



## 论文

## MAA修饰ZnO量子点及其发光特性

庄稼\*, 刘猛, 刘汉斌

西南石油大学材料科学与工程学院, 成都 610500

\*通讯作者, E-mail: zhuangjia@swpu.edu.cn

收稿日期: 2009-02-23; 接受日期: 2009-04-16

**摘要** 以  $\text{ZnAc}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  为原料, 在乙醇中通过 70 °C 回流 4 h, 得到 ZnO 前驱物, 与  $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$  反应, 制备出 ZnO. 采用巯基乙酸(mercaptoacetic acid, MAA)对所合成的 ZnO 进行表面修饰, 修饰后的产物经 SEM 和 XRD 表征, 证明获得了物相单一、近似球状、粒径为 4.6 nm 的 ZnO 量子点. 借助紫外-可见和荧光分析, 研究了 MAA 对该量子点的修饰效果, 探讨了设置条件下 ZnO 的发光机理和性质. 发现该实验体系之所以产生荧光表面缺陷发射峰消失和激子发射峰明显增加的光学现象, 是因为 MAA 有效地覆盖了 ZnO 的表面缺陷, 并稳定包裹住 ZnO 粒子. 同时还研究了 MAA 加量、温度、电解质对修饰产物发光性能的影响, 发现经 MAA 修饰后的 ZnO 量子点具有较强的荧光发光性能、良好的长期陈放稳定性, 以及一定的抗电解质影响能力. 研究结果对 ZnO 量子点应用于生物分析具有重要参考价值.

**关键词**ZnO 量子点  
巯基乙酸  
表面修饰  
发光特性

## 1 引言

由于量子点在电子信息、生物分析等方面的应用价值提升, 近年来引起人们对其制备研究的高度重视<sup>[1~4]</sup>, 目前报道较多的量子点研究主要有 CdS, ZnS, CdSe, ZnTe, HgSe, CdS, CdTe, InAs, GaAs 等<sup>[5~15]</sup>. 这些量子点具有激发光谱宽、可实现多种荧光光谱、较大的斯托克斯位移和较好的生物分析等特性. 但这些量子点从应用和环保角度来看, 在获得生物相容性好、无毒性影响, 荧光亮度高、稳定不变、水溶性好的性能方面还有不少问题有待解决<sup>[16~18]</sup>.

ZnO 量子点具有优良的光学及电学性能, 对环境无害无毒, 能产生明显的量子限域效应等优点<sup>[19~22]</sup>. 但由于 ZnO 量子点在制备时具有大的比表面积, 高的表面活性, 很容易团聚在一起形成带有若干弱连接界面、尺寸较大的团聚体; 而且有关半导体纳米粒子表面形态的研究指出, 形貌不规则, 存在着许多缺陷, 这些问题都会影响 ZnO 量子点的发光性质. 为此本文在稳定剂的协同作用下, 采用巯基乙酸(MAA)

对 ZnO 量子点表面进行修饰, 实现巯基与  $\text{Zn}^{2+}$  离子间的强配位作用, 让 MAA 包覆在量子点表面, 这样做可实现: (1)粒子表面钝化, 避免量子点间的团聚; (2)消除表面缺陷, 使 ZnO 量子点表面的非辐射电子-空穴( $e^-/h^+$ )复合尽量减小, 明显增强激子荧光发射, 改善和提高发光性能; (3)引入可以与生物分子反应的基团, 使 ZnO 量子点具有偶联生物分子的功能. 因此所制备的无毒性的 ZnO 量子点, 在水溶液中具有较好的稳定性及发光性能, 不随陈化时间的改变发生团聚, 而且 ZnO 量子的紫外激子发光性能明显增强, 表面缺陷态荧光发射几乎消失.

## 2 实验

### 2.1 试剂与仪器

$\text{ZnAc}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (分子量 219.50)、无水乙醇(分子量 46.07)、六偏磷酸钠(分子量 611.76), 成都科龙化工试剂厂; 巯基乙酸(MAA, 分子量 92.11), 重庆北碚化

学试剂厂; 聚乙烯吡咯烷酮(PVP, 分子量 10000), 重庆北碚化学试剂厂;  $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$  (分子量 41.96), 成都金山化工试剂厂; 以上试剂均为分析纯.

扫描电子显微镜(S440 型 英国 Leica Cambridge LTD); X 衍射仪(D/max-III A 型 日本 理学电机公司), 测量各参数为:  $\text{CuK}\alpha$  靶辐射, 工作电流 30 mA, 工作电压 40 kV, 扫描速度 4 deg/min, 步长 0.02 deg; 紫外-可见分光光度计(美国 Varian 公司 Cary 100 型); 荧光光谱仪(日本岛津公司 RF-5301PC 型 氙灯光源: 150 W); Heto-CBN 8-30 超级恒温水浴箱.

## 2.2 制备方法

ZnO 量子点的制备: 将 10 mmol  $\text{ZnAc}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  加入 100 mL 无水乙醇中, 于回流装置 70 °C 回流 4 h. 把回流后获得的无色溶液取出 10 mL 放入烧杯中, 加入适量聚乙烯吡咯烷酮, 溶解, 形成 ZnO 前驱体溶液. 然后取 2.8 mmol  $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$  放入 10 mL 无水乙醇中, 超声振荡至溶解, 将其滴入剧烈搅拌的前驱体溶液中, 获得无色透明稳定的 ZnO 量子点溶液, 此时温度控制在 50 °C.

ZnO 量子点的纯化和干燥: 将 20 mL 正己烷加入至上述 ZnO 量子点溶液中, 静置 1 h, 离心 10 min (5000 r/min), 移去上层清液, 加入 20 mL 无水乙醇溶解沉淀, 反复 2 次, 将沉淀于室温下真空干燥, 得到粉状 ZnO 量子点, 避光保存于干燥器中.

MAA 对 ZnO 量子点的表面修饰: 在 20 °C 下, 将 MAA 配制所需浓度水溶液. 取上述制备的 ZnO 量子点, 用少许无水乙醇溶解, 将其加入含有 0.2 mL (浓度 4 mol/L) 六偏磷酸钠稳定剂的水溶液中, 然后转入 200 mL 剧烈搅拌的 MAA 水溶液中, 反应 10 min, 使 MAA 充分对 ZnO 量子点进行表面修饰(反应过程及原理如图 1 所示).

## 3 结果讨论

### 3.1 SEM 分析

图 2(a) 是按照 2.2 节制备方法, 所制备 ZnO 量子点的水溶液, 在日光灯下的状态, 清澈透明; 图 2(b) 是该溶液在紫外灯下的状态, 呈现为发蓝光的乳浊液; 图 2(c) 是将该溶液浓缩干燥后, 粉体的扫描电子显微镜照片. 从照片可见, 体系中大部分粒子近似球形, 其粒径范围约为 2~5 nm, 这与用 Brus 有效质量近

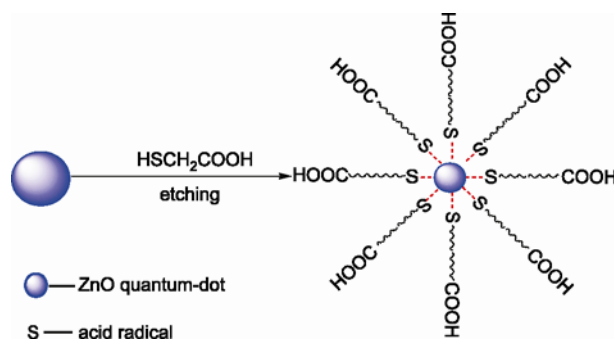


图 1 MAA 修饰 ZnO 量子点示意图

似公式计算的结果基本一致. Brus 公式如下:

$$E_g = E_g^{(s)} + \frac{\pi^2 \hbar^2}{2R^2} \left[ \frac{1}{m_e} + \frac{1}{m_h} \right] - \frac{1.8 e^2}{\epsilon R} + \text{smaller terms} \quad (1)$$

其中  $E_g$  和  $E_g^{(s)}$  分别为 ZnO 量子点和 ZnO 块体材料的禁带宽度,  $R$  为粒子的半径. 对于 ZnO 而言,  $m_e = 0.24 m_0$ ,  $m_h = 0.45 m_0$ ,  $\epsilon = 3.7$ ,  $E_g^{(s)} = 3.44$  eV,  $E_g$  的计算按照  $\alpha^2$  ( $\alpha$  为吸收系数) 对  $h\nu$  作图, 对吸收峰最陡峭的部分作切线, 用此切线与横轴的交点来计算  $E_g$  [23]

### 3.2 XRD 分析

图 3 为 ZnO 量子点样品的 XRD 衍射图. 将所显示的特征峰与纯 ZnO 的标准 JCPDS 卡(36-1451)对照可知: 各谱峰相符, 其晶胞参数为:  $a = 0.326$ ,  $c = 0.523$ , ZnO 量子点的结构为六方晶系纤锌矿结构. 同时, 还与纯 ZnO 的样品图 3(a) 比较, XRD 谱图没有出现其他衍射峰, 表明 ZnO 前驱体已完全转化为 ZnO 量子点. 衍射峰的半峰宽明显发生宽化, 这是因为生成细小的 ZnO 量子点的所致. 以 110 的半峰宽按 Scherrer 公式计算得到 ZnO 量子点的粒径为 4.6 nm. Scherrer 公式表现形式如下:

$$d = \frac{0.9\lambda}{B \cos \theta_B} \quad (2)$$

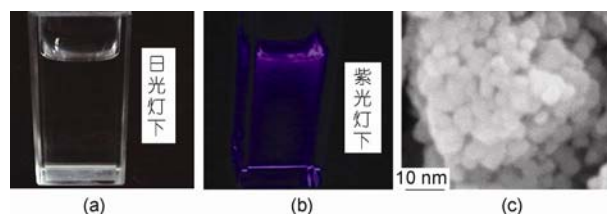


图 2 ZnO 量子点的溶液和粉体的 SEM 照片

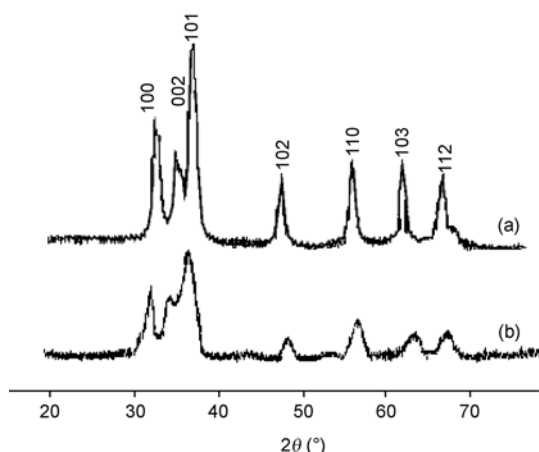


图3 氧化锌的 XRD 谱图: (a) 纯 ZnO; (b) ZnO 量子点

式中 $\lambda$ ,  $B$ ,  $\theta_b$ 分别为 X 衍射的波长, 布拉格衍射角及衍射峰的半峰宽. 本实验中 $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$  ( $\text{CuK}\alpha$  靶辐射).

### 3.3 发光性能分析

#### 3.3.1 紫外-可见吸收光谱分析

图 4 为被 MAA 表面修饰前后 ZnO 量子点的紫外-可见吸收光谱, 可观察到 ZnO 纳米量子点在 340 nm 处表现出明显的激子吸收峰. 这是由于 ZnO 在室温条件下具有大的激子束缚能(60 meV)造成的<sup>[24]</sup>. 同时 360~450 nm 不存在吸收带, 表明所制备的 ZnO 量子点粒径均匀, 没有较大粒径的 ZnO 颗粒存在. 与未进行表面修饰的 ZnO 量子点相比, 激子吸收峰的强度减弱, 谱峰略有红移. 这是由于 MAA 对 ZnO 量子点进行刻蚀, 使得 ZnO 量子点平均粒径有所变化, 激子吸收峰的强度减弱, 所以谱峰发生红移.

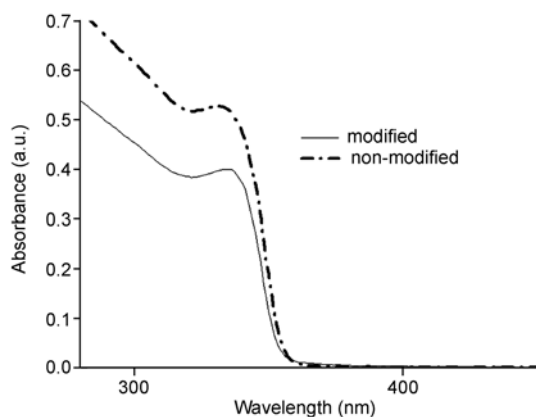


图4 MAA 修饰前后 ZnO 量子点的紫外-可见吸收光谱

#### 3.3.2 荧光光谱分析

由图 5 可知, 未进行表面修饰的 ZnO 量子点在 520 nm 具有很强的表面缺陷发射峰, 在 362 nm 处表现出弱的激子发射峰. 而表面经 MAA 修饰过的 ZnO 量子点在 362 nm 处具有很强的激子发射峰, 520 nm 的缺陷发射峰几乎完全消失. 说明 MAA 对 ZnO 量子点的表面进行了有效修饰, 完全包覆在 ZnO 量子点的表面, 明显减少了 ZnO 量子点的表面缺陷, 激子发射峰明显增强, 使其表面缺陷发射峰完全消失.

#### 3.3.3 MAA 加量对 ZnO 量子点发光性能的影响

不同 MAA 加入量是否会影响 ZnO 量子点的发光性能? 根据 2.2 制备方法, 改变 MAA 的加量观察其荧光变化. 其测试体系的加量分别设置为 0.46, 0.91, 1.83, 3.66, 7.32  $\mu\text{L}$ . 使 ZnO 与 MAA 的摩尔比对应为 4:1, 2:1, 1:1, 1:2, 1:4. 反应结束后得到的荧光测试谱图, 见图 6.

由图 6 可知, 当 MAA 加量(0.46  $\mu\text{L}$ )较少时, 520 nm 处出现较强的荧光发射峰, 这是量子点的表面缺陷所致, 说明该加入量还不足以对 ZnO 量子点表面进行有效修饰. 当加量浓度进一步提高至 0.91  $\mu\text{L}$  时, 520 nm 处的缺陷态荧光发射几乎完全消失, 表明 MAA 已对 ZnO 量子点表面进行了有效修饰, 即包覆在量子点表面. 但此以后, 激子发射峰的强度呈现出特殊的变化规律, MAA 的加入量从 0.91  $\mu\text{L}$  提高到 1.83  $\mu\text{L}$ , 激子发射峰的强度不断增强. 并在加入量为 1.83  $\mu\text{L}$  (ZnO 与 MAA 的摩尔比为 1:1) 时荧光强度达到最大值; 进一步提高 MAA 的加量时, 激子荧光发生淬灭, 荧光强度不断降低. 对于这一变化现象, Shan 等人认为 ZnO 量子点的荧光发射有其特殊的机

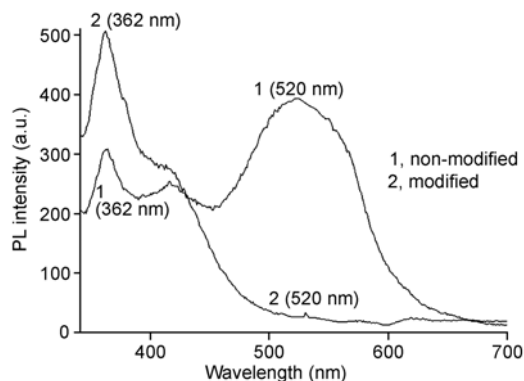


图5 MAA 对 ZnO 量子点修饰前后的荧光谱图

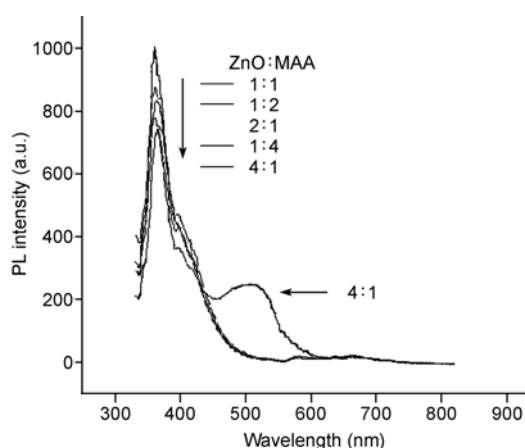


图6 不同浓度 MAA 修饰 ZnO 量子点的荧光谱图

理<sup>[25]</sup>. 如图 7 所示, 激子能级(B)与表面深复合能级(T)位于导带(conduction band)和价带(valence band)之间. 当价带电子吸收特定波长入射光后, 被激发至导带, 同时价带中生成带正电的空穴( $h^+$ ). 而后导带的电子先跃迁至激子能级(B)和表面深复合能级(T), 然后再跃迁至价带与空穴( $h^+$ )复合发射荧光, 对应的荧光发射峰分别为激子荧光发射峰(362 nm)和表面缺陷态荧光发射峰(520 nm). 当 MAA 对 ZnO 量子点形成有效修饰后, 一部分电子会通过非辐射跃迁从导带和激子能级转移至 MAA 的最低未占轨道中, 减小了电子从激子能级跃迁回价带的几率, 产生复合后的能级, 从而使 ZnO 量子点的激子荧光发生淬灭. 由此机理可见, 本研究中所产生的现象, 其原因是, 当 MAA 的加入量从 0.91  $\mu\text{L}$  提高到 1.83  $\mu\text{L}$  时, MAA 对 ZnO 量子点的修饰效果增强, 有效降低了量子点的表面缺陷, 使激子发射峰的强度随之增强, 并逐渐达到最大值. 当进一步提高 MAA 的加入量, 虽然 MAA 对 ZnO

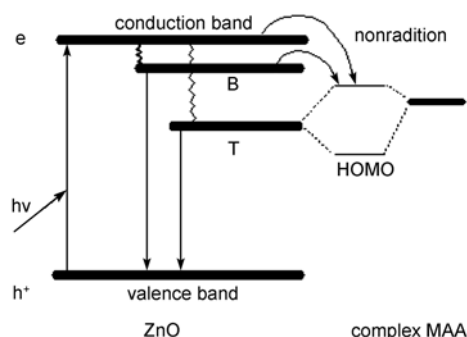


图7 MAA 修饰的 ZnO 量子点激子荧光淬灭机理图

量子点进行了有效修饰, 但同时由于增加电子的非辐射跃迁, 会提高导带和激子能级转移至 MAA 最低未占轨道中的能力, 导致电子从激子能级跃迁回价带的几率减少, 发生淬灭, 表现出 ZnO 量子点激子荧光发射强度, 反而随 MAA 加量提高发生逐渐降低的现象. 可见, 不同 MAA 加入量会影响 ZnO 量子点的荧光发射性能, 通过实验对比, 当加入量为 1.83  $\mu\text{L}$  (ZnO:MAA 的摩尔比为 1:1) 时, ZnO 量子点的发光性能最佳.

### 3.4 乙酸(AA)与MAA对ZnO量子点修饰对比

为证实 MAA 对 ZnO 量子点表面修饰的有效性, 我们选用 AA 对 ZnO 量子点进行表面修饰对比. 对比实验是在前述实验体系中分别加入 AA 0.46, 2.2, 7.3  $\mu\text{L}$ , 使 ZnO 与 AA 的摩尔比对应为 4:1, 1:1, 1:4. 其反应后的荧光谱图见图 8.

从图 8 可知, 谱图在 520 nm 处表现出强的表面缺陷荧光发射, 而在 360 nm 处只有很微弱的激子发射峰, 表明 AA 对 ZnO 量子点的作用极其有限, 并不能实现粒子表面的有效修饰. 其原因是由于 AA 比 MAA 的分子结构中缺少巯基官能团, 而巯基官能团正是能与 ZnO 量子点通过静电引力发生强吸附作用的官能团, 所以 AA 就不能像 MAA 在 ZnO 量子点表面进行修饰, 形成有效包覆, 也就不能够减小 ZnO 量子点的表面缺陷, 以及没有激子发射峰的明显出现, 而是出现很强的表面缺陷荧光发射峰. 并且随着 AA 的加入量提高, ZnO 量子点的表面缺陷荧光发射的强度不断增强. 出现这一现象的原因有两个, 一是 AA 有可能破坏了 ZnO 量子点表面的双电层稳定结构, 二是 AA 对 ZnO 表面产生了刻蚀作用, 但没有修饰作用, 更多地显示了量子点的表面缺陷, 造成表面缺陷

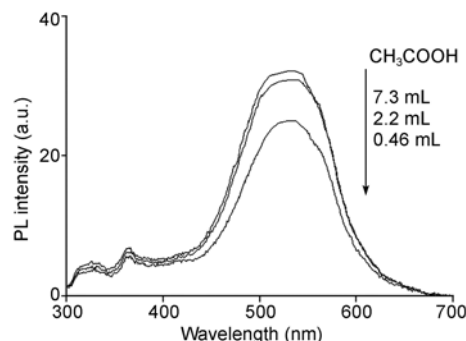


图8 不同浓度乙酸修饰后 ZnO 量子点的荧光谱图

态发射峰的发光强度增加,其后果易造成 ZnO 量子点团聚.而 MAA,由于分子中含有巯基官能团,所以产生的荧光谱图(图 6)与 AA 完全不同.因为 MAA 通过巯基官能团与 ZnO 量子点发生强吸附作用后实现刻蚀,并驻留在 ZnO 量子点表面,产生修饰作用,因此显著减弱了 ZnO 的表面缺陷,明显提高了 ZnO 量子点的激子发射峰,改善了量子点的发光性能,阻止了量子点间的团聚.并且,MAA 带有的乙酸根官能团分布在修饰过的 ZnO 量子点外表面,这为下一步利用 ZnO 量子点与生物分子进行偶联,进行生物分析创造了条件.图 9 是 ZnO 量子点刻蚀后的 TEM 照片,可见由于修饰作用,与图 2(c)相比,明显提高了 ZnO 量子点的分散性.

### 3.5 MAA对ZnO量子点选择性刻蚀

#### 3.5.1 MAA对ZnO量子点选择性刻蚀

Meulenkamp 发现使用 AA 会对不同粒径的 ZnO 量子点产生选择性刻蚀<sup>[26]</sup>.其实验结果表明,小粒径的 ZnO 量子点能够被酸溶解(即刻蚀),大粒径的 ZnO 量子点与酸反应不明显,得以保留,使得 ZnO 量子点的粒径分布更加均匀.依据此研究思想,本课题采用 MAA 对 ZnO 量子点进行作用,发现了类似的实验现象.

该实验将 10 mL 两种半径(4.4, 8.9 nm)的 ZnO 量子点溶液混合,然后加入 MAA 7.3  $\mu\text{L}$ ,使 ZnO 与 MAA 的摩尔比为 1:4.反应 10 min 后,室温下进行陈化,每隔 20 min 对样品进行紫外-可见吸收光谱测试.

由图 10 可知 4.4 nm 的 ZnO 量子点激子吸收带在 330~345 nm 之间,8.9 nm 的 ZnO 量子点激子吸收带位于 355~370 nm.当加入 MAA,混合后的 ZnO 量

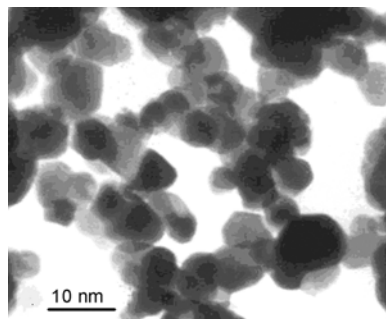


图 9 ZnO 量子点修饰后的 TEM 照片

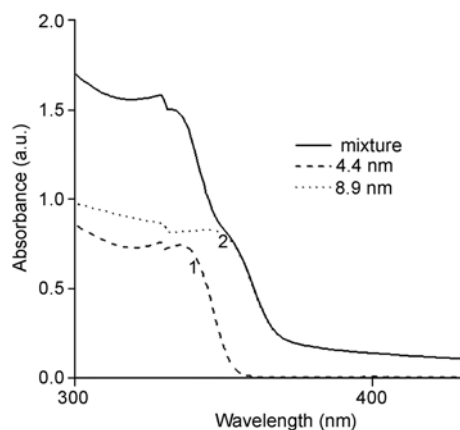


图 10 不同粒径的 ZnO 量子点溶液混合后的紫外-可见吸收光谱

子点溶液的紫外-可见吸收光谱在 330~345 nm 处的紫外吸收峰强度随时间的变化而不断减弱(图 11),而 355~370 nm 处的紫外吸收峰强度基本不随时间发生变化,谱图的形状最终趋近于 8.9 nm 的 ZnO 量子点的紫外-可见吸收光谱.这表明 MAA 对 ZnO 量子点发生了选择性刻蚀,小颗粒 ZnO 量子点被刻蚀的速率快,而不断被溶解;大颗粒被刻蚀的速率慢,而得以保留,同时被溶解的小颗粒分子,可能还会在大颗粒表面被吸附沉积,一定时间后会形成一个溶解-沉积的动态平衡,使其大颗粒的粒径维持基本不变,客观上表现为粒径分布均匀性提高.可见,这种选择性的刻蚀,其本质是差异性刻蚀.所谓差异性刻蚀,就是只要粒子间存在大小差异,就会发生有区别的刻蚀作用,即在不同的体系中总是相对小的粒子被刻

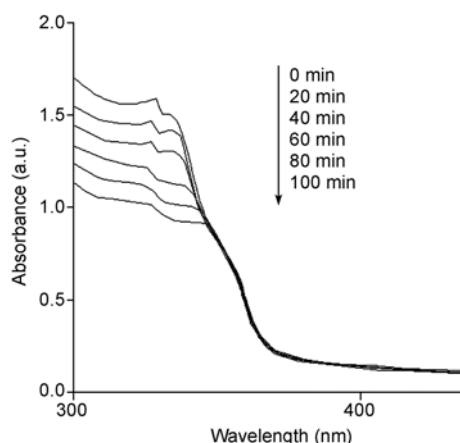


图 11 MAA 加入后不同时间内 ZnO 量子点的紫外-可见吸收光谱

蚀,而相对大的粒子得以保留,原因在于达到溶解-沉积动态平衡过程中,大粒子被损失的量会得到小粒子溶解后的分子补充.这就是本文之所以能够获得 4.6 nm ZnO 量子点的原因所在,即该体系中大粒子是 4.6 nm 左右的 ZnO 被保留,而小粒子是大大小于 4.6 nm 的 ZnO 被刻蚀.

### 3.5.2 反应温度对选择性刻蚀的影响

用 MAA 加入量为 1.83  $\mu\text{L}$ (ZnO 与 MAA 的摩尔比为 1:1)的实验体系,分别在 0 $^{\circ}\text{C}$ 、20 $^{\circ}\text{C}$ 、40 $^{\circ}\text{C}$  的温度下进行反应.由图 12 可知,温度在 0 $^{\circ}\text{C}$  和 20 $^{\circ}\text{C}$  条件下,MAA 修饰的 ZnO 量子点的粒径基本一致,20 $^{\circ}\text{C}$  条件下激子吸收峰的峰值比 0 $^{\circ}\text{C}$  略有下降,这是因为提高温度有利于 MAA 水解,生成更多的  $\text{H}^+$  对 ZnO 量子点进行刻蚀,使 ZnO 的粒径略有下降.进一步提高温度,吸收峰发生红移,355~600 nm 处出现明显的吸收带,表明生成了较大粒径的 ZnO 量子点.虽然温度提高有助于 MAA 的水解,但温度过高会破坏 MAA 与量子点之间的有效吸附,ZnO 量子点稳定性下降,颗粒间发生团聚,致使颗粒长大.由此可见,温度过高对于制备 ZnO 量子点不太有利,因此通常控制在 20 $^{\circ}\text{C}$  左右较好.

### 3.5.3 PVP 浓度对选择性刻蚀的影响

为提高量子点分散性,本研究在非水溶液体系里引入少量 PVP,但是 PVP 加量会影响 MAA 对 ZnO 量子点的选择性刻蚀作用.因此在前述实验条件不变的情况下,分别加入 0、0.013、0.091 g PVP,进行 PVP 加量影响实验.

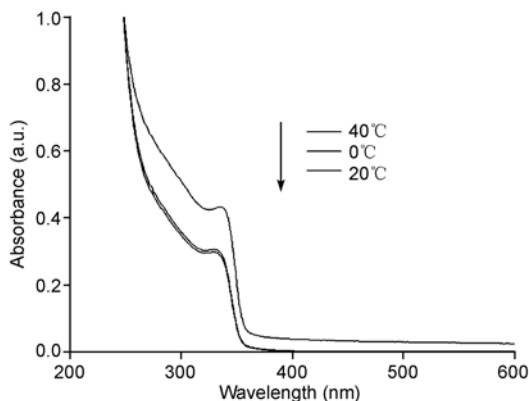


图 12 不同反应温度下 MAA 修饰 ZnO 量子点的紫外-可见吸收光谱

由图 13 可知,随 PVP 加入量的增加,ZnO 量子点的激子吸收峰强度逐渐提高,MAA 对 ZnO 量子点的刻蚀作用逐渐减弱.这是由于 PVP 可以通过  $\text{C}=\text{O}$  吸附在 ZnO 量子点的表面<sup>[27]</sup>,当其浓度过大时,会阻碍 MAA 与 ZnO 量子点间的相互作用.因此在合成时有必要控制 PVP 的用量,减少对修饰产物合成的不利影响.

## 3.6 MAA 修饰 ZnO 量子点的稳定性分析

### 3.6.1 发光稳定性分析

在水溶液中,MAA 修饰的 ZnO 量子点的发光性能具有良好的稳定性.图 14 和 15 分别为不同陈化时间下 MAA 修饰的 ZnO 量子点的紫外-可见吸收光谱和荧光光谱.为便于讨论,图中只给出了陈化时间为第 1 天和第 8 天的谱图.

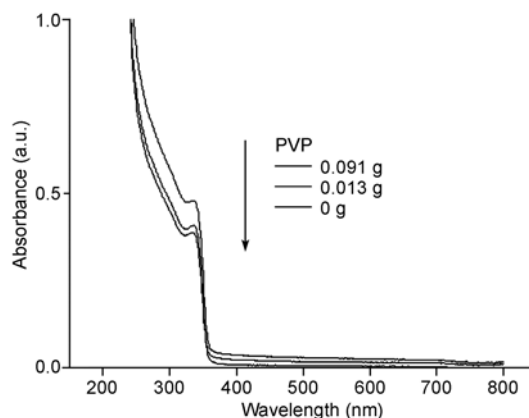


图 13 PVP 加量对 MAA 修饰 ZnO 量子点的紫外-可见吸收光谱

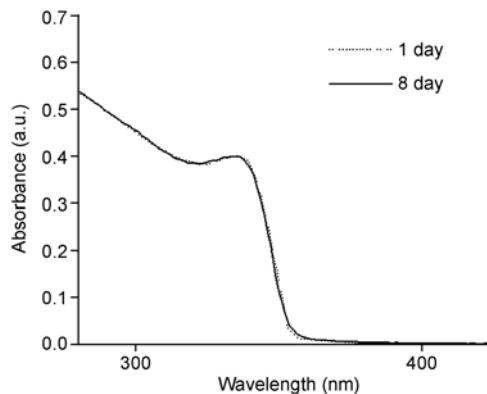


图 14 8 天内 MAA 修饰 ZnO 量子点的紫外-可见吸收光谱变化情况

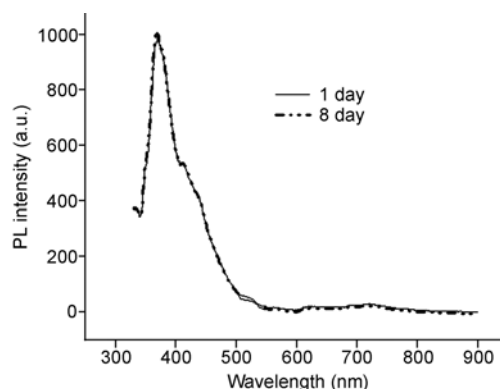


图 15 8 天内 MAA 修饰的 ZnO 量子点的荧光光谱变化情况

在图 14 中,紫外-可见吸收光谱表现出良好的稳定性,两谱线完全重合,说明粒径基本没有出现变化.表明 MAA 对 ZnO 量子点的吸附作用非常稳定,有效地对量子点进行了表面修饰.同样在图 15 中,ZnO 量子点的荧光光谱在 8 天内也没有发生变化,两条谱线完全重合,进一步证明修饰后的量子点具有良好荧光稳定性.由此可见,在水溶液中,MAA 修饰的 ZnO 量子点具有良好的稳定性,发光性质和强度也不随陈化时间的变化发生改变,这与加入稳定剂有相关性.

### 3.6.2 电解质浓度对 ZnO 量子点稳定性影响

MAA 修饰的 ZnO 量子点表面带有表面电荷,粒子间通过表面电荷的排斥力,使量子点稳定存在于水溶液中.加入电解质后,电解质会与量子点表面电荷发生作用.此项实验是在新制备 MAA 修饰的 ZnO 量子点无水溶液中,加入不同含量的 NaCl, NaCl 浓度分别为 5, 10, 50 mmol/L. 图 16 为加入不同浓度 NaCl 后, ZnO 量子点随陈化时间改变其粒径的变化情况.当 NaCl 浓度不高时,由于 MAA 的修饰作用没有受到影响,所以 ZnO 量子点可以保持稳定.但当浓度提高至 50 mmol/L 时,溶液出现混浊.这是由于两个原因导致,一是大量  $\text{Na}^+$  离子作用于修饰在 ZnO 量子点上的 MAA 外端的  $-\text{COO}^-$  羧基上,削弱了内端巯基官能团对 ZnO 表面的静电吸引作用,使其 MAA 与

ZnO 之间可能发生解体,二是随着电解质浓度的增加,粒子表面原来带有的电荷数量,由于发生电性中和将会明显减少,双电层被破坏,量子点表面之间的有效排斥力大大降低,致使颗粒间团聚几率增大,使得量子点粒径增长速率加快,所以会出现混浊,甚至沉淀.由此现象说明,修饰过的 ZnO 体系具有一定抗电解质作用的能力.

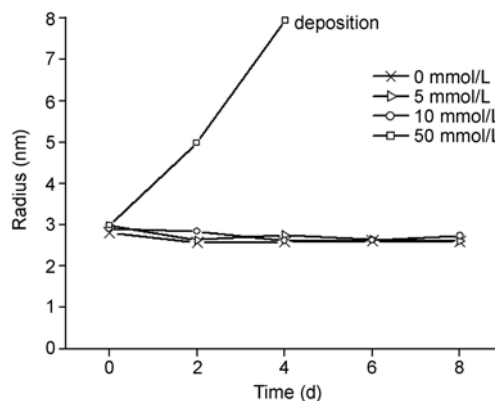


图 16 不同浓度 NaCl 对 MPA 修饰 ZnO 量子点的影响

## 4 结论

(1) 利用 MAA 与 ZnO 量子点之间发生强吸附作用,制备出 MAA 修饰的 ZnO 量子点.修饰后的 ZnO 量子点紫外激子发光性能明显增强,表面缺陷态发射几乎消失,表现出优良的发光性能. MAA 的加入量对量子点的发光性能有重要影响,当 MAA 与 ZnO 的摩尔比为 1:1 时,其产物的荧光性能最佳.

(2) MAA 对 ZnO 量子点具有选择性刻蚀.小颗粒的刻蚀速度明显快于大颗粒,从而导致小颗粒的 ZnO 量子点溶解;对于大颗粒的量子点由于刻蚀-吸附动态平衡的作用得以保留,最终使合成的 ZnO 量子点的粒径分布更加均匀.

(3) 在有稳定剂存在的水溶液中,被 MAA 修饰过的 ZnO 量子点具有良好稳定性,发光性质不随陈化时间的变化发生明显的改变,并且具有一定抗电解质影响的能力.这对 ZnO 量子点应用于生物分析标记物具有重要的参考价值.

**致谢** 本工作得到国家自然科学基金(批准号: 202171042)和西南石油大学自然科学基金(批准号: 2007XJZ044)资助,特此一并致谢.

## 参考文献

- 1 Govorov AO. Optical and electronic properties of quantum dots with magnetic impurities. *Comptes Rendus Physique*, 2008, 9(8): 857—873
- 2 Smith AM, Duan HW, Mohs AM, Nie SM. Bioconjugated quantum dots for in vivo molecular and cellular imaging. *Adv Drug Del Rev*, 2008, 60(11): 1226—1240
- 3 Santos BS, Farias PMA, Fontes A, Brasil Jr. AG, Jovino CN, Neto AGC, Silva DCN, de Menezes FD, Ferreira R. Semiconductor nanocrystals obtained by colloidal chemistry for biological applications. *Appl Surf Sci*, 2008, 255(3): 796—798
- 4 Li HB, Wang XQ. Single quantum dot-micelles coated with gemini surfactant for selective recognition of a cation and an anion in aqueous solutions. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2008, 134(1): 238—244
- 5 Kim DG, Tomihira KK, Okahara S, Nakayama MK. Highly efficient preparation of size-controlled CdS quantum dots with high photoluminescence yield. *J Cryst Growth*, 2008, 310(18): 4244—4247
- 6 Zheng JJ, Zheng ZH, Gong WW, Hu XB, Gao W, Ren XG, Zhao HF. Stable, small, and water-soluble Cu-doped ZnS quantum dots prepared via femtosecond laser ablation. *Chemical Physics Letters*, 2008, 465: 275—278
- 7 Narayanan S, Sinha SS, Verma PK, Pal SK. Ultrafast energy transfer from 3-mercaptopropionic acid-capped CdSe/ZnS QDs to dye-labelled DNA. *Chem Phys Lett*, 2008, 463(1-3): 160—165
- 8 Liu MM, Xu L, Cheng WQ, Zeng Y, Yan ZY. Surface-modified CdS quantum dots as luminescent probes for sulfadiazine determination. *Spectrochimica Acta Part A: Mol Biomol Spect*, 2008, 70(5): 1198—1202
- 9 Hong DD, Rhee JI. Use of CdSe/ZnS luminescent quantum dots incorporated within sol-gel matrix for urea detection. *Anal Chim Acta*, 2008, 626(1): 53—61
- 10 Magnanini R, Tarricone L, Parisini A, Longo M, Gombia E. Investigation of GaAs/InGaP superlattices for quantum well solar cells. *Thin Solid Films*, 2008, 516(20): 6734—6738
- 11 Hazdra P, Voves J, Oswald J, Kuldová K, Hospodková A, Hulcius E. Optical characterisation of MOVPE grown vertically correlated InAs/GaAs quantum dots. *Microel J*, 2008, 39(8): 1070—1074
- 12 Kaizu TK, Takahashi MT, Yamaguchi K, Mizuki J. *In situ* determination of Sb distribution in Sb/GaAs(001) layer for high-density InAs quantum dot growth. *J Cryst Growth*, 2008, 310(15): 3436—3439
- 13 Mopelola I, Emmanuel L, Tebello N. Interaction of water-soluble thiol capped CdTe quantum dots and bovine serum albumin. *J Photochem & Photobiol: Chem*, 2008, 198(1): 7—12
- 14 Anderson RE, Warren CW. Systematic investigation of preparing biocompatible, single and small ZnS-capped CdSe quantum dots with amphiphilic polymers. *ACS Nano*, 2008, 2(7): 1341—1352
- 15 李一林, 郭磊, 张朝阳, 唐吉军, 谢剑炜. 适配探针传感技术进展. 中国科学 B 辑: 化学, 2008, 38(1): 1—11
- 16 Reithmaier JP, Forchel A. Recent advances in semiconductor quantum-dot lasers. *Comptes Rendus Physique*, 2003, 4(6): 611—619
- 17 徐海娥, 闫翠娥. 水溶性量子点的制备及应用. 化学进展, 2005, 17(5): 800—808
- 18 Sato MK, Kawata AT, Morito SZ, Sato Y, Yamaguchi I. Preparation and properties of polymer/zinc oxide nanocomposites using functionalized zinc oxide quantum dots. *European Poly J*, 2008, 44(11): 3430—3438
- 19 Patra MK, Manoth M, Singh VK, Gowd GS, Choudhry VS, Vadera SR, Kumar N. Synthesis of stable dispersion of ZnO quantum dots in aqueous medium showing visible emission from bluish green to yellow. *J Lumin*, 2009, 129(3): 320—324
- 20 Norberg NS, Gamelin DR. Influence of surface modification on the luminescence of colloidal ZnO nanocrystals. *J Phys Chem B*, 2005, 109(44): 20810—20816
- 21 Yang Y, Li YQ, Fu SY, Xiao HM. Transparent and light-emitting epoxy nanocomposites containing ZnO quantum dots as encapsulating materials for solid state lighting. *J Phys Chem C*, 2008, 112 (28): 10553—10558
- 22 Monticone S, Tufeu R, Kanaev AV. Complex nature of the UV and visible fluorescence of colloidal ZnO nanoparticles. *J Phys Chem B*, 1998, 102: 2854—2862
- 23 Guo L. Highly monodisperse polymer-capped ZnO nanoparticles: preparation and optical properties. *Appl Phys Lett*, 2000, 76(20): 2901—2903
- 24 Shan GY, Lu Q, An LM, Wang X. Electrons transfer between mercaptoacetic acid and ZnO nanocrystal thin film. *Chem Res Chinese U*, 2005, 21(2): 201—204
- 25 Meulenkamp EA. Size dependence of the dissolution of ZnO nanoparticles. *J Phys Chem B*, 1998, 102: 7764—7769
- 26 闫云辉, 章伟光, 范军, 纪欣. 一种 Q 态纳米 CdS 的新型制备法——聚合物分散法. 化学学报, 2005, 63(14): 1303—1306

## MAA-modified ZnO quantum dots and their luminescence properties

ZHUANG Jia, LIU Meng & LIU HanBin

School of Material Science and Engineering, Southwest Petroleum University, Chengdu 610500, China

**Abstract:** The precursor of ZnO has been prepared by refluxing in ethanol at 70 °C for 4 h using  $\text{ZnAc}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  as an initial agent. Then ZnO has been prepared from the reaction of  $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$  and the precursor. ZnO was modified by mercaptoacetic acid (MAA) and detected by SEM and XRD. These ZnO particles have single phase, a sphere-like shape and the size of 4.6 nm. The modified effectivity of MAA for the quantum dots (QDs) has been investigated with UV-visible and fluorescence analysis, and the mechanism and property of ZnO light emitting have been discussed under given conditions. The reasons why the fluorescent emission peak of surface defects disappears and the exciton emission peak increases are that MAA effectively covers the surface defects of ZnO and stably coats ZnO particles. The effect of the added amount of MAA, temperature and electrolyte on light-emitting properties of modified products has also been studied. The result shows that the modified ZnO QDs have good fluorescence properties, stability and suitable capability of resisting electrolyte. These results are significant for biological analysis.

**Keywords:** ZnO QDs, mercaptoacetic acid, surface modification, luminescence property