

# 功能性 CdTe 纳米晶的合成及 自组装膜的发光性质<sup>①</sup>

郭应臣<sup>②</sup> 贾 凡 谢文思 关晓艳

(南阳师范学院化学与制药工程学院 河南省南阳市卧龙区卧龙路 1638 号 473061)

**摘 要** 以巯基乙酸为稳定剂和修饰剂,采用湿化学法合成了功能性 CdTe 纳米晶;用 X 射线衍射(XRD)、选区电子衍射(SAED)和高分辨透射电镜(HRTEM)表征其粒度和形貌,制得的 CdTe 为立方单晶,近似呈球形,分散性较好,粒径约 40—70nm;通过 CdTe 纳米晶与阳离子聚电解质聚二烯丙基二甲基氯化铵(PDDA)之间的静电相互作用,在石英基片表面通过静电自组装方法制备了多层 CdTe 纳米晶薄膜,以荧光分光光度计、UV-Vis 和场发射扫描电子显微镜(SEM)测试手段对所得的 CdTe 纳米晶薄膜进行了表征;结果表明:所得 CdTe-PDDA 复合膜组装有序,分布均匀,该复合膜的荧光强度随着组装层数的增加而呈线性增强,具有良好的光致发光性,在 554nm 附近有绿色荧光发射。

**关键词** 功能性;CdTe 纳米晶;自组装膜;光致发光

**中图分类号**:O611.4;O657.61

**文献标识码**:A

**文章编号**:1004-8138(2009)05-1082-05

## 1 引言

半导体纳米晶也称量子点,由于其独特的物理和化学特性已逐渐引起人们的重视<sup>[1-3]</sup>。量子点具有荧光发射波长随尺寸改变连续可调,光化学稳定性和生物兼容性好等诸多优良性质而被广泛应用于生物标识(尤其是荧光细胞标记)、荧光显示、光电器件、光电发光器件、生物传感器等<sup>[4,5]</sup>。但直接利用纳米晶进行标记过程复杂,检测灵敏度低。自组装膜(SAMs)是近年来发展起来的新型有机/无机超薄膜,是分子通过化学键或弱相互作用自发吸附在固/液或气/固界面而形成的热力学稳定和能量最低的有序膜。将纳米微粒或功能分子组装成稳定性优良的薄膜甚至器件,实现薄膜结构的分子水平上的控制及薄膜的功能化,进而从分子水平上研究自组装膜的光电性能<sup>[6-8]</sup>。通过静电自组装方法将纳米晶组装在具有较大比表面积的器件上形成致密的纳米晶薄膜,既能增强荧光强度,又能够确保与更多的待标记细胞进行结合,从而极大的提高检测灵敏度<sup>[9]</sup>。由于 CdTe 纳米晶的水溶性差,并且无法与生物大分子作用,需要对其表面进行功能化修饰,解决其水溶性和与生物相容性问题<sup>[10]</sup>,通过组装纳米晶薄膜,研究其薄膜的荧光强度问题。本工作采用水相法,以巯基乙酸作为稳定剂及修饰剂,从而合成出水溶性与生物相容性好的 CdTe 纳米晶,然后通过静电自组装法,在石英基片上将带正电荷的聚二烯丙基二甲基氯化铵(PDDA)与带负电荷的 CdTe-SCH<sub>2</sub>COO<sup>-</sup> 纳米晶层层组装成 LB 膜,并对其粒度、形貌、及自组装膜的光谱性能进行了研究。

① 河南省自然科学基金资助项目(No. 0611023700);河南省教育厅基金资助项目(No. 2006150019);南阳师范学院 STP 项目(nynu200744)

② 联系人,电话:(0371)63513540;E-mail:gycguo@yahoo.com.cn

作者简介:郭应臣(1955—),男,河南省舞钢市人,教授,主要从事功能配合物及纳米材料研究工作。

收稿日期:2009-03-13;接受日期:2009-03-23

## 2 实验部分

### 2.1 试剂与仪器

聚二烯丙基二甲基氯化铵(PDDA,质量分数 20%,平均分子量 200,000—350,000);巯基乙酸;氯化镉、碲粉、硼氢化钠等试剂均为分析纯;实验用水为二次蒸馏水。

85-2 型恒温磁力搅拌器(上海司乐仪器有限公司);pHS-3C 精密酸度计(上海精密科学仪器有限公司);Lambda 650S 型固体紫外分光光度计(美国 PE 公司);X'Pert Pro MPD 型 X 射线粉末衍射仪(荷兰帕纳科公司);JEM 2100 型高分辨透射电子显微镜(日本电子株式会社);JSM-6700F/INCA-ENERGY 场发射扫描电子显微镜(日本电子株式会社),加速电压 0.5—30kV,放大倍数  $\times(100-650,000)$ ,分辨率 1.5nm(1.5kV)/2.2nm(1kV);CARY Eclipse 型荧光分光光度计(美国瓦里安公司),通过样品激发波长的测定,除特别说明外,均选择 335nm 为激发波长,光电倍增管的负高压选为 600V,狭缝宽度为 5.0nm,扫描速度为  $1200.00\text{nm} \cdot \text{min}^{-1}$  的条件下测定。

### 2.2 NaHTe 溶液的制备

参照文献[11]的方法制备:往小玻璃瓶中通入氮气除氧 3min,然后依次加入小磁力搅拌子、0.076g  $\text{NaBH}_4$  和 10mL 二次蒸馏水,并轻轻振荡小瓶,完全溶解后加入 0.128g Te 粉。立即盖上塞子,塞子上扎一放气针管,置于磁力搅拌器上,在 4℃ 下恒温搅拌反应 2h,使黑色碲粉全部反应,离心分离得无色透明溶液,即  $0.10\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$  NaHTe 溶液。

### 2.3 功能性 CdTe 纳米晶的制备

在 1L 三颈烧瓶中注入 960.0mL 二次蒸馏水,通入氮气,加入 0.139g 巯基乙酸作稳定剂,然后在磁力搅拌下缓慢滴加 5.0mL  $0.1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$  的  $\text{CdCl}_2$  溶液,用  $1.0\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$  的 NaOH 调 pH 为 9.00—10.00,加入  $0.10\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$  的 NaHTe 溶液 2.0mL,在室温下搅拌反应 2h,然后在 80—90℃ 水浴中磁力搅拌反应 1.0h,得淡橘黄色透明 CdTe 纳米溶胶。反应前驱体液各组分浓度比为:  $C(\text{Cd}^{2+}):C(\text{Te}^{2-}):C(\text{HSCH}_2\text{COOH})=1:0.4:3$ 。用旋转蒸发仪浓缩溶胶,根据颗粒在不同极性溶液中的溶解度不同,加入一定量丙酮,即有微粒沉淀析出,离心分离并经数次洗涤后,在真空干燥箱中干燥,得桔红色水溶性的 CdTe 纳米晶粉体。一部分样品用于多晶粉末 XRD 的检测,一部分重新溶于二次蒸馏水中得光学透明的溶胶,用于光学测试。

### 2.4 CdTe 纳米晶多层膜的静电自组装

石英基片的预处理:先用去污粉清洗石英基片表面,用去离子水冲洗干净,再置于 70℃ 铬酸洗液中 30min,取出后用去离子水冲洗,放入 50℃ 5%氢氧化钠溶液中浸泡 15 min,用二次蒸馏水冲洗干净,  $\text{N}_2$  吹干,备用。

CdTe 纳米粒子与聚阳离子电解质(PDDA)的多层自组装:(1)基片浸入  $20.0\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$  的 PDDA 水溶液中约 5min;(2)用二次蒸馏水淋洗,  $\text{N}_2$  吹干;(3)基片浸入  $0.5\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$  的 CdTe 纳米粒子的分散相中约 5min;(4)重复步骤(2)。重复步骤(1)—(4)可得到 CdTe 纳米粒子与聚阳离子电解质交替的多层膜。测定多层膜的紫外和荧光吸收光谱。

## 3 结果与讨论

### 3.1 CdTe 纳米粒子的物相分析

图 1 所示为 CdTe 纳米颗粒的 XRD 衍射图。从图中可以看出,在  $2\theta$  值为 23.7°,39.3°,46.5° 处出现 3 个宽的衍射峰,分别对应于 CdTe(JCPDS No. 89-3053)立方晶系的(1 1 1)、(2 2 0)、(3 1 1) 3 个晶面<sup>[12]</sup>,其晶面间距分别为 0.3754nm,0.2243nm,0.1937nm。衍射峰展宽,表明 CdTe 颗粒的

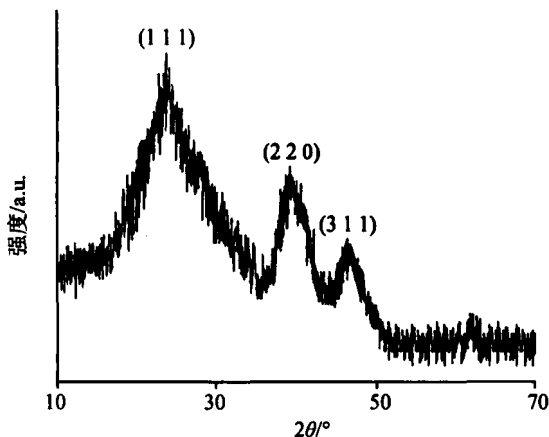


图 1 CdTe 纳米晶 XRD 图

粒径是比较小,达到纳米级尺寸。

### 3.2 CdTe 纳米粒子的高分辨透射电镜和选区电子衍射

图 2(a)是 CdTe 纳米微粒透射电镜照片,从图 2 可以清晰地看出,合成的 CdTe 纳米微粒分散性较好,粒子近似呈球形,其粒子尺寸大约为 40—70nm。CdTe 纳米颗粒的选区电子衍射(SAED)如图 2(b)所示,选区电子衍射花样为大量规则衍射斑点,表明所制备的颗粒为单晶,正方形点阵衍射斑点表明该纳米晶为立方晶系,可以指标化为立方(闪锌矿)结构 CdTe 的(1 1 1),(2 2 0),(3 1 1),这和 X 射线衍射的结果相一致。

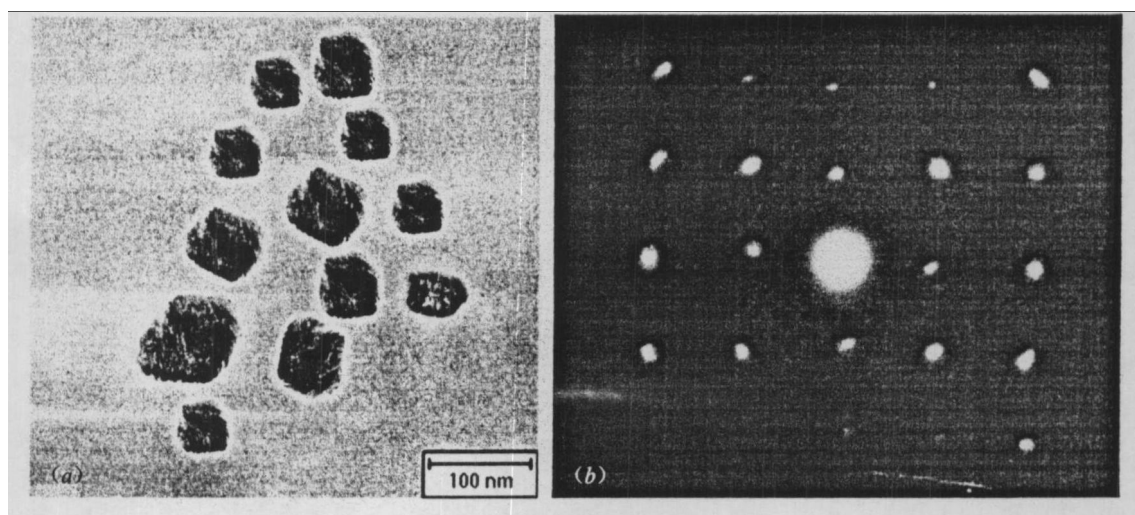


图 2 CdTe 的 TEM(a)和 SAED(b)照片

从 CdTe 纳米颗粒的高分辨透射电镜(HRTEM)照片(如图 3)可以测量出所得到的晶面的面间距大约为 0.36nm,与 X 射线衍射的结果中 CdTe 纳米粒子(1 1 1)晶面的数值相一致。

### 3.3 CdTe 纳米晶自组装膜的扫描电镜

图 4 给出了组装 6 层 CdTe-SCH<sub>2</sub>COO<sup>-</sup> 纳米粒子自组装膜的表面形貌 SEM 图。从图上可以明显看出,CdTe-SCH<sub>2</sub>COO<sup>-</sup> 纳米晶在基底表面呈较均匀的分布,自组装膜表面比较平整,并且没有明显的团聚现象,粒径大约在 50—80nm 之间,组装后的粒子粒径略有增大,这与透射电镜结果相吻合。表明 CdTe-SCH<sub>2</sub>COO<sup>-</sup> 纳米晶在石英基片与 PDPA 通过静电成功自组装。

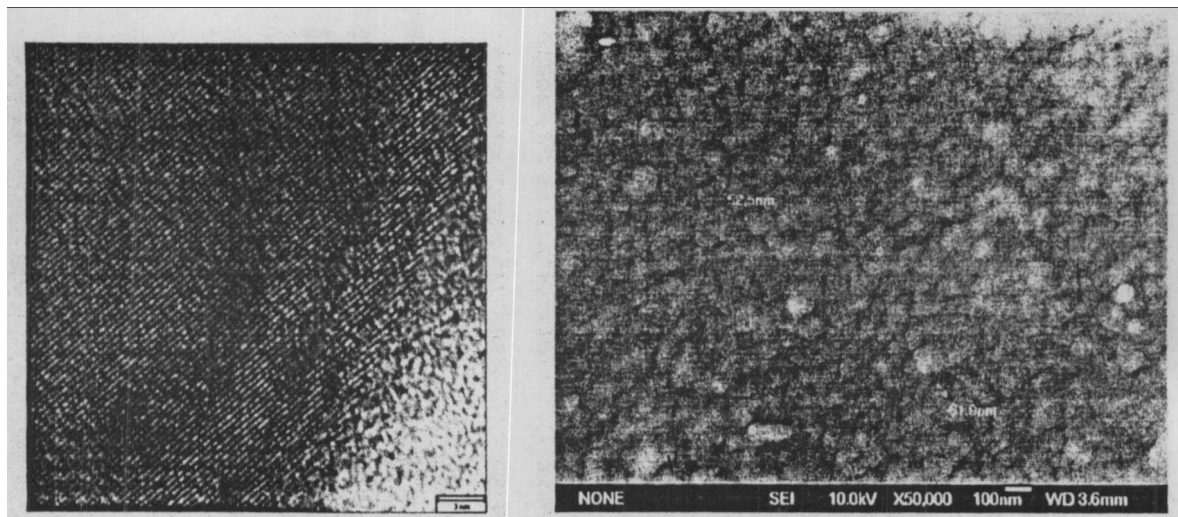


图 3 CdTe 纳米粒子的高分辨透射电镜图

图 4 第 6 层 CdTe 自组装膜的扫描电镜照片

### 3.4 CdTe 纳米晶自组装膜的紫外-可见吸收光谱

图 5 为 CdTe 纳米晶不同层组装膜的紫外-可见吸收光谱图(插图为 425nm 处吸光度与组装层数的关系)。由图 5 可以看出,CdTe 第 3 层自组装复合膜(CdTe-PDDA)的吸收带边为 520 nm,吸收肩峰出现在 425nm 处,随着自组装复合膜层数的增加,吸收肩峰并未移动,但吸收强度增大(见图中插图),而吸收带边略向长波移动,到第 15 层吸收带边移到 529nm,红移了 9nm。这是 CdTe 颗粒经层层自组装后,粒径略增大而表现出的量子尺寸效应,也进一步说明自组装膜的成功组装。

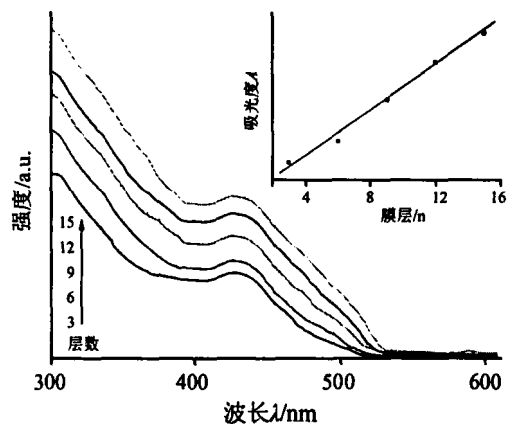


图 5 CdTe 纳米晶自组装膜的紫外-可见吸收光谱图,插图为 425nm 处吸光度与组装层数之间的关系

### 3.5 CdTe 纳米晶自组装膜的荧光光谱

图 6 是水溶性 CdTe 纳米晶自组装膜的荧光吸收光谱,激发波长为  $\lambda_{ex}=335\text{nm}$ ,发射波长  $\lambda_{em}=554\text{nm}$ (插图为 CdTe 自组装膜荧光发射强度与组装层数的关系)。从图中可以看出,所得 CdTe 纳米晶量子点薄膜具有良好的荧光发光性能,其荧光发射峰的位置与液相 CdTe 量子点的荧光发射峰位置相一致,这说明在石英基片表面上将 CdTe 量子点与聚电解质(PDDA)组装成纳米晶薄膜后不会影响 CdTe 量子点的荧光性能。随着 CdTe 纳米晶自组装层数的增加,所得复合膜(CdTe- $\text{CH}_2\text{COO}^-/\text{PDDA}$ )的荧光发射峰的位置没有明显变化,但其荧光强度随着组装层数的增加而逐渐增强,呈线性关系(见图中插图)。这表明聚电解质 PDDA 和 CdTe 纳米晶之间有很好的结合性,实现了 CdTe 纳米晶通过 PDDA 在石英基片上的层层静电自组装。从 CdTe 纳米晶自组装复合膜的荧光发射光谱看该复合膜能发出绿色荧光。

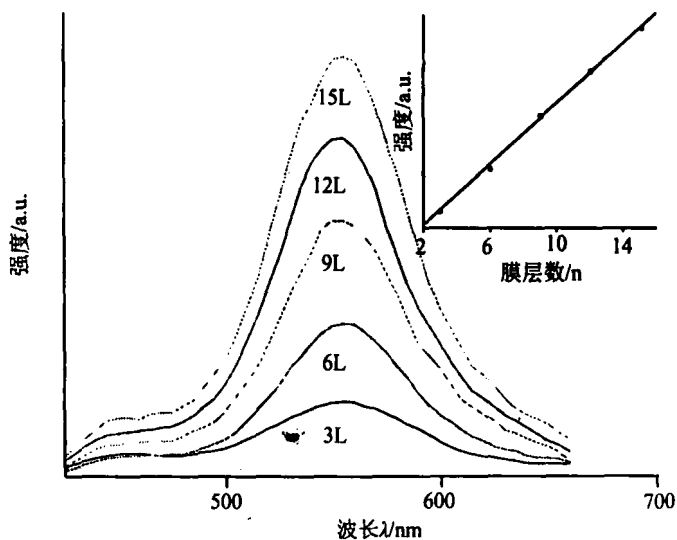


图 6 . CdTe 纳米晶自组装膜的荧光发射光谱

## 参考文献

- [1] Zhang B, Mu J, Li X Q. Linear Assemblies of Aged CdS Particles and Cationic Porphyrin in Multilayer Films[J]. *Applied Surface Science*, 2006, 252(15): 4990—4994.
- [2] Love J C, Urbach A R, Prentiss M G. Three-Dimensional Self-Assembly of Metallic Rods with Submicron Diameters Using Magnetic Interactions[J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2003, 125(42): 12696—12697.
- [3] 石鹏. 水溶性 CdTe 纳米晶的制备和发光性质的研究[J]. *光谱实验室*, 2008, 25(3): 390—393.
- [4] Mamedova N N, Kotov N A, Rogach A L et al. Albumin-CdTe Nanoparticle Bioconjugates, Preparation, Structure, and Interunit Energy Transfer with Antenna Effect[J]. *Nano Letters*, 2001, 1(6): 281—286.
- [5] Wang S P, Mamedova N N, Kotov N A. Antigen/Antibody Immunocomplex from CdTe Nanoparticle Bioconjugates[J]. *Nano*

*Letters*, 2002, 2(8): 817—822.

- [6] 郭应臣, 卓立宏, 黄群增等. 功能性 CdSe 纳米晶的合成及自组装膜光致发光[J]. *无机化学学报*, 2008, 24(8): 1316—1319.
- [7] Li Xiangqing, Gao Xubin, Mu Jin *et al.* A New Type of Self-Assembly Film of Water-Soluble Porphyrin Alternating CdSe Nanoparticles[J]. *Materials Letters*, 2005, 59(1): 53—55.
- [8] 范强, 周群, 李艳等. 金属纳米粒子自组装多层结构的光谱特征[J]. *光谱实验室*, 2006, 23(5): 933—935.
- [9] 何菲, 孙向英, 刘斌. 桑色素修饰金纳米粒子自组装膜的制备及其性能研究[J]. *光谱学与光谱分析*, 2007, 27(10): 2102—2106.
- [10] 郭应臣, 卓立宏, 乔占平. 表面修饰 CdS 和 (CdS)ZnS 纳米晶的性能研[J]. *化学研究与应用*, 2007, 19(1): 37—41.
- [11] Klayman D L, Griffin T S. Reaction of Selenium with Sodium Boro-Hydrdride in Protic Solvents[J]. *J Am Chem Soc.*, 1973, 95(1): 197—199.
- [12] 秦元斌, 杨曦, 于俊生. 巯基乙胺稳定的水溶性 CdTe 纳米粒子的合成与表征[J]. *无机化学学报*, 2006, 22(5): 851—855.

## Preparation and Optical Properties of Functionalized CdTe Nanocrystals and Self-Assembled Films

GUO Ying-Chen JIA Fan XIE Wen-Si GUAN Xiao-Yan

(College of Chemistry and Pharmacy Engineering, Nanyang Normal University, Nanyang, Henan 473061, P. R. China)

**Abstract** CdTe, a functionalized nanocrystal was synthesized with thioglycollic acid as a stabilizer by a wet chemical method. The particle size and morphology were characterized by XRD, SAED and high resolution transmission electron microscope (HRTEM). The prepared CdTe nanocrystal was globular shape with the particle diameter between 40nm to 70nm. The related CdTe-CH<sub>2</sub>COO<sup>-</sup>/PDDA complex pellicle was synthesized by static self-assembled. The film forming process was observed by UV—Vis absorption spectra, fluorescence emission spectra and SEM. The complex film has good photoluminescence ability and has an green fluorescence-emission at 554nm. The fluorescence intensity of the film linearly increased while the number of layers increased.

**Key words** Functionalized Performance; CdTe Nanocrystal; Self-Assembled Monolayer; Photoluminescence

### 2010 年《光谱实验室》征订启事

2010 年《光谱实验室》, 双月刊, 16 开, 每册 320 页, 单月 25 日出版, 每份年订价为 300 元(1—6 期), 零售价为: 50 元/本。

欲订阅的读者请到当地邮电局(所)办理订阅手续, 邮发代号为 82-863。错过时间者, 可直接通过电子邮件(发到 gpcsys@263.net)与本编辑部联系订阅。

《光谱实验室》编辑部