

〈综述与评论〉

PbS 胶体量子点稳定性研究进展

赵逸群¹, 吴桢芬², 杨晓杰¹, 邓大政³, 刘雪娥¹, 周惠群¹

(1. 昆明冶金高等专科学校 建筑工程学院, 云南 昆明 650033; 2. 昆明理工大学 现代农业工程学院, 云南 昆明 650023; 3. 昆明物理研究所, 云南 昆明 650223)

摘要: PbS 胶体量子点由于其制备简单、成本低廉, 在近红外波段通过调节尺寸就能改变带隙, 在太阳能电池、红外探测、LED、生物成像等多个领域均有广泛的应用, 但稳定性限制了其大规模推广。本文总结了影响 PbS 胶体量子点稳定性的机理, 从制备、结构、保存、使用等多个环节探讨提高其稳定性的具体措施。提出进一步改进 PbS 胶体量子点稳定性的具体方法和原理, 对其应用和发展具有一定的参考价值。

关键词: PbS 胶体量子点; 量子点的应用; 稳定性; 核壳结构

中图分类号: O434.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-8891(2022)03-0205-07

Research Progress on Stability of PbS Colloidal Quantum Dots

ZHAO Yiqun¹, WU Zhenfen², YANG Xiaojie¹, DENG Dazheng³, LIU Xue'e¹, ZHOU Huiqun¹

(1. School of Architectural Engineering, Kunming Metallurgy College, Kunming 650033, China; 2. Kunming University of Science and Technology, Kunming 650023, China; 3. Kunming Institute of Physics, Kunming 650223, China)

Abstract: Due to the simple preparation, low cost, and adjustable bandgap via changing their sizes in the near-infrared band, PbS colloidal quantum dots (QDs) have been widely used in many fields such as solar cell, infrared detection, LED, and biological imaging. However, instability limits further practical application. In this study, the instability mechanism of PbS colloidal QDs was investigated, and measures to improve their stability are discussed in terms of preparation, structure, preservation, and application. Measures and mechanisms for further improving stability are proposed, which have great value for their application and development.

Key words: PbS colloidal QDs, applications of colloidal QDs, stability, core-shell structure

0 引言

胶体量子点一个显著优势是可以通过改变尺寸, 调整其带隙, 达到调谐响应波段的目的^[1]。PbS 胶体量子点的玻尔半径大 ($\sim 20 \text{ nm}^{[2-3]}$), 可调谐范围宽, 且制备简单, 成本低廉, 在太阳能电池^[4-7]、红外探测^[8-13]、LED^[14-18] (Light-emitting Diodes, 简称 LED)、生物成像^[19-20]等多个领域引起人们的广泛兴趣。例如: Chuang 等^[5]2014 年报道的 PbS 太阳能电池, 其转换效率为 8.55%; Yang 等^[4]2020 年使用 HI 处理的 PbS 制备太阳能电池, 其效率达到 10.78%, 如图 1(a)所示。De

Iacovo 等^[9]2016 年制备的 PbS 红外探测器的比探测率高达 $10^{11} \text{ cm}\cdot\text{Hz}^{1/2}\text{W}^{-1}$; 图 1(b)显示的红外探测器为 Georgitzikis 等^[11]2020 年制备的多像素 PbS 红外探测器, 该探测器在 940 nm 波段的比探测率达到 $10^{12} \text{ cm}\cdot\text{Hz}^{1/2}\text{W}^{-1}$ 。图 1(c)显示了 Sun 等^[14]2012 年制备的 PbS 红外 LED 的基本结构, 其外量子效率达到 2%; 图 1(d)显示了 Santanu 等^[17]2019 年报道的红外 LED 的基本结构, 其外量子效率提升到了 7.9%。此外, 由于 PbS 胶体量子点的响应波段处于医学成像窗口, 医学研究者也常用 PbS 胶体量子点成像辅助病理判断, 图 1(e)~(g)分别为 Benayas 等^[20]于 2015 年对小白鼠进行可见光成

收稿日期: 2021-04-19; 修订日期: 2021-08-20。

作者简介: 赵逸群 (1980-), 男, 博士, 研究方向是光电材料。

通信作者: 吴桢芬 (1981-), 女, 副教授, 硕士生导师, 主要从事化学与电路研究。E-mail: bitzhaoyq@163.com。

基金项目: 云南省教育厅科学研究基金项目 (2018JS550); 昆明理工大学分析测试基金 (2020T20060036)。

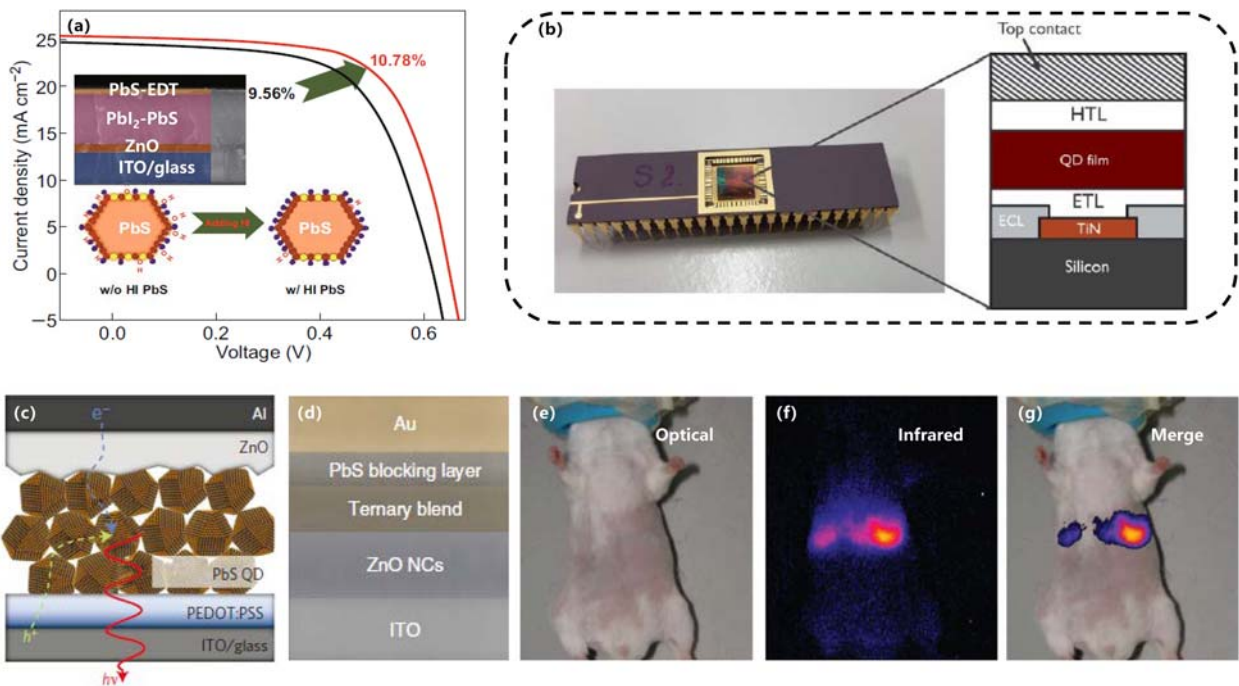


图1 PbS 胶体量子点的应用: (a) 太阳能电池领域^[4]; (b) 红外探测器领域^[11]; (c) 含 PbS 胶体量子点的 LED 结构^[14]; (d) 另一种基于 PbS 胶体量子点的 LED 结构^[17]; 注射了量子点的小白鼠的(e)可见光成像; (f)红外成像和(g)融合成像^[20]

Fig.1 The Application of PbS colloidal QDs: (a) Solar cell field^[4]; (b) Infrared detection field^[11]; (c) The LED structure based PbS colloidal QDs^[11]; (d) Another LED structure based PbS colloidal QDs^[14]; The (e) optical, (f) fluorescence, and (g) merged images of the mouse after injection with the QD solution^[20]

像和借助 PbS 胶体量子点红外成像,并将前两者融合成像的对比图,融合后的图像能够较为清楚地定位到小鼠体内的病变部位。由此可见 PbS 胶体量子点由于其独特的性能在多个领域引起了人们的持续深入研究。

目前, PbS 胶体量子点通常采用如图 2(a)所示的热注入法^[21-23]进行制备。Moreels 等^[24]合成了 3.7~6.8 nm 尺寸的 PbS 胶体量子点,相应带隙范围在 1.28~0.71 eV,对应吸收峰在 970~1740 nm。Zhang 等^[25]在合成 PbS 胶体量子点时,通过改变溶液的温度,发现量子点的尺寸分别为 3.2 nm、3.3 nm、3.6 nm 和 4.1 nm 时,对应的吸收峰分别为 973 nm、1011 nm、1070 nm 和 1181 nm。研究表明, PbS 胶体量子点的尺寸和其带隙呈现如下关系^[26-27]:

$$E_g(D) = 0.41 + \frac{1}{0.0252D^2 + 0.283D} \quad (1)$$

式中: $E_g(D)$ 是 PbS 胶体量子点的禁带宽度; D 为该量子点的直径。根据公式(1),当 PbS 胶体量子点的尺寸在 2.07~10 nm 范围内调节时,相应带隙范围在 1.85~0.59 eV,对应特征吸收峰在 0.67~2.10 μm 波段,可以覆盖整个短波红外窗口。此外, PbS 胶体量子点为实现多激子效应^[28]方面显示出巨大的潜力。因此, PbS

胶体量子点在多个涉及短波红外波段的领域均有广泛的应用前景。

PbS 胶体量子点用于光电器件时,其环境稳定性非常重要。由于量子点具有很高的比表面积^[29],非常容易受到环境影响,导致其性质发生不可预知的变化。对于富铅表面^[24, 30-31],即使大约 1 ppm 的 O_2 分子^[32],也能在量子点表面形成氧化分子。所以,稳定性限制了 PbS 胶体量子点的大规模应用。

1 PbS 胶体量子点的失效机理

PbS 胶体量子点失效的根本原因在于保存和使用时,晶粒表面的 S^{2-} 被氧化形成 SO_3^{2-} ,进一步氧化形成 SO_4^{2-} ; Pb^{2+} 与 O^{2-} 结合形成 PbO ,或者与 SO_3^{2-} 、 SO_4^{2-} 结合形成 PbSO_3 ^[33]、 PbSO_4 ^[30, 33],并逐步向晶粒内部发展^[34]。Zhang 等^[35]通过表面电位光谱测量等手段进一步揭示在 PbS 胶体量子点中氧分子诱导间隙态(如图 2(d)所示)的机理。PbS 胶体量子点表面氧化是量子点失效的主要推动力^[36],而 H_2O 中通常会有一定的 O_2 和羟基 ($-\text{OH}$),所以在制备、保存和使用 PbS 胶体量子点的环节应尽量避免 O_2 和 H_2O 的混入。

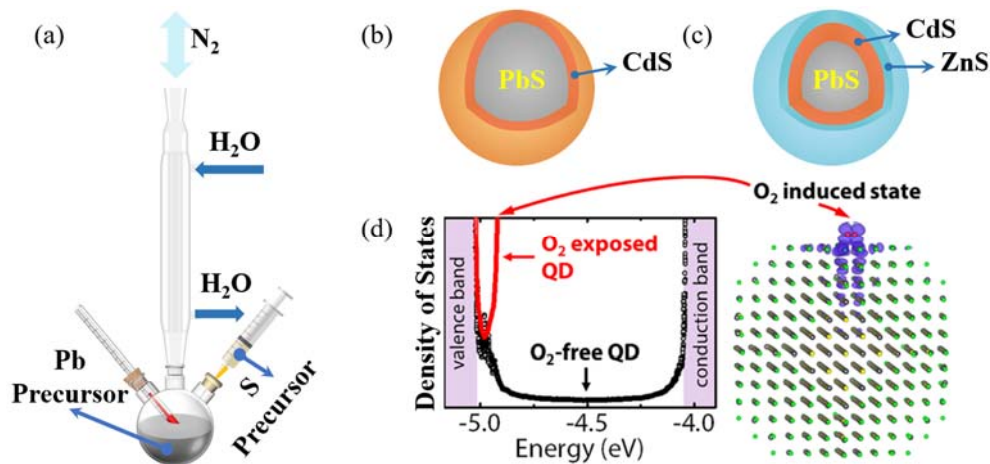


图2 PbS 胶体量子点: (a) 热注入法生产 PbS 胶体量子点; (b) PbS/CdS 核壳结构; (c) PbS/CdS/ZnS 核壳结构; (d) PbS 胶体量子点中氧诱导的间隙态^[35]

Fig.2 PbS colloidal QDs: (a) Producing PbS colloidal QDs by heat injection; (b) PbS/CdS core/shell structure; (c) PbS/CdS/ZnS core/shell structure; (d) In-gap states^[35] induced by O₂ in PbS colloidal QDs

在不同的环境中, PbS 失效的时间不同, 通常有 3 方面的因素: ①量子点大小及表面性质对稳定性的影响。随着合成 PbS 胶体量子点化学计量比的变化及合成尺寸的不同, 其晶粒表面的原子种类及表面所属晶面有所区别^[30-31], 不同原子的各种晶面其环境稳定性不同。②环境中 O₂ 和 H₂O 含量高低对稳定性的影响。当 PbS 胶体量子点所处的环境含有较多 O₂ 和 H₂O 时, PbS 的稳定性会下降。③PbS 结构的影响。热注入法制备的 PbS 胶体量子点, 其表面通常覆盖一层有机物, 这层有机物常被称为配体^[29]。由于所用前驱体的不同, 其配体也有所差异, 配体的存在阻止了 PbS 胶体量子点的团聚和急剧氧化, 表面配体的覆盖率越高, PbS 胶体量子点的表面越难被氧化^[30]; 较长的配体以及壳结构都会增强其稳定性。此外, 量子点表面钝化^[4, 10, 37-39]和增强电子供体^[33]的措施也有一定效果。

2 增强 PbS 胶体量子点稳定性的常用方法

根据影响 PbS 胶体量子点稳定性的 3 个因素, 可从以下方面进行改善: ①改善 PbS 胶体量子点的制备、保存和使用环境, 减少 O₂ 和 H₂O 的混入; ②对于波段不敏感的应用领域, 控制 Pb 和 S 原子的化学计量比, 同时控制量子点的尺寸, 使其外表面为由 Pb 原子组成的(111)晶面^[30-31], 以增强 PbS 胶体量子点的稳定性; ③采用核壳结构, 在 PbS 胶体量子点表面再包裹一层性能更稳定的物质, 增强核的稳定性。例如: 通过阳离子置换, 在 PbS 外面包裹一层 CdS, 形成核壳结构^[38, 40-41], 如图 2(b)所示。④从 PbS 胶体量子点

生产到使用环节, 尽量减少其不稳定阶段的时间。例如, 配体置换^[6]可以在从母液中分离 PbS 时进行, 也可以在制备器件时进行; 从稳定性的角度出发, 长链比短链更有利于量子点保存, 在制备器件时再进行配体置换利于 PbS 胶体量子点的稳定。

表 1 列出了几种常用技巧的适用领域及优缺点。改善制备环境, 几乎是所有采用热注入法制备 PbS 胶体量子点要考虑的首要因素。所以, 使用热注入法生产 PbS 时, 首先, 需要在三口烧瓶中进行充分换气^[38], 使三口烧瓶中的气体及物料几乎不含 O₂ 才进行下一步的合成操作。换气的充分程度是成功制备 PbS 胶体量子点的基础。但是, 有些学者^[1, 40]使用 PbO 作为 Pb 的前驱体, 有些学者^[42-43]使用无机 Pb 盐作前驱体, 还有的学者^[43-44]使用有机铅盐作前驱体。不同 Pb 前驱体的含氧量有所区别, 所制备的量子点稳定性不同, 但尚未发现这几种 Pb 前驱体所制备的量子点稳定性的对比研究, 其可能原因是采用不同 Pb 前驱体时, S 前驱体也有所不同。有部分学者^[45-47]研究三辛基膦 (Trioctylphosphine, 简称 TOP) 在量子点制备过程中的机理, 发现 TOP 的引入可以提升量子产率和稳定性, 并研究了 TOP 还原性的作用。考虑到 PbS 制备过程中, 可能会在原料和气氛等多个环节残存 O₂, 还原性物质和 O₂ 结合减少了制备环境中残存 O₂ 的含量应是一个重要原因; 但很少有学者对其它还原性物质进行研究, 也没有看到这些物质还原性高低的定量指标。相同条件下, 使用 PbS 胶体量子点制备器件时, 在手套箱中进行比在空气中进行的稳定性更好。

表1 增强 PbS 胶体量子点稳定性的技巧

Table 1 Skills to enhance stability of PbS colloidal QDs

Skills	Descriptions	Characteristics	References
a) Improving the preparation condition	The amount of O ₂ and H ₂ O in the preparation environment is reduced via selecting appropriate raw materials and adjusting the preparation atmosphere.	The premise of successfully preparing PbS colloidal QDs	[38, 45-47]
b) Controlling particle size	The ideal crystal plane appears on the outer surface of the QDs via controlling the reaction conditions and the metrological ratio of Pb and S.	Fixed absorption band, and only used in applications that are insensitive to the bands	[30, 31]
c) Core/shell structure	A more stable shell surrounds the PbS colloidal QDs via cation exchanging.	The complicated preparation process Reducing the toxicity of PbS and improving solubility in aqueous solution Mostly used in biological field	[38, 40, 41]
d) Surface passivation	Ligand exchanging Halogen ligands are often used in the range of inorganic ligands.	Reducing hydroxyl groups on the surface of QDs No photoconductance gain Commonly used in photovoltaic devices	[4, 48]
e) Improving the operating environment	Encapsulation.	Using in fields of small-sized photodetectors and LED	[11]

Choi 研究组^[31]和 Beygi 研究组^[30]发现,不同粒度的 PbS 胶体量子点与不同计量比相匹配,可使量子点表面的晶面有所不同(如图 3(a)所示)。Pb 过量,粒径小于 2.7 nm 时,晶粒为图 3(b)所示的八面体;粒径大于 4.74 nm 时,晶粒为图 3(c)所示的立方八面体,中等粒径时为没有顶点的八面体(八面体向立方八面体的过度结构)^[30]。小晶粒为八面体时,晶粒表面为(111)晶面,表面自由能最低^[30],其表面原子展开如图 3(d)所示,整个表面全部由 Pb 原子组成;大晶粒为(100)晶面和(111)晶面组合的立方八面体时,表面自由能最低^[30],其表面原子展开如图 3(e)所示,晶粒表面除了由 Pb 原子组成的(111)晶面外,还有由 Pb 原子和 S 原子交错形成的(100)晶面;中等尺寸时,为达到表面自由能最低,(100)晶面和(111)晶面均有出现,(100)晶面的比例相对较少。Beygi 等^[49]的 XPS 研究也表明,PbS 胶体量子点氧化伴随着 PbSO₃ 和 PbSO₄ 化合物在量子点的(100)面上形成。一般认为,由 Pb 组成的(111)晶面稳定性更强,当 PbS 粒度小于 2.7 nm 且其表面均为 Pb 原子时,其环境稳定性显著增强^[30]。

Pichaandi 等^[50]总结 PbS、PbSe 和 CdS 的稳定性,发现稳定性依次减弱的顺序是: CdS>PbS>PbSe,于是采用相对稳定的化合物作壳,保护稳定性更弱的处于核心的量子点。为了增强 PbSe 的稳定性,在制备

好 PbSe 后,向含有过量 Pb 前驱体的母液中注入 S 源,在 PbSe 表面形成 PbS 壳,通过 PbS 壳层增加 PbSe 的稳定性^[50];同理,为了改善 PbS 胶体量子点的稳定性,可以在 PbS 母液中,通过阳离子交换,使 PbS 表面置换为 CdS,形成如图 2(b)所示的 PbS/CdS 结构^[38-41],增强 PbS 的稳定性。综合看来,使用核壳结构增强稳定性,是利用更活泼的金属进行阳离子交换,或者利用活性更强的非金属代替阴离子。这两种置换方式均可形成离子键成分更多的壳结构,从而保护内部离子键成分较少的量子点,以增强稳定性。同理,相对于 PbS 而言,ZnS 的离子键成分更多,且生物毒性低,在医学成像领域,多使用 ZnS 壳包裹 PbS 核或者 PbS/CdS 核壳结构,形成 PbS/ZnS 二层核壳结构^[51]或如图 2(c)所示的 PbS/CdS/ZnS 三层核壳结构^[20]。在这种结构中,ZnS 壳不仅增强了 PbS 胶体量子点的稳定性,还增强了 PbS 在水溶液中的分散能力,降低了 PbS 胶体量子点的生物毒性。此外,除常用 CdS 和 ZnS 作为 PbS 壳外,也有研究者使用 MnS^[16]作为 PbS 胶体量子点的壳。

使用热注入法制备 PbS 胶体量子点,其表面配体一般是长链有机物;若直接制备成光电器件,长链配体会使量子点间距离偏大,从而影响器件的电荷收集效率和传输效率^[36, 52-53],同时量子点表面的高密度陷

阱态^[39]对器件性能不利。为了缩短 PbS 胶体量子点的层内间距及层间距,在制备光电器件时,通常对 PbS 胶体量子点进行配体置换,将绝缘的有机配体(如:油酸配体)替换为无机配体,尤其是卤素配体^[10],无机配体对量子点的表面处理显著增强了量子在空气环境中的抗氧化能力^[49]。短且导电性强的无机配体取代原来的长链有机配体后可以削弱量子点表面的陷

阱态^[39],但同时,置换后 PbS 胶体量子点的团聚性增强^[36,53]。所以,从防止团聚的角度出发,应在制备光电器件的过程中进行配体置换而不是在分离 PbS 时就直接进行配体置换,这样可以减少带短链配体 PbS 量子点的保存时间;若有暴露在有氧环境可能时,则尽可能在暴露之前进行无机配体的置换。

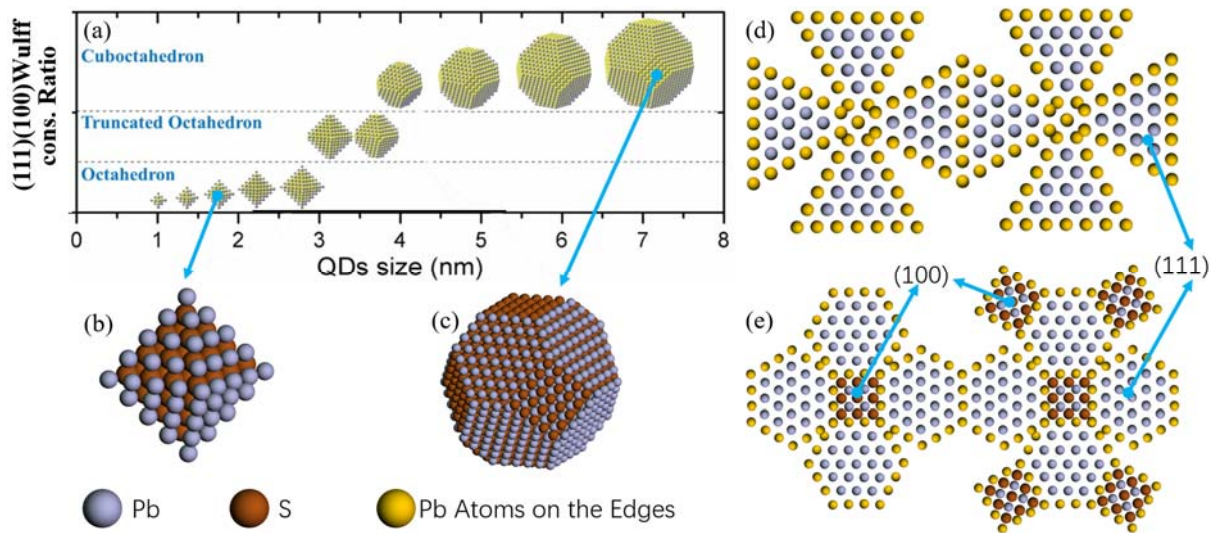


图3 PbS 胶体量子点的尺寸与形状: (a) PbS 胶体量子点尺寸与形状的关系^[30]; (b) 八面体结构的 PbS 胶体量子点; (c) 八面体表面原子展开图; (d) 立方八面体结构的 PbS 胶体量子点; (e) 立方八面体的表面原子展开图

Fig.3 Size and shape of PbS colloidal QDs: (a) Diagram of shape versus size about PbS colloidal QDs^[30]; (b) PbS colloidal QDs with octahedral structure; (c) Expansion of octahedral surface atomic; (d) PbS colloidal QDs with cuboctahedral structure; (e) Expansion of cuboctahedral surface atomic

研究表明,在使用 PbO 为前驱体,油酸(Oleic Acid, OA)为配体,制备量子点的过程中,羟基的存在有利于 PbS 量子点(111)晶面的形成和稳定^[54];但羟基对于光伏器件而言,容易造成不利影响^[48]。Cao 等^[48]认为,表面钝化成为基于 PbS 量子点的太阳能电池高性能的关键;但液相配体交换过程中,PbS 量子点表面不可避免地存在羟基配体。目前,对基于 PbS 的太阳能电池而言,使用卤素^[4]进行阴离子置换 PbS 量子点表面的羟基,使 PbS 胶体量子点表面钝化,成为提高 PbS 太阳能电池稳定性和转换率的重要手段。

对于制备好的含有 PbS 胶体量子点的光电器件,在器件完成时,及时在惰性气氛下对器件封装,隔绝环境中的 O₂ 和 H₂O,也是提升稳定性的有效手段。

因 H₂O 中的 O₂ 和羟基会降低 PbS 胶体量子点的稳定性,从稳定性角度出发,水溶性 PbS 胶体量子点制备好后,应尽快使用,以缩短 PbS 胶体量子点体系在 H₂O 中的保存时间;或者制备出油溶性 PbS 胶体量子点,在用于水溶性环境时,再通过配体置换将油

溶性 PbS 胶体量子点改性为水溶性的。量子点的配体交换可以在固相或溶液中进行,如果需要将表面配体替换为碳链更短、导电性更强的配体,则配体交换通常在量子点薄膜中进行^[55]。

随着钙钛矿研究的不断深入,Beygi 等^[49]发现,PbS 量子点经钙钛矿配体处理后具有较高的氧化稳定性,而钙钛矿在空气环境中则部分氧化生成 PbO 和 PbCO₃ 组分。

综上所述,不同领域解决 PbS 胶体量子点稳定性的技巧有所差异,但可以将其制备、保存及应用全过程的多个增强稳定性的技巧结合起来,共同发挥作用。

3 结论及展望

PbS 胶体量子点因其制备成本低廉、方法简单、可调谐波段涵盖多个应用领域的优点在发光二极管、生物成像、太阳能电池、红外探测器等方面具有很强的实用价值,但稳定性限制了其在这些领域的深入推广。本文对 PbS 胶体量子点稳定性的研究进行了总

结,并讨论 PbS 胶体量子点从制备、保存、应用等多个环节提升稳定性的可能方法及机理。最终提出根据实际应用领域采用多种方法相结合,整体提升 PbS 胶体量子点稳定性的思路。

参考文献:

- [1] ZHAO Y, YANG S, ZHAO J, et al. PbS quantum dots based organic-inorganic hybrid infrared detecting and display devices[J]. *Mater. Lett.*, 2017, **196**: 176-178.
- [2] HOU B, CHO Y, Kim B S, et al. Highly monodispersed PbS quantum dots for outstanding cascaded-junction solar cells[J]. *ACS Energy Lett.*, 2016, **1**(4): 834-839.
- [3] ZHANG B, LI G, ZHANG J, et al. Synthesis and characterization of PbS nanocrystals in water/C₁₂E₉/cyclohexane microemulsions[J]. *Nanotechnology*, 2003, **14**(4): 443-446.
- [4] 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]. *Nanomicro Lett.*, 2020, **12**(1): 37.
- [5] CHUANG C H, Brown P R, Bulovic V, et al. Improved performance and stability in quantum dot solar cells through band alignment engineering[J]. *Nat. Mater.*, 2014, **13**(8): 796-801.
- [6] Shrestha A, Batmunkh M, Tricoli A, et al. Near-infrared active lead chalcogenide quantum dots: preparation, post-synthesis lig and exchange, and applications in solar cells[J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2019, **58**(16): 5202-5224.
- [7] Tavakoli Dastjerdi H, Tavakoli R, Yadav P, et al. Oxygen plasma-induced p-type doping improves performance and stability of PbS quantum dot solar cells[J]. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2019, **11**(29): 26047-26052.
- [8] LIN Q, YUN H J, LIU W, et al. Phase-transfer ligand exchange of lead chalcogenide quantum dots for direct deposition of thick, highly conductive films[J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2017, **139**(19): 6644-6653.
- [9] De Iacovo A, Venettacci C, Colace L, et al. PbS colloidal quantum dot photodetectors operating in the near infrared[J]. *Sci. Rep.*, 2016, **6**: 37913.
- [10] Venettacci C, Martin-Garcia B, Prato M, et al. Increasing responsivity and air stability of PbS colloidal quantum dot photoconductors with iodine surface ligands[J]. *Nanotechnology*, 2019, **30**(40): 405204.
- [11] Georgitzikis E, Malinowski P E, Li Y, et al. Integration of PbS quantum dot photodiodes on silicon for NIR imaging[J]. *IEEE Sens. J.*, 2020, **20**(13): 6841-6848.
- [12] CHEN W, TANG H, CHEN Y, et al. Spray-deposited PbS colloidal quantum dot solid for near-infrared photodetectors[J]. *Nano Energy*, 2020, **78**: 105254.
- [13] Ahn S, CHUNG H, CHEN W, et al. Optoelectronic response of hybrid PbS-QD/graphene photodetectors[J]. *J. Phys. Chem. B*, 2019, **151**(23): 234705.
- [14] SUN L, 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.
- [15] Shirasaki Y, Supran G J, Bawendi M G, et al. Emergence of colloidal quantum-dot light-emitting technologies[J]. *Nature Photonics*, 2013, **7**(1): 13-23.
- [16] Zaini M S, Liew J Y C, Alang Ahmad S A, et al. Photoluminescence investigation of carrier localization in colloidal PbS and PbS/MnS quantum dots[J]. *ACS Omega*, 2020, **5**(48): 30956-30962.
- [17] Pradhan S, Di Stasio F, Bi Y, et al. High-efficiency colloidal quantum dot infrared light-emitting diodes via engineering at the supra-nanocrystalline level[J]. *Nat Nanotechnol*, 2019, **14**(1): 72-79.
- [18] LIU H, ZHONG H, ZHENG F, et al. Near-infrared lead chalcogenide quantum dots: Synthesis and applications in light emitting diodes[J]. *Chinese Phys. B*, 2019, **28**(12): 128504.
- [19] Imamura Y, Yamada S, Tsuboi S, et al. Near-infrared emitting PbS quantum dots for in vivo fluorescence imaging of the thrombotic state in septic mouse brain[J]. *Molecules*, 2016, **21**(8): 1080.
- [20] Benayas A, Ren F, Carrasco E, et al. PbS/CdS/ZnS quantum dots: A multifunctional platform for in vivo near-infrared low-dose fluorescence imaging[J]. *Adv. Funct. Mater.*, 2015, **25**(42): 6650-6659.
- [21] Raissi M, Sajjad M T, Pellegrin Y, et al. Size dependence of efficiency of PbS quantum dots in NiO-based dye sensitised solar cells and mechanistic charge transfer investigation[J]. *Nanoscale*, 2017, **9**(40): 15566-15575.
- [22] Cademartiri L, Bertolotti J, Sapienza R, et al. Multigram scale, solventless, and diffusion-controlled route to highly monodisperse PbS nanocrystals[J]. *J Phys. Chem. B*, 2006, **110**(2): 671-673.
- [23] ZHOU S, LIU Z, WANG Y, et al. Towards scalable synthesis of high-quality PbS colloidal quantum dots for photovoltaic applications[J]. *J. Mater. Chem. C*, 2019, **7**(6): 1575-1583.
- [24] Moreels I, Lambert K, Smeets D, et al. Size-dependent optical properties of colloidal PbS quantum dots[J]. *ACS Nano*, 2009, **3**(10): 3023-3030.
- [25] ZHANG J, Crisp R W, GAO J, et al. Synthetic conditions for high-accuracy size control of PbS quantum dots[J]. *J. Phys. Chem. Lett.*, 2015, **6**(10): 1830-1833.
- [26] Čapek R K, Lambert K, Dorfs D, et al. Synthesis of extremely small CdSe and bright blue luminescent CdSe/ZnS nanoparticles by a prefocused hot-injection approach[J]. *Chem. Mater.*, 2009, **21**(8): 1743-1749.
- [27] KUO Y C, WANG Q, Ruengruglikit C, et al. Antibody-conjugated CdTe quantum dots for escherichia coli detection[J]. *J. Phys. Chem. C*, 2008, **112**(13): 4818-4824.
- [28] MAO X, YU J, XU J, et al. Enhanced performance of all solid-state quantum dot-sensitized solar cells via synchronous deposition of PbS and CdS quantum dots[J]. *New J. Chem.*, 2020, **44**(2): 505-512.

- [29] Skurlov I D, Korzhenevskii I G, Mudrak A S, et al. Optical properties, morphology, and stability of iodide-passivated lead sulfide quantum dots[J]. *Materials*, 2019, **12**(19): 3219.
- [30] Beygi H, Sajjadi S A, Babakhani A, et al. Surface chemistry of as-synthesized and air-oxidized PbS quantum dots[J]. *Appl. Surf. Sci.*, 2018, **457**: 1-10.
- [31] Choi H, Ko J H, Kim Y H, et al. Steric-hindrance-driven shape transition in PbS quantum dots: understanding size-dependent stability[J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2013, **135**(14): 5278-5281.
- [32] Kagan C R, Murray C B. Charge transport in strongly coupled quantum dot solids[J]. *Nat Nanotechnol*, 2015, **10**(12): 1013-1026.
- [33] Kim S, Noh J, Choi H, et al. One-step deposition of photovoltaic layers using iodide terminated PbS quantum dots[J]. *J. Phys. Chem. Lett.*, 2014, **5**(22): 4002-4007.
- [34] Shuklov I A, Toknova V F, Lizunova A A, et al. Controlled aging of PbS colloidal quantum dots under mild conditions[J]. *Mater. Today Chem.*, 2020, **18**: 100357.
- [35] ZHANG Y, Zhrebetskyy D, Bronstein N D, et al. Molecular oxygen induced in-gap states in PbS quantum dots[J]. *ACS Nano*, 2015, **9**(10): 10445-10452.
- [36] Ushakova E V, Cherevkov S A, Litvin A P, et al. Ligand-dependent morphology and optical properties of lead sulfide quantum dot superlattices[J]. *J. Phys. Chem. C*, 2016, **120**(43): 25061-25067.
- [37] Weidman M C, Beck M E, Hoffman R S, et al. Monodisperse, air-stable PbS nanocrystals via precursor stoichiometry control[J]. *ACS Nano*, 2014, **8**(6): 6363-6371.
- [38] ZHAO H, LIANG H, Vidal F, et al. Size dependence of temperature-related optical properties of PbS and PbS/CdS core/shell quantum dots[J]. *J. Phys. Chem. C*, 2014, **118**(35): 20585-20593.
- [39] LIU J, ZHANG H, Navarro-Pardo F, et al. Hybrid surface passivation of PbS/CdS quantum dots for efficient photoelectrochemical hydrogen generation[J]. *Appl. Surf. Sci.*, 2020, **530**: 147252.
- [40] Tsukasaki Y, Morimatsu M, Nishimura G, et al. Synthesis and optical properties of emission-tunable PbS/CdS core-shell quantum dots for in vivo fluorescence imaging in the second near-infrared window[J]. *RSC Adv.*, 2014, **4**(77): 41164-41171.
- [41] Nasilowski M, Nienhaus L, Bertram S N, et al. Colloidal atomic layer deposition growth of PbS/CdS core/shell quantum dots[J]. *Chem. Comm.*, 2017, **53**(5): 869-872.
- [42] Maulu A, Navarro-Arenas J, Rodriguez-Canto P J, et al. Charge transport in trap-sensitized infrared PbS quantum-dot-based photoconductors: pros and cons[J]. *Nanomaterials*, 2018, **8**(9): 677.
- [43] CAO J, ZHU H, DENG D, et al. In vivo NIR imaging with PbS quantum dots entrapped in biodegradable micelles[J]. *J. Biomed. Mater. Res. A*, 2012, **100**(4): 958-968.
- [44] DENG D, CAO J, XIA J, et al. Two-phase approach to high-quality, oil-soluble, near-infrared-emitting PbS quantum dots by using various water-soluble anion precursors[J]. *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2011, **2011**(15): 2422-2432.
- [45] Abel K A, Shan J, Boyer J-C, et al. Highly photoluminescent PbS nanocrystals: The beneficial effect of trioctylphosphine[J]. *Chem. Mater.*, 2008, **20**(12): 3794-3796.
- [46] Moreels I, Justo Y, De Geyter B, et al. Size-tunable, bright, and stable PbS quantum dots: a surface chemistry study[J]. *ACS Nano*, 2011, **5**(3): 2004-2012.
- [47] Steckel J S, Yen B K, Oertel D C, et al. On the mechanism of lead chalcogenide nanocrystal formation[J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2006, **128**(40): 13032-13033.
- [48] CAO Y, Stavrinadis A, Lasanta T, et al. The role of surface passivation for efficient and photostable PbS quantum dot solar cells[J]. *Nature Energy*, 2016, **1**(4): 16035.
- [49] Beygi H, Sajjadi S A, Babakhani A, et al. Air exposure oxidation and photooxidation of solution-phase treated PbS quantum dot thin films and solar cells[J]. *Sol. Energ. Mat. Sol. C.*, 2019, **203**: 110163.
- [50] Pichaandi J, van Veggel F C J M. Near-infrared emitting quantum dots: Recent progress on their synthesis and characterization[J]. *Coord. Chem. Rev.*, 2014, **263-264**: 138-150.
- [51] Boercker J E, Woodall D L, Cunningham P D, et al. Synthesis and characterization of PbS/ZnS core/shell nanocrystals[J]. *Chem. Mater.*, 2018, **30**(12): 4112-4123.
- [52] Speirs M J, Balazs D M, Fang H H, et al. Origin of the increased open circuit voltage in PbS-CdS core-shell quantum dot solar cells[J]. *J. Mater. Chem. A*, 2015, **3**(4): 1450-1457.
- [53] WANG Z, HU Z, Kamarudin M A, et al. Enhancement of charge transport in quantum dots solar cells by N-butylamine-assisted sulfur-crosslinking of PbS quantum dots[J]. *Sol. Energy*, 2018, **174**: 399-408.
- [54] Zhrebetskyy D, Scheele M, Zhang Y, et al. Hydroxylation of the surface of PbS nanocrystals passivated with oleic acid[J]. *Science*, 2014, **344**(6190): 1380-1384.
- [55] GU M, WANG Y, YANG F, et al. Stable PbS quantum dot ink for efficient solar cells by solution-phase ligand engineering[J]. *J. Mater. Chem. A*, 2019, **7**(26): 15951-15959.