

CdTe半导体量子点的制备及其荧光性能测定

刘建军*, 杨雪, 张弛, 赵雪钰, 张志玮, 陈咏梅, 徐庆红, 金劭

北京化工大学化学学院, 北京 100029

摘要: 半导体量子点是一种由II–VI族(CdSe, CdTe, CdS, ZnTe, ZnO)、III–V族(InAs, GaSb, InP)和IV族(Si, Ge)元素组成的纳米颗粒。目前研究较多的主要是II–VI族的CdS、CdSe、CdTe等半导体量子点, 它们具有窄带隙而表现出优异的荧光特性, 这些特性是与其本征的量子尺寸效应密切相关的。本实验采用简便的水相回流法, 以巯基乙酸作为保护剂, NaHTe为Te前体, 在3 h的回流反应中制备出多种颜色的CdTe半导体量子点, 并针对实验中出现的NaHTe转移液体过程中易被氧化的问题作出了改进, 对产物的荧光性能进行了测定, 最终得到了一系列量子产率达到48%的CdTe量子点。实验具有工艺简便、试剂消耗少、荧光变化明显的优点, 对实验难点的改进使其具有良好的操作性与可重复性, 适合拓展为本科生无机化学、仪器分析实验以及专业综合实验。

关键词: 半导体量子点; 光致发光; 荧光光谱分析法; 荧光量子产率

中图分类号: G64; O6

Preparation and Fluorescence Characterization of CdTe Semiconductor Quantum Dots

Jianjun Liu *, Xue Yang, Chi Zhang, Xueyu Zhao, Zhiwei Zhang, Yongmei Chen, Qinghong Xu, Shao Jin

College of Chemistry, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China.

Abstract: Semiconductor quantum dots, composed of elements from groups II–VI (CdSe, CdTe, CdS, ZnTe, ZnO), III–V (InAs, GaSb, InP) and IV (Si, Ge), are nanoscale particles attracting significant research interest. The focus of current studies lies predominantly on II–VI group quantum dots like CdS, CdSe, and CdTe, known for their narrow band gaps and exceptional fluorescent properties intrinsically related to quantum size effects. In this study, a straightforward aqueous reflux method was employed, using thioglycolic acid as a stabilizer, and NaHTe as a Te precursor. Over a period of 3 h, CdTe semiconductor quantum dots of various colors were prepared, addressing and mitigating the issue of oxidation susceptibility during NaHTe transfer. The fluorescence luminescence properties of the product were meticulously analyzed, yielding a series of CdTe quantum dots with an impressive quantum efficiency of 48%. This experimental approach is notable for its simplicity, minimal reagent consumption, and distinct fluorescence characteristics, making it highly operable and replicable. It is well-suited for undergraduate education in inorganic chemistry, instrumental analysis, and comprehensive professional experiments.

Key Words: Semiconductor quantum dots; Photoluminescence;
Fluorescence spectroscopy; Fluorescence quantum yield

半导体量子点又称为半导体纳米晶(Nanocrystals, NCs)或半导体纳米粒子(Nanoparticles, NPs)是一种由II-VI族(CdSe, CdTe, CdS, ZnTe, ZnO)、III-V族(InAs, GaSb, InP)和IV族(Si, Ge)元素组成的纳米颗粒。目前研究较多的主要是II-VI族的CdS、CdSe、CdTe等半导体量子点,因其制备方法简便、能隙较窄具有优异的荧光特性^[1]。这些特性是与其本征的量子尺寸效应密切相关的。

量子尺寸效应是指通过控制量子点的形状、结构和尺寸,就可方便地调节其能隙宽度、激子束缚能大小以及激子的能量高低等电子状态的现象。基于这种本征效应,随着量子点尺寸的减小,量子点的吸收谱、发射谱出现蓝移,反之则出现红移现象。这些特点使量子点有望代替传统的有机染料荧光分子探针,促进其在生物标记^[2]、指纹显现^[3]及光电转换^[4]等领域的研究和应用。

在本科化学实验教学中,量子点合成已成为一个引人注目的新领域。美国化学会出版的《化学教育杂志》(*Journal of Chemical Education*)中也刊载了诸多关于量子点合成实验教学的论文。2016年, Jennifer^[5]等人带领本科生们利用热注入法在225 °C成功合成了油酸修饰的CdSe量子点,并通过双相配体交换方法进一步制备了以3-巯基丙烷-1-磺酸钠为修饰剂的功能化CdSe纳米粒子。2019年, Harris^[6]等研究者将量子点合成纳入了本科物理或无机化学的实验课程中,使用油包水的反胶束作为反应模板,在低温下通过简单、可控的沉淀反应制备尺寸可控的CdSe量子点材料。

我们为了把量子点研究的最新科研成果引入到实验教学中,设计了创新实验,通过学习CdTe量子点的制备、表征及性能测试,综合锻炼学生的无机合成和仪器分析操作,同时利用专用作图软件规范处理实验数据并进行计算和分析,激发学生对前沿科学研究的浓厚兴趣,加深其对前沿知识的认识 and 了解。此外,我们针对该实验中存在的合成碲盐前体转移中易氧化而导致产物荧光效率不高的问题做出了改进,实现了无氧化和定量转移,有效提高了产物的荧光性能和实验重复性。该实验有效提高了学生在科研综合实验中分析问题和解决问题的能力,培养了学生综合运用知识的能力。

1 实验部分

1.1 实验原理

1.1.1 量子点的发光原理与荧光量子产率

对于典型的半导体量子点,如CdSe/ZnS核壳量子点^[7],在受到大于其能隙宽度激发光能量的激发下,电子从半导体价带内的基态能级跃迁到导带内的高能级,形成电子-空穴对(即激子),跃迁到高能级的电子处于亚稳态,可以通过不同的辐射或非辐射跃迁形式再返回价带内的基态能级,并与空穴复合产生激子荧光(图1)。

荧光量子产率是指产生荧光发射的光子数与其所吸收的激发光子数之比,可用于表征样品的发光效率。通常是测量被测荧光物质与标准荧光物质(如罗丹明)在一定条件下的荧光峰变化而得到的,可根据下面的公式(1)进行计算。

$$\Phi_x = \Phi_r \frac{A_r I_r \left(\frac{n_x}{n_r}\right)^2 D_x}{A_x I_x D_r} \quad (1)$$

式中 Φ_x 和 Φ_r 分别表示被测样品和标准参考样品的量子产率(Quantum Yield, 简称QY),下标 x 和 r 分别代表样品和标准物质(其中罗丹明6G在乙醇中的量子产率 $\Phi_r = 95\%$); A_x 和 A_r 分别表示被测样品和标准参考样品在相同激发波长下对应溶液的吸光度; I_x 和 I_r 分别表示被测样品和标准参考样品对应激发光的强度; n_x 和 n_r 分别表示被测样品(水, $n_x = 1.333$)和标准参考样品溶剂(乙醇, $n_r = 1.359$)的折射率; D_x 和 D_r 分别表示被测样品和标准参考样品的荧光峰的积分面积。

1.1.2 CdTe量子点的合成

CdE (E = S, Se, Te)量子点可以使用多聚磷酸盐或巯基化合物为配体在水相中直接合成。巯基化合物既可以作为稳定Cd²⁺的良好配体,同时也与生物体中的氨基酸、蛋白质等物质有较好的亲和性,可以在合成后不经表面修饰直接应用于生物标记领域,其中巯基乙酸(TGA)和巯基丙酸(MPA)等被广泛用于量子点的合成^[8]。本实验采用巯基乙酸为配体来合成水溶性的CdTe量子点。反应方程式

如下:

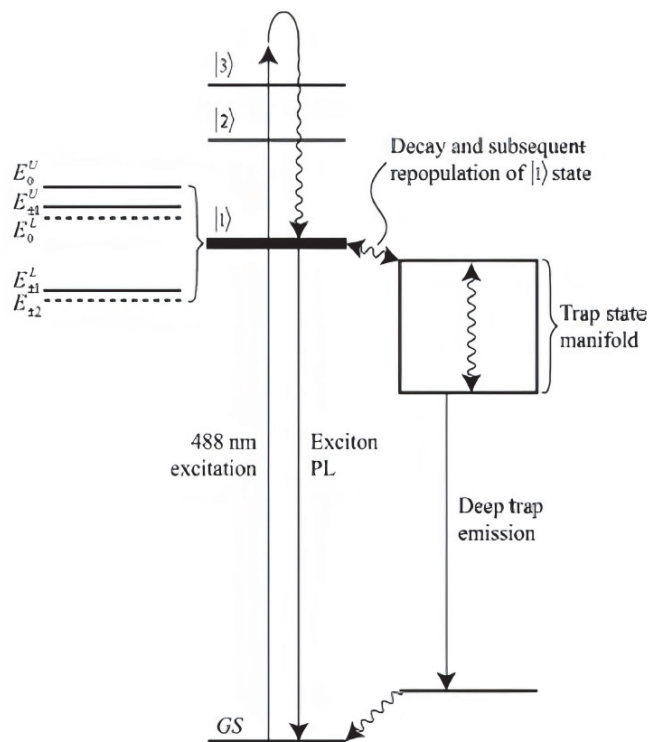
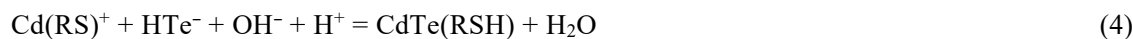
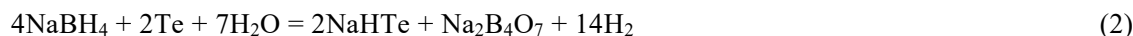


图1 CdSe/ZnS量子点产生的激子荧光原理示意图^[7]

1.2 试剂或材料

硼氢化钠(NaBH_4), 氯化镉($\text{CdCl}_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$), 碲粉(Te), 巯基乙酸($\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2\text{S}$), 罗丹明6G, 纯度均为分析纯, 购自北京化工厂; 预先配制好的 $2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaOH 溶液, 高纯氮气($> 99\%$)来自实验室的供气管道。

1.3 仪器和表征方法

在合成阶段使用的玻璃仪器包括烧杯, 三口烧瓶(500 mL), 球形冷凝管, 锥形瓶, 玻璃棒, 温度计等。加热回流装置使用带磁力搅拌的电热套, 制备碲盐搅拌时采用磁力搅拌器。对合成的CdTe量子点水溶液荧光颜色的定性观察采用便携式紫外灯(北京市新技术研究所), 定量荧光分析及量子产率计算采用F-7000型荧光光谱仪(日本日立公司)和UV-5100型紫外可见分光光度计(上海元析仪器有限公司), 量子点尺寸采用JEOL 3010型透射电子显微镜(日本电子株式会社)测量。

1.4 实验步骤/方法

1.4.1 CdTe量子点的水相回流法合成

首先按照方程式(3)制备带有巯基乙酸保护的 Cd^{2+} 溶液, 搭建好如图2a所示反应装置, 在磨口的500 mL三口反应瓶中加入240 mL去离子水, 再加入0.23 g的 $\text{CdCl}_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ (1 mmol)搅拌溶解, 氮气吹扫15 min后加入8滴巯基乙酸, 此时溶液变浑浊, 用 $2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 NaOH 调节pH为8-9, 此时溶液又变回澄清, 继续氮气吹扫15 min。在此期间按方程式(2)制备Te盐前体 NaHTe , 将0.06g Te粉(0.47 mmol)和2 mL去离子水先混合在锥形瓶中, 氮气吹扫5 min后加入0.12 g NaBH_4 (3.172 mmol), 在60-70 °C热

水浴中搅拌10 min, 可观察到体系从黑色逐渐变为紫色再变为无色, 为避免氧化, 使用滴管将得到的NaHTe溶液快速一次性加入到已处理好的Cd²⁺溶液中。二者混合后即打开加热开关与冷凝水, 按方程式(4)反应得到由巯基乙酸修饰的CdTe量子点产物, 待开始回流计时并定期取约5 mL反应液, 共计取0 h、0.5 h、1 h、2 h、3 h五瓶不同时刻的反应液于小锥形瓶中, 暗处先用365 nm的紫外灯辐照, 观察其荧光现象, 然后再进行荧光性能测定。

1.4.2 NaHTe前体的无氧合成和定量转移

在上述的实验过程中我们发现, 采用普通的滴管吸取极易氧化的NaHTe溶液再加入的方法不仅会使得大量空气进入体系, 使NaHTe部分甚至全部又氧化为Te单质, 使得到的产物CdTe量子点产物较少且品质不高, 同时滴管的快速操作较难实现稳定的定量, 实验重复性较差。因此在对比的改进实验中, 参考文献^[9]对锥形瓶采用橡胶塞封口进行氮气吹扫和针管放出氢气的措施, 并在吸取时采用长针头注射器定量吸取, 在降低NaHTe被氧化的同时也实现了定量转移, 如图2b所示。我们对改进前后的产物均做了荧光测定, 并进行了对比。

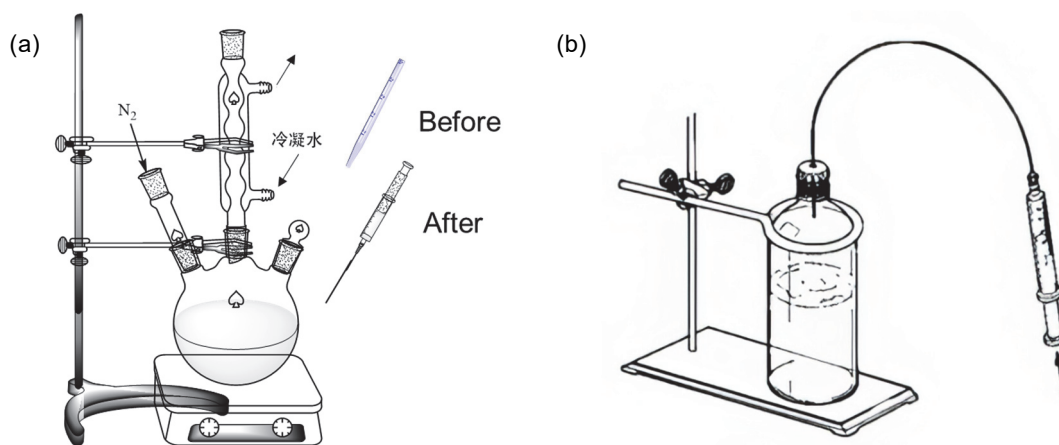


图2 CdTe量子点合成装置示意图

(a) 水相回流法装置图; (b) NaHTe定量转移示意图

1.4.3 荧光量子产率的测定

配制浓度为 $1 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的罗丹明6G的乙醇溶液, 通过溶液稀释, 使用紫外可见分光光度计测其在400 nm下的吸光度, 使罗丹明6G和CdTe量子点溶液的吸光度分别小于0.01和0.1。之后在400 nm的激发波长下采用荧光光谱仪测试该浓度下的参比与待测样品的荧光发射光谱, 根据公式(1)计算3 h取出样品的CdTe的荧光量子产率。

2 结果与讨论

2.1 产物的定性分析

取出不同反应时间反应液约5 mL置于小锥形瓶中, 观察其在自然光和365 nm紫外光下的颜色区别(图3)。可以看到, 自然光下产物即有颜色, 随着反应时间推移, 颜色由黄色逐渐转为橙红色, 颜色加深。在365 nm紫外光照射下, 0 h刚开始反应形成的样品较少, 故荧光不强, 之后的样品随着反应时间的推移, 样品发出从绿色逐渐变为亮黄色的荧光, 表现出明显的红移现象。这可以解释为随着反应时间的延长, CdTe量子点首先形成较多的晶核, 晶核又逐渐分解再形成较大的晶粒, 服从晶粒长大的Ostwald熟化机理。在晶粒逐渐长大过程中, 其量子尺寸效应作用减弱, 半导体能隙变窄而更趋近于体相材料, 吸收和发出的光波长变长, 即产生了红移现象。图4是CdTe量子点的透射电镜照片。从照片中可以观察到, CdTe量子点显示出了优良的分散性和晶体结构, 其粒径尺寸为3–4 nm^[10]。

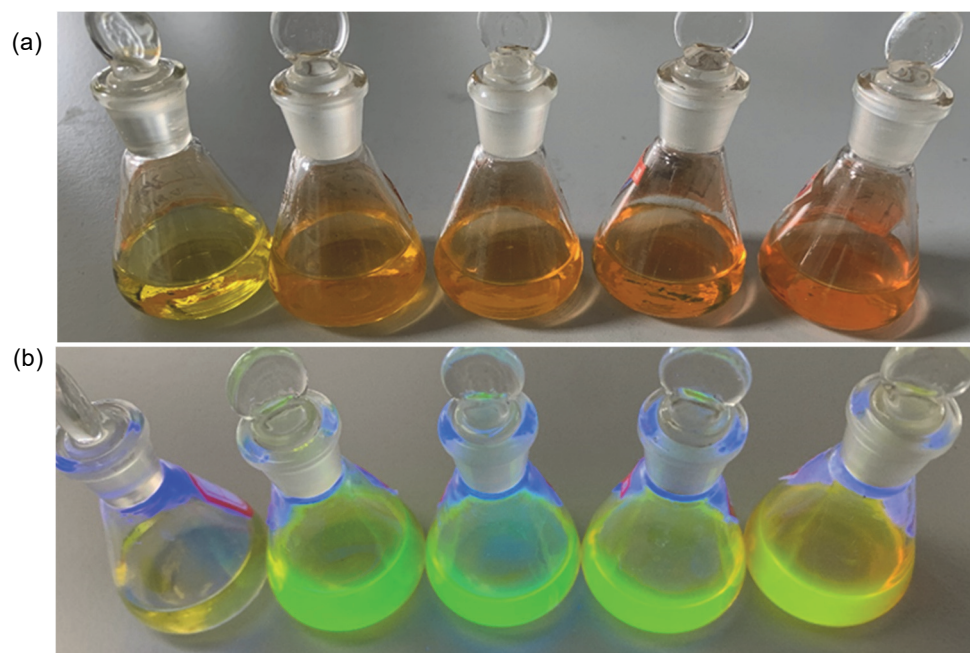


图3 不同反应时间反应液的颜色区别(从左到右依次为0 h、0.5 h、1 h、2 h、3 h)

(a) 自然光照射；(b) 365 nm紫外光照射；彩图见电子版

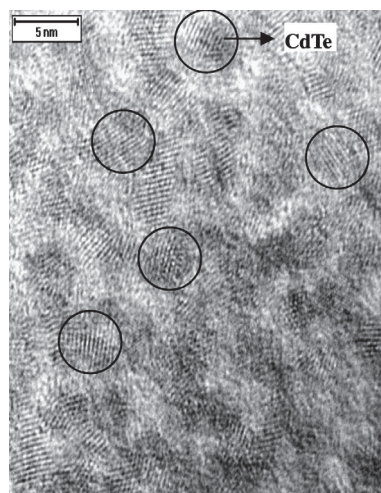


图4 CdTe量子点的透射电镜照片^[10]

2.2 产物的荧光光谱分析

采用日立F7000型荧光分光光度计，对改进前后制备得到的CdTe量子点产物分别测定了荧光激发光谱和荧光发射光谱，设定参数：入射和出射狭缝宽度5.0 nm、光电倍增管的电压400 V，扫描速度1200 nm·min⁻¹，获得荧光光谱数据采用Origin软件作图，结果如图5所示。

改进前后实验中产物的荧光激发与发射光谱如图5a-d所示。结果表明，随着反应时间的延长，产物CdTe量子点的激发波长相对变化较小，这是与量子点具有的宽光谱激发特性一致的；而发射波长出现了明显的红移，如表1所示，改进前的发射波长从535 nm逐渐红移到559 nm。红移的现象可以归因于量子点晶核的形成和生长随着时间的延长逐渐增大，由于量子尺寸效应使CdTe半导体纳米晶能隙由大变小而引起光谱红移。荧光强度的变化趋势则与最大波长的规律性移动不同，在0-1 h内，

荧光强度随反应时间的延长逐渐增大, 而从2 h到3 h, 荧光强度有明显的降低。我们分析认为, 一是随着反应时间的延长, 量子点会相互聚集发生沉降, 在表面形成新的缺陷, 从而导致荧光强度的下降^[11]; 二是在加入样品时采用的普通加料方式导致的不可避免的部分氧化, 随反应时间的延长有其他副反应发生, 也会导致荧光强度降低。

对改进后的实验产物, 我们也做了荧光光谱分析(图5b, d), 并与改进前的分析结果进行了对比。在改进实验中, 我们针对性地解决了之前出现的问题, 结果与预期符合的很好。如表1所示, 改进后产物CdTe量子点的发射波长从536 nm逐渐红移到556 nm。相同时刻的荧光强度相比改进前均有很大的提升, 随回流时间相应的荧光强度也逐渐增强, 符合比较理想的纳米晶生长规律, 也说明改进后的加料方式对产物的防氧化产生了很好的效果。改进前产物在回流时间为1 h时荧光强度最大, 而改进后产物在回流时间为3 h时荧光强度最大, 据此推测, 采用改进的无氧化转移方法回流时间超过3 h有望获得荧光强度更高和红移更显著的优质CdTe半导体纳米晶。

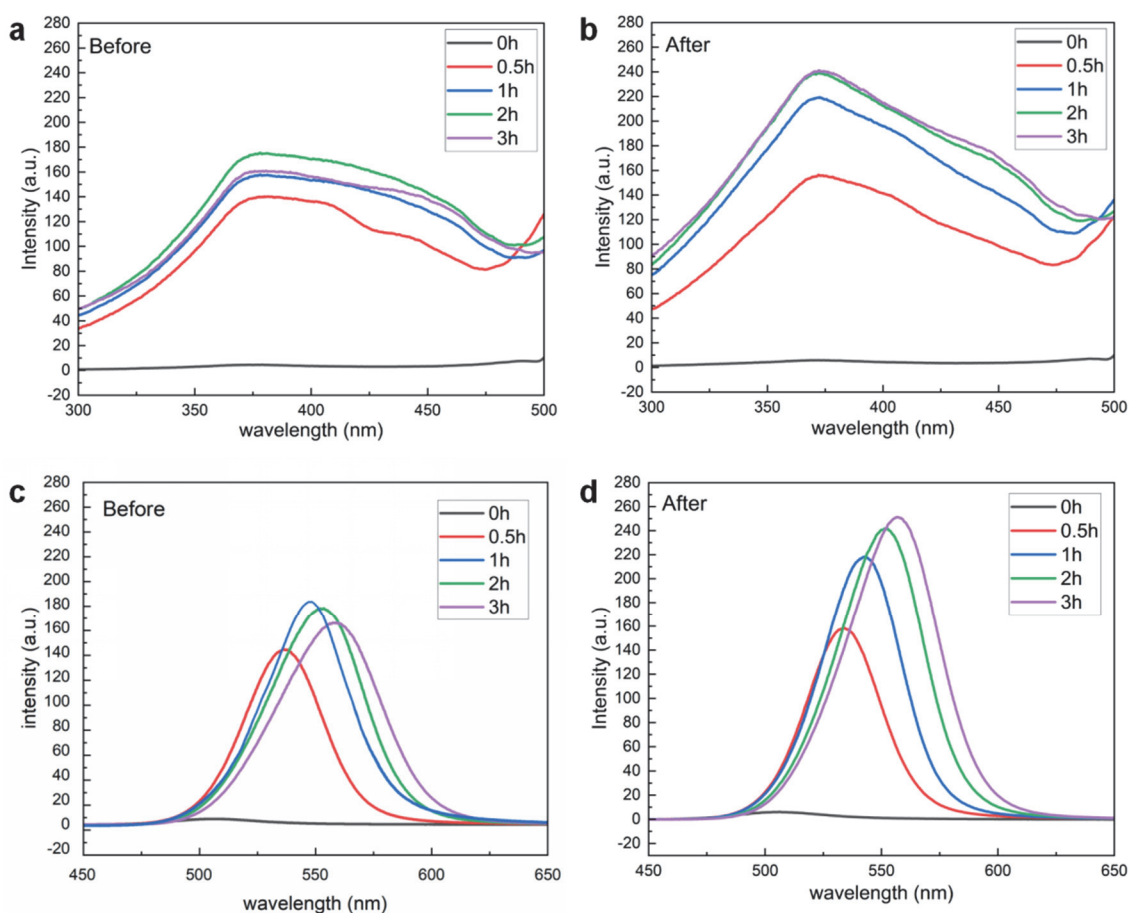


图5 不同反应时间产物的荧光光谱

(a) 改进前的激发光谱; (b) 改进后的激发光谱; (c) 改进前的发射光谱; (d) 改进后的发射光谱; 电子版为彩图

表1 改进前后产物的荧光发射波长

反应时间	0 h	0.5 h	1 h	2 h	3 h
改进前的发射波长/nm	/	535	554	555	559
改进后的发射波长/nm	/	536	543	552	556

2.3 产物的荧光量子产率计算

采用配制得到的罗丹明6G乙醇溶液，在紫外可见分光光度计中测得400 nm下的吸光度为0.008，然后对其测定在400 nm激发波长下的荧光发射谱图(图6a)，相应数据采用Origin软件作图和处理。结果表明，罗丹明6G标准溶液的激发光强度 I_r 为36.82，发射峰面积 D_r 为231.4。分别测定改进前后的3 h样品在400 nm下的吸光度，测得均为0.074，随后分别测定其在400 nm激发波长下的荧光发射谱图(图6b, c)。结果表明，改进后的样品的激发光强 I_x 低于改进前的，发射峰积分面积 D_x 高于积分前的，初步可以判断产物的荧光量子产率得到了提高。荧光量子产率根据公式(1)计算，代入相关数据计算得到：

$$\Phi_{\text{Before}} = 95\% \times \frac{0.008}{0.074} \times \frac{36.82}{62.19} \times \left(\frac{1.333}{1.359}\right)^2 \times \frac{808.7}{231.4} = 20.48\%$$

$$\Phi_{\text{After}} = 95\% \times \frac{0.008}{0.074} \times \frac{36.82}{30.26} \times \left(\frac{1.333}{1.359}\right)^2 \times \frac{935.5}{231.4} = 48.61\%$$

结果表明，改进后的CdTe的荧光量子产率相比改进前有了很大的提升，符合文献报道的20%–68%^[12,13]的荧光量子产率范围，结果具有较大的可信度。

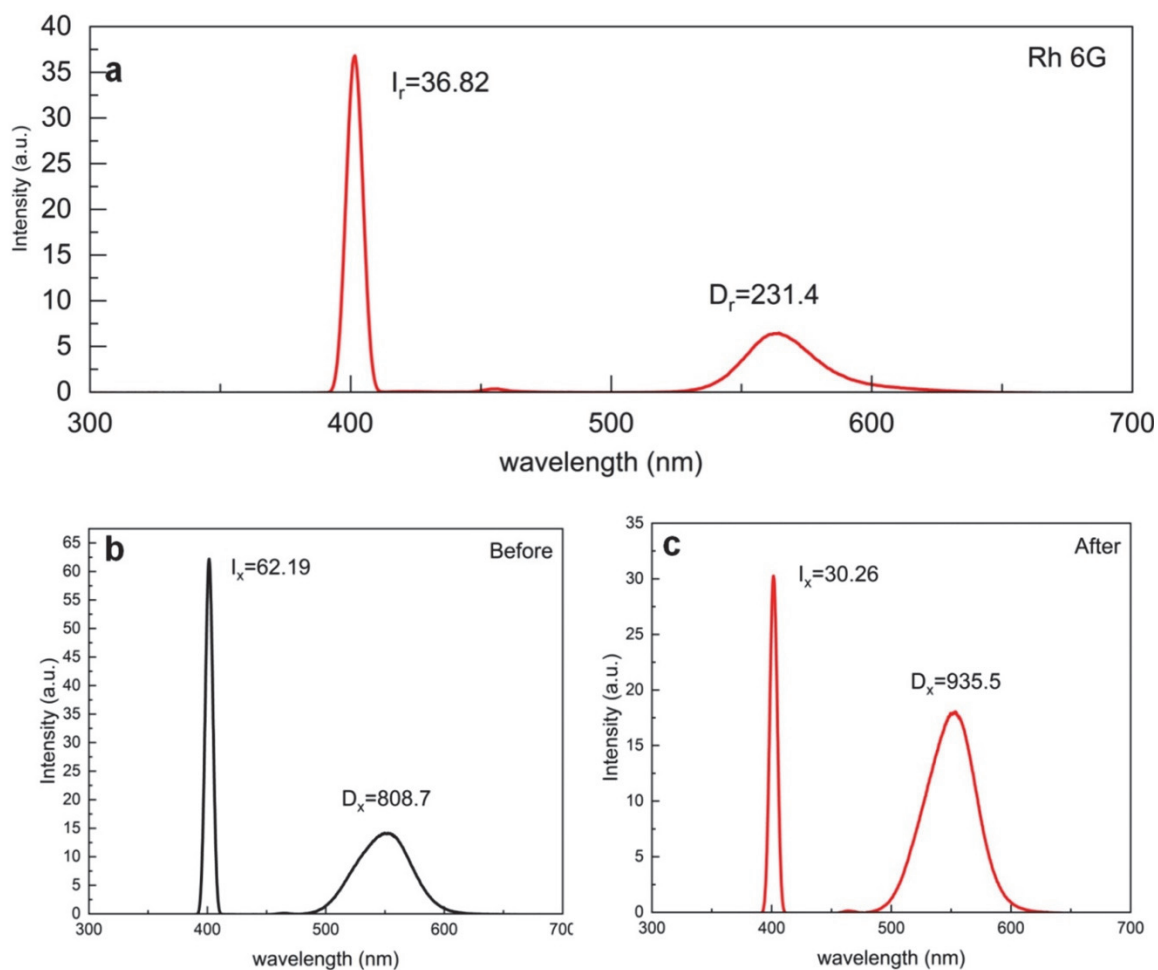


图6 400 nm激发波长下的荧光发射谱图

(a) 罗丹明6G标准液；(b) 改进前3 h样品；(c) 改进后的3 h样品

2.4 学时说明

该实验适合拓展为综合类或探究类的高年级专业实验,依据实验条件每组为2-3人,通过实验全过程培训其团队合作能力。实验总时长约6 h,研究背景及实验内容等讲授1 h,装置搭建与NaHTe前体合成(含药品称量、氮气吹扫、调节pH值等)1 h, CdTe回流合成3.5 h(期间定时取样并进行荧光光谱测定及量子产率计算), Origin软件数据处理要求及实验报告撰写规范讲授0.5 h。

2.5 安全与防护

为确保实验人员的安全,进入实验室必须严格遵守实验室的安全规定,包括着装标准实验服,戴上耐酸碱腐蚀的手套,保护眼睛的护目镜,以及佩戴口罩,以免皮肤、眼睛和呼吸系统受到有害物质的伤害。

在进行实验前,所需的化学试剂应妥善放置于通风柜中,准备就绪。由于CdCl₂和碲粉属于有毒物质,操作时应特别注意避免它们与皮肤直接接触。巯基乙酸散发刺激性气味,因此需要在通风柜内操纵以免吸入危害健康。NaBH₄为强还原剂,对皮肤和粘膜具有腐蚀性,特别是对眼睛的腐蚀风险极高,须谨慎处理。新制备的NaHTe溶液,为避免氧化,使用橡胶塞封口,并进行氮气吹扫以及针管放出氢气的措施,此步骤必须在通风橱内谨慎进行。实验产生的任何废液都必须依照实验室的危险废物处理规定来进行安全处理。在使用紫外灯对样品进行荧光定性观察时,请务必注意避免紫外光直接照射眼睛或皮肤,以防止潜在的伤害。

在本次实验中, CdCl₂、Te粉、NaBH₄等试剂的使用量均为微量,全班学生分组使用这些试剂的总量约为1-2 g。我们强调在称量过程中要小心操作以避免试剂的遗撒,并确保所有试剂都完整转移到反应容器内。合成的CdTe量子点水溶液极为稳定,全班整体产量仅为2-3 L左右,且浓度只有 $\sim 2 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。实验完成并进行了必要的测试后,剩余的溶液必须倒入专用的废液收集桶中,由专业团队进行环保处理,从而避免对环境造成危害。本实验使用的所有化学试剂都应当谨慎操作,防止任何可能对健康造成的危害。

3 结语

本实验通过水相回流法,采用巯基乙酸为配体,制备得到了多色的CdTe半导体量子点,随反应回流时间延长,半导体纳米晶粒径逐渐长大,其荧光发射波长从535 nm红移至559 nm,表现出显著的量子尺寸效应。针对NaHTe合成和转移过程中出现的易氧化问题,采用定量注射针头改进方法,实现了基本无氧条件下溶液的定量转移新方法,改进后产物的荧光性能有较大提高,通Origin软件作图和计算,其荧光量子产率从改进前的20.48%增加到改进后的48.61%。

该创新实验的设计和开发是依托于科研成果转化而来的,具有探索性、实用性、综合性和前沿性的特点,对进一步提高化学类本科专业学生的实验技能、强化理论课与实验课的结合,培养应用型、科研型和复合型的专业人才具有重要意义。

4 创新性/特点/特色声明

- (1) 将量子点概念和量子尺寸效应及其制备方法引入本科实验。
- (2) 简便的水相回流和可控的无氧操作使实验具有绿色性和重复性。
- (3) 利用Origin作图和计算量子产率提升学生实验数据处理能力。

参 考 文 献

- [1] Sander, F. W.; Ingmar, S.; Floris, V. D. *Nano Lett.* 2003, 3 (4), 503.
- [2] Hu, D.; Zhang, P.; Gong, P.; Lian, S.; Lu, Y.; Gao, D.; Cai, L. *Nanoscale* 2011, 3 (11), 4724.
- [3] Yu, X.; Liu, J.; Zuo, S.; Yu, Y.; Cai, K.; Yang, R. *Forensic Sci. Int.* 2013, 231, 125

- [4] Kamat, P. V. *Acc. Chem. Res.* **2012**, *45* (11), 1906.
- [5] Jennifer, M. Z.; Justin, F. *J. Chem. Educ.* **2016**, *93*, 747.
- [6] Harris, C.; Gaster, C.; Gelabert, M. C. *J. Chem. Educ.* **2019**, *96*, 565.
- [7] Dabbousi, B. O.; Rodriguez, V. J.; Mikulec, F. V.; Heine, J. R. *J. Phys. Chem. B* **1997**, *101* (46), 9463.
- [8] Rogach, A. L.; Frazl, T.; Klar, T. A. *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 14628.
- [9] 李云凤, 倪志华, 陈文婷. *山东化工*, **2020**, *49* (4), 1.
- [10] Liu, J. J.; Shi, Z. X.; Yu, Y. C.; Yang, R. Q.; Zuo, S. L. *J. Colloid Interface Sci.* **2010**, *342*, 278.
- [11] 李洪雨, 左胜利, 于迎春, 刘建军, 杨瑞琴, 蔡凯阳. *化学研究*, **2013**, *24* (1), 20.
- [12] 鹿霞, 钟文英, 于俊生. *分析试验室*, **2009**, *28* (1), 36.
- [13] Zhang, H.; Wang, L.; Xiong, H.; Hu, L.; Yang, B.; Li, W. *Adv. Mater.* **2003**, *15*, 1712.