

# 不同尺寸 CdTe 纳米晶体的共振能量 迁移过程的荧光光谱\*

徐 岭<sup>†</sup> 马忠元 徐 骏 黄信凡 陈坤基

(南京大学物理系 固体微结构国家重点实验室, 南京 210093)

**摘要:** 用两种不同尺寸的 CdTe 纳米晶体与明胶溶液生长出均匀稳定的 CdTe 纳米晶体-明胶复合薄膜. 研究了这种复合体系中两种尺寸的 CdTe 纳米晶体之间的共振能量迁移过程. 荧光光谱显示: 当复合薄膜中两种尺寸的纳米晶体之间的距离逐渐靠近时, 较小尺寸的 CdTe 纳米晶体荧光峰强度逐步减弱, 而较大尺寸的纳米晶体的荧光峰强度逐渐加强. 荧光光谱的变化来源于大小尺寸纳米晶体之间的荧光共振能量迁移. 小尺寸的纳米晶体作为施主, 它的荧光光谱与大尺寸的纳米晶体(作为受主)的光吸收谱完全重叠, 因而当施主和受主距离逐渐靠近时(明胶浓度逐渐降低时), 施主将会把吸收光子得到的能量直接地共振传输给受主. 从光谱分析可以得到荧光淬灭效率随颗粒间距的变化关系图, 这种关系图可以被用来快速简捷地估计发光纳米晶体之间的距离, 从而为它们在化学和生物领域的应用提供了广阔的前景.

**关键词:** CdTe 纳米晶体; 共振能量迁移; 荧光淬灭效率

EEACC: 2520D

中图分类号: TN304.2<sup>+</sup>5

文献标识码: A

文章编号: 0253-4177(2006)S0-0068-04

## 1 前言

由湿化学法合成的半导体纳米晶体具有尺寸大小及分布易于控制、荧光效率高等特点, 近年来被逐步应用于光电及生物标贴领域<sup>[1]</sup>. 与传统的用激光染料给生物分子标贴的技术相比, 用半导体纳米晶体给生物分子标贴有以下优点: (1) 半导体纳米晶体的荧光稳定性高、寿命长. (2) 用半导体纳米晶体来标贴生物分子时, 用同一激发波就可以激发不同尺寸的半导体纳米晶体; 而用传统的染料由于其激发谱很窄, 在大部分情况下用同一光激发不同的染料几乎是不可能的. (3) 半导体纳米晶体的荧光谱对称性高、光谱窄、单色性好; 而传统的染料光谱不对称, 在长波段有个长尾巴, 使得不同的染料部分重叠, 为多染料的探测分析带来了困难. 在半导体纳米晶体生物分子标贴技术中, 如何用简单直接的方法来获得有关生物分子的结构、分子基团的距离等重要信息已经成为一个挑战.

本文中, 我们用荧光光谱研究了 CdTe 纳米晶体-明胶复合薄膜中两种尺寸的纳米晶体之间的共振能量迁移过程. 通过改变这种复合薄膜中明胶的浓度, 我们可以控制纳米晶体之间的距离. 根据荧光

光谱的分析, 我们得到了复合体系荧光淬灭效率随颗粒间距的变化关系.

## 2 实验

首先我们用湿化学法在水溶液中合成了不同尺寸的巯基包裹的 CdTe 纳米晶体<sup>[2]</sup>; 然后加入约 0~0.5 wt% 的明胶, 形成纳米晶体-明胶水溶液, 用于制备纳米晶体-明胶复合薄膜. 在实验中我们主要用了以下三种类型的纳米晶体-明胶水溶液:

(1) A 系列溶液. 混合溶液中含有平均直径为 2.3nm 的小尺寸的 CdTe 纳米晶体, 浓度为每升  $4 \times 10^{19}$  个纳米晶体; 同时含有直径为 4.0nm 的较大尺寸的 CdTe 纳米晶体, 浓度为每升  $3 \times 10^{19}$  个纳米晶体. 溶液中明胶的浓度为 0~0.5 wt%.

(2) B 系列溶液. 只含有平均直径为 2.3nm 的小尺寸的 CdTe 纳米晶体, 其浓度为每升  $4 \times 10^{19}$  个纳米晶体, 溶液中明胶的浓度为 0~0.5 wt%.

(3) C 溶液系列. 只含有平均直径为 4.0nm 的大尺寸的 CdTe 纳米晶体, 其浓度为每升  $3 \times 10^{19}$  个纳米晶体, 溶液中明胶的浓度为 0~0.5 wt%.

将以上三种溶液分别倒入模板中, 常温常压下自然干燥 4~5h, 即可得到稳定的 CdTe 纳米晶体-

\* 国家自然科学基金资助项目(批准号: 10574069, 10074023)

<sup>†</sup> 通信作者. Email: xuling@nju.edu.cn

2005-11-14 收到

明胶复合薄膜. 如果原溶液中不含明胶, 形成的将是密堆排列的 CdTe 纳米晶体的薄膜, 纳米晶体之间只由晶体外包裹的巯基(长度约为 1nm)将它们隔开, 这时候纳米晶体之间的距离约等于两晶体的半径和加上巯基的长度, 即约为 5~6nm. 当初始溶液中加入明胶后, 形成的薄膜中纳米晶体之间间距变大, 由明胶将它们阻隔开, 并且随着在溶液中明胶浓度的增加, 纳米晶体颗粒之间的距离也加大.

在实验中我们之所以选用明胶, 是因为明胶溶液可以轻易地与纳米晶体均匀混合而生成匀质的薄膜; 而且明胶在光学上是透明的, 它对 CdTe 纳米晶体的结构以及光学性质均没有影响; 另外明胶还可以为纳米晶体提供一保护钝层, 阻止纳米晶体在空气中的氧化.

### 3 结果和讨论

图 1 为平均直径为 4.0nm 的 CdTe QDs 的高分辨显微镜照片. 照片显示, 样品的尺寸分布相对狭窄, 而且颗粒大多为完整的单晶.

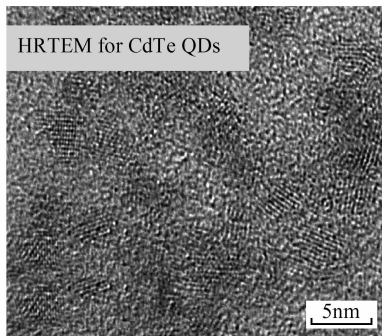


图 1 平均尺寸为 4.0nm 的 CdTe QDs 的高分辨显微镜照片  
Fig.1 HRTEM photo for CdTe QDs averaging 4.0nm in diameter

图 2 是分别由 B 和 C 系列溶液制备的, 只含有单一尺寸(2.3 或 4.0nm)的 CdTe 纳米晶体薄膜的光吸收谱和光荧光谱. 从图中可以看出: 两种尺寸 CdTe 纳米晶体的光吸收谱均有一明显的吸收峰, 且它们的荧光光谱半高宽(FWHM)较窄(均小于 100nm), 这些特征表明我们的纳米晶体样品的尺寸均匀度高、单分散性较好. 另外, 从图中还可以看出, 小尺寸纳米晶体的荧光谱和大尺寸纳米晶体的光吸收谱完全重叠, 这意味着 4.0nm 晶体的跃迁态与 2.3nm 晶体的荧光发射态产生共振. 若当两者相互靠近时, 从 2.3nm 晶体光发射产生的激子, 共振迁移至 4.0nm 晶体, 而此时 4.0nm 晶体的较低的能态能够捕获此激子, 然后发出较长波长的荧光(约 650nm), 这样就可以完成两者之间的荧光共振能量

迁移过程.

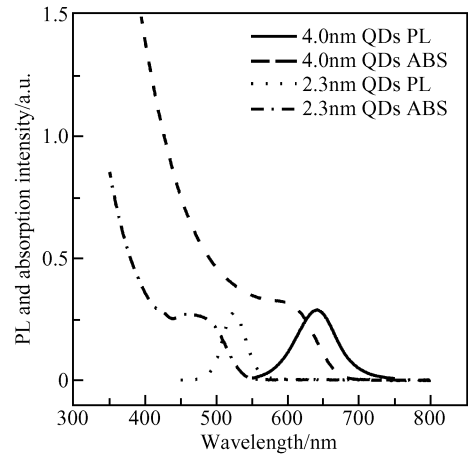


图 2 分别由 B 和 C 系列溶液制备的, 只含有单一尺寸(2.3 或 4.0nm)的 CdTe 纳米晶体薄膜的光吸收谱和光荧光谱  
Fig.2 Energy overlap in the 2.3nm dots' PL spectra with the 4.0nm dots' (serve as acceptor) absorption spectra Electronic energy is transferred from the former (serve as donors) to the latter dots.

图 3 是由溶液 A 系列即含有两种尺寸(2.3 和 4.0nm)CdTe 纳米晶体所形成的纳米晶体-明胶复合薄膜的光荧光谱. 由于初始的溶液中加入不同浓度的明胶(明胶在初始溶液中的浓度分别为 0.25%, 0.12%, 0.04%, 0.01% 和 0), 最后所形成的薄膜中明胶的浓度也逐渐减少. 从图中可以看出: 当初始 A 溶液中的明胶浓度从 0.25% 逐渐变化至 0 时, 伴随着小尺寸的(2.4nm)晶体的荧光峰强度逐渐减弱, 大尺寸(4.0nm)的纳米晶体的荧光峰强度的逐渐加强; 当膜中明胶的浓度为 0 时, 大尺寸的

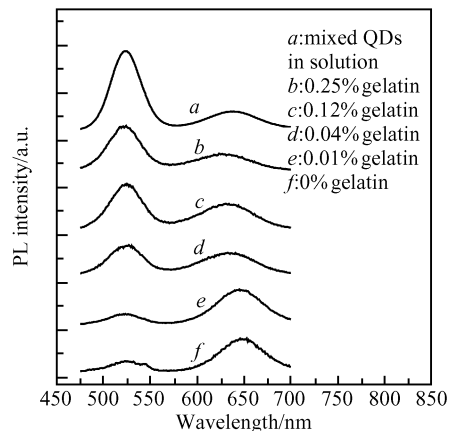


图 3 两种尺寸 CdTe 纳米晶体混合水溶液的光荧光谱(a)和含有两种尺寸(平均直径分别是 2.3 和 4.0nm) CdTe 纳米晶体-明胶复合薄膜的光荧光谱(b~f)  
Fig.3 Photoluminescence spectra of mixed QDs in solution (a) and gelatin-QDs composite film (b~f)

纳米晶体的荧光强度达到最大. 随着明胶浓度变化, 大尺寸的纳米晶体的荧光强度(从 576 至 700nm 对光荧光强度积分)与小尺寸的晶体的荧光强度(从 475 至 575nm 对光荧光强度积分)之比分别为 0.42, 0.51, 0.84, 1.08, 3.9, 和 3.4.

以上混合体系荧光光谱的变化来源于大小尺寸纳米晶体之间的荧光共振能量迁移(florence resonance energy transfer, FRET)<sup>[3]</sup>. 这是一种施主和受主间的非辐射激子的传输过程. 这一能量迁移过程发生的条件是:(1)施主的荧光谱与受主的吸收谱重合;(2)施主与受主的距离很近(典型的距离是 10nm 之内). 当这两个条件满足时, 施主(小尺寸量子点)的激发引起在受主(大尺寸量子点)的基态上的感应激发, 能量从施主转移至受主, 并通过受主发出荧光将能量耗散.

从图 2 中我们知道, 小尺寸的纳米晶体作为施主, 它的荧光光谱与大尺寸的纳米晶体(作为受主)的光吸收谱完全重叠, 因而当施主和受主距离逐渐靠近时(明胶浓度逐渐降低时), 施主将吸收光子得到的能量直接地共振传输给受主, 结果使得施主即小尺寸的纳米晶体在短波段(约 530nm)的荧光峰受到削弱, 同时受主即大尺寸的纳米晶体在长波段的荧光峰得到加强(约 650nm). 通过调节初始溶液中的明胶浓度, 我们可以改变复合薄膜内大小纳米晶体之间的距离.

可以粗略估算纳米晶体之间的距离,

$$(V_{\text{gelatin}} + V_{\text{ODs}})/N_{\text{NCs}} = \pi d^3/6 \quad (1)$$

其中  $V_{\text{gelatin}}$  为薄膜中明胶的总体积;  $V_{\text{ODs}}$  为纳米晶体的总体积;  $d$  为纳米晶体之间的平均距离.

由(1)式可以看出, 在制备不同的薄膜样品时, 我们保持薄膜中纳米晶体的总体积一定, 当初始溶液中明胶的浓度降低, 即生成的薄膜中明胶的体积减小时, 纳米晶体之间的距离也减小, 当它们之间间距减至 1~2 倍的纳米晶体的直径时, 小尺寸和大尺寸的纳米晶体之间发生荧光共振能量迁移, 使得施主的荧光峰强度逐渐淬灭, 受主的荧光峰强度逐渐加强.

由不同尺寸的纳米晶体之间的共振能量迁移引起施主的荧光淬灭, 其淬灭效率为:

$$\chi = 1 - I_{\text{donor}}^{\text{mix}}/I_{\text{donor}}^{\text{pure}} \quad (2)$$

式中  $I_{\text{donor}}^{\text{mix}}$  和  $I_{\text{donor}}^{\text{pure}}$  分别是大小尺寸纳米晶体-明胶复合薄膜和单纯小尺寸纳米晶体-明胶薄膜的施主荧光峰强度. 这一荧光强度的获得是将光谱从波长 470 到 575nm 积分后得到.

图 4 给出了由(1)式算得的纳米晶体之间的平均距离与施主荧光淬灭效率之间的关系. 为简单起见, 在这里假设: 施主的荧光只是由荧光共振能量迁移过程来淬灭, 别的非辐射的荧光淬灭过程暂不予

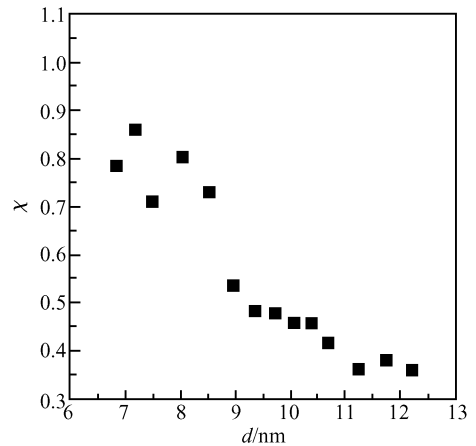


图 4 纳米晶体之间的平均距离  $d$  与施主荧光峰(小尺寸的 CdTe 纳米晶体)的荧光淬灭效率  $\chi$  之间的关系

Fig.4 Curve of quenching efficiencies  $\chi$  versus average distances between QDs

考虑. 这样, 淬灭效率  $\chi$  将等于能量传输效率  $P$ . 从图中我们可以看出, 当纳米晶体之间的平均距离从 6nm 逐渐加大至 10nm 时, 施主荧光的淬灭效率  $\chi$  的总体变化趋势是逐渐单调下降; 当平均距离较小的时候(小于 8nm), 由于小尺寸晶粒的荧光峰较弱, 背景噪音较大, 带来了一定的误差; 当平均距离进一步增大至 11nm 之后, 施主荧光的淬灭效率逐渐趋于饱和值 0.35. 从  $\chi$ - $d$  曲线还可以估计出荧光共振能量迁移的临界距离  $R_0$ . 取  $\chi$  为 50% 处的  $d$  为临界距离, 得到  $R_0 = 9.5\text{nm}$ .  $R_0$  的意义是当晶粒间的平均距离小于此临界距离时, 不同尺寸的晶粒间发生荧光共振能量迁移的几率较大, 施主荧光的淬灭效率较高; 当晶粒间的平均距离大于此临界距离时, 不同尺寸的晶粒间发生荧光共振能量迁移的几率较小, 施主荧光的淬灭效率较低. 从我们的 CdTe 纳米晶体明胶复合薄膜得到的这一临界距离与 Micic 等人<sup>[4]</sup>在别的纳米半导体系统中得到的荧光共振能量迁移的临界尺寸相一致.

## 4 小结

我们首先用湿化学的方法制备了单分散性较高的 CdTe 纳米晶体, 再用两种不同尺寸的 CdTe 纳米晶体与明胶溶液制备出均匀稳定的 CdTe 纳米晶体-明胶复合薄膜. 改变明胶在初始溶液中的浓度, 可以改变复合薄膜中 CdTe 纳米晶体之间的平均距离. 用光荧光谱法研究了这种复合体系中两种尺寸的纳米晶体之间的共振能量迁移过程. 荧光光谱的结果显示: 当复合薄膜中两种尺寸的纳米晶体之间的距离逐渐靠近时, 较小尺寸的 CdTe 纳米晶体荧光峰强度逐步减弱, 而较大尺寸的纳米晶体的荧光

峰强度逐渐加强. 从荧光淬灭效率随颗粒间距的变化关系图, 即  $\chi$ - $d$  曲线估计出荧光共振能量迁移的临界距离  $R_0$  约为 9.5nm.

若将此技术应用于半导体纳米晶体生物分子标记技术中, 可以由不同尺寸的纳米晶体的混合体系的荧光颜色或荧光淬灭效率, 从  $\chi$ - $d$  图上快速简单地推算出有关生物分子的结构、分子基团的距离等信息.

### 参考文献

- [ 1 ] Wang S P, Mamedova N, Kotov A N, et al. Antigen/antibody immunocomplex from CdTe nanoparticle bioconjugates. *Nano Lett*, 2002, 2: 817
- [ 2 ] Rogach A L, Kornowski A, Gao M, et al. Synthesis and characterization of a size series of extremely small thiol-stabilized CdSe nanocrystals. *J Phys Chem B*, 1999, 103: 3065
- [ 3 ] Kagan C R, Murray C B, Nirmal M, et al. Electronic energy transfer in CdSe quantum dot solids. *Phys Rev Lett*, 1996, 76: 1517
- [ 4 ] Micic O, Jones K M, Cahill A, et al. Optical, electronic, and structural properties of uncoupled and close-packed arrays of InP quantum. *J Phys Chem B*, 1998, 102: 9791

## Photoluminescence Study on Resonant Energy Transfer Process Between Two Sizes of CdTe QDs Embedded in Gelatin Films\*

Xu Ling<sup>†</sup>, Ma Zhongyuan, Xu Jun, Huang Xinfan, and Chen Kunji

(State Key Laboratory of Solid State Microstructures, Department of Physics, Nanjing University, Nanjing 210093, China)

**Abstract:** Thioglycolic-acid-stabilized CdTe nanocrystals (NCs) are synthesized with wet chemistry method. Energy transfer process between two sizes of CdTe nanocrystals embedded in gelatin films is investigated. Photoluminescence results for the mixed system show that long-range resonance energy transfer (LRRT) between QDs occurs when nanocrystals are in close proximity. From PL results, quenching efficiency-distance curve can be obtained. This critical distance  $R_0 = 9.5$ nm from our mixed system agree well with other's results obtained in solid films.

**Key words:** CdTe nanocrystals; resonance energy transfer; quenching efficiencies

**EEACC:** 2520D

**Article ID:** 0253-4177(2006)S0-0068-04

\* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Nos. 10574069, 10074023)

<sup>†</sup> Corresponding author. Email: xuling@nju.edu.cn

Received 14 November 2005