



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102583262 A

(43) 申请公布日 2012. 07. 18

(21) 申请号 201210000358. 5

(22) 申请日 2012. 01. 04

(71) 申请人 吉林大学

地址 130012 吉林省长春市前进大街 2699 号

(72) 发明人 张皓 刘轶 姚栋 杨柏

(74) 专利代理机构 长春吉大专利代理有限责任公司 22201

代理人 张景林 刘喜生

(51) Int. Cl.

C01B 19/00 (2006. 01)

C01B 19/04 (2006. 01)

B82Y 40/00 (2011. 01)

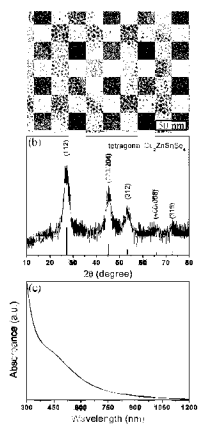
权利要求书 1 页 说明书 4 页 附图 3 页

(54) 发明名称

一种无膦的制备油溶性半导体纳米晶的方法

(57) 摘要

本发明属于半导体纳米晶制备技术领域, 具体涉及一种利用烷基硫醇在脂肪族胺中还原溶解硒粉的方法制备硒前驱体, 并利用此前驱体制备高质量的油溶性半导体纳米晶的方法。是利用烷基硫醇在脂肪族胺中还原溶解硒粉制备硒前驱体, 并利用此硒前驱体制备高质量的油溶性半导体纳米晶的方法。在制备过程中所用原料为金属源(镉源、铜源、锌源、锡源、铟源、镓源)、硒粉、脂肪族胺、烷基硫醇和十八烯。本发明利用烷基硫醇还原硒粉制备硒前驱体, 由于烷基硫醇价格便宜, 绿色环保, 在空气中可以稳定存在, 且其还原硒粉的反应可以在空气中完成, 因此这种方法有效的降低了制备纳米晶的成本并且不会对环境造成破坏, 很适合于纳米晶的工业化生产。



CN 102583262 A

1. 一种无膦的制备油溶性半导体纳米晶的方法,其步骤如下:

a) 将硒粉加入到脂肪族胺和烷基硫醇的混合溶液中,室温下搅拌使硒粉溶解,得到溶液作为硒先驱体;

b) 将金属源和烷基硫醇加入到脂肪族胺或十八烯的溶液中,抽真空、通氮气 3 ~ 5 次,每次 10 ~ 20 分钟;再在真空条件下加热到 60 ~ 120°C 将金属源溶解,得到乳白色溶液;然后在 N<sub>2</sub> 气保护下升温到 180 ~ 300°C,将前面步骤制备的硒先驱体加入,硒粉和金属源的摩尔比为 1 : 5 ~ 5 : 1,继续反应 10 ~ 30 分钟,即可制备得到油溶性半导体纳米晶。

2. 如权利要求 1 所述的一种无膦的制备油溶性半导体纳米晶的方法,其特征在于:金属源为镉源、铅源、汞源、铜源、锌源、锡源、铟源或镓源中的一种或几种。

3. 如权利要求 2 所述的一种无膦的制备油溶性半导体纳米晶的方法,其特征在于:镉源是 Cd(Ac)<sub>2</sub> · 2H<sub>2</sub>O、CdCl<sub>2</sub> 或 CdO;铅源是 Pb(Ac)<sub>2</sub> · 2H<sub>2</sub>O、PbCl<sub>2</sub> 或 PbO;汞源是 Hg(Ac)<sub>2</sub> · 2H<sub>2</sub>O、HgCl<sub>2</sub> 或 HgO;铜源是 Cu(Ac)<sub>2</sub> · 2H<sub>2</sub>O、CuCl<sub>2</sub> · 2H<sub>2</sub>O 或 Cu(acac)<sub>2</sub>;锌源是 Zn(Ac)<sub>2</sub> · 2H<sub>2</sub>O 或 ZnCl<sub>2</sub>ZnO;锡源是 SnCl<sub>2</sub> · 2H<sub>2</sub>O 或 SnCl<sub>4</sub>;铟源是 In(acac)<sub>3</sub> 或 InCl<sub>3</sub>;镓源是 Ga(acac)<sub>3</sub> 或 GaCl<sub>3</sub>。

4. 如权利要求 1 所述的一种无膦的制备油溶性半导体纳米晶的方法,其特征在于:脂肪族胺是油胺、十六烷基胺或十八烷基胺。

5. 如权利要求 1 所述的一种无膦的制备油溶性半导体纳米晶的方法,其特征在于:烷基硫醇是十二烷基硫醇或十六烷基硫醇。

6. 如权利要求 5 所述的一种无膦的制备油溶性半导体纳米晶的方法,其特征在于:硒粉与烷基十二烷基硫醇的摩尔比为 1 : 10 ~ 1 : 1。

7. 如权利要求 5 所述的一种无膦的制备油溶性半导体纳米晶的方法,其特征在于:硒粉与烷基十六烷基硫醇的摩尔比为 1 : 10 ~ 1 : 5。

## 一种无磷的制备油溶性半导体纳米晶的方法

### 技术领域

[0001] 本发明属于半导体纳米晶制备技术领域,具体涉及一种无磷的制备油溶性半导体纳米晶的方法,特别是涉及一种利用烷基硫醇在脂肪族胺中还原溶解硒粉的方法制备硒前驱体,并利用此前驱体制备高质量的油溶性半导体纳米晶的方法。

### 背景技术

[0002] 半导体纳米晶由于具有量子尺寸效应而被广泛的应用于光电器件、光子晶体、荧光编码以及生物标记等应用领域。随着人们对于半导体纳米晶的需求日益增加,越来越多的合成方法被开发出来,其中最行之有效的的方法就是热注射法。这种方法主要采用了高温条件下向体系中瞬间注射前驱体溶液的操作技术,有效的将纳米晶的成核与生长分离开来,从而制备出尺寸均一的半导体纳米晶。成熟的热注射法主要是利用三丁基磷、三辛基磷等有机磷将硒粉溶解,然后注射到反应体系中。但是这些有机磷试剂在空气中极易被氧化,所以整个制备过程都需要在手套箱中进行,这就大大增加了制备纳米晶的难度和成本。同时,由于这些有机磷试剂价格昂贵且对环境损害较大,这也限制了这种制备方法的工业化应用。随着人们不断地研究,十八烯,液体石蜡,橄榄油等非配位溶剂被开发出来用于合成油溶性半导体纳米晶。利用非配位溶剂制备纳米晶主要是将非配位溶剂的温度升高到220℃以上(硒粉的熔点)从而将硒粉溶解,然后将其引入到反应体系中。这一改进虽然去除了有机磷试剂,但是硒的反应活性很难控制,同时反应温度较高,因此并不适用于纳米晶的工业化生产。于是发展简便、高效、环保、试验成本低、可工业化生产的合成方法就成为了当今人们研究的热点。

[0003] 基于以上原因,我们利用烷基硫醇的还原性将硒粉还原溶解在脂肪族胺中制备成硒前驱体溶液,并利用此前驱体溶液制备高质量的油溶性半导体纳米晶。其中,烷基硫醇价格便宜、环境友好、在空气中可以稳定存在,且还原硒粉的反应过程可以在空气中完成,因此该方法将推动工业量级的纳米晶制备。

### 发明内容

[0004] 本发明的目的就是制备一种简单廉价的无磷的硒前驱体,并利用此前驱体制备油溶性硒化物半导体纳米晶的方法,即利用烷基硫醇将硒粉还原溶解在脂肪族胺中得到硒前驱体,并利用此前驱体制备油溶性半导体纳米晶。

[0005] 本发明选用烷基硫醇还原硒粉,由于烷基硫醇价格便宜、环境友好、在空气中可以稳定存在,且还原硒粉的反应过程可以在空气中完成。因此这种方法有效的降低了制备成本并且不会对环境造成破坏,很适合于纳米晶的工业化生产。

[0006] 本发明利用烷基硫醇将硒粉还原溶解在脂肪族胺中制备成硒前驱体,并利用此前驱体溶液合成油溶性半导体纳米晶,由于整个制备过程不需要在手套箱中完成,因此实验操作简便,危险性小,并且具有良好的实验重复性。

[0007] 具体来说,本发明的步骤如下:

[0008] 1、将硒粉加入到脂肪族胺和烷基硫醇的混合溶液中，室温下搅拌使硒粉溶解，得到溶液作为硒前驱体；其中硒粉与烷基硫醇的摩尔比例依烷基硫醇的还原性不同而改变，如果用还原性较强的十二烷基硫醇，则硒粉与烷基硫醇的摩尔比例在 1 : 10 ~ 1 : 1 即可；若用还原性较弱的十六烷基硫醇作为还原剂，则硒粉与烷基硫醇的摩尔比例要在 1 : 10 ~ 1 : 5 才能使硒粉全部溶解；

[0009] 2、将金属源（镉源、铅源、汞源、铜源、锌源、锡源、铟源或镓源中的一种或几种）和烷基硫醇加入到脂肪族胺或十八烯的溶液中，抽真空、通氮气 3 ~ 5 次，每次 10 ~ 20 分钟；再在真空条件下加热到 60 ~ 120℃ 将金属源溶解，得到乳白色溶液；然后在 N<sub>2</sub> 气保护下升温到 180 ~ 300℃，将前面步骤制备的硒前驱体加入，硒粉和金属源的摩尔比为 1 : 5 ~ 5 : 1，继续反应 10 ~ 30 分钟，即可制备得到油溶性半导体纳米晶。

[0010] 本发明所述方法可用于制备 CdSe、ZnSe、PbSe、HgSe、CuInSe<sub>2</sub>、Cu<sub>2</sub>ZnSnSe<sub>4</sub>、Cu(InGa)Se<sub>2</sub> 等各种硒化物半导体纳米晶。

[0011] 上述方法所使用的镉源可以是 Cd(Ac)<sub>2</sub> · 2H<sub>2</sub>O、CdCl<sub>2</sub>、CdO 等；铅源可以是 Pb(Ac)<sub>2</sub> · 2H<sub>2</sub>O、PbCl<sub>2</sub>、PbO 等；汞源可以是 Hg(Ac)<sub>2</sub> · 2H<sub>2</sub>O、HgCl<sub>2</sub>、HgO 等；铜源可以是 Cu(Ac)<sub>2</sub> · 2H<sub>2</sub>O、CuCl<sub>2</sub> · 2H<sub>2</sub>O、Cu(acac)<sub>2</sub> 等；锌源可以是 Zn(Ac)<sub>2</sub> · 2H<sub>2</sub>O、ZnCl<sub>2</sub>、ZnO 等；锡源可以是 SnCl<sub>2</sub> · 2H<sub>2</sub>O、SnCl<sub>4</sub> 等；铟源可以是 In(acac)<sub>3</sub>、InCl<sub>3</sub> 等；镓源可以是 Ga(acac)<sub>3</sub>、GaCl<sub>3</sub> 等；烷基硫醇可以是十二烷基硫醇、十六烷基硫醇等。脂肪族胺可以是油胺，十六烷基胺，十八烷基胺等。

#### 附图说明

[0012] 图 1(a) : 实施例 1 制备的油溶性 Cu<sub>2</sub>ZnSnSe<sub>4</sub> 纳米晶的透射电镜照片，所得纳米晶尺寸均匀，单分散性好，平均尺寸为 3.4nm；

[0013] 图 1(b) : 实施例 1 制备的油溶性 Cu<sub>2</sub>ZnSnSe<sub>4</sub> 纳米晶的 XRD 谱图，所得纳米晶为四方晶形；

[0014] 图 1(c) : 实施例 1 制备的油溶性 Cu<sub>2</sub>ZnSnSe<sub>4</sub> 纳米晶的紫外吸收谱图，所得纳米晶在可见光区域有很强的吸收效率；

[0015] 图 2(a) : 实施例 4 制备的油溶性 Cu(InGa)Se<sub>2</sub> 纳米晶的透射电镜照片，所得纳米晶平均尺寸为 6nm；

[0016] 图 2(b) : 实施例 4 制备的油溶性 Cu(InGa)Se<sub>2</sub> 纳米晶的 XRD 谱图，所得纳米晶为四方晶形；

[0017] 图 2(c) : 实施例 4 制备的油溶性 Cu(InGa)Se<sub>2</sub> 纳米晶的紫外吸收谱图，所得纳米晶在可见光区域有很强的吸收效率；

[0018] 图 3(a) : 实施例 5 制备的油溶性 CdSe 纳米晶的透射电镜照片，所得纳米晶尺寸均匀，单分散性好，平均尺寸为 4.5nm；

[0019] 图 3(b) : 实施例 5 制备的油溶性 CdSe 纳米晶的 XRD 谱图，所得纳米晶为立方晶形；

[0020] 图 3(c) : 实施例 5 制备的油溶性 CdSe 纳米晶的紫外吸收和荧光发射谱图，所得纳米晶有很窄的紫外吸收和荧光发射半峰宽。

## 具体实施方式

[0021] 下面结合实施例对本发明做进一步的阐述,而不是要以此对本发明进行限制。

### [0022] 实施例 1

[0023] 将 0.08g Se 粉加入到 0.5ml 油胺与 0.5ml 十二烷基硫醇的混合液中,空气中搅拌,待 Se 粉全部溶解得到酒红色溶液。该溶液作为 Se 前驱体用于合成半导体纳米晶。

[0024] 将 0.085g  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、0.056g  $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、0.034g  $\text{ZnCl}_2$ 、1ml 十二烷基硫醇加入到 10ml 油胺中。反应体系抽真空、通氮气 3 次,每次 10 分钟。然后在真空条件下加热到 60℃ 反应 0.5 小时,将  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  和  $\text{ZnCl}_2$  溶解,得到乳白色溶液。然后在  $\text{N}_2$  气保护下将溶液升温到 180℃,将前面制备的 Se 前驱体注入,在 180℃ 继续反应 30 分钟,如图 1 所示,得到  $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$  半导体纳米晶。

### [0025] 实施例 2

[0026] 将 0.08g Se 粉加入到 0.5ml 油胺与 0.5ml 十二烷基硫醇的混合液中,空气中搅拌,待 Se 粉全部溶解得到酒红色溶液。该溶液作为 Se 前驱体用于合成半导体纳米晶。

[0027] 将 0.085g  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、0.056g  $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、0.068g  $\text{ZnCl}_2$ 、1ml 十二烷基硫醇加入到 10ml 油胺中。反应体系抽真空、通氮气 3 次,每次 10 分钟。然后在真空条件下加热到 60℃ 反应 0.5 小时将  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  和  $\text{ZnCl}_2$  溶解,得到乳白色溶液。然后在  $\text{N}_2$  气保护下将溶液升温到 180℃,将 Se 前驱体注入,反应 30 分钟,得到  $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$  半导体纳米晶。

### [0028] 实施例 3

[0029] 将 0.08g Se 粉加入到 0.5ml 油胺与 0.5ml 十二烷基硫醇的混合液中,空气中搅拌,待 Se 粉全部溶解得到酒红色溶液。该溶液作为 Se 前驱体用于合成半导体纳米晶。

[0030] 将 0.085g  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、0.056g  $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、0.136g  $\text{ZnCl}_2$ 、1ml 十二烷基硫醇加入到 10ml 油胺中。反应体系抽真空、通氮气 3 次,每次 10 分钟。然后在真空条件下加热到 60℃ 反应 0.5 小时将  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  和  $\text{ZnCl}_2$  溶解,得到乳白色溶液。然后在  $\text{N}_2$  气保护下将溶液升温到 180℃,将 Se 前驱体注入,反应 30 分钟,得到  $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$  半导体纳米晶。

### [0031] 实施例 4

[0032] 将 0.08g Se 粉加入到 0.5ml 油胺与 0.5ml 十二烷基硫醇的混合液中,空气中搅拌,待 Se 粉全部溶解得到酒红色溶液。该溶液作为 Se 前驱体用于合成半导体纳米晶。

[0033] 将 0.13g  $\text{Cu}(\text{acac})_2$ 、0.103g  $\text{In}(\text{acac})_3$ 、0.093g  $\text{Ga}(\text{acac})_3$ 、1ml 十二烷基硫醇加入到 10ml 十八烯中。反应体系抽真空、通氮气 3 次,每次 10 分钟。然后在真空 120℃ 条件下反应 0.5 小时将  $\text{Cu}(\text{acac})_2$ 、 $\text{In}(\text{acac})_3$  和  $\text{Ga}(\text{acac})_3$  溶解,得到乳白色溶液。然后在  $\text{N}_2$  气保护下将溶液升温到 180℃,将 Se 前驱体注入,反应 30 分钟,如图 2 所示,得到  $\text{Cu}(\text{InGa})\text{Se}_2$  半导体纳米晶。

### [0034] 实施例 5

[0035] 将 0.008g Se 粉加入到 1ml 油胺和 0.025ml 十二烷基硫醇的混合溶液中,空气中搅拌,待 Se 粉全部溶解得到酒红色溶液。该溶液作为 Se 前驱体用于合成半导体纳米晶。

[0036] 将 0.053g  $\text{Cd}(\text{Ac})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、0.14ml 油酸加入到 5ml 十八烯中。反应体系抽真空、通氮气 3 次,每次 10 分钟。然后在真空 120℃ 条件下反应 0.5 小时将  $\text{Cd}(\text{Ac})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  溶解,得到

无色透明溶液。然后在  $N_2$  气保护下将溶液升温到  $250^\circ\text{C}$ ，将 Se 前驱体注入，反应 10 分钟，如图 3 所示，得到 CdSe 半导体纳米晶。

[0037] 实施例 6

[0038] 将 0.008g Se 粉加入到 1ml 油胺和 0.025ml 十二烷基硫醇的混合溶液中，空气中搅拌，待 Se 粉全部溶解得到酒红色溶液。该溶液作为 Se 前驱体用于合成半导体纳米晶。

[0039] 将 0.044g  $Zn(Ac)_2 \cdot 2H_2O$ 、0.14ml 油酸加入到 5ml 十八烯中。反应体系抽真空、通氮气三次，每次十分钟。然后在真空  $120^\circ\text{C}$  条件下反应 0.5 小时将  $Zn(Ac)_2 \cdot 2H_2O$  溶解，得到无色透明溶液。然后在  $N_2$  气保护下将溶液升温到  $300^\circ\text{C}$ ，将 Se 前驱体注入，反应 10 分钟，得到 ZnSe 半导体纳米晶。

[0040] 实施例 7

[0041] 将 0.008g Se 粉加入到 1ml 油胺和 0.025ml 十二烷基硫醇的混合溶液中，空气中搅拌，待 Se 粉全部溶解得到酒红色溶液。该溶液作为 Se 前驱体用于合成半导体纳米晶。

[0042] 将 0.045g PbO、0.14ml 油酸加入到 5ml 十八烯中。反应体系抽真空、通氮气 3 次，每次 10 分钟。然后在真空  $120^\circ\text{C}$  条件下反应 0.5 小时将  $HgCl_2$  溶解，得到无色透明溶液。然后在  $N_2$  气保护下将溶液升温到  $250^\circ\text{C}$ ，将 Se 前驱体注入，反应 10 分钟，得到 PbSe 半导体纳米晶。

[0043] 实施例 8

[0044] 将 0.008g Se 粉加入到 1ml 油胺和 0.025ml 十二烷基硫醇的混合溶液中，空气中搅拌，待 Se 粉全部溶解得到酒红色溶液。该溶液作为 Se 前驱体用于合成半导体纳米晶。

[0045] 将 0.043g HgO、0.14ml 油酸加入到 5ml 十八烯中。反应体系抽真空、通氮气 3 次，每次 10 分钟。然后在真空  $120^\circ\text{C}$  条件下反应 0.5 小时将  $HgCl_2$  溶解，得到无色透明溶液。然后在  $N_2$  气保护下将溶液升温到  $250^\circ\text{C}$ ，将 Se 前驱体注入，反应 10 分钟，得到 HgSe 半导体纳米晶。

[0046] 实施例 9

[0047] 将 0.008g Se 粉加入到 1ml 油胺和 0.125ml 十六烷基硫醇的混合溶液中，空气中搅拌，待 Se 粉全部溶解得到酒红色溶液。该溶液作为 Se 前驱体用于合成半导体纳米晶。

[0048] 将 0.053g  $Cd(Ac)_2 \cdot 2H_2O$ 、0.14ml 油酸加入到 5ml 十八烯中。反应体系抽真空、通氮气 3 次，每次 10 分钟。然后在真空  $120^\circ\text{C}$  条件下反应 0.5 小时将  $Cd(Ac)_2 \cdot 2H_2O$  溶解，得到无色透明溶液。然后在  $N_2$  气保护下将溶液升温到  $250^\circ\text{C}$ ，将 Se 前驱体注入，反应 10 分钟，得到 CdSe 半导体纳米晶。

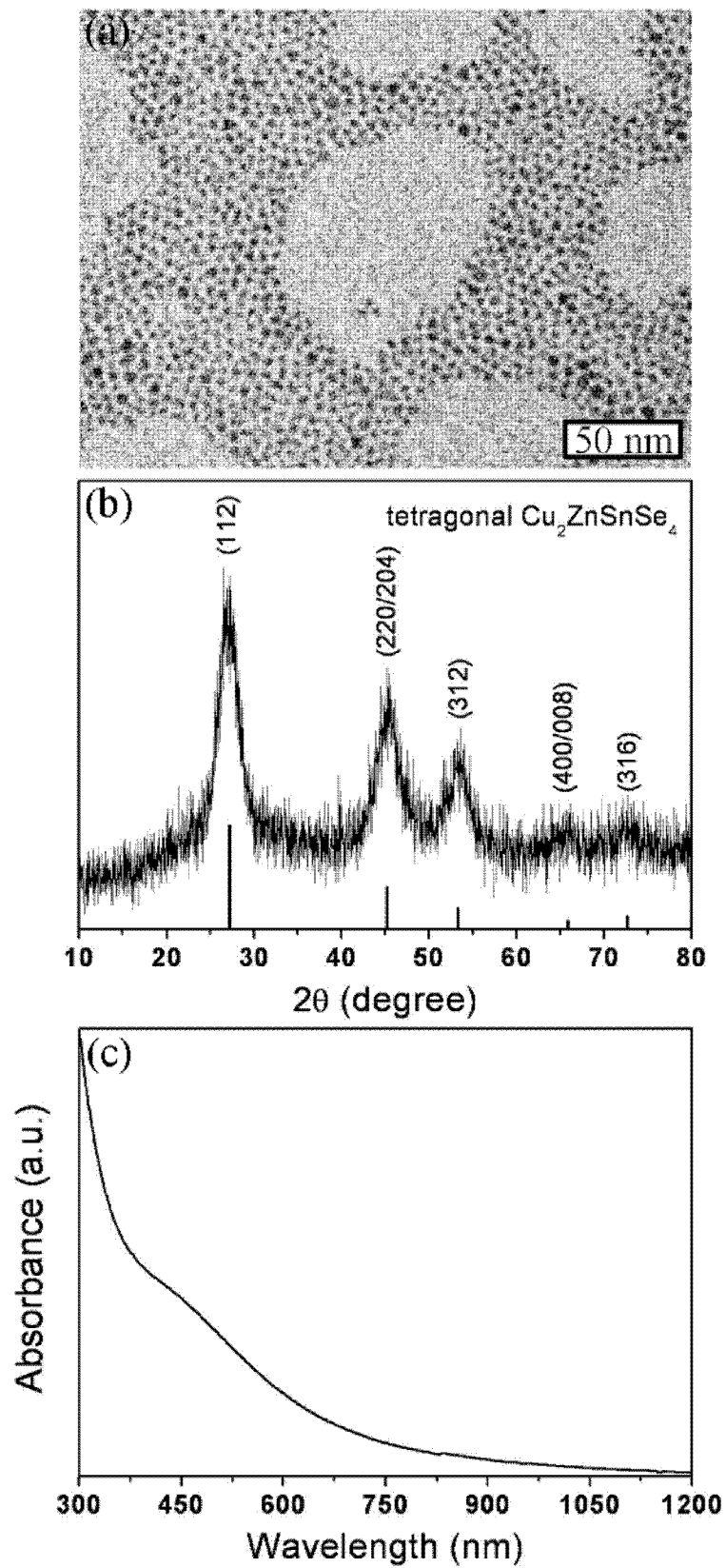


图 1

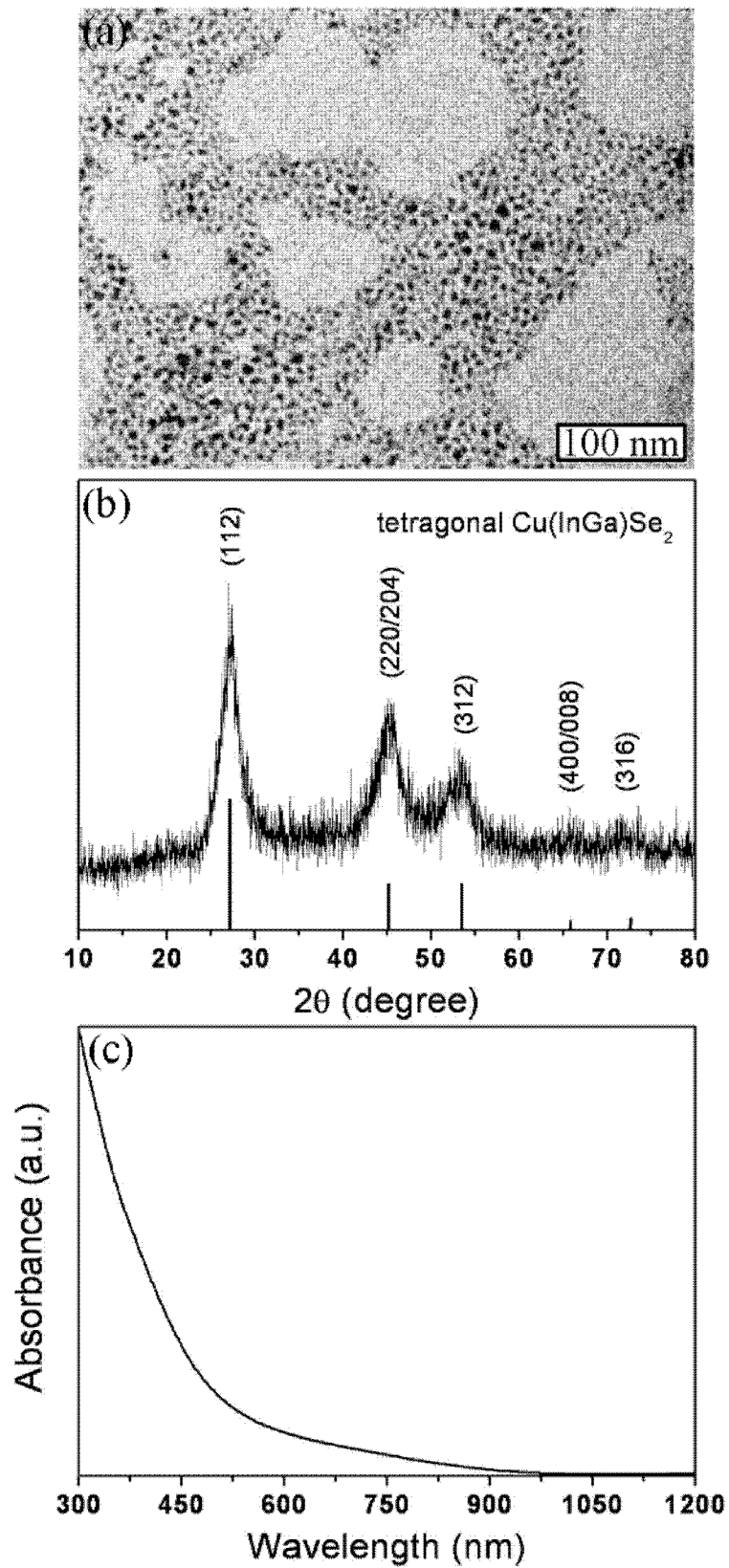


图 2



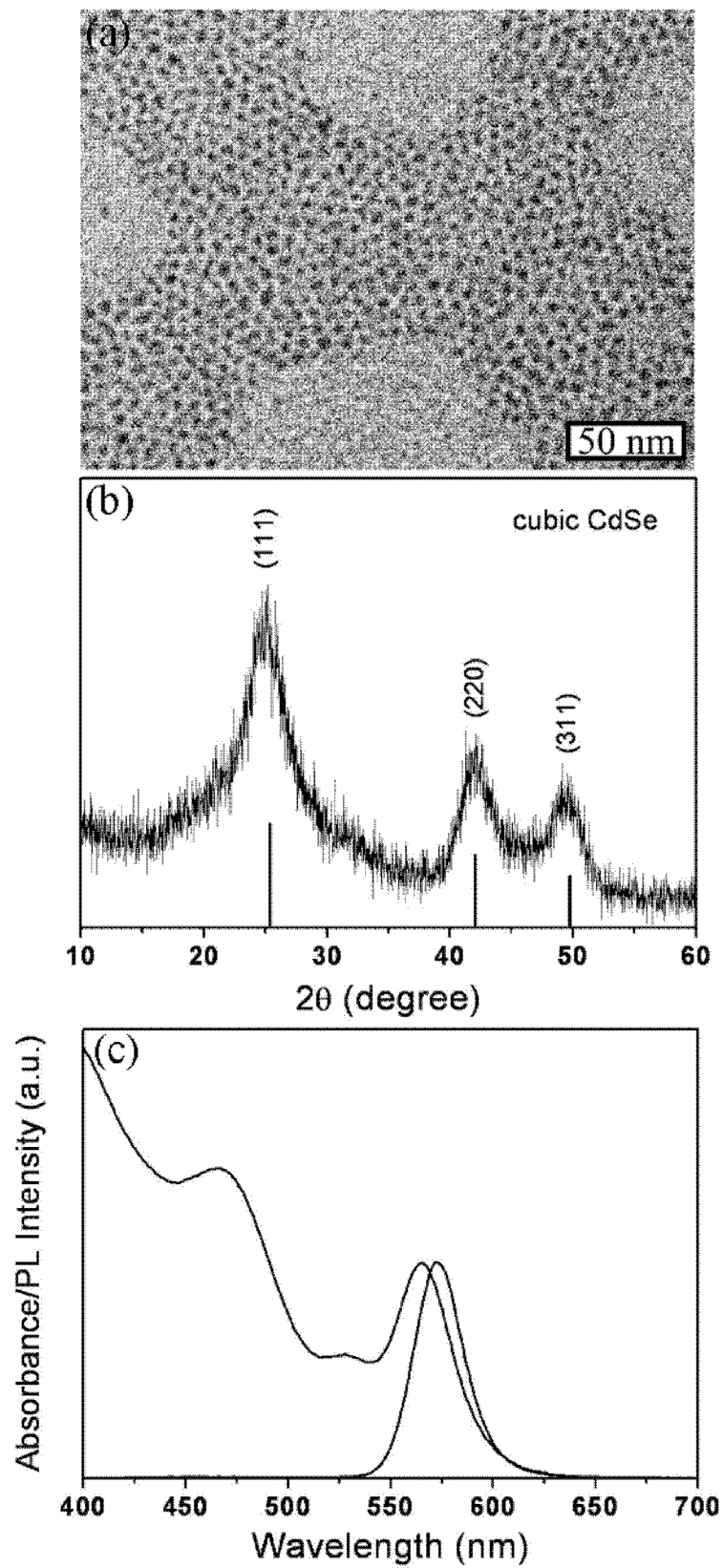


图 3