

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

H01L 33/00

H01L 31/18

H01S 5/00

C01G 11/02



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 200410011174.4

[43] 公开日 2005 年 3 月 30 日

[11] 公开号 CN 1601770A

[22] 申请日 2004.10.26

[21] 申请号 200410011174.4

[71] 申请人 中国科学院长春应用化学研究所

地址 130022 吉林省长春市人民大街 5625 号

[72] 发明人 王 强 潘道成 姬相玲 蒋世春
安立佳

权利要求书 1 页 说明书 8 页 附图 1 页

[54] 发明名称 两相热法合成硫化镉量子点

[57] 摘要

本发明属于两相热法合成硫化镉量子点，该方法是以含 2 - 18 个碳的烷基羧酸镉或氧化镉为镉源，硫脲或硫代乙酰胺为硫源，油酸或三辛基氧化膦(TOPO)为包裹剂，镉源和硫源的摩尔为 10 : 1 - 1 : 10，镉源和包裹剂的摩尔比为 1 : 7 - 1 : 25，等体积的水和不溶于水的有机化合物为溶剂形成一个两相体系，在高压釜内 120 - 180℃条件下加热 0.5 - 24 小时。通过改变反应时间获得不同尺寸的硫化镉量子点。也可以用获得的量子点作为晶种，与新加入的反应前驱体反应，获得较大尺寸的、与晶种尺寸分布相近的量子点，实现量子点尺寸的可控性。本发明获得的量子点尺寸分布较窄，在紫外灯下发蓝紫色或蓝色光。量子效率可达 3 - 60%。

I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

1、一种制备硫化镉量子点的方法，其特征在于可选择含 2—18 个碳的烷基羧酸镉或氧化镉为镉源，硫脲或硫代乙酰胺为硫源，油酸或三辛基氧化膦为包裹剂，水和不溶于水的有机化合物为溶剂，形成一个两相体系，其中，用作溶剂的有机化合物为苯、甲苯、环己烷、正己烷或正庚烷，其体积与水的体积相等，反应在 120-180 °C 的温度下在高压釜内完成。

2、根据权利要求 1 所述的制备硫化镉量子点的方法，其特征在于镉源和硫源的摩尔比可以选择从 10: 1—1: 10，镉源和包裹剂的摩尔比可为 1: 7—1: 25。

3、根据权利要求 1 所述的制备硫化镉量子点的方法，其特征在于不同反应时间可制得不同尺寸的量子点。

4、根据权利要求 1 所述的制备硫化镉量子点的方法，其特征在于用已制得的量子点做晶种与新加入的镉源和硫源在高压釜内加热后可制得不同尺寸的、且与晶种尺寸分布相近的量子点，其中新加入的镉源和硫源的摩尔比为 1: 5—1: 12，新加入的镉源和新加入的包裹剂的摩尔比为 1: 16—1: 80。

两相热法合成硫化镉量子点

技术领域

本发明属于两相热法合成硫化镉量子点。

背景技术

由于量子尺寸效应，半导体量子点，特别是 II—VI 族半导体量子点，展现出与本体材料不同的且依赖于尺寸的光学性质，而这一性质可应用于制备发光二极管、太阳能电池、单电子激光器等领域，因此，合成尺寸可控的半导体量子点已成为近年来广泛研究的焦点。半导体量子点的光学性质与它们的尺寸分布有关，即尺寸分布越窄，半导体量子点发出的光就越纯。而这种高纯度的发光在半导体量子点的应用中是非常重要的，因此，合成尺寸分布窄的高质量半导体量子点是很多科学家追求的目标。在 II—VI 族半导体量子点的合成研究中，由 M. G. Bawendi 组发展起来的金属有机化合物前驱体热分解的方法是广泛用来合成尺寸分布窄的高质量半导体量子点的方法之一 (*J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 8706)。然而，这种方法所用的原料均为毒性较大的物质，容易污染环境，而且实验操作复杂，不利于大规模的工业生产。例如，用作镉源的二甲基镉、用作硫源的 $(\text{TMS})_2\text{S}$ 、用作硒源的 $(\text{TMS})_2\text{Se}$ 或硒粉、用作碲源的 $(\text{TMS})_2\text{Te}$ 或碲粉，均为毒性较大的物质；反应需在无氧无水的条件下完成；成核和生长

反应需要控制在不同的温度下完成，且温度都较高，至少在 250 °C 以上，在大规模的生产中不易控制；反应中至少有一种反应单体需要在极短的时间内快速注入较高温度的热溶液中，这对大规模的工业生产来说是很难实现的。此后，X. G. Peng 组对上述实验作了改进，但是，除用较稳定的氧化镉代替了在室温下易分解爆炸、且毒性较大的二甲基镉外，其它实验条件基本相似 (*J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 183)。最近，X. G. Peng 组又成功地合成了高质量的硫化镉纳米晶 (*Angew. Chem. Int. Ed. Eng.* **2002**, *41*, 2368)。虽然反应中使用的原料是环境友好的，但是，纳米晶的成核和生长反应仍然需要控制在较高的不同温度下进行，而且硫源仍然需要在极短的时间内快速注入较高成核温度的热溶液中。所以，这种方法仍不利于大规模的工业生产。因此，探索有利于大规模工业生产、且尺寸分布窄的高质量硫化镉量子点的新合成方法是非常必要的。过去人们利用水热法和溶剂热法合成了很多新材料，然而，将这两种方法结合起来形成的两相热合成材料的方法还未见报道，当然，使用这种两相热法去合成硫化镉量子点更是前所未有的。这种合成硫化镉量子点的方法所用原料无污染、成本低；反应所需温度也较低，有利于降低能源消耗；操作简单，无需昂贵复杂的设备，所以更适合工业化生产。

发明内容

本发明的目的是提供一种两相热法合成硫化镉量子点。

本发明合成硫化镉量子点所用的两相热法是指用不溶于水的有机化合物和水分别做两个不同反应前驱体的溶剂在高压釜内形成两

相体系、并在没有任何搅拌的条件下通过加热而进行反应的方法。

本发明选择含 2~18 个碳的烷基羧酸镉或氧化镉为镉源，硫脲或硫代乙酰胺为硫源，油酸或三辛基氧化膦（TOPO）为包裹剂；镉源和硫源的摩尔比为 10: 1—1: 10，镉源和包裹剂的摩尔比为 1: 7—1: 25；水和不溶于水的有机化合物为溶剂，形成一个两相体系，其中不溶于水的有机化合物为苯、甲苯、正己烷、正庚烷或环己烷，其体积与水的体积相等。

在制备过程中，首先将镉源、包裹剂及不溶于水的有机化合物溶剂在 80-100 °C 的温度下加热至无色透明，等冷却到 40°C 以下后，再与等体积的硫源水溶液共同加入具有聚四氟乙烯衬里的高压釜内，将高压釜封好并放入炉内在 120-180 °C 加热 0.5-24 小时，冷却后在油相便有黄色的硫化镉量子点生成。

本发明的特点在于不同反应时间可获得不同尺寸的硫化镉量子点，并可以用所获得的量子点做晶种，与新加入的反应前驱体反应，可获得与晶种尺寸分布相当的较大尺寸的量子点，实现量子点尺寸的可控性，从而获得不同发光波长的量子点，新加入的镉源和新加入的硫源的摩尔比为 1: 5—1: 12，其中新加入的镉源和新加入的包裹剂的摩尔比为 1: 16—1: 80，生成的硫化镉量子点的甲苯溶液发蓝紫色或蓝色光。以 9, 10-二苯蒽作参比其量子效率可达 3-60%。

附图说明

附图 1 是在十四烷基羧酸镉和硫脲摩尔比为 1: 2，十四烷基羧酸镉与油酸摩尔比为 1: 15，反应温度为 120 °C 的条件下不同反应

时间所获得的不同尺寸硫化镉量子点的紫外-可见 (UV-Vis) 光谱和荧光 (PL) 光谱图, 荧光峰半宽为 24-28 nm (详细操作参看实施例 6)。

附图 2 是用所获得的量子点做晶种, 与新加入的反应前驱体反应后所获得的不同尺寸的、与晶种尺寸分布相当的量子点的荧光光谱图, 其半峰宽为 18-21 nm (详细操作参看实施例 8)。

具体实施方式

实施例 1:

将 1 mmol (0.2345g) 乙酸镉、10 mmol (3.8665g) TOPO 和 15 ml 苯的混合物在 80-100 °C 的温度下加热至无色透明, 等冷却到 40°C 以下后, 再将该有机溶液与 15 ml 含 0.1 mmol (0.0076g) 硫脲的水溶液共同加入 50 ml 具有聚四氟乙烯衬里的高压釜内, 将高压釜封好并放入炉内在 180°C 加热 1.5 小时, 冷却后在油相便有黄色的硫化镉量子点生成。室温下其苯溶液的荧光峰位置在 418 nm 附近, 半峰宽为 23 nm, 荧光量子效率为 36%。

实施例 2:

将 0.2 mmol (0.1134g) 十四烷基羧酸镉、3.2 mmol (0.891g) 油酸和 10 ml 甲苯的混合物在 80-100 °C 的温度下加热至无色透明, 等冷却到 40°C 以下后, 再将该有机溶液与 10 ml 含 0.4 mmol (0.0304g) 硫脲的水溶液共同加入 30 ml 具有聚四氟乙烯衬里的高压釜内, 将高压釜封好并放入炉内在 180°C 加热 1 小时, 冷却后在油相便有黄色的硫化镉量子点生成。室温下其甲苯溶液的荧光峰位置在 413 nm 附近, 半峰宽仅为 18 nm, 荧光量子效率为 60%。

实施例 3:

将 0.4 mmol (0.0514g) 氧化镉、10 mmol (2.8247g) 油酸和 40 ml 正己烷的混合物在 80-100 °C 的温度下加热至无色透明, 等冷却到 40°C 以下后, 再将该有机溶液与 40ml 含 4 mmol (0.3000g) 硫代乙酰胺的水溶液共同加入 100 ml 具有聚四氟乙烯衬里的高压釜内, 将高压釜封好并放入炉内在 150°C 加热 0.5 小时, 冷却后在油相便有黄色的硫化镉量子点生成。室温下其正己烷溶液的荧光峰位置在 407 nm 附近, 半峰宽为 28 nm, 荧光量子效率为 45%。

实施例 4:

将 0.2 mmol (0.1357g) 硬脂酸镉、1.4 mmol (0.5413g) TOPO 和 20 ml 环己烷的混合物在 80-100 °C 的温度下加热至无色透明, 等冷却到 40°C 以下后, 再将该有机溶液与 20ml 含 1 mmol (0.0761g) 硫脲的水溶液共同加入 50 ml 具有聚四氟乙烯衬里的高压釜内, 将高压釜封好并放入炉内在 180°C 加热 3 小时, 冷却后在油相便有黄色的硫化镉量子点生成。室温下其环己烷溶液的荧光峰位置在 452 nm 附近, 半峰宽为 27 nm, 荧光量子效率为 21%。

实施例 5:

将 0.4 mmol (0.2268g) 十四烷基羧酸镉、3.2 mmol (0.891g) 油酸和 10 ml 正庚烷的混合物在 80-100 °C 的温度下加热至无色透明, 等冷却到 40°C 以下后, 再将该有机溶液与 10ml 含 1 mmol (0.0761g) 硫脲的水溶液共同加入 30 ml 具有聚四氟乙烯衬里的高压釜内, 将高压釜封好并放入炉内在 180°C 加热 2 小时, 冷却后在油相便有黄色的硫

化镉量子点生成。室温下其正庚烷溶液的荧光峰位置在 437 nm 附近，半峰宽为 28nm，荧光量子效率为 43%。

实施例 6:

将 0.2 mmol (0.1134g) 十四烷基羧酸镉、3.2 mmol (0.891g) 油酸和 10 ml 甲苯的混合物在 80-100 °C 的温度下加热至无色透明，等冷却到 40 °C 以下后，再将该有机溶液与 10ml 含 0.4 mmol (0.0304g) 硫脲的水溶液共同加入 30 ml 具有聚四氟乙烯衬里的高压釜内，将高压釜封好并放入炉内在 120 °C 加热 1.5-24 小时，冷却后在油相便有一系列尺寸不同的黄色的硫化镉量子点生成。室温下其甲苯溶液的荧光峰位置在 408-473 nm，半峰宽为 24-28 nm，荧光量子效率为 3-34%。

实施例 7:

将 0.02 mmol (0.0113g) 十四烷基羧酸镉、1.6 mmol (0.446g) 油酸和 1 ml 甲苯的混合物在 80-100 °C 的温度下加热至无色透明，用“实施例 2”中获得的量子点作为晶种，将含有这一晶种的 9 ml 原始油相加入该有机溶液，等冷却到 40°C 以下后，再将 10ml 含 0.24 mmol (0.0183g) 硫脲的水溶液与上述有机溶液共同加入到 30 ml 具有聚四氟乙烯衬里的高压釜内，将高压釜封好并放入炉内在 180°C 加热 1.5 小时，冷却后在油相便有黄色的较大尺寸的硫化镉量子点生成。将这个反应获得的量子点作为下个反应的晶种，重复上面的步骤，便可获得更大尺寸的硫化镉量子点，以此类推，可制得一系列尺寸不同的硫化镉量子点。室温下其甲苯溶液的荧光峰半峰宽为 18~22 nm，荧光量子效率为 4-58%。

实施例 8:

将 0.2 mmol (0.1134g) 十四烷基羧酸镉、3.2 mmol (0.891g) 油酸和 10 ml 甲苯的混合物在 80-100 °C 的温度下加热至无色透明，等冷却到 40°C 以下后，再将该有机溶液与 10ml 含 0.4 mmol (0.0304g) 硫脲的水溶液共同加入 30 ml 具有聚四氟乙烯衬里的高压釜内，将高压釜封好并放入炉内在 180°C 加热 1 小时，冷却后在油相便有黄色的硫化镉量子点生成。室温下其甲苯溶液的荧光峰位置在 410 nm 附近，半峰宽为 18nm。该样品被标记为“A”，荧光量子效率为 60 %。

将 0.02 mmol (0.0113g) 十四烷基羧酸镉、1.6 mmol (0.446g) 油酸和 1 ml 甲苯的混合物在 80-100 °C 的温度下加热至无色透明，用样品“A”作为晶种，将含有晶种“A”的 9 ml 原始油相加入该有机溶液，等冷却到 40°C 以下后，再将 10ml 含 0.1 mmol (0.0076g) 硫脲的水溶液与上述有机溶液共同加入到 30 ml 具有聚四氟乙烯衬里的高压釜内，将高压釜封好并放入炉内在 180°C 加热 1 小时，冷却后在油相便有黄色的硫化镉量子点生成。室温下其甲苯溶液的荧光峰位置在 420 nm 附近，半峰宽为 18nm。该样品被标记为“B”，荧光量子效率为 53%。

将 0.06 mmol (0.0340g) 十四烷基羧酸镉、1.6 mmol (0.446g) 油酸和 1 ml 甲苯的混合物在 80-100 °C 的温度下加热至无色透明，用样品“B”作为晶种，将含有晶种“B”的 9 ml 原始油相加入该有机溶液，等冷却到 40°C 以下后，再将 10ml 含 0.6 mmol (0.0457g) 硫脲的水溶液与上述有机溶液共同加入到 30 ml 具有聚四氟乙烯衬里的高压

釜内，将高压釜封好并放入炉内在 180°C 加热 1.5 小时，冷却后在油相便有黄色的硫化镉量子点生成。室温下其甲苯溶液的荧光峰位置在 443 nm 附近，半峰宽为 21 nm。该样品被标记为“C”，荧光量子效率为 33%。

将 0.1 mmol (0.0567g) 十四烷基羧酸镉、1.6 mmol (0.446g) 油酸和 1 ml 甲苯的混合物在 80-100 °C 的温度下加热至无色透明，用样品“C”作为晶种，将含有晶种“C”的 9 ml 原始油相加入该有机溶液，等冷却到 40°C 以下后，再将 10ml 含 1 mmol (0.0761g) 硫脲的水溶液与上述有机溶液共同加入到 30 ml 具有聚四氟乙烯衬里的高压釜内，将高压釜封好并放入炉内在 180°C 加热 1.5 小时，冷却后在油相便有黄色的硫化镉量子点生成。室温下其甲苯溶液的荧光峰位置在 468 nm 附近，半峰宽为 19 nm。该样品被标记为“D”，荧光量子效率为 18 %。

将 0.08 mmol (0.0454g) 十四烷基羧酸镉、1.6 mmol (0.446g) 油酸和 1 ml 甲苯的混合物在 80-100 °C 的温度下加热至无色透明，用样品“D”作为晶种，将含有晶种“D”的 9 ml 原始油相加入该有机溶液，等冷却到 40°C 以下后，再将 10ml 含 0.8 mmol (0.0609g) 硫脲的水溶液与上述有机溶液共同加入到 30 ml 具有聚四氟乙烯衬里的高压釜内，将高压釜封好并放入炉内在 180°C 加热 1.5 小时，冷却后在油相便有黄色的硫化镉量子点生成。室温下其甲苯溶液的荧光峰位置在 479 nm 附近，半峰宽为 18 nm。该样品被标记为“E”，荧光量子效率为 5%。

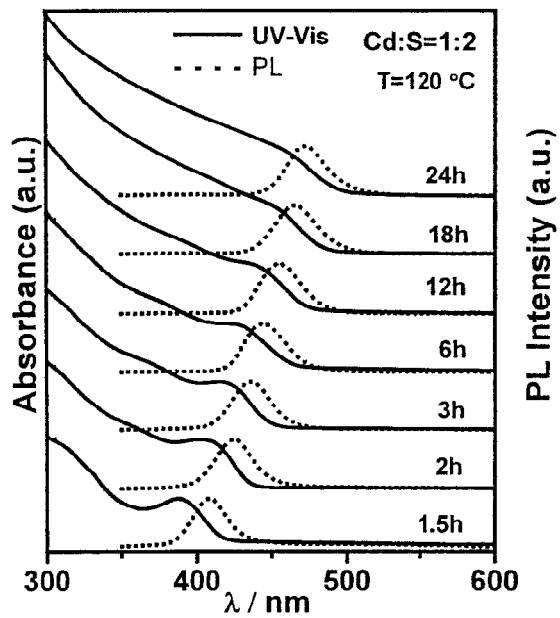


图 1

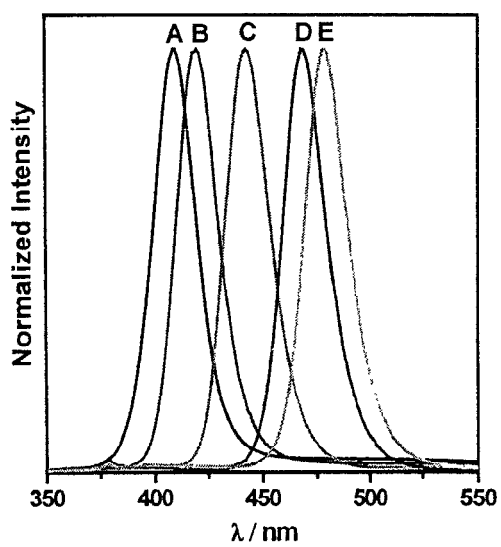


图 2