

〈综述与评论〉

量子点合成及其光电功能薄膜研究进展

钟和甫^{1,2,3}, 唐利斌^{1,3}, 余黎静^{1,3}, 左文彬^{1,3}

(1. 昆明物理研究所, 云南 昆明 650223; 2. 云南大学 材料与能源学院, 云南 昆明 650500;
3. 云南省先进光电材料与器件重点实验室, 云南 昆明 650223)

摘要: 量子点 (quantum dots, QDs), 也被称为半导体纳米晶体, 得益于其廉价的制造成本和独特的光学物理学特性, 已经广泛应用于光电探测器和太阳能电池的设计和开发。而量子点的合成则是制备光电探测器和太阳能电池的重要组成部分之一。本文对几种不同的量子点合成技术进行了概述, 对国内外不同的基于量子点的光电探测器和太阳能电池进行了归纳和总结, 并比较了不同种量子点薄膜的优缺点。最后, 对量子点薄膜的发展进行了展望。

关键词: 量子点; 量子点薄膜; 光电探测器; 太阳能电池

中图分类号: TB383 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-8891(2022)02-0103-12

Research Progress of Quantum Dots Synthesis and Their Photoelectric Functional Films

ZHONG Hefu^{1,2,3}, TANG Libin^{1,3}, YU Lijing^{1,3}, ZUO Wenbin^{1,3}

(1. Kunming Institute of Physics, Kunming 650223, China;
2. School of Materials and Energy, Yunnan University, Kunming 650500, China;
3. Yunnan Key Laboratory of Advanced Photoelectric Materials and Devices, Kunming 650223, China)

Abstract: Quantum dots (QDs), which are also known as semiconductor nanocrystals, have been widely applied in the design and development of photoelectric detectors and solar cells because of their low manufacturing cost and unique optical properties. The synthesis of QDs is an important component in the preparation of photodetectors and solar cells. In this review, several different QD synthesis technologies, various QD-based photodetectors and solar cells are summarized, and the advantages and disadvantages of different types of QD films are compared. Lastly, we investigated the development of QD films.

Key words: quantum dots, quantum dots film, photodetectors, solar cells

0 引言

量子点独特的性质得益于它自身的量子效应, 当量子点尺寸达到纳米量级时, 尺寸限域将引起尺寸效应、表面效应、量子限域效应和宏观量子隧道效应, 因而具有了不同的低维物性, 由此展现出许多不同于宏观材料的物理化学性质, 从而对生命科学和信息技术的持续发展以及物质领域的基础研究产生深刻的影响。此外, 由于其新颖的光学和输运特性在许多光电应用领域具有巨大潜力, 在过去几年中引起了越来越

越多的关注, 这些极小尺寸的粒子将导致光生电子空穴对的量子限制, 导致其吸收光谱发生变化。因此, 合成这种尺寸分布狭窄的低维纳米半导体粒子是非常重要的^[1]。

进入到 21 世纪的今天, 高性能胶体量子点 (colloidal quantum dots, CQDs) 已经成为新材料新能源等研究领域的热点。量子点, 也被称为半导体纳米晶体, 直径为几纳米, 得益于廉价的低温溶液加工工艺和独特的光学物理学特性, 使它们成为下一代太阳能电池和光电探测器的理想候选材料。量子点表面通常被称为配体的钝化分子所覆盖, 配体可能属于不同

收稿日期: 2022-01-25; 修订日期: 2022-02-09.

作者简介: 钟和甫 (1995-), 男, 硕士研究生, 研究方向是量子点光电探测材料与器件。

通信作者: 唐利斌 (1978-), 男, 正高级工程师, 博士生导师, 主要从事光电材料与器件的研究。E-mail: sscitang@163.com。

基金项目: 国家重点研发计划 (2019YFB2203404); 云南省创新团队项目 (2018HC020)。

的类别——有机或无机，单齿或双齿，单原子或长链，这些配体可以根据需要将量子点功能化，从而显示出不同的性能^[2]。经过多年来的研究发现，量子点对光的吸收和发光光谱的强弱是由载流子空间约束决定的，这极大地改变了三维受限电子、空穴和激子的能谱。电子和空穴的最低量子约束能级的能量和带边光学跃迁的能量可以随着量子点尺寸减小而增加，这一研究发现极大地改善了量子点的应用范围^[3]。胶体量子点的带隙可以很容易地通过改变它们的尺寸大小来调整，从而使得胶体量子点对不同的波长产生光吸收，见图1(a)^[4]。表1^[5-28]列举了几种不同量子点光电探测材料体系及其探测器件的主要性能指标，根据列出的数据可以预见，在不久的将来，基于量子点的光电探测器会有很大的应用前景。

近年来，利用量子点制备的太阳能电池及光电探测器的性能都取得了不错的提升，基于量子点的光电探测器所用到的材料主要有有机半导体、纳米颗粒和钙钛矿等，见图1(b)^[29]。2013年，Manoj K. Jana等^[30]分别用HgSe和Hg_{0.5}Cd_{0.5}Se CQDs来制作量子点红外探测器件，在2V偏压和1550nm波长光照下，前者的探测率为1.1×10⁹Jones，后者的响应率和探测率分别为0.91AW⁻¹，3.3×10¹⁰Jones；2014年，Jungang He等^[31]在PbS CQDs溶液中加入0.5%到1%含量的Ag纳米晶体制作量子点红外探测器件，在850nm波长的光照条件下，其探测率达到了1.5×10¹⁰Jones；2016年，Ivan Nikitskiy等^[32]在石墨烯层上滴涂PbS CQDs，从而得到一个混合光电探测器，在635nm波长的光照条件下，其探测率达到了1×10¹³Jones；2017年，Edward H. Sargent等^[33]制备了Si:PbS CQDs光伏场效应晶体管，成功实现了与硅集成的红外探测功能，

该晶体管在1300nm波长光照下，探测率达到了1.8×10¹²Jones，响应率达到了10⁴AW⁻¹；2019年，Xin Tang等^[34]用不同尺寸的HgTe CQDs制作双波段红外探测器件，在低温条件下，其探测率超过了10¹⁰Jones；2020年，Xiangshun Geng等^[35]通过把SC CH₃NH₃PbBr₃ (MAPbBr₃)钙钛矿材料整合到Si上制备钙钛矿光电探测器，在520nm波长的光照条件下，其探测率为5.9×10¹⁰Jones。

本文将着重对量子点的合成、红外光电探测器量子点薄膜及太阳能电池量子点薄膜的研究进展进行相应的分析与概述。

1 量子点的合成

成功合成性能良好的量子点是制备高性能量子点薄膜的重要前提，自量子点纳米晶体被发现以来，就有若干的文献报道了众多不同种类的量子点和不同的合成方法，本文将选择具有代表性的量子点制备方法进行介绍，可分为反相微乳液法、正相微乳液法、热注射法、超声剥离法、液相合成法等。限于篇幅，本综述主要讨论前3种制备方法。

1.1 反相微乳液法

反相微乳液法，又称为油包水(W/O)型微乳液法，反相微乳液法是利用反向微乳液作为微反应器合成量子点的方法。图2(a)是反相微乳液法的示意图，图2(b)和(c)是Clifford Y. Tai等^[36]合成的氧化锆纳米颗粒的TEM图片，其比例尺都为100nm，图2(b)是在650℃下煅烧1h得到的氧化锆纳米颗粒，图2(c)是在750℃下煅烧1h得到的氧化锆纳米颗粒，可以看到图2(c)中氧化锆纳米颗粒的尺寸要比图2(b)中氧化锆纳

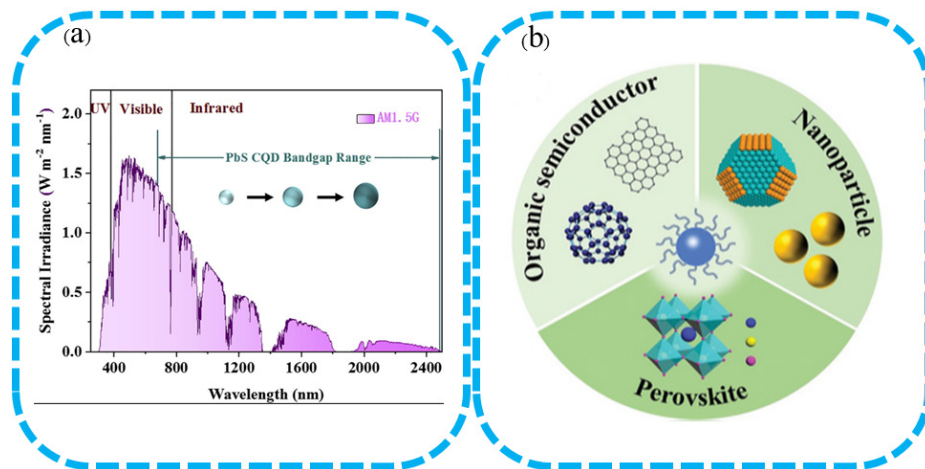


图1 胶体量子点的吸收光谱及不同类型的量子点材料：(a) 不同尺寸 PbS CQDs 的太阳光谱及光吸收示意图^[4]；(b) 用于光电探测的不同类型的 CQDs^[29]

Fig.1 Absorption spectrum of CQDs and different types of CQDs materials: (a) Solar spectrum and schematic diagram of the light absorption of PbS CQDs of varying sizes^[4]; (b) Different types of CQDs which applied in photodetection^[29]

表1 不同量子点光电探测材料体系及其探测器件的主要性能指标

Table 1 Different quantum dots photoelectric detection material systems and the main performance indexes of detectors

Method	Device structure	Area/ mm ²	Illumination /nm	D*/ Jones	R/(AW ⁻¹)	Ref.
	Si/SiO ₂ /MoS ₂ /PbS-EDT/Ti/Au	-	700	7×10 ¹⁴	6×10 ⁵	[5]
	Si/SiO ₂ /ZnO/QDs/TiO ₂ /Al	-	520	-	6.84×10 ⁻²	[6]
	PMMA/PAA/Poly-TPD:PCBM/CsPbBr ₃ QD/ Poly-TPD:PCBM	-	440-600	2.2×10 ¹¹	8×10 ⁻²	[7]
	Si/SiO ₂ /1L-MoS ₂ /PbS QDs	-	850	1×10 ¹¹	5.4×10 ⁴	[8]
	MoS ₂ /TiO ₂ /PbS	-	635	5×10 ¹²	10 ⁵	[9]
	Si(p-doped)/SiO ₂ /TMDC/PbS CQD/Au	-	1800	>10 ¹²	1400	[10]
Spin-coated	Si/SiO ₂ /ZnO/PbS/Al	-	640	7.9×10 ¹²	10.9	[11]
	Si/SiO ₂ /PbS/CH ₃ NH ₃ PbI ₃ /Au	0.05	365	4.9×10 ¹³	-	[12]
	Polyimide/ITO/HgTe CQDs/Au	-	2200	7.5×10 ¹⁰	0.5	[13]
	Glass/ITO/NiO/PbS/ZnO/Al	4.6	600	1.2×10 ¹²	-	[14]
	PbS-QD/InGaZnO	-	1310	10 ¹²	10 ⁴	[15]
	SiO ₂ /Si/WSe ₂ /PbS/Au	-	970	7×10 ¹³	2×10 ⁵	[16]
	Si/SiO ₂ / SnTe QDs/Ti/Au	-	940	1.3×10 ⁹	3.7	[17]
	Si/SiO ₂ / graphene/ PbS	-	950/1450	7×10 ¹³	10 ⁷	[18]
	Si/SiO ₂ /MoS ₂ /TiO ₂ /HgTe CQDs	-	2000	10 ¹²	10 ⁶	[19]
	Si/SiO ₂ /HgTe QDs/PMMA	0.048	5000	5.4×10 ¹⁰	-	[20]
	Si/SiO ₂ /Poly-TPD:PCBM/QDs/Poly-TPD:PCBM/Au PD	-	400-800	3.8×10 ¹¹	0.86	[21]
	Drop-casted	Al/Si/Bi ₂ Se ₃ /HgTe CQDs/Graphene/Au	-	2400	5×10 ⁹	0.9
Si/SiO ₂ /Gold mirror/HgTe CQDs		1.6	1550	10 ⁹	1	[23]
Si/SiO ₂ /graphene/PbS QDs/Au		-	895	-	1×10 ⁷	[24]
ITO/graphene: CdSe QDs/CdS nanorods/Ag		-	530	6.85×10 ¹²	15.95	[25]
Inkjet-printed	Ag/ZnO/PbS ink	1	950	2×10 ¹²	1.5	[26]
Nanoprinted	Si/SiO ₂ /graphene/PbS CQDs	-	1280	≥10 ¹⁰	-	[27]
Spray-casted	MXene/PbS QDs	-	470	2.4×10 ¹¹	1.15×10 ²	[28]

米颗粒的尺寸大,这可能是由于温度不同造成的,图2(d)是 Bor-Yuan Hsiao 等^[37]在 60℃下煅烧 72 h 制备得到的含水氧化锆纳米颗粒的 TEM 图片,比例尺为 100 nm,可以看到合成的纳米粒子是球形的且粒径分布很广,这是因为受到反应温度的影响。图 2(e)和(f)是 Huang Ke-long 等^[38]合成的 Al₂O₃ 纳米颗粒 TEM 图片,图 2(e)和(f)的水与表面活性剂摩尔比分别为: ω₀ = 10 和 ω₀ = 15,可以看到纳米颗粒的尺寸随着 ω₀ 的增大而增大。图 2(g)是 P. S. Khiew 等^[39]制备得到的

PbS 纳米颗粒的 TEM 图片,从图中可以看到 PbS 纳米颗粒呈球形,尺寸较为均一。图 2(h)是 PbS 纳米颗粒的粒径分布直方图^[39],可以看到 PbS 纳米颗粒的尺寸为 3~8 nm。图 2(i)是 PbS 纳米颗粒的 XPS 图谱^[39],图中存在 C 和 O 杂质峰,这可能是 PbS 纳米颗粒的表面污染及表面上吸附的残留表面活性剂造成的。所谓的反向微乳液是由少量的水相、大量的油相、适量的表面活性剂和助表面活性剂组成组成^[40]。在表面活性剂的作用下,微乳液中形成油包水的微反应器,微

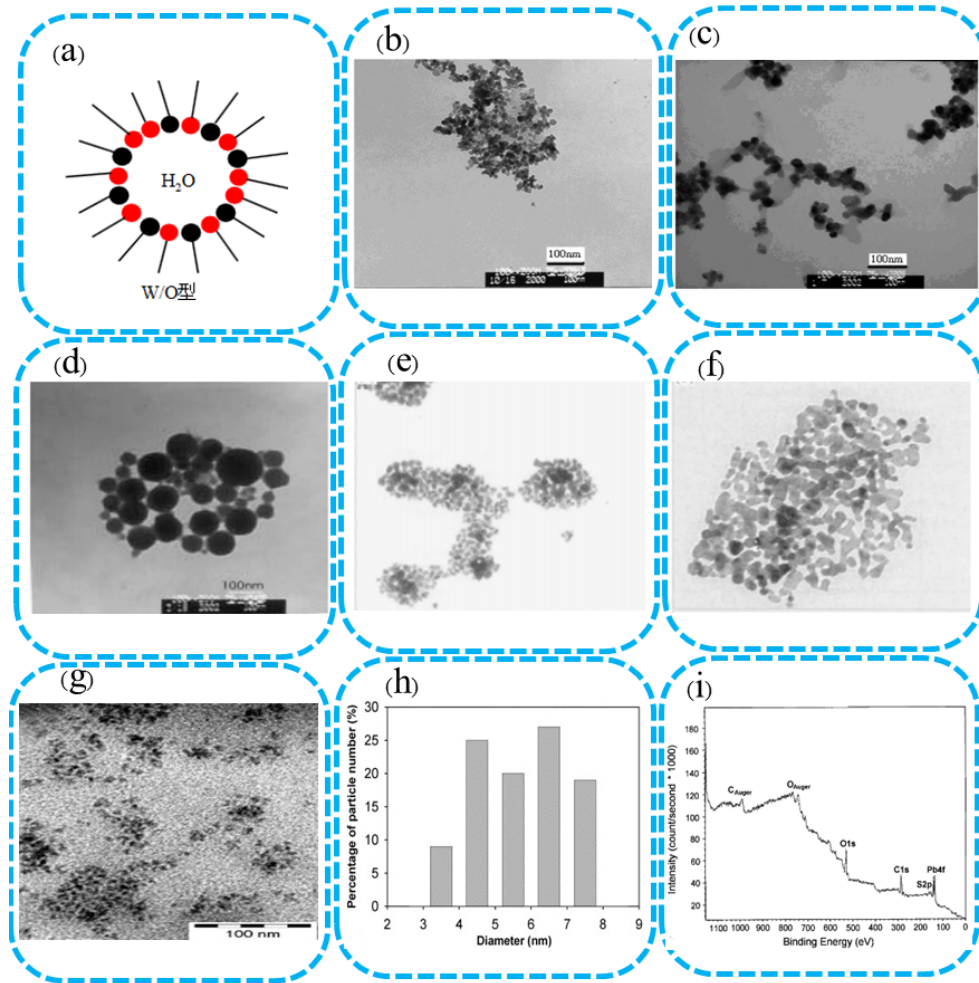


图2 反相乳液法制备纳米晶体及其性质: (a) W/O型微乳液法示意图; (b)和(c)不同煅烧温度下氧化锆纳米颗粒的TEM图像^[36]; (d)含水氧化锆颗粒的TEM图像^[37]; (e)和(f)具有不同水与活性剂摩尔比的Al₂O₃纳米颗粒的TEM图像^[38]; (g) PbS CQDs的TEM图像^[39]; (h) PbS CQDs的粒径分布直方图^[39]; (i) PbS CQDs的XPS图谱^[39]

Fig.2 Preparation of nanocrystals by reverse phase microemulsion method and their properties: (a) Schematic diagram of W/O microemulsion method; (b) and (c) TEM images of zirconia nanoparticles calcined at 650°C and 750°C for 1 h^[36]; (d) TEM image of hydrous-zirconia nanoparticles^[37]; TEM images of Al₂O₃ nanoparticles with different mole ratios of water to surfactant: (e) $\omega = 10$ ^[38], (f) $\omega = 15$ ^[38]; (g) TEM image of PbS CQDs^[39]; (h) Histogram of particle size distribution of PbS CQDs^[39]; (i) XPS pattern of the PbS CQDs^[39]

反应器的尺寸就是最终获得量子点的尺寸,这样就可以通过调控各相的比例参数改变微反应器的大小,从而对量子点的尺寸进行调控^[41]。

1.2 正相微乳液法

正相微乳液法,又称为水包油(O/W)型微乳液法,与反相微乳液法类似,正相微乳液法中一般也包含水相、油相和表面活性剂,不同的是,正相微乳液法中含有大量的水相,形成水包油状,图3(a)是正相微乳液法的示意图,图3(b)、(c)和(d)分别是 Jianping Ge 等^[42]合成的 Ag₂Se 纳米颗粒的TEM图片、EDs图谱和XRD图谱,图3(b)的比例尺为50 nm,可以看到合成的 Ag₂Se 纳米颗粒尺寸均匀,单分散性能

良好,图3(c)中只发现了预期产物元素和环境杂质Cu的峰,说明 Ag₂Se 颗粒纯度较高,图3(d)中 Ag₂Se 纳米颗粒XRD峰与JCPDS卡片吻合良好,说明 Ag₂Se 纳米颗粒结晶度良好,图3(e)和(f)分别是 Christy R. Vestal 等^[43]合成的 CoCrFeO₄ 纳米颗粒的TEM照片和XRD图谱,图3(e)的比例尺为33 nm,粒子平均尺寸为6 nm,从图中可以看到该粒子尺寸均匀,单分散性良好,从图3(f)中可看到 CoCrFeO₄ 纳米颗粒结晶度良好,值得注意的是正相微乳液法可以快速聚合和形成分子量很高的聚合物,而其缺点是表面活性剂对高分子单体的比率较高,虽然表面上看起来正相微乳液法和反相微乳液法的操作是类似的,然而反应机理却不相同^[44-45]。

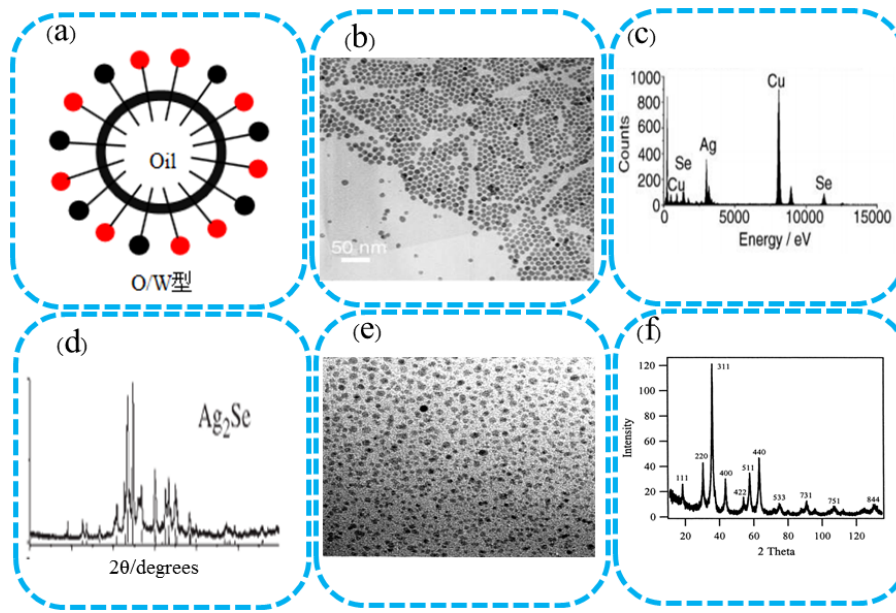


图3 正相微乳液法制备纳米晶体及其性质: (a) O/W型微乳液法示意图; (b) Ag_2Se 纳米颗粒的 TEM 图像^[42]; (c) Ag_2Se 纳米颗粒的 EDs 图谱^[42]; (d) Ag_2Se 纳米颗粒的 XRD 图谱^[42]; (e) CoCrFeO_4 纳米颗粒的 TEM 图像^[43]; (f) CoCrFeO_4 纳米颗粒的 XRD 图谱^[43]

Fig.3 Nanocrystals prepared by normal phase microemulsion method and their properties: (a) Schematic diagram of O/W microemulsion method; (b) TEM image of Ag_2Se nanoparticles^[42]; (c) EDs analyses of Ag_2Se nanoparticles^[42]; (d) XRD pattern of Ag_2Se nanoparticles^[42]; (e) TEM micrograph of CoCrFeO_4 nanoparticles with an average size of ~ 6 nm^[43]; (f) XRD pattern of 11-nm CoCrFeO_4 nanoparticles^[43]

1.3 热注射法

热注射法是在一定的高温条件下,通过反应物的成核及生长从而合成量子点的方法。图 4(a)是热注射法的示意图^[46],图 4(b)是 Chang Yan 等^[47]合成的 $\text{Cu}_2\text{FeSnS}_4$ 纳米粒子的 TEM 图片,比例尺为 100 nm,从图中可以看到 $\text{Cu}_2\text{FeSnS}_4$ 纳米粒子呈三角形和球形,插图是 $\text{Cu}_2\text{FeSnS}_4$ 纳米粒子的粒径分布直方图,可以看到该粒子平均粒径约为 13.2 nm。图 4(c)和(d)是 Magdalena Kulpa-Greszta 等^[48]合成的 ZnFe_2O_4 纳米颗粒的 TEM 图像,比例尺分别为 200 nm 和 100 nm,从图中可以看到 ZnFe_2O_4 粒径在 40 nm 左右,颗粒形状趋向于多面体混合形态,形成混合形态可能是由于水分子对粒子形状产生了不良的影响。图 4(e)和(f)是 Shigeru Ikeda 等^[49]合成的 CuSbS_2 纳米粒子的 TEM 图像,其比例尺分别为 100 nm 和 10 nm,从图 4(e)中可以看到合成的 CuSbS_2 纳米粒子尺寸均匀,单分散性良好,插图是 CuSbS_2 纳米粒子的粒径分布直方图,可以看到其粒径尺寸约为 15 nm,从图 4(f)中可知合成的 CuSbS_2 纳米粒子具有单晶性质,且每个粒子在整个粒子中都有连续的晶格条纹。图 4(g)~(i)是 Jaakko V. I. Timonen 等^[50]在不同升温速度条件下合成

钴纳米粒子的 TEM 图像,比例尺都为 20 nm,其升温速度分别为快速、中速和低速,从图中可以看到不同条件下合成的粒子都具有尺寸均匀,单分散性能良好,但随着升温速度的降低粒子尺寸随之增大。相比于其他的合成方法,热注射法是目前合成量子点最成功、理论性最强、最为典型、调控最精细并且得到的量子点质量最高的一类方法。

2 红外光电探测器量子点薄膜

红外(infrared, IR)探测技术最大优势之一就是可以在夜间成像,众所周知,夜间观察遇到的最大难点就是光强不足,在红外探测技术没出现之前,单凭人眼是很难在夜间观察目标及环境的,因此,夜间也就成为非法活动频繁发生时间段。夜间同样是军事活动的频繁发生时间,如夜间行军、劫营、伏击等,例如美国在夜间对伊拉克发动的战争,原因就是对方没有先进的红外探测技术,而美方装备有先进的红外探测设备,进行了一场不对等的战争,从而毫不费力地赢得了战争的胜利,由此可见,红外探测技术不管是在民用还是在军用上都有着举足轻重的地位,特别是对军事应用而言。

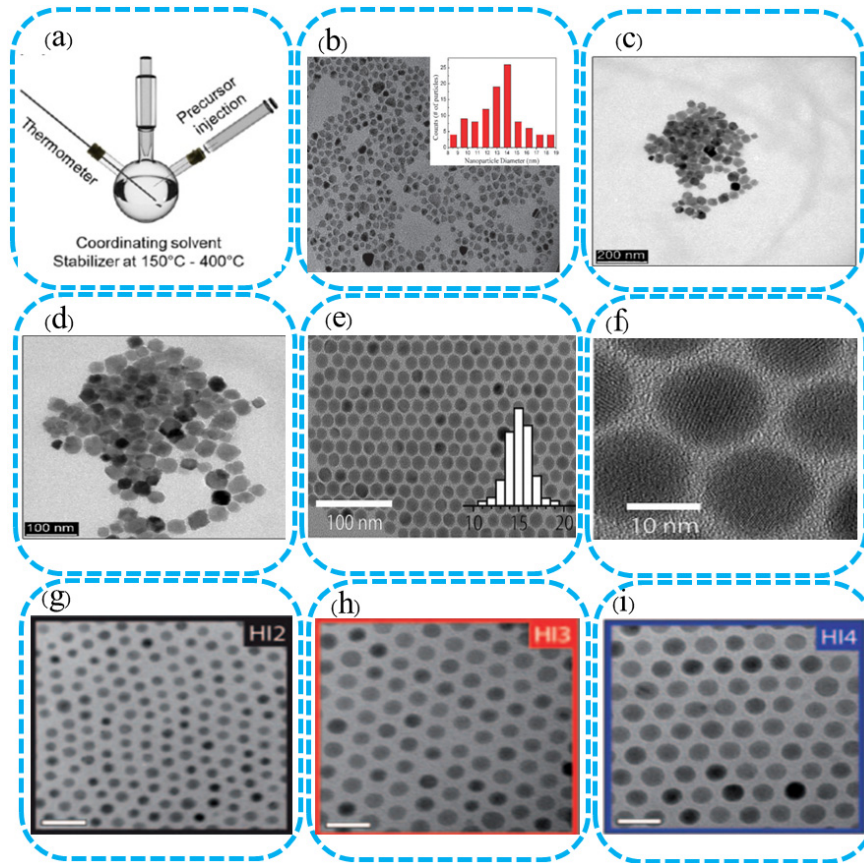


图4 热注射法制备纳米晶体及其性质: (a) 热注射法合成 CQDs 技术示意图^[46]; (b) $\text{Cu}_2\text{FeSnS}_4$ 纳米晶体的低分辨率 TEM 图像^[47]; (c)和(d) ZnFe_2O_4 纳米颗粒的 TEM 图像^[48]; (e)和(f) CuSbS_2 纳米颗粒的 TEM 图像^[49]; (g)-(i)不同升温速率下完全生长的钴纳米颗粒的 TEM 图像^[50]

Fig.4 Preparation of nanocrystals by thermal injection and their properties: (a) Schematic representation of the hot-injection CQDs synthesis technique^[46]; (b) Low resolution TEM image of $\text{Cu}_2\text{FeSnS}_4$ nanocrystals^[47]; (c) and (d) TEM images of ZnFe_2O_4 nanoparticles^[48]; (e) and (f) TEM images of CuSbS_2 nanoparticles^[49]; (g)-(i) TEM images of full-grown Co nanoparticles with different temperature recovery rate (HI2: rapid temperature recovery, HI3: medium-rate recovery, HI4: slow recovery)^[50]

2016年, Xin Tang 等^[51]用一种简单高效的聚合物(聚甲基丙烯酸甲酯)辅助转移技术用于可扩展的多像素 HgTe CQDs 光电探测器的制备, 该光电探测器阵列如图 5(a)所示, 图 5(b)是不同尺寸 HgTe CQDs 的红外吸光度图, 可以看到 HgTe CQDs 可以响应不同的红外光谱范围, 最长吸收波长可达 $9.5\ \mu\text{m}$, 实验证明在低工作电压 ($<10\ \text{V}$) 下, 该器件最大室温响应率可达 $0.1\ \text{A W}^{-1}$; 2016年, Emmanuel Lhuillier 等^[52]提出了新一代基于 HgSe CQDs 红外光电探测器, 图 5(c)是该探测器的结构图, 经测试证明其探测率与之前器件相比提高 2 个数量级, 光吸收可以在 $3\sim 20\ \mu\text{m}$ 之间调节, 尺寸可在 $5\sim 40\ \text{nm}$ 之间变化, 载流子迁移率可达 $100\ \text{cm}^2\ \text{V}^{-1}\ \text{s}^{-1}$, 图 5(d)是不同尺寸 HgSe CQDs 的红外吸收光谱图, 从图中可以看到 HgSe CQDs 对红外光的吸收覆盖了中波和长波大气窗口; 2020年, Kaimin Xu 等^[53]报道了一种基于 n 型 Si 和 p 型 PbS CQDs 的倒置结构光电探测器, 器件结构图如

图 5(e)所示, 图 5(f)和(g)分别是反向异质结和正常异质结能带示意图, 可以看到反向异质结比正常异质结具有更低的能带偏置, 反向异质结的低能带偏置有利于光电探测器的光生载流子收集, 实验证明, 该器件在 $1540\ \text{nm}$ 无工作偏压的情况下具有 1.47×10^{11} Jones 的高探测率, 是目前该领域内最佳的 Si/PbS 光电探测器; 2021年, Maral Vafaie 等^[54]提出了一种有效的方法, 用带隙为 $0.8\ \text{eV}$ 的大尺寸胶体量子点制备了具有优异光电特性的短波红外 (shortwave infrared, SWIR) 光电探测器薄膜, 图 5(h)是该器件的响应率曲线图, 可以看到, 该光电探测器在 $1550\ \text{nm}$ 处表现出优越的外量子效率和合理的探测率, 外量子效率 (external quantum efficiency, EQE) 达到了 80% , 响应率约为 $1\ \text{A W}^{-1}$, 图 5(i)是该器件的探测率曲线图, 从图中可以知道, 在 $1550\ \text{nm}$ 处器件的探测率为 8×10^{11} Jones, 另外, 通过实验证明, 该探测器的响应时间为 $10\ \text{ns}$ 。

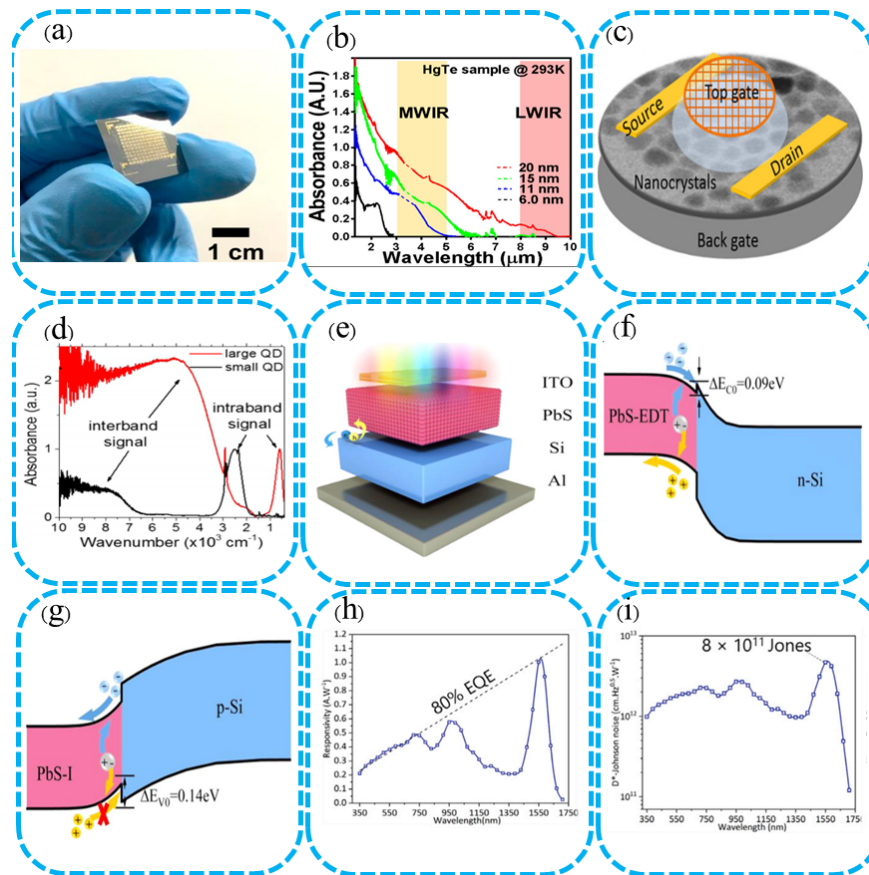


图5 量子点红外光电探测器及其性能: (a) HgTe CQDs 光电探测器阵列^[51]; (b) 不同尺寸 HgTe CQDs 的红外吸光度^[51]; (c) HgSe CQDs 红外光电探测器结构设计图^[52]; (d) 不同尺寸 HgSe CQDs 的红外吸光度^[52]; (e) Si/PbS CQDs 光电探测器结构示意图^[53]; (f)和(g) Si/PbS 异质结的能带示意图^[53]; (h) PbS CQDs 光电探测器的响应率曲线图^[54]; (i) PbS CQDs 光电探测器的探测率曲线图^[54]

Fig.5 Quantum dots infrared photodetectors and their performances: (a) Image of HgTe CQDs photodetectors array^[51]; (b) IR absorbance of HgTe CQDs with different sizes^[51]; (c) Structure scheme of HgSe CQD IR photodetector^[52]; (d) IR absorbances for small and large HgSe CQD^[52]; (e) Structure of the Si/PbS CQDs photodetector^[53]; Energy band diagram of Si/PbS heterojunction: (f) Inverted heterojunction and (g) normal heterojunction^[53]; (h) Responsivity curve of PbS CQDs photodetector^[54]; (i) Detectivity curve of PbS CQDs photodetector^[54]

2016 年, Muhammad Sulaman 等^[55]报道了三元 PbS_xSe_{1-x} QDs 近红外光电二极管, 图 6(a)是该二极管的 SEM 图片, 比例尺为 200 nm, 其体系结构自下到上为 ITO/ZnO/PbS_xSe_{1-x}QDs/Au, 从图中可见该器件薄膜厚度均匀且各层之间边界清晰, 图 6(b)是该器件的 *I-V* 特性曲线及放置 30 天后的测试结果, 其中红色线条为光照条件, 黑色线条为黑暗条件, 可以看到不管是在黑暗还是光照条件下, 器件的测试结果变化不大, 这意味着该器性能非常稳定; 2018 年, Yicheng Tang 等^[56]报道了 Au-PbS 胶体量子点-铜锡氧化物肖特基结光电二极管, 其结构如图 6(c)所示, 图 6(d)为该光电二极管的探测率曲线图, 可以看到, 当光照条件为 1550 nm, *V*_{ds} 为 0 V 时, 探测率高达 2 × 10¹⁰ Jones, 这得益于该器件具有超低的暗电流; 2018 年, Amardeep Jagtap 等^[57]通过在基于 HgTe CQDs 光电二

极管中集成一个单极势垒来减少暗电流的注入, 进而增加信噪比, 提高器件性能, 该单极势垒可以通过带隙较宽的 HgTe CQDs 层来设计得到, 光电二极管结构如图 6(e)所示, 图 6(f)是该光电二极管的响应率曲线图, 可以看到, 随着 p 型 HgTe CQDs 厚度的变化, 响应率也随之改变, 插图探测率直方图, 从图中可以看到, 随着加入 p 型势垒层厚度的增大, 探测率也随之增加, 达到了 3 × 10⁸ Jones; 2020 年, Qiwei Xu 等^[58]报导了利用低迁移率的量子点 (~10⁻³ cm² V⁻¹ s⁻¹) 制作的超快 PbS CQDs 光电二极管, 器件结构图如图 6(g)中所示, 图 6(h)是该器件快速上升和下降边缘组成部分的瞬态测试结果放大示意图, 可以看到, 该器件在 1 μs 以下具有超快的响应时间, 这可能是通过电阻-电容 (resist-capacity, R-C) 延迟和器件中的电荷快速传输实现的, 此外, 该光电二极管的外量子效率超过了

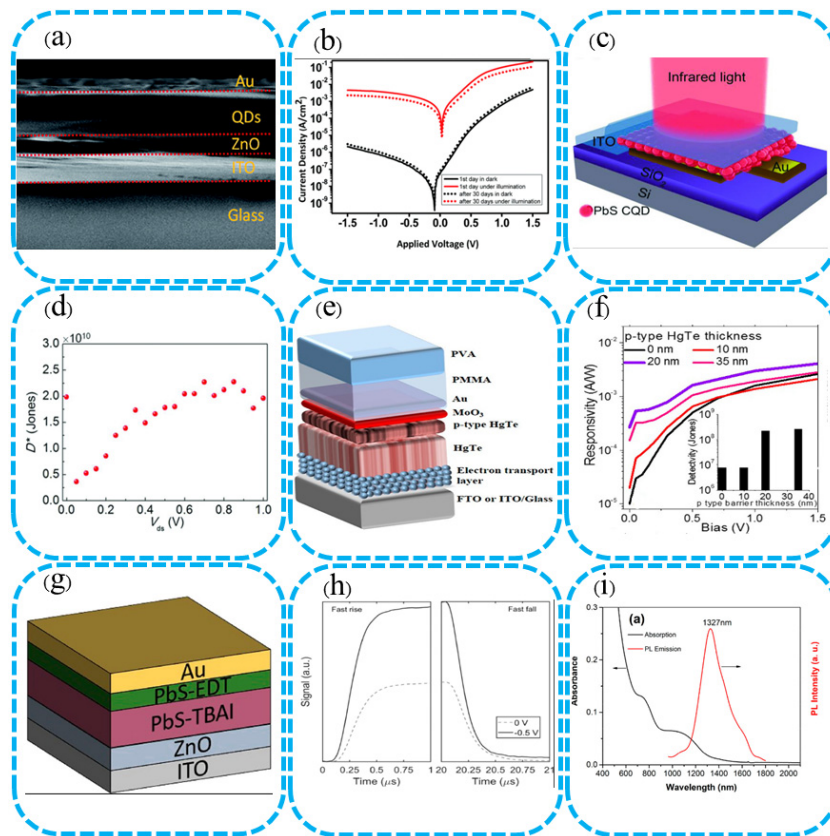


图6 量子点光电二极管及其性能: (a) ITO/ZnO/PbS_xSe_{1-x} CQDs/Au 光电二极管截面 SEM 图像^[55]; (b) ITO/ZnO/PbS_xSe_{1-x} CQDs/Au 光电二极管的 $I-V$ 特性稳定性测试结果^[55]; (c) Au/PbS CQDs/ITO 光电二极管结构示意图^[56]; (d) Au/PbS CQDs/ITO 光电二极管探测率曲线图^[56]; (e) ITO/TiO₂/HgTe CQDs/Au 光电二极管结构示意图^[57]; (f) ITO/TiO₂/HgTe CQDs/Au 光电二极管响应率曲线图和探测率直方图^[57]; (g) ITO/ZnO/PbS CQDs/Au 光电二极管结构示意图^[58]; (h) ITO/ZnO/PbS CQDs/Au 光电二极管瞬态测试结果快速上升和下降边缘组成部分的放大示意图^[58]; (i) Ag₂Se CQDs 的吸收光谱和光致发光发射光谱^[59]

Fig.6 Quantum dots photodiodes and their performances: (a) The SEM diagram of the cross-section of the ITO/ZnO/PbS_xSe_{1-x} CQDs/Au photodiode^[55]; (b) Stability of $I-V$ characteristics of ITO/ZnO/PbS_xSe_{1-x} CQDs/Au photodiode^[55]; (c) Schematic of the Au/PbS CQDs/ITO photodiode structure^[56]; (d) Detectivity curve of the Au/PbS CQDs/ITO photodiode^[56]; (e) Scheme of ITO/TiO₂/HgTe CQDs/Au photodiode structure^[57]; (f) Responsivity curve and detectivity histogram of ITO/TiO₂/HgTe CQDs/Au photodiode^[57]; (g) Schematic of ITO/ZnO/PbS CQDs/Au photodiode structure^[58]; (h) Zoom-in transient photocurrent test showing components of fast rise and fall edges of ITO/ZnO/PbS CQDs/Au photodiode^[58]; (i) Absorption spectrum and photoluminescence emission spectrum^[59]

100%，这可能与空穴传输层诱导的光导增益有关，光导增益结合低噪声电流使得其灵敏度提升，在 1125 nm 光照条件下其探测率高达 3.2×10^{11} Jones；2020 年，Neil Graddage 等^[59]首次报道了在 1000~1400 nm 范围内具有高灵敏度的 Ag₂Se 光电二极管，通过使用二次磷化氢提高前驱体的反应性，实现了 Ag₂Se 纳米晶体的精确尺寸控制，使其具有明显的激子吸收峰，图 6(i)是 Ag₂Se 纳米晶体的光吸收(黑色)和光致发光 (photoluminescence, PL) (红色) 发射光谱，可以看到吸收光谱显示出清晰近红外吸收特征，Ag₂Se 纳米晶体光吸收谱的第一个激子峰在 1070 nm

处，其 PL 谱中在 1327 nm 处有一个发射峰，测试表明，把 Ag₂Se 纳米晶体从溶液中沉积到与染料敏化太阳能电池类似的介孔 TiO₂ 支架中，可以增加光吸收和电荷分离，并减少激子扩散长度。

3 太阳能电池量子点薄膜

量子点除了可用于制备红外光电探测器外，还可用于制备太阳能电池，无论是日常生活或者是外太空探测活动，太阳能电池都起着不可估量的作用，另外，随着化石燃料使用的增加导致全球气候的变暖，人们越来越重视清洁能源的开发，而太阳能便属于清洁能

源之一,由此可见,未来太阳能电池将成为研究的主要热点之一。

2019年, Xiaoliang Zhang 等^[60]用光电子能谱(photoelectron spectroscopy, PES)详细研究了用液态配体交换(liquid-state ligand exchange, LSLX)和固态配体交换(solid-state ligand exchange, SSLX)钝化PbS CQDs所制备的太阳能电池薄膜,图7(a)和(b)分别是液态配体交换和固态配体交换后薄膜的AFM图像,液态配体交换后所得的薄膜的均方根粗糙度值为2.2 nm,固态配体交换后所得的薄膜的均方根粗糙度值为9.6 nm,可见经过液态配体交换所得到的薄膜质量较高,同时,PES测试结果表明,液态配体交换制备的太阳能电池薄膜可以减少光致电荷的复合,让器件形成良好的稳定性;2019年, Xiaokun Yang 等^[61]使用卤化物配体添加剂的方法优化PbS CQDs工艺来制备太阳能电池薄膜,图7(c)是该器件截面的SEM图像,从图中可以看到各层薄膜之间边界清晰可见,各层厚度均匀,说明薄膜制备质量良好,图7(d)是在有无卤化物配体添加剂情况下器件的*J-V*曲线图,光照条件为AM 1.5 G (100 mW cm⁻²),从图中可以看出,在使用卤化物配体添加剂下,器件的光伏电池效率(power conversion efficiency, PCE)值为10.78%,反之,另外的器件PCE值为9.56%,可见使用卤化物配体添加剂的方法可有效提高PbS CQDs太阳能电池的性能,这是因为该方法可以有效提高PbS CQDs薄膜的载流子迁移率,通过减少载流子的复合来提高器件性能;2020年, Yang Liu 等^[62]用PbSe QDs油墨制备太阳能电池,器件结构图如图7(e)所示,图7(f)是新制备的PbSe QDs油墨与存放半年后PbSe QDs油墨的对比图,从图中可知存放半年后的PbSe QDs油墨并没有发生聚集,说明PbSe QDs油墨具有良好的分散性和稳定性,由此让该太阳能电池的PCE达到了10.38%;2020年, Yaohong Zhang 等^[63]为了有效提高量子点薄膜中的PbS CQDs层中的载流子迁移率,首次在PbS-PbX₂ (X=I⁻, Br⁻)中使用丁胺-修饰氧化石墨烯(butylamine-modified graphene oxide, BTA@GO)来制备薄膜,该薄膜结构如图7(g)所示,

在CQDs层中引入氧化石墨烯可以构建块体纳米异质结结构,提供平滑的载流子输运通道,进而提高载流子迁移率和电导率,延长载流子寿命,降低PbS-PbX₂的陷阱密度,图7(h)是该器件的PCE曲线图,从图中可以看出引入氧化石墨烯层的器件的PCE约为11.7%,远高于传统器件的PCE值;2020年, Yunnan Zhang 等^[64]成功地证明了薄层有机体异质结(bulk-heterojunction, BHJ)夹层对改善PbS CQDs太阳能电池薄膜光伏性能的作用,图7(i)是该器件的*J-V*曲线图,插图为PCE直方图,从图中可以看到,将PTB7-Th与多种n型受体共混的BHJ膜(PTB7-Th:PC71BM)作为空穴传输层(hole-transporting layer, HTL)引入PbS太阳能电池薄膜,与基于传统HTL(如用1, 2-乙二硫醇处理PbS)的器件相比,混合器件的PCE值得到显著提高,约为12.02%。

4 结束语

近年来,基于量子点的光电器件逐渐成为研究热点,相比于制冷型光电探测器,基于量子点的光电探测器可以在室温下工作。此外,因量子点具有尺寸可调、带隙可控和廉价的溶液加工工艺而被广泛应用于光电探测器和太阳能电池的设计和开发,本文对几种不同的量子点合成技术进行了概述,并对国内外不同的基于量子点的光电探测器和太阳能电池进行了归纳和总结,可以看到,基于量子点的光电探测器和太阳能电池都取得了不错的研究进展,但仍面临着一些问题。其一,使用的量子点材料大多数是PbS CQDs,其他的无毒量子点的开发、制备及应用鲜有报道,其他无毒量子点的开发及应用非常重要,需要材料科学家与其他领域的科学家共同努力;其二,量子点和功能材料结合可以形成复合功能材料,从而可以发挥出各自材料的本身优点,这一方面已经有一些研究报道,但还需要进行深入的探索和研究;其三,高质量量子点薄膜对量子点光电器件的性能至关重要,厚度可控、大面积、高均匀性量子点薄膜的制备技术尤为重要,今后还需在该技术的研究上投入更多的人力、物力。

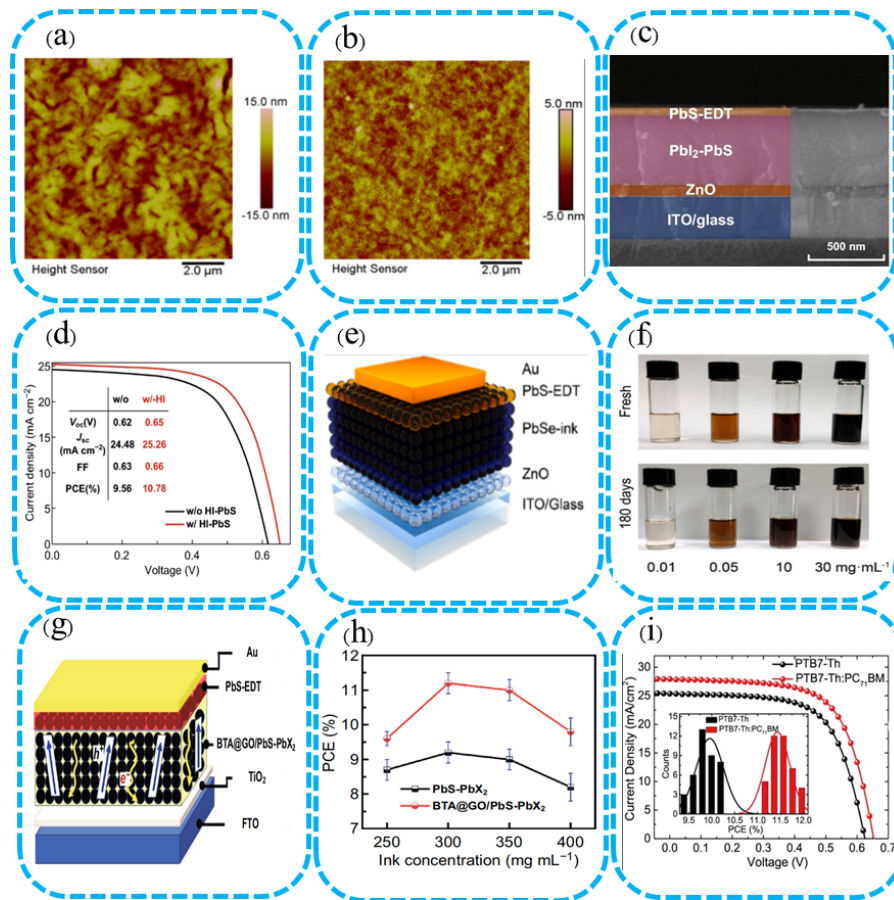


图7 量子点太阳能电池及其性能: (a) SSLX PbS CQDs 固体薄膜的 AFM 图像^[60]; (b) LSLX PbS CQDs 固体薄膜的 AFM 图像^[60]; (c) ITO/ZnO/PbS QDs 太阳能电池截面 SEM 图像^[61]; (d) ITO/ZnO/PbS QDs 太阳能电池的 $J-V$ 曲线图^[61]; (e) ITO/ZnO/PbSe QDs/PbS QDs/Au 太阳能电池结构示意图^[62]; (f) 不同浓度 PbSe QDs 油墨的胶体稳定性示意图^[62]; (g) FTO/TiO₂/PbS CQDs/Au 太阳能电池结构示意图^[63]; (h) FTO/TiO₂/PbS CQDs/Au 太阳能电池的 PCE 曲线图^[63]; (i) ITO/ZnO/PbS CQDs/BHJ 太阳能电池的 $J-V$ 曲线图和 PCE 直方图^[64]

Fig.7 Quantum dots solar cells and their performances: (a) AFM image of the SSLX PbS CQDs solid film^[60]; (b) AFM image of the LSLX PbS CQDs solid film^[60]; (c) SEM image of the cross-section of the ITO/ZnO/PbS QDs solar cell^[61]; (d) $J-V$ curves of ITO/ZnO/PbS QDs solar cell^[61]; (e) Scheme of the ITO/ZnO/PbSe QDs/PbS QDs/Au solar cell architecture^[62]; (f) Colloidal stability of PbSe QD inks with different concentrations^[62]; (g) Schematic diagram of the FTO/TiO₂/PbS CQDs/Au solar cell structure^[63]; (h) Statistical distribution of PCEs for FTO/TiO₂/PbS CQDs/Au solar cell^[63]; (i) $J-V$ curves and PCE histograms of ITO/ZnO/PbS CQDs/BHJ solar cell^[64]

参考文献:

[1] LI Y, DING Y, ZHANG Y, et al. Photophysical properties of ZnS quantum dots[J]. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 1999, **60**(1): 13-15.

[2] Albaladejo-Siguan M, Baird E C, Becker-Koch D, et al. Stability of quantum dot solar cells: a matter of (life)time[J]. *Adv. Energy Mater.*, 2021, **11**(12): 2003457.

[3] Efros A L, Brus L E. Nanocrystal quantum dots: from discovery to modern development[J]. *ACS Nano*, 2021, **15**(4): 6192-6210.

[4] ZHENG S, CHEN J, Johansson E M J, et al. PbS colloidal quantum dot inks for infrared solar cells[J]. *I Science*, 2020, **23**(11): 101753.

[5] Kufer D, Nikitskiy I, Lasanta T, et al. Hybrid 2D-0D MoS₂-PbS quantum dot photodetectors[J]. *Adv. Mater.* 2015, **27**(1): 176-180.

[6] Kim B J, Park S, Kim T Y, et al. Improving the photoresponsivity and reducing the persistent photocurrent effect of visible-light ZnO/quantum-dot phototransistors via a TiO₂ layer[J]. *J. Mater. Chem. C*, 2020, **8**(46): 16384.

[7] ZHAO C, LIU Y, CHEN L Y, et al. Transparent CsPbBr₃ quantum dot photodetector with a vertical transistor structure[J]. *ACS Appl. Electron. Mater.*, 2021, **3**(1): 337-343.

[8] Pak S, Cho Y, Hong J, et al. Consecutive junction-induced efficient charge separation mechanisms for high-performance MoS₂/quantum dot phototransistors[J]. *ACS. Appl. Mater. Interfaces*, 2018, **10**(44): 38264-38271.

[9] Kufer D, Lasanta T, Bernechea M, et al. Interface engineering in hybrid quantum dot-2D phototransistors[J]. *ACS Photonics*, 2016, **3**(7): 1324-

- 1330.
- [10] Zdemir O, Ramiro I, Gupta S, et al. High sensitivity hybrid PbS CQD-TMDC photodetectors up to 2 μm [J]. *ACS Photonics*, 2019, **6**(10): 2381-2386.
- [11] WANG X, XU K, YAN X, et al. Amorphous ZnO/PbS quantum dots heterojunction for efficient responsivity broadband photodetectors[J]. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2020, **12**(7): 8403-8410.
- [12] ZHANG J, XU J, CHEN T, et al. Toward broadband imaging: surface-engineered PbS quantum dot/perovskite composite integrated ultrasensitive photodetectors[J]. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2019, **11**(47): 44430-44437.
- [13] TANG X, Ackerman M M, SHEN G, et al. Towards infrared electronic eyes: flexible colloidal quantum dots photovoltaic detectors enhanced by resonant cavity[J]. *Small*, 2019, **15**(12): 1804920.
- [14] Manders J R, LAI T H, AN Y, et al. Low-noise multispectral photodetectors made from all solution-processed inorganic semiconductors[J]. *Adv. Funct. Mater.*, 2014, **24**(45): 7205-7210.
- [15] Choi H T, KANG J H, Ahn J, et al. Zero-dimensional PbS quantum dot-InGaZnO film heterostructure for short-wave infrared flat-panel imager[J]. *ACS Photonics*, 2020, **7**(8): 1932-1941.
- [16] HU C, DONG D, YANG X, et al. Synergistic effect of hybrid PbS quantum dots/2D-WSe₂ toward high performance and broadband phototransistors[J]. *Adv. Funct. Mater.*, 2016, **27**(2): 1603605.
- [17] FENG Y, CHANG H, LIU Y, et al. Ultralow dark current infrared photodetector based on SnTe quantum dots beyond 2 μm at room temperature[J]. *Nanotechnology*, 2021, **32**(19): 195602.
- [18] Konstantatos G, Badioli M, Gaudreau L, et al. Hybrid graphene-quantum dot phototransistors with ultrahigh gain[J]. *Nature Nanotechnology*, 2012, **7**(6): 363-368.
- [19] HUO N, Gupta S, Konstantatos G, et al. MoS₂-HgTe quantum dot hybrid photodetectors beyond 2 μm [J]. *Adv. Mater.*, 2017, **29**(17): 1606576.
- [20] CHEN M, LAN X, TANG X, et al. High carrier mobility in HgTe quantum dot solids improves mid-IR photodetectors[J]. *ACS Photonics*, 2019, **6**(9): 2358-2365.
- [21] LIU Y, ZHAO C, LI J, et al. Highly sensitive CuInS₂/ZnS core-shell quantum dot photodetectors[J]. *ACS Appl. Electron. Mater.*, 2021, **3**(3): 1236-1243.
- [22] TANG X, CHEN M, Kamath A, et al. Colloidal quantum-dots/graphene/silicon dual-channel detection of visible light and short-wave infrared[J]. *ACS Photonics*, 2020, **7**(5): 1117-1121.
- [23] Chu A, Goubet N, Martinez B, et al. Near unity absorption in nanocrystal based short wave infrared photodetectors using guided mode resonators[J]. *ACS Photonics*, 2019, **6**(10): 2553-2561.
- [24] SUN Z, LIU Z, LI J, et al. Infrared photodetectors based on CVD-grown graphene and PbS quantum dots with ultrahigh responsivity[J]. *Adv. Mater.*, 2012, **24**(43): 5878-5883.
- [25] Veeramalai C P, Kollu P, LIN G, et al. Fabrication of graphene: CdSe quantum dots/CdS nanorod heterojunction photodetector and role of graphene to enhance the photoresponsive characteristics[J]. *Nanotechnology*, 2021, **23**(31): 315204.
- [26] Yousefi Amin A, Killilea N A, Sytnyk M, et al. Fully printed infrared photodetectors from PbS nanocrystals with Perovskite ligands[J]. *ACS Nano*, 2019, **13**(2): 2389-2397.
- [27] Grotevent M J, Hail C U, Yakunin S, et al. Temperature-dependent charge carrier transfer in colloidal quantum dot/graphene infrared photodetectors[J]. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2021, **13**(1): 848-856.
- [28] SUN Y, LIU Z, DING Y, et al. Flexible broadband photodetectors enabled by MXene/PbS quantum dots hybrid structure[J]. *IEEE Electron Device Letters*, 2021, **42**(12): 1814-1817.
- [29] XU K, ZHOU W, NING Z. Integrated structure and device engineering for high performance and scalable quantum dot infrared photodetectors[J]. *Small*, 2020, **16**(47): 2003397.
- [30] Jana M K, Chithaiah P, Murali B, et al. Near infrared detectors based on HgSe and HgCdSe quantum dots generated at the liquid-liquid interface[J]. *J. Mater. Chem. C*, 2013, **1**(39): 6184.
- [31] HE J, QIAO K, GAO L et al. Synergetic effect of silver nanocrystals applied in PbS colloidal quantum dots for high-performance infrared photodetectors[J]. *ACS Photonics*, 2014, **1**(10): 936-943.
- [32] Nikitskiy I, Goossens S, Kufer D, et al. Integrating an electrically active colloidal quantum dot photodiode with a graphene phototransistor[J]. *Nature Communications*, 2016, **7**: 11954.
- [33] Adinolfi V, Sargent E H. Photovoltage field-effect transistors[J]. *Nature*, 2017, **45**(7653): 252-252.
- [34] TANG X, Ackerman M M, CHEN M, et al. Dual-band infrared imaging using stacked colloidal quantum dot photodiodes[J]. *Nature Photonics*, 2019, **13**(4): 277.
- [35] GENG X, WANG F, TIAN H, et al. Ultrafast photodetector by integrating Perovskite directly on silicon wafer[J]. *ACS Nano*, 2020, **14**(3): 2860-2868.
- [36] TAI C Y, Hsiao B Y. Characterization of zirconia powder synthesized via reverse microemulsion precipitation[J]. *Chem. Eng. Comm.*, 2005, **192**(10-12): 1525-1540.
- [37] TAI C Y, Hsiao B Y, Chiu H Y. Preparation of spherical hydrous-zirconia nanoparticles by low temperature hydrolysis in a reverse microemulsion[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, 2004, **237**(1-3): 105-111.
- [38] HUANG K, YIN L, LIU S, et al. Preparation and formation mechanism of Al₂O₃ nanoparticles by reverse microemulsion[J]. *Trans. Nonferrous Met. Soc. China*, 2007, **17**(3): 633-637.
- [39] Khiew P S, Radiman S, HUANG N M, et al. Studies on the growth and characterization of CdS and PbS nanoparticles using sugar-ester nonionic

- water-in-oil microemulsion[J]. *Journal of Crystal Growth*, 2003, **254**(1-2): 235-243.
- [40] Haouemi K, Touati F, Gharbi N. Characterization of a new TiO₂ nanoflower prepared by the Sol-Gel process in a reverse microemulsion[J]. *J. Inorg Organomet Polym*, 2011, **21**(4): 929-936.
- [41] CAO M, HE X, CHEN J, et al. Self-assembled nickel hydroxide three-dimensional nanostructures: a nanomaterial for alkaline rechargeable batteries[J]. *Crystal Growth & Design*, 2007, **7**(1): 170-174.
- [42] GE J, CHEN W, LIU L, et al. Formation of disperse nanoparticles at the oil/water interface in normal microemulsions[J]. *Chem. Eur. J.*, 2006, **12**(25): 6552-6558.
- [43] Vestal C R, ZHANG Z J. Synthesis of CoCrFeO₄ Nanoparticles using microemulsion methods and size-dependent studies of their magnetic properties[J]. *Chem. Mater.*, 2002, **14**(9): 3817-3822.
- [44] XU J, YIN A, ZHAO J. Surfactant-free microemulsion composed of oleic acid, n-propanol, and H₂O[J]. *J. Phys. Chem. B*, 2013, **117**(1): 450-456.
- [45] Colvin V L, Goldstein A N, Alivisatos A P. Semiconductor nanocrystals covalently bound to metal surfaces with self-assembled monolayers[J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 1992, **114**(13): 5221-5230.
- [46] Kirmani A R, Luther J M, Abolhasani M, et al. Colloidal quantum dot photovoltaics: current progress and path to gigawatt scale enabled by smart manufacturing[J]. *ACS Energy Lett.*, 2020, **5**(9): 3069-3100.
- [47] YAN C, HUANG C, YANG J, et al. Synthesis and characterizations of quaternary Cu₂FeSnS₄ nanocrystals[J]. *Chem. Commun.*, 2012, **48**(20): 2603-2605.
- [48] Kulpa-Greszta M, Tomaszewska A, Dziedzic A, et al. Rapid hot-injection as a tool for control of magnetic nanoparticle size and morphology[J]. *RSC Adv.*, 2021, **11**(34): 20708-20719.
- [49] Ikeda S, Sogawa S, Tokai Y, et al. Selective production of CuSbS₂, Cu₃SbS₃, and Cu₃SbS₄ nanoparticles using a hot injection protocol[J]. *RSC Adv.*, 2014, **4**(77): 40969-40972.
- [50] Timonen J V I, Ikkala O, Ras R H A, et al. From hot-injection synthesis to heating-up synthesis of cobalt nanoparticles: observation of kinetically controllable nucleation[J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2011, **50**(9): 2080-2084.
- [51] TANG X, TANG X, Lai K W C. Scalable fabrication of infrared detectors with multispectral photoresponse based on patterned colloidal quantum dot films[J]. *ACS Photonics*, 2016, **3**(12): 2396-2404.
- [52] Lhuillier E, Scarafagio M, Hease P, et al. Infrared photodetection based on colloidal quantum-dot films with high mobility and optical absorption up to THz[J]. *Nano Lett.*, 2016, **16**(2): 1282-1286.
- [53] XU K, XIAO X, ZHOU W, et al. Inverted Si:PbS colloidal quantum dot heterojunction-based infrared photodetector[J]. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2020, **12**(13): 15414-15421.
- [54] Vafaie M, FAN J Z, Najarian A M, et al. Colloidal quantum dot photodetectors with 10-ns response time and 80% quantum efficiency at 1,550 nm[J]. *Matter*, 2021, **4**(3): 1042-1053.
- [55] Sulaman M, YANG S, SONG T, et al. High performance solution-processed infrared photodiode based on ternary PbS_xSe_{1-x} colloidal quantum dots[J]. *RSC Adv.*, 2016, **6**(90): 87730-87737.
- [56] TANG Y, WU F, CHEN F, et al. A colloidal-quantum-dot infrared photodiode with high photoconductive gain[J]. *Small*, 2018, **14**(48): 1803158.
- [57] Jagtap A, Martinez B, Goubet N, et al. Design of a unipolar barrier for a nanocrystal-based short-wave infrared photodiode[J]. *ACS Photonics*, 2018, **5**(11): 4569-4576.
- [58] XU Q, MENG L, Sinha K, et al. Ultrafast colloidal quantum dot infrared photodiode[J]. *ACS Photonics*, 2020, **7**(5): 1297-1303.
- [59] Graddage N, OUYANG J Y, LU J, et al. Near-infrared-II photodetectors based on silver selenide quantum dots on mesoporous TiO₂ scaffolds[J]. *ACS Appl. Nano Mater.*, 2020, **3**(12): 12209-12217.
- [60] ZHANG X, Cappel U B, JIA D, et al. Probing and controlling surface passivation of PbS quantum dot solid for improved performance of infrared absorbing solar cells[J]. *Chem. Mater.*, 2019, **31**(11): 4081-4091.
- [61] YANG X, YANG J, Khan J, et al. Hydroiodic acid additive enhanced the performance and stability of PbS-QDs solar cells via suppressing hydroxyl ligand[J]. *Nano-Micro Lett.*, 2020, **12**(1): 37.
- [62] LIU Y, LI F, SHI G, et al. PbSe quantum dot solar cells based on directly synthesized semiconductive inks[J]. *ACS Energy Lett.*, 2020, **5**(12): 3797-3803.
- [63] ZHANG Y, WU G, DING C, et al. Surface-modified graphene oxide/lead sulfide hybrid film-forming ink for high-efficiency bulk nano-heterojunction colloidal quantum dot solar cells[J]. *Nano-Micro Lett.*, 2020, **12**(9): 111.
- [64] ZHANG Y, KAN Y, GAO K, et al. Hybrid quantum dot/organic heterojunction: a route to improve open-circuit voltage in PbS colloidal quantum dot solar cells[J]. *ACS Energy Lett.*, 2020, **5**(7): 2335-2342.