

文章编号: 1000-7032(2012)12-1309-06

以巯基丙酸为稳定剂的水溶性 CdTe 量子点的水热合成及表征

甘婷婷, 张玉钧*, 肖 雪, 殷高方, 段静波, 石朝毅

(中国科学院安徽光学精密机械研究所 环境光学与技术重点实验室, 安徽 合肥 230031)

摘要: 以巯基丙酸(MPA)为稳定剂,采用水热合成方法在 160 °C下合成水溶性 CdTe 量子点。研究了不同反应时间及反应前驱体溶液的不同 pH 值对合成的 CdTe 量子点光学性质的影响。结果表明:所制备的 CdTe 量子点的荧光发射波长在 510 ~ 661 nm 范围内连续可调,并且 CdTe 量子点的光学性质强烈地依赖于反应前驱体溶液的 pH 值,最佳 pH 值为 9。透射电子显微镜和 X 射线衍射分析表明所制备的 CdTe 量子点的形状接近于球形,粒径分布较均匀。与回流方法制备的水溶性量子点相比,高温条件下的水热合成方法简单,反应时间短,CdTe 量子点生长速度快,100 min 就可生长到 3.5 nm,并且所制备的 CdTe 量子点荧光强度高,稳定性好,荧光量子产率也较高,最高可达 44.6%。

关键词: CdTe; 巯基丙酸; 水热法; 荧光

中图分类号: O613.5

文献标识码: A

DOI: 10.3788/fgxb20123312.1309

Hydrothermal Synthesis and Characterization of Mercaptopropionic Acid Modified Water-soluble CdTe Quantum Dots

GAN Ting-ting, ZHANG Yu-jun*, XIAO Xue, YIN Gao-fang, DUAN Jing-bo, SHI Chao-yi

(Key Laboratory of Environmental Optics and Technology, Anhui Institute of Optics and Fine Mechanics,

Chinese Academy of Sciences, Hefei 230031, China)

* Corresponding Author, E-mail: yjzhang@aiofm.ac.cn

Abstract: Mercaptopropionic acid (MPA) modified high quality CdTe quantum dots (QDs) were prepared by hydrothermal synthesis method in a high temperature. The influences of different reaction time and different pH value of the reactive precursor solution on the optical properties of CdTe QDs were studied. The results indicate that the fluorescence emission wavelength of the as-prepared CdTe QDs can be adjusted continuously at a range of 510 ~ 661 nm, and the optical properties of CdTe QDs strongly depend on the pH value of the reactive precursor solution (the optimum pH value is 9). The samples were characterized by transmission electron microscopy and X-ray diffraction. The results show that the shape of the as-prepared CdTe QDs is closed to sphere, and the particle size distribution is uniform. Comparing with the reflux method for preparing water-soluble QDs, the hydrothermal synthesis method at a high temperature is relatively simple, and the reaction time is shorter, the growth of CdTe QDs is faster, the particle size can be grown to 3.5 nm within 100 min. The as-prepared CdTe QDs possess higher fluorescence intensity, good stability and higher fluorescence quantum yield (up to 44.6%).

收稿日期: 2012-08-25; 修订日期: 2012-10-13

基金项目: 国家“863”计划(2009AA063005); 安徽省自然科学基金(11040606M26); 安徽省杰出青年科学基金(1108085J19); 安徽光学精密机械研究所所长基金(Y03AG31144)资助项目

作者简介: 甘婷婷(1986-), 女, 辽宁锦州人, 主要从事水体荧光检测方面的研究。

E-mail: tingtingan@163.com, Tel: (0551)5593691

Key words: CdTe; mercaptopropionic acid; hydrothermal; fluorescence

1 引 言

量子点 (Quantum dots) 又称半导体纳米晶体, 是一种可发光的纳米颗粒, 由 II B-VI A 族 (CdSe、CdTe 等) 和 III A-V A 族 (InAs、InP 等) 元素组成^[1-4]。与传统的有机荧光染料相比, 量子点具有激发光谱宽且连续分布、发射光谱窄并且对称、颜色可调、光化学稳定性高、不容易发生光解^[5-6]等优点。另外, 量子点具有量子限域效应和量子尺寸效应^[4,7-10], II-VI 型量子点由于具有高质量的光发射和较高的荧光量子产率、制备过程简单而备受关注^[11], 其中的 CdTe 量子点随着量子点尺寸的改变, 发射光谱可以覆盖整个可见光谱区域, 是该领域研究的热点^[12-13]。量子点的制备分为有机合成和水相合成两种方法^[4], 有机合成方法制备的量子点虽具有结晶性好、荧光量子产率高、尺寸分布较窄等优点^[11], 但实验条件比较苛刻, 制备成本高, 毒性较大; 与之相比, 水相合成方法具有制备过程污染小、成本低、操作简单、毒性小、重复性高^[3]、可进行批量生产等优点^[12-15], 并且所制备出的量子点具有水溶性, 可直接做荧光探针进行生物标记及污染物检测等应用^[6,16]。在量子点的水相合成中, 主要是利用巯基化合物作为稳定剂, 依靠巯基与 Cd^{2+} 的配位作用, 使其有效控制纳米晶体的生长, 从而实现量子点表面的钝化, 以达到具有溶解性、稳定性以及表面功能化的目的^[2,17]。水相合成方法大多数是采用加热回流的方式来控制量子点的生长^[4], 将反应原溶液放在圆底烧瓶中通过回流冷凝管进行加热回流。此种方法的优点是操作简便, 低温条件下就可以完成; 但是存在加热反应时间长、所制备的量子点粒径分布不均匀等缺点。而近年来报道的利用反应釜在高温条件下制备水溶性量子点的方法弥补了加热回流方法的不足。2006 年, 许荣辉等^[17]以 L-半胱氨酸为稳定剂, 采用水热法制备了尺寸小于 10 nm, 具有强光致荧光的纤锌矿结构的 CdS 半导体纳米晶。2007 年, 陈启凡等^[18]采用水热法合成出了具有优异的发光特性的 CdTe 量子点。2008 年, 杨卫海等^[19]提出了一种以水热法合成巯基乙胺稳定的 CdTe 量子点的简

单制备路线, 产物的荧光量子效率最高达到 19.7%, 接近已报道的其他方法的 2 倍。水热法可以将晶核形成与晶体生长阶段较好地分开, 加之提供的高温熟化条件, 可以得到粒度小而均匀、结构良好的纳米晶。

本文以巯基丙酸 (MPA) 作为稳定剂, 采用水热合成方法在高温条件下合成了稳定的水溶性 CdTe 量子点。通过改变加热时间和反应原溶液的 pH 值, 合成出一系列具有不同荧光发射波长的 CdTe 量子点体系。研究表明: 与回流方法相比, 水热合成方法具有方法简单、反应时间短、量子点的生长速度较快等优点, 100 min 内 CdTe 量子点就可以生长到 3.5 nm, 并且所制备的 CdTe 量子点的荧光强度高, 稳定性好, 荧光量子产率最高可达 44.6%。

2 实 验

2.1 仪器与试剂

实验仪器包括岛津 UV-2550 型紫外-可见分光光度计, Hitachi F-7000 型荧光光谱仪, PHS-3C 精密 pH 计 (上海雷磁仪器厂), ZNCL-S 智能恒温磁力搅拌器, AL-104101 电子天平 (梅特勒-托利多仪器有限公司), KH-50 高温加热反应釜 (上海鹰迪仪器设备有限公司), JEM-2010 高分辨透射电子显微镜, X'Pert X 射线衍射仪。所有光学测试均在室温下进行。

试剂为碲粉 (99.9%, 天津市光复精细化工研究所), NaBH_4 (99%, 天津市光复精细化工研究所), $\text{CdCl}_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ (99%, 天津市光复精细化工研究所), 3-巯基丙酸 (98%, Aladdin), 甲醇 (分析纯, 上海苏懿化学试剂有限公司), 丙酮 (分析纯, 上海苏懿化学试剂有限公司)。实验用水为 Molecular 超纯水。

2.2 CdTe 量子点的制备

2.2.1 NaHTe 的制备

在盛有 3 mL 已除氧的去离子水的反应瓶中, 依次加入 0.080 g NaBH_4 和 0.127 6 g Te 粉, 在磁力搅拌和氮气气氛下常温反应, 直至黑色的 Te 粉逐渐溶解, 溶液逐渐变成淡粉色, 并且下面出现白色结晶的硼酸钠沉淀为止, 制得 NaHTe 溶液, 备用。

2.2.2 CdTe 量子点的合成(以巯基丙酸为稳定剂)

将 0.456 7 g $\text{CdCl}_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ 和 420 μL 巯基丙酸溶于 100 mL 去离子水中, 用 1 mol/L NaOH 调溶液 pH 值为 10 左右, 在剧烈搅拌下通氮气脱氧 30 min, 然后迅速加入上述新制备的无氧 NaHTe 溶液, 混合溶液立即变为橘红色, 得 CdTe 量子点前驱体溶液(此时得到的前驱体溶液无荧光产生)。将原溶液转移至聚四氟乙烯内衬的水热合成反应釜中, 然后将反应釜放入 160 $^\circ\text{C}$ 烘箱中加热不同时间, 得到透明的不同颜色的 CdTe 量子点溶液。

3 结果与讨论

3.1 不同反应时间下得到的 CdTe 量子点的光谱性质

通过控制反应时间可以制备不同大小的 CdTe 量子点^[20-22]。我们在加热温度为 160 $^\circ\text{C}$, 反应时间分别为 50, 60, 70, 80, 90, 100, 110 min 条件下制得了 CdTe 量子点溶液。随着反应时间的增加, CdTe 量子点的粒径逐渐增大, CdTe 量子点溶液分别呈现绿色、黄绿、黄色、橙色、红橙和红色, 并且溶液均匀、澄清透明、无沉淀。

量子点的突出特点就是具有量子限域效应^[23], 这种量子限域效应可通过紫外-可见吸收光谱和荧光光谱进行说明。图 1 为不同反应时间下制得的 CdTe 量子点的紫外-可见吸收光谱和归一化的荧光发射光谱。其中最低激发能由吸收光谱右侧第一个可见峰指示, 该峰被称作第一激子吸收峰, 也被称作量子限域峰。第一激子吸收峰对应于 CdTe 量子点内电子的 $1s-1s$ 轨道跃迁, 该峰的出现说明 CdTe 量子点的电子能级已转变为具有分子特性的分立能级结构, 而不再是体相的准连续结构^[11]。从图 1 中可以看出, 当加热时间为 50 min 时, 吸收光谱呈现出明显的结构化峰, 说明反应原溶液生成了 CdTe 纳米晶并且发生了 $1s-1s$ 电子跃迁。随着反应时间的延长, CdTe 量子点溶液的吸收光谱逐渐向长波长的方向移动, 从 460 nm (50 min) 逐渐红移至 580 nm (100 min), 吸收峰也逐渐展宽, 结构化峰转变为肩峰。这表明体系中的 CdTe 量子点粒径逐渐增大, 粒子尺寸分布也逐渐变宽^[9], 粒径的大小不均匀。

根据 Peng 总结出的估算 CdTe 量子点粒径尺

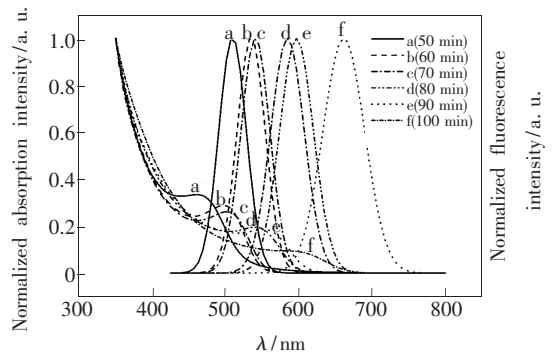


图 1 不同反应时间得到的 CdTe 量子点的紫外-可见吸收光谱和归一化的荧光发射光谱, 加热温度为 160 $^\circ\text{C}$, 反应前驱体溶液 pH 值为 10.2, 激发波长为 360 nm。

Fig. 1 Absorption spectra and normalized fluorescent emission spectra of MPA capped CdTe QDs with different reaction times. The heating temperature was 160 $^\circ\text{C}$, the initial pH value of the reactive solution was 10.2, the excited wavelength was 360 nm.

寸 $D(\text{nm})$ 的经验公式^[24]:

$$D = (9.8127 \times 10^{-7})\lambda^3 - (1.7147 \times 10^{-3})\lambda^2 + 1.0064\lambda - 194.84, \quad (1)$$

其中 λ 为样品第一激子吸收峰的波长。图 1 中不同反应时间得到的 CdTe 量子点粒径大小依次为 0.8, 2.2, 2.4, 3.1, 3.3, 3.5 nm。

由图 1 中 CdTe 量子点的荧光发射光谱可以看出, 当反应时间为 50 min 时, 由于 CdTe 量子点的粒径较小, 所对应的荧光发射峰波长为 510 nm, 荧光发射峰呈高斯分布, 半峰宽较窄, 为 37.4 nm, 发射光谱对称性好, 无拖尾。随着反应时间的延长, CdTe 量子点的荧光发射光谱发生红移, 从 510 nm (50 min) 逐渐红移到 661 nm (100 min), 荧光发射光谱的半峰宽也逐渐增大。这主要是因为随着量子点的粒径逐渐增大, 其比表面积随之减小, 分布在粒子表面的原子数目也随之减少, 因而表面的光激发所产生的正电荷或负电荷受到的钝化表面的束缚作用就越小, 所以其表面束缚能就越低, 所吸收的光能也就随之降低, 从而吸收光谱发生红移, 其相应的荧光发射峰波长也发生红移, 即存在量子尺寸效应^[3,11]。

同时, 随着反应时间的延长, CdTe 量子点荧光光谱的半高全宽有所增大, 与紫外-可见吸收光谱随反应时间的增加而吸收峰展宽相对应, 说明制得的 CdTe 量子点的粒径分布范围逐渐变宽。

这主要是由于 Ostwald Ripening 机制所导致的结果^[25]。在反应的初始阶段,溶液中单体的浓度比较大,溶液中所有尺寸的纳米晶都开始生长,这时小粒径的纳米晶生长速度比较快,从而使粒径的分布逐渐趋于一致;随着反应的进行,溶液中单体的浓度逐渐降低,此时小粒径的纳米晶逐渐溶解,而为大粒径的生长提供单体,此时是一个平均粒径增大而且粒径分布变宽的过程。

以罗丹明 B 为参比(荧光量子产率为 89%),随着反应时间的增加,制得的 CdTe 量子点的荧光量子产率分别为 14% (50 min), 13.2% (60 min), 16% (70 min), 22% (80 min), 46.6% (90 min) 和 27% (100 min), 先增大, 后减小, 在反应时间为 90 min 时达到最大值。在反应开始时, CdTe 量子点表面还存在很多缺陷, 量子点表面还没有形成核壳结构^[26]。随着反应时间的延长, 荧光量子产率逐渐增大, 说明量子点表面缺陷逐渐减少^[11]。当量子点的表面缺陷降到最低、量子点具有最佳的表面结构状态时, 随着反应时间的继续增加, 粒径进一步增大, 则继续在量子点表面生长的原子可能导致量子点表面的空间排布发生改变, 进而使量子点的荧光量子产率降低。

量子点的荧光量子产率低主要是因为量子点表面原子所形成的悬挂键导致的表面缺陷。而量子点表面缺陷的种类和密度与表面结构及表面原子的空间排列有关, 所以量子点量子产率最大点的出现可能表示其在该特定条件下生长出现了最佳的表面结构信号^[11]。所以我们可以依据该条件将量子点的表面缺陷降低, 从而提高量子产率。由以上分析可知, 由于量子限域效应, 对于同一组分的量子点材料, 量子点的发光性质可以通过改变量子点自身的尺寸大小来进行调控。

3.2 反应前驱体溶液的不同 pH 值对 CdTe 量子点光学性质的影响

在巯基配体稳定的 CdTe 体系中, 反应时间决定了量子点粒径尺寸的大小和粒径分散的程度; 而在相同的反应时间条件下, 反应原溶液的 pH 值对 CdTe 量子点的光学性质也有一定的影响。图 2 和图 3 为在 $n(\text{Cd}^{2+}) : n(\text{Te}^{2-}) : n(\text{MPA}) = 1 : 0.5 : 2.4$, 加热温度为 160 °C, 反应时间为 90 min, 反应前驱体溶液在不同 pH 条件下制得的巯基丙酸稳定的 CdTe 量子点的紫外-可见吸收光谱和荧光光谱。实验发现, 巯基丙酸稳定的 CdTe 量子点体

系的光学性质强烈地依赖于反应前驱体溶液的 pH 值。从图 2 和图 3 中可以看出, 对于不同 pH 值的反应前驱体溶液, 其荧光发射光谱和吸收光谱都有所变化。当 pH = 9 时, 所制得的 CdTe 量子点的荧光强度最大, 吸收峰波长及荧光发射波长最长, 说明此时量子点的生长速度最快; 并且吸收峰比较明显, 荧光发射光谱的半峰宽较窄, 说明粒径尺寸分布比较均匀。本实验中所合成的 CdTe 量子点选用巯基丙酸为稳定剂, 巯基丙酸在合成中起着多种作用。当 CdTe 纳米晶生成后, 巯基丙酸通过巯基和表面 Cd 原子配位, 在纳米晶表面形成吸附层, 构成纳米晶外电荷, 起维持纳米

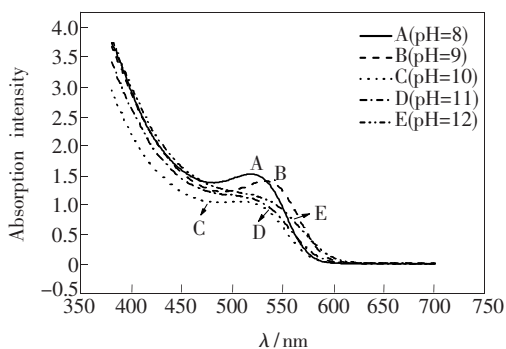


图 2 不同 pH 条件下得到的 CdTe 量子点的紫外-可见吸收光谱, 加热温度为 160 °C, 反应时间为 75 min。

Fig. 2 Absorption spectra of the as-prepared MPA capped CdTe QDs with different initial pH value of the reactive solution. The heating temperature was 160 °C, and the heating time was 75 min.

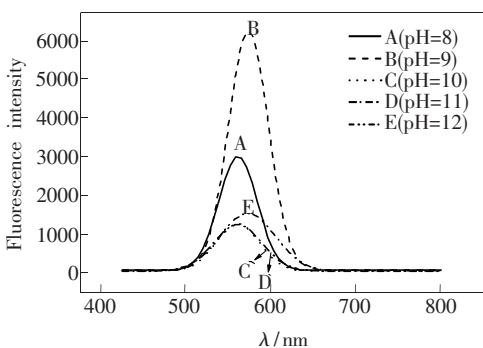


图 3 不同 pH 条件下得到的 CdTe 量子点的荧光发射光谱, 加热温度为 160 °C, 反应时间为 75 min, 激发波长为 360 nm。

Fig. 3 Fluorescence emission spectra of the as-prepared MPA capped CdTe QDs with different initial pH value of the reactive solution. The heating temperature was 160 °C, the heating time was 75 min, and the excited wavelength was 360 nm.

晶稳定的作用。由于这种吸附分子和溶液中的游离巯基丙酸分子存在着动态平衡, 因此溶液状态的改变会影响纳米晶表面的吸附层, 进而影响纳米晶的荧光性质。随着 pH 值的改变, 巯基丙酸的状态发生变化, 进而 CdTe 纳米晶状态发生改变, CdTe 的纳米晶荧光也随之发生变化。研究 pH 值对 CdTe 量子点荧光的影响实际上是研究巯基丙酸的作用。由此可见, 以巯基丙酸为稳定剂合成 CdTe 量子点的最佳反应前驱体溶液的 pH 值为 9。

3.3 CdTe 量子点的结构和形貌表征

实验中我们利用透射电子显微镜和 X 射线衍射仪对以巯基丙酸为稳定剂的 CdTe 量子点的微观结构和形貌进行表征。

图 4 为以巯基丙酸作为稳定剂, 反应前驱体溶液的 pH 值为 9, 加热温度为 160 °C, 反应时间为 90 min 条件下合成的 CdTe 量子点的 XRD 谱。图中在 2θ 值为 24.5°, 40.6°, 47.7° 处出现了 3 个衍射峰, 分别对应于 CdTe 立方晶系的 (111)、(220)、(311) 3 个晶面, 与文献报道值有很好的匹配^[25]。由于纳米晶的粒径很小, 因而使衍射峰有所

展宽。同时, CdTe 量子点的 XRD 谱的衍射峰位与体相材料的衍射峰位置相比, 向 CdS 晶相偏移, 说明在 CdTe 量子点的生长过程中, 巯基丙酸中巯基发生水解, 部分硫原子参与了 Cd 离子的配位作用^[27]。

图 5 是以巯基丙酸作为稳定剂, 反应前驱体溶液的 pH 值为 9, 加热温度为 160 °C, 反应时间为 90 min 条件下合成的 CdTe 量子点的透射电镜照片。从图中可以看出, 粒子的分布比较均匀, 形状接近球形, 粒子的平均粒径约为 3 nm。

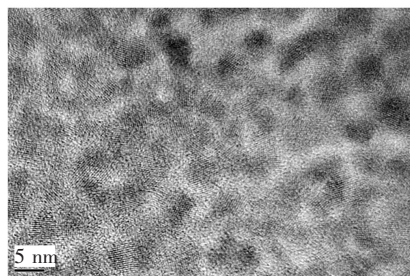


图 5 CdTe 量子点的 TEM 图

Fig. 5 TEM image of MPA capped CdTe QDs

4 结 论

以巯基丙酸为稳定剂, 采用水热合成方法制备出了性能优良的水溶性 CdTe 量子点。与传统的回流制备方法相比, 所采用的高温条件下的水热合成方法过程简单, 反应时间短, CdTe 量子点生长速度较快(100 min 就可生长到 3.5 nm), 并且所制得的 CdTe 量子点荧光强度高, 稳定性好, 荧光量子产率也较高(最高可达 44.6%)。随着加热时间的改变, 量子点的荧光发射波长在 510 ~ 661 nm 范围内连续可调, 并且所制备的 CdTe 量子点粒径分布较均匀, 形状接近于球形。反应前驱体溶液的 pH 值对 CdTe 量子点的光学性质有明显的影 响, 最佳 pH 值在 9 左右。

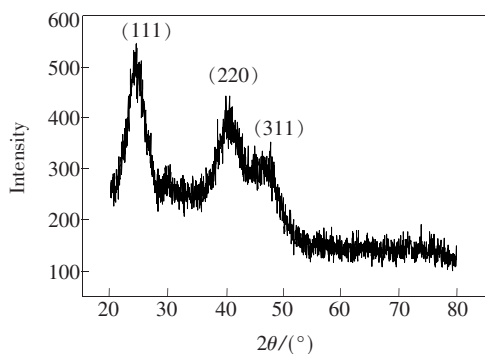


图 4 CdTe 量子点的 XRD 图

Fig. 4 XRD pattern of MPA capped CdTe QDs

参 考 文 献:

- [1] Li Z, Wang Y X, Zhang G X, *et al.* Luminescent properties and cytotoxicity of CdTe quantum dots with different stabilizing agents [J]. *J. Inorg. Mater.* (无机材料学报), 2010, 25(5):495-499 (in Chinese).
- [2] Tomczak N, Janczewski D, Han M Y, *et al.* Designer polymer-quantum dot architectures [J]. *Prog. Polym. Sci.*, 2009, 34(5):393-430.
- [3] Tian X, Cao L X, Liu W, *et al.* Synthesis and photoluminescent properties of core/shell structure ZnS: Cu/ZnS quantum dots [J]. *Chin. J. Lumin.* (发光学报), 2012, 33(7):736-741 (in Chinese).
- [4] Liu J J, Shi Z X, Yu Y C, *et al.* Water-soluble multicolored fluorescent CdTe quantum dots: Synthesis and application for fingerprint developing [J]. *Colloid Interf. Sci.*, 2010, 342(2):278-282.

- [5] Guo C, Gao G Y, Ding X J, *et al.* Determination of diethylstilbestrol in milk with the enhanced chemiluminescence system of luminol- $K_3Fe(CN)_6$ by using of ZnSe quantum dots [J]. *Chin. J. Lumin.* (发光学报), 2012, 33(7):796-801 (in Chinese).
- [6] Yu Y, Lai Y, Zheng X L, *et al.* Synthesis of functionalized CdTe/CdS QDs for spectrofluorimetric detection of BSA [J]. *Spectrochim. Acta*, Part A, 2007, 68(5):1356-1361.
- [7] Wu Y Y, Zhang X S, Xu J P, *et al.* Memory effect and charge-transport mechanisms of write-once-read-many-times bistable devices based on ZnS quantum dots embedded in poly-4-vinyl-phenol layer [J]. *Chin. J. Lumin.* (发光学报), 2012, 33(4):428-432 (in Chinese).
- [8] Zhang X. Fluorescence properties of II-VI group quantum dot and its applications in analytical chemistry [J]. *Anhui Chemical Industry* (安徽化工), 2011, 37(4):4-6 (in Chinese).
- [9] Wang X Y, Liu X Y, Zhao J L. Synthesis and luminescence properties of CuInS₂ nanocrystals [J]. *Chin. J. Lumin.* (发光学报), 2012, 33(1):7-11 (in Chinese).
- [10] Li M Y, Zhou H M, Zhang H Y, *et al.* Preparation and purification of L-cysteine capped CdTe quantum dots and its self-recovery of degenerate fluorescence [J]. *J. Lumin.*, 2010, 130(10):1935-1940.
- [11] Ma H. Preparation of CdTe Quantum Dots and Its Preliminary Application [D]. Tianjin: Tianjin University, 2010 (in Chinese).
- [12] Li H, He T, Dai L G, *et al.* Photoluminescence of GeSi self-assembled quantum dots grown by gas source MBE [J]. *Chin. J. Lumin.* (发光学报), 2011, 32(8):789-792 (in Chinese).
- [13] Na J, Hou M. Synthesis and spectral application of functionalized CdTe quantum dots as fluorescence probe [J]. *J. Guilin Univ. Technol.* (桂林理工大学学报), 2010, 30(1):133-136 (in Chinese).
- [14] Xu L H, Qiang Y H, Jiang L. Photoluminescent properties of CdS quantum dots doped in silica xerogel [J]. *Chin. J. Lumin.* (发光学报), 2011, 32(3):227-231 (in Chinese).
- [15] Abhijit M, Naoto T. Influence of acid on luminescence properties of thioglycolic acid-capped CdTe quantum dots [J]. *J. Phys. Chem. C*, 2008, 112(22):8244-8250.
- [16] Peng H, Zhang L J, Soeller C, *et al.* Preparation of water-soluble CdTe/CdS core/shell quantum dots with enhanced photostability [J]. *J. Lumin.*, 2007, 127(2):721-726.
- [17] Xu R H, Wang Y X, Xu W B, *et al.* Study on synthesis and fluorescent property of CdS nanocrystals [J]. *J. Synth. Cryst.* (人工晶体学报), 2006, 35(5):1007-1011 (in Chinese).
- [18] Chen Q F, Wang W X, Ge Y X, *et al.* study on hydrothermal synthesis CdTe quantum dots and their conjugation to protein as luminescence probe [J]. *Chin. J. Anal. Lab.* (分析实验室), 2007, 26(3):1-5 (in Chinese).
- [19] Yang W H, Li W W, Sun K. Hydrothermal synthesis of cysteamine-stabilized CdTe quantum dots [J]. *Chem. J. Chin. Univ.* (高等学校化学学报), 2008, 29(4):681-685 (in Chinese).
- [20] Zhang H, Zhou Z, Bai Y. The influence of carboxyl groups on the photoluminescence of mercaptocarboxylic acid-stabilized CdTe nanoparticles [J]. *J. Phys. Chem. B*, 2003, 107(1):8-13.
- [21] Shao C, Liu X Y, Zhao J L. Effect of mercaptopropionic acid molecules on electron transfer from CdSe core/shell quantum dots to ZnO nanocrystal films [J]. *Chin. J. Lumin.* (发光学报), 2012, 33(1):26-31 (in Chinese).
- [22] Wang Y L, Tong Z F, Lu J P, *et al.* Synthesis and characterization of water-soluble CdHgTe alloyed quantum dots [J]. *J. Inorg. Mater.* (无机材料学报), 2011, 26(7):735-738 (in Chinese).
- [23] Wang Y F, Zhang J H, Jia H Y, *et al.* Mercaptopyridine surface-functionalized CdTe quantum dots with enhanced Raman scattering properties [J]. *J. Phys. Chem. C*, 2008, 112(4):996-1000.
- [24] Hasselbarth A, Eychmuller A, Eichburger R, *et al.* Chemistry and photophysics of mixed cadmium sulfide/mercury sulfide colloids [J]. *J. Phys. Chem.*, 1993, 97(20):5333-5340.
- [25] Shi P. Synthesis and luminescent properties of water-soluble CdTe nanocrystals [J]. *Chin. J. Spectrosc. Lab.* (光谱实验室), 2008, 25(3):390-393 (in Chinese).
- [26] Qin Y B, Yang X, Yu J S. Synthesis and characterization of CdTe nanoparticles stabilized by cysteamine [J]. *Chi. J. Inorg. Chem.* (无机化学学报), 2006, 22(5):851-855 (in Chinese).
- [27] Liang J R, Zhong W Y, Yu J S. Rapid aqueous synthesis of high-quality CdTe colloidal quantum dots [J]. *Chem. J. Chin. Univ.* (高等学校化学学报), 2009, 30(1):14-18 (in Chinese).