

水溶性的 CdSe/CdS/ZnS 量子点的合成及表征

杨芳芳 于俊生* 谢 颖

(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 *L*-半胱氨酸盐(Cys)作为稳定剂,合成了水溶性的双壳结构的 CdSe/CdS/ZnS 半导体量子点。吸收光谱和荧光光谱结果表明,双壳结构的 CdSe/CdS/ZnS 纳米微粒比单一的 CdSe 核纳米粒子和单核壳结构的 CdSe/CdS 纳米粒子具有更优异的发光特性。用透射电子显微镜(TEM)、ED、XRD、XPS 和 FTIR 等方法对 CdSe 核和双壳层的 CdSe/CdS/ZnS 纳米微粒的结构、分散性及形貌分别进行了表征。

关键词: *L*-半胱氨酸; CdSe; CdSe/CdS/ZnS; 量子点

中图分类号: O613.5; O614.24[†]; O614.43[†]

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2008)07-1142-06

Synthesis and Characterization of Water-soluble CdSe/CdS/ZnS Core-shell Quantum Dots

YANG Fang-Fang YU Jun-Sheng* XIE Ying

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

Abstract: The water-soluble CdSe/CdS/ZnS core-shell quantum dots (QDs) have been prepared by using *L*-cysteine as stabilizer in aqueous phase. The optical properties of CdSe core and the influence of shell CdS and two-shelled CdS/ZnS on the CdSe core were studied by UV-Vis absorption and fluorescence spectroscopy. As compared to the CdSe core, the absorption peaks and the maximum emission wavelengths of CdSe/CdS, CdSe/CdS/ZnS core-shell structure showed a slight redshift. The remarkable emission enhancements in intensity were observed with factors of 3.7, 4.5 for CdSe/CdS and CdSe/CdS/ZnS QDs, respectively. TEM, ED and XPS were used to characterize the size, shape and composition of prepared nanoparticles. The results of FTIR show that sulfur and oxygen atom in *L*-cysteine molecules take part in coordination with metal ions on the surface of the nanoparticles. These results disclose that the as prepared CdSe/CdS/ZnS QDs in this report have the superior chemical stability and favorable photoluminescence properties.

Key words: *L*-cysteine; CdSe; CdSe/CdS/ZnS; quantum dots

II-VI族半导体纳米粒子(也称半导体量子点)因其特殊的光学、光化学、电学及非线性光学性质已引起人们的广泛关注,特别是它们在新型光电材料^[1-3]和生物探针^[4,5]方面具有很好的应用前景。先前半导体纳米量子点主要是在非水体系中合成,到目前为止,在有机相中合成量子点已经有了很成熟的

研究,如以三辛基氧化膦(TOPO)为反应溶剂,高温条件下制备 CdSe, CdS 量子点。但是,在有机相中合成的量子点,试剂的毒性大,合成条件苛刻,而且合成的量子点不具有水溶性,难以直接用于生物体系。由于在生物标记以及环境检测方面应用时,要求量子点探针具有水溶性,而使用有机相合成的量

收稿日期:2008-03-27。收修改稿日期:2008-05-11。

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

*通讯联系人。E-mail: jsyu@nju.edu.cn

第一作者:杨芳芳,女,26岁,硕士研究生;研究方向:分子光谱及生物分析化学。

量子点要先经过配体交换转入水相,这不仅增加了操作上的复杂性,而且在从有机相到水相的转移过程中量子点荧光量子产率大大降低,影响了分析的灵敏度。因此,直接合成水溶性的半导体纳米量子点成为研究热点^[6-9]。近年来,尽管水溶性的 CdTe 半导体纳米量子点的制备已经取得了较大的进展,但是,水溶性的 CdSe 量子点的制备仍然存在量子产率低的不足,而 CdSe 量子点的发光区又具有其特殊性,因此这方面的研究仍然受到重要关注。

在生物应用和环境检测中,除了要求量子点具有水溶性和荧光产率高外,还要求量子点光化学稳定好。研究表明,在半导体纳米量子点的核外延生长一层无机纳米壳能形成核壳结构的复合半导体纳米微粒,这种半导体量子点显示出更优越的光学特性^[9],如其荧光量子产率显著提高,稳定性大大增强等。目前,人们研究的核壳结构的纳米微粒多集中在单壳体系,双壳结构纳米微粒的研究较少^[10],本工作用 *L*-半胱氨酸盐 (Cys) 作为稳定剂,先合成 CdSe 核,进而成功合成了水溶性的双壳型结构的 CdSe/CdS/ZnS 半导体纳米微粒。使用吸收和荧光光谱、TEM、XRD 和 XPS 等手段对这种双壳型结构量子点的光学性质、结构、分散性及形貌进行了表征。吸收和荧光光谱研究表明合成的 CdSe/CdS/ZnS 纳米粒子为双壳结构,具有比核 CdSe 纳米粒子和单壳结构的 CdSe/CdS 纳米粒子更优异的荧光特性。FTIR 光谱证实 *L*-半胱氨酸(Cys)分子中的硫原子和氧原子与纳米粒子表面的金属离子形成配位,起到稳定纳米粒子的作用。

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

氯化镉 ($\text{CdCl}_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$), 单质硒, 硼氢化钠 (NaBH_4), *L*-半胱氨酸盐酸盐(Cys), 硫化钠, 醋酸锌, pH=7.4 的 Tris-HCl 缓冲液, 无水乙醇。所用试剂均为分析纯, 使用前未经进一步处理, 实验用水为二次去离子水。吸收光谱用 Shimadzu UV-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; 采用 JEM-200CX 透射电镜(电镜测试时的工作电压为 200 kV, 点分辨率: 0.45 nm 晶格分辨率: 0.2 nm, 放大倍数: 100~330 000)表征纳米微粒的形貌, 并通过电子衍射(ED)来表征纳米微粒的结构; 利用 Rigaku D/MAX-RA 旋转阳极 X 射线衍射仪(XRD, Cu 靶, $\lambda=0.15406$ nm, 12 kW 旋转阳极靶: 60

kV, 200 mA, 测量范围: $0.5^\circ \sim 135^\circ(2\theta)$)表征纳米微粒的晶体结构; 利用 ESCALabMKZ X 射线光电子能谱仪表征纳米微粒中各元素的化学结合状态, 选用 Mg $K\alpha$ 激发源, 采用 C1s 的结合能 284.6 eV 为内标; 采用 IFS66V 真空红外光谱仪表征纳米微粒的表面键合结构。Model pHs-2C 型酸度仪(上海大中分析仪器厂)。

1.2 CdSe 量子点的制备

称取 8.5 mg Se 和 10 mg NaBH_4 加入到 2 mL 无水乙醇, 用 40 °C 的热水浴加热, 在氮气氛围下反应 20 min 左右后, 得到无色的 NaHSe 的醇溶液。

取 114.8 mg *L*-半胱氨酸盐酸盐加入到 0.05 mol·L⁻¹ pH=7.4 的 Tris-HCl 缓冲液中, 搅拌溶解后, 将 2 mL 浓度为 0.02 mol·L⁻¹ 新配制的 CdCl_2 水溶液加入到该溶液中, 使 Cd/Cys 的物质的量的比为 1:3, 通 N_2 气除氧气 30 min。在快速搅拌下滴加制备的 NaHSe 醇溶液, 反应体系立即呈黄色透明。滴毕, 将溶液温度升至 50 °C, 密闭反应器反应 30 min。

1.3 CdSe/CdS/ZnS 量子点的制备

取 6 mL 1.2 mmol·L⁻¹ 的 Na_2S 水溶液, 在快速搅拌下逐滴加入到上步所制的 CdSe 纳米微粒体系中, 将溶液温度控制在 40~50 °C, 滴毕, 密闭反应器反应 1 h, 得到水溶性的 CdSe/CdS 纳米微粒体系。取 3 mL 2.4 mmol·L⁻¹ 的 Na_2S 水溶液和 3 mL 3.2 mmol·L⁻¹ 的 $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 的水溶液, 在快速搅拌下交替滴加到上步所制的水溶性的 CdSe/CdS 纳米微粒体系中, 将溶液温度控制在 40~50 °C, 滴毕, 密闭反应器反应 1 h, 得到水溶性的 CdSe/CdS/ZnS/Cys 纳米微粒体系。用上述方法制备的 CdSe/CdS/ZnS 纳米微粒体系具有很好的稳定性, 在冰箱中可放置 2 个月以上也不发生沉降。

2 结果与讨论

2.1 吸收和荧光光谱研究

图 1(A)为制备过程中 CdSe、CdSe/CdS 形成和最后制得的 CdSe/CdS/ZnS 纳米微粒的紫外-可见吸收光谱。由图 1(A) 可见, CdSe、CdSe/CdS 和 CdSe/CdS/ZnS 纳米量子点的紫外-可见吸收峰分别在 300、309、335 nm 处。与 CdSe 体相材料带隙(1.7 eV, 729 nm)相比^[11], 核 CdSe 纳米量子点的吸收峰蓝移 2.4 eV(429 nm), 显示出明显的量子尺寸效应。由于核 CdSe 纳米微粒表面富镉离子, 因此, 硫离子加入后与之结合外延生长了一个 CdS 覆盖层, 在吸收光

谱中显示了核壳结构纳米微粒 CdSe/CdS 的吸收峰,红移了 9 nm。而又随着 $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 和 Na_2S 水溶液的滴加,在 CdSe/CdS 纳米微粒表面又外延生长了一定尺寸的 ZnS 层,从而得到了双壳结构的纳米微粒 CdSe/CdS/ZnS,其吸收峰红移了 26 nm。随着核量子点外延壳层的生长,更加清楚地显示了纳米微粒的尺寸效应。从图 1(a)中还可以观察到,清晰的光谱变化表明了 CdS 和 ZnS 壳在 CdSe 核表面外延生长,而没有脱离 CdSe 核单独形成 CdS 和 ZnS 纳米团簇,光谱中均未出现 CdS 和 ZnS 纳米团簇的特征吸收峰。

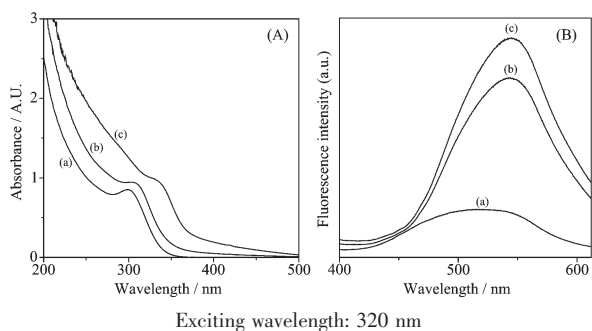


图 1 在 pH=7.4 的 Tris-HCl 缓冲溶液体系中, CdSe (a), CdSe/CdS (b) 和 CdSe/CdS/ZnS (c) 纳米微粒的吸收光谱(A)和荧光光谱(B)

Fig.1 Absorption (A) and fluorescence (B) spectra of CdSe (a), CdSe/CdS (b) and CdSe/CdS/ZnS (c) nanoparticles in Tris-HCl solution with pH value of 7.4

图 1(B)是制备过程中形成核 CdSe,核壳 CdSe/CdS 和双壳层的 CdSe/CdS/ZnS 纳米微粒的荧光光谱。激发波长为 320 nm,激发和发射狭缝均为 5 nm。从图 1(B)中可以看到,核 CdSe 纳米微粒的最大荧光发射波长为 515 nm,相对荧光强度为 162;相同条件下形成的单壳 CdSe/CdS 纳米微粒的荧光峰为 542 nm,相对荧光强度为 600;而相同条件下最终合成的双壳层 CdSe/CdS/ZnS 纳米微粒的荧光发射峰在 545 nm,发射强度则达到 735。与核 CdSe 纳米微粒相比,核壳结构的 CdSe/CdS 和双壳结构的 CdSe/CdS/ZnS 纳米微粒的吸收峰分别红移了 9 和 26 nm,最大发射波长分别红移 27 和 30 nm。核壳结构纳米微粒吸收峰和荧光峰位置红移以及未出现 CdS 和 ZnS 纳米团簇的特征吸收峰,均表明 CdS 和 ZnS 没有脱离 CdSe 核单独成核,而是在 CdSe 核表面外延生长,形成核壳结构的 CdSe/CdS 和 CdSe/CdS/ZnS 纳米量子点。而且随着 CdS 和 ZnS 依次包

裹在 CdSe 核外,有效地限制了对核的激发,消除了非辐射弛豫途径和阻止光化学褪色,使其荧光发射强度得到很大幅度的提高,荧光增强因子分别约为 3.7 和 4.5。最大发射波长从 CdSe 的 515 nm 变化到了 CdSe/CdS/ZnS 的 545 nm,红移了 30 nm,这意味着随核外壳的增加纳米粒子的尺寸在增大。

2.3 透射电子显微镜分析和电子衍射(ED)分析

图 2A 和图 2B 分别是制备过程中 CdSe 核纳米微粒的透射电子显微镜(TEM)和电子衍射(ED)图。从图 2A 可观察到 CdSe 核纳米颗粒呈类球形,分散较均匀,其粒径约为 2~3 nm。从图 2B 可见,对应的电子衍射图主要为衍射环,表明生成的 CdSe 纳米粒子为一种单晶结构,该 CdSe 纳米微粒用于制备核壳型量子点的核材料。

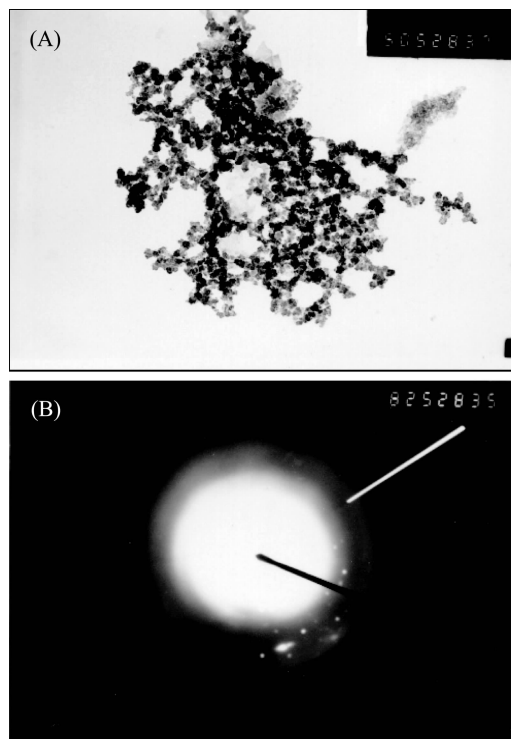


图 2 CdSe 纳米微粒的透射电子显微镜(TEM)图(A) (放大 5 万倍)和电子衍射(ED)图(B)

Fig.2 TEM (Enlarged 5×10^4 times) (A) and ED (B) images of the CdSe nanoparticles

图 3A 和图 3B 分别是制得的双壳型的 CdSe/CdS/ZnS 纳米微粒的透射电子显微镜(TEM)和电子衍射(ED)图。从图 3A 可以观察到 CdSe/CdS/ZnS 纳米微粒也近似呈球形,尺寸约为 6~8 nm,其粒子尺寸既大于核量子点(2~3 nm),也大于大于观察到的单壳型 CdSe/CdS 纳米粒子尺寸(4~5 nm)。这表明通过 CdS 和 ZnS 层依次包裹在 CdSe 核的表面形成了

一种双壳结构的纳米微粒,粒子尺寸均匀。图 3B 进一步表明了所制备的 CdSe/CdS/ZnS 纳米微粒具有较好的立方相结构。

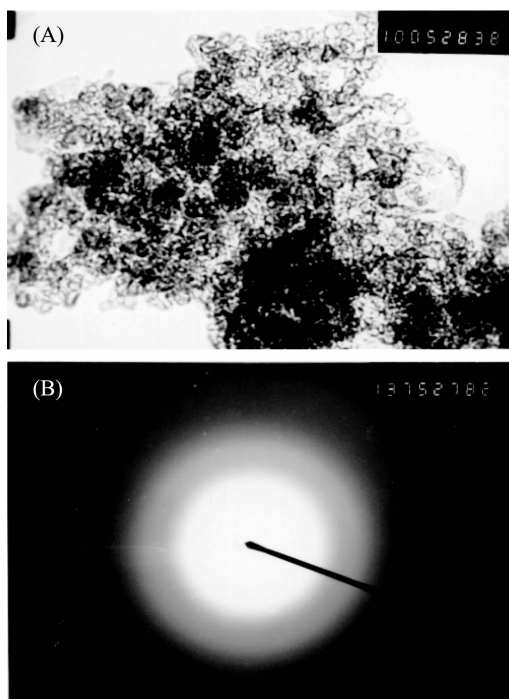


图 3 CdSe/CdS/ZnS 纳米微粒的透射电子显微镜(TEM)图(A)(放大 10 万倍)和电子衍射(ED)图(B)
Fig.3 TEM (Enlarged 1×10^5 times) (A) and ED (B) images of the CdSe/CdS/ZnS/Cys nanoparticles

2.4 X 射线衍射分析

图 4A、4B、为 CdSe 和 CdSe/CdS/ZnS 纳米微粒的 XRD 图。图 4A 中 CdSe 纳米微粒在 2θ 值约为 25.5° 、 42.0° 和 49.6° 处出现 3 个强衍射峰,分别对应于 CdSe 立方晶系的(111)、(220)、(311) 3 个晶面^[6],其相应的晶面间距依次是 0.351 9、0.214 8 和 0.183 3 nm,这表明制备的纳米微粒是一种具有立方晶形的结构。比较图 4A 和 4B 可以发现, CdSe 核和双壳型的 CdSe/CdS/ZnS 纳米微粒的 XRD 图基本一致,这

表明在 CdSe 核外包裹上 CdS 和 ZnS 两层壳后,对于 CdSe 核的晶型没有明显的改变,同时也进一步证实了合成的纳米微粒具有核壳结构。

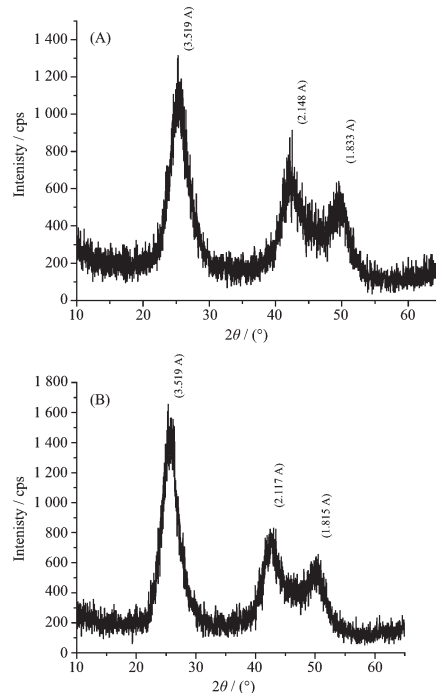
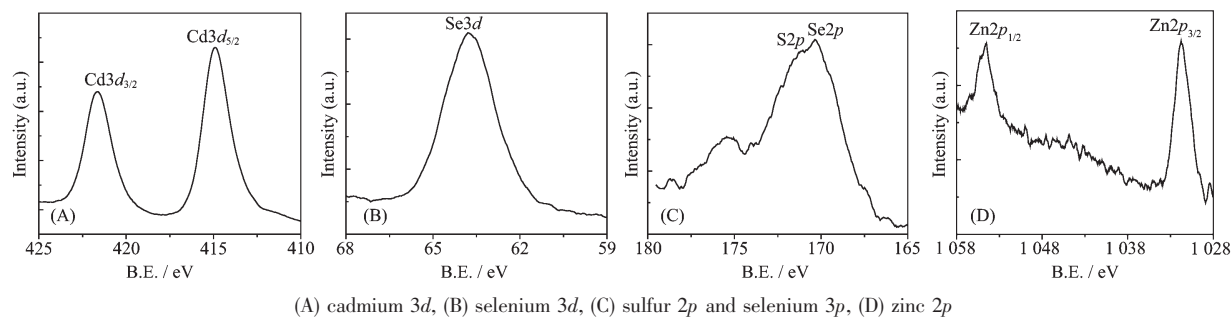


图 4 CdSe(A)和 CdSe/CdS/ZnS(B)纳米微粒的 XRD 图
Fig.4 XRD images of CdSe (A) and CdSe/CdS/ZnS (B) nanoparticles

2.5 X 射线光电子能谱分析(XPS)

图 5A 和图 5B 分别为 CdSe/CdS/ZnS 纳米微粒中 Cd 和 Se 元素的 X 射线光电子能谱(XPS)。在扣除 XPS 仪器参数 10.95 eV 之后,其样品中 Cd $3d_{5/2}$ 电子结合能为 403.95 eV, Cd $3d_{3/2}$ 电子结合能为 410.71 eV, Se $3d$ 电子结合能为 52.85 eV。图 5C 为 CdSe/CdS/ZnS 纳米微粒中 S 元素的 X 射线光电子能谱(XPS)图,测出该样品中电子结合能为 159.4 eV 的峰似乎是 S $2p$ 的,但是由于 Se 和 S 元素有相近的电子结合能范围,因此 Se 元素会干扰 S 元素的



(A) cadmium 3d, (B) selenium 3d, (C) sulfur 2p and selenium 3p, (D) zinc 2p

图 5 CdSe/CdS/ZnS 纳米微粒中 Cd、Se、S 和 Zn 元素的 XPS 谱

Fig.5 X-ray photoelectron spectra of thin cast films of Cys-capped CdSe/CdS/ZnS nanoparticles

检测。而根据文献值可知 $S2p$ 电子结合能范围应在 160.5~169 eV 范围内,所以推测,测出样品中电子结合能为 159.4 eV 的峰实际上是 $Se3p$ 的峰,而在图 5C 中出现的电子结合能为 160.6 eV 处的峰应为 $S2p$ 的峰。图 5D 为 CdSe/CdS/ZnS 纳米微粒中 Zn 元素的 X 射线光电子能谱(XPS)图,其样品中 $Zn2p_{3/2}$ 电子结合能为 1020.8 eV, $Zn2p_{1/2}$ 电子结合能为 1043.9 eV,这与文献值相符合。这些结果证实了纳米微粒 CdSe/CdS/ZnS 的形成。

2.6 红外光谱研究

为了研究 CdSe 和 CdSe/CdS/ZnS 两种纳米微粒表面富镉离子与 L -半胱氨酸盐酸盐的作用机理,分别记录了 L -半胱氨酸盐酸盐(图 6A)、CdSe 纳米微粒(图 6B)和 CdSe/CdS/ZnS 纳米微粒(图 6C)的傅立叶变换红外光谱,实验得到 L -半胱氨酸盐酸盐的红外光谱图与标准光谱图一致^[12]。比较图 6A、图 6B 与图 6C,可以发现,在 CdSe 核和核壳型 CdSe/CdS/ZnS 两种纳米微粒中, L -半胱氨酸的 S-H 键伸缩振动峰(2563 cm^{-1})消失,这表明 L -半胱氨酸是通过巯基的硫原子分别与这两种纳米微粒表面的富镉离

子结合。图 6A 中与 NH_3^+ 有关的红外吸收峰,对称反对称伸缩振动(2886 cm^{-1} 附近),倍频(2001 cm^{-1}),面内弯曲(1572 cm^{-1}),面外弯曲(1522 cm^{-1}),在图 6(B)和 6(C)中都消失了。但在图 6B 中出现了 NH_2 和 C- NH_2 的伸缩振动 (3408 和 1046 cm^{-1})^[13],在图 6D 中也相应出现了 NH_2 和 C- NH_2 的伸缩振动 (3334 和 1050 cm^{-1})。由此可以推断,在这两种纳米微粒中 L -半胱氨酸中的 NH_3^+ 都是以 NH_2 的形式存在的。

在图 6A 中, 1744 cm^{-1} 处的峰是羰基振动峰, 3375 和 1223 cm^{-1} 处的峰分别是 -COOH 中 -OH 的对称伸缩和面内弯曲振动,它们在图 6B 和图 6C 中均未出现。与此相应的是,在图 6B 中出现了 1583 和 1479 cm^{-1} 2 个新的振动峰,在图 6C 中也出现了 1586 和 1483 cm^{-1} 2 个新振动峰。在核和核壳纳米微粒中分别出现的这两对新的振动峰均对应为羧酸盐(-COOM)的反对称和对称振动,故在这两种纳米微粒中, L -半胱氨酸是以羧酸盐的形式存在的。这些结果表明, L -半胱氨酸分子中的硫原子和氧原子与纳米微粒表面的金属离子发生了配位作用,从而使制备的纳米微粒进一步稳定。

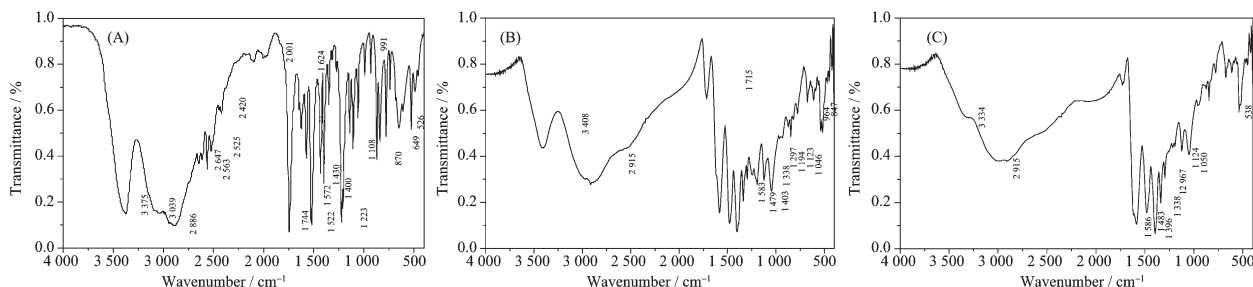


图 6 L -半胱氨酸盐酸盐(A), CdSe/Cys (B)和 CdSe/CdS/ZnS/Cys (C)纳米微粒的傅立叶变换红外光谱

Fig.6 FTIR spectra of the pure Cys (A), CdSe/Cys (B) and CdSe/CdS/ZnS/Cys (C) nanoparticles

3 结 论

用 L -半胱氨酸盐(Cys)作为稳定剂,合成出了水溶性的双壳型结构的 CdSe/CdS/ZnS 纳米量子点体系。与核 CdSe 纳米微粒相比,核壳型的 CdSe/CdS 和 CdSe/CdS/ZnS 纳米微粒的吸收谱分别红移了 9 和 26 nm,荧光峰相应红移了 27 和 30 nm。这些结果表明,CdS 和 ZnS 层壳包裹在 CdSe 核外,未单独成核,壳层的覆盖导致纳米粒子尺寸进一步增大。同时实验发现双壳结构的 CdSe/CdS/ZnS 纳米微粒的荧光强度要明显高于 CdSe 和单核壳结构的 CdSe/CdS 纳米微粒的荧光强度。因此新的双壳结构的半导体纳米微粒 CdSe/CdS/ZnS 具有更为优异的荧光特性。

参考文献:

- [1] Klein D L, Roth R, Lim A K L, et al. *Nature*, **1997**, **389**:699~701
- [2] Colvin V L, Schlamp M C, Alivisatos A P. *Nature*, **1994**, **370**: 354~357
- [3] Henglein A. *Chem. Rev.*, **1991**, **89**:1861~1873
- [4] Chan W C W, Nie S. *Science*, **1998**, **281**:2016~2018
- [5] Bruchez M, Moronne M, Gin P, et al. *Science*, **1998**, **281**: 2013~2016
- [6] Rogach A L, Kornowski A, Gao M Y, et al. *J. Phys. Chem. B*, **1999**, **103**:3065~3069
- [7] 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
- [8] Rogach A L, Nagesha D, Ostrander J W, et al. *Chem. Mater.*,

- 2000,12**:2676~2685
- [9] Wang Y, Tang Z, Kotov N A, et al. *J. Phys. Chem. B*, **2004**, **108**:15461~15469
- [10] Reiss P, Carayon S, Bleuse J, et al. *Synthetic Metals*, **2003**, **139**:649~652
- [11] LIU Shu-Man(刘舒曼), XU Zheng(徐 征), Wageh H, et al. *Spectroscopy and Spectroanalysis (Guangpuxue Yu Guangpu Fenxi)*, **2002,22**:908~911
- [12] *Sadtler Standard Infrared Spectra*. Philadelphia: Sadtler Research Laboratories, Inc. **1963**.21937
- [13] Nakanishi K, Solomon P H. *Infrared Absorption Spectroscopy*. San Francisco: HOLDED-DAY, Inc. Press, **1977**.33~43