

巯基乙胺稳定的水溶性 CdTe 纳米粒子的合成与表征

秦元斌^{1,2} 杨 曦¹ 于俊生^{*,2}

(¹ 污染控制与资源化研究国家重点实验室, 南京大学环境学院, 南京 210093)

(² 南京大学化学化工学院, 南京 210093)

摘要: 用巯基乙胺(cysteamine, CA)作为稳定剂, 在水相中合成了发光可调的 CdTe 半导体纳米粒子。这些巯基乙胺稳定的 CdTe 纳米粒子表面带有大量的正电荷。实验结果表明, 稳定剂与 Cd 的比例以及 pH 等实验条件对 CdTe 纳米粒子体系的荧光发射强度影响较大。在 pH 为 6.1 时, 纳米粒子体系在橙红波段的荧光量子产率达到了 9% 左右。控制实验条件, 合成了各种尺寸的 CdTe 纳米粒子, 荧光发射光谱在 520~600 nm 范围连续可调。分别用 X 射线光电子能谱(XPS), 透射电子显微镜(TEM), X 射线衍射仪(XRD), 红外吸收光谱(FTIR)表征了 CdTe 粒子的分散性、形貌、晶型。

关键词: CdTe; 巯基乙胺; 荧光; 量子点

中图分类号: O613.5; O614.24+1; O614.43+1

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2006)05-0851-05

Synthesis and Characterization of CdTe Nanoparticles Stabilized by Cysteamine

QIN Yuan-Bin^{1,2} YANG Xi¹ YU Jun-Sheng^{*,2}

(¹State Key Laboratory of Pollution Control and Resource Reuse, School of Environment, Nanjing University, Nanjing 210093)

(²School of Chemistry and Chemical Engineering, Nanjing University, Nanjing 210093)

Abstract: The water-soluble size controllable CdTe nanoparticles have been synthesized using cysteamine (CA) hydrochloride as stabilizer. The experimental results showed that the synthesis conditions including pH and molar ratios of the ligands (CA) to monomers (Cd²⁺ ions) in the precursor solution played an important role in the photoluminescence (PL) quantum yield (QY) of the as-prepared CdTe NCs. At pH=6.1, the maximum fluorescent emission peak appeared in the orange-red window, and the maximum PL QY was about 9% at room temperature without any post-preparative treatment. By controlling the reflux time, CdTe nanoparticles with different sizes were synthesized, and the PL ranged from 520 to 600 nm. TEM, XRD, XPS and FTIR were used to characterize the size, shape, and composition of CdTe nanoparticles.

Key words: CdTe; cysteamine; fluorescence; quantum dot

半导体量子点由于具有尺寸依赖的独特光学性质和潜在的应用价值, 受到了普遍关注和广泛的研究。与传统有机染料分子相比, 半导体量子点呈现出吸收光谱宽而连续, 发射光谱形状对称, 半峰宽窄, 发射波长随量子点尺寸大小可调, 光化学稳定性高等一系列特点。由于这些优异特性, 半导体量子点在生物标记^[1-5], 光电器件^[6,7], 生物探针及传感器^[8]等领域

展示了广泛的应用前景。II-VI型半导体量子点随尺寸改变在可见光区具有宽的发射范围, 其中, 在水相合成的 CdS, CdSe 纳米粒子体系其发射光谱较弱, 且可调光谱范围较窄^[9-11], 而 CdTe 纳米量子点随尺寸变化其发射光谱可覆盖整个可见光区, 从而成为研究的热点之一。近些年来, 许多研究工作主要是在有机相中合成。但是, 由于在水相中合成的量子点

收稿日期: 2006-03-02。收修改稿日期: 2006-04-21。

国家自然科学基金资助项目(No.20275016)。

*通讯联系人。E-mail: jsyu@nju.edu.cn

第一作者: 秦元斌, 男, 24 岁, 硕士研究生; 研究方向: 分子光谱及环境分析化学。

能直接用于生物标记,因而水相合成倍受关注。在水相中合成的半导体量子点主要是以巯基化合物作为稳定剂。目前,使用的这类巯基稳定剂在水相中合成的 CdTe 量子点表面多数带有负电荷,仅限于与带正电荷的生物分子发生相互作用。本工作提出了一个以巯基乙胺(CA)作为稳定剂,在水相中合成表面带正电荷的 CdTe 发光量子点的简单方法。巯基乙胺分子在中性或弱酸性条件下,带有部分正电荷,用该分子作为稳定剂在水相中合成 CdTe 半导体量子点的系统研究少见报道。通过改变合成条件可得到一系列具有不同发光波长的 CdTe 纳米量子点体系,其发光波长可从 520 nm 连续变化到 600 nm,移动了 80 nm。用荧光光谱,透射电子显微镜,X 射线衍射,光电子能谱及红外光谱表征了 CdTe 纳米量子点的光谱特性,形貌,晶型和结构。

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

氯化镉($\text{CdCl}_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$),碲粉(Aldrich,约 200 目,99.8%),硼氢化钠(NaBH_4),巯基乙胺盐酸盐($\text{CA} \cdot \text{HCl}$,Sigma),氢氧化钠,无水乙醇,异丙醇均为分析纯,使用前未经进一步处理,实验用水为二次去离子水。

RF-5301PC 型荧光分光光度计(SHIMADZU),UV-3100 型紫外分光光度计(SHIMADZU),ESCAL-abMKZ 型 X 射线光电子能谱($\text{Mg K}\alpha$ 激发源,采用 $\text{Cl}1s$ 结合能 284.6 eV 为内标),Philips FEI Tecnai G² 20S-TWIN 透射电镜,XRD-6000(SHIMADZU)型 X 射线粉末衍射仪(Cu 靶, $\lambda=0.154\,06\text{ nm}$),IFS66V 真空红外光谱仪。所有光学测试均在室温下进行。

1.2 CdTe 的制备

将盛有适量的 Te 粉和硼氢化钠的反应器中,按 3:1 比例依次加入无水乙醇和二次水,在 60 °C 水浴中反应直至黑色 Te 粉完全消失。加入稍过量 $0.5\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ H_2SO_4 产生 H_2Te 被 NaOH 溶液吸收,得到紫色透明的 NaHTe 水溶液。

称取适量的 $\text{CdCl}_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ 和 CA 溶解在一定量的二次水中,用 $0.2\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 NaOH 调节溶液的 pH,在强磁力搅拌下通氮除氧 20 min。

在该研究中,使用了 $\text{Cd}^{2+}/\text{Te}^{2-}/\text{CA}$ 物质的量的比为 1:0.5:2.4 (其中 Cd^{2+} 离子的浓度为 $4\text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$)。在无氧环境下将一定量的 NaHTe 溶液加入到该含有 Cd^{2+} 离子的溶液中,溶液由无色变成橙红色,继续

搅拌 10 min,制得 CdTe 前驱体溶液,在 100 °C 下回流,得到透明的 CdTe 纳米微粒体系。荧光量子产率(Quantum Yield)的测定是用罗丹明 6G(R6G)作为荧光参考物质。

2 结果与讨论

2.1 吸收光谱和荧光光谱

半导体纳米量子点随尺寸的减小,半导体的能级改变,吸收光谱和荧光光谱发生蓝移,光谱呈现结构化,由此可选择性地合成具有某种特定发射波长的量子点体系。图 1 是在 pH=5.6,体系组分的浓度不变的条件下,在不同回流时间下合成的 CdTe 纳米量子点体系的吸收光谱。从图 1 可见,在开始不同的几个回流条件下,吸收光谱呈现明显的结构化。结构化峰的出现表明 CdTe 纳米晶的生成及 $1s-1s$ 电子跃迁的分辨率好。开始的吸收带边在 2.31 eV,与体相材料(1.5 eV)相比产生显著蓝移。随着回流时间的延长,CdTe 纳米晶的吸收光谱逐渐向长波方向移动,结构化的峰转变为肩峰,这意味着体系中 CdTe 纳米量子点的尺寸逐渐增大,粒子尺寸的分布逐渐变宽。

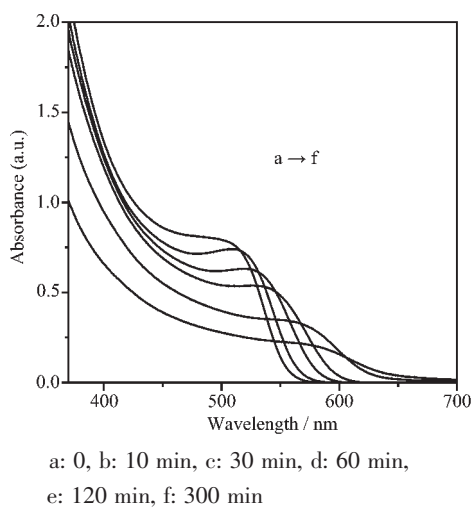


图 1 巯基乙胺稳定的 CdTe 纳米粒子在不同回流时间下的吸收光谱

Fig.1 Absorption spectra of CdTe nanocrystals with different reflux times

图 2 是与图 1 对应的一系列 CdTe 纳米量子点的荧光光谱。由图 2 可知,在 CdTe 量子点成长的最初阶段,纳米晶的尺寸较小,荧光发射峰在短波方向,发射光谱的半峰宽在 40 nm 左右,半峰宽较窄。随着回流时间的延长,CdTe 纳米粒子的荧光发射波长逐渐红移,从开始到回流 5 h,发射峰从 538 nm

红移至 598 nm, 连续移动了 60 nm。最终的荧光峰半峰宽也发生展宽, 这表明随着回流时间的延长, CdTe 纳米晶逐渐增长, 尺寸增大, 从而使纳米晶的激子带隙逐渐改变, 显示了明显的量子尺寸效应。

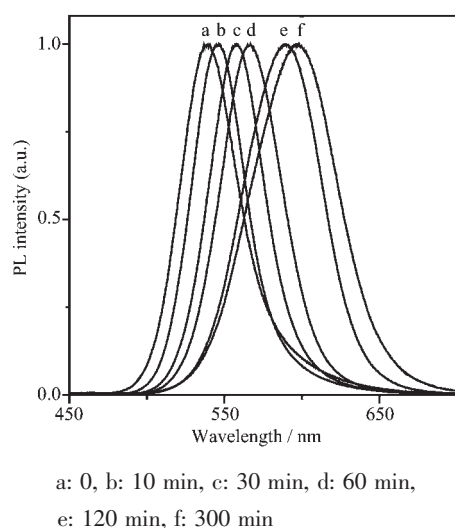
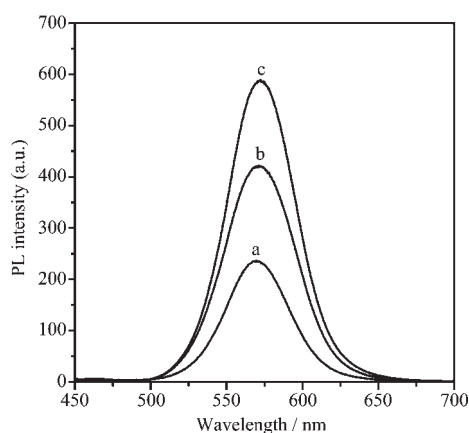


图2 巯基乙胺稳定的 CdTe 纳米粒子在不同回流时间下的归一化荧光光谱(激发波长为 400 nm)

Fig.2 Normalized photoluminescence spectra of CdTe nanocrystals for various reflux times ($\lambda_{\text{ex}}=400$ nm)

2.2 pH 值的影响

保持其他条件不变, 改变体系的 pH 值, 实验发现 CA 稳定的 CdTe 纳米粒子体系发光强度强烈地依赖于体系的 pH 值。图 3 为 3 个不同的 pH 值条件下, CdTe 纳米粒子的荧光光谱 (激发波长为 400 nm)。在图 3 中, a, b, c 3 个发射谱分别对应纳米量子点体系的 pH 值为 5.0, 5.6 和 6.1。由图中可以看出,



The pH value of a, b, c is 5.0, 5.6, 6.1, respectively

图3 不同 pH 值条件下 CdTe 纳米晶的荧光光谱

Fig.3 Photoluminescence spectra of CdTe nanocrystals at three different pH values

在 pH 值为 5.0 时, 相对荧光强度较小, 约为 236, 荧光峰位置在 569 nm 处; 而当 pH 值升高至 5.6 时, 荧光强度增加到 421, 荧光峰位置为 572 nm; 当体系的 pH 值进一步调整至 6.1, 此时荧光发射峰达到了最大值, 强度为 589, 荧光发射峰位置在 572 nm 处。与 pH=5.0 相比, 谱峰有小的红移。在此基础上, 当体系的 pH 值进一步增加到 pH=6.5 时, CdTe 纳米粒子体系的荧光反而下降。这些结果表明, 以巯基乙胺作为配体, 合成 CdTe 纳米粒子的最佳 pH 值条件在 6 左右。

2.3 配体浓度对荧光量子产率的影响

在 Cd/Te 比不变的条件下, 系统地研究了巯基乙胺稳定剂的浓度对 CdTe 纳米粒子体系荧光量子产率的影响。图 4 为在 Cd 和 Te 比为 ($4 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$): ($2 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$) 条件下, 存在不同 CA 浓度时所得到的不同波长下的荧光量子产率。从图中可以看出, 当 CA 的浓度为 $10 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 在发射波长 527 nm 至 556 nm 区间内, CdTe 纳米粒子的荧光量子产率单调增加。在波长 556 nm 至 573 nm 段, CdTe 纳米粒子的荧光量子产率达到最大。随着回流时间的延长, 当 CdTe 纳米粒子发光波长大于 573 nm 后, 其荧光量子产率单调下降。当 CA 浓度调整为 $12 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 所得到的 CdTe 纳米粒子在各个波长都具有较高的量子产率。其量子产率随波长的变化趋势与 CA 浓度为 $10 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时基本类似, 在 563 nm 处其量子产率最高, 达到了 9%。但是, 当 CA 浓度调整为 $14 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 得到的 CdTe 纳米粒子体系的荧光相对较弱。这些结果表明, 当 CA 浓度为

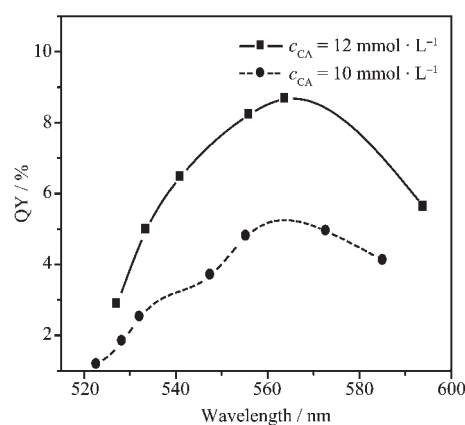


图4 不同波长下 CdTe 纳米粒子荧光量子产率随 CA 浓度的变化图

Fig.4 Dependence of CdTe nanocrystals QY on the concentration of CA for various emission wavelengths at pH=6.1

12 mmol·L⁻¹ 时, CdTe 纳米粒子具有较高的荧光量子产率。

2.4 透射电镜(TEM)和 X 射线衍射(XRD)分析

图 5 为 CA 稳定的 CdTe 纳米粒子的透射电子显微镜 (TEM) 图。从 TEM 图中可以看出, 合成的 CdTe 纳米粒子分散性较好, 粒子尺寸分布较为集中。CdTe 纳米晶呈近似球形, 其粒子尺寸约为 3.0 nm, 这与光谱推算的结果相一致。

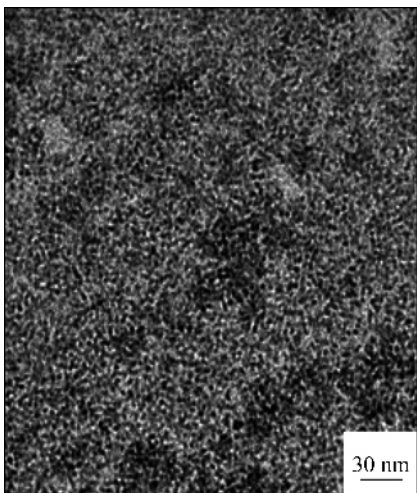


图 5 CdTe 纳米粒子的透射电镜(TEM)图

Fig.5 TEM image of CdTe nanocrystals

图 6 是 CdTe 纳米粒子的 XRD 图。从图中可以看出, 在 2θ 值为 23.7°, 40.2°, 46.9° 处出现 3 个宽的衍射峰, 分别对应于 CdTe 立方晶系的 (111)、(220)、(311) 3 个晶面, 其晶面间距分别为 0.375 4 nm, 0.224 3 nm, 0.193 7 nm。CdTe 纳米粒子的 XRD 谱的衍射峰位置与体相材料的衍射峰位置相比, 向 CdS

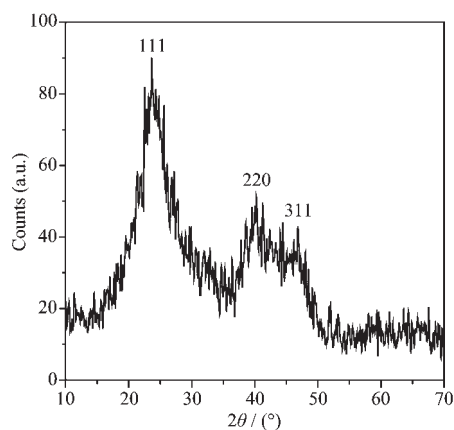


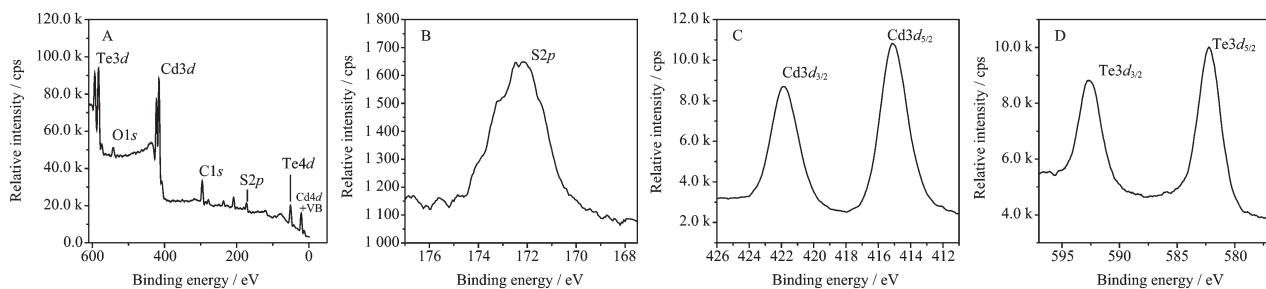
图 6 CdTe 纳米晶的 XRD 图

Fig.6 XRD of CA stabilized CdTe nanocrystal

立方晶相偏移, 说明在 CdTe 纳米晶的增长过程中, 部分巯基乙胺分子中的巯基发生水解, 而使少量的 S 参与 Cd 离子的配位作用。

2.5 X 射线光电子能谱分析(XPS)

图 7 为 CdTe 纳米粒子各元素的 XPS 谱。图 7A 是 CdTe 纳米粒子 XPS 全谱, Cd 和 Te 的 3d, 4d 壳层电子在谱图中均有体现。图 7A 中还出现了 S2p 电子结合能的峰, 但强度较小。这表明 CA 中的巯基参与了 CdTe 纳米粒子表面的配位作用, 这与 XRD 的结果相一致。C1s 结合能 284.6 eV 被用作标准校正仪器能量, 在扣除 XPS 仪器参数 10.3 eV 后, S2p 电子结合能为 161.9 eV, Cd3d_{5/2} 电子结合能为 404.9 eV, Te3d_{5/2} 电子结合能为 570.0 eV, 这些数值与文献值相一致^[12], 进一步证实了所合成的纳米粒子为巯基乙胺稳定的 CdTe 纳米晶。



A: overview spectra of CdTe nanocrystals; B: S2p; C: Cd3d; D: Te3d

图 7 CA 稳定的 CdTe 纳米粒子 XPS 谱

Fig.7 X-ray photoelectron spectra of CA capped CdTe nanocrystals

2.6 红外光谱研究

图 8 为巯基乙胺盐酸盐和巯基乙胺稳定的 CdTe 纳米粒子的傅立叶变换红外光谱。巯基乙胺盐酸盐的红外谱图(8A)和标准光谱图^[13]相一致。巯基乙

胺盐酸盐分子的 -SH 伸缩振动峰出现在 2 565.63 cm⁻¹, 而在巯基乙胺稳定的 CdTe 纳米粒子的红外光谱中(8B)在 2 565.63 cm⁻¹ 处的 -SH 伸缩振动峰消失了。这表明, 在 CdTe 纳米微粒的形成中, 巯基乙胺

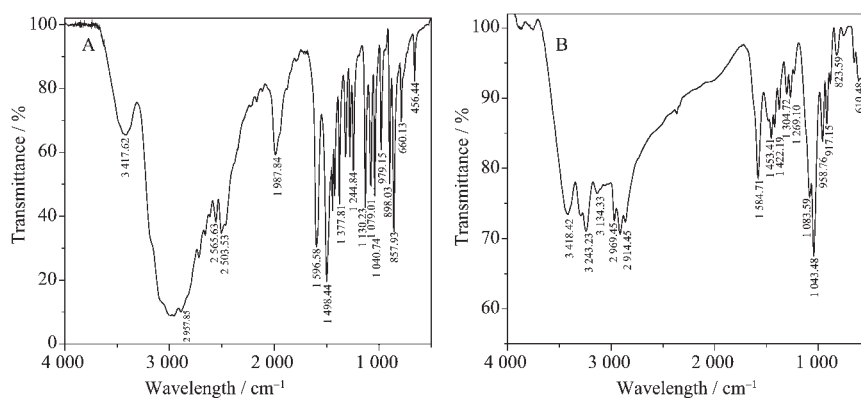


图8 巯基乙胺盐酸盐(A)和 CdTe 纳米粒子(B)的傅立叶变换红外光谱

Fig.8 FTIR spectra of pure CA (A) and CA capped CdTe nanoparticles (B)

分子中的巯基与纳米粒子表面的 Cd 离子发生了配位作用。由图 8A 可以看到,在 2957.85 cm^{-1} 处出现宽峰,指认为 NH_3^+ 的对称和不对称伸缩振动;在 1596.98 cm^{-1} 和 1498.44 cm^{-1} 处出现了 2 个强峰,归属为 NH_3^+ 相关的 N-H 弯曲振动。在图 8B 中,与 NH_3^+ 相关的谱峰,如对称和反对称伸缩振动仍然在 3000 cm^{-1} 附近出现宽峰,而在 1596.98 cm^{-1} 的 N-H 弯曲振动红移到 1581.77 cm^{-1} 处。此外,在图 8B 中,在 3418.42 cm^{-1} 处的峰增强了,推测这是与 NH_2 相关的 N-H 伸缩振动峰,说明分子中也出现少部分的 NH_2 。这些结果表明,巯基乙胺分子与 CdTe 纳米粒子表面的 Cd 离子配位后,影响了相关基团的振动频率。同时,在 pH 为 6.1 时,由于形成了巯基乙胺分子稳定的 CdTe 纳米晶,从而使这些纳米粒子表面带有大量的正电荷。

3 结 论

本文用巯基乙胺作为稳定剂,合成了水溶性的具有各种荧光发射波长的 CdTe 纳米粒子体系,其光谱范围覆盖了 $520\sim 600\text{ nm}$ 。在 pH 6.1 的条件下,制备的巯基乙胺稳定的纳米粒子在各波长都具有较高的荧光,在橙红波段荧光量子产率达到了 9%。TEM 结果表明 CdTe 纳米粒子分散均匀,尺寸分布较窄。XRD 图证明合成的 CdTe 纳米晶为立方晶相,晶格中有少量的 S 参与配位。红外光谱表明巯基乙胺的巯基和 CdTe 纳米粒子表面的镉离子发生了配位作用。巯基乙胺稳定的 CdTe 纳米粒子在弱酸性条件下稳定,从而使 CdTe 量子点表面带有大量的正电荷。这种表面带正电荷的纳米粒子与目前大多

数合成的表面带负电荷的纳米粒子在生物标记,分子识别功能等方面将有所不同。

参考文献:

- [1] Bruchez, M P, Weiss S, Alivisatos A P, et al. *Science*, **1998**, **281**:2013~2016
- [2] Chan W C W, Nie S. *Science*, **1998**, **281**:2016~2018
- [3] Han M Y, Gao X H, Nie S, et al. *Nature Biotechnol.*, **2001**, **19**:631~635
- [4] Jyoti K J, Hedi M, Sanford M S, et al. *Nature Biotechnol.*, **2003**, **21**:47~51
- [5] Goldman E R, Clapp A R, Mattoussi H, et al. *Anal. Chem.*, **2004**, **76**:684~688
- [6] Greenham N C, Peng X G, Alivisatos A P. *Phys. Rev. B*, **1996**, **54**:17628~17637
- [7] Barnham K, Marques J L, O'Brien P, et al. *Appl. Phys. Lett.*, **2000**, **76**:1197~1200
- [8] Ji X J, Zheng J Y, Roger M L, et al. *J. Phys. Chem. B*, **2005**, **109**:3793~3799
- [9] Vossmeier T, Katsikas L, Weller H, et al. *J. Phys. Chem.*, **1994**, **98**:7665~7673
- [10] Wang Y, Tang Z, Kotov N A, et al. *J. Phys. Chem. B*, **2004**, **108**:15461~15469
- [11] XIE Ying(谢颖), XU Jing-Juan(徐静娟), YU Jun-Sheng(于俊生), et al. *Wuji Huaxue Xuebao(Chinese J. Inorg. Chem.)*, **2004**, **20**(6):663~667
- [12] Ricco A J, White H S, Wrighton M S. *J. Vac. Sci. Technol. A*, **1984**, **2**:910~914
- [13] *Sadtler Standard Infrared Spectra*. Philadelphia: Sadtler Research Laboratories, Inc. Press, **1963**.36558