

doi: 103969/j.issn.0490-6756.2017.03.023

CdSe:Zn/ZnS 核壳量子点的化学合成及光谱性质研究

杨 润, 谢瑞士

(西南科技大学分析测试中心, 绵阳 621010)

摘要: 采用绿色合成工艺, 使用多种配体分别在水溶液中合成了水溶性的 CdSe:Zn/ZnS 核壳量子点, 并通过多种测试手段对产物的结构及光谱性质进行讨论. XRD 结果表明, 合成的 CdSe:Zn/ZnS 核壳量子点为立方闪锌矿结构, 产物的平均晶粒尺寸约为 2.4 nm, 相比未加配体得到的量子点的晶粒要小一些. SEM 图像表明合成的样品为近球形颗粒. 有趣的是, 合成的样品具有良好的亲水性, 推断样品的表面包覆有亲水性基团, 该推断与 FT-IR 结果相吻合. 量子点的吸收峰位与相应的体材料相比, 均产生明显的蓝移, 展示出明显的量子限域效应.

关键词: 化学合成; 核壳纳米晶; 表面性质; 光谱性质

中图分类号: O433.4; O472+.3

文献标识码: A

文章编号: 0490-6756(2017)02-0357-07

Chemical synthesis and spectroscopic properties of CdSe:Zn/ZnS core-shell quantum dots

YANG Run, XIE Rui-Shi

(Analytical and Testing Center, Southwest University of Science and Technology, Mianyang 621010, China)

Abstract: Water-soluble CdSe:Zn/ZnS core-shell quantum dots were successfully synthesized in aqueous solution by a green synthetic route using a variety of ligands, and the effects of ligands on the structure and optical properties of the quantum dots were explored through a variety of analytical methods. XRD results show that the obtained CdSe:Zn/ZnS core-shell quantum dots possess cubic sphalerite structure of ZnS phase and their average grain size is about 2.4 nm, which is smaller compared with that of sample fabricated without ligands. SEM result shows that the shape of CdSe:Zn/ZnS is nearly spherical. Interestingly, the synthesized samples have good hydrophilicity, and the surfaces of the samples are coated with hydrophilic groups, which is consistent with the FT-IR results. Compared with the corresponding bulk materials, the absorption peaks of the quantum dots display a significant blue shift, demonstrating the obvious quantum confinement effect.

Keywords: Chemical synthesis; Core-shell nanocrystals; Surface properties; Spectroscopy properties

1 引言

量子点是一类由若干元素组成的, 尺寸极小的纳米颗粒材料. 半导体量子点由于独特的性质, 引

起人们广泛的研究兴趣, 其在发光材料^[1]、太阳能电池^[2]、微电子器件^[3]、显示材料^[4]、生物材料^[5]等多个领域具有广泛的应用前景.

目前, 已有很多制备纳米晶的方法, 主要划分为

收稿日期: 2016-04-14

基金项目: 国家自然科学基金项目(51502249); 四川省教育厅科研项目(15ZB0108); 西南科技大学大学生创新基金项目(CX16-095)

作者简介: 杨润(1994-), 男, 学士, 主要从事功能材料研究.

通讯作者: 谢瑞士. E-mail: rxie@foxmail.com

物理方法和化学方法,现在大多以化学方法为主^[6-7].由Bawendi等研究人员首次提出使用有机金属法在高沸点非极性溶剂中制备纳米晶^[8].但是通过这种方法制备,反应条件十分苛刻,实验需要在无水无氧的环境中操作,并且所需原料昂贵,毒性非常大.相比于油相合成法,在水溶液中制备纳米晶具有合成步骤简单、能耗低、污染小、表面电荷和表面性质可控,很容易引入各种官能团分子,故水溶液合成法成为当前的研究热点,水溶性量子点有望成为一种很有发展潜力的生物荧光探针^[9,10].

在纳米晶合成过程中配体(稳定剂)扮演着重要的角色,配体原料用于防止量子点纳米晶的聚集,能够提供稳定的电荷层来保证分散体系的稳定性.水溶性亲水配体作为稳定剂直接在水相中合成量子点是当前运用较多的方法之一.由于亲水性配体在量子点的稳定性及功能化方面起重要作用,所以选择适当的亲水性配体作为稳定剂,对于控制量子点的表面特性和表面电荷尤为重要,如,在合成水溶性量子点做荧光标记时,选择合适的稳定剂非常重要^[11].

传统制备的单层量子点具有大量缺陷,常常引发电荷载体的无辐射重组,不仅影响了量子产率,而且使得量子点容易被氧化,另外这些表面缺陷在禁带带隙中引入许多表面态,影响到量子点的电学和光学等性质.所以形成类似于核/壳的结构,能够钝化纳米微粒的表面,从而有效限制对核的激发,消除非辐射弛豫途径,提高量子点的光稳定性、发光效率、荧光量子产率,同时降低荧光衰减寿命,优化材料的光电性质^[12].

Bhargava等人首次在量子点中掺入适量的锰离子得到掺杂型半导体量子点^[13],随后研究半导体纳米晶掺杂过渡金属成为热点.量子点掺杂主要是将金属离子引入量子点的晶格内部,由于外来金属离子会引入新电荷造成晶格缺陷或是改变晶格类型,晶格内部电子和空穴的运动将受到影响,能带结构发生变化,从而影响量子点的光电性质.与单纯的量子点相比,掺杂量子点的荧光寿命和光转化效率更高.Zhang等人使用化学水热合成法合成了水溶性的Cu₂S/CdS纳米晶,并探究其荧光成像性质^[14];Giribabu运用表面活性剂化学共沉淀法制备出Co₂S/CdS纳米晶,并研究了其相关性质^[15].

虽然研究人员已经采用不同方法制备了CdSe/ZnS量子点材料,并研究了它的性质,如发光光谱的温度效应^[16]、量子点浓度对其发光特性的影响^[17]、量子点的保存条件^[18],但是仍然存在

一些问题,如传统的有机合成方法制备出的量子点无法直接运用到生物体系^[19],限制了量子点在生物医学领域方面的应用;很多在水溶液中制备的CdSe/ZnS基量子点不具备良好的亲水性^[17];对CdSe/ZnS基量子点掺杂及表面性质的研究不够全面.基于目前存在的问题,本文利用不同小分子配体在水溶液中合成具有水溶性的核/壳掺杂型的CdSe₂Zn/ZnS量子点,同时利用X射线衍射技术(XRD)、紫外-可见(UV-Vis)吸收光谱、拉曼光谱(Raman)、扫描电镜显微分析(SEM)、傅里叶红外光谱(FT-IR)对样品的结晶学性质、形貌、表面配体结构、成分以及吸收光谱性质进行了系统的研究.探索不同的小分子配体对晶体结构、表面化学和光谱性质对产物的影响机制.

2 实验

2.1 药品

硒粉(Se, 99.9%),硼氢化钠(NaBH₄, 97%),氢氧化钠(NaOH, 96.0%),乙酸镉(C₄H₆CdO₄·2H₂O, 98.5%),硫化钠(Na₂S·9H₂O, 98.0%),乙酸锌(C₄H₆O₄Zn·2H₂O, 99.0%),3-巯基丙酸(C₃H₆O₂S, 98.0%),硫代乙醇酸(C₂H₄O₂S, 90.0%),L-半胱氨酸(HSCH₂CH(NH₂)CO₂H, 99.0%),L-谷胱甘肽(C₂₀H₃₂N₆O₁₂S₂, 98.0%),无水乙醇(C₂H₆O, 99.7%),异丙醇(C₃H₈O, 99.7%).以上试剂均为分析纯.

2.2 样品的合成

2.2.1 NaHSe的制备 在三颈瓶中加入150 mL去离子水,放入恒温加热磁力搅拌器中,设置反应温度为35 °C,并向三颈瓶中通入约10 min的氮气.然后将790.4 mg硒粉和780 mg硼氢化钠一起加入三颈瓶中,反应30 min,直至观察到溶液呈无色透明.

2.2.2 CdSe₂Zn核层纳米晶的合成 称取2678.7 mg醋酸镉和21.95 mg醋酸锌,并按配体与金属阳离子(锌离子和镉离子)摩尔比1.5加入配体物质,然后用2 mol·L⁻¹的氢氧化钠溶液调pH至10.将醋酸镉和醋酸锌溶液同时加入已经制备好的NaHSe溶液中,同时将温度升高到100 °C,反应1 h.

2.2.3 CdSe₂Zn/ZnS核壳结构量子点的制备 称取2450.8 mg硫化钠和2217.1 mg醋酸锌,同样在醋酸锌中按锌离子与配体摩尔比1.5的比例加入配体,用2 mol·L⁻¹的氢氧化钠溶液调pH至10.分别采用恒压漏斗,将硫化钠和醋酸锌溶液缓慢滴入反应体系中,溶液反应6 h后停止反应,在氮气保护下冷

却. 整个反应过程氮气始终均匀通入三颈瓶.

2.2.4 样品处理 将反应体系倒掉上层溶液, 下层加入异丙醇作为沉淀剂在离心机中以 7000 rad/min 的转速离心 3 分钟, 再用无水乙醇清洗, 自然干燥后得到粉末样品.

2.3 样品表征仪器

采用 X 射线衍射仪 (X'Pert PRO 型, 荷兰帕纳科公司) 测试样品的 XRD 图谱; 利用紫外可见分光光度计 (U-3900 型, 日本日立公司) 测试样品的吸收光谱; 使用场发射扫描电子显微镜 (Ultra 55 型, 德国卡尔·蔡司公司) 展现样品的形貌; 傅里叶红外光谱 (Spectrum One 型, 美国 PE 仪器公司) 分析量子点表面的配体性质 (表面化学); 采用能量色散 X 射线谱 (EDX) 系统 (场发射扫描电子显微镜的附件) 分析样品的元素组成.

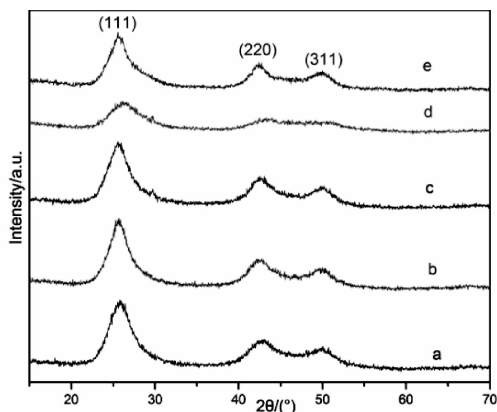


图 1 采用不同配体合成的 CdSe:Zn/ZnS 核壳量子点的 XRD 图谱 (a) 3-巯基丙酸, (b) 硫代乙醇酸, (c) L-半胱氨酸, (d) L-谷胱甘肽, (e) 无配体

Fig. 1 XRD patterns of CdSe:Zn/ZnS core-shell quantum dots synthesized with different ligands (a) 3-mercaptopropionic acid, (b) thioglycolic acid, (c) L-cysteine, (d) L-glutathione, (e) without ligand

3 结果与讨论

图 1 是采用不同配体合成的 CdSe:Zn/ZnS 核壳量子点的 XRD 图谱. 图中三个主强峰对应的晶面指数分别是 (1 1 1), (2 2 0), (3 1 1) 晶面, 与粉末衍射标准卡片 (PDF # 19-0191) 相接近, 表明样品都具有立方闪锌矿结构, 说明包裹和掺杂并没有改变量子点核层的结构. 从图中可以明显看出, 样品的衍射峰出现比较明显的宽化结构, 这表明合成产物为纳米级材料, 并且三个主峰宽化情况大致相同, 说明产物为球形颗粒^[20]. 根据 X 射线衍射线

宽化法, 按照谢乐 (Scherrer) 公式, 可以计算样品的平均晶粒尺寸:

$$D_{hkl} = \frac{k\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (1)$$

这里的 D_{hkl} 代表垂直于 (hkl) 面方向的晶粒尺寸, λ 为 Cu-K α 产生的 X 射线波长, k 为常数 ($k=0.89$), β 是由于晶粒细化引起的衍射峰 (hkl) 的宽化, θ 为 (hkl) 晶面的布拉格衍射角. 根据样品的衍射数据计算得到所有样品的平均晶粒尺寸约在 2.4 nm, 其中不使用配体合成的样品的晶粒大小为 2.8 nm. 这是由于有配体存在的情况下, 配体分子与量子点表面发生作用, 控制量子点的进一步长大, 得到的量子点尺寸相对较小. 同时样品的衍射峰稍微向高角度偏移. 原因是内层参杂的 Zn²⁺ 半径为 0.074 nm, 而 Cd²⁺ 的半径为 0.097 nm, 两种离子半径相差较大, 在形成内层晶体时会引起晶格的收缩, 晶面间距变小. 根据布拉格定律:

$$d_{hkl} = \frac{n\lambda}{2\sin\theta} \quad (2)$$

其中 d_{hkl} 为晶面 (hkl) 间距, λ 为入射波波长, θ 为布拉格衍射角, n 是衍射级数, 一般 $n=1$. 当晶面间距 d 减小时, θ 变大, 因而可观察到样品的三个衍射峰均向高角度方向偏移, 表明 Zn²⁺ 成功地掺入了 CdSe 晶格中.

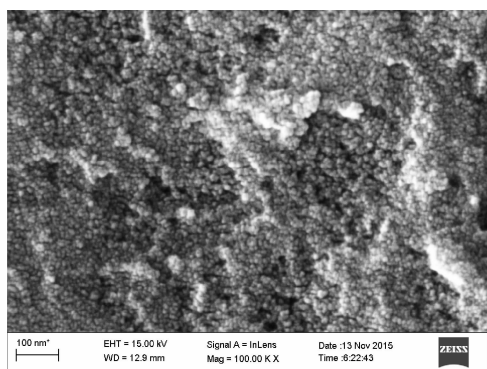


图 2 CdSe:Zn/ZnS 核壳量子点的 SEM 图像
Fig. 2 SEM image of CdSe:Zn/ZnS core-shell quantum dots

图 2 是采用不同配体合成的 CdSe:Zn/ZnS 核壳量子点的 FE-SEM 图像. 从图中可以看出合成的 CdSe:Zn/ZnS 核壳量子点的形状为近似于球形, 这与之之前 XRD 结果相吻合. 在合成样品时, 加入含有巯基官能团的表面活性剂虽然在一定程度上可以有效避免量子点团聚. 但是 SEM 测试采用干燥的粉末, 所以从 SEM 图像看, 样品呈现出一定程度的团聚现象. 从图 2 样品的 SEM 图像中观

观察到量子点颗粒尺寸小于 10 nm, 这比前面用 XRD 推断的晶粒尺寸稍微大一些. 这是由于配体包覆在量子点的表面, 并在其表面形成一层非晶态物质, SEM 图像观察到的是整个量子点及其配体的尺寸, 而用 Scherrer 公式计算的是量子点的晶粒尺寸, 所以用 SEM 图像观察到的颗粒尺寸要比用 XRD 数据计算的结果要大.

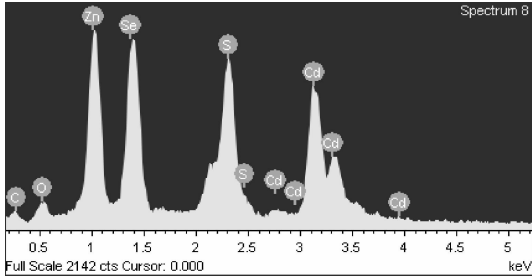


图 3 CdSe:Zn/ZnS 核壳量子点的 EDX 图谱
Fig. 3 EDX spectrum of CdSe:Zn/ZnS core-shell quantum dots

图 3 为 CdSe:Zn/ZnS 核壳量子点的 EDX 谱. 从图 3 中可以看出, CdSe:Zn/ZnS 核壳量子点中有 Cd, Se, Zn, S, O, C 元素存在, 而无配体组的样品没有 O, C 元素, 说明配体存在 CdSe:Zn/ZnS 核壳量子点上. 正是由于有配体的良好包覆, 才使合成的量子点拥有较好的分散性能, 所以在 SEM 图中可观察到类似球形的颗粒. 同时根据 EDX 谱计算出各元素含量发现 Cd, Se, Zn 三种元素的摩尔含量大致相同(符合反应物加入的摩尔比), 而 S 元素的含量则要大大高出投料值, 这是由于配体中也含有 S 元素.

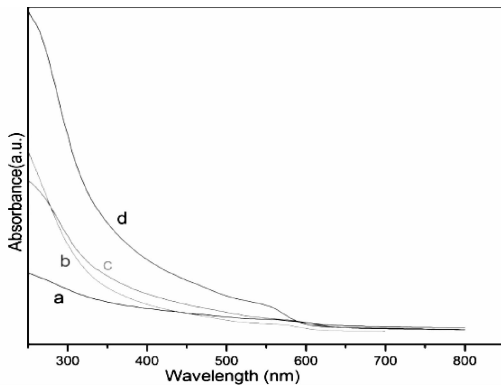


图 4 采用不同配体合成的 CdSe:Zn/ZnS 核壳量子点的 UV-Vis 吸收光谱 (a) 3-巯基丙酸, (b) L-谷胱甘肽, (c) 硫代乙醇酸, (d) L-半胱氨酸
Fig. 4 UV-Vis absorption spectra of CdSe:Zn/ZnS core-shell quantum dots synthesized with different ligands (a) 3-mercaptpropionic acid, (b) L-glutathione, (c) thioglycolic acid, (d) L-cysteine

图 4 为采用不同配体合成的 CdSe:Zn/ZnS 核壳量子点的 UV-Vis 吸收光谱. 由图中看出各样品的吸收峰不是很尖锐, 而是出现一个肩峰, 这可能是由于制备的量子点的尺寸不均匀造成^[21]. UV-Vis 吸收光谱中没有出现 ZnS 的吸收峰, 这是由于 ZnS 包裹在 CdSe 晶体的外部, 并没有生长出独立的 ZnS 晶体, 进一步表明我们合成了核壳结构的纳米晶, 这与 XRD 结果相吻合. 图 4 中插图展示了样品在红外光照射下出现丁达尔效应, 说明合成的样品尺寸在 1~100 nm 之间, 量子点在水溶液中分散性能较好, 这为其在生物医学领域的的应用提供了潜在的可能. 根据紫外吸收峰值(λ)可以利用公式^[22]计算样品的颗粒尺寸. 经计算, 得出量子点的平均颗粒尺寸为 3.6 nm. 根据 UV-Vis 吸收谱计算出的晶粒尺寸大于前面使用 XRD 数据得出的晶粒尺寸, 这是由于配体包覆于量子点的表面形成的表面非晶态物质, 在 XRD 衍射中并不能发生衍射花样, 利用谢乐公式计算的只是不包括配体的晶体的尺寸, 而通过 UV-Vis 吸收谱数据计算出的晶粒尺寸是整个量子点的大小, 所以利用 UV-Vis 吸收谱数据计算出的晶粒尺寸更大一些. 这与 SEM 图像也相吻合. 此外, 量子点的吸收峰位与相应的体材料相比, 均产生明显的蓝移, 表现出明显的量子限域效应.

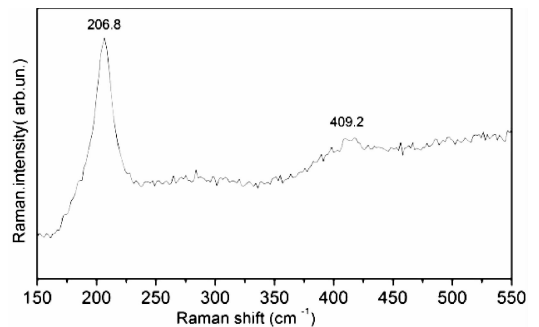


图 5 CdSe:Zn/ZnS 核壳量子点的 Raman 光谱
Fig. 5 Raman spectrum of CdSe:Zn/ZnS core-shell quantum dots

从图 5 可以看到 CdSe:Zn/ZnS 核壳量子点的 Raman 光谱. 从图中可以看出, 在 206.8 cm^{-1} 处有一个明显的峰, 对应于 LO_1 模式, 这是由内核 CdSe 的纵光学模散射产生. 与 CdSe 体材料材料的 LO 声子频率(cm^{-1})相比, 向低频方向移动 4 cm^{-1} , 这是由于声子的限域效应所致. 位于 409.2 cm^{-1} 的拉曼峰, 归因于 2LO_1 模式, 这是 CdSe 的二次声子频率^[23], 表明我们合成的样品具有立方晶体结构.

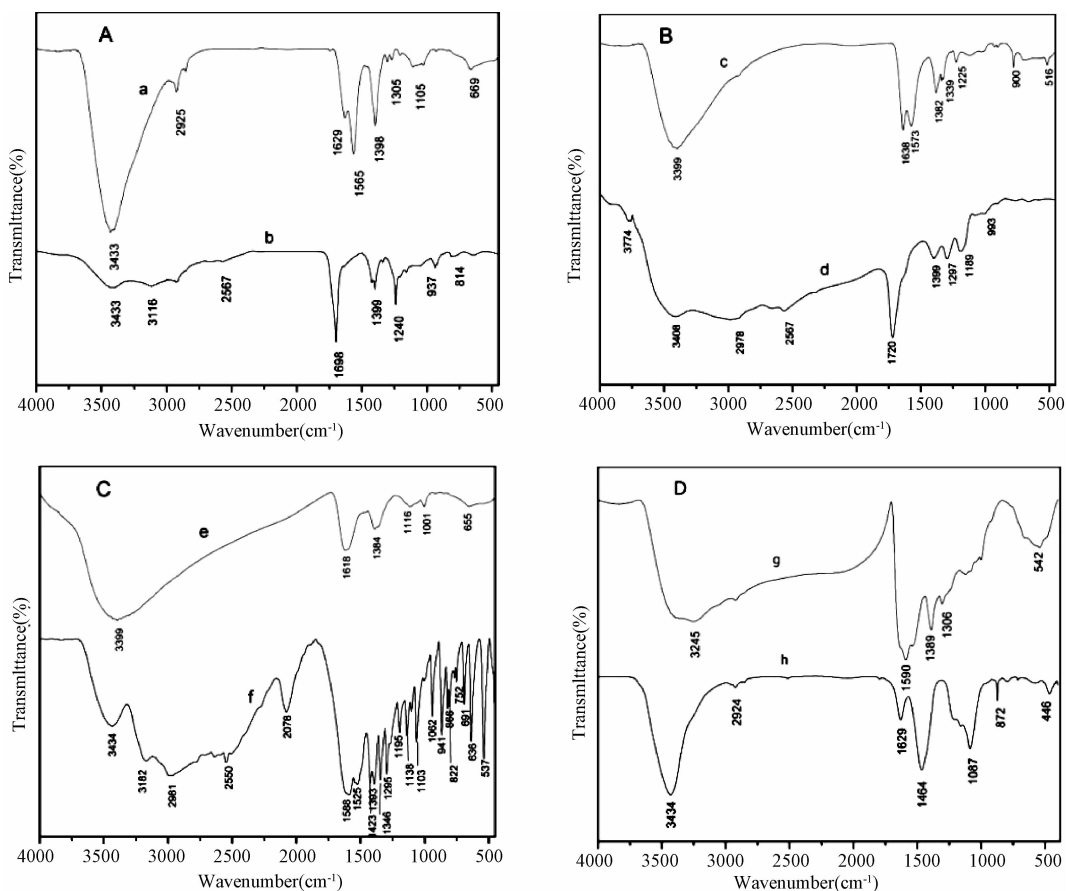


图 6 采用不同配体合成的 CdSe:Zn/ZnS 核壳量子点的 FT-IR 图谱

A 图中(a)是 CdSe:Zn/ZnS, (b)是 3-巯基丙酸. B 图中(c)是 CdSe:Zn/ZnS, (d)是 硫代乙醇酸. C 图中(e)是 CdSe:Zn/ZnS, (f)是 L-半胱氨酸. C 图中(g)是 CdSe:Zn/ZnS, (h)是 L-谷胱甘肽.

Fig. 6 FT-IR spectra of CdSe:Zn/ZnS core-shell quantum dots synthesized with different ligands

A(a) CdSe:Zn/ZnS, A(b) 3-mercaptopropionic acid. B(c) CdSe:Zn/ZnS, B(d) thioglycolic acid. C(e) CdSe:Zn/ZnS, C(f) L-cysteine. D(g) CdSe:Zn/ZnS, D(h) L-glutathione

通过 FT-IR 图谱可以研究量子点的表面化学, 鉴别量子点表面官能团的结构. 3-巯基丙酸中存在的巯基配体是常见的软碱, 有强的给电子特性, 容易和一些软酸类物质结合形成稳定的配合物, 所以常作为稳定剂. 图 A 是在 3-巯基丙酸配体作用下合成的 CdSe:Zn/ZnS 核壳量子点(a)和配体 3-巯基丙酸(b)的 FT-IR 图谱. (a)、(b)两条谱带中 3433 cm^{-1} 峰是由 O—H 键的伸缩振动引起, (b)中 2567 cm^{-1} 是 3-巯基丙酸的巯基 S—H 伸缩振动峰, (a)中在该处没有峰位, 说明 3-巯基丙酸在作用于量子点表面时 S—H 发生断裂, 断裂的巯基与量子点表面的金属原子相结合. (b)中 1698 cm^{-1} 和 1399 cm^{-1} 分别是 C=O 键的伸缩振动和弯曲振动峰, (a)中 1629 cm^{-1} 处有 C=O 键伸缩振动峰, 说明 3-巯基丙酸中的—COOH 存在于量子点的表面, 这与 CdSe:Zn/ZnS 核壳量子点具有良好的亲水性相吻合, 表明 3-巯基丙酸成功包

裹在量子点的表面.

图 B 是 CdSe:Zn/ZnS 核壳量子点(c)和硫代乙醇酸(d)的 FT-IR 图谱. (c)中的 3399 cm^{-1} 和 (d)中的 3408 cm^{-1} 都表示 O—H 键的伸缩振动峰. (d)中 2567 cm^{-1} 处的吸收峰代表 S—H 键的伸缩振动峰, 而(c)中没有发现该吸收峰, 说明配体中的巯基断裂与量子点表面的金属原子结合. (d)中 1720 cm^{-1} 和 1399 cm^{-1} 分别代表 C=O 的伸缩振动和弯曲振动, 1297 cm^{-1} 处的吸收峰表示 C—H 键的弯曲振动, 1189 cm^{-1} 吸收峰是 C=S 键的伸缩振动峰. (c)中 1638 和 1573 cm^{-1} 两个吸收峰表示 C=O 的伸缩振动, 和 1339 cm^{-1} 处的 O—H 键的弯曲振动吸收峰可以说明 CdSe:Zn/ZnS 核壳量子点表面存在羧基, 产物在水溶液中能够均匀分散. 由此得出配体硫代乙醇酸成功的包覆在 CdSe:Zn/ZnS 核壳量子点表面.

图 C 是 CdSe:Zn/ZnS 核壳量子点(e)和 L-

半胱氨酸(f)的 FT-IR 光谱. 比较 C 图中(e)、(f)可以发现在 L-半胱氨酸(f)中 2550 cm^{-1} 处的 S—H 键伸缩振动峰在(e)中消失了,说明 L-半胱氨酸通过巯基的中硫原子与 CdSe:Zn/ZnS 核壳量子点表面的金属离子相结合. 在(f)上可以观察到 3182 cm^{-1} 、 2078 cm^{-1} 、 1588 cm^{-1} 、 1525 cm^{-1} 这四个峰,代表了 L-半胱氨酸中 NH_3^+ 的特征振动,而在(e)中都消失了. 但是,在(e)中存在 NH_2 的伸缩振动峰 3399 cm^{-1} ,说明 L-半胱氨酸中 NH_3^+ 以 NH_2 的形式存在于量子点中^[24]. 根据(e)中 1618 cm^{-1} 、 1384 cm^{-1} 和 1116 cm^{-1} 分别代表 C=O 键的伸缩振动、O—H 键的弯曲振动、C—OH 的伸缩振动,说明合成的量子点表面存在—COOH, L-半胱氨酸中的氧原子与量子点表面的金属离子发生了配位作用.

图 D 是 CdSe:Zn/ZnS 核壳量子点(g)和 L-谷胱甘肽(h)的 FT-IR 光谱. 结果显示在(h)中可以观察到 O—H 键和 N—H 键伸缩振动峰 3434 cm^{-1} ,在 2924 cm^{-1} 吸收峰处的 C—H 伸缩振动, 1629 cm^{-1} 处表示 C=O 的伸缩振动, 1464 cm^{-1} 和 872 cm^{-1} 两处吸收峰代表 C—H 的弯曲振动. 同样,在(g)中 3245 cm^{-1} 处的吸收峰代表 O—H 键的伸缩振动, 1590 cm^{-1} 表示 C=O 伸缩振动峰, 1389 cm^{-1} 和 1306 cm^{-1} 吸收峰为 C—H 键的弯曲振动. 通过以上分析可以发现配体 L-谷胱甘肽与 CdSe:Zn/ZnS 核壳量子点相结合.

FT-IR 结果表明,当用单束红外光照射液体样品时会形成一条明亮的通道(各图插图),即产生了明显的丁达尔效应. 重要的是,亲水性配体分子通过巯基与 CdSe:Zn/ZnS 核壳量子点表面的金属离子配位,从而修饰到量子点的表面,使量子点表面携带了羧基等功能基团. 因此,这些量子点不仅具有良好的水溶性和生物相容性,还可通过羧基等与生物大分子偶联,这将有利于这些量子点更好地应用于生物医学领域中.

4 结 论

合成的 CdSe:Zn/ZnS 核壳量子点具有立方闪锌矿结构,利用谢乐公式估算出有配体参与合成的量子点平均晶粒尺寸约为 2.4 nm ,比没有配体参与合成的样品的晶粒尺寸要更小,说明配体的存在能够有效的控制内部晶核的生长. 拉曼光谱分析表明,得到量子点内核为立方结构,这与 XRD 图谱的结果一致. 量子点的吸收峰位与相应的体

材料相比,均产生明显的蓝移,表现出明显的量子限域效应. EDX 图谱结果显示,在有配体合成的样品中存在 C、O 元素,没有配体合成的样品中不存在 C、O 元素,这与 FT-IR 图谱的分析结果相吻合,说明在有配体参与的合成中,配体包覆在样品的表面,使得样品表现出良好的亲水性.

参考文献:

- [1] Nizamoglu S, Ozel T, Sari E, *et al.* White light generation using CdSe/ZnS core-shell nanocrystals hybridized with InGaN/GaN light emitting diodes [J]. *Nanotechnology*, 2007, 18: 065709.
- [2] Kamat P V. Quantum Dot Solar Cells Semiconductor Nanocrystals as Light Harvesters [J]. *J Phys Chem C*, 2008, 112: 18737.
- [3] Harutyunyan V G, Gambaryan K M, Aroutiounian V M, *et al.* InAs/SbP quantum dot mid-IR photodetectors operating at room temperature [J]. *Infrared Phys Technol*, 2014, 70: 12.
- [4] Jang E, Jun S, Jang H, *et al.* White-light-emitting diodes with quantum dot color converters for display backlights [J]. *Adv Mater*, 2010, 22: 3076.
- [5] 孙宝全, 徐咏蓝, 陈德朴. 半导体纳米晶体的光致发光特性及在生物材料荧光标记中的应用 [J]. *分析化学*, 2002, 30: 1130.
- [6] Milliron D J, Hughes S M, Cui Y, *et al.* Colloidal nanocrystal heterostructures with linear and branched topology [J]. *Nature*, 2004, 430: 190.
- [7] Alivisatos A P. Perspectives on the physical chemistry of semiconductor nanocrystals [J]. *J Phys Chem*. 1996, 100: 13226.
- [8] Murray C B, Norris D J, Bawendi M G. Synthesis and characterization of nearly monodisperse CdE (E = S, Se, Te) semiconductor nanocrystallites [J]. *J Am Chem Soc*, 1993, 115: 8706.
- [9] Otto T, Ller M, Mundra P, *et al.* Colloidal nanocrystals embedded in macrocrystals: Robustness, photostability, and color purity [J]. *Nano Lett*, 2012, 12: 5348.
- [10] Zhou D, Liu M, Lin M, *et al.* Hydrazine-mediated construction of nanocrystal self-assembly materials [J]. *ACS Nano*, 2014, 8: 10569.
- [11] Zhang H, Yang B. X-ray photoelectron spectroscopy studies of the surface composition of highly luminescent CdTe nanoparticles in multilayer films [J]. *Thin Solid Films*, 2002, 418: 169.
- [12] Michalet X, Pinaud F, Weiss S, *et al.* Properties of

- fluorescent semiconductor nanocrystals and their application to biological labeling [J]. *Single Molecules*, 2001, 2: 261.
- [13] Bhargave R N, Gallagher D, Hong X, *et al.* Optical properties of manganese-doped nanocrystals of ZnS [J]. *Phys Rev Lett*, 1994, 72: 416.
- [14] Zhang F, He X W, Li W Y, *et al.* One-pot aqueous synthesis of composition-tunable near-infrared emitting Cu-doped CdS quantum dots as fluorescence imaging probes in living cells [J]. *J Mater Chem*, 2012, 22: 22250.
- [15] Giribabu G, Murall G, Amaranatha Reddy D, *et al.* Structural, optical and magnetic properties of Co doped CdS nanoparticles [J]. *J Alloys Compd*, 2013, 581: 363.
- [16] 陈中师, 王河林, 隋成华, 等. 基于 CdSe/ZnS 核壳量子点薄膜的荧光温度传感器 [J]. *发光学报*, 2014, 35: 1215.
- [17] 晋敏, 黄玉华, 罗吉祥. 量子点 CdSe/ZnS 的浓度对其荧光的影响研究 [J]. *光谱学与光谱分析*, 2015, 35: 420.
- [18] 文丹, 田智全, 张志凌, 等. 高质量 CdSe/ZnS 量子点的合成及保存条件考察 [J]. *分析化学学报*, 2015, 30: 801.
- [19] 杨芳森, 金哲明, 孙可心, 等. 量子点的合成方法与展望 [J]. *科技创新与应用*, 2016, 12: 1.
- [20] 郭金玲, 沈岳年. 用 Scherrer 公式计算晶粒度应注意的几个问题 [J]. *内蒙古师范大学学报: 自然科学汉文版*, 2009, 38: 357.
- [21] 翟辉, 曹立新, 柳伟, 等. 核壳结构 CdS:Mn/ZnS 纳米晶的制备与光学性能研究 [J]. *功能材料*, 2011, 10: 1898.
- [22] Yu W W, Qu L H, Guo W Z, *et al.* Experimental determination of the extinction coefficient of CdTe, CdSe and CdS nanocrystals [J]. *Chem Mater*, 2003, 15: 2854.
- [23] 梁文涛, 吕柳, 公茂刚, 等. CdSe/CdS 核壳量子点拉曼光谱的表面模分析 [J]. *功能材料*, 2008, 39: 1570.
- [24] 谢颖, 徐静娟, 于俊生, 等. 水溶性的 CdSe/ZnS 纳米微粒的合成及表征 [J]. *无机化学学报*, 2004, 20: 663.