

引用格式:黄戊华,陈灿,廖才学,等.PbS量子结红外探测器制备及退火对其光电性能优化[J].材料工程,2025,53(11):231-238.
HUANG Wuhua, CHEN Can, LIAO Caixue, et al. Preparation and annealing of PbS quantum junction infrared detectors for optoelectronic performance optimization[J]. Journal of Materials Engineering, 2025, 53(11): 231-238.

PbS量子结红外探测器制备及退火对其光电性能优化

Preparation and annealing of PbS quantum junction infrared detectors for optoelectronic performance optimization

黄戊华¹, 陈 灿², 廖才学¹, 李 西¹, 张长水^{1*}, 田军龙^{2,3}

(1 广西壮族自治区计量检测研究院, 南宁 530200; 2 贵州大学 大数据与信息工程学院 电子科学系, 贵阳 550025; 3 湘潭大学 物理与光电工程学院, 湖南 湘潭 411105)

HUANG Wuhua¹, CHEN Can², LIAO Caixue¹, LI Xi¹, ZHANG Changshui^{1*}, TIAN Junlong^{2,3}

(1 Guangxi Zhuang Autonomous Region Institute of Metrology & Test, Nanning 530200, China; 2 Department of Electronic Science, College of Big Data and Information Engineering, Guizhou University, Guiyang 550025, China; 3 School of Physics and Optoelectronics, Xiangtan University, Xiangtan 411105, Hunan, China)

摘要:硫化铅量子点(PbS QDs)具备优异的光电学性能和较强的近红外光吸收能力,是制备近红外光电探测器的理想材料。然而,基于PbS QDs的光电探测仍存在工艺难度和性能不足的问题。本工作使用热注入法合成PbS QDs,通过逐层法和固相配体交换法制备PbS量子结红外探测器,采用热退火工艺提升PbS量子结红外探测器光电性能,并分析退火温度对PbS量子结光电性能的影响。结果表明:退火处理有效降低PbS量子结红外探测器的暗电流,同时增加光电流,且获得平稳的光响应电流输出;退火后的PbS量子结红外探测器的响应时间缩短,获得1.9 ms的上升时间和3.2 ms的延迟时间;探测器的灵敏度得到提升,响应度和探测率分别提高1.2倍、1.3倍,获得 $0.78 \text{ A} \cdot \text{W}^{-1}$ 的响应度和 $7.8 \times 10^{11} \text{ cm} \cdot \text{Hz}^{1/2} \cdot \text{W}^{-1}$ 的探测率。退火有效提高了PbS QDs薄膜的结晶度和载流子迁移率,同时降低薄膜和界面的缺陷态,使得PbS量子结红外探测器的光电性能得到全面提升。

关键词: PbS量子结;退火;红外探测器;光电性能

doi: 10.11868/j.issn.1001-4381.2024.000215 **CSTR:** 32421.14.j.issn.1001-4381.2024.000215

中图分类号: TB34 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-4381(2025)11-0231-08

Abstract: Lead sulfide quantum dots (PbS QDs) have excellent optoelectronic properties and strong near-infrared light absorption, making them ideal materials for the preparation of near-infrared photodetectors. However, there are still challenges in the process and insufficient performance of the PbS QDs-based optoelectronic detection. In this study, PbS QDs are synthesized by the hot injection method, and the PbS quantum junction infrared detector is prepared by the layer-by-layer method and the solid-state ligand exchange method. The photoelectric performance of the PbS quantum junction infrared detector is improved by the thermal annealing process, and the effect of annealing temperature on the photoelectric performance of the PbS quantum junction is described. The results show that annealing effectively reduces the dark current of the PbS quantum junction infrared detector while increasing the photocurrent, and obtains a stable photoresponse current output. After annealing, the response time of the PbS quantum junction infrared detector is shortened, resulting in a time of 1.9 ms and a delay time of 3.2 ms. The

sensitivity of the detector is improved, and the responsivity and detectivity are increased by 1.2 times and 1.3 times, respectively, resulting in a responsivity of $0.78 \text{ A} \cdot \text{W}^{-1}$ and a detectivity of $7.8 \times 10^{11} \text{ cm} \cdot \text{Hz}^{1/2} \cdot \text{W}^{-1}$. Annealing effectively improves the crystallinity and the carrier mobility of PbS QDs thin films, while reducing the defect states at the film and interface, resulting in a comprehensive improvement in the optoelectronic performance of PbS quantum junction infrared detectors.

Key words: PbS quantum junction; annealing; infrared detector; optoelectronic performance

硫化铅量子点(PbS QDs)因溶液可加工处理^[1-5]、带隙和光电特性可调^[3,6-10]、室温下兼具优异的光电学性能^[2-3],并且与硅基和柔性衬底相兼容^[11-14],被认为是未来很有前景的光电子器件的最佳候选材料之一。PbS QDs是一种具有宽光谱覆盖范围和较强近红外光吸收能力的光敏材料^[3,15],因而被人们广泛研究并应用于近红外光电检测领域。与传统的商用Si基和InGaAs基光电探测器相比,PbS QDs光电探测器具有更宽的光谱探测范围和室温下稳定工作的优势^[3]。因此,面对更高的检测性能要求和更复杂的环境条件,基于PbS QDs的光电探测器在红外成像、环境监测、材料检测、血糖检测、心率检测等电子设备有着潜在的实际应用^[5,12,14,16-17]。自从Konstantatos等^[18]首次成功制备PbS QDs近红外光电导探测器以来,人们就致力于提升PbS QDs光电探测器的光电性能,研究者们先利用二极管具有高量子效率、快速响应的优点制备PbS QDs光电二极管成功提升了PbS QDs探测器的性能,实现超快光响应速度^[19]。然而,光电导和光电二极管无法实现信号放大,为进一步提升传感性能,Konstantatos等^[20]又结合具有高载流子迁移率和放大功能的晶体管开发出石墨烯/PbS QDs光电晶体,实现了光电子的超高增益($\approx 10^8$),极大提升了PbS QDs光电探测器的响应度($R \approx 5 \times 10^7 \text{ A} \cdot \text{W}^{-1}$)和探测率($D^* \approx 7 \times 10^{13} \text{ cm} \cdot \text{Hz}^{1/2} \cdot \text{W}^{-1}$)。为克服石墨烯/PbS QDs光电晶体管高暗电流的缺点,MoS₂/PbS QDs^[21]、WSe₂/PbS QDs^[22]、CNT/PbS QDs^[23]等光电晶体管先后被开发出来,实现低暗电流、高灵敏度的宽带红外探测。此外,Jiang团队^[24]和Tang团队^[25]利用Au NCs、Ag NCs与PbS QDs混合设计的光电导器件有显著的性能提升。然而,这些方法的成本和难度较高,不利于低成本的大规模集成电路。因此,Wang团队^[26]基于简单易设计的PbS QDs双层结构设计了PbS量子结光电导探测器,可有效降低暗电流,同时提升光电流、比探测率、响应度、响应速度等光电探测器的重要参数性能。优化PbS QDs光电探测器的性能对未来开发非制冷、高性能的红外光电子应用具有重要的指导价值和参考意义。

虽然PbS QDs双层结构改善了光电探测器的性

能,但尚未达到商用InGaAs探测器的性能,因此进一步提高PbS量子结光电探测器的性能迫在眉睫。已有文献报道,适当的热退火可以改善QDs薄膜的结晶度和缺陷态,从而提升载流子迁移率和光电转换效率^[27-30]。本工作采用热注入法合成PbS QDs,使用旋涂法和固相配体交换法相结合制备n-PbS QDs和p-PbS QDs,通过层堆叠得到PbS量子结红外光电探测器,再将PbS量子结器件做退火处理和不退火处理成功获得两种不同的器件,实验结果显示退火处理能够有效提升PbS量子结光电探测的性能,同时具有更快的响应速度。这为基于PbS量子结的高性能光电检测应用提供了一种简单而有效的优化参考策略。

1 实验材料与方法

1.1 实验材料

氧化铅(PbO,纯度99.9%)、六甲基二硅硫烷(TMS,纯度90%),均购自阿拉丁化学试剂有限公司;油酸(OA,分析纯)、1-十八烯(ODE,纯度90%)、正辛烷(n-octane,纯度96%)、四丁基碘化铵(TBAI,纯度99%)、1,2-乙二硫醇(EDT,纯度97%)、甲苯(纯度99.5%)、丙酮(纯度99.5%)、甲醇(纯度99.8%)、乙腈(纯度99.8%),均购自麦克林化学试剂有限公司。

1.2 实验方法

使用热注入法合成PbS QDs^[8,31],具体步骤如下:先将0.9 g PbO、3 mL OA和6 mL ODE加入三颈烧瓶,并在90 °C下加热搅拌和抽真空处理16 h,然后加入20 mL ODE稀释得到Pb前驱体溶液,将温度升至120 °C,再将稀释在20 mL ODE中的TMS作为S前驱体注射到烧瓶中,Pb前驱体溶液与S前驱体溶液快速反应30 s后,将烧瓶迅速移至冰水浴,待烧瓶冷却至室温,加入60 mL丙酮沉淀并离心得到PbS QDs,再用甲苯和丙酮重新分散和沉淀PbS QDs并离心,重复该步骤3次,再将PbS QDs在真空下干燥,最后分散在正辛烷中,含量为50 mg·mL⁻¹。

1.3 结构表征

PbS QDs的TEM形貌和HR-TEM晶格排列方

式使用 JEM-2100 透射电镜在 200 kV 的加速电压下测试;物相结构采用 D/MAX 2500 型 X 射线衍射仪进行表征;吸收光谱采用 UH5700 型紫外-可见-近红外分光光度计(UV-vis-NIR)进行测试。

1.4 PbS 量子结红外探测器的制备与测试

PbS 量子结红外探测器的详细制备流程如图 1 所示,使用旋涂法和固相配体交换法相结合。首先将预图案有金属电极 Au (厚度为 40 nm, 沟道大小为 $10\ \mu\text{m} \times 30\ \mu\text{m}$) 的 SiO_2 衬底放到旋转涂胶机托盘中抽真空吸住,用滴管将 50 mg/mL 的 PbS QDs 正辛烷溶液滴到衬底并完全覆盖,再以 3000 r/min 的转速旋转 15 s 得到 PbS-OA 薄膜,再将 10 mg/mL 的四丁基碘化铵/甲醇(TBAI/MeOH)溶液滴到 PbS-OA 薄膜静置

60 s, 然后以 3000 r/min 转速旋转 15 s 得到 n 型的 PbS-TBAI 薄膜,再使用 MeOH 溶液滴涂到 PbS-TBAI 薄膜上并以 3000 r/min 转速旋转 15 s 以清洗配体交换出的油酸配体,获得第 1 层 PbS-TBAI;为了增加光吸收,再重复以上步骤获得 2 层 PbS-TBAI;为制备 P 型 PbS QDs 薄膜,继续旋涂第 3 层 PbS-OA 薄膜,并使用 0.02% 乙二硫醇/乙腈(EDT/acetonitrile)溶液滴到 PbS-OA 薄膜上静置 30 s 后以 3000 r/min 转速旋转 15 s 得到 PbS-EDT 薄膜,再使用乙腈滴涂到薄膜上旋转 15 s 进行清洗。按照以上步骤制备了 2 种 PbS QDs 异质结光电探测器,第 1 种为 D_1 器件不做退火处理,第 2 种为 D_2 器件在 $90\ ^\circ\text{C}$ 下退火 10 min,将两者放置在通风橱下通风 8 h 后,再进行光电性能测试。

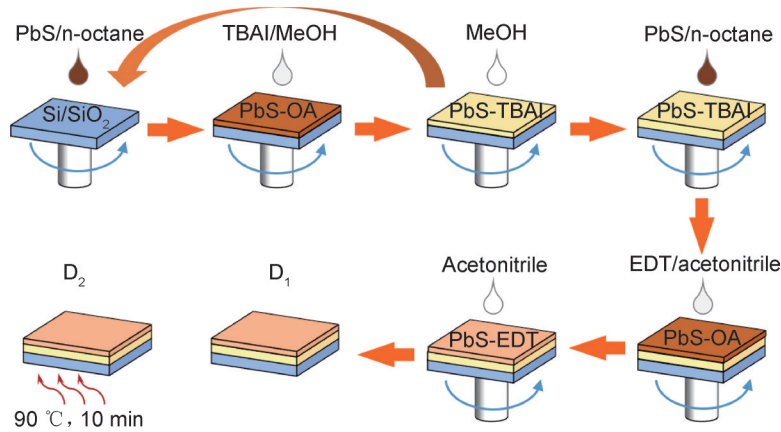


图 1 PbS 量子结红外探测器的制备流程

Fig.1 Preparation process of PbS quantum junction infrared detector

使用光学显微镜观察 PbS 量子结光电探测器的形貌和尺寸;使用 Sigma 500 型 SEM 拍摄器件 PbS QDs 层的厚度;使用爱丁堡 FLS1000 光谱仪和 600 nm 激发下获得光致发光(PL);使用 Keithley 263B 探针台和超连续谱光源 SC-Pro 表征光探测器的光电性能,测试在室温和大气环境下进行。

2 结果与分析

2.1 PbS QDs 材料表征

图 2 为 PbS QDs 的结构表征。首先采用 TEM 对 PbS QDs 进行形貌分析,如图 2(a)所示,PbS QDs 具有相对均匀的纳米颗粒和分散性;为了进一步表征 PbS QDs 的晶格排列方式,使用 HR-TEM 得到图 2(b),插图中可以清晰观察到 PbS QDs 的晶格条纹,其中 $2d=0.6\ \text{nm}$, 即晶格间距 $d=0.3\ \text{nm}$, 对应于它的 XRD 的最强峰位,也就是(200)面,如图 2(c)的 XRD 所示。图 2(d)的吸收光谱图测试结果显示了 PbS

QDs 的宽光谱吸收范围,以及它的吸收峰位于近红外光 1000 nm 处。

2.2 PbS 量子结红外探测器的结构表征

图 3 为使用光学显微镜和 SEM 对 PbS 量子结红外探测器进行结构表征。图 3(a), (b) 为旋涂 PbS QDs 后光学显微镜下的器件图,从图 3(b)中的单个器件中可以清楚看到 PbS QDs 薄膜以及整个器件的沟道大小($10\ \mu\text{m} \times 30\ \mu\text{m}$)。图 3(c), (d) 分别为 D_1 、 D_2 器件的 SEM 横截面,经过相同的方法旋涂 PbS QDs 后两者具有相近的薄膜厚度, D_1 、 D_2 的厚度分别为 68、66 nm,这保证了器件具有相当的光敏层厚度。

2.3 PbS 量子结红外探测器的性能测试结果与分析

图 4 为 PbS 量子结红外探测器结构及 $I-V$ 和 $I-T$ 光电性能。图 4(a) 为 PbS 量子结红外探测器的结构示意图。在大气环境和室温下对其进行光电性能测试,图 4(b), (c) 分别为 D_1 、 D_2 器件在黑暗和光照下的 $I-V$ 特性曲线,使用波长为 1000 nm、功率为

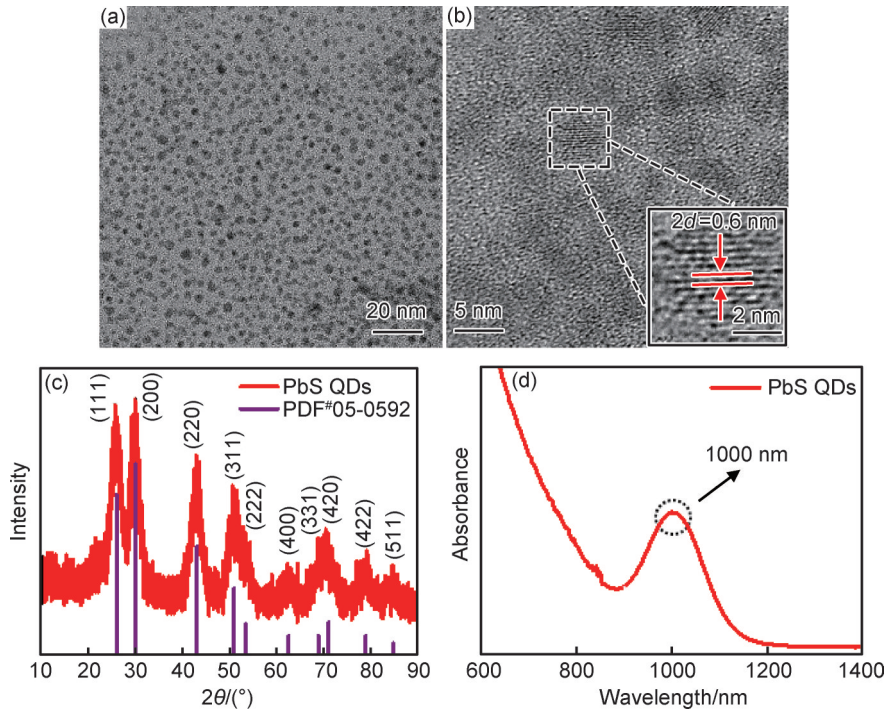


图2 PbS QDs的表征

(a)TEM图;(b)HRTEM图;(c)XRD谱;(d)吸收光谱

Fig.2 Characterization of PbS QDs

(a)TEM image;(b)HRTEM image;(c)XRD spectrum;(d)absorption spectrum

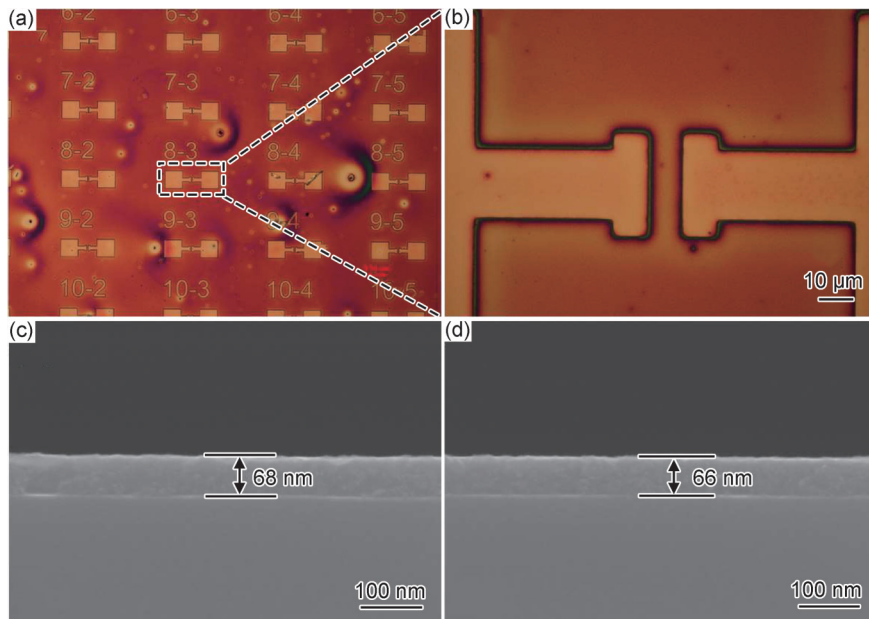


图3 PbS量子结红外探测器的结构表征

(a) D_2 器件的低倍光学显微镜图像;(b) D_2 器件的高倍光学显微镜图像;(c) D_1 器件的SEM横截面;(d) D_2 器件的SEM横截面

Fig.3 Structural characterization of PbS quantum junction devices

(a)low-magnification optical microscope image of D_2 devices;(b)high-magnification optical microscope image of D_2 device;(c)SEM cross-section of D_1 device;(d)SEM cross-section of D_2 device

$11 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$ 的激光做光源。图4(b)显示经过退火的 D_2 器件比未经过退火的 D_1 器件具有更低的暗电流,而图4(c)显示 D_2 器件比 D_1 器件具有更高的光电流。这

一现象与Shi等^[27]的报道有相类似的结果,其研究表明退火温度在 $80 \sim 100 \text{ }^\circ\text{C}$ 时,PbS QDs太阳能电池具有最优的PCE。参考前人研究结果,采用 $90 \text{ }^\circ\text{C}$ 的退火

温度处理,结果显示:在降低 PbS 量子结红外探测器的暗电流的同时可以有效提升它的光电流。这是对光电探测非常有利的,特别是对弱光检测。说明退火对于 PbS QDs 薄膜具有重要性,一方面退火可以有效蒸发薄膜残留的有机物,另一方面退火能够提高薄膜的结晶性。

对器件施加不同的偏压进行 $I-T$ 性能测试,图 4 (d)~(i)为两种器件分别在 1、3、5 V 电压下的光电响应,从图中可以清楚对比两者在不同偏压下的 $I-T$ 响应情况,结果显示与 $I-V$ 曲线相一致。如图 4(f)所示, D_1 器件在 5 V 偏压下的暗电流为 2.1 nA、光电流为 19.7 nA,而图 4(i)所示 D_2 器件的暗电流为 1.3 nA、光电流为 22.4 nA,显然经过退火的 D_2 器件具有更低的

暗电流和更高的光电流。值得注意的是,图 4(d)~(f) 显示未经过退火的 D_1 器件在不同的偏压下的 3 个循环测试中,光电流都是先上升至最大值,再缓慢下降至平稳,这一结果与 Wang 团队^[26]报道的 PbS 量子结光电导一致。然而,经过退火的 D_2 器件具有平稳的光电流响应,见图 4(g)~(i)。这种性能的提升主要是由于退火处理可以蒸发掉残余的有机物,同时使 PbS QDs 之间的颗粒更加致密,提高 PbS QDs 膜的结晶度,提供更好的电子耦合,提升了薄膜的迁移率^[28-29]。此外, PbS QDs 在退火过程中会被氧化,轻度氧化有助于减少 PbS QDs 薄膜缺陷^[32],优化 PbS-TBAI 和 PbS-EDT 的界面,从而获得更加稳定的光响应电流和增强量子结的载流子分离。

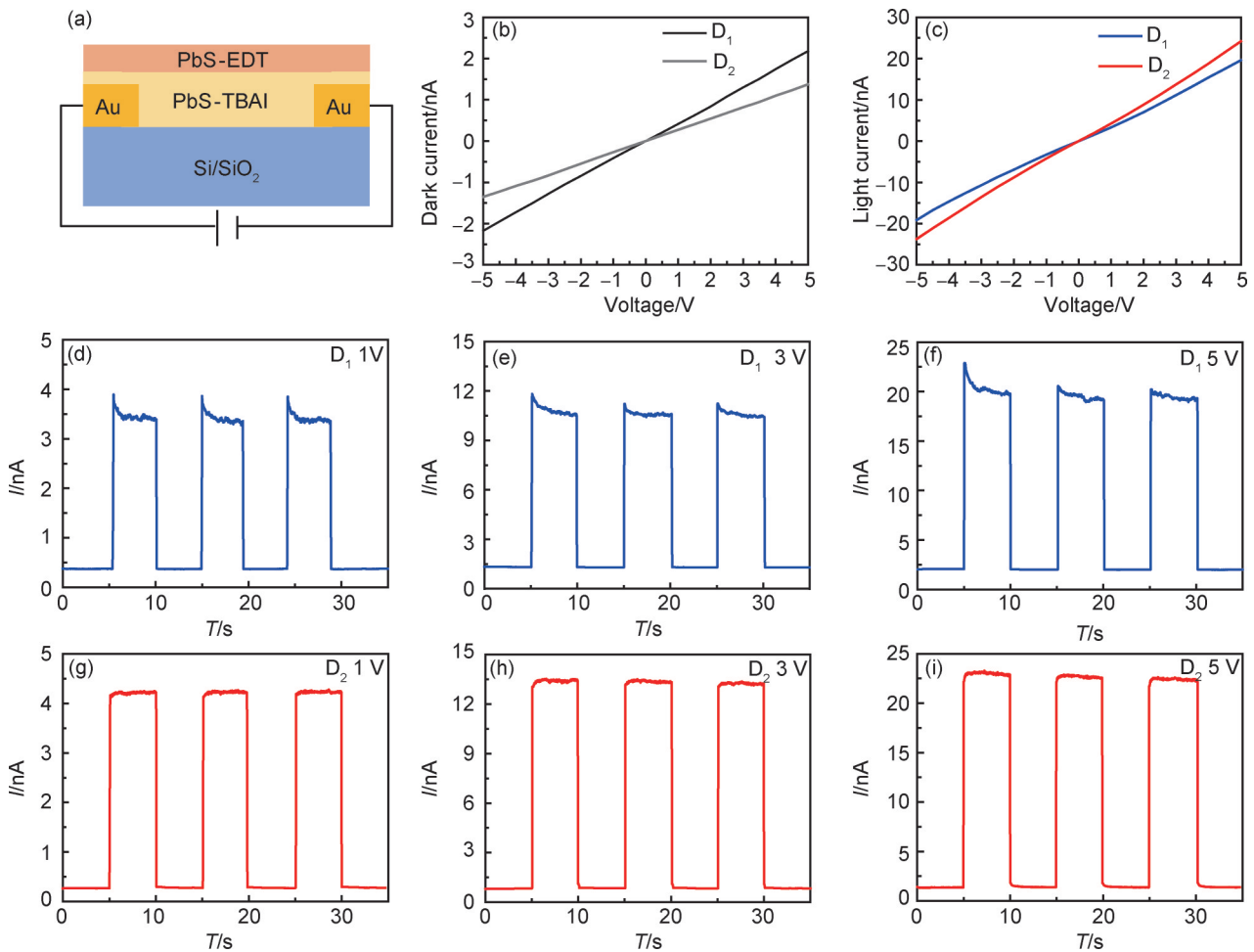


图 4 PbS 量子结红外探测器的结构以及 $I-V$ 和 $I-T$ 光电性能
 (a) 器件结构示意图; (b) 器件的暗电流; (c) 器件的光电流; $I-V$ 曲线; (d) D_1 在 1 V 下; (e) D_1 在 3 V 下;
 (f) D_1 在 5 V 下; (g) D_2 在 1 V 下; (h) D_2 在 3 V 下; (i) D_2 在 5 V 下

Fig.4 Structure and $I-V$ and $I-T$ optoelectronic properties of PbS quantum junction infrared detectors
 (a) schematic diagram of device structure; (b) dark current of device; (c) photocurrent of device; $I-T$ curves: (d) D_1 at 1 V;
 (e) D_1 at 3 V; (f) D_1 at 5 V; (g) D_2 at 1 V; (h) D_2 at 3 V; (i) D_2 at 5 V

为了进一步研究退火对 PbS 量子结薄膜的影响,对其进行稳态光致发光(PL)测试,如图 5 所示。经退

火的 PbS 量子结薄膜的 PL 峰发生了红移和强度减弱的变化。根据荧光共振能量转移的原理,量子点的致

密化、偶极间相互作用会导致发射峰的红移^[33]。说明退火后,薄膜的量子点间距减小,形成更加致密的晶体结构,导致相邻的PbS QDs之间更强烈的电子耦合,从而提升薄膜的载流子迁移率和电学性能。此外,PL峰的强度可以评估电子和空穴的缺陷水平,退火后薄膜的PL峰强度减弱,表明薄膜的缺陷密度降低^[34]。薄膜的缺陷和陷阱状态减少,有利于降低载流子的复合概率,这对光电探测器是非常有益的。因此,热退火可以改善PbS量子结的薄膜质量并增强其载流子分离,从而提升探测器的光电性能。

响应速度、响应度、探测率是光电探测器的3个重要光电性能参数。响应速度代表探测器的反应快慢,

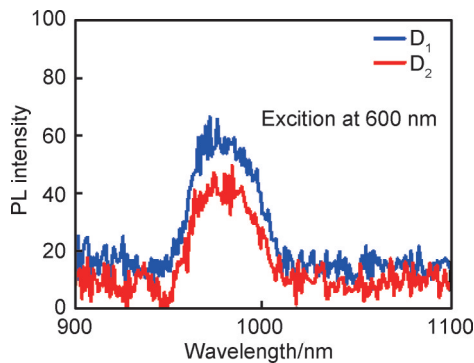


图5 PbS量子结薄膜的PL光谱

Fig.5 PL spectrum of PbS quantum junction thin film

响应速度分为上升时间和延迟时间。上升时间是指光电流响应从10%上升到90%的时间,延迟时间则指光响应电流从90%下降到10%的时间。图6(a), (b)分别为D₁和D₂器件的响应速度,其中D₁器件的上升时间 $\tau_r=2.8$ ms、延迟时间 $\tau_d=4.8$ ms,而D₂器件的上升时间 $\tau_r=1.9$ ms、延迟时间 $\tau_d=3.2$ ms,退火处理缩短了PbS量子结0.9 ms的上升时间和1.6 ms的延迟时间。响应时间 τ_T 可由 $\tau_T=L^2/(V\mu)$ 计算, L 为电极间距, V 为偏压, μ 为载流子迁移率。因为退火提升了载流子迁移率,导致 τ_T 减小,即响应速度变快。因此,退火提升了探测器的响应速度。响应度用 R 表示, $R=(I_{\text{light}}-I_{\text{dark}})/P_{\text{ill}}$, I_{light} 为光电流, I_{dark} 为暗电流, P_{ill} 为光功率;探测率用 D^* 表示, $D^*=R\sqrt{S/(2qI_{\text{dark}})}$, S 为探测器的有效面积, q 是电荷常数。为了得到它们的响应度和探测率,在5 V和 $30 \mu\text{W}\cdot\text{cm}^{-2}$ 光功率下对其进行测试,并利用 R 和 D^* 计算公式得到它们在不同波长下的响应度和探测率分别如图6(c), (d)所示,它们与图2(d)的吸收光谱图相一致,在1000 nm处显示出峰值。经过退火的D₂器件在宽波段中响应度和探测率都得到提升,在吸收峰1000 nm处,D₁器件响应度为 $0.66 \text{ A}\cdot\text{W}^{-1}$ 、探测率为 $59\times 10^{11} \text{ cm}\cdot\text{Hz}^{1/2}\cdot\text{W}^{-1}$,D₂器件响应度为 $0.78 \text{ A}\cdot\text{W}^{-1}$ 、探测率为 $7.8\times 10^{11} \text{ cm}\cdot\text{Hz}^{1/2}\cdot\text{W}^{-1}$,退火处理使PbS量子结红外探测器响应度和探测率

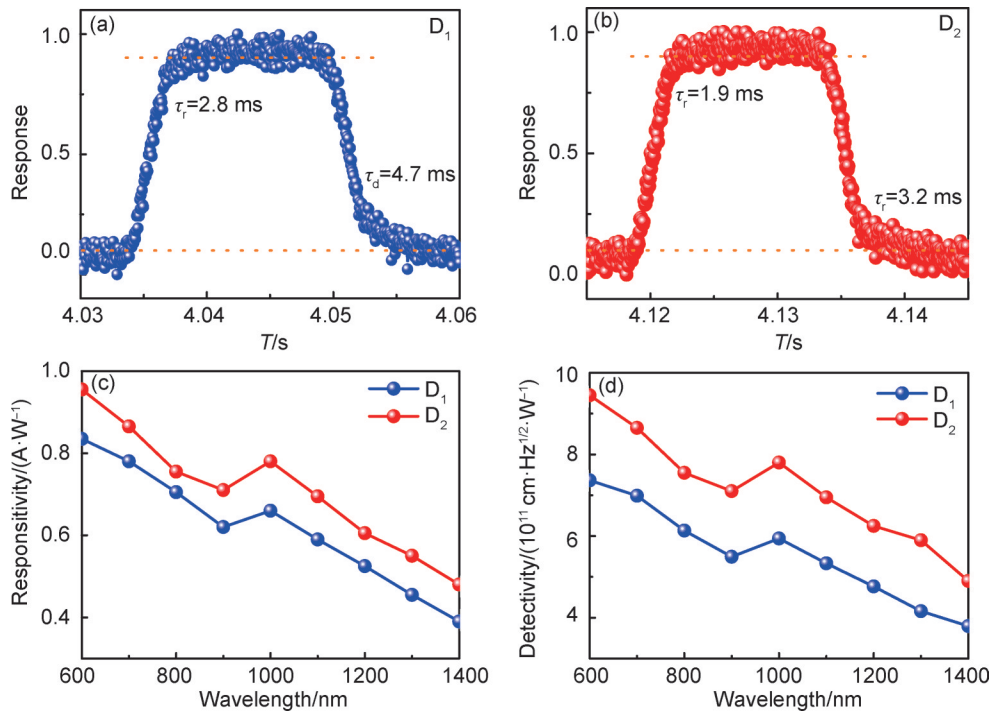


图6 PbS量子结红外探测器的响应速度、响应度及探测率

(a)D₁器件的响应速度;(b)D₂器件的响应速度;(c)D₁和D₂器件的响应度;(d)D₁和D₂器件的探测率

Fig.6 Response speed, responsivity, and detection rate of PbS quantum junction infrared detectors

(a)response speed of D₁ device;(b)response speed of D₂ device;(c)responsivity of D₁ and D₂ devices;(d)detectivity of D₁ and D₂ devices

分别得到 1.2 倍和 1.3 倍的有效提升。

3 结论

(1) 采用热注入法合成 PbS QDs, 再通过逐层法将 n 型 PbS-TBAI 和 p 型 PbS-EDT 沉积在带有电极的 SiO₂ 上, 成功制备了 PbS 量子结红外探测器, 并选择 90 °C 退火处理和不退火处理得到两种红外探测器。

(2) 5 V 偏压下, 不退火的 D₁ 器件暗电流为 2.1 nA、光电流为 19.7 nA, 退火的 D₂ 器件暗电流为 1.3 nA、光电流为 22.4 nA; 另外, D₁ 器件的光响应电流先上升至最大值, 再缓慢下降至平稳, 而 D₂ 器件的光响应电流获得相当稳定的电流输出。退火提升了 PbS 量子结的薄膜质量和载流子迁移率, 以及轻度氧化降低了膜和界面的缺陷。因此, 退火不仅有效降低了探测器的暗电流, 提升光电流, 而且还可以获得平稳的光响应电流输出。

(3) D₁ 器件的上升时间 $\tau_r=2.8$ ms、延迟时间 $\tau_d=4.8$ ms, D₂ 器件的上升时间 $\tau_r=1.9$ ms、延迟时间 $\tau_d=3.2$ ms, 退火使器件上升时间和延迟时间分别减少了 0.9 ms 和 1.6 ms, 响应速度得到有效提升; D₁ 器件响应度 $R=0.66$ A·W⁻¹、探测率 $D^*=5.9 \times 10^{11}$ cm·Hz^{1/2}·W⁻¹, D₂ 器件响应度 $R=0.78$ A·W⁻¹、探测率 $D^*=7.8 \times 10^{11}$ cm·Hz^{1/2}·W⁻¹, 退火后响应度和探测率分别得到 1.2 倍和 1.3 倍提升。实验结果表明, 退火处理可以提升 PbS 量子结红外探测器的整体性能, 这为基于 PbS 量子结的光电应用提供了一种简单而有效的优化策略。

参考文献

- [1] GARCÍA DE ARQUER F P, ARMIN A, MEREDITH P, et al. Solution-processed semiconductors for next-generation photodetectors[J]. *Nature Reviews Materials*, 2017, 2(3): 16100.
- [2] LIU M, YAZDANI N, YAREMA M, et al. Colloidal quantum dot electronics[J]. *Nature Electronics*, 2021, 4(8): 548-558.
- [3] SARAN R, CURRY R J. Lead sulphide nanocrystal photodetector technologies[J]. *Nature Photonics*, 2016, 10(2): 81-92.
- [4] YUAN M, LIU M, SARGENT E H. Colloidal quantum dot solids for solution-processed solar cells[J]. *Nature Energy*, 2016, 1(3): 116016.
- [5] ZHOU W, SHANG Y, GARCÍA DE ARQUER F P, et al. Solution-processed upconversion photodetectors based on quantum dots[J]. *Nature Electronics*, 2020, 3(5): 251-258.
- [6] 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.
- [7] 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.
- [8] HUANG W, WANG S, GONG H, et al. Size tunable and controllable synthesis of PbS quantum dots for broadband photoelectric response[J]. *Optical Materials*, 2023, 142: 113977.
- [9] BOLES M A, LING D, HYEON T, et al. The surface science of nanocrystals[J]. *Nature Materials*, 2016, 15(2): 141-153.
- [10] GARCIA-GUTIERREZ D F, HERNANDEZ-CASILLAS L P, CAPPELLARI M V, et al. Influence of the capping ligand on the band gap and electronic levels of PbS nanoparticles through surface atomistic arrangement determination [J]. *ACS Omega*, 2018, 3(1): 393-405.
- [11] CHEN M, LU L, YU H, et al. Integration of colloidal quantum dots with photonic structures for optoelectronic and optical devices[J]. *Advanced Science*, 2021, 8(18): 2101560.
- [12] LIU J, LIU P, CHEN D, et al. A near-infrared colloidal quantum dot imager with monolithically integrated readout circuitry[J]. *Nature Electronics*, 2022, 5(7): 443-451.
- [13] ZHOU W, ZHENG L, NING Z, et al. Silicon: quantum dot photovoltage triodes[J]. *Nature Communications*, 2021, 12(1): 6696.
- [14] LIU J, LIU P, SHI T, et al. Flexible and broadband colloidal quantum dots photodiode array for pixel-level X-ray to near-infrared image fusion[J]. *Nature Communications*, 2023, 14(1): 5352.
- [15] GIANANTE C, INFANTE I, FABIANO E, et al. "Darker-than-black" PbS quantum dots: enhancing optical absorption of colloidal semiconductor nanocrystals *via* short conjugated ligands[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2015, 137(5): 1875-1886.
- [16] LIU P, LU S, LIU J, et al. Double-ended passivator enables dark-current-suppressed colloidal quantum dot photodiodes for CMOS-integrated infrared imagers [J]. *InfoMat*, 2024, 6(1): e12497.
- [17] NAKAZAWA T, SEKINE R, KITABAYASHI M, et al. Non-invasive blood glucose estimation method based on the phase delay between oxy- and deoxyhemoglobin using visible and near-infrared spectroscopy[J]. *Journal of Biomedical Optics*, 2024, 29(3): 037001.
- [18] KONSTANTATOS G, HOWARD I, FISCHER A, et al. Ultrasensitive solution-cast quantum dot photodetectors [J]. *Nature*, 2006, 442(7099): 180-183.
- [19] CLIFFORD J P, KONSTANTATOS G, JOHNSTON K W, et al. Fast, sensitive and spectrally tuneable colloidal-quantum-dot photodetectors [J]. *Nature Nanotechnology*, 2009, 4(1): 40-44.
- [20] KONSTANTATOS G, BADIOLI M, GAUDREAU L, et al. Hybrid graphene-quantum dot phototransistors with ultrahigh gain[J]. *Nature Nanotechnology*, 2012, 7(6): 363-368.
- [21] KUFER D, NIKITSKIY I, LASANTA T, et al. Hybrid 2D-0D MoS₂-PbS quantum dot photodetectors [J]. *Advanced Materials*, 2015, 27(1): 176-180.
- [22] HU C, DONG D, YANG X, et al. Synergistic effect of hybrid PbS quantum dots/2D-WSe₂ toward high performance and broadband phototransistors[J]. *Advanced Functional Materials*, 2017, 27(2): 1603605.

- [23] WANG S, HUANG W, TIAN J, et al. A near-infrared photo-detector based on carbon nanotube transistors exhibits ultra-low dark current through field-modulated charge carrier transport[J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2023, 25(40): 26991-26998.
- [24] HE J, LUO M, HU L, et al. Flexible lead sulfide colloidal quantum dot photodetector using pencil graphite electrodes on paper substrates[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2014, 596: 73-78.
- [25] 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.
- [26] REN Z, SUN J, LI H, et al. Bilayer PbS quantum dots for high-performance photodetectors[J]. *Advanced Materials*, 2017, 29(33): 1702055.
- [27] SHI G, WANG Y, LIU Z, et al. Stable and highly efficient PbS quantum dot tandem solar cells employing a rationally designed recombination layer[J]. *Advanced Energy Materials*, 2017, 7(15): 1602667.
- [28] DING B, WANG Y, HUANG P S, et al. Depleted bulk heterojunctions in thermally annealed PbS quantum dot solar cells[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2014, 118(27): 14749-14758.
- [29] GAO J, JEONG S, LIN F, et al. Improvement in carrier transport properties by mild thermal annealing of PbS quantum dot solar cells[J]. *Applied Physics Letters*, 2013, 102(4): 043506.
- [30] NIU Y H, MUNRO A M, CHENG Y J, et al. Improved performance from multilayer quantum dot light-emitting diodes *via* thermal annealing of the quantum dot layer[J]. *Advanced Materials*, 2007, 19(20): 3371-3376.
- [31] HINES M A, SCHOLLES G D. Colloidal PbS nanocrystals with size-tunable near-infrared emission: observation of post-synthesis self-narrowing of the particle size distribution[J]. *Advanced Materials*, 2003, 15(21): 1844-1849.
- [32] HWANG G W, KIM D, CORDERO J M, et al. Identifying and eliminating emissive sub-bandgap states in thin films of PbS nanocrystals[J]. *Advanced Materials* 2015, 27(30): 4481-4486.
- [33] 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]. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2019, 203: 110163.
- [34] HU L, PATTERSON R J, HU Y, et al. High performance PbS colloidal quantum dot solar cells by employing solution-processed CdS thin films from a single-source precursor as the electron transport layer[J]. *Advanced Functional Materials*, 2017, 27(46): 1703687.
-
- 基金项目:**贵州省自然基础科学研究计划(自然科学类)重点项目(黔科合基础-ZK[2024]重点021);湖南省自然科学基金面上项目(2023JJ30588);湖南省教育厅自然科学基金优秀青年项目(21B0138);国家自然科学基金(51702274)
- 收稿日期:**2024-03-26;**录用日期:**2024-05-06
- 通讯作者:**张长水(1981—),男,高级工程师,硕士,主要从事力学计量测试与研究、光电计量测试与研究,联系地址:广西壮族自治区南宁市邕宁区蒲庙镇永乐路30号广西壮族自治区计量检测研究院(530200), E-mail:13877157146@163.com
- (本文责编:齐 新)