基酸根的碳主链的碳原子个数为6~8。在优选的实施例中,中长链烷基酸根为中长链烷基羧酸根。

[0051] 在一些实施例中,锌盐选自硝酸锌及其水合物、硫酸锌及其水合物和氯化锌及其水合物组成的组中的一种或多种,镁盐选自硫酸镁及其水合物、氯化镁及其水合物、硝酸镁及其水合物组成的组中的一种或多种。

[0052] 在一些实施例中,烷基醇的碳主链的碳原子个数为10~18。

[0053] 在一些实施例中,脂肪酸盐为脂肪酸镁或者脂肪酸铝,优选地,脂肪酸盐的碳主链的碳原子个数为16~18。

[0054] 在一些实施例中,第一温度为小于等于100摄氏度;第二温度大于100℃且小于等于150℃,第三温度为180~300℃。在一些优选的实施例中,第一温度大于0℃且小于等于60℃,可以实现低温反应,降低能耗。第二温度主要是适于溶解反应物。第三温度设置在一个前述较高的温度范围内,可以实现较好的包覆。在一些优选的实施例中,第三温度为230~280℃。在一些更优选的实施例中,第三温度为250℃。

[0055] 下面将结合实施例进一步说明本发明的纳米晶及制备方法及应用。

[0056] 实施例1

[0057] 合成ZnMgO纳米晶:

[0058] 分析天平称取2.55mmol二水合醋酸锌和0.45mmol四水合醋酸镁,置于50mL三口烧瓶中;加入30mL二甲亚砜,恒温水浴60℃搅拌溶解至无色透明溶液。

[0059] 分析天平继续称取5mmol四甲基氢氧化铵五水化合物,溶解于10mL无水乙醇中。将此碱性醇溶液用滴液管逐渐滴加入上步中的二甲亚砷溶液中,滴加时间为10分钟左右。

[0060] 滴加完全后,继续恒温搅拌24小时后停止反应,得到ZnMgO纳米晶,约为3~5nm。

[0061] MgO壳层结构的包覆:

[0062] 将合成的ZnMgO核与油酸盐通过配体交换反应后溶解于非极性溶剂中(溶于50mL ODE中)。

[0063] 向ZnMgO纳米晶的ODE溶液中加入0.1394g (0.5mmol) 十八醇和0.0887g (0.15mmol) 硬脂酸镁,搅拌升温至120℃后维持5-10分钟,至溶液变为澄清溶液(镁盐和醇溶解)。

[0064] 继续升温至250℃,并维持250℃反应1小时,得到ZnMgO/MgO核壳结构纳米晶。

[0065] ZnMgO/MgO核壳结构纳米晶经过提纯沉淀后溶于八烷溶剂中;进一步,将其与6-羟基己酸根配体进行配体交换,交换反应完成后,并最终溶于乙醇溶剂中。将ZnMgO/MgO的乙醇溶液进行电镜测试,得到的电镜图见图1,图1右下角中最小刻度为5nm,可以计算其平均粒径为6.3nm。

[0066] 实施例2

[0067] 与实施例1的区别在于MgO壳层结构的包覆:

[0068] 将合成的ZnMgO核与油酸盐通过配体交换反应后溶解于非极性溶剂中(溶于50mL ODE中)。

[0069] 向ZnMgO纳米晶的ODE溶液中加入0.2788 (1.0mmol) 十八醇和0.1774g (0.3mmol) 硬脂酸镁,搅拌升温至120℃后维持5-10分钟,至溶液变为澄清溶液(镁盐和醇溶解)。

[0070] 继续升温至250℃,并维持250℃反应1小时,得到ZnMgO/MgO核壳结构纳米晶。

[0071] ZnMgO/MgO核壳结构纳米晶经过提纯沉淀后溶于八烷溶剂中;进一步,将其与6-羟基己酸根配体进行配体交换,并最终溶于乙醇溶剂中。将ZnMgO/MgO的乙醇溶液进行电镜测试,得到的电镜图见图2,可以计算其平均粒径尺寸为8nm。

[0072] 实施例3

[0073] 与实施例1的区别在于MgO壳层结构的包覆:

[0074] 将合成的ZnMgO核与油酸盐通过配体交换反应后溶解于非极性溶剂中(溶于50mL ODE中)。

[0075] 向ZnMgO纳米晶的ODE溶液中加入0.4182g (1.5mmol) 十八醇和0.2661g (0.45mmol) 硬脂酸镁,搅拌升温至120℃后维持5-10分钟,至溶液变为澄清溶液(镁盐和醇溶解)。

[0076] 继续升温至250℃,并维持250℃反应1小时,得到ZnMgO/MgO核壳结构纳米晶。

[0077] ZnMgO/MgO核壳结构纳米晶经过提纯沉淀后溶于八烷溶剂中;进一步,将其与6-羟基己酸根配体进行配体交换,并最终溶于乙醇溶剂中。将ZnMgO/MgO的乙醇溶液进行电镜测试,得到的电镜图见图3,可以计算其平均粒径为9.5nm。

[0078] 实施例4

[0079] 合成ZnMgO纳米晶:

[0080] 分析天平称取2.55mmol二水合醋酸锌和0.45mmol四水合醋酸镁,置于50mL三口烧瓶中;加入30mL二甲亚砷,恒温水浴100℃搅拌溶解至无色透明溶液。

[0081] 分析天平继续称取5mmol四甲基氢氧化铵五水化合物,溶解于10mL无水乙醇中。将此碱性溶液用滴液管逐渐滴加入上步中的二甲亚砷溶液中,滴加时间为10分钟左右。

- [0082] 滴加完全后,继续恒温搅拌24小时后停止反应。
- [0083] Al_2O_3 壳层结构的包覆:
- [0084] 将合成的ZnMgO核与十四酸盐通过配体交换反应后溶解于非极性溶剂中(溶于50mL ODE中)。
- [0085] 向ZnMgO纳米晶的ODE溶液中加入0.4182g (1.0mmol) 十八醇和0.2632g (0.3mmol) 硬脂酸铝,搅拌升温至120℃后维持5-10分钟,至溶液变为澄清溶液(铝盐和醇溶解)。
- [0086] 继续升温至250℃,并维持250℃反应1小时,得到ZnMgO/ Al_2O_3 核壳结构纳米晶。
- [0087] ZnMgO/ Al_2O_3 核壳结构纳米晶经过分离提纯后,将沉淀后溶于八烷溶剂中;进一步,将其与6-羟基己酸根配体进行配体交换,并最终溶于乙醇溶剂中。
- [0088] 实施例5
- [0089] 与实施例1的区别在于,MgO壳层结构的包覆:
- [0090] 将合成的ZnMgO核与油酸盐通过配体交换反应后溶解于非极性溶剂中(溶于50mL ODE中,ODE是1-十八烯)。
- [0091] 向ZnMgO纳米晶的ODE溶液中加入0.1394g (0.5mmol) 十八醇和0.0887g (0.15mmol) 硬脂酸镁,搅拌升温至120℃摄氏度后维持5-10分钟,至溶液变为澄清溶液(镁盐和醇溶解)。
- [0092] 继续升温至150℃,并维持150℃反应1小时,得到ZnMgO/MgO核壳结构纳米晶。
- [0093] ZnMgO/MgO核壳结构纳米晶经过提纯沉淀后溶于八烷溶剂中;进一步,将其与6-羟基己酸根配体进行配体交换,并最终溶于乙醇溶剂中。
- [0094] 实施例6
- [0095] 与实施例1的区别在于,MgO壳层结构的包覆:
- [0096] 将合成的ZnMgO核与油酸盐通过配体交换反应后溶解于非极性溶剂中(溶于50mL ODE中,ODE是1-十八烯)。
- [0097] 向ZnMgO纳米晶的ODE溶液中加入0.1394g (0.5mmol) 十八醇和0.0887g (0.15mmol) 硬脂酸镁,搅拌升温至120℃摄氏度后维持5-10分钟,至溶液变为澄清溶液(镁盐和醇溶解)。
- [0098] 继续升温至300℃,并维持300℃反应1小时,得到ZnMgO/MgO核壳结构纳米晶。
- [0099] ZnMgO/MgO核壳结构纳米晶经过提纯沉淀后溶于八烷溶剂中;进一步,将其与6-羟基己酸根配体进行配体交换,并最终溶于乙醇溶剂中。
- [0100] 对比例1
- [0101] 合成ZnMgO纳米晶:
- [0102] 分析天平称取2.55mmol二水合醋酸锌和0.45mmol四水合醋酸镁,置于50mL三口烧瓶中;加入30mL二甲亚砷,恒温水浴60℃搅拌溶解至无色透明溶液。
- [0103] 分析天平继续称取5mmol四甲基氢氧化铵五水化合物,溶解于10mL无水乙醇中。将此溶液用滴液管逐渐滴加入上步中的二甲亚砷溶液中,滴加时间为10分钟左右。
- [0104] 滴加完全后,继续恒温搅拌24小时后停止反应。将ZnMgO的乙醇溶液进行电镜测试,得到的电镜图见图4,可以计算其平均粒径为4.2nm。
- [0105] 将上述各实施例和对比例的核壳纳米晶的乙醇溶液用于量子点发光二极管器件,进行验证。器件制备方法如下:

[0106] 1) 对厚度为180nm的阳极ITO(氧化铟锡)进行清洗处理。

[0107] 用乙醇、去离子水和丙酮分别超声清洗处理10分钟,然后用N₂吹干附着于玻璃表面的液体,并经过氧气等离子体处理10分钟,以清除ITO表面的杂质,得到清洁ITO透明导电玻璃。

[0108] 2) 制作第一功能层。

[0109] 在空气环境中,在清洁ITO透明导电玻璃上以4000转/分钟的转速旋涂PEDOT:PSS(聚对苯乙烯磺酸溶液),时间为50秒;旋涂完成后在空气中150℃下退火处理30分钟;再将其转移至氮气环境的手套箱中,130℃退火20分钟,最终在ITO表面形成一层PEDOT:PSS层,即形成空穴注入层。然后在PEDOT:PSS层上以2000转/分钟的转速旋涂聚((9,9-二辛基芴-2,7-二基)-共(4,4'-(N-(4-仲-丁基苯基)二苯胺))Poly[(9,9-dioctylfluorenyl-2,7-diyl)-co-(4,4'-(N-(p-butylphenyl))diphenylamine)](TFB)的氯苯溶液(浓度为8mg/mL),旋涂时间为45秒;旋涂完成后在手套箱中150℃退火30分钟形成TFB空穴传输层。

[0110] 3) 制作量子点发光层。

[0111] 量子点为CdZnSeS/ZnS核壳结构,发射波长为470-480nm的蓝光量子点,分散在正辛烷中,浓度为20mg/mL,转速为2000转/分钟,旋涂时间为45秒。

[0112] 4) 制作第二功能层。

[0113] 在手套箱环境中,在量子点发光层上以2500转/分钟的转速旋涂各实施例的ZnMgO/MgO纳米晶或者ZnMgO/Al₂O₃或者对比例1的ZnMgO纳米晶(30mg/mL,乙醇溶液),时间为50秒;

[0114] 5) 制作阴极。

[0115] 将旋涂完成的器件置于真空蒸镀仓内,蒸镀阴极银电极,厚度为100nm,得到量子点电致发光器件。

[0116] 6) 对各实施例以及对比例制得的器件进行以下测试。

[0117] 采用Keithley2400测定量子点发光器件的电流密度-电压曲线,采用积分球(FOIS-1)结合海洋光学的光谱仪(QE-pro)测定量子点发光器件的亮度,根据测定得到的电流密度与亮度计算量子点发光器件的外量子效率,外量子效率表征在观测方向上发光器件发出的光子数与注入器件的电子数之间的比值,是表征器发光器件发光效率的重要参数,外量子效率越高,说明器件的发光效率越高。结果见表1。

[0118] 表1

编号	发光器件的电子传输层	发光器件的外量子效率
对比例 1	ZnMgO 纳米晶	12%
实施例 1	ZnMgO/MgO 纳米晶	17%
[0119] 实施例 2	ZnMgO/MgO 纳米晶	20%
实施例 3	ZnMgO/MgO 纳米晶	16%
实施例 4	ZnMgO/Al ₂ O ₃ 纳米晶	20%
实施例 5	ZnMgO/MgO 纳米晶	14%
[0120] 实施例 6	ZnMgO/MgO 纳米晶	16%

[0121] 从表1中可以看出,金属氧化物包覆的ZnMgO纳米晶相比于无金属氧化物包覆的ZnMgO纳米晶,可以提高量子点发光器件的外量子效率。另外,金属氧化物壳层合成过程中,烷基醇和脂肪酸盐的加入量越大,壳层越厚,但是壳层并非越厚越好,实施例2和实施例3相比,壳厚增加但外量子效率降低,可能是因为过厚的壳层影响了电子的传输,但整体上看,仍然比对比例的外量子效率高。

[0122] 对各实施例以及对比例得到的纳米晶进行薄膜荧光发光效率测试:

[0123] 对比例2

[0124] 量子点为CdZnSeS/ZnS核壳结构,发射波长为470-480nm的蓝光量子点,分散在正辛烷中,浓度为20mg/mL,转速为2000转/分钟,旋涂时间为45秒。将量子点溶液设置在玻璃片上,干燥形成量子点层;

[0125] 对比例3

[0126] 将对比例1的ZnMgO设置对比例2的量子点层上,100℃退火30min。

[0127] 实施例7

[0128] 将实施例1的ZnMgO/MgO纳米晶的乙醇溶液设置对比例2的量子点层上,100℃退火30min。

[0129] 实施例8

[0130] 将实施例2的ZnMgO/MgO纳米晶的乙醇溶液设置对比例2的量子点层上,100℃退火30min。

[0131] 实施例9

[0132] 将实施例3的ZnMgO/MgO纳米晶的乙醇溶液设置对比例2的量子点层上,100℃退火30min。

[0133] 实施例10

[0134] 将实施例4的ZnMgO/MgO纳米晶的乙醇溶液设置对比例2的量子点层上,100℃退火30min。

[0135] 实施例11

[0136] 将实施例5的ZnMgO/MgO纳米晶的乙醇溶液设置对比例2的量子点层上,100℃退火30min。

[0137] 实施例12

[0138] 将实施例6的ZnMgO/MgO纳米晶的乙醇溶液设置对比例2的量子点层上,100℃退火30min。

[0139] 薄膜由于散射相对较为严重,因此采用三步法来测试。测试系统主要由五部分组成:电脑、激发光源(氙灯)、单色仪、积分球和光谱仪(QE65000)。第一步,当积分球内无样品时,激发光打在积分球上,光谱仪测得光子数为 L_a ;第二步,将样品放入积分球中,激发光非直射到薄膜样品后,光谱仪收集到的激发光光子数 L_b 和荧光发光光子数 P_b 。第三步,激发光直射到薄膜样品后光谱仪收集到的激发光光子数 L_c 和荧光发光光子数 P_c 。由以上实验结果可得薄膜的荧光量子产率(QY)。结果见表2。

[0140] $QY = (P_c - (1-A) * P_b) / (L_a * A)$, 其中, $A = (1 - L_c / L_b)$, 代表薄膜样品对激发光的吸收值。

[0141] 表2

[0142]

编号	样品层结构	薄膜荧光发光效率
对比例2	量子点(QDs)	90%
对比例3	ZnMgO/QDs	76%
实施例7	(ZnMgO/MgO)/QDs	84%
实施例8	(ZnMgO/MgO)/QDs	90%
实施例9	(ZnMgO/MgO)/QDs	90%
实施例10	(ZnMgO/Al ₂ O ₃)/QDs	90%
实施例11	(ZnMgO/MgO)/QDs	80%
实施例12	(ZnMgO/MgO)/QDs	82%

[0143] 从表2可以看出,量子点层和纳米晶层之间的相互作用,其中,在上述具体实施例中,加入ZnMgO纳米晶后,薄膜荧光发光效率几乎不变或者很少,而对比例3中的ZnMgO纳米晶可能对量子点层造成了损伤,使得薄膜荧光发光效率明显降低。由此可见,包覆金属氧化物的ZnMgO纳米晶和量子点的相互影响很小。

[0144] 以上所述仅为本发明的优选实施例而已,并不用于限制本发明,对于本领域的技术人员来说,本发明可以有各种更改和变化。凡在本发明的精神和原则之内,所作的任何修改、等同替换、改进等,均应包含在本发明的保护范围之内。

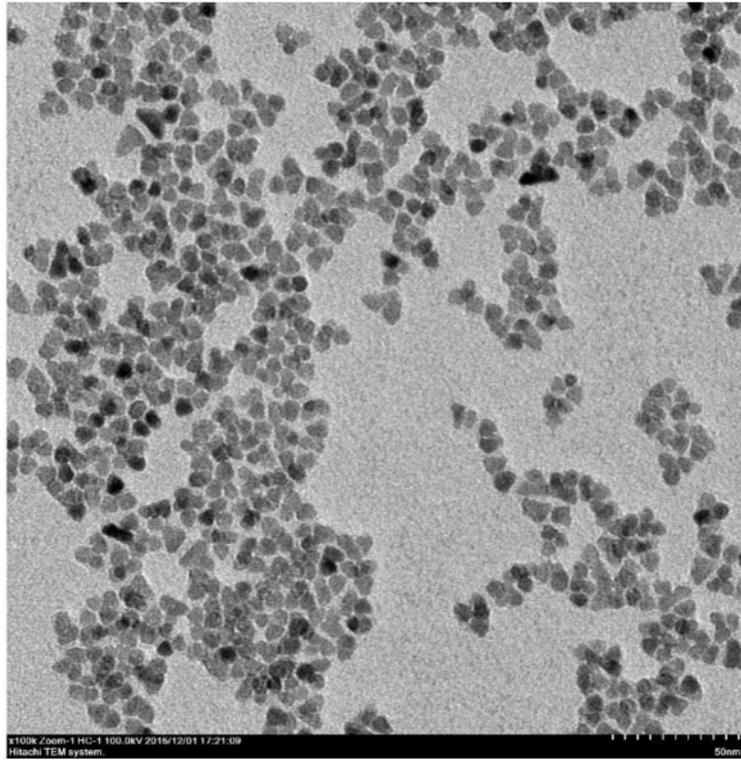


图1

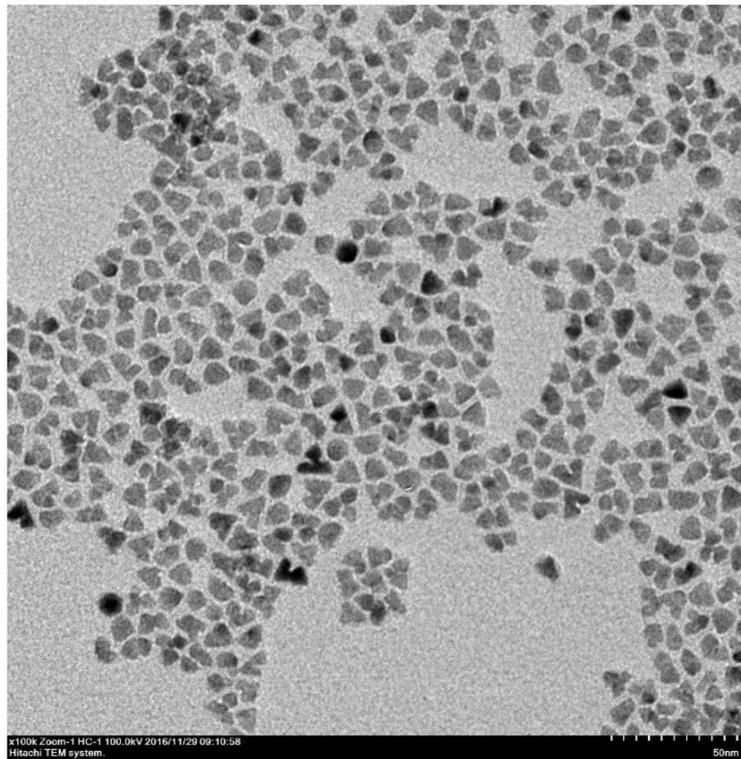


图2

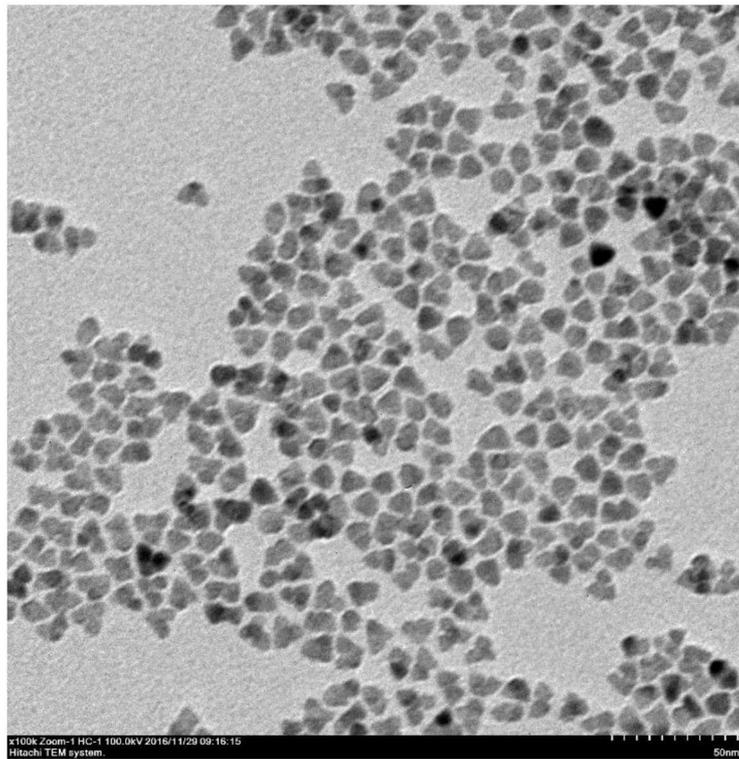


图3

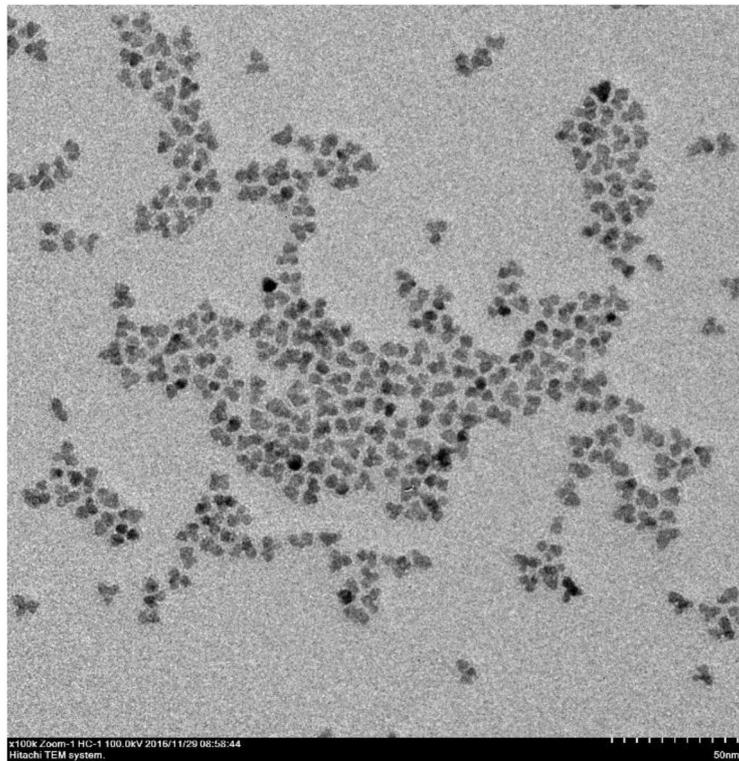


图4