

闪锌矿结构 CdS纳米晶的制备

许荣辉^{1,2}, 汪勇先¹, 贾广强³, 徐万帮^{1,2}, 尹端沚¹

(1 中国科学院上海应用物理研究所放射性药物中心, 上海 201800; 2 中国科学院研究生院, 北京 100049;
3 上海大学仪器分析与研究中心, 上海 200444)

摘要 以 3-巯基丙酸为硫源, 采用水热法制备了尺寸小于 10 nm、具有强光致荧光的闪锌矿型立方 CdS 半导体纳米晶. 用 EDS 能谱、透射电镜 (TEM)、高分辨透射电镜 (HRTEM) 和 XRD 对晶体的化学成分、大小及结构进行了表征, 并分析了影响纳米晶尺寸的因素, 研究了闪锌矿型硫化镉纳米晶的荧光激发与发射谱.

关键词 硫化镉 (CdS); 纳米晶; 闪锌矿结构; 水热合成法; 光致荧光

中图分类号 O614.0649 文献标识码 A 文章编号 0251-0790(2007)02-0217-03

半导体纳米晶由于具有特殊的结构层次及荧光发射性能, 是一种新型的生物(细胞、组织水平)荧光标记材料. 半导体纳米晶表面修饰后再联接生物特异性物质(如 Protein A、抗体、链霉亲和素等), 可作为荧光探针, 在生物化学、分子生物学、细胞生物学、基因组学、蛋白质组学、生物大分子相互作用等研究领域具有极广的应用前景^[1~6]. 因此, 近二十多年来, 无机半导体纳米材料的合成研究吸引了国内外无机材料学家及化学家极大的兴趣^[7~16].

荧光半导体纳米晶通常采用金属有机法制备^[9,10]. 该法制得的纳米晶具有粒度可控、荧光发射峰窄等突出特点. 但该方法不能制得裸纳米晶, 所用前驱体有毒, 易燃昂贵, 实验重现性差; 而采用水相法进行合成, 由于体系反应温度远低于 100 °C, 不能给碰撞离子提供足够的动能, 最后得到的通常是胶体产物, 其荧光发射性能欠佳. 本文采用水热法制备了颗粒均匀、结晶良好的闪锌矿型立方硫化镉纳米晶, 其发射波长位于 420 nm, 在荧光标记领域具有潜在应用前景.

1 实验部分

1.1 试剂、仪器及测试条件

醋酸镉和氢氧化钾为分析纯(国药集团), 高纯水的电阻率 > 18 MΩ·cm (Fisher Chemicals), 3-巯基丙酸纯度 > 98% (Fluka). 250 mL 高压反应釜(大连通达高压反应釜厂生产, 电加热, 温度可控, 稳定后温差 ±1 °C). 透射电镜 (TEM)、高分辨透射电镜 (HRTEM)、EDS (采用铜靶、碳膜) 在日本 JEOL 公司 JEM-2010F 场发射电子显微镜上测得; 粉晶衍射 (XRD) 测试采用 Rigaku 的 D/m ax-2200 型 X 射线衍射仪; 荧光激发与发射谱于室温下在 Hitachi F-4500 型荧光光度计上测得, 扫描速度: 2400 nm/min, 激发狭缝: 5.0 nm, 发射狭缝: 5.0 nm, 激发电压: 950 V.

1.2 水热法制备硫化镉纳米晶

按 $n(\text{Cd})/n(\text{S}) = 1.0$ 量取 0.10 mol/L 醋酸镉 (50 mL) 和 0.10 mol/L 的 3-巯基丙酸 (50 mL) 于锥形瓶中, 用浓度为 1 mol/L 的氢氧化钾溶液调节溶液的 pH 为 11, 转入高压釜内胆中. 将高压釜密闭, 通电加热并磁力搅拌到 140 °C. 高温阶段保温 6 h 经自然冷却降温并确保高压釜内压力降到常压后打开釜盖, 将釜内物料转移至磨口瓶中, 避光保存.

荧光激发与发射光谱的表征所用样品直接用合成后溶液上层的纳米晶悬浮液, 透射电镜 (TEM)、

收稿日期: 2006-04-28

基金项目: 国家自然科学基金(批准号: 10405034, 20501022)、上海市科委纳米基金(批准号: 0352 nm 120)和中国科学院知识创新工程项目(批准号: JCX1-SW-08)资助.

联系人简介: 汪勇先(1943年出生), 男, 研究员, 主要从事生物分子标记、分子探针和分子显像研究. E-mail: yongxianw@163.com

高分辨透射电镜 (HRTEM)、EDS能谱、粉晶衍射 (XRD) 所用固体样品是将纳米晶悬浮液经过离心分离、洗涤、烘干 (烘干温度 110 °C)、研磨后制得。

2 结果与讨论

2.1 纳米晶生长的影响因素

影响半导体纳米晶生长的因素有原料配比、反应物浓度、温度及反应混合物的 pH 值等。其中原料配比是影响半导体纳米晶尺寸的最主要因素之一。通常, $n(\text{Cd})/n(\text{S})$ 远离 1 时硫化镉半导体纳米晶的尺寸较大。相反, 当 $n(\text{Cd})/n(\text{S})$ 接近 1 时得到小尺寸纳米晶。

反应物浓度对纳米晶尺寸的影响也非常明显。一般认为水热法制备硫化镉半导体纳米晶的反应物浓度应该远远低于 0.1 mol/L^[16], 但实验发现最佳反应物浓度介于 0.05~0.1 mol/L 之间。反应物浓度的增大有利于体系粘度的升高, 也能使纳米晶尺寸变小, 但浓度增大, 如超过 0.1 mol/L, 则纳米晶团聚现象明显, 使产物分离变得非常困难; 而浓度太低, 如低于 0.01 mol/L, 将得到大颗粒的产物 (大于 10 nm), 而不是小尺寸半导体纳米晶。

pH 值对产物粒径的影响基本上是通过改变体系的粘度来实现的。pH 值增大, 粘度升高, 不利于传质, 而有利于小晶核生长, 因此纳米晶尺寸变小。温度高低对晶体成核与晶体生长也有一定的影响, 较低温度有利于成核, 而较高的温度则有利于晶体长大。制备 CdS 纳米晶的适当温度为 110~150 °C。

2.2 TEM, HRTEM 和 EDS 能谱

图 1 为硫化镉纳米晶的透射电镜及高分辨透射电镜照片。可以看出, 纳米晶尺寸为 5 nm 左右, 结晶形态良好, 样品的均匀性较好, 但是由于样品为固体样, 图 1 中显示了一定程度的团聚。

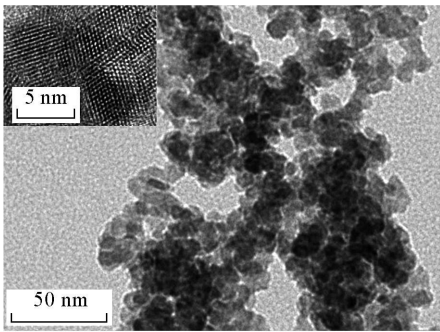


Fig 1 TEM and HRTEM images of zinc blende CdS nanocrystals

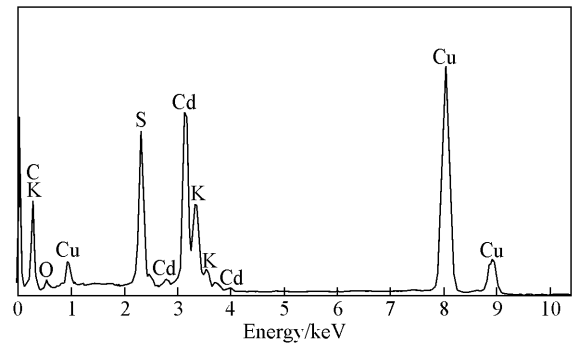


Fig 2 EDS of zinc blende CdS nanocrystals

由 EDS 能谱 (图 2) 可以看出, 样品的主要成分是元素镉与元素硫, 其原子数比为 16.99/15.75 接近 1:1。主要杂质钾元素来源于调节溶液酸性加入的氢氧化钾。

2.3 XRD 结构表征

将图 3 硫化镉的 XRD 谱与标准 XRD 谱对比 [10-0454 (ICDD)] 可以确定产物为方硫镉矿结构, 属

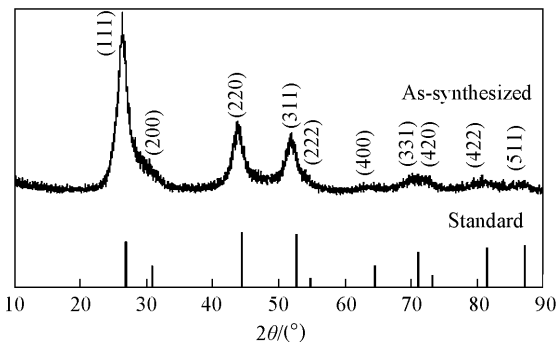


Fig 3 XRD pattern of zinc blende CdS nanocrystals

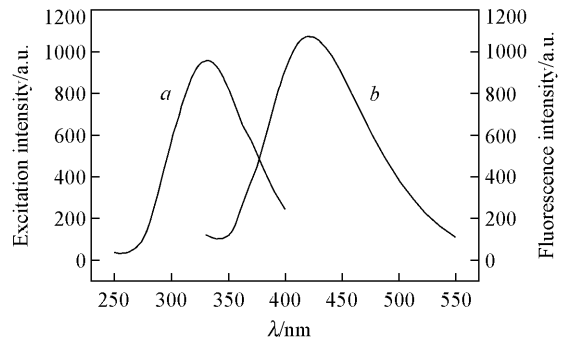


Fig 4 Fluorescence excitation (a) and emission (b) spectra of zinc blende CdS nanocrystals

立方晶系, 面心晶格, 并且 3 个主峰出现了明显的宽化现象, 显示了产物的纳米级特性。

2.4 硫化镉纳米晶的荧光激发与发射光谱

由图 4 可见, 最大荧光激发谱波长位于 332 nm; 以 320 nm 光进行激发, 纳米晶在 420 nm 处有一特征荧光发射峰, 荧光强度较大, 峰形对称, 半高峰宽为 80 nm, 峰形、半高峰宽及荧光发射强度优于文献^[17, 18]报道的纳米硫化镉。

参 考 文 献

- [1] Michalet X., Pinaud F. E., Weiss S., *et al.* Science [J], 2005, **307**: 538—544
- [2] Gao Xiao-hu, Cui Yuan-yuan, Levenson R. M., *et al.* Nat Biotechnol [J], 2004, **22**: 969—976
- [3] Han M. Y., Gao X., Su J. Z., *et al.* Nat Biotechnol [J], 2001, **19**: 631—635
- [4] Bruchez M. Jr, Moronne M., Gin P., *et al.* Science [J], 1998, **281**: 2013—2015
- [5] Chan W. C. W., Nie S. M. Science [J], 1998, **281**: 2016—2018
- [6] Pathak S., Choi S. K., Amheim N., *et al.* J Am. Chem. Soc [J], 2001, **123**: 4103—4104
- [7] Peng Z. A., Peng X. G. J Am. Chem. Soc [J], 2001, **123**: 183—184
- [8] Murray C. B., Norris D. J., Bawendi M. G. J Am. Chem. Soc [J], 1993, **115**: 8706—8715
- [9] Peng X. G., Schlamp M. C., Alivisatos A. P., *et al.* J Am. Chem. Soc [J], 1997, **119**: 7019—7029
- [10] Hines M. A., Guyot-Sionnest P. J Phys Chem. B [J], 1996, **100**: 468—471
- [11] Peng X. G., Wickham J., Alivisatos A. P. J Am. Chem. Soc [J], 1998, **120**: 5343—5344
- [12] LN Zhang-Bi(林章碧), SU Xing-Guang(苏星光), ZHANG Ji-Hua(张家骅), *et al.* Journal of Analytical Chemistry (分析化学) [J], 2002, **30**(2): 237—241
- [13] Qian Yitai, Su Yi Xie Yi *et al.* Mater Res Bull [J], 1995, **30**(5): 601—605
- [14] SU Yi(苏宜), XIE Yi(谢毅), CHEN Qian-Wang(陈乾旺), *et al.* Chinese J Appl Chem. (应用化学) [J], 1996, **13**(5): 56—57
- [15] SHU Lei(舒磊), YU Shu-Hong(俞书宏), QIAN Yi-Tai(钱逸泰). Journal of Inorganic Chemistry (无机化学学报) [J], 1999, **15**(1): 1—7
- [16] SUN Ling-Dong(孙聆东), FU Xue-Feng(付雪峰), QIAN Cheng(钱程), *et al.* Chem. J Chinese Universities(高等学校化学学报) [J], 2001, **22**(6): 879—882
- [17] Lucia Pedone, Eugenio Caponetti, Maurizio Leone, *et al.* J Colloid Interf Sci [J], 2005, **284**: 495—500
- [18] Yao Jian-Xi, Zhao Gao-Ling, Han Gao-Rong. Microelectron Engineering [J], 2003, **66**: 115—120

Synthesis of Zinc Blende CdS Nanocrystallites Using 3-Mercaptopropionic Acid as Precursor by Hydrothermal Method

XU Rong-Hui^{1,2}, WANG Yong-Xian^{1*}, JIA Guang-Qiang³, XU Wan-Bang^{1,2}, YIN Duan-Zhi¹

(1 *Radiopharmaceutical Centre of Shanghai Institute of Applied Physics,*

Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201800, China

2 *Graduate University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China*

3 *Instrument Analysis and Research Centre of Shanghai University, Shanghai 200444, China*)

Abstract Zinc blende CdS nanocrystals with a size about 5 nm were synthesized using 3-mercaptopropionic acid and cadmium acetate as precursor directly *via* hydrothermal synthesis method. Narrow size-distribution nanocrystals were produced by controlling some main affecting factors. The nanocrystals exhibited highly symmetric fluorescence. X-ray diffraction, transmission electron microscopy, high resolution electron microscopy, and fluorescence excitation and emission spectroscopy were used to characterize the chemical composition, size, shape, structure and photophysical property of the product. The zinc blende CdS might be of potential value in bio-imaging area.

Keywords Cadmium sulphide, Nanocrystallite, Zinc blende, Hydrothermal method, Photoluminescence

(Ed: M, G)