水相 CdTe 纳米晶的合成、生长机理和应用研究

于伟利, 张皓, 杨柏*

超分子结构与材料国家重点实验室; 吉林大学化学学院, 长春 130012

*通讯作者, E-mail: byangchem@jlu.edu.cn

收稿日期: 2012-02-16; 接受日期: 2012-03-04; 网络版发表日期: 2012-07-09

doi: 10.1360/032012-89

摘要 纳米晶在生物检测、光电器件、光波导、可调激光器等领域有着广泛的应用前景. 本文以 CdTe 为例, 对近年来水相纳米晶合成和生长机理方面的研究进展作了简要的归纳和论述. 水相合成纳米晶具有操作简单、价格低廉、在水溶液中稳定性高等优点, 并可以通过静电力、范德华力等弱相互作用实现一维、二维甚至三维结构的组装. 对纳米晶的生长机理的研究涵盖了热力学主导的 Ostwald 熟化(Ostwald ripening)机理和动力学控制的聚集机理两个主要方面. 文章最后对水相合成 CdTe 纳米晶的应用进行了总结和展望.

关键词

CdTe 纳米晶
水相合成
热力学
动力学
生长机理

1 引言

纳米晶体是一类重要的新兴材料, 其尺度在 1~100 nm (10^2 ~ 10^7 个原子)范围内. 与宏观尺寸的材料不同, 纳米尺度的晶体材料可以通过调节晶体的组分、尺寸和形状来调节其电子态密度, 进而控制其宏观物理性质. 这种尺寸、形状决定物理性质的特点及纳米晶易于制备和加工的性质使得纳米晶材料成为制备具有特定功能和性质的新材料的基石^[1-6]. 目前广泛研究的纳米晶主要包括金属纳米晶和半导体纳米晶两类, 而半导体纳米晶材料又包括 II~VI 族、III~V 半导体化合物及 Si、Ge 半导体元素等.

纳米晶通常由中心的无机核与外部的有机配体层两部分组成. 由无机半导体材料组成的核决定着半导体的光、电、磁等物理性质, 在量子尺寸效应的作用下显示出宽度可调的带隙和荧光(图 1), 使半导体纳米晶在发光二极管(LED)^[7]、光放大器^[8]、生物荧光标记^[1]等领域有广阔的应用前景. 外部的有机配体层起到保护纳米晶晶核和促进纳米晶生长的作用, 但同时也经常对纳米晶晶核某些物理性质的实现起到阻碍作用, 因而在特定条件下需要进行脱去或配

图 1 不同尺寸的 CdTe 纳米晶显示不同颜色的荧光

体交换处理. 加工过程简单、成本廉价、固态性质优异等优点也推动了半导体纳米晶在光子晶体^[9]和微孔器件^[10]等领域的应用.

纳米晶种类繁多, 合成手段多样, 原则上在各种溶剂中都能合成. 近年来, 各种新的纳米晶合成技术不断涌现, 极大地推动了纳米晶的相关研究和应用^[11-16]. 水相合成纳米晶是纳米晶研究的一个重要分支, 在生物标记、荧光显示等领域有重要的应用价值. 本文以 CdTe 纳米晶为例, 结合我们课题组近期在这一领域的研究进展, 简要论述水相纳米晶的合成、组装及生长机理方面的研究进展. 对近期水相

CdTe 纳米晶的应用进展进行了总结, 并对未来纳米晶的发展和进行了展望。

2 CdTe 半导体纳米晶的合成

合成具有特定尺寸和形貌的单分散纳米晶是研究和应用纳米晶的前提条件^[17]。半导体纳米晶的合成可以采用物理方法或化学方法。其中, 胶体化学方法所需条件更温和、过程更直接, 获得了广泛的研究。胶体化学方法已经能够提供窄尺寸分布的、具有高度结晶性和可控表面性质的纳米晶合成方法^[18, 19]。在非极性有机溶剂(油相)和极性溶剂(水相)中均可合成, 但是两者在具体的合成机理和过程方面有很大的不同。油相合成技术已经很成熟, 已经能够合成多种材料和形貌的纳米晶。以目前研究应用最广泛的 CdSe 纳米晶的合成例, 自从 1993 年 Bawendi 小组^[20]首次报道制备了高质量的 CdE (E = S, Se, Te) 半导体纳米晶以来, 油相合成 CdSe 纳米晶已经取得了很大的进展, 若干综述文献已对这一体系的研究进行了系统的总结^[12, 16]。水相合成与油相合成方法起步时间类似^[21], 但其生长控制和机理研究相对油相方法稍显落后。相对于油相, 采用水相合成的方法制备纳米晶具有很多的优点: 采用水为合成介质、无明显气体污染和水污染, 更接近绿色化学的标准; 所用的原料为普通的盐类, 成本低廉; 加工过程不需要严格的水氧控制, 简单易行; 可大批量生长等。其缺点是荧光半峰宽较宽, 量子效率较低。

纳米晶通常以溶胶的形式获得, 因此其分散溶液的稳定性与媒介的离子强度和配体层的性质密切相关。没有配体层, 粒子倾向于聚集形成体相材料, 从而导致絮凝和沉淀。根据分散媒介的不同, 配体以两种不同的方式来影响纳米晶的稳定性。在水相媒介中, 粒子表面的带电配体产生库仑相互作用, 所产生的排斥力与粒子之间相互吸引的范德华力相抗衡。在有机媒介中, 配体自由度构象的损失和溶质浓度明显的增加提供了必要的排斥力。总之, 液体中的纳米晶要么是电荷稳定的, 要么是空间位阻稳定的^[12]。

水溶 CdTe 纳米晶采用短链、水溶的巯基作为配体, 合成方法简单。在所得的纳米晶中, 无机半导体材料作核, 有机巯基配体作壳。纳米晶核决定着纳米晶的光电磁等物理性质, 而配体层对纳米晶的稳定性和化学功能具有重要的作用。目前常用的巯基配

图 2 常用的制备 CdTe 纳米晶的巯基配体^[16]

体包括巯基乙酸(TGA)、巯基丙酸(MPA)、巯基乙醇(TG)、巯基乙胺(MA)等(图 2)。由于不同的配体具有不同的化学功能和电荷, 因而选择合适的配体对纳米晶的进一步加工是至关重要的。

2.1 零维纳米晶(量子点)的合成

自从 1993 年 Rajh 等^[22]首次报道水相合成了胶体 CdTe 纳米晶以来, 水相合成纳米晶的研究已经取得了很大的进步。2002 年, Gaponik 等^[23]报道了采用一系列巯基配体合成 CdTe 纳米晶的方法。他们分别采用 α -硫代甘油、巯基乙酸、2-巯基乙胺、L-半胱氨酸和 2-二甲氨基乙硫醇等作配体制备了 CdTe 纳米晶。经后期的选择性沉淀和光化学刻蚀, 他们将荧光量子效率提高到了 40%。操作过程如图 3 所示。所得纳米晶中心为 CdTe 原子, 表面有一层巯基配体壳。

2007 年, Rogach 等^[24]对上述方法进行了改进。他们以巯基丙酸为配体, 合成了 CdTe 纳米晶, 其荧光量子效率提高到 40%~60%。当晶体尺寸在 6.0 nm 时, 纳米晶发光范围为 500~800 nm。Zhao 等^[25]研究

了不同 Cd、Te 比例下的 CdTe 纳米晶, 发现当初始加入的物质的量之比(Cd:Te)为 5:1 时, 荧光量子效率最高, 达到 34%。他们还指出, 初始反应物的量对晶体内部性质和晶体结构没有影响, 而对晶体表面的 S/Te 配比有一定的影响。2003 年, Zhang 等^[26]报道采用水热法制备了高质量的 CdTe 纳米晶, 使反应时间大大缩短, 所得纳米晶具有高的荧光量子效率和窄尺寸分布(图 4)。其原因在于封闭体系可以提高反应温度, 从而加速了粒子生长, 并使发光光谱窄化。微波照射的方法也是一种有效地加热辅助纳米晶生长的方法^[27~29]。He 等^[27]采用两步程序微波照射的方法, 制备了具有窄尺寸分布和低表面缺陷的纳米晶。他们指出, 通过微波加热, 纳米晶的生

长速率得到了极大提高, 这是纳米晶表面缺陷较少的先决条件。与传统的加热方法相比, 微波加热的方法能有效克服加热的梯度效应, 实现均匀加热。通过此方法, 作者将所得 CdTe 纳米晶的荧光量子效率提高到了 82%, 在进一步改进后量子效率甚至达到了 98%^[28]。

最近, Zhou 等^[30]发明了一种合成表面功能可控的高荧光水溶 CdTe 纳米晶的简单方法。采用室温添加还原性 N_2H_4 促进反应的方法, 通过逐次加料, 无需原料预合成、加热、调 pH 和 N_2 保护, 实现了一锅合成 CdTe 纳米晶。这一方法的核心在于 N_2H_4 的还原性提供了一个保护性的环境, 能够有效避免纳米晶和巯基的氧化。

图 3 合成巯基配体包袱的 CdTe 纳米晶的示意图。(a)通过引入 H_2Te 气体制备 CdTe 前驱体; (b)通过回流制备和生长 CdTe 纳米晶^[23]

图 4 包覆 TGA 的 CdTe 纳米晶的荧光光谱。(a) 180 °C 生长的不同发光峰位的 CdTe 纳米晶的荧光光谱; (b) 100 °C 生长的 CdTe 纳米晶的荧光量子效率和发光峰位的关系曲线。100 °C [Cd] = 0.0188 N(●), 100 °C [Cd] = 0.00125 N(○), 180 °C [Cd] = 0.00125 N(△)^[26]

2.2 一维水相纳米晶的合成和组装

除了零维纳米晶, 一维的 CdTe 纳米晶也可以在水溶液中直接合成或通过组装间接获得. 2002 年, Tang 等^[31]报道通过可控条件下去除部分纳米晶表面的有机配体实现了将纳米粒子组装成一维纳米线(图 5). 他们认为粒子之间的强偶极-偶极相互作用是粒子组装的驱动力. 偶极相互作用、少量的正电荷及定向的输水作用(表面张力)共同构成了自组装过程的驱动力. Rakovich 等^[32]报道利用生理磷酸盐缓冲溶液在几分钟的时间内实现从分散纳米晶到纳米线网络的组装. 链内的纳米晶没有融合在一起, 而是形成链状的聚集体. 2006 年, Zhang 等^[33]报道了在水溶液中直接合成一维 CdTe 纳米结构. 采用具有类似巯基乙酸的分子做配体, CdTe 纳米晶能够沿锐钛矿结构的(001)晶轴生长. 作者指出, 合成一维纳米结构所采用的前驱体浓度仅为制备纳米晶所需浓度的二十分之一.

采用 Cd-TGA 和聚丙烯酸(PPA)的配位体系, Niu 等^[34]报道了直径可调节的一维 CdTe 纳米线并以为之牺牲模板制备了纳米管(图 6). PAA 不仅能和 Cd-TGA 形成氢键, 而且可以通过取代 TGA 中的羧酸配体和

图 5 (a) 5.4 nm 纳米粒子组装成纳米线的 TEM 照片; (b) 放大的链照片, 短纳米棒用箭头标出; (c) 链中临近纳米粒子的高精度 TEM 照片. 在标准的 CdTe 分散体系未发现“珍珠项链”聚集^[31]

图 6 CdTe 纳米线(a)和纳米管(b)的 TEM 图像^[33]

Cd²⁺形成配位键. 此方法的关键在于控制金属离子和巯基配体的非等量配比. 除了 CdTe 纳米晶以外, 还有几种其他的策略可以用来制备一维纳米晶. 如 Bachand 等^[35]报道了利用细丝微管作纳米支架组装纳米晶的方法, 通过微管结构内功能基团的浓度和分布, 作者系统研究了纳米晶的密度和位置对组装的影响. Lu 等^[36]报道了采用非光刻技术制备大面积纳米晶横向图案的方法, 利用纳米晶溶液的各向异性去湿性, 实现了纳米晶在有机隧道模板上的选择性沉积, 在每条隧道内, 纳米晶聚集形成连续的纳米线.

2.3 二维、三维纳米晶的合成和组装

纳米晶之间的相互作用复杂多样, 这就为纳米晶的组装提供了巨大的机会. 研究表明, 推动纳米晶自组装的驱动力主要包括两类弱相互作用: 近程的范德华力和长程的静电相互作用^[31, 37]. 2006 年, Tang 等指出, 利用表面化学和各向异性相互作用, 四面体性的 CdTe 纳米晶可以在无模板的情况下自发组装形成二维自由漂浮的成晶体片^[37](图 7). Bao 等^[38]采用 Na₂TeO₃ 为 Te 源, 一锅合成了 CdTe 一维和三维微六方柱纳米晶. Liu 等^[39]采用对称结构的表面活性剂在气液界面实现了 CdTe 纳米晶的自组装, 所形成的二维晶体结构长 100~300 nm, 宽约 25 nm. 2011 年, Sun 等^[40]利用范德华力和静电相互作用的平衡自组装制备了树枝状 CdTe 纳米晶(图 8), 带正

图 7 (a) 自由漂浮的 CdTe 纳米晶的 TEM 图像, (内置图) 薄膜的电子衍射图; (b) 敲击模式的 AFM 图像和相应的单层膜的侧面高度, (内置图) 大尺度 AFM 图像^[37]

图 8 聚合物诱导组装形成的 CdTe 纳米晶的不同形貌. (a) PPV, (b) PVK-N⁺, (c) PDDA^[40]

电的聚合物可以调控所得纳米晶的形貌并提高荧光性质, 这些树枝状纳米晶可以用作微传感器检测 Hg^{2+} 的存在, 这一性质有望在环境监测领域获得应用.

3 水相纳米晶生长机理的研究

研究纳米晶的生长机理对控制纳米晶形貌以实现不同的应用具有重要的意义. 对纳米晶生长机理的研究有助于人们更好的掌握纳米晶生长的规律, 从而有目的地简化和优化纳米晶的合成^[41]. 纳米晶形状的控制可以追溯到 19 世纪晚期的经典结晶理论, 近年来在纳米晶的合成过程中的很多新发现又推动纳米晶的生长机理有了新的发展.

在纳米晶的概念被提出来以前, 纳米晶溶液已经作为一种溶胶被研究^[42], 对其生长机理的研究也早已经成为科学家感兴趣的课题^[43]. 由 La Mer 和 Dinegar 开展的经典的研究指出, 制备单分散的纳米晶包括一个快速的分散成核过程和慢速的核生长过程. 在反应釜内快速加入前驱体, 使其浓度高于成核的阈值, 就会发生快速的成核以减轻过饱和的状态. 只要后继添加的前驱体浓度不超过所消耗的, 则没有新的晶核形成. 纳米晶最初的尺寸分布很大程度上取决于成核和生长所用的时间. 如果成核过程相对随后的生长过程耗时越短, 纳米晶就会越均匀^[42](图 9). 由于速度过快, 纳米晶成核过程的动力学研究尚难以实现, 但若干针对后期纳米晶生长机理的研究则得到了较多的实现.

图 9 (a) 描述单分散纳米晶成核和生长的 La Mer 模型; (b) 单分散纳米晶简易合成装置^[42]

在纳米晶形成的第一阶段, 当注入的前驱体的浓度高于成核的阈值, 就会发生快速的成核; 在第二个阶段, 根据纳米晶生长机理的不同, 已经发展起了几种机理来模拟和解释纳米晶的生长机理. 对水溶液合成 CdTe 纳米晶来说, 主要的生长机理包括 Ostwald 熟化(Ostwald ripening, OR)机理、动力学聚集生长机理和定向附加机理等.

生长阶段纳米晶的结构、尺寸和形貌受反应体系和反应参数的影响. 纳米晶形貌主要受两种因素影响: 粒子的表面能(热力学)和生长动力学. 如果动力学占主导地位, 粒子形貌则取决于不同晶面的不同生长速率; 如果粒子的表面能占主导地位, 它们的形貌将尽可能使粒子的表面能最小化^[44].

3.1 OR 机理

所谓 OR 机理是指在纳米晶核生长的第二个阶段, 表面积较大的小纳米粒子(具有较高的电势)倾向于溶解, 其组成原料再沉积在更大的纳米晶上. 这一过程中纳米晶尺寸的增加伴随着纳米晶数目的减少. 动力学聚集指溶液中的纳米晶粒子定向运动并融合成大的纳米粒子. 在纳米粒子生长体系中, OR 和聚集生长机理可以同时存在, 其决定因素包括: 溶液极性, 配体种类, 溶液中离子的强度和纳米晶所处的生长阶段等^[45, 46]. 前者认为纳米晶的生长通过单体扩散实现, 由扩散过程控制; 而后者则认为受反映条件的限制, 动力学因素的影响更大.

OR 机理随着油相纳米晶研究的不断深入获得了较大的发展. 对单个纳米晶来说, 其形貌则因纳米晶生长的溶剂环境不同而有很大的不同. 针对球形 CdSe 纳米晶的生长, 1998 年, Peng 等^[47]对成核后纳米晶的生长阶段则进行了检测和模拟. 假定扩散是速率决定步骤, 当单体浓度固定时, 纳米晶的生长速率可以通过 Gibbs-Thomson 方程来考虑:

$$S_r = S_b \exp(2\sigma V_m / rRT)$$

其中, S_r 、 S_b 分别是纳米晶和体相固体的浓度, σ 是表面能, r 是纳米晶的半径, V_m 是材料的摩尔体积, R 是气体常数, T 是温度. 如果 $2\sigma V_m / rRT \ll 1$, 则半径为 r 的粒子的扩散控制生长速率为:

$$dr/dt = K(1/r + 1/\delta)(1/r^* - 1/r)$$

其中, K 是单体的扩散常数比, δ 是扩散层的厚度, 当浓度固定时, r^* 是生长速率为 0 的纳米晶的特定

半径. 当扩散层厚度无限时, 纳米晶生长速率曲线如图 10 所示.

根据这一曲线, 对任一单体浓度, 都存在这一个特定(平衡)尺寸. 小于此尺寸的纳米晶会溶解, 而大于该尺寸的纳米晶会生长. 2000 年, Peng 等^[48]研究发现, 可以通过调控纳米晶生长动力学实现对纳米晶形貌的控制. 由于所合成的纳米晶具有锐钛矿结构, 本质上是一种取向性材料, 因此当快速生长时, 在特定的 c 轴方向纳米晶生长更快, 从而形成棒状晶体. 如果生长较慢, 往往容易形成近球形的多面的纳米晶. 他们进一步研究发现, 300 °C 时通过调节溶液中单体的浓度, 可以使 CdSe 纳米晶的形貌发生从短棒到长棒, 直到枝状(四脚状)的规律性变化. 和棒状纳米晶仅在(001)晶面生长不同, 枝状纳米晶拥有多个生长中心. 而且, 枝状纳米晶需要的生长温度更低些, 这与 CdS 的相关报道类似^[49](图 11).

与油相纳米晶生长机理不同, 对水相纳米晶来说并没有明显的成核与生长分界, 无法通过多次注射方法制备纳米线或纳米棒等. 在油相溶剂中, 金属和非金属单体之间的共价键是主要的作用力, 其他弱相互作用, 如范德华力、偶极偶极相互作用则没有

图 10 根据 Sugimoto 模型, 生长速率与尺寸的变化曲线^[47]

图 11 CdSe 纳米晶形状对单体浓度的依赖性, 300 °C, Cd-ODPA 为镉前驱体^[49]

予以考虑. 水溶液中纳米晶的生长环境有很大的不同, 存在多种离子间相互作用, 如范德华力、偶极相互作用, 特别是带电粒子之间的静电排斥力. 在水溶液中主要通过调节配体的种类和前驱体的浓度来调控纳米晶的生长. 水相合成的 CdTe 纳米晶通常是热力学稳定的纤锌矿结构^[23], 一维纳米晶的生长则是通过 OR 机理和定向附加的机理沿锐钛矿的(001)轴向生长实现的^[50, 51]. Zhang 等^[33]发现, 采用巯基乙酸(TGA)为配体能够制备出具有锐钛矿结构的一维 CdTe 纳米晶. TGA 分子上的氧原子能和包覆有巯基硫原子的 Cd 原子发生配位, 形成稳定的六元环结构, 且一个 TGA 分子能和两个相邻的 Cd 原子发生次级配位. 这就允许 TGA 的氧原子吸收环境中的 Cd^{2+} 到 Te 原子上, 从而促进晶体的生长. 如图 12 所示, 沿纤锌矿(111)方向的生长是热力学稳定的, 而沿锐钛矿(001)晶向的生长则是动力学有利的. Yin 等^[52]提出, TGA 包覆的 CdTe 纳米晶的生长是 OR 机理和定向附加机理共同作用的结果, 在初始阶段增加粒子的浓

图 12 闪锌矿 CdTe 纳米晶沿(111)晶面或(001)晶面生长的二维示意图. 圆框内 TGA 分子的氧原子能够吸收溶液中的自由 Cd^{2+} 并把它安放在 CdTe 晶体的 Te 位置上, 实现沿(001)纤锌矿面的生长^[33]

图 13 CdTe 纳米晶在 353 K 时的聚集生长的 HRTEM 图像. 右边的图像对左边图像纳米晶的聚集过程进行了说明. 水溶液中 CdTe 纳米晶浓度: 0.3 mmol/L; 温度: 353K; 时间: 20 min (a~d) and 200 min (e~h). 所有图像的标尺均为 2 nm^[52]

度有利于定向附加生长, 而在后期纳米晶的生长则主要是通过 OR 机理实现的(图 13).

3.2 聚集机理

近年来, 动力学聚集引发纳米晶生长的机理逐渐为人们所重视. 水溶液中, 粒子之间的相互作用力主要包括静电斥力、范德华引力和偶极引力等^[53]. Zhang 等^[54]研究了水相半导体纳米晶初始生长阶段的粒子间各种相互作用力的影响, 认为制备过程中的聚集-分散平衡现象, 静电排斥力减弱引发聚集是水相纳米晶生长的重要途径(图 14). 基于此机理, 向正在生长纳米晶的溶液中加入 NaCl 或加入其他二价态的金属离子, 如 Zn^{2+} 、 Cu^{2+} 等能有效减少静电排斥力, 促进纳米晶的聚集生长^[54, 55](图 15). 进一步, 由于以上 CdTe 表面包覆着的 MPA 配体带有负电荷, 如果采用带正电的胺类分子就有可能促进纳米晶的生长^[56]. Han 等^[57, 58]研究认为, 经典的 OR 生长机理是热力学主导的, 需要提供足够的能量(如加热回流、水热法、微波加热、生化学等)来促进纳米晶的生长. 通过在溶液中加入 NH_3 或 N_2H_4 来削弱 Cd 单体和纳米晶之间的静电斥力, 推动了纳米晶的聚集生长. 这一过程是动力学主导的, 无需加热即可实现纳米晶生长, 同时避免了因加热造成配体的脱落.

图 14 水溶液中纳米晶尺寸决定的聚集和解聚过程示意图^[54]

图 15 水溶液中 CdTe 纳米晶的双层带电结构示意图. 配体为 MPA^[55]

聚集主导的纳米晶生长(聚集机理)与扩散主导的生长(OR 机理)有明显差异. Zhou 等^[59]实验发现, 在室温下, 通过添加胍引发的聚集生长机理能够得到高结晶度(低缺陷)的纳米晶, 且这一方法可以将结晶和成核过程明显分开, 结晶过程完成大约需要 9 h. 相对于扩散主导的纳米晶生长, 聚集主导的纳米晶生长斯托克位移小, XRD 无偏移, 硫元素含量低. 前者所得纳米晶斯托克斯位移小, XRD 无偏移. 其原因在于室温生长条件下, 胍(N_2H_4)的弱还原性能避免巯基配体分解, 形成混晶.

由于动力学主导的聚集机理不再需要额外的能量, 因而室温条件下大量的合成 CdTe 纳米晶也就成为可能. Zhou 等^[30]采用室温添加胍的方法, 通过逐次添加原料非常容易的一锅合成了水溶 CdTe 纳米晶. 这一技术无需制备前驱体, 无需调节 pH 值, 无需加热甚至无需 N_2 保护, 仅通过调节原料的量, 就可很快合成不同尺寸的纳米晶(图 16).

不仅在水溶液中, 纳米晶在聚合物的生长也被

发现遵循聚集机理. 研究发现, 均匀分散在聚合物体系中的 CdTe 纳米晶在加热的情况下会进一步生长, 从而形成发连续荧光的复合材料^[46, 60, 61](图 17). 通过结合 TEM 照片和 Smoluchowski 模型可以证实, CdTe 纳米晶的生长同时遵循 OR 机理和聚集机理, 而且后者在其中起到主要的作用^[46].

4 水相 CdTe 纳米晶的应用

对纳米晶尺寸形貌的调控和对其生长机理的研究对推广纳米晶的应用范围, 提高器件效率起到了积极的推动作用^[62]. 相对于有机材料, 无机纳米晶具有荧光可调、发射峰窄、发光光谱宽和光稳定性好等优点, 推动其在光电器件、生物成像等领域的应用方面取得了一系列的进展. 在电致发光领域, CdTe 纳米晶的发光波长可以通过调节纳米晶尺寸来调节, 同时通过调节纳米晶表面的修饰可以提高纳米晶器件的发光效率. 与非极性的有机相加工的纳米晶不同, 水相加工的纳米晶由于表面带有一定的电荷, 因而便于通过离子层层组装(LBL)的方法来制备薄膜. Gao 等^[63, 64]在利用制备纳米晶薄膜及发光器件方面做了大量的工作, 成功制备并研究了纳米晶电致发光器件. Bendall 等^[65]采用高荧光 CdTe 纳米晶和层状双金属氢氧化物成功制备了具有 CdTe 纳米晶/水滑石类材料交叉层发光器件, 这一技术可以在空气中室温条件下应用简单的湿化学过程制备发光器件, 所得的器件具有高的热稳定性和较高的效率.

在光伏领域, 自 2002 年以来, 采用油相合成的纳米晶制备无机太阳能电池或聚合物/纳米晶杂化太阳能电池已经取得较大的进展^[4, 5]. 最近, 采用水相合成的 CdTe 纳米晶制备的肖特基太阳能电池^[66]和 CdTe/ZnO 双层结构太阳能电池^[67]在器件效率和结构设计方面均有较大的改善和创新. 我们课题组近期在制备聚合物/纳米晶杂化太阳能电池方面也开展了一系列的工作并取得了积极的成果. 利用水溶的 CdTe 纳米晶与水溶共轭聚合物聚苯乙烯撑(PPV)的共混溶液, 我们制备了具有较高光电转换效率的聚合物/纳米晶杂化太阳能电池^[68], 在 AM1.5 (100 mW/cm^2) 光照条件下, 该器件的光电转换效率达到了 2.14% (图 18). 在器件制备过程中, 为了除去纳米晶表面和纳米晶之间的配体并使半导体聚合物脱去多余的带电基团, 我们采用了简单的热处理过程. 在此过程中发现, 通

图 16 室温添加胼合成 CdTe 纳米晶流程图^[30]

图 17 (a) CdTe-聚苯乙烯复合膜的荧光照片, 从左至右, 200 °C 条件下加热时间分别为 10, 20, 40, 60, 80, 150, 180 和 200 s; (b) 不同加热温度条件下 CdTe-聚苯乙烯复合膜发光峰位随加热时间的变化^[46]

图 18 (a) 全水溶液加工的 PPV:CdTe 杂化太阳能电池的光生电流密度-电压曲线, (内置图)太阳能电池的器件结构; (b) 表面包覆有巯基乙胺的 CdTe 纳米晶结构示意图^[68]

图 19 量子点染色的细胞共聚焦荧光图像. (a) 分别采用 GSHCdTe517 量子点(绿色)和 GSH-CdTe618 的量子点(红色)进行了细胞核和细胞质染色的固定的 HepG2 细胞; (b) 用生物素标记的谷胱甘肽 CdTe618 量子点进行肌动蛋白细胞免疫组化染色的固定的 NIH 3T3 细胞; (c) 用 F3-标记的谷胱甘肽-CdTe618 量子点培养的 MDA-MB-435 活体细胞(红色); (d) 用谷胱甘肽 CdTe618 量子点(红色)和细胞活力钙黄绿素染料(绿色)培养的活巨噬细胞 RAW264.7^[72]

过调节各组分的浓度及热处理过程中的各种参数,可以有效控制纳米晶的生长,进而改进聚合物/纳米晶杂化太阳能电池器件的性能^[69]. 这一采用水溶材料制备聚合物/纳米晶杂化太阳能电池的方法具有一定的普适性,可以扩展到其他的水溶纳米晶和共轭聚合物半导体材料,如 CdHgTe 纳米晶^[70]、聚(1,4-萘乙炔)^[71]等.

此外, CdTe 纳米晶作为荧光标记在生物成像、光催化、光学传感器等方面的应用也得到了快

速的发展^[1]. Zheng 等^[72]采用谷胱甘肽做配体制备了具有高荧光效率的 CdTe 纳米晶,并将其成功应用于生物成像(图 19). Chen 等^[73]发现采用 CdTe 纳米晶修饰 ZnO 纳米线可以有效地分解水并将其应用于纳米器件. Wang 等^[74]采用巯基丙酸包覆的 CdTe 纳米晶作光敏化剂制备氢气,催化效率和稳定性表明,使用包括 CdTe 在内的两种催化剂可以实现在整个反应过程中催化剂的有效再生. 目前,采用这一体系制备氢气已经达到了目前最高效的制氢体系相仿的水平.

5 结论与展望

在过去的十多年时间里, 巯基包覆的 CdTe 纳米晶的研究已经取得了巨大的进展, 成为当今研究最多的胶体体系之一. 纳米晶的合成正朝着简单、绿色、多层次形貌的方向不断发展. 对 CdTe 纳米晶机理的研究对于帮助人们了解纳米晶生长过程, 实现有目的的控制纳米晶尺寸和形貌具有重要意义. 水溶液中合成 CdTe 纳米晶的研究成果已经成为各种水溶纳米晶合金的模板, 引导着各种纳米晶的水溶液合成. 通过调节纳米晶的电子和光学性质, 特别是改变纳米晶导带和价带的位置, CdTe 纳米晶在光电领域尤其是太阳能电池应用方面还用很大的发展空间. 通过选择带有适合功能基团的巯基分子来控制纳米晶的表面性质已经引发了大量的组装方法, 以便制备复杂程度不断增加的杂化功能纳米结构. 利用纳米晶实现光俘获和直接能量转移, 在发展新型杂化光伏和人造光合成系统方面是非常有潜力的. 在生物学领域, 水溶、超小的纳米晶粒子不仅在可见光领域, 而且可以在红外光谱范围实现应用. 在化学、材料、物理、生物等领域研究工作者的共同推动下, 纳米晶的研究必将为人类社会的发展做出更大的贡献.

致谢 感谢国家重大基础研究发展计划项目(2012CB933802)和国家自然科学基金项目(50973039, 20921003, 91123031)的支持.

参考文献

- 1 Bruchez M, Moronne M, Gin P, Weiss S, Alivisatos AP. Semiconductor nanocrystals as fluorescent biological labels. *Science*, 1998, 281: 2013–2016

- 2 Yin Y, Alivisatos AP. Colloidal nanocrystal synthesis and the organic-inorganic interface. *Nature*, 2005, 437: 664–670
- 3 Somers RC, Bawendi MG, Nocera DG. CdSe nanocrystal based chem-/bio-sensors. *Chem Soc Rev*, 2007, 36: 579–591
- 4 Gur I, Fromer NA, Geier ML, Alivisatos AP. Air-stable all-inorganic nanocrystal solar cells processed from solution. *Science*, 2005, 310: 462–465
- 5 Huynh WU, Dittmer JJ, Alivisatos AP. Hybrid nanorod-polymer solar cells. *Science*, 2002, 295: 2425–2427
- 6 彭卿, 李亚栋. 功能纳米材料的化学控制合成、组装、结构与性能. 中国科学 B 辑: 化学, 2009, 39: 1028–1052
- 7 Puzzo DP, Henderson EJ, Helander MG, Wang Z, Ozin GA, Lu Z. Visible colloidal nanocrystal silicon light-emitting diode. *Nano Lett*, 2011, 11: 1585–1590
- 8 Zhou SF, Jiang N, Wu BT, Hao JH, Qiu JR. Ligand-driven wavelength-tunable and ultra-broadband infrared luminescence in single-ion-doped transparent hybrid materials. *Adv Func Mater*, 2009, 19: 2081–2088
- 9 Lodahl P, van Driel AF, Nikolaev IS, Irman A, Overgaag K, Vanmaekelbergh DL, Vos WL. Controlling the dynamics of spontaneous emission from quantum dots by photonic crystals. *Nature*, 2004, 430: 654–657
- 10 Kazes M, Lewis DY, Banin U. Method for preparation of semiconductor quantum-rod lasers in a cylindrical microcavity. *Adv Funct Mater*, 2004, 14: 957–962
- 11 Masala O, Seshadri R. Synthesis routes for large volumes of nanoparticles. *Annu Rev Mater Res*, 2004, 34: 41–81
- 12 Murray CB, Kagan CR, Bawendi MG. Synthesis and characterization of monodisperse nanocrystals and close-packed nanocrystal assemblies. *Annu Rev Mater Sci*, 2000, 30: 545–610
- 13 Burda C, Chen XB, Narayanan R, El-Sayed MA. Chemistry and properties of nanocrystals of different shapes. *Chem Rev*, 2005, 105: 1025–1102
- 14 Dahl JA, Maddux BLS, Hutchison JE. Toward greener nanosynthesis. *Chem Rev*, 2007, 107: 2228–2269
- 15 Esteves ACC, Trindade T. Synthetic studies on II/VI semiconductor quantum dots. *Curr Opin Solid State Mater Sci*, 2002, 6: 347–353
- 16 Gaponik N, Rogach AL. Thiol-capped CdTe nanocrystals: progress and perspectives of the related research fields. *Phys Chem Chem Phys*, 2010, 12: 8685–8693
- 17 Rogach AL, Talapin DV, Shevchenko EV, Kornowski A, Haase M, Weller H. Organization of matter on different size scales: Monodisperse nanocrystals and their superstructures. *Adv Funct Mater*, 2002, 12: 653–664
- 18 Peng ZA, Peng XG. Formation of high-quality CdTe, CdSe, and CdS nanocrystals using CdO as precursor. *J Am Chem Soc*, 2001, 123: 183–184
- 19 Talapin DV, Rogach AL, Kornowski A, Haase M, Weller H. Highly luminescent monodisperse CdSe and CdSe/ZnS nanocrystals synthesized in a hexadecylamine-trioctylphosphine oxide-trioctylphosphine mixture. *Nano Lett*, 2001, 1: 207–211
- 20 Murray CB, Norris DJ, Bawendi MG. Synthesis and characterization of nearly monodisperse CdE (E = sulfur, selenium, tellurium) semiconductor nanocrystallites. *J Am Chem Soc*, 1993, 115: 8706–8715
- 21 Vossmeier T, Katsikas L, Giersig M, Popovic IG, Diesner K, Chemseddine A, Eychmueller A, Weller H. CdS Nanoclusters: Synthesis, characterization, size dependent oscillator strength, temperature shift of the excitonic transition energy, and reversible absorbance shift. *J Phys Chem*, 1994, 98: 7665–7673
- 22 Rajh T, Micic OI, Nozik AJ. Synthesis and characterization of surface-modified colloidal cadmium telluride quantum dots. *J Phys Chem*, 1993, 97: 11999–12003
- 23 Gaponik N, Talapin DV, Rogach AL, Hoppe K, Shevchenko EV, Kornowski A, Eychmüller A, Weller H. Thiol-capping of CdTe nanocrystals: An alternative to organometallic synthetic routes. *J Phys Chem B*, 2002, 106: 7177–7185
- 24 Rogach AL, Franzl T, Klar TA, Feldmann J, Gaponik N, Lesnyak V, Shavel A, Eychmüller A, Rakovich Y P, Donegan JF. Aqueous synthesis of thiol-capped CdTe nanocrystals: State-of-the-art. *J Phys Chem C*, 2007, 111: 14628–14637
- 25 Zhao K, Li J, Wang H, Zhuang J, Yang W. Stoichiometric ratio dependent photoluminescence quantum yields of the thiol capping CdTe nanocrystals. *J Phys Chem C*, 2007, 111: 5618–5621
- 26 Zhang H, Wang LP, Xiong HM, Hu LH, Yang B, Li W. Hydrothermal synthesis for high-quality CdTe nanocrystals. *Adv Mater*, 2003, 15: 1712–1715
- 27 He Y, Sai LM, Lu HT, Hu M, Lai WY, Fan QL, Wang LH, Huang W. Microwave-assisted synthesis of water-dispersed CdTe nanocrystals with high luminescent efficiency and narrow size distribution. *Chem Mater*, 2007, 19: 359–365
- 28 He Y, Lu HT, Sai LM, Lai WY, Fan QL, Wang LH, Huang W. Synthesis of CdTe Nanocrystals through program process of microwave irradiation. *J Phys Chem B*, 2006, 110: 13352–13356
- 29 Song Q, Ai X, Topuria T, Rice PM, Alharbi FH, Bagabas A, Bahattab M, Bass JD, Kim HC, Scott JC, Miller RD. Microwave-assisted

- synthesis of monodispersed CdTe nanocrystals. *Chem Commun*, 2010, 46: 4971–4973
- 30 Zhou D, Lin M, Chen Z, Sun H, Zhang H, Sun H, Yang B. Simple synthesis of highly luminescent water-soluble CdTe quantum dots with controllable surface functionality. *Chem Mater*, 2011, 23: 4857–4862
 - 31 Tang Z, Kotov NA, Giersig M. Spontaneous organization of single CdTe nanoparticles into luminescent nanowires. *Science*, 2002, 297: 237–240
 - 32 Rakovich YP, Volkov Y, Sapra S, Susha AS, Doeblinger M, Donegan JF, Rogach AL. CdTe nanowire networks: Fast self-assembly in solution, internal structure, and optical properties. *J Phys Chem C*, 2007, 111: 18927–18931
 - 33 Zhang H, Wang D, Möhwald H. Ligand-selective aqueous synthesis of one-dimensional CdTe nanostructures. *Angew Chem Int Ed*, 2006, 45: 748–751
 - 34 Niu H, Gao M. Diameter-tunable CdTe nanotubes templated by 1D nanowires of cadmium thiolate polymer. *Angew Chem Int Ed*, 2006, 45: 6462–6466
 - 35 Bachand GD, Rivera SB, Boal AK, Gaudioso J, Liu J, Bunker BC. Assembly and transport of nanocrystal CdSe quantum dot nanocomposites using microtubules and kinesin motor proteins. *Nano Lett*, 2004, 4: 817–821
 - 36 Lu N, Chen XD, Molenda D, Naber A, Fuchs H, Talapin DV, Weller H, Muller J, Lupton J M, Feldmann J, Rogach AL, Chi LF. Lateral patterning of luminescent CdSe nanocrystals by selective dewetting from self-assembled organic templates. *Nano Lett*, 2004, 4: 885–888
 - 37 Tang Z, Zhang Z, Wang Y, Glotzer S C, Kotov N A. Self-assembly of CdTe nanocrystals into free-floating sheets. *Science*, 2006, 314: 274–278
 - 38 Bao HF, Wang EK, Dong SJ. One-pot synthesis of CdTe nanocrystals and shape control of luminescent CdTe-cystine nanocomposites. *Small*, 2006, 2: 476–480
 - 39 Liu M, Gan L, Zeng Y, Xu Z, Hao Z, Chen L. Self-assembly of CdTe nanocrystals into two-dimensional nanoarchitectures at the air-liquid interface induced by gemini surfactant of 1,3-bis(hexadecyldimethylammonium) propane dibromide. *J Phys Chem C*, 2008, 112: 6689–6694
 - 40 Sun H, Wei H, Zhang H, Ning Y, Tang Y, Zhai F, Yang B. Self-assembly of CdTe nanoparticles into dendrite structure: A microsensor to Hg^{2+} . *Langmuir*, 2011, 27: 1136–1142
 - 41 冯怡, 马天翼, 刘蕾, 袁忠勇. 无机纳米晶的形貌调控及生长机理研究. 中国科学 B 辑: 化学, 2009, 39: 864–886
 - 42 La Mer VK, Dinegar RH. Theory, production and mechanism of formation of monodispersed hydrosols. *J Am Chem Soc*, 1950, 72: 4847–4854
 - 43 Ostwald W. The world of neglected dimensions. *Steinkopf Dresden*, 1915
 - 44 Kumar S, Nann T. Shape control of II-VI semiconductor nanomaterials. *Small*, 2006, 2: 316–329
 - 45 Piepenbrock MOM, Stirner T, O'Neill M, Kelly SM. Growth dynamics of CdTe nanoparticles in liquid and crystalline phases. *J Am Chem Soc*, 2007, 129: 7674–7679
 - 46 Tang Y, Zhang H, Fan Z, Li M, Han J, Dong F, Yang B. Polymer-mediated growth of fluorescent semiconductor nanoparticles in preformed nanocomposites. *Phys Chem Chem Phys*, 2010, 12: 11843–11849
 - 47 Peng X, Wickham J, Alivisatos AP. Kinetics of II-VI and III-V colloidal semiconductor nanocrystal growth: "Focusing" of size distributions. *J Am Chem Soc*, 1998, 120: 5343–5344
 - 48 Peng X, Manna L, Yang W, Wickham J, Scher E, Kadavanich A, Alivisatos AP. Shape control of CdSe nanocrystals. *Nature*, 2000, 404: 59–61
 - 49 Peng ZA, Peng X. Nearly monodisperse and shape-controlled CdSe nanocrystals via alternative routes: Nucleation and growth. *J Am Chem Soc*, 2002, 124: 3343–3353
 - 50 Pacholski C, Kornowski A, Weller H. Self-assembly of ZnO: From nanodots to nanorods. *Angew Chem Int Ed*, 2002, 41: 1188–1191
 - 51 Cho KS, Talapin DV, Gaschler W, Murray CB. Designing PbSe nanowires and nanorings through oriented attachment of nanoparticles. *J Am Chem Soc*, 2005, 127: 7140–7147
 - 52 Yin S, Huang F, Zhang J, Zheng J, Lin Z. The effects of particle concentration and surface charge on the oriented attachment growth kinetics of CdTe nanocrystals in H_2O . *J Phys Chem C*, 2011, 115: 10357–10364
 - 53 Kim T, Lee K, Gong M, Joo SW. Control of gold nanoparticle aggregates by manipulation of interparticle interaction. *Langmuir*, 2005, 21: 9524–9528
 - 54 Zhang H, Liu Y, Zhang J, Wang C, Li M, Yang B. Influence of interparticle electrostatic repulsion in the initial stage of aqueous semiconductor nanocrystal growth. *J Phys Chem C*, 2008, 112: 1885–1889
 - 55 Han J, Zhang H, Tang Y, Liu Y, Yao X, Yang B. Role of redox reaction and electrostatics in transition-metal impurity-promoted photoluminescence evolution of water-soluble ZnSe nanocrystals. *J Phys Chem C*, 2009, 113: 7503–7510

- 56 Zhang H, Liu Y, Wang C, Zhang J, Sun H, Li M, Yang B. Directing the growth of semiconductor nanocrystals in aqueous solution: Role of electrostatics. *Chem Phys Chem*, 2008, 9: 1309–1316
- 57 Han J, Zhang H, Sun H, Zhou D, Yang B. Manipulating the growth of aqueous semiconductor nanocrystals through amine-promoted kinetic process. *Phys Chem Chem Phys*, 2010, 12: 332–336
- 58 Han J, Luo X, Zhou D, Sun H, Zhang H, Yang B. Growth kinetics of aqueous CdTe nanocrystals in the presence of simple amines. *J Phys Chem C*, 2010, 114: 6418–6425
- 59 Zhou D, Han J, Liu Y, Liu M, Zhang X, Zhang H, Yang B. Nucleation of aqueous semiconductor nanocrystals: A neglected factor for determining the photoluminescence. *J Phys Chem C*, 2010, 114: 22487–22492
- 60 Zhang H, Tang Y, Zhang J, Li M, Yao X, Li X, Yang B. Manipulation of semiconductor nanocrystal growth in polymer soft solids. *Soft Matter*, 2009, 5: 4113–4117
- 61 Li M, Zhang J, Zhang H, Liu Y, Wang C, Xu X, Tang Y, Yang B. Electrospinning: A facile method to disperse fluorescent quantum dots in nanofibers without Forster resonance energy transfer. *Adv Funct Mater*, 2007, 17: 3650–3656
- 62 Peng XG, Thessing J. In: *Semiconductor Nanocrystals and Silicate Nanoparticles*. Verlag Berlin Heidelberg: Springer, 2005, Vol 118, 79
- 63 Gao M, Richter B, Kirstein S. White-light electroluminescence from self-assembled Q-CdSe/PPV multilayer structures. *Adv Mater*, 1997, 9: 802–805
- 64 Gao M, Lesser C, Kirstein S, Mohwald H, Rogach AL, Weller H. Electroluminescence of different colors from polycation/CdTe nanocrystal self-assembled films. *J Appl Phys*, 2000, 87: 2297–2302
- 65 Bendall JS, Paderi M, Ghigliotti F, Pira NL, Lambertini V, Lesnyak V, Gaponik N, Visimberga G, Eychmuller A, Torres CMS, Welland ME, Gieck C, Marchese L. Layer-by-layer all-inorganic quantum-dot-based LEDs: A simple procedure with robust performance. *Adv Funct Mater*, 2010, 20: 3298–3302
- 66 Olson JD, Rodriguez YW, Yang LD, Alers GB, Carter SA. CdTe Schottky diodes from colloidal nanocrystals. *Appl Phys Lett*, 2010, 96: 242103
- 67 Lee SH, Zhang XG, Parish CM, Lee HN, Smith DB, He YN, Xu J. Nanocone tip-film solar cells with efficient charge transport. *Adv Mater*, 2011, 23: 4381–4385
- 68 Yu W, Zhang H, Fan Z, Zhang J, Wei H, Zhou D, Xu B, Li F, Tian W, Yang B. Efficient polymer/nanocrystal hybrid solar cells fabricated from aqueous materials. *Energy Environ Sci*, 2011, 4: 2831–2834
- 69 Yu W, Zhang H, Tian H, Wei H, Liu W, Zhu J, Zhang J, Yang B. Correlation between annealing-induced growth of nanocrystals and the performance of polymer: Nanocrystals hybrid solar cells. *J Phys Chem C*, 2011, 116: 1322–1328
- 70 Wei H, Sun H, Zhang H, Yu W, Zhai F, Fan Z, Tian W, Yang B. Achieving high open-circuit voltage in the PPV-CdHgTe bilayer photovoltaic devices on the basis of the heterojunction interfacial modification. *J Mater Chem*, 2012, 22: 9161–9165
- 71 Fan Z, Zhang H, Yu W, Xing Z, Wei H, Dong Q, Tian W, Yang B. Aqueous-solution-processed hybrid solar cells from poly(1,4-naphthalenevinylene) and CdTe nanocrystals. *ACS Appl Mater Interf*, 2011, 3: 2919–2923
- 72 Zheng YG, Gao SJ, Ying JY. Synthesis and cell-imaging applications of glutathione-capped CdTe quantum dots. *Adv Mater*, 2007, 19: 376–380
- 73 Chen HM, Chen CK, Chang YC, Tsai CW, Liu RS, Hu SF, Chang WS, Chen KH. Quantum dot monolayer sensitized ZnO nanowire-array photoelectrodes: True efficiency for water splitting. *Angew Chem Int Ed*, 2010, 49: 5966–5969
- 74 Wang F, Wang WG, Wang XJ, Wang HY, Tung CH, Wu LZ. A highly efficient photocatalytic system for hydrogen production by a robust hydrogenase mimic in an aqueous solution. *Angew Chem Int Ed*, 2011, 50: 3193–3197

The progress in synthesis, evolution mechanism and applications of water-soluble CdTe nanocrystals

YU WeiLi, ZHANG Hao, YANG Bai*

State Key Laboratory of Supramolecular and Materials; College of Chemistry, Jilin University, Changchun 130012, China

*Corresponding author (email: byangchem@jlu.edu.cn)

Abstract: Nanocrystals (NCs) have wide applications in the fields of biological testing, optoelectronic devices, optical waveguides, and tunable lasers. This review gives a brief review on the progress of synthesis and evolution mechanism of NCs, especially for CdTe. Aqueous synthesis is reproducible, cheap, and the as-prepared samples have high aqueous stability. The NCs can be self-assembled into one dimensional, two dimensional even three dimensional nanostructures via weak interactions like van de Waals forces, electrostatic forces, etc. The evolution mechanism of NCs includes both thermodynamic-favored Ostwald ripening and kinetics-dominated aggregation mechanism. Finally, the progress of application for water soluble CdTe NCs are summarized and predicated.

Keywords: CdTe nanocrystals, aqueous synthesis, thermodynamic-favored Ostwald ripening, kinetics-dominated aggregation, mechanism