

文章编号: 1001-5051(2009)01-0091-06

ZnSe 量子点的水相合成及光诱导荧光增敏效应*

黄朝表¹, 吴川六², 张丹宁¹, 郑晋生², 赖金平², 李舒艳², 赵一兵²

(1. 浙江师范大学 化学与生命科学学院, 浙江 金华 321004; 2. 厦门大学 化学系, 现代分析科学教育部重点实验室, 福建 厦门 361005)

摘要:在水相中,以巯基乙酸(TGA)为稳定剂制备了具有短波长荧光的 ZnSe 量子点.研究了 ZnSe 量子点光诱导荧光增敏的机理,并提出通过补加 Zn^{2+} 和 TGA 以提高光诱导荧光增敏效率以及所得 ZnSe 量子点的稳定性这一新思路.研究表明,提高补加的 Zn^{2+} 和 TGA 的量即可增加 ZnSe 量子点表面 ZnS 壳层的厚度,更好地钝化其表面,从而不仅可显著提高 ZnSe 量子点的荧光量子产率(最高可接近 15%),而且可大大地提高其表面的抗氧化性和荧光稳定性.

关键词: ZnSe; 量子点; 荧光增敏; 光诱导

中图分类号: O657.3 **文献标识码:** A

The preparation of ZnSe Qdots in aqueous solution and the effects of photo-induced fluorescence enhancement

HUANG Chaobiao¹, WU Chuanliu², ZHANG Danning, ZHENG Jinsheng²,
LA I J inping², LI Shuyan², ZHAO Yibing²

(1. College of Chemistry and Life Science, Zhejiang Normal University, Jinhua Zhejiang 321004, China; 2. Department of Chemistry and the Key Laboratory of Analytical Sciences of the Ministry of Education, College of Chemistry and Chemical Engineering, Xiamen University, Xiamen Fujian 361005, China)

Abstract: ZnSe Qdots with short wavelength-fluorescence were prepared in aqueous solution with thioglycolic acid (TGA) as capping reagent. The mechanism of photo-induced fluorescence enhancement was studied and it was proposed a novel approach involved in the addition of compensatory Zn^{2+} ions and TGA to the original ZnSe solution to increase the efficiency of photo-induced fluorescence enhancement and stability of ZnSe Qdots. The research indicated that the thickness of ZnS shell increases with the increase of the quantity of Zn^{2+} ions and TGA. The ZnS shell made a better passivation of the ZnSe Qdot surface, thus resulted in not only higher fluorescence quantum yield (maximal 15%), but also higher stability of ZnSe Qdots. It was expected that the proposed approach would also provide a novel route to increase the fluorescence quantum yield and stability of other types of Qdot prepared in aqueous solution.

Key words: ZnSe; quantum dot(Qdot); fluorescence enhancement; photo-induced

* 收文日期: 2008-10-26; 修订日期: 2008-11-26

基金项目: 浙江省自然科学基金资助项目(Y4080518)

作者简介: 黄朝表(1964-), 男, 浙江诸暨人, 教授. 研究方向: 分子光谱和原子光谱.

半导体纳米微晶也称量子点,在最近 20 a中一直是化学科学工作者研究和关注的热点.当量子点的尺寸接近或小于激子玻尔半径时,表现出不同于体相材料的独特的化学、物理、光学和电学特性^[1-4],这些独特的性质包括强且窄的荧光发射光谱、连续的吸收光谱、高度的化学和光学稳定性,以及优越的可操控性能和表面功能等,使其成为具有广泛应用前景的半导体材料而受到普遍关注.目前,研究者对在可见光区^[5,6]、近红外和红外光区^[7-9]发射荧光的量子点已经进行了大量的研究,而对在紫外和蓝光区(波长 < 500 nm)发射荧光的量子点的研究相对较少^[10-13].常温下,ZnSe量子点的体相禁带宽度为 2.70 eV^[13],是一种良好的紫外和蓝光区半导体发光材料.探索在水相中制备具有高荧光量子产率的 ZnSe量子点,对于其在电子学、生物学等领域的应用具有重要意义.

量子点的制备方法主要分为水相法^[10,14-16]和油相法^[5,17-20].水相法具有无毒、无污染、安全、低温及设备简单、操作方便等优势而受到研究者的普遍青睐.人们已经在水相中成功地制备出 ZnSe^[10,12]、CdSe^[21]及 CdTe^[6,16]等量子点.但是水相法合成的量子点荧光量子产率一般较低,且化学稳定性较差,特别是 ZnSe量子点,其荧光量子产率几乎为零.目前,人们常通过一些后处理方法,包括尺寸选择性沉淀^[6,10,22]、溶液酸度活化^[23]、光照处理^[10,16]及表面化学处理^[10,16-18,23]等方法提高水相合成的量子点的荧光量子产率和稳定性,其中光照处理法是一种提高水相合成量子点的荧光量子产率的有效方法.因此,为了提高水相法合成的 ZnSe量子点的荧光量子产率,Shavel^[10]等采用 100 W 的氙弧灯对 ZnSe量子点溶液进行光照处理,从而大大提高了其量子产率.

研究发现,水相法合成的 ZnSe量子点溶液中过量 Zn^{2+} 和巯基乙酸(TGA)对光诱导荧光增敏过程及 ZnSe量子点的稳定性起着重要的作用.通过补加过量的 Zn^{2+} 和 TGA,光诱导荧光增敏效率和 ZnSe量子点的稳定性均显著提高,其荧光量子产率最高可接近 15%.本研究不仅得到了具有更高荧光量子产率和稳定性的 ZnSe量子点,也为进一步提高水相法合成的其他类型量子点的荧光量子产率和稳定性提供了一条新的思路.

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

醋酸锌($ZnAc_2 \cdot 2H_2O$),硒粉,巯基乙酸(TGA),硼氢化钠,硫酸奎宁,NaOH等,使用的所有化学试剂均为分析纯或分析纯以上纯度级,实验中所用的水为二次重蒸水.

日本岛津 RF-5301 PC荧光光谱仪,756PC型紫外-可见分光光度仪(上海光谱仪器有限公司).

1.2 NaHSe溶液的制备

称取 0.1974 g Se粉(2.5 mmol)于 50 mL干燥的二颈瓶中,加入 0.25 g $NaBH_4$ (6.5 mmol),注入 2.5 mL水,在 N_2 保护下冰浴反应至无色澄清,即为所需的新制 NaHSe溶液.

1.3 ZnSe量子点的合成

参见文献[10].称取 0.8784 g $ZnAc_2 \cdot 2H_2O$ (4.0 mmol)于 250 mL三颈瓶中,加入 200 mL水使其完全溶解,然后加入 0.70 mL TGA(10 mmol),并用 1 mol/L NaOH溶液调节溶液的 pH为 6.5~7.0,并通 N_2 1 h以驱除溶液中的溶解氧,在搅拌和 N_2 保护下注入 2.0 mL新制的 NaHSe溶液,15 min后加热至沸腾并回流 10 min,自然冷却,即为 ZnSe量子点的母液.反应过程中控制 $n(Zn^{2+}) : n(Se^{2-}) : n(TGA)$ 为 2 : 1 : 5.

1.4 ZnSe量子点母液的自然光照处理

将 ZnSe量子点母液分成 10份,每份 20 mL,在每份母液中加入不同比例和不同量的 $ZnAc_2 \cdot 2H_2O$ 和 TGA,用自然光照射,并定时测定 ZnSe量子点溶液的吸收光谱和荧光光谱,待荧光强度基本稳定(即 ZnSe量子点溶液的荧光强度不再随光照时间而显著变化)后,停止光照(继续光照会导致 ZnSe量子点的沉淀析出);然后,加入适量的丙酮使 ZnSe量子点从溶液中沉淀,离心并用丙酮清洗 3次,干燥后备用.

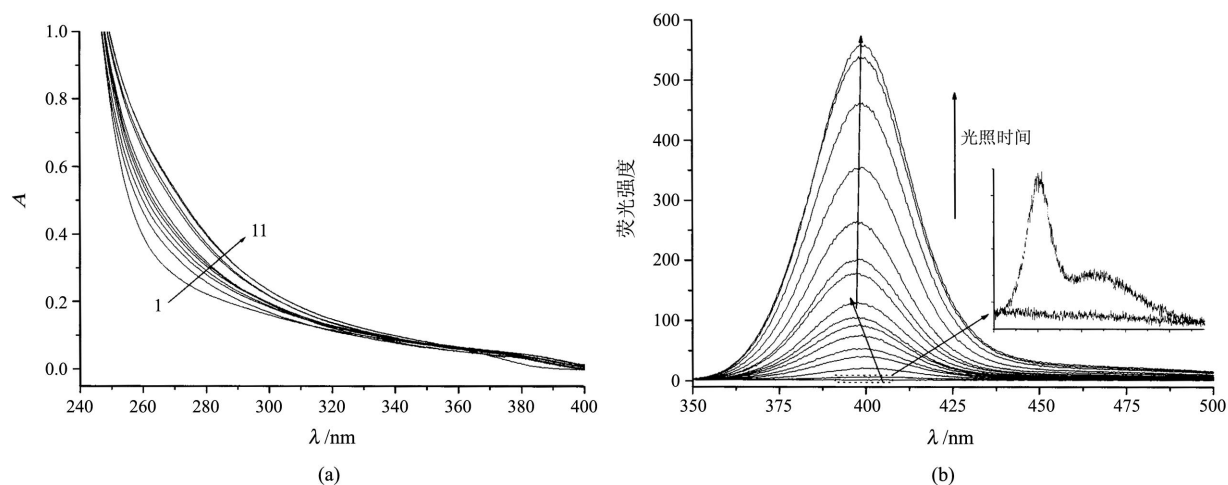
1.5 ZnSe量子点荧光量子产率的测定

ZnSe量子点固体和溶液的荧光量子产率按文献 [24] 方法测定,以硫酸奎宁在 1 mol/L H_2SO_4 溶液中的荧光量子产率 51%为参比.

2 结果与讨论

2.1 光照对 ZnSe量子点吸收光谱及荧光光谱的影响

图 1(a)为 ZnSe量子点母液在光照过程中吸收光谱的变化,从中可以看出,ZnSe量子点的吸收光谱在整个波长范围内吸光度随着光照时间的延长而不断增强,且其吸收边界发生了红移.ZnSe量子点母液的荧光光谱随光照时间的变化如图 1(b)所示,可以看出,未经光照处理的 ZnSe量子点几乎没有荧光;而在光照初期,ZnSe量子点表现出双重荧光发射(见图 1(b)内小图),即本征态荧光发射(360~440 nm)和捕获态荧光发射(440~550 nm),且荧光强度很弱;随着光照时间的延长,本征态荧光不断增强,且荧光峰位置出现了由光照初期的蓝移到光照后期的红移现象,而捕获态荧光却未出现明显的荧光增强.最近,有许多关于光诱导量子点荧光增敏效应的报道,如 Wang Ying等^[21]在研究柠檬酸保护的 CdSe量子点的光诱导荧光增敏效应时,提出量子点表面的光刻蚀是导致其荧光增敏和光谱蓝移的主要原因; Gaponik等^[6]也认为光刻蚀在 CdTe量子点的光诱导荧光增敏及光谱蓝移的过程中发挥了重要的作用;而 Asami等^[25]在研究 TOPO保护的 CdSe量子点的光诱导效应时,发现光照诱导表面配体的重排是荧光光谱蓝移的主要原因.由于本文中的 ZnSe量子点是在水相中合成而得,且表面由 TGA 保护,因此 ZnSe量子点最初阶段的光诱导荧光增敏以及光谱蓝移可能主要是由于光照对量子点表面的光刻蚀造成的,当然其表面 TGA 配体的重排也可能起到一定的作用.但是,光刻蚀机理无法解释此后 ZnSe量子点荧光光谱的红移现象.随着光照时间的延长,ZnSe量子点的荧光光谱不断红移,至光照稳定时约红移了 5 nm,且荧光强度也发生了显著的增强. Shavel等^[10]和 Bao Haobo等^[16]分别在研究光诱导 TGA 保护的 ZnSe量子点和 CdTe量子点时也观察到了类似的现象.这是由于 ZnSe量子点的母液中过量的 TGA 经光照后降解生成的 S^{2-} ^[16]与溶液中过量的 Zn^{2+} 以量子点颗粒为核形成 ZnS壳层,钝化了 ZnSe量子点的表面,从而提高了其荧光量子产率;而光谱的红移则被认为是 ZnSe量子点表面形成 ZnSe/ZnS合金而导致 ZnSe量子点粒径增大造成的^[10,26-27].



荧光光谱激发波长为 300 nm.

图 1 经过不同时间光照的 ZnSe量子点母液的吸收光谱 (a)和荧光光谱 (b)

因此,溶液中过量的 Zn^{2+} 和 TGA在光诱导荧光增敏的过程中起着至关重要的作用.笔者就补加的

Zn^{2+} 和 TGA 对光诱导荧光增敏效应的影响进行了深入研究,以进一步支持上述的光诱导机理,并探索提高量子点荧光量子产率和稳定性的新思路.

2.2 补加的 Zn^{2+} 和 TGA 对 ZnSe量子点光诱导效应的影响

选择 5 份 ZnSe量子点母液,其中一份不补加 $ZnAc_2 \cdot 2H_2O$ 和 TGA (S_0),另外 4 份在固定加入 Zn^{2+} 的量为 0.20 mmol前提下,分别加入不同物质的量比的 TGA ($S_1 \sim S_4$) (见表 1),用 1 mol/L NaOH 溶液重新调节溶液的 pH 至 6.5~7.0. 图 2 为 $S_0 \sim S_4$ 号 ZnSe量子点母液样品的荧光强度随光照时间的变化

表 1 ZnSe量子点母液中补加不同物质的量比的 Zn^{2+} 和 TGA (固定 Zn^{2+} 的量为 0.20 mmol)

样品号	残留量		补加量		补加比例	
	$n(Zn^{2+})/mmol$	$n(TGA)^{1)}/mmol$	$n(Zn^{2+})/mmol$	$n(TGA)/mmol$	$n(Zn^{2+})$	$n(TGA)$
S_0	0.20	1.0	0	0		
S_1	0.20	1.0	0.20	0.20	1	1
S_2	0.20	1.0	0.20	0.40	1	2
S_3	0.20	1.0	0.20	0.50	1	2.5
S_4	0.20	1.0	0.20	0.60	1	3

注: 1) 为反应液中的总量.

曲线,可以看出,当固定补加的 Zn^{2+} 的量而不断增加 TGA 的量时,随着光照的进行,溶液的荧光强度不断增强,且达到光照稳定(即溶液的荧光强度不随光照时间而明显变化时)所需的光照时间不断延长. 由于溶液中过量的 TGA 是形成 ZnSe量子点表面 ZnS壳层所需要的 S^{2-} 的来源^[16],增加 TGA 的量即增加了最终产生的 S^{2-} 的量,从而增加了表面 ZnS壳层的厚度,更好地钝化了 ZnSe量子点的表面,提高了其荧光强度.

接着,笔者考察了在固定 Zn^{2+} 和 TGA 的物质的量比为

1 : 2.5的前提下不断增加 Zn^{2+} 和 TGA 的量对 ZnSe量子点光诱导荧光增敏效率的影响(见表 2). 如图 3所示, ZnSe量子点母液的荧光强度随光照时间延长的增幅较小,最终荧光量子产率仅为 1%左右,且光照 20 h左右荧光即趋于稳定;而随着补加的 Zn^{2+} 和 TGA 量的增大, ZnSe量子点随光照时间的延长荧光显著增强,最终 ZnSe量子点的荧光量子产率最高可接近 15%. 这说明溶液中较多的 Zn^{2+} 和 TGA 导致 ZnSe量子点表面更厚的 ZnS壳层的形成. 同时发现,补加更多 Zn^{2+} 和 TGA 的溶液达到荧光稳定所需要的光照时间更长,这也间接验证了光诱导产生 S^{2-} 与溶液中过量的 Zn^{2+} 形成 ZnS壳层的荧光增敏机理. 以样品 S_4 (补加 0.60 mmol Zn^{2+} 和 1.50 mmol TGA)为例,需光照 100 h左右荧光强度才基本稳定,且荧光量子产率接近 15%. 然而,若继续补加 Zn^{2+} 和 TGA,虽然荧光量子产率仍有所提高,但并不显著. 表明 ZnSe量子点表面已经形成了足够厚的 ZnS壳层,有效地减少了其表面的缺陷,提高了其荧光量子产率.

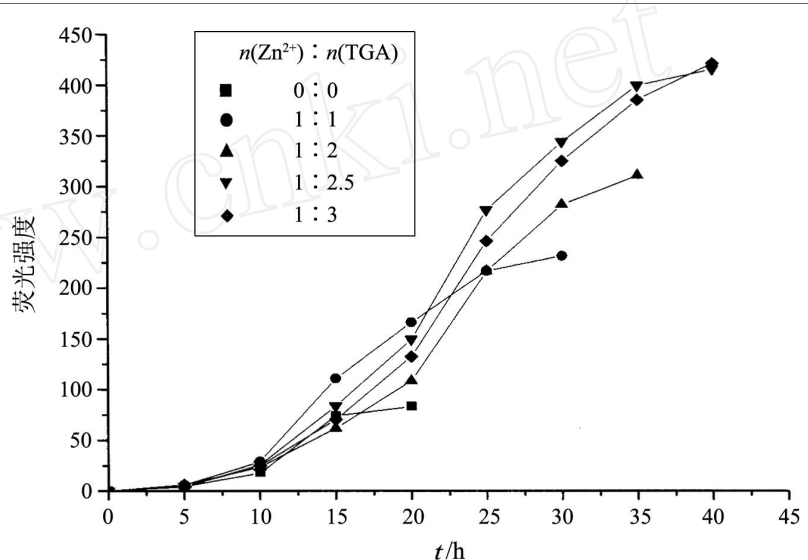


图 2 加入不同物质的量比的 Zn^{2+} 和 TGA 后, ZnSe量子点母液的荧光强度随光照时间的变化曲线

表 2 ZnSe量子点母液中补加不同量的 Zn^{2+} 和 TGA (固定 $n(Zn^{2+})$ $n(TGA)$)

样品号	残留量		补加量		补加比例	
	$n(Zn^{2+})$ /mmol	$n(TGA)^{1)}$ /mmol	$n(Zn^{2+})$ /mmol	$n(TGA)$ /mmol	$n(Zn^{2+})$	$n(TGA)$
S ₅	0.20	1.0	0.10	0.25	1	2.5
S ₆	0.20	1.0	0.20	0.50	1	2.5
S ₇	0.20	1.0	0.40	1.00	1	2.5
S ₈	0.20	1.0	0.60	1.50	1	2.5
S ₉	0.20	1.0	0.80	2.00	1	2.5

注: 1)为反应液中的总量.

2.3 补加的 Zn^{2+} 和 TGA 对 ZnSe量子点稳定性的影响

量子点经过沉淀后所得固体的稳定性对于其在光学、电子学以及生物学等领域的应用具有重要的意义. ZnSe量子点是一种良好的紫外和蓝光区半导体纳米发光材料,它在空气中的稳定性直接决定了其在各个领域的应用前景.然而, ZnSe量子点表面的 Se^{2-} 极易被氧化,并导致其荧光量子产率的急剧降低及其他电学性质的变化.本研究发现, ZnSe量子点表面 ZnS壳层的形成大大地提高了 ZnSe量子点表面的抗氧化性,从而提高了其荧光稳定性.

同样以样品 S₈ 为例, ZnSe量子点经丙酮沉淀、离心、洗涤、干燥后重新在水中分散的溶液荧光量子产率与 ZnSe量子点母液的荧光量子产率相比无明显变化,仅降低了不足 1%,其固体样品在空气中保存 4 个月以上都未发现表面颜色的变化,且荧光稳定;而未补加 Zn^{2+} 和 TGA 的 ZnSe量子点沉淀分离后,其固体样品在空气中放置 1 d即变成紫色,继而又变成黑色,且荧光量子产率大幅度降低,这可能是单质硒析出的结果.

3 结 论

水相法合成的 ZnSe量子点溶液中过量 Zn^{2+} 和 TGA 对其光诱导的荧光增敏过程及 ZnSe量子点的稳定性起着重要的作用.随着补加的 Zn^{2+} 和 TGA 量的增大, ZnSe量子点随光照时间的延长荧光显著增强,最终 ZnSe量子点的荧光量子产率最高可接近 15%.溶液中过量的 Zn^{2+} 和 TGA 是形成 ZnSe量子点表面 ZnS壳层中锌元素和硫元素的来源,增加 Zn^{2+} 和 TGA 的量即增加了表面 ZnS壳层的厚度,从而更好地钝化了 ZnSe量子点的表面,提高了其荧光强度. ZnSe量子点表面 ZnS壳层的形成不仅显著提高了其荧光量子产率,而且大大地提高了 ZnSe量子点表面的抗氧化性及其荧光稳定性.该研究不仅得到了具有更高荧光量子产率和稳定性的 ZnSe量子点,也为进一步提高水相法合成的其他类型量子点的荧光量子产率和化学稳定性提供了一条新的思路.

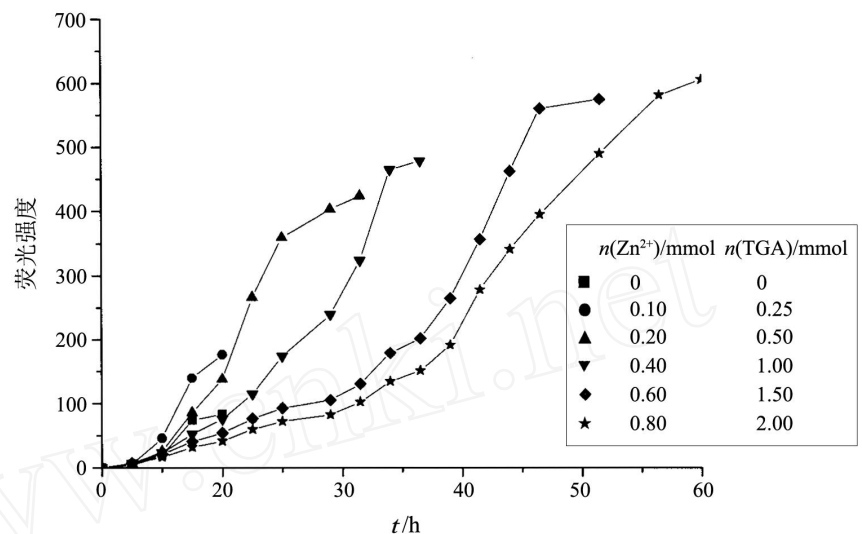


图 3 确定 $n(Zn^{2+})$ $n(TGA)$ 为 1 2.5,加入不同量的 Zn^{2+} 和 TGA 后, ZnSe量子点母液的荧光强度随光照时间的变化曲线

参考文献:

- [1] Alivisatos A P. Perspectives on the Physical Chemistry of Semiconductor Nanocrystals[J]. *J Phys Chem*, 1996, 100(31): 13226-13239.
- [2] Kagan C R, Murray C B, Bawendi M G. Long-range resonance transfer of electronic excitations in close-packed CdSe quantum-dot solids[J]. *Phys Rev B*, 1996, 54(12): 8633-8643.
- [3] Nimal M, Brus L. Luminescence Photophysics in Semiconductor Nanocrystals[J]. *Acc Chem Res*, 1999, 32(5): 407-414.
- [4] Yan Yuxi, Mu Ying, Feng Guodong, et al. Novel Strategy for Synthesis of High Quality CdTe Nanocrystals in Aqueous Solution[J]. *Chem Res in Chinese Universities*, 2008, 24(1): 8-14.
- [5] Murray C B, Norris D J, Bawendi M G. Synthesis and Characterization of Nearly Monodisperse CdE (E = S, Se, Te) Semiconductor Nanocrystallites[J]. *J Am Chem Soc*, 1993, 115(19): 8706-8715.
- [6] Gaponik N, Talapin D V, Rogach A L, et al. Thiol-Capping of CdTe Nanocrystals: An Alternative to Organometallic Synthetic Routes[J]. *J Phys Chem B*, 2002, 106(29): 7177-7185.
- [7] Wehrenberg B L, Wang Congjun, Guyot-Sionnest P. Interband and Intra-band Optical Studies of PbSe Colloidal Quantum Dots[J]. *J Phys Chem B*, 2002, 106(41): 10634-10640.
- [8] Rogach A, Kershaw S, Burt M, et al. Colloidally Prepared HgTe Nanocrystals with Strong Room-Temperature Infrared Luminescence[J]. *Adv Mater*, 1999, 11(7): 552-555.
- [9] Cao Yunwei, Banin U. Growth and Properties of Semiconductor Core/Shell Nanocrystals with InAs Cores[J]. *J Am Chem Soc*, 2000, 122(40): 9692-9702.
- [10] Shavel A, Gaponik N, Eychmüller A. Efficient UV-Blue Photoluminescing Thiol-Stabilized Water-Soluble Alloyed ZnSe(S) Nanocrystals[J]. *J Phys Chem B*, 2004, 108(19): 5905-5908.
- [11] Spanhel L, Haase M, Weller H, et al. Photochemistry of Colloidal Semiconductors 20. Surface Modification and Stability of Strong Luminescing CdS Particles[J]. *J Am Chem Soc*, 1987, 109(19): 5649-5655.
- [12] Nikesh V V, Mahamuni S. Highly photoluminescent ZnSe/ZnS quantum dots[J]. *Semicond Sci Technol*, 2001, 16: 687-690.
- [13] Hines M A, Guyot-Sionnest P. Bright UV-Blue Luminescent Colloidal ZnSe Nanocrystals[J]. *J Phys Chem B*, 1998, 102(19): 3655-3657.
- [14] Hässelbarth A, Eychmüller A, Eichberger R, et al. Chemistry and Photophysics of Mixed CdS/HgS Colloids[J]. *J Phys Chem*, 1993, 97(20): 5333-5340.
- [15] Harrison M T, Kershaw S V, Rogach A L, et al. Wet Chemical Synthesis of Highly Luminescent HgTe/CdS Core/Shell Nanocrystals[J]. *Adv Mater*, 2000, 12(2): 123-125.
- [16] Bao Haobo, Gong Yanjun, Li Zhen, et al. Enhancement Effect of Illumination on the Photoluminescence of Water-Soluble CdTe Nanocrystals Toward Highly Fluorescent CdTe/CdS Core-Shell Structure[J]. *Chem Mater*, 2004, 16(20): 3853-3859.
- [17] Dabbousi B O, Rodriguez-Viejo J, Mikulec F V, et al. (CdSe) ZnS Core-Shell Quantum Dots: Synthesis and Characterization of a Size Series of Highly Luminescent Nanocrystallites[J]. *J Phys Chem B*, 1997, 101(46): 9463-9475.
- [18] Peng Xiaogang, Schlamp M C, Kadavanich A V, et al. Epitaxial Growth of Highly Luminescent CdSe/CdS Core/Shell Nanocrystals with Photostability and Electronic Accessibility[J]. *J Am Chem Soc*, 1997, 119(30): 7019-7029.
- [19] Peng Z A, Peng Xiaogang. Formation of High-Quality CdTe, CdSe, and CdS Nanocrystals Using CdO as Precursor[J]. *J Am Chem Soc*, 2001, 123(1): 183-184.
- [20] Qu Lianhua, Peng Xiaogang. Control of Photoluminescence Properties of CdSe Nanocrystals in Growth[J]. *J Am Chem Soc*, 2002, 124(9): 2049-2055.
- [21] Wang Ying, Tang Zhiyong, Correa-Duarte M A, et al. Mechanism of Strong Luminescence Photoactivation of Citrate-Stabilized Water-Soluble Nanoparticles with CdSe Cores[J]. *J Phys Chem B*, 2004, 108(40): 15461-15469.
- [22] Talapin D V, Rogach A L, Shevchenko E V, et al. Dynamic Distribution of Growth Rates within the Ensembles of Colloidal and Semiconductor Nanocrystals as a Factor Governing Their Photoluminescence Efficiency[J]. *J Am Chem Soc*, 2002, 124(20): 5782-5790.
- [23] Gao Mingyuan, Kirstein S, Möhwald H, et al. Strongly Photoluminescent CdTe Nanocrystals by Proper Surface Modification[J]. *J Phys Chem B*, 1998, 102(43): 8360-8363.
- [24] Demas J N, Crosby G A. The Measurement of Photoluminescence Quantum Yields[J]. *J Phys Chem*, 1971, 75(8): 991-1024.
- [25] Asami H, Abe Y, Ohtsu T, et al. Surface State Analysis of Photobrightening in CdSe Nanocrystal Thin Films[J]. *J Phys Chem B*, 2003, 107(46): 12566-12568.
- [26] 邢彦, 李万万, 窦红静, 等. CdTe量子点在液体石蜡体系的制备[J]. *高等学校化学学报*, 2008, 29(2): 230-234.
- [27] 李德娜, 张兵波, 马贵平, 等. 水溶性量子点纳米微球的制备、表征及其在生物检测中的应用[J]. *高等学校化学学报*, 2008, 29(1): 46-49.

(责任编辑 薛 荣)