

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.
C01G 11/00
C01B 19/04



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 200410011201.8

[43] 公开日 2005 年 6 月 29 日

[11] 公开号 CN 1631793A

[22] 申请日 2004. 11. 5

[21] 申请号 200410011201.8

[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 聂 伟 蒋世春
姬相玲 安立佳

权利要求书 1 页 说明书 8 页 附图 2 页

[54] 发明名称 硒化镉和碲化镉量子点的合成方法

[57] 摘要

本发明属于溶剂热法合成硒化镉和碲化镉量子点的方法，该方法是以含 2 ~ 18 个碳原子的烷基羧酸镉或氧化镉为镉源，硒粉和碲粉分别为硒源和碲源，镉源和硒源或碲源的摩尔比为 5 : 1 - 1 : 5，并使用三辛基磷溶解硒粉和碲粉，油酸、十六烷基胺或三辛基氧化磷为包裹剂，镉源和包裹剂的摩尔比为 1 : 2 - 1 : 6，苯、甲苯、环己烷、正己烷或正庚烷为溶剂，镉源的浓度为 0.001 - 0.015M，在高压釜内 140 - 180℃ 的条件下加热 0.8 - 16 小时来完成反应的，并且通过改变反应时间获得不同尺寸的硒化镉和碲化镉量子点。合成的硒化镉和碲化镉量子点具有较窄的尺寸分布，表现为较窄的荧光发射，硒化镉量子点荧光发射峰半峰宽为 22 - 33nm，碲化镉量子点荧光发射峰半峰宽为 29 - 35nm。

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

1、一种制备硒化镉和碲化镉量子点的方法，其特征在于选择含2~18个碳原子的烷基羧酸镉或氧化镉为镉源，硒粉和碲粉分别为硒源和碲源，并使用三辛基磷溶解硒粉和碲粉，油酸、十六烷基胺或三辛基氧化磷为包裹剂，苯、甲苯、环己烷、正己烷或正庚烷为溶剂，反应在140-180 °C的温度下在高压釜内完成。

2、根据权利要求1所述的制备硒化镉和碲化镉量子点的方法，其特征在于镉源：硒源或碲源的摩尔比为5：1—1：5，镉源的浓度为0.001-0.015M，镉源和包裹剂的摩尔比为1：2—1：6。

3、根据权利要求1所述的制备硒化镉和碲化镉量子点的方法，其特征在于控制不同反应时间以制得不同尺寸的量子点。

硒化镉和碲化镉量子点的合成方法

技术领域

本发明属于硒化镉和碲化镉量子点的合成方法。

背景技术

无机半导体纳米晶与本体材料在物理性质上有很多不同之处。例如，由于量子限域效应，II-VI族半导体量子点 (Semiconductor Quantum Dots)，即三维的尺寸均小于其激子玻尔直径的半导体纳米晶，展现出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、生物标签等领域，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。在II-VI族半导体量子点的合成研究中，由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，是一种毒性较大的物质，遇水易分解，且在操作中易产生爆炸，所以，反应需在无氧无水的条件下完成。另外，在金属有机化合物热分解制备半导体量子点的方法中，量子点的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；

而且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，Peng 等人对上述实验作了改进，使用较稳定的镉源如氧化镉、碳酸镉、醋酸镉等代替在室温下易分解爆炸、且毒性较大的二甲基镉来制备半导体量子点 (*J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, **183**; *Nano Lett.* **2001**, *1*, 333)。但是，反应中量子点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，而且至少有一种反应单体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。也有人试图利用溶剂热法合成半导体量子点 (*Chem. Commun.* **2001**, 629-630)，但是所得产品的尺寸分布较宽，表现为较宽的荧光发射谱。因此，探索有利于大规模工业生产的半导体量子点的新合成方法是非常必要的。

发明内容

本发明的目的是提供一种硒化镉和碲化镉量子点的合成方法。

在金属有机化合物热分解制备半导体纳米晶的方法中，纳米晶的成核和生长两个阶段通过选择不同的温度而分离开来。一般地，成核温度要高于生长温度，其目的是为了在纳米晶核快速形成后使其缓慢生长。因为尺寸小的纳米晶不稳定，表面能量高，生长速度比尺寸大的纳米晶快，在采用溶剂热方法进行的反应中，高压釜为反应提供了足够高的温度和压力，有利于结构完善的单晶的形成。高压釜内进行的反应其温度是从室温逐渐升高到所设定的反应温度的，虽然不能将成核和生长两个阶段直接通过调节温度分开，但是，当温度升高到一

定值时，单体就会分解而开始反应，并且以成核反应为主；当单体的浓度降低到一个临界值以下时，核的生长就会成为主要过程。本发明选择的反应单体具有足够的化学稳定性，在成核阶段只消耗一部分单体，而剩余的单体又足以提供晶核的生长，因此，所得的纳米晶就会有窄的尺寸分布。

本发明选择含 2~18 个碳原子的烷基羧酸镉或氧化镉为镉源，硒粉和碲粉分别为硒源和碲源，并使用三辛基膦(TOP)来溶解硒粉和碲粉，油酸、十六烷基胺或三辛基氧化膦(TOPO)为包裹剂，镉源和硒源或碲源的摩尔比为 5: 1-1: 5,镉源的浓度为 0.001-0.015M，镉源和包裹剂的摩尔比为 1: 2-1: 6,苯、甲苯、环己烷、正己烷或正庚烷为溶剂，反应在 140-180 °C 的温度下在高压釜内完成。

在制备过程中，首先将镉源、包裹剂及溶剂在一定温度下，例如 90±10 °C 的温度下加热至无色透明，等冷却到 40°C 以下后，再与新配制的硒或碲的三辛基膦（TOP）溶液混合后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 140-180 °C 加热 0.8-16 小时，冷却后便有硒化镉或碲化镉量子点生成。

本发明合成的硒化镉和碲化镉量子点具有较窄的尺寸分布，表现为较窄的荧光发射峰。例如硒化镉量子点荧光发射峰半峰宽为 22-33 nm，碲化镉量子点荧光发射峰半峰宽为 29-35 nm。这种方法所需反应温度较低，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。

本发明方法的一个特点在于不同反应时间可获得不同尺寸的硒化镉或碲化镉量子点。

附图说明

附图 1 是在十四烷基羧酸镉和硒粉摩尔比为 2: 1, 十四烷基羧酸镉的浓度为 0.005M, 十四烷基羧酸镉与油酸摩尔比为 1: 4, 反应温度为 180 °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, 荧光发射峰半峰宽为 22-31 nm。

附图 2 是直径约为 3.0 nm 的硒化镉量子点的透射电镜照片。

附图 3 是在十四烷基羧酸镉和碲粉摩尔比为 2: 1, 十四烷基羧酸镉的浓度为 0.005M, 十四烷基羧酸镉与油酸摩尔比为 1: 4, 反应温度为 180 °C 的条件下不同反应时间所获得的不同尺寸碲化镉量子点的紫外-可见 (UV-Vis) 光谱和荧光 (PL) 光谱图, 荧光发射峰半峰宽为 29-35 nm

具体实施方式

实施例 1:

将 0.1 mmol (0.0235 g) 乙酸镉、0.6 mmol (0.2320 g) TOPO 和 20 ml 苯的混合物在 90 ± 10 °C 的温度下加热至无色透明, 等冷却到 40°C 以下后, 再将该溶液与含 0.05 mmol (0.004 g) 硒和 0.06 g TOP 的溶液混合后共同加入 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 160 °C 加热 1 小时, 冷却后便有硒化镉量子点生成。室温下其苯溶液的荧光发射峰位置在 521 nm 附近, 半峰宽为 31 nm。

实施例 2:

将 1.0 mmol (0.5671 g)十四烷基羧酸镉、3.2 mmol (0.891g)油酸和 70 ml 甲苯的混合物在 90 ± 10 °C 的温度下加热至无色透明, 等冷却到 40°C 以下后, 再将该溶液与含 5.0 mmol (0.3948g)硒和 4.3 g TOP 的溶液混合后共同加入 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 180 °C 加热 10 小时, 冷却后便有硒化镉量子点生成。室温下其甲苯溶液的荧光发射峰位置在 643 nm 附近, 半峰宽为 26 nm。

实施例 3:

将 0.6 mmol (0.4071 g)硬脂酸镉、1.2 mmol (0.4640 g) TOPO 和 40 ml 环己烷的混合物在 90 ± 10 °C 的温度下加热至无色透明, 等冷却到 40°C 以下后, 再将该溶液与含 0.6 mmol (0.0474 g) 硒和 0.32 g TOP 的溶液混合后共同加入 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 小时, 冷却后便有硒化镉量子点生成。室温下其环己烷溶液的荧光发射峰位置在 494 nm 附近, 半峰宽为 30 nm。

实施例 4:

将 1.0 mmol (0.1285 g) 氧化镉、6.0 mmol (1.4488 g) HDA 和 70 ml 正己烷的混合物在 90 ± 10 °C 的温度下加热至无色透明, 等冷却到 40°C 以下后, 再将该溶液与含 0.2 mmol (0.0158 g)硒和 0.15 g TOP 的

溶液混合后共同加入 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 140 °C 加热 5 小时，冷却后便有硒化镉量子点生成。室温下其正己烷溶液的荧光发射峰位置在 530 nm 附近，半峰宽为 33 nm。

实施例 5:

将 0.02 mmol (0.0114 g) 十四烷基羧酸镉、3.2 mmol (0.891g) 油酸和 20 ml 正庚烷的混合物在 90±10 °C 的温度下加热至无色透明，等冷却到 40°C 以下后，再将该溶液与含 0.04 mmol (0.0032 g) 硒和 0.05 g TOP 的溶液混合后共同加入 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 140 °C 加热 5 小时，冷却后便有硒化镉量子点生成。室温下其正庚烷溶液的荧光发射峰位置在 554 nm 附近，半峰宽为 32 nm。

实施例 6:

将 0.5 mmol (0.0643 g) 氧化镉、2.0 mmol (0.5650 g) 油酸和 40 ml 甲苯的混合物在 90±10 °C 的温度下加热至无色透明，等冷却到 40°C 以下后，再将该溶液与含 0.25 mmol (0.0319 g) 碲和 0.5 g TOP 的溶液混合后共同加入 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 4 小时，冷却后便有碲化镉量子点生成。室温下其甲苯溶液的荧光发射峰位置在 648 nm 附近，半峰宽为 33 nm。

实施例 7:

将 0.02 mmol (0.0136 g)硬脂酸镉、0.04 mmol (0.0155 g) TOPO 和 20 ml 正己烷的混合物在 90 ± 10 °C 的温度下加热至无色透明, 等冷却到 40°C 以下后, 再将该溶液与含 0.1 mmol(0.0128 g)碲和 0.35 g TOP 的溶液混合后共同加入 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 140 °C 加热 10 小时, 冷却后便有碲化镉量子点生成。室温下其正己烷溶液的荧光发射峰位置在 658 nm 附近, 半峰宽为 35 nm。

实施例 8:

将 1.2 mmol (0.6804 g) 十四烷基羧酸镉、0.04 mmol (0.0155 g) TOPO 和 80 ml 环己烷的混合物在 90 ± 10 °C 的温度下加热至无色透明, 等冷却到 40°C 以下后, 再将该溶液与含 0.24 mmol(0.0307 g)碲和 0.5 g TOP 的溶液混合后共同加入 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 160 °C 加热 5 小时, 冷却后便有碲化镉量子点生成。室温下其环己烷溶液的荧光发射峰位置在 647 nm 附近, 半峰宽为 33 nm。

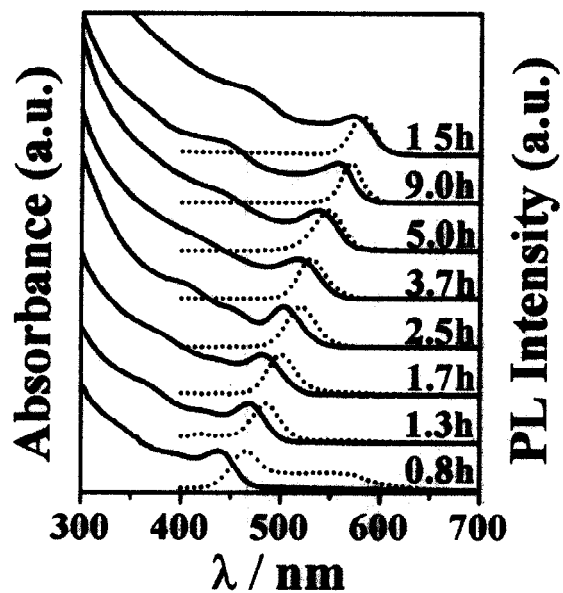
实施例 9:

将 0.3 mmol (0.0705 g) 乙酸镉、1.2 mmol (0.4642 g) TOPO 和 20 ml 正庚烷的混合物在 90 ± 10 °C 的温度下加热至无色透明, 等冷却到 40°C 以下后, 再将该溶液与含 0.15 mmol(0.0192 g)碲和 0.3 g TOP 的

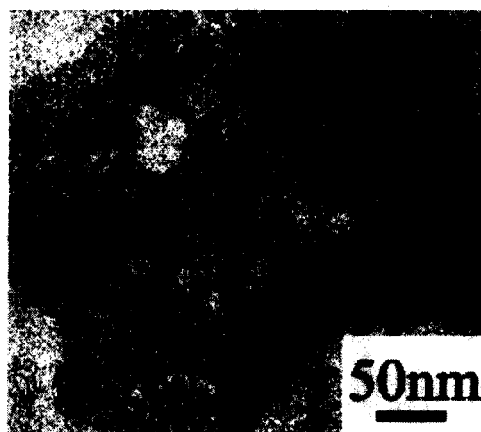
溶液混合后共同加入 50 ml 具有聚四氟乙烯衬里的高压釜内，将高压釜封好并放入炉内在 140 °C 加热 3 小时，冷却后便有碲化镉量子点生成。室温下其正庚烷溶液的荧光发射峰位置在 622 nm 附近，半峰宽为 34 nm。

实施例 10:

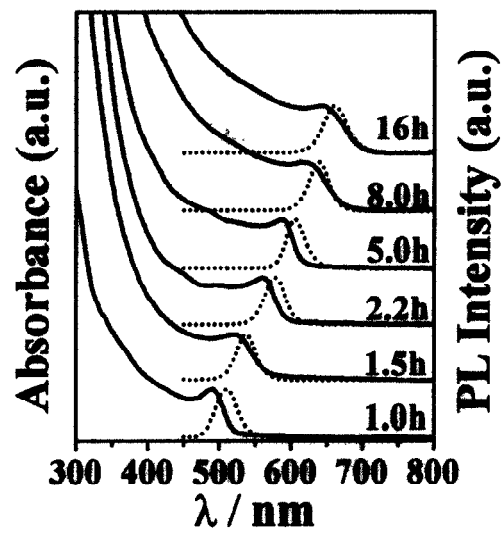
将 0.1 mmol (0.0567 g) 十四烷基羧酸镉、0.4 mmol (0.1130 g) 油酸和 20 ml 甲苯的混合物在 90 ± 10 °C 的温度下加热至无色透明，等冷却到 40°C 以下后，再将该溶液与含 0.05 mmol (0.0064 g) 碲和 0.15 g TOP 的溶液混合后共同加入 30 ml 具有聚四氟乙烯衬里的高压釜内，将高压釜封好并放入炉内在 180 °C 加热 16 小时，冷却后便有碲化镉量子点生成。室温下其甲苯溶液的荧光发射峰位置在 661 nm 附近，半峰宽为 35 nm。



附图 1



附图 2



附图 3