

化学合成荧光量子点在指纹显现中的应用

余雪娇 刘建军* 于迎春 左胜利

(北京化工大学理学院 北京 100029)

摘 要 简要阐述了量子点的光学特性、制备方法及其在指纹显现中的应用。重点介绍了Ⅱ~Ⅵ族的CdS基、CdTe基、CdSe基、ZnSe基量子点和Ⅲ~Ⅴ族的InP量子点的化学合成、修饰及其在指纹显现中的研究进展,最后介绍了第Ⅳ族C、Si量子点的研究现状,并对其在指纹显现中的潜在应用作了展望。

关键词 量子点, 荧光, 指纹, 显现

中图分类号: O614

文献标识码: A

文章编号: 1000-0518(2012)08-0855-08

DOI: 10.3724/SP.J.1095.2012.20020

量子点(QDs)又称半导体纳米晶(Semiconductor nanocrystal),是指粒径接近或小于激子玻尔半径的纳米材料^[1]。对半导体纳米材料而言,当粒径接近激子玻尔半径时,材料表现出明显的小尺寸效应和量子尺寸效应,在光、电和催化等领域表现出许多新的特性。在光致发光方面,与传统的荧光材料相比,量子点的激发光谱连续分布且范围宽;发射光谱谱峰分布对称且半峰宽窄;发射波长可调;荧光量子产率高;光化学稳定性高,不易光漂白^[2-6]。目前研究较多的量子点是Ⅱ~Ⅳ族的CdSe、CdTe、ZnSe等和Ⅲ~Ⅴ族的InP、GaAs等半导体。早期得到的量子点均是在高沸点有机溶剂中合成的,反应条件苛刻、合成步骤复杂、成本高,获得的量子点要经过复杂的相转移过程从有机相转移到水相中,才能用于相关生物体系的标记研究。直到Rajh等^[7]首次报道了直接在水溶液中用巯基甘油作修饰剂合成了CdTe量子点,水相合成量子点的方法才逐渐成为研究的热点。水相合成操作简便、重复性高、成本低和可方便的引入多种修饰剂,合成的量子点具有水溶性,能与大部分生物分子(如DNA、抗体、蛋白质等)结合,具有很好的靶向性,使量子点在细胞标记、生物活体组织成像、肿瘤检测等许多生物科学领域有重大贡献^[8-11]。

指纹,即人体手部皮肤的花纹,包括手掌面的乳突花纹(头纹、指节纹和掌纹)、屈肌褶纹、皱纹以及疤痕等^[12]。指纹检测是个人身份识别较可靠的方法之一,公安部门借助指纹鉴定可以证实犯罪和某些犯罪方式,在相关的刑事侦查工作中有重大现实意义^[13]。通常指纹在捺印之后,留在客体表面的物质较少,约为0.11 mg,其中99%的水分会迅速蒸发,剩余约1%的物质中,约50%为氯化钠、氯化钾等无机物,它们几乎对指纹显现没有价值;只有剩下的油脂、氨基酸等有机成分与荧光物质作用后才能达到指纹显现的目的,因此寻找与指纹有机残留物作用灵敏度高的试剂是提高指纹显现率和清晰度的一项重要工作。

目前,实际工作中潜指纹化学显现法使用的显现试剂均是有机物,如茚三酮、 α -氰基丙烯酸乙酯为主体的粘合剂和1,8-二氮芴-9-酮等。这些有机物本身没有荧光,但与指纹残留物发生化学作用后会生成某种荧光物质并附着在指纹纹线上,在紫外光照射下观察到探测指纹的荧光像。这些有机材料成本高,发光颜色单一,不适合多变的客体背景颜色,抗光漂白性和光学稳定性较差^[14],在实际工作中有一定的局限性。目前各国科学家一直致力于寻找能有效地、稳定地显现潜指纹的新材料,受到广泛关注的纳米材料也用于指纹显现的研究工作。李国平等^[15]考察了铁酸钴、三氧化二钴、氧化锌、三氧化二铁、铁酸镍和氧化钇等多种纳米粉体材料对玻璃、瓷器、油漆等不同客体表面的指纹显现, TiO_2 ^[16-18]、

2012-01-13 收稿, 2012-03-26 修回

“十一五”国家科技支撑计划(2007BAK26B08)资助项目

通讯联系人: 刘建军, 副教授; Tel: 010-64431056; Fax: 010-64434898; E-mail: jjliu717@yahoo.com.cn; 研究方向: 荧光量子点的合成及应用

ZnO^[19-20]等纳米颗粒与十二烷基苯磺酸钠、吐温 20 等表面活性剂配制成的纳米颗粒的悬浮液对不同客体上的汗潜和油潜指纹显现结果表明,纳米粉体材料和纳米颗粒悬浮液对指纹有一定的显现效果,但由于纳米材料容易团聚,会造成吸附不均匀,无法达到清晰显现指纹的目的,同时粉末法显现时容易扬尘,对操作人员的身体健康不利。Chois 等^[21]以油胺为修饰剂合成了油胺包覆的纳米 Au 颗粒,指纹显现结果表明,油胺外壳显著增强了纳米 Au 颗粒与指纹残留物的选择性结合。Sodhi 等^[22]合成的曙红 Y 包覆的 Al₂O₃纳米颗粒尤其适用于光滑、潮湿、有一定粘性的客体表面的指纹显现。Chois 等^[23]以合成的花二酰亚胺染料为修饰剂制备了 TiO₂-花二酰亚胺复合纳米颗粒,能够较清晰地显现玻璃表面的潜指纹;杨瑞琴等^[24]采用滑石粉、天然色素、十二胺和十六胺对 TiO₂纳米粉体进行改性,合成了多种无机、有机复合的 TiO₂纳米粉体。指纹显现结果表明,利用复合 TiO₂光吸收特性的变化,能有效增加指纹纹线与客体背景的颜色反差,比单一的 TiO₂纳米粉体更适用于指纹显现。以上这些纳米材料均是利用纳米颗粒对客体的吸附作用和传统染料的荧光特性来显现指纹,不能避免有机染料发光颜色单一、抗光漂白性和光学稳定性差的缺点。

量子点的粒径尺寸变化可产生不同的荧光发射波长和相应的多色光;单一波长的光可激发不同粒径的同种量子点产生多种颜色的荧光发射;而且量子点的荧光量子产率高、光化学稳定性好、长时间存放不易光解,是一类新型的指纹显现的理想材料。通过在量子点表面修饰不同的亲水性基团,能使量子点既易溶于水又能利用这些基团与指纹残留物发生静电或化学作用,使量子点选择性地沉积在指纹纹线上,从而清晰地显现指纹。2000 年,美国的 Menzel 等^[25-26]首次报道了 CdS 量子点用于易拉罐表面的指纹显现,开创了量子点作为新材料在指纹显现方面应用的先例。近十几年来,各种半导体量子点作为潜指纹显现的新材料引起了科学家的广泛关注,具有优良荧光性能的量子点在指纹显现的实际应用中显示出巨大的潜力。

1 量子点显现指纹的应用

1.1 II ~ IV 族量子点

1.1.1 II ~ IV 族量子点的合成 1993 年, Murray 等^[27]以三辛基氧膦(TOPO)为溶剂, Cd(CH₃)₂为镉源,首次利用有机金属法合成了 CdE(E = S, Se, Te)量子点。但是 Cd(CH₃)₂易燃易爆, TOPO 试剂价格昂贵,毒性大, Peng 等^[28]用 CdO 代替 Cd(CH₃)₂,合成了具有相同荧光特性的 CdE(E = S, Se, Te)量子点, Yu^[29]和 Li^[30]等采用十八烯(ODE)为溶剂成功合成了 CdS、ZnSe 和 ZnS 系列量子点,但在有机相中合成的油溶性量子点需要转移到水相中才能用于相关生物体系的研究,转移过程复杂,量子产率明显降低,因此,直接合成水溶性的量子点具有重要意义。1993 年, Rajh 等^[7]报道了以 CdSO₄、NaHTe、巯基甘油为原料在水溶液中直接合成了巯基甘油修饰 CdTe 量子点。Gao 等^[31]以 Cd(ClO₄)₂·6H₂O 和 NaHSe 为原料,以不同的巯基化合物为修饰剂合成了水溶性的 CdSe 量子点。目前水相合成 II ~ IV 族量子点的方法日趋成熟,以 CdCO₃、Cd(NO₃)₂、CdCl₂等镉盐作为镉源, NaHTe、NaHSe 等作为碲源、硒源, 巯基乙醇、巯基乙酸、甘油三酯和半胱氨酸等巯基化合物为修饰剂均可制备水溶性量子点。此外,如超声法^[32]、微波法^[33]、电化学方法^[34]等也逐渐被应用于合成水溶性量子点。

1.1.2 CdS 基量子点 CdS 是最早用于指纹显现的量子点。2000 年,美国的 Menzel 等^[25]合成了表面包覆二辛基硫化琥珀酸钠的 CdS 量子点,将其分散在正己烷中,首次应用于易拉罐表面的指纹显现,开创了利用量子点显现指纹的新方法。随后, Menzel 等^[26]利用 PAMAM(聚酰胺-胺型树形分子)作为模板,通过树形分子的空间限阈效应来控制包裹在树形分子内的 CdS 量子点的生长,合成的 CdS/PAMAM 聚合物以甲醇为溶剂稀释后,成功用于铝箔和聚乙烯样品上的潜指纹显现。他们认为, CdS/PAMAM 表面的氨基或羧基等官能团能与指纹残留物作用使 CdS/PAMAM 沉积到指纹纹线上,在紫外光照射下,通过 CdS/PAMAM 聚合物的荧光显现指纹。但由于甲醇稀释的 CdS/PAMAM 体系对潜指纹残留物有部分溶解,易造成指纹纹线模糊,且甲醇有一定的毒性,容易对工作人员造成伤害,对环境造成污染。2008 年,杨瑞琴^[35-36]和 Jin^[37]等合成了 CdS/PAMAM G4.0 和 CdS/PAMAM G5.0 复合物,然后将其配制成一定浓度的水溶液,不需与有机溶剂混合,直接用于常见胶带粘面和金属表面上的油潜指纹的显现,将

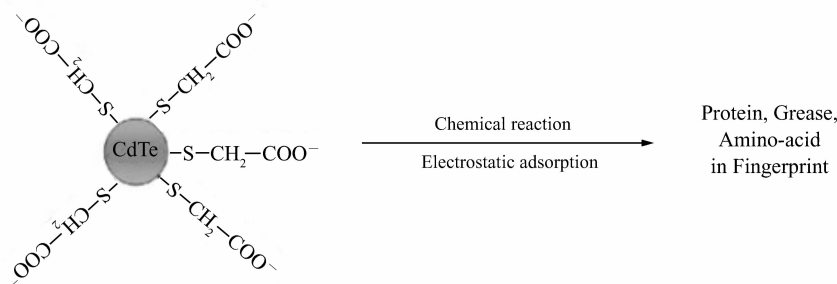
CdS/PAMAM 体系与传统罗丹明 6G 染料显现液的效果对比发现,CdS/PAMAM 体系显现的指纹纹线流畅,细节特征明显,有比较理想的显现效果。

CdS 量子点显现指纹的机理一般认为是树形分子上的氨基同指纹残留物中的羧基发生化学作用,使潜指纹显现出来。但 PAMAM 树形分子的合成周期较长、成本较高,而且合成过程中不能较好的控制 CdS 量子点的粒径;对指纹显现来说,CdS/树形分子复合物对指纹的显现时间过长,不适合现场使用。

1.1.3 CdTe 基量子点 CdTe 是典型的 II ~ IV 族量子点,也是研究最广泛的量子点之一。刘建军等^[38]

在水溶液中分别合成了巯基乙酸(TGA)、巯基乙醇(MPE)、*L*-半胱氨酸(*L*-Cys)包覆的 CdTe 量子点,最大荧光发射波长从 525 nm 红移至 591 nm,与指纹残留物结合后,在紫外光照下发射绿色、黄色荧光,能够清晰地显现指纹纹线细节(图 1)。微波-水热处理法也用于合成高质量的 CdTe/巯基丙酸(MPA)量子点,微波合成法反应时间极短,在数分钟之内 CdTe 量子点的最大荧光发射峰从 500 nm 红移至 822 nm,且最高量子产率高达 80%^[39]。

这些合成的 CdTe 量子点以巯基化合物为修饰剂,其表面的羧基带有负电荷,通过与指纹残留的氨基酸、汗渍油脂等发生静电或化学作用,使量子点选择性的沉积在指纹纹线上,在紫外光照射下显现出不同颜色的荧光指纹图像(Scheme 1)。



Scheme 1 Combination of fingerprint residues with CdTe/TGA QDs^[38]

一些学者认为,表面带有羧基负电荷的 CdTe 量子点(CdTe-COO⁻ QDs)在与指纹结合的过程中,由于碱性量子点溶液中指纹残留的氨基带有负电荷,由于静电排斥作用,在一定程度上削弱了与量子点结合的静电吸引作用,不利于清晰地显现指纹;若量子点表面带有正电荷基团,则静电吸附作用更强,有利于指纹显现。

Gao 等^[40]认为在水相中合成量子点大多采用氢氧化钠调节溶液的 pH 值,若在合成过程中采用水合肼调节 pH 值,则得到表面带有正电荷基团的 CdTe 量子点即 CdTe-COONH₃NH₃⁺ 量子点,其荧光性能大致与 CdTe-COO⁻ QDs 一致,但指纹显现效果与 CdTe-COO⁻ QDs 显现的指纹结果相比,指纹线条更加完整、清晰(图 2)。

1.1.4 CdSe 基量子点 CdSe 属于直接带隙半导体量子点,室温下的禁带宽度为 1.74 eV,量子点的

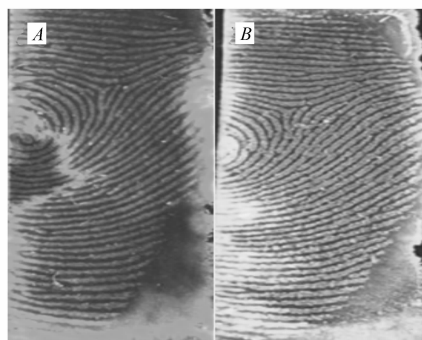


图 1 不同发射波长的 CdTe/TGA QDs 助显指纹图^[38]

Fig. 1 Fingerprint patterns show assisted by CdTe/TGA QDs of different emission wavelengths^[38]

λ/nm ; A. 525; B. 556

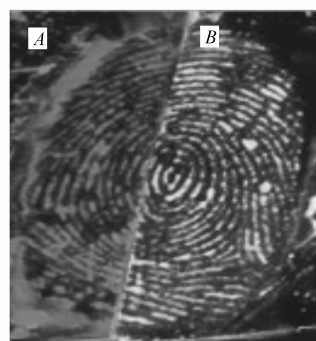


图 2 CdTe-COO⁻ (A) 和 CdTe-COONH₃NH₃ + QDs (B) QDs 助显指纹图^[40]

Fig. 2 Fingerprint patterns show-assisted by CdTe-COO⁻ QDs(A) and CdTe-COONH₃NH₃ + QDs(B)^[40]

荧光发射峰位由于量子尺寸效应随粒径的变化而变化,通过调节 CdSe 量子点的晶粒大小,可以得到不同颜色的荧光^[41]。

2008 年,石志霞等^[42]在水溶液中合成了巯基乙酸修饰的 CdSe 量子点,随回流时间的延长,其紫外吸收特征峰从 300 nm 红移至 450 nm。CdSe/TGA 量子点溶液直接用于透明胶带、封箱胶带、玻璃和黑色塑料袋等多种非渗透性客体上的指纹显现^[43-44]。

Sametband 等^[45]合成了 CdSe/ZnS 核壳结构的量子点,与石油醚混合后可成功显现出硅片上的指纹,对硅片等无孔光滑客体上的指纹显现提供了新的思路。核壳结构的量子点通过包覆外壳有利于减少量子点“核”的表面缺陷,提高量子点的量子产率和光稳定性,同时利用无毒的 ZnS“壳”结构包覆有毒的 Cd 系列量子点,可以有效地降低 Cd 系列量子点的毒性,对实际应用有重要意义。目前,CdSe/CdS、CdSe/ZnS 和 CdSe/CdS/ZnS 等核壳结构的量子点的水相合成法趋于成熟,但与单一组成量子点方法相比,合成过程较复杂,量子点的结构和性能控制需要进一步研究,目前较少应用于指纹显现。

1.1.5 ZnSe 基量子点 镉是有毒的重金属元素,含镉的物质会对生物体及环境造成不良影响。而非 Cd 基的 ZnSe 本征带隙宽度为 2.68 eV,能够发射蓝色荧光,是一类比较理想的低毒、环保型纳米材料。

王珂等^[46]采用水相合成方法以 MPA 为修饰剂,合成了稳定的蓝光发射的 ZnSe/MPA 量子点,对于锡纸上的指纹显现效果比较明显,但由于 ZnSe 量子点本身发射蓝色荧光与紫外光源产生的蓝色背景光颜色冲突,不利于清晰指纹像的获得,应用有一定局限性。

研究发现,在量子点中掺杂金属离子能改变量子点的本征发射波长^[47-48],这类新型量子点称为三元合金量子点。掺杂少量 Cd 的 ZnSe 量子点即 $\text{Zn}_x\text{Cd}_{1-x}\text{Se}$ 量子点的荧光发射波长有明显红移,随 Cd 掺杂量的增加,荧光发射波长可从 430 nm 红移至 585 nm。该量子点可用于水浸胶带及粘性胶带上的油汗指印显现,与背景颜色形成明显对比,可以清晰显现指纹(图 3)^[49]。

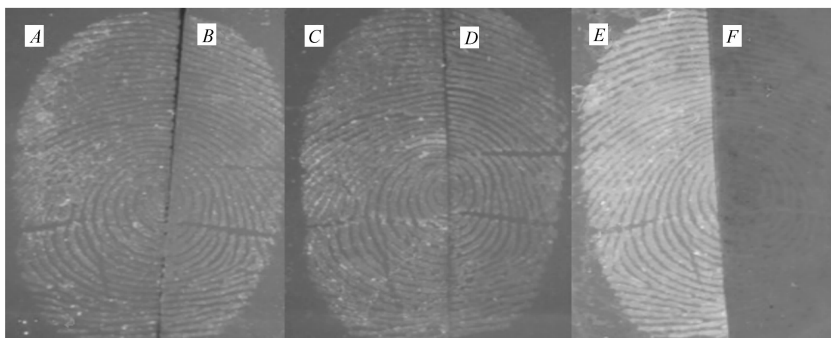


图3 不同掺杂量的 $\text{Zn}_x\text{Cd}_{1-x}\text{Se}$ QDs 对透明胶带的指纹显现图^[49]

Fig. 3 Fingerprint patterns show-assisted by $\text{Zn}_x\text{Cd}_{1-x}\text{Se}$ QDs with different x values on tape^[49]

from A ~ F, x : 0.91, 0.77, 0.91, 0.53, 0.77, 1

1.2 III ~ V 族量子点

1.2.1 III ~ V 族量子点的合成 III ~ V 族量子点的合成与 II ~ VI 族量子点类似,多数以 TOPO 或磷酸三辛酯(TOP)为溶剂,目前也有以十八烯(ODE)、十二胺(DDA)等为溶剂。Olshavsky^[50]和 Uchida^[51]等利用 $\text{As}(\text{Si}(\text{CH}_3)_3)_3$ 与 GaCl_3 或 $\text{Ga}(\text{acac})_3$ 的脱卤硅烷基化反应,合成了粒径为 3 nm 左右的 GaAs 量子点,但合成 GaAs 量子点的粒径分布不均匀,基本没有荧光。而相对荧光性能较好、毒性小的 InP 量子点的合成主要以 $\text{In}(\text{CH}_3\text{COO})_3$ 、 InCl_3 、 $(\text{CH}_3)_3\text{In}$ 等为镉前体,但磷前体的选择很有限,三(二甲氨基)膦($\text{P}(\text{N}(\text{CH}_3)_2)_3$)和白磷(P_4)等是目前使用最多的磷源^[52-53],但这些方法合成的 InP 量子点荧光强度低,通常需要经过进一步反应形成 InP/ZnS 核壳结构来减小表面缺陷,增加荧光强度和量子产率^[54]。

理论上 III ~ V 族量子点与 II ~ IV 族量子点相比,具有更显著的小尺寸效应和量子尺寸效应,相应的荧光性能应该更优异。但由于目前 III ~ V 族量子点的制备方法仍以有机相合成为主,且工艺复杂,成本较高,应用研究进展比 II ~ VI 族量子点缓慢。

1.2.2 InP/ZnS 量子点 InP 量子点是典型的 III ~ V 族量子点,常温下禁带宽度为 1.35 eV,属于直接

跃迁型带隙结构,有良好的光学性质。研究发现,InP 对细胞的毒性大大低于 CdTe、CdSe/ZnS 等量子点^[55],是极具发展潜力的、有望能取代 Cd 基系列量子点的候选对象之一。

熊海等^[56]在有机相中合成了 InP 量子点,通过相转移、紫外光照复合等过程得到了巯基乙酸修饰的 InP/ZnS 量子点,其荧光发射波长从 450 nm 红移至 575 nm,在紫外光照下可以清晰显现出指纹图像,如图 4 所示,可用于不同背景颜色的多种客体(如透明胶带、黑色塑料袋、锡纸等)表面指纹的鉴定。

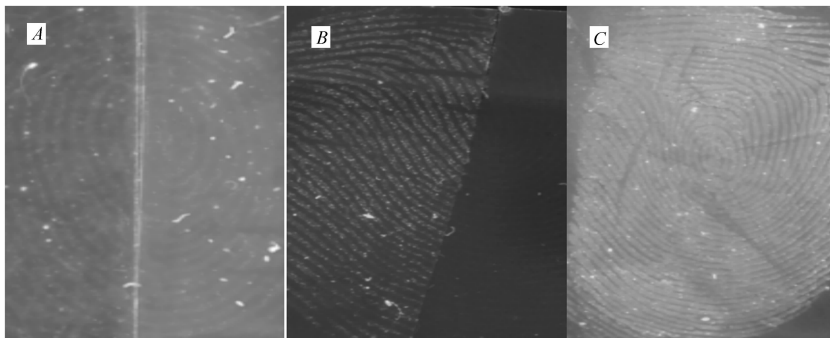


图 4 不同温度下合成的 InP/ZnS 量子点的助显指纹图像^[56]

Fig. 4 Fingerprint patterns show-assisted by InP/ZnS QDs synthesized at different temperatures^[56]

A. 180 °C ; B. 165 °C ; C. 150 °C

2 结论与展望

目前对于量子点的研究主要集中在荧光发射波长可调谐、量子产率高的 II ~ IV 族和 III ~ V 族量子点,但这些量子点中含有或合成过程中涉及到的重金属或有毒元素,对生物体和环境的影响很大。碳和硅作为一种无毒、低成本、来源广泛的材料,作为量子点发光的研究才刚刚开始。C、Si 量子点具有无毒、环境友好、荧光发射波长可调(几乎覆盖全部可见光波段)和表面可修饰性强的优点,从电子学到医药领域有许多潜在的应用价值。作为指纹显现研究,C、Si 量子点无疑是众多量子点体系中最有潜力的一种荧光标记材料,它们成功用于人体细胞标记的研究也为它们在指纹显现领域中的研究和应用提供了可能^[57-58]。

近 10 年来,半导体量子点作为一种新型的荧光纳米材料在指纹显现研究领域取得了重要进展,合成方法更趋于简单、绿色和低成本,由此得到的量子点荧光产率高、稳定性好、波长可调谐的多色荧光,适合于不同客体、不同背景颜色的潜指纹显现。但是,要将量子点应用于指纹显现的实际工作中,还需要解决以下问题:一是通过物理或化学作用强化量子点与指纹残留物的靶向性,提高其对不同指纹的识别选择性和显现分辨率,同时结合速度要快,显现时间越短越好;二是采用环境友好型量子点,如 C、Si 等量子点,避免使用对环境和工作人员产生毒副作用的量子点。而目前合成工艺较为成熟的 Cd 基量子点荧光性能优异,具有较好的指纹显现性能,为克服其容易造成环境污染的缺点,还需发展此类量子点的可靠回收工艺,尽量避免或减小对环境的污染。

参 考 文 献

- [1] Bao H B, Gong Y J, Zhen Li, *et al.* Enhancement Effect of Illumination on the Photoluminescence of Water-Soluble CdTe Nanocrystals: Toward Highly Fluorescent CdTe/CdS Core-Shell Structure[J]. *Chem Mater*, 2004, **16**(20): 3853-3859.
- [2] XU Li, GUO Tie, XIE Renguo, *et al.* Labeling Bovine Serum Albumin by CdS Nanocrystals Synthesized in Water Phase [J]. *J Funct Mater Devices*, 2003, **9**(2): 201-204 (in Chinese).
徐力,郭轶,解仁国,等. 水相合成纳米晶标记牛血清白蛋白[J]. 功能材料与器件学报, 2003, **9**(2): 201-204.
- [3] Yang Y H, Gao M Y. Preparation of Fluorescent SiO₂ Particles with Single CdTe Nanocrystal Cores by the Reverse Microemulsion Method[J]. *Adv Mater*, 2005, **17**(19): 2354-2357.
- [4] Roy C K, Sahoo Y, Prasad P N. Hybrid Quantum-Dot-Polymer Nanocomposite for Infrared Photorefractivity at the Optical Communication Wavelength[J]. *Adv Mater*, 2005, **17**(23): 2877-2881.
- [5] Yong K T, Sahoo Y, Swihart M T, *et al.* Growth of CdSe Quantum Rods and Multipods Seeded by Noble-Metal Nanoparticles

- [J]. *Adv Mater*, 2006, **18**(15):1978-1982.
- [6] Michalet X, Pinaud F F, Bentolila L A, *et al.* Quantum Dots for Live Cells, *In Vivo* Imaging, and Diagnostics[J]. *Science*, 2005, **307**(5709):538-544.
- [7] Rajh T, Micic O I, Nozik A J. Synthesis and Characterization of Surface-Modified Colloidal CdTe Quantum Dots[J]. *J Phys Chem*, 1993, **97**(46):11999-12003.
- [8] Yong K T, Law W C, Roy I, *et al.* Aqueous Phase Synthesis of CdTe Quantum Dots for Biophotonics[J]. *J Biophotonics*, 2011, **4**(1/2):9-20.
- [9] Green M. Semiconductor Quantum Dots as Biological Imaging Agents[J]. *Angew Chem Int Ed*, 2004, **43**(32):4129-4131.
- [10] Gao X H, Cui Y Y, Levenson R M, *et al.* *In Vivo* Cancer Targeting and Imaging with Semiconductor Quantum Dots[J]. *Nat Biotechnol*, 2004, **22**(8):969-976.
- [11] Gerion D, Pinaud F, Williams S C, *et al.* Synthesis and Properties of Biocompatible Water-Soluble Silica-Coated CdSe/ZnS Semiconductor Quantum Dots[J]. *J Phys Chem B*, 2001, **105**(37):8861-8871.
- [12] LUO Yaping. Trace Test Tutorial[M]. Beijing: Chinese People's Public Security University Press, 2004 (in Chinese).
罗亚平. 痕迹检验教程[M]. 北京: 中国人民公安大学出版社, 2004.
- [13] LI Chongyang, LI Boyang, LI Mingang, *et al.* Review of the Development of Fingerprint Manifestation Technology[J]. *J Chinese People's Public Security Univ (Sci Technol)*, 2003, **9**(3):22-27 (in Chinese).
李重阳, 李波阳, 李敏刚, 等. 指纹显现技术发展综述[J]. 中国人民公安大学学报(自然科学版), 2003, **9**(3):22-27.
- [14] ZHAO Ke, WANF Yuanfeng, YANG Ruiqin. Application of Photoluminescence in Fingerprints Development[J]. *Chinese J Forensic Sci*, 2008, (5):52-56 (in Chinese).
赵科, 王元凤, 杨瑞琴. 光致发光技术在指纹显现中的应用[J]. 中国司法鉴定, 2008, (5):52-56.
- [15] LI Guoping, LI Ning. Reveal Smooth Objects Sweat Fingerprints by Using Nanotechnological Powder[J]. *J Liaoning Police Acad*, 2004, (5):43-44 (in Chinese).
李国平, 李宁. 利用纳米粉体显现光滑客体汗潜指纹[J]. 辽宁警专学报, 2004, (5):43-44.
- [16] ZHAO Ke, YANG Ruiqin. Reveal Oil Latent Fingerprints on Adhesive Sides of Tapes by Using Nano TiO₂ Suspension[J]. *J Chinese People's Public Security Univ (Sci Technol)*, 2008, **14**(3):10-13 (in Chinese).
赵科, 杨瑞琴. 纳米 TiO₂ 小颗粒悬浮液显现胶带粘面油潜手印初探[J]. 中国人民公安大学学报(自然科学版), 2008, **14**(3):10-13.
- [17] Polimeni G, Feudale F B, Saravo L, *et al.* A Novel Approach to Identify the Presence of Fingerprints on Wet Surfaces[J]. *Forensic Sci Int*, 2004, **146**:S45-S46.
- [18] Williams N H, Elliott K T. Development of Latent Prints Using Titanium Dioxide(TiO₂) in Small Particle Reagent White (SPR-W) on Adhesives[J]. *J Forensic Sci Ident*, 2005, **55**(3):292-303.
- [19] WANG Yonggang, YANG Ruiqin, WANG Yanji. Studies of Revealing Fingerprints on Surfaces of Non-Permeable Objects by Using ZnO Suspension[J]. *J Chinese People's Public Security Univ (Sci Technol)*, 2009, **15**(4):1-7 (in Chinese).
王永刚, 杨瑞琴, 王彦吉. 纳米 ZnO 悬浮液显现非渗透性客体表面手印应用研究[J]. 中国人民公安大学学报(自然科学版), 2009, **15**(4):1-7.
- [20] WANG Yonggang, YANG Ruiqin, WANG Yanji. The Primary Research of Developing Fingerprint on Vegetable and Fruit Surfaces Using Nano-Powder[J]. *Forensic Sci Technol*, 2009, (6):19-21 (in Chinese).
王永刚, 杨瑞琴, 王彦吉. 纳米粉末显现水果和蔬菜表面手印[J]. 刑事技术, 2009, (6):19-21.
- [21] Choi M J, McDonagh A M, Maynard P J, *et al.* Preparation and Evaluation of Nanopowders for the Detection of Fingerprints on Nonporous Surfaces[J]. *Forensic Ident*, 2006, **56**(5):756-768.
- [22] Sodhi G S, Kaur J. Nanoparticle Size Fingerprint Dusting Composition Based on Fluorescent Eosin Y Dye[J]. *Fingerprint World*, 2006, **32**(125):146-147.
- [23] Choi M J, Smothera T, Martinb A A, *et al.* Fluorescent TiO₂ Powders Prepared Using a New Perylene Diimide Dye: Applications in Latent Fingerprint Detection[J]. *Forensic Sci Int*, 2007, **173**(2/3):154-160.
- [24] YANG Ruiqin, LI Wei, WANG Yuanfeng. Studies on Development of Latent Fingerprint Using TiO₂ Nano Powder[J]. *Forensic Sci Technol*, 2008, (4):3-6 (in Chinese).
杨瑞琴, 李威, 王元凤. TiO₂ 纳米粉末显现潜在指纹研究[J]. 刑事技术, 2008, (4):3-6.
- [25] Menzel E R, Savoy S M, Ulvick S J, *et al.* Photoluminescent Semiconductor Nanocrystal for Fingerprint Detection[J]. *J Forensic Sci*, 2000, **45**(3):545-551.
- [26] Menzel E R, Takatsu M, Murdock R H, *et al.* Photoluminescent CdS/dendrimer Nanocomposites for Fingerprint Detection [J]. *J Forensic Sci*, 2000, **45**(4):770-773.
- [27] Murray C B, Norris D J, Bawendi M G. Synthesis and Characterization of Nearly Monodisperse CdE (E = sulfur, selenium, tellurium) Semiconductor Nanocrystallites[J]. *J Am Chem Soc*, 1993, **115**(19):8706-8715.
- [28] Peng Z A, Peng X. Formation of High-Quality CdTe, CdSe, and CdS Nanocrystals Using CdO as Precursor [J]. *J Am*

Chem Soc,2001,**123**(1):183-184.

- [29] Yu W W, Peng X G. Formation of High-Quality CdS and Other II ~ IV Semiconductor Nanocrystals in Noncoordinating Solvents: Tunable Reactivity of Monomers[J]. *Angew Chem Int Ed*,2002,**41**(13):2368-2371.
- [30] Li L S, Pradhan N, Wang Y, *et al.* High Quality ZnSe and ZnS Nanocrystals Formed by Activating Zinc Carboxylate Precursors[J]. *Nano Lett*,2004,**4**(11):2261-2264.
- [31] Gao M Y, Kirstein S, Mohwald H, *et al.* Synthesis and Characterization of a Size Series of Extremely Small Thiol-Stabilized CdSe Nanocrystals[J]. *J Phys Chem B*,1999,**103**(16):3065-3069.
- [32] Wang C L, Zhang H, Zhang J H, *et al.* Application of Ultrasonic Irradiation in Aqueous Synthesis of Highly Fluorescent CdTe/CdS Core-Shell Nanocrystals[J]. *J Phys Chem C*,2007,**111**:2465-2469.
- [33] He Y, Lu H T, Sai L M, *et al.* Microwave-Assisted Growth and Characterization of Water-Dispersed CdTe/CdS Core-Shell Nanocrystals with High Photoluminescence[J]. *J Phys Chem B*,2006,**110**(27):13370-13374.
- [34] Liu X, Cheng L, Lei J, *et al.* Formation of Surface Traps on Quantum Dots by Bidentate Chelation and Their Application in Low-Potential Electrochemiluminescent Biosensing[J]. *Chem Eur J*,2010,**16**:10764-10770.
- [35] YANG Ruiqin, ZHOU Qingying, WANG Yuanfeng, *et al.* Nano Meter CdS/PAMAM G5.0 for Developing Oil Latent Fingerprints on Adhesive Side of Common Tapes[J]. *Chinese J Inorg Chem*,2008,**24**(11):1874-1879(in Chinese).
杨瑞琴,周庆颖,王元凤,等. 纳米 CdS/PAMAM G5.0 显现胶带粘面油潜指纹应用[J]. 无机化学学报,2008,**24**(11):1874-1879.
- [36] YANG Ruiqin, QIAN Weijie, ZHAO Ke. On Oily-Rich Latent Fingerprints Development on Common Metal Surfaces Using NM CdS/PAMAMG5.0[J]. *J Chinese People's Public Security Univ*(Sci Technol),2008,**14**(4):2-5(in Chinese).
杨瑞琴,钱伟杰,赵科. 纳米 CdS/PAMAM G5.0 显现金属表面油潜指纹初探[J]. 中国人民公安大学学报(自然科学版),2008,**14**(4):2-5.
- [37] Jin Y J, Luo Y J, Li G P, *et al.* Application of Photoluminescent CdS/PAMAM Nanocomposites in Fingerprint Detection [J]. *Forensic Sci Int*,2008,**179**(1):34-38.
- [38] 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]. *J Colloid Interface Sci*,2010,**342**:278-282.
- [39] Shen Q H, Liu Y, Zou M Q, *et al.* Ultrafast Microwave-hydrothermal Synthesis of CdTe Nanocrystal and Its Application to Fingerprint Detection[J]. *Chem Res Chinese Univ*,2010,**26**(6):880-883.
- [40] Gao F, Han J X, Zhang J, *et al.* The Synthesis of Newly Modified CdTe Quantum Dots and Their Application for Improvement of Latent Fingerprint Detection[J]. *Nanotechnology*,2011,**22**:1-9.
- [41] ZHANG Juzheng, GAO Shanmin, HUANG Baibiao, *et al.* Preparation of CdSe Nanocrystals with Special Morphologies Progress in Chemistry[J]. *Prog Chem*,2010,**22**(10):1901-1910(in Chinese).
张居正,高善民,黄柏标,等. 特殊形貌 CdSe 纳米晶的制备[J]. 化学进展,2010,**22**(10):1901-1909.
- [42] SHI Zhixia, WANG Yuanfeng, LIU Jianjun, *et al.* Water-Soluble Fluorescent CdSe Quantum Dots: Synthesis and Application for Fingerprint Developing[J]. *Chinese J Inorg Chem*,2008,**24**(7):1186-1190(in Chinese).
石志霞,王元凤,刘建军,等. 水溶性荧光 CdTe 量子点的合成及其在指纹显现中的应用[J]. 无机化学学报,2008,**24**(7):1186-1190.
- [43] YANG Ruiqin, WANG Chao. Developing Latent Fingerprints on Wet Surfaces by CdSe Mercaptoacetic Acid[J]. *Chinese J Forensic Sci*,2011,(1):53-55(in Chinese).
杨瑞琴,汪超. 利用 CdSe 巯基乙酸溶液显现水浸客体表面潜手印[J]. 中国司法鉴定,2011,(1):53-55.
- [44] XIA Binbin, YANG Ruiqin, WANG Yanji, *et al.* CdSe Quantum Dots Labeling to Blood Fingerprints on Dark Surfaces and Fluorescent Imaging[J]. *Chinese J Appl Chem*,2011,**28**(6):689-694(in Chinese).
夏彬彬,杨瑞琴,王彦吉,等. 深色物体表面血手印的 CdSe 量子点标记荧光显像[J]. 应用化学,2011,**28**(6):689-694.
- [45] Sametband M, Shweky I, Banin U, *et al.* Application of Nanoparticles for the Enhancement of Latent Fingerprints[J]. *J Chem Commun*,2007,**12**(11):1142-1144.
- [46] WANG Ke, YANG Ruiqin, XIA Binbin, *et al.* The Development of Latent Fingerprints on Adhesive Tape by Water-Soluble Fluorescent ZnSe/MPA with Cd Quantum Dots[J]. *Chinese J Forensic Sci*,2011,(3):30-33(in Chinese).
王珂,杨瑞琴,夏彬彬,等. 掺杂 Cd 的水溶性荧光 ZnSe/MPA 量子点显现胶带手印方法研究[J]. 中国司法鉴定,2011,(3):30-33.
- [47] Gao X, Wang C, Niu L, *et al.* Aqueous Synthesis of Cu-Doped ZnSe Quantum Dots[J]. *J Lumin*,2011,**131**(7):1300-1304.
- [48] Aboulaich A, Geszke M, Balan L, *et al.* Water-Based Route to Colloidal Mn-Doped ZnSe and Core/Shell ZnSe/ZnS Quantum Dots[J]. *Inorg Chem*,2010,**49**(23):10940-10948.
- [49] WANG Ke. YANG Ruiqin, XIA Binbin, *et al.* Water-Soluble Fluorescent $Zn_xCd_{1-x}Se$ Quantum Dots: Synthesis and Application for Bloody Fingerprint Development[J]. *Mater Rev*,2010,**24**(24):21-24(in Chinese).

- 王珂,杨瑞琴,夏彬彬,等. 水溶性荧光量子点 $\text{Zn}_x\text{Cd}_{1-x}\text{Se}$ 的合成以及在血潜指纹显现的应用[J]. 材料导报, 2010, **24**(24):21-24.
- [50] Olshavsky M A, Goldstein A N, Alivisatos A P, *et al.* Organometallic Synthesis of GaAs Crystallites Exhibiting Quantum Confinement[J]. *J Am Chem Soc*, 1990, **112**(25):9438-9440.
- [51] Uchida H, Curtis C J, Kamat P V, *et al.* Optical Properties of GaAs Nanocrystals[J]. *J Phys Chem*, 1992, **96**(3):1156-1160.
- [52] Gao S, Lu J, Chen N, Zhao Y, *et al.* Aqueous Synthesis of III ~ V Semiconductor GaP and InP Exhibiting Pronounced Quantum Confinement[J]. *Chem Commun*, 2002, **24**:3064-3065.
- [53] Li C L, Ando M, Enomoto H, *et al.* Highly Luminescent Water-Soluble InP/ZnS Nanocrystals Prepared *via* Reactive Phase Transfer and Photochemical Processing[J]. *J Phys Chem C*, 2008, **112**(51):20190-20199.
- [54] Byun H J, Lee J C, Yang H. Solvothermal Synthesis of InP Quantum Dots and Their Enhanced Luminescent Efficiency by Post-Synthetic Treatments[J]. *J Colloid Interface Sci*, 2011, **355**(1):35-41.
- [55] Yong K, Ding H, Roy I, *et al.* Imaging Pancreatic Cancer Using Bioconjugated InP Quantum Dots[J]. *ACS Nano*, 2009, **3**(3):502-510.
- [56] XIONG Hai, WANG Ke, LIU Jianjun, *et al.* Synthesis of Water Soluble InP/ZnS Quantum Dots and Its Application in Developing Fingerprint[J]. *Chem Res*, 2011, **22**(3):11-16 (in Chinese).
熊海,王珂,刘建军,等. 水溶性 InP/ZnS 量子点的合成及其在指纹显现中的应用[J]. 化学研究, 2011, **22**(3):11-16.
- [57] Warner J H, Hoshino A, Yamamoto K, *et al.* Water-Soluble Photoluminescent Silicon Quantum Dots[J]. *Angew Chem Int Ed*, 2005, **44**(29):4550-4554.
- [58] Li Z F, Ruckenstein E. Water-Soluble Poly(acrylic acid) Grafted Luminescent Silicon Nanoparticles and Their Use as Fluorescent Biological Staining Labels[J]. *Nano Lett*, 2004, **4**(8):1463-1467.

Application of Fluorescent Quantum Dots Synthesized *via* Chemical Routes in Fingerprints Development

YU Xuejiao, LIU Jianjun*, YU Yingchun, ZUO Shengli

(Faculty of Sciences, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

Abstract The importance of quantum dots (QDs) in fingerprints development, the preparation and optical properties of quantum dots are summarized in the paper. Especially recent progress of chemical synthesis, modification and application in fingerprint development of II ~ VI quantum dots such as CdS series, CdTe series, CdSe series, ZnSe series, III ~ V quantum dots such as InP are discussed. Finally, the recent research of IV quantum dots (C and Si QDs) and the prospect for potential application in crime science are also discussed.

Keywords quantum dots, fluorescence, fingerprint, development