(19)国家知识产权局

(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 119768484 A
(43)申请公布日 2025.04.04

(21)申请号 202380060870.5
(22)申请日 2023.08.18
(30)优先权数据
10-2022-0105083 2022.08.22 KR
10-2023-0045473 2023.04.06 KR
(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2025.02.19
(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/KR2023/012300 2023.08.18
(87)PCT国际申请的公布数据
WO2024/043631 KO 2024.02.29
(71)申请人 高丽大学校算学协力团
地址 韩国首尔
(72)发明人 白世雄 施敏载
(74)专利代理机构 北京棋拾知识产权代理事务所(普通合伙) 11863
专利代理师 刘子敬
(51)Int.Cl.
*C09K 11/02*(2006.01)
*C09D 11/03*(2014.01)
*H10F 77/14*(2025.01)
*H10F 71/00*(2025.01)
*H10F 30/21*(2025.01)

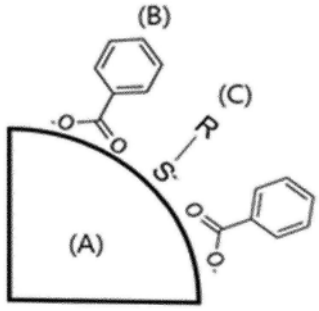
权利要求书2页 说明书8页 附图3页

(54)发明名称

异种配体的III-V族胶体量子点、其基于环保溶剂的油墨制备方法及其在光电子器件中的应用

(57)摘要

本发明涉及III-V族胶体量子点的配体交换技术,通过采用配体表面处理方式,可促进III-V族量子点的配体交换,提高其在溶剂中的分散性,并通过交换异种配体,制备基于环保溶剂的量子点油墨,从而可应用于器件制造。为此,本发明提供了一种包含异种配体的III-V族胶体量子点、其用于制备环保溶剂基量子点油墨的方法及利用该油墨制备的光电子器件。




CN 119768484 A

1.一种包含异种配体的III-V族胶体量子点,其特征在于,包括:形成量子点本体,由III-V族原子组成的量子点核心部;通过配体交换形成,并配置于所述量子点核心部表面的芳香族配体部;通过配体交换形成,并与所述芳香族配体部一同配置于所述量子点核心部表面的硫醇配体部。

2.根据权利要求1所述的III-V族胶体量子点,其特征在于,所述量子点核心部由硫属化物系量子点或二元化合物组成。

3.根据权利要求1所述的III-V族胶体量子点,其特征在于,所述量子点核心部包括:以铟(In)为基底,并包含磷(P)、砷(As)、锑(Sb)中任一元素的第一化合物;或以铅(Pb)为基底,并包含硫(S)、硒(Se)中任一元素的第二化合物,其中,所述量子点核心部选自形成所述第一化合物或所述第二化合物的族群中的任一化合物。

4.根据权利要求1所述的III-V族胶体量子点,其特征在于,所述III-V族胶体量子点能够在900～1600nm的近红外区域内吸收或发射光。

5.根据权利要求1所述的III-V族胶体量子点,其特征在于,所述III-V族胶体量子点可分散于下列溶剂中的任一种或两种以上组合的溶剂中,并保持无聚集的油墨状态:氯苯(chlorobenzene)、1,2-二氯苯(1,2-dichlorobenzene)、四氢呋喃(tetrahydrofuran)、2-甲基茴香醚(2-methylanisole)、2-甲基四氢呋喃(2-methyltetrahydrofuran)。

6.一种基于环保溶剂的油墨制备方法,利用包含异种配体的III-V族胶体量子点,其特征在于,包括:

(A)准备量子点溶液;

(B)在溶剂中分散芳香族配体和硫醇配体,制备前驱体溶液;

(C)将(A)步骤中的量子点溶液与(B)步骤中的前驱体溶液搅拌混合并反应;

(D)在(C)步骤的反应物中加入正己烷,并通过离心分离使量子点沉淀,从而去除未反应的配体和量子点;

(E)将经过(D)步骤的反应物重新分散于低极性溶剂或环保溶剂中;

(F)对经过(E)步骤的产物进行干燥,以去除残留溶剂;

(G)将经过(F)步骤的产物分散于低极性溶剂或环保溶剂中;

其中,(D)步骤和(E)步骤连续重复2至3次。

7.根据权利要求6所述的油墨制备方法,其特征在于,

在(A)步骤中,准备溶解有配体的量子点溶液,其中,所述量子点为:以铟(In)为基底,并包含磷(P)、砷(As)、锑(Sb)中任一元素的第一化合物;或以铅(Pb)为基底,并包含硫(S)、硒(Se)中任一元素的第二化合物,其中,所述量子点选自形成所述第一化合物或所述第二化合物的族群中的任一化合物;所述溶剂选自正辛烷(n-octane)、正己烷(n-hexane)、甲苯(toluene)中的任一种或两种以上的组合;所述配体选自油酸(oleic acid)、肉豆蔻酸(myristic acid)、月桂酸(lauric acid)、棕榈酸(palmitic acid)、硬脂酸(stearic acid)、油胺(oleylamine)、正辛胺(n-octyl amine)、十六烷基胺(hexadecyl amine)、己基膦酸(hexyl phosphonic acid)、正辛基膦酸(n-octyl phosphonic acid)、十四烷基膦酸(tetradecyl phosphonic acid)、十八烷基膦酸(octadecyl phosphonic acid)中的任一种或两种以上的组合。

8.根据权利要求6所述的油墨制备方法,其特征在于,在(B)步骤中,芳香族配体和硫醇

配体的分散溶剂选自氯苯(chlorobenzene)、1,2-二氯苯(1,2-dichlorobenzene)、四氢呋喃(tetrahydrofuran)、2-甲基茴香醚(2-methylanisole)、2-甲基四氢呋喃(2-methyltetrahydrofuran)、甲苯(toluene)中的任一种或两种以上的组合;

在(C)步骤中,反应在氮气环境下进行。

9.根据权利要求6所述的油墨制备方法,其特征在于,在(E)步骤或(G)步骤中使用的低极性溶剂或环保溶剂选自氯苯(chlorobenzene)、1,2-二氯苯(1,2-dichlorobenzene)、四氢呋喃(tetrahydrofuran)、2-甲基茴香醚(2-methylanisole)、2-甲基四氢呋喃(2-methyltetrahydrofuran)中的任一种或两种以上的组合。

10.一种包含量子点光吸收层的光传感光电子器件,其特征在于,所述量子点光吸收层由分散于低极性溶剂或环保溶剂中的量子点油墨经薄膜涂覆而形成,

其中,所述量子点油墨包含的III-V族胶体量子点具有异种配体,所述异种配体包括芳香族配体和硫醇配体。

11.根据权利要求10所述的光电子器件,其特征在于,所述量子点光吸收层的厚度为100nm至1000nm。

12.根据权利要求10所述的光电子器件,其特征在于,所述III-V族胶体量子点由硫属化物系量子点或二元化合物组成。

13.根据权利要求10所述的光电子器件,其特征在于,所述III-V族胶体量子点包括:以铟(In)为基底,并包含磷(P)、砷(As)、锑(Sb)中任一元素的第一化合物;或以铅(Pb)为基底,并包含硫(S)、硒(Se)中任一元素的第二化合物,其中,所述量子点选自形成所述第一化合物或所述第二化合物的族群中的任一化合物。

14.根据权利要求10所述的光电子器件,其特征在于,所述低极性溶剂或环保溶剂选自氯苯(chlorobenzene)、1,2-二氯苯(1,2-dichlorobenzene)、四氢呋喃(tetrahydrofuran)、2-甲基茴香醚(2-methylanisole)、2-甲基四氢呋喃(2-methyltetrahydrofuran)中的任一种或两种以上的组合。

15.根据权利要求10所述的光电子器件,其特征在于,所述量子点光吸收层形成于电子传输层与空穴传输层之间。

16.根据权利要求15所述的光电子器件,其特征在于,所述电子传输层通过在基底上涂覆并加热金属氧化物浆料形成,所述金属氧化物选自二氧化钛($TiO_2$)、二氧化锡($SnO_2$)、氧化锌(ZnO),且所述电子传输层的厚度为10nm至200nm。

17.根据权利要求15所述的光电子器件,其特征在于,所述空穴传输层由金属氧化物通过金属热蒸镀或薄膜涂覆方式形成,所述金属氧化物选自氧化镍(NiO)、氧化铜(CuOx)、钼氧化物(MoOx),且所述空穴传输层的厚度为5nm至50nm。

18.根据权利要求15所述的光电子器件,其特征在于,刚性或柔性基板的上表面形成透明电极层,所述透明电极层的上表面形成电子传输层,所述空穴传输层的上表面形成电极层,

其中,所述透明电极层由铟锡氧化物(Indium-Tin Oxide,ITO)或掺氟氧化锡(Fluorine Doped Tin Oxide,FTO)制成,且厚度为10nm至100nm。

# 异种配体的III-V族胶体量子点、其基于环保溶剂的油墨制备方法及其在光电子器件中的应用

[0001] 相关申请的交叉引用

[0002] 本申请主张优先权并享有韩国专利申请第10-2022-0105083号(2022年8月22日提交)和韩国专利申请第10-2023-0045473号(2023年4月6日提交)在韩国知识产权局提交的权益,其全部内容通过引用并入本文。

## 技术领域

[0003] 本发明涉及III-V族胶体量子点的配体交换技术,更具体而言,涉及在量子点表面交换异种配体的胶体量子点、利用其制备基于环保溶剂的量子点油墨的技术,以及利用该油墨制造光传感器件的技术。

## 背景技术

[0004] 随着机器人和计算机产业的发展,针对识别用途的电子材料研究日益增多,尤其是具有不可见光波段,特别是红外波段吸光特性的材料。这类材料可广泛应用于自动驾驶、温度测量、医疗、通信、安全等多个领域,市场需求持续增长。其中,能够通过低温溶液工艺加工的材料因其成本相对较低、易于量产,与传统需要真空蒸镀工艺的材料相比,展现出明显的优势。

[0005] 在这类可通过溶液工艺加工、并具有红外波段吸收和发光能力的材料中,胶体量子点可分散在溶剂中,并通过旋涂(spin-coating)、刮涂(blade-coating)等方式制备薄膜。通常,为了稳定保持墨水形态,在合成时纳米颗粒表面结合油酸(oleic acid)配体。然而,为了提升器件的电学性能,需要将其换成更短的配体。

[0006] 另一方面,目前的大多数红外波段胶体量子点主要由铅(Pb)、镉(Cd)、汞(Hg)等高毒性重金属组成,而InAs、InSb等III-V族胶体量子点的毒性相对较低,因此更具环保优势。然而,与II-VI族或IV-VI族量子点不同,III-V族胶体量子点的表面具有共价键格子结构,同时带有电荷不平衡问题,导致难以实现有效的钝化(passivation),使其容易受到杂质的影响。因此,亟需开发新的配体交换技术。

[0007] 此外,随着胶体量子点表面结合的配体变短,配体间相互作用增强,导致其只能溶解于高极性溶剂。因此,在器件制备过程中,需要使用如N,N-二甲基甲酰胺(N,N-Dimethylformamide,DMF)等有毒有机溶剂,这对环保和安全性带来了限制。

[0008] 值得一提的是,传统III-V族胶体量子点的表面处理方式与II-VI、VI-VI族胶体量子点不同,其共价键格子结构具有较高的结合能,合成过程中表面的长链有机配体产生的空间位阻效应使得传统的配体交换难以有效进行。因此,在溶液状态下的配体交换存在一定的局限性。

[0009] 此外,为了提高器件的电学性能,现有研究通常采用碳链长度少于3个碳原子的短链有机配体进行交换。然而,此类短链配体之间会产生较强的聚集作用,导致如果不使用高极性溶剂,量子点无法稳定保持墨水形态,限制了其在实际器件中的应用。

[0010] 因此,当前亟需一种新的III-V族胶体量子点表面处理方法,既能确保其电学性能,又能使其分散于环保溶剂,并进一步开发基于此类环保墨水的器件制备技术,以推动其在光电子领域的广泛应用。

## 发明内容

[0011] 本发明旨在解决上述问题,其具体目的如下:

[0012] 本发明旨在解决和改进上述问题,采用配体表面处理方法,使III-V族量子点的配体交换更为容易,提高其在溶剂中的分散性。通过交换异种配体,制备基于环保溶剂的量子点油墨,并将其应用于器件制造。因此,本发明的目的在于提供包含异种配体的III-V族胶体量子点、其基于环保溶剂的油墨制备方法,以及利用该油墨制造的光电子器件。

[0013] 本发明的其他目的和优点将在下文中详细说明,并可通过实施例得到进一步理解。此外,本发明的目的和优点可通过权利要求所述的技术手段及其组合加以实现。

[0014] 以下是您的文本的中文翻译:

[0015] 本发明通过以下实施例的构造来实现上述目的。

[0016] 上述目的的达成可通过包含异种配体的III-V族胶体量子点来实现,其特征在于包括:量子点核心部,由III-V族原子组成,用于形成量子点本体;芳香族配体部,通过配体交换结合在所述量子点核心部的表面;硫醇配体部,通过配体交换结合在所述量子点核心部的表面,并与芳香族配体部共存。

[0017] 在此,所述量子点核心部可由硫属化物(Chalcogenide)量子点或二元化合物构成。

[0018] 此外,所述量子点核心部可以是:以铟(In)为基底,并包含磷(P)、砷(As)、锑(Sb)中任一元素的第一化合物,或以铅(Pb)为基底,并包含硫(S)、硒(Se)中任一元素的第二化合物,

[0019] 其中,该量子点核心部可选自形成上述第一化合物或第二化合物的材料体系。

[0020] 此外,为实现上述目的,本发明提供了一种基于包含异种配体的III-V族胶体量子点的环保溶剂油墨制备方法,其包括以下步骤:(A)制备量子点溶液;(B)在溶剂中分散芳香族配体和硫醇配体,制备前驱体溶液;(C)将(A)步骤的量子点溶液与(B)步骤的前驱体溶液搅拌混合并进行反应;(D)向(C)步骤的反应物中加入正己烷(hexane),并通过离心分离使量子点沉淀,以去除未反应的配体和杂质;(E)将(D)步骤处理后的反应物重新分散于低极性溶剂或环保溶剂中;(F)干燥(E)步骤所得产物,以去除残余溶剂;(G)将(F)步骤所得产物重新分散于低极性溶剂或环保溶剂中。其中,(D)步骤与(E)步骤可连续重复2至3次,以提高分离纯化效果。

[0021] 在此,在(A)步骤中,制备的量子点溶液应为配体已交换**的量子点溶液,其具体特征如下:量子点材料可选自:以铟(In)为基底,并包含磷(P)、砷(As)、锑(Sb)中任一元素的第一化合物,或以铅(Pb)为基底,并包含硫(S)、硒(Se)中任一元素的第二化合物。其中,该量子点可选自形成上述第一化合物或第二化合物的材料体系。溶剂为正辛烷(n-octane)。配体可选自以下任一种或两种以上的组合:油酸(Oleic acid)、肉豆蔻酸(Myristic acid)、月桂酸(Lauric acid)、棕榈酸(Palmitic acid)、硬脂酸(Stearic acid);油胺(Oleylamine)、正辛胺(n-octyl amine)、十六烷基胺(Hexadecyl amine);己基

膦酸(Hexyl phosphonic acid)、正辛基膦酸(n-octyl phosphonic acid)、十四烷基膦酸(Tetradecyl phosphonic acid)、十八烷基膦酸(Octadecyl phosphonic acid)。

[0022] 此外,为实现上述目的,本发明提供了一种光电子器件,其特征在于,该器件为基于光传感的光电子器件,包括量子点光吸收层,其中:所述量子点光吸收层由包含异种配体的III-V族胶体量子点制成;该量子点通过低极性溶剂或环保溶剂分散形成量子点油墨,并通过薄膜涂覆方式形成;所述III-V族胶体量子点的异种配体包括芳香族配体和硫醇配体。

[0023] 在此,所述量子点光吸收层的厚度可为100nm至1000nm。

[0024] 此外,所述III-V族胶体量子点可由硫属化物(Chalcogenide)量子点或二元化合物构成。

[0025] 以下将详细描述用于解决本发明技术问题的各种实施方案,并通过更具体、详细的说明,使本发明的理解范围得以拓展。

[0026] 本发明通过上述实施例可获得以下效果:

[0027] 根据本发明,通过采用配体表面处理方法,可以更容易地实现III-V族量子点的配体交换,并且利用环保溶剂进行配体交换时可提高分散性。通过该方法,可获得具有芳香族配体和硫醇配体的异种配体交换胶体量子点,并且能够制备基于环保溶剂的量子点油墨以及用于光电子器件的制备,从而实现优异的电学性能。

[0028] 根据本发明,III-V族胶体量子点可在低极性溶剂,尤其是环保溶剂中实现高分散性,从而可制造高稳定性的量子点油墨,不仅能够提高工艺灵活性,还能够通过溶液工艺进行薄膜涂覆,实现优良的工艺适用性。

[0029] 根据本发明,通过采用异种配体交换的表面处理方法,可制造光响应度高的传感单元光电子器件,从而实现更优异的应用性能。

## 附图说明

[0030] 图1是本发明实施例中包含异种配体的III-V族胶体量子点的结构示意图。

[0031] 图2是本发明实施例中通过环保溶剂基油墨制备方法制备的包含异种配体的III-V族胶体量子点油墨的照片。

[0032] 图3是本发明实施例中利用包含异种配体的III-V族胶体量子点制成的光传感单元光电子器件的结构示意图。

[0033] 图4是本发明实施例中包含异种配体的III-V族胶体量子点油墨的吸光特性图,其通过紫外-可见分光光度计(UV-Vis Spectrophotometer)测量得到。

[0034] 图5是利用包含异种配体的III-V族胶体量子点制备的光传感单元光电子器件的光响应特性曲线图。

## 具体实施方式

[0035] 其他示例性实施例的具体细节包含在详细描述和附图中。

[0036] 参考下面结合附图详细描述的示例性实施例,本公开的优点和特性以及实现其的方法将变得明显。然而,本公开不限于下面公开的示例性实施例,并且可以以各种不同的形式实现。除非在下面的描述中另有说明,否则在本公开中表示成分、反应条件和成分含量的所有数字、值和/或表达式本质上都是基于在获得数字、值和/或表达式时出现的测量中的

各种不确定性的近似值。因此,在所有情况下,数字、值和/或表达式应理解为由术语“大约”修饰。此外,在本说明书中公开数值范围的情况下,除非另有说明,否则该范围是连续的,并且包括该范围的最小值和最大值。此外,当数字或数值指整数时,除非另有说明,否则该范围包括包含在该范围的最小值与最大值之间的所有整数。

[0037] 以下,将参照附图对本发明进行详细说明。

[0038] 图1是本发明实施例中包含异种配体的III-V族胶体量子点的结构示意图。

[0039] 参照图1,本发明实施例中包含异种配体的III-V族胶体量子点包括量子点核心部(A)、芳香族配体部(B)和硫醇配体部(C)。

[0040] 所述量子点核心部(A)形成量子点本体,并由III-V族原子组成。

[0041] 所述量子点核心部(A)可由硫属化物(Chalcogenide)量子点或二元化合物构成。

[0042] 此外,所述量子点核心部(A)可由以下两类化合物构成:以铟(In)为基底,并包含磷(P)、砷(As)、锑(Sb)中任一元素的第一化合物;以铅(Pb)为基底,并包含硫(S)、硒(Se)中任一元素的第二化合物。

[0043] 换句话说,该量子点核心部可选自形成上述第一化合物或第二化合物的材料体系。

[0044] 其中,所述第一化合物可按以下重量比或摩尔比进行组成:铟(In):磷(P)、砷(As)、锑(Sb)中的任一元素=1.5~2.5:0.8~1.5。

[0045] 所述第二化合物可按以下重量比或摩尔比进行组成:铅(Pb):硫(S)、硒(Se)中的任一元素=1~2:0.5~1.5。

[0046] 所述量子点核心部(A)的尺寸可为数纳米(nm)。

[0047] 所述芳香族配体部(B)通过配体交换作用结合在量子点核心部(A)的表面,起到促进硫醇配体的配体交换反应、稳定电荷及提高分散性的作用。

[0048] 所述硫醇配体部(C)通过配体交换作用结合在量子点核心部(A)的表面,并与芳香族配体部(B)共存,起到影响量子点电学特性的关键作用。

[0049] 在硫醇配体部(C)中,其烷基基团可包含C1-C3。

[0050] 所述硫醇配体部(C)通过降低芳香族配体部(B)的苯环间相互作用,提高与溶剂的相互作用,使量子点在溶剂中的稳定性增强,从而减少量子点的聚集现象,并促进溶液工艺中高均匀性的薄膜形成。

[0051] 此外,由于硫醇配体部(C)与芳香族配体部(B)共存,相较于单独进行硫醇配体交换的方法,该方式能够先去除原先结合在量子点表面的长链有机配体(如油酸),使硫醇配体更容易结合到量子点表面,提高配体交换的效率。

[0052] 通过调节硫醇配体与芳香族配体的浓度,可以调控量子点的电学特性。本发明所述的III-V族胶体量子点具备在近红外波段(900~1600nm)范围内吸收或发射光的特性。

[0053] 此外,本发明所述的包含异种配体的III-V族胶体量子点,其结构包括量子点核心部(A)、芳香族配体部(B)和硫醇配体部(C),可以分散于以下选定的低极性溶剂或环保溶剂中,包括**氯苯(chlorobenzene)、1,2-二氯苯(1,2-dichlorobenzene)、四氢呋喃(tetrahydrofuran)、2-甲基茴香醚(2-methylanisole)、2-甲基四氢呋喃(2-methyltetrahydrofuran)中的任一种或两种以上的组合。

[0054] 在此条件下,量子点可形成适用于薄膜涂覆(coating)的油墨状态,并且能够保持

高质量的油墨分散性,确保量子点之间不会发生聚集现象。

[0055] 下面将更详细地说明利用包含异种配体的III-V族胶体量子点制备环保溶剂基油墨的方法。

[0056] 在本发明中,利用包含异种配体的III-V族胶体量子点制备环保溶剂基油墨的方法包括首先制备量子点溶液(A)。

[0057] 在该步骤(A)中,所制备的量子点溶液应为配体已交换的量子点溶液,即量子点分散在溶剂中,并且表面配体已被特定配体所替换。

[0058] 此时,所述量子点可为以铟(In)为基底,并包含磷(P)、砷(As)、锑(Sb)中的任一元素的第一化合物,或以铅(Pb)为基底,并包含硫(S)、硒(Se)中的任一元素的第二化合物,其中,该量子点可选自形成第一化合物或第二化合物的材料体系。

[0059] 在此,溶剂可选自正辛烷(n-octane)、正己烷(n-hexane)、甲苯(toluene)中的任一种或两种以上的组合。

[0060] 此外,配体最初通过溶剂结合在量子点表面,可选自以下任一种或两种以上的组合:

[0061] 羧酸类:油酸(oleic acid)、肉豆蔻酸(myristic acid)、月桂酸(lauric acid)、棕榈酸(palmitic acid)、硬脂酸(stearic acid);胺类:油胺(oleylamine)、正辛胺(n-octyl amine)、十六烷基胺(hexadecyl amine);磷酸类:己基膦酸(hexyl phosphonic acid)、正辛基膦酸(n-octyl phosphonic acid)、十四烷基膦酸(tetradecyl phosphonic acid)、十八烷基膦酸(octadecyl phosphonic acid)。

[0062] 随后,制备分散有芳香族配体和硫醇配体的前驱体溶液(B)。

[0063] 此时,为了使芳香族配体和硫醇配体更容易分散,可使用以下单一溶剂或两种以上溶剂的组合:氯苯(chlorobenzene)、1,2-二氯苯(1,2-dichlorobenzene)、四氢呋喃(tetrahydrofuran)、2-甲基茴香醚(2-methylanisole)、2-甲基四氢呋喃(2-methyltetrahydrofuran)、甲苯(toluene)。

[0064] 随后,将(A)步骤中制备的量子点溶液与(B)步骤中制备的前驱体溶液进行搅拌混合并反应(C),从而得到反应产物。

[0065] 此反应过程优选在氮气($N_2$)环境下进行,以减少氧化影响。

[0066] 接着,在(C)步骤获得的反应产物中加入正己烷(hexane),并通过离心分离,使量子点沉淀,以去除未反应的配体及杂质(D)。

[0067] 随后,将(D)步骤中得到的反应物重新分散于低极性溶剂或环保溶剂中(E)。

[0068] 在该重新分散过程中,优选在约290～340K的绝对温度下进行。在低于290K的绝对温度下,溶解度降低,而在超过340K的绝对温度时,量子点颗粒可能发生结合,导致量子点特性劣化的风险增加。

[0069] 此时,所述低极性溶剂或环保溶剂可选自氯苯(chlorobenzene)、1,2-二氯苯(1,2-dichlorobenzene)、四氢呋喃(tetrahydrofuran)、2-甲基茴香醚(2-methylanisole)、2-甲基四氢呋喃(2-methyltetrahydrofuran)中的任一种或两种以上的组合溶剂。

[0070] 在此,(D)步骤和(E)步骤应连续执行,并优选重复2至3次,以提高纯化效率。

[0071] 随后,将(E)步骤得到的反应产物进行干燥处理,以去除残留溶剂(F)。

[0072] 接着,将(F)步骤得到的反应产物重新分散于低极性溶剂或环保溶剂中,并调整至

所需浓度(G)。

[0073] 此时,所使用的低极性溶剂或环保溶剂与(E)步骤中所述的溶剂相同,因此可以参考相同的技术内容。

[0074] 通过上述工艺制造的包含异种配体的III-V族胶体量子点环保溶剂基油墨,如图2所示,可在纳米级尺寸(nm)范围内保持量子点的稳定分散性,而不会发生颗粒聚集,从而形成高质量的油墨状态。

[0075] 另一方面,关于上述包含异种配体的III-V族胶体量子点及其用于制备环保溶剂基油墨的方法在光电子器件中的应用,可参考图3进行说明。

[0076] 如图3所示,本发明的光电子器件具有光传感功能,包括基板、透明电极层、电子传输层、量子点光吸收层、空穴传输层和电极层。

[0077] 所述基板可为刚性(rigid)或柔性(flexible)基板。

[0078] 所述透明电极层形成于基板的上表面,可由铟锡氧化物(indium-tin oxide,ITO)或掺氟氧化锡(fluorine-doped tin oxide,FTO)制成,并可形成厚度为10nm至100nm的薄膜。

[0079] 所述电子传输层形成于透明电极层的上表面,可由二氧化钛(titanium dioxide,$TiO_2$)、二氧化锡(tin oxide,$SnO_2$)或氧化锌(zinc oxide,ZnO)中的任一种金属氧化物浆料制成。

[0080] 所述电子传输层可通过对上述金属氧化物浆料进行薄膜涂覆后加热的方式形成,并可形成厚度为10nm至200nm的薄膜。

[0081] 所述量子点光吸收层形成于电子传输层与空穴传输层之间,是光传感功能的关键决定因素。该层可通过使用包含异种配体的III-V族胶体量子点,将其分散在低极性溶剂或环保溶剂中形成量子点油墨,并采用旋涂(spin-coating)等多种薄膜涂覆工艺进行制备。

[0082] 此时,所述III-V族胶体量子点的异种配体可为通过配体交换结合在量子点核心部表面的芳香族配体和硫醇配体。

[0083] 所述量子点光吸收层的厚度可为100nm至1000nm。当厚度低于100nm时,吸光特性可能下降,而当厚度超过1000nm时,由于涂覆工艺的限制,难以形成均匀的薄膜。

[0084] 关于所述量子点光吸收层中包含的量子点及其薄膜涂覆所用的油墨,可参考前述技术内容。

[0085] 所述空穴传输层形成于量子点光吸收层的上表面,可由镍氧化物(nickel oxide,NiO)、氧化铜(copper oxide,CuOx)、钼氧化物(molybdenum oxide,MoOx)中的任一种金属氧化物制成。

[0086] 所述空穴传输层可通过金属热蒸镀或薄膜涂覆方式形成,并可形成厚度为5nm至50nm的薄膜。

[0087] 所述电极层形成于空穴传输层的上表面,可由金(Au)、银(Ag)、铂(Pt)等材料制成。

[0088] 以下,将结合本发明的具体实施例,对其特性进行测试,并说明相应的测试结果。

[0089] 实施例1:具有异种配体交换的量子点油墨的制备

[0090] 将1mL20mg/mL浓度的含有油酸配体的量子点溶液(溶解于正辛烷n-octane)与1mL预先分散有芳香族配体和硫醇配体的前驱体溶液(溶解于2-甲基茴香醚2-methylanisole)

混合,并在氮气环境下进行摇动反应。

[0091] 随后,为了去除未反应的配体和杂质,在反应产物中加入8mL正己烷(hexane),通过离心分离使量子点沉淀,并用低极性溶剂重新分散。该沉淀-重新分散过程重复三次,然后对产物进行干燥以去除残留溶剂,并最终将其分散于2-甲基茴香醚至所需浓度,制备出包含异种配体的III-V族胶体量子点油墨。

[0092] 利用紫外-可见分光光度计(UV-Vis Spectrophotometer)对实施例1所制备的包含异种配体的III-V族胶体量子点油墨的吸光度进行测定,并将测量结果示于图4。

[0093] 此外,作为对比实验,分别测定了未经异种配体交换的量子点及仅进行硫醇配体交换的量子点的吸光度,并同样使用紫外-可见分光光度计进行测量。

[0094] 其中,未经异种配体交换的量子点是指分散在正辛烷(n-octane)中的油酸配体包覆量子点溶液。

[0095] 从图4所示的吸光度测量曲线来看,基于紫外-可见分光光度计(UV-vis spectroscopy)的测量结果分析可知,在异种配体交换反应后制备的量子点油墨中,吸收峰的宽度保持较窄。

[0096] 这一现象可归因于芳香族配体部能够促进硫醇配体的交换反应,并通过电荷稳定作用提高分散性,从而增强了量子点油墨的稳定性。这表明,具有异种配体交换的量子点油墨具有优异的分散性能。

[0097] 换句话说,与仅具有硫醇配体交换的量子点以及未进行异种配体交换的量子点相比,本发明制备的量子点油墨能够有效抑制量子点之间的聚集现象,从而确保更高的溶液稳定性和均匀性。

[0098] 实施例2:利用具有异种配体交换的量子点制备光电子器件

[0099] 在涂覆有导电层的玻璃基板上,利用紫外线(UV)和臭氧($O_3$)进行表面处理,随后将ZnO溶胶-凝胶(sol-gel)溶液分散于2-甲氧基乙醇(2-methoxyethanol)中,并通过旋涂(spin-coating)工艺制备薄膜,随后进行热处理。

[0100] 在已沉积ZnO薄膜的基板上,在氮气环境下,将已完成异种配体交换的量子点分散于2-甲基四氢呋喃(2-methyltetrahydrofuran)溶剂中,浓度为300mg/mL,并通过旋涂(spin-coating)方式形成薄膜。

[0101] 随后,利用热蒸镀设备,依次蒸镀钼氧化物(MoOx)和金(Au),分别形成空穴传输层和电极层,最终制备出面积为0.1$cm^2$的光电子器件。

[0102] 对根据实施例2制备的光电子器件进行光响应度测试,测试结果如图5所示。

[0103] 从图5所示的光响应度曲线来看,实施例2制备的光电子器件表现出高效的光吸收和光电转换特性,显示出其作为高性能光传感器的优异特征。

[0104] 本发明涉及III-V族胶体量子点的配体交换技术,通过采用配体表面处理方法,可提高III-V族量子点的配体交换效率,并增强其在溶剂中的分散性。此外,通过异种配体交换,可制备基于环保溶剂的量子点油墨,并应用于器件制造,具有工业应用的可行性。

[0105] 本发明所属技术领域的技术人员应理解,在不改变其技术思想或基本特征的情况下,本发明可以以其他特定形式实施。因此,应该理解,上述示例性实施例都是说明性的,而不是限制性的。本发明的范围由在下文中阐述的专利权利要求的范围来指示,而不是由以上的详细描述来指示,并且应当被解释为包括权利要求的含义和范围以及从其等同内容得

到的所有修改或变化。

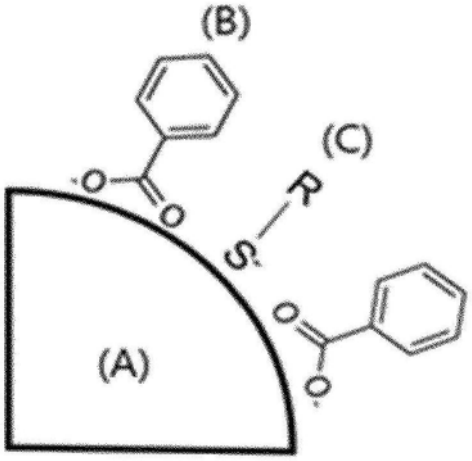



图1

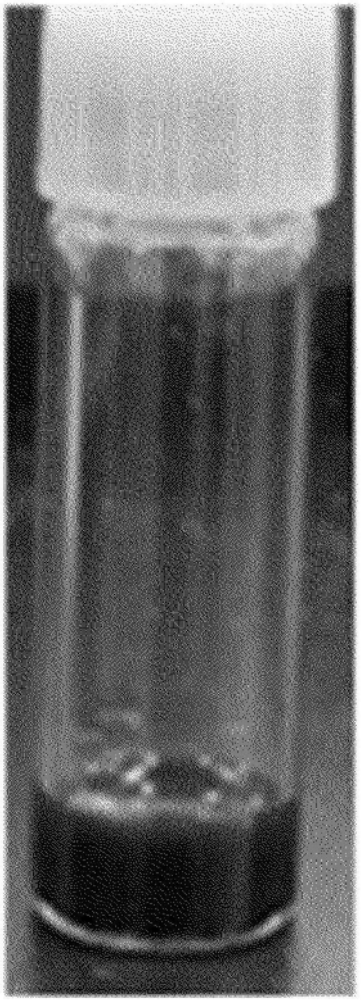


图2

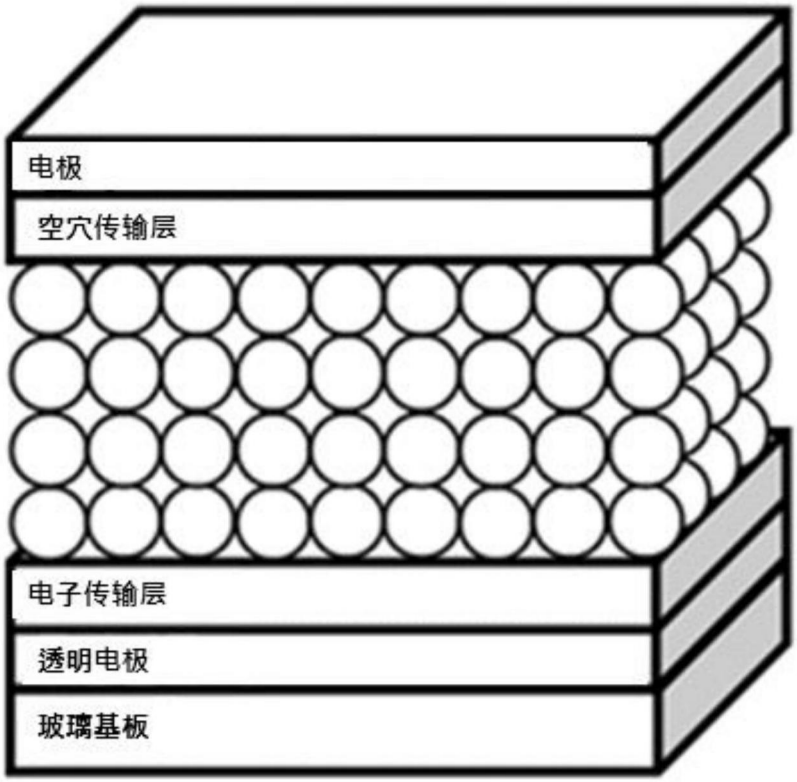

电极
空穴传输层
电子传输层
透明电极
玻璃基板

图3

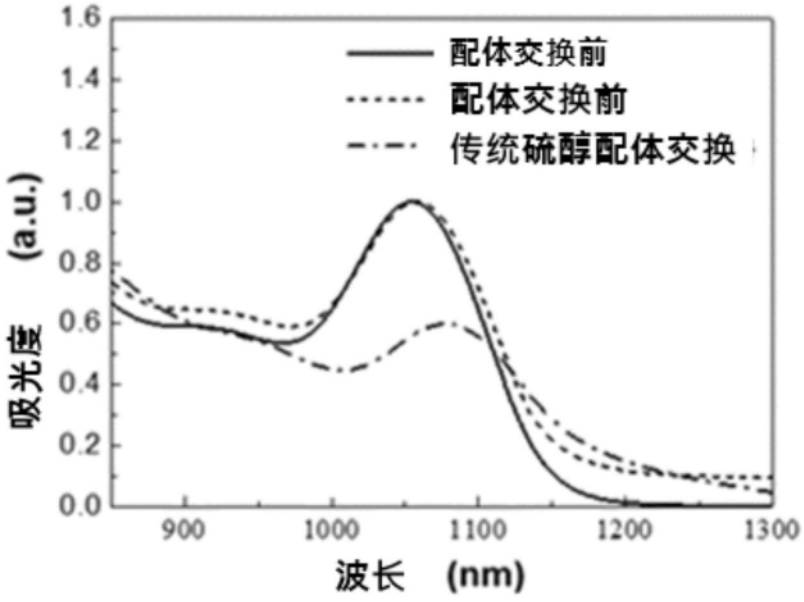

配体交换前
配体交换前
传统硫醇配体交换
吸光度 (a.u.)
波长 (nm)
1.6
1.4
1.2
1.0
0.8
0.6
0.4
0.2
0.0
900
1000
1100
1200
1300

图4

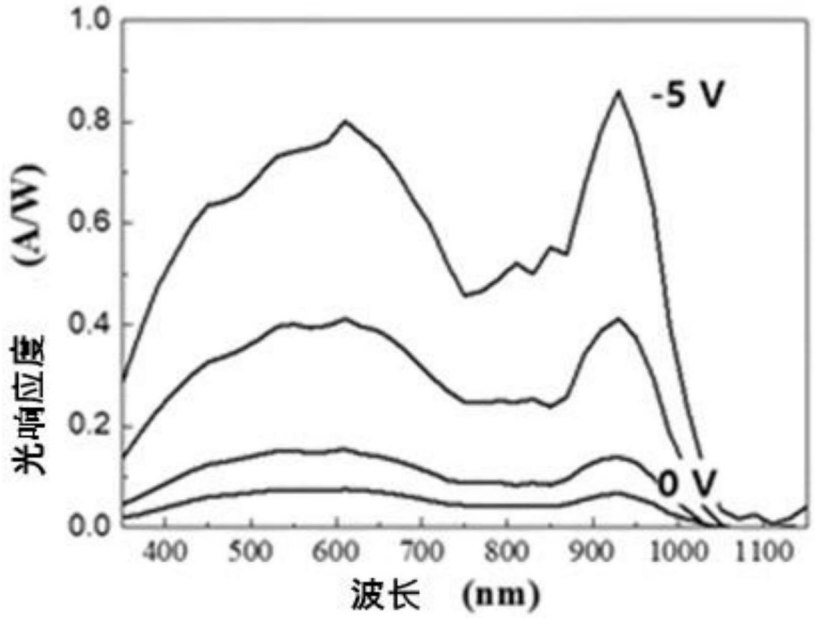

1.0
0.8
0.6
0.4
0.2
0.0
光响应度 (A/W)
-5 V
0 V
400
500
600
700
800
900
1000
1100
波长 (nm)

图5