

量子点的近红外调控研究进展概述

张 利 陈 驰 孟晓青 吕亚琳 周理华 张鹏飞 高笃阳 盛宗海
胡德红 高冠慧 易虎强 刘 朋 龚 萍 蔡林涛

(中国科学院深圳先进技术研究院 中国科学院健康信息学重点实验室
广东省纳米医药重点实验室 深圳医用生物活性材料工程实验室 深圳 518055)

摘 要 近红外荧光因其更好的组织穿透能力, 更低的背景干扰, 在超灵敏活体成像以及多光谱生物成像应用中具有明显优势。文章根据量子点的组分以及结构信息, 综述了近年来量子点近红外调控的研究进展, 并对基于结构以及组分相结合的复合调控, 及其无毒近红外量子点发展进行了展望。

关键词 近红外; 量子点; 带隙工程; 荧光
中图分类号 O 611.4 **文献标志码** A

Review of Research Progress in Near-Infrared-Emitting Quantum Dots

ZHANG Li CHEN Chi MENG Xiaoqing Lü Yalin ZHOU Lihua ZHANG Pengfei
GAO Duyang SHENG Zonghai HU Dehong GAO Guanhui YI Huqiang LIU Peng
GONG Ping CAI Lintao

(Shenzhen Bioactive Materials Engineering Lab for Medicine, Guangdong Key Laboratory of Nanomedicine, CAS Key Laboratory of Health Informatics, Shenzhen Institutes of Advanced Technology, Chinese Academy of Sciences, Shenzhen 518055, China)

Abstract Near-infrared (NIR) fluorescence is superior in vivo ultrasensitive and multiplex biological imaging because it could provide much higher imaging depth and signal-to-noise ratio than visible fluorescence. Here we reviewed the research progress of composition-dependent and structure-dependent NIR-emitting quantum dots(QDs). Furthermore, the multiple tuning of NIR fluorescence spectrum and the development of non-toxic QDs were pointed out.

Keywords near-infrared; quantum dots; band gap engineering; fluorescence

收稿日期: 2015-04-13 修回日期: 2015-05-03

基金项目: 国家973课题(2011CB933600); 国家自然科学基金面上基金(21375141); 国家自然科学基金青年基金(81301272, 21401211, 21404115); 深圳市战略性新兴产业发展专项资金(JCYJ20130401170306832, JCYJ20140417113430607); 中国科学院深圳先进技术研究院优秀青年创新基金(201412)

作者简介: 张利, 实验员, 研究方向为纳米分析; 陈驰, 助理研究员, 研究方向为功能化纳米材料; 孟晓青, 硕士研究生, 研究方向为生物有机化学; 吕亚琳, 硕士研究生, 研究方向为材料化学; 周理华, 硕士研究生, 研究方向为纳米生物学; 张鹏飞, 助理研究员, 研究方向为多能量子点; 高笃阳, 助理研究员, 研究方向为量子点及多功能纳米材料的合成; 盛宗海, 副研究员, 研究方向为分子影像和分子探针, 肿瘤光学治疗; 胡德红, 助理研究员, 研究方向为生物功能化复合纳米颗粒制备及其生物医学影像分析; 高冠慧, 副研究员, 研究方向为二维层状复合材料的制备、多功能纳米医用材料、贵金属纳米颗粒合成; 易虎强, 研究助理, 研究方向为生物可降解高分子材料的合成及其作为药物传递系统方面的应用; 刘朋, 助理研究员, 研究方向为生物医药高分子材料; 龚萍(通讯作者), 副研究员, 研究方向为生物纳米探针的制备及其在医学成像方面的应用, E-mail: ping.gong@siat.ac.cn; 蔡林涛(通讯作者), 研究员, 研究方向为纳米功能材料与生物医用材料、分子诊断及靶向治疗, E-mail: lt.cai@siat.ac.cn.

1 引言

量子点(Quantum Dots, QDs), 主要是由元素周期表中的 II-VI 族、III-V 族、IV 族以及 I-III-VI 元素组成, 其直径通常位于 1~100 nm, 即准零维纳米材料。由于量子点的半径小于或者接近于其激子波尔半径, 这使得量子点受到量子限域效应, 具有了尺寸依赖的光学性质。相较于传统的有机分子荧光染料, 量子点的吸收光谱宽而连续, 发射光谱窄而对称, 通过调节其组分和大小可以得到从紫外到近红外区域的一系列不同发射波长的光, 同时, 不同发射波长的量子点可以用一种波长的光同时激发, 有效避免了多组分分析与多色成像中信号相互干扰的问题; 量子点摩尔消光系数较大, 量子产率较高, 具有很强的抗光漂白性能, 为长时间实时、动态示踪蛋白、细胞活性物质及病毒等生物体及其作用过程提供了有力的支持^[1,2]。

相较于可见荧光, 近红外荧光因其更好的组织穿透能力和更低的背景干扰, 在超灵敏活体成像以及多光谱生物成像应用中具有明显优势^[3]。通常来讲, 生物组织在近红外区域具有两个生物窗口, 为满足近红外量子点的生物应用, 近红外量子点也分为两种。其中, 近红外第一生物窗口量子点的发射波长为 700~950 nm, 主要包括多种过渡元素掺杂型量子点和具备 Type-II 结构的镉和锌与硫族元素化合物量子点等; 近红外第二生物窗口量子点的发射波长为 1000~1350 nm, 主要包括银与硫族化合物量子点等。

为了使可见荧光量子点获得近红外发射荧光, 如图 1 所示, 根据带隙工程原理, 研究人员通常通过设计量子点的组成(包括阳离子交换和过渡金属离子掺杂)和结构(包括合金和核壳)来改变其光学性质^[4,5]。本文主要根据量子点的组分以及结构调控信息, 分别对其近年来的研究进展进行概述。

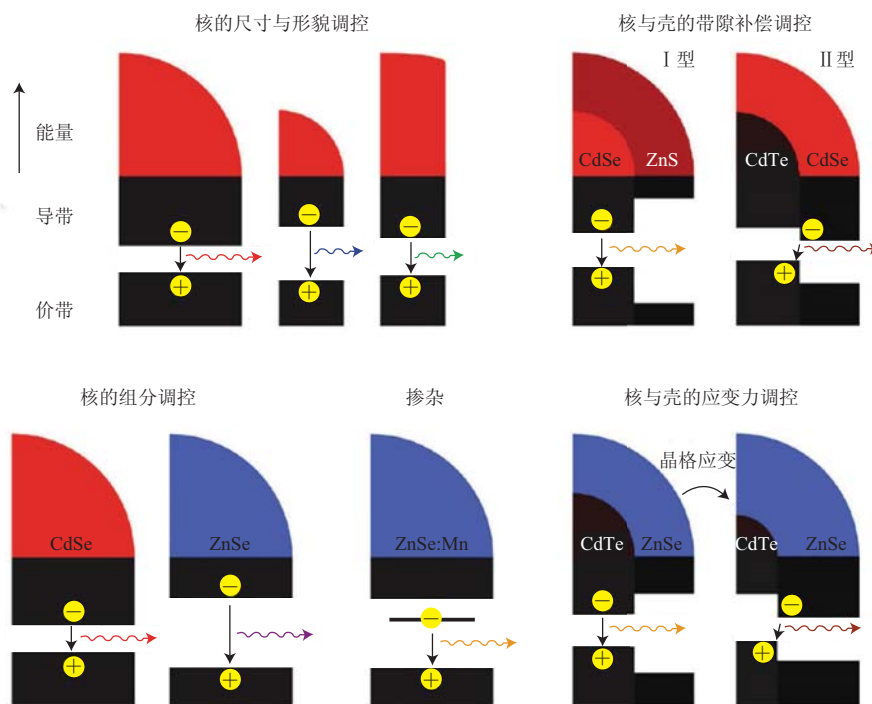


图 1 量子点的带隙工程原理^[4]

Fig. 1 Band gap engineering of QDs^[4]

2 组分调控近红外量子点

不同的半导体材料具有不同的带隙能, 因此, 通过改变量子点的元素组成, 可以调节量子点的荧光发射光谱。这种改变量子点元素组成的策略主要包括通过阳离子交换引入新的元素组分, 以及通过掺杂少量金属离子, 建立独立的发光中心。

2.1 离子交换调控近红外量子点

量子点的阳离子交换主要是基于不同离子之间结合能力的差异。2005 年, 加州大学伯克利分校的 A. Paul Alivisatos 教授课题组试验了量子点的阳离子交换反应, 通过在 CdSe 量子点中加入 Ag^+ , 得到了 Ag_2Se 量子点。除此之外, 他们定义了一个关键尺寸, 当量子点粒径小于或等于这个尺寸时, 发生阳离子交换后的量子点会呈现最低能量的平衡形态, 即球形; 而当量子点的粒径大于这个尺寸时, 阳离子交换后的量子点并不改变原始形貌^[6]。这样, 通过阳离子交换, 不仅可以改变量子点的荧光发射光谱, 还可以选择量子点的形貌。基于这种理论, 2010 年, 埃默里大学的聂书明教授课题组, 通过在 CdTe 量子点中加入 Hg^{2+} , 在不同的离子交换比例下, 得到了荧光发射光谱 700~1150 nm 可调的近红外发射 $\text{Hg}_x\text{Cd}_{1-x}\text{Te}$ 量子点, 并在包覆了一层复合壳层以及有机配体之后, 使其荧光量子产率高达 60%~80%, 如图 2(A) 所示。其中 (a) 为阳离子交换反应制备 $\text{Hg}_x\text{Cd}_{1-x}\text{Te}$ 量子点以及反应前后带隙变化; (b)、(c) 分别为粒径 2.3 nm 不同阳离子交换程度的 $\text{Hg}_x\text{Cd}_{1-x}\text{Te}$ 量子点的紫外可见吸收光谱以及荧光发射光谱; (d)、(e) 分别为粒径 4.0 nm 不同阳离子交换程度的 $\text{Hg}_x\text{Cd}_{1-x}\text{Te}$ 量子点的紫外可见吸收光谱以及荧光发射光谱^[7]。2013 年, 苏州大学马楠课题组进一步发展了这种方法。通过在水相中用 Ag^+ 与 CdTe 量子点发生阳离子交换反应, 得到了荧光发射光谱位于近

红外第二生物窗口、发射波长 1000~1300 nm 可调的 Ag_2Te 量子点, 并通过外延生长一层 ZnS 壳层进一步增加了其量子产率, 如图 2(B) 所示。其中, (a) 为阳离子交换反应制备 Ag_2Te 量子点以及溶液前后变化; (b)、(c) 分别为不同粒径的 CdTe 量子点以及 Ag_2Te 量子点的紫外可见吸收光谱; (d)、(e) 分别为不同粒径的 CdTe 量子点以及 Ag_2Te 量子点的荧光发射光谱^[8]。今年, 荷兰乌特勒支大学的 Celso de Mello Donega 教授课题组成功地用部分阳离子交换的方式由 Cu_{2-x}S 量子点得到了利用现有方法无法直接合成的荧光发射峰位于 900 nm CuInS_2 量子点^[9]。

2.2 掺杂离子调控近红外量子点

掺杂主要是通过量子点中引入少量过渡金属离子(含量低于 10%)调控量子点的光学性质。在掺杂型量子点中, 被掺杂量子点的带边发射几乎消失, 取而代之的是掺杂离子捕获态荧光^[10]。因为不同的过渡金属离子或有自己的跃迁路径, 或可以作为“空穴”捕获来自导带的电子, 使量子点的荧光发射路径发生改变, 得到发射光谱位于近红外区域的量子点。例如, 少量的 Cu^{2+} 在量子点中可以作为永久空穴^[11]。这样, 其荧光发射光谱主要依赖于被掺杂量子点导带能的变化^[12]。2005 年, 美国阿肯色大学的彭笑刚教授课题组通过掺杂过渡金属离子来调节量子点的荧光发射光谱, 得到无镉的“绿色”量子点。他们通过在发射蓝色荧光的 ZnSe 量子点中掺杂进少量的 Mn^{2+} 和 Cu^{2+} , 分别得到黄色和绿色荧光的掺杂型量子点^[13]。同年, 美国明尼苏达大学的 David J. Norris 教授课题组建立了 Mn^{2+} 掺杂型量子点的机制模型, 他们认为掺杂效率主要取决于三个主要因素: 晶面、晶型以及表面活性剂的影响。通常来说, 具有闪锌矿结构的 <001> 晶面有利于 Mn^{2+} 掺杂^[14]。2009 年, 彭笑刚教授课题组进一步阐明了掺杂型量子点合成中的温度依赖。他们定义了掺杂发生四个基本过程: 表面吸附、晶格

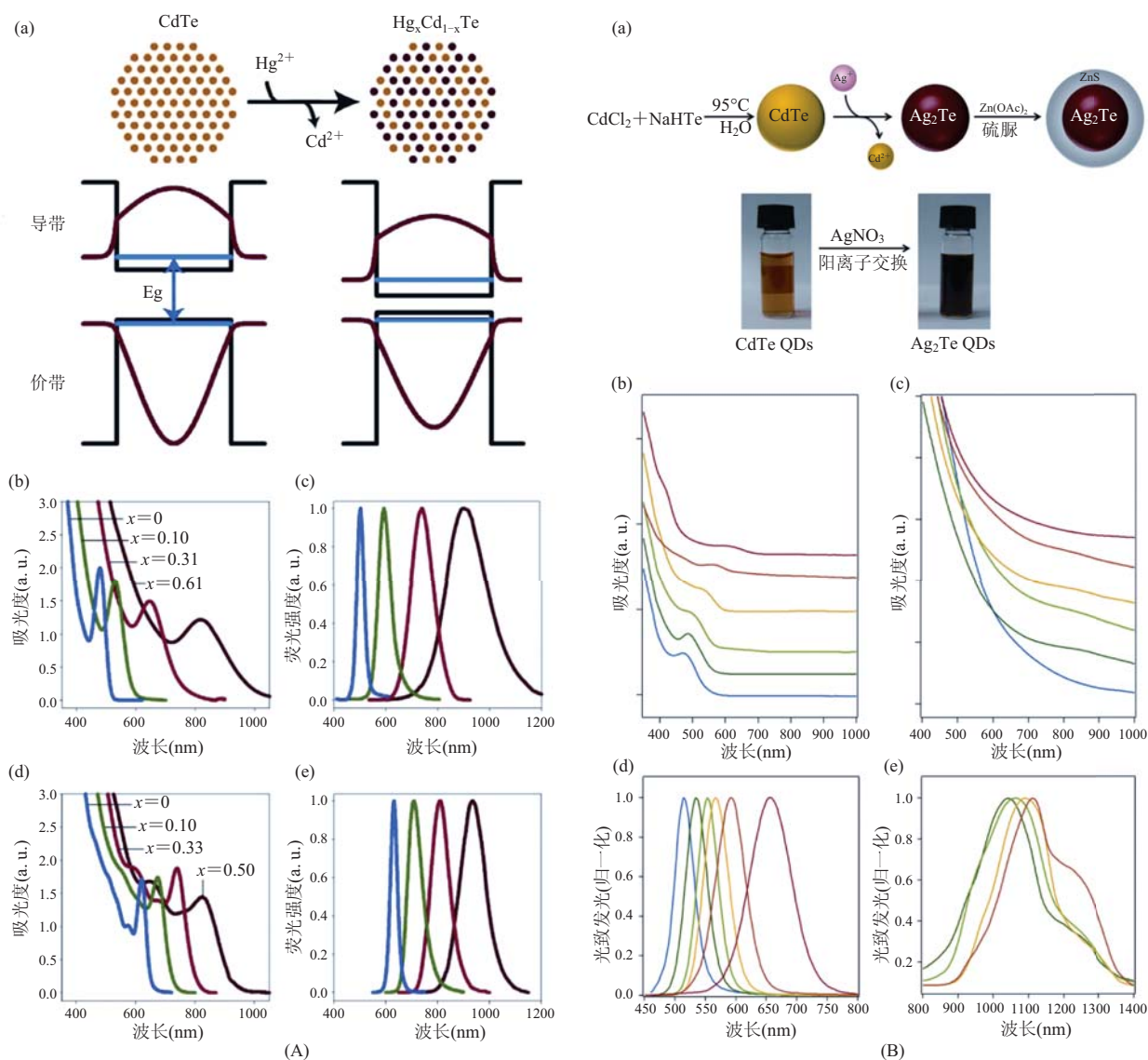


图2 阳离子交换反应制备 $\text{Hg}_x\text{Cd}_{1-x}\text{Te}$ 及 Ag_2Te 量子点

Fig. 2 Cation exchange based preparation of $\text{Hg}_x\text{Cd}_{1-x}\text{Te}$ and Ag_2Te quantum dots

纳入、晶格扩散以及晶格弹射。它们都有自己的临界温度，所以四个基本过程的临界温度为量子点掺杂的关键^[15]。基于以上掺杂型量子点的掺杂机制的深入研究，他们发展出 Cu^{2+} 掺杂 InP 量子点，得到 650~1100 nm 可调的近红外发射荧光。图 3(A) 为 Cu 掺杂 InP 量子点前后的荧光发射光谱^[16]。2011 年，Narayan Pradhan 课题组通过用 Cu^{2+} 掺杂 $\text{ZnS}/\text{Zn}_x\text{Cd}_{1-x}\text{S}$ 量子点，将其荧光发射光谱调节至近红外区域，如图 3(B) 所示。

其中，(a) 为不同组分的 $\text{Cu}:\text{ZnS}/\text{Zn}_{1-x}\text{Cd}_x\text{S}$ 量子点的紫外可见吸收光谱与荧光发射光谱；(b) 为紫外灯下不同组分的 $\text{Cu}:\text{ZnS}/\text{Zn}_{1-x}\text{Cd}_x\text{S}$ 量子点，并得到关于 Cu^{2+} 掺杂量子点的以下结论：(1) 闪锌矿结构的量子点有利于 Cu^{2+} 掺杂；(2) 掺杂型量子点的荧光强度，光谱可调范围以及激发态寿命等和被掺杂量子点表面态发射有明显区别；(3) 掺杂型量子点的半峰宽变宽与被掺杂量子点的组分相关^[17]。2012 年，他们又发展出具有铁磁

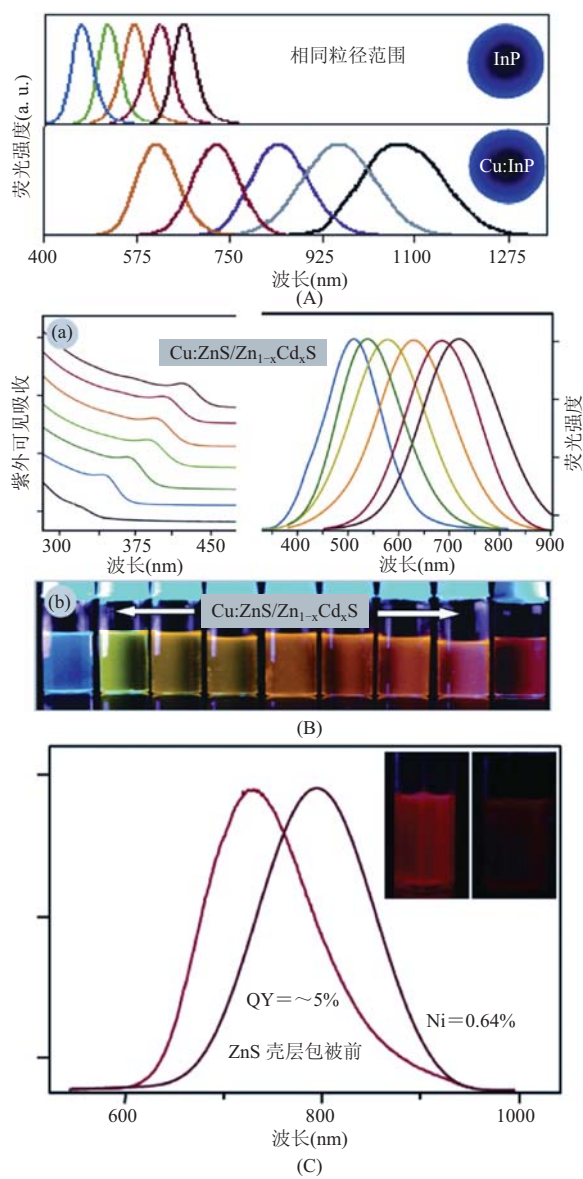


图 3 掺杂离子调控近红外量子点荧光发射光谱

Fig. 3 Photoluminescence spectra of NIR-emitting doped QDs

性的 Ni^{2+} 掺杂 CuInS_2 量子点, 其荧光发射光谱可调至 800 nm, 图 3(C) 为示包覆 ZnS 壳层前后的 Ni 掺杂 CuInS_2 量子点的荧光发射光谱(右上插图: 紫外灯下的 Ni 掺杂 CuInS_2 量子点)^[18]。2013 年, 荷兰乌特勒支大学的 Andries Meijerink 教授课题组成功将 Yb^{3+} 掺杂入 CdSe 量子点, 得到了 Yb^{3+} 位于 980 nm 的特征荧光峰^[19]。2014

年, 中国科学院深圳先进技术研究院蔡林涛课题组将 Cu^{2+} 掺杂进 CdTe/CdS 量子点, 得到荧光发射光谱 700~910 nm 可调的近红外量子点^[20]。

3 结构调控近红外量子点

量子点的结构通常分为合金结构和核壳结构, 两种结构对量子点的带隙能产生不同程度的影响, 继而影响量子点的荧光发射光谱。通过设计量子点的结构, 可以得到荧光发射峰位于近红外区域的量子点。

3.1 合金结构调控近红外量子点

合金结构量子点通常分为两种类型: 均质合金以及渐变合金。均质合金是指量子点有着一致的内部结构, 而渐变合金是指量子点有着变换的元素分布^[21]。在合金量子点中, 通过改变不同元素组分比例, 可以在不改变量子点粒径大小的基础上改变量子点的光学性质, 而基于内部结构的不同, 量子点也可以展现出不同的发射光谱范围以及荧光量子产率。加拿大国家研究院的余睽教授课题组发现 Zn/Cd/S 的摩尔比很大程度上影响 ZnCdS 渐变合金量子点的发射光谱^[22]。新加坡材料研究院的韩明勇教授课题组研究发现在 ZnCdS 均质合金量子点中, 随着 Zn 含量的增加, 其荧光发射光谱发生蓝移^[23]。一般来说, 合金量子点的带隙能通常介于其组分独立的带隙能之间。埃默里大学的聂书明教授课题组发现, 因为“光学弓”(Optical Bowing)的作用, CdTeSe 均质合金量子点展现出相对于其独自组分更低的带隙能, 这意味着荧光发射光谱的红移。图 4(A) 所示为 CdTeSe 均质合金量子点的“光学弓”效应及其带隙能与最大荧光发射波长随组分变化曲线。通过这种“光学弓”均质合金结构, 他们获得了最大荧光发射峰位于 825 nm 的 CdTeSe 均质合金量子点。而在 CdTeSe 渐变合金量子点中, 他们发现其荧光量子点产率增强

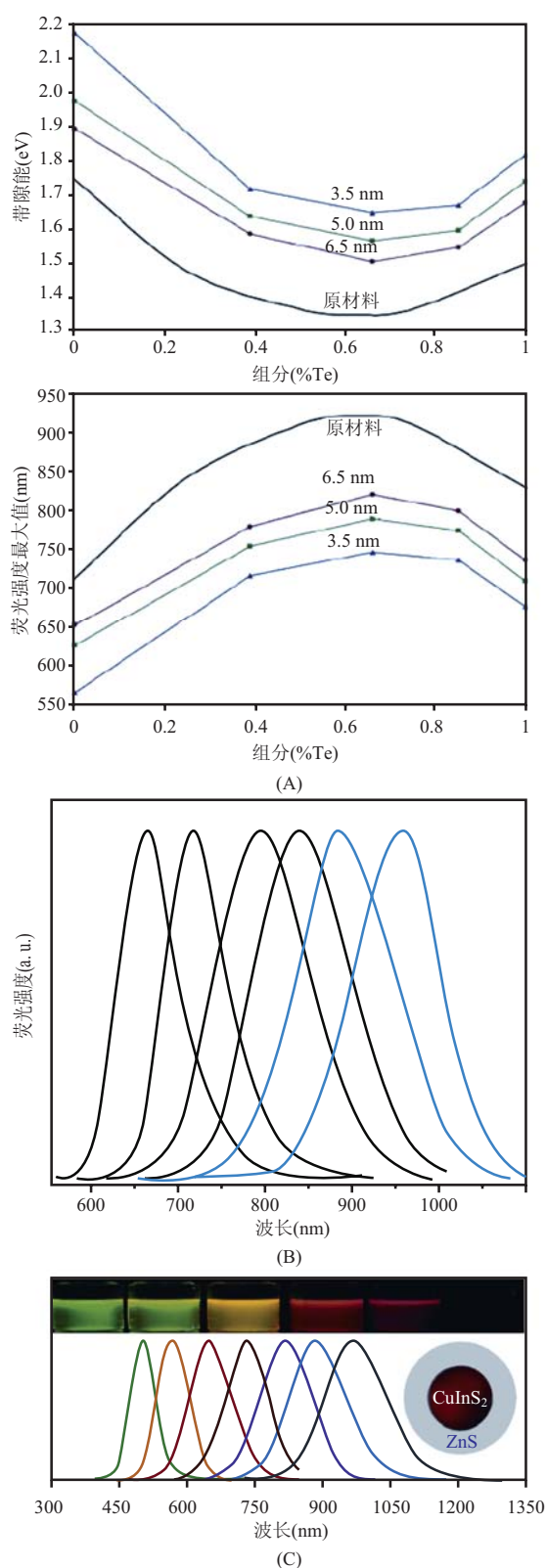


图4 合金结构调控近红外量子点的荧光发射光谱

Fig. 4 Photoluminescence spectra of NIR-emitting alloyed QDs

了近五十倍^[24]。除此之外，因为具备较窄的带隙能，I-III-VI族均质合金量子点也得到广泛的研究。2008年，美国麻省理工学院的Moungi G. Bawendi通过改变Ag/In的摩尔比例合成出荧光发射光谱650~950 nm可调的银铟硫量子点。图4(B)为AgIn₅S₈(黑线)以及AgIn_{2.3}S₄(蓝线)量子点随尺寸变化的荧光发射光谱^[25]。2009年，美国阿肯色大学的彭笑刚课题组通过改变Cu/In/Zn的摩尔比例合成出了荧光发射光谱500~950 nm可调的CuInS₂/ZnS量子点。如图4(C)所示，随Cu/In/Zn摩尔比例变化的CuInS₂/ZnS量子点在紫外灯下的荧光颜色变化及其荧光发射光谱^[26]。

3.2 核壳结构调控近红外量子点

核壳结构量子点通常分为两种类型：Type-I型，即电子与空穴波函数被限制在量子点的同一区域(核或者壳)；Type-II型，即电子与空穴波函数被分立到量子点的两个区域^[27]。Type-II型量子点的带隙能小于量子点核与壳各自的带隙能，这样一来，就使得量子点的荧光发射光谱发生红移。2003年，基于CdSe、CdSe和ZnTe量子点导带能以及价带能的差异(CdSe量子点的导带与价带均低于CdTe和ZnTe量子点)，美国麻省理工学院的Moungi G. Bawendi合成出CdTe/CdSe以及CdSe/ZnTe Type-II核壳结构量子点，其荧光发射光谱700~1000 nm可调(如图5(A))^[28]；2007年，美国洛斯阿莫斯实验室的Victor I. Klimov教授课题组制备出CdS/ZnSe Type-II核壳结构量子点^[29]；2010年，基于ZnSe量子点的导带与价带均低于ZnTe量子点，韩国向莆科技大学的Sungjee Kim教授课题组合成出ZnTe/ZnSe Type-II核壳结构量子点，其荧光发射光谱位于可见光区^[30]。除了以上这些“天然”的Type-II核壳结构量子点外，2009年，美国埃默里大学聂书明教授课题组提出通过晶格应变作用，可以将原本是Type-I型的量子点转变为Type-II型，以此来调节量子点的光学性质。他们指出，如果量子点

的核与壳存在较大的晶格失配, 并且壳层的厚度远远大于量子点核的粒径时, 量子点的核与壳便会发生晶格应变, 从而导致其导、价带能的变化(如图 5(B))。基于这种理论, 他们合成出 CdTe/

ZnSe 晶格应变 Type-II 量子点, 其荧光发射光谱 500~1050 nm 可调(如图 5(C))。不仅如此, 他们发现 CdTe 作为一种“软核”更易于发生晶格应变^[31]。2010 年, 基于这种 CdTe“软核”, 美

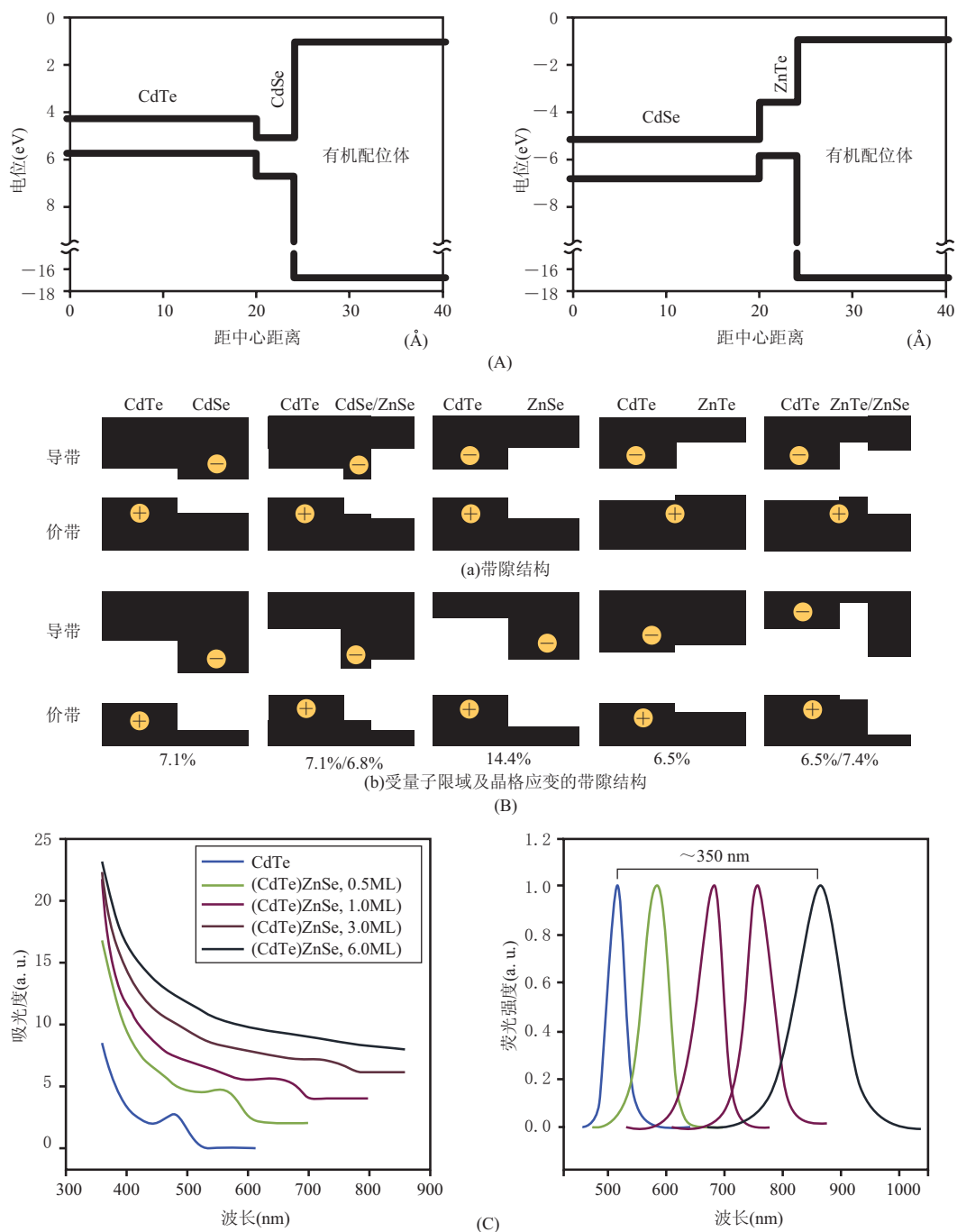


图 5 核壳结构及晶格应变调控近红外量子点的荧光发射光谱

Fig. 5 Band gap structure and photoluminescence spectra of NIR-emitting core-shell and lattice strain QDs

国亚利桑那州立大学的刘艳教授课题组合成 CdTe/CdS 晶格应变 Type-II 型超小核/厚壳量子点, 其荧光最大发射峰可调节至 820 nm^[32]。

4 其他近红外量子点

近年来, 由于银与硫族化合物量子点较含镉、汞、铅、铟的量子点毒性小, 且本身具有较窄的带隙, 荧光发射光谱位于近红外第一、第二生物窗口, 得到了研究者们广泛的关注。2010

年, 美国斯坦福大学的戴宏杰教授课题组, 中国科学院苏州纳米技术与纳米仿生研究所的王强斌研究员课题组完成了荧光发射 >1000 nm 的 Ag₂S 量子点的制备^[33], 并将其用于近红外第二生物窗口的活体成像研究^[34]。2011年, 武汉大学的庞代文课题组在水相中制备了粒径仅为 2 nm 的近红外第一生物窗口荧光发射可调的 Ag₂S 量子点, 并将其用于小鼠的体内成像^[35]。同年, 明尼苏达大学的 David J. Norris 教授课题组采用一锅一步法制备出 Ag₂S、Ag₂Se 和 Ag₂Te 量子点, 可是

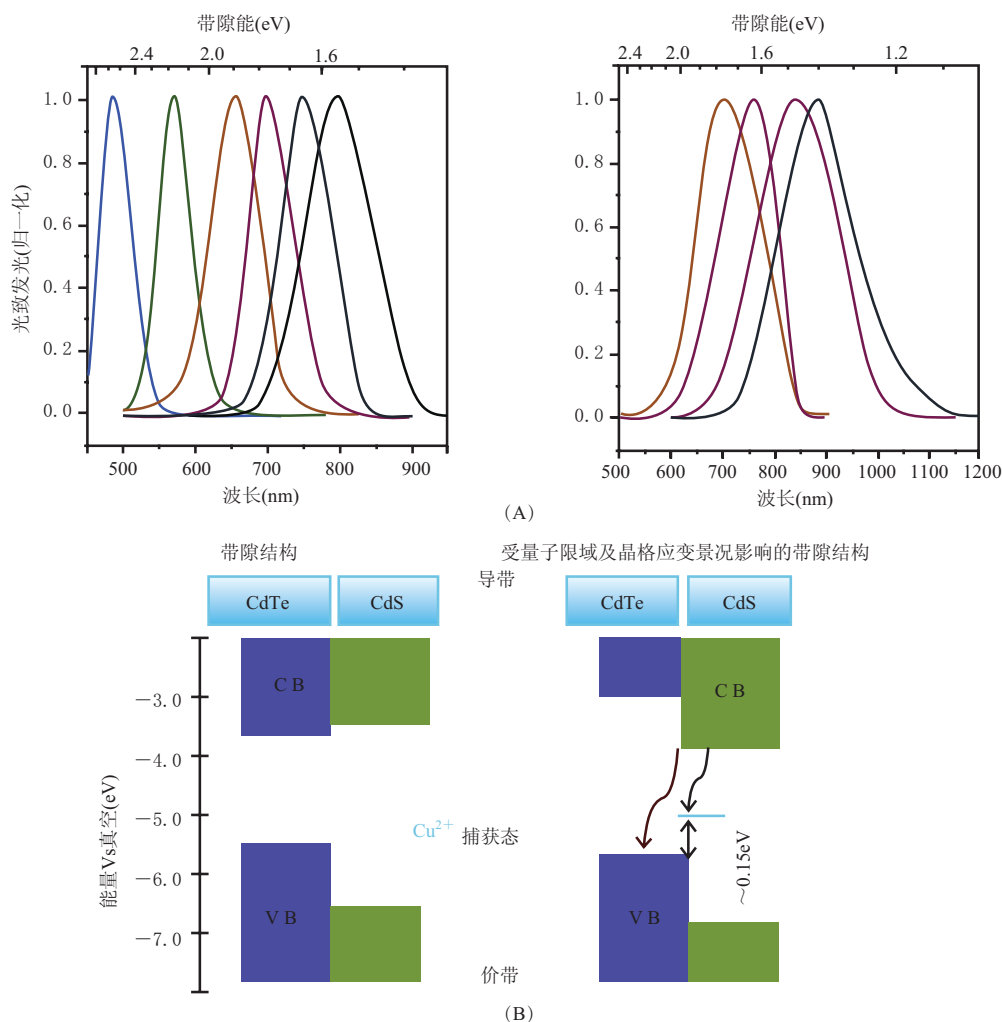


图 6 (A) CdTe/CdS 晶格应变 Type-II 核壳结构量子点(左) CdTe/CdS:Cu 晶格应变 Type-II 核壳结构量子点(右)的荧光发射光谱; (B) CdTe/CdS:Cu 晶格应变 Type-II 核壳结构量子点的带隙结构以及荧光发射路径

Fig. 6 (A) Photoluminescence spectra of CdTe/CdS lattice strain Type-II QDs and CdTe/CdS:Cu lattice strain QDs; (B) Band gap structure and fluorescence emission pathway of CdTe/CdS:Cu lattice strain Type-II QDs

并没有报道其荧光性质^[36]; 澳大利亚林兹大学的 Wolfgang Heiss 教授课题组完成了近红外第二生物窗口荧光发射可调的硒化银量子点的合成^[37]。2013 年, 苏州大学马楠课题组完成了荧光发射光谱 1000~1300 nm 可调的 $\text{Ag}_2\text{Te}/\text{ZnS}$ 量子点的制备^[8]。至此, 低毒的近红外发射银与硫族元素化合物量子点均得到了系统的研究。

5 结论与展望

通过合成窄带隙量子点, 我们可以直接获得近红外发射荧光; 根据带隙工程原理, 通过组分以及结构调控, 我们可以使原本荧光发射峰位于可见光区的量子点产生近红外荧光。然而, 量子点的近红外调控往往不是基于其中一种方式, 将结构调控与组分调控结合起来, 可以更大程度地改变量子点的荧光光谱范围。中国科学院深圳先进技术研究院蔡林涛研究员课题组通过将过渡金属离子掺杂与晶格应变 Type-II 核壳结构相结合, 获得了荧光发射光谱 700~910 nm 可调的 $\text{CdTe}/\text{CdS}:\text{Cu}$ 晶格应变 Type-II 核壳结构量子点 (如图 6)^[20]。这种有效的调控可以作为一种普适调控策略用在其他的 Type-II 核壳结构量子点 (例如 CdTe/CdSe 、 CdSe/ZnTe 、 ZnTe/ZnSe 及 CdS/ZnSe 量子点) 和晶格应变 Type-II 核壳结构量子点中 (例如 CdTe/ZnSe)。同时, 掺杂的过渡金属离子也可以由其他可以作为空穴受体的离子替代 (例如 Ni^{2+})。然而, 这种策略需要解决的关键问题就是过渡金属离子的掺杂效率。同时, 镉元素的使用成为这种近红外量子点毒性不可忽视的重要方面。因此, 在未来的研究中, 对掺杂机制的深入探索可以使得研究者提高掺杂效率以获得所期望的掺杂中心捕获态荧光发射; 而对含镉量子点增加一层钝化壳层, 乃至寻求能够替代镉的“绿色”近红外量子点, 对量子点的生物应用具有十分迫切的意义。

参 考 文 献

- [1] Bruchez M, Moronne M, Gin P, et al. Semiconductor nanocrystals as fluorescent biological labels [J]. *Science*, 1998, 281 (5385): 2013-2016.
- [2] Chan WCW, Nie S. Quantum dot bioconjugates for ultrasensitive nonisotopic detection [J]. *Science*, 1998, 281 (5385): 2016-2018.
- [3] Kim S, Lim YT, Soltesz EG, et al. Near-infrared fluorescent type II quantum dots for sentinel lymph node mapping [J]. *Nature Biotechnology*, 2004, 22 (1): 93-97.
- [4] Smith AM, Nie S. Semiconductor nanocrystals: structure, properties, and band gap engineering [J]. *Accounts of Chemical Research*, 2009, 43 (2): 190-200.
- [5] Peng XG. Band gap and composition engineering on a nanocrystal (BCEN) in solution [J]. *Accounts of Chemical Research*, 2010, 43 (11): 1387-1395.
- [6] Son DH, Hughes SM, Yin Y, et al. Cation exchange reactions in ionic nanocrystals [J]. *Science*, 2004, 306 (5698): 1009-1012.
- [7] Smith AM, Nie S. Bright and compact alloyed quantum dots with broadly tunable near-infrared absorption and fluorescence spectra through mercury cation exchange [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2010, 133 (1): 24-26.
- [8] Chen C, He X, Gao L, et al. Cation exchange-based facile aqueous synthesis of small, stable, and nontoxic near-infrared $\text{Ag}_2\text{Te}/\text{ZnS}$ core/shell quantum dots emitting in the second biological window [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2013, 5 (3): 1149-1155.
- [9] van der Stam W, Berends AC, Rabouw FT, et al. Luminescent CuInS_2 quantum dots by partial cation exchange in Cu_{2-x}S nanocrystals [J]. *Chemistry of Materials*, 2015, 27 (2): 621-628.
- [10] Norris DJ, Efros AL, Erwin SC. Doped nanocrystals [J]. *Science*, 2008, 319 (5871): 1776-1779.
- [11] Brovelli S, Galland C, Viswanatha R, et al. Tuning

- radiative recombination in Cu-doped nanocrystals via electrochemical control of surface trapping [J]. *Nano Letters*, 2012, 12(8): 4372-4379.
- [12] Grandhi GK, Tomar R, Viswanatha R. Study of surface and bulk electronic structure of II-VI semiconductor nanocrystals using Cu as a nanosensor [J]. *ACS Nano*, 2012, 6(11): 9751-9763.
- [13] Pradhan N, Goorskey D, Thessing J, et al. An alternative of CdSe nanocrystal emitters: pure and tunable impurity emissions in ZnSe nanocrystals [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2005, 127(50): 17586-17587.
- [14] Erwin SC, Zu LJ, Haftel MI, et al. Doping semiconductor nanocrystals [J]. *Nature*, 2005, 436(7047): 91-94.
- [15] Chen DA, Viswanatha R, Ong GL, et al. Temperature dependence of “elementary processes” in doping semiconductor nanocrystals [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2009, 131(26): 9333-9339.
- [16] Xie RG, Peng XG. Synthesis of Cu-doped InP nanocrystals (d-dots) with ZnSe diffusion barrier as efficient and color-tunable NIR emitters [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2009, 131(30): 10645-10651.
- [17] Srivastava BB, Jana S, Pradhan N. Doping Cu in semiconductor nanocrystals: some old and some new physical insights [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2011, 133(4): 1007-1015.
- [18] Jana S, Srivastava BB, Bose R, et al. Multifunctional doped semiconductor nanocrystals [J]. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2012, 3(18): 2535-2540.
- [19] Martín-Rodríguez R, Geitenbeek R, Meijerink A. Incorporation and luminescence of Yb^{3+} in CdSe nanocrystals [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2013, 135(37): 13668-13671.
- [20] Chen C, Zhang P, Gao G, et al. Near-infrared-emitting two-dimensional codes based on lattice-strained core/(doped) shell quantum dots with long fluorescence lifetime [J]. *Advanced Materials*, 2014, 26(36): 6313-6317.
- [21] Regulacio MD, Han MY. Composition-tunable alloyed semiconductor nanocrystals [J]. *Accounts of Chemical Research*, 2010, 43(5): 621-630.
- [22] Ouyang J, Ratcliffe CI, Kingston D, et al. Gradiently alloyed $\text{Zn}_x\text{Cd}_{1-x}\text{S}$ colloidal photoluminescent quantum dots synthesized via a noninjection one-pot approach [J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2008, 112(13): 4908-4919.
- [23] Zhong XH, Feng YY, Knoll W, et al. Alloyed $\text{Zn}_x\text{Cd}_{1-x}\text{S}$ nanocrystals with highly narrow luminescence spectral width [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2003, 125(44): 13559-13563.
- [24] Nie SM, Bailey RE. Alloyed semiconductor quantum dots: Tuning the optical properties without changing the particle size [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2003, 125(23): 7100-7106.
- [25] Allen PM, Bawendi MG. Ternary I-III-VI quantum dots luminescent in the red to near-infrared [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2008, 130(29): 9240-9241.
- [26] Xie R, Rutherford M, Peng X. Formation of high-quality I-III-VI semiconductor nanocrystals by tuning relative reactivity of cationic precursors [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2009, 131(15): 5691-5697.
- [27] Zhang L, Lin Z, Luo JW, et al. The birth of a type-II nanostructure: carrier localization and optical properties of isoelectronically doped CdSe:Te nanocrystals [J]. *ACS Nano*, 2012, 6(9): 8325-8334.
- [28] Kim S, Fisher B, Eisler HJ, et al. Type-II quantum dots: CdTe/CdSe (core/shell) and CdSe/ZnTe (core/shell) heterostructures [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2003, 125(38): 11466-11467.
- [29] Ivanov SA, Piryatinski A, Nanda J, et al. Type-

- II core/shell CdS/ZnSe nanocrystals: synthesis, electronic structures, and spectroscopic properties [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2007, 129(38): 11708-11719.
- [30] Bang J, Park J, Lee JH, et al. ZnTe/ZnSe (core/shell) Type-II quantum dots: their optical and photovoltaic properties [J]. *Chemistry of Materials*, 2010, 22(1): 233-240.
- [31] Smith AM, Mohs AM, Nie S. Tuning the optical and electronic properties of colloidal nanocrystals by lattice strain [J]. *Nature Nanotechnology*, 2009, 4(1): 56-63.
- [32] Deng Z, Schulz O, Lin S, et al. Aqueous synthesis of zinc blende CdTe/CdS magic-core/thick-shell tetrahedral-shaped nanocrystals with emission tunable to near-infrared [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2010, 132(16): 5592-5593.
- [33] Du Y, Xu B, Fu T, et al. Near-infrared photoluminescent Ag₂S quantum dots from a single source precursor [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2010, 132(5): 1470-1471.
- [34] Hong G, Robinson JT, Zhang Y, et al. In vivo fluorescence imaging with Ag₂S quantum dots in the second near-infrared region [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2012, 51(39): 9818-9821.
- [35] Gu YP, Cui R, Zhang ZL, et al. Ultrasmall near-infrared Ag₂Se quantum dots with tunable fluorescence for in vivo imaging [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2011, 134(1): 79-82.
- [36] Sahu A, Qi L, Kang MS, et al. Facile synthesis of silver chalcogenide (Ag₂E; E = Se, S, Te) semiconductor nanocrystals [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2011, 133(17): 6509-6512.
- [37] Yarema M, Pichler S, Sytnyk M, et al. Infrared emitting and photoconducting colloidal silver chalcogenide nanocrystal quantum dots from a silylamide-promoted synthesis [J]. *ACS Nano*, 2011, 5(5): 3758-3765.