(19)中华人民共和国国家知识产权局

(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 102108540 A
(43)申请公布日 2011.06.29

(21)申请号 201010606123.1

(22)申请日 2010.12.27

(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3888号

(72)发明人 赵家龙 王秀英 宋再成

(74)专利代理机构 长春菁华专利商标代理事务所 22210
代理人 赵炳仁

(51)Int.Cl.
C30B 7/14(2006.01)
C30B 29/46(2006.01)

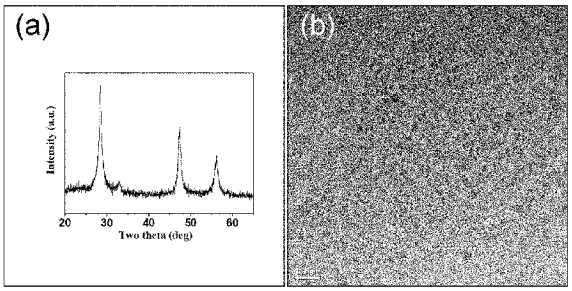
权利要求书 1 页 说明书 7 页 附图 1 页

(54)发明名称

合成单分散多元化合物纳米晶的方法

(57)摘要

本发明涉及制备用于太阳能电池的化合物纳米晶材料的方法，特别是一种新型的合成单分散多元化合物纳米晶的方法。本方法可典型应用于黄铜矿类化合物的合成，即将含有硫源的油相溶液快速注入到180-280℃的含有金属源的醇相溶液中，反应2-60分钟，自然冷却，洗涤得到粒径分布很窄的油溶性多元化合物纳米晶粒子。这是首次提出可应用于合成多元化合物纳米晶的两相法。本方法不需使用昂贵且有毒的有机金属，以普通无机金属盐作为金属源，既简化了反应步骤、极大地缩短了反应时间、降低了生产成本，又减少了污染，是一种绿色环保、具有普适性的方法。可合成二元、三元、四元、甚至五元化合物。



CN 102108540 A

1. 一种合成单分散多元化合物纳米晶的方法，其特征在于包括以下步骤：

a. 以铜、锌、锡、铟或银的无机金属盐为原料，按设计所要获得的多元化合物的元素化学计量比将上述相关金属盐溶解在沸点高于 180℃的醇相溶剂中，在惰性气体保护下，加热到 100-160℃保持 20-120 分钟，以除去其中的水和空气，然后升温到 180-280℃，制得醇相金属源混合液；

b. 将等于或大于步骤 a 所取金属盐总物质的量的硫粉完全溶解在沸点高于 180℃的油相溶剂中；再将大于步骤 a 所取金属盐总物质的量 1.5 倍的沸点高于 180℃的有机胺或硫醇作为配体加入到该溶液中，形成油相溶液；

c. 将步骤 b 所述的油相溶液注入到步骤 a 所述的醇相金属源混合液中，由于相转移与成核的同时快速发生，导致溶液会立刻变颜色，然后反应 2-60 分钟；

d. 反应结束后，将溶液自然冷却到室温，溶液会自动分层，上层为油相溶液，下层为醇相溶液，粒子存在于上层溶液，将上层溶液用针管取出，加入极性有机溶剂，离心使其沉淀；

e. 将步骤 d 得到的沉淀物先完全溶解在非极性有机溶剂中，再加入非极性有机溶剂体积的 0.5-5 倍的极性有机溶剂，离心，沉淀；

f. 将步骤 d 得到的沉淀物按步骤 e 的做法重复 2-3 次后，即获得单分散的多元化合物纳米粒子，这些粒子可溶于非极性有机溶剂。

2. 根据权利要求 1 所述的合成单分散多元化合物纳米晶的方法，其特征在于，在步骤 a 中所述的无机金属盐选自于氯化铜、氯化亚铜、醋酸铜、硫酸铜、硝酸铜、氯化锌、醋酸锌、硫酸锌、硝酸锌、氯化锡、氯化亚锡、硫酸锡、硫酸亚锡、硝酸铟、氯化铟、醋酸铟或硝酸银。

3. 根据权利要求 1 所述的合成单分散多元化合物纳米晶的方法，其特征在于，在步骤 a 中所述的醇相溶剂是从二乙二醇、三乙二醇、四甘醇或分子量≤ 600 的聚乙二醇中选取一种。

4. 根据权利要求 1 所述的合成单分散多元化合物纳米晶的方法，其特征在于，在步骤 a 中所述的惰性气体选自氮气、氦气、氖气或氩气。

5. 根据权利要求 1 所述的合成单分散多元化合物纳米晶的方法，其特征在于，在步骤 b 中所述的油相溶剂为十八烯或十八烯胺。

6. 根据权利要求 1 所述的合成单分散多元化合物纳米晶的方法，其特征在于，在步骤 b 中所述的配体为十二胺、十六胺、十八胺、十八烯胺或十二硫醇。

7. 根据权利要求 1 所述的合成单分散多元化合物纳米晶的方法，其特征在于，在步骤 d 中所述的的极性溶剂是从乙醇、甲醇或丙酮中选取一种。

8. 根据权利要求 1 所述的合成单分散多元化合物纳米晶的方法，其特征在于，在步骤 e 中所述的非极性溶剂是从氯仿、正己烷、环己烷或甲苯中选取一种；所述的极性溶剂是从乙醇、甲醇或丙酮中选取一种。

合成单分散多元化合物纳米晶的方法

技术领域

[0001] 本发明涉及制备用于太阳能电池的化合物纳米晶材料的方法，特别是一种用于合成单分散多元化合物纳米晶的普适性方法。

背景技术

[0002] 黄铜矿类化合物由于具有高的吸收系数（10^4cm^{-1}）和可调带隙（1.0-1.7eV）而被广泛应用于太阳能电池中并表现出很好的性能。例如 $Cu(InGa)Se_2$ 薄膜太阳能电池的功率转化效率已达到19％。目前，制备这种多元化合物半导体薄膜通常是利用气相沉积、磁控溅射、电化学和化学溶液沉积等方法，这些方法的制作工艺都很复杂，对设备要求很高，使得生产成本居高不下。在这个基础上，纳米晶太阳能电池应运而生，它使用与前面几种技术完全不同的方法，而是直接将纳米晶溶解在某种溶剂中形成胶体，这种胶体可以用作墨水，进而喷吐或印刷在基质表面，形成高质量的薄膜。这种方法既简单实用，又成本低廉，可以大规模生产大面积太阳能电池。

[0003] 经过二十多年的发展，制备高性能量子点的合成技术已经较为成熟。目前合成单分散半导体纳米晶的方法有两种，即一相法（热注入法）和两相法。一相法就是通常所说的热注入法，反应是在一相中进行，而两相法是指反应原料分处于两种不相溶的溶剂中，反应在液－液界面进行。这两种方法的区别是：一相法中粒子成核是一个很快的过程，而两相法中粒子成核和生长过程是重叠的，所以是一个很慢的过程；就控制生长缓慢进行的手段而言，它们也是不同的，一相法是通过降温来实现的，而两相法是通过液－液界面实现的。虽然这两种方法都可以合成单分散的纳米粒子，但是它们也有一些缺点。一相法中只有在很短的时间内粒子粒径分布很窄，随着时间的延长，Ostwald 熟化会发生，导致粒子粒径不均一。而两相法所需的反应时间又太长，有的甚至长达一周。为了控制粒子的生长速度，这两种方法都要求使用活性很低的有机金属为金属源，这使得粒子的生产成本很高。因此急需寻找一种适合低成本大批量合成单分散纳米晶的方法。据文献报道目前只有二元化合物可通过两相法合成，而对于多元化合物却鲜有报道。

发明内容

[0004] 针对目前使用两相法制备用于太阳能电池的单分散化合物纳米晶材料存在生产效率低、生产成本高、且不能合成二元以上化合物的缺陷，本发明目的是提出一种合成单分散多元化合物纳米晶的方法，是一种“新型两相法”。这种方法将传统两相法与相转移和快速成核相结合，可合成多种多元化合物（二元、三元、四元、五元），是一种普适性技术。

[0005] 本发明合成单分散多元化合物纳米晶的方法，包括如下步骤：

[0006] a. 以铜、锌、锡、铟或银的无机金属盐为原料，按设计所要获得的多元化合物的元素化学计量比将上述相关金属盐溶解在沸点高于 180℃的醇相溶剂中，在惰性气体保护下，加热到 100-160℃保持 20-120 分钟，以除去其中的水和空气，然后升温到 180-280℃，制得醇相金属源混合液；

[0007] b. 将等于或大于步骤 a 所取金属盐总物质的量的硫粉完全溶解在沸点高于 180℃的油相溶剂中；再将大于步骤 a 所取金属盐总物质的量 1.5 倍的沸点高于 180℃的有机胺或硫醇作为配体加入到该溶液中，形成油相溶液；

[0008] c. 将步骤 b 所述的油相溶液注入到步骤 a 所述的醇相金属源混合液中，由于相转移与成核的同时快速发生，导致溶液会立刻变颜色，然后反应 2-60 分钟；

[0009] d. 反应结束后，将溶液自然冷却到室温，溶液会自动分层，上层为油相溶液，下层为醇相溶液，粒子存在于上层溶液，将上层溶液用针管取出，加入极性有机溶剂，离心使其沉淀；

[0010] e. 将步骤 d 得到的沉淀物先完全溶解在非极性有机溶剂中，再加入非极性有机溶剂体积的 0.5-5 倍的极性有机溶剂，离心，沉淀；

[0011] f. 将步骤 d 得到的沉淀物按步骤 e 的做法重复 2-3 次后，即获得单分散的多元化合物纳米粒子，这些粒子可溶于非极性有机溶剂。

[0012] 在步骤 a 中所述的无机金属盐选自于氯化铜、氯化亚铜、醋酸铜、硫酸铜、硝酸铜、氯化锌、醋酸锌、硫酸锌、硝酸锌、氯化锡、氯化亚锡、硫酸锡、硫酸亚锡、硝酸铟、氯化铟、醋酸铟或硝酸银。

[0013] 在步骤 a 中所述的醇相溶剂是从二乙二醇、三乙二醇、四甘醇或分子量≤ 600 的聚乙二醇中选取一种。

[0014] 在步骤 a 中所述的惰性气体选自氮气、氦气、氖气或氩气。

[0015] 在步骤 b 中所述的油相溶剂为十八烯或十八烯胺。

[0016] 在步骤 b 中使用的配体为十二胺、十六胺、十八胺、十八烯胺或十二硫醇。

[0017] 在步骤 d 中所述的的极性溶剂是从乙醇、甲醇或丙酮中选取一种。

[0018] 在步骤 e 中所述的非极性溶剂是从氯仿、正己烷、环己烷或甲苯中选取一种；所述的极性溶剂是从乙醇、甲醇或丙酮中选取一种。

[0019] 本发明方法是一种用于合成单分散多元化合物纳米晶的新型两相法。与已有方法相比，本发明的重大改进如下：这种方法不需使用昂贵且有毒的有机金属，普通无机金属盐就可作为金属源，而且在反应结束后溶液会自动分层，上层油相溶液可轻易地取出，下层醇相溶液可用作下次使用，这就极大地降低了生产成本，同时也减少了污染与浪费，是一种绿色环保的方法，适合低成本大批量生产纳米晶，这既符合现在倡导的“绿色化学”理念，也为这些纳米晶的实用化奠定了基础。与传统两相法不同的是，我们这种新型两相法结合了相转移与快速成核，并实现了相转移与成核的同步进行，这既简化了反应步骤，也极大地缩短了反应时间。而且，我们所使用的两种不相溶的溶剂为高沸点的醇溶液与油性溶剂，这使得反应温度可达到 180-280℃，高温的提供拓展了化合物的种类，使其成为一种普适性技术。

[0020] 利用本发明的新型两相法，我们成功地首次以水溶性金属盐合成了油溶性多元化合物纳米粒子，这是两相法的一个突破，普适性这一特点使其成为两相法中的一支奇葩，对两相法的发展有着至关重要的意义。另一方面，这种方法是综合了化学反应热力学、以及纳米晶的成核与生长动力学等多个学科的有关理论后发展而来的，它必将带动相关学科的发展。

[0021] 本发明方法制备的多元化合物，尤其是黄铜矿类化合物，其独特的优势使其成为太阳能电池中吸收层材料的首选，并将被广泛应用于该类器件中。

[0022] 下面结合实施例对本发明作进一步的阐述。

附图说明

[0023] 图 1 是实施例 1 中制备的纳米晶的 X 射线衍射谱图 (a) 和透射电镜照片 (b) ;X 射线衍射谱图说明样品为 Cu_2ZnSnS_4 ;从透射电镜照片可看出,粒子的粒径分布为 6.5±1nm ;

[0024] 图 2 是实施例 17 中制备的 CuS 纳米晶的 X 射线衍射谱图 (a) 和透射电镜照片 (b) ;X 射线衍射谱图中标星号的峰是 Cu_2S 的衍射峰,说明样品中含有少量的 Cu_2S 杂质,从透射电镜照片可看出,所得 CuS 为六方片状结构,它的平均直径为 25nm,厚度为 9nm ;

[0025] 图 3 是实施例 26 中制备的 $CuInS_2$ 纳米晶的 X 射线衍射谱图 ;

[0026] 图 4 是实施例 31 中制备的 $Cu_{2-x}Ag_xZnSnS_4$ 纳米晶的能谱图。

具体实施方式

[0027] 一 . 单分散 Cu_2ZnSnS_4 纳米晶的制备 :

[0028] 实施例 1

[0029] 首先将 0.25mmol 醋酸锌、0.25mmol 氯化亚锡和 0.5mmol 氯化铜加入 30mL 三乙二醇中,在氩气 (或氮气、氦气、氖气) 保护下,将此溶液加热到 100-160℃并保持 30 分钟,以除去其中的水、氧,然后再将其加热到 220℃,制得醇相金属源混合液。

[0030] 将 1mmol 硫粉于 120℃溶解在 2mL 十八烯中,再在此溶液中加入 0.5g 十八胺,形成油相溶液 ;将此油相溶液快速注入到上述的醇相金属源混合液中,溶液马上变黑,反应保持 1 个小时后,自然冷却。溶液冷却到室温后会自动分层,将上层用针管抽出,加入 10mL 乙醇 (乙醇可替换为甲醇或丙酮),离心使其沉淀。将沉淀物溶解在 5mL 氯仿 (氯仿可替换为正己烷、环己烷、甲苯中的一种) 中,再加入 5mL 乙醇 (乙醇可替换为甲醇或丙酮),离心使其沉淀,重复这一过程两次后,得到的沉淀物即为单分散的 Cu_2ZnSnS_4 纳米晶。它的表征见附图 1。其中 :(a) 为该 Cu_2ZnSnS_4 纳米晶的 X 射线衍射谱图 ;(b) 为该 Cu_2ZnSnS_4 纳米晶的透射电镜照片。X 射线衍射谱图说明样品为纯相。从透射电镜照片可看出,粒子的粒径分布为 6.5±1nm。

[0031] 实施例 2

[0032] 使用的所有反应原料和操作方法同实施例 1,不同之处在于注硫温度提高到了 240℃,得到单分散的 Cu_2ZnSnS_4 纳米晶。

[0033] 实施例 3

[0034] 使用的所有反应原料和操作方法同实施例 1,不同之处在于注硫温度提高到了 280℃,得到单分散的 Cu_2ZnSnS_4 纳米晶。

[0035] 实施例 4

[0036] 使用的所有反应原料和操作方法同实施例 1,不同之处在于反应时间缩短为 2 分钟,得到单分散的 Cu_2ZnSnS_4 纳米晶。

[0037] 实施例 5

[0038] 使用的所有反应原料和操作方法同实施例 1,不同之处在于反应时间缩短为 10 分钟,得到单分散的 Cu_2ZnSnS_4 纳米晶。

[0039] 实施例 6

[0040] 使用的所有反应原料和操作方法同实施例 1，不同之处在于反应时间缩短为 15 分钟，得到单分散的 Cu_2ZnSnS_4 纳米晶。

[0041] 实施例 7

[0042] 使用的金属源及溶剂和操作方法同实施例 1，不同之处在于配体换为十二胺或十六胺，得到单分散的 Cu_2ZnSnS_4 纳米晶。

[0043] 实施例 8

[0044] 使用的金属源及溶剂和操作方法同实施例 1，不同之处在于配体换为十八烯胺，得到单分散的 Cu_2ZnSnS_4 纳米晶。

[0045] 实施例 9

[0046] 使用的金属源及油相溶剂和操作方法同实施例 1，不同之处在于醇相溶剂换为二乙二醇，得到单分散的 Cu_2ZnSnS_4 纳米晶。

[0047] 实施例 10

[0048] 使用的金属源及油相溶剂和操作方法同实施例 1，不同之处在于醇相溶剂换为四甘醇，得到单分散的 Cu_2ZnSnS_4 纳米晶。

[0049] 实施例 11

[0050] 使用的金属源及油相溶剂和操作方法同实施例 1，不同之处在于醇相溶剂换为聚乙二醇 -400，得到单分散的 Cu_2ZnSnS_4 纳米晶。

[0051] 实施例 12

[0052] 使用的金属源及油相溶剂和操作方法同实施例 1，不同之处在于醇相溶剂换为聚乙二醇 -600，得到单分散的 Cu_2ZnSnS_4 纳米晶。

[0053] 实施例 13

[0054] 使用的溶剂和操作方法同实施例 1，不同之处在于金属源换为醋酸铜、氯化锌或硝酸锌、氯化亚锡或硫酸亚锡，得到单分散的 Cu_2ZnSnS_4 纳米晶。

[0055] 实施例 14

[0056] 使用的溶剂和操作方法同实施例 1，不同之处在于金属源换为氯化亚铜、氯化锌、氯化锡或硫酸锡，得到单分散的 Cu_2ZnSnS_4 纳米晶。

[0057] 实施例 15

[0058] 使用的溶剂和操作方法同实施例 1，不同之处在于金属源换为醋酸亚铜、氯化锌、氯化锡，得到单分散的 Cu_2ZnSnS_4 纳米晶。

[0059] 实施例 16

[0060] 使用的溶剂和操作方法同实施例 1，不同之处在于金属源换为醋酸亚铜、醋酸锌或硫酸锌、氯化锡，得到单分散的 Cu_2ZnSnS_4 纳米晶。

[0061] 二．单分散 CuS 纳米晶的制备：

[0062] 实施例 17

[0063] 首先将 1mmol 氯化铜加入 30mL 三乙二醇中，在氩气（或氮气、氦气、氖气）保护下，将此溶液加热到 100-160℃并保持 30 分钟，以除去其中的水、氧。然后再将其加热到 180℃。

[0064] 将 1mmol 硫粉于 120℃溶解在 2mL 十八烯中，再在此溶液中加入 0.5g 十八胺。将此溶液快速注入到上面的金属源溶液中，溶液马上变黑，反应保持 1 个小时后，自然冷却。溶液冷却到室温后会自动分层，将上层用针管抽出，加入 10mL 乙醇（乙醇可替换为甲醇或

丙酮），离心使其沉淀。将沉淀物溶解在 5mL 氯仿（氯仿可替换为正己烷、环己烷、甲苯中的一种）中，再加入 5mL 乙醇（乙醇可替换为甲醇或丙酮），离心使其沉淀，重复这一过程两次后，得到的沉淀物即为单分散的 CuS 纳米晶。它的表征见附图 2，其中：(a) 为 CuS 纳米晶的 X 射线衍射谱图，(b) 为 CuS 纳米晶的透射电镜照片；X 射线衍射谱图中标星号的峰是 Cu_2S 的衍射峰，说明样品中含有少量的 Cu_2S 杂质。从透射电镜照片可看出，所得 CuS 为六方片状结构，它的平均直径为 25nm，厚度为 9nm。

[0065] 实施例 18

[0066] 使用的金属源及油相溶剂和操作方法同实施例 17，不同之处在于醇相溶剂换为二乙二醇，得到单分散的 CuS 纳米晶。

[0067] 实施例 19

[0068] 使用的金属源及油相溶剂和操作方法同实施例 17，不同之处在于醇相溶剂换为四甘醇，得到单分散的 CuS 纳米晶。

[0069] 实施例 20

[0070] 使用的金属源及油相溶剂和操作方法同实施例 17，不同之处在于醇相溶剂换为聚乙二醇 -400，得到单分散的 CuS 纳米晶。

[0071] 实施例 21

[0072] 使用的金属源及油相溶剂和操作方法同实施例 17，不同之处在于醇相溶剂换为聚乙二醇 -600，得到单分散的 CuS 纳米晶。

[0073] 实施例 22

[0074] 使用的溶剂和操作方法同实施例 17，不同之处在于金属源换为醋酸铜（或硝酸铜、硫酸铜），得到单分散的 CuS 纳米晶。

[0075] 实施例 23

[0076] 使用的金属源及溶剂和操作方法同实施例 17，不同之处在于配体换为十二硫醇，得到单分散的 CuS 纳米晶。

[0077] 实施例 24

[0078] 使用的金属源及溶剂和操作方法同实施例 17，不同之处在于配体换为十二胺或十六胺，得到单分散的 CuS 纳米晶。

[0079] 实施例 25

[0080] 使用的金属源及溶剂和操作方法同实施例 17，不同之处在于配体换为十八烯胺，得到单分散的 CuS 纳米晶。

[0081] 三．单分散 $CuInS_2$ 纳米晶的制备：

[0082] 实施例 26

[0083] 首先将 0.5mmol 氯化铜和硝酸铟加入 30mL 三乙二醇中，在氩气（或氮气、氦气、氖气）保护下，将此溶液加热到 100-160℃并保持 30 分钟，以除去其中的水、氧。然后再将其加热到 260℃。

[0084] 将 1mmol 硫粉于 120℃溶解在 2mL 十八烯中，再在此溶液中加入 0.5g 十八胺。将此溶液快速注入到上面的金属源溶液中，溶液马上变黑，反应保持 1 个小时后，自然冷却。溶液冷却到室温后会自动分层，将上层用针管抽出，加入 10mL 乙醇（乙醇可替换为甲醇或丙酮），离心使其沉淀。将沉淀物溶解在 5mL 氯仿（氯仿可替换为正己烷、环己烷、甲苯中的

一种）中，再加入5mL乙醇（乙醇可替换为甲醇或丙酮），离心使其沉淀，重复这一过程两次后，得到的沉淀物即为单分散的 $CuInS_2$ 纳米晶。附图3是样品的X射线衍射谱图，说明样品为 $CuInS_2$。

[0085] 实施例27

[0086] 使用的金属源及油相溶剂和操作方法同实施例26，不同之处在于醇相溶剂换为四甘醇，得到单分散的 $CuInS_2$ 纳米晶。

[0087] 实施例28

[0088] 使用的溶剂和操作方法同实施例26，不同之处在于金属源换为醋酸铜、氯化铟或醋酸铟，得到单分散的 $CuInS_2$ 纳米晶。

[0089] 实施例29

[0090] 使用的金属源及溶剂和操作方法同实施例26，不同之处在于配体换为十二胺，得到单分散的 $CuInS_2$ 纳米晶。

[0091] 实施例30

[0092] 使用的金属源及溶剂和操作方法同实施例26，不同之处在于配体换为十八烯胺，得到单分散的 $CuInS_2$ 纳米晶。

[0093] 四．单分散 $Cu_{2-x}Ag_xZnSnS_4$ 纳米晶的制备：

[0094] 实施例31

[0095] 首先将0.4mmol氯化铜、0.1mmol硝酸银、0.25mmol醋酸锌和0.25mmol氯化亚锡加入30mL三乙二醇中，在氩气（或氮气、氦气、氖气）保护下，将此溶液加热到100-160℃并保持30分钟，以除去其中的水、氧。然后再将其加热到240℃。

[0096] 将1mmol硫粉于120℃溶解在2mL十八烯中，再在此溶液中加入0.5g十八胺。将此溶液快速注入到上面的金属源溶液中，溶液马上变黑，反应保持1个小时后，自然冷却。溶液冷却到室温后会自动分层，将上层用针管抽出，加入10mL乙醇（乙醇可替换为甲醇或丙酮），离心使其沉淀。将沉淀物溶解在5mL氯仿（氯仿可替换为正己烷、环己烷、甲苯中的一种）中，再加入5mL乙醇（乙醇可替换为甲醇或丙酮），离心使其沉淀，重复这一过程两次后，得到的沉淀物即为单分散的 $Cu_{2-x}Ag_xZnSnS_4$ 纳米晶。附图4是样品的能谱图，说明样品中含有Cu、Ag、Zn、Sn及S等元素，Al和Si元素来自于测试时的基底。

[0097] 实施例32

[0098] 使用的金属源及油相溶剂和操作方法同实施例31，不同之处在于醇相溶剂换为四甘醇，得到单分散的 $Cu_{2-x}Ag_xZnSnS_4$ 纳米晶。

[0099] 实施例33

[0100] 使用的金属源及溶剂和操作方法同实施例31，不同之处在于配体换为十二胺，得到单分散的 $Cu_{2-x}Ag_xZnSnS_4$ 纳米晶。

[0101] 实施例34

[0102] 使用的金属源及溶剂和操作方法同实施例31，不同之处在于配体换为十六胺，得到单分散的 $Cu_{2-x}Ag_xZnSnS_4$ 纳米晶。

[0103] 实施例35

[0104] 使用的金属源及溶剂和操作方法同实施例31，不同之处在于配体换为十八烯胺，得到单分散的 $Cu_{2-x}Ag_xZnSnS_4$ 纳米晶。

[0105] 显而易见，本发明方法是一种普适性技术，除本文实施例所涉及的金属阳离子之外，同样适用于制备含有其它金属阳离子的多元化合物纳米晶。

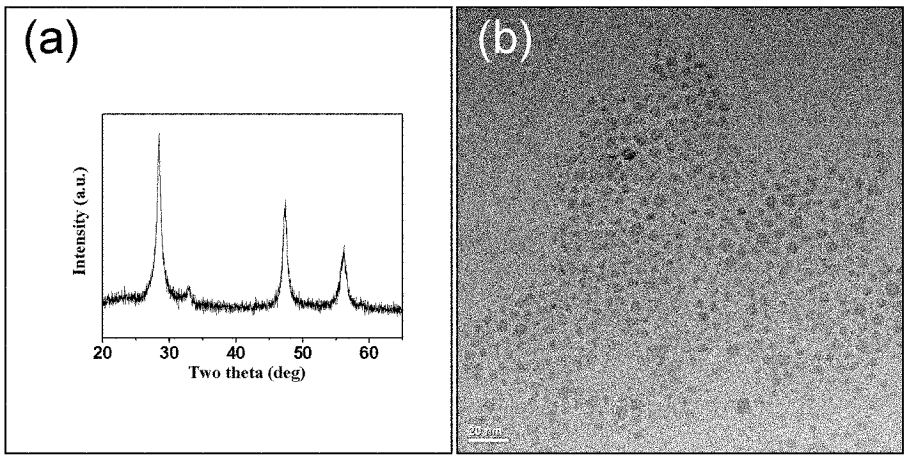

(a)
Intensity (a.u.)
20
30
40
50
60
Two theta (deg)
(b)
50 nm

图 1

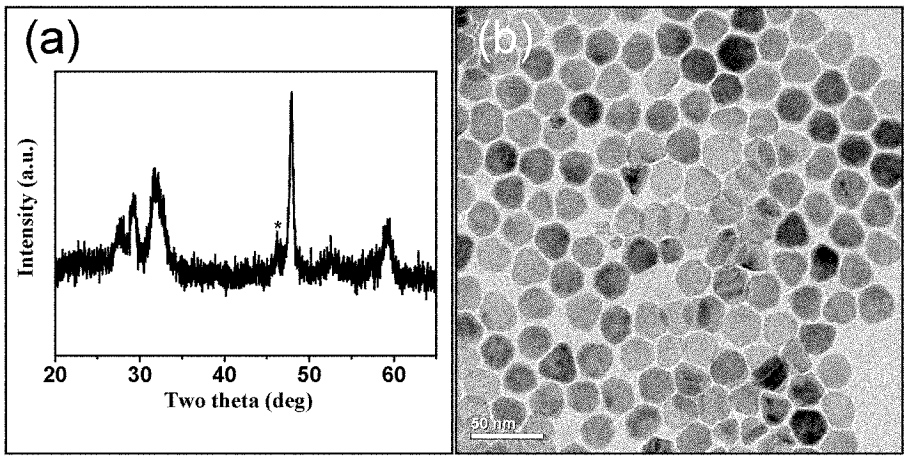

(a)
Intensity (a.u.)
*
20
30
40
50
60
Two theta (deg)
(b)
50 nm

图 2

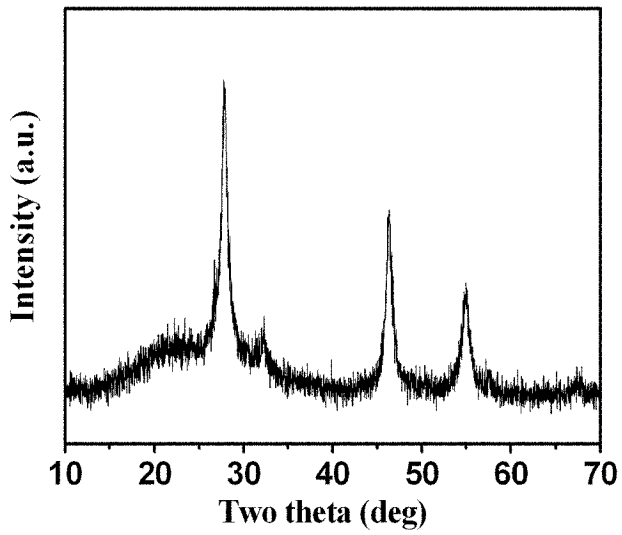

Intensity (a.u.)
10
20
30
40
50
60
70
Two theta (deg)

图 3

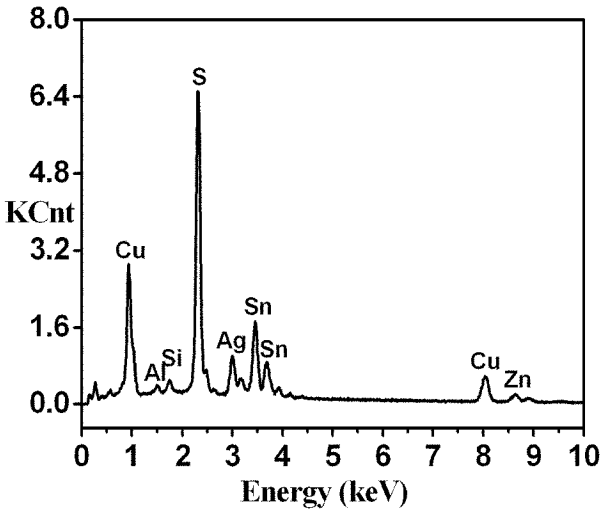

8.0
6.4
4.8
KCnt
3.2
1.6
0.0
S
Cu
Al
Si
Ag
Sn
Sn
Cu
Zn
0
1
2
3
4
5
6
7
8
9
10
Energy (keV)

图 4