二维 Bi₂Se₃ 晶体对罗丹明 6G 分子的荧光猝灭效应研究

吴金雄 刘忠范* 彭海琳*

(北京大学化学与分子工程学院分子动态与稳态国家重点实验室 北京分子科学国家实验室
北京大学纳米化学研究中心 北京 100871)

摘要 首次研究了拓扑绝缘体 Bi₂Se₃ 二维晶体对其表面吸附的罗丹明 6G 分子的荧光猝灭效应, 证明薄层 Bi₂Se₃ 可以有效猝灭罗丹明 6G 分子的荧光, 且随 Bi₂Se₃ 二维晶体的厚度从单层增加到 8 层, 荧光猝灭效应增强, 并初步探讨了其荧光猝灭机理。

关键词 拓扑绝缘体; 二维晶体; 荧光猝灭; Bi₂Se₃

Fluorescence Quenching Effect of Rhodamine 6G on Two-Dimensional Bi₂Se₃ Crystals

Wu, Jinxiong Liu, Zhongfan* Peng, Hailin*

(Center for Nanochemistry, Beijing Science and Engineering Center for Nanocarbons, Beijing National Laboratory for Molecular Sciences (BNLMS), State Key Laboratory for Structural Chemistry of Unstable and Stable Species, College of Chemistry and Molecular Engineering, Peking University, Beijing 100871)

Abstract As a novel quantum material, two-dimensional crystal of Bi₂Se₃ is a typical topological insulator with an insulating bulk gap and gapless edges or surface states, which has created new opportunities for spintronics and low-dissipation electric transport. For the first time, we studied the fluorescence quenching effect of Rhodamine 6G molecules on two-dimensional crystals of Bi₂Se₃ with the thickness ranged from 1 layer to 8 layers. Atomically-thin, high-quality two-dimensional crystals of Bi₂Se₃ with different thicknesses down to monolayer were firstly grown on mica substrates via van der Waals epitaxy. Typically, its domain size is about tens or several tens micrometers, providing a good platform for studying the thickness-dependent chemical and physical properties of two-dimensional Bi₂Se₃ crystals. Besides, as fluorescence-probe molecules with high fluorescence quantum yield, a uniform and continuous film of Rhodamine 6G molecules were deposited onto the surface of mica substrate and two-dimensional Bi₂Se₃ crystals by vacuum evaporation, on which adsorption of almost equal number of Rhodamine 6G molecules was achieved revealed by atomic force microscopy characterization. Subsequently, the measurements of fluorescence spectroscopy were conducted on the Horiba-Jobin Yvon Labram HR800 micro Raman spectrometer with a spatial resolution about 1 μm. Excited by 514.5 nm Ar⁺ laser, the fluorescence signal from 520 nm to 640 nm of Rhodamine 6G molecules on different surfaces was collected under the same condition. It was found that the atomically-thin Bi₂Se₃ crystals can quench the fluorescence of adsorbed Rhodamine 6G molecules. Meanwhile, the thicker Bi₂Se₃ crystals show more obvious quenching ability to Rhodamine 6G molecules. In the end, a possible quenching mechanism of fluorescence resonance energy transfer was suggested. According to the UV-Vis spectroscopy of two-dimensional crystals of Bi₂Se₃, the absorption spectroscopy of Bi₂Se₃ showed a large spectral overlap with the emission fluorescent of Rhodamine 6G, which is the key to fluorescence resonance energy transfer.

Keywords topological insulators; two-dimensional crystals; fluorescence quenching; Bi₂Se₃

1 引言

以石墨烯和拓扑绝缘体为代表的狄拉克材料(Dirac Materials)是近几年新涌现的二维量子功能材料, 其表面态载流子有效质量为零, 能量和动量之间满足线性关系, 需要用相对论狄拉克方程描述^[1,2]. 石墨烯是由碳原子以 sp² 杂化连接的单原子层构成的二维原子晶体, 具有自旋简并的狄拉克锥型表面态; 而拓扑绝缘体是一种

全新的量子材料, 具有绝缘性带结构和受时间反演对称性保护的自旋极化的金属表面态^[3]. 石墨烯是良好的荧光猝灭基底, 并被广泛研究^[4-6]. 而拓扑绝缘体二维材料的荧光猝灭效应并未见报道, 它是否也具有荧光猝灭效应是个有趣的问题。

硒化铋(Bi₂Se₃)是传统的光电和热电材料^[7,8]. 最近的理论和实验研究证明^[9,10], Bi₂Se₃ 是研究拓扑绝缘体的

* E-mail: hlpeng@pku.edu.cn; zfliu@pku.edu.cn

Received July 28, 2015; published August 20, 2015.

Project supported by the National Basic Research Program of China (Nos. 2014CB932500, 2011CB921904, and 2013CB932603), the National Natural Science Foundation of China (Nos. 21173004, 21222303, and 51121091), and National Program for Support of Top-Notch Young Professionals.

项目受国家重大科学研究计划(Nos. 2014CB932500, 2011CB921904, 2013CB932603)、国家自然科学基金(Nos. 21173004, 21222303, 51121091)和中组部“万人计划”青年拔尖人才计划资助。

模型材料, 具有单一狄拉克锥型的金属表面态和相对较大的体带隙(0.3 eV). Bi_2Se_3 是典型的二维层状材料(图 1a), 晶体结构以 Se-Bi-Se-Bi-Se 共价键合的五倍层(quintuple layer, QL)为基本结构重复单元, 层间是相对弱的范德华相互作用力. 每层的上下表面为饱和键合的 Se 原子, 呈化学惰性, 而层的边侧存在大量化学活性的悬挂键. 因此, 这种各向异性成键特性和晶体结构决定了晶体生长时依然遵循以五倍层为基本单元的逐层生长模式^[11], 层内的生长速度远大于层间生长速度, 理论上可以逐层生长高质量、层数可控的二维晶体材料. 最近, 我们利用范德华外延法在云母基底上实现了 Bi_2Se_3 二维晶体材料的结构控制生长, 可得到少层至单层的 Bi_2Se_3 二维晶体, 并利用角分辨光电子能谱证实少层的二维晶体中狄拉克锥型的表面态的存在^[12,13]. 高品质二维 Bi_2Se_3 晶体材料的可控制备为开展层数依赖的物理、化学性质研究提供了良好的平台. 本文在我们材料可控制备的基础之上, 首次研究了不同层厚(1~8 QL)的薄层 Bi_2Se_3 二维晶体对表面吸附的罗丹明 6G 分子的荧光猝灭效应, 发现 Bi_2Se_3 材料随着层数增加, 对罗丹明 6G 分子的荧光猝灭效应增强; 并初步探讨了其荧光猝灭机理, 认为存在发生共振能量转移猝灭的可能.

2 结果与讨论

我们利用范德华外延的方法, 在透明的云母基底上得到单层和少层的 Bi_2Se_3 二维晶体, 其单一晶体畴区横向尺寸一般为 10~30 μm . 图 1b 为云母基底上典型的的不同层厚薄层 Bi_2Se_3 透射模式的光学照片, 不同厚度的 Bi_2Se_3 在光学显微镜下呈现不同光学衬度, 衬度越深表明厚度越大^[13]. 我们可以通过光学的反射、透射模式的不同衬度, 快速找到不同层厚的 Bi_2Se_3 二维晶体, 并通过原子力显微镜(AFM)进行确认. 图 1c 为典型的 1 QL 和 2 QL 的 Bi_2Se_3 二维晶体的 AFM 形貌图, 其高度分别为约 1.2 nm 和 2.1 nm, 与理论值比较吻合(1 QL 高度约为 1 nm). 薄层 Bi_2Se_3 二维晶体可以利用 PMMA 辅助转移的方法^[14], 经过 5% HF 刻蚀云母基底表面, 转移到微栅铜网上进行透射电镜表征(TEM, 图 1d~1g). 其中图 1d 为典型的 Bi_2Se_3 二维晶体的低分辨 TEM 图, 图 1e 为图 1d 红框处高分辨放大图, 图 1f 是图 1e 红框处的进一步放大图, 可看出其呈现很高的结晶质量, 面间距 0.21 nm 与 Bi_2Se_3 的 (11 $\bar{2}$ 0) 面间距完全吻合. 图 1f 中的插图为一地地方的选区电子衍射数据, 进一步证明了其单晶性. 图 1g 为二维晶体典型的透射电镜能谱分析(EDX), Bi 和 Se 原子比为 41:59, 接近于 2:3. 综上所述, 我们通过范德华外延得到了不同层厚的高度结晶的薄层 Bi_2Se_3 二维晶体.

图 1 Bi_2Se_3 二维晶体的典型形貌结构表征. (a) 层状 Bi_2Se_3 的晶体结构示意图; (b) 不同层厚 Bi_2Se_3 晶体的典型的透射模式光学照片; (c) 1 层及 2 层 Bi_2Se_3 晶体的原子力显微镜的形貌成像及高度分析图; (d~g) 薄层 Bi_2Se_3 二维晶体的透射电镜分析

Figure 1 Typical morphology characterization of atomically-thin Bi_2Se_3 crystals. (a) crystal structure of Bi_2Se_3 crystal; (b) typical optical images of Bi_2Se_3 with different thickness in transmittance mode; (c) typical atomic force microscopy image of 1 QL and 2 QL Bi_2Se_3 crystals; (d) TEM images of Bi_2Se_3 nanoplates with low-magnification (d), high-magnification (e~f), selected area electron diffraction (insert of f) and typical EDX analysis in the same position (g)

罗丹明分子作为荧光探针分子在化学与生物检测研究中被广泛使用. 本文选用的荧光分子为罗丹明 6G ($C_{28}H_{31}N_2O_3Cl$), 具有高的荧光量子产率, 且其最大荧光发射波长为约 560 nm, 可利用波长为 514.5 nm 的氩离子拉曼激光进行激发, 实现荧光探测. 研究不同层厚 Bi_2Se_3 二维晶体对罗丹明 6G 的荧光猝灭效应, 首先需要在不同厚度的二维晶体表面沉积相同分子数的荧光分子. 我们采用真空蒸镀的方式, 缓慢地往 Bi_2Se_3 二维晶体上均匀沉积了一定厚度的罗丹明 6G 分子. 图 2a 和 2b 分别为同一 Bi_2Se_3 二维晶体蒸镀前后的光学、AFM 的形貌对比图. 其中光学照片显示, 经沉积罗丹明 6G 的样品光学衬度发生改变, 云母基底呈均匀的黄绿色. 进一步的 AFM 形貌和高度对比分析发现, 蒸镀罗丹明 6G 分子之后, 其形貌和高度与蒸镀前基本保持一致. 3 QL 和 4 QL 的 Bi_2Se_3 二维晶体和云母之间的高度差均保持为约 3.2 nm 和约 4.2 nm, 并且两者台阶高度依然保持为原来的约 1 nm. 这表明罗丹明 6G 分子在云母基底和 Bi_2Se_3 样品上实现了均匀沉积. 为了测量罗丹明 6G 分子的厚度, 我们用镊子轻划镀有罗丹明 6G 分子的表面, 再进行 AFM 成像分析, 在划痕处的 AFM 高度分析 (图 2c) 表明均匀、平整、连续的罗丹明 6G 分子膜的厚

度约为 3.4 nm.

接下来, 我们测定了不同层厚 Bi_2Se_3 二维晶体表面均匀沉积的罗丹明 6G 分子的荧光强度. 我们采用 Horiba-Jobin Yvon Labram HR800 显微拉曼光谱仪, 使用数值孔径为 0.9 的 100 $\times$ 镜头, 可实现 1 μ m 左右微区荧光光谱的采集^[4], 并可以非常方便准确地采集到不同层厚 Bi_2Se_3 上罗丹明 6G 的荧光强度. 图 3a 为同样测试条件下, 云母基底及不同层厚 Bi_2Se_3 表面沉积的罗丹明 6G 的荧光光谱, 光谱采集范围为 520~640 nm. 从图中我们可以清楚地看出 Bi_2Se_3 二维晶体上罗丹明 6G 的荧光强度要低于云母基底上的荧光强度, 且随着 Bi_2Se_3 的层厚增加, 其上罗丹明 6G 的荧光强度逐渐下降. 这表明薄层 Bi_2Se_3 二维晶体的确会猝灭罗丹明 6G 分子的荧光, 且随着 Bi_2Se_3 层厚增加, 荧光猝灭效应增强. 我们进一步将 520~640 nm 荧光强度进行积分并归一化, 以云母基底上罗丹明 6G 分子的荧光强度为 1, 计算 Bi_2Se_3 二维晶体上罗丹明 6G 的相对荧光强度随着 Bi_2Se_3 层厚变化的曲线 (图 3b), 相对荧光强度的倒数即为猝灭因子. 从图中可以很明显的看出随着 Bi_2Se_3 二维晶体厚度从单层增加到 8 层, 其对表面吸附的罗丹明 6G 的猝灭因子也逐渐增大.

图 2 同一 Bi_2Se_3 二维晶体蒸镀罗丹明 6G 分子前后 (a, b) 的形貌对比表征. 其中 (a), (b) 的左、中、右分别为其光学、原子力形貌图和对应的高度图; (c) 为用镊子轻划蒸镀后云母表面测试罗丹明 6G 厚度的原子力形貌图 (左), AFM 深度分析 (中) 表明罗丹明 6G 厚度为约 3.4 nm, 罗丹明 6G 膜均匀、平整、连续

Figure 2 Morphology characterization of the same Bi_2Se_3 nanoplates before (a) and after (b) the vacuum evaporation of Rhodamine 6G, which includes the optical image (left), AFM image (middle) and its height profile (right); (c) AFM image (left, right) taken after scraping the mica lightly with a tweezer, and the depth analysis (middle) shows that Rhodamine 6G forms a uniform, flat and continuous film with the thickness about 3.4 nm on mica

图3 不同层厚 Bi_2Se_3 二维晶体表面沉积的罗丹明 6G 的荧光光谱及荧光猝灭原因分析. (a) 为云母基底及不同层厚 (1~8 QL) Bi_2Se_3 上罗丹明 6G 的荧光强度对比分析, 随 Bi_2Se_3 层厚增加, 其上罗丹明 6G 的荧光强度递减; (b) 相对荧光强度及 Bi_2Se_3 对罗丹明 6G 的荧光猝灭因子随 Bi_2Se_3 层厚的变化曲线, 以云母基底上罗丹明 6G 的荧光强度为 1; (c) 为 2~3 QL 薄层 Bi_2Se_3 二维晶体大面积均匀薄膜的吸收光谱, 其显示薄层 Bi_2Se_3 二维晶体的吸收光谱和罗丹明 6G 的发射光谱存在很大的重叠; (d) Bi_2Se_3 对罗丹明 6G 荧光猝灭机理的分析, 其存在发生共振能量转移猝灭的可能

Figure 3 Fluorescence spectroscopy of Rhodamine 6G on the surface of Bi_2Se_3 with different thickness and the analysis of its fluorescence quenching mechanism, (a) the curve of absolute fluorescence intensity and (b) relative fluorescence intensity of Rhodamine 6G as a function of thickness of Bi_2Se_3 , suggesting that the thicker has the darker intensity, (c) UV-Vis absorption spectroscopy of uniform, continuous film of 2~3 QL Bi_2Se_3 , and it shows obvious spectral overlap with the emission spectroscopy of Rhodamine 6G, (d) the proposed fluorescence quenching mechanism of Rhodamine 6G on the surface of Bi_2Se_3 , showing the possibility of fluorescence resonance energy transfer

Bi_2Se_3 二维晶体对罗丹明 6G 荧光猝灭效应及其层数依赖行为与石墨烯很类似^[5]. 目前大家普遍认为石墨烯基底的荧光猝灭机制为共振能量转移猝灭机制^[6,15,16]. 那么, 同样具有表面态二维电子气的薄层 Bi_2Se_3 二维晶体对罗丹明 6G 的猝灭机制是否也存在发生共振能量转移的可能? 发生共振能量转移主要需要具备以下两个条件: (1) 给体与受体之间距离要比较近; (2) 给体(罗丹明 6G)的荧光发射光谱与受体(薄层 Bi_2Se_3)的吸收光谱存在重叠区域^[17~20], 这样给体荧光分子受光激发形成激发态, 会通过非辐射跃迁方式, 将能量转移给受体, 从而发生荧光猝灭. 首先, 在我们体系中, 荧光分子罗丹明 6G 与 Bi_2Se_3 表面为直接接触, 距离非常近, 满足了给体与受体之间距离近的要求; 其次, 罗丹明 6G 的荧光发射光谱是否与薄层 Bi_2Se_3 的吸收光谱存在重叠? 针对这一问题, 我们在云母基底上生长了 2~3 QL 的大面积连续薄膜, 然后测试其吸收光谱, 如图 3c. 从图中可以非常清楚地看出, 薄层 Bi_2Se_3 二维晶体在整个可见光区 (400~700 nm) 均有较强的吸收, 其最大吸收波长在约 500 nm, 这与罗丹明 6G 的荧光发射光谱 (520~640

nm) 存在很好的光谱重叠. 薄层 Bi_2Se_3 二维晶体的吸收光谱与之前相关文献报道的相对较厚的 Bi_2Se_3 吸收光谱比较类似, 仅是绝对吸收值下降^[12,21]. 也就是说, 我们体系满足发生共振能量转移猝灭的两个基本条件, 存在发生共振能量转移的可能, 其可能猝灭过程如图 3d 所示. 此外, 发生共振能量转移的效率 $E = 1/[1 + (r/R_0)^6]$, 其中 r 为给体与受体之间的距离, R_0 为福氏半径, 依赖给体发射谱与受体吸收谱的光谱重叠度^[19,20]. 在 r 确定时, R_0 越大, 则发生共振能量转移的效率越高, 相对荧光猝灭因子越大. 而 R_0 又与吸收光谱重叠度相关. 我们体系中, Bi_2Se_3 二维晶体的厚度增加, 则对罗丹明 6G 分子的荧光猝灭效应增强. 我们推测其可能的原因是厚层的 Bi_2Se_3 在罗丹明 6G 的发射光谱区吸收更强, 两者存在更大的光谱重叠度 (图 3d 下), 增加了福氏半径 R_0 , 进而提高了共振能量转移效率. 因此, 随着 Bi_2Se_3 二维晶体厚度从单层增加到 8 层, 其对罗丹明 6G 分子的荧光猝灭效应增强. 综上所述, 我们认为 Bi_2Se_3 二维晶体对罗丹明 6G 存在发生荧光共振能量转移猝灭的可能. 当然, 如需确证其荧光猝灭机理, 仍然需要进一步的更为

精细的实验验证.

3 结论

通过对 Bi_2Se_3 二维晶体表面沉积的罗丹明 6G 荧光强度的测定, 我们发现薄层 Bi_2Se_3 二维晶体可以有效地猝灭罗丹明 6G 分子的荧光. Bi_2Se_3 二维晶体基底的荧光猝灭效应还存在层数依赖关系, Bi_2Se_3 的厚度越大, 对罗丹明 6G 的荧光猝灭因子越大. 我们推测 Bi_2Se_3 二维晶体对罗丹明 6G 存在发生共振能量转移猝灭机制的可能.

4 实验部分

原子力显微镜型号为 Bruker Multimode Nanoscope III. 透射电镜表征是在美国 FEI Tecnai F30 场发射透射电镜上完成的, 加速电压 300 keV. 微区荧光光谱是通过 Horiba-Jobin Yvon Labram HR800 显微拉曼光谱仪 (100×物镜镜头, 数值孔径为 0.9) 采集得到. UV-VIS 光谱仪的型号为美国 Perkin Elmer Lambda 950.

References

- [1] Castro Neto, A. H.; Guinea, F.; Peres, N. M. R.; Novoselov, K. S.; Geim, A. K. *Rev. Mod. Phys.* **2009**, *81*, 109.
- [2] Liu, Z. F. *Acta Chim. Sinica* **2014**, *72*, 267. (刘忠范, 化学学报, **2014**, *72*, 267.)
- [3] Qi, X. L.; Zhang, S. C. *Rev. Mod. Phys.* **2011**, *83*, DOI: 10.1103/RevModPhys.83.1057.
- [4] Xie, L. M.; Ling, X.; Fang, Y.; Zhang, J.; Liu, Z. F. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 9890.
- [5] Kim, J.; Cote, L. J.; Kim, F.; Huang, J. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 260.
- [6] Chen, Z. Y.; Berciaud, S.; Nuckolls, C.; Heinz, T. F.; Brus, L. E. *ACS Nano* **2010**, *4*, 2964.
- [7] Ghaemi, P.; Mong, R. S. K.; Moore, J. E. *Phys. Rev. Lett.* **2010**, *105*, 166603.
- [8] Sun, Y.; Cheng, H.; Gao, S.; Liu, Q.; Sun, Z.; Xiao, C.; Wu, C.; Wei, S.; Xie, Y. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 20294.
- [9] Xia, Y.; Qian, D.; Hsieh, D.; Wray, L.; Pal, A.; Lin, H.; Bansil, A.; Grauer, D.; Hor, Y. S.; Cava, R. J.; Hasan, M. Z. *Nat. Phys.* **2009**, *5*, 398.
- [10] Zhang, H. J.; Liu, C. X.; Qi, X. L.; Dai, X.; Fang, Z.; Zhang, S. C. *Nat. Phys.* **2009**, *5*, 438.
- [11] Zhang, G. H.; Qin, H. J.; Teng, J.; Guo, J. D.; Guo, Q. L.; Dai, X.; Fang, Z.; Wu, K. H. *Appl. Phys. Lett.* **2009**, *95*, 053114.
- [12] Peng, H. L.; Dang, W. H.; Cao, J.; Chen, Y. L.; Wu, W.; Zheng, W. S.; Li, H.; Shen, Z. X.; Liu, Z. F. *Nat. Chem.* **2012**, *4*, 281.
- [13] Li, H.; Cao, J.; Zheng, W. S.; Chen, Y. L.; Wu, D.; Dang, W. H.; Wang, K.; Peng, H. L.; Liu, Z. F. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 6132.
- [14] Zhao, S.; Wang, H.; Zhou, Y.; Liao, L.; Jiang, Y.; Yang, X.; Chen, G.; Lin, M.; Wang, Y.; Peng, H.; Liu, Z. *Nano Res.* **2015**, *8*, 288.
- [15] Dong, H. F.; Gao, W. C.; Yan, F.; Ji, H. X.; Ju, H. X. *Anal. Chem.* **2010**, *82*, 5511.
- [16] Swathi, R. S.; Sebastian, K. L. *J. Chem. Phys.* **2008**, *129*, 054703.
- [17] Wang, Y. L.; Lu, J. P.; Tong, Z. F.; Chen, L. *Acta Chim. Sinica* **2009**, *67*, 2222. (王益林, 陆建平, 童张法, 陈璐, 化学学报, **2009**, *67*, 2222.)
- [18] Wu, P. G.; Brand, L. *Anal. Biochem.* **1994**, *218*, 1.
- [19] Clegg, R. M. *Curr. Opin. Biotechnol.* **1995**, *6*, 103.
- [20] Selvin, P. R. *Biochem. Spectrosc.* **1995**, *246*, 300.
- [21] Yao, J.; Koski, K. J.; Luo, W. D.; Cha, J. J.; Hu, L. B.; Kong, D. S.; Narasimhan, V. K.; Huo, K. F.; Cui, Y. *Nat. Commun.* **2014**, *5*, 5670.

(Cheng, B.)