

柠檬酸稳定的水溶性 CdSe 和 CdSe/CdS 量子点的荧光特性

邓大伟 于俊生*

(南京大学化学化工学院,教育部生命分析化学重点实验室,南京 210093)

摘要: 用柠檬酸(citrate)作为稳定剂合成了尺寸分布集中、荧光性质良好的水溶性 CdSe 量子点。通过调节合成温度可以调控 CdSe 量子点的尺寸及相应的最大荧光发射波长。当温度由 20 °C 增加到 95 °C 时,合成的 CdSe 量子点的平均尺寸由 2.0 nm 增加到 3.2 nm,相应的荧光发射峰由 500 nm 红移到 570 nm,展现出明显的量子尺寸效应。进一步制备了 CdSe/CdS 核壳量子点,其荧光量子产率比 CdSe 增加了 5~10 倍。系统地研究了 S/Se 物质的量的比对 CdSe/CdS 量子点荧光特性的影响,通过 XPS 证实了 CdSe/CdS 量子点中 CdS 壳层的存在。利用红外光谱和核磁共振波谱表征了柠檬酸分子中的羧基和羟基氧原子与 CdSe 量子点表面的 Cd 离子的配位作用,进而揭示了柠檬酸分子对水溶性 CdSe 量子点溶液的稳定作用。

关键词: CdSe; CdSe/CdS; 半导体量子点; 柠檬酸三钠

中图分类号: O613.5; O614.24*2

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2008)05-0701-07

Photoluminescence Properties of Citrate-stabilized Water-soluble CdSe and CdSe/CdS Quantum Dots

DENG Da-Wei YU Jun-Sheng*

(Key Laboratory of Analytical Chemistry for Life Science, Ministry of Education of China,
School of Chemistry and Chemical Engineering, Nanjing University, Nanjing 210093)

Abstract: Narrow distributed and highly luminescent CdSe nanoparticles (NPs) were synthesized by using citrate as the stabilizer in aqueous system. The size distribution and corresponding emission maximum of CdSe NPs could be tuned accurately by controlling the synthesis temperature. As the synthesis temperature increased from 20 °C to 95 °C, the diameter of the as-prepared CdSe NPs increased from 2.0 nm to 3.2 nm, and the corresponding emission maximum red-shifted from 500 nm to 570 nm. Hence, these as-prepared water-soluble CdSe NPs exhibit obvious quantum confinement effects. The core-shell CdSe/CdS NPs were prepared further whose luminescence intensities enhanced 5~10 times as compared with those of CdSe core NPs. The influence of the precursor molar ratio of S and Se on the photoluminescence properties of CdSe/CdS nanoparticle solutions was studied and the existence of CdS on CdSe/CdS NPs was confirmed by means of XPS. FTIR and ¹H NMR were used to characterize the coordination of the oxygen atoms in citrate molecules with the Cd²⁺ ions on the surfaces of CdSe NPs. The results indicate the role of citrate molecules in improving the stability of water-soluble CdSe NPs.

Key words: CdSe; CdSe/CdS; semiconductor quantum dots; trisodium citrate

半导体纳米粒子 (semiconductor nanoparticles), 又称量子点 (quantum dots), 由于具有量子尺寸效

应,故呈现出许多独特的尺寸依赖的光学性质。与传统染料相比,半导体量子点具有显著的特点,如

收稿日期:2007-09-25。收修改稿日期:2008-03-11。

国家自然科学基金(No.20275016),创新研究群体项目(No.20521503)和国家留学人员回国基金资助。

*通讯联系人。E-mail:jsyu@nju.edu.cn

第一作者:邓大伟,男,28岁,博士研究生;研究方向:分子光谱及纳米材料。

荧光发射波长强烈地依赖于量子点的尺寸,发射光谱窄而对称,激发谱带宽,不同发射波长的量子点可用单一波长同时激发,而且光化学稳定性好等^[1]。因此,半导体量子点在光电器件^[2,3]、新型发光材料^[4]以及生物荧光探针^[5,6]等领域都有广泛的应用前景。作为生物探针,要求量子点具有高的荧光量子产率,好的水溶性和生物相容性,以及光化学性质稳定等。目前,制备的高荧光量子点主要是 II-VI 半导体量子点,如 CdSe^[7-12]和 CdTe 量子点^[13,14]。其中,巯基稳定的水溶性 CdTe 量子点具有良好的荧光特性,但是巯基稳定的 CdTe 量子点光化学稳定性不理想^[13],在可见光下易于降解,而且 CdTe 量子点降解的少量 Te 毒性大,尤其对于生物成像标记存在问题,这限制了巯基稳定的 CdTe 量子点的进一步应用。而高荧光的 CdSe 量子点,通常是在非水体系中合成^[7-9]。这些 CdSe 量子点用于生物探针时,需要先使用亲水性的配体小分子(如巯基化合物)交换掉量子点表面原有的疏水性配体(如,烷基膦和烷基胺),才能使有机相中合成的 CdSe 量子点转移到水相当中,但这种由有机相转移到水相的操作手续十分繁杂,而且转移到水相的量子点的荧光强度大大降低。所以,人们尝试直接合成水溶的 CdSe 量子点。然而,最初合成的水溶性 CdSe 量子点的荧光量子产率较低且发射光谱较宽^[10,11]。Kotov 等^[12]提出了用柠檬酸三钠作稳定剂制备水溶性 CdSe 量子点的方法,但是该方法 Se 的制备采用了试剂 *N,N*-二甲基硒脲,通过微波分解,不仅试剂有毒,而且制备过程复杂。与巯基化合物相比,柠檬酸三钠是无毒的,生物相容性好,而且柠檬酸稳定的 CdSe 量子点的光化学性质稳定。

在先前的工作中,我们已经成功地合成了一系列高荧光的水溶性半导体量子点,如 CdTe 量子点^[15,16],CdSe 和核壳型的 CdSe/ZnS, CdSe/CdS 量子点^[17,18]等,并尝试将量子点应用于生物体系^[18]。我们曾提出一条绿色的 CdSe 合成路线^[19],作为延续性的工作,本文中,我们着重研究了 CdSe 量子点的合成温度对其量子尺寸和相应的最大荧光发射峰位置之间的依赖关系,考察了水相中 CdSe 量子点的量子尺寸效应;在此基础上,研究了核壳 CdSe/CdS 量子点的前体 S/Se 的物质质量比对量子点溶液荧光性质的影响;进一步探讨了柠檬酸分子作为稳定剂与 CdSe 量子点表面 Cd 离子之间的配位对水溶性 CdSe 量子点溶液稳定性的作用机理。

1 实验部分

1.1 试剂

柠檬酸三钠,氯化镉($\text{CdCl}_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$),硒粉,无水乙醇,硼氢化钠,硫化钠,硫酸。三羟甲基氨基甲烷和盐酸被用作配制 $0.02 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ $\text{pH}=9.1$ 的 Tris-HCl 缓冲液。所用试剂均为分析纯或以上,使用前未经进一步提纯处理,实验用水为二次蒸馏水。

1.2 CdSe 和 CdSe/CdS 量子点的制备

(1) 将 1 mL 浓度为 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 CdCl_2 水溶液加入到含有柠檬酸三钠的 49 mL $\text{pH}=9.1$ 的 Tris-HCl 缓冲液中,使 Cd 离子与配体柠檬酸的物质质量比为 1:2.4,最后通 N_2 气除氧。

(2) 准确称取 2.0 mg Se 和 2.5 mg NaBH_4 加入 2 mL 无水乙醇,用 40°C 的水浴加热,在氮气氛围下反应 20 min 后,得到无色的 NaHSe 的醇溶液。在快速搅拌下,缓慢滴加稀硫酸,用氮气将生成的 H_2Se 气体通入到第 1 步制得的含柠檬酸钠、 CdCl_2 的 Tris-HCl 缓冲溶液中。在不同的水浴合成温度下($20\sim 95^\circ\text{C}$)制得柠檬酸稳定的 CdSe 量子点。

(3) 在快速搅拌下,向 Na_2S 水溶液中缓慢滴加稀硫酸。在室温下,将生成的 H_2S 气体通入到 2 步制得的 CdSe 纳米粒子体系中,制得水溶性的核壳 CdSe/CdS 纳米粒子。

将制备的 CdSe 和核壳 CdSe/CdS 纳米粒子的溶液置于室内自然光下照射,激活量子点的荧光。

1.3 仪器

吸收光谱用 Shimadzu 3100 型吸收光谱仪测定;荧光光谱用 Shimadzu RF-5301 型荧光光谱仪测定,并以罗丹明 6G 为参比确定样品的荧光量子产率;采用透射电镜(Philips Tecnai G² 20 S-TWIN)表征 CdSe 纳米粒子的形貌,电镜测试时的工作电压为 200 kV;利用 Philips X'Pert PRO 型 X 射线衍射仪表征纳米粒子的晶体结构(Cu 靶, $\lambda=0.15418 \text{ nm}$,扫描范围 $10^\circ\sim 80^\circ$);使用 ESCALab MK II 型 X 射线光电子能谱仪表征纳米粒子表面的元素组成,选用 Mg $K\alpha$ 激发源,采用 C1s 的结合能 284.6 eV 为内标;用红外光谱仪(VECTOR 22)和核磁共振谱仪(BRUKER-300 MHz)表征纳米粒子的表面键合结构。 pH 值的测定使用 Model PHS-2C 型酸度仪(上海大中分析仪器厂)。

2 结果与讨论

2.1 CdSe量子点

2.1.1 CdSe 量子点的荧光特性

我们曾详细考察了柠檬酸作为稳定剂合成水溶性 CdSe 量子点的最佳合成条件,如 pH 值,前驱体 Cd/Se 的物质的量的比,柠檬酸的浓度等^[9]。并观察到柠檬酸稳定的 CdSe 量子点具有显著的光敏特性。这里,进一步研究了合成温度对柠檬酸稳定的 CdSe 量子点的量子尺寸和荧光特性的影响。图 1 中给出了在最佳合成条件下并光照 7 d 后制备的 CdSe 量子点的紫外和荧光光谱。从图中可知,CdSe 量子点在 540 nm 处出现了 $1s-1s$ 电子跃迁的吸收峰,与 CdSe 体相材料(1.74 eV)相比,CdSe 量子点的吸收峰蓝移了约 0.56 eV,表现出明显的量子尺寸效应;CdSe 量子点在 552 nm 处出现了强的、窄而对称的激子发射峰,荧光发射峰强度为 662,半峰宽为 50 nm。同时,实验还发现 CdSe 量子点的荧光峰位置与合成温度之间存在很好的相关性(图 2)。在室内

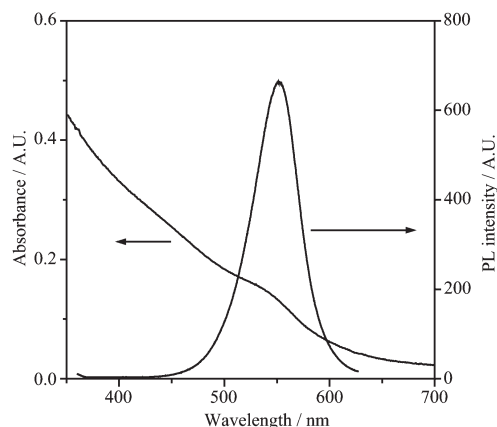


图 1 75 °C 下获得的 CdSe 纳米粒子的紫外和荧光光谱

Fig.1 Absorption and photoluminescence (PL) spectra of CdSe nanoparticles prepared at 75 °C

自然光下照射时间相同的条件下(3 d),当 CdSe 量子点的合成温度分别为 20,35,50,70,80,95 °C 时,制备的 CdSe 量子点的荧光发射峰分别位于 500,515,533,544,557 和 570 nm。该结果表明,增加合成温度,CdSe 纳米晶的生长速度加快了,尺寸增大了,从而导致制备的 CdSe 量子点的荧光峰红移。控制合成温度就能很好地控制水溶性 CdSe 量子点荧光发射峰的位置。这为制备指定波长的量子点生物探针提供了基础。

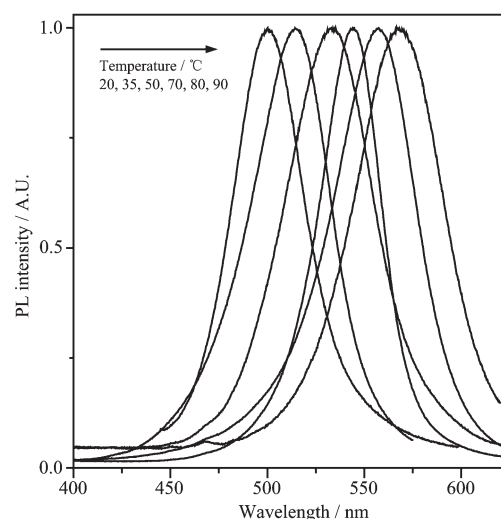
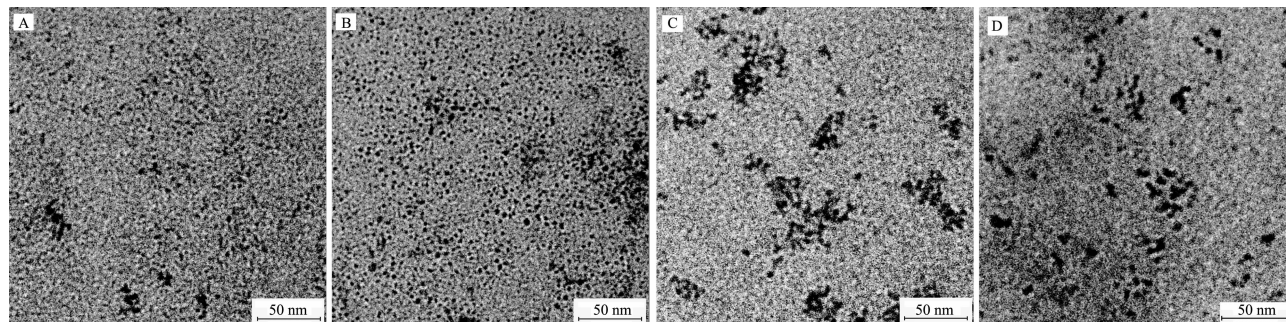


图 2 在不同温度下获得的 CdSe 纳米粒子的归一化荧光光谱

Fig.2 Normalized PL spectra of CdSe nanoparticles prepared at various temperatures

2.1.2 CdSe 量子点的透射电镜(TEM)分析

前面的实验结果显示,增加合成温度,CdSe 量子点的荧光发射峰逐渐红移(图 2),这意味着量子点的尺寸随温度升高逐渐增大。为了进一步证实这一推理,我们用透射电子显微镜表征了在不同温度下制备的 CdSe 量子点。图 3 中的透射电镜照片显示,



Temperature / °C: A: 20, B: 50, C: 75, D: 95

图 3 在不同温度下合成的 CdSe 量子点的 TEM 照片

Fig.3 TEM images of CdSe nanoparticles prepared at various temperatures

在不同合成温度下,制备的 CdSe 纳米粒子都呈现球形,尺寸分布相当集中($\sim 15\%$),且有好的分散性(粒子均匀地分布于铜网之上);当合成温度分别为 20, 50, 75 和 95 $^{\circ}\text{C}$ 时,制得的 CdSe 量子点的平均粒径分别为 2.0, 2.4, 3.0 和 3.2 nm (CdSe 的 Bohr 尺寸为 5.6 nm^[20]),这表明增加合成温度的确导致 CdSe 量子点的平均尺寸增大。结合图 2 中不同温度下合成的 CdSe 量子点的荧光光谱,可以发现, CdSe 量子点尺寸的增加是量子点荧光发射峰红移的直接原因。这些实验结果充分表明了水相中合成的 CdSe 量子点具有独特的量子尺寸效应 (quantum confinement effects)。基于这些实验结果,我们进一步将 CdSe 量子点荧光发射峰的能量与量子点的尺寸作图(图 4)。图 4 中纵坐标为 CdSe 量子点荧光发射峰的能量,以 eV 表示;横坐标为量子点尺寸,以 nm 表示。拟合图 4 中的实验数据,可以得到一条满意的拟合曲线,曲线的方程为 $y = 3.587 - 0.737x + 0.095x^2$, y 为激子发射峰能量, x 为 CdSe 量子点的直径。该拟合曲线很好地反映了水相中合成的 CdSe 量子点的尺寸限域行为,与理论预测的量子尺寸效应一致^[10]。

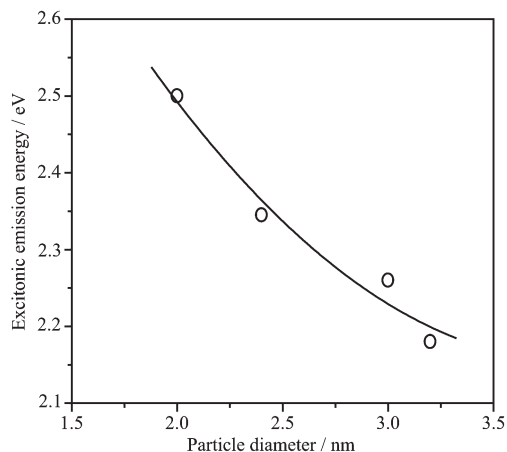


图 4 CdSe 量子点荧光发射峰能量与量子点尺寸的关系曲线

Fig.4 Energy of the excitonic emission as a function of CdSe nanoparticle sizes

2.2 CdSe/CdS 核壳量子点

2.2.1 CdSe/CdS 核壳量子点的荧光特性

柠檬酸稳定的单核 CdSe 量子点虽然有较好的水溶性和生物相容性,但是由于其荧光量子产率较低,限制了其作为生物探针的应用。CdSe 量子点荧光量子产率低的主要原因是其表面的原子没有完全配位,有许多空位存在,从而表面存在着缺陷,增

加了无辐射通道的几率,使荧光发射几率降低。为了消除这些表面缺陷,通常是在量子点表面包覆一层无机纳米壳层^[122]。由于 CdS 与 CdSe 之间具有小的晶格不匹配 (3.9%), 以及 CdSe 体相材料的带隙为 1.74 eV, 而 CdS 的带隙为 2.42 eV, 这些因素使得 CdS 作为 CdSe 量子点理想的壳层材料。我们利用 H_2S 气体作为合成核壳 CdSe/CdS 量子点的硫源,重点研究前体 S/Se 物质的量的比对 CdSe/CdS 量子点荧光性质的影响。图 5 分别是 CdSe 核量子点和在不同 $n_{\text{S}}/n_{\text{Se}}$ 比的条件下制备的核壳 CdSe/CdS 量子点的吸收和荧光光谱。并且, CdSe 核量子点是在 95 $^{\circ}\text{C}$ 合成的,量子点溶液经室内自然光照射 4 d。从图中可以看出,随着 $n_{\text{S}}/n_{\text{Se}}$ 比的增加,纳米粒子体系的荧

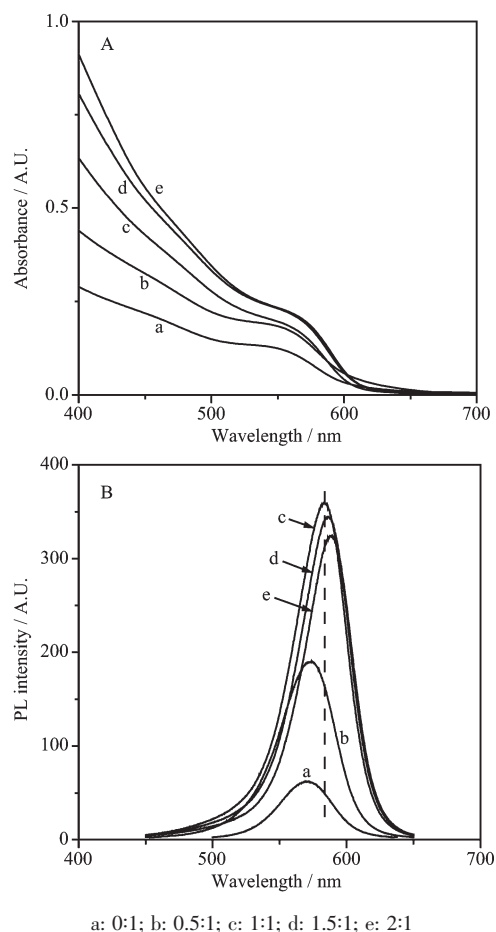


图 5 CdSe 核和在不同 S/Se 物质的量比的条件下合成的核壳 CdSe/CdS 量子点溶液的紫外(A)和荧光(B)光谱, CdSe 核量子点的合成温度为 95 $^{\circ}\text{C}$

Fig.5 Absorption (A) and PL (B) spectra of CdSe and CdSe/CdS nanoparticle solutions with different S/Se molar ratios, synthesis temperature of core CdSe nanoparticles is 95 $^{\circ}\text{C}$

光强度显著增加,当元素 S 与 Se 的物质的量的比为 1 时,得到的 CdSe/CdS 量子点的荧光强度达到最大,量子点的荧光量子产率高达 20% 以上。然而,当 S/Se 物质的量的比继续增大时,体系的荧光强度反而有所下降。同时注意到,随着 S/Se 物质的量的比从 0.5 增加到 2, CdSe/CdS 量子点的荧光发射峰不断红移,从核量子点的~570 nm 红移到核壳量子点的 588 nm,对应荧光光谱的半峰宽略微变窄。而且,在核壳 CdSe/CdS 量子点溶液的紫外和荧光光谱中没有观察到 CdS 量子点的吸收和荧光发射。透射电子显微镜的表征核 CdSe 量子点的粒径是 3 nm,而相应的核壳 CdSe/CdS 量子点的粒径是 3.5 nm,估算 CdS 壳层的可能厚度为 0.25 nm^[9]。这些结果表明,体系中 CdS 没有单独成核,而是在 CdSe 核量子点表面形成了壳,因而得到核壳型 CdSe/CdS 量子点。实验中,由于核壳量子点的合成反应是在室温下进行,因此, CdSe 核量子点的生长也被抑制,而产物荧光光谱的红移应该归于核壳结构的形成。在室内自然光下,肉眼明显地观察到核壳 CdSe/CdS 量子点样品的橙色荧光,这也表明了合成的核壳型 CdSe/CdS 量子点具有较好的荧光特性。

2.2.2 核壳结构 CdSe/CdS 量子点的 XPS 研究

为了进一步证实核壳型 CdSe/CdS 量子点的形成,我们用 XPS 表征了 CdSe 和 CdSe/CdS 量子点的表面元素组成,并以 C1s 结合能的标准值 284.6 eV 校正测定结果。图 6 分别是 CdSe 核和核壳 CdSe/CdS 量子点的 XPS 谱。图 6A 是全谱,图 6B 是元素 Se3p 和 S2p 的 XPS 谱。在 XPS 全谱图(图 6A)中 405.1 eV 处的峰指认为 Cd3d_{5/2}, 53.5 eV 处的峰对应于 Se3d, 这表明 CdSe 已生成。尽管 Se3p 和 S2p 在 XPS 谱中较难区分^[7],但从图 6B 中可以观察到 CdSe 和 CdSe/CdS 量子点的 XPS 谱在 160 eV 处的峰形有明显的不同。CdSe 核量子点的 XPS 谱在 160.0 eV 处仅有一个尖峰,此峰应归属于 Se3p,而核壳 CdSe/CdS 量子点的 XPS 谱在 160 到 162 eV 之间出现的是平头宽峰,且峰位置蓝移,所以此宽峰应该是 Se3p 和 S2p 的 XPS 信号叠加的结果。通过“Lorentzian”分峰,我们得到两个分立的 XPS 峰。在 160.0 eV 处应为 Se3p 峰, 161.4 eV 处应为 S2p 峰,并且 S2p 峰的强度明显高于 Se3p 峰。这些结果表明,量子点表面主要是元素 S(除 Cd 元素外),进而证实实验制备的纳米粒子是核壳型的 CdSe/CdS 量子点,这与紫外-可见吸收光谱和荧光光谱得到

的结论是一致的。

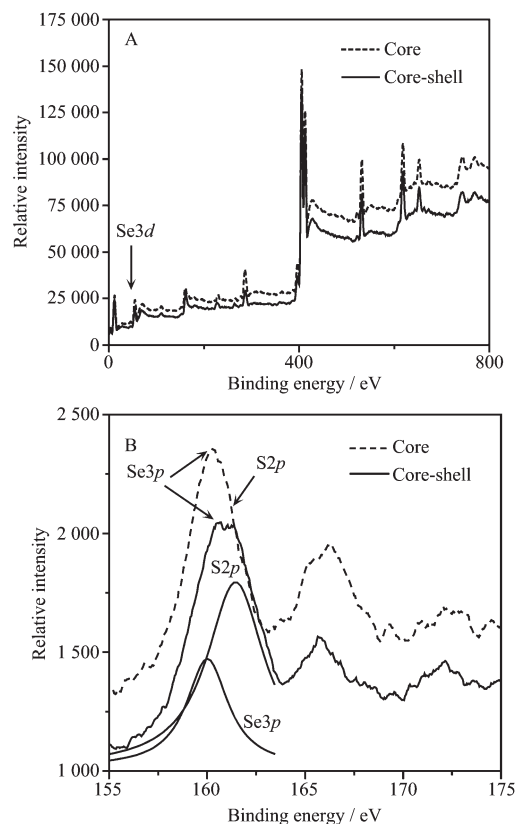


图 6 CdSe 核(虚线)和核壳 CdSe/CdS(实线)量子点的 XPS 谱:(A) 全谱,(B) Se3p 和 S2p 的 XPS 谱

Fig.6 Wide-scan (A) and Se3p and S2p (B) X-ray photoelectron spectra (XPS) of the as-prepared CdSe (dashed line) and CdSe/CdS nanoparticles (solid line)

2.3 柠檬酸配体对稳定 CdSe 量子点的作用

2.3.1 红外光谱(FTIR)研究

为了研究 CdSe 量子点表面的镉离子与柠檬酸的作用方式,用傅立叶变换红外光谱表征了柠檬酸三钠(图 7A)和柠檬酸稳定的 CdSe 量子点(图 7B)。图 7A 中记录的柠檬酸三钠的红外光谱图与标准光谱图一致。图 7A 中,在 1592 和 1420 cm⁻¹, 1397 cm⁻¹ 处的振动峰分别对应羧酸盐(-COOM)的反对称和对称伸缩振动。对于 CdSe 量子点表面的羧酸盐来说,对应的反对称和对称伸缩振动峰分别红移到 1578 和 1389 cm⁻¹, 这表明柠檬酸分子的羧基与量子点表面的 Cd 离子有配位作用。-CH₂-对应的 2 个伸缩振动峰发生蓝移,分别从 2967 和 2922 cm⁻¹ 移动到 2974 和 2927 cm⁻¹;而其对应的面内弯曲振动峰发生红移,从 1440 cm⁻¹ 移动到 1426 cm⁻¹,表明该基团受到配位作用的影响。另外,在图 7A 中,位

于 3452 和 3274 cm^{-1} 处的峰分别指认为 H_2O 和 O-H 的伸缩振动峰,而在图 7B 中,仅在 3425 cm^{-1} 处出现宽的振动峰;在图 7A 中 1306 和 1282 cm^{-1} 处峰认为是 O-H 面内弯曲振动所致,它们也相应地分别红移到 1298 和 1269 cm^{-1} ,并且其振动强度也大大减弱(图 7B);C-O 伸缩振动峰从 1079 cm^{-1} 蓝移到 1084 cm^{-1} 。这些结果显示,柠檬酸分子与量子点表面 Cd 离子间的配位对 O-H 振动的影响要大于对 C-O 振动。因此,红外光谱分析证实柠檬酸分子的羧基和羟基氧原子与量子点表面的 Cd 离子具有较强的配位作用,从而使制备的 CdSe 量子点在溶液中稳定。

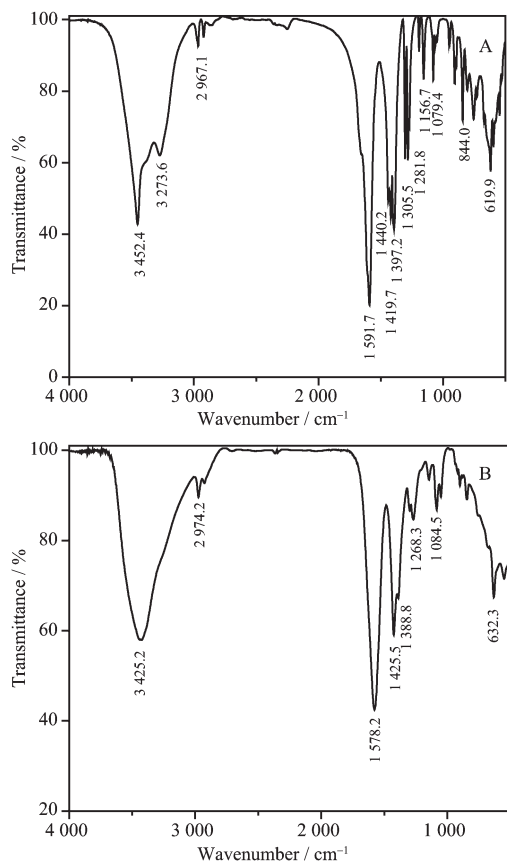


图 7 二水合柠檬酸三钠(A)和柠檬酸三钠稳定的 CdSe 量子点(B)的傅立叶变换红外光谱图

Fig.7 FTIR spectra of trisodium citrate dihydrate (A) and citrate-stabilized CdSe nanoparticles (B)

2.3.2 核磁共振谱(^1H NMR)研究

在红外光谱表征的基础上,进一步用 ^1H NMR 研究了柠檬酸在 CdSe 量子点表面的配位作用。图 8A 和图 8B 分别是柠檬酸三钠和柠檬酸稳定的 CdSe 纳米粒子在 D_2O 中的 ^1H NMR 谱。从图 8A 中可以看出,经氘代后的柠檬酸三钠的 ^1H NMR 谱中

仅出现了亚甲基($-\text{CH}_2-$)所对应的质子峰,该质子峰可以分为 H-a 和 H-b 两组,H-a 的化学位移 δ 为 2.35 和 2.40 ppm,H-b 的 δ 为 2.47 和 2.52 ppm。该结果与柠檬酸三钠的标准 ^1H NMR 谱相一致。在图 8B 柠檬酸稳定的 CdSe 量子点的 ^1H NMR 谱中,两组质子峰发生了明显的位移。H-a 的化学位移 δ 分别为 2.38 和 2.44 ppm,H-a 向低场移动了 0.04 ppm,而 H-b 的化学位移 δ 分别为 2.58 和 2.63 ppm,H-b 向低场移动了 0.11 ppm。与 H-a 相比,H-b 的化学位移 δ 有更大的位移。在柠檬酸稳定的 CdSe 量子点的 ^1H NMR 谱中,柠檬酸分子中的 $-\text{CH}_2-$ 化学位移的显著变化表明该分子对 CdSe 表面 Cd^{2+} 离子有较强的配位作用。结合 FTIR 光谱,可以推断,当柠檬酸分子覆盖到 CdSe 量子点表面时,其羧基和羟基中氧原子将与量子点表面的镉离子配位,进而导致亚甲基附近的电子云密度降低。因此,亚甲基对应质子峰的化学位移移向低场。这些实验结果与红外光谱表征所得到的结论一致,证明了柠檬酸分子与量子点表面镉离子间的配位作用是水溶性 CdSe 量子点溶液稳定的重要原因。

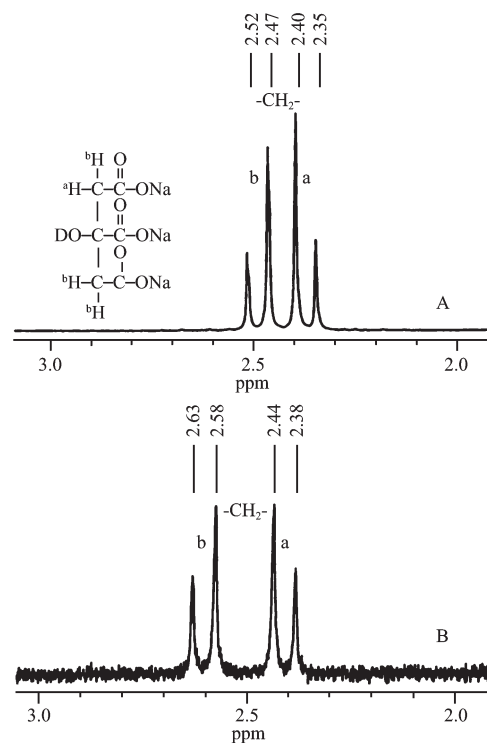


图 8 二柠檬酸三钠(A)和柠檬酸三钠稳定的 CdSe 量子点(B)的 ^1H NMR 谱

Fig.8 ^1H NMR spectra of trisodium citrate (A) and citrate-stabilized CdSe nanoparticles (B) in D_2O

3 结 论

提出了利用柠檬酸作为稳定剂,在水相中合成 CdSe 核和核壳型 CdSe/CdS 量子点的路线。在低于 100 °C 的低温条件下, CdSe 量子点的尺寸随温度升高而增大,相应的最大荧光发射波长发生红移。在 20~95 °C 的温度范围内,合成的 CdSe 量子点平均尺寸的变化范围为 2.0~3.2 nm,相应的荧光发射峰的范围为 500~570 nm。在室温条件下,通过外延生长技术在 CdSe 核的表面形成了一层 CdS 壳,导致核壳结构 CdSe/CdS 量子点的形成。生成的 CdS 壳层有效地钝化了 CdSe 量子点的表面缺陷,减少了无辐射通道,从而使体系的激子发射显著增强。红外光谱和核磁共振谱证实了柠檬酸分子的羧基和羟基氧原子与 CdSe 量子点表面的 Cd 离子发生了配位作用。

参考文献:

- [1] Gaponenko S V. *Optical Properties of Semiconductor Nanocrystals*. Cambridge: Cambridge University Press, **1998**.
- [2] Klein D L, Roth R, Lim A K L, et al. *Nature*, **1997**,**389**:699~701
- [3] Colvin V L, Schlamp M C, Alivisatos A P. *Nature*, **1994**,**370**:354~356
- [4] Zhang H, Cui Z C, Wang Y, et al. *Adv. Mater.*, **2003**,**15**(10):777~780
- [5] Han M Y, Gao X H, Nie S, et al. *Nature Biotechnol.*, **2001**,**19**:631~635
- [6] Bruchez M, Moronne M, Gin P, et al. *Science*, **1998**,**281**:2013~2016
- [7] Peng X, Wickham J, Alivisatos A P. *J. Am. Chem. Soc.*, **1998**,**120**(21):5343~5344
- [8] Murray C B, Norris D J, Bawendi M G. *J. Am. Chem. Soc.*, **1993**,**115**(19):8706~8715
- [9] Talapin D V, Rogach A L, Shevchenko E V, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**,**124**(20):5782~5790
- [10] Rogach A L, Kornowski A, Gao M Y, et al. *J. Phys. Chem. B*, **1999**,**103**(16):3065~3069
- [11] Baumle M, Stamou D, Segura J M, et al. *Langmuir*, **2004**,**20**(10):3828~3831
- [12] Wang Y, Tang Z, Correa-Duarte M A, et al. *J. Phys. Chem. B*, **2004**,**108**(40):15461~15469
- [13] Gaponik N, Talapin D V, Rogach A L, et al. *J. Phys. Chem. B*, **2002**,**106**(29):7177~7185
- [14] Rogach A L, Nagesha D, Ostrander J W, et al. *Chem. Mater.*, **2000**,**12**(9):2676~2685
- [15] QIN Yuan-Bin(秦元斌), YANG Xi(杨曦), YU Jun-Sheng(于俊生). *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2006**,**22**(5):851~855
- [16] Deng D W, Qin Y B, Yu J S, et al. *J. Cryst. Growth*, **2006**,**296**:141~149
- [17] XIE Ying(谢颖), XU Jing-Juan(徐静娟), YU Jun-Sheng(于俊生), et al. *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2004**,**20**(6):663~667
- [18] WANG Xue-Ting(王雪婷), YU Jun-Sheng(于俊生), XIE Ying(谢颖). *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2007**,**23**(7):1185~1193
- [19] Deng D W, Yu J S, Pan Y. *J. Colloid Interface Sci.*, **2006**,**299**:225~232
- [20] Katari J E B, Colvin V L, Alivisatos A P. *J. Phys. Chem.*, **1994**,**98**(15):4109~4117
- [21] Baranov A V, Rakovich Y P, Moore R A, et al. *Phys. Rev. B*, **2003**,**68**(16):165306