



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 200410010794.6

[43] 公开日 2005年1月12日

[11] 公开号 CN 1563265A

[22] 申请日 2004.4.6

[21] 申请号 200410010794.6

[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 蒋世春 安立佳 姜炳政

权利要求书1页 说明书7页

[54] 发明名称 在液-液界面上纳米半导体发光材料的合成方法

[57] 摘要

本发明属于在液-液界面上纳米半导体发光材料的合成方法，采用氧化镉、氧化锌、氧化汞、烷基羧酸、油酸、硫化钠、硒氢化钠或碲氢化钠为原料，在三辛基氧化磷和三辛基磷的存在下，烷基羧酸盐或油酸盐的甲苯溶液与硫化钠、硒氢化钠或碲氢化钠的水溶液在界面反应形成半导体纳米微粒，且稳定的存在于甲苯中，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。

1.一种在液-液界面上纳米半导体发光材料的合成方法，以甲苯为溶剂，采用第二副族氧化物中的氧化锌、氧化镉或氧化汞与碳链长为2~18的羧酸或油酸为原料，氧化物和酸的摩尔比为1~5:5~1，在150~300℃反应5~30分钟，冷却20~100℃；加入三辛基氧化磷和三辛基磷，两者的摩尔比为10~1:1~10，三辛基氧化磷和三辛基磷与氧化锌、氧化镉或氧化汞的摩尔比为10~1:1~10；加入0.05mM~1M的硫化钠、硒化钠或碲化钠的水溶液，硫化钠、硒化钠或碲化钠与氧化锌、氧化镉或氧化汞的摩尔比为10~1:1~10；在20~100℃条件下反应0.5~10h，得到含有半导体纳米微粒的黄色透明溶胶。

2.如权利要求1所述的在液-液界面上纳米半导体发光材料的合成方法，其特征在于所述碳链长度为2-18个碳的烷基羧酸为乙酸、十二烷基羧酸、十四烷基羧酸或硬脂酸。

在液-液界面上纳米半导体发光材料的合成方法

技术领域

本发明属于在液-液界面上纳米半导体发光材料的合成方法。

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,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中,已经取得了突破性的进展。A.P.Alivisatos 在 *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%。M.G.Bawendi 在 *J.Appl.Phys*, 1998, 12, 7965. 报导了壳/核结构硒化镉/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 50-100 小时。到目前为止,可以采取许多种方法合成硫化镉等 II-VI 族纳米微粒,其中主要包括反相微乳液,金属有机化学,水溶液等方法。

反相微乳液方法可以制备尺寸分布均匀的硫化镉纳米微粒,但是由于其表面及内部的缺陷较多,只能得到较弱的红色发光,且发光效率较低。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。水溶液的方法合成的纳米半导体纳米微粒也存在尺寸分布宽,以及缺陷发光的缺点。

发明内容

本发明的目的是提供一种在液-液界面上纳米半导体发光材料的合成方法。

本发明利用界面合成方法的优势,前体化合物一定链长的烷基羧酸盐或油酸盐的甲苯溶液与硫化钠、硒氢化钠或碲氢化钠的水溶液反应,使半导体纳米微粒在界面成核与生长,同时被三辛基氧化膦和三辛基膦包覆,生成的半导体纳米微粒能稳定的存在,并且能产生较强的可见发光。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以甲苯为溶剂,采用第二副族氧化物中的氧化锌、氧化镉或氧化汞与碳链长为 2~18 的羧酸或油酸为原料,氧化物和酸的摩尔比为 1~5: 5~1,在 150~300℃反应 5~30 分钟,冷却 20~100℃;加入三辛基氧化膦和三辛基膦,两者摩尔比为 10~1: 1~10,三辛基氧化膦和三辛基膦与氧化锌、氧化镉或氧化汞的摩尔比为 10~1: 1~10;加入 0.05mM~1M 的硫化钠、硒氢化钠或碲氢化钠的水溶液,硫化钠、硒氢化钠或碲氢化钠与氧化锌、氧化镉或氧

化汞的摩尔比为 10~1: 1~10; 在 20~100℃条件下反应 0.5~10h, 得到含有半导体纳米微粒的黄色透明溶胶, 该溶胶在紫外灯的照射下可发出波长可调的可见光。

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:

含有硫化镉纳米微粒溶胶的制备:

将 0.127g (1 毫摩尔) 氧化镉与 0.500g 十四烷基羧酸在 220℃下反应十分钟, 冷却到 90℃形成前体化合物十四烷基羧酸镉, 在上述体系中加入 10ml 甲苯与 3.866g 三辛基氧化膦和 3.7g 三辛基膦, 然后加入 10ml 0.05M 的硫化钠水溶液在 90℃条件下反应 3 小时, 得到含有硫化镉纳米微粒的黄色透明溶胶。该溶胶具有硫化镉纳米微粒的典型激子吸收峰, 可产生量子尺寸效应, 在紫外灯的照射下可发出较强的蓝光。

实施例 2:

将 0.127g (1 毫摩尔) 氧化镉与 0.500g 乙酸在 220℃下反应十分钟, 冷却到 90℃形成前体化合物乙酸镉, 在上述体系中加入 10ml 甲苯与 3.866g 三辛基氧化膦和 3.7g 三辛基膦, 然后加入 10ml 0.05M 的硫化钠水溶液在 90℃条件下反应 3 小时, 可得到含有硫化镉纳米微粒的黄色透明溶胶。该溶胶具有硫化镉纳米微粒的典型激子吸收峰, 可产生量子尺寸效应, 在紫外灯的照射下可发出较强的蓝光。

实施例 3:

将 0.127g (1 毫摩尔) 氧化镉与 0.500g 硬脂酸在 220℃ 下反应十分钟, 冷却到 90℃ 形成前体化合物硬脂酸镉, 在上述体系中加入 10ml 甲苯与 3.866g 三辛基氧化膦和 3.7g 三辛基膦, 然后加入 10ml 0.05M 的硫化钠水溶液在 90℃ 条件下反应 3 小时, 可得到含有硫化镉纳米微粒的黄色透明溶胶。该溶胶具有硫化镉纳米微粒的典型激子吸收峰, 可产生量子尺寸效应, 在紫外灯的照射下可发出较强的蓝光。

实施例 4:

将 0.127g (1 毫摩尔) 氧化镉与 0.500g 十二烷基羧酸在 220℃ 下反应十分钟, 冷却到 90℃ 形成前体化合物十二烷基羧酸镉, 在上述体系中加入 10ml 甲苯与 3.866g 三辛基氧化膦和 3.7g 三辛基膦, 然后加入 10ml 0.05M 的硫化钠水溶液在 90℃ 条件下反应 3 小时, 可得到含有硫化镉纳米微粒的黄色透明溶胶。该溶胶具有硫化镉纳米微粒的典型激子吸收峰, 可产生量子尺寸效应, 在紫外灯的照射下可发出较强的蓝光。

实施例 5:

含有硒化镉纳米微粒溶胶的制备:

将 0.127g (1 毫摩尔) 氧化镉与 0.500g 十四烷基羧酸在 220℃ 下反应十分钟, 冷却到 90℃ 形成前体化合物十四烷基羧酸镉, 在上述体系中加入 10ml 甲苯与 3.866g 三辛基氧化膦和 3.7g 三辛基膦, 然后加入 10ml 0.05M 的硒氢化钠水溶液在 90℃ 条件下反应 3 小时, 可得到含有硒化镉纳米微粒的红色透明溶胶。该溶胶具有硒化镉纳米

微粒的典型的激子吸收峰,可产生量子尺寸效应,在紫外灯的照射下可发出较强的绿光.

实施例 6:

含有碲化镉纳米微粒溶胶的制备:

将 0.127g (1 毫摩尔) 氧化镉与 0.500g 十四烷基羧酸在 220°C 下反应十分钟, 冷却到 90°C 形成前体化合物十四烷基羧酸镉, 在上述体系中加入 10ml 甲苯与 3.866g 三辛基氧化膦和 3.7g 三辛基膦, 然后加入 10ml 0.05M 的碲氢化钠水溶液在 90°C 条件下反应 3 小时, 可得到含有碲化镉纳米微粒的红色透明溶胶。该溶胶具有碲化镉纳米微粒的典型的激子吸收峰, 可产生量子尺寸效应, 在紫外灯的照射下可发出较强的红光.

实施例 7:

含有硒化锌纳米微粒溶胶的制备:

将 0.08g (1 毫摩尔) 氧化锌与 0.500g 十四烷基羧酸在 220°C 下反应十分钟, 冷却到 90°C 形成前体化合物十四烷基羧酸锌, 在上述体系中加入 10ml 甲苯与 3.866g 三辛基氧化膦和 3.7g 三辛基膦, 然后加入 10ml 0.05M 的硒氢化钠水溶液在 90°C 条件下反应 3 小时, 可得到含有硒化锌纳米微粒的黄色透明溶胶。该溶胶具有硒化锌纳米微粒的典型的激子吸收峰, 可产生量子尺寸效应, 在紫外灯的照射下可发出较强的蓝光.

实施例 8:

含有碲化汞纳米微粒溶胶的制备:

将 0.216g (1 毫摩尔) 氧化汞与 0.500g 十四烷基羧酸在 220℃ 下反应十分钟, 冷却到 90℃ 形成前体化合物十四烷基羧酸汞, 在上述体系中加入 10ml 甲苯与 3.866g 三辛基氧化膦和 3.7g 三辛基膦, 然后加入 10ml 0.05M 的碲氢化钠水溶液在 90℃ 条件下反应 3 小时, 可得到含有碲化汞纳米微粒的红色透明溶胶。该溶胶具有硒化锌纳米微粒的典型的激子吸收峰, 可产生量子尺寸效应, 在紫外灯的照射下可发出较强的红光。

实施例 9:

十二烷基硫醇包覆的硒化镉纳米微粒溶胶的制备:

将 0.127g 氧化镉 (1 毫摩尔) 与 0.500g 十四烷基羧酸在 220℃ 下反应十分钟, 冷却到 90℃ 形成前体化合物十四烷基羧酸镉, 在上述体系中加入 10ml 甲苯、1.2ml 十二烷基硫醇与 0.546g 的相转移催化剂四辛基溴化铵以及 3.7g 三辛基膦, 然后加入 10ml 0.05M 的硒氢化钠水溶液在 90℃ 条件下反应 3 小时, 可得到十二烷基硫醇包覆的硒化镉纳米微粒的红色溶胶。该溶胶具有硒化锌纳米微粒的典型的激子吸收峰, 可产生量子尺寸效应, 在紫外灯的照射下可发出较强的绿光。

实施例 10:

巯基乙醇包覆的硒化镉纳米微粒溶胶的制备:

将 0.127g (1 毫摩尔) 氧化镉与 0.500g 十四烷基羧酸在 220℃ 下反应十分钟, 冷却到 90℃ 形成前体化合物十四烷基羧酸镉, 在上述体系中加入 10ml 甲苯、0.6ml 巯基乙醇, 然后加入 10ml 0.05M 的硒

氢化钠水溶液在 90℃ 条件下反应 3 小时,可得到巯基乙醇包覆的硒化镉纳米微粒的红色溶胶。该溶胶能稳定的分散在水中,具有硒化镉纳米微粒的典型的激子吸收峰,可产生量子尺寸效应,在紫外灯的照射下可发出较强的绿光。