

硒化铅核壳量子点的合成与应用研究进展

张小丽, 王雷, 李冬, 邹炳锁, 钟海政

引用本文:

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 Xiao-li, WANG Lei, LI Dong, et al. PbSe Based Core/Shell Quantum Dots: from Colloidal Synthesis to Optoelectronic Application[J]. *Chinese Journal of Luminescence*, 2020, 41(6): 631–645.

在线阅读 View online: https://doi.org/10.3788/fgxb20204106.0631

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

ZnSe:Cu/CdS核壳量子点的合成及光学性能研究

Synthesis and Photoluminescent Properties of ZnSe: Cu/CdS Core/Shell Quantum Dots 发光学报. 2013, 34(6): 686-691 https://doi.org/10.3788/fgxb20133406.0686

壳层相关的 CdSe 核/壳量子点发光的热稳定性

Shell-dependent Thermal Stability of CdSe Core/shell Quantum Dot Photoluminescence 发光学报. 2014(9): 1051-1057 https://doi.org/10.3788/fgxb20143509.1051

HgTe/CdS/ZnS多壳层量子点的制备与表征

Synthesis and Characterization of HgTe/CdS/ZnS Multi-shell Quantum Dots 发光学报. 2015(3): 272-278 https://doi.org/10.3788/fgxb20153603.0272

PbSe量子点调控的聚合物太阳能电池性能

Improving Performance of Polymer Solar Cells by Regulating PbSe Quantum Dots 发光学报. 2019, 40(10): 1267–1273 https://doi.org/10.3788/fgxb20194010.1267

CdSe/CdS核壳量子点复合材料合成及其在白光发光二极管中的应用

Synthesis of CdSe/CdS Core/Shell Quantum Dots Luminescent Microspheres and Their Application for WLEDs 发光学报. 2017, 38(8): 1003–1009 https://doi.org/10.3788/fgxb20173808.1003

文章编号:1000-7032(2020)06-0631-15

硒化铅核壳量子点的合成与应用研究进展

张小丽¹,王 雷¹,李 冬^{2*},邹炳锁¹,钟海政^{1*} (1. 北京理工大学材料学院工信部低维量子结构与器件重点实验室,北京 100081; 2. 邯郸学院化学化工与材料学院,河北邯郸 056005)

摘要: 硒化铅(PbSe)量子点具有宽红外光谱调控范围、高荧光量子产率和可溶液加工等特点,成为一类重要的红外材料体系。与广泛研究的 PbS 量子点相比,PbSe 量子点在空气中容易氧化,从而严重破坏其光电特性,制约了其应用的发展。壳层的包覆是有效提升 PbSe 量子点光学特性和化学稳定性的策略之一,是推动 PbSe 量子点应用发展的材料研究方向。本文综述了 PbSe 核壳量子点的合成及其在光电探测、太阳能电池、激光器和光催化等领域的应用研究进展,希望能够为国内研究者开展相关研究提供参考。

关 键 词: 硒化铅; 量子点; 核壳结构; 红外; 光电 中图分类号: TP394.1; TH691.9 **文献标识码:** A **DOI**: 10.3788/fgxb20204106.0631

PbSe Based Core/Shell Quantum Dots: from Colloidal Synthesis to Optoelectronic Application

ZHANG Xiao-li¹, WANG Lei¹, LI Dong^{2*}, ZOU Bing-suo¹, ZHONG Hai-zheng^{1*}

 MIIT Key Laboratory for Low-dimensional Quantum Structure and Devices, School of Materials Science & Engineering, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China;

College of Chemical Engineering and Materials, Handan University, Handan 056005, China)
 * Corresponding Authors, E-mail: lidong831108@163.com; hzzhong@bit.edu.cn

Abstract: PbSe quantum dots have attracted a great number of attentions due to their tunable bandgap in a wide range, high photoluminescence quantum yields and low-cost solution process, thus enabling them the potential as key functional materials in infrared region. However, PbSe quantum dots are sensitive to air, resulting in the decrease or even destroy of their optical properties. Overcoating of PbSe quantum dots by a suitable shell, yielding PbSe-based core/shell quantum dots, have been successfully demonstrated to be an effective strategy to improve the chemical stability and optical properties. In this mini-review paper, we summarized the progress of colloidal synthesis methods of PbSe-based core/shell quantum dots and their optoelectronic applications in photodetectors, solar cells, lasers and photocatalysis. We hope the review can attract the attention from both of the industrial and academic researchers.

Key words: PbSe; quantum dots; core/shell; infrared; optoelectronics

基金项目:中国博士后科学基金(2019M650507);国家自然科学基金(61705009)资助项目

Supported by China Postdoctoral Science Foundation (2019M650507); National Natural Science Foundation of China (61705009)

收稿日期: 2020-04-08: 修订日期: 2020-04-24

1引言

随着信息社会的日益发展,红外半导体材料 在生产、生活和军事等领域都展现出了极其重要 的应用价值。比如,近红外(0.7~1.5 µm)至短 波红外波段(1.5~2.5 µm),它们在生物荧光成 像、光通讯、安防监控等方面拥有巨大的应用潜 力;中波(3~5 µm)至长波红外波段(8~12 µm), 它们在气体检测、高温探测、热成像以及环境中危 险物探测等领域具有非常广泛的应用前景^[16]。 然而,受限于红外半导体材料的发展,它们在红外 波段的调控范围通常较窄,从而制约了其在整个 红外波段的应用。因此,研发覆盖红外波段广且 低成本溶液工艺制备的半导体材料成为科研工作 者亟待解决的难题。

红外胶体半导体量子点由于具有在红外波段 光谱可调、半峰宽窄和可溶液加工等特点受到广 泛关注。近年来,人们开发了不同种类的红外胶 体半导体量子点^[7-22],如图1和表1所示。相比 于其他红外量子点,汞(Hg)基和铅(Pb)基胶体 量子点展现了更宽的光谱调控范围(即在近红外 至中红外波段连续可调)。值得注意的是,与Hg (1.5~4 mg/kg)相比,Pb 的风险管制值(400~ 1000 mg/kg)更高^[23],在工业生产使用中更容易





图1 红外胶体半导体量子点(禁带宽度 <1 eV)的光谱 调控范围

Fig. 1 Tunable spectral windows of different infrared semiconductor quantum dots(bulk bandgap < 1 eV)

满足国家标准对人体健康和环保的要求,因此 Pb 基胶体量子点在军用和民用领域都有应用的潜 力。在众多红外量子点材料中,硒化铅(PbSe)量 子点尤为重要。PbSe 量子点具有直接的能带结 构,其禁带宽度为 0.28 eV,激子波尔半径为 46 nm,介电常数为 23,属于典型的岩盐矿晶体结构 (晶格常数 0.612 nm)^[9-10]。相比于硫化铅(PbS) 和碲化铅(PbTe)量子点,PbSe 量子点不仅具有更 窄的禁带宽度(0.28 eV)和更宽的光谱调控范围 (覆盖 1 200 ~ 4 000 nm)^[9-10,24-25],而且还具有较 大的激子波尔半径(46 nm),能够产生更显著的量

种类	禁带宽度/eV	吸收峰/nm	发射峰/nm	半峰宽/nm	尺寸/nm	参考文献
Ge	0.67	_	980 ~1 140	250 ~ 425	2.3~11.3	[7]
PbS	0.41	850 ~1 800	1 000 ~1 700	200	2.5~7.2	[8]
PbSe	0.28	1 100 ~4 000	1 200 ~4 100	50 ~ 100	2~18.6	[9-10]
PbTe	0.31	1 009 ~2 054	1 100 ~2 150	150	2.6~8.3	[11]
HgSe	0	4 200 ~9 000	-	_	5~16	[12]
HgTe	-0.15	1 500 ~ 5 000	1 700 ~5 200	200 ~ 300	3~14.5	[13-14]
Ag_2S	0.92	600 ~650	690 ~1 227	80 ~ 100	1.5~4.6	[15]
Ag_2Se	0.15	770 ~1 070	1 080 ~1 330	200	3.1~3.9	[16]
$Ag_2 Te$	0.064	760 ~ 820	985 ~1 068	100 ~ 200	3.8~4.7	[17]
InAs	0.36	780 ~1 500	970 ~2 000	150 ~ 200	2.0~7.0	[18]
InSb	0.16	1 200 ~1 700	1 300 ~1 850	150 ~ 200	3.3~6.5	[19]
$\operatorname{Cd}_3\operatorname{As}_2$	-0.19	530 ~1 650	708 ~2 000	100 ~150	2.2~4.5	[20]
Cd_3P_2	0.55	610 ~1 100	650 ~1 200	100 ~ 200	3.5~4.5	[21]
SnTe	0.18	2 270 ~ 3 400	-	_	6.5~12.5	[22]

表1 红外胶体半导体量子点(禁带宽度 <1 eV)

子限域效应,从而导致其光电性质更容易被外界 环境调控,且量子点间耦合增强,有助于提高载流 子迁移率^[26]。例如,在光通讯波段1300~1550 nm之间,PbSe量子点拥有在所有红外半导体材 料中最高的荧光量子产率(接近90%),已经成为 一类备受关注的材料体系^[27]。除此之外,PbSe 量子点还存在显著的多激子效应和高的载流子迁 移率^[26,28],在红外光电探测和太阳能电池中具有 应用潜力。因此,PbSe量子点已成为学术界和工 业界重点关注的红外量子点材料体系之一。

遗憾的是,PbSe 量子点对空气极其敏感。研 究表明,在空气中 PbSe 量子点会在短时间内经历 氧化和碰撞诱导解离过程,从而导致其光学活性 恶化,制约了 PbSe 量子点的应用^[29-30]。因此,有 效地钝化 PbSe 量子点是解决以上问题的关键。 目前,钝化 PbSe 量子点的主要手段有壳层包覆法 和卤素离子钝化法。近年来,美国国家可再生能 源实验室的 Beard 教授、华中科技大学的张建兵 教授和韩国机械与材料研究所的 Jeong 教授等课 题组^[31-34],利用卤素离子对 PbSe 量子点表面进 行钝化处理,获得了在空气中具有良好稳定性的 PbSe 量子点。这种方法一般是在器件制备过程 中完成,对工艺要求比较高。相比而言,壳层包覆 法从材料本身提高 PbSe 量子点的稳定性和加工 性,可简化工艺条件并提高器件的成功率和性能。 在壳层的保护下,不仅 PbSe 量子点的发光效率大 幅提升[35-36],而且其胶体和化学稳定性也有显著 提高^[30,3740]。因此,PbSe核壳量子点被看作推动 器件应用的材料设计思路。本文综述了 PbSe 核 壳量子点的合成与应用的研究进展,重点介绍了 PbSe 核壳量子点的种类和合成方法,简述了其在 光电探测、太阳能电池、激光器和光催化领域的应 用进展,希望能够对从事本领域研究的学者和研 究生有所借鉴。

2 PbSe 核壳量子点的种类

选择合适的壳层材料是提高核层量子点化学 稳定性和光电性质的关键。核层和壳层材料的晶 体结构和晶格匹配度是非常重要的。如果核和壳 层晶格不匹配,壳层生长所产生的应力会导致界 面和壳层缺陷。这些缺陷不仅会产生新的缺陷态 导致荧光量子效率降低,而且还会影响量子点的 化学稳定性。 目前,PbSe 核壳量子点主要包括 PbSe/CdSe、 PbSe/PbS、PbSe/PbSe_xS_{1-x}、PbSe/SnSe 和 PbSe/SnS 核壳量子点^[41-46]。这主要是因为:(1)PbSe 量子 点(岩盐矿结构晶格常数 0.612 nm)与 CdSe(闪 锌矿结构晶格常数 0.608 nm)、PbS(岩盐矿结构 晶格常数 0.594 nm)、PbSe_xS_{1-x}(岩盐矿结构晶格 常数接近 0.612 nm)、SnSe(岩盐矿结构晶格常数 0.599 nm)或 SnS(岩盐矿结构晶格常数 0.600 nm)的晶格常数非常接近,导致它们之间晶格错 配率非常低,分别为 <1%、3%、1%、1.1%和0.87%, 从而使其具有较少的缺陷存在。(2)CdSe、 PbSe_xS_{1-x}、PbS、SnSe 或 SnS 比 PbSe 具有更强的 抗氧化能力,能提高其稳定性。

这 5 种 PbSe 核壳量子点分别具有 II 型核壳 结构(PbSe/CdSe、PbSe/PbS 和 PbSe/PbSe_xS_{1-x}核 壳量子点)或 I 型核壳结构(PbSe/SnSe 和 PbSe/ SnS 核壳量子点)。就 II 型 PbSe/CdSe 核壳量子 点而言,PbSe 核的价带和导带带边分别高于或低 于 CdSe 壳,从而使得 PbSe 核的电子被离域到 CdSe 壳层中,而空穴被限域到 PbSe 核中(图 2(a))。相反地,在 II 型 PbSe/PbS 或 PbSe/Pb-Se_xS_{1-x}核壳量子点中,PbSe 核的价带和导带带边 分别低于或高于 PbS 或 PbSe_xS_{1-x}壳,从而使得 PbSe 核的空穴被离域到 PbSe 或 PbSe_xS_{1-x}壳层中, 而电子被限域到 PbSe 核中(图2(b))。令人感兴 趣的是,这些 II 型核壳量子点能够通过改变壳层 的厚度实现吸收光谱和发射光谱宽范围的波长调





Fig. 2 Schematic illustration of the energy band diagrams with possible electron(blue line) and hole(red line) wave functions for PbSe/CdSe core/shell quantum dots(a), PbSe/PbS or PbSe/PbSe_xS_{1-x} core/shell quantum dots(b) and PbSe/SnSe or PbSe/SnS core/shell quantum dots(c).

控^[42-44]。不同于Ⅱ型核壳量子点,PbSe/SnSe和PbSe/SnS核壳量子点具有Ⅰ型核壳结构。这是因为SnSe或SnS壳的价带和导带带边位置均高于PbSe核,同时壳层带隙也大于核层的带隙,从而使得电子和空穴都被限域在核中(图2(c))。这些Ⅰ型核壳量子点在提高PbSe核层化学稳定性和荧光量子产率的同时,能够保持其吸收光谱和荧光光谱不变或轻微的移动^[45-46]。

近年来,科研工作者对 PbSe 核壳量子点的发 光效率和化学稳定性进行了系统的研究。2015 年,Lifshitz 教授课题组^[35]发现与裸 PbSe 量子点 荧光量子产率(30%~40%)和荧光寿命(7 µs)相比, 在 CdSe 壳层包覆后 PbSe/CdSe 核壳量子点的荧 光量子产率(60%)和荧光寿命(19 μs)明显提 高。除了对 PbSe 核壳量子点发光效率的研究, 王 一丁教授课题组^[47]研究了 PbSe 量子点和 PbSe/ CdSe 核壳量子点在室温环境下的稳定性。研究 发现,PbSe 量子点由于经历了快速的表面氧化和 碰撞诱导解离过程,导致其在一天内荧光强度几 乎完全消失。相比于 PbSe 量子点, PbSe/CdSe 核 壳量子点在一个月后荧光强度几乎保持不变。此 外,Shan 等^[45]对 PbSe 量子点、PbSe/SnSe 核壳量 子点和 PbSe/SnS 核壳量子点的光稳定性进行了 研究。研究发现,在450 W的氙灯照射下,PbSe 量子点荧光强度可在 15 s 内几乎完全消失。而 在 SnSe 或 SnS 壳层保护后, I 型 PbSe/SnSe 或 PbSe/SnS 核壳量子点的荧光强度在数分钟后仍 然保持在80%以上。

除了对整体 PbSe 核壳量子点光学性质的研究, Hanson 等利用两步法合成了厚壳层的 PbSe/CdSe 量子点,并对其单个量子点的"闪烁" 行为进行了研究^[39]。研究发现该单个量子点"亮态"的时间大于 70%,揭示了厚壳层的 PbSe/CdSe/CdSe 量子点对"闪烁"行为具有较强的抑制效果,这对合成非闪烁 PbSe 核壳量子点具有重要的指导意义。综上所述,相比于裸 PbSe 量子 点,这些 PbSe 核壳量子点不仅显著提高了发光效 率(即增加了荧光量子产率),而且还改善了化学 稳定性(即抑制了闪烁行为和氧化现象)。

3 PbSe 核壳量子点的合成

3.1 PbSe 量子点的合成

PbSe 量子点的合成主要是借鉴经典Ⅱ-Ⅵ族

CdSe 量子点发展起来的,目前其在器件研究中主要使用的是热注入法和阳离子交换法。

"热注入法"是有机相中制备胶体半导体量 子点最常用的方法之一。通常是将非金属前驱体 快速注入到金属前驱体的高温溶液中使其快速反 应形成胶体量子点。该方法遵循快速成核、慢速 生长的原理将成核和生长这两个过程分离,从而 可获得尺寸分布均匀的胶体量子点。1993年,美 国麻省理工学院 Bawendi 课题组^[48]首次利用热 注入法,在有机相中制备出了单分散的 CdSe 量子 点。随后,该方法逐渐用于其他体系胶体量子点 的合成。

直至 2001 年,宾夕法尼亚大学的 Murray 等^[49] 首次利用热注入法,制备出了 PbSe 胶体量子点。 他们将硒粉-三辛基膦(TOP-Se)溶液注入到油酸 铅的二苯醚溶液中,反应得到了单分散的、尺寸可 调的 PbSe 量子点。通过调控注入/生长温度(180~ 210 ℃/110~130 ℃)和反应时间(1~10 mins), 该量子点的尺寸可从 3.5 nm 调控到 8.5 nm,能 级可从1.03 eV(1 200 nm)调控至0.53 eV(2 480 nm)。在此基础上,Yu 等^[27] 对该方法进行了改 进,选用非极性溶剂十八烯(ODE)代替二苯醚作 为溶剂,合成出到目前为止最高荧光量子产率的 PbSe 胶体量子点(89%),这为其在红外发光二极 管领域的应用提供了可能。近年来,众多国际著 名研究小组利用该方法还制备出了不同尺寸和形 状的 PbSe 量子点。以色列理工学院的 Lifshitz 等^[9]通过降低注入/生长温度(100 ℃/70 ℃)制 备出了小尺寸(直径 2~3 nm)的 PbSe 量子点。 由于尺寸减小,量子点能级被调控到 1.32 eV (940 nm)。洛斯阿拉莫斯国家实验室的 Hollingsworth 等^[10]利用两步热注入法制备出大尺寸的 PbSe 量子点,进一步将量子点的红外光谱范围拓 展至中红外波段。研究发现,随着量子点的尺寸 在 8.3~18.6 nm 范围内改变,能级可从 0.6 eV (2066 nm)调控到 0.3 eV(4 100 nm)。综上所 述,这些不同尺寸的 PbSe 量子点可将光谱从近红 外区(940 nm)拓展至中红外区(4 100 nm),这为 其在该波段的相关应用奠定了坚实的基础。除了 对不同尺寸的 PbSe 量子点的研究,人们还利用热 注入法制备出了 PbSe 纳米线、PbSe 纳米棒、PbSe 纳米环和 PbSe 纳米立方体等不同形貌的纳米 晶^[50-52]。PbSe 纳米晶丰富的形貌可满足对纳米 晶形貌有强烈要求的应用领域的需求。

阳离子交换法是指通过对量子点中阳离子的 替换,实现由一种量子点向另一种量子点进行化 学转移的方法。该方法的显著优势是反应条件温 和,无需高温,反应时间短,并且量子点的尺寸和 形貌在反应前后保持不变。2004年,美国加州大 学伯克利分校的 Alivisatos 教授课题组^[53]首次利 用阳离子交换法在室温下实现了 CdSe 量子点向 Ag₂Se 量子点的转换,自此为微纳米材料的合成 打开了一扇新的大门。2014年,张建兵等^[34]以 CdSe 量子点为模板,利用阳离子交换法将 Pb²⁺完 全交换了 CdSe 量子点中的 Cd²⁺,获得了高质量 的 PbSe 量子点。值得注意的是,将该量子点运用 到太阳能电池中,获得了高达 6% 的能量转化效 率。随后,德国德累斯顿工业大学的 Lesnyak 教授^[54]以不同单分子层厚度(3~6 层)的 CdSe 纳米盘作为模板,利用阳离子交换制备了不同单分子层厚度(3~6 层)的 PbSe 纳米盘。通过上述研究者的系统研究,目前离子交换方法制备的 PbSe 量子点的质量(分散度)已经超过传统的热注入方法^[55],为器件研究提供了新的材料合成路线。

3.2 PbSe 核壳量子点的合成

目前,PbSe/CdSe、PbSe/PbS、PbSe/PbSe_xS_{1-x}、 PbSe/SnSe和PbSe/SnS核壳量子点的主要合成 方法是阳离子交换法和交替离子层吸附生长法 (SILAR法)。这两种方法可以单独使用,也可以 选择性地联合使用(如表2所示)。

表 2 PbSe 核壳量子点的合成方法 Tab. 2 Synthetic methods of PbSe based core/shell quantum dots

材料	壳层	売层	溶剂	反应温度/	吸收峰/	发射峰/	荧光量子产率 。	合出古社	参考
	阳离子	阴离子		\Im	nm	nm	(最大)/%	百风刀伝	文献
PbSe/ CdSe	油酸镉	-	十八烯	60 ~ 100	-	1 240 ~ 2 755	81	阳离子 交换法	[38]
PbSe∕ CdSe	油酸镉	_	十六烯	80 ~ 120	1 000 ~1 180	1 127 ~1 240	>60	阳离子 交换法	[35]
PbSe/ CdSe 点棒	油酸镉	-	十八烯	100 ~200	-	1 380 ~1 938	3	阳离子 交换法	[56]
PbSe∕ CdSe	油胺镉	ODE-Se	十八烯	120	1 476 ~1 510	1 493 ~1 530	70	SILAR	[47,57]
PbSe/ CdSe/ZnSe	异辛酸锌	ODE-Se	十八烯	180	1 539	1 558	-	SILAR	[58]
PbSe/PbS	油酸铅	TOP-S	十八烯	140	1 280 ~1 530	1 425 ~1 590	55	SILAR	[59]
小尺寸 PbSe/PbS	油酸铅	TMS_2S	十六烯	120	840 ~1 210	880 ~1 240	60	SILAR	[60]
PbSe∕ SnSe	油酸锡	TOP-Se	十八烯	180	-	1 550	2.9	SILAR	[45]
PbSe/ SnS	油酸锡	TOP-S	十八烯	180	-	1 480	1.0	SILAR	[45-46]
PbSe/ PbSe _x S _{1-x}	油酸铅	TOP-S, TOP-Se	二苯醚	100 ~130	1 480 ~1 750	1 510 ~1 780	60	SILAR	[61]
PbSe/ PbS 纳米线	油酸铅	ODE-S	二苯醚	180	-	-	-	SILAR	[62]
PbSe/	油酸镉	-	十八烯	90	-	$1\ 050 \sim 1\ 430$	18	阳离子交换法	₹ [39]
CdSe/CdSe	油酸镉	TOPSe	十八烯	240				SILAR	
PbSe/	油酸镉		十八烯	$60 \sim 100$	-	1 240	48	阳离子交换法	£ [38]
CdSe/ZnS	二乙基锌	六甲基二硅硫烷	三苯醚	140				SILAR	
PbSe/	油酸镉	-	十八烯	100	-	1 250 ~1 310	22	阳离子交换法	€ [63]
CdSe/CdS	油酸镉	TOPS	十八烯	$170 \sim 240$				SILAB	

3.2.1 阳离子交换法

阳离子交换法不仅可以对量子点实现完全的 离子交换,而且还可以实现对量子点的部分离子 交换(如图3所示)。近年来,意大利帝国理工学 院的 Manna 教授、美国佐治亚理工大学的夏幼南 教授和北京理工大学的张加涛教授等著名研究小 组利用阳离子交换法对量子点进行部分离子交 换,开发了多种类型的核壳量子点^[64-66]。





2008年,美国洛斯阿拉莫斯国家实验室的 Hollingsworth 教授课题组^[38]首次利用 PbSe 量子 点为模板,通过阳离子交换法制备了 PbSe/CdSe 核壳量子点。他们将 PbSe 量子点的甲苯溶液和 油酸镉的十八烯溶液混合,在60~100℃温度下 通过控制离子交换反应时间,制备出了不同壳层 厚度(即壳层厚度 0.7~1.4 nm)的 PbSe/CdSe 核 壳量子点。随后,Lifshitz、ZegerHens、Vanmaekelbergh、van Veggel 等课题组对 PbSe/CdSe 量子点 的光电性质进行了深入研究[35-37,67-68]。此外,荷 兰乌德勒支大学的 Casavola 教授等^[56]利用 PbSe 纳米棒为模板,通过在100~200℃内连续4次升 温和4次补加镉前体.确保了离子交换反应体系 拥有合适的反应温度和充足的前体,最后得到了 各向异性的 PbSe/CdSe 点棒纳米晶。该纳米晶具 有独特的点棒结构,可能在偏振探测领域具有应 用潜力。

不同于 PbSe/CdSe 核壳量子点的制备,PbSe/ PbS 核/四臂棒的制备需要经过不同种类阳离子 连续的离子交换过程。2016年,新加坡国立大学 的 Mishra 等^[69]以 CdSe/CdS 核/四臂棒为模板, 在室温下先利用 Cu⁺交换 Cd²⁺制备成 Cu_{2-x}Se/ Cu_{2-x}S 核/四臂棒,然后在 250 ℃条件下利用 Pb²⁺交换 Cu⁺制备成了 PbSe/PbS 核/四臂棒。

3.2.2 SILAR 法

在均匀分散的核量子点中,通过交替引入阴

阳离子前体,使前体在核层表面生长,从而得到壳 层层数精确可控的核壳结构量子点,这种方法即 为SILAR法(如图4所示)。2003年,浙江大学的 彭笑刚教授课题组^[70]首次报道了SILAR法制备 了壳层层数精确可控的CdSe/CdS核壳量子点。 由于该方法在精确控制壳层层数和抑制自成核方 面取得的重大突破,受到了国内外研究者的广泛 关注。





2010年,吉林大学的王一丁课题组^[47,57]在均 匀分散的 PbSe 量子点中,通过交替引入不同浓度 的镉和硒前体,制备出了壳层层数精确可控的 PbSe/CdSe 量子点。其中,最优异壳层层数的 Pb-Se/CdSe 量子点荧光量子产率高达 70%。在此基 础上,该课题组^[58]继续利用 SILAR 法对 PbSe/ CdSe 量子点进行壳层包覆,通过交替引入不同浓 度的锌和硒前体,制备出了多壳层 PbSe/CdSe/ ZnSe 量子点。由于 ZnSe 壳层的引入不仅进一步 提高了量子点的化学稳定性,而且减少了量子点 中铅镉元素的毒性,这为其在生物医学成像领域 的应用提供了可能。除此之外, PbSe/PbS 核壳结 构和 PbSe/PbSe_xS_{1-x}合金化结构量子点的合成也 引起了人们广泛的关注^[59-61,71-75]。2002年, Lifshitz 等^[59] 首次利用 SILAR 法在三正丁基膦 (TBP)作为配体的条件下,通过交替引入不同浓 度的铅和硫前体,制备了壳层层数可控的 PbSe/ PbS 核壳量子点。随后,该课题组^[61]在油酸和三 正辛基膦(TOP)作为配体的条件下,通过交替引 入不同浓度的铅、硒和硫前体,制备了壳层组分可 控的 PbSe/PbSe_{*}S_{1-*}核壳量子点。该量子点展示 了明显高于裸 PbSe 量子点和 PbSe/PbS 核壳量子 点的荧光量子产率。在此基础上,加拿大维多利 亚大学的 van Veggel 教授课题组^[45]对该壳层前 体进行了替换,选用油酸锡代替油酸铅作为壳层 原料,利用 SILAR 法合成了具有高度光稳定性的 PbSe/SnSe 和 PbSe/SnS 核壳量子点。除了核壳量子点的制备,2007年,美国芝加哥大学的 Talapin 教授课题组^[62]以 PbSe 纳米线为模板,利用 SI-LAR 法制备了空气中稳定的 PbSe/PbS 纳米线。 3.2.3 阳离子交换法结合 SILAR 法

虽然人们利用阳离子交换法和 SILAR 法分 别制备了 PbSe 核壳量子点,但是这两种方法仍然 存在一些问题。比如,阳离子交换法存在难以精 确控制壳层厚度的问题,壳层厚度通常小于2 nm。而 SILAR 法的缺点是需要在高温下进行壳 层包覆,容易引起 PbSe 量子点的熟化。为了避免 以上两种方法的缺点并同时发挥两种方法的优 势,吉林大学的王一丁教授、美国洛斯阿拉莫斯国 家实验室的 Klimov 和韩国高级科技研究院的 Lee 教授等课题组^[38-39,63,76]将两种方法相结合,制备 出了多壳层 PbSe 核壳量子点。他们以 PbSe 量子 点为模板,首先通过阳离子交换法制备了薄壳层 的 PbSe/CdSe 核壳量子点。该步骤不仅实现了对 PbSe 量子点在空气中易氧化行为的保护,而且有 效地防止了 PbSe 量子点的熟化。在此基础上,进 一步通过 SILAR 法制备了多壳层的 PbSe/CdSe/ ZnS^[38]、PbSe/CdSe/CdSe^[39]和 PbSe/CdSe/CdS 核 壳量子点^[63,76]。该步骤能通过精确调控壳层厚 度来优化量子点荧光量子产率。

4 PbSe 核壳量子点的应用

4.1 太阳能电池

PbSe 量子点的宽光谱吸收范围、多激子效应 和高载流子迁移率特性,使其在太阳能电池应用 中备受关注。近年来,美国国家可再生能源实验 室 Beard、华中科技大学的张建兵教授、美国加州 大学伯克利分校的 Alivisatos、澳大利亚新南威尔 士大学黄淑娟、宁波大学的徐键等课题组,利用 PbSe 量子点作为光吸收层,通过合理的器件结构 设计构建了 PbSe 量子点太阳能电池,并取得一系 列重要的研究成果^[34,7783]。然而,由于 PbSe 量子 点在空气中被氧化后存在大量的缺陷,从而降低 了对应的太阳能电池的开路电压和填充因子,阻 碍了其光电转化效率的进一步提高。而且,还会 导致这些器件的性能在短时间内快速衰减,从而 使得器件的稳定性变差。2013 年,以色列希伯来 大学的 Etgar 等^[84]利用 SILAR 法制备了在空气中

稳定的 PbSe/PbS 核壳量子点,并系统地对比了基 于 PbSe 量子点和 PbSe/PbS 核壳量子点的太阳能 电池的性能和稳定性。他们将 PbSe 量子点和 PbSe/PbS 核壳量子点分别作为光吸收层,采用 FTO/TiO,/量子点/Au的器件结构构建了量子点 太阳能电池(图 5(a))。研究发现, PbSe/PbS 核 壳量子点太阳能电池的开路电压(0.475 V)、填 充因子(0.429)和光电转化效率(4%),较裸 PbSe 量子点太阳能电池有显著提高(图5(b)所示)。 更重要的是,相比于 PbSe 量子点,在 PbS 壳层保 护后的 PbSe/PbS 核壳量子点具有更优异的器件 稳定性。随后,韩国机械与材料研究所的 Choi 等^[85]研究了不同 PbS 壳层厚度(0.5~1.3 nm)对 PbSe/PbS核壳量子点太阳能电池性能的影响。 研究发现,在最优的 PbS 壳层厚度(0.9 nm)下, 该器件的开路电压为 0.46 V. 短路电流为 11.8 mA·cm⁻²,填充因子则为0.49,光电转换效率可 达到6.5%,显示了该材料在太阳能电池领域未 来巨大的潜力。除了对 PbSe/PbS 核壳量子点太 阳能的研究,2015年,吉林大学的张铁强课题组^[86] 利用 SILAR 法制备了在空气中稳定的 PbSe/CdSe



图 5 PbSe/PbS 异质结构太阳能电池结构示意图(a)和 *I-V*曲线(b)^[84]

Fig. 5 (a)Scheme of the heterojunction solar cell using Pb-Se quantum dots or PbSe/PbS quantum dots. (b) Comparison of the *I-V* characteristics for the solid state PbSe and PbSe/PbS quantum dot device^[84]. 核壳量子点,并将其构造成 ITO/NiO/量子点/ ZnO/Ag 器件结构的太阳能电池。研究发现,该器件的开路电压为 0.36 V,短路电流为 25.2 mA · cm⁻²,光电转换效率可达到 3.929%。同年,该课题组^[87]在此基础上,利用高透光率、低成本的石墨烯电极取代了传统的 ITO 电极,构建了石墨烯/ PEDOT: PSS/量子点/ZnO/Al 器件结构的太阳能电池。该器件不仅减少了生产成本,而且展示了高的稳定性和光电转换效率(>3.6%),为未来太阳能电池的工业化生产提供了可能。

4.2 光电探测器

响应性和外量子效率(EQE)是光电探测器 最重要的性能指标。响应性和 EQE 值越高,光电 探测器的性能就越好。近年来,美国佛罗里达大 学的 Franky So 教授、伊朗 ASEPE 公司的 Rostami、美国阿克伦大学的 Xiong Gang、北京理工大学的杨盛谊教授、天津大学 Zhang 教授等在 PbSe 量子点红外探测器的研究方面取得了一系列重要的研究进展^[88-93]。由于 PbSe 量子点在空气中非常容易氧化,这使得量子点表面具有较多的缺陷,导致探测器暗电流增大,从而使得探测器的响应性和 EQE 值偏低。为了提高探测器响应性和 EQE 值,新加坡国立大学的 Mishra 等^[69]利用阳离子交换法制备出了在空气中稳定的 PbSe/PbS 核/四臂棒,然后将其与 Au 接触构建了肖特基型近红外光探测器(图 6(a)),并系统对比了在不同光照条件下该探测器的性能。研究发现,在 808 nm 光源激发下,该探测器表现出最优异的响应性能(图 6(b)、(c)):响应性高达 11.9 A/W, EQE 值最大可达 1824%。



图 6 PbSe/PbS 核/四臂棒近红外探测器结构示意图(a)、在不同光源照射下的开关行为(b)和响应性(c)^{69]}。

Fig. 6 (a) Schematic of the tetrapod-based IR photodetector based on a lateral electrode configuration. (b) Temporal response of the photodetector at different light excitations. (c) Responsivity of the PbSe/PbS tetrapod-based photodetector as a function of the different excitation source^[69].

4.3 激光器

光纤激光器具有光束质量好、可靠性高、转换 效率高、制作成本低、易维护,体积小等优点,在光 通信、工业制造等领域具有巨大的应用前景。现 有的红外波段光纤激光器以稀土掺杂光纤激光器 为主,其发光波长难以调控,而 PbSe 量子点通过 尺寸调控,其发光波长可实现在近红外通讯波段 调控,这使得 PbSe 量子点光纤激光器的发射波长 可调,容易实现多个波长的激射^[94-95]。目前, Pb-Se 量子点作为增益介质广泛应用于红外通讯波 段光纤激光器中。

2006年,浙江工业大学的程成等^[94]提出将 PbSe 量子点作为激光增益介质应用于光纤激光 器的方案。作者数值模拟了掺 PbSe 量子点光纤 激光器的激光功率及饱和长度,给出了不同输出 镜反射率对激光功率的影响。模拟结果表明,掺 PbSe 量子点光纤激光器具有高的输出激光功率 和较短的饱和长度。随后,该课题组^[95]构建了环 形腔 PbSe 量子点单模光纤激光器。在激光器中, 作者使用 PbSe 量子点作为激光增益介质,使用全 光纤环形腔作为谐振腔,首次实现了稳定连续的 1 550 nm 的激光发射。

不同于裸 PbSe 量子点,磁场可以有效地调控 PbSe 核壳量子点的光学增益特性。2016年, Saravanamoorthy 等^[96]使用有效质量近似方法,理 论研究了 PbSe/CdSe 核壳量子点在不同磁场作用 下的电子特性和光学增益特性。研究发现,随着 施加磁场的增强,核壳量子点的增益系数逐渐增 大,并且激光发射波长会发生移动。通过合理控 制施加磁场的强度,激光发射波长可以在通信波 段 1.3~1.5 μm 之间进行调控。

另外,PbSe核壳量子点在红外波段具有大的 吸收系数,其作为饱和吸收体可将低强度的光吸 收在被动调 Q 激光器中,实现激光器性能的提 升。Lifshitz等^[97-98]将 PbSe量子点或 PbSe/PbS 核壳量子点分别混和在 PMMA 聚合物膜中作为 可饱和吸收体,集成在 Er:玻璃激光谐振腔中构 建了近红外被动调 Q 激光器,并系统地对比了这 两种材料的激光性能。研究发现,PbSe/PbS 核壳 量子点展示了比 PbSe量子点更优异的可饱和吸 收性质(即更大的吸收横截面积和更短弛豫时 间)。在1540 nm 的激光器照射下,PbSe/PbS 量 子点可饱和吸收体使得激光器最大输出功率为 3.5 mJ,最小脉冲宽度为40 ns,较裸 PbSe 量子点 激光器性能有很大提高。

4.4 光催化降解

有效利用太阳光谱中低能量光子在光催化领 域具有极为重要的意义。目前,在光催化领域,使 用的催化材料主要吸收太阳光谱中紫外和可见光 区的能量。受限于材料设计合成等因素的影响, 占据太阳光谱中40%的近红外区能量在光催化 领域鲜有利用。2012年,Lee 等^[63,99]通过巧妙的 设计制备了具有近红外吸收能力的金修饰的 Pb-Se/CdSe/CdS量子点,并首次研究了其在近红外 光照射下对亚甲基蓝的光催化降解的能力。由于 PbSe/CdSe/CdS量子点为 II 型结构,在近红外光 照射下光生电子遵循能量最低原理逐步转移至 Au上,Au不仅成为电子储存单元,而且也成为还 原降解亚甲基蓝的活性位点。研究发现,在 785 nm 近红外光源照射下,该量子点在4h内可实现 对亚甲基蓝 60%的降解。

5 结 论

本文综述了 PbSe 核壳量子点的种类、合成方 法及其在太阳能电池、光电探测器、激光器和光催 化领域的应用。虽然 PbSe 核壳量子点在合成和 应用领域已经有了一些突破性的进展,但是仍存 在着一些重要的科学和技术问题亟待解决。

(1)与 PbS 相比, PbSe 可以覆盖更加宽的红 外光谱范围,目前研究报道中 PbSe 核壳量子点的 光谱范围主要集中在近红外至短波红外波段,中 波红外波段的 PbSe 核壳量子点的研究和应用报 道还比较少。

(2)对于构建红外光电器件来说,低成本、大 规模地制备高质量 PbSe 核壳量子点是至关重要 的。然而,在现有的合成技术下制备克级乃至千 克级别的高质量 PbSe 核壳量子点仍然是巨大的 挑战。

(3) PbSe 量子点的器件应用主要集中在太阳 能电池和光电探测器中,基于 PbSe 量子点的红外 发光二极管应用研究还相对较少。由于 PbSe 核 壳量子点在光通讯波段具有很高的荧光量子产 率,未来有望为红外光源的研究提供机遇。此外, 最近有课题组报道了基于 PbSe 量子点的红外发 光二极管的气体(例如,甲烷气体、乙炔气体或氮 气)检测应用^[100-102],也是未来发展值得关注的方 向之一。

总之,制备低成本、大规模和高质量的 PbSe 核壳量子点将对其在红外波段的科学研究产生深 远影响。

参考文献:

[1] 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.

- [2] ACKERMAN M M, TANG X, GUYOT-SIONNEST P. Fast and sensitive colloidal quantum dot mid-wave infrared photodetectors [J]. ACS Nano, 2018, 12(7):7264-7271.
- [3] SARGENT E H. Solar cells, photodetectors, and optical sources from infrared colloidal quantum dots [J]. Adv. Mater., 2008, 20(20): 3958-3964.
- [4]严金华,徐帅锋,沈旭辉,等. 基于 PbSe 量子点的全光纤光功率密度和温度传感器 [J]. 激光与光电子学进展, 2018,55(10):100602-1-4.

YAN J H, XU S F, SHEN X H, et al. All fiber-optic sensor measuring optical power density and temperature based on PbSe quantum dots [J]. Laser Optoelectron. Prog., 2018,55(10):100602-1-4. (in Chinese)

- [5] LI M, LUO J T, FU C, et al. PbSe quantum dots-based chemiresistors for room-temperature NO₂ detection [J]. Sens. Actuators B: Chem., 2018,256:1045-1056.
- [6] HEMATI T, ZHANG X T, WENG B B. Towards a low-cost on-chip mid-IR gas sensing solution: chemical synthesis of leadsalt photonic materials [C]. Proceedings of SPIE Smart Photonic and Optoelectronic Integrated Circuits XXII, San Francisco, California, United States, 2020:1128418.
- [7] RUDDY D A, JOHNSON J C, SMITH E R, et al. . Size and bandgap control in the solution-phase synthesis of near-infrared-emitting germanium nanocrystals [J]. ACS Nano, 2010,4(12):7459-7466.
- [8] HENDRICKS M P, CAMPOS M P, CLEVELAND G T, et al. A tunable library of substituted thiourea precursors to metal sulfide nanocrystals [J]. Science, 2015,348(6240):1226-1230.
- [9] YANOVER D, ČAPEK R K, RUBIN-BRUSILOVSKI A, et al. Small-sized PbSe/PbS core/shell colloidal quantum dots [J]. Chem. Mater., 2012,24(22):4417-4423.
- [10] PIETRYGA J M, SCHALLER R D, WERDER D, et al. Pushing the band gap envelope: mid-infrared emitting colloidal PbSe quantum dots [J]. J. Am. Chem. Soc., 2004,126(38):11752-11753.
- [11] MURPHY J E, BEARD M C, NORMAN A G, et al. PbTe colloidal nanocrystals: synthesis, characterization, and multiple exciton generation [J]. J. Am. Chem. Soc., 2006, 128(10): 3241-3247.
- [12] TANG X, WU G F, LAI K W C. Plasmon resonance enhanced colloidal HgSe quantum dot filterless narrowband photodetectors for mid-wave infrared [J]. J. Mater. Chem. C, 2017,5(2):362-369.
- [13] KEULEYAN S, LHUILLIER E, GUYOT-SIONNEST P. Synthesis of colloidal HgTe quantum dots for narrow mid-IR emission and Detection [J]. J. Am. Chem. Soc., 2011,133(41):16422-16424.
- [14] SERGEEV A A, PAVLOV D V, KUCHMIZHAK A A, et al. . Tailoring spontaneous infrared emission of HgTe quantum dots with laser-printed plasmonic arrays [J]. Light Sci. Appl., 2020,9:16-1-10.
- [15] JIANG P, TIAN Z Q, ZHU C N, et al. Emission-tunable near-infrared Ag₂S quantum dots [J]. Chem. Mater., 2012, 24(1):3-5.
- [16] ZHU C N, JIANG P, ZHANG Z L, et al. Ag₂Se quantum dots with tunable emission in the second near-infrared window
 [J]. ACS Appl. Mater. Interfaces, 2013,5(4):1186-1189.
- [17] YANG M, GUI R J, JIN H, et al. Ag₂Te quantum dots with compact surface coatings of multivalent polymers: ambient one-pot aqueous synthesis and the second near-infrared bioimaging [J]. Colloids Surf. B: Biointerfaces, 2015, 126:115-120.
- [18] SRIVASTAVA V, JANKE E M, DIROLL B T, et al. Facile, economic and size-tunable synthesis of metal arsenide nanocrystals [J]. Chem. Mater., 2016,28(18):6797-6802.
- [19] CHANG A Y, LIU W Y, TALAPIN D V, et al. Carrier dynamics in highly quantum-confined, colloidal indium antimonide nanocrystals [J]. ACS Nano, 2014,8(8):8513-8519.
- [20] HARRIS D K, ALLEN P M, HAN H S, et al. Synthesis of cadmium arsenide quantum dots luminescent in the infrared [J]. J. Am. Chem. Soc., 2011,133(13):4676-4679.
- [21] MIAO S D, HICKEY S G, RELLINGHAUS B, et al. Synthesis and characterization of cadmium phosphide quantum dots emitting in the visible red to near-infrared [J]. J. Am. Chem. Soc., 2010,132(16):5613-5615.
- [22] XU Y, AL-SALIM N, HODGKISS J M, et al. . Solution synthesis and optical properties of SnTe nanocrystals [J]. Cryst. Growth Des., 2011, 11(7):2721-2723.
- [23] 中华人民共和国生态环境部,国家市场监督管理总局. GB 15618-2018 土壤环境质量 农用地土壤污染风险管控标 准(试行) [S]. 北京:中国标准出版社, 2018.

Ministry of Ecology and Environment of The People's Republic of China, State Administration for Market Regulation. GB 15618-2018 Soil Environmental Quality Risk Control Standard for Soil Contamination of Agricultural Land [S]. Beijing: China Standard Press, 2018. (in Chinese)

- [24] SHUKLOV I A, RAZUMOV V F. Lead chalcogenide quantum dots for photoelectric devices [J]. Russ. Chem. Rev., 2020,89(3):379-391.
- [25] ABELSON A, QIAN C, SALK T, et al. Collective topo-epitaxy in the self-assembly of a 3D quantum dot superlattice [J]. Nat. Mater., 2020,19(1):49-55.
- [26] SCHALLER R D, KLIMOV V I. High efficiency carrier multiplication in PbSe nanocrystals: implications for solar energy conversion [J]. Phys. Rev. Lett., 2004,92(18):186601-1-4.
- [27] YU W W, FALKNER J C, SHIH B S, et al. Preparation and characterization of monodisperse PbSe semiconductor nanocrystals in a noncoordinating solvent [J]. Chem. Mater., 2004, 16(17):3318-3322.
- [28] ALLAN G, DELERUE C. Role of impact ionization in multiple exciton generation in PbSe nanocrystals [J]. Phys. Rev. B, 2006,73(20):205423.
- [29] 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.
- [30] STOUWDAM J W, SHAN J N, VAN VEGGEL F C J M, et al. Photostability of colloidal PbSe and PbSe/PbS core/shell nanocrystals in solution and in the solid state [J]. J. Phys. Chem. C, 2007,111(3):1086-1092.
- [31] ZHANG J B, GAO J B, MILLER E M, et al. . Diffusion-controlled synthesis of PbS and PbSe quantum dots with *in situ* halide passivation for quantum dot solar cells [J]. ACS Nano, 2014,8(1):614-622.
- [32] 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]. J. Am. Chem. Soc. , 2014, 136(25):8883-8886.
- [33] LIAN L Y, XIA Y, ZHANG C W, et al. . In situ tuning the reactivity of selenium precursor to synthesize wide range size, ultralarge-scale, and ultrastable PbSe quantum dots [J]. Chem. Mater., 2018, 30(3):982-989.
- [34] 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 Lett., 2014,14(10):6010-6015.
- [35] ZAIATS G, SHAPIRO A, YANOVER D, et al. Optical and electronic properties of nonconcentric PbSe/CdSe colloidal quantum dots [J]. J. Phys. Chem. Lett., 2015,6(13):2444-2448.
- [36] ABEL K A, QIAO H J, YOUNG J F, et al. Four-fold enhancement of the activation energy for nonradiative decay of excitons in PbSe/CdSe core/shell versus PbSe colloidal quantum dots [J]. J. Phys. Chem. Lett., 2010,1(15):2334-2338.
- [37] ZAIATS G, YANOVER D, VAXENBURG R, et al. . PbSe/CdSe thin-shell colloidal quantum dots [J]. Z. Phys. Chem., 2015, 229(1-2):3-21.
- [38] 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]. J. Am. Chem. Soc. , 2008, 130(14):4879-4885.
- [39] 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]. J. Am. Chem. Soc., 2017,139(32):11081-11088.
- [40] LIFSHITZ E, BRUMER M, KIGEL A, et al. Air-stable PbSe/PbS and PbSe/PbSe_xS_{1-x} core-shell nanocrystal quantum dots and their applications [J]. J. Phys. Chem. B, 2006,110(50):25356-25365.
- [41] SARAVANAMOORTHY S N, PETER A J, LEE C W. Optical properties of type- I PbSe/CdSe core/shell quantum dot [J]. Phys. B: Condens. Matter, 2015,466-467:101-106.
- [42] GRODZIŃSKA D, PIETRA F, VAN HUIS M A, et al. Thermally induced atomic reconstruction of PbSe/CdSe core/shell quantum dots into PbSe/CdSe bi-hemisphere hetero-nanocrystals [J]. J. Mater. Chem., 2011,21(31):11556-11565.
- [43] GRODZIŃSKA D, EVERS W H, DORLAND R, et al. . Two-fold emission from the S-shell of PbSe/CdSe core/shell quantum dots [J]. Small, 2011,7(24):3493-3501.
- [44] BRUMER M, KIGEL A, AMIRAV L, et al. PbSe/PbS and PbSe/PbSe_xS_{1-x} core/shell nanocrystals [J]. Adv. Funct. Mater., 2005, 15(17):1111-1116.
- [45] SHAN J, VAN VEGGEL F C J M, RAUDSEPP M, et al. Highly photo-stable type- I PbSe/SnSe and PbSe/SnS colloidal core/shell quantum dots [J]. Tech. Briefs, 2006,3:125-128.

- [46] SENTHIL A, REYMATIAS M V, ALAS G J, et al. Synthesis and characterization of near-infrared PbSe/SnS colloidal core-shell quantum dots [C]. Proceedings of SPIE Colloidal Nanoparticles for Biomedical Applications XV, San Francisco, California, United States, 2020;1125508.
- [47] 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 Res. Lett., 2010,5(8):1279-1283.
- [48] MURRAY C B, NORRIS D J, BAWENDI M G. Synthesis and characterization of nearly monodisperse CdE(E = sulfur, selenium, tellurium) semiconductor nanocrystallites [J]. J. Am. Chem. Soc., 1993,115(19):8706-8715.
- [49] MURRAY C B, SUN S H, GASCHLER W, et al. Colloidal synthesis of nanocrystals and nanocrystal superlattices [J]. IBM J. Res. Dev., 2001,45(1):47-56.
- [50] CHO K S, TALAPIN D V, GASCHLER W, et al. Designing PbSe nanowires and nanorings through oriented attachment of nanoparticles [J]. J. Am. Chem. Soc., 2005,127(19):7140-7147.
- [51] KOH W K, BARTNIK A C, WISE F W, et al. Synthesis of monodisperse PbSe nanorods: a case for oriented attachment [J]. J. Am. Chem. Soc., 2010,132(11):3909-3913.
- [52] KOH W K, YOON Y, MURRAY C B. Investigating the phosphine chemistry of Se precursors for the synthesis of PbSe nanorods [J]. Chem. Mater., 2011,23(7):1825-1829.
- [53] SON D H, HUGHES S M, YIN Y D, et al. Cation exchange reactions in ionic nanocrystals [J]. Science, 2004, 306 (5698):1009-1012.
- [54] GALLE T, KHOSHKHOO M S, MARTIN-GARCIA B, et al. Colloidal PbSe nanoplatelets of varied thickness with tunable optical properties [J]. Chem. Mater., 2019,31(10):3803-3811.
- [55] ZHANG C W, XIA Y, ZHANG Z M, et al. Combination of cation exchange and quantized ostwald ripening for controlling size distribution of lead chalcogenide quantum dots [J]. Chem. Mater., 2017,29(8):3615-3622.
- [56] CASAVOLA M, VAN HUIS M A, BALS S, et al. Anisotropic cation exchange in PbSe/CdSe core/shell nanocrystals of different geometry [J]. Chem. Mater., 2012,24(2):294-302.
- [57] ZHANG Y, DAI Q Q, LI X B, et al. Beneficial effect of tributylphosphine to the photoluminescence of PbSe and PbSe/ CdSe nanocrystals [J]. J. Nanopart. Res., 2011,13(9):3721-3729.
- [58] 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.
- [59] SASHCHIUK A, LANGOF L, CHAIM R, et al. Synthesis and characterization of PbSe and PbSe/PbS core-shell colloidal nanocrystals [J]. J. Cryst. Growth, 2002,240(3-4):431-438.
- [60] YANOVER D, VAXENBURG R, TILCHIN J, et al. Significance of small-sized PbSe/PbS core/shell colloidal quantum dots for optoelectronic applications [J]. J. Phys. Chem. C, 2014,118(30):17001-17009.
- [61] KIGEL A, BRUMER M, SASHCHIUK A, et al. PbSe/PbSe_xS_{1-x} core-alloyed shell nanocrystals [J]. Mater. Sci. Eng. C, 2005,25(5-8):604-608.
- [62] TALAPIN D V, YU H, SHEVCHENKO E V, et al. Synthesis of colloidal PbSe/PbS core-shell nanowires and PbS/Au nanowire-nanocrystal heterostructures [J]. J. Phys. Chem. C, 2007,111(38):14049-14054.
- [63] PAK C, WOO J Y, LEE K, et al. Extending the limit of low-energy photocatalysis: dye reduction with PbSe/CdSe/CdS core/shell/shell nanocrystals of varying morphologies under infrared irradiation [J]. J. Phys. Chem. C, 2012,116(48): 25407-25414.
- [64] TU R Y, XIE Y, BERTONI G, et al. Influence of the ion coordination number on cation exchange reactions with copper telluride nanocrystals [J]. J. Am. Chem. Soc., 2016,138(22):7082-7090.
- [65] JEONG U, XIA Y N. Photonic crystals with thermally switchable stop bands fabricated from Se@ Ag₂Se spherical colloids [J]. Angew. Chem. Int. Ed., 2005,44(20):3099-3103.
- [66] ZHANG J T, DI Q M, LIU J, et al. . Heterovalent doping in colloidal semiconductor nanocrystals: cation-exchange-enabled new accesses to tuning dopant luminescence and electronic impurities [J]. J. Phys. Chem. Lett., 2017, 8 (19): 4943-4953.
- [67] DE GEYTER B, HENS Z. The absorption coefficient of PbSe/CdSe core/shell colloidal quantum dots [J]. Appl. Phys. Lett., 2010,97(16):161908-1-3.

- [68] DE GEYTER B, JUSTO Y, MOREELS I, et al.. The different nature of band edge absorption and emission in colloidal Pb-Se/CdSe core/shell quantum dots [J]. ACS Nano, 2011,5(1):58-66.
- [69] MISHRA N, MUKHERJEE B, XING G, et al. Cation exchange synthesis of uniform PbSe/PbS core/shell tetra-pods and their use as near-infrared photodetectors [J]. Nanoscale, 2016,8(29):14203-14212.
- [70] LI J J, WANG Y, GUO W Z, et al. . Large-scale synthesis of nearly monodisperse CdSe/CdS core/shell nanocrystals using air-stable reagents via successive ion layer adsorption and reaction [J]. J. Am. Chem. Soc. , 2003, 125 (41):12567-12575.
- [71] YANOVER D, RUBIN-BRUSILOVSKI A, CAPEK R K, et al. Temperature-dependent recombination processes in smallsized PbSe/PbS core/shell colloidal quantum dots [J]. Mater. Sci., 2014,20(2):141-143.
- [72] GRINBOM G A, SARAF M, SAGUY C, et al. Density of states in a single PbSe/PbS core-shell quantum dot measured by scanning tunneling spectroscopy [J]. Phys. Rev. B, 2010,81(24):245301.
- [73] RUBIN-BRUSILOVSKI A, JANG Y, SHAPIRO A, et al. Influence of interfacial strain on optical properties of PbSe/PbS colloidal quantum dots [J]. Chem. Mater., 2016,28(24):9056-9063.
- [74] MAIKOV G I, KIGEL A, SASHCHIUK A, et al. Emission processes in colloidal PbSe/PbS core-shell quantum dots [J]. IOP Conf. Ser. :Mater. Sci. Eng., 2009,6(1):012027-1-6.
- [75] CUI D H, XU J, PARADEE G, et al. Developing PbSe/PbS core-shell nanocrystals quantum dots toward their potential heterojunction applications [J]. J. Exp. Nanosci., 2007,2(1-2):13-21.
- [76] LEE D C, ROBEL I, PIETRYGA J M, et al. Infrared-active heterostructured nanocrystals with ultralong carrier lifetimes [J]. J. Am. Chem. Soc., 2010,132(29):9960-9962.
- [77] 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(6063):1530-1533.
- [78] 张梁,孙强,朱阳阳,等. PbSe 量子点调控的聚合物太阳能电池性能 [J]. 发光学报, 2019,40(10):1267-1273. ZHANG L, SUN Q, ZHU Y Y, *et al.*. Improving performance of polymer solar cells by regulating PbSe quantum dots [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2019,40(10):1267-1273. (in Chinese)
- [79] 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 CsPbBr₃ perovskite colloidal nanocrystal back layer [J]. Adv. Energy Mater., 2017,7(5):1601773.
- [80] MA W L, SWISHER S L, EWERS T, et al. Photovoltaic performance of ultrasmall PbSe quantum dots [J]. ACS Nano, 2011,5(10):8140-8147.
- [81] LESCHKIES K S, BEATTY T J, KANG M S, et al. Solar cells based on junctions between colloidal PbSe nanocrystals and thin ZnO films [J]. ACS Nano, 2009,3(11):3638-3648.
- [82] LI J Z, XU J, ZHAO L X, et al. Preparation and characterization of CdSe and PbSe nanoparticles via aqueous solution for nanoparticle-based solar cells [J]. Mater. Res. Bull., 2013,48(4):1560-1568.
- [83] CHOI J J,LIM Y F,SANTIAGO-BERRIOS M B, et al. PbSe nanocrystal excitonic solar cells [J]. Nano Lett., 2009, 9(11):3749-3755.
- [84] ETGAR L, YANOVER D, CAPEK R K, et al. Core/shell PbSe/PbS QDs TiO₂ heterojunction solar cell [J]. Adv. Funct. Mater., 2013,23(21):2736-2741.
- [85] 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.
- [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]. Appl. Mech. Mater., 2015,737:119-122.
- [87] WANG P, WANG T Y, WANG H L, et al. Based on graphene electrodes PbSe/CdSe core-shell quantum dots battery [J]. Appl. Mech. Mater., 2015,737:88-91.
- [88] SARASQUETA G, CHOUDHURY K R, SO F. Effect of solvent treatment on solution-processed colloidal PbSe nanocrystal infrared photodetectors [J]. Chem. Mater., 2010,22(11):3496-3501.
- [89] 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.

- [90] YU Y, ZHANG Y T, ZHANG Z, et al. Broadband phototransistor based on CH₃NH₃PbI₃ perovskite and PbSe quantum dot heterojunction [J]. J. Phys. Chem. Lett., 2017,8(2):445-451.
- [91] DOLATYARI M, ROSTAMI A, MATHUR S, et al. Trap engineering in solution processed PbSe quantum dots for highspeed MID-infrared photodetectors [J]. J. Mater. Chem. C, 2019,7(19):5658-5669.
- [92] SARASQUETA G, CHOUDHURY K R, SUBBIAH J, et al. Organic and inorganic blocking layers for solution-processed colloidal PbSe nanocrystal infrared photodetectors [J]. Adv. Funct. Mater., 2011,21(1):167-171.
- [93] ZHU T, YANG Y R, ZHENG L Y, et al. Solution-processed flexible broadband photodetectors with solution-processed transparent polymeric electrode [J]. Adv. Funct. Mater., 2020,30(15):1909487.
- [94] 程成,魏凯华. PbSe 量子点光纤激光器的数值模拟 [J]. 红外与激光工程, 2010,39(5):815-818.
 CHENG C, WEI K H. Numerical simulation of PbSe quantum-dot-doped fiber laser [J]. Infrared Laser Eng., 2010, 39(5):815-818. (in Chinese)
- [95] CHENG C, BO J F, YAN J H, et al. Experimental realization of a PbSe-quantum-dot doped fiber laser [J]. IEEE Photonics Technol. Lett., 2013,25(6):572-575.
- [96] SARAVANAMOORTHY S N, PETER A J, LEE C W. Optical peak gain in a PbSe/CdSe core-shell quantum dot in the presence of magnetic field for mid-infrared laser applications [J]. *Chem. Phys.*, 2017,483-484:1-6.
- [97] KIGEL A, BRUMER M, SASHCHIUK A, et al.. Synthesis, characterization and the use of PbSe/PbS and PbSe/PbSe_xS_{1-x} core-shell nanocrystals as saturable absorbers in passively switched near infra-red lasers [C]. Proceedings of SPIE Physical Chemistry of Interfaces and Nanomaterials, San Diego, California, United States, 2005:59290F.
- [98] BRUMER M, SIROTA M, KIGEL A, et al. Nanocrystals of PbSe core, PbSe/PbS, and PbSe/PbSe_xS_{1-x} core/shell as saturable absorbers in passively Q-switched near-infrared lasers [J]. Appl. Opt., 2006, 45(28):7488-7497.
- [99] KIM W D, LEE S, PAK C, et al. Metal tips on pyramid-shaped PbSe/CdSe/CdS heterostructure nanocrystal photocatalysts:study of ostwald ripening and core/shell formation [J]. Chem. Commun., 2014,50(14):1719-1721.
- [100] 邢笑雪, 王宪伟, 秦宏伍,等. PbSe 量子点近红外光源的 CH₄ 气体检测 [J]. 中国光学, 2018,11(4):662-668.
 XING X X, WANG X W, QIN H W, *et al.*. CH₄ detection based on near-infrared luminescence of PbSe quantum dots [J].
 Chin. Opt., 2018,11(4):662-668. (in Chinese)
- [101]YU S Y, YAN L, ZHANG T Q, et al. Gas detection based on quantum dot LEDs utilizing differential optical absorption spectroscopy [J]. RSC Adv., 2017,7(48):30096-30100.
- [102]XING X Y, LIU C, SHANG W W, et al. Liquid-type structure near-infrared light-emitting diodes based on PbSe quantum dots for acetylene gas detection [J]. Infrared Phys. Technol., 2019,98:315-322.



张小丽(1992 -),女,山东聊城人, 硕士研究生,2016年于聊城大学材 料科学与工程学院获得学士学位, 主要从事量子点材料合成方面的 研究。

E-mail: zxl8021@163.com



李冬(1983 -),男,河北威县人,博 士,副教授,2018 年于北京师范大 学获得博士学位,主要从事量子点 材料合成及其光电应用方面的 研究。

E-mail: beikehanmu1108@163.com



钟海政(1981 -),男,河北清河人,博 士,教授,博士研究生导师,2008年于 中国科学院化学研究所获得博士学 位,主要从事光学与光电子材料的 研究。

E-mail: hzzhong@bit.edu.cn

青年编委介绍:

钟海政,《发光学报》第一届青年编委,教授/博士研究生导师,2008年于中国科学院化学研究所获得博士学位, 先后在吉林大学、中国科学院化学研究所、加州大学洛杉矶分校、多伦多大学学习和从事博士后研究,2010年加入 北京理工大学材料学院,2013年破格晋升为教授。先后获得人事部留学归国择优资助(2012年)、北京市青年英才 (2013年)、北京市科技新星(2014年)、国家自然科学优秀青年基金(2017年)等人才计划支持。已经完成和承担科 研项目 10余项。目前主要从事量子点应用技术研究。已在 Advanced Materials,ACS Nano,Light:Science & Applications,Advanced Optical Materials等期刊上发表论文 140余篇,所有论文 SCI 引用 6 900次,单篇最高引用 1 000次,H 指数 39。申请中国专利40余项,提交 PCT 专利申请8项,为3本专著撰写章节。在包括美国 SID 显示年会、欧洲显 示 2015年会、日本显示年会、IEEE Photonics 2018年会等重要国内外会议上做邀请报告 30余次。2018年获得北京 市科学技术奖励二等奖(排名 2/10),2019年获得日本 IDW 显示会议最佳论文奖。兼任全国纳米技术标准化技术 委员会纳米光电显示技术标准化工作组副组长、Journal of Physical Chemistry Letters 副主编、《中国光学》编委、Journal of Semiconductors 编委、中国物理学会光散射委员会委员、中国真空学会理事(显示技术委员会)等学术职务。