

## 激光与光电子学进展

## PbSe 量子点表面修饰工程与应用研究进展

杨丹, 王登魁\*, 方铤\*\*, 房丹, 杨丽, 项超, 李金华, 王晓华

长春理工大学物理学院高功率半导体激光国家重点实验室, 吉林 长春 130022

**摘要** 硒化铅胶体量子点(PbSe QDs)因其具有显著的多激子效应、大的激子波尔半径、宽的波长调控范围以及高的荧光量子产率等优异性能,在室温红外光电子器件领域有巨大的应用前景。然而,通过溶液法合成的PbSe QDs存在发光稳定性差和发光效率低等问题,进一步限制了它的发展,这是由量子点的表面易被氧化与载流子传输性能不佳所导致的。因此,本文围绕PbSe QDs的表面修饰工程对其迁移率、陷阱态、能级移动、发光效率以及稳定性改性方面的影响进行了系统论述,并总结了表面修饰工程在PbSe QDs太阳能电池、发光二极管和光电探测器等领域的应用现状,最后对该工程在光电子器件实际应用中存在的问题以及未来研究重点进行了展望。

**关键词** 光学器件; 硒化铅胶体量子点; 配体; 光致发光; 稳定性; 光电子器件

中图分类号 O472.3

文献标志码 A

DOI: 10.3788/LOP221857

## Research Progress in Surface Modification Engineering and Application of PbSe Quantum Dots

Yang Dan, Wang Dengkui\*, Fang Xuan\*\*, Fang Dan, Yang Li, Xiang Chao, Li Jinhua, Wang Xiaohua

State Key Laboratory of High Power Semiconductor Lasers, School of Physics, Changchun University of Science and Technology, Changchun 130022, Jilin, China

**Abstract** Lead selenide colloidal quantum dots (PbSe QDs) have huge application prospects in room temperature infrared optoelectronic devices due to their excellent properties such as enhanced multiple exciton generation, large exciton Bohr radius, wide range of the tunable wavelength, and high photoluminescence quantum yield. However, the problems of poor photoluminescence stability and low efficiency of PbSe QDs synthesized via the solution method further limit their development owing to the oxidation of quantum dot surfaces and poor carrier transport performance. Therefore, a systematic discussion of the effects of the surface modification engineering of PbSe QDs on its mobility, trap states, energy level shift, photoluminescence efficiency, and stability modification is presented in this paper. Additionally, a summary of the application of surface modification engineering in PbSe QDs solar cells, light-emitting diodes, and photodetectors is provided. Finally, the problems existing in the practical application of optoelectronic devices and future research directions are outlined.

**Key words** optical device; PbSe quantum dots; ligand; photoluminescence; stability; optoelectronic device

## 1 引 言

胶体量子点(QDs)是指激子在三维尺度上均受到束缚的半导体纳米结构。随着半导体材料尺寸减小至与其体相激子波尔半径相当时,半导体中自由载流子通过库伦作用耦合在一起形成激子,由于激子的运动受到量子限域的影响,QDs费米能级附近的电子能级

由准连续分裂为分立能级,且使得原来的能带结构展宽,吸收光谱向短波方向移动<sup>[1]</sup>(如图1所示)。QDs的尺寸越小,能级展宽程度越大,光谱峰值蓝移越显著。通过控制QDs的尺寸,可以实现其禁带宽度以及吸收发射光子波长的轻松调控,引起了研究者们对此类材料的广泛关注。除此以外,其物理化学特性还可以通过成分及形状进行调控<sup>[2-3]</sup>。1993年,Murray等<sup>[4]</sup>

收稿日期: 2022-06-16; 修回日期: 2022-07-14; 录用日期: 2022-08-04; 网络首发日期: 2022-08-14

基金项目: 国家自然科学基金(62074018, 62174015)、吉林省科技发展计划(20210101473JC, 20200301052RQ, 20210509061RQ, 20200201266JC, 20210101150JC)、吉林省教育厅科技项目(JJKH20210831KJ)

通信作者: \*wangdk@cust.edu.cn; \*\*fangxuan110@126.com

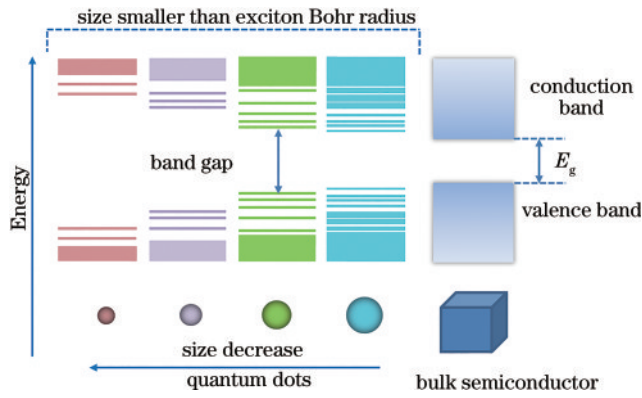


图1 QDs和体材料电子能级示意图

Fig. 1 Schematic diagram of electronic energy levels of quantum dots (QDs) and bulk materials

通过将有机金属试剂注入热配位溶剂合成了高质量的CdE(E=S、Se、Te)半导体纳米晶,为QDs的发展奠定了基础。由于QDs的能带结构可以通过尺寸进行调节,因此可以轻松解决传统红外半导体所面临的波长覆盖的问题。随着Schaller等<sup>[5]</sup>在PbSe QDs中观察到高效的单光子多激子效应后,研究者对此类窄带隙QDs展开了广泛研究。PbSe QDs中通过吸收单个高能光子产生多个电子-空穴对的现象,为提高QDs太阳能电池功率转换效率提供了可能性。目前,PbSe QDs的量子产率已经突破了300%<sup>[6]</sup>,被认为是最有希望打破单结太阳能电池 Shockley-Queisser 效率极限的材料<sup>[7]</sup>。除此以外,PbSe QDs具有大的激子波尔半径(46 nm)<sup>[8]</sup>,可以产生强的波函数重叠与电子耦合,这有利于获得高的载流子传输效率;而且PbSe QDs具有窄的能隙、大的介电常数<sup>[9]</sup>、宽的波长

调控范围(1200~4100 nm)<sup>[10]</sup>以及高的荧光量子产率<sup>[11]</sup>。基于这些优异的特性,PbSe QDs在室温红外光电子器件领域具有广阔的应用前景,可广泛应用于激光器<sup>[12]</sup>、发光二极管<sup>[13-15]</sup>、光伏器件<sup>[16-18]</sup>和光电探测器<sup>[19-22]</sup>等。

采用湿化学法合成的PbSe QDs,表面带有油酸或油胺等绝缘长链配体以提高其在非极性疏水溶剂中的稳定性,但这种庞大的长链分子在QDs表面形成绝缘屏障,降低了QDs薄膜内的载流子传输特性,导致QDs光电子器件性能不佳<sup>[19]</sup>。为了解决载流子传输的问题,研究人员通过QDs表面工程,将PbSe QDs表面的有机长链配体置换为短链配体,减小QDs颗粒间距、增大电子耦合、钝化表面陷阱态以此提高PbSe QDs的性能。

同时,PbSe QDs的稳定性差是限制其应用的另一个因素。根据Sykora等<sup>[23]</sup>的报道,PbSe QDs暴露于室温环境下,在24 h内会有超过50%的QDs转化为PbO、SeO<sub>2</sub>以及PbSeO<sub>3</sub>,在很大程度上淬灭了PbSe QDs的发光,这种短时间内的氧化极大程度地限制了PbSe QDs的应用。目前众多研究小组已经采用多种技术对PbSe QDs表面进行处理以提高其空气中的稳定性<sup>[24-26]</sup>。

QDs的表面结构在其光电性质上起着至关重要的作用,本文从配体交换和表面钝化两种修饰技术入手(如图2所示),详细论述了PbSe QDs表面改性对其载流子迁移率、表面陷阱态、能级调控、发光效率以及发光稳定性的影响,并阐述了表面修饰工程在光电子器件中的应用,同时对PbSe QDs表面修饰技术未来的研究重点进行了展望。

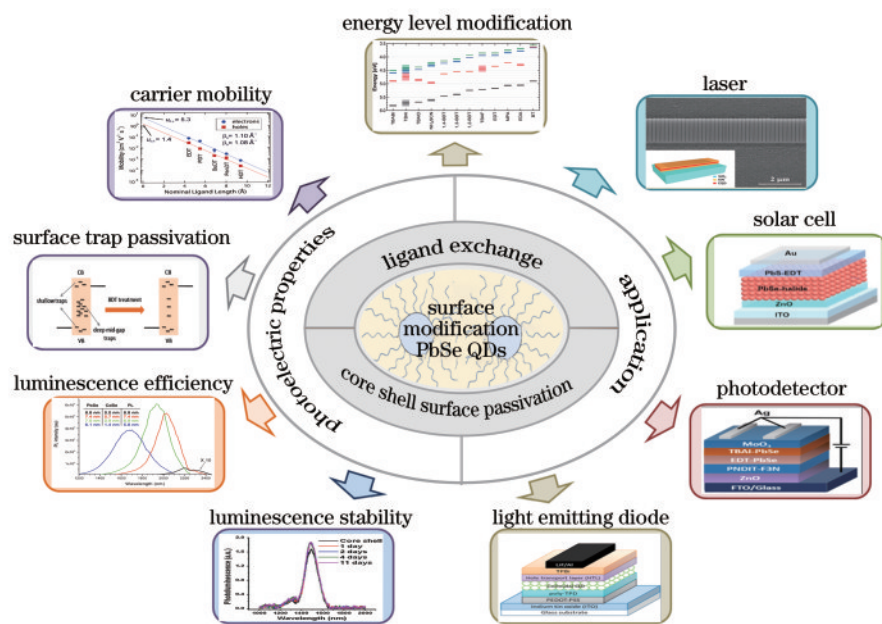


图2 PbSe QDs表面修饰及应用

Fig. 2 Surface modification and application of PbSe QDs

## 2 配体交换技术

### 2.1 配体交换提高 PbSe QDs 薄膜载流子迁移率

通过短链配体交换技术可以极大地改善 PbSe QDs 薄膜载流子的传输性能,解决长链油酸配体封端的 QDs 绝缘性问题。同时,将长链配体置换为短链配体可以缩短点间间距,提高电子耦合效率。配体交换主要分为固相与液相交换法,固相配体交换一般是在器件制备过程中完成,而液相配体交换法是在 QDs 溶液中完成的<sup>[27]</sup>。

QDs 表面的配体交换反应是基于 Pearson<sup>[28]</sup> 提出的软硬酸碱理论 (HSAB), 根据 HASB 理论,硬酸优先与硬碱结合,软酸优先与软碱反应。据 Moreels 等<sup>[29]</sup> 报道, PbSe QDs 表面含有大量的铅原子,其表面的铅原子充当软酸,倾向于与软碱 (如硫醇盐) 反应<sup>[30]</sup>; 另一

方面,硫醇盐配体与 PbSe QDs 富含阳离子的表面结合减小了 QDs 间的距离即载流子传输的隧道势垒宽度,增加了 QDs 之间的电子耦合强度,强电子耦合促进了载流子高迁移率和导电性。因此,早期在制备 PbSe QDs 器件时最常用的就是硫醇封端的短链配体。2007 年, Luther 等<sup>[31]</sup> 用逐层浸涂法制备了 1,2-乙二硫醇 (EDT) 封端的 PbSe QDs 场效应晶体管,油酸盐的去除以及 EDT 配体的处理使得 QDs 间的距离减小了 16 Å (1 Å = 10<sup>-10</sup> m), 使 QDs 产生由 Mott 型绝缘体到导体的转变。Liu 等<sup>[32]</sup> 采用不同链长的烷二硫醇处理 PbSe QDs, 发现 QDs 的载流子迁移率随着配体长度的增加而呈指数下降 (如图 3 所示); 而当硫醇配体长度相当时,载流子迁移率与 QDs 的直径成正相关,这是由于载流子在大尺寸 QDs 组成的薄膜上需要的跳跃次数更少。

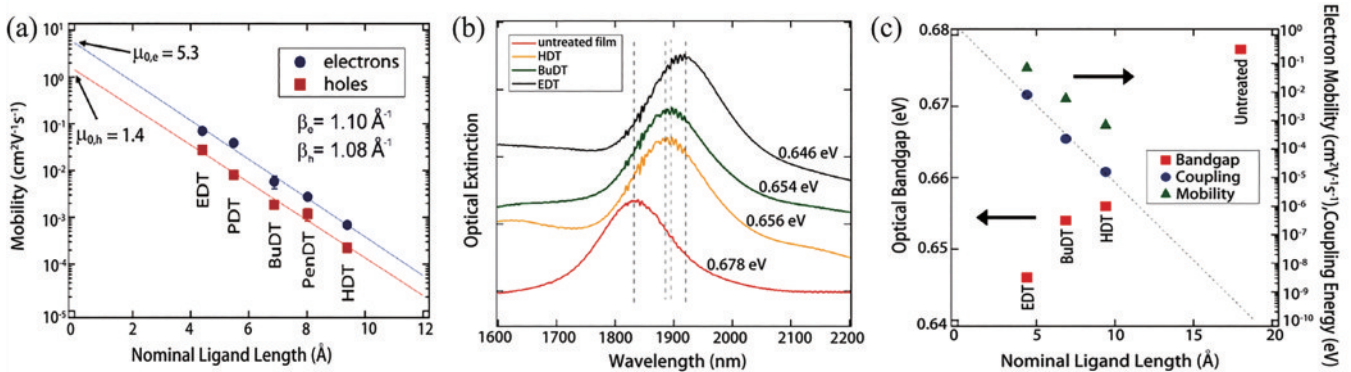


图 3 PbSe QDs 的有机配体置换<sup>[32]</sup>。(a) 载流子迁移率与双极性 PbSe QDs 场效应晶体管中配体长度的函数关系; (b)、(c) 有机配体处理的 PbSe QDs 薄膜的第一激子吸收峰以及这些薄膜的耦合能量、电子迁移率和光学带隙

Fig. 3 Organic ligand exchange of PbSe QDs<sup>[32]</sup>. (a) Carrier mobility as a function of ligand length in bipolar PbSe QDs field effect transistors; (b), (c) first exciton absorption peaks of organic ligand-treated PbSe QDs films and coupling energies, electron mobilities, and optical band gaps of these films

尽管硫醇类配体能够改善 PbSe QDs 薄膜的电子迁移率,但此类配体易被氧化为环状二硫化物并从 QDs 表面脱落,从而导致裸露的 QDs 表面产生更多的陷阱态,这将使 QDs 的载流子迁移率随着放置时间的延长持续降低<sup>[31]</sup>。而非挥发性的羧酸盐类配体具有更好的抗氧化性,从而提高 PbSe QDs 载流子迁移率的稳定性。Zarghami 等<sup>[33]</sup> 通过短链羧酸配体处理 PbSe QDs 后制备的场效应管中空穴迁移率可达到  $4 \times 10^{-2} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ , 并且由于羧酸盐配体与 QDs 表面更牢固的结合,使暴露于空气中的 QDs 薄膜载流子迁移率先快速增加一个数量级然后再缓慢下降。

载流子迁移率很大程度上取决于 QDs 间势垒材料的性质与点间距离。如表 1 所示,选择不同长度的配体修饰 QDs 表面以减小隧道势垒宽度可以改善电子耦合,当配体长度相同时,选择合适的配体降低势垒的有效高度可以进一步增加耦合与跳跃率,从而提高载流子迁移率<sup>[32, 34]</sup>。Gao 等<sup>[35]</sup> 系统分析比较了不同种类配体对 PbSe QDs 薄膜迁移率和载流子寿命的影

响。他们使用不同长度的胺、硫醇和羧酸基团组装 PbSe QDs, 发现当配体长度相当时,具有胺类配体的 QDs 固体中电荷载流子的迁移率更高,而具有硫醇配体的 QDs 固体电荷载流子的寿命更长。

与有机中性分子配体相比,很多无机配体都比较小,有利于在 QDs 薄膜中实现更强的电子耦合和更高的载流子传输。QDs 常用的无机配体主要包括金属硫属化物<sup>[39-40]</sup>、无金属硫属化物<sup>[40-42]</sup>、氧阴离子配体<sup>[30]</sup>以及卤化物配体<sup>[21]</sup>。但无机短链配体置换后的 PbSe QDs 薄膜本质上是处于亚稳态,很容易发生氧化和光热分解,而且使用无机配体置换油酸长链后,由于 QDs 的表面态主导传输从而抵消配体的强电子耦合,研究者们提出将低温原子层沉积 (ALD) 与配体交换相结合来填充 PbSe QDs 薄膜的孔隙<sup>[43-44]</sup>, 以此产生复合材料提高其氧化和光热稳定性。并且 ALD 填充可以进一步钝化 QDs 表面状态,减小控制电荷载流子运动的 QDs 间隧道势垒尺寸,提高 PbSe QDs 薄膜内的载流子迁移率。2013 年, Liu 的研究

表 1 不同配体对 PbSe QDs 性能的影响

Table 1 Effects of different ligands on properties of PbSe QDs

Ligand	Carrier mobility / (cm <sup>2</sup> ·V <sup>-1</sup> ·s <sup>-1</sup> )	Carrier lifetime / ns	Ligand length / (10 <sup>-10</sup> m)	Reference
1,2-ethanediamine(EDA)	1.6	12.5	About 3.8	[35]
1,4-benzenediamine(BDA)	0.38	—	About 5.6	[35]
Hydrazine	0.95-0.97	—	—	[34, 36]
1,2-ethanedithiol(EDT)	0.07-0.27	18.5	About 4.2	[32, 35]
1,6-hexanedithiol(HDT)	7×10 <sup>-4</sup>	—	About 8.8	[32]
Benzenedithiol(BDT)	10 <sup>-4</sup> -10 <sup>-3</sup>	—	About 6.4	[32, 37]
Oxalic acid(OxAc)	0.41	<5.0	About 3.5	[35]
Formic acid(FoAc)	(2.3±0.4)×10 <sup>-2</sup>	—	—	[33]
Acetic acid(AcAc)	(6.3±0.3)×10 <sup>-3</sup>	—	—	[33]
Butanedioic acid(BuAc)	0.04	—	About 6.1	[35]
Methoxide(MeO <sup>-</sup> )	0.3	<7.5	2-3	[35, 38]

组<sup>[43-44]</sup>将 ALD 与无机配体结合制备出了非晶氧化铝填充 S<sup>2-</sup> 封端的 PbSe QDs 薄膜, 电子迁移率高于

7 cm<sup>2</sup>·V<sup>-1</sup>·s<sup>-1</sup> (如图 4 所示), 并具有良好的空气稳定性。

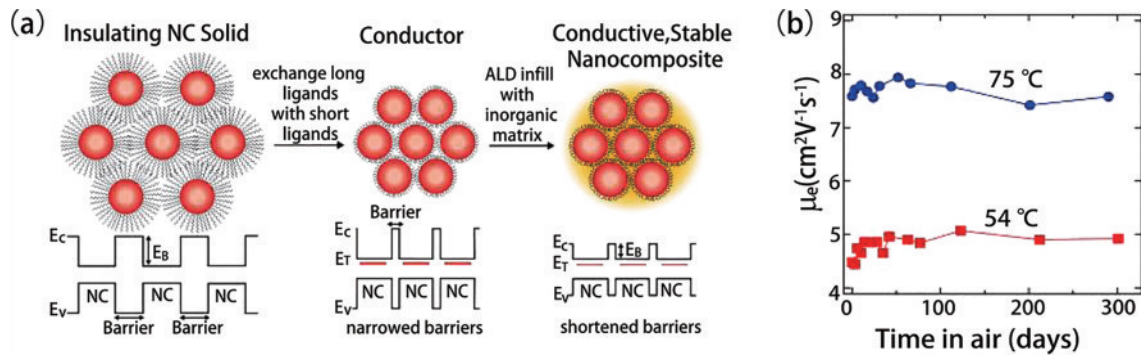


图 4 ALD 处理短链配体封端的 PbSe QDs 薄膜。(a) 低温 ALD 填充 PbSe QDs 短链配体薄膜, 短配体置换减少了 QDs 间的势垒宽度, 无机基质填充降低势垒高度提高载流子迁移率<sup>[43]</sup>; (b) 54 °C 和 75 °C 下填充 PbSe QDs 的场效应电子迁移率在空气中存储的时间函数<sup>[44]</sup>

Fig. 4 ALD treatment of PbSe QDs films terminated by short chain ligands. (a) Low temperature ALD fills PbSe QDs films with short chain ligands, short ligand replacement reduces barrier width between QDs, and inorganic matrix filling reduces barrier height and improves carrier mobility<sup>[43]</sup>; (b) field-effect electron mobility of filled PbSe QDs at 54 °C and 75 °C as a function of storage time in air<sup>[44]</sup>

## 2.2 配体交换改善 PbSe QDs 表面陷阱态

QDs 的表面晶格终止会导致悬挂键产生, 而且 QDs 表面原子配位较低, 易被氧化, 易产生浅或深的中间带隙作为表面陷阱<sup>[45]</sup>, 这种表面陷阱态对电荷载流子的捕获将降低激子辐射复合效率与载流子浓度<sup>[46]</sup>。据 Chappell 等<sup>[47]</sup>的报道, 陷阱态对载流子的捕获行为极大地影响了 PbSe QDs 中激发态弛豫和传输路径, 并在一定程度导致了发射淬灭。选择合适的配体修饰 PbSe QDs 表面可以有效钝化其表面陷阱态减少陷阱数量, 提高其发光强度<sup>[48]</sup>。Kim 等<sup>[49]</sup>使用胍配体修饰 PbSe QDs 来改善表面陷阱与载流子捕获, 极大地提高了薄膜导电率与电荷提取效率。

除此之外, 半导体有源层中的深陷阱会导致载流子的复合寿命过长, 据 Konstantatos 等<sup>[50]</sup>的报道, 延长的陷阱态寿命会影响光电探测器的响应速度, 光照下载流子会优先填充位置更深的陷阱以提供增益, 从而

造成极低的响应度。为解决此类问题, Sarasqueta 等<sup>[21]</sup>通过研究不同配体对 PbSe QDs 薄膜质量以及光电探测器的影响, 发现苯二硫醇(BDT)配体可以有效钝化 QDs 表面陷阱并显著降低探测器的暗电流(如图 5 所示)。未经配体处理时, QDs 表面的陷阱态作为主要传输路径与复合中心, 载流子在正向和反向偏置下注入这些陷阱态, 使用 BDT 钝化 QDs 表面悬挂键后, 载流子传输通过接近 QDs 的导带和价带电子态发生, 降低了表面陷阱对载流子的捕获行为。表面配体与 PbSe QDs 表面的铅原子相互作用时, 位于带隙内的局域态陷阱能级会向导带或价带移动以转化为浅能级或直接被消除。Dolatyari 等<sup>[19]</sup>指出这种局域态陷阱能级的移动伴随着 QDs 表面金属原子与配体之间化学键强度的增加, 他们通过与表面 Pb<sup>2+</sup> 不同化学键强度的配体(OAc<sup>-</sup> < Cl<sup>-</sup> < I<sup>-</sup>)修饰 PbSe QDs, 发现 I<sup>-</sup> 能够有效地消除带隙中的缺陷能级, 并且极大地提高了

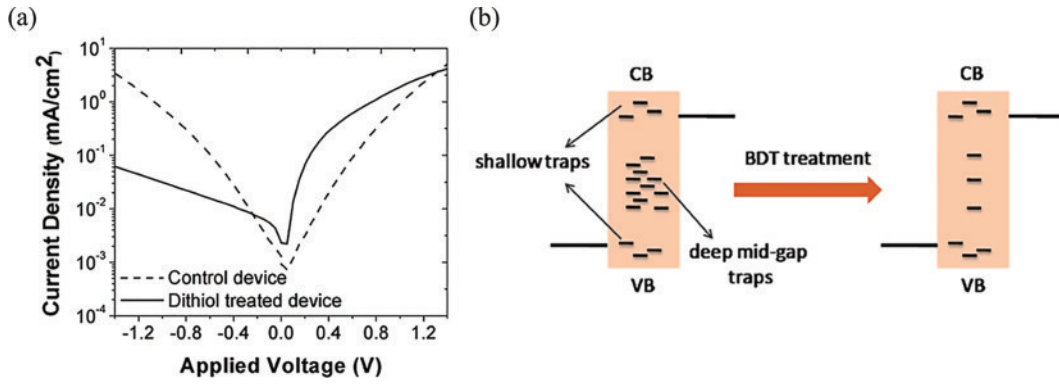


图5 PbSe QDs 光电探测器及其性能<sup>[21]</sup>。(a)不同配体覆盖的PbSe QDs 光电探测器的暗  $I-V$  特性;(b)BDT 处理钝化的 QDs 薄膜中的陷阱

Fig. 5 PbSe QDs photodetector and its performance<sup>[21]</sup>. (a) Dark  $I-V$  characteristics of PbSe QDs photodetectors covered with different ligands; (b) BDT treatment of traps in passivated QDs films

光电探测器的响应时间。

改善 PbSe QDs 易被氧化的问题也能在一定程度上减少表面陷阱态的形成。暴露在空气中的 QDs, 铅配位不足的(100)表面会发生不可逆的氧化, 从而导致发光峰蓝移、荧光量子产率降低<sup>[51-52]</sup>。为了改善 QDs 被氧化而产生的表面陷阱以及性能下降等问题, Woo 等<sup>[26]</sup>通过在 PbSe(100)晶面上形成化学计量钝化层来

实现与尺寸无关的高空气稳定性。通过在合成 QDs 过程中加入  $\text{NH}_4\text{Cl}$  溶液, 在保证配体完整性的同时还在欠配位(100)表面形成了原子级厚度的  $\text{PbCl}_2$  络合物覆盖层。随后他们研究小组<sup>[25]</sup>通过监测钝化后的薄膜暴露于空气环境的变化, 证实了空气中的 PbSe 薄膜比氮气氛围中有更多的陷阱态, 为实现稳定的 PbSe QDs 光电子器件奠定了基础(如图 6 所示)。

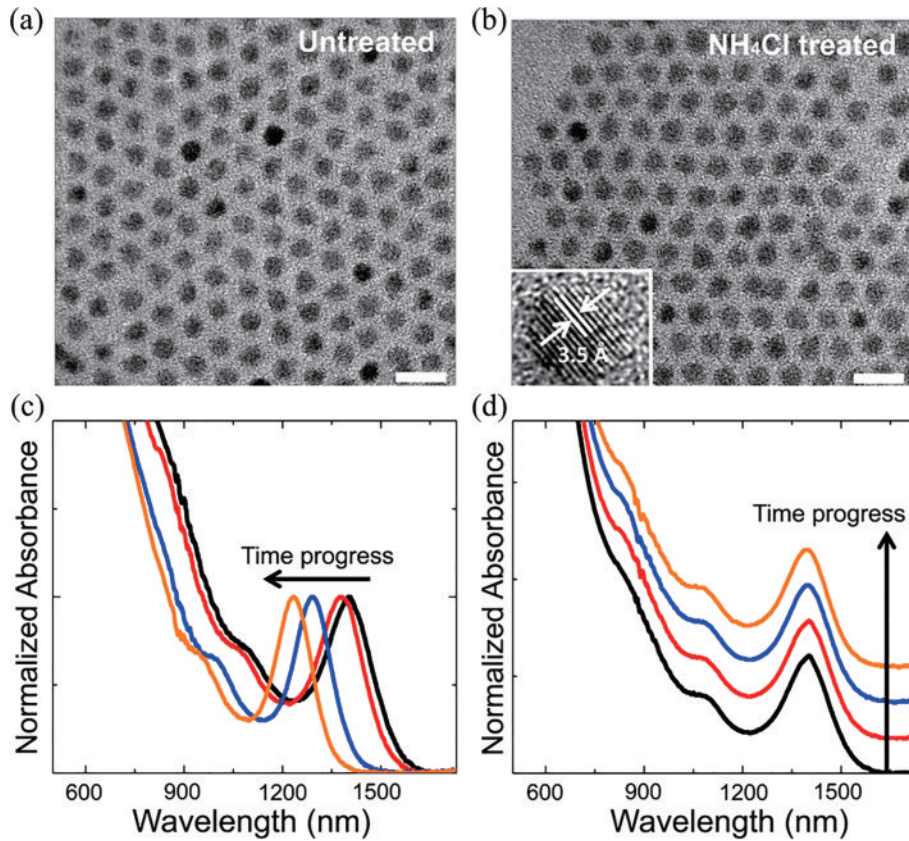


图6 PbSe QDs 原位钝化处理<sup>[26]</sup>。(a)未处理和(b)使用  $\text{NH}_4\text{Cl}$  处理后的 PbSe QDs 的透射电子显微镜(TEM)图像, 插图为高分辨率 TEM 图像;(c)未处理和(d)处理后的 PbSe QDs 的吸收光谱随时间变化示意图

Fig. 6 *In situ* passivation treatment of PbSe QDs<sup>[26]</sup>. Transmission electron microscope (TEM) images of PbSe QDs (a) untreated and (b) treated with  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , and inset is a high resolution TEM image; schematic diagram of absorption spectra of (c) untreated and (d) treated PbSe QDs with time

### 2.3 配体交换调控 PbSe QDs 能级结构

QDs 尺寸相关的光电特性以及简便低廉的溶液法制备薄膜的过程,为其在光电器件设计中提供了很大的灵活性。研究表明,QDs 表面配体对其导带价带相对于真空能级的位置有显著影响<sup>[53-55]</sup>。不同配体的化学结合基团和偶极矩的特性会导致 QDs 表面偶极子的变化,指向内表面的偶极子导致电子亲和势的增加,指向外表面的偶极子则减小<sup>[56-57]</sup>。通过配体诱导的 QDs 表面偶极子变化导致能级结构的位移,为实现设计能级匹配的高质量光电器件提供了可能性。

Crisp 等<sup>[58]</sup>为了实现相邻 QDs 之间最大化的电荷载流子提取和传输,通过  $\text{PbI}_2$  配体修饰的 QDs 薄膜产生了相比于其他配体更深的功函数与能带位置,为提高 QDs 太阳能电池光伏性能提供了新思路。QDs 异质结在光电子器件中有重要作用,通过 QDs 形成的异质结构不用考虑晶格失配引起的应变缺陷。Grimaldi 等<sup>[56]</sup>仅通过配体交换策略就可实现 PbSe QDs 和 CdSe QDs 固体中能带排列的调控,以实现不同材料的能带对齐与载流子跨异质结构传输。通过 EDT 配体处理的 QDs 比苯硫醇(BT)配体处理的 PbSe QDs 具有更高的电子亲和势,而通过四丁基氯化铵(TBACl)配体修饰后 CdSe QDs 产生了高于 EDT 配体修饰的电子亲和势,导致 PbSe QDs 和 CdSe QDs 之间的 I 型能带对齐转化为 II 型。所形成的 II 型异质结构使光激发电子和空穴产生分离,延长了载流子的寿命,为光电检测和光伏应用提供了更大的可能性。

## 3 表面钝化技术

### 3.1 核壳表面钝化提高 PbSe QDs 荧光量子产率

QDs 的表面陷阱态通常充当光生电荷载流子的快速非辐射复合路径,从而淬灭 QDs 的发光降低其荧光量子产率,改善表面陷阱态提高荧光量子产率的重要策略是在 PbSe 核表面生长壳层,形成核壳异质结构,将表面缺陷移动到无机壳层的外部区域,实现 PbSe QDs 表面陷阱的有效钝化<sup>[45, 59]</sup>。

研究人员通过生长不同的壳层来提高 PbSe QDs 的荧光量子产率。由于 CdSe 与 PbSe 具有相近的晶格常数,被广泛用于改善 PbSe QDs 发光的壳层材料<sup>[10]</sup>。CdSe 壳层的引入可以有效钝化 PbSe QDs 在合成过程中引入的表面陷阱,减少由陷阱态提供的非辐射弛豫路径,从而提高发光效率。合成 PbSe/CdSe QDs 的方法通常是阳离子交换法和交替离子层吸附生长法(SILAR)。阳离子交换反应是从 PbSe QDs(111)应变角处依次用  $\text{Cd}^{2+}$  取代  $\text{Pb}^{2+}$ ,同时阳离子交换法合成的核壳异质结构在界面处形成少量合金,这将有效地改善核壳界面的晶格匹配问题。Pietryga 等<sup>[60]</sup>和 Lifshitz 等<sup>[61]</sup>分别采用此方法合成 PbSe/CdSe QDs,实现对 PbSe 核表面缺陷位点的钝化,能够将 QDs 的荧光量子产率提高至 60% 以上。但阳离子交换法是以牺牲核心 QDs 尺寸为代价,不可避免地导致其发光峰蓝移,为抵消这种蓝移,在生长 PbSe QDs 时,应适当增加 QDs 的尺寸[如图 7(a)所示]。

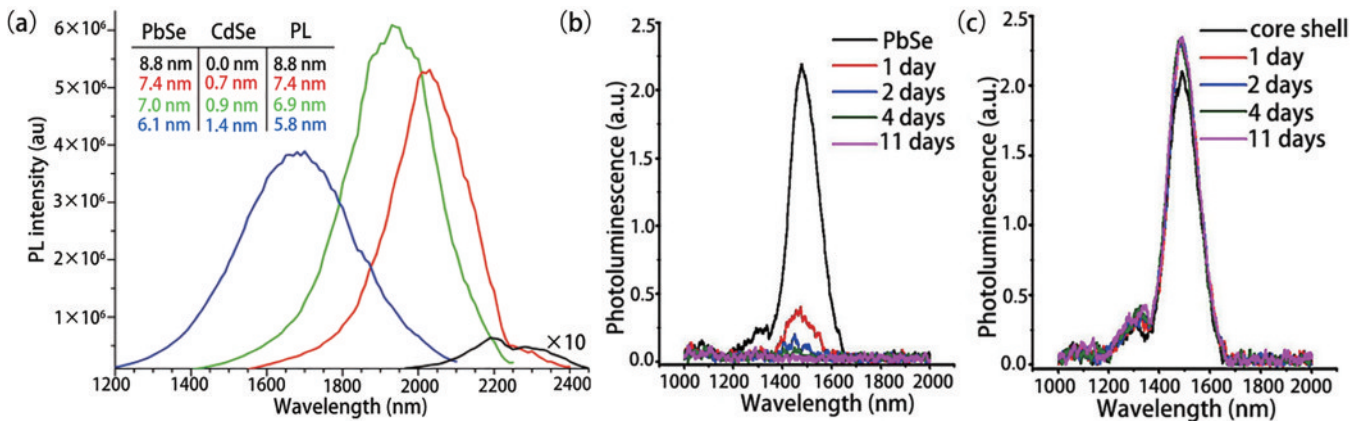


图 7 PbSe/CdSe 核壳异质结构。(a)CdSe 壳形成期间等分试样的光致发光(PL)光谱<sup>[60]</sup>;(b)、(c)PbSe QDs 与 PbSe/CdSe 的 PL 随时间变化光谱<sup>[70]</sup>

Fig. 7 PbSe/CdSe core shell heterostructure. (a) Photoluminescence (PL) spectra of aliquots during CdSe shell formation<sup>[60]</sup>; (b), (c) time dependent PL spectra of PbSe QDs and PbSe/CdSe<sup>[70]</sup>

但阳离子交换法合成的核壳 QDs 不能精确控制壳的厚度,为此研究人员采用 SILAR 法来解决此类问题,使壳材料前体直接在核 QDs 表面生长,从而得到壳层层数精确可控的 QDs 结构。由这种方法合成的核壳 QDs 不可避免地需要考虑核壳材料之间存在的晶格失配和热膨胀率问题,在不存在陷阱态的高质量 PbSe QDs 中,界面失配引起的表面陷阱将作为

载流子复合的主要路径,将会导致发光淬灭。为了进一步研究 CdSe 壳层对不同质量 PbSe QDs 荧光量子产率的改善情况,Zhang 等<sup>[62-63]</sup>采用 SILAR 法分别在高质量和已被氧化的 PbSe QDs 表面生长 CdSe 壳层结构,他们发现高质量 PbSe QDs 荧光量子产率很难进一步提高,而在被氧化的 PbSe QDs 表面生长两层 CdSe 壳层,荧光量子产率可以从 6% 提高至

60%，这是对氧化的 PbSe QDs 表面陷阱态充分钝化的结果。

采用 PbS 壳层也可以充分钝化 PbSe QDs 的表面陷阱,增强其荧光量子产率<sup>[64-65]</sup>,但 Rubin-Brusilovski 等<sup>[66]</sup>指出,即使 PbS 与 PbSe 仅存在 3% 的晶格失配,也会在 PbSe/PbS 核壳 QDs 中产生界面应力,通过热退火使核壳界面处产生合金,消除界面应力,能够进一步提升 PbSe QDs 的发光性能。

### 3.2 核壳表面钝化改善 PbSe QDs 的发光稳定性

PbSe QDs 的环境不稳定性极大地限制了它的实际应用,据研究表明,PbSe QDs 极易与环境中的氧反应,暴露在空气中的 PbSe QDs 表面经历快速氧化和碰撞诱导分解过程导致其光学和电子特性发生无法控制的变化<sup>[67]</sup>。提高 PbSe QDs 稳定性的重要方法是使用稳定性较高的壳层对其包覆,壳层在 PbSe 核与周围介质之间提供了物理屏障,从而使 QDs 对环境变化和光氧化不敏感,如表 2 所示。

研究人员根据核壳材料的禁带宽度和导带价带相对位置,设计具有 I 型能带的核壳结构,将电子和空穴限制在 PbSe 核中,实现 PbSe QDs 发光的高度稳定性。SnSe、SnS 与 PbSe 的晶格失配小于 5% 且其禁带宽度均大于 PbSe 的带隙,可以形成典型的 I 型能带结构。Young 等<sup>[68]</sup>、Senthil 等<sup>[69]</sup>发现,合成的 PbSe/SnSe 和 PbSe/SnS 核壳 QDs,在溶液和固态下的稳定性都有很大程度的提高,在室温空气环境条件下存储两个月后,核壳 QDs 发光峰仅有微小移动,其发光稳定性从 15 s 提高到几分钟。

PbSe QDs 在空气环境中经历的破坏性氧化是从 QDs 表面向内进行的,在这个过程中导致 QDs 有效尺寸减小和光谱蓝移,而且氧化表面在粒子间碰撞后被剥离,旧的氧化面脱落后新的表面很快又会被氧化。CdSe 壳层能够有效阻隔核心量子点与环境的接触,能够延长 PbSe QDs 在环境中的存储时间,且其与 PbSe

仅有 1% 的晶格失配,表面化学和物理变化很小,是用来提高 PbSe QDs 化学稳定性的常用材料。Zhang 等<sup>[70]</sup>、Zaiats 等<sup>[71]</sup>、Pietryga 等<sup>[60]</sup>报道的 PbSe/CdSe 核壳量子点能够防止 PbSe 核被快速氧化的问题。在环境条件下 PbSe QD 的寿命可以从几天延长到至少一个月,在此期间量子产率保持不变[如图 7(b)、7(c)所示]。

无机壳的包覆阻隔了水氧对 PbSe QDs 表面的破坏,增加壳层结构的厚度有望实现真正稳定的量子点。因此,许多研究小组制备的多壳层结构——PbSe/CdSe/CdSe<sup>[72]</sup>、PbSe/CdSe/ZnS<sup>[60]</sup> 和 PbSe/CdSe/ZnSe<sup>[62]</sup>在不淬灭发光的情况下进一步增强了电荷载流子的限制,提供了更稳定的 PbSe QDs,而且还限制了它们的毒性。

另一方面,壳层结构的引入可以调控激子的动力学过程,为高效率光伏器件以及低泵浦阈值激光器的实现提供了可能性。在 PbSe QDs 中观察到的可调谐光学增益与自发射光放大,表明了激射的可行性,但由非辐射复合引起的快速光增益衰减进一步限制了它的应用<sup>[73]</sup>。Klimov 等<sup>[74]</sup>通过引入 II 型能带结构的 QDs 有望消除俄歇衰减问题,实现单激子的光放大。II 型异质结构促进电子-空穴空间分离,正负电荷的空间分离产生强局部电场,从而导致吸收谱相对于单激发 QDs 的发射谱产生大的瞬态斯塔克位移,实现单激子范围内的光放大。高效的载流子倍增效应将高能载流子动能转换为额外的电子-空穴对,有望实现更效率的 QDs 太阳能电池。Cirloganu 等<sup>[75]</sup>证明厚壳 PbSe/CdSe QDs 比核心 PbSe QDs 的载流子倍增提高了 4 倍,同时导致其载流子倍增的阈值降低。通过理论计算,PbSe/CdSe QDs 中声子介导的激子弛豫率为 0.9 ps,PbSe/CdSe QDs 表现出的声子介导弛豫时间足以使载流子倍增超过能量耗散,从而提高太阳能转换效率<sup>[76]</sup>。

表 2 表面钝化技术对 PbSe QDs 荧光量子产率与稳定性的提升

Table 2 Improvement of fluorescence quantum yield and stability of PbSe QDs by surface passivation technology

Material	Fluorescence quantum yield / %	Photostability or storage time	Synthesis	Reference
PbSe/SnSe	2.9	2-4 min	SILAR	[68]
PbSe/SnS	1.0	1-2 min	SILAR	[68-69]
PbSe/CdSe	81	Several months	Cation exchange	[60]
PbSe/CdSe	70	11 d	SILAR	[70]
PbSe/CdSe	> 60	—	Cation exchange	[61]
PbSe/PbS	> 60	200 min	SILAR	[65]
PbSe/PbS	55	—	SILAR	[64]
PbSe/CdSe/ZnSe	—	21 d	SILAR	[62]
PbSe/CdSe/CdSe	18	—	Cation exchange + SILAR	[72]
PbSe/CdSe/ZnS	48	—	Cation exchange + SILAR	[60]

## 4 表面工程在 PbSe QDs 光电子器件中的应用

### 4.1 太阳能电池

PbSe QDs 的多激子行为可以产生大的光电流,使其在太阳能电池领域有巨大的应用前景<sup>[77]</sup>。但一直以来,由于 PbSe QDs 表面产生的缺陷态降低了太阳能电池的开路电压( $V_{oc}$ )和能量转化效率(PCE)。选择合适的配体来实现能级匹配和表面钝化是提高 PbSe QDs 太阳能电池的 PCE 提供了策略,PbSe QDs 表面修饰在太阳能电池领域中的应用如表 3 所示。通过配体交换控制 QDs 间的距离,从而实现相邻 QDs 之间的最大电荷载流子提取和传输。卤化物是实现这些功能最有希望的配体,通过使用原子卤化物配体可以得到更短的点间距离和更好的电子耦合,并且致密的配体

层也提高了 PbSe QDs 的稳定性<sup>[78-79]</sup>。

2014 年,Zhang 等<sup>[80]</sup>开发了一种直接阳离子交换法,合成了表面带有卤化物与金属阳离子封端的稳定 PbSe QDs,并以此 QDs 制备的太阳能电池 PCE 可达到 6% 以上。2019 年,Ahmad 等<sup>[81]</sup>在此基础上合成了稳定的 PbSe QDs 后再与  $PbI_2$  进行配体交换,制备出了较少缺陷态的 QDs 薄膜,并以此薄膜构建的太阳能电池功率转换效率达到 10.68%。为了进一步降低 QDs 的表面陷阱密度,Liu 等<sup>[82]</sup>开发出了基于溶液相的混合配体交换,通过将金属阳离子( $CdCl_2$ )和常用的卤化物阴离子( $PbI_2$ 、 $PbBr_2$ )结合在一起同时钝化 Pb 和 Se 位点,产生了更紧密的表面配体堆积。基于 PbSe QDs 制备的太阳能电池在 1295 nm 处实现了 1.31% 的高红外(IR)转换效率和 80% 的高外量子效率(EQE)(如图 8 所示)。

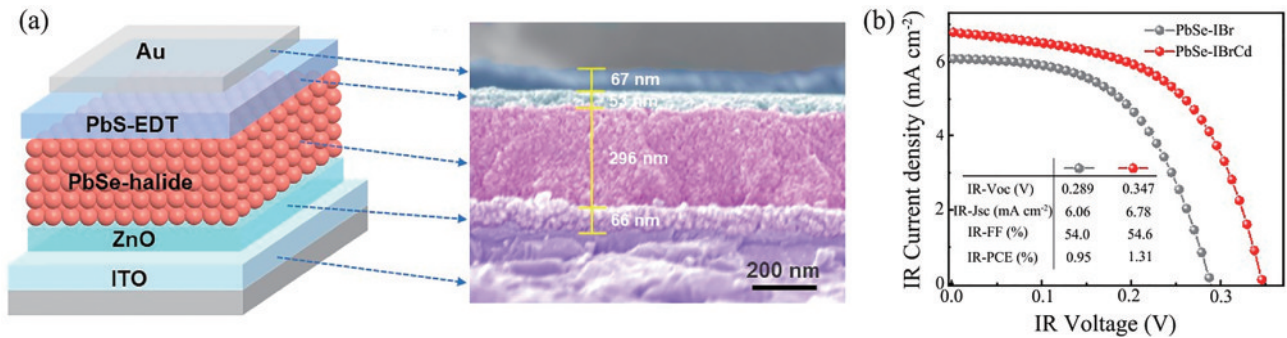


图 8 PbSe QDs 太阳能电池制备<sup>[82]</sup>。(a)混合配体处理的太阳能电池架构示意及横截面扫描电镜(SEM)图;(b)太阳能电池的  $J$ - $V$  曲线及相应参数

Fig. 8 Preparation of PbSe QDs solar cells<sup>[82]</sup>. (a) Schematic diagram and cross-sectional scanning electron microscope (SEM) image of solar cell treated with mixed ligands; (b)  $J$ - $V$  curve and corresponding parameters of solar cell

提高 PbSe QDs 太阳能电池开路电压的策略是通过 PbSe 核壳异质结构降低 QDs 的表面陷阱态密度,以减小缺陷态导致的辐射复合损失与载流子提取效率。2013 年,Etgar 等<sup>[83]</sup>制备了 0.5 nm 厚的 PbS 壳层,实现了 0.47 V 的开路电压与  $17.36\ mA/cm^{-2}$  的短路电流。2015 年,Choi 等<sup>[84]</sup>制备了具有 PbSe/PbS 核壳 QDs 的太阳能电池,在最佳壳层厚度 0.9 nm 时实现了 6.5% 的能量转换效率、0.46 V 的开路电压和  $11.8\ mA/cm^{-2}$  的短路电流。除了对 PbSe/PbS 太阳能电池的研究,Wang 等<sup>[85-86]</sup>采用 SILAR 法合成了高质量的 PbSe/CdSe QDs,并进一步提高了太阳能电池的短路电流与稳定性。

### 4.2 光电探测器

溶液处理的 PbSe QDs 光电探测器因其成本低、可低温处理和机械灵活性而备受关注。但由于 PbSe QDs 的窄带隙和高表面态密度,导致探测器暗电流噪声不可避免地变得很高。而且 PbSe QDs 暴露于空气中时易被氧化,使得 QDs 产生较多的缺陷态,诱导严重的电荷载流子复合并降低光电流,从而导致较低的探测器响应度( $D^*$ )和 EQE<sup>[92]</sup>。

为了改善 PbSe QDs 探测器的  $D^*$  和 EQE,Zhu 等<sup>[93]</sup>采用 EDT 组装的 PbSe QDs 和 TABI(四丁基碘化铵)组装的 PbSe QDs 双层薄膜作为光敏层,实现了 350~2500 nm 范围的宽光谱响应,研究发现,基于 PbSe QDs 的光电探测器在可见光区域表现出超过 450% 的 EQE 和超过  $10^{12}$  Jones 的探测率,在红外区域表现出超过 120% 的 EQE 与  $\sim 4 \times 10^{11}$  Jones 探测率(如图 9 所示)。Fu 等<sup>[20]</sup>通过原位钝化合成了高质量的 PbSe QDs,改善了 PbSe QDs 的稳定性差与陷阱填充密度高等问题,并且以此 QDs 制备的 Au/PbSe/PMMA/Au 结构光电探测器探测率可达到  $5.08 \times 10^{10}$  Jones,器件的响应性为 64.17 mA/W。

由于 PbSe QDs 的不稳定性需要在合成后进行配体交换或其他处理才能进一步应用于器件,Peng 等<sup>[94]</sup>通过 N,N-双环己烷哌啶与溶于二甲基甲酰胺中的  $PbI_2$  直接合成了具有 I 原位钝化的稳定 PbSe QDs,且在器件制备中也避免了配体交换,他们构建的 PbSe/ZnO 异质结探测器在 808 nm 处可达  $1.86 \times 10^{11}$  Jones 的探测率,这进一步推动了低成本 QDs 光电探测器的发展。



表 3 PbSe QDs 在太阳能电池中的应用  
Table 3 Applications of PbSe QDs in solar cells

Year	QDs surface modification	Open circuit voltage /V	Short circuit current $J_{sc}/(\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2})$	Fill factor /%	Power conversion efficiency /%	Reference
2013	PbSe/PbS	0.475	17.36	43.0	3.93	[83]
2014	$\text{Cd}^{2+}$ , $\text{Cl}^-$	0.517	23.40	51.9	6.20	[80]
2014	$\text{Zn}^{2+}$ , $\text{I}^-$	0.528	24.00	50.6	6.47	[87]
2015	PbSe/PbS	0.460	11.80	49.0	6.50	[84]
2015	PbSe/CdSe	0.360	25.20	—	3.93	[86]
2015	PbSe/CdSe	0.430	20.00	—	3.60	[85]
2016	$\text{Cl}^-$ , $\text{I}^-$	0.430	18.10	45.4	3.53	[88]
2017	$\text{CsPbBr}_3$	0.530	25.10	61.5	8.20	[7]
2018	$\text{Cd}^{2+}$ , $\text{Cl}^-$ , $\text{I}^-$	0.503	26.70	58.8	7.90	[89]
2018	$\text{CsPbBr}_{0.5}\text{I}_{1.5}$	0.560	25.70	64.0	9.20	[90]
2019	$\text{Cd}^{2+}$ , $\text{Cl}^-$ , $\text{I}^-$	0.573	28.10	66.3	10.68	[81]
2019	$\text{I}^-$	0.540	28.40	68.0	10.40	[91]
2021	$\text{I}^-$ , $\text{Br}^-$ , $\text{Cd}^{2+}$	0.347	6.78	54.6	1.31	[82]

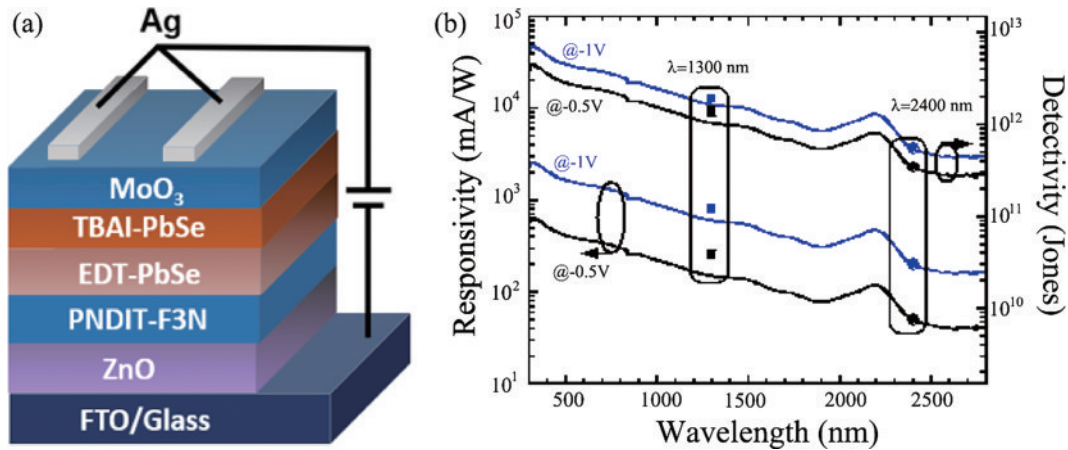


图 9 PbSe 光电探测器<sup>[93]</sup>。(a)结构示意图;(b)响应与灵敏度

Fig. 9 PbSe photodetector<sup>[93]</sup>. (a) Schematic diagram of structure; (b) response and sensitivity

### 4.3 发光二极管

PbSe QDs 的高荧光量子产率、溶液可加工性以及与基板灵活的兼容性让其在红外发光二极管领域展现出巨大的优势。但 QDs 发光二极管的成功运行除了需要克服高效点间电荷转移的挑战外,还必须寻求电荷注入与 QDs 层内有效复合之间的平衡,这是因为具有高度移动载流子的 QDs 薄膜,通常会表现出激子解离,这会与辐射复合竞争并进一步增强 QDs 薄膜的自淬灭效应,从而降低 QDs 发光二极管的性能<sup>[95-97]</sup>。

为了寻求激子解离与辐射重组之间的平衡,2012 年, Hu 等<sup>[14]</sup>采用 EDT 配体组装 PbSe QDs,使电荷在 QDs 薄膜中通过有效的辐射重组进行转移,并以此制备的 PbSe QDs 发光二极管在 1412 nm 处可测得 0.73% 的 EQE。除此以外, QDs 核壳结构可以有效阻止 QDs 薄膜自淬灭,从而提高其发光效率。Hyun 等<sup>[15]</sup>通过 SILAR 法制备了稳定 PbSe/PbS 核壳 QDs 后,通过 8-巯基辛酸 (MOA) 配体交换和氯化物处理

进一步优化了点间距离,显著提高激子复合的量子效率,将 PbSe/PbS 核壳 QDs 红外发光二极管的 EQE 提高至 1.3%。

### 4.4 激光器

PbSe QDs 的发光波长可以通过其尺寸轻松调控以覆盖红外光通信波段,这使得 PbSe QDs 在激光器中有巨大的应用前景。而且 PbSe QDs 具有很强的三维量子限域效应,从而可以获得低阈值功率、高工作温度的激光。2013 年, Cheng 等<sup>[12]</sup>通过使用 PbSe QDs 作为全光纤环形谐振腔的激光增益介质,通过实验证明了 PbSe QDs 中激光的产生。在 68 mW 的激光泵浦下,单模激光在 980 nm 处输出为 6.36 mW,泵浦效率为 9.3%,中心波长处的激光峰值为 6.1 dBm 且谱线宽度小于 0.1 nm,为 PbSe QDs 的激光应用奠定了基础。

但是, PbSe QDs 也容易受到气氛、温度、湿度等环境因素的影响,其表面存在大量的悬挂键,在空气中极

易被氧化,表面氧化层及缺陷作为复合中心,降低了辐射复合效率;此外,QDs存在由俄歇电离导致的间歇性闪烁发光行为,导致其发光稳定性差;PbSe QDs表面复杂配体的相互作用导致低载流子寿命也限制了其在激光器件中的应用。与PbSe核心QDs相比,PbSe/PbS核壳异质结构有更高的量子产率和更大的吸收截面<sup>[98]</sup>,并且壳层结构的引入可以减少QDs的表面捕获和俄歇过程,成为PbSe激光器研究的重要方向。

## 5 结论与展望

本文主要讨论了PbSe QDs的表面修饰对其迁移率、表面陷阱态钝化、能级调控、荧光量子产率和发光稳定性方面的影响,并阐述了表面修饰工程在光电子器件中的应用。尽管PbSe表面修饰工程已经广泛应用于各种光电器件,但还有一些问题需要进一步深入研究:

1) PbSe QDs液相配体交换是未来有希望的配体交换工艺,这种工艺技术还需要进一步探究其配体交换时的动力学过程,以减少在配体交换过程中引入的各向异性;

2) 大规模生产高质量的PbSe核壳异质结构也是未来研究的重点,将配体交换技术应用于核壳异质结构以调控QDs之间的距离实现高质量光电子器件的量产;

3) 基于PbSe QDs的器件研究主要集中于光电探测器和太阳能电池,对发光器件研究还不足,将简便低廉的溶液制备法应用于发光器件的制造也是未来值得关注的方向。

总之,关注PbSe QDs表面修饰工程以实现高质量PbSe QDs的生长将为其器件化奠定基础。

## 参 考 文 献

- [1] Ekimov A I, Efros A L, Onushchenko A A. Quantum size effect in semiconductor microcrystals[J]. *Solid State Communications*, 1985, 56(11): 921-924.
- [2] Liu H C, Zhong H Y, Zheng F K, et al. Near-infrared lead chalcogenide quantum dots: synthesis and applications in light emitting diodes[J]. *Chinese Physics B*, 2019, 28(12): 128504.
- [3] Lu H P, Carroll G M, Neale N R, et al. Infrared quantum dots: progress, challenges, and opportunities [J]. *ACS Nano*, 2019, 13(2): 939-953.
- [4] Murray C B, Norris D J, Bawendi M G. Synthesis and characterization of nearly monodisperse CdE (E=sulfur, selenium, tellurium) semiconductor nanocrystallites[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 1993, 115(19): 8706-8715.
- [5] Schaller R D, Klimov V I. High efficiency carrier multiplication in PbSe nanocrystals: implications for solar energy conversion[J]. *Physical Review Letters*, 2004, 92(18): 186601.

- [6] Ellingson R J, Beard M C, Johnson J C, et al. Highly efficient multiple exciton generation in colloidal PbSe and PbS quantum dots[J]. *Nano Letters*, 2005, 5(5): 865-871.
- [7] Zhang Z, Chen Z, Yuan L, et al. A new passivation route leading to over 8% efficient PbSe quantum-dot solar cells via direct ion exchange with perovskite nanocrystals[J]. *Advanced Materials*, 2017, 29(41): 1703214.
- [8] 王伟, 古权, 陈钦鹏, 等. 中红外宽带荧光PbSe量子点掺杂玻璃光纤研究[J]. *中国激光*, 2022, 49(1): 0101013. Wang W, Gu Q, Chen Q P, et al. Investigation of PbSe quantum dot-doped glass fibers with broadband mid-infrared emission[J]. *Chinese Journal of Lasers*, 2022, 49(1): 0101013.
- [9] Wehrenberg B L, Wang C J, Guyot-Sionnest P. Interband and intraband optical studies of PbSe colloidal quantum dots[J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2002, 106(41): 10634-10640.
- [10] 张小丽, 王雷, 李冬, 等. 硒化铅核壳量子点的合成与应用研究进展[J]. *发光学报*, 2020, 41(6): 631-645. Zhang X L, Wang L, Li D, et al. PbSe based core/shell quantum dots: from colloidal synthesis to optoelectronic application[J]. *Chinese Journal of Luminescence*, 2020, 41(6): 631-645.
- [11] Yu W W, Falkner J C, Shih B S, et al. Preparation and characterization of monodisperse PbSe semiconductor nanocrystals in a noncoordinating solvent[J]. *Chemistry of Materials*, 2004, 16(17): 3318-3322.
- [12] Cheng C, Bo J F, Yan J H, et al. Experimental realization of a PbSe-quantum-dot doped fiber laser[J]. *IEEE Photonics Technology Letters*, 2013, 25(6): 572-575.
- [13] Hu W J, Gao S, Prasad P N, et al. Employing photoassisted ligand exchange technique in layered quantum dot LEDs[J]. *Journal of Nanomaterials*, 2012, 2012: 719169.
- [14] Hu W J, Henderson R, Zhang Y, et al. Near-infrared quantum dot light emitting diodes employing electron transport nanocrystals in a layered architecture[J]. *Nanotechnology*, 2012, 23(37): 375202.
- [15] Hyun B R, Marus M, Zhong H Y, et al. Infrared light-emitting diodes based on colloidal PbSe/PbS core/shell nanocrystals[J]. *Chinese Physics B*, 2019, 29(1): 018503.
- [16] Choi J J, Lim Y F, Santiago-Berrios M B, et al. PbSe nanocrystal excitonic solar cells[J]. *Nano Letters*, 2009, 9(11): 3749-3755.
- [17] Semonin O E, Luther J M, Choi S, et al. Peak external photocurrent quantum efficiency exceeding 100% via MEG in a quantum dot solar cell[J]. *Science*, 2011, 334(6062): 1530-1533.
- [18] Zhang Z L, Chen Z H, Zhang J B, et al. Significant improvement in the performance of PbSe quantum dot solar cell by introducing a CsPbBr<sub>3</sub> perovskite colloidal nanocrystal back layer[J]. *Advanced Energy Materials*, 2017, 7(5): 1601773.
- [19] Dolatyari M, Rostami A, Mathur S, et al. Trap engineering in solution processed PbSe quantum dots for

- high-speed MID-infrared photodetectors[J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2019, 7(19): 5658-5669.
- [20] Fu C J, Wang H W, Song T J, et al. Stability enhancement of PbSe quantum dots via post-synthetic ammonium chloride treatment for a high-performance infrared photodetector[J]. *Nanotechnology*, 2016, 27(6): 065201.
- [21] Sarasqueta G, Choudhury K R, So F. Effect of solvent treatment on solution-processed colloidal PbSe nanocrystal infrared photodetectors[J]. *Chemistry of Materials*, 2010, 22(11): 3496-3501.
- [22] Sarasqueta G, Choudhury K R, Subbiah J, et al. Organic and inorganic blocking layers for solution-processed colloidal PbSe nanocrystal infrared photodetectors [J]. *Advanced Functional Materials*, 2011, 21(1): 167-171.
- [23] Sykora M, Kuposov A Y, McGuire J A, et al. Effect of air exposure on surface properties, electronic structure, and carrier relaxation in PbSe nanocrystals[J]. *ACS Nano*, 2010, 4(4): 2021-2034.
- [24] Bae W K, Joo J, Padilha L A, et al. Highly effective surface passivation of PbSe quantum dots through reaction with molecular chlorine[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2012, 134(49): 20160-20168.
- [25] Mi S H, Young W J, Sohee J, et al. Oxygen aided photoresponse enhancement of air-stable PbSe quantum dot based photoconductors[J]. *Optical Materials Express*, 2017, 7(8): 2905-2912.
- [26] Woo J Y, Ko J H, Song J H, et al. Ultrastable PbSe nanocrystal quantum dots via *in situ* formation of atomically thin halide adlayers on PbSe(100)[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2014, 136(25): 8883-8886.
- [27] Lin Q L, Yun H J, Liu W Y, et al. Phase-transfer ligand exchange of lead chalcogenide quantum dots for direct deposition of thick, highly conductive films[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2017, 139(19): 6644-6653.
- [28] Pearson R G. Hard and soft acids and bases[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 1963, 85(22): 3533-3539.
- [29] Moreels I, Fritzing B, Martins J C, et al. Surface chemistry of colloidal PbSe nanocrystals[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2008, 130(45): 15081-15086.
- [30] Shrestha A, Batmunkh M, Tricoli A, et al. Near-infrared active lead chalcogenide quantum dots: preparation, post-synthesis ligand exchange, and applications in solar cells[J]. *Angewandte Chemie*, 2019, 58(16): 5202-5224.
- [31] Luther J M, Law M, Song Q, et al. Structural, optical, and electrical properties of self-assembled films of PbSe nanocrystals treated with 1, 2-ethanedithiol[J]. *ACS Nano*, 2008, 2(2): 271-280.
- [32] Liu Y, Gibbs M, Puthussery J, et al. Dependence of carrier mobility on nanocrystal size and ligand length in PbSe nanocrystal solids[J]. *Nano Letters*, 2010, 10(5): 1960-1969.
- [33] Zarghami M H, Liu Y, Gibbs M, et al. P-Type PbSe and PbS quantum dot solids prepared with short-chain acids and diacids[J]. *ACS Nano*, 2010, 4(4): 2475-2485.
- [34] Talapin D V, Murray C B. PbSe nanocrystal solids for n- and p-channel thin film field-effect transistors[J]. *Science*, 2005, 310(5745): 86-89.
- [35] Gao Y N, Aerts M, Sandeep C S S, et al. Photoconductivity of PbSe quantum-dot solids: dependence on ligand anchor group and length[J]. *ACS Nano*, 2012, 6(11): 9606-9614.
- [36] Law M, Luther J M, Song Q, et al. Structural, optical, and electrical properties of PbSe nanocrystal solids treated thermally or with simple amines[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2008, 130(18): 5974-5985.
- [37] Koleilat G I, Levina L, Shukla H, et al. Efficient, stable infrared photovoltaics based on solution-cast colloidal quantum dots[J]. *ACS Nano*, 2008, 2(5): 833-840.
- [38] Scheele M, Engel J H, Ferry V E, et al. Nonmonotonic size dependence in the hole mobility of methoxide-stabilized PbSe quantum dot solids[J]. *ACS Nano*, 2013, 7(8): 6774-6781.
- [39] Kovalenko M V, Scheele M, Talapin D V. Colloidal nanocrystals with molecular metal chalcogenide surface ligands[J]. *Science*, 2009, 324(5933): 1417-1420.
- [40] Lee J S, Kovalenko M V, Huang J, et al. Band-like transport, high electron mobility and high photoconductivity in all-inorganic nanocrystal arrays[J]. *Nature Nanotechnology*, 2011, 6(6): 348-352.
- [41] Fafarman A T, Koh W K, Diroll B T, et al. Thiocyanate-capped nanocrystal colloids: vibrational reporter of surface chemistry and solution-based route to enhanced coupling in nanocrystal solids[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2011, 133(39): 15753-15761.
- [42] Nag A, Kovalenko M V, Lee J S, et al. Metal-free inorganic ligands for colloidal nanocrystals:  $S^{2-}$ ,  $HS^{-}$ ,  $Se^{2-}$ ,  $HSe^{-}$ ,  $Te^{2-}$ ,  $HTe^{-}$ ,  $TeS_3^{2-}$ ,  $OH^{-}$ , and  $NH_2^{-}$  as surface ligands[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2011, 133(27): 10612-10620.
- [43] Liu Y, Gibbs M, Perkins C L, et al. Robust, functional nanocrystal solids by infilling with atomic layer deposition [J]. *Nano Letters*, 2011, 11(12): 5349-5355.
- [44] Liu Y, Tolentino J, Gibbs M, et al. PbSe quantum dot field-effect transistors with air-stable electron mobilities above  $7 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ [J]. *Nano Letters*, 2013, 13(4): 1578-1587.
- [45] Giansante C, Infante I. Surface traps in colloidal quantum dots: a combined experimental and theoretical perspective[J]. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2017, 8(20): 5209-5215.
- [46] Balazs D M, Nugraha M I, Bisri S Z, et al. Reducing charge trapping in PbS colloidal quantum dot solids[J]. *Applied Physics Letters*, 2014, 104(11): 112104.
- [47] Chappell H E, Hughes B K, Beard M C, et al. Emission quenching in PbSe quantum dot arrays by short-term air exposure[J]. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2011, 2(8): 889-893.

- [48] Yang X Y, Ren F Q, Wang Y, et al. Iodide capped PbS/CdS core-shell quantum dots for efficient long-wavelength near-infrared light-emitting diodes[J]. *Scientific Reports*, 2017, 7: 14741.
- [49] Kim S J, Kim W J, Sahoo Y, et al. Multiple exciton generation and electrical extraction from a PbSe quantum dot photoconductor[J]. *Applied Physics Letters*, 2008, 92(3): 031107.
- [50] Konstantatos G, Sargent E H. PbS colloidal quantum dot photoconductive photodetectors: transport, traps, and gain[J]. *Applied Physics Letters*, 2007, 91(17): 173505.
- [51] Choi H, Ko J H, Kim Y H, et al. Steric-hindrance-driven shape transition in PbS quantum dots: understanding size-dependent stability[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2013, 135(14): 5278-5281.
- [52] Hughes B K, Ruddy D A, Blackburn J L, et al. Control of PbSe quantum dot surface chemistry and photophysics using an alkylselenide ligand[J]. *ACS Nano*, 2012, 6(6): 5498-5506.
- [53] Böhm M L, Jellicoe T C, Rivett J P H, et al. Size and energy level tuning of quantum dot solids via a hybrid ligand complex[J]. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2015, 6(17): 3510-3514.
- [54] Soreni-Harari M, Yaacobi-Gross N, Steiner D, et al. Tuning energetic levels in nanocrystal quantum dots through surface manipulations[J]. *Nano Letters*, 2008, 8(2): 678-684.
- [55] Munro A M, Zacher B, Graham A, et al. Photoemission spectroscopy of tethered CdSe nanocrystals: shifts in ionization potential and local vacuum level as a function of nanocrystal capping ligand[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2010, 2(3): 863-869.
- [56] Grimaldi G, van den Brom M J, du Fossé I, et al. Engineering the band alignment in QD heterojunction films via ligand exchange[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2019, 123(49): 29599-29608.
- [57] Brown P R, Kim D, Lunt R R, et al. Energy level modification in lead sulfide quantum dot thin films through ligand exchange[J]. *ACS Nano*, 2014, 8(6): 5863-5872.
- [58] Crisp R W, Kroupa D M, Marshall A R, et al. Metal halide solid-state surface treatment for high efficiency PbS and PbSe QD solar cells[J]. *Scientific Reports*, 2015, 5: 9945.
- [59] Reiss P, Protiere M, Li L. Core/Shell semiconductor nanocrystals[J]. *Small*, 2009, 5(2): 154-168.
- [60] Pietryga J M, Werder D J, Williams D J, et al. Utilizing the lability of lead selenide to produce heterostructured nanocrystals with bright, stable infrared emission[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2008, 130(14): 4879-4885.
- [61] Zaiats G, Shapiro A, Yanover D, et al. Optical and electronic properties of nonconcentric PbSe/CdSe colloidal quantum dots[J]. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2015, 6(13): 2444-2448.
- [62] Zhang Y, Dai Q Q, Li X B, et al. PbSe/CdSe and PbSe/CdSe/ZnSe hierarchical nanocrystals and their photoluminescence[J]. *Langmuir*, 2011, 27(15): 9583-9587.
- [63] Zhang Y, Dai Q Q, Li X B, et al. Beneficial effect of tributylphosphine to the photoluminescence of PbSe and PbSe/CdSe nanocrystals[J]. *Journal of Nanoparticle Research*, 2011, 13(9): 3721-3729.
- [64] Sashchiuk A, Langof L, Chaim R, et al. Synthesis and characterization of PbSe and PbSe/PbS core-shell colloidal nanocrystals[J]. *Journal of Crystal Growth*, 2002, 240(3/4): 431-438.
- [65] Yanover D, Vaxenburg R, Tilchin J, et al. Significance of small-sized PbSe/PbS core/shell colloidal quantum dots for optoelectronic applications[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2014, 118(30): 17001-17009.
- [66] Rubin-Brusilovski A, Jang Y, Shapiro A, et al. Influence of interfacial strain on optical properties of PbSe/PbS colloidal quantum dots[J]. *Chemistry of Materials*, 2016, 28(24): 9056-9063.
- [67] Dai Q Q, Wang Y N, Zhang Y, et al. Stability study of PbSe semiconductor nanocrystals over concentration, size, atmosphere, and light exposure[J]. *Langmuir*, 2009, 25(20): 12320-12324.
- [68] Shan J, Veggel F C J M V, Raudsepp M, et al. Highly photo-stable type-I PbSe/SnSe and PbSe/SnS colloidal core/shell quantum dots[J]. *TechConnect Briefs*, 2006, 3: 125-128.
- [69] Senthil A, Reymatias M V, Alas G J, et al. Synthesis and characterization of near-infrared PbSe/SnS colloidal core-shell quantum dots[J]. *Proceedings of SPIE*, 2020, 11255: 1125508.
- [70] Zhang Y, Dai Q Q, Li X B, et al. Formation of PbSe/CdSe core/shell nanocrystals for stable near-infrared high photoluminescence emission[J]. *Nanoscale Research Letters*, 2010, 5(8): 1279-1283.
- [71] Zaiats G, Yanover D, Vaxenburg R, et al. PbSe/CdSe thin-shell colloidal quantum dots[J]. *Zeitschrift Für Physikalische Chemie*, 2014, 229(1/2): 3-21.
- [72] Hanson C J, Hartmann N F, Singh A, et al. Giant PbSe/CdSe/CdSe quantum dots: crystal-structure-defined ultrastable near-infrared photoluminescence from single nanocrystals[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2017, 139(32): 11081-11088.
- [73] Schaller R D, Petruska M A, Klimov V I. Tunable near-infrared optical gain and amplified spontaneous emission using PbSe nanocrystals[J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2003, 107(50): 13765-13768.
- [74] Klimov V I, Ivanov S A, Nanda J, et al. Single-exciton optical gain in semiconductor nanocrystals[J]. *Nature*, 2007, 447(7143): 441-446.
- [75] Cirloganu C M, Padilha L A, Lin Q L, et al. Enhanced carrier multiplication in engineered quasi-type-II quantum dots[J]. *Nature Communications*, 2014, 5: 4148.
- [76] Lystrom L, Tamukong P, Mihaylov D, et al. Phonon-driven energy relaxation in PbS/CdS and PbSe/CdSe core/shell quantum dots[J]. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2020, 11(11): 4269-4278.
- [77] Semonin O E, Luther J M, Beard M C. Quantum dots

- for next-generation photovoltaics[J]. *Materials Today*, 2012, 15(11): 508-515.
- [78] Weidman M C, Yager K G, Tisdale W A. Interparticle spacing and structural ordering in superlattice PbS nanocrystal solids undergoing ligand exchange[J]. *Chemistry of Materials*, 2015, 27(2): 474-482.
- [79] Zhang Z L, Yang J F, Wen X M, et al. Effect of halide treatments on PbSe quantum dot thin films: stability, hot carrier lifetime and application to photovoltaics[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2015, 119(42): 24149-24155.
- [80] Zhang J B, Gao J B, Church C P, et al. PbSe quantum dot solar cells with more than 6% efficiency fabricated in ambient atmosphere[J]. *Nano Letters*, 2014, 14(10): 6010-6015.
- [81] Ahmad W, He J G, Liu Z T, et al. Lead selenide (PbSe) colloidal quantum dot solar cells with >10% efficiency [J]. *Advanced Materials*, 2019, 31(33): 1900593.
- [82] Liu S S, Xiong K, Wang K, et al. Efficiently passivated PbSe quantum dot solids for infrared photovoltaics[J]. *ACS Nano*, 2021, 15(2): 3376-3386.
- [83] Etgar L, Yanover D, Čapek R K, et al. Core/shell PbSe/PbS QDs TiO<sub>2</sub> heterojunction solar cell[J]. *Advanced Functional Materials*, 2013, 23(21): 2736-2741.
- [84] Choi H, Song J H, Jang J, et al. High performance of PbSe/PbS core/shell quantum dot heterojunction solar cells: short circuit current enhancement without the loss of open circuit voltage by shell thickness control[J]. *Nanoscale*, 2015, 7(41): 17473-17481.
- [85] Wang P, Wang T Y, Wang H L, et al. Based on graphene electrodes PbSe/CdSe core-shell quantum dots battery[J]. *Applied Mechanics and Materials*, 2015, 737: 88-91.
- [86] Wang T Y, Wang P, Wang H L, et al. Solar cells of the inorganic materials based on PbSe/CdSe core/shell nanocrystals[J]. *Applied Mechanics and Materials*, 2015, 737: 119-122.
- [87] Kim S, Marshall A R, Kroupa D M, et al. Air-stable and efficient PbSe quantum-dot solar cells based upon ZnSe to PbSe cation-exchanged quantum dots[J]. *ACS Nano*, 2015, 9(8): 8157-8164.
- [88] Zhang Y H, Ding C, Wu G H, et al. Air stable PbSe colloidal quantum dot heterojunction solar cells: ligand-dependent exciton dissociation, recombination, photovoltaic property, and stability[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2016, 120(50): 28509-28518.
- [89] Chen Z H, Zhang Z L, Yang J F, et al. Improving carrier extraction in a PbSe quantum dot solar cell by introducing a solution-processed antimony-doped SnO<sub>2</sub> buffer layer[J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2018, 6(37): 9861-9866.
- [90] Hu L, Zhang Z L, Patterson R J, et al. PbSe quantum dot passivated via mixed halide perovskite nanocrystals for solar cells with over 9% efficiency[J]. *Solar RRL*, 2018, 2(12): 1800234.
- [91] Hu L, Geng X, Singh S, et al. Synergistic effect of electron transport layer and colloidal quantum dot solid enable PbSe quantum dot solar cell achieving over 10% efficiency[J]. *Nano Energy*, 2019, 64: 103922.
- [92] Jiang Z Y, Hu W J, Mo C, et al. Ultra-sensitive tandem colloidal quantum-dot photodetectors[J]. *Nanoscale*, 2015, 7(39): 16195-16199.
- [93] Zhu T, Zheng L Y, Yao X, et al. Ultrasensitive solution-processed broadband PbSe photodetectors through photomultiplication effect[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2019, 11(9): 9205-9212.
- [94] Peng M F, Liu Y, Li F, et al. Room-temperature direct synthesis of PbSe quantum dot inks for high-detectivity near-infrared photodetectors[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2021, 13(43): 51198-51204.
- [95] Gong X W, Yang Z Y, Walters G, et al. Highly efficient quantum dot near-infrared light-emitting diodes[J]. *Nature Photonics*, 2016, 10(4): 253-257.
- [96] Sun L F, Choi J J, Stachnik D, et al. Bright infrared quantum-dot light-emitting diodes through inter-dot spacing control[J]. *Nature Nanotechnology*, 2012, 7(6): 369-373.
- [97] 曾凡菊, 谭永前, 张小梅, 等. 锡掺杂 CsPbBr<sub>3</sub> 量子点的合成及其光电性能研究[J]. *光学学报*, 2021, 41(4): 0416001.
- Zeng F J, Tan Y Q, Zhang X M, et al. Synthesis of Sn-doped CsPbBr<sub>3</sub> quantum dot and research on its photoelectric properties[J]. *Acta Optica Sinica*, 2021, 41(4): 0416001.
- [98] Kigel A, Brumer M, Sashchiuk A, et al. Synthesis, characterization and the use of PbSe/PbS and PbSe/PbSe<sub>x</sub>S<sub>1-x</sub> core-shell nanocrystals as saturable absorbers in passively switched near infra-red lasers[J]. *Proceedings of SPIE*, 2005, 5929: 59290F.