中国科学: 技术科学 2012 年 第 42 卷 第 5 期: 525 ~ 536
www.scichina.com tech.scichina.com
《中国科学》杂志社
SCIENCE CHINA PRESS

量子点能带宽调控研究新进展

雷达, 沈永涛, 冯奕钰, 封伟*

天津大学材料科学与工程学院, 天津 300072
* E-mail: weifeng@tju.edu.cn

收稿日期: 2011-08-17; 接受日期: 2011-12-13
国家自然科学基金(批准号: 51073115, 51003072, 51173127, 51011140072)、国家重点基础研究发展计划("973"计划) (批准号: 2010CB934700)和天津市自然科学基金(批准号: 10JCZDJC22400)项目资助

摘要 能带宽决定着量子点的光电性能, 由于量子限域效应, 量子点的能带宽可以随粒子大小的改变而改变. 然而, 通过改变粒子大小来调控量子点的能带宽仍然存在一系列问题, 如极小尺寸量子点的不稳定性、大尺寸结构对量子点-生物分子结合体功能的影响等. 因此, 近年来开发新技术用于量子点的能带宽调控具有重要的实际意义. 本文综述了量子点能带宽调控相关领域的最新研究进展, 包括合金量子点、核壳量子点以及掺杂量子点等, 并对其研究趋向及应用进行了展望.

关键词
量子点
能带宽
荧光发射
合金
核壳
掺杂

量子点是一类由少量原子组成的半导体纳米粒子, 其粒径小于或接近激子波尔半径. 由于具有独特的物理和化学特性, 比如强的荧光发射、高的荧光产率、可调的荧光发射波长、良好的光稳定性和优异的化学可加工性, 量子点在过去几十年里引起了人们的广泛关注[1~5]. 此外, 量子点在太阳能转换、光电器件、分子和细胞标记以及超灵敏探测等领域有许多潜在的应用[6].

带隙能量(又称能带宽)是指激发一个基态价带上的电子使其跃迁到导带上所需要的最小能量, 它决定着量子点的光电性质. 当电子吸收一个比带隙能量大的光子能量时, 电子被激发到导带上, 从而在价带上形成一个轨道空穴[6]. 带负电的电子和带正电的空穴形成了电子–空穴对, 也称为激子. 激子复合, 被激发的电子重新回到价带, 产生了荧光发射, 人们可以通过调节能带宽来控制荧光发射的颜色.

当量子点的粒子尺寸小于激子大小时, 由于量子限域效应, 量子点的能带宽可以随着粒子大小的改变而改变, 量子限域效应使得能带宽变大, 结果荧光发射蓝移. 因此, 改变量子点的大小是调控能带宽的一种方法, 从而控制它们荧光发射的颜色. 比如, CdSe 量子点的能带宽随着尺寸的减小而增大, 其带边荧光发射从红色到蓝色连续可调[7].

然而, 在实际应用中, 通过改变粒子大小来调控量子点的能带宽会带来一些问题. 比如, 发蓝色荧光的 CdTe 量子点的晶粒尺寸极小(<2 nm), 而且很不稳定[8], 而在制作功能器件的时候, 量子点的大小很重要. 和荧光发射在可见光区的量子点相比, 近红外量子点在组织和器官的深部探测上有特别重要的应用. 近红外量子点也是分析化学、分子生物学和治疗学的有效工具. 但是, 由于通过尺寸调节合成的近红外量子点比有机染色分子大, 严重影响了量子点–生物分子结合体的功能[9]. 因此, 在不改变量子点尺寸的条件下, 实现对其能带宽的调控, 仍然需要进一步的研究.

英文版发表信息: Lei D, Shen Y T, Feng Y Y, et al. Recent progress in the fields of tuning the band gap of quantum dots. Sci China Tech Sci, 2012, 55: 903–912, doi: 10.1007/s11431-011-4720-6

值得注意的是, 近年来发展的一些新技术, 如合金、核壳能带偏移和掺杂等, 在量子点的能带宽调控领域有重要意义. 尽管有文章对合金量子点、核壳量子点分别进行了综述[10, 11], 但是, 随着科技的发展, 采用多种方法共同对量子点的能带宽进行综合调控、提高量子点的综合性能成了新的发展趋势[12~19], 尤其是最近 Srivastava 等人[12]报道了一种 Cu 掺杂的 $ZnS/Zn_{1-x}Cd_xS$ 闪锌矿表面合金量子点, 其具有荧光产率高、稳定性和水溶性良好等优点, 可调的荧光发射覆盖了从蓝色到红色的整个可见光区, 这种综合性能优异的新型量子点代表了量子点能带宽调控的发展方向. 因此, 我们有必要对现有的各种方法进行一个综合的论述. 基于以上背景, 本文梳理了近年来量子点能带宽调控相关领域的最新研究进展, 并对其研究趋向及应用进行了展望.

1 合金量子点

通过改变量子点的组成可以调控其能带宽. 2 种具有不同能带宽的半导体纳米晶通过合金化可以形成“固体溶液”, 也就是“合金”, 称为合金量子点[10]. 合金量子点具有不同于参与合金化的母体半导体纳米晶的光学性质. 更重要的是, 除了改变量子点粒径的大小, 通过调节量子点的组成也可以实现对其能带宽的调控. 具有相同尺寸、不同组成的合金量子点会具有不同的能带宽, 从而具有不同的光学性质. 此外, 改变参与合金化的元素用量比可以得到两种性质截然不同的量子点: 组分均一分布的量子点和组分梯度变化的量子点, 例如 $Zn_xCd_{1-x}Se$ 三元合金量子点, 它的 2 种不同结构如图 1 所示.

1.1 三元合金量子点

两种含有同一阳离子或阴离子的二元合金量子点可以形成三元合金量子点, 分别对应于阳离子型合金量子点(如 $Zn_{1-x}Cd_xSe$, CdHgTe 等)和阴离子型合金量子点(如 CdSeTe, PbSSe 等). 合金量子点可以通过以下 3 种方式得到[20]: 1) 将核壳量子点加热到一定温度(所谓的“合金点”); 2) 对预先制备好的二元量子点进行阳离子置换; 3) 改变量子点阴阳离子前驱体的量.

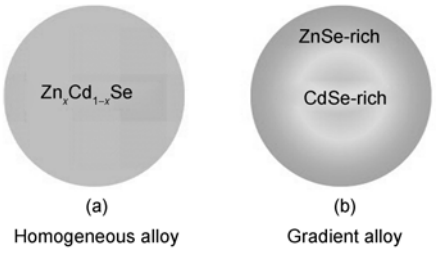


图 1 $Zn_xCd_{1-x}Se$ 球状纳米晶结构示意图[10]
(a) 组分均一; (b) 组分梯度变化

1.1.1 阳离子型合金量子点

II-II′-VI 型合金量子点是研究最广泛的一种阳离子型合金量子点, 其能带宽和组分有着近似线性的关系, 所以在保持合金量子点尺寸不变的情况下, 通过调整 II 和 II′ 的比例, 可以连续调控其能带宽. 同时, 利用这种线性关系可以预测合金量子点的能带宽, 指导量子点的合成, 进而得到具有特定光电性质的量子点.

2003 年, Zhong 等人[21]合成了高质量的 $Zn_{1-x}Cd_xSe$ 合金量子点, 其荧光发射波长随着 Zn 含量的增加而不断蓝移, 在 460~630 nm 可调. 随后, Zheng 等人[8]用谷胱甘肽(GSH)做配体在水相中合成了 $Zn_{1-x}Cd_xSe$ 合金量子点, 荧光发射在 360~500 nm 可调, 荧光效率高达 50%, 这是首次在水相中直接合成了发蓝色荧光的量子点, 克服了发蓝色荧光的 CdTe 量子点所具有的缺点: 晶粒尺寸极小, 而且很不稳定. Li 等人[22]以 GSH 为稳定剂, 采用一步法在水相中合成了新型的水溶性 $Cd_xZn_{1-x}Te$ 合金量子点. 通过改变量子点的尺寸和组成, $Cd_xZn_{1-x}Te$ 的荧光发射波长在 470~610 nm 可调, 荧光效率可达到 75%.

荧光发射波长位于近红外窗口(700~1400 nm)的量子点在生物标记和探测、光伏器件等领域有重要应用[10], 通过调节组分和量子点的尺寸, $Zn_{1-x}Cd_xSe$ 和 $Cd_xZn_{1-x}Te$ 等 II-II′-VI 型合金量子点的荧光发射波长在可见光区连续可调, 但是不能满足人们对于高质量近红外量子点的需求, 为了解决这一问题, 人们开发了基于 Hg 的合金量子点.

Rogach 和 Harrrison 等人[23, 24]最早用硫醇做稳定剂在水相中直接合成了 CdHgTe 三元合金量子点, 这种 CdHgTe 具有强的近红外发射. Smith 等人[25]通过 Hg^{2+} 置换的方法在非极性溶剂中制备了 $Hg_xCd_{1-x}E$ 合金量子点(E=Te, Se, or S). 尽管 CdE 和 HgE 有着基本一致的晶格常数, 但是它们的能带宽不同, 电子−空穴对的质量也有很大差异, 所以, Hg^{2+} 置换出 CdTe

纳米晶中的 Cd^{2+}并不会改变粒子尺寸, 但是会大大的改变其能带宽(图 2). 另外, 在对 $Hg_xCd_{1-x}Te$ 进行多层壳结构包裹后, 合金量子点的荧光发射波长在 700~1150 nm 可调, 室温下荧光效率高达 80%. 值得注意的是, 最近, Lim 等人[26]通过所谓的"分子焊接"效应在室温下合成了各向异性的 CdHgTe 合金量子点, 荧光光谱显示, CdHgTe 合金量子点向近红外区有一个明显的红移.

基于 II-VI 族和 IV-VI 族元素的合金量子点在过去的几十年里得到了广泛的研究, 但是, 由于 Cd, Pb 和 Hg 等重金属离子具有不可避免的高毒性, 限制了这些光电性能优异的量子点在某些特定领域的应用, 比如生物标记. 因此, 人们试图寻找更环保、生物相容性更好的量子点, I-III-VI 型合金量子点就是其中的一种, 为了提高荧光效率和光稳定性, 通常要在这些量子点的表面包覆一层 ZnS 壳.

Allen 等人[27]合成了荧光发射从红色到近红外区连续可调的 Cu-In-Se 三元合金量子点, 但是没有壳层保护 Cu-In-Se 核, 这种量子点很难在水溶液中保持其荧光性能. 随后, Peng 等人[13]用更"绿色"的方法合成了 $CuInS_2$/ZnS 核壳量子点, 大大提高了荧光效率, 荧光发射峰在 500~950 nm 可调. 而且, 通过把反应中使用的铜盐换成银盐, 可以用同样的方法合成 $AgInS_2$ 量子点. Cassette 等人[14]用"一锅法"合成了 Cu-In-Se/ZnS 合金量子点, 通过调节量子点的尺寸(直径 2~5 nm), 其荧光发射峰在 700~1000 nm 可调. 最近, Kim 等人[15]通过阳离子交换反应得到了荧光效率高达 65%的 $CuInS_2$/ZnS 核壳量子点. 有趣的是, 在反应过程中, 吸收和荧光发射光谱都有一个很大的蓝移, 他们指出, 这是由于 Zn^{2+}置换 $CuInS_2$ 表面的 Cu^+和 In^{3+}而导致核的尺寸变小.

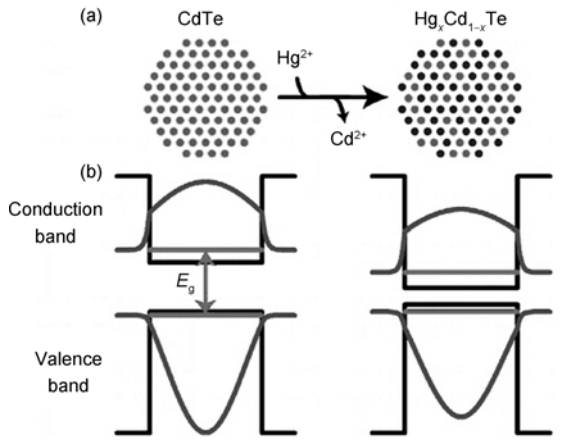


图 2　CdTe 和阳离子置换得到的 $Hg_xCd_{1-x}Te$ 结构、能带宽示意图[25]

1.1.2　阴离子型合金量子点

不同于 II-II′-VI 型阳离子型合金量子点, II-VI-VI′阴离子型合金量子点的能带宽与组分有着强烈的非线性关系, 其荧光发射波长在参与合金化的母体半导体纳米晶光谱范围之外, 这种现象称为"光学弯曲". Zunger 和他的同事[28]把这种非线性光学弯曲现象归因于: 1) 合金量子点中的离子具有不同的原子大小; 2) 这些离子的电负值不同; 3) 二元母体结构的晶格常数不同.

Bailey 等人[29]最早合成了组分均一和梯度变化的两种不同内部结构的 CdSeTe 三元合金量子点. 他们通过精确控制 Se: Te 分子比率, 调整 Cd 的用量使其相对于 Se 和 Te 过量或者不足来控制合金量子点的内部结构. 实验结果表明, 在不改变量子点尺寸的情况下可以连续调节量子点的光学性质, 量子点的荧光发射可以红移到 850 nm, 荧光效率高达 60%. 他们证实组分和内部结构是调节多组分合金量子点光电性质的两个重要参数. CdSTe[30], CdSeS[31]同样显示了非线性光学弯曲现象, 而且这种现象在 CdSTe 中有所增强, 主要是由于氧族元素 S 和 Te 在原子半径、电负性等方面的显著差异.

近年来, 多激子效应[32, 33]的发现为快速提高太阳能转换效率提供了理论支持, 铅氧族量子点具有大的激子波尔半径(PbS 18 nm, PbSe 47 nm, PbTe 150 nm), 在太阳能电池领域有重要应用, 引起了人们的广泛兴趣[34]. 与二元母体材料 PbS 和 PbSe 相比, PbSSe 三元合金量子点并没有进行大量深入的研究, 但是, 合金量子点具有增强多激子效应的潜能[35], 一方面, 晶格结构的破坏可以提高量子点的碰撞电离截面, 另外, 调节激发态电子的性质可以改变弛豫通道. Ma 等人[34]制作了基于 PbS_xSe_{1-x} 三元合金量子点的光伏器件, 结果显示它比基于 PbS 和 PbSe 的光伏器件效率高很多.

最近, Smith 等人[35]报道了组分可调的三元铅氧族合金量子点(PbSeTe, PbSTe 和 PbSSe)的合成方法. 他们尝试用不同反应活性的阴离子前躯体合成合金量子点, 结果发现, 使用高反应活性的基于双(三甲

基甲硅烷基) (TMS_2)的前躯体可以使阴离子均匀分布在合金量子点中. 随后, Akhtar 等人[36]通过改变向 Pb 前躯体溶液中注入的 S 前躯体(TMS)和 Se 前躯体(TMSe)的量, 合成了组分可调的 PbS_xSe_{1-x} 量子点, 这种 PbS_xSe_{1-x} 量子点具有组分均一分布的内部结构. 随着量子点中 S 组分的增加, 吸收光谱和荧光发射光谱都出现了明显的红移, 他们利用修正的费加方程进一步研究了组分对 PbS_xSe_{1-x} 量子点光学性质的影响:

$$E_{gC}(x) = xE_{gA} + (1-x)E_{gB} - bx(1-x).$$

在方程中, E_{gA}和E_{gB}分别是两种初始二元量子点的能带宽, E_{gC} 是合金量子点的能带宽, 非线性特征变化用参数 b 来描述(b_{abs} 是吸收限的光学弯曲常数, b_{PL} 是发射限的光学弯曲常数). 经计算, 他们首次得出了光学弯曲常数:

$$b=\begin{cases} b_{abs}=0.190 \pm 0.045 \text{ eV}, \\ b_{PL}=0.287 \pm 0.064 \text{ eV}, \end{cases}$$

这样就可以在保持量子点尺寸不变的情况下通过调节其组分来控制能带宽.

三元合金量子点的研究大部分集中在 II-VI 族, 而 III-V 族合金量子点的报道则相对较少, 胶体法合成的 III-V 族三元合金量子点在空气中极不稳定, 通常要包覆一层无机物[10]. Kim 等人[16]报道了 $InAs_xP_{1-x}$/InP/ZnSe 核/壳/壳结构量子点的合成方法, 第一层壳 InP 在使量子点荧光发射波长红移的同时, 提高了荧光效率, 第二层壳 ZnSe 主要保证量子点在水溶液中的稳定性. 他们发现 $InAs_xP_{1-x}$ 合金核的组分梯度变化, 从核中心到边缘, As 的含量逐渐增加, 在保持量子点尺寸大致不变的情况下, 通过改变 As: P 比率, 量子点的荧光发射波长在 600~800 nm 可调.

1.2 四元合金量子点

由于三元合金量子点的能带宽可调范围受到组分的限制, 近年来, 人们开始把目光投向四元合金量子点, 其组分控制和能带宽的调节具有更大的灵活性, 因此, 四元合金量子点在可调光电器件方面的应用比三元合金量子点有更大的发展空间.

Deng 等人[37]首次合成了高质量的 $Zn_xCd_{1-x}S_ySe_{1-y}$ 四元合金量子点, 他们合成的一系列组分配比不同的合金量子点具有大致相同的尺寸(6 nm)和窄的尺寸分布(5%~10%), 相同尺寸的量子点, 其荧光发射波长在 440~650 nm 连续可调, 荧光效率在 40%~60%之间.

Pan 等人[38]将 ZnS 和 $CnInS_2$ 合金化得到了一系列近乎单分散的$(CuInS_2)_x(ZnS)_{1-x}$ 合金量子点, 通过控制反应前驱体的比率, 其能带宽在 1.5~3.7 eV 可调, 可调范围远大于先前报道的多种合金量子点, 比如 $Zn_xCd_{1-x}S$ (3.7~2.4 eV), $Zn_xCd_{1-x}Se$(2.7~1.7 eV), $CuGa_xIn_{1-x}S_2$ (2.4~1.5 eV)和 $CuGaInSe_2$(1.7~1.0 eV)等, 其荧光发射覆盖了整个可见光区, 为光伏和光催化应用提供了新的材料.

最近的研究表明, 人们可以通过胶体溶液法合成多种能带宽可调的四元合金量子点, 例如 $CuIn_{1-x}Ga_xSe_2$, $CuGa_xIn_{2-x}S_{3.5}$, $CuIn_xTl_{2-x}S_{3.5}$, $CuIn_{1-x}Ga_xS_2$, ZnS-$AgInS_2$, $(CuInS_2)_x(ZnS)_{1-x}$, $Zn_xCd_{1-x}S_ySe_{1-y}$和$(Cu_2Sn)_{x/3}Zn_{1-x}S$等[39], 这些四元合金量子点的合成为能带宽的调控提供了更广阔的思路, 未来可能在多色生物标记、生物感测、发光二极管、太阳能电池和其他纳米器件中有广泛应用.

2 核壳量子点

由于量子点的表面原子有大量的不饱和键, 导致纳米粒子产生表面缺陷, 形成很多复杂的表面态能级, 它们可以捕获电子或者空穴, 严重影响量子点的光学性质. 在量子点表面外延生长一层壳材料形成所谓的核壳量子点, 可以有效钝化量子点的表面, 提高其光学性质. 另外, 在核壳量子点中, 壳材料为核和外界媒介之间提供了一道物理屏障, 降低了量子点对外界环境变化、表面化学和光氧化的敏感性[11]. 比如, Zhu 等人[40]合成的 CdTe/CdS 核壳量子点, 荧光效率高达 92%. 此外, 为了提高合金量子点、掺杂量子点的光学性质和稳定性, 人们通常在这两类量子点的表面再包覆一层壳材料[13~16, 19, 41]. 更重要的是, 通过选择合适的核壳材料, 人们可以对量子点的能带宽进行调控, 从而扩展量子点的荧光和吸收光谱范围.

按照核、壳材料能带相对位置的排布方式不同, 可以将核壳量子点分为 I 型结构、反 I 型结构和 II 型结构 3 种, 如图 3 所示: 在 I 型结构中, 壳材料的能带宽大于核材料, 电子和空穴都被限域在核内; 在反 I 型结构中, 壳材料的能带宽小于核材料, 根据壳层厚度不同, 电子和空穴部分或者完全被限域在壳内; 在 II 型结构中, 壳材料的价带边缘或者导带边缘位

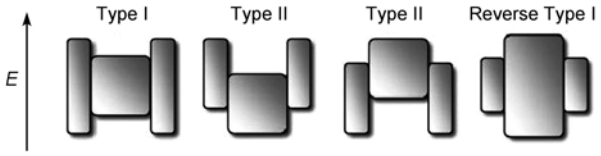


图 3　不同类型的核壳量子点能带排布模型图[11]

于核材料的能带中, 形成了能带交错结构[11]. 和 I 型结构一样, 反 I 型和 II 型核壳量子点的表面都可以再生长一种合适的壳材料, 以提高量子点的光学性质.

2.1　I 型结构

I 型结构核壳量子点的研究较为广泛, 其典型结构包括 CdSe/ZnS, CdSe/ZnSe 和 CdS/ZnS 等. 但是, 合成 I 型结构量子点的主要目的是为了钝化量子点表面, 提高荧光效率和光稳定性, 其能带宽的大小并不发生变化, 所以我们把讨论焦点放在反 I 型和 II 型核壳量子点上.

有趣的是, Banin 等人[42]报道了 I 型 InAs/InP 和 InAs/CdSe 核壳量子点的合成, 随着壳层厚度的增加, 量子点的吸收光谱和荧光光谱有一个明显的红移, 主要是由于在壳层生长过程中, 载流子的波函数扩展到壳区域. 同样的现象在随后其他 I 型核壳量子点的研究中也出现了, 他们都把这种现象归因于核中的部分激子扩散到壳中[43~45].

2.2　反 I 型结构

在反 I 型结构中, 电子和空穴部分或者完全被限域在壳内, 根据有效质量近似理论[46~48], 这种核壳量子点的能带宽受核纳米晶半径、壳层厚度、核壳之间的导带能量差以及各自载流子有效质量的影响. 通常壳层部分的周长较载流子波尔半径大而壳层厚度较其小, 这样就形成了具有二维自由度的量子限域体系, 窄带宽壳层的存在使得异质结构量子点相对核纳米晶的吸收、发射波长明显红移.

CdS/HgS 是最早被研究的反 I 型结构体系[49, 50], 但是由于核的合成和壳层的生长技术发展不成熟, 在所得到的体系中没有观察到明显的特征吸收峰, 荧光效率也接近零. Peng 等人[51]用 SILAR (successive ion layer adsorption and reaction)法合成了 CdS/CdSe 体系, 和之前报道的 CdS/HgS 相比, CdS/CdSe 具有良好的光学性质和粒子分散性, 他们发现随着壳层厚度的增加, 量子点能带宽吸收和荧光发射峰逐渐红移, 其发射峰在 520~650 nm 可调. 但是, 这种方法合成的 CdS/CdSe 量子点, 其壳层并不是连续生长的, 所以得到的荧光发射也不是连续可调的. Knoll 等人[52]通过向稀释的 ZnSe 纳米晶反应原溶液中注入 Cd 和 Se 的前躯体合成了高质量的 ZnSe/CdSe 反 I 型核壳量子点. 他们指出, 在 ZnSe/CdSe 体系中, 由于表面具有相同的阴离子(Se), 导带的能量差较大(0.77 eV), 激子的波函数可以在壳层完全限域, 而在 CdS/CdSe 体系中, 导带的能量差只有 0.26 eV, 导致载流子部分限域, 所以 ZnSe/CdSe 的性能要优于 CdS/CdSe. 通过改变 ZnSe/CdSe 的壳层厚度, 量子点的荧光颜色在紫色和红色之间连续可调.

值得注意的是, 根据量子点核的尺寸和壳层厚度不同, ZnSe/CdSe 核壳量子点的结构可以在 I 型和 II 型之间转换. Klimov 等人[53]的实验结果表明, 当固定 ZnSe 核的半径为 15 Å, 通过简单改变 CdSe 壳层的厚度, 可以使电子和空穴在不同区域限域, 导致 ZnSe/CdSe 的核壳结构在 I 型和 II 型之间转换(图 4). 对于薄壳(d<11 Å), 电子和空穴限域在核内, ZnSe/CdSe 表现为 I 型结构; 当壳的厚度 11 Å <d<16 Å, 空穴主要限域在核内, 而电子主要限域在壳内, ZnSe/CdSe 表现为 II 型结构; 当壳厚 d>16 Å 时, 电子和空穴主要限域在壳内, ZnSe/CdSe 表现为反 I 型结构. 通过改变壳层厚度, 他们得到的 ZnSe/CdSe 核壳量子点的荧光发射波长在 430~600 nm 可调.

2009 年, Kim 等人[54]首次用 III-V 族量子点做壳材料合成了 CdTe/InP/ZnS 近红外反 I 型核壳量子点,

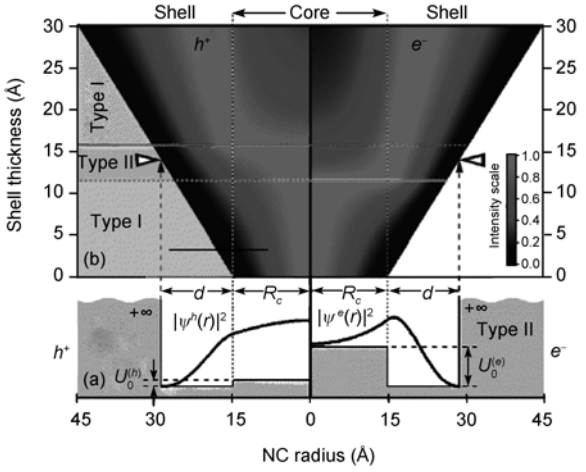


图 4　ZnSe/CdSe 核壳量子点结构类型随壳层厚度变化示意图[53]

荧光发射峰在 630~800 nm 可调. InP 壳层使量子点的荧光发射红移到近红外区域, 而 ZnS 壳层增强了量子点的光稳定性. 虽然基于 Cd 的量子点有着优越的光电性能, 但是, 正如 1.1.1 节部分所述, 由于它们具有不可避免的高毒性, 限制了其应用范围, 所以人们一直在积极探索不含 Cd 的量子点. $CuInS_2$/ZnS 和 $CuInSe_2$/ZnS 等合金量子点是重要的尝试, 但是仍然不能满足大部分领域的需求, 比如, 它们不能应用到蓝色荧光团中. 最近, Kim 和他的同事[55]又合成了与 CdTe/InP/ZnS 具有相同结构体系的 ZnSe/InP/ZnS 核壳量子点, 通过控制 InP 层厚度, 其荧光发射从紫色到红色连续可调(430~610 nm), 这种无毒的量子点在发光二极管和生物荧光标记等方面有重要应用.

2.3 II 型结构

在 II 型结构中, 核材料的价带和导带都在壳材料的价带和导带之上或之下, 形成了能带交错结构. 这种交错的能带排列使光生电子和空穴空间分离, 一种载流子主要限域在核中, 而另一种位于壳内[56]. 由于库仑作用力, 空间分离的电子和空穴穿过核壳界面复合, 产生荧光[57], 同时, 激子的衰变期延长. 更重要的是, II 型核壳量子点的有效能带宽比单纯的核材料和壳材料都小, 致使荧光发射发生很大的红移.

自从 2003 年 Bawendi 等人[58]首次用胶体化学法合成了 CdTe/CdSe 核壳量子点, 人们随后合成了一系列的 II 型核壳量子点. 然而, 和 I 型结构相比, II 型核壳量子点的一个重要缺陷就是荧光效率低, Bawendi 等人合成的 CdTe/CdSe 纳米晶, 荧光效率低于 4%, 低的荧光效率曾被认为是 II 型核壳量子点的固有缺陷[59]. 另外一个问题是, 大部分的核壳量子点都是通过有机金属法合成的, 这样合成的量子点不溶于水, 生物相容性不好, 限制了它们在生物体系中的应用[60]. 一般来说, 通过相转移, 用水溶性的转移试剂可以把这些油溶性的量子点转变成水溶性的量子点, 但是这种方法会降低量子点的光学性质, 而直接在水相中合成量子点就不存在这个问题. 如上所述, 提高荧光效率和增强量子点的水溶性是合成高质量 II 型核壳量子点所面临的问题.

在 Bawendi 等人的工作报道之后, Yu 等人[57]用更简单的方法合成了 CdTe/CdSe 量子点, 而且荧光效率得到提高. 他们用 CdO 代替高毒性的$(CH_3)_2Cd$作为 Cd 源, 通过向 CdO/TOP(三辛基膦)溶液中先后注入 TOPTe/TOP 溶液和一系列 CdO/TOPSe/TOP 溶液合成了 CdTe/CdSe, 整个过程中没有加入酸、胺或者 TOPO(三辛基氧膦), 也不需要对 CdTe 进行沉淀和纯化.

Cheng 等人[56]在 CdSe/ZnTe 之上包裹了一层 ZnS 形成了 CdSe/ZnTe/ZnS 核/壳/壳结构, 和 CdSe/ZnTe 相比, CdSe 和 ZnTe 的带间发射荧光效率增强了 30 倍. Klimov 等人[61]发现, 使 CdS/ZnSe 核壳界面合金化, 形成组分渐变的 ZnCdSe 中间层, 是得到高荧光效率的一种方法, 这样得到的量子点, 其荧光效率高达 50%, 荧光发射峰在 500~650 nm 可调. Zhu 等人[40]更是得到了荧光效率高达 92%的 CdTe/CdS 核壳量子点, 通过改变 CdTe 核的大小或者 CdS 壳层的厚度, 其荧光发射在可见光区和近红外区可调(540~730 nm). 这些报道都说明 II 型核壳量子点的荧光效率是可以大幅提高的.

为了增强量子点的水溶性, Cheng 等人[56]对所合成的 CdSe/ZnTe/ZnS 包裹一层二氢硫辛酸, 水溶性 CdSe/ZnTe/ZnS 量子点的带间发射波长在 930 nm 左右, 荧光效率约 10%. Peng 等人[62]用巯基丙酸替换量子点表面原有的胺类配体, 得到了荧光效率为 60%的 CdSe/CdTe/ZnSe 纳米异质结. Zhong 等人[59]在低温下用 SILAR 法合成了 CdTe/CdSe 量子点, 并用高能带宽的 ZnS 壳层钝化其表面, 形成了 CdTe/CdSe/ZnS 核/壳/壳纳米结构. 通过改变 CdTe 核的大小或者 CdSe 壳层的厚度, 其荧光发射波长在 540~825 nm 可调. 他们用 3-巯基丙酸对初始合成的油溶性 CdTe/CdSe/ZnS 量子点进行配体交换, 使其具有水溶性, 这种水溶性 CdTe/CdSe/ZnS 量子点的荧光效率高达 84%.

然而, 直接在水相中合成 II 型量子点的报道还比较少, 而且它们的荧光效率并没有像人们期望的那样, 反而比水相转移得到的水溶性量子点低. Yan 等人[60]利用层层外延生长的方法在水溶液中合成了 CdTe/CdSe 量子点. CdTe/CdSe 的荧光发射波长在 600~850 nm 可调, 不用进行任何预处理, 其荧光效率为 12%, 和传统的近红外有机染料相当或者比它们更高. 最近, Seifalian 等人[63]用简单的一锅法合成了水溶性的近红外 CdTe/CdSe/ZnSe 量子点, 其荧光发射波长在 530~670 nm 可调, 荧光效率达到 4.8%. 高能带宽的 ZnSe 壳层使激发电子和空穴限域在量子点内, 同时阻止了 Cd 向溶液中的泄露. 值得注意的是,

他们成功的将这些量子点应用到活体深部组织标记.

3　掺杂量子点

掺杂量子点是在单纯的纳米晶内部引入过渡金属离子或稀土离子杂质而形成的半导体纳米晶. 掺杂并不能改变材料本身的能带宽, 但是掺杂离子的引入在主体半导体纳米晶的价带和导带间形成了中间能态, 掺杂离子作为新的电子–空穴复合中心, 改变了材料原来的光物理弛豫过程[12], 从而使掺杂量子点具有全新的光学性质(图 5).

由于掺杂量子点与未掺杂量子点的发光机制不同, 掺杂量子点可以克服一系列未掺杂量子点的固有缺陷, 比如小的斯托克斯位移所引起的自猝灭以及对热、化学和光化学干扰的敏感性[65]. 同时, 掺杂量子点在掺杂主体的选择上迎合了绿色环保的要求, 比如 ZnS, ZnO, ZnSe 以及 III-V 族量子点等, 降低了量子点的毒性, 避免了重金属离子给生物体带来的危害. 因此, 和未掺杂量子点相比, 掺杂量子点的这些特性使其成为固态照明、发光二极管、激光以及生物标记的理想发光材料[66].

近年来, 过渡金属离子掺杂量子点得到了广泛的研究. 1994 年, Bhargva 等人[67]首先报道了 Mn 掺杂 ZnS 量子点的合成和性质研究. 他们通过室温化学法合成了一系列尺寸在 3.5~7.5 nm 的 Mn 掺杂的 ZnS 量子点, 发现 ZnS: Mn 的荧光效率随着粒子尺寸的减小而增加, 而且观察到比体相材料短至少 5 个数量级的 Mn^{2+}的发射衰减. 他们的结果表明, 即使在主体纳米晶质量不高的情况下, 仍然可以通过掺杂中心得到有效荧光发射.

Wang 和他的同事们[68]研究了 Cd, Mg, Mn 和 Fe 等不同离子掺杂的 ZnO 量子点. 通过控制 ZnO 量子点的尺寸, 掺杂在不受量子限域效应影响的条件下进行(粒子直径> ~7.0 nm). Mg, Cd 和 Mn 离子掺杂引起的 ZnO 能带宽的变化总结在图 6 中, 从图 6 中可以看出, 用 Mg 和 Cd 离子作为掺杂剂, ZnO 能带宽在 2.92~3.77 eV 可调. 掺杂量子点中最高能带宽和最低能带宽之间相差 0.85 eV, 能带宽的可调范围远大于尺寸调节所能达到的值.

Karar 等人[17]用反胶束法制备了不同 Cd 含量的 Ag 掺杂的 $Cd_{1-x}Zn_xS$ 合金量子点, 并考察了他们的光学性质. 在未掺杂的 $Cd_{1-x}Zn_xS$ 纳米晶中, 随着 Cd 组分的变化(0~100%), 荧光发射峰在 400~550 nm 之间可调, 然而在 $Cd_{1-x}Zn_xS$: Ag 中, 即使 Cd 含量变化较小, 其荧光发射峰在 440~610 nm 可调, 而且粒子的尺寸大小基本一致. 这么大的相对移动只能归因于 Ag 掺杂的影响, $Cd_{1-x}Zn_xS$: Ag 的荧光发射是由于缺陷或者其他供体能级向 Ag 的跃迁, 伴随着 Cd 合金化, 量子点的能带结构发生变化, 致使供体和受体能级的相对位置发生移动, 进而导致荧光发射波长发生了系统的变化. 因此, $Cd_{1-x}Zn_xS$: Ag 的荧光发射比相似的 $Cd_{1-x}Zn_xS$ 具有更好的可调性. Chawla 等人[18]通过共沉积技术合成了 Cu 掺杂的 $Zn_{1-x}Cd_xS$ 纳米粒子, 他们发现浅的供体能级(硫空位)和 Cu^{2+}的 t_2 能级复合可以产生绿色发射峰, 随着 Cu^{2+}浓度的增加, 荧光发射峰有系统的从 526 nm 红移到 540 nm. 实验结果表明, 可以通过改变 Cd 或者 Cu 的浓度使 ZnCdS:Cu 掺杂合金量子点具有可调的光学性质.

目前, 大部分研究主要集中于 II-VI 族量子点作为主体的掺杂体系, 如果排除含高毒性 Cd 和 Hg 元素的量子点, 只有锌氧族量子点(典型有 ZnSe, ZnS 和 ZnO)能作为掺杂主体, 但是, 由于它们具有相对大

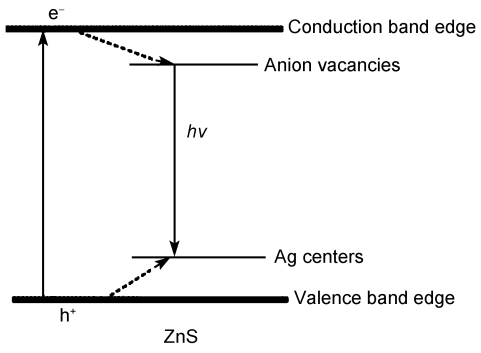


图 5　ZnS:Ag 量子点能级示意图[64]

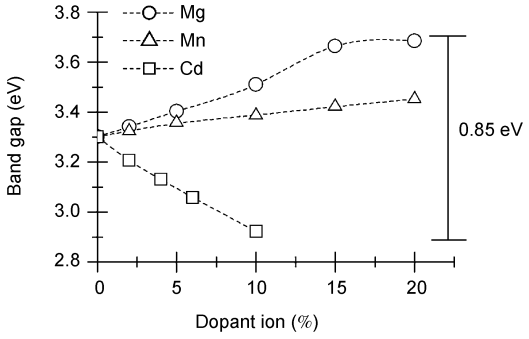


图 6　用不同离子掺杂的 ZnO 量子点的能带宽变化图[68]

的能带宽, 吸收和发射波长的可调范围受到限制. 相反, III-V 族量子点可以提供几种不含 A 族元素的窄带宽主体[41].

Peng 等人[41]合成了高质量的 Cu 掺杂的 InP 量子点, 他们在掺杂物的表面外延生长了一层 ZnSe, 得到了 Cu:InP/ZnSe 核壳掺杂量子点, 其荧光效率比初始 Cu:InP 掺杂量子点大十多倍, 达到了将近 40%. 调节 InP 主体纳米晶的尺寸, Cu:InP/ZnSe 核壳掺杂量子点的荧光发射波长在 630~1100 nm 可调, 正好弥补了现有的高性能无镉掺杂量子点(Cu:ZnSe 和 Mn:ZnSe)所不能覆盖的光谱区域, 它们的荧光发射最大到 610 nm[69]. 同时, 这一结果表明, 基于 InP 的量子点的荧光发射波长可以覆盖整个可见光区和近红外窗口, 大约从 450 nm 到 1100 nm(图 7). 除了过渡金属离子掺杂量子点之外, 稀土离子掺杂量子点也是人们关注的热点领域. 稀土离子具有较丰富的能级结构, 往往能发射多种颜色的荧光. 通过掺杂不同的镧系元素离子, II-VI 族量子点的荧光发射波长在可见光区到近红外区可调. Wang 等人[70]合成了 Er^{3+}掺杂的 ZnO 量子点, 他们发现退火样品在近红外光(808 nm)的激发下, 显示出蓝色、绿色和红色的上转换发射. ZnO 量子点中的 Er^{3+}可见光上转换发射主要是通过双光子电致光吸收(ESA)和能量转移上转换(ETU)过程产生的. Liu 等人[71]通过简单的溶胶凝胶法将 Nd^{3+}和 Tm^{3+}有效的掺杂进大小为 10~15 nm 的纤维锌矿 ZnO 纳米晶中, 结果得到了 Nd^{3+}和 Tm^{3+}的特征近红外发射(860~1550 nm), 这种新型纳米材料可能在生物标记、光通信、遥感和医用激光器等领域有重要应用.

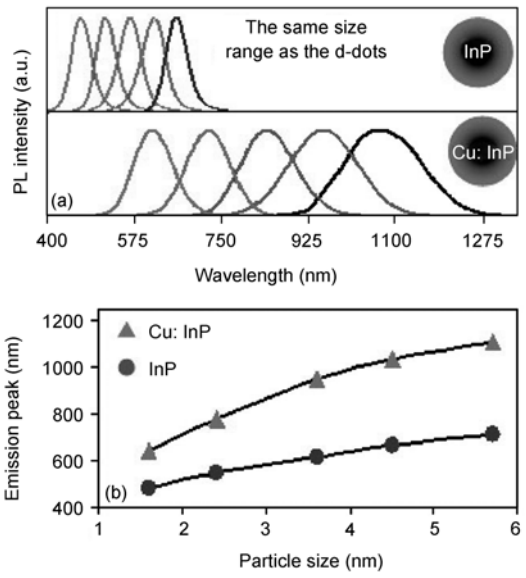


图 7　不同尺寸的 InP 量子点和 Cu-doped InP 量子点

(a) 荧光发射光谱; (b) 荧光发射峰位置[41]

4　结语与展望

本文综述了近年来量子点能带宽调节的最新研究成果, 人们在这个领域已经取得了重大进展, 通过采用多种方法, 量子点的荧光发射可以覆盖紫外、可见光和近红外区域(图 8). 尽管在许多报道中, 人们成功的合成了高质量的量子点, 它们具有强的荧光发射、高的荧光效率和窄的半峰宽, 但是依然存在一些问题有待解决. 未来, 我们希望量子点在基础研究和实际应用上会取得更多的进展.

首先, 为了使基于量子点的器件得到广泛的商业应用, 人们有必要设计出可以大规模生产量子点的合成方法, 而且, 这些量子点应该具有均一、稳定的物理和化学性质. 此外, 现阶段人们只能根据所采用的合成方法大致预测量子点能带宽的变化趋势, 为了满足各种领域的实际应用, 如何精确调控量子点的能带宽、得到具有特定光电性质的量子点需要进行更深入的研究.

更重要的是, 在当前全球环境形势严峻的条件下, 开发不含重金属离子和有毒材料的环保型量子点显得意义尤为重大. 尽管有报道用生物相容性好的聚合物包裹量子点[72, 73], 在保留量子点荧光特性的同时, 降低了生物毒性, 但潜在的危险性还是限制了其在实际工作中的应用.

关于量子点的应用研究还处在初步阶段. 量子

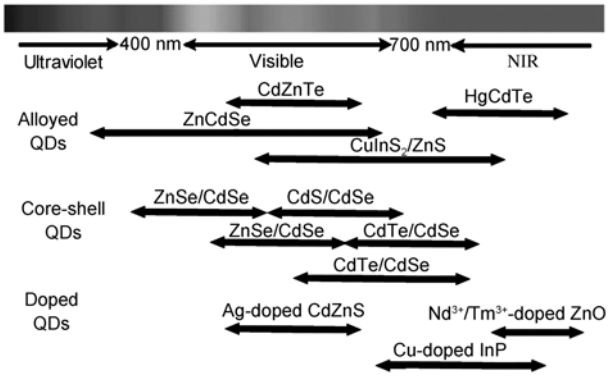


图 8　几类代表性量子点的荧光发射波长在光谱上的位置

点荧光探针在生物体系中的应用是目前量子点应用研究的热点之一, 与传统的有机染料相比, 量子点是一种理想的多色标记材料. 然而, 迄今还没有关于量子点在生物体内降解、清除以及代谢的具体机制的报道, 因此, 保证量子点用于人体的安全性尚待进一步研究. 此外, 减小量子点–生物分子结合体的尺寸, 以降低位阻和非特异性蛋白质吸收也值得关注[6]. 量子点在太阳能转换领域的研究可能成为未来的研究热点[34,74,75], 组合具有不同能带宽的量子点, 可以使量子点集合体的吸收光谱覆盖整个太阳光光谱, 同时, 量子点的多激子效应为提高太阳能利用效率提供了理论支持. 对于超灵敏探测, 有报道显示, 通过选择合适的表面配体, 量子点可以对特定的分析物进行探测, 比如金属离子和蛋白质等[76~82], 未来, 我们期待量子点可探测物质的范围进一步扩大, 灵敏度进一步提高, 增强其实用性能.

总之, 能带宽可调的量子点具有优异的物理和化学性质, 在光电转换、生物标记和超灵敏探测等领域有广泛的潜在应用, 随着研究的深入, 新的成果不断的报道出来, 相信在不久的将来, 人们在现阶段所遇到的问题都会得以解决, 从而推动量子点这一新材料获得更广泛的实际应用.

参考文献

1 Chan W C W, Nie S M. Quantum dot bioconjugates for ultrasensitive nonisotopic detection. Science, 1998, 281(5385): 2016–2018

2 Bruchez M, Moronne M, Gin P, et al. Semiconductor nanocrystals as fluorescent biological labels. Science, 1998, 281(5385): 2013–2016

3 Tang Z Y, Kotov N A, Giersig M. Spontaneous organization of single CdTe nanoparticles into luminescent nanowires. Science, 2002, 297(5579): 237–240

4 Erwin S C, Zu L J, Haftel M I, et al. Doping semiconductor nanocrystals. Nature, 2005, 436(7047): 91–94

5 Srivastava S, Santos A, Critchley K, et al. Light-controlled self-assembly of semiconductor nanoparticles into twisted ribbons. Science, 2010, 327(5971): 1355–1359

6 Smith A M, Nie S M. Semiconductor nanocrystals: Structure, properties, and band gap engineering. Accounts Chem Res, 2010, 43(2): 190–200

7 Qu L H, Peng X G. Control of photoluminescence properties of CdSe nanocrystals in growth. J Am Chem Soc, 2002, 124(2): 2049–2055

8 Zheng Y G, Yang Z C, Ying J Y. Aqueous synthesis of glutathione-capped ZnSe and $Zn_{1-x}Cd_xSe$ alloyed quantum dots. Adv Mater, 2007, 19(11): 1475–1479

9 Ma Q, Su X G. Near-infrared quantum dots: Synthesis, functionalization and analytical applications. Analyst, 2010, 135 (8): 1867–1877

10 Regulacio M D, Han M Y. Composition-tunable alloyed semiconductor nanocrystals. Accounts Chem Res, 2010, 43(5): 621–630

11 Reiss P, Protiere M, Li L. Core/Shell semiconductor nanocrystals. Small, 2009, 5(2): 154–168

12 Srivastava B B, Jana S, Pradhan N. Doping Cu in semiconductor nanocrystals: Some old and some new physical insights. J Am Chem Soc, 2011, 133(4): 1007–1015

13 Xie R G, Rutherford M, Peng X G. Formation of high-quality I-III-VI semiconductor nanocrystals by tuning relative reactivity of cationic precursors. J Am Chem Soc, 2009, 131(15): 5691–5697

14 Cassette E, Pons T, Helle M, et al. Synthesis and characterization of near-infrared Cu-In-Se/ZnS core/shell quantum dots for in vivo imaging. Chem Mater, 2010, 22(22): 6117–6124

15 Park J, Kim S W. $CuInS_2$/ZnS core/shell quantum dots by cation exchange and their blue-shifted photoluminescence. J Mater Chem, 2011, 21(11): 3745–3750

16 Kim S W, Zimmer J P, Ohnishi S, et al. Engineering $InAs_xP_{1-x}$/InP/ZnSe III-V alloyed core/shell quantum dots for the near-infrared. J Am Chem Soc, 2005, 127(30): 10526–10532

17 Karar N, Jayaswal M, Halder S K, et al. Photoluminescence shifts in silver-doped nanocrystalline $Cd_{1-x}Zn_xS$. J Alloy Compd, 2007, 436(1-2): 61–64

18 Chawla A K, Singhal S, Nagar S, et al. Study of composition dependent structural, optical, and magnetic properties of Cu-doped $Zn_{1-x}Cd_xS$ nanoparticles. J Appl Phys, 2010, 108(12): 123519

19 Dong B H, Cao L X, Su G, et al. Water-soluble ZnS: Mn/ZnS core/shell nanoparticles prepared by a novel two-step method. J Alloy Compd, 2010, 492(1-2): 363–367

20 Kim J U, Lee J J, Jang H S, et al. Widely tunable emissions of colloidal $Zn_xCd_{1-x}Se$ alloy quantum dots using a constant Zn/Cd precursor

ratio. J Nanosci Nanotechnol, 2011, 11(1): 725–729
21 Zhong X H, Han M Y, Dong Z L, et al. Composition-tunable $Zn_xCd_{1-x}Se$ nanocrystals with high luminescence and stability. J Am Chem Soc, 2003, 125(28): 8589–8594
22 Li W W, Liu J, Sun K, et al. Highly fluorescent water soluble $Cd_xZn_{1-x}Te$ alloyed quantum dots prepared in aqueous solution: One-step synthesis and the alloy effect of Zn. J Mater Chem, 2010, 20(11): 2133–2138
23 Harrison M T, Kershaw S V, Burt M G, et al. Wet chemical synthesis and spectroscopic study of CdHgTe nanocrystals with strong near-infrared luminescence. Mat Sci Eng B-Solid, 2000, 69: 355–360
24 Rogach A L, Harrison M T, Kershaw S V, et al. Colloidally prepared CdHgTe and HgTe quantum dots with strong near-infrared luminescence. Phys Status Solidi B, 2001, 224(1): 153–158
25 Smith A M, Nie S M. Bright and compact alloyed quantum dots with broadly tunable near-infrared absorption and fluorescence spectra through mercury cation exchange. J Am Chem Soc, 2011, 133(1): 24–26
26 Taniguchi S, Green M, Lim T. The room-temperature synthesis of anisotropic CdHgTe quantum dot alloys: A “molecular welding” effect. J Am Chem Soc, 2011, 133(10): 3328–3331
27 Allen P M, Bawendi M G. Ternary I-III-VI quantum dots luminescent in the red to near-infrared. J Am Chem Soc, 2008, 130(29): 9240–9241
28 Wei S H, Zhang S B, Zunger A. First-principles calculation of band offsets, optical bowings, and defects in CdS, CdSe, CdTe, and their alloys. J Appl Phys, 2000, 87(3): 1304–1311
29 Bailey R E, Nie S M. Alloyed semiconductor quantum dots: Tuning the optical properties without changing the particle size. J Am Chem Soc, 2003, 125(23): 7100–7106
30 Gurusinghe N P, Hewa-Kasakarage N N, Zamkov M. Composition-tunable properties of CdS_xTe_{1-x} alloy nanocrystals. J Phys Chem C, 2008, 112(33): 12795–12800
31 Ouyang J Y, Vincent M, Kingston D, et al. Noninjection, one-pot synthesis of photoluminescent colloidal homogeneously alloyed CdSeS quantum dots. J Phys Chem C, 2009, 113(13): 5193–5200
32 Ellingson R J, Beard M C, Johnson J C, et al. Highly efficient multiple exciton generation in colloidal PbSe and PbS quantum dots. Nano Lett, 2005, 5(5): 865–871
33 Nozik A J. Multiple exciton generation in semiconductor quantum dots. Chem Phys Lett, 2008, 457(1-3): 3–11
34 Ma W, Luther J M, Zheng H M, et al. Photovoltaic devices employing ternary PbS_xSe_{1-x} nanocrystals. Nano Lett, 2009, 9(4): 1699–1703
35 Smith D K, Luther J M, Semonin O E, et al. Tuning the synthesis of ternary lead chalcogenide quantum dots by balancing precursor reactivity. ACS Nano, 2011, 5(1): 183–190
36 Akhtar J, Afzaal M, Banski M, et al. Controlled synthesis of tuned bandgap nanodimensional alloys of PbS_xSe_{1-x}. J Am Chem Soc, 2011, 133(14): 5602–5609
37 Deng Z T, Yan H, Liu Y. Band gap engineering of quaternary-alloyed ZnCdSSe quantum dots via a facile phosphine-free colloidal method. J Am Chem Soc, 2009, 131(49): 17744–17745
38 Pan D C, Weng D, Wang X L, et al. Alloyed semiconductor nanocrystals with broad tunable band gaps. Chem Commun, 2009, (28): 4221–4223
39 Chiang M Y, Chang S H, Chen C Y, et al. Quaternary $CuIn(S_{1-x}Se_x)_2$ nanocrystals: Facile heating-up synthesis, band gap tuning, and gram-scale production. J Phys Chem C, 2011, 115(5): 1592–1599
40 Wang J, Long Y T, Zhang Y L, et al. Preparation of highly luminescent CdTe/CdS core/shell quantum dots. Chem Phys Chem, 2009, 10(4): 680–685
41 Xie R G, Peng X G. Synthesis of Cu-doped InP nanocrystals (d-dots) with ZnSe diffusion barrier as efficient and color-tunable NIR emitters. J Am Chem Soc, 2009, 131(30): 10645–10651
42 Cao Y W, Banin U. Synthesis and characterization of InAs/InP and InAs/CdSe core/shell nanocrystals. Angew Chem Int Ed, 1999, 38(24): 3692–3694
43 Dethlefsen J R, Dossing A. Preparation of a ZnS shell on CdSe quantum dots using a single-molecular ZnS precursor. Nano Lett, 2011, 11(5): 1964–1969
44 Dong B H, Cao L X, Su G, et al. Facile synthesis of highly luminescent UV-blue emitting ZnSe/ZnS core/shell quantum dots by a two-step method. Chem Commun, 2010, 46(39): 7331–7333
45 Zhang H, Sun P, Liu C, et al. L-Cysteine capped CdTe-CdS core-shell quantum dots: Preparation, characterization and immuno-labeling of HeLa cells. Luminescence, 2011, 26(2): 86–92

46 Kortan A R, Hull R, Opila R L, et al. Nucleation and growth of CdSe on ZnS quantum crystallite seeds, and vice versa, in inverse micelle media. J Am Chem Soc, 1990, 112(4): 1327–1332

47 Haus J W, Zhou H S, Honma I, et al. Quantum confinement in semiconductor heterostructure nanometer-size particles. Phys Rev B, 1993, 47(3): 1359–1365

48 Schooss D, Mews A, Eychmüller A, et al. Quantum-dot quantum well CdS/HgS/CdS: Theory and experiment. Phys Rev B, 1994, 49(24): 17072–17078

49 Mews A, Eychmüller A, Giersig M, et al. Preparation, characterization, and photophysics of the quantum dot quantum well system CdS/HgS/CdS. J Phys Chem, 1994, 98(3): 934–941

50 Braun M, Burda C, El-Sayed M A. Variation of the thickness and number of wells in the CdS/HgS/CdS quantum dot quantum well system. J Phys Chem A, 2001, 105(23): 5548–5551

51 Battaglia D, Li J J, Wang Y J, et al. Colloidal two-dimensional systems: CdSe quantum shells and wells. Angew Chem Int Ed, 2003, 42(41): 5035–5039

52 Zhong X H, Xie R G, Zhang Y, et al. High-quality violet- to red-emitting ZnSe/CdSe core/shell nanocrystals. Chem Mater, 2005, 17(16): 4038–4042

53 Balet L P, Ivanov S A, Piryatinski A, et al. Inverted core/shell nanocrystals continuously tunable between type-I and type-II localization regimes. Nano Lett, 2004, 4(8): 1485–1488

54 Kim S, Shim W, Seo H, et al. Bandgap engineered reverse type-I CdTe/InP/ZnS core-shell nanocrystals for the near-infrared. Chem Commun, 2009, 10: 1267–1269

55 Kim S, Park J, Kim T, et al. Reverse type-I ZnSe/InP/ZnS core/shell/shell nanocrystals: Cadmium-free quantum dots for visible luminescence. Small, 2011, 7(1): 70–73

56 Cheng C T, Chen C Y, Lai C W, et al. Syntheses and photophysical properties of type-II CdSe/ZnTe/ZnS (core/shell/shell) quantum dots. J Mater Chem, 2005, 15(33): 3409–3414

57 Yu K, Zaman B, Romanova S, et al. Sequential synthesis of type II colloidal CdTe/CdSe core-shell nanocrystals. Small, 2005, 1(3): 332–338

58 Kim S, Fisher B, Eisler H J, et al. Type-II quantum dots: CdTe/CdSe(core/shell) and CdSe/ZnTe(core/shell) heterostructures. J Am Chem Soc, 2003, 125(38): 11466–11467

59 Zhang W J, Chen G J, Wang J, et al. Design and synthesis of highly luminescent near-infrared-emitting water-soluble CdTe/CdSe/ZnS core/shell/shell quantum dots. Inorg Chem, 2009, 48(20): 9723–9731

60 Zhang Y, Li Y, Yan X P. Aqueous layer-by-layer epitaxy of type-II CdTe/CdSe quantum dots with near-infrared fluorescence for bioimaging applications. Small, 2009, 5(2): 185–189

61 Ivanov S A, Piryatinski A, Nanda J, et al. Type-II core/shell CdS/ZnSe nanocrystals: Synthesis, electronic structures, and spectroscopic properties. J Am Chem Soc, 2007, 129(38): 11708–11719

62 Blackman B, Battaglia D, Peng X G. Bright and water-soluble near IR-emitting CdSe/CdTe/ZnSe type-II/type-I nanocrystals, tuning the efficiency and stability by growth. Chem Mater, 2008, 20(15): 4847–4853

63 Taniguchi S, Green M, Rizvi S B, et al. The one-pot synthesis of core/shell/shell CdTe/CdSe/ZnSe quantum dots in aqueous media for in vivo deep tissue imaging. J Mater Chem, 2011, 21(9): 2877–2882

64 Jian W P, Zhuang J Q, Zhang D W, et al. Synthesis of highly luminescent and photostable ZnS: Ag nanocrystals under microwave irradiation. Mater Chem Phys, 2006, 99(2-3): 494–497

65 Pradhan N, Peng X G. Efficient and color-tunable Mn-doped ZnSe nanocrystal emitters: Control of optical performance via greener synthetic chemistry. J Am Chem Soc, 2007, 129(11): 3339–3347

66 Zeng R S, Rutherford M, Xie R G, et al. Synthesis of highly emissive Mn-doped ZnSe nanocrystals without pyrophoric reagents. Chem Mater, 2010, 22(6): 2107–2113

67 Bhargava R N, Gallagher D. Optical properties of manganese-doped nanocrystals of ZnS. Phys Rev Lett, 1994, 72(3): 416–418

68 Wang Y S, Thomas P J, O'Brien P. Optical properties of ZnO nanocrystals doped with Cd, Mg, Mn, and Fe ions. J Phys Chem B, 2006, 110(43): 21412–21415

69 Pradhan N, Goorskey D, Thessing J, et al. An alternative of CdSe nanocrystal emitters: Pure and tunable impurity emissions in ZnSe nanocrystals. J Am Chem Soc, 2005, 127(50): 17586–17587

70 Wang X, Kong X G, Shan G Y, et al. Luminescence spectroscopy and visible upconversion properties of Er^{3+} in ZnO nanocrystals. J Phys Chem B, 2004, 108(48): 18408–18413

71 Liu Y S, Luo W Q, Li R F, et al. Near-infrared luminescence of Nd^{3+} and Tm^{3+} ions doped ZnO nanocrystals. Opt Express, 2009, 17(12): 9748–9753
72 Akerman M E, Chan W C W, Laakkonen P, et al. Nanocrystal targeting in vivo. P Natl Acad Sci USA, 2002, 99(20): 12617–12621
73 Ballou B, Lagerholm B C, Ernst L A, et al. Noninvasive imaging of quantum dots in mice. Bioconjugate Chem, 2004, 15(1): 79–86
74 Li W, Feng L H, Zhang J Q, et al. Studies of key technologies for CdTe solar modules. Sci China Ser E-Tech Sci, 2008, 51(1): 33–39
75 何绪林, 张静全, 冯良桓. 石墨浆做背接触层的 CdTe 薄膜太阳电池的导纳谱表征. 中国科学: 技术科学, 2010, 40(12): 1509–1513
76 Huang C P, Li Y K, Chen T M. A highly sensitive system for urea detection by using CdSe/ZnS core-shell quantum dots. Biosens Bioelectron, 2007, 22(8): 1835–1838
77 Xia Y S, Zhu C Q. Use of surface-modified CdTe quantum dots as fluorescent probes in sensing mercury (II). Talanta, 2008, 75(1): 215–221
78 Liang G X, Liu H Y, Zhang J R, et al. Ultrasensitive Cu^{2+} sensing by near-infrared-emitting CdSeTe alloyed quantum dots. Talanta, 2010, 80(5): 2172–2176
79 Fu X, Huang K L, Liu S Q. Citrate-stabilized CdSe/CdS quantum dots as fluorescence probe for protein determination. J Cent South Univ T, 2010, 17(4): 720–725
80 Yang S S, Ren C L, Zhang Z Y, et al. Aqueous synthesis of CdTe/CdSe core/shell quantum dots as pH-sensitive fluorescence probe for the determination of ascorbic acid. J Fluoresc, 2011, 21(3): 1123–1129
81 Wang G L, Dong Y M, Yang H X, et al. Ultrasensitive cysteine sensing using citrate-capped CdS quantum dots. Talanta, 2011, 83(3): 943–947
82 Wang X X, Lv Y, Hou X D. A potential visual fluorescence probe for ultratrace arsenic (III) detection by using glutathione-capped CdTe quantum dots. Talanta, 2011, 84(2): 382–386