

利用水相合成的 CdTe 纳米晶构建超晶格结构研究

——纳米晶聚集体的调控*

王春雷¹ 杨柏^{1**} 李冬妹² 李敏杰¹ 韩坤¹ 张俊虎¹

(¹ 吉林大学超分子结构与材料重点实验室 长春 130012)

(² 吉林大学超硬材料重点实验室 长春 130012)

摘要 用巯基丙酸作稳定剂,在水溶液中制备了 CdTe 纳米晶.通过加入 Cd²⁺、聚丙烯酸(PAA)以及长期放置分别得到了 CdTe 纳米晶的聚集体,改变 Cd²⁺ 浓度或 PAA 加入量可以调控聚集体的尺寸.过量的 Cd²⁺ 加速了聚集体的形成,通过与纳米晶表面羧酸根的静电相互作用, Cd²⁺ 成为连接不同 CdTe 纳米晶的“桥梁”. PAA 链上大量的羧基与 CdTe 纳米晶有较强的配位相互作用,可以诱导纳米晶聚集.新制 CdTe 纳米晶在长期放置时,表面的羧基与 Cd²⁺ 的相互作用导致纳米晶逐渐聚集.在聚集过程中纳米晶表面结构得到改善,并引起荧光增强.这些结果表明通过控制各种聚集条件,可以得到不同尺寸的聚集体.

关键词 CdTe, 纳米晶, 聚集体

近年来,随着胶体化学的发展,纳米晶的制备工艺日益完善,人们已经可以制备出单分散的纳米晶^[1,2].利用这些纳米晶构建的超晶格结构展示出与其单元结构不同的光、电性质^[3,4],为人们制造新型光、电器件开辟了道路^[5].由于量子尺寸效应的存在,由纳米微粒尺寸主导的荧光性质已成为半导体纳米晶最具吸引力的特点之一^[1,2].用发光半导体纳米晶构建超晶格结构,不仅微粒本身具有荧光性质,特殊的结构将对纳米微粒的光、电性质产生重要影响^[4].具有超晶格结构的发光纳米晶将潜在应用于光电信息存储材料及能量转化材料.

水相合成的半导体纳米晶具有成本低、污染小、易批量生产等优势,受到了广泛的重视^[2,6].在以前的工作中,我们利用 CdTe 纳米晶表面的羧基官能团进行了一系列的复合及组装^[6-10].我们用层状组装技术,通过静电相互作用在硅片上交替沉积聚二烯丙基二甲基氯化铵(PDAC)和 CdTe 纳米晶,制备了 CdTe 纳米晶与 PDAC 的自组装沉积膜^[6].此外还通过反应型表面活性剂将 CdTe 纳米晶转移到有机相中,再与聚合物单体进行本体聚合实现了 CdTe 纳米晶与聚合物的复合^[9,10].虽然 CdTe 纳米晶表面的羧基官能团为实现其功能化提供了机会,但由于缺乏构建超晶格结构的驱动

力等原因,针对水相法合成的纳米晶构建超晶格结构的研究甚少.本文中利用表面羧基官能团,通过静电相互作用、配位相互作用,设计制备了 CdTe 纳米晶的聚集体,通过控制 Cd²⁺、PAA 的加入量来调控聚集体的尺寸,有望在水相中构建出 CdTe 纳米晶的超晶格结构.

1 实验部分

1.1 原料

3-巯基丙酸(MPA)、聚丙烯酸(PAA)、Te 粉、NaBH₄ 均为分析纯试剂,从 Aldrich 公司购买. CdCl₂ 为分析纯,沈阳试剂一厂生产.

1.2 仪器

岛津 UV-3100 型紫外-可见光谱仪.岛津 RF-5301 PC 荧光光谱仪. JEOL-2010 型透射电镜(TEM),操作电压为 200 kV. HP-1090-II 高效液相色谱仪(HPLC). KQ-100 型超声波清洗器,超声电功率为 100 W.

1.3 样品的制备

1.3.1 CdTe 纳米晶的制备 利用已报道过的方法,通过 NaBH₄ 还原 Te 粉制备出 NaHTe,将 NaHTe 加入 Cd²⁺ 以及巯基丙酸的混合溶液中制备出 CdTe 前驱体溶液^[6].前驱体溶液无荧光,通过热处理使纳米晶晶化产生荧光^[2].通过回流控

* 2004-05-08 收稿,2004-08-25 修稿;国家重大基础研究课题(项目号 2002CB613401)和国家自然科学基金(基金号 90401020)资助项目;

** 通讯联系人, E-mail: yangbai@jlu.edu.cn

制纳米晶的粒径,回流时间越长纳米晶的粒径越大,从而得到荧光颜色从绿至红的 CdTe 纳米晶^[2,6].测 TEM 时将 CdTe 溶液滴到电镜铜网的芳华膜上,风干后反复滴几次进行测试.

1.3.2 Cd^{2+} 及 PAA 含量不同的纳米晶溶液的配制 分别配制浓度为 2.6×10^{-5} 、 5.2×10^{-5} 、 1.95×10^{-4} 、 2.6×10^{-4} 、 5.2×10^{-4} 、 6.5×10^{-4} 、 1.17×10^{-3} 、 1.3×10^{-3} mol/L 的 CdCl_2 溶液,搅拌下将 10 mL CdCl_2 溶液(空白样品用去离子水)加入 10 mL CdTe 溶液中.配制羧基浓度为 0.1 mol/L 的 PAA ($M_w = 4.5 \times 10^5$) 水溶液,用 NaOH 溶液调 pH 至 9.0.搅拌下,将 3 mL PAA 溶液加入 100 mL CdTe 溶液中.

2 结果与讨论

2.1 Cd^{2+} 的影响

对巯基丙酸稳定的 CdTe 纳米晶进行了表征,TEM 表明 CdTe 纳米晶为具有晶体结构的球形微粒,绿、黄、橙、红 4 种荧光颜色纳米晶的粒径分别为 2.8 nm、3.3 nm、3.6 nm、4.0 nm,粒径分布在约为 15%^[10,11].粉末 X 射线衍射及选区电子衍射表明 CdTe 纳米晶具有立方闪锌矿结构^[10,11].

在 CdTe 纳米晶溶液中加入不同浓度的 Cd^{2+} ,都会使溶液由黄绿色变成黄橙色. Cd^{2+} 浓度较大时,溶液中马上出现肉眼可见的沉淀颗粒. Cd^{2+} 浓度较小时,尽管无宏观沉淀出现,但 HPLC (图 1) 仍然发现有 CdTe 纳米晶的聚集体,并能分离粒径或者分子量不同的纳米晶.CdTe 纳米晶以不同聚集形式存在时,其分子量也不同.当 CdTe 纳米晶以孤立形式存在时,分子量相对较小,洗脱时间长^[12-14];以聚集形式存在时,分子量大,洗脱时间短^[12-14],因此用 HPLC 检测 CdTe 纳米晶的存在及其存在形式.图 1(a)~(d) 分别是新制 CdTe 溶液以及加入 2.6×10^{-5} 、 5.2×10^{-5} 、 1.95×10^{-4} mol/L 的 Cd^{2+} 时溶液的 HPLC 变化情况.新制溶液中 CdTe 纳米晶大多以孤立形式存在,其洗脱时间较长.由图 1(b)~(d) 可以看出随着 Cd^{2+} 浓度的增加,CdTe 纳米晶由孤立形式向聚集形式转化.图 2(a) 从下到上分别是加入空白、 2.6×10^{-4} 、 5.2×10^{-4} 、 6.5×10^{-4} 、 1.17×10^{-3} 、 1.3×10^{-3} mol/L 的 Cd^{2+} 时溶液的紫外吸收光谱,图 2(b) 是荧光峰位及峰值荧光强度随 Cd^{2+} 浓度变化的情况.可以看到加入 Cd^{2+} 时,紫外光谱中 543 nm 的激子峰(以下称紫外吸收峰)位置不变,但溶液荧光强度

增加,荧光峰位红移.

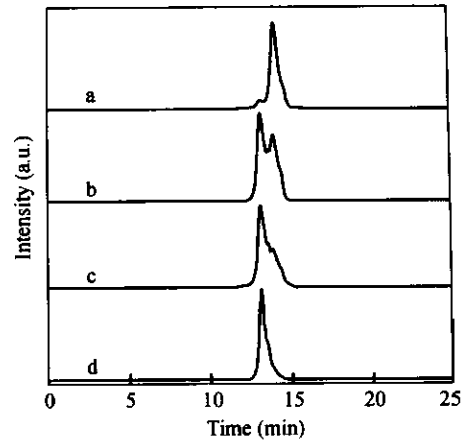


Fig. 1 HPLC of CdTe nanocrystals freshly prepared (a), and adding different concentration of Cd^{2+} (b)~(d)

From top to bottom, the adding concentration of Cd^{2+} is 0, 2.6×10^{-5} , 5.2×10^{-5} , 1.95×10^{-4} mol/L, respectively.

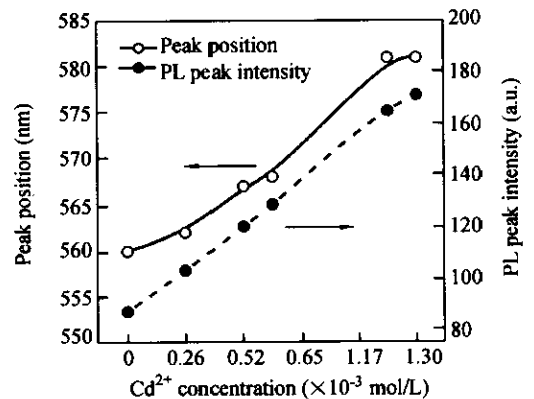
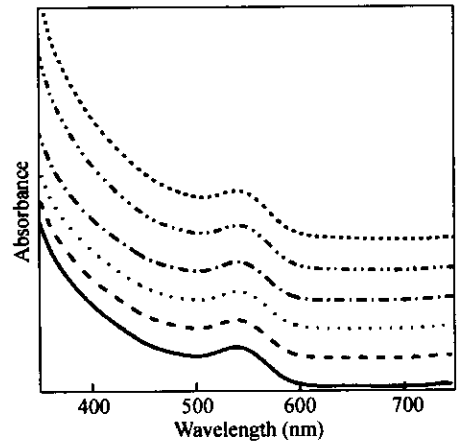


Fig. 2 (a) UV-Vis absorption spectra of CdTe nanocrystals treated by adding different concentration of Cd^{2+}

From bottom to top, the adding concentration of Cd^{2+} is 0, 2.6×10^{-4} , 5.2×10^{-4} , 6.5×10^{-4} , 1.17×10^{-3} , 1.3×10^{-3} mol/L, respectively. (b) The photoluminescence (PL) peak intensity and position of CdTe nanocrystals versus concentration of Cd^{2+} . The excitation wavelength is fixed at 400 nm.

紫外与荧光光谱的变化反映了聚集的机理在

碱性合成的条件下, CdTe 纳米晶表面羧基与 Cd^{2+} 的相互作用主要体现为静电相互作用^[8]. Cd^{2+} 可与两个羧酸根阴离子结合, 当这两个羧酸根属于不同的微粒时, CdTe 微粒就以 Cd^{2+} 为桥梁发生聚集. 聚集体中微粒间配位的机会大大增加, 可以更好的填补表面的缺陷, 引起荧光强度的增加. 聚集的微粒间偶极-偶极相互作用引起了表面状态发生变化, 导致荧光峰位红移^[15]. 紫外吸收不变表明这种红移不是由微粒本身尺寸变化引起的^[16], 那么这种聚集体只能是通过微粒表面的相互作用形成. 在考察其它离子对聚集的影响时发现, 一价离子(如 Na^+ 、 K^+)不能使 CdTe 纳米晶聚集; 而三价离子(如 Al^{3+})带有较多的正电荷, 与羧酸根作用力大, 可以更有效的诱导 CdTe 纳米晶聚集, 因此用量很少就可以使 CdTe 纳米晶聚集. 表 1 为新制 CdTe 纳米晶中加入等体积的不同离子时荧光光谱的变化情况(空白样加入等体积的去离子水). 可以看到浓度相同时, Al^{3+} 引起的荧光峰红移量更大一些, 而要引起相同的红移量时, 需要更大浓度的 Cd^{2+} , 进一步证实了上述桥连聚集机理.

Table 1 PL peak position of CdTe nanocrystals when treat with different cation

Concentration (mol/L)	0	$[\text{Cd}^{2+}]$ 5×10^{-4}	$[\text{Cd}^{2+}]$ 1×10^{-3}	$[\text{Al}^{3+}]$ 5×10^{-4}
Photoluminescence peak position (nm)	548	558	570	571

2.2 加入 PAA 的影响

PAA 分子带有大量的羧基, 选择 PAA 检验羧基对纳米晶聚集的影响. 图 3 是在 CdTe 纳米晶中加入 PAA 后的 TEM 照片, 溶液中出现了尺寸为 100 nm 左右的聚集体, 从放大照片(图 3 b)可看出聚集体由直径为几个纳米的小微粒组成, 小微粒与单一的 CdTe 纳米晶的尺寸一致. 改变 PAA 的加入量, 聚集体的尺寸也随之变化. 大体来说, PAA 加入较少时, 形成的聚集体尺寸大; 加入多时, 聚集体尺寸小. 由于 CdTe 纳米晶表面的 Cd^{2+} 与羧基存在相互作用, 一个 CdTe 纳米晶与 PAA 链上几个羧基作用可形成线团状结构; 大量的 CdTe 纳米晶与 PAA 作用就形成了 TEM 照片中(图 3)的聚集体. PAA 加入较少时, CdTe 相对较多, PAA 链上的 CdTe 就多, 形成的聚集体尺寸也大. 反之, PAA 加入较多时形成的聚集体尺寸小. 这就是说, 若想得到某一尺寸的聚集体, 可以通过

控制 PAA 的量实现.

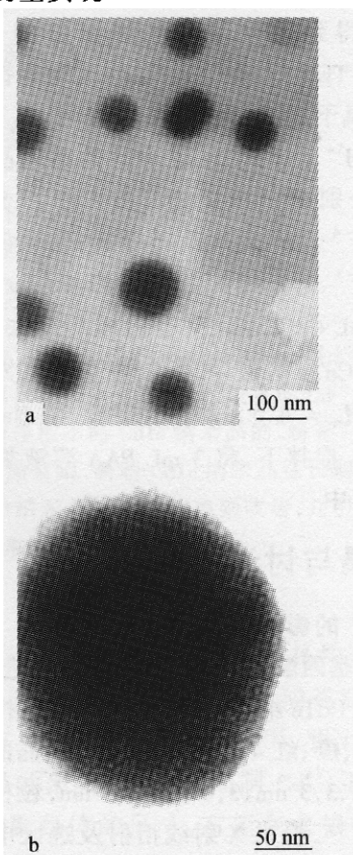


Fig. 3 TEM images of CdTe nanocrystals in the presence of PAA (a), and the amplified images (b)

The concentration of carboxyl groups from PAA in the solution is 3×10^{-3} mol/L.

图 4 是加 PAA 前后 CdTe 纳米晶的紫外与荧光光谱的变化. 紫外吸收不变说明 CdTe 纳米晶本身的尺寸没有变化. 荧光增加说明 PAA 更好的修饰了微粒的表面^[11], 但 PAA 没有引起荧光峰红

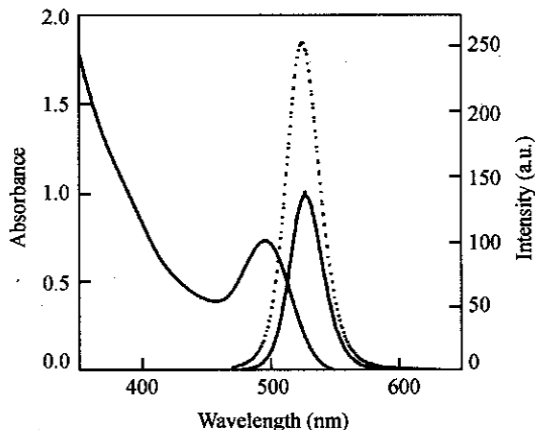


Fig. 4 Normalized UV-Vis absorption and fluorescence spectra of aqueous CdTe nanocrystals before (solid), and after (dash) the addition of PAA

移,这与 Cd^{2+} 对溶液荧光的影响截然不同.由于在 PAA 包裹 CdTe 形成的聚集体中, CdTe 微粒被 PAA 长链隔离,微粒间的偶极-偶极相互作用较小,因此由偶极-偶极相互作用引起荧光峰红移的现象不会出现^[15].

在 CdTe 纳米晶中先加入 PAA 再加入 Cd^{2+} 时不出现沉淀,说明 PAA 对 CdTe 起到很好的稳定作用.由于 PAA 上羧基以羧酸形式存在,它与 CdTe 的相互作用主要体现为配位相互作用, PAA 链上的大量羧基与 CdTe 有较强的作用力.另外 PAA 使溶液中羧基数量大大增加,当加入相同量的 Cd^{2+} 时(与未加 PAA 的 CdTe 溶液相比), Cd^{2+} 诱导 CdTe 聚集的倾向要小的多.

2.3 放置的影响

新制的 CdTe 纳米晶经过长期放置同样可以得到聚集体.从 HPLC 上可以看到新制样品大部分以孤立形式存在(图 5a),而经放置的样品以聚集形式存在(图 5b).图 6(a)和(b)是相应的 TEM 照片.由图 5 和图 6 还可以看出在表征纳米晶存在形式以及粒径分布等方面, HPLC 具有与 TEM 相同的作用,因此本文用 HPLC 作为表征的主要手段.

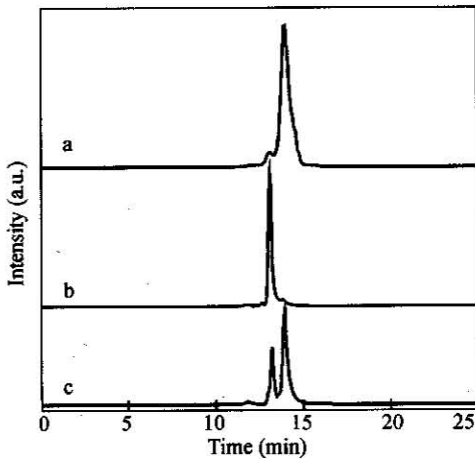


Fig. 5 HPLC of CdTe nanocrystals freshly prepared (a), stored for half a year (b), and stored sample after 15 min ultrasonic treatment (c)

对放置半年的样品进行超声时,样品的存在形式变化较大(图 5c).从洗脱时间以及流出峰强度的变化情况可知超声后聚集形式 CdTe 的数量减少,孤立形式 CdTe 增多.图 7 是放置半年的样品在超声前后的紫外与荧光光谱变化情况.紫外吸收曲线是重合的,说明超声不能改变纳米晶的尺寸.从荧光光谱可以看出超声之后荧光强度减

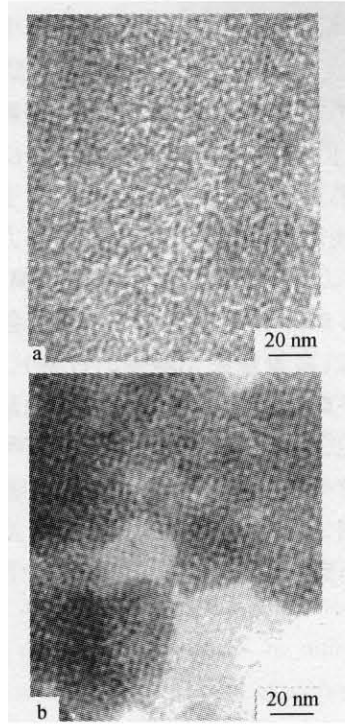


Fig. 6 Transmission electron microscopy (TEM) images of freshly prepared CdTe nanocrystals (a), and CdTe nanocrystals stored for half a year (b)

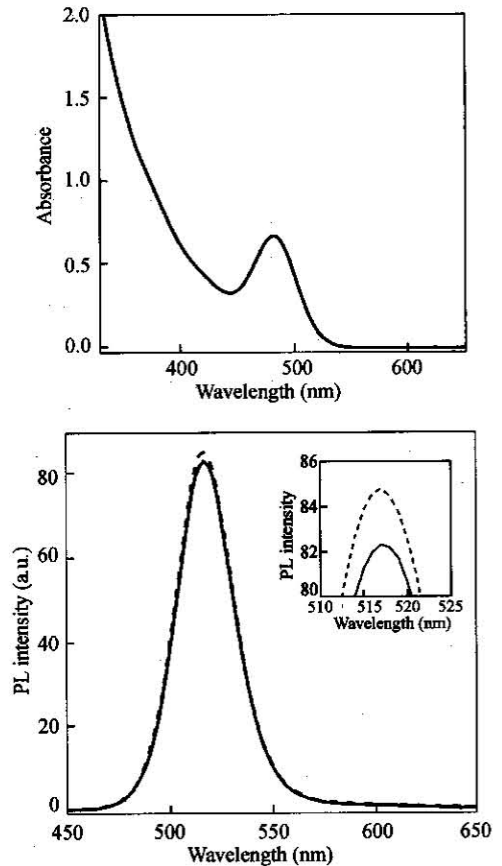


Fig. 7 Normalized UV-Vis absorption spectra (a), and fluorescence spectra (b) of aqueous CdTe nanocrystals before (dash), and after (solid) ultrasonic treatment. Inset: Amplified fluorescence spectra of CdTe solution before (dash) and after (solid) ultrasonic treatment

弱. 由于水相合成的特点决定了溶液中含有过量的 Cd^{2+} 以及巯基羧酸, 它们同样起到了桥梁作用, 只不过由于数量不多, 诱导聚集需要较长的时间. 根据我们前面所述的聚集机理, 长期放置时 CdTe 纳米晶逐渐聚集并趋于平衡. 由于聚集体中 CdTe 微粒接触程度不同, 存在的作用力大小也不同, 超声可以使一些作用力较弱的聚集体被破坏, 变成孤立形式. 超声过程是解聚的过程也是荧光减弱的过程 (聚集是荧光增强的过程). 另外, 我们不排除超声时微粒表面的巯基分子脱落导致荧光降低的可能, 但超声后样品的荧光仍明显强于新制样品的荧光, 说明聚集对荧光的改善起到了非常大的作用, 因此超声后荧光降低主要由聚集形式的变化引起. 上述结果很好地解释了新制备的

纳米晶在放置一段时间后荧光为什么会增强, 虽然有人认为这是溶液中游离态的 Cd^{2+} 与巯基分子进一步修饰了 CdTe 纳米晶表面的结果^[16], 但我们认为这种变化还与 CdTe 纳米晶在溶液中存在形式的变化密切相关.

综上所述, 本文考察了 CdTe 纳米晶在水溶液中的聚集及聚集机理. 加入 Cd^{2+} 或 PAA 可以诱导 CdTe 纳米晶形成聚集体, 改变 Cd^{2+} 浓度或 PAA 加入量可调控聚集体的尺寸. 进一步考察了放置对 CdTe 纳米晶存在形式的影响, 放置时微粒间羧基与 Cd^{2+} 的相互作用引起 CdTe 纳米晶的聚集. 这些结果对水相中构建 CdTe 纳米晶的超晶格结构具有重要的意义, 同时也为进一步探索水相纳米材料的稳定性提供了参考.

REFERENCES

- 1 Qu L H, Peng X G. *J Am Chem Soc*, 2002, 124: 2049 ~ 2055
- 2 Zhang H, Wang L P, Xiong H M, Hu L H, Yang B, Li W. *Adv Mater*, 2003, 15: 1712 ~ 1715
- 3 Andres R P, Bielefeld J D, Henderson J I, James D B, Kolagunta V R, Kubiak C P, Mahoney W J, Osfchin R G. *Science*, 1996, 273: 1690 ~ 1693
- 4 Talapin D V, Shevchenko E V, Kornowski A, Gaponik N, Haase M, Rogach L, Weller H. *Adv Mater*, 2001, 13: 1868 ~ 1871
- 5 Andres R P, Bein T, Dorogi M, Feng S, Henderson J I, Kubiak C P, Mahoney W, Osfchin R G, Reifengerger R. *Science*, 1996, 272: 1323 ~ 1325
- 6 Zhang H, Yang B. *Thin Solid Films*, 2002, 418: 169 ~ 174
- 7 Zhang H, Yang B, Wang R B, Zhang G, Hou X L, Wu L X. *J Colloid and Interface Sci*, 2002, 247: 361 ~ 365
- 8 Zhang H, Zhou Z, Liu K. *J Mater Chem*, 2003, 13: 1356 ~ 1361
- 9 Zhang H, Cui Z C, Wang Y, Zhang K, Ji X L, Lü C L, Yang B, Gao M Y. *Adv Mater*, 2003, 15: 777 ~ 780
- 10 Zhang Hao (张皓), Lu Guang (陆广), Ji Xiulei (纪秀磊), Li Zhe (李哲), Yang Bai (杨柏). *Chem J of Chin Univ (高等学校化学学报)*, 2003, 24 (1): 178 ~ 180
- 11 Zhang H, Zhou Z, Yang B, Gao M Y. *J Phys Chem B*, 2003, 107: 8 ~ 13
- 12 Fischer Ch H, Weller H, Katsikas L, Henglein A. *Langmuir*, 1989, 5: 429 ~ 432
- 13 Sivamohan R, Takahashi H, Kasuya A, Tohji K, Tsunekawa S, Ito S, Jeyadevan B. *NanoStructured Materials*, 1999, 12: 89 ~ 94
- 14 Song Y, Jimenez V, McKirney C, Donkers R, Murray R W. *Anal Chem*, 2003, 75: 5088 ~ 5096
- 15 Döllefeld H, Weller H, Eychmüller A. *Nano Lett*, 2001, 1: 267 ~ 269
- 16 Gao M Y, Kirstein S, Möhwald H, Rogach A L, Kornowski A, Eychmüller A, Weller H. *J Phys Chem B*, 1998, 102: 8360 ~ 8363

THE FIRST STEP OF PREPARING SUPPERLATTICE WITH AQUEOUS CdTe NANOCRYSTALS

—THE CONTROLLED AGGREGATION OF NANOCRYSTALS

WANG Chunlei¹, YANG Bai¹, LI Dongmei², LI Minjie¹, HAN Kun¹, ZHANG Junhu¹

(¹ Key Lab for Supramolecular Structure & Materials, Jilin University, Changchun 130012)

(² State Key Lab of Super Hard Materials, Jilin University, Changchun 130012)

Abstract Water-soluble CdTe nanocrystals were prepared in the presence of 3-mercaptopropionic acid (MPA). By adding additional Cd²⁺ or poly (acrylic-acid) (PAA) to the solution, aggregates of CdTe nanocrystals were obtained, and their size varied with the amount of Cd²⁺ or PAA. Cd²⁺ or PAA have an important effect on the aggregation process of CdTe. Additional Cd²⁺ can accelerate the formates of aggregates by linking with carboxyl on different CdTe particles, while PAA also acts as a linker between CdTe particles. When the freshly prepared nanocrystal solutions were stored for a long time, the interaction between the carboxyl and Cd²⁺ on different particles would lead to the formation of CdTe aggregation. The aggregation process was also a process of surface passivation which led to the dramatical increase of photoluminecence intensity. These results showed that the size of the aggregates could be controlled by adjusting various conditions of aggregation.

Key words CdTe, Nanocrystal, Aggregation