

〈材料与器件〉

红外 PbX 量子点光致发光特性研究

耿蕊, 张玉江, 陈青山

(北京信息科技大学, 北京 100192)

摘要: 利用尺寸效应调节发光波长, PbX 量子点可用于近红外波段的光致发光。实际应用中对其辐射荧光特性的检测与评估, 在设计器件、开发系统、提高量子点光致发光有效利用率等方面具有重要意义。本文对比分析了不同尺寸 PbX 量子点在近红外波段的吸收、发射光谱, 并对 PbX 胶量子点制成薄膜后的光致发光光谱进行了检测分析。光谱对比显示, 量子点薄膜化后荧光辐射波长峰值会发生一定量的红移, 全波半宽也会增大。提出一种在实际应用中检测量子点光致发光的空间分布情况并估算其效率的方法, 同时利用该方法对两种 PbX 量子点薄膜样品进行了检测分析。分析表明, 量子点薄膜样品的光致发光功率与探测器相对样品发光表面的角度位置有关, 可以反映出薄膜中量子点的分布; 两种被测样品近红外激光照射下的荧光功率转换效率分别可达 2.51% 和 2.06%, 适于工程应用。

关键词: 量子点; PbX; 光致发光; 转换效率; 光谱

中图分类号: TN21 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-8891(2017)02-0125-05

Research on Photoluminescence Characteristics of Infrared PbX Quantum Dots

GENG Rui, ZHANG Yujiang, CHEN Qingshan

(Beijing Information Science & Technology University, Beijing 100192, China)

Abstract: Photoluminescence of PbX quantum dots can be used in near infrared region by adjusting the wavelength via size effect. The photoluminescence (PL) characteristics detection and assessment for quantum dots are quite important in designing device, developing systems and improving utilization of PL energy in applications. In this paper, the absorption and PL spectra for PbX quantum dots of different size are analyzed in near infrared region. The PL spectrum for a PbX quantum dots film is also detected. The comparison of PL spectra shows that red shift occurs when the quantum dots are made into film and the full width at half maximum also increases. A method for detecting the PL power distribution of quantum dots and estimating the efficiency is presented and used to analyze two PbX film samples. The experimental results show that the PL power of the quantum dots film varies with the relative position of the detector, which may reveal the distribution of the PbX quantum dots in the film. The PL conversion efficiency within near infrared region for the two film samples are 2.51% and 2.06% respectively, which is suitable for engineering applications.

Key words: quantum dots, PbX, photoluminescence, conversion efficiency, optical spectrum

0 引言

量子点 (quantum dots, QDs) 也称纳米晶, 是准零维的纳米材料, 其内部电子和空穴被量子限域, 在各方向上的运动都受到限制, 因此具有与原子类似的不连续能级结构, 受激后可以发射荧光, 荧光波长由材料和尺寸控制^[1]。量子点按制备方式可以分

为多种类型^[2], 其中, 以“湿”法制成的胶量子点通常由表面经有机分子钝化而成, 可以稳定地分散于有机或无机溶剂中, 非常利于实际应用, 此时量子点中电子、空穴和激子在 3 个空间方向上移动的约束力由实际边界提供。胶量子点物理特性的尺寸依赖性与合成处理的便利性, 使其在光电子技术、生物医学、照明与能源工程等领域都有着良好的应

收稿日期: 2016-05-14; 修订日期: 2016-07-27.

作者简介: 耿蕊 (1983-), 女, 辽宁朝阳人。讲师, 博士, 主要从事激光大气传输与探测技术、器件的研究。E-mail: gengrui@bistu.edu.cn.

用前景^[3-6]。将其作为荧光标记用于生物医学检测^[7-8]或与有机发光二极管技术结合制成量子点 LED，可以利用尺寸效应调节发光波长，获得可见光到近红外的宽光谱荧光^[9-12]。

胶量子点合成后主要以辐射峰值波长 (λ_m)、半峰全宽 (full width at half maximum, FWHM) 以及荧光量子产额 (photoluminescence quantum yield, PLQY) 来对其发光性质进行表征^[13]。辐射峰值波长与半峰全宽决定了量子点可发射荧光的波长范围，量子产额则决定了量子点的荧光效率，量子产额越高，量子点的荧光效率越高。然而，实际应用中量子点样品或器件的荧光效率往往还受到应用环境、量子点分布方式，以及荧光探测手段的影响，比量子产额要低得多。因此，对胶量子点受到入射光激发后的辐射荧光特性进行详细测试与评估分析，对于在实际应用中设计样品、改进探测手段，提高量子点光致发光能量的有效利用率具有重要意义。特别是红外波段胶量子点的光致发光，因红外光在自然环境和生物医学领域的独特优势而逐渐受到重视，但其荧光的不可见性也给检测和应用增加了难度，因此实际应用条件下对红外量子点光致发光特性的测试研究十分必要。

1 量子点的光致发光特点

量子点的光致发光 (photoluminescence, PL) 过程虽然也源于导带电子与价带空穴的相互复合，但因尺寸效应和介电限域效应的存在，使其电子-空穴复合发光与体材料相比具有了许多独特的荧光特性。首先，量子点具有可精确调谐的发射波长，相同材料下改变量子点尺寸即可控制；其次，量子点具有较宽的激发波长范围，同一激光光源 (单波长) 就可激发不同粒径的量子点，便于多通道进行同步检测；同时，量子点还具有较大的斯托克斯位移和狭窄对称的荧

光谱峰，可以有效避免发射光谱与激发光谱的重叠，允许不同光谱特征的量子点同时使用，而不出现发射光谱交叠，非常有利于标记的区分和识别；此外，量子点还具有发射荧光强、荧光量子产额高、荧光稳定性好、寿命长等优点，是一种理想的荧光标记材料。

除尺寸外，量子点受激发后发射荧光的波长还与其材料有关，图 1 给出了从可见光到红外波段，量子点材料与其对应的辐射波长在电磁波谱上的分布^[1]。

从图 1 的光谱分布可以看出，近红外波段荧光对应的主要是 Pb 族量子点。Pb 族胶量子点的合成开始于 2001-2003 年间，其后，对其合成方法的研究改进不断出现。与其他半导体材料相比，PbX (X=S, Se, Te) 的有效质量和禁带宽度更小、介电常数和玻尔半径更大，所以尺寸受限效应更明显^[14]。本文将主要以光谱分析的方法对以有机金属法^[15]合成的胶量子点的光致发光特性进行研究，并对其在应用中的荧光效率进行检测计算。

2 PbX 量子点光致发光特性检测与分析

2.1 PbSe 量子点的吸收谱与发射谱

首先，我们通过改变反应时间和反应温度，合成了 3 组不同尺寸的 PbSe 胶量子点，并将纯化过的量子点分散在四氯乙烯溶液中，装入比色皿进行光谱分析。利用 Shimadzu UV-3600 紫外可见光谱仪测量了 3 组量子点的吸收 (Ab) 光谱，并以 Omni- λ 300 光谱分析系统测量了它们在紫外线激发下的光致发光 (PL) 光谱，分别如图 2、图 3 所示。同时，还对其中一种胶量子点制成薄膜后的 PL 光谱进行了检测与分析，光谱如图 4 所示。

图 2 中 3 种胶量子点的第一激子吸收峰依次为 730 nm (FWHM 140 nm)、1046 nm (FWHM 116 nm) 和 1678 nm (FWHM 216 nm)，相应的荧光发射

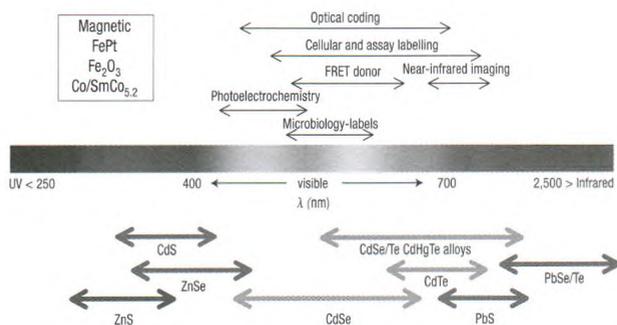


图 1 量子点材料及其对应的辐射波长在电磁波谱上的分布
Fig.1 Representative QD core materials scaled as a function of their emission wavelength superimposed over the spectrum

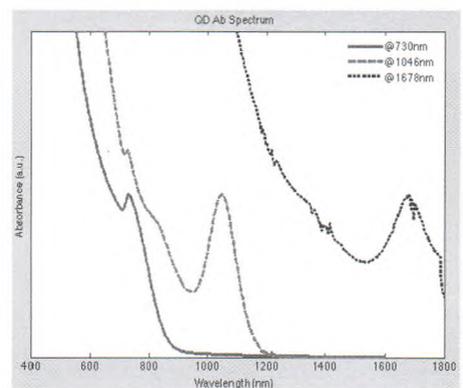


图 2 不同尺寸 PbSe 量子点的吸收光谱
Fig.2 Absorption spectra of PbSe quantum dots with different size

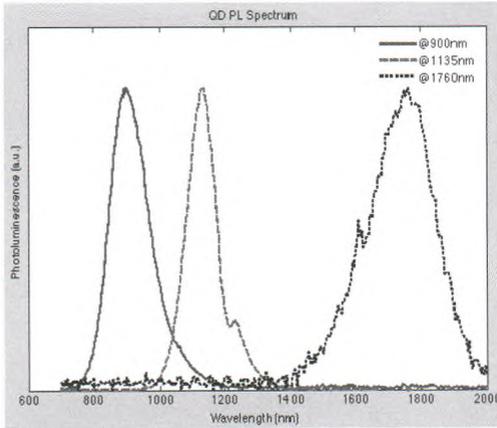


图3 不同尺寸 PbSe 量子点的荧光发射光谱

Fig.3 PL spectra of PbSe quantum dots with different size 谱的峰值波长位置则如图 3 所示, 分别为 900 nm (FWHM 135 nm)、1135 nm (FWHM 105 nm) 和 1760 nm (FWHM 260 nm)。根据量子点的激子能级结构, 其禁带宽度满足^[13]:

$$E_g = E_g^0 + \frac{\hbar^2 \pi^2}{2m_r l^2} \quad (1)$$

式中: $E_g^0 = E_c^0 + E_h^0$ 是体材料的禁带宽度; l 是量子点的尺寸参数; m_r 是折合质量, 有:

$$\frac{1}{m_r} = \frac{1}{m_e} + \frac{1}{m_h} \quad (2)$$

从公式(1)可以看出, 胶量子点的禁带宽度大于其对应的体材料, 因此其吸收光谱相对体材料产生蓝移, 且量子点尺寸越小蓝移越大, 即吸收峰波长越短; 光致发光时, 电子和空穴直接复合的激子态发光峰值波长也强烈依赖于量子点的尺寸, 尺寸越大, PL 波长越长。与辐射峰值波长不同, 胶量子点的半峰全宽 (FWHM) 主要决定于纳米晶的尺寸分布, 尺寸分布越大 FWHM 越宽。因此, 图 2、图 3 中实线光谱所表示的量子点尺寸最小, 尺寸分布居中, 发射光谱具有良好的高斯线型; 虚线光谱表示的量子点尺寸居中, 尺寸分布最小, 光谱线型略有变化; 点线光谱代表的量子点尺寸最大, 尺寸分布也最大。

同时, 对比图 2、图 3 曲线, 会发现 PbSe 量子点的吸收与发射光谱之间, 存在相对红移, 即 Stokes 位移^[16]。对尺寸从小到大的 3 组量子点样品而言, 红移量分别为 160 nm、89 nm 和 82 nm。Stokes 位移的产生原因包括: 量子点尺寸分布的影响, 电子与空穴之间的库伦相互作用, 以及 Franck-Condon 效应^[13]。简单来说, 不同尺寸 PbSe 量子点 Stokes 位移之间的差异, 是由于其尺寸受限能依赖于尺寸而大小不同, 量子点的尺寸越大, 尺寸受限能越小, Stokes 位移也越小。

图 4 为图 3 中峰值波长 1135 nm 的 PbSe 量子点

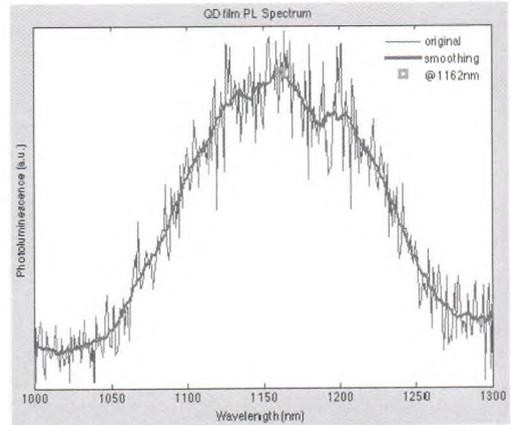


图4 PbSe 量子点薄膜荧光发射光谱

Fig.4 PL spectrum of PbSe quantum dots film

制成薄膜后的 PL 光谱, 采用与图 3 光谱相同的分析系统测出。与分散在有机溶剂中的情况相比, 此时 PL 光谱平滑度明显下降, 出现了较多的毛刺。对其进行平滑处理后, 可以显示出荧光辐射波长峰值红移到 1162 nm, 红移量 27 nm, 半峰全宽增大到 155 nm, 增幅达 50 nm。说明胶量子点的分布性状改变后其荧光光谱特性也会发生变化, 单层薄膜化后辐射波长红移, 半峰全宽增大, 在实际应用中需要予以考虑。

2.2 PbS 量子点薄膜光致发光分布及效率检测

在前几节的分析中曾经指出, 受多种因素影响, 实际应用中量子点的荧光转换效率比其荧光量子产额要低得多, 且应用时可能需要设置特定的出光方向与角度。因此, 对量子点材料实际荧光效率的测量与评估, 特别是对不同荧光方向上的发光功率的检测分析具有重要的实际意义。本节提出一种适于实际应用的检测量子点光致发光功率空间分布情况与估算光致发光效率的简单方法, 并以成膜后发射峰值波长约为 1135 nm 和 1170 nm 的两种红外 PbS 胶量子点薄膜为样品, 对其荧光出射功率及转换效率进行了测试计算。测量系统如图 5 所示。

图 5(a)的测量系统中, 衰减器用于调谐激光器的入射功率, 激光光源距待测材料垂直距离 L , 待测样品与功率计间距 R , 探测器接收孔径 D 。测量时, 待测样品固定于转台中央, 始终与激光器在同一直线上, 以保证样品被有效照射。以步长 $\Delta\alpha$ 旋转转台调整功率计与光路的夹角 α , 记录在不同角度处探测到的出射荧光功率 $P(\alpha)$ 。测量中, 定义俯视转台逆时针旋转为正角度变化, 顺时针旋转为负角度变化, 如图 5(b) 所示。

考虑量子点受入射光激发后辐射荧光的全向性, 图 5 所示探测器在 $-180^\circ \sim 180^\circ$ 内的旋转测量等价于其在半径为 R 的球形辐射表面上的功率取样, 如图 6 所示。

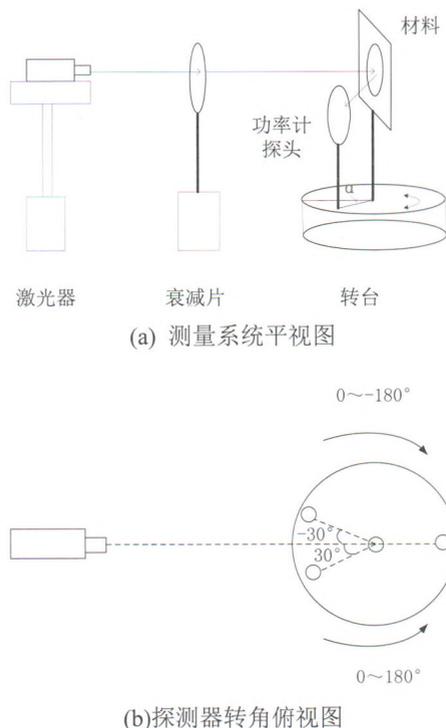


图5 量子点光致发光分布测量系统

Fig.5 Detection system for quantum dots photoluminescence

当功率取样间隔较小时，我们可以假设量子点荧光辐射功率密度在每一个探测角度 α 所对应的半球冠环面 ($\alpha=0^\circ$ 和 $\alpha=180^\circ$ 时为半球冠面) 内基本不变，即为探测到的功率密度 $P_d(\alpha) = 4P(\alpha)/(\pi D^2)$ ，那么样品在整个辐射面上的荧光出射功率，即总出射功率可以由下式进行估算：

$$P_{out} = \sum_{\alpha} P_d(\alpha) \cdot S(\alpha) \quad (3)$$

式中： $S(\alpha)$ 是每一个功率探测点对应的半球冠/半球冠环面积 (图6 阴影部分)，可以由球冠面积作差计算得到：

$$S(\alpha) = \left| \pi R^2 (1 - \cos(\alpha + \Delta\alpha)) - \pi R^2 (1 - \cos(\alpha)) \right| \quad (4)$$

$$\alpha = -180^\circ, -170^\circ, \dots, 0^\circ, 10^\circ, \dots, 180^\circ$$

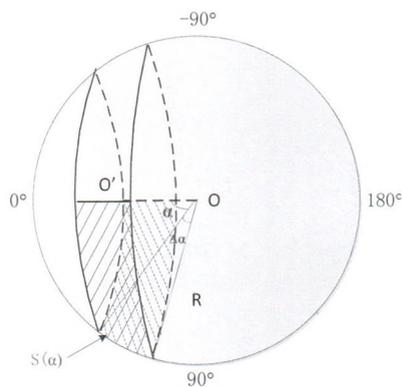


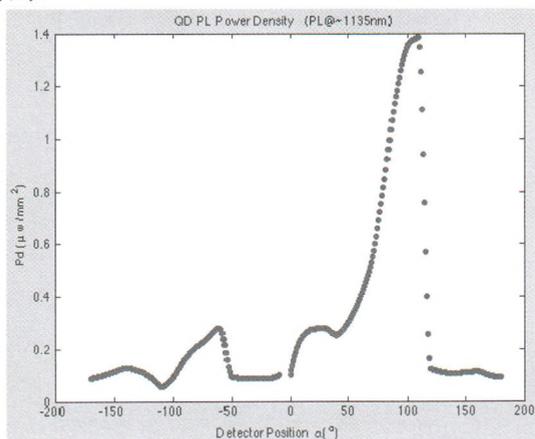
图6 量子点样品出射功率辐射球面示意图

Fig.6 The PL power radiation sphere for QD samples

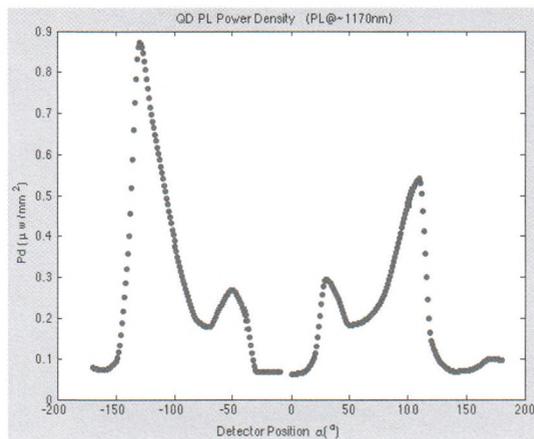
进而，由总辐射功率 P_{out} 与入射量子点薄膜的激光功率 P_{in} 相比，可以计算出待测样品的光致发光转换效率，即单位入射光功率可以激发出的红外辐射功率，如公式(5)。这一数值对于量子点的光致发光应用具有非常重要的实际意义：

$$\eta = P_{out}/P_{in} \quad (5)$$

利用图5系统，在 $L=85\text{ mm}$, $R=75\text{ mm}$, $D=6\text{ mm}$ 时，以功率 986 mW 的 1064 nm 激光分别入射 PL 峰值波长约为 1135 nm (样品1) 和约为 1170 nm (样品2) 的量子点薄膜样品后激发的荧光功率密度 (探测器面积 28.27 mm^2) 随探测器角度 α 的变化曲线如图7所示，图中探测器转动步长 $\Delta\alpha = 10^\circ$ 。实验中为避免入射激光功率的影响在探测器接收孔径前加入了 1064 nm 波段的带阻滤波片进行陷波处理。



(a) 样品1



(b) 样品2

图7 量子点发射荧光功率密度随探测角度的变化

Fig.7 The QD PL power density varying with detection position

对比图 7(a)、(b)曲线, 可以发现, 两个被测量子点薄膜样品的荧光功率密度均随探测器角度位置有所变化, 且变化规律不尽相同。入射激光功率相同时, 两样品的荧光出射都相对集中于探测角度位置 $\pm 50^\circ \sim \pm 150^\circ$ 之间, 但样品 1 在 $50^\circ \sim 120^\circ$ 之间出现了显著的荧光功率峰, 而样品 2 则在角度 $-90^\circ \sim -140^\circ$ 和 $70^\circ \sim 120^\circ$ 之间, 出现了两个荧光功率峰。这一现象反应了两个薄膜样品中量子点分布的不同, 可以利用这一关系根据应用需求调整制作工艺改变量子点分布情况。

采用图 7 的功率密度取样值, 由公式(3)~(5), 计算出两种待测红外 PbS 量子点薄膜样品的光致发光转换效率分别为 2.51% 和 2.06%。从转换效率结果看, 样品 1 与样品 2 的效率相近, 样品 1 略高。两者的总荧光效率取决于其在荧光辐射球面上的功率密度分布, 反映薄膜样品整体的荧光转换能力。

3 结果与讨论

本文从 PbX 胶量子点光致发光应用出发, 对其吸收、发射光谱进行了实验检测研究, 对比分析了 3 组不同尺寸胶质 PbSe 量子点的吸收、发射谱峰及全波半宽的关系。实验结果表明, 虽然量子点尺寸越大, 其第一激子吸收峰值波长和辐射荧光峰值波长都越大, 但其光谱的 FWHM 却并不一定具有相同的变化规律, 而是取决于量子点的尺寸分布, 尺寸分布越大 FWHM 越宽。这在应用中对胶量子点的制备提出了较高的要求。对于需要窄带荧光的应用场合, 必须要在确保量子点尺寸、满足荧光峰值波长要求的同时, 控制其尺寸分布, 以获得尽量狭窄的发射谱峰。此外, 2.1 节中对 PbSe 量子点制成薄膜后的荧光光谱分析还表明, 量子点薄膜化后荧光辐射波长峰值会发生一定量的红移, FWHM 也会增加, 因此, 在此类应用中需要考虑波长偏移对设计波长的影响。

针对应用中量子点荧光转换效率评估的必要性和复杂性, 2.2 节提出了一种检测量子点光致发光分布同时估算总转换效率的简单方法, 并利用该方法对两种红外胶量子点薄膜样品进行了功率检测和效率分析。实验及计算结果表明: 量子点薄膜样品的 PL 荧光功率密度与探测器相对样品发光表面的角度位置有关, 两种被测 PbS 量子点薄膜的总荧光转换效率非常接近, 分别为 2.51% 和 2.06%, 却具有并不相同的功率密度分布。这是因为, 量子点光致发光的出光功率不仅取决于照射在样品上的入射功率, 还取决于被有效照射的量子点数量, 特别是当薄膜中量子点的尺寸分

布较大且均匀性较差时, 不同尺寸量子点间的光子吸收和发射率差异也会进一步造成不同角度位置的光致发光功率(效率)具有明显差异。这一现象表明, 在入射光条件不变时, 量子点光致发光功率的分布情况可以反映薄膜中量子点的浓度分布和尺寸分布。

图 5 所示的量子点光致发光分布测量系统对量子点出射荧光的探测取样是在二维圆环上进行的, 近似认为量子点荧光辐射功率密度在半球冠/半球冠环面内保持不变, 这将导致测量结果与实际的功率分布和转换效率之间存在一定的误差。这一误差可以通过采用更小尺寸的功率计探头减小转动取样步长, 或者增加转动取样维度, 以三维球面代替二维环面来予以降低, 从而提高系统的检测与分析精度。

同时, 后续若在此检测系统的基础上增加对量子点薄膜荧光发射光谱的角度分布研究, 还可以分析出薄膜中量子点的尺寸分布情况, 再与光致发光功率分布相配合, 获得量子点的浓度分布, 就可以在实际应用中, 根据荧光辐射需求调整制作工艺对量子点的分布情况加以控制。这将对红外量子点材料的光致发光应用具有重要的实际意义。

参考文献:

- [1] Medintz I, Uyeda H T, Goldman E R, et al. Quantum dot bioconjugates for imaging, labelling and sensing[J]. *Nature Materials*, 2005 (4): 435-446.
- [2] Fabio Pulizzi. The many aspects of quantum dots[J]. *Nature Nanotechnology*, 2010(5): 381.
- [3] SUN X, DONG Y, LI C, et al. Pbse quantum dots fiber amplifier based on sol-gel self-assembly method[C]//*Passive Components and Fiber-based Devices VII*, 2010, 7986(3): 843-845.
- [4] 程成, 江慧绿. CdSe/ZnS 和 PbSe 量子点光纤及光纤放大器研究进展[J]. *红外与激光工程*, 2011(10): 1873-1880.
CHENG Cheng, JIANG Huilv. Research progress of CdSe/ZnS and PbSe-quantum-dot doped fibers and fiber amplifiers[J]. *Infrared and Laser Engineering*, 2011(10): 1873-1880.
- [5] Huynh W U, Dittmer J J, Alivisatos A P. Hybrid Nanorod-Polymer Solar Cells[J]. *Science*, 2002, 295: 2425-2427.
- [6] Choi J J, Lim Y, Santiago-Berrios M B, et al. PbSe nanocrystal excitonic solar cells[J]. *Nano Lett.*, 2009, 9: 3749-3755.
- [7] Bruchez M J R, Moronne M, Gin P, et al. Semiconductor nanocrystals as fluorescent biological labels[J]. *Science*, 1998, 281: 2013.
- [8] Chan W C, Nie S. Quantum dot bioconjugates for ultrasensitive nonisotopic detection[J]. *Science*, 1998, 281 (5385): 2016-2018.

(下转第 135 页)

对响应率变化作为筛选依据。文中在 CTIA 结构的单像元响应输出模型分析的基础上给出了像元筛选方法的原理和具体实施步骤。最后, 通过实验验证本文提出的方法能够有效筛选出响应率变化的像元, 并且该方法操作和计算方便, 易于工程实现。

参考文献:

[1] 丁瑞军, 梁平治, 唐红兰, 等. GB/T 17444-2013. 红外焦平面阵列参数测试方法[S]. 北京: 中国标准出版社, 2014.
DING Ruijun, LIANG Pingzhi, TANG Honglan, et al. GB/T 17444-2013. Measuring methods for parameters of infrared focal plane arrays[S]. Beijing: Standards Press of China, 2014.

[2] Greiner M E, Smith R L, Timlin H A. Uniformity and stability in 2-dimensional infrared focal plane arrays [C]//*Proceedings of SPIE*, 1994, **2225**:176-184.

[3] Carey S, Surace J, Lacy M, et al. Stability of the infrared array camera for the Spitzer space telescope[C]//*Proc. of SPIE*, 2008, **7010**:10-17.

[4] Bernard J Rauscher, Carl Stahle, Robert J Hill. Commentary: JWST

near-infrared detector degradation-finding the problem, fixing the problem, and moving forward[J]. *AIP Advances*, 2012, **2** (2): 021901.

[5] State-of-the-art MCT IR-modules with enhanced long term and cycle stability[C]//*Proceedings of SPIE*, 2012, **8353**: 83532L-1.

[6] 周世椿. 高级红外光电工程导论[M]. 北京: 科学出版社, 2014: 227-228.
ZHOU Shichun. *Introduction to Advanced Infrared Opto Electronics Engineering*[M]. Beijing: Science Press, 2014: 227-228.

[7] 文勇, 刘思超, 金友山, 等. CTIA 型读出电路非线性研究[J]. *激光与红外*, 2009, **39**(9): 978-981.
WEN Yong, LIU Sichao, JIN Youshan, et al. Investigation on the nonlinearity of CTIA readout circuit[J]. *Laser & Infrared*, 2009, **39**(9): 978-981.

[8] 孙伟锋, 宋文星, 谢亮, 等. CTIA 型单元读出电路非线性分析及优化设计[J]. *航空兵器*, 2010, **2010**(6): 48-52.
SUN Weifeng, SONG Wenxing, XIE Liang, et al. Analysis and optimization on nonlinearity of CTIA readout circuit[J]. *Aero Weaponry*, 2010, **2010**(6): 48-52.

(上接第 129 页)

[9] 张文君, 翟保才, 许键. 胶体量子点多色 LED 的设计、制备和表征[J]. *光电工程*, 2012, **39**(11): 138-143.
ZHANG Wenjun, ZHAI Baocai, XU Jian. Design, fabrication and characterization for multi-coloured light emitting diode based on colloidal quantum dots[J]. *Opto-Electronic Engineering*, 2012, **39**(11): 138-143.

[10] 乐阳, 葛美英, 孙艳, 等. 三基色量子点的制备与白光的实现[J]. *红外与毫米波学报*, 2010, **29**(6): 427-430.
YUE Yang, GE Meiyang, SUN Yan, et al. Preparation of trichromatic quantum dots source of white light[J]. *Journal of Infrared and Millimeter Waves*, 2010, **29**(6): 427-430.

[11] Tessler N, Medvedev V, Kazes M, et al. Efficient near-infrared polymer nanocrystal light-emitting diodes[J]. *Science*, 2002, **295**(5559): 1506-1508.

[12] Bakueva L, Musikhin S, Hines M, et al. Size-tunable infrared (1000-1600

nm) electroluminescence from PbS quantum-dot nanocrystals in a semiconducting polymer[J]. *Applied Physics Letters*, 2003, **82**(17): 2895-2897.

[13] 张宇. 胶质 PbSe 半导体纳米晶的光学性质研究[D]. 吉林: 吉林大学, 2010.
ZHANG Yu. *Optical Properties of Colloid PbSe Semiconductor Nanocrystals*[D]. JiLin: JiLin University, 2010.

[14] Rogach A L, Eychmüller A, G Hickey S, et al. Infrared-emitting colloidal nanocrystals: synthesis, assembly, spectroscopy, and applications[J]. *Small*, 2007(3): 536-557.

[15] YU W W, Falkner J C, Shih B S, et al. Preparation and characterization of monodisperse PbSe nanocrystals in a non-coordinating solvent[J]. *Chem. Mater.*, 2004, **16**: 3318-3322.

[16] Leitsmann R, Bechstedt F. Characteristic energies and shifts in optical spectra of colloidal IV-VI semiconductor nanocrystals[J]. *ACS Nano*, 2009, **3**(11): 3505-3512.