

水溶胶 CdSe/CdS 核/壳结构纳米晶制备及光学性质的研究

滕 枫, 唐爱伟, 高银浩, 梁春军, 徐 征, 王永生

北京交通大学光电子技术研究所, 信息存储、显示与材料部级开放实验室, 北京 100044

摘 要 以巯基乙酸为稳定剂在水溶液中合成了水溶胶 CdSe/CdS 核/壳结构的量子点, 利用 X 射线粉末衍射(XRD)和 X 射线光电子能谱(XPS)对量子点结构进行了表征; 并对化学组成和尺寸分布进行了研究。通过紫外-可见吸收光谱、激发光谱与发射光谱研究了它们的发光特性。

主题词 II-VI族半导体; 量子点; 水溶胶

中图分类号: TN304.2

文献标识码: A

文章编号: 1000-0593(2005)05-0651-04

半导体纳米粒子, 尤其是 II-VI 族半导体纳米粒子是近年来的研究热点。半导体纳米粒子也称为半导体量子点(Quantum Dots, 简称 QDs), 由于其尺寸比较小, 在几个到十几纳米大小, 所以会产生许多体材料所不具备的物理和化学性质, 如量子尺寸效应、介电限域效应、表面效应等, 使它在光电子功能器件和生物医学等方面具有广阔的应用前景, 因此也成为广大科学工作者关注的热点^[1]。

纳米颗粒与体材料相比, 具有非常大的比表面积, 致使纳米材料相对的稳定性比较差, 同时大的比表面积对纳米颗粒的发光性质也有很大的影响, 通常, 表面态都是发光猝灭中心, 因此用无机或有机分子对量子点进行包敷, 制备成壳层结构^[2-11], 以此来消除由于表面缺陷而引起的表面上大量的无辐射复合中心, 从而可以提高量子点的荧光量子产率, 以及增强发光稳定性。通常, 利用有机包覆层不能很好的钝化量子点的表面, 而无机包覆层则能很好的起到钝化作用^[2]。用 CdS 包覆 CdSe 量子点以后, 其带边荧光增强, 荧光量子产率明显提高。近年来已经研究的核壳结构体系, 如 CdSe/ZnS^[5], CdSe/ZnSe^[6], CdSe/CdS^[2, 7, 8], CdS/ZnS^[9], CdS/HgS^[10], CdS/HgS/CdS^[11]等均证实了选择合适的修饰层能明显提高量子点的发光效率。

通常的半导体纳米晶体是在有机溶剂环境下合成的, 比如 Murray 等人在有机溶剂 TOP/TOPO 体系中合成了分散均匀的表面包覆着有机分子 TOPO 的 CdE(E=S, Se, Te) 半导体纳米晶^[12]。由于所使用的有机溶剂大部分是有毒和不稳定的, 所以利用有机溶剂制备量子点不环保, 此外, 有机溶剂中制备的量子点也不适合用于生物体系中的应用。因此在水相中合成半导体量子点具有重要的使用价值及环保意义。我们主要以巯基乙酸作为稳定剂, 在水溶液中合成了水

溶胶 CdSe 量子点, 然后在它的表面上又生长了一层宽带隙的 CdS, 制备出 CdSe/CdS 核/壳结构的量子点。并对它们的发光性质以及化学组成进行了研究。

1 实 验

1.1 试剂和仪器

实验中所用的化学试剂包括 Na₂SO₃, Se 粉, 巯基乙酸(RSH), Cd(CH₃COO)₂·2H₂O, Na₂S·9H₂O 和 NaOH, 均为分析纯, 实验中用水为实验室自制的去离子水, 纯度为 18 MΩ·cm⁻¹。

紫外-可见吸收光谱利用岛津 UV-3101PC 型吸收光谱仪测量的, 激发和发射光谱测试由 SPEX 公司的 Fluorolog-3 型荧光光谱仪进行测量的, X 射线粉末衍射谱所用仪器为 Philips APD-10 X 射线衍射仪(X-ray 源为 Cu K_α 线, 波长为 0.154 178 nm)。X 射线光电子能谱测试仪器是英国 VG 公司生产的 MK II 型光电子能谱仪, 用 Al K_α 单色 X 射线作为激发源。所有测试均是在室温下进行的。

1.2 量子点制备

水溶胶 CdSe/CdS 核/壳结构量子点的合成分为两个步骤进行, 首先合成水溶性 CdSe 量子点, 然后再在其外面生长一层 CdS。

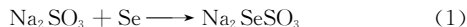
1.2.1 水溶性 CdSe 量子点是采用文献的方法合成的^[13]

首先合成 Na₂SeSO₃, 步骤是: 首先配备摩尔浓度为 1.2 mol·L⁻¹ 的 Na₂SO₃ 水溶液 20 mL, 加入 0.015 mol 的硒粉, 然后在水浴锅中缓慢加热至 70~80 °C, 同时利用磁力搅拌器搅拌, 使硒粉充分溶解, 反应一定时间后, 就可以得到淡黄色的透明 Na₂SeSO₃ 溶液。反应式为:

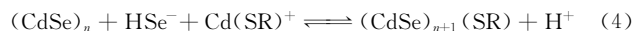
收稿日期: 2004-12-29, 修订日期: 2005-04-20

基金项目: 国家重点基础研究发展计划("973"计划)(2003CB314707); 国家自然科学基金(NSFC): (90301004, 10434030, 60406005); 北京市科技新星计划(2004B10)资助项目

作者简介: 滕 枫, 1969 年生, 北京交通大学光电子技术研究所教师



称取 0.022 5 mol $\text{Cd}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 与 200 mL 去离子配成溶液, 再加入 1 mL 巯基乙酸, NaOH 溶液调节混合液的 pH 值在 10~11 之间, 同时用氮气保护。把前面配置的 Na_2SeSO_3 溶液快速加入到混合液中, 再缓慢加热至 100 $^\circ\text{C}$, 回流足够时间后, 停止加热, 自然冷却到室温后停止通氮气, 就得到略显红色的溶胶。反应式如下(其中(3)式是成核过程, (4)式是晶粒长大过程):



1.2.2 核/壳结构量子点的合成

前面得到的溶胶一搅拌几分钟, 并加热到 40~50 $^\circ\text{C}$ 后, 在搅拌的同时, 慢慢交替加入 0.05 mol \cdot mL⁻¹ Na_2S 溶液和 0.02 mol \cdot mL⁻¹ 的醋酸镉溶液, 控制 CdS 与 CdSe 最终的摩尔比为 4:1, 将溶液回流足够时间, 确保 CdSe/CdS 纳米晶的生长。最后在高速离心机中将沉淀分离出来, 就得到橙红色的 CdSe/CdS 核/壳结构的量子点。

2 结果与讨论

图 1 和图 2 分别是 CdSe/CdS 核/壳结构量子点以及在制备该结构量子点前一步得到的 CdSe 量子点的 X 射线衍射谱(XRD)。图 1 中的 3 个最强的衍射峰的位置分别是 $2\theta =$

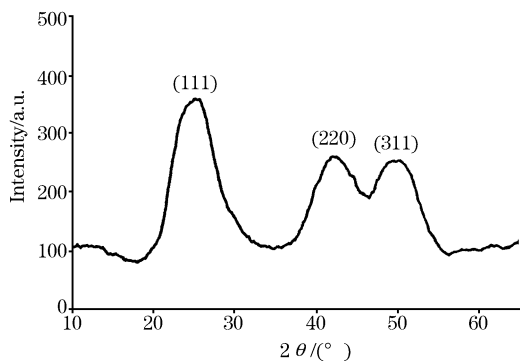


Fig. 1 XRD patterns of CdSe/CdS core/shell nanoparticles

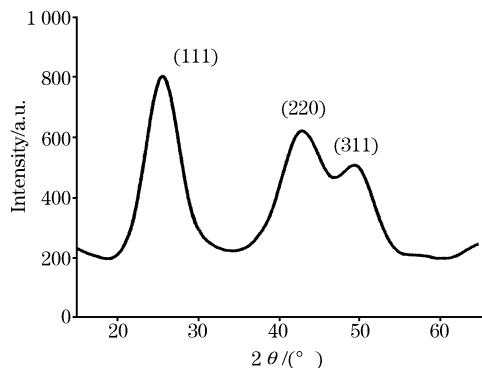


Fig. 2 XRD patterns of CdSe quantum dots

25.7°, 42.4°, 50.1°, 与图 2 中 CdSe 量子点的 3 个最强的衍

射峰($2\theta=25.6^\circ, 42.8^\circ, 49.6^\circ$)的位置基本上一致, 但衍射峰的强度有明显减弱。通过 XRD 的结果, 可以确认, 在我们制备的 CdSe/CdS 核/壳结构量子点主要表现为 CdS 的结晶状态, 而壳层的 CdS 基本为非晶状态。由于纳米颗粒粒径很小, 所以衍射峰有所展宽。对比体材料 CdSe 晶体的 XRD 衍射峰, 可以知道我们制备的 CdSe/CdS 核/壳结构量子点中 CdSe 的结构为立方纤锌矿型。

通过衍射峰的半高宽可以估算晶粒的尺寸大小。在 Debye-Scherrer 公式

$$D = K\lambda / B_{1/2} \cos\theta$$

式中 D 为沿晶面垂直方向的厚度, 可以粗略认为是晶粒的直径, K 为衍射峰形 Scherrer 常数, 一般取 0.89, λ 为 X 射线波长, $B_{1/2}$ 为衍射峰的半高宽, 单位为弧度, θ 为布拉格衍射角。通过这个公式, 可以估算出纳米晶的颗粒尺寸为 2 nm 左右。

图 3(a)与(b)分别为 CdSe 量子点的 Cd 元素和 Se 元素的 X 射线光电子能谱。图 3(a)中的两个峰分别位于 405.0 和 411.8 eV, 这两个数值分别对应 $\text{Cd}3d_{5/2}$ 和 $\text{Cd}3d_{3/2}$ 的结合能; 图 3(b)中的位于 54.2 eV 的峰位对应 Se 3d 的结合能, 与文献中报道的数值相吻合^[14], 此外, 没有观察到其他峰, 说明我们制备的材料仅包含 Cd 与 Se 元素。

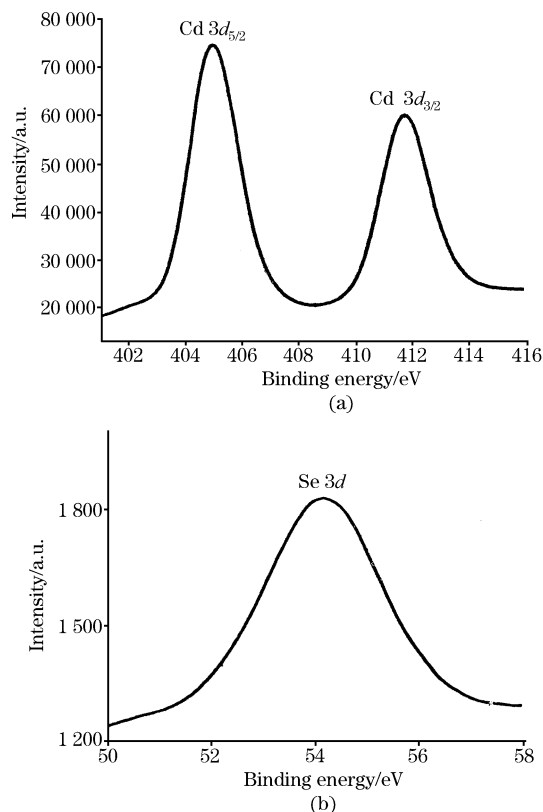


Fig. 3 X-Ray photoelectron spectra of CdSe QDs: (a) high resolution spectrum of Cd 3d; (b) high resolution spectrum of Se 3d

利用 XPS 中元素组分的半定量计算公式:

$$c_x = \frac{I_1/\alpha_1}{\sum I_i/\alpha_i + I_2/\alpha_2 + \dots}$$

式中, c_x 为原子的相对比; I_1, I_2 分别为元素 1, 2 的峰高; α_1, α_2 分别为元素 1, 2 的灵敏度因子。可以计算我们制备的 CdSe 纳米晶样品中 Cd 与 Se 的比为 1.15 : 1, 非常接近于 1^[15]。图 4 是我们制备的 CdSe/CdS 核/壳结构量子点中, S 元素的 2p 电子能谱, 峰位出现在 162.1 eV。说明我们制备的样品中, 有 Cd, Se 及 S 元素。CdSe/CdS 核/壳结构量子点的光电子能谱中除了 S 元素, 还可以观察到与图 3 几乎相同的 Cd 和 Se 元素的谱线, 而没有其他谱线。这可以进一步证明我们制备的样品是 CdSe/CdS 核/壳结构的量子点。

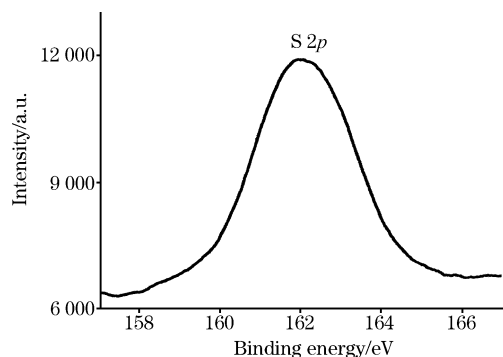


Fig. 4 X-ray photoelectron spectra of sulfur 2p of CdSe/CdS

图 5 是相同浓度的 CdSe/CdS 核/壳结构及 CdSe 量子点水溶液的吸收光谱, 从图中可以看出, 包覆一层 CdS 形成 CdSe/CdS 核/壳结构后的吸收边比 CdSe 量子点的吸收边有较大的红移(红移大约 45 nm); 吸收强度也有所增强。由于 CdSe 的电子很容易进入到 CdS 壳层中, 而空穴的有效质量大, 很难进入到 CdS 壳层中, 因此, 电子与空穴形成激子后的束缚能降低, 引起 CdSe/CdS 核/壳型量子点的吸收边比 CdSe 量子点的吸收边红移^[16]。与体材料相比较, CdSe 与 CdSe/CdS 量子点的吸收带边由于量子限域效应都有蓝移。我们可以借助于文献中的公式^[17]

$$\Delta E_g = \frac{h^2}{8a^2} \left(\frac{1}{m_e} + \frac{1}{m_h} \right)$$

估算纳米颗粒的大小。式中 ΔE_g 是带隙差, a 为颗粒尺寸大小, m_e 为电子的有效质量, m_h 为空穴的有效质量, m_0 为自由电子的质量 ($m_e = 0.13m_0, m_h = 0.44m_0, m_0 = 9.1095 \times 10^{-31}$ kg)。从图 5 可以看出 CdSe 量子点的吸收峰与吸收带边对应的带隙能为 2.67 eV 和 2.39 eV, 与体相 CdSe(1.78 eV, 698 nm)相比有明显蓝移, 表现出明显的量子限域效应。根据上面公式估算出的颗粒大小为 2.2 nm, 这一结果与

XRD 估算的结果基本一致。在这里我们还根据样品制备过程中 CdSe 与 CdS 的物质的量之比估算出壳层的厚度大约为 1.2 nm^[18]。

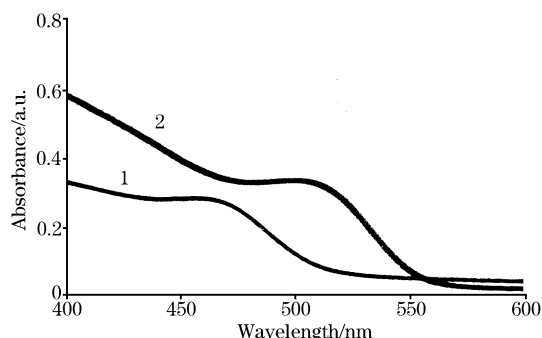


Fig. 5 The absorption spectra of CdSe/CdS and CdSe QDs
1, CdSe/CdS; 2, CdSe

图 6 是相同浓度的 CdSe 和 CdSe/CdS 量子点水溶液的光致发光, 激发波长均为 440 nm。可以看出水溶液下的 CdSe 量子点的发射峰位在 522 nm 处, 而包覆 CdS 后的 CdSe/CdS 核/壳结构量子点的发射峰位在 587 nm 处, 发射峰的位置明显红移, 发光强度也有明显增加。这与吸收光谱的红移相一致。包覆后的 CdSe/CdS 核/壳结构的发光强度明显比单独的 CdSe 量子点的强, 说明 CdSe 量子点表面上包覆一层 CdS 后, 被很好的钝化, 减小了引起发光猝灭的表面缺陷, 增强了辐射复合, 减少了由于表面缺陷引起的无辐射跃迁的几率。

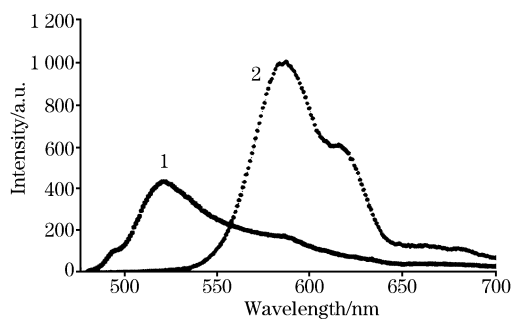


Fig. 6 Emission spectra of CdSe and CdSe/CdS QDs
1, CdSe; 2, CdSe/CdS

3 结 论

以巯基乙酸为稳定剂, 我们合成了核/壳型 CdSe/CdS 量子点, 通过 XRD 和吸收边估算了核/壳结构中 CdSe 核的尺寸为 2 nm 左右。通过发射光谱我们可以知道, 经 CdS 修饰后的 CdSe/CdS 核/壳结构量子点的发光强度有明显增强, 同时发光峰与吸收边都有红移。说明 CdS 层很好的修饰了 CdSe 表面的表面缺陷。

参 考 文 献

- [1] LIN Zhang-bi, SU Xing-guang et al(林章碧, 苏星光等). Chem. J. Chinese Universities(高等学校化学学报), 2003, 19(2): 216.
- [2] SU Xing-guang, LIN Zhang-bi et al(苏星光, 林章碧等). Chem. J. Chinese Universities(高等学校化学学报), 2003, 19(3): 269.
- [3] Ken-ichi Hashizume, Martin Vacha et al. J. Luminescence, 2000, (87-89): 402.
- [4] Liu S H, Qian X F et al. J. Phys. Chem. Solids, 2003, 64: 455.
- [5] Kortan A R, Hull R et al. J. Am. Chem. Soc., 1990, 112: 1327.
- [6] Carolyn F H, Kristi A A et al. J. Phys. Chem., 1992, 96: 3812.
- [7] Peng X G, Alivisatos A P. J. Am. Chem. Soc., 1997, 119: 7019.
- [8] Tian Y, Newton T, Kotov N A et al. J. Phys. Chem., 1996, 100: 8927.
- [9] ZHOU Jian-an, SANG Wen-bin et al(周建安, 桑文斌等). J. Synt. Crys. (人工晶体学报), 2004, 33(1): 43.
- [10] Hasselbarth A, Eychmuller A et al. J. Phys. Chem., 1993, 97: 5333.
- [11] Mews A, Eychmuller A et al. Phys. Rev. B, 1996, 53: 13242.
- [12] Murray C B, Norris D J et al. J. Am. Chem. Soc., 1993, 115: 8706.
- [13] Liu S M, Wang Zh G et al. Phys. E, 2000, 8: 174.
- [14] Li Y D, Qian Y T et al. Mate. Chem. Phys., 1999, 58: 87.
- [15] Yan Y L, Zhu Z K et al. Mate. Sci. Eng. B, 2003, 103: 202.
- [16] LIU Shu-man, XU Zheng, Wageh H, XU Xu-rong(刘舒曼, 徐征, Wageh H, 徐叙璐). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2002, 22(6): 908.
- [17] Weller H. Angew Chem., Int. Ed. Engl., 1993, 32: 41.
- [18] Hasselbarth A, Eychmuller A, Mews A et al. J. Phys. Chem., 1993, 97: 5333.

Study of Water-Sol Core-Shell CdSe/CdS Quantum Dots

TENG Feng, TANG Ai-wei, GAO Yin-hao, LIANG Chun-jun, XU Zheng, WANG Yong-sheng
Institute of Optoelectronic Technology and Laboratory of Information Storage, Display and Materials, Beijing Jiaotong University,
Beijing 100044, China

Abstract Water-sol core/shell CdSe/CdS quantum dots (QDs) were synthesized in aqueous solution by using mercapto-acetate acid as stabilizer. The UV-Vis absorption and emission spectra were studied. The size of the CdSe-core was about 2 nm estimated by absorption edge and X-ray powder diffraction(XRD). The structure was also characterized by X-ray photoelectron spectroscopy(XPS). The intensity of luminescence of the quantum dots was greatly enhanced after the surface was modified with CdS shell. Red shift of the peak was shown in both the emission and absorption spectra.

Keywords II-VI semiconductor; Quantum dots; Water-sol

(Received Dec. 29, 2004; accepted Apr. 20, 2005)