

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl<sup>7</sup>



# [12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 200410011299.7

H01L 21/00

H01L 33/00

H01L 31/18

H05B 33/12

H01S 5/00

B82B 3/00

C01B 21/00

[43] 公开日 2005 年 7 月 27 日

[11] 公开号 CN 1645559A

[22] 申请日 2004. 12. 3

[21] 申请号 200410011299.7

[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 潘道成 王 强 姬相玲 蒋世春  
安立佳

C01B 17/00 C01G 11/00 C09K 11/08

权利要求书 1 页 说明书 8 页

[54] 发明名称 合成硒化镉和硒化镉硫化镉核壳结构量子点的方法

[57] 摘要

本发明提供一种硒化镉和硒化镉/硫化镉核壳结构量子点半导体发光材料的合成方法，采用氧化镉、碳酸镉、烷基羧酸、油酸、硒脲、硫脲为原料，在油酸或三正辛基氧化膦或十二烷基胺、十六烷基胺、十八烷基胺的包覆下，烷基羧酸镉或油酸镉的甲苯溶液与硒脲或硫脲的水溶液在界面反应形成半导体纳米微粒，且稳定地存在于甲苯中，所制备的半导体纳米颗粒在紫外灯能实现波长可调的可见光。

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

1. 一种制备硒化镉和硒化镉/硫化镉核壳结构量子点的方法，其特征在于原料为烷基羧酸镉与硒脲或油酸镉与硒脲，镉盐与硒脲的摩尔比为 1-10:10-1；烷基羧酸镉或者油酸镉由氧化镉或碳酸镉与碳链长为 2~18 的烷基羧酸或油酸反应制备，氧化镉或碳酸镉与有机酸的摩尔比为 1-5:5-1，然后加入有机包覆剂和甲苯，包覆剂与镉盐的摩尔比为 100-1:1-10，最后加入硒脲的水溶液，硒脲与镉盐的摩尔比为 10-1:1-10，在 50-280℃条件下反应 0.25h—2h，得到含有硒化镉半导体纳米微粒的透明溶胶，以合成的硒化镉为原料，溶于甲苯中，再加入有机酸镉和有机包覆剂，所需的有机酸镉与合成硒化镉所需的有机酸镉的摩尔比为 1-5:5-1，有机包覆剂与有机酸镉的摩尔比为 10-1:1-10，最后加入硫脲的水溶液，硫脲与镉盐的摩尔比为 10-1:1-10，在 50-280℃条件下反应 0.5h—12h，分离有机相，得硒化镉/硫化镉核壳结构量子点。

2. 如权利要求 1 所述的一种制备硒化镉和硒化镉/硫化镉核壳结构量子点的方法，其特征在于所述有机包覆剂为油酸、三正辛基氧化磷、十二烷基胺、十六烷基胺或十八烷基胺。

## 合成硒化镉和硒化镉硫化镉核壳结构量子点的方法

### 技术领域

本发明属于合成硒化镉和硒化镉/硫化镉核壳结构量子点的方法。

### 背景技术

纳米半导体材料是近二十年来材料科学研究的热点,由于同传统的体相半导体材料相比,纳米半导体可以产生量子尺寸效应,使得人们可以控制一定的反应条件而制备不同尺寸的纳米粒子,产生不同频率的光发射,从而达到调控发光颜色的目的。另外,由于其纳米尺度的特点,使得纳米半导体材料易于同有机高分子或小分子材料进行复合,通过旋涂等方法制备薄膜发光器件。硫化镉和硒化镉纳米半导体在光电转换中有着十分诱人的应用前景。目前在电致发光及光电池等材料研究领域,已经取得了突破性的进展。Alivisatos (Phys. Rev. B, 1996, 24, 17628)报导了硒化镉纳米微粒与 MEH-PPV 复合体系的光电转换行为,结果表明随着硒化镉纳米微粒浓度的提高,光电转换的效率提高,最大可达 12%。Bawendi (J. Appl. Phys, 1998, 12, 7965) 报导了核/壳结构硒化镉/硫化镉纳米微粒与 PPV 制成的双层器件,以 PPV 为空穴传输材料,纳米微粒发光层的量子效率可达 0.1%,寿命为 50-100 小时。到目前为止,可以采取许多种方

法合成硒化镉和硒化镉/硫化镉核壳量子点, 其中主要包括金属有机方法 (*J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 8706; *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 468; *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 7019) 和它的改进方法 (*J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 183; *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107*, 7454; *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 12567; *Synth. Met.* **2003**, *139*, 649), 金属有机化学方法的合成条件苛刻, 要求无氧无水的反应操作, 且反应所用试剂毒性较大, 价格昂贵。金属有机的替代方法虽然所用的试剂毒性较小, 价格比较便宜, 但是同样必须在高温 (200-300°C) 和无水无氧的条件下完成。

#### 发明内容

本发明的目的是提供一种合成硒化镉和硒化镉/硫化镉核壳结构量子点的方法。

本发明利用两相合成方法的优势, 链长为 2-18 个碳链长的烷基羧酸镉或油酸镉的甲苯溶液与硒脲的水溶液在常压下或者高压釜中反应, 使半导体纳米微粒在界面成核与生长, 同时被油酸或三正辛基氧化膦或十二烷基胺、十六烷基胺、十八烷基胺包覆, 生成的硒化镉半导体纳米微粒能稳定的分散在甲苯等有机非极性溶剂中, 并且在可见光范围内能产生很强的发光。这一方面克服了传统有机相合成条件苛刻, 与水相合成的纳米半导体粒子尺寸分布宽且有缺陷发光的困难, 另一方面又有效地控制了半导体纳米微粒的尺寸。

本发明的合成技术路线是采用烷基羧酸镉或者油酸镉为前体化合物, 前体化合物烷基羧酸镉或者油酸镉由氧化镉或碳酸镉与碳链长为 2~18 烷基羧酸或油酸反应制备, 然后把有机酸镉和有机包覆剂加入到甲苯中加热溶解, 最后加入硒脲的水溶液, 在加热的条件

下硒脲释放出硒化氢，硒化镉纳米微粒经晶核形成，晶核长大，最后形成硒化镉半导体纳米微粒。以合成的硒化镉纳米粒子为原料溶于甲苯中，再加入有机酸镉和有机包覆剂，有机酸镉加入的量取决于所需的硫化镉核的厚度，加热溶解，最后加入硫脲或者硫代乙酰胺的水溶液，加热形成硒化镉/硫化镉核/壳结构量子点。反应在常压下或者高压釜中进行，反应温度为 40-280℃。

合成硒化镉半导体纳米微粒所用的原料为烷基羧酸镉与硒脲或油酸镉与硒脲，镉盐与硒脲的摩尔比为 1-10:10-1；烷基羧酸镉或者油酸镉由氧化镉或碳酸镉与碳链长为 2~18 的烷基羧酸或油酸反应制备，氧化镉或碳酸镉和有机酸的摩尔比为 1-5:5-1，然后加入有机包覆剂及甲苯于上述体系中，包覆剂与镉盐的摩尔比为 100-1:1-10，有机包覆剂为油酸、三正辛基氧化磷、十二烷基胺、十六烷基胺或十八烷基胺，最后加入硒脲的水溶液，硒脲与镉盐的摩尔比为 10-1:1-10，在 50-280℃条件下反应 0.25h—2h，得到含有硒化镉半导体纳米微粒的透明溶胶，该溶胶在紫外灯的照射下可发出波长可调的可见光。以合成的硒化镉为原料，溶于甲苯中，再加入有机酸镉和有机包覆剂油酸、三正辛基氧化磷、十二烷基胺、十六烷基胺或十八烷基胺，所需的有机酸镉与合成硒化镉所需的有机酸镉的摩尔比为 1-5:5-1，有机包覆剂与有机酸镉的摩尔比为 10-1:1-10，最后加入硫脲的水溶液，硫脲与镉盐的摩尔比为 10-1:1-10，在 50-280℃条件下反应 0.5h—12h。分离有机相，最后所合成的硒化镉/硫化镉核壳结构量子点在紫外灯的照射下可发出波长可调的可见光。

本发明整个材料的制备过程具有反应条件温和，方法简便易行的特点，且制备周期短，因而易于实现工业化。

具体实施方式

实施例 1:

含有硒化镉纳米微粒溶胶的制备:

将 0.1134g (0.2mmol)十四烷基羧酸镉，1.0ml 油酸和 10 ml 甲苯加入到 30 ml 的高压釜的聚四氟乙烯衬里内加热至无色透明，等冷却到室温后，再将 10ml 含 0.0124g (0.1mmol)硒脲的水溶液加入体系，将高压釜封好并放入炉内在 180°C 加热 0.25h，冷却后在油相便有绿色的硒化镉量子点生成。室温下其甲苯溶液的荧光峰位在 443 nm 附近。

实施例 2:

含有硒化镉纳米微粒溶胶的制备:

将 0.1134g (0.2mmol)十八烷基羧酸镉，1g 三辛基氧化膦和 10 ml 甲苯加入到 30 ml 的高压釜的聚四氟乙烯衬里内加热至无色透明，等冷却到室温后，再将 10ml 含 0.0248g (0.2mmol)硒脲的水溶液加入体系，将高压釜封好并放入炉内在 120°C 加热 0.3h，冷却后在油相便有绿色的硒化镉量子点生成。室温下其甲苯溶液的荧光峰位在 465 nm 附近。

实施例 3:

含有硒化镉纳米微粒溶胶的制备:

将 0.2268g (0.4mmol)十四烷基羧酸镉，5.0ml 油酸和 10 ml 甲苯

加入到 30 ml 的高压釜的聚四氟乙烯衬里内加热至无色透明，等冷却到室温后，再将 10ml 含 0.0124g (0.1mmol) 硒脲的水溶液加入体系，将高压釜封好并放入炉内在 160°C 加热 0.4h，冷却后在油相便有黄色的硒化镉量子点生成。室温下其甲苯溶液的荧光峰位在 474 nm 附近。

#### 实施例 4:

含有硒化镉纳米微粒溶胶的制备:

将 0.2268g (0.4mmol) 油酸镉，5g 十二烷基胺和 10 ml 甲苯加入到 30 ml 的高压釜的聚四氟乙烯衬里内加热至无色透明，等冷却到室温后，再将 20ml 含 0.0124g (0.1mmol) 硒脲的水溶液加入体系，将高压釜封好并放入炉内在 280°C 加热 2h，冷却后在油相便有黄色的硒化镉量子点生成。室温下其甲苯溶液的荧光峰位在 550 nm 附近。

#### 实施例 5:

含有硒化镉/硫化镉核壳结构量子点溶胶的制备:

将实施例 1 制得的硒化镉纳米粒子的粗产品的甲苯溶液（大约 10ml）加入到 30 ml 的高压釜的聚四氟乙烯衬里内，然后加入 0.1134g (0.2mmol) 十四烷基羧酸镉和 1.0ml 油酸加热至无色透明，等冷却到室温后，再将 10ml 含 0.0152g (0.2mmol) 硫脲的水溶液加入体系，将高压釜封好并放入炉内在 180°C 加热 0.5h，冷却后在油相便有黄色的硒化镉/硫化镉核壳量子点生成。室温下其甲苯溶液的荧光峰位在 460 nm 附近，其光致发光量子效率相对于香豆素 6 为 60%。

**实施例 6:**

含有硒化镉/硫化镉核壳结构量子点溶胶的制备:

将实施例 2 制得的硒化镉纳米粒子的粗产品的甲苯溶液 (大约 10ml) 加入到 30 ml 的高压釜的聚四氟乙烯衬里内, 然后加入 0.2268g (0.4mmol) 十四烷基羧酸镉和 2.0ml 油酸加热至无色透明, 等冷却到室温后, 再将 10ml 含 0.0152g (0.2mmol) 硫脲的水溶液加入体系, 将高压釜封好并放入炉内在 120°C 加热 4h, 冷却后在油相便有黄色的硒化镉/硫化镉核壳量子点生成。室温下其甲苯溶液的荧光峰位在 480 nm 附近, 其光致发光量子效率相对于香豆素 6 为 96%。

**实施例 7:**

含有硒化镉/硫化镉核壳结构量子点溶胶的制备:

将实施例 3 制得的硒化镉纳米粒子的粗产品的甲苯溶液 (大约 10ml) 加入到 30 ml 的高压釜的聚四氟乙烯衬里内, 然后加入 0.2268g (0.4mmol) 十八烷基羧酸镉和 5.0ml 油酸加热至无色透明, 等冷却到室温后, 再将 10ml 含 0.0608g (0.8mmol) 硫脲的水溶液加入体系, 将高压釜封好并放入炉内在 140°C 加热 12h, 冷却后在油相便有黄色的硒化镉/硫化镉核壳量子点生成。室温下其甲苯溶液的荧光峰位在 517 nm 附近, 其光致发光量子效率相对于香豆素 6 为 67%。

**实施例 8:**

含有硒化镉/硫化镉核壳结构量子点溶胶的制备:

将实施例 4 制得的硒化镉纳米粒子的粗产品的甲苯溶液 (大约 10ml) 加入到 30 ml 的高压釜的聚四氟乙烯衬里内, 然后加入



0.4536g (0.8mmol)油酸镉和 0.5ml 油酸加热至无色透明, 等冷却到室温后, 再将 10ml 含 0.0608g (0.8mmol)硫代乙酰胺的水溶液加入体系, 将高压釜封好并放入炉内在 140°C 加热 6h, 冷却后在油相便有红色的硒化镉/硫化镉核壳结构量子点生成。室温下其甲苯溶液的荧光峰位在 571 nm 附近, 其光致发光量子效率相对于香豆素 6 为 60%。

#### 实施例 9:

含有硒化镉纳米微粒溶胶的制备:

将 0.1134g (0.2mmol)十四烷基羧酸镉, 1.0ml 油酸和 10 ml 甲苯加入到 100 ml 的三口烧瓶内在磁力搅拌下加热至无色透明, 保持温度在 50°C, 再将 10ml 含 0.0124g (0.1mmol)硒脲的水溶液加入体系, 反应 2h, 冷却后在油相便有绿色的硒化镉量子点生成。室温下其甲苯溶液的荧光峰位在 510 nm 附近。

#### 实施例 10:

含有硒化镉/硫化镉核壳结构量子点溶胶的制备:

将实施例 9 制得的硒化镉纳米粒子的粗产品的甲苯溶液 (10ml) 加入到 100 ml 的反应瓶内, 然后加入 0.4536g (0.8mmol)油酸镉和 0.5ml 油酸在磁力搅拌下加热至无色透明, 保持温度在 50°C, 再将 10ml 含 0.0608g (0.6mmol)硫代乙酰胺的水溶液加入体系, 反应 2h, 冷却后在油相便有红色的硒化镉/硫化镉核壳量子点生成。室温下其甲苯溶液的荧光峰位在 532 nm 附近, 其光致发光量子效率相对于香豆素 6 为 77%。

**实施例 11:**

含有硒化镉纳米微粒溶胶的制备:

将 0.0532g (0.2mmol)乙酸镉, 0.1g 十八烷胺和 10 ml 甲苯加入到 30 ml 的高压釜的聚四氟乙烯衬里内加热至无色透明, 等冷却到室温后, 再将 10ml 含 0.0248g (0.2mmol)硒脲的水溶液加入体系, 将高压釜封好并放入炉内在 120°C 加热 0.3h, 冷却后在油相便有绿色的硒化镉量子点生成。室温下其甲苯溶液的荧光峰位在 470 nm 附近。

**实施例 12:**

含有硒化镉/硫化镉核壳结构量子点溶胶的制备:

将实施例 11 制得的硒化镉纳米粒子的粗产品的甲苯溶液(大约 10ml) 加入到 30 ml 的高压釜的聚四氟乙烯衬里内, 然后加入 0.1064g (0.4mmol)乙酸镉和 0.5g 十八烷胺加热至无色透明, 等冷却到室温后, 再将 10ml 含 0.0608g (0.8mmol)硫脲的水溶液加入体系, 将高压釜封好并放入炉内在 140°C 加热 12h, 冷却后在油相便有黄色的硒化镉/硫化镉核壳量子点生成。室温下其甲苯溶液的荧光峰位在 500 nm 附近, 其光致发光量子效率相对于香豆素 6 为 54%。