



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 112079361 A

(43) 申请公布日 2020.12.15

(21) 申请号 202010867043.5

B82Y 30/00 (2011.01)

(22) 申请日 2020.08.26

B82Y 40/00 (2011.01)

(71) 申请人 浙江浙能技术研究院有限公司

地址 311121 浙江省杭州市余杭区五常街  
道余杭塘路2159-1号1幢5楼

申请人 上海交通大学

(72) 发明人 寿春晖 杜长庆 彭浩 金胜利

陈果 黄绵吉 贺海晏 沈曲

洪凌 李晓洁

(74) 专利代理机构 杭州九洲专利事务所有限公

司 33101

代理人 张羽振

(51) Int. Cl.

C01B 33/021 (2006.01)

C09K 11/59 (2006.01)

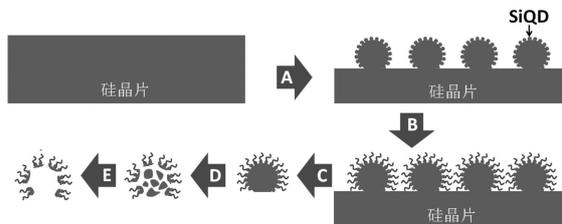
权利要求书1页 说明书4页 附图7页

(54) 发明名称

一种辛烯钝化的硅量子点纳米颗粒的合成方法

(57) 摘要

本发明涉及一种辛烯钝化的硅量子点纳米颗粒的合成方法,包括:步骤1、在恒定电流条件下,在包含HF和甲醇的电解质混合物中对硅晶片进行电化学蚀刻,硅晶片可以重复使用,直到被电化学蚀刻穿透为止;步骤2、电化学蚀刻结束后,立即将硅晶片浸入脱氧纯净1-辛烯中,在白光下进行白光诱导的氢化硅烷化反应。本发明的有益效果是:本发明的合成方法能在较低成本条件下大量制造辛烯钝化的硅量子点纳米粒子,同时该辛烯钝化的硅量子点纳米粒子具有较高的荧光量子效率,较高的稳定性,并能在多种有机溶剂中形成透明的悬浮液(如己烷,甲苯,三氯甲烷,乙酸乙酯等);本发明使用6英寸硅晶片每批次可以生产约20mg的硅量子点纳米颗粒(SiQDNPs)固体粉末。



1. 一种辛烯钝化的硅量子点纳米颗粒的合成方法,其特征在于,包括以下步骤:

步骤1、在恒定电流条件下,在包含HF和甲醇的电解质混合物中对硅晶片进行电化学蚀刻;

步骤2、电化学蚀刻结束后,将硅晶片浸入脱氧纯净1-辛烯中,在白光下进行白光诱导的氢化硅烷化反应;所述脱氧纯净1-辛烯处于充满氮气的室内;

步骤3、收集硅晶片表面的光致发光多孔硅层和1-辛烯,并将其转移到研磨罐中进行高能球磨,得到混浊悬浮液;

步骤4、将步骤3得到的混浊悬浮液离心,收集其中黄色半透明的上清液,通过旋转蒸发器将1-辛烯完全蒸发,得到1-辛烯钝化的硅量子点纳米颗粒固体粉末。

2. 根据权利要求1所述辛烯钝化的硅量子点纳米颗粒的合成方法,其特征在于:所述步骤1中硅晶片为p型晶体硅片。

3. 根据权利要求1所述辛烯钝化的硅量子点纳米颗粒的合成方法,其特征在于:所述步骤3中研磨罐为氧化锆研磨罐。

4. 根据权利要求1所述辛烯钝化的硅量子点纳米颗粒的合成方法,其特征在于:所述步骤4中黄色半透明的上清液中含有1-辛烯钝化的硅量子点纳米颗粒。

5. 根据权利要求1所述辛烯钝化的硅量子点纳米颗粒的合成方法,其特征在于:所述步骤1中恒定电流的大小为 $0.1\text{mA cm}^{-1}$ 至 $10\text{mA cm}^{-1}$ ;HF的浓度范围为1wt%至49wt%,HF与甲醇的体积比范围为1:10至10:1。

6. 根据权利要求1所述辛烯钝化的硅量子点纳米颗粒的合成方法,其特征在于:所述步骤1中电化学蚀刻的时长为1min至10hr;步骤2中氢化硅烷化反应的时长为1hr至100hr;步骤3中进行高能球磨的时长为1hr至100hr。

7. 根据权利要求1所述辛烯钝化的硅量子点纳米颗粒的合成方法,其特征在于:所述步骤4中离心的转速为100rcf至20000rcf,离心的时间为10sec至1hr。

8. 根据权利要求1所述辛烯钝化的硅量子点纳米颗粒的合成方法,其特征在于:所述步骤4中旋转蒸发器的蒸发时间为1min至1hr,蒸发的温度为 $30^{\circ}\text{C}$ 至 $100^{\circ}\text{C}$ 。

## 一种辛烯钝化的硅量子点纳米颗粒的合成方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及硅量子点纳米颗粒合成技术领域,尤其涉及一种辛烯钝化的硅量子点纳米颗粒的合成方法。

### 背景技术

[0002] 硅量子点由于具有独特的光学性能,与微电子工艺兼容,生物相容性好以及表面活性高,在生物成像,光电器件,纳米催化等很多领域有着巨大的应用潜力,是目前国际硅材料研究的前沿领域。但现有的硅量子点合成方法存在合成成本高,合成规模小,合成的硅量子点纳米粒子荧光量子效率较低,稳定性差等问题。

### 发明内容

[0003] 本发明的目的是克服现有技术中的不足,提供一种辛烯钝化的硅量子点纳米颗粒的合成方法。

[0004] 这种辛烯钝化的硅量子点纳米颗粒的合成方法,包括以下步骤:

[0005] 步骤1、在恒定电流条件下,在包含HF和甲醇的电解质混合物中对硅晶片进行电化学蚀刻,硅晶片可以重复使用,直到被电化学蚀刻穿透为止;

[0006] 步骤2、电化学蚀刻结束后,立即将硅晶片浸入脱氧纯净1-辛烯中,在白光下进行白光诱导的氢化硅烷化反应;所述脱氧纯净1-辛烯处于充满氮气的室内;

[0007] 步骤3、收集硅晶片表面的光致发光多孔硅层和1-辛烯,并将其转移到研磨罐中进行高能球磨,得到混浊悬浮液;

[0008] 步骤4、将步骤3得到的混浊悬浮液离心,收集其中黄色半透明的上清液,通过旋转蒸发器将1-辛烯完全蒸发,得到干燥的1-辛烯钝化的硅量子点纳米颗粒(SiQDNPs)固体粉末。

[0009] 作为优选,所述步骤1中硅晶片为p型晶体硅片。

[0010] 作为优选,所述步骤3中研磨罐为氧化锆研磨罐。

[0011] 作为优选,所述步骤4中黄色半透明的上清液中含有1-辛烯钝化的硅量子点纳米颗粒(SiQDNPs)。

[0012] 作为优选,所述步骤1中恒定电流的大小为 $0.1\text{mA cm}^{-1}$ 至 $10\text{mA cm}^{-1}$ ;HF的浓度范围为1wt%至49wt%,HF与甲醇的体积比范围为1:10至10:1。

[0013] 作为优选,所述步骤1中电化学蚀刻的时长为1min至10hr;步骤2中氢化硅烷化反应的时长为1hr至100hr;步骤3中进行高能球磨的时长为1hr至100hr。

[0014] 作为优选,所述步骤4中离心的转速为100rcf至20000rcf,离心的时间为10sec至1hr。

[0015] 作为优选,所述步骤4中旋转蒸发器的蒸发时间为1min至1hr,蒸发的温度为 $30^{\circ}\text{C}$ 至 $100^{\circ}\text{C}$ 。

[0016] 本发明的有益效果是:相较于现有硅量子点的合成方法,本发明的合成方法能在

较低成本条件下大量制造辛烯钝化的硅量子点纳米粒子,同时该辛烯钝化的硅量子点纳米粒子具有较高的荧光量子效率,较高的稳定性,并能在多种有机溶剂中形成透明的悬浮液(如己烷,甲苯,三氯甲烷,乙酸乙酯等);本发明使用6英寸硅晶片每批次可以生产约20mg的硅量子点纳米颗粒(SiQDNPs)固体粉末。

### 附图说明

[0017] 图1为辛烯钝化的硅量子点纳米颗粒(SiQDNPs)的合成示意图;

[0018] 图2为辛烯钝化的硅量子点纳米颗粒(SiQDNPs)的TEM图像;

[0019] 图3为辛烯钝化的硅量子点纳米颗粒(SiQDNPs)的尺寸分布图;

[0020] 图4为辛烯钝化的硅量子点纳米颗粒(SiQDNPs)的傅立叶变换红外(FTIR)光谱图;图4中从左到右的竖条纹状深色区域对应的是CH<sub>2</sub>不对称拉伸(2925cm<sup>-1</sup>),CH<sub>2</sub>对称拉伸(2855cm<sup>-1</sup>),CH<sub>2</sub>弯曲(1460cm<sup>-1</sup>),Si-C拉伸(1255cm<sup>-1</sup>),Si-O-Si不对称拉伸(1090cm<sup>-1</sup>),Si-O-C拉伸(1040cm<sup>-1</sup>)和Si-O-Si对称拉伸(800cm<sup>-1</sup>);图4中还有SiQDNPs结构的图示;

[0021] 图5中左边为在室内光照明下1-辛烯中的SiQDNPs悬浮液的照片;右边为365nm紫外光照明下1-辛烯中的SiQDNPs悬浮液的照片;

[0022] 图6中左半边曲线为1-十八烯中辛烯钝化的硅量子点纳米颗粒(SiQDNPs)悬浮液的吸收光谱图,悬浮液浓度从上到下分别为0.7mg·mL<sup>-1</sup>、0.35mg·mL<sup>-1</sup>、0.175mg·mL<sup>-1</sup>、0.088mg·mL<sup>-1</sup>和0.044mg·mL<sup>-1</sup>;右半边曲线从上到下为1-十八烯中辛烯钝化的硅量子点纳米颗粒(SiQDNPs)悬浮液在350、375、400、425和450nm激发下的光致发光光谱(PL)图;

[0023] 图7为1-八烯中具有不同激发波长的辛烯钝化的硅量子点纳米颗粒(SiQDNPs)悬浮液的光致发光量子产率(PLQY)图;

[0024] 图8为辛烯钝化的硅量子点纳米颗粒(SiQDNPs)的高分辨率TEM图像;

[0025] 图9为1-十八烯中硅量子点悬浮液的摩尔消光系数光谱图;

[0026] 图10为辛烯钝化的硅量子点纳米颗粒(SiQDNPs)悬浮液在1-十八烯中的光致发光寿命曲线图。

### 具体实施方式

[0027] 下面结合实施例对本发明做进一步描述。下述实施例的说明只是用于帮助理解本发明。应当指出,对于本技术领域的普通人员来说,在不脱离本发明原理的前提下,还可以对本发明进行若干修饰,这些改进和修饰也落入本发明权利要求的保护范围内。

[0028] 作为一种实施例,如图1所示,辛烯钝化的硅量子点纳米颗粒(SiQDNPs)的合成方法包括:

[0029] 一、合成流程:

[0030] A、在恒定电流密度=2.8mA cm<sup>-1</sup>的条件下,对Silicon Inc.的取向(100)和电阻率为5~10ohm-cm的6英寸p型硅晶片进行电化学蚀刻:在包含49%HF:甲醇=13:22(体积比)的电解质混合物中,进行70分钟的电化学蚀刻。

[0031] B、立即将硅晶片浸入充满氮气的室内的脱氧纯净1-辛烯中,然后在24W的白光LED灯下室温中照明20小时,进行白光诱导的氢化硅烷化反应。在1-辛烯和光致发光硅表面间发生白光诱导的氢化硅烷化反应,而在非发光硅表面上没有发生反应。

[0032] C、收集硅晶片表面的光致发光多孔硅层以及1-辛烯,并将其转移到50mL氧化锆研磨罐中;

[0033] D、氧化锆研磨罐中装有约100g直径3mm的氧化锆珠,采用高能球磨工艺(球磨机型号为MITR QM-QX0.4L)在20小时内将多孔硅层粉碎成纳米颗粒。

[0034] E、将高能球磨过程产生的混浊悬浮液在3000rcf下离心5分钟,仅收集到黄色的半透明上清液,半透明上清液中含有1-辛烯钝化的硅量子点纳米颗粒(SiQDNPs)。随后通过使用旋转蒸发器在水浴温度为60℃下完全蒸发1-辛烯。每批可以生产约20mg干燥的1-辛烯钝化的硅量子点纳米颗粒(SiQDNPs)固体粉末。最后将1-辛烯钝化的硅量子点纳米颗粒(SiQDNPs)重新分散在1-十八烯中,用于LSC的实验测试。

[0035] 二、合成的硅量子点纳米颗粒(SiQDNPs)的表征:

[0036] 1) 由于白光诱导的氢化硅烷化反应发生在光致发光硅表面,而不发生在非发光体硅表面,因此只有光致发光的SiQDNPs被1-辛烯钝化,离心后可以保留在上清液中;而所有其他具有相对亲水性氧化物封端的硅纳米颗粒都不能在非极性1-辛烯中保持稳定的悬浮状态,因此将其他具有相对亲水性氧化物封端的硅纳米颗粒通过离心后沉淀分离出。根据透射电子显微镜中SiQDNPs的TEM图像(图2)和相应的尺寸分布(图3)所示:通常,SiQDNPs具有球形或椭圆形形状,尺寸小于5nm;考虑到硅的激子玻尔半径约为5nm,尺寸大于5nm的纳米粒子为较小尺寸的硅量子点的簇或非辐射的量子点;高分辨率TEM图像(图8)显示,此处的所有纳米粒子无论其大小如何,都是晶体;傅立叶变换红外(FTIR)光谱(图4)中CH<sub>2</sub>和Si-C键相关的强吸收峰可以证实,SiQDNPs通过氢化硅烷化与1-辛烯分子连接成功;此外SiQDNPs突出的固有表面化学性质可以归因于Si-O-Si桥键,与通过电化学蚀刻方法制备但未经过离心纯化的样品一致。

[0037] 2) SiQDNPs由于较小的粒径和彻底的配体钝化,可以在1-十八烯(图5)以及许多其他非极性溶剂(如己烷,甲苯和氯仿)中形成均匀且稳定的悬浮液;如图5中左边图像所示,在室内光线下SiQDNPs悬浮液显示为浅黄色;因为尽管其大部分吸收都在紫外线范围内,但SiQDNPs悬浮液也可以吸收一小部分蓝色光谱,尤其是在高浓度下(如图6中左半部分的曲线所示)。如图5中右边图像所示,在365nm紫外光下,SiQDNPs悬浮液发出强烈的红色荧光,其峰值波长位于650nm左右。如图6中的右半部分曲线所示,无论激发波长如何,光致发光光谱(PL)峰值波长都保持恒定。

[0038] 3) 基于不同浓度的吸收光谱,获得了不同波长的SiQDNPs悬浮液的摩尔消光系数,如图9所示,在UV范围内,悬浮液具有很强的吸收能力,如直接带隙CdSe量子点;SiQDNPs悬浮液在350nm处的摩尔消光系数等于 $2.68 \times 10^5 \text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$ ,接近于直径4nm的直接带隙CdSe量子点的第一激子吸收(尽管硅是间接带隙半导体,但硅量子点依然可以具有与UV范围内的其他直接带隙量子点相同的光吸收能力);摩尔消光系数是根据图6中1-十八烯中SiQDNPs悬浮液的吸收光谱的吸光度数据,图3中的尺寸分布以及等于 $2.33 \text{g cm}^{-3}$ 的晶体硅密度计算得出的。

[0039] 4) 此外,如图10所示,SiQDNPs的光致发光光谱(PL)寿命相对较长,约为32.2μs;相比之下,CdSe量子点的室温光致发光光谱(PL)寿命通常小于100ns。

[0040] 基于以上观察结果,得出以下结论:SiQDNPs主要通过氧化物相关的表面缺陷状态之间的辐射复合来发出光致发光光谱(PL);最后,1-十八烯中的SiQDNPs悬浮液的PLQY约为

30%至40%，具体值取决于激发波长(如图7所示)。特别是在350nm光的激发下，其PLQY约为42%。除此之外，本发明使用6英寸硅晶片每批次可以生产约20mg的SiQDNPs。

[0041] 三、表征仪器说明：

[0042] 如图2和图8所示TEM图像仪器的JEOL JEM-2100FTIR光谱由Thermo Fisher Nicolet iN10MX测得，图6中1-十八烯中SiQDNPs悬浮液的吸收光谱的吸光度数据和透射光谱(图4中FTIR光谱)通过Thermo Scientific Genesys 10S UV-Vis获得；图6中光致发光光谱(PL)是通过Zolix OmniFluo-960获得的；图7中SiQDNPs悬浮液的光致发光量子产率(PLQY)通过Zolix OmniFluo-960加上积分球获得，积分球用罗丹明6G在乙醇中进行了预先校准(PLQY=93.13±2.77%)；PL寿命通过爱丁堡FLS1000光致发光光谱仪获得。

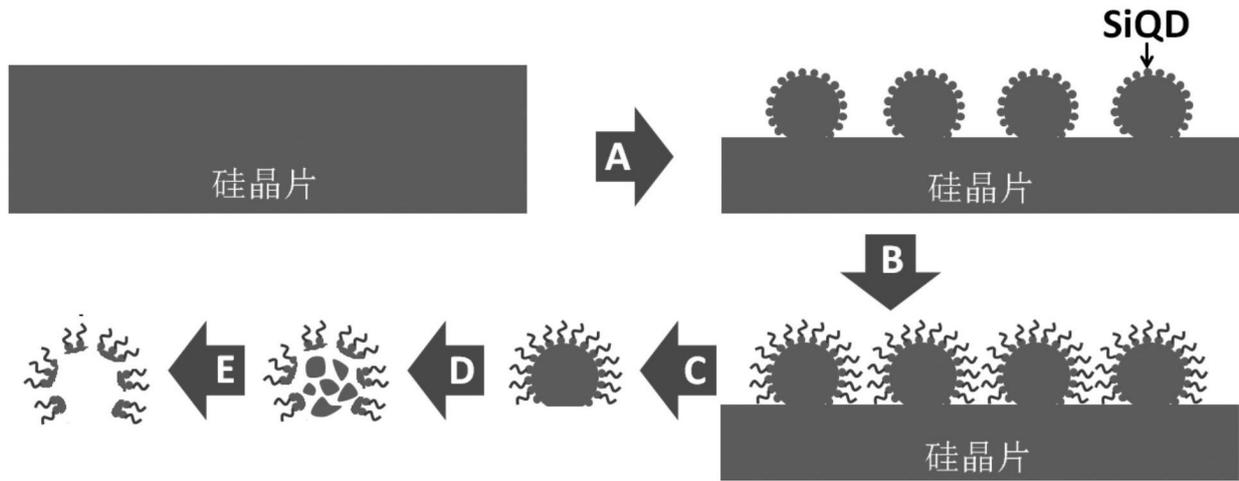


图1

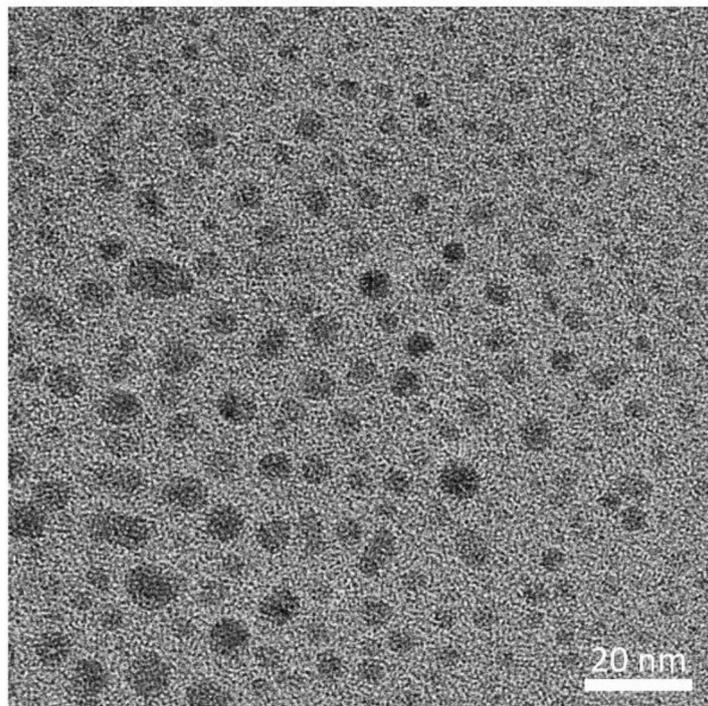


图2

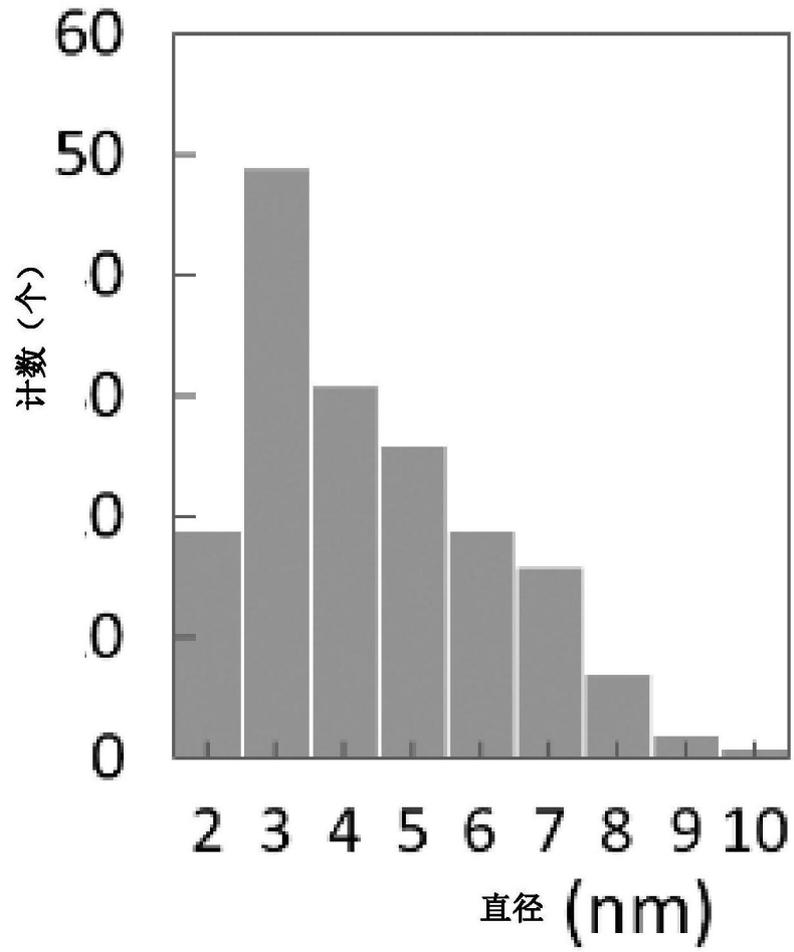


图3

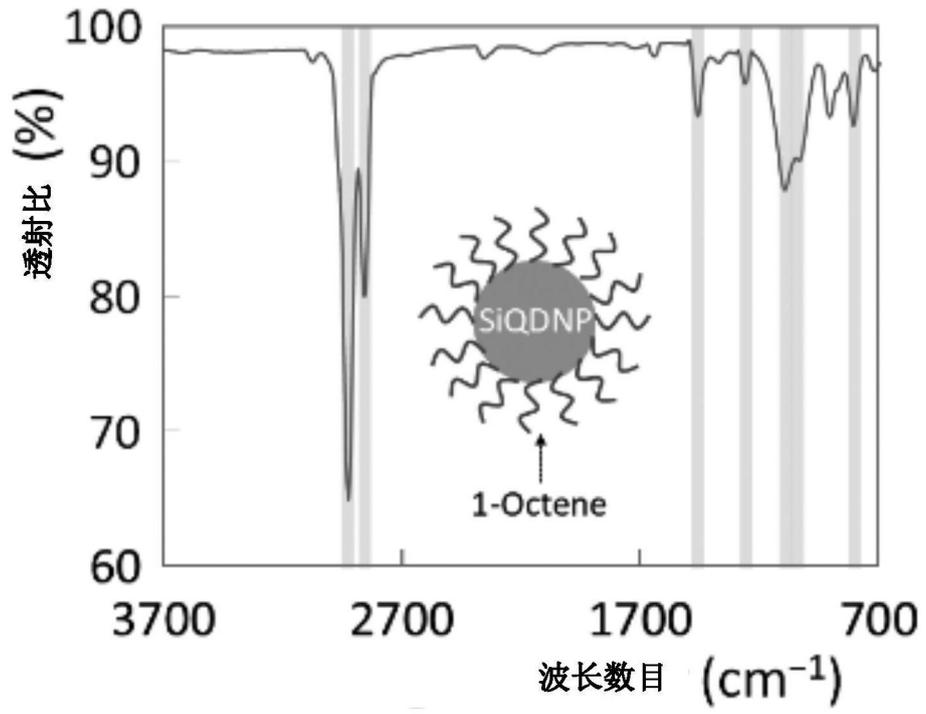


图4



图5

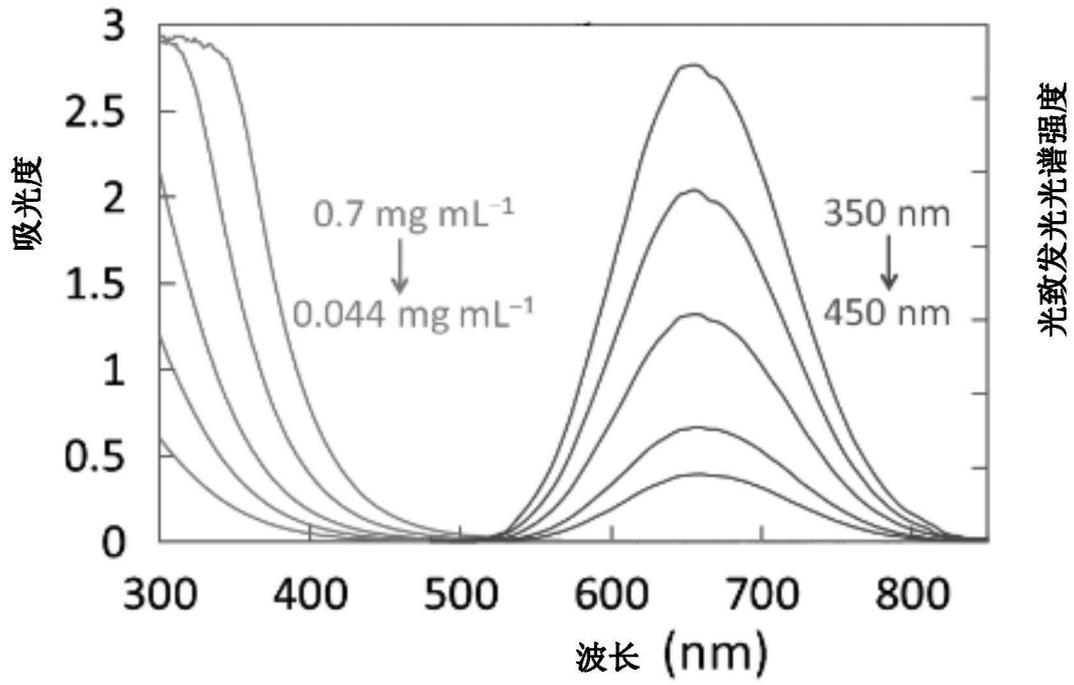


图6

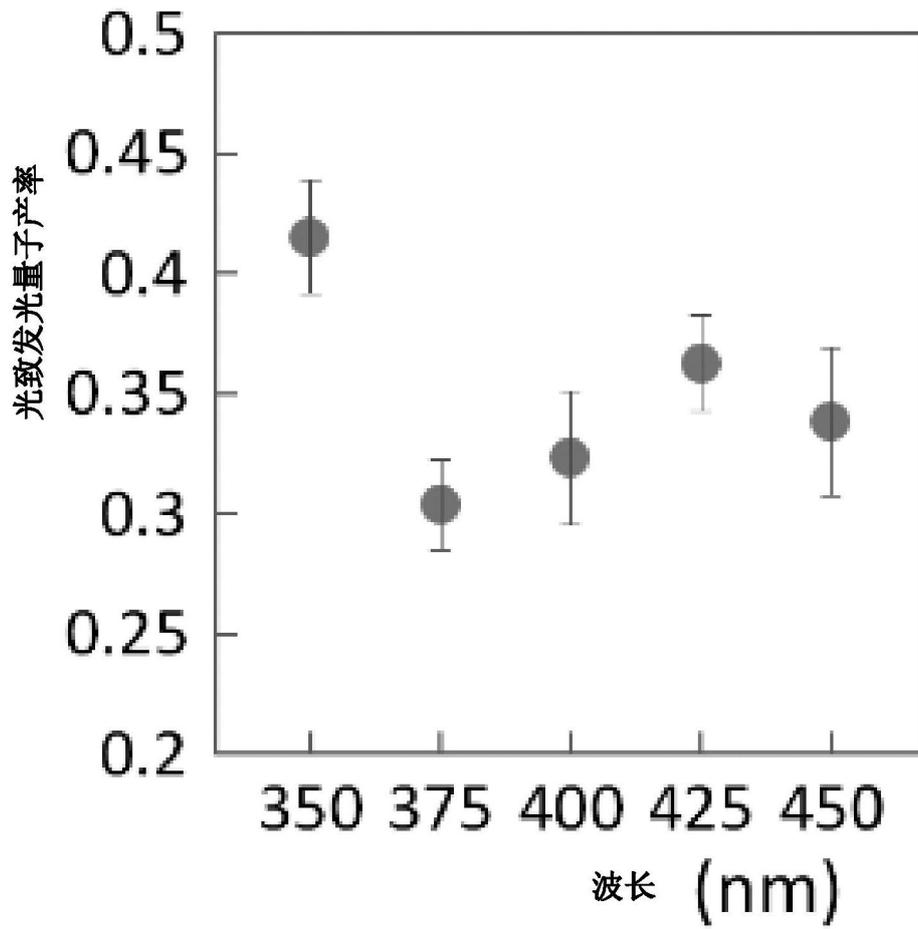


图7

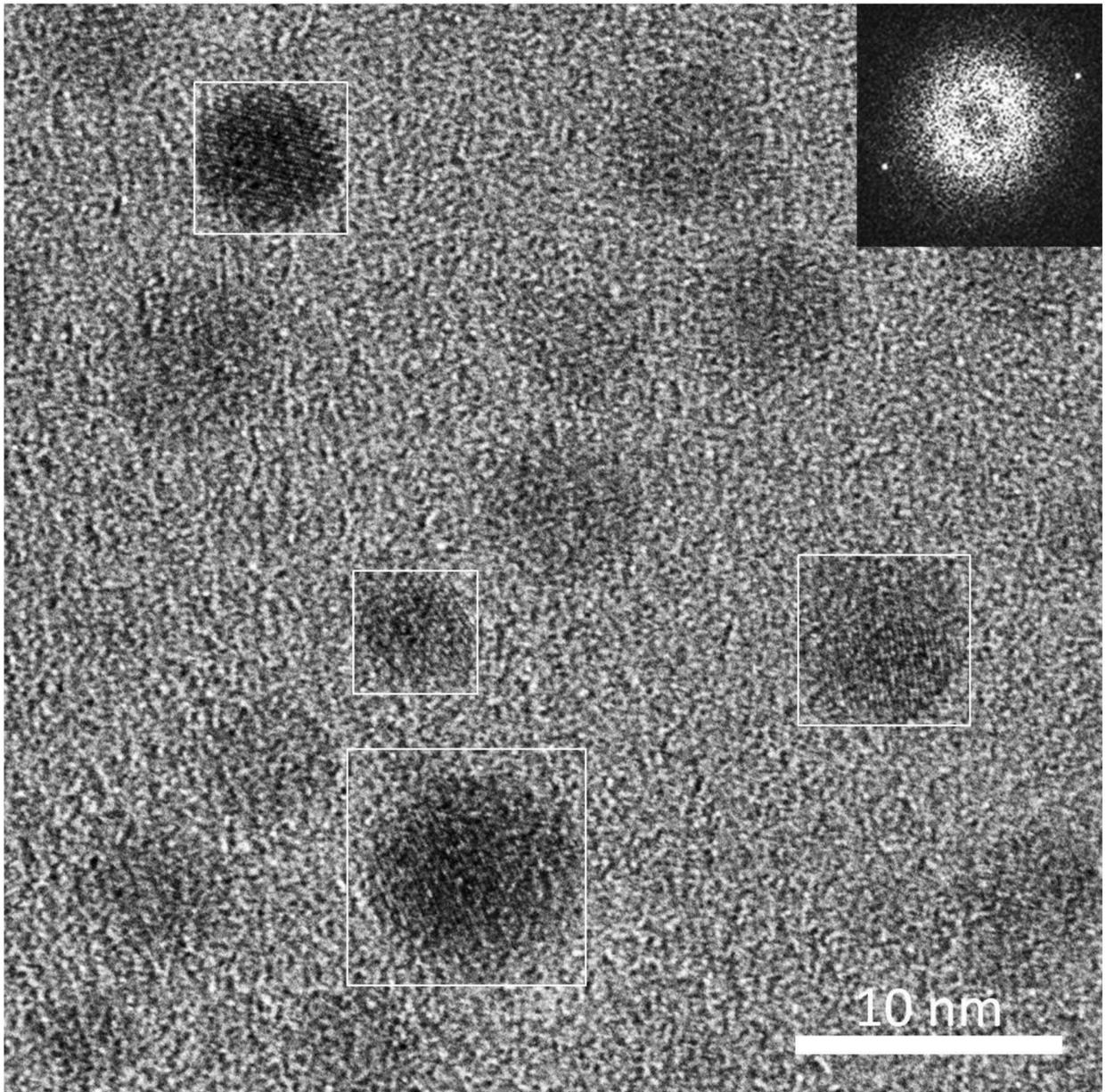


图8

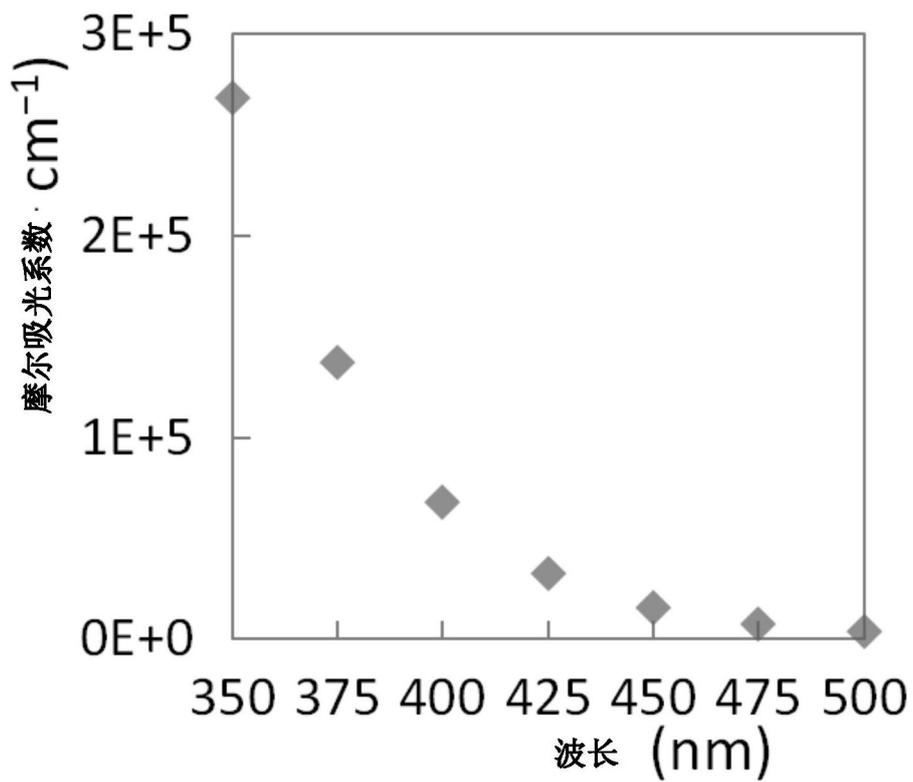


图9

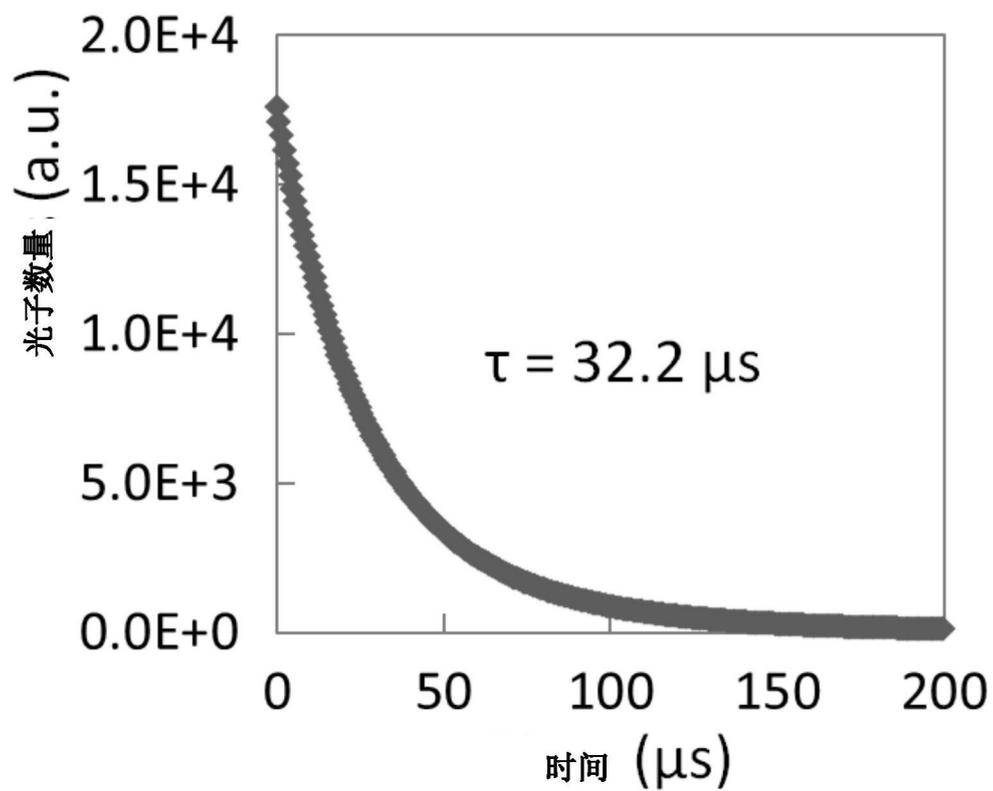


图10