

碲化镉纳米晶的制备及应用*

赵冬梅¹ 孙立国² 王彦杰² 杜宇虹¹ 汪 成^{2**}

(1. 黑龙江东方学院食品与环境工程学部 哈尔滨 150086;

2. 黑龙江大学化学化工与材料学院 哈尔滨 150080)

摘 要 基于自身的量子限域效应、尺寸效应、介电限域效应、宏观量子隧道效应和表面效应,碲化镉(CdTe)纳米晶独特的性质在非线性光学、磁介质、催化、医药及功能材料等方面得到了广泛的应用,并且展现出极为广阔的应用前景,同时对生命科学和信息技术的持续发展以及物质领域的基础研究也产生了深刻的影响。本文以 CdTe 纳米晶为对象,详细介绍了其 5 种典型的制备方法和应用的最新进展。在制备方面,5 种典型的制备方法各有利弊,如何在温和的条件下制备出形貌和尺寸可控的 CdTe 纳米晶仍是一个值得追求的目标。通过自组装技术可以制备形貌独特,性能优异的 CdTe 纳米材料,进而实现 CdTe 半导体纳米器件的研制,具有重要的科学意义,是今后研究的热门方向。在应用方面,CdTe 纳米晶不但实现了其在光电器件、生物学等领域的应用,而且将会在这些领域继续深化和延伸,开发出新的应用领域。本文同时对 CdTe 纳米晶的发展趋势也进行了展望。

关键词 CdTe 纳米晶 量子点 制备 应用

中图分类号: O649; O614 **文献标识码:** A **文章编号:** 1005-281X(2012)07-1277-17

Preparation and Application of CdTe Nanocrystals

Zhao Dongmei¹ Sun Liguang² Wang Yanjie² Du Yuhong¹ Wang Cheng^{2**}

(1. Food and Environment Engineering Department, Heilongjiang East University, Harbin 150086, China;

2. Chemical Engineering and Materials College, Heilongjiang University, Harbin 150080, China)

Abstract CdTe nanocrystals have attracted great attention due to their unique nature of quantum confinement effect, size effect, dielectric limited domain effect, macroscopic quantum tunneling effect and surface effect. They have become a kind of essential material in the field of nonlinear optics, magnetic agent, catalysis, medicine and functional materials and so on. The extensive applications in biological sciences and information technology are performed. In this paper, a detailed description about the production and application of CdTe nanocrystals is made. These five typical methods of preparation including organometallic thermal decomposition method, water phase method, hydrothermal method, solvothermal method and microwave thermal assist method are summarized in detail. Their corresponding advantages and weaknesses are figured out. The challenges about preparing CdTe nanocrystals are also indicated. The preparation of CdTe nanocrystals with controlled morphology and size under mild conditions is a worthy goal. CdTe nano-materials with unique morphology and excellent performance can be prepared by the self-assembly techniques. Such nano-materials can be used to meet the development of CdTe semiconductor nano-device, which is of important scientific significance and becomes the popular area of future research. The applications of CdTe nanocrystals in optoelectronic devices, biology, core-shell structure, nano-electronic devices

收稿: 2011 年 10 月, 收修改稿: 2011 年 11 月

* 黑龙江省普通高等学校青年学术骨干支持计划项目(No. 1252G049)、国家自然科学基金项目(No. 20872030, 51143002, 21072049, 21074031)和黑龙江大学创新团队项目(No. Hdd2010-11)资助

** Corresponding author e-mail: wangc_93@yahoo.com

are reviewed. These applications not only has been achieved in the fields of optoelectronic devices, biology and other fields, but also will continue to be deepen and extended to develop new fields. Finally, the future research directions are also proposed.

Key words CdTe nanocrystals; quantum dot; preparation; application

Contents

- 1 Introduction
- 2 Synthesis of CdTe nanocrystals
 - 2.1 Organometallic thermal decomposition method
 - 2.2 Water phase method
 - 2.3 Hydrothermal method
 - 2.4 Solvothermal method
 - 2.5 Microwave thermal assist method
- 3 Application of CdTe nanocrystalline
 - 3.1 Optoelectronic devices
 - 3.2 Biology
 - 3.3 Other aspects
- 4 Conclusions and prospects

1 引言

近年来, CdTe 纳米晶引起了物理、化学和生物等领域科研工作者的广泛关注。其中水相合成的 CdTe 纳米晶随尺寸变化其发射光谱可覆盖整个可见光区, 且经过表面修饰的量子点具有很高的发光效率, 这使得 CdTe 纳米晶成为研究热点之一。CdTe 纳米晶作为良好的半导体材料在太阳能电池、传感器、光学开关、薄层晶体管、晶格光电二极管、红外探测器、肖特基光电发射探测器、掺杂硅探测器和高温超导体探测器等光电子器件方面有着广泛的应用, 同时在生物传感、生物成像、生物探针、生物标记、生物测定、生物分析、靶向药物递送和光动力学疗法等纳米医学应用领域都有新的进展^[1-3]。CdTe 纳米晶作为新材料、新能源和新技术应用的突出代表之一, 已展现出广阔的应用前景, 因此 CdTe 纳米晶的制备及应用得到了更加广泛的关注。本文综述了 CdTe 纳米晶的制备方法及应用方面已取得的进展, 也对其广阔的发展前景进行了展望。

2 CdTe 纳米晶的合成方法

对于纳米晶来说, 最传统的合成方法是胶体化学法, 通过该方法, 获得了许多高质量的 CdTe 纳米晶。但随着技术的发展, 近 20 年来, 涌现出一些新的合成方法, 为纳米晶的合成开辟了广阔的道路。

2.1 金属热解合成法

邢滨等^[4]利用液体石蜡为高温反应溶剂, 选用油酸作为镉源 CdO 的溶剂兼配体, 并用少量三正辛基膦(TOP)作为碲源(Te 粉)的溶剂兼配体, 在相对较低的温度下(200—260℃), 一步合成了高质量的 CdTe 量子点, 并研究了反应条件对 CdTe 量子点性能的影响。采用这种方法获得的 CdTe 量子点具有优异的荧光性能、较好的分散性和良好的热稳定性, 因此在生物医学领域中有广阔的应用前景。Peng 等^[5]提出了“绿色化学”合成法, 该方法没有使用不稳定的有机金属, 而是选用金属氧化物或盐(CdO、Cd(Ac)₂、CdCO₃)等毒性小的金属化合物, 以长烷基链的酸、氨、磷酸和氧化磷作配体, 以高沸点有机溶剂为介质, 合成了高质量的 CdTe 量子点。此方法降低了成本, 对设备的要求不苛刻, 对环境污染小, 而且反应条件比较温和, 使用该方法可以获得更多高质量的半导体纳米晶, 有力地推进了纳米技术的发展。

2.2 水相合成方法

Weller 的课题组^[6,7]发明的水相合成方法一般选用小分子巯基化合物如巯基乙酸(TGA)和巯基丙酸等(MPA)作配体, 合成了在水相中具有良好分散性的 CdTe 纳米晶。该方法不同于有机相合成, 合成出的纳米晶展示了较高的抗光氧化性。由于制备的纳米粒子用巯基分子作配体, 可以在纳米晶表面用不同的功能基团进行修饰, 为纳米粒子与有机分子的偶联提供作用位点, 解决了纳米晶表面功能化的问题。

随着先进技术的发展, 许多研究者对上述合成方法提出了改进和完善措施。目前, 最常用的改进方法是用 NaHTe 作为还原剂, 在水相中制备 CdTe 纳米晶量子点。制备过程主要包括 NaHTe 的制备和 CdTe 纳米晶的合成两部分^[8-27]。首先是 NaHTe 的制备: 将一定量的 NaBH₄ 加入到除氧的高纯水中, 通惰性气体并搅拌使 NaBH₄ 完全溶解。然后加入碲粉在低温下反应一定时间。也可以通过升高温度来减少反应时间, 但温度不应太高, 防止反应过于激烈, 发生危险, 最后会得到白色的硼砂和无色的 NaHTe 溶液, 但由于 NaHTe 溶液极易被氧化, 所以

应密封保存;其次是 CdTe 纳米晶的典型合成过程:将镉盐溶解到超纯水中,加入小分子巯基化合物,搅拌并调节 pH 值,然后加入 NaH₂Te 溶液,最后在一定的温度下回流。通过控制回流时间的不同,会得到不同颜色的量子点。可通过更换镉源和巯基化合物来制备 CdTe 纳米晶,并根据不同的巯基化合物调节 pH 值,来制备高发光效率的量子点。

Sheng 等^[28]用改进的一步法合成高发光效率、低毒性的 CdTe 量子点。其操作过程为: 2.5×10^{-4} mol CdCl₂·2.5H₂O 溶解到 25ml 的超纯水中,再加入 3.0×10^{-4} mol 谷胱甘肽 (GSH)、C₆H₅O₇Na₃·2H₂O、Na₂TeO₃ 和 2.4×10^{-4} mol 的 NaBH₄,然后在剧烈搅拌下调节 pH = 10.5,且使 Cd²⁺、TeO₃²⁻ 和 GSH 的摩尔比为 5:1:6。当溶液变为淡绿色时,将混合物在 100℃ 下加热回流即可获得 CdTe 量子点。这种在水相中合成量子点的方法简单、快速、高效和方便,且可以在一般环境条件下使用。这种在最佳条件下制备的 CdTe 量子点具有较高的发光量子效率(84%)、粒度分布窄(半峰宽 = 30nm)、小粒径(2.6nm)和低毒性等特点,且在细胞成像和电致化学发光生物传感器中显示出高的灵敏度。过去,人们通常选用一种巯基分子作配体合成准球形纳米晶,但 Li 等^[29]尝试选用两种巯基分子作配体,合成出了具有稳定的强发光性的 CdTe 纳米棒,通过调节反应条件来改变纳米棒的径向比,并且发现不同径向比的 CdTe 纳米棒具有不同的发光特性。Wang 等^[30]开发了新的一步合成法,在水溶液中合成了半胱胺/CdTe 量子点,与以往报道相比,所提出的方法中用 TeO₂ 取代 Te 或 Al₂Te₃ 作为碲源。Yuwen 等^[31]用一种二硫代氧基甲酸盐 (ProDTC) 替代传统使用的硫醇作为新颖的配体合成了 CdTe 纳米晶体。与在水溶液中的传统合成方法相比,由于镉离子和 ProDTC 之间的弱粘结,使得 CdTe 纳米晶在较低的温度下(30—50℃)快速成核和生长。此外,在 ProDTC 的作用下,CdTe 纳米晶在较低的 pH 值下增长加快,而硫醇/CdTe 系统却有一个相反的趋势。这两种不同的生长动力学过程,归因于 ProDTC/Cd 和 Cd/硫醇之间不同的复常数对单体活性具有显著的影响。虽然通过此方法制备的量子点光致发光量子产率较低,但通过进一步的配位体交换产率可以很容易地增加到 50%。Menezes 等^[32]在水介质中利用超声的方法加速碲源的还原过程,几分钟的时间就得到了发光的 CdTe 量子点。这是一种新的、简单而快速的方法。TEM、XRD、吸收光谱和荧光光

谱的研究表明,所得的量子点有一个强大的量子限域,只有一个荧光带。此外,纳米粒子具有单分散性,这一特征与荧光光谱一致。

保证有机配体不脱离并同时提高胶体的稳定性是纳米晶在许多领域的应用前提。Fang 等^[33]首次用二氢硫辛酸作包覆剂在水溶液中合成了高荧光性 CdTe 纳米晶(最大量子产率达 42%),他们系统地研究了不同的实验变量(反应温度、配体与 Cd 的比例、pH 值、Te 与 Cd 的比例、所获得 CdTe 纳米晶的增长速率和光学性质)的影响。他们还将包有 CdTe 纳米晶的二巯基二氢硫辛酸与单巯基配体巯基乙酸和巯基丙酸进行了对比,结果表明包有纳米粒子的二氢硫辛酸有更高的化学和热稳定性,同时也阐明了具有高质量光学性质和良好稳定性 CdTe 纳米晶的生成机理。纳米晶的表面钝化是提高其光致发光效率和稳定性的关键,尽管热注入有机金属方法是获得各种核壳结构的有效方法,但在水相中直接合成的方法更具优势,如生物相容性、水溶性、环境友好性和价格低廉等。Gu 等^[34]报道了一种简单的制备水溶性核壳结构的方法,以 CdTe 为核,CdS 为壳,并与普通的 CdTe 纳米晶进行了对比,发现核壳结构的 CdTe/CdS 的发光效率能达到约 75%,而且其耐辐射和抗氧化性也有所提高。在传统的水相制备巯基包覆的 CdTe 纳米晶的路线中,通常都比较耗时。Zou 等^[35]发明了一种既快又简单的水相合成高质量 CdTe 纳米晶的路线,在常压下用巯基丙酸作包覆剂,在最佳条件下回流 1 h 就能使 CdTe 纳米晶的发光效率达到 50%,增长速率比以往的报道快 100 倍,发射区由红到红外扩展到由绿到红外,同时他们也系统研究了实验条件变化所产生的影响,详细阐述了纳米晶快速增长的机理和高质量的光学性质。

董翠芝等^[36]采用十六烷基三甲基溴化铵 (CTAB)/正己烷/异丁醇/水四元微乳体系,以 KHTe 为碲源,Cd(NO₃)₂·4H₂O 为镉源,在碱性条件以及氮气保护环境下成功制备了 CdTe 纳米颗粒,该方法具有试验装置简单、易操作、可在常温下进行、制备的纳米材料粒径均匀、成核快和生长慢等优点。目前作为水相合成的微乳液法制备的都是单一结构的半导体纳米粒子,由于核壳结构的半导体纳米粒子在光学性能上优于单一结构,因此核壳结构纳米粒子的制备及表面修饰成了研究热点,主要集中在如何提高量子点的量子产率和稳定性方面。

2.3 水热合成法

水热合成方法是一种常用的制备纳米粒子的方法^[37-47]。Zhang 等^[45]在水热加热条件下,快速制备了具有良好分散性和高发光率的 CdTe 纳米晶,大大缩短了制备时间,其发光量子产率超过了 30%,并且制备的 CdTe 纳米晶可直接应用于标记各种细胞和蛋白。Li 等^[46]通过调节前驱体的浓度用热液法合成高发光效率的 CdTe 量子点。利用这种方法在较低温度下合成的量子点,纳米尺寸在 40—80nm 之间,且室温下发光效率可达 27.4%。经过牛血清白蛋白(BSA)修饰的 CdTe 量子点可以制成发光的探针,也可以广泛应用在生物纳米技术上。Zhao 等^[47]选择以巯基配体 *N*-乙酰-L-半胱氨酸作为理想的稳定剂(NAC),成功地合成出高品质的近红外发光量子点。这种方法合成的 CdTe 量子点具有无毒、不易变性、价格低廉、良好的水溶性、较高的荧光量子产率(45%—62%)和高耐光性等优点,所制备的量子点由于其优良的水溶性和生物相容性可用于生物成像。

2.4 溶剂热合成法

溶剂热合成法也是一种常用的制备纳米粒子的方法^[48-50]。Yang 等^[48]以二甲基甲酰胺(DMF)作溶剂, α -巯基甘油作稳定剂,以 NaHTe 作前驱体加入乳酸镉通过溶剂热法合成 CdTe 纳米晶。由此产生的纳米晶体可以分散在氢氧化铵、水和乙醇的混合溶液中,这样可以合成许多其他的物质,如核壳结构的 SiO₂/CdTe 纳米晶微球,可用于光学编码和生物技术。总之,溶剂热合成法是一种简单、快速和应用比较成熟的方法。Wang 等^[51]在油性 CdTe 量子点的表面包覆 CdS 制备了 CdTe@CdS 核壳异质结构,克服了加热过程中 CdTe 量子点团聚的现象,且这种异质结构在室温下最大量子产率达到 92%,通过改变壳的厚度和核的大小,纳米晶的发光颜色在可见光到近红外之间可调,所获得的 CdTe@CdS 量子点可以替代 CdSe 量子点作为理想的发射器,尤其在深红和近红外区替代优势更为明显。

2.5 微波加热生长法

近年来发展起一种快速制备 II-VI 族半导体纳米晶的方法-微波加热生长法。2005 年, Ren 等^[52]报道了用该方法制备 CdTe 纳米晶的过程。他们认为微波和加热两种效应共同促使 CdTe 纳米晶快速生长,且保障了 CdTe 纳米晶有尺寸分布窄和发光量子产率高等优点。He 等^[53-55]对微波加热器的加热方式进行设置,使纳米晶在高温下成核和低温下生长两过程得到有效地控制,制备出了高质量的

CdTe 纳米晶。研究发现 CdTe 纳米粒子呈规则的球形,与空白处有着清晰的界面,表明纳米粒子有很高的结晶度,且制备的 CdTe 纳米晶的发光量子产率约为 68%。同时 He 等对 CdTe 纳米晶的生长条件进行优化,制得的 CdTe 纳米晶的发光量子产率上升到了 82%,并且激发光谱的半峰宽仅有 27nm,表明制备了高质量的 CdTe 纳米晶。Washington 等^[56]通过特殊的微波效应控制纳米材料增长并以此来制备 CdTe 纳米晶。他们首先将 25mmol 硬脂酸镉(CdSA)超声分散在癸烷溶液中,同时将 0.005mol 的碲粉加入到 10ml 的三正辛基膦(TOP)中,在氩气保护下加热到 100℃并反应 24h 制得 TOPTe 溶液。将含有十六烷基胺(HAD)的 TOPTe (使 HAD 和 TOP 等摩尔)和 CdSA 等摩尔混合,使混合物在 220℃、300W 条件下微波加热反应 5s,然后将反应体系直接冷却到室温,并通过标准的再沉淀方法获取纳米晶。高量子效率、椭圆形态和狭窄离散系数的纳米晶在不到 3min 的时间内即可制得,因此该方法具有操作简单、温度较低、溶剂易除、量子点效率高和离散系数狭窄等优点。

Song 等^[57]通过微波辅助的方法合成了高质量、单分散的 CdTe 纳米晶体,并通过控制反应温度,反应时间和前驱体浓度等条件来调节 CdTe 纳米晶的大小。Hayakawa 等^[58]用离子液体通过微波加热的方法制备 CdTe 纳米晶体。离子热合成与微波加热相结合为制备具有高发光性且具有闪锌矿晶体结构的 CdTe 纳米晶体提供了一条快速路径。分析表明,高温离子热条件,能促进成核后的纳米晶体的稳定增长,而微波照射也起着举足轻重的作用,包括纳米晶体前驱体的激活和随后的核形成都与之有关。Dong 等^[59]将水相法和微波加热法相结合,开发出制备 CdTe 量子点的一步法,在研究中,使用长链硫醇(MUA)作表面配体,所制备的量子点被 MUA 包覆。MUA 包覆的 CdTe 量子点具有直径小、稳定性好、高发光和长寿命等优点。特别是与其他配体相比,MUA 与量子点表面之间形成了较厚的配体层,这将有助于提高稳定性和生物分子的共轭。此外,MUA 包覆量子点的方法已成功用于癌细胞成像的设计。

除了上面几种常见的方法外,还有许多其他的胶体化学合成方法,目的都是为满足基础研究或实际应用需要,合成出高质量的半导体纳米晶。Li 等^[60]通过溶胶-凝胶的方法将水溶性 CdTe 纳米晶植入玻璃中制备出高效率光致发光的玻璃,以硫醇

作为稳定剂的 CdTe 纳米晶和氨丙基三甲氧基硅烷在制备过程中很好的结合避免了纳米晶的团聚,且保障了纳米晶表面不受到破坏。所获得的玻璃既具有纳米晶的光学性能又有玻璃的高稳定性,它发射出窄的发射光谱和各种颜色的光,且发光效率达 41%。目前,通过有效控制纳米晶成核和生长过程,已经达到了对 II-VI 族纳米晶尺寸和形态的控制,现在的研究热点已经转移到纳米晶的表面状态和组成方面。由于纳米粒子具有大的比表面积,因此表面成分影响着纳米粒子的组成,且在很大程度上决定了纳米晶的性质,因此对表面结构成分和性质关系的进一步研究成为目前的研究焦点。

3 CdTe 纳米晶的应用

研究人员针对 CdTe 纳米晶的应用做了大量的贡献,主要体现有:在光电器件方面和生物学方面,如在光电器件方面有太阳能电池、传感器、光学开关、薄层晶体管、发光二极管、量子点激光器、红外探测器等;在生物学方面,应用更加广泛,如生物传感、生物成像、生物探针、生物标记、生物分析、生物传递、生物疗法等等。除此之外,在光催化、手性记忆、自组装、电子传递、能量转移和聚合物复合材料等方面也有着广泛的应用。但 CdTe 量子点具有一定的毒性,因此,我们在应用的过程中一定要注意安全。总之,CdTe 量子点纳米晶在许多领域有着良好的发展前景。

3.1 在光电器件方面的应用

3.1.1 太阳能电池

目前,人类正面临着环境不断恶化和能源日渐短缺的严重问题,加强环境保护和开发清洁能源是各国政府高度关注的焦点。因此,近年来有关对太阳能开发和利用的研究进展极为迅速。作为一种重要的光电能量转换器件,太阳能电池^[61]的研究一直受到人们的热切关注。2002 年,美国国家能源实验室 Nozik 和澳大利亚新南威尔士大学 Green 两个小组同时指出:某些半导体量子点在被来自于光谱末端的蓝光或高能紫外线轰击时可释放出两个以上的电子^[62,63]。2004 年,美国新墨西哥州洛斯阿拉莫斯国家实验室的 Klimov 等^[64]首次用实验证明了上述理论。2006 年 Gupta 等^[65]在 CdS/CdTe 太阳能电池不降低效率的情况下,将 CdTe 层的厚度从 2.3 μm 减至 0.7 μm。2009 年 Major 等^[66]对无氧 CdTe/CdS 太阳能电池的结点位置和均一性进行了研究。他们发现 *p-n* 结一般会被遮蔽,导致在大部

分吸收波长范围内的外部量子点效率减弱。对于给定的镉扩散条件下,结点的位置与 CdTe 层的后触点似乎是在一个固定的距离(忽略 CdTe 层的厚度)。这表明,该结点的位置是由镉扩散前的位置决定的。图 1 是他们在研究节点位置时所使用的光束感应电流(OBIC)/外部量子效率(EQE)系统组合装置的示意图。这套装置可测量的波长范围为 400—900 nm,光点分辨率能达到 12.5 μm。此外,Lan 等^[67]对提高多层 CdTe 太阳能电池能量转化进行了研究,Ruland 等^[68]受到构建积木方式的启发和目前 CdTe 的制备及处理技术的支持,用半导体无机纳米晶体(NCS)替代较普遍的分子构建模块,运用静电驱动层层自组装(LBL)沉积技术构建了基于 CdTe 的光电极,得到的阴极是一个级联荧光共振能量转移(FRET)占优势的光敏薄膜,单向输送高能量光子。他们第一次探讨了这种潜在的 FRET 技术在太阳能电池的光转换过程中的应用。通过构建和表征 CdTe 纳米晶彩虹太阳能电池,他们已经证明了梯度多层 TGA@CdTe 的数级级联能量传递的优势,结果与参考系统相比提高效率 25%。Kamat 等^[69]对致敏太阳能电池进行了研究,Brown 等^[70]对控制氢酶-CdTe 组装微晶体混合太阳能产氢工艺进行了探索。

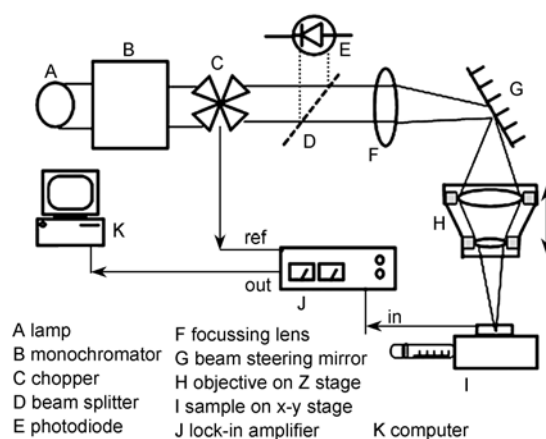


图 1 光束感应电流(OBIC)/外部量子效率(EQE)组合后的示意图^[66]

Fig. 1 Schematic diagram of the combined optical beam induced current (OBIC)/external quantum efficiency (EQE) system^[66]

3.1.2 传感器

Zhang 等^[71]用 pH 感应的 CdTe 量子点作为质子传感器来检测质子流量,此外,用具有量子点标识的色素细胞构建病毒检测器来检测 H9 型禽流感病毒。Cui 等^[72]用 CdTe 量子点作为电化学和荧光标

记开发了多功能免疫传感器,并用来对敏感性蛋白进行检测。这种夹层式传感器的制作是在一个芯片铜锡氧化物上覆盖一个良好有序的纳米金单层,成功开发出一种新型高效光免疫分析系统,同时能检测一系列目标分析物的不同浓度,该分析系统的分析程序如图 2 所示。在导电玻璃片(ITO)上先修饰上单层聚二甲基二烯丙基氯化铵(PDDA)薄膜,然后在此薄膜上再吸附上单层的金纳米粒子(GNP),接下来在 GNP 上面固定上山羊抗体(Ab_1),再修饰上抗原(Ag),最后抗原再与量子点修饰的鼠抗体($QDs-Ab_2$)结合,得到的试样进行电化学和光学阵列分析。该检测的线性范围为 0.1—500ng/ml,而灵敏度可进一步增加至 0.005ng/ml。此传感器具有良好的精度,灵敏度高,稳定性好,重复性好,该法用于实际样品的检测,且与 ELISA 法检测结果一致。Winiarz 等^[73]用 CdTe 量子点来提高光在分子复合材料中的响应时间,增强光谱响应,含有光敏性半导体纳米晶体的光折变聚合物复合材料成为一类重要的材料。尽管光折变聚合物复合材料很有前景,但是仍然存在一些不足,如衍射效率低和响应速度慢等,这些已经限制了材料应用的潜力。通过用 CdTe 替代传统的 CdSe,其响应时间可由 1.05s 减至 171ms。Ma 等^[74]用荧光猝灭多层膜中的 CdTe 量子点来直接检测甲醛气体。功能多层膜层层自组装,沉积在带相反电荷的 CdTe 量子点和 PDDA 复合膜上。甲醛对猝灭多层膜中的荧光 CdTe 量子点非常有效。在优化条件下,量子点的荧光强度随着甲醛浓度在 5—500ppb 范围的增加呈线性下降,对甲醛的检测限为 1ppb。同时甲醛对 CdTe 量子点多层膜的猝灭机理也被详细研究,该方法简便,快速,且具有良好的选择性和灵敏度,可用于气态甲醛的检测。Zhang 等^[75]还成功地通过溶胶-凝胶法将 CdTe 和一种带分子印记的聚合物复合制备成一种复合物传感材料,用来作细胞色素的选择性识别。

指纹识别在现代鉴定犯罪中具有重要的作用,已经有人将 CdTe 量子点成功的引入这一领域^[76,77]。Gao 等^[76]利用 CdTe 量子点与蒙脱土纳米复合实现了指纹识别。这种复合物被手指按压后,在紫外线下会出现明暗相间的条纹,能够清楚地显示出指纹的特征。研究 CdTe 量子点和其他物质(如聚合物、罗丹明 B、酚酞染料等)的荧光共振能量转移^[78-84],可用于离子浓度的测定,如汞离子、钙离子等。除此以外,在 pH 测定、生物传感器和纳米传感器等方面还有许多应用^[85-95]。

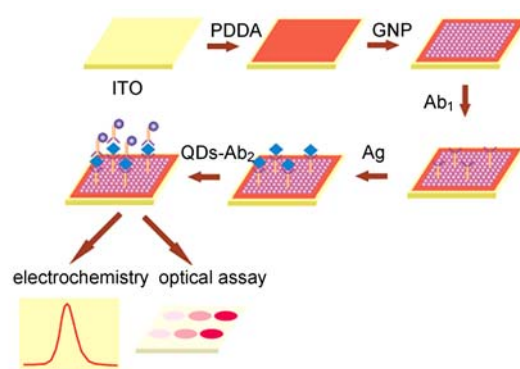


图 2 CdTe 量子点的荧光与电化学免疫测定的分析程序^[72]

Fig. 2 Analytical procedure of fluorescent and electrochemical immunoassay based on CdTe QDs label^[72]

3.1.3 自组装量子点在纳米电子器件中的应用

自组装是指基本结构单元(分子,纳米材料,微米或更大尺度的物质)自发形成有序结构的一种技术。其原理是晶格适配度适中的两种材料,如 Ge/Si, InAs/GaAs 等,在分子束外延(MBE)或金属有机化学气相淀积(MOCVD)的初始阶段是二维平面生长,随着厚度的增加产生应变积累,导致在临界厚度时外延层转变为三维岛状生长以降低系统能量,最终形成了均匀且无位错的量子点^[96]。现在的纳米器件主要包括纵向输运器件和横向输运器件,并且在纳米电子器件方面已经有了新的发展。最近几年,自组装半导体量子点在光学方面已经取得了一定的进展,对其电学性质的研究也有了一定的进步。Wang 等^[97]对 Ag/CdTe 自组装纳米复合材料的光学性质进行了研究。Ag/CdTe 纳米复合材料是带正电的 CdTe 量子点和带负电的银纳米粒子通过静电作用自组装合成具体作用过程见图 3 CdTe 量子点和银纳米粒子分别用带阳离子和阴离子纳米粒子的疏基化合物进行修饰。

结果表明,银纳米粒子和量子点混合比例是一个控制复合材料具有重要应用意义的参数。Ag/CdTe 纳米复合材料可用于发光材料、太阳能电池、传感器和储存设备等。Romăevic 等^[98]对自组装的 CdTe/ZnTe 量子点的近红外光谱学进行研究。Yang 等^[99]通过 CdTe 量子点自组装制成近红外 $Hg_{1-x}Cd_xTe$ 纳米线网。近红外光吸收的纳米线网通过改变其组成,得到 700—1 200nm 的波长范围。 $Hg_{1-x}Cd_xTe$ 纳米线网在 785nm 激光下照射展示出快速的反应和很好的稳定性。不仅克服了颗粒之间电荷传输的缺点,而且还显示出制备过程的简单快

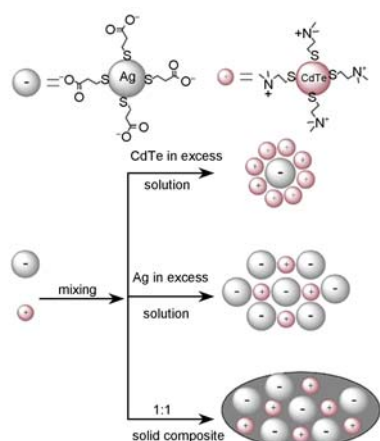


图3 带正电的 CdTe 纳米晶和通过硫醇表面改性得到的带负电的 Ag 纳米粒子之间相互作用的原理示意图^[97]

Fig. 3 Schematic diagram of the principle of the interaction between the positively charged CdTe nanocrystals and negatively charged Ag nanoparticles obtained by modification of the surface with thiol compounds^[97]

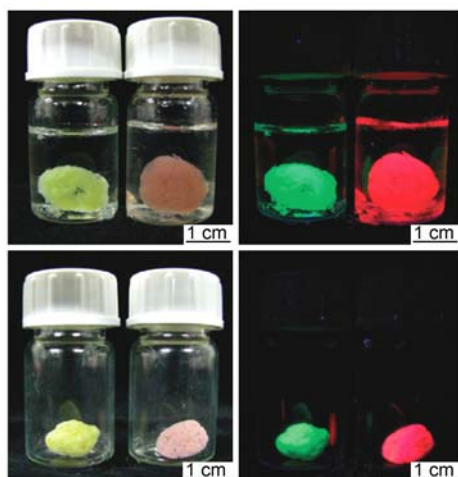


图4 湿的(上方)和干的(下方)三维 CdTe@Cd-TGA 复合纳米结构在日光(左)和紫外灯(右)激发(激发波长 = 365nm)下的典型照片^[103]

Fig. 4 Typical photographs of the wet (upper) and dry (below) 3D CdTe@Cd-TGA complex hybrid nanostructures under day light (left) and under UV lamp excitation ($\lambda_{\text{ex}} = 365 \text{ nm}$) (right)^[103]

捷,在光电学中有很好的应用前景。合成的 $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ 已经广泛应用于近红外光电子设备,如激光、发光二极管、探测器和太阳能光电板等。通过控制自组装量子点可合成一维、二维和三维的纳米结构,具有独特的光学、磁性和电子性质,并体现出纳米粒子合成的新思路,因此可制备一维、二维和三维的自组装量子点纳米结构材料(纳米线,纳米绳

等)^[100-104],其中 Chen 等^[103]通过自组装得到的三维空间结构的 CdTe 材料如图 4 所示。

3.1.4 量子点异质结在光电器件中的应用

量子点异质结是指量子点之间通过一种对另一种的包覆作用而形成纳米尺度的有序组装结构,这种结构能很好地改变表面修饰等性能,提高量子点效率^[105]。异质结在量子点构成的核壳结构中有着广阔的应用,半导体异质结构具有量子效应、迁移率变大、奇异的二度空间等基本特性。半导体异质结发光组件,具有高效率、省电、耐用等优点,广泛用于刹车灯、交通信号灯、户外展示灯等,将来很可能会取代灯泡和日光灯。除此之外,由半导体异质结可制成雷射二极管、双极二极管、高速电子迁移率晶体管、太阳能电池和标准电阻等。异质结的一维和零维的电子行为,将会出现更多新奇的现象和新颖的异质结组件。半导体异质结纳米晶的形状与量子点效率有着密切的关系,且能显著提高量子点效率^[106,107]。

3.2 CdTe 量子点在生物学应用方面的重要进展

在量子点研究早期,人们认为量子点的主要应用将集中在光电方面,甚至认为有可能制成量子计算机。随后对量子点在生物学中的应用进行了尝试,但由于当时量子点制备上的困难、很低的荧光量子产率等原因,研究很难有所突破。因此大部分工作仍集中在研究量子点的基本特性和制备技术方面。随着量子点制备技术的不断改进,量子产率大大提高,逐渐了解了其基本电子结构和理化、光学性质,在 20 世纪 90 年代后期,量子点应用于生物学研究的前景才开始突显,并迅速成为国内外研究的焦点。最近几年的研究证明,量子点在生物学方面的应用取得了突破性的进展,从美好设想正在一步一步变成现实。

3.2.1 CdTe 量子点荧光探针

荧光探针在生物学研究中具有特别的重要性,荧光光谱学与生命科学的交叉研究历史表明:一种或一类重要的新型荧光探针的发现和研制成功都会大大促进生物科学的发展。量子点由于具有宽的激发光谱、窄的发射光谱、可精确调谐地发射波长、可忽略的光漂白等优越的荧光特性,是一类理想的荧光探针。但由于 CdTe 量子点具有未知的毒性,可能会影响量子点在生物学中的应用。CdTe 量子点对人体细胞、蛋白质及活体组织的危害性非常大,特别是未经修饰的 CdTe 量子点对人的危害性会更大^[108-118],因此,怎样解决 CdTe 量子点的毒性是其

能否在生物学中广泛使用的瓶颈。它的出现会给生物科学的研究带来什么,人们有更多的期待。

纳米探针对于探测细胞内的目标作用很大,纳米粒子成为有希望探测靶向药物的工具,因为经过适当的修改,他们能够提供有效载荷到特定组织、细胞或细胞器^[119]。1998年,Alivisatos等^[120]发表了量子点可作为生物探针并且适用于活细胞体系的创新性论文,初步解决了如何将量子点溶于水溶液,以及量子点如何通过表面的活性基团与生物大分子偶联的问题。Alivisatos等报道可以通过静电引力、氢键作用或特异的配体-受体相互作用将生物分子结合在量子点的表面。他们采用两种不同发光的量子点标记 3T₃ 小鼠的纤维细胞,即将发射红色荧光的量子点成功地标记在 F2 肌动蛋白丝上,而发射绿光的量子点与尿素和乙酸结合,这样的量子点与细胞核具有高亲和力,并且可以同时观察到红色和绿色的荧光。CdTe 量子点在检测器中也有着广泛的应用,如用 CdTe 量子点检测葡萄糖^[121,122],这种血糖检测系统不仅简单,灵敏,可靠,检测灵敏度高,具有通用性和可移植性,高通量,低费用,而且也适合实际应用。

另外,可用 CdTe 量子点作对温度或浓度敏感的光学开关^[123,124],当温度或浓度超过或低于一定的值时,系统自动控制。CdTe 量子点还可以检测物质的浓度^[125-127],具有高效、快速和灵敏等特点。如可以准确检测铜离子溶液中氰离子的浓度、棉籽油中棉酚的浓度,可以避免人中毒。Li等^[128]合成了荧光性的 CdTe 量子点和纳米棒,并研究了他们对二价金属离子如锌、钙、镁、锰、镍和钴离子的荧光反应效果,荧光的变化趋势与 CdTe 量子点和纳米棒的荧光变化相似。锌离子增强了光致发光,而锰、镍和钴离子使光致发光猝灭。关于 CdTe 量子点对发光二价金属离子的影响,可以说是符合 Langmuir 型结合模式或 Stern-Volmer 型方程。CdTe 纳米棒比量子点对金属离子更为敏感,两者的增强机制是不同的,CdTe 量子点和纳米棒都可用作选择性离子探针和荧光传感器的开发。Dimitrov等^[129]用 CdTe 量子点对光频声子动力学进行探测,研究出飞秒探针。Wang等^[130]用 CdTe 纳米晶作为荧光探针检测溶液中三磷酸腺苷,叶酸和 L-半胱氨酸。Wang等^[131]用对 pH 敏感的 CdTe 量子点探针药物中的巯基丙酰甘氨酸的含量进行了测定。Sun等^[132]运用 CdTe 探针实现了对有机磷农药的抑菌性能的监测。在他们的研究中,主要是通过酶和 CdTe 的层层自组装

制备了荧光探针。首先用 γ -氨丙基三乙氧基硅烷 (APES) 使石英片硅烷化,然后将 CdTe、壳聚糖 (CS)、乙酰胆碱酯酶 (AChE) 交替的固定到石英片上形成了多层复合膜,具体过程如图 5 所示。

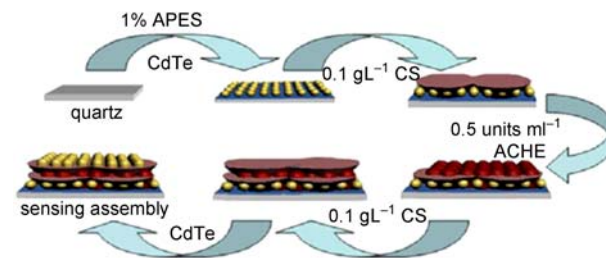


图 5 自组装多层的示意图^[132]

Fig. 5 Schematic diagram of self-assembly multilayers^[132]

除此之外,探针还广泛应用在其他方面^[133-140],如生物基因标记,蛋白质标记及细胞内葡萄糖的检测等。

3.2.2 多色编码技术(DNA)

Li等^[141]通过在 SiO₂ 胶体晶体 (SCCBs) 上层自组装半导体量子点的方法开发了一类新型的用于光学编码和荧光增强的微载体,层层自组装过程如图 6 所示。

通过将 SCCBs 按聚丙烯胺盐酸盐 (PAH), 聚苯乙烯磺酸钠 (PSS)、聚丙烯胺盐酸盐的顺序依次浸泡后吸附不同大小和不同层次的量子点 CdTe 的循

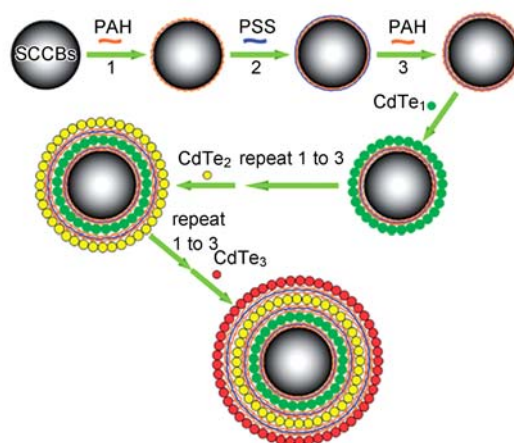


图 6 形成包覆量子点的 SiO₂ 胶体晶体珠的层层自组装过程示意图,把不同尺寸和不同层次的量子点吸附到 SiO₂ 胶体晶体珠上,得到了不同的单元代码组^[141]

Fig. 6 Schematic illustration of the LbL process forming the QD-coated SCCBs. By deposition of different-sized and different-layers of QDs onto SCCBs, different unit codes can be obtained^[141]

环过程得到了编码载体,从而对波长和强度进行编码。量子点的独特性能,非常适合多路光学编码,这样会产生大量的代码。该 SCCBs 具有高孔隙度和高比表面积,它可以提供更强的检测信号,从而检测灵敏度高。DNA 杂交研究表明,这种微载体(6.7pmol/L)的检测限远低于玻璃珠(890pmol/L)。综合以上结果,设计的光学编码微载体可成功应用于高通量生物分子检测和多路复用。Alivisatos 等^[120]还开发了一类新型的微载体,设计的光学编码编码用在癌细胞检测方面,可以减少病人的痛苦。除可以用于癌细胞的检测,还可以用于药物的功能化。Niu 等^[142]实现了用一种超灵敏荧光检测 DNA 的方法即检测切口内切酶(NEase),并根据回收目标定位 CdTe 量子点。此方法表明目标 DNA 导致数百个 DNA 连接的断裂,使检测灵敏度提高了近3个数量级。这种方法适用于随时检测特定的 DNA 序列,也可用于多组分的检测。Hu 等^[143]用电化学发光的 CdTe 量子点作标记,在金箔纳米多孔电极中分析高灵敏的 DNA。此外,CdTe 量子点在 DNA 中其他方面的用途也是非常的可观^[144—147]。

量子点在生物芯片研究中同样大有作为。如在现有的研究蛋白质与蛋白质相互作用的蛋白质芯片应用中,尽管芯片上有“海量”的蛋白质,但由于受目前荧光探针性能的限制,一次通常只能将一种(或很少几种)标记了荧光探针的蛋白质与芯片作用,并进行检测。要研究多个蛋白质就只能多次重复上述操作,因此,这种芯片只是“单高通量”的。如果在应用中引入了量子点则不同,可以将欲研究的各种蛋白质用一系列光谱编码小球标记,更重要的是可以用同一波长的光激发,从而可以同时检测所有标记的蛋白质与芯片上的蛋白质之间的相互作用,与现有方法相比,大大提高效率。因此可以预言光谱编码技术在蛋白质芯片上的应用可产生“双高通量”分析检测的结果,对基因组学和蛋白质组学的研究十分有用。同样的原理也可应用于药物筛选,达到双高通量药物筛选。但是目前研究由于受实验重复性、准确性、可操作性等因素的影响,该技术还没有能进入大面积适用阶段,还有很多深入的问题有待解决。但我们相信,在不久的将来,在多色编码技术方面一定会有更大的突破,它将展示量子点最为耀眼的光芒。

3.2.3 活体研究

将量子点通过适当的包覆,实现量子点的生物相容性^[27,148,149],是量子点进行生物活体研究的一

个必要条件。Dubertret 等^[150]用磷脂嵌段共聚物囊泡包覆量子点成功地解决了量子点的生物相容性问题。胚胎对生物活性与毒性等环境因素非常敏感,任何环境影响都会对胚胎产生显性特征变化。他们选择了一种比较容易得到的名叫非洲爪蟾(Xenopus)的胚胎作实验。将量子点—囊泡注入到单个的早期胚胎内,观察胚胎发育过程。发现当量子点注入到双细胞胚胎中的一个细胞时,量子点自动限制在该注入细胞的子代中。在被注入量子点的细胞的子代胚胎发生分裂的发展过程中量子点仍类似地限制在注入细胞的子代中。实验证明这种量子点胶囊几乎不存在毒性,胚胎能正常发育。而且证明量子点可以跟踪观察细胞的世系关系。2007 年 He 等^[151]用微波合成法制备水相分散的具有优良光稳定性和生物相容性的 CdTe/CdS/ZnS 核壳结构量子点,这种方法合成的量子点对荧光探针在生物和医疗领域中的应用有着广阔的前景。核壳结构的量子点不仅能够提高对光的稳定性和化学性能^[106,152—156],而且水相合成的近红外核壳结构的量子点在生物医学荧光方面具有超灵敏和在生物体内成像的应用^[155,156]。

CdTe 量子点和其他量子点组合成的核壳结构具有很好的生物相容性^[151,157],如 HeLa 细胞可以通过核壳结构的量子点进行标记,且可以细胞成像^[149,158],解决了宫颈癌难以观察的难题,且这种探针无毒,对人的伤害较小,更受科学家和医学专家的关注。2009 年 Zhou 等^[159]通过简单的表面引发枝状聚合来合成 CdTe 量子点,增加了量子点的生物相容性和生物稳定性,合成的 CdTe@HPGs(超支化聚甘油)显示出强的荧光性和良好的水溶性,并能结合生物分子(如氨基酸)与它们的多羟基反应。细胞毒性测试表明,CdTe@HPGs 的毒性比在人类肺癌细胞原始的量子点毒性小得多,且聚甘油的支化度越大,CdTe@HPGs 的毒性越小。Tang 等^[160]研究了量子点对麻醉大鼠的海马齿状回区的突触传递和可塑性影响。

2010 年 Zhao 等^[138]合成具有生物相容性和能够用细胞标记并用 β -环糊精修饰的量子点探针。他们用一种简单的超声化学法制备 3 个 β 型的 CD-L-精氨酸涂覆量子点的荧光生物探针。这些量子点探测 ECV-304 细胞、SH-SY5Y 细胞和 Hela 细胞时显示了很低的毒性。 β -CD-L-Arg/CdSe/ZnSe 在 ECV-304 细胞中可用于细胞质的定位,表明涂有 β -CD-L-精氨酸的量子点可以作为一个潜在的生物探

针标记分子。发展特异性和选择性的细胞和生物分子标记,是量子点用于生物研究的一个重大挑战。Alivisatos 等^[120]第一次用量子点探针标记细胞内特殊目标肌动蛋白,但标记信号相对较弱,探针非特异的与核膜粘连。Nie 等^[161]研究了量子点与铁转移蛋白结合,通过内吞进入培养细胞内,也同样是没有任何特异性的生物标记,解决了许多医学难题,如 CdTe 量子点用在 DNA 测序上^[162],他们将不同数量、不同荧光特征的半导体纳米粒子嵌入高分子微球中,从而形成可标记到生物大分子上的微球。他们在模型实验中利用这些微球在混和的 DNA 试样中进行检测,实验证实了半导体纳米粒子作为探针用于检测 DNA 遗传序列具有可行性,从而解决了确定 DNA 分子结构顺序的问题。

Yang 等^[163]采用微流控辅助合成多功能的聚己内酯:加入 CdTe 量子点、纳米磁性 Fe_3O_4 和抗癌药物三苯氧胺合成聚己内酯(PCL)微胶囊。这种药物制备是利用微乳化方法,将磁靶向、荧光成像和药物控制释放溶合到一起作为药物输送系统,并且这种方法有很强的实用性,可用于大规模的合成。CdTe 量子点已经成功的用来标记蛋白质^[164—170]。牛血清白蛋白和 CdTe 量子点成功结合,通过研究量子点与蛋白质相互作用获得了毛细管电泳迁移率变动分析^[171]结果。在牛血清白蛋白中由于存在量子点而使荧光发射强度提高。荧光研究揭示了正偏差行为是因为存在着静态和动态共同的猝灭机制,这一点可由 Stern-Volmer 方程来解释^[172]。

随着科学的迅速发展,高发光效率水相量子点作为检测细胞成像的荧光探针^[173,174],且经过修饰的 CdTe 量子点能提高细胞成像的亮度^[175,176]。虽然量子点成像技术已经得到了广泛的应用^[177—180],但量子点在全身成像方面成功的实验还很少,最主要的原因可能是量子点在动物和人体内潜在的毒性,解决这个难题是活体成像技术达到顶峰的标志。细胞成像技术特别是无侵害的生物成像技术的应用,可以很容易地检测到细胞内外病变部位。用纳米粒子作工具,进行靶向给药,可以实现无侵害成像^[119]。Dong 等^[181]用 CdTe 量子点作为探针来检测人类前列腺癌细胞。他们采用左旋谷胱甘肽(GSH)修饰 CdTe 量子点制备荧光探针标记羊对鼠的 IgG 和鼠对人的前列腺特异性抗原(PSA),结果表明量子点能成功地标记前列腺癌细胞,还能很好地成像,成像的效果如图 7 所示,且 GSH 修饰的 CdTe 量子点没有毒性,对细胞没有损伤。Tian

等^[182]同样用 GSH 和巯基乙酸修饰的 CdTe 量子点合成可控的细胞成像技术。Juzenas 等^[183]用量子点对癌症的光动力学治疗和放射治疗。这种治疗方式可以提供高精密度的电离辐射,减少毒害周围组织,但它只适用治疗浅表肿瘤,内脏肿瘤的治疗就需要电离辐射(X 射线和 γ 射线)的高穿透性。除此之外,CdTe 量子点对肿瘤细胞成像还有其他的方法,如 Yong 等^[184]采用环(精氨酸-甘氨酸-天冬氨酸-D-苯丙氨酸-半胱氨酸)(cRGP)肽共轭近红外的 CdTe/ZnSe 核壳结构量子点和 Wu 等^[185]用半胱氨酸修饰的 CdTe 量子点可以很容易地结合于细胞质膜,然后进入癌细胞,在最初的 6—12h,减少癌细胞黏附,而代谢活动降低,24h 后,对癌细胞的代谢活动明显降低。

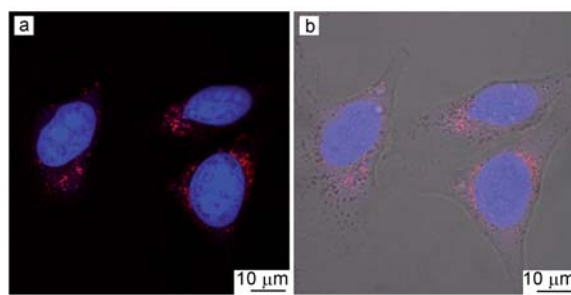


图 7 用包有红色 CdTe/CdS/ZnS 量子点的巯基十一烷酸培养的 HeLa 细胞的共焦发射(a)和明视场(b)图像,粒子主要堆积在细胞核(用荧光染料 DRAQ 5 染成蓝色)周围^[181]

Fig. 7 Confocal emission (a) and bright field (b) images of HeLa cells incubated with mercaptoundecanoic acid capped CdTe/CdS/ZnS quantum dots (red). The particles are observed to accumulate mainly around nuclei (stained with DRAQ 5, blue)^[181]

Zhou 等^[186]利用带负电荷的 MPA 修饰的 CdTe 量子点来提高目标肿瘤细胞对药物的摄取,生物标记物效率和癌症的治疗。评价结果表明 MPA-CdTe 量子点能有效地促进抗癌药物柔红霉素与白血病细胞相互作用和癌细胞中生物标记效率(DNR)。因此,该研究提供了一个可同时细胞抑制和癌症细胞成像的新方法。2010 年,Chin 等^[187]采用双量子点更好地标记生物成像。用 SiO_2 , TiO_2 包被 CdTe 量子点,在生物免疫、生物成像、农药方面的生物探针上有很好的应用^[188—193],用 CdTe 量子点修饰 Fe_3O_4 磁性纳米晶或纳米线,可以用于人 IgG 的免疫测定^[194]和磁共振成像,选择性磁分离,制造纳米磁性的光学器件^[195]。Jańczewski 等^[196]用 CdTe 量子点

与多种聚合物进行组装,然后用于人乳腺癌细胞和鼠的神经胶质瘤的成像应用,同时也能用于其他细胞的应用及发光器件、生物诊断、生物分析、光子学和光电子学等^[197-205]。

3.2.4 免疫检测

CdTe 量子点可以很好地标记物质,因此它在免疫检测方面有着广泛的应用^[190,206-209]。Chen 等^[210]以 CdTe 量子点功能化 SiO₂ 纳米球作为标记物用于潜伏在膜蛋白 1 (LMP-1) 内的 EB 病毒的检测。对于 LMP-1 检测的校准范围在 0.001—10 ng/ml,相关系数 0.9897,最低可检测 0.001 ng/ml。方便的功能化,良好的单分散性和尺寸均一性,使得量子点包覆的 SiO₂ 纳米球非常适用于免疫标记和蛋白的痕量分析,这种标记物的制备过程如图 8 所示。首先通过氨丙基-3-乙氧基甲硅烷 (APTS)/1-乙基-3-(3-二甲基氨基丙基) 碳酰二亚胺盐酸盐 (EDC) 的电化学作用先将 CdTe 固定到二氧化硅微球上,然后通过 *N*-羟基丁二酰亚胺 (NHS)/EDC 的作用将二级 LMP-1 抗体 (Ab2) 固定到量子点上,然后用于对 LMP-1 抗体 (Ab1) 的检测和分析。该方法简单,选择性和重现性好,还可用于研究蛋白质与蛋白质、多肽与蛋白质及蛋白质与 DNA 的相互作用。

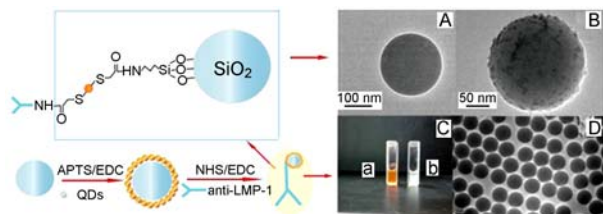


图 8 Si/QD/Ab2 标记物的制备过程示意图。合成 SiO₂ 纳米球在包覆 CdTe 量子点前 (A) 后 (D) 的 TEM 图, (C) 显示了在包覆有量子点并结合了二级抗体 (Ab2) 的 SiO₂ 纳米微球与 LMP-1 抗体 (Ab1) 结合前 (a) 后 (b) 的量子点的颜色变化^[210]

Fig. 8 Schematic drawing of the preparation of Si/QD/Ab2 labels. TEM images of silica nanospheres synthesized using the improved "seed-growth" route (A and D) before and (B) after coating with CdTe QDs. (C) shows the color change of QDs coated silica nanosphere before (a) and after (b) coupled with Ab1^[210]

Goldman 等^[211]将 CdSe/ZnS 核壳层结构的量子点与抗体结合,用于荧光免疫分析。他们首先将共轭蛋白通过静电作用结合到量子点上,然后再与抗体相连接,通过改变反应物的浓度可改变量子点连接抗体的数目,通过亲和色谱可将键合与未键合

的分子分离。使用这种探针,他们成功地对一种蛋白质毒素 (葡萄球菌产生的毒素 B) 和一种小分子 (2,4,6-三硝基甲苯) 进行了荧光免疫分析,灵敏度非常高。后来,他们又进一步发展了此技术,把量子点与蛋白偶联物进一步生物素化,并将其用于免疫层析检测。实验测得葡萄球菌产生的毒素 B 的检测限为 10 ng/ml。Ma 等^[212]用多色量子点编码微球用于生物分子的检测。多色量子点编码微球通过层层组装方式制备。通过静电作用以直径 3 μm 的聚苯乙烯微球作模板沉积不同尺寸的 CdTe 量子点于聚电解质多层膜上,然后制备不同的抗体,人抗体的 IgG 和兔的 IgG 的生物功能多色微球。人抗体的 IgG 和兔的 IgG 可以用于检测靶抗原的荧光免疫分析,还可用在新型的微流体芯片设备上^[213,214],这种方法避免了复杂的化学反应,而且很容易控制量子点的生成和微球组成。

3.2.5 活体深层组织成像

活体深层组织成像具有一些新的难点,例如,一般激发和发射光很难透过组织,背景自身荧光的干扰及光在体内组织上的散射,这些都使得活体深层组织成像技术的灵敏度很低。目前为了解决这方面的问题,主要有以下两个策略被采纳。

3.2.5.1 多光子显微镜技术

双光子技术已在生物分子探测、医学诊断等领域被广泛研究。目前的研究主要是针对荧光分子或原子。在激光照射下,基态荧光分子或原子同时吸收两个光子而成激发态,这就是双光子激发过程。比如对 NADH 酶,在单光子激发情形下,需在 350 nm 的光激发下产生 450 nm 的荧光。而在双光子激发情形下,可采用温和的红外或近红外光,如 700 nm 的激光来激发得到 450 nm 的荧光。最近, Larson 等^[215]研究了量子点的双光子激发特性,并将其用于体内组织的多光子成像技术。该技术的特点是: (1) 具有高空间局域性和高分辨率; (2) 双光子荧光远离激发波长,避免了激发光对荧光探测的影响,能实现暗场成像,并且瑞利散射产生的背景噪声小,图像对比度高; (3) 可用红外或近红外激光作光源,红外光在生物组织中的穿透力强,能对生物组织的深层进行观察成像。

3.2.5.2 发展红外探针

发展红外区发光的量子点作为发光探针无疑是解决活体深层组织成像的最佳方法之一。并且由于可见光最多只能穿透毫米级厚度的组织,而红外光则可穿透厘米级厚度的组织,因此将在红外区发光

量子点用于标记,可以通过成像检测的方法来分析研究组织内部的情况,达到诊断目的。这方面的材料制备早已引起人们的关注,并做了不少工作,但很长时间以来,在生物方面的应用还没有很突出的工作。Tsay 等^[216]制备了红外探针 CdHgTe/ZnS 核壳材料,并用磷脂囊泡进行包覆。他们用这种材料成功地标记了活的 P815 肥大细胞。这是科学工作者迈出的重要一步,由于围绕 CdSe/ZnS 材料的相关生物偶联等技术已比较成熟,这类红外探针材料在生物学方面的应用将会发展较快。Rogalski 等^[2]对红外光电探测器的现状和前景进行了综述。

3.3 CdTe 量子点在其他方面的应用

CdTe 量子点除了在光电器件、生物学等方面的用途很广外,在其他方面也有着广阔的应用^[217—223]。如将 CdTe 量子点和聚合物(如聚苯胺、聚酰胺、聚苯乙烯等)做成发光纳米球复合材料。Nakashima 等^[224]用 CdTe 量子点作光敏剂,催化丙烯酸单体的聚合,还可以用于溶液的离子聚合,也可以将 CdTe 量子点和聚合物纺成丝^[225]。CdTe 量子点在液晶上也有很好的发展,如提高向列液晶的响应,扩展其在电子领域潜在的应用,这些材料在液晶显示屏的使用方面非常重要。虽然不同的显示技术使用不同的液晶材料和不同的切换模式,但每个像素的 ON 和 OFF 状态始终依靠液晶材料产生取向方向的不断变化。Kinkead 等^[226]将 CdSe 和 CdTe 量子点加到向列液晶中合成具有光电学性能的液晶混合物,然后加到聚合物中合成液晶聚合物,该材料可能用于液晶屏幕和液晶器件等。Zrazhevskiy 等^[227]综述了 CdTe 量子点在医药上的广泛应用,如疾病的诊断、生物成像、靶向给药等,部分量子点已经在临床开始应用。还可以用 CdTe 量子点的核壳结构对铜离子的灵敏性、选择性和近红外荧光性进行探测^[228],这样将会成功的解决溶液中铜离子的浓度的控制,减少对人体的危害。此外,量子点还有许多应用需要我们去开发探索。

4 结论与展望

随着纳米科技的高速发展和对新能源材料的迫切需要,CdTe 纳米晶的研究将受到越来越多的重视。目前,已通过各种不同方法制备出了不同形貌、不同尺寸及粒度分布的 CdTe 纳米晶。然而不同的方法都有其缺陷:高温有机液相法使用的是高沸点有机溶剂毒性大,价格高,反应要求无水和惰性气体保护,实验条件苛刻;低温水溶液法制备的产物虽水

溶性较好,耗能少,操作简单,但产物光学性能较差;溶剂热和水热合成反应简单,原料价格低廉,操作方便,但产物的尺寸和形貌不易控制,团聚严重;辐射化学法能较好控制晶体的成核及生长速率,但不易得到形貌优异的产品。所以,在温和的条件下制备出形貌和尺寸可控的 CdTe 纳米晶,有效控制 CdTe 纳米晶的生长位置和方向,实现材料的有序生长,为半导体器件加工提高优质材料仍是一个值得追求的目标。通过自组装技术可以制备尺寸可控,形貌独特,性能优异,具有一定结构的 CdTe 纳米材料,进而实现 CdTe 半导体纳米器件的研制,具有重要的科学意义及研究价值,是今后研究的热门方向。CdTe 纳米晶不但已经实现了其在太阳能电池、生物传感器、探针、生物医学影像、生物标记编码分析等诸多领域的应用,而且将会使这些领域中的应用继续深化和延伸,同时还会开发出新的应用领域。

参 考 文 献

- [1] Azzazy H M E, Mansour M M H, Kazmierczak S. C. *Clinical Biochemistry*, 2007, 40: 917—927
- [2] Martyniuk P, Rogalski A. *Progress in Quantum Electronics*, 2008, 32: 89—120
- [3] Huo Q. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 2007, 59: 1—10
- [4] 邢滨(Xing B), 李万万(Li W W), 窦红静(Dou H J), 孙康(Sun K). *高等学校化学学报(Chem. J. Chin. Univ.)*, 2008, 29: 230—234
- [5] Peng Z A, Peng X G. *J. Am. Chem. Soc.*, 2001, 123: 183—184
- [6] Rogach A L, Kornowski A, Gao M Y, Eychmüller A, Weller H. *J. Phys. Chem. B*, 1999, 103: 3065—3069
- [7] Rogach A, Kershaw S, Burt M, Harrison M, Kornowski A, Eychmüller A, Weller H. *Adv. Mater.*, 1999, 11: 552—555
- [8] Gaponik N, Talapin D V, Rogach A, Hoppe K, Shevchenko E V, Kornowski A, Eychmüller A, Weller H. *J. Phys. Chem. B*, 2002, 106: 7177—7185
- [9] Yong K T, Law W C, Roy I, Jing Z, Huang H J, Swihart M T, Prasad P N. *J. Biophotonics*, 2011, 4: 9—20
- [10] Rogach A, Franzl T, Klar T A, Feldmann J, Gaponik N, Lesnyak V, Shavel A, Eychmüller A, Rakovich Y P, Donegan J F. *J. Phys. Chem. C*, 2007, 111: 14628—14637
- [11] Chen Q F, Wang W X, Ge Y X, Li M Y, Xu S K, Zhang X J. *Chin. J. Anal. Chem.*, 2007, 35: 135—138
- [12] Zhang Q, Ding J, Shen Y L, Chen D P, Zhou Q L, Chen Q X, He Z W, Qiu J R. *Journal of Alloys and Compounds*, 2010, 508: L13—L15
- [13] Deng D W, Qin Y B, Yang X, Yu J S, Pan Y. *Journal of Crystal Growth*, 2006, 296: 141—149
- [14] Drost C S, Sgobba V, Guldi D M. *J. Phys. Chem. C*, 2007,

- 111: 9694—9703
- [15] Wang Q, Kuo Y C, Wang Y W, Shin G, Ruengruglikit C, Huang Q R. *J. Phys. Chem. B*, 2006, 110: 16860—16866
- [16] Zhao K, Li J, Wang H Z, Zhuang J Q, Yang W S. *J. Phys. Chem. C*, 2007, 111: 5618—5621
- [17] Priyam A, Ghosh S, Bhattachary S C, Saha A. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2009, 333: 195—201
- [18] Wuister S F, Swart I, van Driel F, Hickey S G, de Donegá C M. *Nano Lett.*, 2003, 3: 503—507
- [19] Li Y L, Jing L H, Qiao R R, Gao M Y. *Chem. Commun.*, 2011, 47: 9293—9311
- [20] Gaponik N, Rogach A L. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2010, 12: 8685—8693
- [21] Dubavik A, Lesnyak V, Thiessen W, Gaponik N, Wolff T, Eychemüller A. *J. Phys. Chem. C*, 2009, 113: 4748—4750
- [22] Zheng R B, Guo S J, Dong S J. *Inorg. Chem.*, 2007, 46: 6920—6923
- [23] Yu Y, Lai Y, Zheng X L, Wu J Z, Long Z Y, Liang C S. *Spectrochimica Acta Part A*, 2007, 68: 1356—1361
- [24] Liu Y F, Yu J S. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2009, 333: 690—698
- [25] Guo J, Yang W L, Wang C C. *J. Phys. Chem. B*, 2005, 109: 17467—17473
- [26] Bao H F, Wang E K, Dong S J. *Small*, 2006, 2: 476—480
- [27] Qian H, Dong C, Weng J, Ren J. *Small*, 2: 747—751
- [28] Sheng Z H, Han H Y, Hu X F, Chi C. *Dalton Trans.*, 2010, 39: 7017—7020
- [29] Li J, Hong X, Liu Y. *Adv. Mater.*, 2005, 17: 163—166
- [30] Wang R F, Wang Y L, Feng Q L, Zhou L Y, Gong F Z, Lan Y W. *Materials Letters*, 2012, 66: 261—263
- [31] Yuwen L H, Lu H T, He Y, Chen L Q, Hu M, Bao B Q, Boey F, Zhang H, Wang L H. *J. Mater. Chem.*, 2010, 20: 2788—2793
- [32] Menezes F D, Galembeck A, Alves S. *Junior Ultrasonics Sonochemistry*, 2011, 18: 1008—1011
- [33] Fang Z, Liu L, Xu L L, Yin X G, Zhong X H. *Nanotechnology*, 2008, 19: 235603—235603
- [34] Gu Z Y, Zou L, Fang Z, Zhu W H, Zhong X H. *Nanotechnology*, 2008, 19: 135604—135604
- [35] Zou L, Gu Z Y, Zhang N, Zhang Y L, Fang Z, Zhu W H, Zhong X H. *J. Mater. Chem.*, 2008, 18: 2807—2815
- [36] 董翠芝 (Dong C Z), 张丽芳 (Zhang L F), 崔志敏 (Cui Z M), 刘丽妹 (Liu L M), 张庆军 (Zhang Q J). *山东陶瓷 (Shandong Ceramics)*, 2010, 33(1): 8—11
- [37] Yang Q, Tang K B, Wang C R, Qian Y T, Zhang S Y. *J. Phys. Chem. B*, 2006, 106: 9227—9230
- [38] Bae Y, Myung N, Bard A J. *Nano Lett.*, 2004, 4: 1153—1161
- [39] Yu W W, Qu L H, Guo W Z, Peng X G. *Chem. Mater.*, 2003, 15: 2854—2860
- [40] Chin P T K, de Donegá C M, Bavel V S S, Meskers S C J, Sommerdijk N A J M, Janssen R A J. *J. Am. Chem. Soc.*, 2007, 129: 14880—14886
- [41] Yang W H, Li W W, Dou H J, Sun K. *Materials Letters*, 2008, 62: 2564—2566
- [42] Wuister S F, van Driel F, Meijerink A. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2003, 5: 1253—1258
- [43] Lobo A, Borchert H, Talapin D V, Weller H, Möller T. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, 2006, 286: 1—7
- [44] Peng Q, Dong Y J, Deng Z X, Li Y D. *Inorg. Chem.*, 2002, 41: 5249—5254
- [45] Zhang H, Wang L P, Xiong H M, Hu L H, Yang B, Li W. *Adv. Mater.*, 2003, 15: 1712—1715
- [46] Li M Y, Ge Y X, Chen Q F, Xu S K, Wang N Z, Zhang X J. *Talanta*, 2007, 72: 89—94
- [47] Zhao D, He Z K, Chan W H, Choi M M F. *J. Phys. Chem. C*, 2009, 113: 1293—1300
- [48] Yang Z, Li L, Sun Z H, Ming T, Li G S, Wang J F, Yu J C. *J. Mater. Chem.*, 2009, 19: 7002—7010
- [49] Shen H B, Wang H Z, Chen X, Niu J Z, Xu W W, Li X M, Jiang X D, Du Z L, Li L S. *Chem. Mater.*, 2010, 22: 4756—4761
- [50] Dukes A D, McBride J R, Rosenthal S J. *Chem. Mater.*, 2010, 22: 6402—6408
- [51] Wang J, Long Y T, Zhang Y L, Zhong X H, Zhu L Y. *ChemPhysChem*, 2009, 10: 680—685
- [52] Li L, Qian H, Ren J. *Chem. Commun.*, 2005, 4: 528—530
- [53] He Y, Lu H T, Sai L M, Lai W Y, Fan Q L, Wang L H, Huang W. *J. Phys. Chem. B*, 2006, 110: 13352—13356
- [54] He Y, Lu H T, Sai L M, Lai W Y, Fan Q L, Wang L H, Huang W. *J. Phys. Chem. B*, 2006, 110: 13370—13374
- [55] He Y, Sai L M, Lu M, Lu H T, Lai W Y, Fan Q L, Wang L H, Huang W. *Chem. Mater.*, 2007, 19: 359—365
- [56] Washington A L, Strouse G F. *J. Am. Chem. Soc.*, 2008, 130: 8916—8922
- [57] Song Q, Ai X, Topuria T, Rice P M, Alharbi F H, Bagabas A, Bahatta M, Bass J D, Kim H C, Scottand J C, Miller R D. *Chem. Commun.*, 2010, 46: 4971—4973
- [58] Hayakawa Y, Nonoguchi Y, Wu H P, Diau E W, Nakashima T, Kawai T. *J. Mater. Chem.*, 2011, 21: 8849—8853
- [59] Dong C Q, Ren J C. *Luminescence*, 2011, doi: 10.1002/bio.1330
- [60] Li C L, Murase N. *Langmuir*, 2004, 20(1): 1—4
- [61] Yang Z, Chang H T. *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 2010, 94: 2046—2051
- [62] Nozik A J. *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*, 2002, 14: 115—120
- [63] Trupke T, Green M A, Würfel P. *J. Appl. Phys.*, 2002, 92(3): 1668—1674
- [64] Sehallar R D, Klimov V J. *Phys. Rev. Lett.*, 2004, 92(18): 6601—6607
- [65] Gupta A, Parikh V, Compaan A D. *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 2006, 90: 2263—2271
- [66] Major J D, Durose K. *Thin Solid Films*, 2009, 517: 2419—2422

- [67] Lan G Y, Yang Z, Lin Y W, Lin Z H, Liao H Y, Chang H T. *J. Mater. Chem.*, 2009, 19: 2349—2355
- [68] Ruland A, Christian S D, Sgobba V, Guldi D M. *Adv. Mater.*, 2011, 23: 4573—4577
- [69] Bang J H, Kamat P V. *ACS Nano*, 2009, 3(6): 1467—1476
- [70] Brown K A, Dayal S, Ai X, Rumbles G, King P W. *J. Am. Chem. Soc.*, 2010, 132: 9672—9680
- [71] Zhang Y, Deng Z T, Yue J C, Tang F Q, Wei Q. *Analytical Biochemistry*, 2007, 364: 122—127
- [72] Cui R J, Pan H C, Zhu J J, Chen H Y. *Anal. Chem.*, 2007, 79: 8494—8501
- [73] Winiarz J G. *J. Phys. Chem. C*, 2007, 111: 1904—1911
- [74] Ma Q, Cui H L, Su X G. *Biosensors and Bioelectronics*, 2009, 25: 839—844
- [75] Zhang W, He X W, Chen Y, Li W Y, Zhang Y K. *Biosensors and Bioelectronics*, 2011, 26: 2553—2558
- [76] Gao F, Lv C F, Han J X, Li X Y, Zhang J, Chen C, Li Q, Sun X F, Zheng J C, Bao L R, Li X. *J. Phys. Chem. C*, 2011, doi: 10.1021/jp205021j
- [77] Liu J J, Shi Z X, Yu Y C, Yang R Q, Zuo S L. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2010, 342: 278—282
- [78] Koole R, Liljeroth P, de Donegú C M, Vanmaekelbergh D, Meijerink A. *J. Am. Chem. Soc.*, 2006, 128: 10436—10441
- [79] Mayilo S, Hilhorst J, Susha A S, Höhl C, Franzl T, Klar T A, Rogach A L, Feldmann J. *J. Phys. Chem. C*, 2008, 112: 14589—14594
- [80] Idowu M, Chen J Y, Nyokong T. *New J. Chem.*, 2008, 32: 290—296
- [81] Tang Z Y, Ozturk B, Wang Y, Kotov N A. *J. Phys. Chem. B*, 2004, 108: 6927—6931
- [82] Cui S C, Tachikawa T, Fujitsuka M, Majima T. *J. Phys. Chem. C*, 2008, 112: 19625—19634
- [83] Li J, Mei F, Li W Y, He X W, Zhang Y K. *Spectrochimica Acta Part A*, 2008, 70: 811—817
- [84] Moeno S, Antunes E, Khene S, Litwinski C, Nyokong T. *Dalton Trans.*, 2010, 39: 3460—3471
- [85] Du D, Chen S Z, Song D D, Li H B, Chen X. *Biosensors and Bioelectronics*, 2008, 24: 475—479
- [86] Du D, Chen W J, Cai J, Zhang J, Qu F, Li H B. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2008, 623: 81—85
- [87] Ge S G, Zhang C C, Zhu Y N, Yu J H, Zhang S S. *Analyst*, 2010, 135: 111—115
- [88] Sun J F, Ren C L, Liu L H, Chen X G. *Chinese Chemical Letters*, 2008, 19: 855—859
- [89] Ren X L, Yang L Q, Tang F Q, Yan C M, Ren J. *Biosensors and Bioelectronics*, 2010, 26: 271—274
- [90] Zhao Z Y, Arrandale M, Vassiltsova O V, Petrukhina M A, Carpenter M A. *Sensors and Actuators B*, 2009, 141: 26—33
- [91] Li J, Zou G Z, Hu X F, Zhang X L. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2009, 625: 88—91
- [92] Wu P, Yan X P. *Biosensors and Bioelectronics*, 2010, 26: 485—490
- [93] Zhao J J, Chen M, Yu C X, Tu Y F. *Analyst*, 2011, 136: 4070—4074
- [94] Lu Z S, Qiao Y, Zheng X T, Chan-Parka M B, Li C M. *Med. Chem. Commun.*, 2010, 1: 84—86
- [95] Shan Y, Xu J J, Chen H Y. *Chem. Commun.*, 2010 46: 5079—5081
- [96] 孙捷 (Sun J). *半导体技术 (Semiconductor Technology)*, 2005, 30(1): 61—65
- [97] Wang Y F, Li M J, Jia H Y, Song W, Han X X, Zhang J H, Yang B, Xu W Q, Zhao B. *Spectrochimica Acta Part A*, 2006, 64: 101—105
- [98] Romčević N, Romčević M, Kostić R, Stojanović D, Milutinović A, Karczewski G, Galazka R. *Journal of Alloys and Compounds*, 2009, 481: 6—9
- [99] Yang J, Zhou Y L, Zheng S L, Liu X F, Qiu X H, Tang Z Y, Song R, He Y J, Ahn C W, Kim J W. *Chem. Mater.*, 2009, 21: 3177—3182
- [100] Liu M X, Gan L H, Zeng Y L, Xu Z J, Hao Z X, Chen L W. *J. Phys. Chem. C*, 2008, 112: 6689—6694
- [101] Zhang Z L, Tang Z Y, Kotov N A, Glotzer S C. *Nano Lett.*, 2007, 7(6): 1670—1675
- [102] Jin L H, Shang L, Zhai J F, Li J, Dong S J. *J. Phys. Chem. C*, 2010, 114: 803—807
- [103] Chen H J, Lesnyak V, Bigall N C, Gaponik N, Eychmüller A. *Chem. Mater.*, 2010, 22: 2309—2314
- [104] Tang Z Y, Kotov N A, Giersig M. *Science*, 2002, 12: 237—240
- [105] Bao H B, Gong Y J, Li Z, Gao M Y. *J. Chem. Mater.*, 2004, 16: 3853—3859
- [106] Hewa-Kasakarage N N, Gurusinge N P, Zamkov M. *J. Phys. Chem. C*, 2009, 113: 4362—4368
- [107] Zhong H Z, Scholes G D. *J. Am. Chem. Soc.*, 2009, 131: 9170—9171
- [108] Koenenman B A, Zhang Y, Hristovski K, Westerhoff P, Chen Y S, Crittenden J C, Capco D G. *Toxicology in Vitro*, 2009, 23: 955—962
- [109] Cho S J, Maysinger D, Jain M, Röder B, Hackbarth S, Winnik F M. *Langmuir*, 2007, 23: 1974—1980
- [110] Ma Q, Yu W, Su X G. *Talanta*, 2010, 82: 51—55
- [111] Gagné F, Auclair J, Turcotte P, Fournier M, Gagnon C, Sauvé S, Blaise C. *Aquatic Toxicology*, 2008, 86: 333—340
- [112] James M, Tsay, Michalet X. *Chemistry & Biology*, 2005, 12: 1159—1161
- [113] Zhao L Z, Liu R T, Zhao X C, Yang B J, Gao C Z, Hao X P, Wu Y Z. *Science of the Total Environment*, 2009, 407: 5019—5023
- [114] Rzigalinski B A, Strobl J S. *Toxicology and Applied Pharmacology*, 2009, 238: 280—288
- [115] Wang L L, Zheng H Z, Long Y J, Gao M, Hao J Y, Du J, Mao X J, Zhou D B. *Journal of Hazardous Materials*, 2010, 177: 1134—1137
- [116] Xiao J B, Bai Y L, Wang Y F, Chen J W, Wei X L.

- Spectrochimica Acta Part A, 2010, 76: 93—97
- [117] Su Y Y, Hu M, Fan C H, He Y, Li Q N, Li W X, Wang L H, Shen P P, Huang Q. Biomaterials, 2010, 31: 4829—4834
- [118] Lovri J, Cho S J, Winnik F M, Maysinger D. Chemistry & Biology, 2005, 12: 1227—1234
- [119] Hild W A, Breunig M, Goepferich A. European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics, 2008, 68: 153—168
- [120] Jr M B, Moronne M, Gin P, Weiss S, Alivisatos A P. Science, 1998, 281: 2013—2016
- [121] Hu M, Tian J, Lu H T, Weng L X, Wang L H. Talanta, 2010, 82: 997—1002
- [122] Cao L H, Ye J, Tong L L, Tang B. Chem. Eur. J., 2008, 14: 9633—9640
- [123] Agrawal M, Retama J R, Zafeiropoulos N E, Gaponik N, Gupta S, Cimrova V, Lesnyak V, Cabarcos E L, Tzavalas S, Reyna R R, Eychmüller A, Stamm M. Langmuir, 2008, 24: 9820—9824
- [124] Qu F, Zhou X F, Xu J, Li H B, Xie G Y. Talanta, 2009, 78: 1359—1363
- [125] Hua L J, Zhou J J, Han H Y. Electrochimica Acta, 2010, 55: 1265—1271
- [126] Hua L J, Han H Y, Zhang X J. Talanta, 2009, 77: 1654—1659
- [127] Shang L, Zhang L H, Dong S J. Analyst, 2009, 134: 107—113
- [128] Li J, Bao D S, Hong X, Li D, Li J H, Bai Y B, Li T J. Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects, 2005, 257/258: 267—271
- [129] Dimitrov S D, Dooley C J, Trifonov A A, Fiebig T. J. Phys. Chem. C, 2009, 113: 4198—4201
- [130] Wang Y, Zheng J W, Zhang Z J, Yuan C W, Fu D G. Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. 2009, 342: 102—106
- [131] Wang Y Q, Ye C, Zhu Z H, Hu Y Z. Analytica Chimica Acta, 2008, 610: 50—56
- [132] Sun X Y, Liu B, Xia K H. Luminescence, 2011, 26(6): 616—621
- [133] Cao M, Liu M G, Cao C, Xia Y S, Bao L J, Jin Y Q, Yang S, Zhu C Q. Spectrochimica Acta Part A, 2010, 75: 1043—1046
- [134] Wu W T, Zhou T, Berliner A, Banerjee P, Zhou S Q. Angew. Chem. Int. Ed., 2010, 49: 6554—6558
- [135] Wang J H, Wang H Q, Zhang H L, Li X Q, Hua X F, Huang Z L, Zhao Y D. Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng., 2007, 305: 48—53
- [136] Yu D H, Wang Z, Liu Y, Jin L, Cheng Y M, Zhou J G, Cao S G. Enzyme and Microbial Technology, 2007, 41: 127—132
- [137] Wang L, Peng J J, Liu Z W, He Y Q. Luminescence, 2010, 25(6): 424—430
- [138] Zhao M X, Xia Q, Feng X D, Zhu X H, Mao Z W, Ji L N, Wang K. Biomaterials, 2010, 31: 4401—4408
- [139] Li Y Q, Guan L Y, Wang J H, Zhang H L, Chen J, Lin S, Chen W, Zhao Y D. Biosensors and Bioelectronics, 2011, 26(5): 2317—2339
- [140] Kjällman T H M, Peng H, Soeller C, Travas-Sejdic J. Analyst, 2010, 135: 488—494
- [141] Li J, Zhao X W, Zhao Y J, Hu J, Xu M, Gu Z Z. J. Mater. Chem., 2009, 19: 6492—6497
- [142] Niu S Y, Li Q Y, Qu L J, Wang W. Analytica Chimica Acta, 2010, 680: 54—62
- [143] Hu X F, Wang R Y, Ding Y, Zhang X L, Jin W R. Talanta, 2010, 80: 1737—1743
- [144] Zhao D, Zhang J M, Dong Q X, Guo N, Xu S C, Sun B, Bu Y H. J. Chem. Eng., 2007, 15(6): 791—794
- [145] Li D, Li G P, Guo W W, Li P C, Wang E K, Wang J. Biomaterials, 2008, 29: 2776—2782
- [146] Xu Q, Wang J H, Wang Z, Yin Z H, Yang Q, Zhao Y D. Electrochemistry Communications, 2008, 10: 1337—1339
- [147] Li J, Li M J, Li X Z, Tang J L, Kang J, Zhang H Q, Zhang Y H. Colloids and Surfaces B: Biointerfaces, 2008, 67: 79—84
- [148] Hezinger A F E, Teßmar J, Göpferich A. European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics, 2008, 68: 138—152
- [149] Liu Y F, Xie B, Yin Z G, Fang S M, Zhao J B. Eur. J. Inorg. Chem., 2010, 10: 1501—1506
- [150] Dubertret B, Skourides P, Norris D J, Noireaux V, Brivanlou A H, Libchaber A. Science, 2002, 298: 1759—1962
- [151] He Y, Lu H T, Sai L M, Su Y Y, Hu M, Fan C H, Huang W, Wang L H. Adv. Mater., 2008, 20: 3416—3421
- [152] Menezes de F D, Brasil J A G, Moreira W L, Barbosa L C, Cesar C L, de Ferreira R C, de Farias P M A, Santos B S. Microelectronics Journal, 2005, 36: 989—991
- [153] Peng H, Zhang L J, Soeller C, Travas-Sejdic J. Journal of Luminescence, 2007, 127: 721—726
- [154] Aldeek F, Balan L, Medjahdi G, Roques-Carnes T, Malval J P, Mustin C, Ghanbaja J, Schneider R. J. Phys. Chem. C, 2009, 113: 19458—19467
- [155] Zeng Q H, Kong X G, Sun Y J, Zhang Y L, Tu L P, Zhao J L, Zhang H. J. Phys. Chem. C, 2008, 112: 8587—8593
- [156] Blackman B, Battaglia D, Peng X G. Chem. Mater., 2008, 20: 4847—4853
- [157] Zhang W J, Chen G J, Wang J, Ye B C, Zhong X H. Inorganic Chemistry, 2009, 48: 9723—9731
- [158] Li Z, Dong C Q, Tang L C, Zhu X, Chen H J, Ren J C. Luminescence, 2010, 26(6): 439—448
- [159] Zhou L, Gao C, Xu W J, Wang X, Xu Y H. Biomacromolecules, 2009, 10: 1865—1874
- [160] Tang M L, Li Z F, Chen L, Xing T R, Hu Y, Yang B, Ruan D Y, Sun F, Wang M. Biomaterials, 2009, 30: 4948—4955
- [161] Chan W C W, Nie S M. Science, 1998, 281: 2016—2018
- [162] Han M Y, Gao X H, Su J Z, Nie S M. Nature Biotechnology, 2001, 19: 631—635
- [163] Yang C H, Huang K S, Lin Y S, Lu K, Tzeng C C, Wang E C, Lin C H, Hsu W Y, Chang J Y. Lab Chip, 2009, 9: 961—965
- [164] Wang J H, Li Y Q, Zhang H L, Wang H Q, Lin S, Chen J, Zhao Y D, Luo Q M. Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng., 2010, 364: 82—86
- [165] Kanwal S, Traore Z, Zhao C F, Su X G. Journal of Luminescence, 2010, 130: 1901—1906

- [166] Ma Q, Su X G, Wang X Y, Wan Y, Wang C, Yang B, Jin Q H. *Talanta*, 2005, 67: 1029—1034
- [167] Xiao J B, Chen L S, Yang F, Liu C X, Bai Y L. *Journal of Hazardous Materials*, 2010, 182: 696—703
- [168] Yang P, Zhang A Y, Sun H S, Liu F T, Jiang Q H, Cheng X. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2010, 345: 222—227
- [169] Xie M, Luo K, Huang B H, Liu S L, Hu J, Cui D, Zhang Z L, Xiao G F, Pang D W. *Biomaterials*, 2010, 31: 8362—8370
- [170] Wolcott A, Gerion D, Visconte M, Sun J, Schwartzberg A, Chen S, Zhang J Z. *J. Phys. Chem. B*, 2006, 110: 5779—5789
- [171] Shao L W, Dong C Q, Huang X Y, Ren J C. *Chinese Chemical Letters*, 2008, 19: 707—710
- [172] Idowu M, Lamprecht E, Nyokong T. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 2008, 198: 7—12
- [173] Weng J F, Song X T, Qian H F, Chen K Y, Xu X M, Cao C X, Ren J C. *Talanta*, 2006, 70: 397—402
- [174] Zheng Y G, Gao S J, Ying J Y. *Adv. Mater.*, 2007, 19: 376—380
- [175] Byrne S J, Corr S A, Rakovich T Y, Gun'ko Y K, Rakovich Y P, Donegan J F, Mitchell S, Volkov Y. *J. Mater. Chem.*, 2006, 16: 2896—2902
- [176] Bae P K, Kim K N, Lee S J, Chang H J, Lee C K, Park J K. *Biomaterials*, 2009, 30: 836—842
- [177] Jamieson T, Bakhshi R, Petrova D, Pococka R, Imani M, Seifalian A M. *Biomaterials*, 2007, 28: 4717—4732
- [178] Yordanov G, Simeonova M, Alexandrova R, Yoshimurae H, Dushkin C. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng.*, 2009, 339: 199—205
- [179] Li Z H, Wang K M, Tan W H, Li J, Fu Z Y, Ma C B, Li H M, He X X, Liu J B. *Analytical Biochemistry*, 2006, 354: 169—174
- [180] Green M, Williamson P, Samalova M, Davis J, Brovelli S, Dobson P, Cacialli F. *J. Mater. Chem.*, 2009, 19: 8341—8346
- [181] Dong W, Guo L, Wang M, Xu S K. *Journal of Luminescence*, 2009, 129: 926—930
- [182] Tian J N, Liu R J, Zhao Y C, Xu Q, Zhao S L. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2009, 336: 504—509
- [183] Juzenas P, Chen W, Sun Y P, Coelho M A N, Generalov R, Generalova N, Christensen I L. *Advanced Drug Delivery Reviews*, 2008, 60: 1600—1614
- [184] Yong K T, Roy I, Law W C, Hu R. *Chem. Commun.*, 2010, 46: 7136—7138
- [185] Wu C H, Shi L X, Li Q N, Jiang H, Selke M, Ba L, Wang X. *Chem. Res. Toxicol.*, 2010, 23: 82—88
- [186] Zhou Y Y, Shi L X, Li Q N, Jiang H, Lv G, Zhao J, Wu C H, Selke M, Wang X M. *Biomaterials*, 2010, 31: 4958—4963
- [187] Chin P T K, Buckle T, de Miguel A A, Meskers S C J, Janssen R A J, van Leeuwen F W B. *Biomaterials*, 2010, 31: 6823—6832
- [188] Li H B, Qu F G. *Chem. Mater.*, 2007, 19: 4148—4154
- [189] Li Y S, Jiang F L, Xiao Q, Li R, Li K, Zhang M F, Zhang A Q, Sun S F, Liu Y. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2010, 101: 118—129
- [190] Jin L, Yu D D, Liu Y, Zhao X L, Zhou J G. *Talanta*, 2008, 76: 1053—1057
- [191] Wang C, Ma Q, Dou W C, Kanwal S, Wang G N, Yuan P F, Su X G, *Talanta*, 2009, 77: 1358—1364
- [192] Dong H T, Liu Y, Ye Z Q, Zhang W Z, Wang G L, Liu Z G, Yuan J L. *Helvetica Chimica Acta*, 2009, 92: 2249—2256
- [193] Yang L X, Chen B B, Luo S L, Li J X, Liu R H, Cai Q Y. *Environ. Sci. Technol.*, 2010, 44: 7884—7889
- [194] Li X Z, Wang L, Zhou C, Guan T T, Li J, Zhang Y H. *Clinica Chimica Acta*, 2007, 378: 168—174
- [195] Lan X M, Cao X B, Qian W H, Gao W J, Zhao C, Guo Y. *Journal of Solid State Chemistry*, 2007, 180: 2340—2345
- [196] Jaficzewski D, Tomczak N, Khin Y W, Han M Y, Vancso G J. *European Polymer Journal*, 2009, 45: 3—9
- [197] Gaponik N P, Talapina D V, Rogach A L. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 1999, 1: 1787—1789
- [198] Zhou L, Gao C, Xu W J. *J. Mater. Chem.*, 2009, 19: 5655—5664
- [199] Beek V R, Zoombelt A P, Jenneskens L W, van Walree C A, de Donegú C M, Veldman D, Janssen R A J. *Chem. Eur. J.*, 2006, 12: 8075—8083
- [200] Li M J, Zhang H, Zhang J H, Wang C L, Han K, Yang B. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2006, 300: 564—568
- [201] Cao X D, Li C M, Bao H F, Bao Q L, Dong H. *Chem. Mater.*, 2007, 19: 3773—3779
- [202] Liu J G, Liang J G, Han H Y, Sheng Z H. *Materials Letters*, 2009, 63: 2224—2226
- [203] Lei Y, Tang H Y, Zhou C J, Zhang T T, Feng M F, Zou B S. *Journal of Luminescence*, 2008, 128: 277—281
- [204] Sun H Z, Zhang H, Zhang J H, Ning Y, Yao T J, Bao X, Wang C L, Li M J, Yang B. *J. Phys. Chem. C*, 2008, 112: 2317—2324
- [205] Zeng Y L, Tang C R, Tian G, Yi P G, Huang H, Hu N, Li S, Huang H W, Li C X, Lin B G, Yu X Y, Ling Y L, Xia X D. *Chemical Engineering Journal*, 2010, 156: 524—527
- [206] Becue A, Moret S, Champod C, Margot P. *Forensic Science International*, 2009, 191: 36—41
- [207] Vinayaka A C, Basheer S, Thakur M S. *Biosensors and Bioelectronics*, 2009, 24: 1615—1620
- [208] Wang Z P, Li J, Liu B, Li J H. *Talanta*, 2009, 77: 1050—1056
- [209] Zeng Q H, Zhang Y L, Song K, Kong X G, Aalders M C G, Zhang H. *Talanta*, 2009, 80: 307—312
- [210] Chen L Y, Qi Z J, Chen R J, Li Y, Liu S Q. *Clinica Chimica Acta*, 2010, 411: 1969—1975
- [211] Mattoussi H, Mauro J M, Goldman E R, Anderson G P, Sundar V C, Mikulec F V, Bawendi M G. *J. Am. Chem. Soc.*, 2000, 122(449): 12142—12150
- [212] Ma Q, Wang X Y, Li Y B, Shi Y H, Su X G. *Talanta*, 2007,

- 72: 1446—1452
- [213] Ma Q, Wang X Y, Li Y B, Su X G, Jin Q H. *Luminescence*, 2007, 22: 438—445
- [214] Chen W, Peng C F, Jin Z Y, Qiao R R, Wang W Y, Zhu S F, Wang L B, Jin Q H, Xu C L. *Biosensors and Bioelectronics*, 2009, 24: 2051—2056
- [215] Larson D R, Zipfel W R, Williams R M, Clark S W, Bruchez M P, Wise F W, Webb W W. *Science*, 2003, 300: 1434—1436
- [216] Tsay J M, Pflughoeft M, Bentolila L A, Weiss S. *J. Am. Chem. Soc.*, 2004, 126(7): 1926—1927
- [217] Mei Y L, Wang H S, Li Y F, Pan Z Y, Jia W L. *Electroanalysis*, 2010, 22(2): 155—160
- [218] Xia Y S, Zhu C Q. *Analyst*, 2008, 133: 928—932
- [219] Schöps O, Thomas N L, Woggon U M, Artemyev V. *J. Phys. Chem. B*, 2006, 110: 2074—2079
- [220] Lambert K, de G B, Moreels I, Hens Z. *Chem. Mater.*, 2009, 21: 778—780
- [221] Chuang C H, Lo S S, Scholes G D, Burda C. *J. Phys. Chem. Lett.*, 2010, 1: 2530—2535
- [222] Rawalekar S, Kaniyankandy S, Verma S, Ghosh H N. *J. Phys. Chem. C*, 2010, 114: 1460—1466
- [223] Deng Z, Schulz O, Lin S, Ding B Q, Liu X W, Wei X X, Ros R, Yan H, Liu Y. *J. Am. Chem. Soc.*, 2010, 132: 5592—5593
- [224] Nakashima T, Sakashita M, Nonoguchi Y, Kawai T. *Macromolecules*, 2007, 40: 6540—6544
- [225] Wang S G, Li Y X, Wang Y Z, Yang Q B, Wei Y. *Materials Letters*, 2007, 61: 4674—4678
- [226] Kinkad B, Hegmann T. *J. Mater. Chem.*, 2010, 20: 448—458
- [227] Zrazhevskiy P, Gao X H. *Nano Today*, 2009, 4: 414—428
- [228] Zhang H Y, Sun P, Liu C, Gao H Y, Xu L R, Fang J, Wang M, Liu J L, Xu S K. *Luminescence*, 2011, 26: 86—92