

水溶性 CdHgTe 合金量子点的制备与表征

王益林, 童张法, 陆建平, 黎建辉, 周立亚

(广西大学 化学化工学院, 南宁 530004)

摘 要: 以巯基乙酸为稳定剂, 在水溶液中加热 CdCl₂、HgCl₂ 和 NaHTe 的混合物直接合成 CdHgTe 合金量子点. 分别用荧光光谱、红外光谱、X 射线衍射及透射电镜对其光谱性能、表面基团和结构形貌进行了表征. 结果表明, 合金量子点的发射波长在 536 到 688 nm 范围内连续可调, 掺杂后量子点的发射光谱变宽, 半高峰宽为 70~90 nm; CdHgTe 的荧光量子产率介于 1.5%到 6.7%之间; 巯基与 CdHgTe 量子点表面的 Cd²⁺离子发生键合, 而使巯基乙酸结合于量子点表面; 合金量子点具有闪锌矿结构; 量子点分散性好, 形貌呈颗粒状.

关 键 词: 量子点; 荧光; 制备; 表征

中图分类号: O657 文献标识码: A

Synthesis and Characterization of Water-soluble CdHgTe Alloyed Quantum Dots

WANG Yi-Lin, TONG Zhang-Fa, LU Jian-Ping, LI Jian-Hui, ZHOU Li-Ya

(School of Chemistry and Chemical Engineering, Guangxi University, Nanning 530004, China)

Abstract: CdHgTe alloyed quantum dots (QDs) were directly synthesized in aqueous solution by heating a mixture of CdCl₂, HgCl₂ and NaHTe in the presence of thioglycolic acid as stabilizer. The obtained QDs were characterized by fluorescent spectroscopy, fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), X-ray powder diffraction (XRD) and transmission electron microscope (TEM), respectively. The results show that the technique lead to the formation of CdHgTe alloyed QDs with broad fluorescence full-width at half-maximum (70–90 nm), moderate photoluminescence quantum yield (1.5%–6.7%), and a broad emission spectra tunable from 536 nm to 688 nm. The water-soluble alloyed QDs with thioglycolic acid modification for CdHgTe are of zinc-blended crystal structure in a sphere-like shape.

Key words: quantum dots; luminescence; synthesis; characterization

近年来, 量子点因其独特的光谱性质而成为研究热点, 随着制备技术的不断发展, 量子点在光催化^[1]、光电池^[2]及生物标记^[3]等研究领域的应用越来越广泛. 通常可通过改变量子点颗粒的尺寸大小对其光谱性质进行调控. 此外, 掺杂过渡金属离子以改变量子点的组成也是调控量子点荧光性质的有效方法之一, 掺杂 Mn²⁺的 ZnS^[4-5]; 掺杂 Eu²⁺、Cu²⁺、Mn²⁺、Co²⁺等的 CdSe^[6-9]及掺杂 Mn^[10]、Tb^[11]和 Sb^[12]等的 CdS 已有研究报道; 就 CdTe 块材或薄膜而言, 通过掺杂金属元素 Hg^[13]、Zn^[14]、Yb^[15]、Sb^[16]等也能改变其发光性质, 但在 CdTe 量子点中掺杂金属

元素的研究报道较少^[17]. 本工作以巯基乙酸为稳定剂, 采用水相合成法制备掺杂 Hg 元素的水溶性 CdHgTe 合金量子点, 考察颗粒大小及成分对其发射光谱的影响, 并用紫外可见分光光度计、荧光光度计、透射电镜及 X 射线衍射仪等对其性质和结构进行表征.

1 实验部分

1.1 主要试剂

CdCl₂·2.5H₂O(天津市大茂化学试剂厂); 碲粉

收稿日期: 2010-09-29; 收到修改稿日期: 2011-01-12

基金项目: 国家自然科学基金(61066006); 广西大学科研基金(XBZ110359)

National Natural Science Foundation of China (61066006); Scientific Research Foundation of Guangxi University (XBZ110359)

作者简介: 王益林(1968–), 男, 博士研究生. E-mail: ylinwang2002@yahoo.com.cn

通讯作者: 童张法, 教授. E-mail: zhftong@sina.com

(天津市德兰精细化工厂); NaBH_4 (上海精化科技研究所); 巯基乙酸(90%, 上海政翔化学试剂研究所); HgCl_2 (贵州省铜仁汞矿化学试剂厂). 所用试剂为分析纯, 实验用水为去离子水.

1.2 CdHgTe 合金量子点的制备

在 250mL 三口烧瓶中, 首先加入一定体积 0.01 mol/L CdCl_2 溶液, 一定体积汞离子溶液, 并使 2 种溶液的总体积为 100mL, 2 种金属离子总的物质的量为 0.001mol. 然后, 在不断搅拌下加入 0.5mL 巯基乙酸(TGA), 并以 1mol/L NaOH 溶液调节 pH 值至 10.0, 通氮气 30 min 除去溶液中的溶解氧, 在不断搅拌下向上述溶液中加入 1.0mL 1.0mol/L 新制备的 NaHTe 溶液(制备方法见文献[18]), 将此反应液于 100℃ 温度下加热回流, 分别在不同回流时间取样, 即得不同发射波长的量子点.

1.3 量子点的表征

样品用去离子水稀释 20 倍后, 分别用 UV-2102 紫外-可见分光光度计(尤尼科-上海仪器有限公司)和 RF-5301 荧光分光光度计(日本岛津)测定吸收与发射光谱; 以罗丹明 6G(荧光量子产率 95%)为参比, 测定样品的荧光量子产率; 向样品中加 2 倍体积的异丙醇, 离心沉降后的固体物自然干燥后, 用 Nexus-470 型红外光谱分析仪(美国 NICOLET 公司)进行红外分析, 用 D/MAX 2500V 型 X 射线衍射仪(日本理光)进行 X 射线衍射分析, 扫描速度为 6°/min, 扫描范围为 10~70°; 样品的形貌表征在 Hitachi-500 透射电子显微镜(日本日立)上进行, 其加速电压为 100kV.

2 结果与讨论

2.1 量子点大小对光谱性质的影响

通过控制回流时间可制备不同大小的 CdHgTe 量子点. 实验时, 温度控制在 100℃, 汞占金属离子总浓度的 2mol%. 图 1 是回流 10min、1h、3h、5h 和 7h 样品的吸收与荧光光谱. 随着回流时间的延长, 样品的吸收光谱(实线)逐渐红移, 所有样品的第一激子吸收峰都比较宽, 说明量子点大小不均, 波长从 536nm(10min)逐渐红移至 622nm(7h). 根据文献[19]提供的经验公式: $D = 9.8127 \times 10^{-7} \times \lambda^3 - 1.7147 \times 10^{-3} \times \lambda^2 + 1.0064 \times \lambda - 194.8$, (D 为颗粒的直径(单位: nm), λ 为样品的第一激子吸收峰的波长(单位: nm)), 求得 5 个样品的量子点大小依次为 3.1, 3.4, 3.6, 3.7, 3.9nm.

图 1 中的荧光光谱(虚线)表明, 当回流时间从

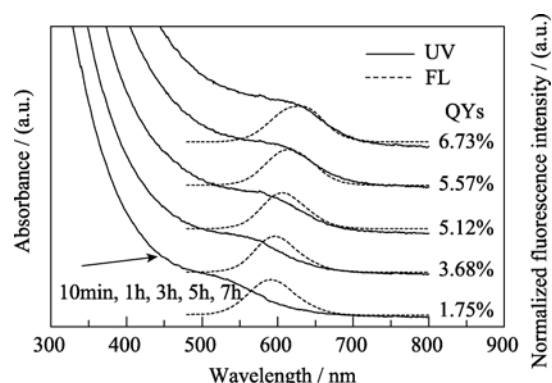


图 1 不同回流时间的 CdHgTe 样品的吸收与荧光光谱
Fig. 1 Absorption and fluorescence spectra of CdHgTe refluxed for different times

100℃, Hg content of 2mol%

10min 逐渐延长到 7h 时, 样品的荧光发射波长从 591nm 红移至 628nm, 与量子点大小随回流时间的延长而增大的变化规律一致; 样品的半高峰宽介于 70~80nm 之间, 半高峰宽比较大, 说明量子点大小分布不均匀, 与吸收光谱反映的规律一致. 另外, 从图 1 中还可以看出, 样品的发光带与吸收带非常靠近, 说明 CdHgTe 合金量子点的荧光源于电子在价带和导带间跃迁的激子发光^[20]. 以罗丹明 6G 为参比(荧光量子产率为 95%), 随着回流时间的延长, 测得样品的荧光量子产率分别为 1.75%、3.68%、5.12%、5.57%和 6.73%, 样品的荧光量子产率逐渐升高. 由于量子点小, 量子点表面存在许多电子陷阱, 陷阱越多, 发光效率越低. 随着反应时间的延长, 量子点逐渐增大, 量子点表面巯基化合物的相对覆盖度也增大, 使得量子点表面的电子陷阱减少, 因而荧光量子产率升高.

2.2 量子点组分对荧光光谱的影响

控制汞的含量制备不同组成的 CdHgTe 合金量子点. 图 2 是汞含量不同的 CdHgTe 量子点在回流

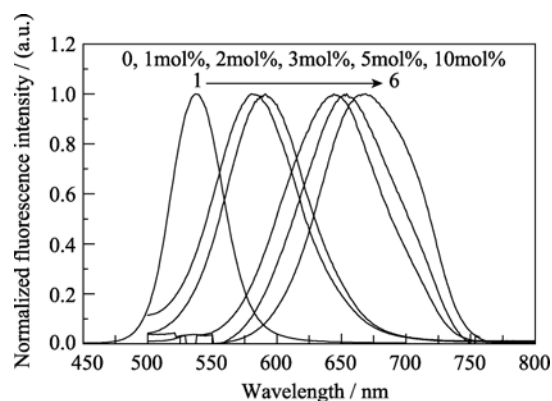


图 2 CdHgTe 量子点组成变化对荧光光谱的影响
Fig. 2 The effect of composition on fluorescence spectra of CdHgTe quantum dots refluxed for 10 min

10 min 时的荧光光谱, 从图中可见, 最大发射波长依次为 537、580、591、640、651 及 668nm. 显然, 汞的掺入使得量子点的发射波长红移, 掺汞越多, 红移程度越大. 文献[20]报道表明, 采用水相法合成以巯基乙酸为稳定剂的 CdTe 量子点时, 需加热回流 2~3d, 才能获得发射波长大于 650nm 的样品, 而本实验只需 10min 即可. 另外, 随着汞含量的升高, 发射光谱的半高峰宽增大, 纯 CdTe 量子点的半高峰宽只有 47nm, 掺汞 1mol% 的 CdHgTe 合金量子点的半高峰宽为 76nm, 而掺汞 10mol% 的 CdHgTe 合金量子点的半高峰宽则为 90nm, 说明汞的掺入使量子点的生长速度加快, 颗粒粒度分布不均一. 对以上 6 个样品分别进行吸收光谱扫描, 纯 CdTe 量子点在 509nm 处有一明显的激子吸收峰, 掺汞 1mol% 和 2mol% 的 CdHgTe 合金量子点在 520 及 536nm 处有激子吸收峰, 但不是很明显, 而掺汞 3mol% 以上的样品则看不到激子吸收峰. 根据文献[19]提供的经验公式, 计算得到纯 CdTe 量子点和掺汞 1mol%、2mol% 的 CdHgTe 量子点的直径分别为 2.6、2.9 及 3.1nm. 经测定, 以上 6 个样品的荧光量子产率分别为 15.9%、1.53%、1.75%、2.64%、3.52% 和 5.07%. 很显然, 汞的掺入使得量子点的发光效率降低.

2.3 结构与形貌表征

用红外光谱对量子点表面的官能团进行分析测试, 具体结果如图 3 所示. 在 3376cm^{-1} 处出现 O-H 吸收峰, 1577cm^{-1} 处出现 C=O 特征吸收峰, 在 2921cm^{-1} 处出现 $-\text{CH}_2-$ 的特征吸收峰, 但在 2560cm^{-1} 处没有出现 S-H 的特征吸收峰^[21], 说明巯基乙酸中的 S-H 键被破坏, 巯基与量子点表面的 Cd^{2+} 离子发生键合, 巯基乙酸已修饰于量子点颗粒的表面, 使其具有良好的水溶性. 图 4 是掺汞 2mol% 且回流 7h 的 CdHgTe 合金量子点的粉末 X 射线衍射图, 图中可见 3 个明显的衍射峰, 与体相 CdTe 材料相比, 样品的衍射峰比较宽, 说明量子点

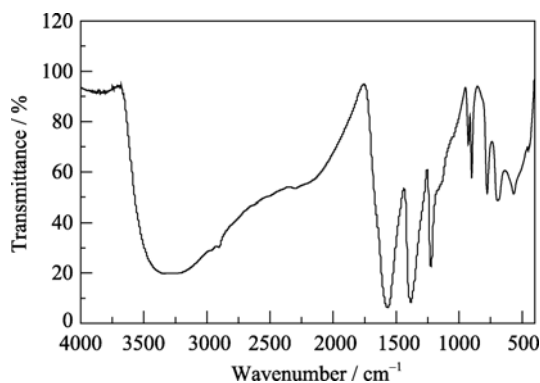


图 3 CdHgTe 量子点的红外光谱图

Fig. 3 FTIR spectrum of CdHgTe quantum dots

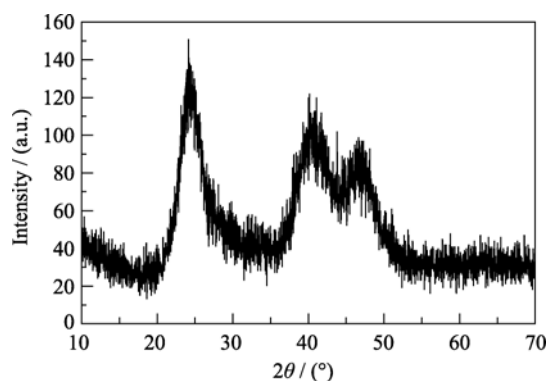


图 4 CdHgTe 样品的 XRD 图谱

Fig. 4 XRD pattern of CdHgTe quantum dots
Hg content of 2mol%, refluxed for 7h

粒径小; 2θ 为 24.535° , 40.589° , 48.037° , 分别对应于 CdTe 立方晶系的(111)、(220)和(311)晶面, 与标准图谱(PDF 65-1046)吻合, 且没有典型纤锌矿结构的衍射数据, 说明所获得的 CdHgTe 合金量子点具有与 CdTe 体相材料相同的立方闪锌矿结构.

图 5 是含汞 2mol% 且回流 5h 的 CdHgTe 样品的透射电镜照片, 可以看出, 样品近似呈球状, 分散均匀, 彼此间无团聚; CdHgTe 量子点形貌规整, 但大小不均一, 平均粒径在 5nm 左右, 这与光谱推算结果基本一致.

3 结论

以巯基乙酸为稳定剂, 采用水相合成法制备掺杂 Hg 元素的水溶性 CdHgTe 合金量子点. XRD 分析表明, CdHgTe 合金量子点具有和体相 CdTe 相同的晶体结构; TEM 分析表明, 量子点近似呈球状, 且分散均匀. 依量子点大小和成分的不同, 量子点的发射波长在 536 到 688 nm 范围内连续可调; 室温下, 不同 CdHgTe 量子点的荧光量子产率介于 1.5% 到 6.7% 之间. 实验表明, 通过控制汞的掺入量, 可快速制备长发射波段的量子点, 但相较于没有掺杂

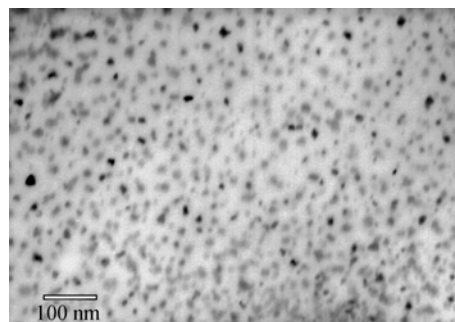


图 5 CdHgTe 量子点的透射电镜照片

Fig. 5 TEM image of CdHgTe quantum dots
Hg content of 2mol%, refluxed for 5h

的 CdTe 量子点而言, 合金量子点的荧光量子产率有所降低. 因此, 需进一步采取表面包覆手段以形成核壳结构, 提高其荧光量子产率, 合成高质量的近红外发射量子点.

参考文献:

- [1] 刘 晔, 向 蓉, 黄 菊, 等(LIU Ye, *et al.*). 碲化镉量子点光催化降解溴化乙锭的研究. 化学学报(Acta Chim. Sinica), 2008, **66**(2): 276–280.
- [2] Krishnan S, Sanjeev G, Pattabi M, *et al.* Effect of electron irradiation on the properties of CdTe/CdS solar cells. *Sor. Energ. Mat. Sol. C*, 2009, **93**(1): 2–5.
- [3] Dong W, Li G, Wang M, *et al.* CdTe QDs-based prostate-specific antigen probe for human prostate cancer cell imaging. *J. Lumin.*, 2009, **129**(9): 926–930.
- [4] Zhang Y, Li Y D. Synthesis and characterization of monodisperse doped zns nanospheres with enhanced thermal stability. *J. Phys. Chem. B*, 2004, **108**(46): 17805–17811.
- [5] Sapra S, Prakash A, Ghangrekar A, *et al.* Emission properties of manganese- doped ZnS nanocrystals. *J. Phys. Chem. B*, 2005, **109**(5): 1663–1668.
- [6] Raola O E, Strouse G F. Synthesis and characterization of Eu-doped cadmium selenide nanocrystals. *Nano. Lett.*, 2002, **2**(12): 1443–1447.
- [7] Meulenberg R W, Hanif K M, Willey T M, *et al.* Structure and composition of Cu-doped CdSe nanocrystals using soft X-ray absorption spectroscopy. *Nano. Lett.*, 2004, **4**(11): 2277–2285.
- [8] Mikulec F V, Kuno M, Bennati M, *et al.* Organometallic synthesis and spectroscopic characterization of manganese-doped CdSe nanocrystals. *J. Am. Chem. Soc.*, 2000, **122**(11): 2532–2540.
- [9] Archer P I, Santangelo S A, Gamelin D R. Direct observation of sp-d exchange interactions in colloidal Mn^{2+} - and Co^{2+} -doped CdSe quantum dots. *Nano. Lett.*, 2007, **7**(4): 1037–1043.
- [10] Liu S M, Liu F Q, Guo H Q, *et al.* Surface states induced photoluminescence from Mn^{2+} doped CdS nanoparticles. *Solid State Commun.*, 2000, **115**(11): 615–618.
- [11] Tiseanu C, Mehra R K, Kho R, *et al.* Comparative study of time-resolved photoluminescence properties of terbium-doped thiosalicylic-capped CdS and ZnS nanocrystals. *J. Phys. Chem. B*, 2003, **107**(44): 12153–12156.
- [12] Zhou S M. Fabrication and optical properties of Sb-doped CdS nanowires. *Mater. Lett.*, 2007, **61**(1): 119–122.
- [13] Liu M, Man BY, Lin XC, *et al.* Effects of pressure on pulsed laser deposition of HgCdTe films. *Mater. Chem. Phys.*, 2008, **108**(3): 274–277.
- [14] Malyk O. P. Charge carrier scattering on the short-range potential of the crystal lattice defects in ZnCdTe, ZnHgSe and ZnHgTe. *Physica B: Condensed Matter*, 2009, **404**(24): 5022–5024.
- [15] Franc J, Horodysky P, Grill R, *et al.* Characterization of optical and electrical properties of CdTe:Yb co-doped with Ge. *J. Cryst. Growth*, 2006, **286**(2): 384–388.
- [16] Shanmugan S, Balaji S, Mutharasu D. Synthesis and characterization of 10% Sb doped CdTe thin films by stacked elemental layer (SEL) method. *Mater. Lett.*, 2009, **63**(14): 1189–1191.
- [17] Qian H F, Dong C Q, Peng J L, *et al.* High-quality and water-soluble near-infrared photoluminescent CdHgTe/CdS quantum dots prepared by adjusting size and composition. *J. Phys. Chem. C*, 2007, **111**(45): 16852–16857.
- [18] Tian J N, Liu R J, Zhao Y C, *et al.* Controllable synthesis and cell-imaging studies on CdTe quantum dots together capped by glutathione and thioglycolic acid. *J. Colloid Interf. Sci.*, 2009, **336**(2): 504–509.
- [19] Yu W W, Qu L H, Guo W Z, *et al.* Experimental determination of the extinction coefficient of CdTe, CdSe, and CdS nanocrystals. *Chem. Mater.*, 2003, **15**(14): 2854–2860.
- [20] Gaponik N L, Talapin D V, Weller H, *et al.* Thiol-capping of CdTe nanocrystals: an alternative to organometallic synthetic routes. *J. Phys. Chem. B*, 2002, **106**(29): 7177–7185.
- [21] Park C, Yoon T H. L-Cysteine-induced photoluminescence enhancement of CdSe/ZnSe quantum dots in aqueous solution. *Colloid Surfaces B*, 2010, **75**(2): 472–477.