

文章编号: 1000-324X(2008)03-0557-05

静电自组装制备 CdTe 量子点纳米薄膜

刘明贤, 孙颖, 甘礼华, 王京红, 徐子颀, 陈龙武
(同济大学 化学系, 上海 200092)

摘要: 以巯基丙酸为稳定剂, 在水相中合成了表面带负电荷、具有良好的分散性、平均粒径为 5nm 的 CdTe 量子点. 通过 CdTe 量子点与阳离子聚电解质聚二烯丙基二甲基氯化铵 (PDDA) 和阴离子聚电解质聚苯乙烯磺酸钠 (PSS) 之间的静电相互作用, 在石英基片表面通过层层静电自组装方法制备了多层 CdTe 量子点纳米薄膜. 以荧光分光光度计、UV-Vis、XPS、AFM 等测试手段对所得的 CdTe 量子点纳米薄膜进行了表征. 研究表明, CdTe 量子点自组装多层薄膜的 UV-Vis 吸光度与组装层数基本呈线性关系, 薄膜成膜质量好. 自组装薄膜基本上规整并均匀地覆盖在石英基底表面, 但薄膜中存在部分 CdTe 量子点聚集现象. 通过在相邻的两层 CdTe 量子点之间引入基本结构单元为 PDDA/PSS/PDDA 的聚电解质复合层, 可有效提高 CdTe 量子点纳米薄膜的成膜质量. 所得的 CdTe 量子点纳米薄膜具有良好的荧光光致发光性.

关键词: 纳米薄膜; CdTe 量子点; 静电自组装; 荧光

中图分类号: O647 **文献标识码:** A

Fabrication of Ultrathin Films of CdTe Quantum Dots by Electrostatic Self-assembly Method

LIU Ming-Xian, SUN Ying, GAN Li-Hua, WANG Jing-Hong,
XU Zi-Jie, CHEN Long-Wu
(Department of Chemistry, Tongji University, Shanghai 200092, China)

Abstract: Negatively charged and monodisperse CdTe quantum dots (QDs) with average size of about 5nm were synthesized in aqueous solution using 3-mercaptopropionic acid as stabilizing reagent. Through the electrostatic interactions among the negative surface charges on CdTe QDs, the cationic groups of poly(diallyldimethylammonium chloride) (PDDA) and the anionic groups of poly(sodium 4-styrene-sulfonate) (PSS), ultrathin multilayer of CdTe QDs were fabricated on the pretreated quartz substrate by layer-by-layer electrostatic self-assembly method. UV-Vis spectra, photoluminescence spectra, XPS and AFM were used to characterize the ultrathin films. The results show that there is a linear relationship between the adsorption and the layer numbers of the thin films, indicating that the resultant nanofilms have good quality. The ultrathin films are flatly deposited on the quartz surface with some aggregates of CdTe QDs on it. The stability and quality of the films can be improved by the introduction of polyelectrolyte multilayers of PDDA/PSS/PDDA between two adjacent layers of CdTe QDs on the substrate. The prepared ultrathin films of CdTe QDs show good photoluminescence property.

Key words: ultrathin films; CdTe quantum dots; electrostatic self-assembly method; photoluminescence

1 引言

发射波长随尺寸改变连续可调、发射光谱宽度窄且呈对称分布、光化学稳定性和生物兼容性好等, 同

CdTe 量子点具有许多优良的性质, 例如荧光

收稿日期: 2007-07-02, 收到修改稿日期: 2007-08-16

基金项目: 国家自然科学基金 (20673076); 上海市科委纳米专项基金 (0652nm030)

作者简介: 刘明贤 (1982-), 男, 博士研究生. 通讯联系人: 甘礼华, 教授. E-mail: ganlh@tongji.edu.cn

时 CdTe 还具有 n 型和 p 型两种导电类型, 而且两种导电类型的载流子的迁移率都较好, CdTe 量子点的这些优良性质使得它在生物医学、电致发光器件、光电器件、生物传感器等研究领域有着广阔的应用前景^[1-6]. 值得注意的是, 将纳米粒子以某种方式固定或者与其它基体复合起来组装成纳米薄膜是纳米粒子由材料转化为器件的有效手段之一, 因此, 有关纳米结构薄膜的构筑研究已成为光电器件、生物传感器等领域中的一个重要的研究课题^[7-9]. Decher 等提出的静电组装技术具有能精确控制薄膜厚度、设备简单、操作方便等优点, 可以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, 它是目前实现纳米薄膜构筑的有效方法之一^[10-13]. 然而, 目前以静电自组装方法制备无机粒子纳米薄膜时, 通常经过在基片上先组装一层聚电解质分子, 再组装一层纳米粒子, 然后不断重复此操作而完成. 由于聚电解质层的厚度 (约为 0.5nm) 远小于纳米粒子的尺寸 (一般为 2~20nm), 因此所得的无机纳米粒子 / 聚电解质复合层由于相邻的两个无机纳米粒子之间只有一层阳离子 (或阴离子) 聚电解质层, 这样就不可避免地会导致相邻两层纳米粒子相互嵌入层内粒子间的空隙而在聚电解质层中发生交叠, 给薄膜带来表面不平整、薄膜层间层次不分明以及纳米粒子与聚电解质结合的刚性过大等缺陷. 本工作以巯基丙酸为稳定剂, 在水相中合成了表面带负电荷的 CdTe 量子点, 通过 CdTe 量子点与阳离子聚电解质聚二烯丙基二甲基氯化铵 (PDPA) 以及阴离子聚电解质聚苯乙烯磺酸钠 (PSS) 之间的静电相互作用, 在预处理后的石英基片表面通过层层静电自组装方法制备了具有复合聚电解质层 PDPA/PSS/PDPA 支撑的 CdTe 量子点纳米薄膜, 并用荧光光谱、UV-Vis、XPS、AFM 等测试手段对所得的 CdTe 纳米薄膜进行了表征.

2 实验部分

2.1 实验材料

$\text{CdCl}_2 \cdot 5/2\text{H}_2\text{O}$ 、 NaBH_4 、碲粉 (Te) 均为分析纯, 中国医药 (集团) 上海化学试剂有限公司. 巯基丙酸 (MPA), 聚二烯丙基二甲基氯化铵 (PDPA, 质量分数 20%, 平均分子量 200, 000~350, 000), 聚苯乙烯磺酸钠 (PSS, 质量分数 30%, 平均分子量 70, 000), 分析纯, Aldrich; 石英玻璃基片, 上海新沪玻璃有

限公司; 实验用水为高纯水.

2.2 CdTe 量子点的制备

CdTe 量子点的制备参照文献 [14] 合成, 具体制备过程为: 将碲粉迅速加入到硼氢化钠溶液中, 密封, 反应体系用冰水浴冷却, 预留排气口排出反应中产生的氢气. 反应 4~5h 后碲粉消失, 瓶底生成白色的四硼酸钠沉淀. 将上层清液分离得到 NaHTe 溶液. 调节 $\text{CdCl}_2 (1.25 \times 10^{-3} \text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$ 和巯基丙酸混合溶液的 pH 值至 8.0~8.2 (以 $1 \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的氢氧化钠溶液调节), 用微量进样器加入新制得的 NaHTe 溶液, 其中, CdCl_2 、NaHTe 和 MPA 三者的物质的量之比为 2.0:1.0:4.8, 氮气保护条件下将原溶液在 100°C 回流若干小时即得到 CdTe 量子点溶胶.

2.3 CdTe 量子点纳米薄膜的制备

将清洗过的石英基片按文献 [15] 进行处理使其表面带有负电荷, 用 N_2 吹干备用. PDPA 和 PSS 均配制成 $0.01 \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的溶液 (以单体计算), 并将其 pH 值以稀盐酸调至 6, CdTe 量子点溶胶的 pH 值也调至 6. 先将石英基片放入 PDPA 溶液中浸渍 15min, 用高纯水淋洗数次, N_2 吹干; 然后将此石英基片放入 PSS 溶液中浸渍 15min, 高纯水淋洗, N_2 吹干; 之后再将此石英基片放入 PDPA 溶液中浸渍 15min, 高纯水淋洗, N_2 吹干; 这样可以在石英基片表面得到 PDPA/PSS/PDPA 的聚电解质复合层, 最后将表面覆有聚电解质复合层的石英基片放入表面带负电荷的 CdTe 量子点水溶胶中浸渍 15min, 高纯水淋洗, N_2 吹干, 按照此方法可获得一层结构为 PDPA/PSS/PDPA/CdTe 的量子点 / 聚电解质纳米复合薄膜; 重复以上的“聚电解质复合层-CdTe 量子点”组装操作, 即可获得所需层数的 CdTe 量子点纳米薄膜.

2.4 样品表征

采用透射电镜 (TEM, JEM-1230 型, 日本 JEOL 公司) 观测 CdTe 量子点的粒子大小与形态; 通过电位分析仪测定 CdTe 量子点的表面电势 (Zetasizer Nano S90 型, 英国 Malvern 公司); 以紫外-可见分光光度计 (UV-Vis, Agilent 8453 型, 美国 Agilent 科技公司) 和荧光分光光度计 (PL, LS55 型, 美国 PerkinElmer 公司) 分析 CdTe 纳米薄膜的紫外-可见吸收和荧光发射光谱; 利用 X 射线光电子能谱 (XPS, PHI-5400 型, 美国 PerkinElmer 公司) 分析自组装薄膜的基本组成和化学状态, 应用原子力显微镜 (AFM, CSPM-2000W 型, 中国本原公司) 表征薄膜表面 CdTe 量子点的分布状况.

3 结果和讨论

3.1 CdTe 量子点的表面形态和稳定性

图 1 为所制得的 CdTe 量子点的 TEM 照片。由图 1 可以看出, 所制得的 CdTe 量子点之间无团聚, 在水相中具有良好的分散性, 量子点的粒子大小较为均匀, 平均粒径约为 5nm。图 2 是 CdTe 量子点的水溶胶照片, 从图 2 也可看出, 所制得的 CdTe 量子点的分散性优良。这是由于反应过程中采用巯基丙酸作为稳定剂, 它包覆在 CdTe 量子点微粒表面生成了部分 CdS(图 2), 使得 CdTe 量子点具有一定的核/壳结构, 并能有效地阻止 CdTe 纳米粒子的进一步长大。另一方面, 由于巯基丙酸的包覆使得 CdTe 量子点表面带负电荷, Zeta 电位分析仪测得其 ζ 电势约为 -15mV , 由 CdTe 胶团双电层产生的排斥力可以在一定程度上克服纳米粒子间的团聚作用, 有利于纳米粒子的分散。因此, 这种巯基表面修饰作用极大地提高了 CdTe 量子点的分散性和稳定性。此外, 根据文献 [16] 所述的“对比法”, 以罗明丹 6G 作标准物质测得所制得的 CdTe 量子点的量子产率可达 50% 以上。

3.2 CdTe 量子点的 UV-Vis 光谱和荧光发射光谱

图 3 是 CdTe 量子点水溶胶的紫外-可见吸收

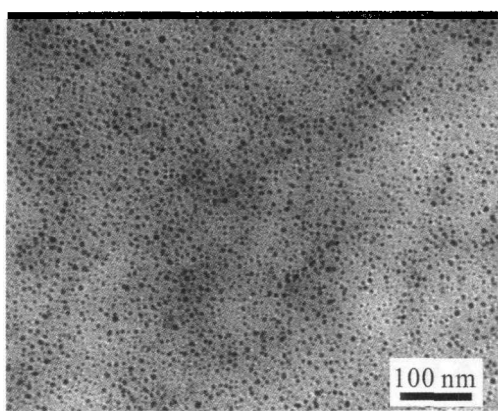


图 1 CdTe 量子点的 TEM 照片

Fig. 1 TEM image of CdTe quantum dots

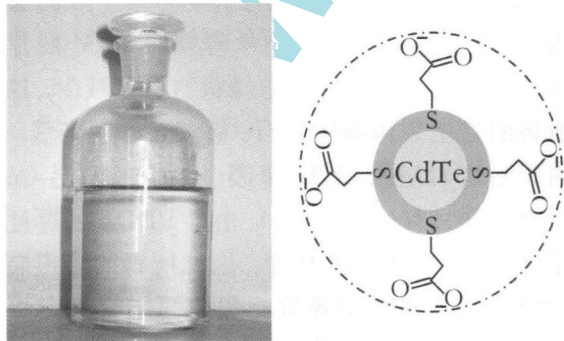


图 2 CdTe 量子点水溶胶照片及其结构示意图

Fig. 2 Photograph of hydrosols of CdTe quantum dot and its schematic structure

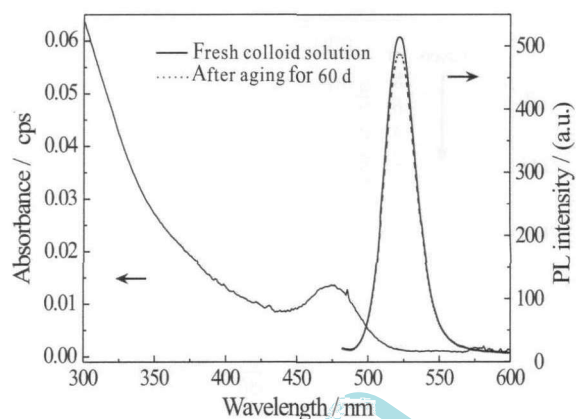


图 3 CdTe 量子点的紫外-可见吸收光谱和放置 60d 前后的荧光发射光谱

Fig. 3 UV-Vis absorption spectra and photoluminescence spectra of CdTe QDs before and after aging for 60d

光谱和荧光发射光谱图。CdTe 量子点的紫外-可见吸收光谱在 450nm 处有明显的吸收峰。与其体相材料相比, 紫外-可见吸收光谱产生显著蓝移, 这是由量子点的量子限域效应引起的, 它表明制得的量子点尺寸极小, 这和 TEM 观测的结果相吻合。此外, 紫外吸收峰的出现也表明所得 CdTe 量子点的粒径尺寸分布均匀, $1s-1s$ 电子跃迁分辨率好。CdTe 量子点的荧光发射峰最大发射波长为 530nm, 峰型尖锐, 半峰宽较窄 (约为 40nm), 表明所得的 CdTe 量子点具有良好的光致发光性。放置 60d 后的 CdTe 量子点的荧光发射峰的位置没有发生改变, 荧光峰的相对强度也没有明显减弱, 这说明所制得的 CdTe 量子点溶胶相当稳定。

3.3 CdTe 纳米薄膜的 UV-Vis 吸收光谱

图 4 是通过静电自组装方法制得的不同层数的 CdTe 量子点纳米薄膜的紫外-可见吸收光谱。从图 4 中可以看出, 当组装膜层数依次增加时, 薄膜的紫外-可见吸收峰的位置并没有改变, 而吸收强度随着薄膜组装层数的增加而增强, 而且该薄膜在 450nm 波长附近的吸光度与组装层数基本呈线性关系 (见图中插图), 这一结果表明采用本实验所述方法, 通过表面带负电荷的 CdTe 量子点和阳离子聚电解质 PDDA 以及阴离子聚电解质 PSS 之间的静电相互作用, 在石英基片表面制备了多层具有良好层状结构的 CdTe 纳米薄膜, 而且所得薄膜中每一层上 CdTe 量子点的数量较为均匀, 成膜质量较好。

3.4 CdTe 纳米复合薄膜的 XPS 分析

用 X 射线光电子能谱分析所得 CdTe 量子点纳米薄膜的基本组成和化学状态, 所得结果如图 5 所

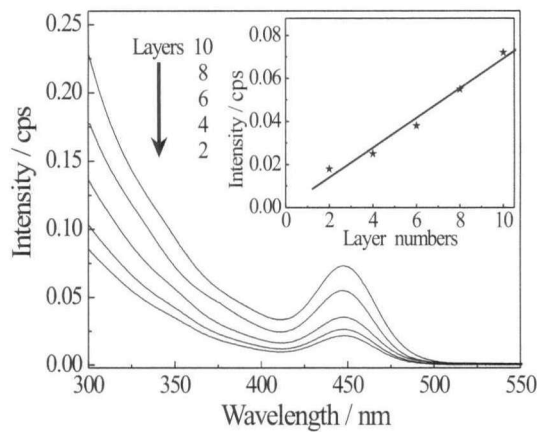


图 4 不同层数的 CdTe 量子点纳米薄膜的 UV-Vis 光谱图, 插图为 450nm 处吸光度与组装层数之间的关系
Fig. 4 UV-Vis absorption spectra of CdTe ultrathin films with different layers, the inset shows the linear relationship between the absorption and the layer numbers of CdTe thin films at 450nm

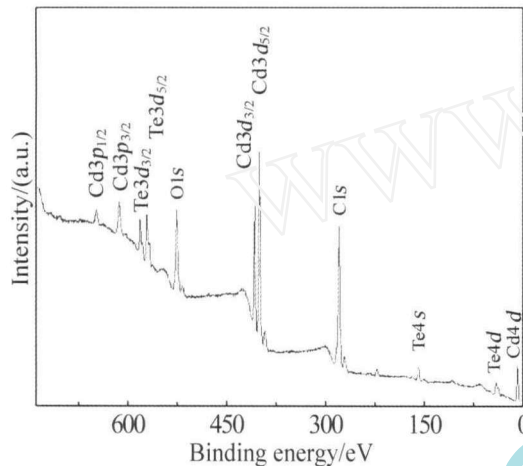


图 5 CdTe 量子点纳米薄膜的 XPS 谱图
Fig. 5 XPS spectrum of the CdTe QDs deposited on the quartz substrate

示. 从图 5 中可以看出 CdTe 存在多个 Cd 元素和 Te 元素的电子结合能特征峰, 如 412.5、405.7、582.6 和 572.3eV 等处的峰位, 分别对应于 Cd3d_{3/2}、Cd3d_{5/2}、Te3d_{3/2} 和 Te3d_{5/2} 的电子结合能. 此外 288.4eV 处的 Cl1s 以及 530eV 处的 O1s 为 CdTe 量子点表面覆盖的 MPA 上的 C=O 键结合能, 这些特征峰的出现进一步证明了在石英基片表面上所制得的纳米薄膜中有 CdTe 量子点的存在.

3.5 CdTe 纳米复合薄膜的 AFM 分析

图 6(a) 是在石英表面组装 10 层 CdTe 量子点纳米薄膜后的 AFM 照片. 由图 6(a) 可以看出, 薄膜的表面均存在较多的一些直径为几到几十纳米的峰状物, 这是 CdTe 量子点在薄膜上的表现. 薄膜中较大的峰状物可能是由于在静电自组装过程中 CdTe 量子点发生聚集造成的. 聚电解质在基底表面局部分布不均匀可能是造成这一现象的原因.

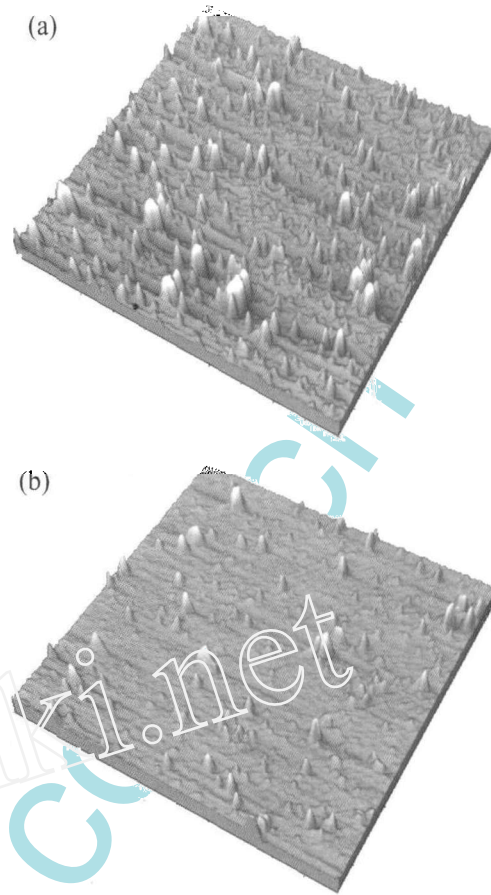


图 6 CdTe 量子点纳米薄膜表面的 AFM 照片 (1 μm ×1 μm)

Fig. 6 AFM images of the surface of CdTe/polyelectrolyte multilayer films with a repeat unit of PDDA-PSS-PDDA-CdTe (a) and PDDA-CdTe (b)

Tanaka 等指出, 聚电解质分子在基底表面分布不均匀可能有两种情况: 一是聚电解质分子有多个侧基与基底表面上已经结合的聚电解质分子相结合, 二是聚电解质分子只有一端结合在基底表面上^[17]. 聚电解质 PDDA 和 PSS 在基底表面可能出现上述情况. 因此, 所得的纳米复合薄膜中, CdTe 量子点通过其本身与聚电解质之间的相互静电作用力在聚电解质发生团聚的地方聚集. 另外, 实验还制备了基本结构单元为“PDDA-CdTe-PDDA-CdTe”的 CdTe 量子点纳米薄膜, 其中 CdTe 量子点的层数也为 10 层, 图 6(b) 为该纳米薄膜的 AFM 照片. 与图 6(a) 相比, 图 6(b) 上的峰状物明显减少, 这表明所得的自组装薄膜中 CdTe 量子点密度降低. 这是由于后者对应的 CdTe 薄膜中相邻的两层 CdTe 量子点之间只有一层 PDDA, 由于 PDDA 的厚度明显小于 CdTe 量子点的尺寸, 因此所得的自组装薄膜中就不可避免地会导致相邻的两层量子点相互嵌入层内粒子间的空隙而在聚电解质层中发生交叠, 从而导致薄膜存在膜表面不平整、薄层之间层次不分明等缺陷; 同时由于聚电解质层的厚度很

小, 在吸附一层 CdTe 量子点后会对其下一层的量子点产生一定的位阻效应和静电排斥效应, 致使在基底表面沉积的 CdTe 量子点的总体数目减少, 从而导致薄膜中 CdTe 量子点的密度降低. 此外实验中还发现, 这样得到的纳米薄膜的 UV-Vis 吸收光谱中吸收峰的强度减弱, 其吸光度与组装层数的线性关系也较差, 这表明所得的 CdTe 薄膜成膜质量不高. 而在石英表面通过层层自组装方法制备具有“PDDA-PSS-PDDA-CdTe”基本结构单元的 CdTe 纳米薄膜, UV-Vis 光谱和 AFM 分析结果都表明该薄膜中由于相邻的两层 CdTe 量子点之间引入了多个聚电解质层, 可有效地提高 CdTe 量子点纳米薄膜的成膜质量和稳定性.

3.6 CdTe 纳米薄膜的荧光发射光谱

图 7 是所得的 CdTe 量子点纳米薄膜的荧光发射光谱图. 从图 7 可以看出, 所得的 CdTe 量子点纳米薄膜具有良好的荧光发光性能, 其荧光发射峰的位置与 CdTe 量子点的荧光发射峰的位置相一致 (见图 3), 这说明在石英基片表面上将 CdTe 量子点与聚电解质组装成纳米薄膜后不会影响到 CdTe 量子点的荧光性能, 同时聚电解质 PDDA 和 PSS 也不会影响 CdTe 量子点的荧光发光性能. 从图 7 还可以得出, CdTe 纳米薄膜的荧光发射光谱的强度随着 CdTe 量子点的组装层数的增加而增强, 不同层数的 CdTe 量子点自组装纳米薄膜在 530nm 波长处的荧光峰的相对强度与组装层数也基本呈线性关系 (见图中插图), 这也从另外一个方面说明本文所制得的 CdTe 薄膜中每一层的 CdTe 量子点的数量较为均匀, 自组装成膜质量较高.

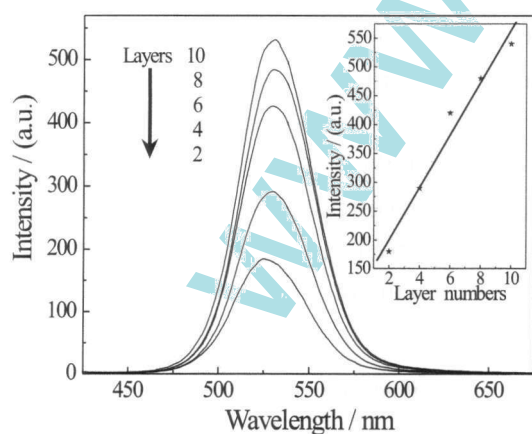


图 7 不同层数的 CdTe 纳米薄膜的荧光发射光谱图, 插图为 530nm 处发射峰强度与组装层数之间的关系
Fig. 7 Photoluminescence spectra of CdTe ultrathin films with different layers, the inset shows the linear relationship between the absorption and the layer numbers of CdTe thin films at 530nm

4 结论

水相法合成了单分散的、平均粒径约为 5nm 的 CdTe 量子点. 采用静电自组装方法, 在石英基片表面制备了多层 CdTe 量子点聚电解质纳米复合薄膜. 所得薄膜基本上规整并均匀地覆盖在石英表面, 但由于聚电解质分子在基底表面上的不均匀分布而导致 CdTe 量子点存在部分聚集现象. 所得的自组装 CdTe 量子点自组装纳米薄膜具有良好的荧光光致发光性. 通过在相邻两层 CdTe 量子点之间铺展多个聚电解质层, 可有效提高 CdTe 量子点自组装薄膜的成膜质量, 这为制备高质量的 CdTe 纳米薄膜提供了一种简捷有效的方法.

参考文献

- [1] Klimov V I, Miikhalovskiy A A, Xu S, et al. *Science*, 2000, **290** (5490): 314-317.
- [2] Colvin V L, Schlamp M C, Alivisatos A P. *Nature*, 1994, **370** (6488): 354-357.
- [3] Coe S, Woo W K, Bawendi M, et al. *Nature*, 2002, **420** (6917): 800-803.
- [4] Bruchez M Jr, Moronne M, Gin P, et al. *Science*, 1998, **281** (5385): 2013-2016.
- [5] Chan W C, Nie S. *Science*, 1998, **281** (5385): 2016-2018.
- [6] Wu X, Liu H, Haley K N, et al. *Nature Biotech.*, 2003, **21** (1): 41-46.
- [7] Gur I, Fromer N A, Geier M L, et al. *Science*, 2005, **310** (5754): 462-465.
- [8] Sun J, Gao M, Feldmann J. *J. Nanosci. Nanotech.*, 2001, **1** (2): 133-136.
- [9] Gao M, Sun J, Dulkeith E, et al. *Langmuir*, 2002, **18** (10), 4098-4102.
- [10] Clark S L, Hammond P T. *Adv. Mater.*, 1998, **10** (18): 1515-1519.
- [11] Sun J, Hao E, Sun Y, et al. *Thin Solid Films*, 1998, (327-329): 528-531.
- [12] Kotov N A, Dekany I, Fendler J H. *J. Phys. Chem.*, 1995, **99** (35): 13065-13069.
- [13] Decher G. *Science*, 1997, **277** (5330): 1232-1237.
- [14] Li L, Qian H, Fang N, et al. *J. Lumines.*, 2006, **16** (1-2): 59-66.
- [15] Wasserman S R, Tao Y T, Whitesides G M. *Langmuir*, 1989, **5** (4): 1074-1087.
- [16] Demas J N, Crosby G A. *J. Phys. Chem.*, 1971, **75** (8): 991-1024.
- [17] Tanaka M, Mochizuki A, Motomura T, et al. *Colloid. Surf. A: Physicochem. Eng. Asp.*, 2001, **193** (1-3): 145-152.