

doi: 10.3788/gzxb20124102.0166

银/二氧化钛核壳纳米颗粒对碲化镉纳米晶的荧光增强研究

夏峥嵘, 李荣青

(淮南师范学院 物理与电子信息系, 安徽 淮南 232038)

摘 要:利用新合成的复合纳米结构银/二氧化钛核壳纳米颗粒,研究了金属银纳米颗粒对碲化镉纳米晶层荧光的增强情况.结果表明,这种新型复合金属纳米结构能极大地增强发光纳米晶层的荧光强度.银/二氧化钛核壳纳米颗粒是以水合肼、硝酸银和四异丙氧基钛为原材料,利用胶体化学法在水溶液中合成.透射电子显微镜图片表明这种新合成的银/二氧化钛纳米材料基本上呈球形,有较为明显的核壳结构,中间黑色的核是银纳米颗粒,外层颜色较浅部分是二氧化钛壳层.另外,包裹二氧化钛壳层后,银纳米颗粒的表面等离子吸收带从 409 nm 红移至 430 nm,也证实了这种新型核壳纳米材料的形成.将此合成方法得到的银/二氧化钛纳米颗粒和碲化镉纳米晶用旋转涂覆方法进行直接组合后,得到了银纳米颗粒对碲化镉纳米晶荧光的明显增强,并对其增强的物理过程进行了讨论.这种能够增强荧光团发光的新型复合银纳米结构将在发光器件、荧光成像、生物探测等方面具有一定的应用价值.

关键词:银/二氧化钛核壳纳米颗粒;旋转涂覆;吸收光谱;表面等离子体;荧光增强

中图分类号: O482.3

文献标识码: A

文章编号: 1004-4213(2012)02-0166-4

0 引言

金属增强荧光技术是当前的一个研究热点^[1-3],金属表面激发的等离子体可与一定距离内的荧光团发生相互作用.这种相互作用能明显地改变荧光团的发光特征,包括增加量子产率、增加光稳定性、增大共振能量转移距离和减少荧光寿命等^[4],这些变化可明显地提高检测灵敏度,增加光稳定性及减少与未知背景间的相互作用^[5].因此在发光器件^[6]、传感器^[7]、生命科学^[8]、医学和化学^[9]等方面具有广泛的应用.这种金属表面等离子体引起的荧光增强状况和金属-荧光团两者之间的距离密切相关^[10].当金属-荧光团两者之间的距离较小(小于 2 nm)时会发生能量转移,产生荧光淬灭现象;而金属-荧光团的距离大于 30 nm 时,金属对纳米晶荧光的增强效果会急剧减弱.因此,在利用金属增强荧光的技术中,控制金属与荧光团之间的距离在恰当的范围成为关键技术之一.

纳米颗粒由于具有表面积大、表面活性高、化学反应速度快等特性,被广泛应用于电子信息、医药、化工、环保等领域^[11-12].然而,单一的纳米结构会使

得粒子在某些情况下无法满足多种应用要求,如将银纳米颗粒与发光纳米晶直接结合,纳米晶荧光发生淬灭^[13].随着核壳结构纳米颗粒的出现,构造出的核壳结构纳米粒子可以满足不同的应用要求.

本文中通过新合成的银/二氧化钛核壳纳米颗粒,开展了金属银纳米颗粒对碲化镉纳米晶荧光增强的研究.壳层二氧化钛作为中间介质控制金属银纳米颗粒和碲化镉纳米晶之间的距离,而且二氧化钛在可见光范围内有较好的光透过性,对碲化镉纳米晶的发光基本没有吸收作用.合成的银/二氧化钛核壳结构的纳米颗粒用吸收光谱和电镜进行了表征,结果表明二氧化钛在银纳米颗粒外形成了壳层.这种新合成的金属银核壳结构在与碲化镉纳米晶简单组合后,能明显的增强碲化镉纳米晶的荧光强度.

1 实验

1.1 样品制备

银纳米颗粒由水合肼还原硝酸银得到,二氧化钛壳层中钛由四异丙氧基钛提供.实验中所用化学原料均为分析纯试剂.银/二氧化钛核壳纳米颗粒的制备主要分为两个步骤:1)合成银纳米颗粒,将

基金项目:安徽省高等学校省级优秀青年人才基金(No. 2010SQRL165, No. 2011SQRL137)资助

第一作者:夏峥嵘(1980-),女,讲师,硕士,主要研究方向为发光材料及显示器件. Email: lrongqing@yahoo. cn

收稿日期:2011-08-17;修回日期:2011-10-05

0.15 克水合肼加入到溴化十六烷基三甲胺溶液(100 mL, 浓度为 1.0 mmol/L)中, 然后放入冰水浴中进行搅拌, 1 min 后加入 0.02 克硝酸银, 继续搅拌至产生气泡, 可得胶体银纳米颗粒; 2) 在银纳米颗粒外包裹二氧化钛, 将上述含有银纳米颗粒的溶液超声降解 30 min 后, 在冰水浴中搅拌的情况下加入四异丙氧基钛的乙醇溶液(160 mL, 浓度为 1.6 mmol/L), 继续强力搅拌 5 min 后, 进行离心可得银/二氧化钛核壳结构的纳米颗粒。

碲化镉纳米晶参照文献[14]的方法进行合成: 用 1 mol/L 氢氧化钠溶液调节氯化镉与巯基乙酸(TGA)的混合溶液的 pH 为 9.1, 用氮气脱氧 30 min 后迅速注入碲氢化钠溶液, 继续搅拌 10 min, 得到前驱体溶液。其中, 氯化镉的浓度为 1.25×10^{-3} mol/L, TGA : Cd^{2+} : HTe^- 的摩尔比为 2.4 : 1 : 0.5。前驱体溶液在 100 °C 加热回流一段时间, 即可得到水相碲化镉纳米晶。通过控制回流时间可以制备出不同发光颜色及尺寸的碲化镉纳米晶。

银/二氧化钛核壳纳米颗粒的形貌通过 Tecnai G20 型透射电子显微镜(TEM)进行测定, 操作电压为 200 kV。将测试样品直接滴在铜网上干燥后测量, 未经过任何进一步特殊处理。吸收光谱的测量用的是日本岛津 UV-3600 型紫外-可见-近红外分光光度计。荧光光谱的测量所用仪器是英国爱丁堡 FLS920 型稳态-瞬态荧光光谱仪, 激发光源是功率为 450 W 的氙灯, 激发波长是 400 nm。

1.2 实验方法

为了验证这种银/二氧化钛核壳纳米颗粒对碲化镉纳米晶荧光的增强情况, 本文用旋转涂覆方法将银/二氧化钛核壳纳米颗粒和碲化镉纳米晶在石英片上进行了组装, 组装示意图如图 1。首先在处理干净的石英片上旋转涂覆一层碲化镉纳米晶后测量荧光强度。然后在此涂有一层碲化镉纳米晶的石英片上再旋转涂覆一层银/二氧化钛纳米颗粒, 测量其荧光强度。最后将此碲化镉纳米晶的荧光强度与加银/二氧化钛纳米颗粒之前的荧光强度进行对比分析。

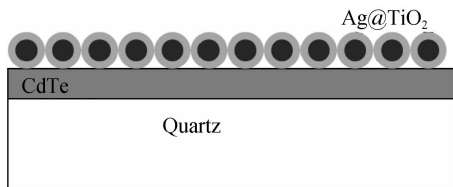


图 1 碲化镉纳米晶和银/二氧化钛核壳纳米颗粒在石英片上组装示意图

Fig. 1 Sample structure of CdTe nanocrystals and Ag/TiO₂ nanoparticles on quartz film

2 结果与讨论

2.1 银/二氧化钛核壳纳米颗粒的表征

首先通过透射电子显微镜观察了新合成的银/二氧化钛核壳纳米颗粒的形貌, 如图 2 所示。银/二氧化钛核壳纳米颗粒基本上是球形, 多数的纳米颗粒有较为明显的核壳结构, 中间黑色的核是银纳米颗粒, 外层颜色较浅部分是二氧化钛壳层。同时, 也存在部分二氧化钛纳米颗粒中没有包裹银核及部分二氧化钛纳米颗粒中有多个银核的聚集现象。

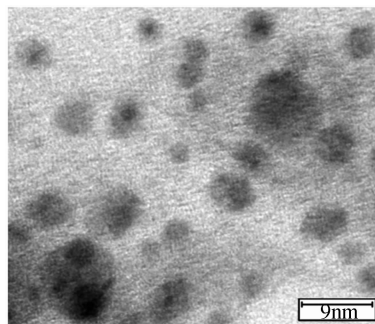


图 2 银/二氧化钛纳米颗粒的透射电子显微镜照片
Fig. 2 Transmission Electron Microscope images of Ag/TiO₂ nanoparticles. The scale bar is 9 nm

另外, 通过对银纳米颗粒吸收光谱的分析, 同样能反映银纳米颗粒外层二氧化钛的包裹情况。图 3 给出了在银纳米颗粒外包裹二氧化钛前后吸收光谱的变化情况(两个样品中银纳米粒子为同一次实验合成)。在化学及电学性质方面, 二氧化钛对银纳米颗粒来说是化学惰性的, 它们间不会有化学反应也不会有电荷转移。但是, 二氧化钛的折射常量不同于银纳米颗粒在包裹之前的液体介质去离子水, 所以二氧化钛对银的吸收谱会产生影响。图 3 中银纳米颗粒在包裹了二氧化钛之后, 吸收带位置发生了红移, 从 409 nm 至 430 nm, 红移了 21 nm。这种红移是由于二氧化钛有较高的折射率引起的^[15]。同时, 用二氧化钛对银纳米颗粒包裹后, 吸收谱的半波宽度变宽, 从 82 nm 变宽至 110 nm。这是由于二氧化钛壳层的厚度不均匀造成了半波宽度的变宽。另外, 包裹二氧化钛壳层之后, 吸收谱线峰值处的强度有所降低, 是由于二氧化钛壳层对光的反射作用。银纳米颗粒包裹二氧化钛壳层后, 吸收光谱发生红移现象, 文献[16]中也有类似的报道。另外, 用二氧化硅对金属纳米颗粒包裹后, 吸收光谱也呈现了类似的变化^[17]。在实验部分样品合成的第二个步骤中, 加入四异丙氧基钛后并不会引起银纳米颗粒的生长和形状明显的变化, 银纳米颗粒仍基本上呈球形(图 2)。因此, 我们认为是二氧化钛壳层的作用使得银纳米颗粒吸收光谱红移。

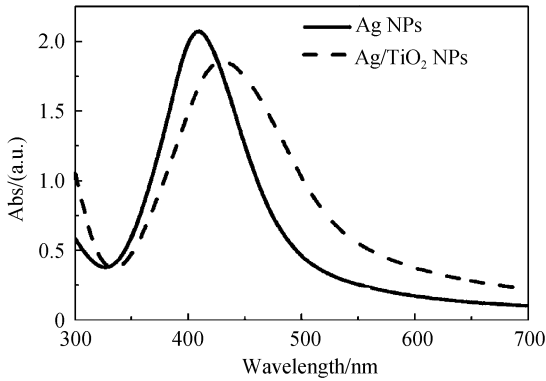


图3 银纳米颗粒和银/二氧化钛核壳纳米颗粒的吸收光谱
Fig. 3 UV-Vis absorption spectra of Ag nanoparticles and Ag/TiO₂

2.2 银/二氧化钛纳米颗粒的荧光增强效应

将此银/二氧化钛纳米颗粒与碲化镉纳米晶在石英片上组装后,得到了银纳米颗粒对碲化镉纳米晶荧光的增强.图4所示的是碲化镉纳米晶层在空白石英片和银/二氧化钛纳米颗粒层上的荧光光谱.在石英片上旋转涂覆一层碲化镉纳米晶后,对石英片上碲化镉纳米晶的荧光进行了测量.再涂覆一层银/二氧化钛纳米颗粒层后,在相同实验条件下,碲化镉纳米晶的荧光强度发生了明显的增强,增大了约2.4倍.

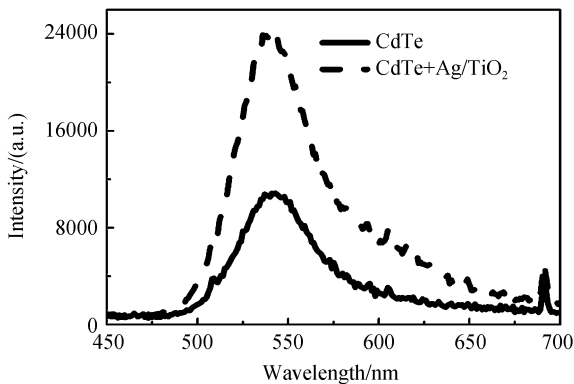


图4 碲化镉纳米晶在空白石英片和银/二氧化钛纳米颗粒层上的荧光光谱.激发光源是氙灯,激发波长是400 nm
Fig. 4 Fluorescence spectra of CdTe nanocrystals films with and without Ag/TiO₂ nanoparticles. The excitation wavelength was 400 nm

2.3 增强机理讨论

当用400 nm的光激发银/二氧化钛纳米颗粒的金属表面时,银纳米颗粒表面的自由电子产生运动,形成等离子体并产生等离子体振荡场,表面等离子体振荡场增强了碲化镉纳米晶附近的局域场,从而有效地激活碲化镉纳米晶.这种相互作用主要表现在三个方面:一是使得碲化镉纳米晶的激发效率提高.银纳米颗粒表面等离子体共振可极大地增强碲化镉纳米晶周围的电磁场,利用Mie理论可得到球形金属颗粒附近的增强因子为^[18-19]

$$R = \left| \frac{E_c}{E_0} \right| = \frac{9(\epsilon_1^2 + \epsilon_2^2)}{(\epsilon_1 + 2\epsilon_m)^2 + \epsilon_2^2}$$

这种表面局域电磁场增强使得碲化镉纳米晶上的分子活化,激发效率提高,从而增强了荧光发射强度.二是发光体的荧光可能作用于银纳米颗粒,形成表面等离子体共振,进而产生强烈的局域电磁场.这种增强的局域电磁场,会反作用于碲化镉纳米晶,而形成共振增强,即辐射共振增强.三是激发态的碲化镉纳米晶诱导银纳米颗粒表面等离子体耦合发射也是导致碲化镉纳米晶荧光增强的可能原因之一,当金属银纳米颗粒和碲化镉纳米晶吸收激发光能量被激发后,一部分激发态碲化镉纳米晶在能量衰减之前将自身能量转移给银纳米颗粒表面的等离子体激元,这些等离子体激元在产生了辐射跃迁的荧光分子所发射荧光的诱导下,发出与激发态荧光分子相同的辐射,由于银纳米颗粒表面的等离子体辐射比碲化镉纳米晶本身的辐射快,从而增大了体系的辐射衰减速率,使荧光信号被增强.

3 结论

新合成了一种可用于增强荧光的复合纳米结构材料——银/二氧化钛核壳纳米颗粒.这种核壳结构的纳米颗粒是以水合肼、硝酸银、四异丙氧基钛等为原料用胶体化学法在水溶液中合成.透射电子显微镜图片显示出了这种核壳结构的纳米颗粒的银核和外层的二氧化钛壳层.另外,在包裹二氧化钛前后,银纳米颗粒的吸收光谱也发生了明显变化,证明了二氧化钛层的包覆层的形成.将这种银/二氧化钛核壳纳米颗粒与纳米晶碲化镉在石英片上组合后,碲化镉纳米晶的发光得到了明显的增强.这种新合成的银/二氧化钛核壳纳米颗粒将在发光器件、荧光成像、分子探测等方面具有一定的应用价值.

参考文献

- [1] KIM K, LEE Y M, LEE J W, *et al.* Metal-enhanced fluorescence of rhodamine b isothiocyanate from micrometer-sized silver powders[J]. *Langmuir*, 2009, **25**(5): 2641-2645.
- [2] YANG Xing-hua, WANG Li-li, YANG Sheng, *et al.* Potential applications of ag microtubes modified polymer crystal optical fibres as chemical and optical sensor materials [J]. *Acta Photonica Sinica*, 2008, **37**(7): 1338-1341.
杨兴华, 王丽莉, 杨晟, 等. 纳米银修饰的微结构聚合物光纤作为化学-光学传感材料的初步研究[J]. *光子学报*, 2008, **37**(7): 1338-1341.
- [3] ZHANG Y, DRAGAN A, GEDDES C D. Wavelength dependence of metal-enhanced fluorescence [J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2009, **113**(28): 12095-12100.
- [4] YANG Hui-Shan, CHENG Jia-Li, ZHAO Yi, *et al.* Improved efficiency of organic light-emitting devices utilizing doped in the electron-transporting layer [J]. *Acta Photonica Sinica*, 2004, **33**(11): 1364-1366.
杨惠山, 程加力, 赵毅, 等. 利用电子传输层掺杂改善有机发光

- 器件的效率[J]. 光子学报, 2004, **33**(11): 1364-1366.
- [5] CHOWDHURY M H, RAY K, ASLAN K, *et al.* Metal-enhanced fluorescence of phycobiliproteins from heterogeneous plasmonic nanostructures[J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2007, **111**(51): 18856-18863.
- [6] ZHANG Y X, DRAGAN A, GEDDES C D. Broad Wavelength range metal-enhanced fluorescence using nickel nanodeposits[J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2009, **113**(36): 15811-15816.
- [7] FORT E, GRESILLON S. Surface enhanced fluorescence[J]. *Journal of Physics D-Applied Physics*, 2008, **41**(1): 1-31.
- [8] ASLAN K, GRYCZYNSKI I, MALICKA J, *et al.* Metal-enhanced fluorescence: an emerging tool in biotechnology[J]. *Current Opinion in Biotechnology*, 2005, **16**(1): 55-62.
- [9] GOLDYS E M, BARNETT A, XIE F, *et al.* Plasmon-enhanced fluorescence near metallic nanostructures: biochemical applications [J]. *Applied Physics a-Materials Science & Processing*, 2007, **89**(2): 265-271.
- [10] LAKOWICZ J R. Radiative decay engineering: Biophysical and biomedical applications [J]. *Analytical Biochemistry*, 2001, **298**(1): 1-24.
- [11] WANG C L, ZHANG H, XU S H, *et al.* Sodium-citrate-assisted synthesis of aqueous cdte nanocrystals: giving new insight into the effect of ligand shell [J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2009, **113**(3): 827-833.
- [12] TALAPIN D V, ROGACH A L, SHEVCHENKO E V, *et al.* Dynamic distribution of growth rates within the ensembles of colloidal II-VI and III-V semiconductor nanocrystals as a factor governing their photoluminescence efficiency [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2002, **124**(20): 5782-5790.
- [13] ZHANG J, BADUGU R, LAKOWICZ J R. Fluorescence quenching of cdte nanocrystals by bound gold nanoparticles in aqueous solution [J]. *Plasmonics*, 2007, **3**(1): 3-11.
- [14] WANG C L, ZHANG H, ZHANG J H, *et al.* Ligand dynamics of aqueous cdte nanocrystals at room temperature [J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2008, **112**(16): 6330-6336.
- [15] SAKAI H, KANDA T, SHIBATA H, *et al.* Preparation of highly dispersed core/shell-type titania nanocapsules containing a single Ag nanoparticle [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2006, **128**(15): 4944-4945.
- [16] ISABED P S, DMITRY S K, ARIF A M, *et al.* One-pot synthesis of Ag @ TiO₂ core-shell nanoparticles and their layer-by-layer assembly [J]. *Langmuir*, 2000, **16**(6): 2731-2735.
- [17] SHUPING X, SHAY H, JULIA X Z. Engineering of SiO₂-au-SiO₂ sandwich nanoaggregates using a building block: single, double, and triple cores for enhancement of near infrared fluorescence [J]. *Langmuir*, 2008, **24**(14): 7492-7499.
- [18] SCHWARTXBERG A M, ZHANG J Z. Novel optical properties and emerging applications of metal nanostructures [J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2008, **112**(28): 10323-10337.
- [19] NOGUEZ C. Surface plasmons on metal nanoparticles: The influence of shpae and physical environment [J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2007, **111**(10): 3806-3819.

Fluorescence Enhancement of CdTe Nanocrystals Induced by Ag/TiO₂ Core-shell Nanoparticles

XIA Zheng-rong, LI Rong-qing

(Department of Physics and Electronics, Huainan Normal University, Huainan, Anhui 232001, China)

Abstract: Metal-enhanced fluorescence from CdTe nanocrystals placed in close proximity to novel synthesized Ag/TiO₂ core/shell nanoparticles films is studied. The Ag/TiO₂ core-shell nanoparticles are synthesized in the aqueous solutions by colloid chemistry method. Transmission electron microscopy images show that mostly Ag/TiO₂ core/shell nanoparticles are clearly core/shell structure and ball-shaped. The deep black cores are Ag nanoparticles and the light-colored shell are titania. In addition, the UV-Vis absorption spectra of Ag nanoparticles have a surface Plasmon absorption at 409 nm arising from the particles. A similar surface plasmon absorption due to Ag nanoparticles is observed for the titania-coated Ag nanoparticles at a wavelength longer than for the Ag nanoparticles. This absorption shift is caused by a high refractive index of the titania shell and strongly suggests a complete coverage of Ag nanoparticles with titania. The as-prepared Ag/TiO₂ core-shell nanoparticles are assembled with the CdTe nanocrystals and spin-coated on the quartz glass. Significantly enhanced fluorescence emissions are observed, implying that enhanced fluorescence from Ag/TiO₂ core/shell nanoparticles films is mostly due to an electric field enhancement effect. The current work is available for the applications in light emitting device, fluorescence imaging, and biological detection.

Key words: Ag/TiO₂ core/shell nanoparticles; Spin-coated; Absorption spectra; Surface plasmon; Enhanced fluorescence