

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.  
C09K 11/88 (2006.01)



# [12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200810051012.1

[43] 公开日 2008 年 12 月 10 日

[11] 公开号 CN 101319141A

[22] 申请日 2008.7.22

[21] 申请号 200810051012.1

[71] 申请人 中国科学院长春光学精密机械与物理研究所

地址 130033 吉林省长春市东南湖大路 16 号

[72] 发明人 曾庆辉 孔祥贵 赵家龙 张友林  
孙雅娟 于沂

[74] 专利代理机构 长春菁华专利商标代理事务所  
代理人 赵炳仁

权利要求书 2 页 说明书 15 页 附图 1 页

## [54] 发明名称

II 型 CdTe/CdS 核壳量子点的制备方法

## [57] 摘要

本发明涉及荧光纳米材料的制备方法，特别是一种 II 型 CdTe/CdS 核壳量子点的制备方法。首先用 CdO、硬脂酸和十八碳烯，在氩气存在的条件下制得镉的前驱体溶液；用碲粉、三正辛基膦和十八碳烯在密封容器中，制得碲的前驱体溶液；将 CdO 溶于油酸和十八碳烯中，制得镉的储备液；将硫粉溶于十八碳烯中，制得硫的储备液；向镉的前驱体溶液中加入氧化三正辛基膦和十六烷基胺，在氩气存在的条件下将碲的前驱体溶液快速注入、降温，制得 CdTe 量子点；再取样纯化处理后加入镉和硫的储备液，最后冷却至 30 ~ 50℃，再用甲醇沉化处理制得 II 型 CdTe/CdS 核壳量子点。本发明操作简单、成本较低，所获得的量子点具有典型的 II 型核壳量子点的光学特性。

1. 一种 II 型 CdTe / CdS 核壳量子点的制备方法, 其特征在于包括以下步骤:

a. 制备镉的前驱体溶液: 将 CdO、硬脂酸和十八碳烯混合加入到容器中, CdO 与硬脂酸的摩尔比为 1: 4~1: 6, Cd 的摩尔浓度为 0.025 mol/l~0.1 mol/l, 在氩气或氮气保护条件下搅拌、加热到 180~200 °C, 保持 2~3 分钟, 然后降至 30~50 °C, 制得镉的前驱体溶液, 即硬脂酸镉溶液;

b. 制备碲的前驱体溶液: 将碲粉、三正辛基磷和十八碳烯混合加入密封容器中, 碲粉与三正辛基磷的摩尔比为 1:45~1:90, 碲粉的摩尔浓度为 12.5 mmol/l~25 mmol/l, 在密封容器中超声处理 20~60 分钟, 直至碲粉全部溶解, 制得碲的储备液, 即三正辛基磷化碲溶液;

c. 向镉的前驱体溶液中加入氧化三正辛基磷和十六烷基胺, 使得 Cd 与氧化三正辛基磷和十六烷基胺的摩尔比为 1: (16~32): (50~62), 在氩气或氮气保护条件下搅拌并加热到 200~280 °C 后将步骤 b 所述的碲的前驱体溶液立即注入到上述混合溶液中, 降至 30~50 °C, 所得的溶液与氯仿互溶, 然后用甲醇沉化 2 次, 离心收集沉淀, 再溶解于氯仿获得 CdTe 量子点溶液;

d. 制备镉的储备液: 将 CdO、油酸和十八碳烯混合加入到容器中, CdO 与油酸的摩尔比为 1: 6~1: 10, Cd 的摩尔浓度为 0.03 mol/l~0.05 mol/l, 在氩气或氮气保护条件下搅拌、加热到 200~250 °C, 保持 2~3 分钟, 然后降至 30~50 °C, 获得镉的储备液, 即油酸镉溶液;

e. 制备硫的储备液: 将硫粉和十八碳烯混合加入到容器中, 使得硫粉的摩尔浓度为 0.03 mol/l~0.05 mol/l, 搅拌、加热到 140~160 °C, 直至硫粉全部溶解, 然后降至 30~50 °C, 即获得硫的储备液;

f. 将 CdTe 量子点溶液加热到 100~120 °C, 加入步骤 d 所述的镉的储备

---

液和步骤 e 所述的硫的储备液，滴加的速度分别为 0.2 ml/2min，最后冷却至 30~50 °C，即可完成壳的包覆，所得的溶液与氯仿互溶，然后用甲醇沉淀 2 次，离心收集沉淀，再溶解于氯仿，即获得 II 型 CdTe/CdS 核壳量子点。

## II 型 CdTe / CdS 核壳量子点的制备方法

### 技术领域

本发明涉及荧光纳米材料的制备方法,特别是一种 II 型半导体 CdTe / CdS 核壳纳米材料的制备方法。

### 背景技术

近年来,用各种方法制成了宽禁带的 II—VI 族半导体量子点材料,由于量子点具有量子尺寸效应、量子限域效应、发射谱线窄、激发谱线宽等优点,它们在光电器件方面展示出诱人的应用前景,如制成光发射二极管、量子点激光器、生物探针以及光转换器或调制器等。自从 1998 年聂书明等在《Science》上的有关 CdSe 量子点的报道以来,II—VI、III—V 族半导体纳米材料(CdSe, CdS, CdTe, ZnSe, InP, GaAs 等)就极大的引起了国内外学者的高度重视,在材料的制备上也得到了突飞猛进的喜人成绩。

然而由于直接合成的 CdTe 裸核量子点的稳定性较差,而且荧光效率较低,需要进行壳层修饰来钝化 CdTe 量子点表面,降低无辐射跃迁,从而提高荧光效率。量子点经过 I 型核壳包覆后由于形成了量子阱结构,发光效率会变大。然而由于 I 型核壳量子点容易形成双激子,从而导致俄歇非辐射过程的发生,不利于在光电器件中的应用。II 型量子点则由于不会产生双激子的过程,因而俄歇非辐射过程被大大减少,更适合应用于光电器件。此外,由于 CdTe 与 CdS 的晶格适配率低,只有 6%,而且体材料的 CdTe 与 CdS 的导带的能级差很小,只有 0.1 eV,只要 CdTe 量子点的粒径小于 2.8 nm,使得 CdTe 核的导带能级高于 CdS 壳的导带能级,就可以形成 II 型 CdTe/CdS 核壳结构量子点,从而在激光器、量子点 LED、太阳能电池等领域具有极大的应

用前景。

### 发明内容

本发明的目的是提供一种 CdTe/CdS 核壳量子点的制备方法,以获得 II 型核壳结构的 CdTe/CdS 核壳量子点材料,更适合应用于光电器件的制备。

本发明 CdTe / CdS 核壳量子点的制备方法,包括如下步骤:

a. 制备镉的前驱体溶液: 将 CdO、硬脂酸和十八碳烯混合加入到容器中, CdO 与硬脂酸的摩尔比为 1: 4~1: 6, Cd 的摩尔浓度为 0.025 mol/l~0.1 mol/l, 在氩气或氮气保护条件下搅拌、加热到 180~200 °C, 保持 2~3 分钟, 然后降至 30~50 °C, 制得镉的前驱体溶液, 即硬脂酸镉溶液;

b. 制备碲的前驱体溶液: 将碲粉、三正辛基磷和十八碳烯混合加入密封容器中, 碲粉与三正辛基磷的摩尔比为 1:45~1:90, 碲粉的摩尔浓度为 12.5 mmol/l~25 mmol/l, 在密封容器中超声处理 20~60 分钟, 直至碲粉全部溶解, 制得碲的储备液, 即三正辛基磷化碲溶液;

c. 向镉的前驱体溶液中加入氧化三正辛基磷和十六烷基胺, 使得 Cd 与氧化三正辛基磷和十六烷基胺的摩尔比为 1: (16~32): (50~62), 在氩气或氮气保护条件下搅拌并加热到 200~280 °C 后, 将步骤 b 所述的碲的前驱体溶液立即注入到上述混合溶液中, 降至 30~50 °C, 所得的溶液与氯仿互溶, 然后用甲醇沉化 2 次, 离心收集沉淀, 再溶解于氯仿即获得 CdTe 量子点溶液;

d. 制备镉的储备液: 将 CdO、油酸和十八碳烯混合加入到容器中, CdO 与油酸的摩尔比为 1: 6~1: 10, Cd 的摩尔浓度为 0.03 mol/l~0.05 mol/l, 在氩气或氮气保护条件下搅拌、加热到 200~250 °C, 保持 2~3 分钟, 然后降至 30~50 °C, 获得镉的储备液, 即油酸镉溶液;

e. 制备硫的储备液: 将硫粉和十八碳烯混合加入到容器中, 使得硫粉的摩尔浓度为 0.03 mol/l~0.05 mol/l, 搅拌、加热到 140~160 °C, 直至硫粉全部溶解, 然后降至 30~50 °C, 即获得硫的储备液;

f. 将 CdTe 量子点溶液加热到 100~120 °C，缓慢加入步骤 d 所述的镉的储备液和步骤 e 所述的硫的储备液，滴加的速度分别为 0.2 ml/2min，最后冷却至 30~50 °C，即可完成壳的包覆，获得 II 型 CdTe/CdS 核壳量子点。

本发明利用 CdTe 和 CdS 的特殊性质，合成了 II 型核壳量子点。采用本发明，原料安全，价格低廉，操作简便，实验成本低且产物荧光效率高。透射电镜，紫外、可见吸收光谱，荧光发射光谱等方法表征结果表明，产物有好的单分散性，荧光效率较高，具有明显的 II 型核壳量子点的荧光。可应用于激光器、量子点 LED 以及太阳能电池等。

#### 附图说明

图 1 为实施例 5 所获得的 2.7 nm CdTe 量子点和不同壳层厚度的 II 型 CdTe / CdS 核壳量子点的归一化的荧光光谱。

#### 具体实施方式

以下通过给出的实施例对本发明方法作进一步详细说明。

#### 实施例 1

按以下步骤制备 II 型 CdTe / CdS 核壳量子点：

1、称取 CdO 粉末 0.0256 g，硬脂酸 0.228 g，及 2 ml 十八碳烯，放入三颈瓶内，CdO 与硬脂酸的摩尔比为 1: 4，Cd 的摩尔浓度为 0.1 mol/l。磁力搅拌的同时充氩气，用加热套加热到 200°C，保持 3 分钟，直至溶液为无色透明溶液，然后自然降温至 50 °C，制得镉的前驱体溶液。

2、称取碲粉 0.0128 g 放入青霉素瓶中，加入 2 ml 三正辛基膦以及 2 ml 十八碳烯，碲粉与三正辛基膦的摩尔比为 1:45，碲粉的摩尔浓度为 25 mmol/l。密封后超声 30 分钟左右使碲粉全部溶解，制得碲的前驱体溶液。

3、向镉的前驱体溶液中加入十六烷基胺 3 g，氧化三正辛基膦 1.2 g，使得 Cd 与 TOPO 和 HDA 的摩尔比为 1: 16: 62。加热搅拌到 200 °C 后立即注入碲的前驱体溶液，然后快速降温至 100 °C，加热 2 小时后降温至 50 °C 取

样, 所得的溶液与氯仿互溶, 然后用甲醇沉化 2 次, 离心收集沉淀, 再溶解于氯仿获得 CdTe 量子点溶液, 荧光发射位置在 545 nm。

4、称取 CdO 粉末 0.0256 g, 取油酸 0.375 ml 和十八碳烯 4.625 ml, 加入到三颈瓶中。CdO 与油酸的摩尔比为 1: 6, Cd 的摩尔浓度为 0.04 mol/l。在氩气或氮气存在的条件下搅拌加热到 200 °C, 保持 3 分钟, 然后降至 50 °C, 制得镉的储备液, 即油酸镉溶液。

5、称取 S 粉 0.0064 g 和十八碳烯 5 ml 加入到三颈瓶中, 使得硫粉的摩尔浓度为 0.04 mol/l。搅拌加热到 150 °C, 硫粉全部溶解, 然后降至 50 °C, 制得硫的储备液。

6、将 CdTe 量子点溶液加热到 100 °C, 缓慢加入镉和硫的储备液, 滴加的速度分别为 0.2 ml/2min, 不同时间取样, 最后冷却至 50 °C, 即可完成壳的包覆, 所得的溶液与氯仿互溶, 然后用甲醇沉化 2 次, 离心收集沉淀, 再溶解于氯仿即制得 CdTe/CdS 核壳量子点。

## 实施例 2

按以下步骤制备 II 型 CdTe / CdS 核壳量子点:

1、称取 CdO 粉末 0.0256 g, 硬脂酸 0.228 g, 及 2 ml 十八碳烯, 放入三颈瓶内, CdO 与硬脂酸的摩尔比为 1: 4, Cd 的摩尔浓度为 0.1 mol/l。磁力搅拌的同时充氩气, 用加热套加热到 200 °C, 保持 3 分钟, 直至溶液为无色透明溶液, 然后自然降温至 50 °C, 制得镉的前驱体溶液。

2、称取碲粉 0.0128 g 放入青霉素瓶中, 加入 2 ml 三正辛基磷以及 2 ml 十八碳烯, 碲粉与三正辛基磷的摩尔比为 1:45, 碲粉的摩尔浓度为 25 mmol/l。密封后超声 30 分钟左右使碲粉全部溶解, 制得碲的前驱体溶液。

3、向镉的前驱体溶液中加入十六烷基胺 3 g, 氧化三正辛基磷 1.2 g, 使得 Cd 与 TOPO 和 HDA 的摩尔比为 1: 16: 62。加热搅拌到 200 °C 后立即注入碲的前驱体溶液, 然后快速降温至 100 °C, 加热 2 小时后降温至 50 °C 取

样, 所得的溶液与氯仿互溶, 然后用甲醇沉化 2 次, 离心收集沉淀, 再溶解于氯仿获得 CdTe 量子点溶液, 荧光发射位置在 545 nm。

4、称取 CdO 粉末 0.0256 g, 取油酸 0.625 ml 和十八碳烯 4.375 ml, 加入到三颈瓶中。CdO 与油酸的摩尔比为 1: 10, Cd 的摩尔浓度为 0.04 mol/l。在氩气或氮气存在的条件下搅拌加热到 200 °C, 保持 3 分钟, 然后降至 50 °C, 制得镉的储备液, 即油酸镉溶液。

5、称取 S 粉 0.0064 g 和十八碳烯 5 ml 加入到三颈瓶中, 使得硫粉的摩尔浓度为 0.04 mol/l。搅拌加热到 150 °C, 硫粉全部溶解, 然后降至 50 °C, 制得硫的储备液。

6、将 CdTe 量子点溶液加热到 100 °C, 缓慢加入镉和硫的储备液, 滴加的速度分别为 0.2 ml/2min, 不同时间取样, 最后冷却至 50 °C, 即可完成壳的包覆, 所得的溶液与氯仿互溶, 然后用甲醇沉化 2 次, 离心收集沉淀, 再溶解于氯仿即制得 CdTe/CdS 核壳量子点。

### 实施例 3

按以下步骤制备 II 型 CdTe / CdS 核壳量子点:

1、称取 CdO 粉末 0.0256 g, 硬脂酸 0.228 g, 及 2 ml 十八碳烯, 放入三颈瓶内, CdO 与硬脂酸的摩尔比为 1: 4, Cd 的摩尔浓度为 0.1 mol/l。磁力搅拌的同时充氩气, 用加热套加热到 200 °C, 保持 3 分钟, 直至溶液为无色透明溶液, 然后自然降温至 50 °C, 制得镉的前驱体溶液。

2、称取碲粉 0.0128 g 放入青霉素瓶中, 加入 2 ml 三正辛基磷以及 2 ml 十八碳烯, 碲粉与三正辛基磷的摩尔比为 1:45, 碲粉的摩尔浓度为 25 mmol/l。密封后超声 30 分钟左右使碲粉全部溶解, 制得碲的前驱体溶液。

3、向镉的前驱体溶液中加入十六烷基胺 3 g, 氧化三正辛基磷 1.2 g, 使得 Cd 与 TOPO 和 HDA 的摩尔比为 1: 16: 62。加热搅拌到 200 °C 后立即注入碲的前驱体溶液, 然后快速降温至 100 °C, 加热 2 小时后降温至 50 °C 取



样, 所得的溶液与氯仿互溶, 然后用甲醇沉化 2 次, 离心收集沉淀, 再溶解于氯仿获得 CdTe 量子点溶液, 荧光发射位置在 545 nm。

4、称取 CdO 粉末 0.0256 g, 取油酸 0.5 ml 和十八碳烯 3.25 ml, 加入到三颈瓶中。CdO 与油酸的摩尔比为 1: 8, Cd 的摩尔浓度为 0.03 mol/l。在氩气或氮气存在的条件下搅拌加热到 200 °C, 保持 3 分钟, 然后降至 50 °C, 制得镉的储备液, 即油酸镉溶液。

5、称取 S 粉 0.0064 g 和十八碳烯 5 ml 加入到三颈瓶中, 使得硫粉的摩尔浓度为 0.04 mol/l。搅拌加热到 150 °C, 硫粉全部溶解, 然后降至 50 °C, 制得硫的储备液。

6、将 CdTe 量子点溶液加热到 100 °C, 缓慢加入镉和硫的储备液, 滴加的速度分别为 0.2 ml/2min, 不同时间取样, 最后冷却至 50 °C, 即可完成壳的包覆, 所得的溶液与氯仿互溶, 然后用甲醇沉化 2 次, 离心收集沉淀, 再溶解于氯仿即制得 CdTe/CdS 核壳量子点。

#### 实施例 4

按以下步骤制备 II 型 CdTe / CdS 核壳量子点:

1、称取 CdO 粉末 0.0256 g, 硬脂酸 0.228 g, 及 2 ml 十八碳烯, 放入三颈瓶内, CdO 与硬脂酸的摩尔比为 1: 4, Cd 的摩尔浓度为 0.1 mol/l。磁力搅拌的同时充氩气, 用加热套加热到 200 °C, 保持 3 分钟, 直至溶液为无色透明溶液, 然后自然降温至 50 °C, 制得镉的前驱体溶液。

2、称取碲粉 0.0128 g 放入青霉素瓶中, 加入 2 ml 三正辛基膦以及 2 ml 十八碳烯, 碲粉与三正辛基膦的摩尔比为 1:45, 碲粉的摩尔浓度为 25 mmol/l。密封后超声 30 分钟左右使碲粉全部溶解, 制得碲的前驱体溶液。

3、向镉的前驱体溶液中加入十六烷基胺 3 g, 氧化三正辛基膦 1.2 g, 使得 Cd 与 TOPO 和 HDA 的摩尔比为 1: 16: 62。加热搅拌到 200 °C 后立即注入碲的前驱体溶液, 然后快速降温至 100 °C, 加热 2 小时后降温至 50 °C 取

样, 所得的溶液与氯仿互溶, 然后用甲醇沉化 2 次, 离心收集沉淀, 再溶解于氯仿获得 CdTe 量子点溶液, 荧光发射位置在 545 nm。

4、称取 CdO 粉末 0.0256 g, 取油酸 0.5 ml 和十八碳烯 5.75 ml, 加入到三颈瓶中。CdO 与油酸的摩尔比为 1: 8, Cd 的摩尔浓度为 0.05 mol/l。在氩气或氮气存在的条件下搅拌加热到 200 °C, 保持 3 分钟, 然后降至 50 °C, 制得镉的储备液, 即油酸镉溶液。

5、称取 S 粉 0.0064 g 和十八碳烯 5 ml 加入到三颈瓶中, 使得硫粉的摩尔浓度为 0.04 mol/l。搅拌加热到 150 °C, 硫粉全部溶解, 然后降至 50 °C, 制得硫的储备液。

6、将 CdTe 量子点溶液加热到 100 °C, 缓慢加入镉和硫的储备液, 滴加的速度分别为 0.2 ml/2min, 不同时间取样, 最后冷却至 50 °C, 即可完成壳的包覆, 所得的溶液与氯仿互溶, 然后用甲醇沉化 2 次, 离心收集沉淀, 再溶解于氯仿即制得 CdTe/CdS 核壳量子点。

#### 实施例 5

按以下步骤制备 II 型 CdTe / CdS 核壳量子点:

1、称取 CdO 粉末 0.0256 g, 硬脂酸 0.228 g, 及 2 ml 十八碳烯, 放入三颈瓶内, CdO 与硬脂酸的摩尔比为 1: 4, Cd 的摩尔浓度为 0.1 mol/l。磁力搅拌的同时充氩气, 用加热套加热到 200°C, 保持 3 分钟, 直至溶液为无色透明溶液, 然后自然降温至 50 °C, 制得镉的前驱体溶液。

2、称取碲粉 0.0128 g 放入青霉素瓶中, 加入 2 ml 三正辛基膦以及 2 ml 十八碳烯, 碲粉与三正辛基膦的摩尔比为 1:45, 碲粉的摩尔浓度为 25 mmol/l。密封后超声 30 分钟左右使碲粉全部溶解, 制得碲的前驱体溶液。

3、向镉的前驱体溶液中加入十六烷基胺 3 g, 氧化三正辛基膦 1.2 g, 使得 Cd 与 TOPO 和 HDA 的摩尔比为 1: 16: 62。加热搅拌到 200 °C 后立即注入碲的前驱体溶液, 然后快速降温至 100 °C, 加热 2 小时后降温至 50 °C 取

样, 所得的溶液与氯仿互溶, 然后用甲醇沉化 2 次, 离心收集沉淀, 再溶解于氯仿获得 CdTe 量子点溶液, 荧光发射位置在 545 nm。

4、称取 CdO 粉末 0.0256 g, 取油酸 0.5 ml 和十八碳烯 4.5 ml, 加入到三颈瓶中。CdO 与油酸的摩尔比为 1: 8, Cd 的摩尔浓度为 0.04 mol/l。在氩气或氮气存在的条件下搅拌加热到 200 °C, 保持 3 分钟, 然后降至 50 °C, 制得镉的储备液, 即油酸镉溶液。

5、称取 S 粉 0.0064 g 和十八碳烯 5 ml 加入到三颈瓶中, 使得硫粉的摩尔浓度为 0.04 mol/l。搅拌加热到 150 °C, 硫粉全部溶解, 然后降至 50 °C, 制得硫的储备液。

6、将 CdTe 量子点溶液加热到 100 °C, 缓慢加入镉和硫的储备液, 滴加的速度分别为 0.2 ml/2min, 不同时间取样, 最后冷却至 50 °C, 即可完成壳的包覆, 所得的溶液与氯仿互溶, 然后用甲醇沉化 2 次, 离心收集沉淀, 再溶解于氯仿即制得 CdTe/CdS 核壳量子点。

### 实施例 6

按以下步骤制备 II 型 CdTe / CdS 核壳量子点:

1、称取 CdO 粉末 0.0256 g, 硬脂酸 0.228 g, 及 2 ml 十八碳烯, 放入三颈瓶内, CdO 与硬脂酸的摩尔比为 1: 4, Cd 的摩尔浓度为 0.1 mol/l。磁力搅拌的同时充氩气, 用加热套加热到 200 °C, 保持 3 分钟, 直至溶液为无色透明溶液, 然后自然降温至 50 °C, 制得镉的前驱体溶液。

2、称取碲粉 0.0128 g 放入青霉素瓶中, 加入 2 ml 三正辛基膦以及 2 ml 十八碳烯, 碲粉与三正辛基膦的摩尔比为 1:45, 碲粉的摩尔浓度为 25 mmol/l。密封后超声 30 分钟左右使碲粉全部溶解, 制得碲的前驱体溶液。

3、向镉的前驱体溶液中加入十六烷基胺 3 g, 氧化三正辛基膦 1.2 g, 使得 Cd 与 TOPO 和 HDA 的摩尔比为 1: 16: 62。加热搅拌到 200 °C 后立即注入碲的前驱体溶液, 然后快速降温至 100 °C, 加热 2 小时后降温至 50 °C 取

样, 所得的溶液与氯仿互溶, 然后用甲醇沉化 2 次, 离心收集沉淀, 再溶解于氯仿获得 CdTe 量子点溶液, 荧光发射位置在 545 nm。

4、称取 CdO 粉末 0.0256 g, 取油酸 0.5 ml 和十八碳烯 4.5 ml, 加入到三颈瓶中。CdO 与油酸的摩尔比为 1: 8, Cd 的摩尔浓度为 0.04 mol/l。在氩气或氮气存在的条件下搅拌加热到 250 °C, 保持 3 分钟, 然后降至 50 °C, 制得镉的储备液, 即油酸镉溶液。

5、称取 S 粉 0.0064 g 和十八碳烯 5 ml 加入到三颈瓶中, 使得硫粉的摩尔浓度为 0.04 mol/l。搅拌加热到 150 °C, 硫粉全部溶解, 然后降至 50 °C, 制得硫的储备液。

6、将 CdTe 量子点溶液加热到 100 °C, 缓慢加入镉和硫的储备液, 滴加的速度分别为 0.2 ml/2min, 不同时间取样, 最后冷却至 50 °C, 即可完成壳的包覆, 所得的溶液与氯仿互溶, 然后用甲醇沉化 2 次, 离心收集沉淀, 再溶解于氯仿即制得 CdTe/CdS 核壳量子点。

#### 实施例 7

按以下步骤制备 II 型 CdTe / CdS 核壳量子点:

1、称取 CdO 粉末 0.0256 g, 硬脂酸 0.228 g, 及 2 ml 十八碳烯, 放入三颈瓶内, CdO 与硬脂酸的摩尔比为 1: 4, Cd 的摩尔浓度为 0.1 mol/l。磁力搅拌的同时充氩气, 用加热套加热到 200 °C, 保持 3 分钟, 直至溶液为无色透明溶液, 然后自然降温至 50 °C, 制得镉的前驱体溶液。

2、称取碲粉 0.0128 g 放入青霉素瓶中, 加入 2 ml 三正辛基膦以及 2 ml 十八碳烯, 碲粉与三正辛基膦的摩尔比为 1:45, 碲粉的摩尔浓度为 25 mmol/l。密封后超声 30 分钟左右使碲粉全部溶解, 制得碲的前驱体溶液。

3、向镉的前驱体溶液中加入十六烷基胺 3 g, 氧化三正辛基膦 1.2 g, 使得 Cd 与 TOPO 和 HDA 的摩尔比为 1: 16: 62。加热搅拌到 200 °C 后立即注入碲的前驱体溶液, 然后快速降温至 100 °C, 加热 2 小时后降温至 50 °C 取

样，所得的溶液与氯仿互溶，然后用甲醇沉化 2 次，离心收集沉淀，再溶解于氯仿获得 CdTe 量子点溶液，荧光发射位置在 545 nm。

4、称取 CdO 粉末 0.0256 g，取油酸 0.5 ml 和十八碳烯 4.5 ml，加入到三颈瓶中。CdO 与油酸的摩尔比为 1: 8，Cd 的摩尔浓度为 0.04 mol/l。在氩气或氮气存在的条件下搅拌加热到 200 °C，保持 3 分钟，然后降至 50 °C，制得镉的储备液，即油酸镉溶液。

5、称取 S 粉 0.0048 g 和十八碳烯 5 ml 加入到三颈瓶中，使得硫粉的摩尔浓度为 0.03 mol/l。搅拌加热到 150 °C，硫粉全部溶解，然后降至 50 °C，制得硫的储备液。

6、将 CdTe 量子点溶液加热到 100 °C，缓慢加入镉和硫的储备液，滴加的速度分别为 0.2 ml/2min，不同时间取样，最后冷却至 50 °C，即可完成壳的包覆，所得的溶液与氯仿互溶，然后用甲醇沉化 2 次，离心收集沉淀，再溶解于氯仿即制得 CdTe/CdS 核壳量子点。

### 实施例 8

按以下步骤制备 II 型 CdTe / CdS 核壳量子点：

1、称取 CdO 粉末 0.0256 g，硬脂酸 0.228 g，及 2 ml 十八碳烯，放入三颈瓶内，CdO 与硬脂酸的摩尔比为 1: 4，Cd 的摩尔浓度为 0.1 mol/l。磁力搅拌的同时充氩气，用加热套加热到 200°C，保持 3 分钟，直至溶液为无色透明溶液，然后自然降温至 50 °C，制得镉的前驱体溶液。

2、称取碲粉 0.0128 g 放入青霉素瓶中，加入 2 ml 三正辛基膦以及 2 ml 十八碳烯，碲粉与三正辛基膦的摩尔比为 1:45，碲粉的摩尔浓度为 25 mmol/l。密封后超声 30 分钟左右使碲粉全部溶解，制得碲的前驱体溶液。

3、向镉的前驱体溶液中加入十六烷基胺 3 g，氧化三正辛基膦 1.2 g，使得 Cd 与 TOPO 和 HDA 的摩尔比为 1: 16: 62。加热搅拌到 200 °C 后立即注入碲的前驱体溶液，然后快速降温至 100 °C，加热 2 小时后降温至 50 °C 取

样, 所得的溶液与氯仿互溶, 然后用甲醇沉淀 2 次, 离心收集沉淀, 再溶解于氯仿获得 CdTe 量子点溶液, 荧光发射位置在 545 nm。

4、称取 CdO 粉末 0.0256 g, 取油酸 0.5 ml 和十八碳烯 4.5 ml, 加入到三颈瓶中。CdO 与油酸的摩尔比为 1: 8, Cd 的摩尔浓度为 0.04 mol/l。在氩气或氮气存在的条件下搅拌加热到 200 °C, 保持 3 分钟, 然后降至 50 °C, 制得镉的储备液, 即油酸镉溶液。

5、称取 S 粉 0.008 g 和十八碳烯 5 ml 加入到三颈瓶中, 使得硫粉的摩尔浓度为 0.05 mol/l。搅拌加热到 150 °C, 硫粉全部溶解, 然后降至 50 °C, 制得硫的储备液。

6、将 CdTe 量子点溶液加热到 100 °C, 缓慢加入镉和硫的储备液, 滴加的速度分别为 0.2 ml/2min, 不同时间取样, 最后冷却至 50 °C, 即可完成壳的包覆, 所得的溶液与氯仿互溶, 然后用甲醇沉淀 2 次, 离心收集沉淀, 再溶解于氯仿即制得 CdTe/CdS 核壳量子点。

### 实施例 9

按以下步骤制备 II 型 CdTe / CdS 核壳量子点:

1、称取 CdO 粉末 0.0256 g, 硬脂酸 0.228 g, 及 2 ml 十八碳烯, 放入三颈瓶内, CdO 与硬脂酸的摩尔比为 1: 4, Cd 的摩尔浓度为 0.1 mol/l。磁力搅拌的同时充氩气, 用加热套加热到 200°C, 保持 3 分钟, 直至溶液为无色透明溶液, 然后自然降温至 50 °C, 制得镉的前驱体溶液。

2、称取碲粉 0.0128 g 放入青霉素瓶中, 加入 2 ml 三正辛基磷以及 2 ml 十八碳烯, 碲粉与三正辛基磷的摩尔比为 1:45, 碲粉的摩尔浓度为 25 mmol/l。密封后超声 30 分钟左右使碲粉全部溶解, 制得碲的前驱体溶液。

3、向镉的前驱体溶液中加入十六烷基胺 3 g, 氧化三正辛基磷 1.2 g, 使得 Cd 与 TOPO 和 HDA 的摩尔比为 1: 16: 62。加热搅拌到 200 °C 后立即注入碲的前驱体溶液, 然后快速降温至 100 °C, 加热 2 小时后降温至 50 °C 取

样, 所得的溶液与氯仿互溶, 然后用甲醇沉化 2 次, 离心收集沉淀, 再溶解于氯仿获得 CdTe 量子点溶液, 荧光发射位置在 545 nm。

4、称取 CdO 粉末 0.0256 g, 取油酸 0.5 ml 和十八碳烯 4.5 ml, 加入到三颈瓶中。CdO 与油酸的摩尔比为 1: 8, Cd 的摩尔浓度为 0.04 mol/l。在氩气或氮气存在的条件下搅拌加热到 200 °C, 保持 3 分钟, 然后降至 50 °C, 制得镉的储备液, 即油酸镉溶液。

5、称取 S 粉 0.0064 g 和十八碳烯 5 ml 加入到三颈瓶中, 使得硫粉的摩尔浓度为 0.04 mol/l。搅拌加热到 140 °C, 硫粉全部溶解, 然后降至 50 °C, 制得硫的储备液。

6、将 CdTe 量子点溶液加热到 100 °C, 缓慢加入镉和硫的储备液, 滴加的速度分别为 0.2 ml/2min, 不同时间取样, 最后冷却至 50 °C, 即可完成壳的包覆, 所得的溶液与氯仿互溶, 然后用甲醇沉化 2 次, 离心收集沉淀, 再溶解于氯仿即制得 CdTe/CdS 核壳量子点。

#### 实施例 10

按以下步骤制备 II 型 CdTe / CdS 核壳量子点:

1、称取 CdO 粉末 0.0256 g, 硬脂酸 0.228 g, 及 2 ml 十八碳烯, 放入三颈瓶内, CdO 与硬脂酸的摩尔比为 1: 4, Cd 的摩尔浓度为 0.1 mol/l。磁力搅拌的同时充氩气, 用加热套加热到 200 °C, 保持 3 分钟, 直至溶液为无色透明溶液, 然后自然降温至 50 °C, 制得镉的前驱体溶液。

2、称取碲粉 0.0128 g 放入青霉素瓶中, 加入 2 ml 三正辛基膦以及 2 ml 十八碳烯, 碲粉与三正辛基膦的摩尔比为 1:45, 碲粉的摩尔浓度为 25 mmol/l。密封后超声 30 分钟左右使碲粉全部溶解, 制得碲的前驱体溶液。

3、向镉的前驱体溶液中加入十六烷基胺 3 g, 氧化三正辛基膦 1.2 g, 使得 Cd 与 TOPO 和 HDA 的摩尔比为 1: 16: 62。加热搅拌到 200 °C 后立即注入碲的前驱体溶液, 然后快速降温至 100 °C, 加热 2 小时后降温至 50 °C 取

样, 所得的溶液与氯仿互溶, 然后用甲醇沉化 2 次, 离心收集沉淀, 再溶解于氯仿获得 CdTe 量子点溶液, 荧光发射位置在 545 nm。

4、称取 CdO 粉末 0.0256 g, 取油酸 0.5 ml 和十八碳烯 4.5 ml, 加入到三颈瓶中。CdO 与油酸的摩尔比为 1: 8, Cd 的摩尔浓度为 0.04 mol/l。在氩气或氮气存在的条件下搅拌加热到 200 °C, 保持 3 分钟, 然后降至 50 °C, 制得镉的储备液, 即油酸镉溶液。

5、称取 S 粉 0.0064 g 和十八碳烯 5 ml 加入到三颈瓶中, 使得硫粉的摩尔浓度为 0.04 mol/l。搅拌加热到 160 °C, 硫粉全部溶解, 然后降至 50 °C, 制得硫的储备液。

6、将 CdTe 量子点溶液加热到 100 °C, 缓慢加入镉和硫的储备液, 滴加的速度分别为 0.2 ml/2min, 不同时间取样, 最后冷却至 50 °C, 即可完成壳的包覆, 所得的溶液与氯仿互溶, 然后用甲醇沉化 2 次, 离心收集沉淀, 再溶解于氯仿即制得 CdTe/CdS 核壳量子点。

#### 实施例 11

按以下步骤制备 II 型 CdTe / CdS 核壳量子点:

1、称取 CdO 粉末 0.0256 g, 硬脂酸 0.228 g, 及 2 ml 十八碳烯, 放入三颈瓶内, CdO 与硬脂酸的摩尔比为 1: 4, Cd 的摩尔浓度为 0.1 mol/l。磁力搅拌的同时充氩气, 用加热套加热到 200 °C, 保持 3 分钟, 直至溶液为无色透明溶液, 然后自然降温至 50 °C, 制得镉的前驱体溶液。

2、称取碲粉 0.0128 g 放入青霉素瓶中, 加入 2 ml 三正辛基磷以及 2 ml 十八碳烯, 碲粉与三正辛基磷的摩尔比为 1:45, 碲粉的摩尔浓度为 25 mmol/l。密封后超声 30 分钟左右使碲粉全部溶解, 制得碲的前驱体溶液。

3、向镉的前驱体溶液中加入十六烷基胺 3 g, 氧化三正辛基磷 1.2 g, 使得 Cd 与 TOPO 和 HDA 的摩尔比为 1: 16: 62。加热搅拌到 200 °C 后立即注入碲的前驱体溶液, 然后快速降温至 100 °C, 加热 2 小时后降温至 50 °C 取



样, 所得的溶液与氯仿互溶, 然后用甲醇沉化 2 次, 离心收集沉淀, 再溶解于氯仿获得 CdTe 量子点溶液, 荧光发射位置在 545 nm。

4、称取 CdO 粉末 0.0256 g, 取油酸 0.5 ml 和十八碳烯 4.5 ml, 加入到三颈瓶中。CdO 与油酸的摩尔比为 1: 8, Cd 的摩尔浓度为 0.04 mol/l。在氩气或氮气存在的条件下搅拌加热到 200 °C, 保持 3 分钟, 然后降至 50 °C, 制得镉的储备液, 即油酸镉溶液。

5、称取 S 粉 0.0064 g 和十八碳烯 5 ml 加入到三颈瓶中, 使得硫粉的摩尔浓度为 0.04 mol/l。搅拌加热到 150 °C, 硫粉全部溶解, 然后降至 50 °C, 制得硫的储备液。

6、将 CdTe 量子点溶液加热到 100 °C, 缓慢加入镉和硫的储备液, 滴加的速度分别为 0.2 ml/2min, 不同时间取样, 最后冷却至 50 °C, 即可完成壳的包覆, 所得的溶液与氯仿互溶, 然后用甲醇沉化 2 次, 离心收集沉淀, 再溶解于氯仿即制得 CdTe/CdS 核壳量子点。

## 实施例 12

按以下步骤制备 II 型 CdTe / CdS 核壳量子点:

1、称取 CdO 粉末 0.0256 g, 硬脂酸 0.228 g, 及 2 ml 十八碳烯, 放入三颈瓶内, CdO 与硬脂酸的摩尔比为 1: 4, Cd 的摩尔浓度为 0.1 mol/l。磁力搅拌的同时充氩气, 用加热套加热到 200°C, 保持 3 分钟, 直至溶液为无色透明溶液, 然后自然降温至 50 °C, 制得镉的前驱体溶液。

2、称取碲粉 0.0128 g 放入青霉素瓶中, 加入 2 ml 三正辛基磷以及 2 ml 十八碳烯, 碲粉与三正辛基磷的摩尔比为 1:45, 碲粉的摩尔浓度为 25 mmol/l。密封后超声 30 分钟左右使碲粉全部溶解, 制得碲的前驱体溶液。

3、向镉的前驱体溶液中加入十六烷基胺 3 g, 氧化三正辛基磷 1.2 g, 使得 Cd 与 TOPO 和 HDA 的摩尔比为 1: 16: 62。加热搅拌到 200 °C 后立即注入碲的前驱体溶液, 然后快速降温至 100 °C, 加热 2 小时后降温至 50 °C 取

样, 所得的溶液与氯仿互溶, 然后用甲醇沉化 2 次, 离心收集沉淀, 再溶解于氯仿获得 CdTe 量子点溶液, 荧光发射位置在 545 nm。

4、称取 CdO 粉末 0.0256 g, 取油酸 0.5 ml 和十八碳烯 4.5 ml, 加入到三颈瓶中。CdO 与油酸的摩尔比为 1: 8, Cd 的摩尔浓度为 0.04 mol/l。在氩气或氮气存在的条件下搅拌加热到 200 °C, 保持 3 分钟, 然后降至 50 °C, 制得镉的储备液, 即油酸镉溶液。

5、称取 S 粉 0.0064 g 和十八碳烯 5 ml 加入到三颈瓶中, 使得硫粉的摩尔浓度为 0.04 mol/l。搅拌加热到 150 °C, 硫粉全部溶解, 然后降至 50 °C, 制得硫的储备液。

6、将 CdTe 量子点溶液加热到 120 °C, 缓慢加入镉和硫的储备液, 滴加的速度分别为 0.2 ml/2min, 不同时间取样, 最后冷却至 50 °C, 即可完成壳的包覆, 所得的溶液与氯仿互溶, 然后用甲醇沉化 2 次, 离心收集沉淀, 再溶解于氯仿即制得 CdTe/CdS 核壳量子点。

采用本发明方法所制得的 II 型 CdTe/CdS 核壳量子点, 荧光效率高。通过透射电镜, 紫外、可见吸收光谱, 荧光发射光谱等方法表征结果表明, 产物有好的单分散性, 荧光效率较高, 具有明显的 II 型核壳量子点的荧光。

图 1 为实施例 5 所获得的 2.7 nm CdTe 和不同壳层厚度的 II 型 CdTe / CdS 量子点的归一化的荧光光谱。其中 a 为 CdTe 的荧光光谱, b 为 1 个壳层厚度的 CdTe/CdS 核壳量子点的荧光光谱, c 为 2 个壳层厚度的 CdTe/CdS 核壳量子点的荧光光谱, d 为 3 个壳层厚度的 CdTe/CdS 核壳量子点的荧光光谱, e 为 4 个壳层厚度的 CdTe/CdS 核壳量子点的荧光光谱。

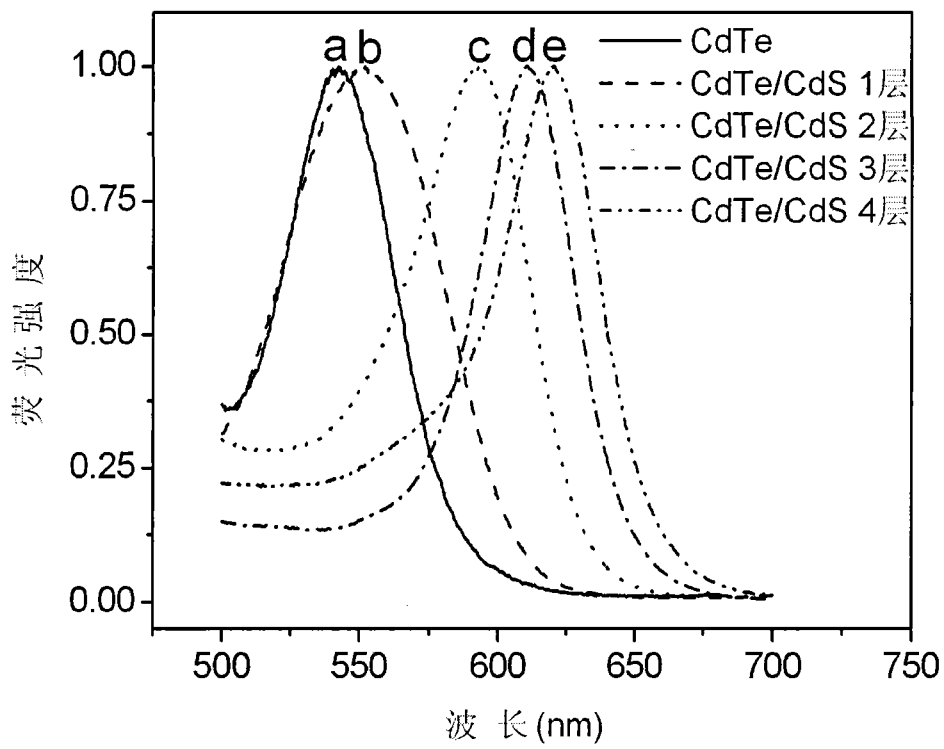


图 1