

〈综述与评论〉

## 红外量子点及其光电探测器研究进展

李汝勘<sup>1,2,3</sup>, 唐利斌<sup>1,2,3</sup>, 张玉平<sup>1,3</sup>, 赵清<sup>2</sup>

(1. 昆明物理研究所, 云南 昆明 650223; 2. 北京理工大学 物理学院, 北京 100081;  
3. 云南省先进光电材料与器件重点实验室, 云南 昆明 650223)

**摘要:** 红外技术为现代社会提供了包括遥感、成像、计量、产品检验、环境监测及生物医学诊断等诸多领域的应用价值。第三代红外光电探测器对易制造、低成本、可调节的红外光电材料的需求, 推动了红外量子点的发展。本文阐述红外量子点的制备方法, 概述了红外胶体量子点探测器研究发展历程, 并列举了红外胶体量子点在光电领域的代表性研究成果。最后对红外量子点光电探测器研究进展进行了总结, 提出了几个亟待解决的研究问题。为红外量子点探测器商业化提出了指导。

**关键词:** 量子点; 光电探测器; 材料制备; 光电器件

中图分类号: TN204 文献标识码: A 文章编号: 1001-8891(2020)05-0405-15

## Research Progress of Infrared Colloidal Quantum Dots and Their Photodetectors

LIRuijie<sup>1,2,3</sup>, TANG Libin<sup>1,2,3</sup>, ZHANG Yuping<sup>1,3</sup>, ZHAO Qing<sup>2</sup>

(1.Kunming Institute of Physics, Kunming 650223, China; 2.School of Physics, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China;  
3. Yunnan State Key Laboratory of Advanced Photoelectric Materials and Devices, Kunming 650223, China)

**Abstract:** Infrared technologies provide tremendous value to our modern-day society, in the fields of remote sensing, imaging, metrology, product inspection, environmental monitoring, and biomedical diagnostics. The demand for the third-generation infrared photodetectors, to enable easy-to-fabricate, low-cost, and tunable infrared active optoelectronic materials, has driven the development of infrared colloidal quantum dots (CQDs). This review introduces the preparation methods of infrared CQDs and development of infrared CQD detectors, and lists the representative research results of CQDs in the field of optoelectronics. Finally, the infrared quantum dot photodetectors are summarized, and several research problems are proposed. The results of this study guide the commercialization of the infrared quantum dot detector.

**Key words:** quantum dot, photodetector, material preparation, photoelectric device

### 0 引言

纳米科技的核心在于分子量级上对单个原子的操纵, 而一旦掌握了这种控制特征尺寸的方法, 就能够提高材料和器件的光电性能<sup>[1]</sup>。自2004年机械剥离石墨烯成功以来, 受超薄二维纳米材料的启发, 低维半导体材料的探索和研究发展迅速。其中零维材料以量子点(Quantum dots, QDs)为典型代表。QDs也称半导体纳米晶(nanocrystals, NCs), 是指三维受限的纳米材料, 其半径小于或接近于激子波尔半径。

收稿日期: 2020-04-20; 修订日期: 2020-05-10。

作者简介: 李汝勘(1976-), 女, 博士研究生, 研究员级高级工程师, 研究方向是光电材料与器件。

通信作者: 唐利斌(1978-), 男, 研究员级高级工程师, 博士生导师, 研究方向是光电材料与器件, E-mail: scitang@163.com。

基金项目: 国家重点研发计划(2019YFB2203404); 云南省创新团队项目(2018HC020); 中国兵器创新团队项目(2017CX024)。

其中在光电应用领域, 胶体量子点(Colloidal quantum dot, CQDs), 量子限域效应明显, 可提供液相处理器件的工艺平台, 是构建低功耗和高性能光电探测器的基础, 也是开发新一代高性能电子器件的新兴候选材料。

CQDs的光学和电学性质可以通过控制其物理尺寸(大小、形状)来调节, 这与传统的通过建立或打破化学键来改变光物理性质的有机分子不同。作为这一新一代半导体纳米材料, QDs自身存在如下几个特有的物理学和结构特性: ①量子限域效应明显, 使QDs

具有尺寸、形状和组成可调的电子和光学特性，使得QDs的发光波长在指定范围内连续可调；②具有良好的光稳定性，激发谱宽，发射谱窄；③QDs的生物相容性好，胶体QDs阵列可作为薄膜固体直接集成在不同的电子和光电器件中。由于这些特性，QDs材料在电子器件和光电器件的研究中相继取得了许多重要的结果，如光子-激子转换效率高达700%<sup>[2]</sup>，量子产率能超过90%<sup>[3]</sup>，具体的光电应用领域涉及光电探测器，场效应晶体管，显示器器件，发光二极管和光伏器件等，如图1。

目前，QDs的发展经过了初期阶段，但是由于合成和表征方法的不成熟，CQDs在光电应用领域的研究发展仍然存在巨大的挑战。然而，在过去的十年中，由于对可加工、可调谐红外材料系统的强烈需求，红外CQDs的发展取得长足的进步，从而展现了其在光电器件应用领域的巨大前景。



图1 用于光电探测器的零维QDs材料

Fig.1 QDs material of photodetectors

## 1 红外QDs的概述

表1 典型红外QDs(QD)材料

Table 1 Summary of representative infrared quantum dot (QD) materials

Materials	Synthetic method	Size/nm	Band/nm	Device type	$R/(A \cdot W^{-1})$	$D^*(\text{Jones})$	Ref.
Si	Nonthermal plasma	3.0-7.4	690-995	Photoconductor	$10^9$	$\sim 10^{13}$	4, 5
Ge	Hot injection	2-13	980-1200	Photoconductor	1.5	$1.2 \times 10^{11}$	6
PbS	Hot injection	2.5-7.2	800-1700	Photoconductor	-	$1.8 \times 10^{13}$	7
PbSe	Hot injection	3-17	1200-2500	Photodiode	0.67	-	8, 9
PbTe	Hot injection	2.6-8.3	1100-2150	Photodiode	-	-	10
CdTe/CdS	Aqueous synthesis	6-11	480-820	Photoconductor	0.3	$1.2 \times 10^8$	11
InAs	Continuous injection	2-7	970-1500	Phototransistor	3.81	$2.2 \times 10^{10}$	12
InSb	Heating up	3.3-6.5	1300-1850	Phototransistor	-	$3.7 \times 10^{12}$	13
Ag <sub>2</sub> S	Hot injection	5.4-10	1200	Photodiode	-	-	14, 15
MoS <sub>2</sub>	Aqueous synthesis	3.1-5.9	1080-1330	Phototransistor	0.85	$8.0 \times 10^{11}$	16
CuS	Hot injection	3-6.5	850-1300	Photoconductor	300	$1.0 \times 10^{13}$	17
HgTe	Hot injection	3-12	1200-3700	Photoconductor	$23 \times 10^{-3}$	$8.7 \times 10^{11}$	18

目前发现的红外胶体QDs的吸收或发射涵盖整个红外波段，包括近红外(NIR, 0.70~1.4 μm)，短波红外(SWIR, 1.4~3 μm)，中波红外(MWIR, 3~8 μm)，和长波红外(LWIR 8~15 μm)。QDs材料在红外光谱区域的可调性，与其他光电材料相比，具有很大的优势，详见表1。红外CQDs材料，一般存在IV族(Si, Ge, GeSn)，II-V族(InAs, InSb)，IV-VI族(PbS, PbSe, PbTe)，III-VI族(HgCdTe, HgSe, HgTe)，I-VI族(Ag<sub>2</sub>S, Ag<sub>2</sub>Se)和三元I-III-VI(CuInS<sub>2</sub>, CuInSe<sub>2</sub>, AgBiS<sub>2</sub>, AgInSe<sub>2</sub>)中，以及最新的金属卤化物钙钛矿QDs，如CsSnI<sub>3</sub>, CsSn<sub>x</sub>Pb<sub>1-x</sub>I<sub>3</sub>, FAPbI<sub>3</sub>和Cs<sub>x</sub>FA<sub>1-x</sub>PbI<sub>3</sub>QDs，如图2。

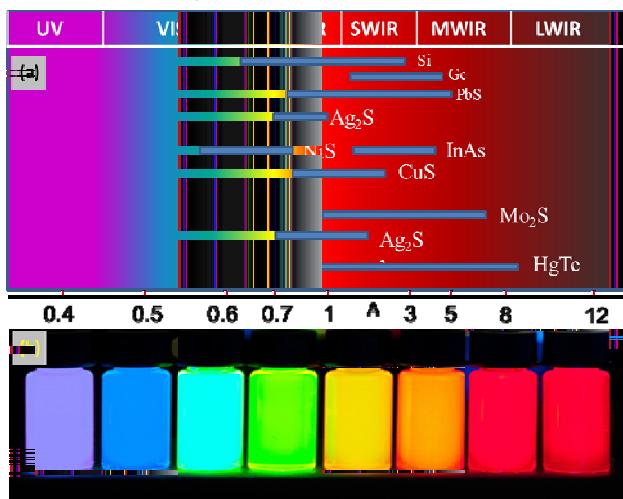


图2 (a) 代表性红外QDs的发射波长范围图；(b) 紫外光源下不同QDs发光图

Fig.2 (a)Emission wavelength range of representative infrared QDs; (b)The luminescence photograph of QDs under UV light source

几种典型的红外 QDs:

### 1) 石墨烯 QDs

石墨烯是碳纳米材料家族的研究热点,石墨烯(Graphene)具有零带隙的特点,当其尺寸不断减小,石墨烯的带隙变大,能够实现控制其能带隙的目的,这为石墨烯在电学和光学等方面的研究提供了一个新的发展方向。石墨烯量子点(GQDs)也被称为碳纳米点(C-Dots),以碳sp<sup>2</sup>杂化为主的表面带有大量含氧基团,具有高的载流子迁移率、良好的热学和化学稳定性以及环境友好性、具有较好的水溶性和易功能化等特性,且来源丰富、性质温和、价格低廉,这些优势为GQDs在生物成像、光电子学、传感器和光催化等领域提供了极大的发展空间<sup>[19]</sup>。2010年,Pan等人<sup>[20]</sup>采用一种新的水热法将石墨烯薄片切割成具有强蓝光发射的GQDs,建立了酸性和碱性不同介质中的GQDs结构模型,利用超细GQDs的发光特征实现GQDs的表面功能化,且其PL谱的pH依赖性可将GQDs材料的应用扩展到光电子和生物标记等领域中。另外,通过异质原子掺杂GQDs能有效地对GQDs进行改性并调制其固有的物化性质,改变其电子特性,能在不同程度上实现GQDs的功能化并促进了基于GQDs的先进器件应用<sup>[21]</sup>。2014年,Li等人<sup>[22]</sup>通过硫掺杂石墨烯QDs(S-GQDs)对GQDs的电子结构和光学特性进行研究,他们用简单的水热法制备了单分散的S-GQDs,并研究了硫的有效掺杂,使能级导致电子跃迁途径多样化,且S-GQDs可发多种颜色的光,几乎覆盖了整个可见光范围,为掺杂型GQDs在光电子领域的应用做出了一定的贡献。

### 2) 硫化镉 QDs

硫化镉(CdS)QDs是II-VI族的传统半导体材料,CdS QDs具有直接带隙且带隙较宽,在可见光范围具有较强的光敏性,具有优良的光电导性质和光催化性,已是当前QDs敏化太阳能电池等器件的理想材料之一。2009年,Baker等人<sup>[23]</sup>研究了CdS QDs对TiO<sub>2</sub>纳米结构的光敏作用,利用CdS QDs光敏电极对TiO<sub>2</sub>纳米结构进行修饰可调整可见光区域内电化学电池的响应率,其CdS QDs敏化的TiO<sub>2</sub>纳米管和纳米颗粒的最大入射光子转化为载流子的效率分别为55%和26%,比原有的纳米结构提高了两倍,说明CdS QDs能够有效地改善TiO<sub>2</sub>纳米结构太阳能电池的性能。2016年,Zhai等人<sup>[24]</sup>研究了CdS QDs敏化铂电极的高效光电催化性能。

### 3) 硫化铅 QDs

硫化铅(PbS)QDs的光吸收范围可以拓展到近红外范围,吸光能力强,具有较大的激子波尔半径,

且它的能带隙可调范围与太阳能光谱范围相当,是制备太阳能电池等器件的传统光电材料。2012年,Song等人<sup>[25]</sup>制备了基于PbSQDs的三维硅纳米阵列光伏器件,他们以PbS QDs为空穴传输层,器件的功率转换效率为6.53%,与平面器件(2.11%)相比,具有更高的光伏性能,这为制备三维结构的光伏器件提供了一种简便易行的方法。2015年,Li等人<sup>[26]</sup>制备了一种由PbS QDs组成的高效无机钙钛矿太阳能电池,他们将PbS QDs作为无机空穴传输原料,使结构的电荷分离效率提高并阻碍了电荷重组,该电池的功率转换效率达到了8%,比用其他方法制备的电池的效率高70%,在约100 h内才观察到少量的衰减,证明了该电池良好的稳定性。

### 4) 二硫化钼 QDs

二硫化钼为过渡金属二硫族化合物,具有石墨烯层状结构的新型材料,二硫化钼(MoS<sub>2</sub>)QDs具有一定的催化活性和优异的荧光性能,且相比于CdS QDs或PbS QDs等,显示出低的细胞毒性,为近年来研究较为热门的QDs材料。2015年,Gao等人<sup>[27]</sup>采用“一锅法”合成了MoS<sub>2</sub> QDs-石墨烯-TiO<sub>2</sub>复合光催化剂,MoS<sub>2</sub> QDs的引入使光催化剂的电荷分离、比表面积、反应位点和可见光吸收率增加从而使光催化性能显著提高。2016年,Subhrajit等人<sup>[16]</sup>制备了MoS<sub>2</sub> CQDs异质结的多功能光电器件,他们制备的MoS<sub>2</sub> QDs-Si异质结具有更好的载流子寿命(1.5~2.5 ns),光电探测器的响应率为0.85 A·W<sup>-1</sup>,探测率为8×10<sup>11</sup> Jones,这些性能都优于用二维材料制作的大面积光电探测器。

## 2 材料制备研究进展

红外QDs的合成是其应用的基础,更是研制QDs器件的前提。许多QDs材料尚未得到广泛应用,与其制备困难有关(可精细控制红外QDs的大小和组成)。QDs的制备既要成本低廉,操作简单,可行性高,又要制备出的量子产率高,性能稳定,表面缺陷降低,同时,对环境友好。因此,近年来各国的研究人员也在不断地加大研究力度,对QDs的合成方法进一步改善创新。

目前为止,已经有多种方法被开发出来制备QDs材料,大致可以分为两大类:其一是“自上而下”法,其二是“自下而上”法。“自上而下”法通常是利用传统的刻蚀技术将大尺寸的材料改造为纳米量级的QDs。电子束光刻、反应离子刻蚀以及湿化学刻蚀通常被用来制备III-V和II-VI族半导体QDs<sup>[28]</sup>。电子束光刻可以灵活地雕刻纳米尺度的图案,设计和制作纳

米结构。通过这种方法可以实现 QDs、线和环的精确分离和周期性排列。此外，聚焦离子束可以被用来制作 QDs 的阵列，QDs 的形状、尺寸和粒子间距与离子束的束径有关。“自下而上”法按不同的自组装技术又可分为气相合成法和湿化学法。其中气相沉积法是一种广泛应用的方法，通常有热蒸发、化学气相沉积、激光烧蚀、分子束外延等技术手段。

## 2.1 气相合成法

气相法合成胶体半导体 QDs 是一种可行的红外 QDs 合成方法，也是获得分散 QDs 的最早方法之一。与湿化学方法不同，气相合成方法不受有机溶剂沸点的限制，因此能够在高能量的工艺环境中进行，并且可能的材料配方范围更大。气相合成技术以多种形式存在，通常，前驱体通过热、激光、等离子体等高能分解而气化，生成活性中间体。这些小的原子和分子中间体成核成簇团聚和生长，形成 QDs。该过程包括一个热化学气相反应和成核生长的过程<sup>[29]</sup>。其具体过程如下：反应产物蒸气在远高于热力学临界反应温度下形成较高的饱和蒸气压，导致反应产物自发地凝聚成核，这些核在加热区高温的作用下不断聚集形成粒子，并在合适的温度下形成纳米晶。随着载气气流的运输，所得的产物进入低温区，此时晶粒生长、聚集、晶化等过程在此温度区域完成。中间体的能量分布取决于生成机制。本过程可以通过调节反应气体流量比、控制反应区的温度、压力等参数得到最佳的制备条件，从而实现对所得纳米材料组分、尺寸和形貌等的控制<sup>[30]</sup>。但因为需要使反应物固体气化，所以需要在较高的温度下进行。现在的化学气相沉积法被广泛用于研制各种新的纳米材料，比如金属硫化物 QDs (Cu、Ag) 等<sup>[31-33]</sup>。另外，在热非平衡合成领域，气相低温等离子体合成方法在合成红外 QDs 上有诸多优势，例如硅 QDs，一般采用硅烷 ( $\text{SiH}_4$ ) 作为前驱体气体，通过等离子体后， $\text{SiH}_4$  分解成自由基片段，Si QD 得以成核和生长。QDs 电荷效应受电离等离子体大气的抑制，因此该合成方法多产生单晶 QDs。锗 QDs 以及硅/锗合金 QDs 也很容易通过该种气相方法获得。最近，Kortshagen 和他的同事们<sup>[5]</sup>，将前驱体气体二次注入到前期成核和生长的 QD 表面，成功地生成了 Ge/Si 核/壳结构的 QD，并且证明了硅和锗的晶格失配应变可以用来调整近红外区 Ge QD 的光学性质。对于二元半导体 QDs 来说，通过非热等离子体气相合成二元化合物半导体 QDs 的技术日趋完善。近年来，在成功合成  $\text{Cu}_2\text{SQD}$  的基础上，利用气相等离子体合成三元半导体量子研究取得了重大的进展，例如  $\text{CuIn}(\text{S}/\text{Se})_2$  三元 QDs 的成功合成，这为红外可调

谐 QDs 的研制提供了一条重要的新途径。

相较于气相合成方法，采用湿化学合成方法制备胶体 QDs 的研究更为广泛。其中，化学液相法具有成本低、反应条件温和，所需仪器设备相对简单，可实现大批量反应制备的优势。化学液相法主要包括溶胶-凝胶法、微乳液法和热注入分解法等。

## 2.2 溶胶-凝胶法

溶胶-凝胶法又称胶体化学法，被广泛地应用于 II-VI 族半导体硫化物 QDs 的制备，如 CdS、ZnS 和 PbSQDs 等<sup>[34-35]</sup>。该法主要是在酸性或中性溶剂中加入含高化学活性组分的金属前驱体（如醇盐、硝酸盐、醋酸盐以及硫族化合物等），经水解，浓缩成溶胶，然后聚合成网状结构的凝胶，来制备硫化物 QDs。该方法是低温或温和条件下制备硫化物 QDs 的重要方法之一。选择适合的反应物浓度、调节溶液的 pH 值来控制颗粒的成核和生长速度是此方法的关键。利用溶胶凝胶法能够制备出具有特殊形貌的半导体 QDs。Alivisatos 小组<sup>[36]</sup>用胶体化学方法成功地制备出了棒状和箭头状的 CdSeQDs。陈异<sup>[37]</sup>等用此方法制备出了三角锥形的 CdSe 纳米晶。Mokafi 等<sup>[38]</sup>用此方法在有机体系中制备出了棒状的 CdSe/ZnS 纳米材料。溶胶-凝胶法制备的半导体 QDs 尺寸均匀细小、纯度高、单分散性好，但此种方法存在使用的原料昂贵、成本高、毒性大和不利于在生物环境中应用的缺点。这些缺点限制了溶胶-凝胶法在制备 QDs 中的使用。因此，近年来很多研究对此传统的合成方法进行改进，旨在克服现有制备方法中存在的这些缺点。Peng 等<sup>[39]</sup>研究出一种绿色化学合成方法。他们用没有毒性的 CdO 作为原料，替代了传统方法中毒性很大的甲基镉，在一定条件下，CdO 与 S、Se、Te 的储备液混合，一步合成出了具有高荧光产率，尺寸分布小的 CdS、CdSe、CdTeQDs。Stephen 等<sup>[40]</sup>用高分子加成物（烷基金属和含 N 聚合物）在溶液中与  $\text{H}_2\text{S}$  反应，制备出了粒径 2~5 nm 之间的 ZnSQDs，且 QDs 被均匀包覆于聚合物基体中。Marcus Jones 等<sup>[41]</sup>同在 Peng 的实验基础上，以 CdO 为原料制得了 ZnS 包裹的 CdSeQDs，平均粒径为 3.3 nm，量子产率为 13.8%。

## 2.3 水热法/溶剂热法

水热法是指在特定的高压密闭的反应釜中，以水溶液或有机溶剂作为体系的反应溶剂介质，有机/无机金属盐作为体系的半导体材料的金属源，通过对容器加热（100~400℃左右），从而形成高温、高压的物理化学环境，使得平常状态下难溶或不溶的前驱体将得到充分溶解并形成原子或分子生长基元，并重新结晶进而合成出 QDs 的方法。根据反应类型的不同，水

热法可以分为水热氧化和还原、水热合成、水热沉淀、水热结晶等。本方法具有低成本、反应易于控制、产物结晶好、污染小以及纯度高等长处。其中稳定剂的选择很重要，目前使用比较多的是含巯基的功能性分子，因为-SH 基团可以和许多金属硫化物（如 Zn, Cd 等）形成配合物，这样巯基化合物的分子就可通过化学键作用连接在 QDs 的表面，同时也能起到表面钝化剂和表面改性剂的作用。

德国 Wener 小组<sup>[42]</sup>用该方法合成了 CdTe 纳米晶，他们选用不同的巯基化合物来的调节粒子表面性质，得到了适合不同用途高荧光量子产率的 CdTe 纳米晶，可以用于构建发光二极管和偶联牛血清蛋白的合成。另外他们小组还进一步合成 CdHgTe 纳米晶<sup>[43]</sup>，获得了较强的近红外荧光。Huili 等<sup>[44]</sup>用巯基丙酸作为稳定剂合成出了 ZnSQDs，该 QDs 可发出亮蓝的光，发光效率和稳定性也很好。Zhao 等<sup>[45]</sup>用巯基乙酸做稳定剂，合成了在室温下其量子产率最高能达到 85% 的 CdTe 纳米晶。

## 2.4 微乳液法

微乳液法也称反胶束法，是一种在室温下常用的制备 QDs 的方法，最早制备成功的有：CdS<sup>[46]</sup>, CdSe/ZnS<sup>[47]</sup> 和 CdSe/ZnSe<sup>[48]</sup> QDs 等。该方法主要是利用两种互不相容的溶剂在表面活性剂的作用下形成一种均匀的乳液。由于表面活性剂分子两端分别有亲水和疏水基团，使得每一个表面活性剂分子含有前驱体的水滴都被连续的油相溶剂包围，即形成微乳，合成的成核、生长、聚结、团聚等过程都是集中在一个微小的球形液滴里进行的。在微乳中生长的 QDs 的尺寸由微乳的尺寸控制，而微乳的尺寸可通过调节水和表面活性剂的摩尔比  $W$  来实现。摩尔比  $W$  与微乳尺寸  $r$  的估算关系如公式(1)所示：

$$\left(\frac{r+15}{r}\right)^3 - 1 = \frac{27.5}{W} \quad (1)$$

该方法通过调节水和表面活性剂的摩尔比能够很容易地控制 QDs 的尺寸。另外，在反应过程中，通过连续的搅拌使得微乳水滴与反应物间通过碰撞实现连续的交换，在微乳中实现 QDs 的成核和生长。正因为 QDs 的成核和生长等过程都集中在一个微小的球形水滴里，使得该方法具有粒径分布窄和容易控制的特点。

半导体 QDs 的大小依赖于胶束的大小，所以微乳液合成尺寸容易控制的优势，使其成为合成半导体 QDs 的一种重要方法。Hirai 等<sup>[49]</sup>使用双硫代琥珀酸酯 (AOT)、异辛烷作为胶束溶液，得到了粒径 2~4

nm 的 ZnS 纳米晶。Alivisatos 小组<sup>[50]</sup>采用微乳液方法制备了 CdS 纳米粒子，因为具有长链的硫醇可在微粒表面形成共价键，因此加入硫醇之后可用来终止 CdSQDs 的进一步长大，得到的 CdSQDs 可溶于很多有机溶剂。Hiroyub 等<sup>[51]</sup>在超临界 CO<sub>2</sub> 中用此方法得到了 1.4~1.7 nm 的 CdS 和 ZnS 中空球。2016 年，Ghosh 等人<sup>[52]</sup>采用简单快速的胶体法：In 前驱体是铟豆蔻酸盐，S 源是硫磺，表面活性剂为油胺，在 230℃ 下加热即可得到尺寸均匀的 In<sub>2</sub>S<sub>3</sub> QDs。同时，Dattatri 等人<sup>[53]</sup>在酸性环境中，InCl<sub>3</sub> 水溶液与硫醇稳定剂（硫代甘油）混合，快速加入 Na<sub>2</sub>S 并不断搅拌，制备出尺寸为 2~3 nm 的 In<sub>2</sub>S<sub>3</sub> QDs，并研究了 In<sub>2</sub>S<sub>3</sub> 胶体 QDs 的光学和结构特性。

## 2.5 热注入法

早在 1993 年，Bawendi 研究小组<sup>[54]</sup>首先通过将有机金属化合物在高温 (~300℃) 下分解制备了 CdE (E=S、Se、Te) QDs，即有机相高温热注入法。这是 QD 制备研究重要的里程碑，经过近年来的发展，成为制备半导体 QDs 较成功的方法之一。该方法通常将阴离子前驱体快速地注入到含有阳离子前驱体的高温反应液中，当反应前驱体浓度瞬间达到过饱和并超过成核临界点时，就会迅速地得到单分散的晶核，将 QDs 的成核过程和生长过程分开，实现了快速成核和缓慢生长，很好地控制了 QDs 的尺寸大小和均匀性。高温热注入法制备 QDs 的成核和生长动力学过程依赖于反应温度、前驱体的浓度和反应活性以及表面活性剂的种类（正十二硫醇、油酸、油胺、十八胺、三辛基滕和三辛基氧化滕等）。如今，可以通过调整许多制备参数，如前驱体（材料以及浓度）和表面活性剂的选择，制备温度以及生长时间，控制合成制备的 QD 的尺寸，尺寸分散，形态和组成。

## 2.6 连续离子层吸附反应法

连续离子层吸附反应法 (successive ionic layer adsorption and reaction, SILAR) 是一种液相薄膜制备工艺。1985 年，Nicolau<sup>[55]</sup>首先提出了采用 SILAR 法制备硫化物薄膜，综合了化学浴沉积和原子层外延法的优点，可用于制备不溶性离子或离子价化合物的多晶或外延薄膜。该方法具备成本低廉、制备工艺简单、材料便宜，可实现低温制备，薄膜厚度和成膜速率易于控制等特点。SILAR 的机理分两个阶段：吸附阶段，衬底沉浸到其中一种前驱液中，具有较强吸附力的离子吸附到衬底上，形成前驱体吸附层；反应阶段，衬底沉浸在另一种前驱液中，已经吸附的离子与溶液中的另一种离子发生反应形成化合物，形成产物薄膜层，2014 年，Duan 等人<sup>[56]</sup>采用 SILAR 法制备了一种

高效的  $\text{In}_2\text{S}_3$  QDs 敏化太阳能电池，将制备好的  $\text{TiO}_2$  胶体覆盖在 FTO 玻璃基板上形成光阳极，然后将阳极在一定条件下煅烧；继而将阳极沉浸到  $\text{InCl}_3$  的甲醇溶液中 1 min，用无水甲醇冲洗并用  $\text{N}_2$  干燥；再将阳极沉浸到  $\text{Na}_2\text{S}$  溶液中 1 min，用无水甲醇冲洗并用  $\text{N}_2$  干燥；重复这两步沉浸过程即可得到  $\text{In}_2\text{S}_3$  敏化  $\text{TiO}_2$  阳极，其能量转换效率达 1.30%。该法制备的 QDs 能良好地与光阳极结合，电子注入率较高，且不限制 QDs 材料种类。但这种方法合成的 QDs 的单分散性和均匀性较差，且过大的 QDs 颗粒可能团聚而形成电子复合中心，不利于对光谱范围的有效利用和转换效率的持续提高。

截至目前 QDs 的各类制备方法各有所长，但是其中大多数的制备方法仍然存在一些不足，如：反应条件苛刻（高温、高压）、合成过程复杂、反应需昂贵设备投入（靶源）等，无形中增加了制备成本，并且有些方法还有一定的不安全因素和环境污染，能源浪费的现象。因此寻求简单、温和的硫化物 QDs 制备方法，制备性能优异的 QDs 材料仍然是人们不断追求的目标，发展简易、有效、经济、环保的硫化物 QDs 制备方法，不仅是 QDs 纳米材料科学本身发展的需要，而且将会改善和拓展 QDs 材料的应用前景。

### 3 QDs 半导体材料在光电领域的研究进展

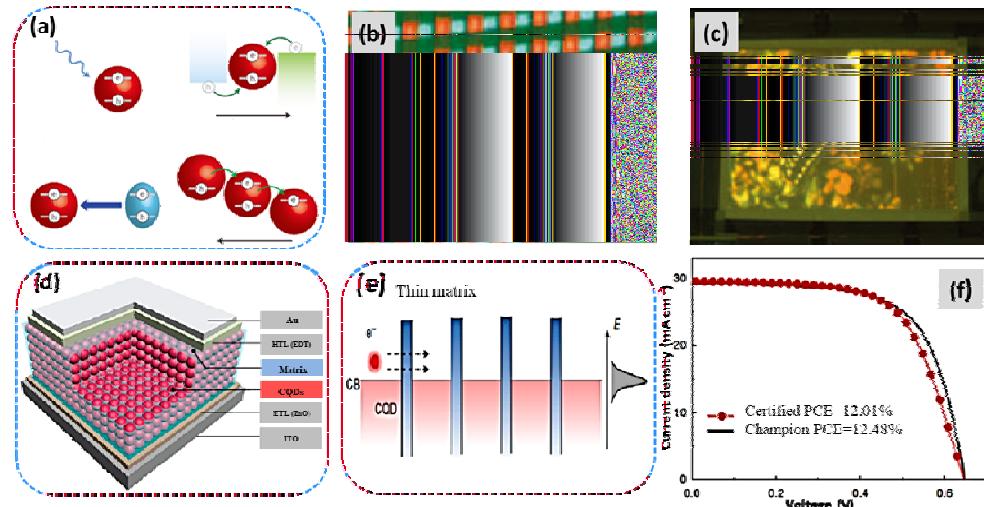


图 3 QD-LEDs 在大面阵器件中的应用：(a) 在 QD-LEDs 产生激子四种途径示意图<sup>[57]</sup>；(b) 微打印 QD-LED 的红绿蓝像素图案<sup>[58]</sup>；(c) 4 英寸全彩色有源矩阵 QD-LED 显示器<sup>[59]</sup>；(d) PbS QD 太阳能电池模型示意图；(e) 光载流子在 PbS QDs 阵列中的扩散；(f) 基于 PbS QDs 器件的 J-V 曲线图，转换效率 (PCE) 为 12.01%<sup>[60]</sup>

Fig.3 QD-LEDs and their usage in large-area devices. (a) Four routes for generating excitons in QDs that have been used in QD-LEDs<sup>[57]</sup>; (b) Demonstration of red-green-blue from QD-LED, patterned using microcontact printing<sup>[58]</sup>; (c) 4-inch full-colour active matrix QD-LED display<sup>[59]</sup>; (d) Schematic diagram of the effective medium model of the PbS QDs in a solar cell; (e) Photocarrier diffusion in PbS QDs arrays; (f) J-V curves of a certified device based on PbS QDs, PCE of 12.01%<sup>[60]</sup>

随着各种低维半导体纳米材料合成技术的发展与突破，越来越多种类的新型纳米光电器件的应用研究应运而生。越来越多的 QDs 材料工程师和光电企业都将目光投向基于 QDs 的高新技术产业，典型的有苹果、三星甚至华为全球企业，都开始研发 QDs 光电应用技术，用于太阳能电池，工业面板或电视手机屏幕，见图 3。因此，QDs 已经成为全球光电技术发展的新兴产业力量。

#### 3.1 红外胶体 QDs 光电探测器件

红外光电探测器在成像、信息通信、军事等领域有着广泛的应用。目前，红外光谱范围的光电探测器主要依靠 InGaAs、InSb、InAsSb、HgCdTe (MCT) 单晶以及外延超晶格材料。目前，红外光电探测器和成像阵列都是通过使用“倒装焊”工艺，将晶体与硅像素阵列连接。

随着大面积的发展，像素数量的增加，器件性能的提高变得越来越困难，并且导致器件成本的高增长。新型红外 QDs 光电材料的研发和应用符合发展的趋势，有望将传感器成本降低到硅芯片的成本，同时为探测器的制造提供更多的模式。红外 QD 吸收层也可以作为一个低成本的组合，可溶液操作、低禁带宽度等特性为未来高性能、低成本的宽带光电探测器提供了参考价值。

CQD 光电探测器的首次尝试是在 1992 年<sup>[61]</sup>, 当时 CQDs 被视为绝缘胶体, 作为一种感光剂应用于电子照相技术中。1993 年, Bawendi 和同事们<sup>[62]</sup>合成了高度单分散的 CdX (X=S, Se, Te) CQDs, 这成为 CQDs 发展的重要里程碑。在此基础上, CQD 前期的研究主要集中在高质量 CQDs 的合成和导电聚合物混合作为高质量光敏剂的工作上, 后期的大部分研究则聚焦在固体 CQDs 用于光电探测和光电驱动方面, 并展开了一些电输运机理的研究。这些研究表明, 电荷可以被提取并从一个点转移到另一个点, 但由于极低的激子电离效率和迁移率, 光电流参数不理想。2003 年, “固态配体交换”的方法被提出<sup>[63]</sup>, 将含有长脂肪族配体的 CdSe CQDs 膜暴露在含有短配体的溶液中, 这种简单快速的配体交换极大地提高了电子的电荷转移率, 实现欧姆电导率<sup>[64]</sup>, 与之前用于缓解 CQDs 运输不良的聚合物相比较更好, 这为 CQDs 在光电探测器领域的应用提供了可能。2004 年 Jarosz 等人<sup>[65]</sup>的研究表明, 固态配体交换使 CdSe CQD 薄膜的光致电离效率提高了几个数量级。2005 年, Oertel 等人<sup>[66]</sup>报道了第一个高效的 CdSe CQD 光电探测器, 在 575 nm 处具有 70% 的内部量子效率。除了 CdSe CQD 外, 同年, 单分散的近红外 PbSe CQDs 和中波红外 PbS CQD 由 Murray<sup>[67]</sup>和 Hines<sup>[68]</sup>分别合成成功, 这为 CQDs 的光电应用提供了更多的选择。与近红外的 InAs CQD 相比<sup>[69]</sup>, Pb 的硫族 QDs 更易合成, 并且具有较好的激子特征, 明显的光致发光 (PL), 并且尺寸调节范围更宽<sup>[70-71]</sup>。2005 年, Sargent 和他的同事<sup>[72]</sup>发表了第一篇近红外 CQD 混合光探测器的文章 (在半导体聚合物中加入 PbS CQD 作为光敏层), 该研究结果表明, 这些易于加工的 QDs 复合材料在对通信、传感、夜视和生物医学成像感兴趣的红外光谱区域, 都可以用作大面积、低成本、波长可调谐的光电探测器的吸收层。2006 年, 该研究小组<sup>[73]</sup>使用二硫醇的固态配体交换技术, 报道了一种“超灵敏” CQD 探测器, 性能优于外延生长器件。2009 年, 在西门子与林茨大学的合作下, Heiss 和同事<sup>[74]</sup>发表了第一张 1.3 μm, CQD 传感器的图像。该器件使用 PbS CQD 直接沉积在 256×256 的 Si 薄膜晶体管 (TFT) 上, 像素间距为 154 μm。至此开始 PbS CQD 探测器的研究在近十年的时间内成为该研究领域的新宠。

在 SWIR 波段, 标准商用探测器通常为 InGaAs 探测器, 它是在晶格匹配的 InP 材料上外延生长的, 截止波长为 1.7 μm, 探测能力在 300 K 时, 探测率 ( $D^* = 9 \times 10^{12}$  Jones)。目前研究报道的近红外 CQD 的性能相较于传统的 InGaAs 探测器, 性能有高有低。高

性能的相关报道,  $D^*$  计算没有在相同的波长下, 而且没有考虑噪声影响, 或者没有讨论  $1/f$  等因素。比较有参考价值的报道是 PbS CQD 探测器在 1.1 μm,  $D^* = 1 \times 10^{12}$  Jones<sup>[75]</sup>, 在 1.5 μm 光电二极管,  $D^* = 3 \times 10^{12}$  Jones<sup>[76]</sup>。虽然,  $D^*$  相对于 InGaAs 探测器要小一些, 但是考虑到器件制造工艺的简便性, 仍然有很多的研究价值。对于中长波红外 CQD, 需要有更小禁带宽度的半导体材料。HgTe 块体材料具有零带隙, HgTeCQD 易于合成<sup>[77]</sup>, 成为了胶体 QDs 拓展到中波红外的最佳备选材料。早在 1999 年, Rogach 等<sup>[78]</sup>就合成的硫代甘油覆盖 HgTe CQDs, 虽然没有明显的激子峰, 但有明亮的近红外光致发光现象。2006 年, 首次报道了 HgTe CQDs 近红外光电探测器<sup>[79]</sup>。2008 年, 采用非极性溶剂中 HgTeCQDs 的喷墨打印法, HgTe CQDs 光电探测首次拓展到了中波范围 (3 μm)<sup>[80]</sup>。2011 年, Keuleyan 等人<sup>[81]</sup>在有机溶剂中直接合成 HgTe CQDs, 制备的探测器响应到 MWIR, 并分析了  $1/f$  的噪音对器件性能的影响。目前已经证明, 15 nm 的 HgTe CQDs 可以响应到长波红外<sup>[82]</sup>, 见图 4a(i)、(ii)。而 Lhuillier 和他的同事们<sup>[83]</sup>则报道了更大的可以吸收到太赫兹波段的 HgTe CQDs。2015 年, CQD 光电探测器首次达到了背景限制性能 (Background limited performance, BLIP)<sup>[84]</sup>。2016 年, 在商用硅读出芯片上, 用 HgTe CQD 薄膜进行了 MWIR 热成像的演示获得成功<sup>[85]</sup>。

近年来, 掺杂技术的进步以及红外胶体 QDs 混合探测器的研制, 极大地改善了红外胶体 QDs 光电器件的性能。红外 QDs 光电探测器的应用类型也逐渐由本征的红外 QDs (单一光敏材料应用到红外光电探测器中) 向混合 QDs 探测器 (红外 QDs 和其他材料复合形成) 发展。最新的研究结果取得了令人瞩目的发展, 展现了红外光电探测器的多元化发展趋势。

### 3.2 本征红外 QDs 探测器

QDs 材料的能带结构与其尺寸密切相关, 尺寸反过来又影响 QDs 材料的光学吸收和光电性能。锗 QDs (GeQDs) 是构成可在 1550 nm 通信波长下工作的紧凑型光电探测器的最小基本单位。2019 年, Zhao 和他的同事们<sup>[86]</sup>利用锗 QDs 可以无缝集成到 Si 平面上的特性, 用一对自对准的纳米级电极精确定位单个 GeQDs 的位置, 采用在 300°C 下低温自凝结的方法, 制备了可以响应到 1550 nm 波长的 GeQD 光电探测器。值得注意的是, GeQDs 的直径可以独立控制, 以便实现最大限度的红外吸收线。该光电探测器的响应率为 1.5 mA·W<sup>-1</sup>, 光电导增益超过 10<sup>2</sup>。这些结果为超紧凑硅兼容的光电探测和成像应用提供了一种新的方法。

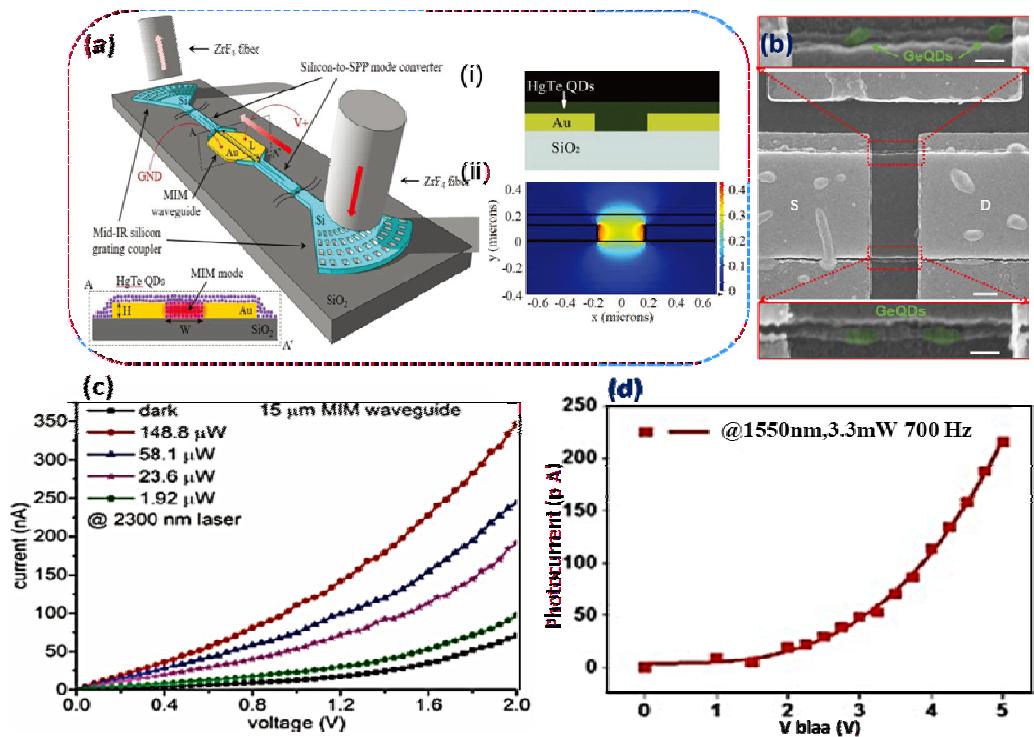


图4 (a) 光电系统原理图 (HgTe CQD 耦合到硅光栅上), 其中: HgTe QD 涂层的横截面, 紫色的点代表 HgTe QDs<sup>[18]</sup>; (i ) HgTe CQD 加载后的横截面仿真示意图(ii)模拟电场分布图; (b) Ge QDs 光电探测器剖面 SEM 图<sup>[87]</sup>; (c) HgTe CQD 器件在不同光输入功率下的电流-电压曲线; (d) Ge QDs 光电流信号-偏执电压曲线图

Fig.4 (a) Schematic diagram of photovoltaic system (HgTe CQD coupled to silicon grating), Inset: cross section of HgTe QD coating, Purple dots represent HgTe QDs<sup>[18]</sup>; (i ) The simulation schematic of the cross section of HgTe QD-loaded; (ii ) Simulated electric field distribution; (b) Cross-sectional SEM of theGe QDs detector<sup>[87]</sup>; (c) I-V curves under different light input power for the HgTe CQD device; (d) The schematic of the Photocurrent signal bias voltage curve

2019年美国布朗大学的 Stylianatos<sup>[87]</sup>等也进行了高性能锗 QDs 光电探测器的研究工作。在锗衬底上制备了锗 QDs 红外探测器。该探测器具有室温光谱响应特性。在波长为 400~1100nm 范围内,  $R$  达到了  $4 \text{ A} \cdot \text{W}^{-1}$ , 内部量子效率 (Internal quantum efficiency, IQE) 高达 700%。当  $\lambda$  为 1500 nm 时,  $R$  达到  $1.5 \text{ A} \cdot \text{W}^{-1}$ , IQE = 134%, 最大信噪比  $4 \times 10^6$ 。当在 50 K 工作温度时, 性能会大幅提高, 特别是在低入射功率时,  $D^*$  达到  $10^{13} \text{ cm} \cdot \text{Hz}^{1/2} \cdot \text{W}^{-1}$ 。IQE 超过 60000%, 信噪比  $3 \times 10^5$ 。由于具有高的内部光电导增益, 因此在近红外波段表现出优于商用 Ge 光电二极管的室温响应特性。通过已经报道的 Ge QD 光电探测器性能, 证明 Ge QD 是具有实际应用竞争力的, 甚至优于商业 Si 或 Ge 光电二极管, 以及在近红外检测文献中报道的其他材料光电探测器。

在红外 QDs 光电探测器的研究中, 硫化物 QDs

材料是研究最早的一类, 它可以用化学式  $A_xB_y$  表示的半导体材料, 对于红外 QDs,  $A = \text{Pb, Ag, Hg, Cd}$  等,  $B = \text{S, Se, Te}$ 。其中尤以 PbS QDs 的研究最广泛。2019 年比利时根特大学 Nayyera 等<sup>[88]</sup>, 采用微尺度模式的转移法, 用  $\text{Al}_2\text{O}_3$  覆盖的 PbS QD 实现大规模集成光电探测器阵列, 第一激子吸收峰在  $2.1 \mu\text{m}$  波长, 该工艺提供了一种简便的方法, 可以在器件结构上选择并打印高精度的 QD 组件。在低偏置电压和光功率下, 不同的 PbS QD 膜层厚度具有不同的响应率。该光导体器件在 1 V 偏置电压下, 响应率最大值  $25 \text{ A} \cdot \text{W}^{-1}$  (厚度 88 nm),  $85 \text{ A} \cdot \text{W}^{-1}$  (140 nm), 见图 5。

PbS QD 光导体在交错电极结构上的微转移印刷技术的发展。高质量的 QD 薄膜的制备以及与现有 CMOS 技术的高度集成, 使 QD 薄膜与不同截止波长的光导体紧密集成成为可能, 近年来, 比较突出的研究成果, 详见图 5。

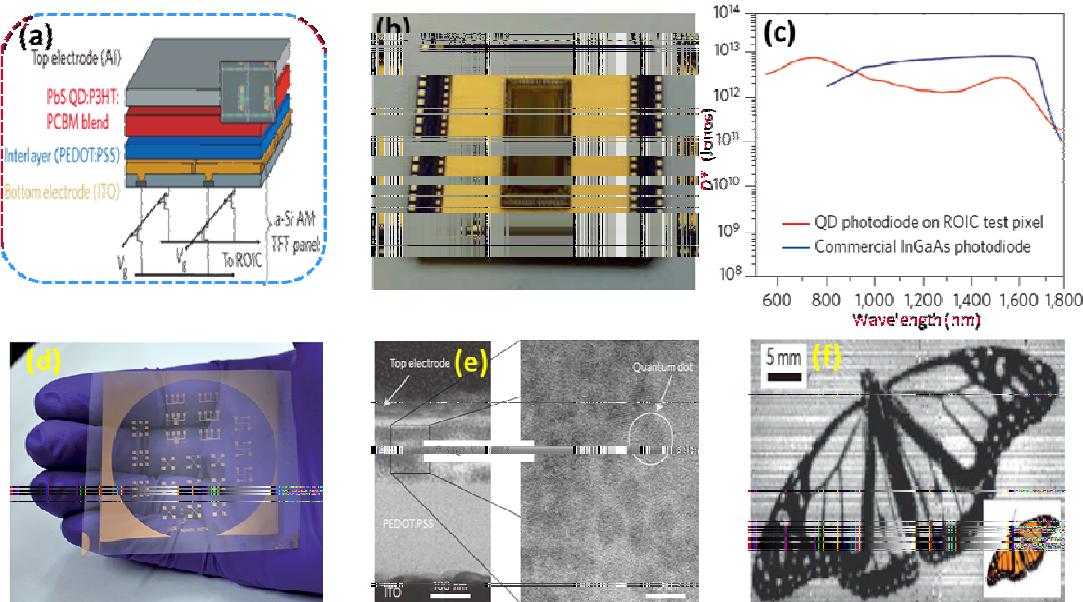


图 5 基于 PbS QDs 的光电探测器的应用: (a) QDs 近红外成像仪原理图<sup>[89]</sup>; (b) 基于 PbSQDs 器件阵列的实物图; (c) PbS QDs 与 InGaAs 光电二极管的  $D^*$  比较图<sup>[76]</sup>; (d) 大面积柔性 QD 电子线路<sup>[90]</sup>; (e) PbS QDs 器件横截面 SEM 和 TEM 图; (f) 在 1310 nm 处拍摄的帝王蝶图像<sup>[89]</sup>

Fig.5 Applications of PbS QDs based photodetector devices: (a) Schematic diagram of a near-IR imager fabricated on QDs<sup>[89]</sup>; (b) Images of integrated PbS QDs-based imaging arrays; (c)  $D^*$  comparison of a PbS QDs photodiode and a commercial InGaAs photodiode<sup>[76]</sup>; (d) Large-area ( $40.64 \text{ cm}^2$ ) flexible QD electronic circuitry<sup>[90]</sup>; (e) Cross section SEM and TEM of PbS quantum dots; (f) Image of a monarch butterfly taken at  $\sim 1310 \text{ nm}$ <sup>[89]</sup>

在中红外, HgTe QDs 器件已经在光导和光伏两种结构下得到证实, 光伏器件的结构示意图如图 6(a), 迄今为止的报道的最佳的 HgTe CQD 探测器是在  $5 \mu\text{m}$  的光伏器件, BLIP=295 K, 响应时间在微秒量级, 内部量子效率 40%, 探测率  $4 \times 10^{10} \text{ Jones}$ <sup>[91]</sup>。随着波长的增大和温度的升高, HgTe CQD 探测器性能逐渐降低, 在 80 K,  $12 \mu\text{m}$ , HgTe CQD 器件的探测率只有  $10^7 \text{ Jones}$ <sup>[92]</sup>, 如图 6(b)、6(c)。但红外探测器最终的性能判定, 还在于其成像质量。最近报道的 CQD 的中红外成像<sup>[93-94]</sup>, 其器件是直接耦合 HgTe CQD 薄膜到硅读出电路上,  $5 \mu\text{m}$  像的噪声等效温差 (Noise equivalent temperature difference, NETD) 为  $100 \text{ mK}$ , 成像图如图 6(e)、(f) 所示。

### 3.3 混合红外 QDs 光电探测器

尽管 CQDs 具有奇异的特性, 但由于其局限性, 纯形式的 QDs 在光检测中的应用有限。QDs 混合结构可以在各方面增加通用性, 提高器件性能。为了提高器件性能, 例如拓展红外探测范围 (从紫外 UV 到中波红外 MIR), 利用 QDs 可以和其他材料进行简单集成的特性, 以 QDs 为基础, 构建混合结构是提高器件性能的一个重要策略。截止目前的研究结果看, 共有 3 条设计路线: 第一, QDs 和 QDs (0D-0D) 两

种不同类型 QDs 的耦合, 或者不同尺寸同一种 QDs 的结合; 第二, QDs 和一维纳米材料 (0D-1D) 以 QDs 和碳纳米管混合为典型代表的混合类型; 第三, QDs 和二维纳米材料 (0D-2D) 以 QDs 和石墨烯或硫化钼等二维材料的混合探测器。

2018 年, 芝加哥大学的 Tang 等人<sup>[95]</sup>, 采用两种尺寸的 HgTe CQDs ( $6 \text{ nm}$ ,  $9 \text{ nm}$ ) 制备了垂直型叠加式双色探测器, 见图 7(a)~(c)。通过控制偏置电压的极性和幅度, 探测器可以在短波红外和中波红外之间快速切换, 两种模式下的成像和合成图像均得到了验证, 详见图 7(d)~(i)。在 295 K 时, MWIR 的  $D^*$  是  $1 \times 10^7 \text{ Jones}$ , SWIR 的  $D^*$  为  $3 \times 10^{10} \text{ Jones}$ , 85 K 工作温度时, MWIR 的  $D^*$  为  $3 \times 10^{10} \text{ Jones}$ , SWIR 的  $D^*$  为  $1 \times 10^{11} \text{ Jones}$ 。新颖的器件结构和材料设计, 为量子点探索红外区域的双色和多色的应用提供了可能。

近 5 年来, 红外 QDs 和二维纳米材料的混合探测器, 其中和石墨烯二维薄膜相结合成为最热门的研究路线。所报道的研究结果也令人振奋。然而, QDs/石墨烯混合光电晶体管面临的挑战是将光电探测扩展到 MWIR 区域 (红外 QDs 光电探测器在近红外的研究较多, 在中红外和远红外的研究相对较少)。2017 年, 将 Gr 与 SiQDs 混合实现了从紫外到 MWIR 的超宽带

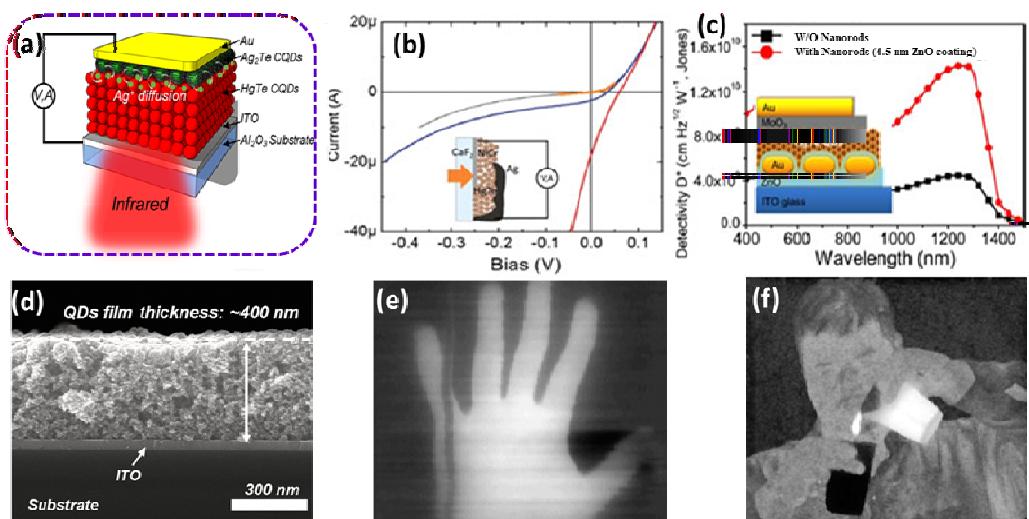


图6 中波红外QDs探测器:(a) HgTe QDs探测器结构示意图<sup>[91]</sup>; (b) HgTe QDs器件不同温度条件下电流测试曲线; (c) HgTe CQD薄膜的光谱依赖性;(d) HgTe QDs探测器横截面SEM图<sup>[93]</sup>; (e) HgTe CQD光电探测器捕获的热图像<sup>[92]</sup>; (f)光敏面为HgTe CQD的焦平面阵列的成像图<sup>[94]</sup>

Fig.6 (a) Schematic of HgTe QDs detector structure<sup>[91]</sup>; (b) Current and voltage curves of HgTe QDs under different temperature; (c) Spectral dependence of the detectivity of a HgTe CQD film<sup>[93]</sup>; (d) Cross-sectional SEM of the fabricated HgTe QDs detector; (e) Thermal images captured by HgTe CQD photodetector<sup>[92]</sup>; (f) Images of a focal plane array for which the active layer is HgTe CQD<sup>[94]</sup>

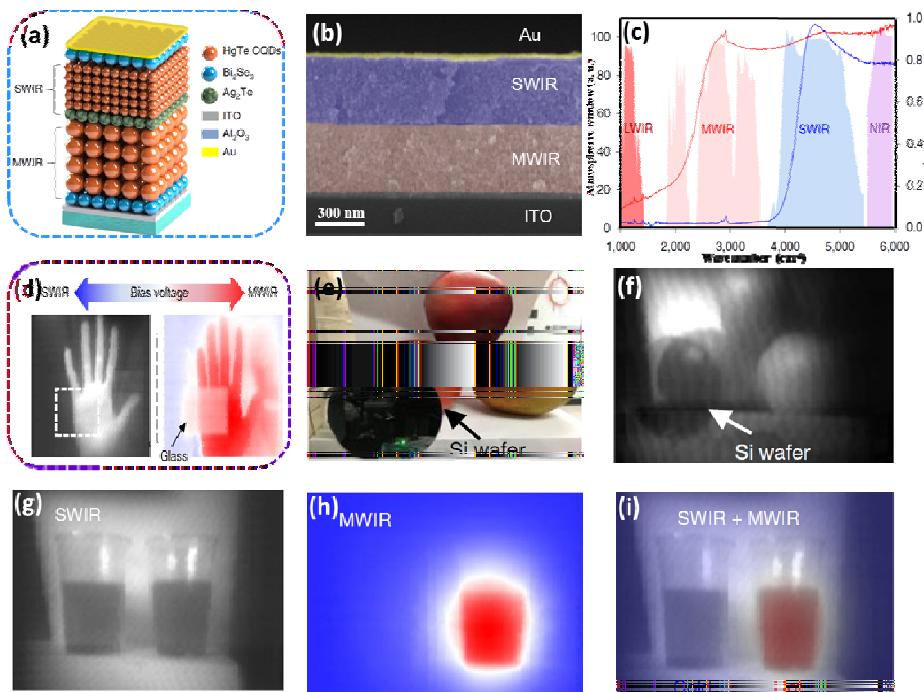


图7 HgTe CQDs红外双色探测器<sup>[95]</sup>: (a) CQD 双色器件结构示意图; (b) 双色器件横断面扫描电镜图像; (c) HgTe CQDs 的 SWIR 和 MWIR 的双色光学吸收谱, SWIR 和 MWIR CQDs 的尺寸分别为 6 nm 和 9 nm; (d) 玻璃后手的 MWIR 和 SWIR 图像; (e) 和(f)硅片后面物体的 SWIR 图像; SWIR, MWIR 和融合的双波段图像的热水和冷水; (g), (h)和(i)热水和冷水的 SWIR、MWIR 和融合的双色图像

Fig.7 HgTe CQDs dual-band detectors<sup>[95]</sup>: (a)Illustration of the structure of a dual-band CQD imaging device; (b)Cross-sectional scanning electron microscopy image of the dual-band device; (c)Optical absorption of SWIR and MWIR HgTe CQDs used to fabricate the dual-band device. The sizes of the SWIR and MWIR CQDs are 6nm and 9nm, respectively; (d)MWIR and SWIR images of a hand behind glass; (e) and (f)SWIR images of objects behind a silicon wafer; (g), (h) and(i) SWIR, MWIR and merged dual-band images of hot and cold water

光探测, 将平均尺寸为 6 nm 的 SiQDs 自旋涂覆到 Gr 通道上, 形成局部的表面等离子体, 共振示意图见图 8(a)、(b)。单独的 Si QDs 的吸收从紫外到近红外的光响应, 和石墨烯混合后, 石墨烯可以作为光透明导电层, 波长拓展到中红外 (2.5~3.9 μm) 响应率从 0.22 A·W<sup>-1</sup> 提升到 44.9 A·W<sup>-1</sup><sup>[5]</sup>。Goossens 等人<sup>[96]</sup>用 CVD Gr 转移到硅衬底上的 CMOS 读出电路中, 将 PbSQDs 自旋涂于 Gr 上作为敏化层, 单晶制得 288×388 混合光电晶体管阵列, 与电子元件连接的 CMOS 读出集成电路如图 8(c)所示。该电路用于信号的路径控制、信号的放大和读出, 以及图像曝光和快门操作的控制。该器件阵列可以检测到 300~2000 nm 的光谱范围。这一原理验证了 QDs 阵列图像传感器可以响应波段从可见到 SWIR, 这是高分辨率和高光谱成像系统研发的一个重要的里程碑。图 8(d)~(i)显示了从可见和 SWIR, 使用 Gr/PbS QDs 阵列进行成像的能力。响应速度在 0.1~1 ms 之间, 像素可以在每秒 50 帧的帧率运行, 这一研究工作表明, QDs 混合光探测器可以通

过后端处理与 CMOS 技术完全兼容。

2019 年 11 月, 比利时鲁汶纳米电子和数字技术研究与创新中心 (IMEC) 的 Georgzikis 等<sup>[97]</sup>报道其开发了一款新颖的红外量子点薄膜探测器, 其像素嵌入了高性能低带隙聚合物硫化铅量子点材料采用直接沉积聚合物量子点材料在 512×768 像素焦平面阵列上, 实现了近红外成像, 详见图 9。在 940 nm 处达到了 60%以上的外量子效率, 在 1450 nm 处达到 20%以上的外量子效率<sup>[98]</sup>, 从而可以跟商业化铟镓砷 (InGaAs) 光电探测器媲美。这一研究成果为量子点薄膜探测器拓展了许多新的应用领域。探测器可以集成到下一代智能手机摄像头中, 结合人眼安全的光源, 可以实现用于增强现实 (AR) 的紧凑型传感模块。在检测应用中, 它们可以用于食品或塑料的分类, 以及在安防监视应用中, 用于对比度更好的低照度摄像头。此外, 通过在恶劣天气或烟雾条件下特征识别功能, 可用于消防领域和汽车高级驾驶辅助系统。

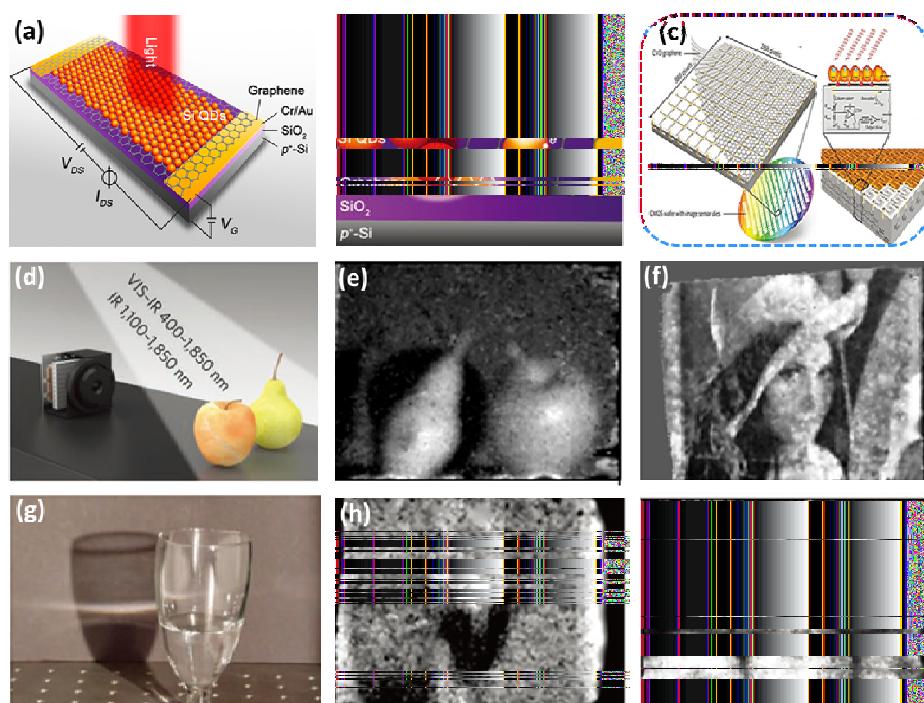


图 8 QDs 混合光电探测器: (a) 硅 QDs/石墨烯光电晶体管的结构示意图<sup>[5]</sup>; (b) 硅 QDs 的紫外-近红外吸收; (c) Gr/QDs 光电探测器的读出电路; (d) 数码相机: 图像传感器和镜头模块捕获被外部光源照亮的物体反射的光线; (e) 苹果和梨的近红外 (NIR) 和短波红外 (SWIR) 光照片; (f) Lena 头像可见和近红外图像; (g), (h)一杯水的近红外和 SWIR 图像; (i)一盒苹果的 VIS, NIR 和 SWIR 照片, 用白炽光源照明<sup>[96]</sup>

Fig.8 Quantum dot hybrid photodetector:(a) Schematic diagram of the structure of the hybrid phototransistor based on Si QDs and graphene<sup>[5]</sup>; (b) The UV-to-NIR absorption of Si QDs; (c) Gr/QDs photodetector and the readout circuit; (d) Digital camera: the image sensor plus lens module captures the light reflected off objects that are illuminated by an external light source; (e) Near-infrared (NIR) and short-wave infrared (SWIR) light photograph of an apple and pear; (f) VIS and NIR (this image sensor is sensitive to 300-1000 nm; Fig. 4a) photograph of a standard image reference ‘Lena’; (g), (h) NIR and SWIR image of a glass of water; (i) VIS, NIR and SWIR photograph of a box of apples, illuminated with the incandescent light source<sup>[96]</sup>

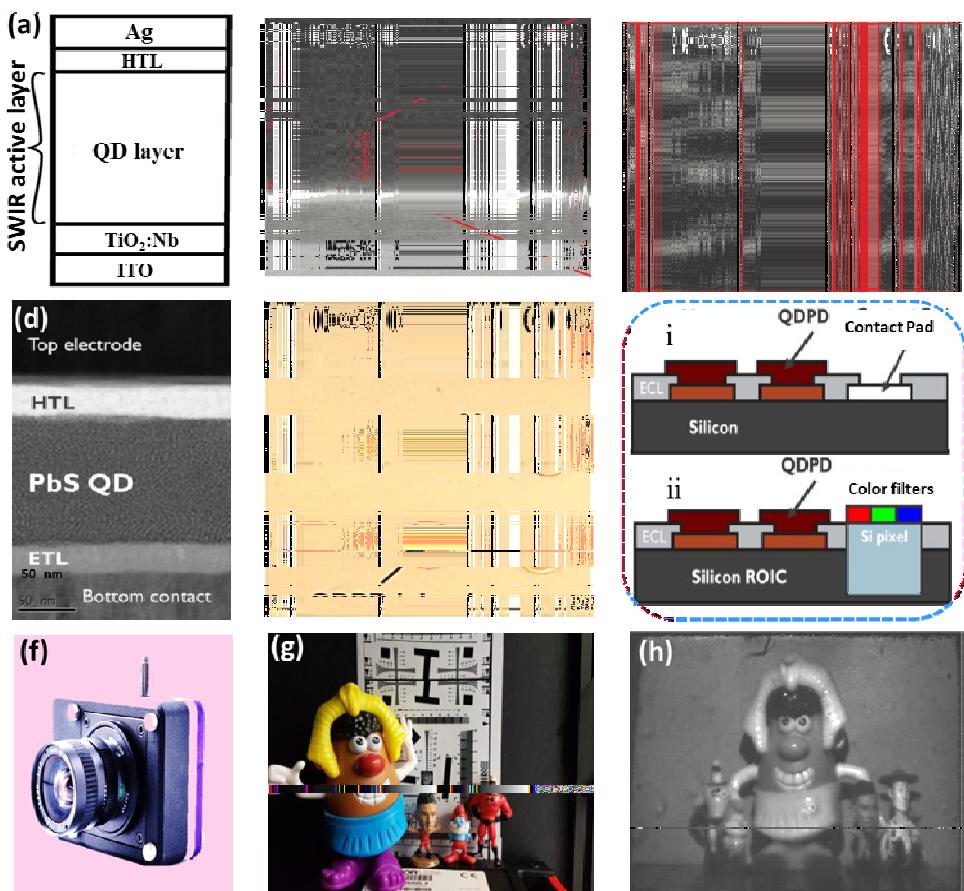


图9 (a) 架构示意图; (b) 光敏面横截面SEM图; (c) 具有较高结晶度的QDs层TEM图<sup>[99]</sup>; (d) PbS QDs光电二极管堆横截面图; (e) 像元间距20 μm的焦平面阵列; (i)和(ii)器件堆叠结构光刻示意图<sup>[98]</sup>; (f) QDSWIR图像传感器; (g)和(h)在近红外LED照明下,量子点图像传感器拍摄的图片和实物图<sup>[97]</sup>

Fig.9 (a) Schematic diagram of photodiode stack architecture; (b) Cross-sectional SEM of the photo-active layer of PbS QDs; (c) TEM shows the superlattice formed by the QDs and reveals high level of crystallinity<sup>[99]</sup>; (d) Scanning electron microscope cross-sections of selected photodiode stacks; (e) Pixel array with pixels of 20 μm diameter; (i) and (ii) Photolithographic patterning of the stack dives; (f) QDs SWIR image sensor<sup>[98]</sup>; (g) and (h) Light scene pictures taken from a quantum dot based image sensor under a NIR LED illumination<sup>[97]</sup>

#### 4 结论及展望

红外胶体 QDs (CQDs)，由于可在溶液相中合成，并且可直接使用滴铸、旋转涂层和喷墨打印在衬底上（包括柔性衬底），将极大地降低器件成本。总之，大小可调的带隙、较长的载流子寿命和可溶液处理是胶体红外 QDs 的 3 个内在优势，所以红外 CQDs 是一种很有前景的功能材料，在发展低成本和高性能光电探测器方面具有很大的潜力。但目前要使其能工程化和商业化应用，亟待解决的问题有以下几个方面：①QDs 迁移率的改善，较高的迁移率和 QDs 较强的界面耦合和较高的单分散性有关。迁移率越高，扩散长度越长，内部量子效率越高。在可能的范围内改善 QDs 的单分散性，可使 QDs 的迁移率得到提高；②光子收集效率的优化，由于有效的载流子提取要求

所有光生载流子在其寿命内转运到电极上，在室温下，需要载流子迁移长度大于耗尽层宽度，所以在保持一定的吸收度的情况下，还要综合考虑光子的迁移速率。那么优化 QDs 光敏层的厚度成为有效提高光子收集效率的基本条件；③QDs 的钝化处理，QDs 合成过程中存在的固有的表面缺陷是形成复合中心，影响量子效率的重要因素，目前采用的改进方法是配体置换的方法，对 QDs 进行钝化处理，配体的种类选择，合适配体长度的筛选是 QDs 钝化的关键技术；④绿色环保红外 QDs 的研发，目前研究的汞和铅 QDs 都是有毒的，虽然在短波和中波的性能优于其他同类 QDs，但受限于有害物质限制的国际规定，所以研发低毒、无毒红外 QDs 在光电探测领域应用的路径任重而道远；⑤商业应用相关 QDs 探测器检测评价标准的建立。

随着量子点新材料及新器件技术的快速发展,红外QDs有望极大地降低红外探测器的成本,QDs探测器在军民两用领域将有重要应用。

## 参考文献:

- [1] Lohse S Emedicine, Murphy C J, Am J. Applications of colloidal inorganic nanoparticles: to energy[J]. *Chem. Soc.*, 2012, **134**(38): 15607-15620.
- [2] Schaller R D, Sykora M, J M P, et al. Seven Excitons at a Cost of One: Redefining the Limits for Conversion Efficiency of Photons into Charge Carriers[J]. *Nano Letters*, 2006, **6**(3): 424-429.
- [3] QIN H, NIU Y, MENG R, et al. Single-Dot Spectroscopy of Zinc-Blende CdSe/CdS Core/Shell Nanocrystals: Nonblinking and Correlation with Ensemble Measurements[J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2014, **136**(1): 179-187.
- [4] Lance M Wheeler, Nicholas C Anderson, Peter K B Palomaki, et al. Silyl Radical Abstraction in the Functionalization of Plasma-Synthesized Silicon Nanocrystals[J]. *Chem. Mater.*, 2015, **27**: 6869-6878.
- [5] NI Zhenyi, MA Lingling, DU Sichao, et al. Plasmonic Silicon Quantum Dots Enabled High-Sensitivity Ultrabroadband Photodetection of Graphene-Based Hybrid Phototransistors[J]. *ACS Nano*, 2017, **11**: 9854-9862.
- [6] 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**: 7459-7466.
- [7] Konstantatos G, Howard I, Fischer A, et al. Ultrasensitive solution-cast quantum dot photodetectors[J]. *Nature*, 2006, **442**(7099): 180-183.
- [8] Galileo Sarasqueta, Kaushik Roy, Choudhury Franky So, et al. Ultrasensitive solution-cast quantum dot photodetectors[J]. *Chem. Mater.*, 2010, **22**: 496-3501.
- [9] 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**: 11752-11753.
- [10] Loredana Protesescu, Tanja Zind, Maryna I Bodnarchuk, et al. Air-Stable, Near- to Mid-Infrared Emitting Solids of PbTe/CdTeCore-Shell Colloidal quantum dots[J]. *Chem. Phys. Chem.*, 2016, **17**: 670-674.
- [11] GU Yue, TANG Libin, GUO Xiaopeng, et al. Preparation and photoelectric properties of cadmium sulfide quantum dots[J]. *Chin. Phys. B*, 2019, **28**(4): 047803.
- [12] Vidya P Deviprasad, Hemant Ghadi, Debabrata Das, et al. High performance short wave infrared photodetector using p-i-p quantum dots (InAs/GaAs) validated with theoretically simulated model[J]. *J. Alloys and Compounds*, 2019, **804**: 8-26.
- [13] David Z Ting, Alexander Soibel, Cory J Hill, et al. High operating temperature midwave quantum dot barrier infrared detector (QD-BIRD)[C]//Proc. of SPIE, 2012: 835332-2.
- [14] ZHANG Y, HONG G, ZHANG Y, et al. Ag<sub>2</sub>S Quantum Dot: A Bright and Biocompatible Fluorescent Nanoprobe in the Second Near-Infrared Window[J]. *ACS Nano*, 2012, **6**: 695-3702.
- [15] ZHU C N, JIANG P, ZHANG Z L, et al. Ag<sub>2</sub>Se Quantum Dots with Tunable Emission in the Second Near-Infrared Window[J]. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2013, **5**: 1186-1189.
- [16] Mukherjee S, Maiti R, Katiyar A K, et al. Novel Colloidal MoS<sub>2</sub> Quantum Dot Heterojunctions on Silicon Platforms for Multifunctional Optoelectronic Devices[J]. *Scientific Reports*, 2016, **6**: 29016.
- [17] LI Yao, TANG Libin, LI Ruijie, et al. SnS<sub>2</sub> quantum dots: Facile synthesis, properties, and applications in ultraviolet photodetector[J]. *Chinese Physics B*, 2019, **28**(3): 037801.
- [18] ZHU Bingqing, MENG Yuchen, ZHU Qiang, et al. Integrated Plasmonic Infrared Photodetector Based on Colloidal HgTe Quantum Dots[J]. *Adv. Mater. Technol.*, 2019, **4**: 1900354.
- [19] LI H, KANG Z, LIU Y, et al. Carbon nanodots: synthesis, properties and applications[J]. *J. Materials Chemistry*, 2012, **22**(46): 24230.
- [20] PAN D, ZHANG J, LI Z, et al. Hydrothermal Route for Cutting Graphene Sheets into Blue-Luminescent Graphene Quantum Dots[J]. *Advanced Materials*, 2010, **22**(6): 734-738.
- [21] WANG X, SUN G, Routh P, et al. Heteroatom-doped graphene materials: syntheses, properties and applications[J]. *Chem. Soc. Rev.*, 2014, **43**(20): 7067-7098.
- [22] LI Xueming, LAO Shuping, TANG Libin, et al. Sulphur doping: a facile approach to tune the electronic structure and optical properties of graphene quantum dots[J]. *Nanoscale*, 2014, **6**(10): 5323-5328.
- [23] Baker D R, Kamat P V. Photosensitization of TiO<sub>2</sub> Nanostructures with CdS Quantum Dots: Particulate versus Tubular Support Architectures[J]. *Advanced Functional Materials*, 2009, **19**(5): 805-811.
- [24] ZHAI C, ZHU M, PANG F, et al. High Efficiency Photoelectrocatalytic Methanol Oxidation on CdS Quantum Dots Sensitized Pt Electrode[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2016, **8**(9): 4772-4980.
- [25] SONG T, ZHANG F, LEI X, et al. Core-shell structured photovoltaic devices based on PbS quantum dots and silicon nanopillar arrays[J]. *Nanoscale*, 2012, **4**(4): 1336.
- [26] LI Y, ZHU J, HUANG Y, et al. Efficient inorganic solid solar cells composed of perovskite and PbS quantum dots[J]. *Nanoscale*, 2015, **7**(21): 9902-9907.
- [27] GAO W, WANG M, RAN C, et al. Facile one-pot synthesis of MoS<sub>2</sub> quantum dots-graphene-TiO<sub>2</sub> composites for highly enhanced photocatalytic properties[J]. *Chemical Communications*, 2014, **51**(9): 1709-1712.
- [28] Chaudhuri R G, Paria S. Core/shell nanoparticles: Classes, properties, synthesis mechanisms, characterization, and applications[J]. *Chem. Rev.*, 2012, **112**(4): 2373-2433.
- [29] La Mer, Dinegar V K, Theory R H. Production and Mechanism of Formation of Monodispersed Hydrosols[J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 1950, **72**: 4847-4854.
- [30] Brandi M Cossairt. Light on Indium Phosphide Quantum Dots: Understanding the Interplay among Precursor Conversion, Nucleation, and Growth[J]. *Chem. Mater.*, 2016, **28**: 7181-7189.
- [31] Semonin O E, Luther J M, Beard M C. Quantum Dots for Next-Generation Photovoltaics[J]. *Mater. Today*, 2012, **15**: 508-515.
- [32] Hines M A, Scholes G D. Colloidal PbS Nanocrystals with Size-Tunable Near-Infrared Emission: Observation of Post-Synthesis Self-Narrowing of the Particle Size Distribution[J]. *Adv. Mater.*, 2003, **15**: 1844-1849.
- [33] LU H P, Brutchey R L. Tunable Room-Temperature Synthesis of

- Coinage Metal Chalcogenide Nanocrystals from N-Heterocyclic Carbene Synthons[J]. *Chem. Mater.*, 2017, **29**: 1396-1403.
- [34] Talapin DV, Lee J, Kovalenko M V, et al. Prospects of colloidal nanocrystals for electronic and optoelectronic applications[J]. *Chem. Rev.*, 2010, **110**(1): 389-458.
- [35] Mackenzie J D, Bescher E P. Chemical routes in the synthesis of nano material; using the sol-gel process[J]. *Acc. Chem. Res.*, 2007, **40**(9): 810-818.
- [36] Manna L, Scher E C, Alivisatos A R. Synthesis of soluble and processable CdSe nanocrystals[J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2000, **122**: 12700.
- [37] 陈异, 高濂. 胶体法制备 CdSe 纳米晶[J]. 无机材料学报, 2002, **17**(6): 289.
- CHEN Yi, GAO Lian. Colloidal preparation of CdSe nanocrystals[J]. *J. Inorganic Materials*, 2002, **17**(6): 289.
- [38] Taleb Makad, Uri Banin. Synthesis and properties of CdSe/ZnS core-shell nanorods[J]. *Chem. Mater.*, 2003, **15**: 3955.
- [39] PENG Z A, PENG X G. Formation of High-Quality CdTe, CdSe, and CdS Nano crystals Using CdO as Preursor[J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2001, **123**: 83-184.
- [40] Scott L Cumberland, Khalid M Hanif, Artjay Javier, et al. Inorganic Clusters as Single-Source Precursors for Preparation of CdSe, ZnSe, and CdSe/ZnS Nanomaterials[J]. *Chem. Mater.*, 2002, **14**(4): 1576-1584.
- [41] Marcus Jones, Shun S Lo, Gregory D Scholes. Quantitative modeling of the role of surface traps in CdSe/CdS/ZnS nanocrystal photoluminescence decay dynamics[J]. *PNAS*, 2009, **106**(9): 3011-3016.
- [42] Haggatas W, Azad Malik M, Moteralli M. synthesis and characterization of some mixed alkylthiocarbamates of gallium and indium, precursors for III-VI matedals[J]. *Chem. Mater.*, 1995, **7**(4): 716.
- [43] Nikolai Gaponik, Dmitri V, Talapin, Andrey L, Rogach, Alexander Eychmüller, et al. Efficient Phase Transfer of Luminescent Thiol-Capped Nanocrystals: From Water to Nonpolar Organic Solvents[J]. *Nano Letters*, 2002, **2**(8): 803-806.
- [44] LI H, SHI Wan Y, SHIH W H. Non-heavy-metal ZnS quantum dots with bright blue photoluminescence by a one-step aqueous synthesis[J]. *Nanotechnology*, 2007, **20**(504): 1-6.
- [45] ZHUO Ding, LIN Min, CHEN Zhaolai, et al. Simple Synthesis of Highly Luminescent Water-Soluble CdTe Quantum Dots with Controllable Surface Functionality[J]. *Chem. Mater.*, 2011, **23**: 4857-4862.
- [46] Colvin V L, Goldstein A N, Alivisatos A P. Semiconductor nanocrystals covalently bound to metal-surfaces with self-assembled monolayers[J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 1992, **114**(13): 5221-5230.
- [47] Kortan A R, Hull R, Opila R L, et al. Nucleation and growth of CdSe on ZnS quantum crystallite seeds, and vice versa, in inverse micelle media[J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 1990, **112**(4): 1327-1332.
- [48] Homer C F, Allan K A, Bard A J, et al. Demonstration of a shell-core structure in layered CdSe-ZnSe small particles by X-ray photoelectron and auger spectromicroscopies[J]. *J. Phys. Chem.*, 1992, **96**(9): 3812-3817.
- [49] Takayuki Hirai, Hiroshi Sato, Isao Komatsu. Mechanism of formation of CdS and ZnS ultrafine particles in reverse micelles[J]. *Eng. Chem. Res.*, 1994, **33**(12): 3262.
- [50] Colvin V L, Goldstein A N, Alivisatos A P. Semiconductor nanocrystals covalently bound to metals Hrface with self-assemble monolaye[J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 1992, **114**(13): 5221.
- [51] Ohde H, Ohde M, Bailey E, et al. Water-in-CO<sub>2</sub> microemulsions as nanoreactors for synflaesizing CdS and ZnS nanoparticles in supercritical CO<sub>2</sub>[J]. *Nano. Lett.*, 2002, **2**(7): 721.
- [52] Ghosh S, Saha M, Ashok V D, et al. Excitation dependent multicolor emission and photoconductivity of Mn, Cu doped In<sub>2</sub>S<sub>3</sub> monodisperse quantum dots[J]. *Nanotechnology*, 2016, **27**(15): 155708.
- [53] Nagesha D K, Liang X, Mamedov A A, et al. In<sub>2</sub>S<sub>3</sub> Nanocolloids with Excitonic Emission: In<sub>2</sub>S<sub>3</sub> vs CdS Comparative Study of Optical and Structural Characteristics[J]. *J. Physical Chemistry B*, 2001, **105**(31): 7490-7498.
- [54] Murray C B, Norris D J, Bawendi M G. Synthesis and characterization of nearly monodisperse CdE (E=S, Se, Te) semiconductor nanocrystallites[J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 1993, **115**(19): 8706-8715.
- [55] Nicolau Y F. Solution deposition of thin solid compound films by a successive ionic-layer adsorption and reaction process[J]. *Appl. Surface Science*, 1985, **22-23**(part-P2): 1061-1074.
- [56] DUAN J, TANG Q, HE B, et al. Efficient In<sub>2</sub>S<sub>3</sub> Quantum dot sensitized Solar Cells: A Promising Power Conversion Efficiency of 1.30%[J]. *Electrochimica Acta*, 2014, **139**: 381-385.
- [57] Yasuhiro Shirasaki, Geoffrey J Supran, Moungi G Bawendi, et al. Emergence of colloidal quantum-dot light-emitting technologies[J]. *Nature Photonics*, 2013(7): 13-23.
- [58] Kim L A, Anikeeva P O, Coe-Sullivan S A, et al. Contact Printing of Quantum Dot Light-Emitting Devices[J]. *NANO Letters*, 2008, **8**(12): 4513-4517.
- [59] Kim T H, Cho K S, Lee E K, et al. Full-colour quantum dot displays fabricated by transfer printing[J]. *Nature Photonics*, 2011, **5**(3): 176-182.
- [60] XU J, Voznyy O, LIU M, et al. 2D Matrix Engineering for Homogeneous Quantum Dot Coupling in Photovoltaic Solids[J]. *Nat. Nanotechnol.*, 2018, **13**: 456-462.
- [61] WANG Y, Herron N. Photoconductivity of CdS nanocluster-doped polymers[J]. *Chemical Physics Letters*, 1992, **200**(1-2): 71-75.
- [62] 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**: 8706-8715.
- [63] Guyot-Sionnest P, WANG C. Fast voltammetric and electrochromic response of semiconductor nanocrystal thin films[J]. *J. Phys. Chem. B*, 2003, **107**: 7355-7359.
- [64] YU C, WANG P. Guyot-Sionnest. N-type conducting CdSe nanocrystals[J]. *Science*, 2003, **300**: 1277-1280.
- [65] Jarosz M V, Porter V J, Fisher B R, et al. Photoconductivity studies of treated CdSe quantum dot films exhibiting increased exciton ionization efficiency[J]. *Phys. Rev. B*, 2004, **70**: 195327.
- [66] Oertel D C, Bawendi M G, Arango A C, et al. Photodetectors based on treated CdSe quantum-dot films[J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2005, **87**: 213505.
- [67] Murray C B, SUN S, Gaschler W, et al. Colloidal synthesis of nanocrystals and nanocrystal superlattices[J]. *J. Res. Dev.*, 2001, **45**: 47-56.

- [68] Hines M A, Scholes G D. Colloidal PbS nanocrystals with size-tunable near-infrared emission: observation of post-synthesis self-narrowing of the particle size distribution[J]. *Adv. Mater.*, 2003, **15**: 1844-1849.
- [69] Guzelian A A, Banin U, Kadavanich A V, et al. Colloidalchemical synthesis and characterization of InAs nanocrystal quantum dots[J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1996, **69**: 1432.
- [70] DU H, CHEN C, Krishnan R, et al. Optical properties of colloidal PbSe nanocrystals[J]. *Nano Lett.*, 2002, **2**: 1321-1324.
- [71] Wehrenberg B L, WANG C, Guyot-Sionnest P. Interband and intrabandoptical studies of PbSe colloidal quantum dots[J]. *J. Phys. Chem. B*, 2002, **106**: 10634-10640.
- [72] McDonald S A, Cyr P W, Levina L, et al. Photoconductivityfrom PbS-nanocrystal/semiconducting polymer composites for solutionprocessable, quantum-size tunable infrared photodetectors[J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2005, **85**: 2089-2091.
- [73] Konstantatos G, Howard I, Fischer A, et al. Ultrasensitive solution-cast quantum dot photodetectors[J]. *Nature*, 2006, **442**: 180.
- [74] Saran R, Curry R J. Lead sulphide nanocrystal photodetector technologies[J]. *Nat. Photonics*, 2016, **10**: 81-92.
- [75] Manders J R, LAI TH, AN Y, et al. Low-noise multispectral photodetectors made from all solution-processedinorganic semiconductors[J]. *Adv. Funct. Mater.*, 2014, **24**: 7205-7210.
- [76] Klem E J D, Gregory C, Temple D, et al. PbS colloidal quantum dotphotodiodes for low-cost SWIR sensing[C]//*Proc. SPIE*, 2015, **9451**: 945104.
- [77] Green M, Mirzai H. Synthetic routes to mercury chalcogenide quantumdots[J]. *J. Mater. Chem. C*, 2018, **6**: 5097.
- [78] RogachA, Kershaw S V, Burt M, et al. Colloidally prepared HgTe nanocrystals with strong room-temperature infrared luminescence[J]. *Adv. Mater.*, 1999, **11**: 552-555.
- [79] Kim H, Cho K, Park B, et al. Optoelectronic characteristics of close-packed HgTe nanoparticles in the infraredrange[J]. *Solid State Commun.*, 2006, **137**: 315-319.
- [80] Böberl M, Kovalenko M V, Gamerith S, et al. Inkjet-printed nanocrystal photo detectors operating up to 3μm wavelengths[J]. *Adv. Mater.*, 2007, **19**: 3574-3578.
- [81] Keuleyan S, Lhuillier E, Brajuskovic V, et al. MidinfraredHgTe colloidal quantum dot photodetectors[J]. *Nat. Photonics*, 2011, **5**(8): 489.
- [82] Keuleyan S E, Guyot-Sionnest P, Delerue C, et al. Mercury telluride colloidal quantum dots: Electronic structure, size-dependent spectra, and photocurrent detection up to 12 μm[J]. *ACS Nano*, 2014, **8**(8): 8676-8868.
- [83] Goubet N, Jagtap A, Livache C, et al. Terahertz HgTe nanocrystals: Beyond confinement[J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2018, **140**: 5033-5036 .
- [84] Guyot-Sionnest P, Roberts J A. Background limited mid-infrared photodetection with photovoltaic HgTe colloidal quantum dots[J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2015, **107**: 253104.
- [85] Buurma C, Pimpinella R E, Ciani A J, et al. MWIR imaging with low cost colloidal quantum dot films[J]. *Nanostruct. Devices Appl.*, 2016, **9933**: 993303.
- [86] ZHAO Yaolong, LI Lingfei, LIU Shuaishuai, et al. Germanium quantum dot infrared photodetectors addressed by self-aligned silicon nanowire electrodes[J]. *Nanotechnology*, 2020, **31**: 145602-145609.
- [87] Stylianos Siontasa, LI Dongfang, WANG Haobei, et al. High-performance germanium quantum dot photodetectors in the visible and near infrared[J]. *Mater. Sci. in Semiconductor Processing*, 2019, **92**: 19-27.
- [88] Nayyera Mahmoud, Willem Walravens, Jakob Kuhs, et al. Micro-Transfer-Printing of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Capped Short-Wave-Infrared PbS Quantum Dot Photoconductors[J]. *ACS Appl. Nano Mater.*, 2019, **2**: 299-306.
- [89] Rauch T, Berl M B, Tedde S F, et al. Near-infrared imaging with quantum-dot-sensitized organic photodiodes[J]. *Nature Photonics*, 2009, **3**(6): 332-336.
- [90] Mukherjee S, Jana S, Sinha T K, et al. Infrared tunable, two colour-band photodetectors on flexible platforms using 0D/2D PbS-MoS<sub>2</sub> hybrids[J]. *Nanoscale Adv.*, 2019, **1**: 3279.
- [91] Guyot-Sionnest P, Roberts J A. Background limited mid-infrared photodetection with photovoltaic HgTe colloidal quantum dots[J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2015, **107**: 253104.
- [92] Ciani A J, Pimpinella R E, Grein C H, et al. Colloidal quantum dots for low-cost MWIR imaging[C]//*Proc. SPIE*, 2016, **9819**: 981919.
- [93] Buurma C, Pimpinella R E, Ciani A J, et al. MWIR imaging with low cost colloidal quantum dot films[C]//*SPIE Nanoscience + Engineering*, 2016: 9933.
- [94] CHEN Mengyu, SHAO Lei, Kershaw Stephen V, et al. Photocurrent Enhancement of HgTe Quantum Dot Photodiodes by Plasmonic Gold Nanorod Structures[J]. *Acs Nano*, 2014, **8**(8): 8208-8216.
- [95] TANG X, Ackerman M M, CHEN M, et al. Dual-band infrared imaging using stacked colloidal quantum dot photodiodes[J]. *Nat. Photonics*, 2019. doi:10.1038/s41566-019-0362-1.
- [96] Stijn Goossens, Gabriele Navickaitė, Carles Monasterio, et al. Broadband image sensor array based on grapheme-CMOS integration[J]. *Nat. Photonics*, 2017, **11**: 366-371.
- [97] Epimitheas Georgitzikis, Paweł E Malinowski, LI Yunlong, et al. Organic- and QD-based image sensors integrated on 0.13 μm CMOS ROIC for high resolution, multispectral infrared imaging[C]//*SPIE*, 2016: 11407-43.
- [98] Epimitheas Georgitzikis, Paweł E Malinowski, LI Yunlong, et al. Integration of PbS quantum dot photodiodes on silicon for NIR imaging[C]//*IEEE Sensors*, 2019: 1558-1748.
- [99] Epimitheas Georgitzikis, Paweł E Malinowski, Jorick Maes, et al. Optimization of Charge Carrier Extraction in Colloidal Quantum Dots Short-Wave Infrared Photodiodes through Optical Engineering[J]. *Adv. Funct. Mater.*, 2018, **1804502**: 1-8.