

文章编号:1007-2780(2018)04-0261-10

基于量子棒纳米纤维大面积定向排列的偏振增亮膜及其在宽色域显示中的应用

秦 静,温佐良,李 尚,周子明,郝俊杰,吴 丹,刘皓宸,陈 威,

徐 冰,王 丹,陈 锐,王 恺*,孙小卫*

(南方科技大学 电子与电气工程系,广东 深圳 518055)

摘要:作为一种新兴的纳米材料,CdSe/CdS 量子棒的偏振发光特性使其在应用于新型液晶显示中极具潜力,而如何将量子棒材料在宏观尺度上大面积的定向排列是实现该技术的关键性问题。在本文中,我们报道了一种大面积、含定向排列量子棒、基于 PMMA 纳米纤维制成的偏振增亮膜。首先,采用一种新的 TBP 辅助合成方法,合成出具有核壳结构的 CdSe/CdS 量子棒。该材料的绝对量子产率达到了 60%,发光波长的半峰宽为 25 nm,具有 182 nm 的大 Stokes 位移。随后将这些量子棒溶于氯仿、DMF 和 PMMA 混合溶液中制备用于静电纺丝的纺丝液。通过静电纺丝技术,将含有量子棒的聚合物纳米纤维通过滚筒收集处理,得到了一张透明、大面积、偏振增强的增亮膜,5 cm²增亮膜的偏振度为 0.45。最后将制备的增亮膜嵌入一个液晶显示模组中测试,结果显示该模组的亮度提高了 18.4%。这一结果表明我们制备的量子棒增亮膜在新型宽色域高光效显示领域具有非常广阔的应用前景。

关键词:量子棒,偏振,静电纺丝,定向排列

中图分类号:TP394.1;TH691.9 **文献标识码:**A **doi:**10.3788/YJYXS20183304.0261

收稿日期:2017-11-20;**修订日期:**2017-12-18.

基金项目:国家重点研发计划战略性先进电子材料重点专项(No.2016YFB0401702);国家自然科学基金(No.61674074;No.61405089);广东省自然科学基金杰出青年基金(No.2017B030306010);深圳市孔雀团队项目(No. KQTD2016030111203005);深圳市基础研究项目(No. JCYJ20160301113356947; No. JCYJ20160301113537474);中国博士后基金(No.2017M610484;No.2017M612497);南方科技大学启动基金。

Supported by The National Key Research and Development Program of China administrated by the Ministry of Science and Technology of China (No. 2016YFB0401702); National Natural Science Foundation of China (No. 61674074; No. 61405089); Distinguished Young Scholar of Natural Science Foundation of Guangdong (No. 2017B030306010); Shenzhen Peacock Team Project (No. KQTD2016030111203005); Shenzhen Innovation Project (No. JCYJ20160301113356947; No. JCYJ20160301113537474); Doctoral Fund of Ministry of Education of China (No. 2017M610484 ; No.2017M612497). XWS also thanks the start-up fund from Southern University of Science and Technology.

* 通信联系人,E-mail:wangk@sustc.edu.cn;E-mail:sunxw@sustc.edu.cn

Large-scale active luminance film with enhanced polarization made of aligned quantum-rod-containing polymeric nanofibers for highly efficient and wide color gamut LCD displays

QIN Jing, WEN Zuo-liang, LI Shang, ZHOU Zi-ming, HAO Jun-jie,
WU Dan, LIU Hao-chen, CHEN Wei, XU Bing, WANG Dan,
CHEN Rui, WANG Kai*, SUN Xiao-wei*

(Department of Electrical & Electronic Engineering, Southern University of
Science and Technology, Shenzhen, 518055, China)

Abstract: CdSe/CdS quantum rods (QRs) with polarized light emission have great potential in the next generation liquid crystal displays (LCD) backlight. Aligning these QRs in large scale is the key for practical applications. In this paper, we report a large scale film made of aligned QRs in PMMA fibers. Making use of a new tributylphosphine (TBP)-assisted synthetic method, we firstly synthesized uniform CdSe/CdS QRs with high absolute quantum yield (QY) of 60%, narrow full width at half maximum (FWHM) of 25 nm and large Stokes shift of 182 nm. Then, these oil phase CdSe/CdS QRs (maintaining the high absolute QY) dissolved in the mixed solution of chloroform, dimethylformamide (DMF) and polymethyl methacrylate (PMMA) were used to electrospin aligned QR-containing PMMA nanofibers. Collecting these fibers by a roller, we were able to make large-scale active luminance film with enhanced polarization with these PMMA nanofibers aligned. For a 5 cm² size film, the polarization was measured to be 0.45. The film was further inserted into a mobile LCD for test and the brightness of LCD was enhanced by 18.4% with the film. Our results indicate that our aligned film is a very promising backlight solution for highly efficient and wide color gamut LCD displays.

Key words: quantum rods; polarization; electrospinning; alignment

1 引言

胶体量子棒(colloidal quantum rods)作为一种新兴的半导体纳米晶材料,已被应用于生物成像^[1-4],太阳能荧光聚光器^[5-6]和发光二极管(light-emitting diode, LED)^[7-9]等领域,这些应用利用了量子棒独特的光学特性,包括:半峰宽窄、发射峰可调、吸收截面大、荧光衰减速率快以及由各向异性结构引起的沿长轴发射偏振光的特性^[10-18]。而上述性质同样适用于核壳结构的胶体量子棒(colloidal core-shell quantum rods),以异质点棒结构(heterogeneous CdSe/CdS dot-in-rods)的CdSe/CdS量子棒为例,该材料展

现出光效高、发射带宽窄,荧光偏振特性,使得CdSe/CdS量子棒材料在低功耗、宽色域液晶显示(LCD)领域极具前景。目前报道的CdSe/CdS量子棒虽然已经显现较好的光致发光特性,但是在保持高绝对量子产率的同时实现发射波长的精确调控仍具有挑战性。三正辛基膦(TOP)辅助合成方法过去被用于合成绝对量子产率高、发射可控的量子点(quantum dots)^[19-20]。而相对来说,三丁基膦(TBP)的活性要高于TOP,所以量子点合成中可以用TBP这种更好的表面活性剂来替代TOP。在TBP辅助合成方法中,TBP在前驱体活化、形貌尺寸控制以及量子点稳定性上有重要作用^[21]。在本文中,TBP辅助合成方法被用于制备高质量核壳结构的CdSe/

CdS 量子棒,得到的绝对量子产率达到了 60%,相对于过去文献报道的 46.7%绝对量子产率提高了 28%^[22]。

此外,为了更好发挥 CdSe/CdS 量子棒在 LCD 背光源中的偏振特性,需要实现 CdSe/CdS 量子棒的大规模定向排列。静电纺丝技术已经被证明能够将含量子棒的聚合物纳米纤维从微观尺度到宏观尺度上实现区域排布^[23-27]。在大部分文献报道中,采用水相量子棒进行静电纺丝,然而将原本油相的量子棒转化成水相这一过程中,会不可避免地降低量子棒的量子产率。例如,Aubert 等人采用一种反向微乳方法来将二氧化硅包覆在量子棒上,从而将其转化成水相,分散于乙醇溶液中^[28]。在我们的研究中,直接将油相的量子棒与氯仿、二甲基甲酰胺(DMF)溶液以及聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)混合制备纺丝溶液,最大限度保留了量子棒的量子产率。随后我们通过静电纺丝工艺得到量子棒均匀分布的聚合物纳米纤维,然后通过硫化机热压过程,得到了一张透明并且面积超过 5 cm²的定向量子棒 PMMA 纳米纤维复合膜。最后与非定向量子棒复合膜对比,定向量子棒复合膜在 LCD 显示模组中展现出明显的性能增强。

2 实验方法

2.1 CdSe 晶种合成

称取 1.5 g 三辛基氧化膦(TOPO, 99%), 0.14 g 正十八烷基磷酸(ODPA, 99%)和 0.030 g 氧化镉(CdO, 99.5%),混合加入 50 mL 的烧瓶中,加热至 150 °C,先抽真空随后通入氩气,交替 5 次直到 CdO 变成棕色固体而其他物质变成透明液体。接着在氩气环境下将溶液加热超过 300 °C 直到溶液中的 CdO 完全溶解,当溶液变成无色澄清的液体时表明 CdO 和 ODPA 已经完全反应。继续加热溶液至 370 °C,随后注入 1.5 mL 的 TOP,此时烧瓶内溶液温度会因为 TOP 的注入下降至 300 °C,继续注入 0.4 mL 的浓度为 1 mol/L 的 Se:TOP 溶液,升温至 380 °C 反应 8 min。

2.2 CdSe-TBP 晶种纯化和酸化

当上述溶液冷却至 70~80 °C 时,加入 4 mL 乙醇和一定量的三丁基膦(TBP, 97%),紧接着

10 000 r/min 离心 3 min。取离心的沉淀物溶于少量甲苯中再次离心,将二次离心后的沉淀物溶于 TBP 中。与其他类似的量子棒合成过程相比,我们采用 TBP 配体而非传统的 TOP 配体辅助合成。TBP 具有更强的活性,在经过酸化后,能使量子棒壳层生长的更好,从而得到更高的量子产率。

2.3 CdSe/CdS 量子棒合成

在一个典型的通过晶种生长合成 CdSe/CdS 量子棒的过程中,将 30 mg 的 CdO, 1 g 的三辛基氧化膦(TOPO, 99%), 100 mg 的正十八烷基磷酸(ODPA, 99%)以及 30 mg 的己基膦酸(HPA, 99%)混合加入 50 mL 的烧瓶中,升温至 150 °C,交替的抽真空和通氩气 5 次后,再次升温至 300 °C 直至溶液变成不留固体的透明液体。继续升温至 350 °C,注入 0.5 mL 浓度为 2.5 mol/L 的 S-TOP 和 100 μL 之前制备 CdSe-TBP 溶液。由于注射之后溶液温度会下降至 270~300 °C,随后在 2 两分钟内恢复至注射前温度,保持该温度反应 8 min。^[29]

2.4 静电纺丝参数

通过静电纺丝设备制备含定向排列量子棒的纳米纤维膜。第一步为配置纺丝用的聚合物溶液,取 30 nmol 量子棒和 1 g 的 PMMA ($M_w = 100\ 000$ g/mol) 溶于氯仿和 DMF 混合溶液中,用 5 mL 的注射器吸取聚合物溶液,注射器尾端由一个蠕动泵推动,注射器前端由一根连着直径为 0.4~0.6 mm 的不锈钢针头的导管引导至高转速滚筒上方。在纺丝的过程中,泵的推动速度为 0.1 mL/h,不锈钢针头端加高电压后聚合物溶液被电场作用下被拉扯成丝。静电纺丝过程中,纺丝收集滚筒的转速为 4 000 r/min,针尖与滚筒的垂直距离为 10 cm,所加的电压为 20 kV。

2.5 硫化机热压处理

为了使制备的纳米纤维膜能够应用于液晶显示的背光模组,我们采用硫化机热压处理将不透明的纳米纤维膜转化成透明致密的膜。本次实验中,膜不透明是因为纺丝得到的膜是由纳米纤维交替排列堆叠形成的,空间密度较低;而经过热压处理之后,纳米纤维在高压和合适的温度下,被压缩填充,将空隙间的空气排出,形成透明致密的膜。

3 结果与讨论

在该研究中,我们采用 TBP 辅助合成方法将球状的 CdSe 量子点嵌入棒状的 CdS 壳中。如图 1 所示,合成步骤包含两步连续的品种生长。通过改进已有报道的合成方法^[21],我们对其表面进行修饰,合成了高质量的 CdSe 核心。首先用 TBP 将 CdSe 核心进行活化,随后与 Cd、S 前驱体进行反应,最后得到核壳结构 CdSe/CdS 量子棒。值得注意的是,量子棒核壳结构的生长是发生在 TBP 存在的条件下。如图 1(b)、1(c)所示, TOP 的烷基链要长于 TBP, 烷基链越长,空间位阻效应越大,使得材料结构的对称性越高,导致材料极性更小^[30-31]。而相比于 TOP, TBP 具有更强的极性和更高的活性,因此即使在快速生长的实验条件下, TBP 辅助合成依然能够极大减少核壳界面的缺陷,促进更均一的壳层生长。当壳层生长至一定厚度,量子棒的光学性能以及稳定性得到极大增强。

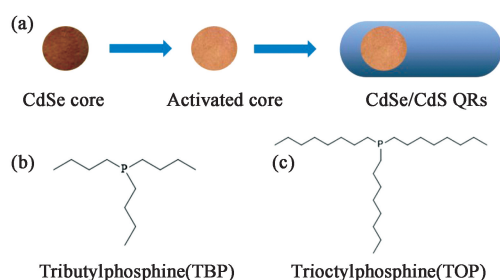


图 1 (a) TBP 辅助合成方法合成 CdSe/CdS 量子棒的示意图. (b) TBP 和 (c) TOP 的结构式.

Fig.1 (a) Schematic diagram of the synthesis process of CdSe/CdS QRs by TBP-assisted method. Structural formulas of (b) TBP and (c) TOP.

采用 TBP 辅助合成过程,我们有效减少了核壳结构之间的缺陷,修复了 CdSe 核心的表面形貌,从而合成了高量子产率的 CdSe/CdS 胶体量子棒。合成的量子棒的绝对量子产率可以达到 60%, 相较于 TOP 辅助合成的量子棒,提升了 28%^[22]。在传统的 CdSe/CdS 量子棒制备过程中, Cd、S 前驱体在壳层快速生长的过程中被迅速消耗,生长得到的 CdS 壳层没有进一步进行修饰,造成在壳层体积较大的时候,得到的量子棒量子产率下降,以及光谱的半峰宽增加^[22,32]。TBP

的活性较高,在 TBP 辅助合成的过程中能减少缺陷的产生^[33-34]。因此, TBP 辅助合成的增强机理可以归为以下 3 个方面: (1) 在核心纯化的过程中将未经处理的 Se 元素去除,从而得到纯度更高的核心,实现可重复的核壳生长^[21]; (2) 通过活化核心,有效去除了厚量子棒壳层的表面缺陷,同时减少了 CdS 壳层生长过程中产生的缺陷; (3) Cd、S 前驱体之间更为匹配的活化能降低了 CdS 壳层外延生长过程的能量势垒^[35]。

我们使用透射电子显微镜 (TEM), 高分辨透射电子显微镜 (HRTEM) 和 X 射线衍射 (XRD) 等手段, 对合成的 CdSe 核心以及后续生长的大尺寸的 CdSe/CdS 量子棒进行了晶格尺寸、形貌结构以及结晶度等方面的微观表征。从 TEM 图 (图 2(a) 和 2(b)) 中可以看出, 核心和量子棒具有良好的结晶度, 有明确的晶格界限, 并且他们的尺寸均一, 分散单一且均匀。通过对比核心得 TEM 图 (2(b), 2(d)) 和量子棒的 TEM 图 (2(a), 2(c)), 我们可以观察到明显的颗粒尺寸增大现象。通过测量换算, CdSe 核心的平均直径为 $(4.2 \pm 0.5) \text{ nm}$, 而 CdSe/CdS 量子棒的平均直径和平均长度为 $(5.2 \pm 0.8) \text{ nm}$ 和 $(32 \pm 2.0) \text{ nm}$, 继而得到量子棒的长宽比在 1 : 6, 进一步证实核壳结构 CdSe/Cd 量子棒的形成。而从 HRTEM 图可以读出 CdSe/CdS 量子棒的晶格尺寸在 0.39 nm, 略大于 CdSe 核心的 0.37 nm。从图 3 的

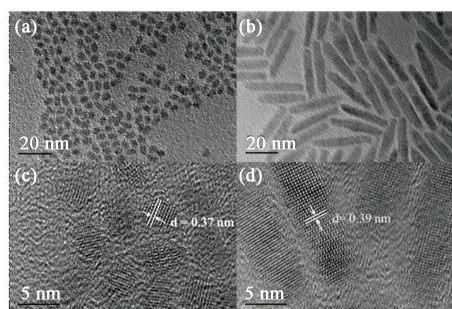


图 2 (a) CdSe 核心和 (b) CdSe/CdS 量子棒的低分辨 TEM 图. (c) 晶格常数为 0.37 nm 的 CdSe 核心和 (d) 晶格常数为 0.39 nm 的 CdSe/CdS 量子棒的高分辨 TEM 图.

Fig.2 Low resolution TEM images of (a) CdSe cores and (b) CdSe/CdS QRs. HRTEM images of (c) CdSe cores with a lattice constant of 0.37 nm and (d) CdSe/CdS QRs with a lattice constant of 0.39 nm.

XRD 分析图可以看出球状的 CdSe 核心的晶体的 X 衍射峰位都与六角形结构的晶体相匹配且没有杂质峰干扰。对比核心和量子棒的 X 衍射图可以看出,随着壳层的生长,所有衍射峰包括在 (100) 和 (110) 晶面的峰值,整体的从纯 CdSe 向纯 CdS 移动,即向更大的晶面间距(更大的二倍掠射角)平移^[36]。此外,由于样品尺寸有限,所有样品峰值都有一定的展宽。综上所述,TEM 图确定了棒状的形貌,而 XRD 图表明了 CdSe 和 CdSe/CdS 结构的存在。

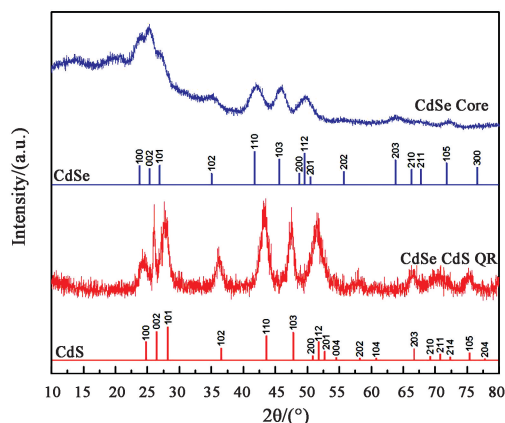


图3 CdSe 核心(蓝)和粉末状 CdSe/CdS 量子棒(红)的 X 射线散射图(XRD). 散射图下方分别为 CdSe (JCPDF of No. 02-0330) 和 CdS (JCPDF of No. 41-1049) 的 X 射线散射的标准参照。

Fig.3 X-ray diffraction (XRD) results of powdered CdSe cores (blue line) and powdered CdSe/CdS QRs (red line). The XRD PDF standard card of CdSe (blue bar, JCPDF of No. 02-0330) and CdS (red bar, JCPDF of No. 41-1049) are also exhibited under XRD results, respectively, as the references.

为了表征合成的量子棒的光学性质,我们测量了 CdSe 核心和 CdSe/CdS 量子棒在室温条件下的紫外光-可见光吸收光谱以及荧光发射光谱。如图 4 所示,仅包含 CdSe 材料的核心具有较强的自吸收效应,而被 CdS 壳层包覆后,CdSe/CdS 量子棒具有 182 nm 的 Stokes 位移,有效避免了自吸收的产生。从荧光光谱图可以看出,CdSe/CdS 量子棒的发射峰值在 638 nm 处,半峰宽仅为 25 nm,且在氯仿溶液中的绝对量子产率达到了 60%。高量子产率、大 Stokes 位移以及自吸收

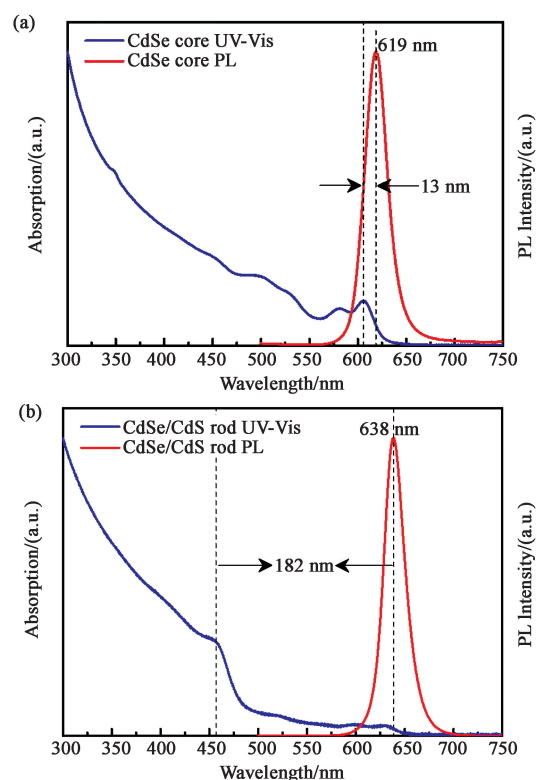


图4 (a) 13 nm Stokes 位移的 CdSe 核心和(b) 182 nm Stokes 位移的 CdSe/CdS 量子棒的紫外光-可见光吸收光谱(蓝)和 450 nm 激发的荧光发射光谱(红)

Fig. 4 UV-vis absorption (blue lines) and PL spectra (red lines) excited by 450 nm monochromatic light of (a) CdSe cores with a Stokes-shift of 13 nm and (b) CdSe/CdS QRs with a Stokes-shift of 182 nm.

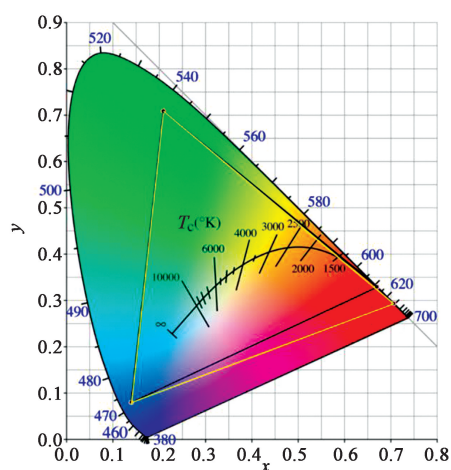


图5 国际照明委员会(CIE)1931 年 NTSC 标准色坐标图(黑). 通过 TBP 辅助合成法合成的 CdSe/CdS 量子棒的色坐标图(黄)。

Fig.5 CIE 1931 color coordinates of standard NTSC (black line) and CdSe/CdS QRs synthesized through TBP-assisted method (yellow line).

减弱的特性使得核壳结构的 CdSe/CdS 量子棒在 LED 和激光等领域具有广泛应用前景。如图 5 所示,上述的量子棒发射峰数据在国际照明委员会(CIE)制定的色度图中对应的色坐标为(0.706 3, 0.293 4),如果用该坐标将 NTSC 标准中规定的红色色坐标(0.67, 0.33)替换,得到的新的色域范围将达到 105.4% NTSC 标准。这一结果表明纯红色核壳结构 CdSe/CdS 量子棒有望成为显示器中实现红色色彩饱和的理想材料。

图 6 为时间分辨光谱,从图中可以看出,荧光强度呈现线性衰减的趋势,属于典型的量子棒表面缺陷态减少,载流子被捕获的几率减小,单通道复合占优的过程。相比于量子棒,无壳层包覆的 CdSe 核心的荧光衰减更快,原因是在 CdSe 核心中,导带的电子和价带上的空穴会直接复合,而在核壳结构的 CdSe/CdS 量子棒中,CdS 的导带略低于 CdSe,从而形成 II 型能带结构,即壳层导带的电子与核心价带的空穴发生间接复合^[37]。从图 6 中的寿命和对应的量子产率可以看出,量子产率随着壳层的包覆快速上升,而包覆壳层后出现的荧光寿命增强现象是由于电子的弛豫时间增加所导致的^[38-39]。由于通过 TBP 辅助合成的 CdSe/CdS 量子棒减少了核壳界面的缺陷态,使得载流子更趋向于辐射复合而非非辐射复合,因而由 TBP 辅助合成的量子棒表现出更高的产率。

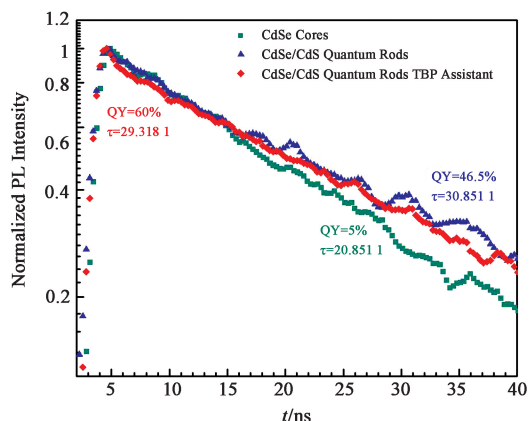


图 6 CdSe 核心和通过传统合成方法和 TBP 辅助合成方法合成的 CdSe/CdS 量子棒在时间分辨谱下的荧光衰减谱以及对应的绝对量子产率。

Fig.6 Time-resolved photo-luminescent decay of CdSe cores and CdSe/CdS QRs synthesized by traditional method and TBP-assisted method. The corresponding absolute QY and lifetime are inserted beside data with a same color.

我们采用静电纺丝技术来将 CdSe/CdS 量子棒进行宏观排列。首先直接将油相的 CdSe/CdS 量子棒与氯仿、DMF 和 PMMA 混合溶解配制纺丝液。选用氯仿和 DMF 作为溶剂是因为 CdSe/CdS 量子棒在氯仿溶解度较高,而 DMF 具有适合的极性和纺丝性,同时又能与氯仿很好的互溶。这两者的混合液既可以最大限度的保留量子棒的量子产率,又可以通过改变溶解的 PMMA 的量来调节适合用于静电纺丝的溶液黏度。通过测试,量子棒溶于 DMF 和氯仿混合溶液后的绝对量子产率为 56%,相比溶于氯仿中测得的 60% 量子产率,下降的幅度很小。

一般的静电纺丝收集装置为一个导电接地的金属板,所得到的纳米纤维是非定向性的无纺布结构,形成这种结构的原因是由于纺丝射流中含有的静电电荷与施加的强电场相互作用,使得带电射流产生不稳定的弯曲,呈现无规则运动^[40]。在我们的实验中,我们用一个直径和宽度均为 5 cm 的高转速的滚筒来替代接地金属板对纳米纤维进行收集,从而得到取向性单一,排列整齐的纳米纤维。图 7 的 SEM 图为通过静电纺丝得到的量子棒/PMMA 纳米纤维的表面形貌。从图中可以看出,通过常规的平板收集的纳米纤维散乱分布,基本没有取向性,而通过高速滚筒收集的纳米纤维呈现很好的取向性。在静电纺丝的过程中,

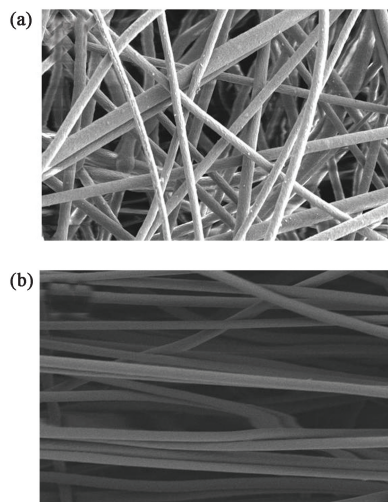


图 7 通过(a)导电平板和(b)高转速滚筒收集的静电纺丝纳米纤维 SEM 图。

Fig.7 SEM images of the nanofibers electrospun on (a) a plane collector and (b) a roller with a high-speed rotation, respectively.

聚合物纺丝液在高电压的拉扯作用下,从针尖口喷射出,然后劈裂成多束纳米纤维,随后被高转速的滚筒机械拉伸、收集。如图 8(a)的原理图所示,在单根纳米纤维中,由于纤维自身的尺寸以及后续的机械拉伸作用,量子棒将沿着纳米纤维的轴同向排列分布。而图 8(b)的 TEM 图也证实了量子棒按预期方向排列分布。从 TEM 图中我们可以看到,量子棒在微观上大致上沿着纳米纤维的方向平行排列分布,而在纳米纤维进一步经过高转速滚筒收集后,量子棒将沿着滚筒切线方向平行排列分布,实现宏观上的定向排列。但是仅仅通过静电纺丝收集到的纳米纤维膜还不具备应用于液晶显示模组中 LED 背光单元的能力,原因是收集的膜是由多根纳米纤维交叠形成的,透光性较差。我们将收集到的膜通过硫化机热压处理,提高了量子棒膜的透光性和发光性。如图 9 所示,我们通过静电纺丝加滚筒收集,得到了尺寸为 $5\text{ cm} \times 30\text{ cm}$ 的不透光纳米纤维膜,裁剪其中一部分膜通过硫化机热压处理,我们得到了尺寸为 $2\text{ cm} \times 2.5\text{ cm}$ 的高透光膜。可以看出,硫化机

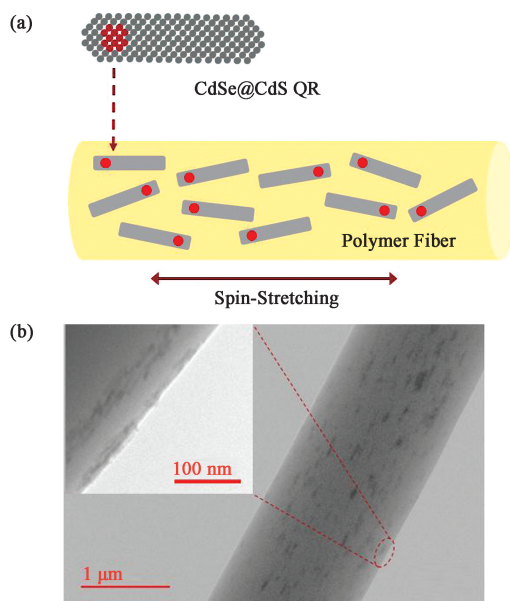


图 8 (a) 量子棒在纳米纤维中顶向排布的示意图 (b) TEM 观测下量子棒在单根纳米纤维中的排列情况。

Fig.8 (a) Schematic diagram of the alignment of QRs in nanofibers and (b) TEM images of the aligned CdSe/CdS QRs embedded in the electrospun nanofibers. Inset is the an higher resolution TEM result of the aligned QRs.

热压处理前后,膜的透光性具有巨大差异。

随后,我们测量了量子棒增亮膜的荧光谱以计算其偏振度。测试偏振度的装置示意图如图 10(a)所示,一个 450 nm 的蓝光 LED 被做为激发光源,激发光通过分光计照射在样品膜上,通过在

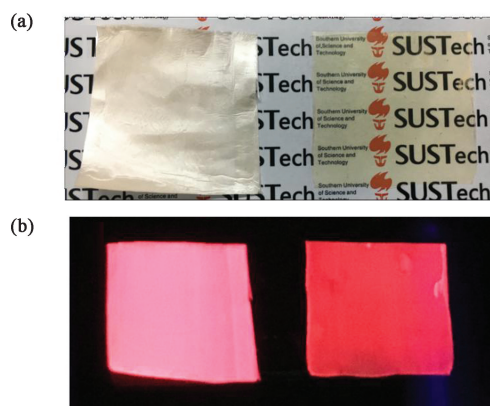


图 9 (a) 白光下和 (b) 紫外光照射下展示的增亮膜,左边为直接收集的纳米纤维膜,右边为经过热压处理后的量子棒增亮膜。

Fig.9 Exhibition of the ALEF fabricated by electrospinning without postprocessing (left) and with a postprocessing of vulcanizing (right) under (a) white light and (b) UV light.

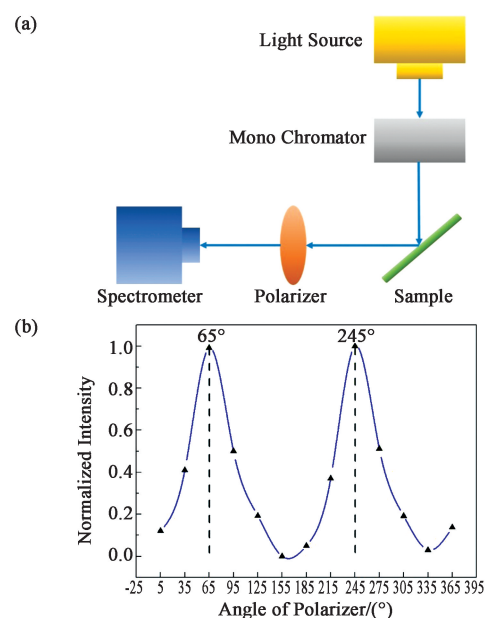


图 10 (a) 测试偏振度的装置示意图 (b) 测得的光强与不同偏振片夹角的归一化关系图。

Fig.10 (a) Setup of measurement of polarization, (b) Normalized intensity collected by spectrometer changes with different polarizer angles.

光谱探测器前加装一个可调节的偏振片,可以检测到发射光的偏振方向。偏振度(P)的计算公式为: $P = (I_{//} - I_{\perp}) / (I_{//} + I_{\perp})$, 其中 $I_{//}$ 和 $I_{\perp}$ 分别为偏振片的偏振方向与增亮膜中纳米纤维方向平行和垂直时的光强,即两者夹角为 0° 和 90° 时的光强。此外,我们还测量了偏振片偏振方向与增亮膜纳米纤维方向成不同夹角时的荧光光谱,通过记录各角度下光谱的最大强度峰值,绘制了如图 10(b)所示的最大光强度与不同偏振角的关系图。从图中可以看出荧光强度按预期的 $\cos(\theta)$ 趋势变化,在单个半角周期中,偏振度到达了 0.45。我们认为这种膜能够在新型液晶显示中成为提供偏振

光来源、提高光学效率的一种有效解决方案。

最后,如图 11 所示,我们将定向的量子棒增亮膜嵌入液晶显示模组中作为背光源单元。以无纺布结构的量子棒膜为对照,我们分别测试了两者在同一液晶显示模组中的辐射照度。结果显示嵌入定向量子棒增亮膜的液晶显示模组的辐射照度为 $9.938 \times 10^{-3} \text{ W/m}^2$, 而嵌入无纺布结构量子棒膜的液晶显示模组的辐射照度仅为 $8.395 \times 10^{-3} \text{ W/m}^2$, 相关增幅达到 18.4%。原因是因为当样品的发射光通过液晶显示模组中的两个正交的偏振片时,定向量子棒增亮膜的发射光损失要小于非定向的无纺布结构膜的。

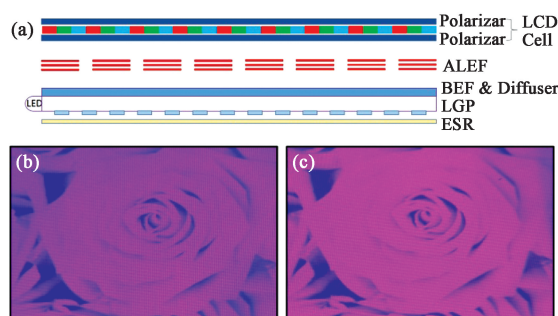


图 11 (a) 增亮膜在液晶显示模组的背光单元中嵌入位置示意图; (b) 无纺布结构量子棒膜和 (c) 定向排布量子棒膜的液晶显示效果对比图^[41]

Fig.11 (a) Schematic diagram of LED backlight integrated with ALEF and the LCD display renderings by using (b) traditional QRs film and (c) ALEF.

4 结 论

我们采用新的 TBP 辅助合成方法合成了高效率核壳结构 CdSe/CdS 量子棒,其发射峰为 638 nm,半峰宽为 25 nm, Stokes 位移为 182 nm,绝对量子产率达到 60%。随后,我们将制备的油相 CdSe/CdS 量子棒不经过水相转换直接溶于氯仿、DMF、PMMA 混合溶液中,最大限度保留了量子棒的高绝对量子产率。此外,我们通过静电纺丝技术制备了较大面积的量子棒/PMMA 纳米纤维膜,随后通过硫化机热压处理,得到高透明高光效的定向量子棒增亮膜。经过测试,5 cm² 的增亮膜的振度达到了 0.45,将其嵌入液晶显示模组中,辐射照度增加了 18.4%。我们相信这种膜在未来高光效宽色域液晶显示领域将具有广泛应用。

参 考 文 献:

- [1] DEKA S, QUARTA A, LIPO M G, *et al.* CdSe/CdS/ZnS double shell nanorods with high photoluminescence efficiency and their exploitation as biolabeling probes [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2009, 131(8): 2948-2958.
- [2] FU A H, GU W W, BOUSSERT B, *et al.* Semiconductor quantum rods as single molecule fluorescent biological labels [J]. *Nano Letters*, 2007, 7(1): 179-182.
- [3] YONG K T, ROY I, PUDAVAR H E, *et al.* Multiplex imaging of pancreatic cancer cells by using functionalized quantum rods [J]. *Advanced Materials*, 2008, 20(8): 1412-1417.
- [4] YONG K T, QIAN J, ROY I, *et al.* Quantum rod bioconjugates as targeted probes for confocal and two-photon fluorescence imaging of cancer cells [J]. *Nano Letters*, 2007, 7(3): 761-765.
- [5] BARNHAM K, MARQUES J L, HASSARD J, *et al.* Quantum-dot concentrator and thermodynamic model for the global redshift [J]. *Applied Physics Letters*, 2000, 76(9): 1197-1199.
- [6] SALANT A, SHALOM M, TACHAN Z, *et al.* Quantum rod-sensitized solar cell: nanocrystal shape effect on the photovoltaic properties [J]. *Nano Letters*, 2012, 12(4): 2095-2100.

- [7] HIKMET R A M, CHIN P T K, TALAPIN D V, *et al.* Polarized-light-emitting quantum-rod diodes [J]. *Advanced Materials*, 2005, 17(11): 1436-1439.
- [8] 耿卫东,郭嘉,唐静,等.全无机胶体量子点显示技术[J].液晶与显示,2014,29(4):479-484.
GENG W D, GUO J, TANG J, *et al.* All-inorganic colloidal quantum dots display technology [J]. *Chinese Journal of Liquid Crystals and Displays*, 2014, 29(4): 479-484. (in Chinese)
- [9] KIM H M, KANG T W, CHUNG K S. Nanoscale ultraviolet-light-emitting diodes using wide-bandgap gallium nitride nanorods [J]. *Advanced Materials*, 2003, 15(7/8): 567-569.
- [10] HU J T, LI L S, YANG W D, *et al.* Linearly polarized emission from colloidal semiconductor quantum rods [J]. *Science*, 2001, 292(5524): 2060-2063.
- [11] SITT A, HADAR I, BANIN U. Band-gap engineering, optoelectronic properties and applications of colloidal heterostructured semiconductor nanorods [J]. *Nano Today*, 2013, 8(5): 494-513.
- [12] SWAFFORD L A, WEIGAND L A, BOWERS II M J, *et al.* Homogeneously alloyed $\text{CdS}_x\text{Se}_{1-x}$ nanocrystals: synthesis, characterization, and composition/size-dependent band gap [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2006, 128(37): 12299-12306.
- [13] PENG X G, MANNA L, YANG W D, *et al.* Shape control of CdSe nanocrystals [J]. *Nature*, 2000, 404(6773): 59-61.
- [14] PENG Z A, PENG X D. Mechanisms of the shape evolution of CdSe nanocrystals [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2001, 123(7): 1389-1395.
- [15] SITT A, SALANT A, MENAGEN G, *et al.* Highly emissive nano rod-in-rod heterostructures with strong linear polarization [J]. *Nano Letters*, 2011, 11(5): 2054-2060.
- [16] HALIVNI S, SITT A, HADAR I, *et al.* Effect of nanoparticle dimensionality on fluorescence resonance energy transfer in nanoparticle-dye conjugated systems [J]. *ACS Nano*, 2012, 6(3): 2758-2765.
- [17] DOANE T L, ALAM R, MAYE M M. Functionalization of quantum rods with oligonucleotides for programmable assembly with DNA origami [J]. *Nanoscale*, 2015, 7(7): 2883-2888.
- [18] 王东民,肖景林.量子棒中强耦合杂质束缚极化子的振动频率[J].发光学报,2011,32(1):27-32.
WANG D M, XIAO J L. Vibrational frequency of strong-coupling impurity bound polaron in quantum rods [J]. *Chinese Journal of Luminescence*, 2011, 32(1): 27-32. (in Chinese)
- [19] REN C L, HAO J J, CHEN H L, *et al.* Prepare core - multishell CdSe/ZnS nanocrystals with pure color and controlled emission by tri-n-octylphosphine-assisted method [J]. *Applied Surface Science*, 2015, 353: 480-488.
- [20] HAO J J, ZHOU J, ZHANG C Y. A tri-n-octylphosphine-assisted successive ionic layer adsorption and reaction method to synthesize multilayered core-shell CdSe-ZnS quantum dots with extremely high quantum yield [J]. *Chemical Communications*, 2013, 49(56): 6346-6348.
- [21] NAN W N, NIU Y, QIN H Y, *et al.* Crystal structure control of zinc-blende CdSe/CdS core/shell nanocrystals: synthesis and structure-dependent optical properties [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2012, 134(48): 19685-19693.
- [22] CARBONE L, NOBILE C, DE GIORGI M, *et al.* Synthesis and micrometer-scale assembly of colloidal CdSe/CdS nanorods prepared by a seeded growth approach [J]. *Nano Letters*, 2007, 7(10): 2942-2950.
- [23] ZHANG C L, LV K P, CONG H P, *et al.* Controlled assemblies of gold nanorods in PVA nanofiber matrix as flexible free-standing SERS substrates by electrospinning [J]. *Small*, 2012, 8(5): 648-653.
- [24] LEE C H, TIAN L M, ABBAS A, *et al.* Directed assembly of gold nanorods using aligned electrospun polymer nanofibers for highly efficient SERS substrates [J]. *Nanotechnology*, 2011, 22(27): 275311.
- [25] BASHOUTI M, SALALHA DR W, BRUMER M, *et al.* Alignment of colloidal CdS nanowires embedded in polymer nanofibers by electrospinning [J]. *Chemphyschem*, 2006, 7(1): 102-106.
- [26] MURPHY C J, ORENDORFF C J. Alignment of gold nanorods in polymer composites and on polymer surfaces [J]. *Advanced Materials*, 2005, 17(18): 2173-2177.
- [27] 牛萍娟,薛卫芳,宁平凡,等.基于静电纺丝工艺的LED远程荧光片制备技术[J].发光学报,2016,37(5):567-572.
NIU P J, XUE W F, NING P F, *et al.* Fabrication technology of led remote fluorescent sheets based on electrostatic spinning process [J]. *Chinese Journal of Luminescence*, 2016, 37(5): 567-572. (in Chinese)
- [28] AUBERT T, PALANGETIC L, MOHAMMADIMASOUDI M, *et al.* Large-scale and electroswitchable polarized

- emission from semiconductor nanorods aligned in polymeric nanofibers [J]. *SID Symposium Digest of Technical Papers*, 2015, 46(S1): 12.
- [29] QIN J, HAO J J, CHEN W, *et al.* A Rapid, Highly emissive procedure synthesise of giant pure red coreshell quantum rods by using modified tributylphosphine-assisted method [J]. *SID Symposium Digest of Technical Papers*, 2016, 47(1): 428-431.
- [30] FONTES G N, NEVES B R A. Effects of substrate polarity and chain length on conformational and thermal properties of phosphonic acid self-assembled bilayers [J]. *Langmuir*, 2005, 21(24): 11113-11118.
- [31] BONDAREV S L, KNYUKSHTO V N, TURBAN A A, *et al.* Effect of the polymethine chain length, the polarity and temperature of the medium on the spectroscopic properties of merocyanine dyes [J]. *Journal of Applied Spectroscopy*, 2006, 73(1): 25-34.
- [32] TALAPIND V, KOEPPE R, GÖTZINGER S, *et al.* Highly emissive colloidal CdSe/CdS heterostructures of mixed dimensionality [J]. *Nano Letters*, 2003, 3(12): 1677-1681.
- [33] LI J J, WANG Y A, GUO W Z, *et al.* Large-scale synthesis of nearly monodisperse CdSe/CdS core/shell nanocrystals using air-stable reagents via successive ion layer adsorption and reaction [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2003, 125(41): 12567-12575.
- [34] COROPCEANU I, ROSSINELLI A, CARAM J R, *et al.* Slow-injection growth of seeded CdSe/CdS nanorods with unity fluorescence quantum yield and complete shell to core energy transfer [J]. *ACS Nano*, 2016, 10(3): 3295-3301.
- [35] PENG X G. Band gap and composition engineering on a nanocrystal (BCEN) in solution [J]. *Accounts of Chemical Research*, 2010, 43(11): 1387-1395.
- [36] JIA G H, SITT A, HITIN G B, *et al.* Couples of colloidal semiconductor nanorods formed by self-limited assembly [J]. *Nature Materials*, 2014, 13(3): 301-307.
- [37] LI J J, TSAY J M, MICHALET X, *et al.* Wavefunction engineering: from quantum wells to near-infrared type-II colloidal quantum dots synthesized by layer-by-layer colloidal epitaxy [J]. *Chemical Physics*, 2005, 318(1/2): 82-90.
- [38] TALAPIND V, NELSON J H, SHEVCHENKO E V, *et al.* Seeded growth of highly luminescent CdSe/CdS nanoheterostructures with rod and tetrapod morphologies [J]. *Nano Letters*, 2007, 7(10): 2951-2959.
- [39] MAYNADIÉ J, SALANT A, FALQUI A, *et al.* Cobalt growth on the tips of CdSe nanorods [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2009, 48(10): 1814-1817.
- [40] TEO W E, RAMAKRISHNA S. A review on electrospinning design and nanofibre assemblies [J]. *Nanotechnology*, 2006, 17(14): R89-R106.
- [41] QIN J, WEN Z L, LI S, *et al.* Large-scale Luminance enhancement film with quantum rods aligned in polymeric nanofibers for high efficiency wide color gamut LED display [J]. *SID Symposium Digest of Technical Papers*, 2016, 47(1): 854-857.

作者简介:秦静(1988—),女,河南南阳人,硕士,实验员,2011 年于河南大学获得学士学位,2014 年于深圳大学获得硕士学位,同年于中国科学院深圳先进技术研究院获得联合培养证书,现为南方科技大学工学院研实验员,主要从事半导体纳米晶材料及其光电器件的研究。E-mail: qinj@sustc.edu.cn

王恺(1983—),男,浙江余姚人,博士,2011 年于华中科技大学获得博士学位,现为南方科技大学助理教授(副教授职称),主要从事半导体纳米晶材料(量子点、量子棒、钙钛矿等)及其光电器件(发光二极管、光电探测器等)的研究。E-mail: wangk@sustc.edu.cn

孙小卫(1968—),男,天津人,博士,现为南方科技大学讲座教授,国家千人,电子与电气工程系主任,兼任香港科技大学电子与计算机工程系兼职教授。任职于南科大前,孙教授为新加坡南洋理工大学全职教授,微电子中心主任。2009 年被授予新加坡南洋理工大学科技与创新奖,2013 年荣获加拿大国立科学研究院雅克-博利厄杰出研究主席奖。孙教授现为亚太材料学会会士,是美国光学学会(OSA)、国际光学工程师学会(SPIE)、国际信息显示学会(SID)、英国皇家物理学会(IoP)会士(Fellow)。创立了能源光子学学会(Society for Energy Photonics)并担任主席,共同创立了新加坡-中国科学技术促进协会并任职副主席。目前主要从事能源光子学、宽禁带半导体材料和器件、激子光电子器件(OLED、QLED、X-LED)的研究,在学术期刊共发表文章 400 多篇,H-指数为 58。E-mail: sunxw@sustc.edu.cn