



硫化铅胶体量子点表面配体工程研究进展

刘欢*, 张宝晖, 胡志响, 严棋, 刘竞尧, 唐江

华中科技大学光学与电子信息学院, 武汉光电国家研究中心, 武汉 430074

* 联系人, E-mail: huan@hust.edu.cn

2021-05-21 收稿, 2021-07-16 修回, 2021-07-26 接受, 2021-08-04 网络版发表

国家重点研发计划(2019YFB2005700)和国家自然科学基金(61861136004, 61922032)资助

摘要 胶体量子点是一种具备可溶液加工特性的零维半导体材料, 在新型光电探测器、光伏电池、发光二极管以及化学传感器研究和开发中备受关注. 硫化铅材料具有较大的激子波尔半径和德拜长度, 量子尺寸效应显著, 是胶体量子点研究领域的热点. 量子点比表面积大、表面悬挂键多, 胶体量子点表面配体对其物化特性有重要影响, 因此可通过表面配体工程实现量子点半导体器件的功能设计与性能提升. 本文对硫化铅胶体量子点表面配体工程的研究进展进行综述, 重点讨论表面配体对其导电特性与化学活性的影响, 同时对高性能硫化铅胶体量子点材料和功能器件的设计与应用进行了展望.

关键词 胶体量子点, 硫化铅, 表面配体, 半导体

量子点是“准零维”无机半导体纳米晶的总称. 其3个维度尺寸一般都在几十纳米以下, 使内部电子在各个方向的运动受到限制, 形成类似单原子的分立能级结构, 表现出独特的量子效应^[1,2]. 由于能级结构与尺寸有很强的相关性, 且表面原子比例高、悬挂键多, 可通过改变量子点尺寸及表面组分对其电学、光学和磁学等特性进行调控. 量子点通常也被称为“人造原子”, 对于物理学、信息科学和生命科学等领域的基础研究具有重要意义^[3-7].

基于溶液化学的胶体量子点(CQD)合成方法可灵活调控材料组分、结构与形貌, 自1993年美国麻省理工Bawendi研究组^[8]成功合成Cd的二元硫族化合物量子点以来, 已广泛用于合成各类量子点材料. 在合成过程中, 前驱体溶液常采用油酸(OA)、三辛基氧化膦(TOPO)等长链有机配体作为表面活性剂, 起到控制量子点成核与生长动力学过程的作用. 胶体量子点表面包裹的长链有机配体使其具有较好的单分散性^[9]、稳定性与可溶液加工特性, 因此成膜工艺温和, 可兼容各

类不同材质的刚性或柔性衬底^[10]; 另一方面, 胶体量子点表面的长链有机配体不利于薄膜中的载流子传输. 大量研究表明, 可通过配体置换的方式去除胶体量子点表面长链有机配体, 量子点表面的配体置换反应是基于Pearson^[11]提出的软硬酸碱(HSAB)理论. 根据HSAB理论, 硬酸倾向于与硬碱反应形成稳定的化合物, 而软酸倾向于与软碱反应. 量子点表面富含阳离子, 金属原子起到软碱的作用, 倾向于与羧酸盐或硫醇等弱酸结合. 目标配体与原有配体对量子点表面的亲力和强弱, 决定了配体的实际置换效率. 根据配体所带电子情况(或配体的酸碱性), 量子点表面配体可分为3种类型^[12]: 如L型配体(具有两个孤对电子的RNH₂和PR₃类)、X型配体(具有一个孤对电子的羧酸根、磷酸根以及Cl⁻等)和Z型配体(能够接受孤对电子的长链羧酸盐或者膦酸盐类). L和X型配体与量子点表面阳离子结合, Z型配体与表面阴离子结合. 通过表面配体置换在量子点引入特定功能的离子或基团配体, 可以赋予量子点新的物化特性和多种功能用途^[13]. 量子点表面配

引用格式: 刘欢, 张宝晖, 胡志响, 等. 硫化铅胶体量子点表面配体工程研究进展. 科学通报, 2021, 66: 4664-4676

Liu H, Zhang B H, Hu Z X, et al. Progress on the surface ligand engineering of lead sulfide colloidal quantum dots (in Chinese). Chin Sci Bull, 2021, 66: 4664-4676, doi: 10.1360/TB-2021-0481

体工程已逐渐发展为一种调控胶体量子点物化特性的重要方法。

硫化铅(PbS)是一种窄禁带(室温禁带宽度为0.41 eV)半导体材料^[14,15]。室温下具有较大的激子波尔半径(20 nm)和德拜长度(88 nm),其显著的量子尺寸效应使其成为胶体量子点领域研究早、发展快的材料体系之一。基于PbS胶体量子点的红外光电探测器、光伏太阳能电池、发光二极管以及化学传感器相继研究成功,并受到业界关注。本文对PbS胶体量子点表面配体工程国内外研究动态进行综述(表1),按照发展历程回顾PbS胶体量子点薄膜级与溶液级表面配体置换技术在量子点功能器件研究中的应用,重点关注表面配体对薄膜导电特性、空气稳定性和化学活性的影响,同时对胶体量子点技术发展趋势与研究重点作出展望。

1 PbS胶体量子点薄膜级表面配体置换

1.1 短链有机配体

PbS胶体量子点具有优良的近红外吸收特性。对其功能器件的研究报道最早见于红外探测器和太阳能电池领域^[43],早期工作以量子点合成工艺改进与器件界面结构构建为主。2004年,加拿大多伦多大学Sargent研究组^[44]以PbS胶体量子点可控合成为基础,将其与导电性更优的共轭聚合物(聚2-甲氧基-5-(2'-乙基-己氧基)-1,4-亚苯基亚乙烯基)(MEH-PPV)混合制备出复合薄膜,改善了胶体量子点表面长链配体引起薄膜导电性差的问题。在进一步的研究中,他们改变合成条件调控PbS胶体量子点尺寸,构建了基于PbS胶体量子点/MEH-PPV复合薄膜的肖特基结型^[45]和异质结型^[46]近红外光子探测器。

胶体量子点/有机导电聚合物的复合薄膜导电性仍然有限,研究者将目光转向如何在器件中去除胶体量

子点表面的长链有机配体。2006年, Sargent研究组^[38]报道了基于短链有机配体的PbS胶体量子点配体置换技术。他们采用正丁胺(长度约为0.6 nm)对PbS胶体量子点薄膜进行浸泡处理,通过配体置换成功去除了原有的油酸配体。随后,他们采用甲醇溶液洗去多余配体,制备出PbS胶体量子点薄膜红外探测器。室温下响应度超过 10^3 A/W,比探测率高达 10^{13} Jones。

随着表面长链有机配体成功置换为短链配体, PbS胶体量子点表面配体工程研究应运而生,推动了量子点红外光电器件的发展。2008年, Sargent研究组^[16]报道了基于乙二硫醇(EDT)的PbS胶体量子点薄膜级配体置换策略,通过制备薄膜场效应晶体管(图1(a)~(c))测试得到电导率、载流子(空穴)浓度以及迁移率,分别为 6×10^{-4} 、 2×10^{16} 和 1×10^{-4} cm²/(V s)。配体置换后,量子点薄膜空穴迁移率提升了1个数量级,表明短链有机配体置换可有效减少量子点之间的间距,从而增强载流子输运。

采用短链有机配体作为表面配体不仅可提高PbS胶体量子点薄膜载流子迁移率,并且会影响导电类型。2014年,荷兰格罗宁根大学Loi研究组^[19]采用巯基丙酸(MPA)作为短链有机配体,在N₂手套箱惰性环境中对PbS胶体量子点薄膜进行浸泡处理,获得了n型PbS量子点薄膜,制备出高电子迁移率(3×10^{-2} cm²/(V s))及高开关比(10^5)的薄膜场效应晶体管(图1(d)~(f))。

PbS胶体量子点光电探测器性能与表面缺陷引起的陷阱有关,陷阱会导致光伏器件的开路电压不足,并导致载流子寿命和扩散长度急剧下降。为了分析PbS量子点薄膜中缺陷组成和密度,2015年,美国麻省理工学院Bawendi研究组^[47]采用薄膜级配体置换技术分别制备了EDT、MPA和四丁基碘化铵(TBAI)等处理的PbS薄膜,通过X射线光电子能谱(XPS)和密度泛函理论(DFT)计算的方式确定了PbS薄膜中陷阱态来自被还原的Pb。基于此发现,结合变幅电容分布技术(DLCP)发现

表1 PbS胶体量子点半导体功能器件常见配体及其置换方式

Table 1 Common ligands and exchange method of PbS colloidal quantum dot semiconductor functional devices

器件类型	配体	配体置换方式
光伏太阳能电池	EDT ^[16,17] , BDT ^[18] , MPA ^[19-21] , Na ₄ Sn ₂ S ₆ ^[22] , Na ₃ AsS ₃ ^[22] , (NH ₄) ₂ S ^[23] , TBAC, CTAB, TBAI ^[24-26]	薄膜级
	TG ^[27] , TBAI ^[28] , MAI ^[29] , MAPbI ₃ ^[29] , NH ₄ I ^[30] , PbI ₂ ^[17,31-36] , CdCl ₂ ^[36]	液相
光电探测器	1-Butylamine ^[37] , MPA ^[38] , TBAI ^[39]	薄膜级
	PbI ₂ ^[40]	溶液级
气体传感器	NaNO ₂ ^[41] , Pb(NO ₃) ₂ ^[42]	薄膜级

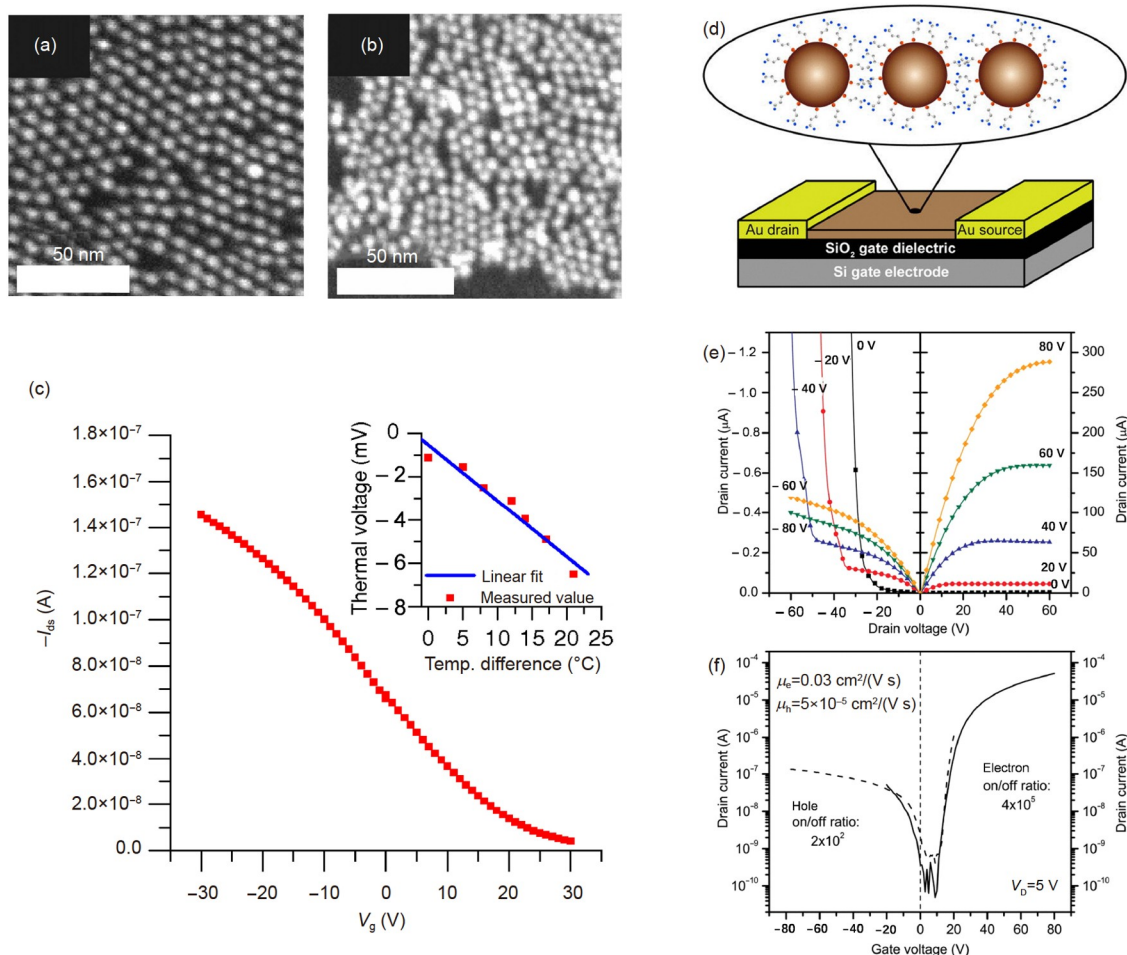


图 1 (网络版彩色)PbS量子点表面有机短链配体置换及其电学特性. EDT处理前后的PbS量子点透射电子显微镜(TEM)图像(a, b)及其电学特性测试图(c)^[16], 标尺为50 nm. Copyright © 2008 AIP Publishing. MPA处理的PbS量子点薄膜场效应晶体管示意图(d)及其电学特性测试包括输出特性(e)以及转移特性(f)^[19]. Copyright © 2014 AIP Publishing

Figure 1 (Color online) Ligand exchange of PbS quantum dots and electrical properties. TEM images of PbS NCs before (a) and after (b) EDT treatment. Scale bars are 50 nm. (c) PbS NC thin film FET characteristics^[16]. Copyright © 2008 AIP Publishing. (d) Schematics of a MPA treated PbS CQD field-effect transistor. I_D - V_D (output) (e) and I_D - V_G (transfer) (f) characteristics of a PbS CQD field effect transistor^[19]. Copyright © 2014 AIP Publishing

了一种降低缺陷密度的手段, 将EDT处理的PbS量子点薄膜使用苯醌氧化处理. 研究表明, EDT处理的PbS量子点缺陷密度为 $4.8 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$; 而进一步经过苯醌氧化处理后, 缺陷密度降低至 $1.2 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$, 从而改善了器件性能(图2(b)).

2013年, 美国哥伦比亚大学Owen课题组^[48,49]研究发现, 提高短链有机配体溶液的浓度有利于加速原有配体的解吸附(脱附), 并促进目标配体与量子点表面结合. 同年, 美国国家可再生能源实验室Luther研究组^[50]提出, 化学计量比显著影响量子点的掺杂情况, 过量的阴离子和阳离子(或等价的阳离子和阴离子空位)会形成浅的受主态和施主态, 化学计量比在很大程度上取

决于合成条件, 但是对合成量子点过程中的表面活性剂配体更敏感. 因此在不同的合成条件及化学计量比下, 表面配体钝化策略都会改变.

包含巯基、羧基的有机小分子与重金属阳离子(如铅、砷、镉和汞)具有相对较强的结合亲和力, 适于作为短链有机配体并用于PbS胶体量子点配体置换, 起到钝化缺陷、提高迁移率的作用. 但此类有机配体存在两个主要问题: (1) 易氧化、易挥发, 导致器件稳定性差; (2) 其链长仍在0.5 nm以上, 即配体置换处理后, PbS量子点之间间距约为1 nm, 导致其薄膜的载流子迁移率仍然较低(一般小于 $10^{-3} \text{ cm}^2(\text{V s})$), 限制了器件性能的进一步提高.

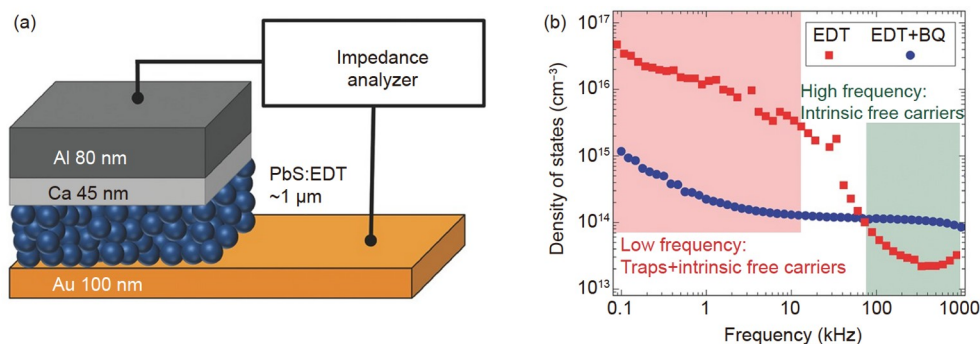


图 2 (网络版彩色)采用DLCP技术测量量子点缺陷密度^[47]. (a) 用于DLCP测量的肖特基二极管的示意图; (b) EDT处理过的PbS量子点薄膜在使用和不使用苯醌处理的DLCP测量对比. Copyright © 2015 Wiley

Figure 2 (Color online) Measuring the density of trap states by DLCP^[47]. (a) A schematic of the Schottky diodes used for the DLCP measurements; (b) DLCP measurement of the density of states of EDT-treated PbS films with and without the 1,4-benzoquinone treatment. Copyright © 2015 Wiley

1.2 无机配体

2009年, 美国芝加哥大学Talpin研究组^[51]报道了基于金属硫族络合物(MCC)的无机配体置换策略. 这种MCC无机配体为胶体量子点提供了良好的极性溶剂胶体稳定性, 同时还可以起到钝化量子点表面缺陷以及增强电子耦合和电荷运输的作用. 2010年, 他们进一步开发出基于MCC策略的胶体量子点薄膜级配体置换技术(图3(a))^[22]. 以两种不同晶粒尺寸(3.5和4.4 nm)的PbS量子点作为研究对象, 分别使用 $\text{Na}_4\text{Sn}_2\text{S}_6$ 和 Na_3AsS_3 对PbS胶体量子点薄膜进行配体置换处理. 与置换前被油酸油胺等长链有机配体包裹的PbS胶体量子点相比, 仍显示出良好的激子跃迁, 并且跃迁线宽没有变化, 具有明显的红移(图3(b)). 薄膜具有很高的发光度, 光致发光(PL)强度约为20%(图3(c)).

金属硫族络合物键合到纳米颗粒表面时, 多价配体会使量子点带负电, 提供实现胶体稳定分散所需的强静电排斥力. 但是这种使用金属硫族络合物处理的量子点薄膜通常需要高温退火处理以去除悬挂键, 从而降低薄膜缺陷密度, 减少重组损失. 针对上述现象, 2011年, 加拿大多伦多大学Sargent研究组^[24]提出一种新的无机配体概念. 他们认为, 一价的原子配体能为高效钝化量子点表面提供思路, 同时不需要退火以去除悬挂键, 在室温下也能形成呈电中性的薄膜. 他们提出, 原子配体钝化策略通过薄膜级配体置换的方式引入一价卤素阴离子, 增强PbS量子点薄膜中载流子输运并钝化表面缺陷. 他们采用常见的无机盐(如氯化钠(NaCl)、十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)等)的甲醇溶液对PbS量子点薄膜进行浸泡处理, 成功置换去除了量

子点表面的油酸长链有机配体, 首次得到了卤素离子(Cl^- 、 Br^- 、 I^-)钝化的全无机量子点薄膜, 突破了有机配体对光生载流子分离和输运效率的限制, 将PbS量子点薄膜的缺陷密度降低到 $3 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ (传统有机配体处理的PbS量子点薄膜缺陷密度为 $10^{16} \sim 10^{18} \text{ cm}^{-3}$). 同时, 由于其为单原子配体, 使得量子点的间距缩小到约0.4 nm, 载流子迁移率与传统方法相比提升了1个量级($>10^{-2} \text{ cm}^2/(\text{V s})$), 从而显著提高了PbS量子点太阳能电池的短路电流密度(AM1.5G光照下高达 $25 \text{ mA}/\text{cm}^2$), 光电转换效率高达5.8%. 另外, 无机配体置换具有一定的普适性, 有望推广到大部分简单无机盐, 用于处理各种胶体量子点, 制作多种基于量子点半导体材料的功能器件.

与短链有机配体类似, 卤素无机配体不仅能取代PbS胶体量子点表面的油酸配体、钝化量子点表面缺陷, 而且对薄膜导电特性具有重要影响. 2012年, Sargent研究组^[25]发现, 在无氧环境下进行卤素阴离子配体置换, 可使PbS胶体量子点薄膜呈现n型导电特征, 电导率随卤素阴离子种类(Cl^- 、 Br^- 、 I^- 等)及其浓度不同而变化. n型PbS量子点薄膜掺杂载流子浓度可在 $10^{16} \sim 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 范围内连续可调; 电子迁移率可高达 $0.04 \text{ cm}^2/(\text{V s})$ (图4), 比采用传统的有机小分子处理得到的p型PbS量子点薄膜载流子迁移率提高了近百倍. 因此, 卤素阴离子作为无机配体置换处理时得到的n型PbS量子点薄膜具有比传统p型PbS量子点薄膜更好的电学性质, 适合于制作高效率太阳能电池器件.

量子点材料受原子数目少、合成温度低等因素的影响, 杂质较难进入量子点体内, 并且受量子限域效应影响较难热电离, 存在一定“自清洁”效应, 难以采用经

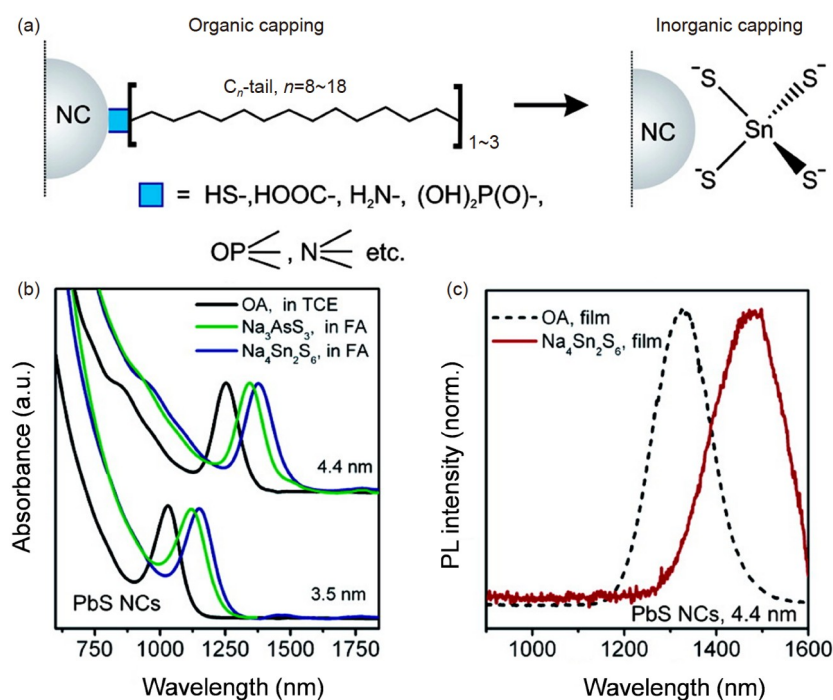


图3 (网络版彩色)PbS量子点无机配体置换^[22]. (a) 全无机纳米晶配体置换示意图; (b) 采用 $Na_4Sn_2S_6$ 和 Na_3AsS_3 (溶解在甲酰胺中)配体置换3.5和4.4 nm油酸配体包覆的PbS纳米晶(溶解在四氯乙烯中)前后的吸收光谱; (c) 油酸和 $Na_4Sn_2S_6$ 包覆的4.4 nm PbS薄膜的PL光谱. Copyright © 2010 American Chemical Society

Figure 3 (Color online) Ligand exchange treatment of PbS QDs by inorganic ligands^[22]. (a) Schematics of the ligand exchange process used for preparation of all-inorganic nanocrystals; (b) absorption spectra of 3.5 and 4.4 nm PbS nanocrystals capped with oleic acid (OA, in tetrachloroethylene) and with $Na_4Sn_2S_6$ and Na_3AsS_3 (in formamide); (c) PL spectra of films of 4.4 nm PbS NCs capped with oleic acid and with $Na_4Sn_2S_6$. Copyright © 2010 American Chemical Society

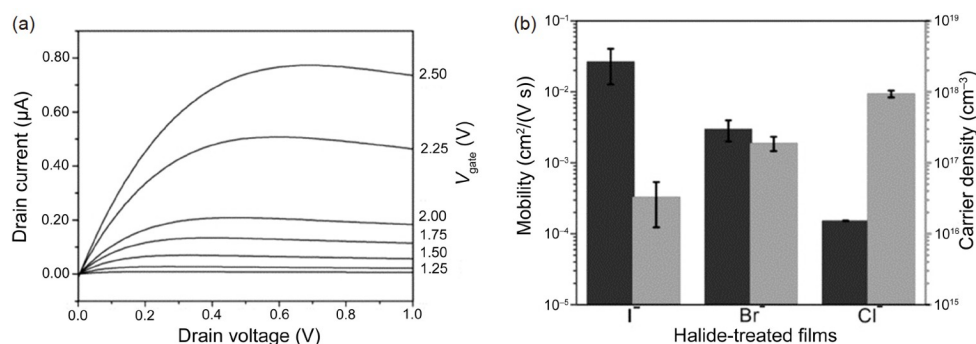


图4 卤素配体置换后的PbS量子点电学特性^[25]. (a) 不同栅压下PbS量子点FET器件输出特性; (b) 不同卤素离子处理后的PbS量子点载流子浓度(灰色)和迁移率(黑色). Copyright © 2012 John Wiley and Sons

Figure 4 Electronic properties of PbS QDs after halide ligand exchange^[25]. (a) Output characteristics of the PbS QD FET under different gate voltage bias; (b) carrier density (grey) and mobility (black) achieved by treating the PbS CQDs with different halogen ions. Copyright © 2012 John Wiley and Sons

典半导体掺杂技术进行导电特性调控, 一直是量子点研究领域的科学难题. 利用无机配体置换策略成功获得n型PbS胶体量子点薄膜, 克服了量子点“自清洁”效应导致其导电特性难以调控的瓶颈, 使得构建PbS胶体量子点同质结成为可能. 2012年, 华中科技大学Liu研

究组与加拿大Sargent研究组^[52]合作, 构建出首个胶体量子点同质结及其太阳能电池(图5(a), (b)). 基于量子限域效应, 他们通过PbS胶体量子点尺寸和带隙的调控, 将电池光谱响应范围拓宽到0.6~1.6 eV, 并且避免了传统量子点异质结电池中 TiO_2 光催化活性, 以及异

质界面晶格失配问题对电池性能的影响,显著提高了器件光照下的稳定性,最终获得5.4%的电池效率并得到美国Newport电池认证(图5(c)).刷新了当时胶体量子点太阳能电池的认证效率纪录,并为实现反置结构同质结和多结太阳能电池提供了途径.

但另一方面,上述器件的制备与测试仍依赖氮气氛围,原因是n型PbS量子点薄膜在空气中受到水、氧的影响极易转变为p型.为了改善该问题,Sargent研究组^[26]持续开展研究,并于2014年报道了空气稳定的n型PbS胶体量子点.他们认为氧化会导致薄膜从n型转变

成p型,而TBAI在量子点薄膜中具有n型掺杂特性,可完全覆盖纳米颗粒表面,保护量子点表面,避免直接暴露于氧气中,从而避免n型量子点转变为p型.制备出量子结太阳能电池并放置在空气中进行测试,结果表明TBAI处理后的器件陷阱态密度降低,在空气中、光照条件下工作4 d没有明显的性能衰减,暴露在空气中仍能表现优异的n型特征及空气稳定性,太阳能转换效率高达8%.对比未经过TBAI处理的量子结太阳能电池,未完全钝化的PbS量子点制造的太阳能电池暴露于空气时,几乎立即丧失了至少20%的性能.

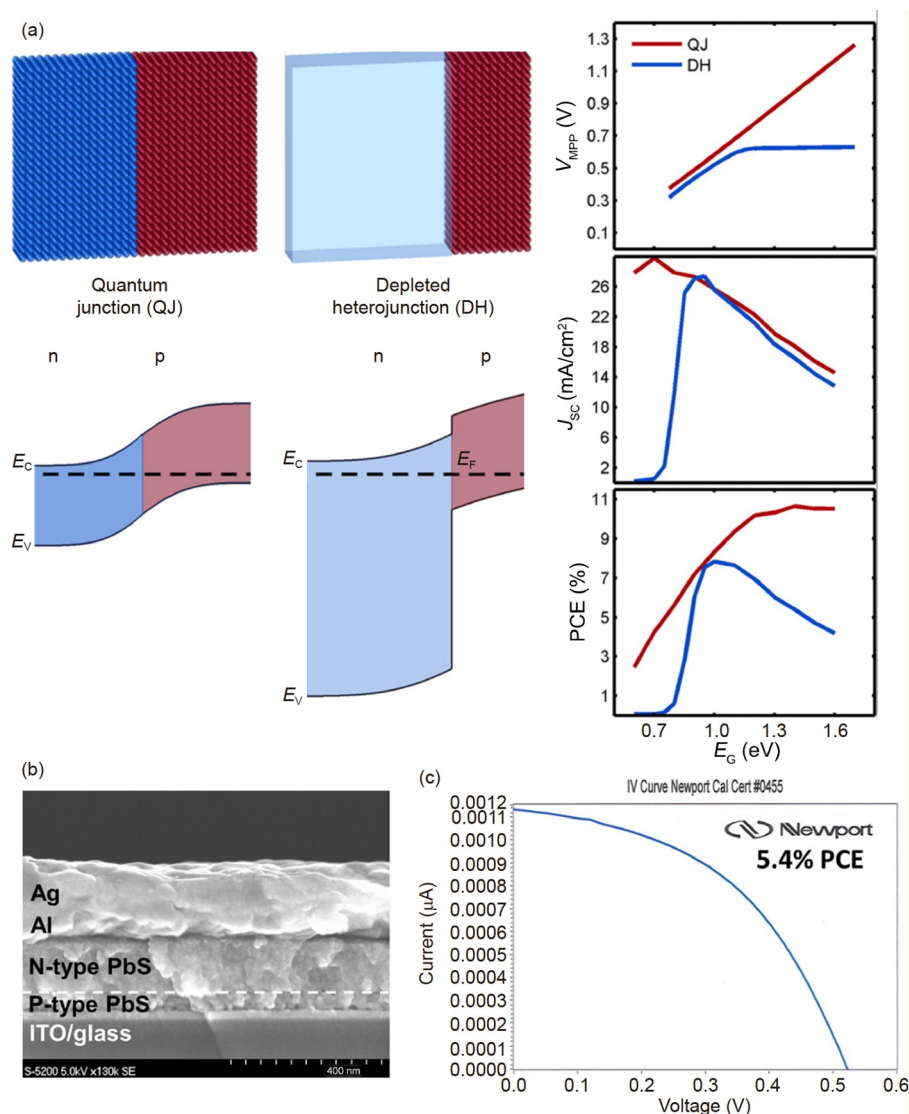


图5 (网络版彩色)量子结太阳能电池^[52]. (a) 量子结太阳能电池能带调控及太阳能电池性能. (b) 器件截面扫描电子显微镜图. (c) 在100 mW/cm² AM1.5G照度下测得的器件性能和 $J-V$ 曲线. Copyright © 2012 American Chemical Society

Figure 5 (Color online) Quantum junction solar cell^[52]. (a) Tuning of quantum junction solar cell and simulated solar cell performance. (b) Cross-sectional scanning electron micrograph of the device. (c) Device performance and $J-V$ curve measured 100 mW/cm² AM1.5G illumination. Copyright © 2012 American Chemical Society

2 PbS胶体量子点液相配体置换

薄膜级配体置换通常是将胶体量子点薄膜浸入或在其表面滴涂特定配体溶液进行表面处理^[27,53-56]。随着量子点表面原有的长链有机配体被去除并替换为更“短”的目标配体,量子点之间的间距变化产生的应力容易形成空洞和裂缝。通过逐层薄膜沉积虽然可以在一定程度上对其改进,但工艺步骤繁琐且耗时较长,不利于大规模制备。针对该问题,研究者开发出液相配体置换技术,通过将长链烷基配体包裹的量子点溶解在非极性溶剂中,将亲水性的具有短链配体的有机分子或者无机分子溶解在极性溶剂中;然后将两种溶液进行混合,长链烷基配体会被亲水性的短链配体或者原子替换,使得量子点从非极性溶剂转移至极性溶剂中,从而直接在溶液中完成量子点配体置换过程。

2013年,加拿大多伦多大学Sargent研究组^[27]采用亲水性硫醇1-硫代甘油(TG)作为有机配体,二甲基亚砜(DMSO)作为极性溶剂,对PbS量子点进行液相配体置换处理。然后采用一步法成膜方式制备太阳能电池(图6)。该量子点太阳能电池展现出2.1%的太阳能转换效率,开路电压为0.51 V,短路电流密度为9.2 mA/cm²,填充系数为35%。

与薄膜级配体置换相比,采用液相配体置换处理的量子点无需进行逐层旋涂沉积,可采用一步法批量制备大面积薄膜,因而越来越多的胶体量子点光电器件均采用液相配体置换方式处理量子点。然而,研究初期,只有少数硫醇和无机配体被证明能够成功地置换天然配体,同时保持其在溶剂中的稳定性。2016年,澳大利亚阿德莱德大学Dai研究组^[57]报道了使用Pb-硫醇盐配体的硫化铅量子点的稳定溶液相配体置换。他们发现在配体置换之前,将硫醇配体与Pb²⁺离子预聚合可以提高PbS量子点的配体置换效率,交换后的量子点更好地保留了量子点激子吸收和发射特征,光致发光强度仍旧有油酸配体包裹的硫化铅量子点发光强度的78%。

虽然有机配体有灵活的化学调控空间,但这些有机配体会影响量子点之间的接触,不利于量子点中的电荷传输。另一方面,有机配体置换过程中量子点表面配体缺失暴露出的表面位点会在量子点中引入较高的缺陷态密度,制约器件光电转换性能。为了提高迁移率,同时提高量子点的表面钝化效果,2014年,美国芝加哥大学Talapan研究组^[30]采用卤素离子配体(I⁻)对CdSe胶体量子点进行液相配体处理,制备的量子点薄膜迁移率高达12 cm²/(V s)。同年,加拿大多伦多大学Sargent研

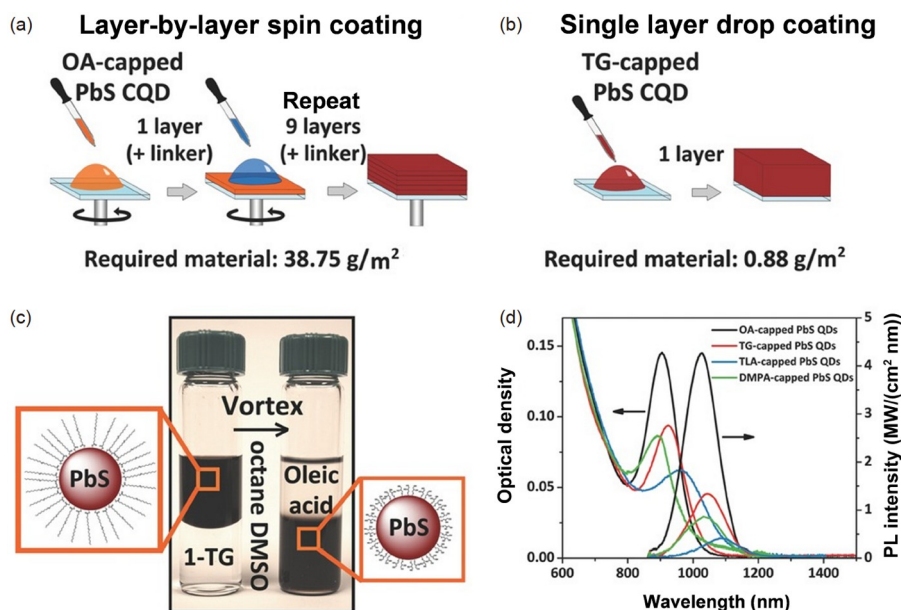


图6 (网络版彩色)使用胶体稳定的量子点墨水直接沉积固态薄膜^[27]。(a) 逐层旋涂工艺。(b) 单层沉积工艺。(c) 合成出的长链配体包裹的PbS CQD溶液(左)和配体置换后短链配体包裹的胶体量子点溶液(右)。(d) PbS CQD的吸收光谱及PL光谱。Copyright © 2013 John Wiley and Sons

Figure 6 (Color online) Directly deposited quantum dot solids using a colloiddally stable nanoparticle ink^[27]. (a) Layer-by-layer spin-coating process. (b) Single layer drop casting process. (c) Photograph of the as-synthesized long-ligand-capped PbS CQD solution before the solution exchange (left) and the exchanged short-ligand-capped CQD solution in a non-polar solvent (right). (d) Absorbance and photoluminescence spectrum of PbS CQD. Copyright © 2013 John Wiley and Sons

究组^[58]使用甲基碘化铵制备卤素配体溶液对PbS量子点进行液相配体置换,以减少固相配体置换过程中量子点薄膜引入的额外缺陷,制备的PbS量子点薄膜太阳能电池获得了6%的太阳能转换效率。除了有机卤素配体,其他无机卤化物,如碘化铵(NH_4I)、拟卤化物(SCN)和金属卤化物(PbI_2)也相继在PbS量子光电器件中得到了应用^[30,59-61]。2017年, Sargent研究组^[31,43]采用 PbI_2 和 $\text{Pb}(\text{SCN})_2$ 作为混合无机配体,采用 N,N -二甲基甲酰胺(DMF)作为最终的交换分散溶剂,对油酸包裹的PbS量子点进行溶液级配体置换。然后采用旋涂法制备场效应晶体管(FET)器件并进行电学特性表征。结果表明,硫氰酸盐(即 SCN^-)可有效降低量子点薄膜陷阱态密度(相比对照组降低4倍),量子点薄膜电子迁移率为 $0.061 \text{ cm}^2/(\text{V s})$,最终获得了转换效率约为11.2%的高性能量子点太阳能电池。同年,他们发现采用卤化钙钛矿对PbS量子点进行液相配体置换,可以提高硫化铅量子点的PL特性(量子产率为20%~30%)^[62]。2018年, Loi研究组^[29]采用甲基碘化胺(MAI)和碘化铅甲胺(MAPbI_3)作为混合无机配体,甲基甲酰胺(NMF)作为分散溶剂,对PbS量子点进行溶液级配体置换,最后通过一步刮涂成膜法制备出电学特性优异的FET器件。电学表征测试结果表明, PbS量子点薄膜迁移率为 $0.12 \text{ cm}^2/(\text{V s})$,电流开关比高达 10^6 。华中科技大学宋海胜研究组^[40]采用 PbI_2 对PbS量子点进行液相配体置换对量子点功能层界面进行有效钝化,制备出的红外光电探测器比探测率达到 10^{13} Jones。Sargent研究组^[17,32,33,35,36]和美国国家可再生能源实验室研究人员^[63]还发现,卤化物钝化处理的量子点薄膜在增强空气稳定性的同时,可以消除量子点界面陷阱态,增强光电性能。

量子点的光电特性除了与液相配体处理中选用的配体种类密切相关,溶剂的选择也很重要。2021年, Sargent研究组^[17]通过控制配体置换过程中的溶剂类型来最大程度地降低胶体量子点中捕集阱状态的策略。研究结果发现,通过使用挥发性较小的溶剂(丙腈),可以实现较慢的配体置换反应,量子点的有序性增加,表面钝化效果更好,得到的量子点薄膜陷阱态密度降低了2倍。随着研究的深入,采用液相配体置换方式制备的光伏器件效率提升迅速,主要原因在于液相配体置换能够更好地钝化量子点表面且没有有机物残留。置换后的量子点具有更少的表面缺陷态、更宽的载流子扩散长度和更高的迁移率。同时,液相配体置换有利于将各种多功能配体连接到量子点上,赋予量子点丰富可调

的物化特性。如今,液相配体置换技术已在提升光电探测器、发光二极管、场效应晶体管等光电器件的性能中发挥越来越重要的作用。

3 面向化学传感的PbS胶体量子点表面配体工程

气体传感器是实时、原位监测易燃易爆、毒害性气体、呼出气的最有效途径之一,在环境保护、安防报警、医疗健康等领域发挥着不可替代的重要作用。随着分布式组网和移动终端集成应用的发展,气体传感器芯片化已成为趋势。半导体气体传感器有着低功耗、小体积和易集成的优势,是实现芯片化的最佳选择。然而传统金属氧化物半导体气体传感器受材料本身特性的限制,制备温度和工作温度高($>300^\circ\text{C}$),无法满足传感器芯片化的需求。如前文所述,表面配体的种类及其引入方式对PbS胶体量子点薄膜导电特性、空气稳定性具有重要影响。随着研究的不断深入, PbS胶体量子点空气稳定性得以提高,不仅为其光电器件的应用打下了坚实基础,同时也为发展基于胶体量子点技术的化学传感器带来了契机。化学电阻式气体传感器的工作原理是基于固-气表面电荷转移引起电阻值的改变,胶体量子点表面具有大量悬挂键结构缺陷,气体吸附活性位点多、表面活性极高。而且由于表面原子比例高达50%以上,表面效应较普通纳米材料更为显著,表面气体吸附和反应等化学作用产生表面态,可对量子点物化特性带来决定性影响。同时,胶体量子点具有优良的室温成膜特性,采用旋涂或喷涂等简便可控的方法将其涂覆在衬底上即可成膜,无需高温烧结,有利于在实际器件中充分发挥量子点表面活性高的优势。

另一方面,与光电探测器、太阳能电池相比,化学电阻式气体传感器均依赖PbS胶体量子点薄膜的电荷输运能力,但同时还要求对目标气体有足够的化学活性。胶体量子点表面长链有机配体具有钝化和绝缘阻挡作用,阻碍了量子点表面气体吸附以及电子在量子点之间的传输。早期为数不多的胶体量子点气体传感器研究报道中,沿用了传统高温烧结工艺去除表面长链有机配体及溶剂,导致传感器活性下降,传感器性能提升效果受限,工作温度仍居高不下。

针对传统器件制备方法温度高的问题,华中科技大学Liu等人^[41]早在2014年就尝试将胶体量子点无机配体置换策略引入半导体气体传感器的设计与制备

(图7(a)). 他们采用亚硝酸钠(NaNO_2)等无机盐溶液在室温条件下通过薄膜级配体置换的方式, 成功去除了PbS胶体量子点表面油酸长链配体. 针对空气中的主要污染物和弹药分解的重要气体产物二氧化氮(NO_2), 利用量子点原子数目少且排列结构明确的特点, 采用第一性原理计算建立了 NO_2 和氧气(O_2)在PbS量子点表面的吸附模型. 结合实验结果, 他们发现PbS量子点对 NO_2 气体具有高灵敏、快速响应、可恢复的室温气敏效应, 通过对比两种气体的吸附能、电子亲和能及其对PbS量子点能级结构和态密度影响的对比, 初步阐明了基于气体化学吸附竞争机制的室温气敏效应机理. 适中的气体吸附能(NO_2 略高于 O_2 , 有利于脱附)和更高的电子亲和能是气敏效应的起源, 而室温气敏效应则源于PbS量子点尺寸(约为4.0 nm)与高表面活性在实际器件中得到了较好的保持. 室温下 NO_2 化学吸附提高了量子点类受主表面态密度, 引起量子点薄膜电导率和传感器电阻值显著变化. 以此为依据, 通过PbS胶体量子点可控合成, 提高硫空位比例, 进一步增加气体吸附活性位点, 设计并制备出高灵敏 NO_2 室温气体传感器(图7(b)). 响应和恢复时间为当时文献报道中室温 NO_2 气体传感器的最高水平.

半导体气体传感器的特点是气体检测对象广, 实际应用中往往处于多组分复杂气氛环境, 不同气体之间存在交叉灵敏度, 选择性不佳. 传统手段一般利用不同气体与半导体发生化学作用所需活化能的区别, 通过改变工作温度来调控表面活性, 在一定程度上提高了对目标气体的灵敏度和选择性, 而对于工作温度接近室温的胶体量子点气体传感器, 降低工作温度与提

升灵敏度、选择性之间构成矛盾. 华中科技大学Liu研究组^[42]进一步对胶体量子点气体传感器的表面配体工程展开研究, 提出吸附还原性气体(例如硫化氢, 是合成树脂、无机化工等重点行业污染排放监测的对象之一)产生施主表面态, 可引起PbS胶体量子点电子浓度变化, 甚至导电类型由p型向n型的转变, 并通过实验进行了验证, 获得了PbS胶体量子点对硫化氢气体的择优敏感特性. 在此基础上, 运用表面配体工程方法, 利用量子点表面大量的悬挂键引入不同正、负电原子和基团, 调控PbS量子点表面原子和电子结构. 通过提高铅硫比获得了更多硫化氢气体吸附活性位点, 克服量子点“自清洁”效应对掺杂改性的制约, 成功提高了电子浓度, 实现了表面活性和导电特性协同调控, 进一步提高了灵敏度和选择性. 在 135°C 下将50 ppm(parts per million) H_2S 气体的灵敏度提高了76%, 响应和恢复时间分别缩短57%和27%^[64].

PbS量子点独特的室温气敏效应和物化性质也引起了国内外学者的广泛关注. 2020年, 意大利罗马第三大学De Iacovo研究组^[65]在硅基衬底上制备PbS胶体量子点薄膜, 室温下对 NO_2 气体的理论检测下限达到0.15 ppb(parts per billion). 基于PbS胶体量子点的室温气敏效应, 研究者先后构建了PbS硫化铅量子点/二维层状半导体及其他低维纳米材料复合结构, 以协同提升气体吸附活性与载流子输运特性^[66,67]. 2018年, 清华大学向兰研究组^[68]构建PbS量子点和ZnO纳米棒异质复合结构, 通过近红外光照增强了传感器的室温 NO_2 气敏性能.

采用胶体量子点无机配体置换策略制备半导体气

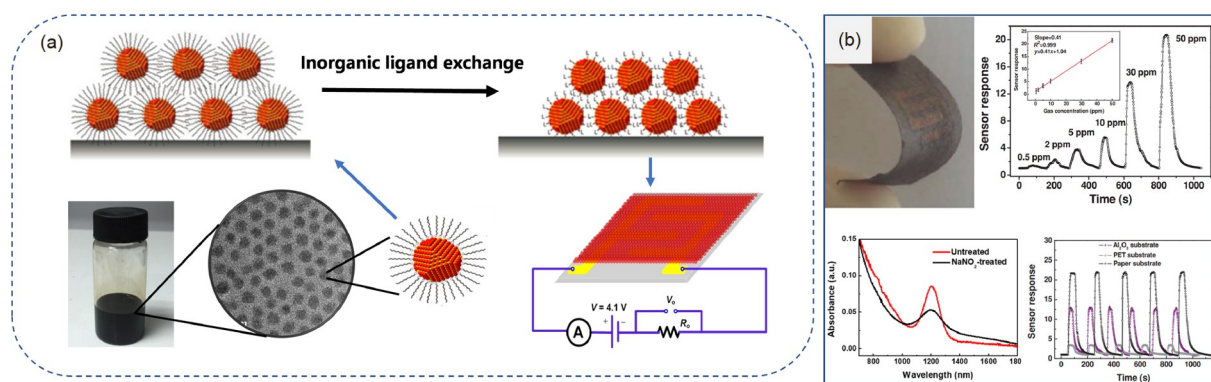


图7 (网络版彩色)PbS胶体量子点气敏性能调控. (a) 胶体量子点无机配体置换策略. (b) PbS胶体量子点气体传感器室温 NO_2 气敏性能^[41].

Copyright © 2014 John Wiley and Sons

Figure 7 (Color online) Tuning gas sensing properties of PbS colloidal quantum dots. (a) In organic ligand exchange treatment process of colloidal quantum dots film. (b) Sensing performance of quantum dots toward NO_2 at room temperature^[41]. Copyright © 2014 John Wiley and Sons

体传感器,突破了传统高温方法对传感器活性的制约,工作温度得以显著下降,有助于降低器件结构设计要求及工艺复杂度。未来还可以采用液相配体置换策略在溶液级别进行表面特性调控,采用一步法成膜工艺(喷涂、打印等)实现气体传感器硅基晶圆级或柔性卷对卷制造,获得低功耗、微型化和集成化气体传感器并提升自动化生产水平。结合表面配体工程的合理运用,将为协同提升胶体量子点对目标气体的活性、改善传感器抗水氧的长期稳定性提供有效途径。由于量子点的活性和稳定性与表面原子、配体的化学活性密切相关,可针对不同目标气体,对各类量子点材料的气敏特性进行理论计算并指导材料设计。通过原位漫反射傅里叶变换红外光谱(DRIFTS)和多种表征手段联用,综合表面科学、催化理论和半导体物理学等学科的基础知识,深入理解胶体量子点在不同气氛环境下的敏感与老化机制,利用量子点表面配体工程对量子点表面进行合理活化与钝化。进一步通过传感器高密度阵列集成并结合算法,提高复杂气氛环境下对目标分子的特异感知与识别能力,可望构建出高灵敏、高可靠性智能生化传感器与芯片。在大气污染监测、呼气检测、智能家居、汽车电子、航空航天等领域发挥重要作用。

4 总结与展望

半导体材料是电子产品的核心、信息产业的基石,胶体量子点作为一种量子效应显著、具备可溶液加工特性的零维半导体材料,处于半导体研究领域前沿。比表面积大、表面悬挂键多的特点使量子点表面的组成

与结构成为决定其物化特性的重要因素。通过研究者近10年来的不懈努力,胶体量子点表面配体工程已成为开发新型半导体功能器件的重要手段。由于表面配体种类、组分与引入方式的不同,PbS胶体量子点的光电特性、化学活性已展现出丰富的设计与调控空间,为胶体量子点大面积制备、硅基集成器件设计以及规模化晶圆级制造工艺奠定了实验基础。PbS胶体量子点无论在稳定性研究还是大批量低成本生产中都有所突破。尽管存在种种挑战,面向光电、化学传感的硫化铅量子点基础研究工作仍在不断开展并加深认识。当前,PbS胶体量子点功能器件的效率和稳定性仍然有很大的提升空间,为了完善量子点功能器件的设计思路和方法,需要深入研究表面配体物理化学性质。随着自旋、表界面、动力学相关理论计算的发展,量子点相关体系的大规模原子、电子结构计算为量子点表面配体的研究提供了有力的工具。此外,借助静电吸附以及基于表面浸润体系的自组装等技术可以实现单量子点或超平滑单层量子点沉积。这为从单量子点级别研究量子点表面配体的物化特性提供了理想的实验条件。结合核磁共振谱、红外光谱、拉曼光谱等原位谱学手段也可以进一步对配体进行深入研究,揭示表面配体对胶体量子点器件性能的影响规律及其微观机制,丰富胶体量子点半导体表面科学与器件物理知识,以胶体量子点技术的不断创新与突破带动对半导体量子效应的认识与利用。今后,胶体量子点可望在红外成像、光谱分析、生化传感、柔性电子等领域取得突破,实现传感器规模化组网和移动终端系统集成应用,支撑新一代环境物联网和人工智能、大健康产业的发展。

参考文献

- 1 Kubie L, Beard M C. 3-Thin-film colloidal quantum dot solar cells. In: Ginley D, Fix T, eds. *Advanced Micro- and Nanomaterials for Photovoltaics*. Amsterdam: Elsevier, 2019. 35–52
- 2 Sargent E H. Infrared quantum dots. *Adv Mater*, 2005, 17: 515–522
- 3 Bratschkitsch R, Leitenstorfer A. Artificial atoms for quantum optics. *Nat Mater*, 2006, 5: 855–856
- 4 Lin Z J, Wang Z G, Xu Y, et al. The dielectric constant of quantum dots (in Chinese). *Chin Sci Bull*, 1998, 43: 709–713 [林兆军, 王占国, 许燕, 等. 量子点的介电常数. 科学通报, 1998, 43: 709–713]
- 5 Zhu Y M, Xie B, Luo X B. Progress and expectation of quantum dots converted light emitting diode package (in Chinese). *Chin Sci Bull*, 2017, 62: 659–673 [朱永明, 谢斌, 罗小兵. 量子点转化LED封装的进展与展望. 科学通报, 2017, 62: 659–673]
- 6 Shang Y, Ning Z. Colloidal quantum-dots surface and device structure engineering for high-performance light-emitting diodes. *Natl Sci Rev*, 2017, 4: 170–183
- 7 Zhang J W, Chen Q L, Cao Z M, et al. Surface structure-controlled synthesis of nanocrystals through supersaturation dependent growth strategy (in Chinese). *Sci Sin Chim*, 2017, 47: 507–516 [张嘉伟, 陈巧丽, 曹振明, 等. 纳米晶体表面结构控制: 过饱和度法调控原理与应用. 中国科学: 化学, 2017, 47: 507–516]
- 8 Murray C B, Norris D J, Bawendi M G. Synthesis and characterization of nearly monodisperse CdE (E = sulfur, selenium, tellurium)

- semiconductor nanocrystallites. *J Am Chem Soc*, 1993, 115: 8706–8715
- 9 Shrestha A, Batmunkh M, Tricoli A, et al. Near-infrared active lead chalcogenide quantum dots: Preparation, post-synthesis ligand exchange, and applications in solar cells. *Angew Chem Int Edit*, 2019, 58: 5202–5224
- 10 Fu X, Pan Y, Wang X, et al. Quantum confinement effects on charge-transfer between PbS quantum dots and 4-mercaptopyridine. *J Chem Phys*, 2011, 134: 24707
- 11 Pearson R G. Hard and soft acids and bases. *J Am Chem Soc*, 1973, 85: 3533–3539
- 12 Owen J. The coordination chemistry of nanocrystal surfaces. *Science*, 2015, 347: 614–615
- 13 Kershaw S V, Susha A S, Rogach A L. Narrow bandgap colloidal metal chalcogenide quantum dots: Synthetic methods, heterostructures, assemblies, electronic and infrared optical properties. *Chem Soc Rev*, 2013, 42: 3033–3087
- 14 Yan Q, Gao L, Tang J, et al. Flexible and stretchable photodetectors and gas sensors for wearable healthcare based on solution-processable metal chalcogenides. *J Semicond*, 2019, 40: 111604
- 15 Yan Q, Liu H. Research progress of colloidal quantum dot infrared detectors (in Chinese). *Meteorol Hydrol Equip*, 2020, 31: 14–19 [严棋, 刘欢. 胶体量子点红外探测器研究进展. *气相水文装备*, 2020, 31: 14–19]
- 16 Klem E J D, Shukla H, Hinds S, et al. Impact of dithiol treatment and air annealing on the conductivity, mobility, and hole density in PbS colloidal quantum dot solids. *Appl Phys Lett*, 2008, 92: 212105
- 17 Biondi M, Choi M J, Lee S, et al. Control over ligand exchange reactivity in hole transport layer enables high-efficiency colloidal quantum dot solar cells. *ACS Energy Lett*, 2021, 6: 468–476
- 18 Szendrei K, Gomulya W, Yarema M, et al. PbS nanocrystal solar cells with high efficiency and fill factor. *Appl Phys Lett*, 2010, 97: 203501
- 19 Balazs D M, Nugraha M I, Bisri S Z, et al. Reducing charge trapping in PbS colloidal quantum dot solids. *Appl Phys Lett*, 2014, 104: 112104
- 20 Jeong K S, Tang J, Liu H, et al. Enhanced mobility-lifetime products in PbS colloidal quantum dot photovoltaics. *ACS Nano*, 2011, 6: 89–99
- 21 Voznyy O, Zhitomirsky D, Stadler P, et al. A charge-orbital balance picture of doping in colloidal quantum dot solids. *ACS Nano*, 2012, 6: 8448–8455
- 22 Kovalenko M V, Bodnarchuk M I, Zhumailo J, et al. Expanding the chemical versatility of colloidal nanocrystals capped with molecular metal chalcogenide ligands. *J Am Chem Soc*, 2010, 132: 10085–10092
- 23 Zhang H, Hu B, Sun L, et al. Surfactant ligand removal and rational fabrication of inorganically connected quantum dots. *Nano Lett*, 2011, 11: 5356–5361
- 24 Tang J, Kemp K W, Hoogland S, et al. Colloidal-quantum-dot photovoltaics using atomic-ligand passivation. *Nat Mater*, 2011, 10: 765–771
- 25 Zhitomirsky D, Furukawa M, Tang J, et al. N-type colloidal-quantum-dot solids for photovoltaics. *Adv Mater*, 2012, 24: 6181–6185
- 26 Ning Z, Voznyy O, Pan J, et al. Air-stable n-type colloidal quantum dot solids. *Nat Mater*, 2014, 13: 822–828
- 27 Fischer A, Rollny L, Pan J, et al. Directly deposited quantum dot solids using a colloidal stable nanoparticle ink. *Adv Mater*, 2013, 25: 5742–5749
- 28 Ning Z, Ren Y, Hoogland S, et al. All-inorganic colloidal quantum dot photovoltaics employing solution-phase halide passivation. *Adv Mater*, 2012, 24: 6295–6299
- 29 Balazs D M, Rizkia N, Fang H H, et al. Colloidal quantum dot inks for single-step-fabricated field-effect transistors: The importance of postdeposition ligand removal. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2018, 10: 5626–5632
- 30 Zhang H, Jang J, Liu W, et al. Colloidal nanocrystals with inorganic halide, pseudohalide, and halometallate ligands. *ACS Nano*, 2014, 8: 7359–7369
- 31 Sun B, Voznyy O, Tan H, et al. Pseudohalide-exchanged quantum dot solids achieve record quantum efficiency in infrared photovoltaics. *Adv Mater*, 2017, 29: 1700749
- 32 Liu M, Voznyy O, Sabatini R, et al. Hybrid organic-inorganic inks flatten the energy landscape in colloidal quantum dot solids. *Nat Mater*, 2017, 16: 258–263
- 33 Crisp R W, Kroupa D M, Marshall A R, et al. Metal halide solid-state surface treatment for high efficiency PbS and PbSe QD solar cells. *Sci Rep*, 2015, 5: 9945
- 34 Cademartini L, Bertolotti J, Sapienza R, et al. Multigram scale, solventless, and diffusion-controlled route to highly monodisperse PbS nanocrystals. *J Phys Chem B*, 2006, 110: 671–673
- 35 Moreels I, Lambert K, Smeets D, et al. Size-dependent optical properties of colloidal PbS quantum dots. *ACS Nano*, 2009, 3: 3023–3030
- 36 Ip A H, Thon S M, Hoogland S, et al. Hybrid passivated colloidal quantum dot solids. *Nat Nanotechnol*, 2012, 7: 577–582
- 37 Konstantatos G, Howard I, Fischer A, et al. Ultrasensitive solution-cast quantum dot photodetectors. *Nature*, 2006, 442: 180–183
- 38 Qiao K, Deng H, Yang X, et al. Spectra-selective PbS quantum dot infrared photodetectors. *Nanoscale*, 2016, 8: 7137–7143
- 39 Adinolfi V, Kramer I J, Labelle A J, et al. Photojunction field-effect transistor based on a colloidal quantum dot absorber channel layer. *ACS Nano*, 2015, 9: 356–362

- 40 Qiao K, Cao Y, Yang X, et al. Efficient interface and bulk passivation of PbS quantum dot infrared photodetectors by PbI₂ incorporation. *RSC Adv*, 2017, 7: 52947–52954
- 41 Liu H, Li M, Voznyy O, et al. Physically flexible, rapid-response gas sensor based on colloidal quantum dot solids. *Adv Mater*, 2014, 26: 2718–2724
- 42 Li M, Zhou D, Zhao J, et al. Resistive gas sensors based on colloidal quantum dot (CQD) solids for hydrogen sulfide detection. *Sens Actuat B-Chem*, 2015, 217: 198–201
- 43 Choi M J, García de Arquer F P, Proppe A H, et al. Cascade surface modification of colloidal quantum dot inks enables efficient bulk homojunction photovoltaics. *Nat Commun*, 2020, 11: 103
- 44 Chang T W F, Musikhin S, Bakueva L, et al. Efficient excitation transfer from polymer to nanocrystals. *Appl Phys Lett*, 2004, 84: 4295–4297
- 45 McDonald S A, Cyr P W, Levina L, et al. Photoconductivity from PbS-nanocrystal/semiconducting polymer composites for solution-processible, quantum-size tunableinfrared photodetectors. *Appl Phys Lett*, 2004, 85: 2089–2091
- 46 McDonald S A, Konstantatos G, Zhang S, et al. Solution-processed PbS quantum dot infrared photodetectors and photovoltaics. *Nat Mater*, 2005, 4: 138–142
- 47 Hwang G W, Kim D, Cordero J M, et al. Identifying and eliminating emissive sub-bandgap states in thin films of PbS nanocrystals. *Adv Mater*, 2015, 27: 4481–4486
- 48 Ayers P W, Parr R G, Pearson R G. Elucidating the hard/soft acid/base principle: A perspective based on half-reactions. *J Chem Phys*, 2006, 124: 194107
- 49 Anderson N C, Hendricks M P, Choi J J, et al. Ligand exchange and the stoichiometry of metal chalcogenide nanocrystals: Spectroscopic observation of facile metal-carboxylate displacement and binding. *J Am Chem Soc*, 2013, 135: 18536–18548
- 50 Luther J M, Pietryga J M. Stoichiometry control in quantum dots: A viable analog to impurity doping of bulk materials. *ACS Nano*, 2013, 7: 1845–1849
- 51 Kovalenko M V, Scheele M, Talapin D V. Colloidal nanocrystals with molecular metal chalcogenide surface ligands. *Science*, 2009, 324: 1417–1420
- 52 Tang J, Liu H, Zhitomirsky D, et al. Quantum junction solar cells. *Nano Lett*, 2012, 12: 4889–4894
- 53 Carey G H, Chou K W, Yan B, et al. Materials processing strategies for colloidal quantum dot solar cells: Advances, present-day limitations, and pathways to improvement. *MRS Commun*, 2013, 3: 83–90
- 54 Wang R, Shang Y, Kanjanaboos P, et al. Colloidal quantum dot ligand engineering for high performance solar cells. *Energy Environ Sci*, 2016, 9: 1130–1143
- 55 Deng D, Xia J, Cao J, et al. Forming highly fluorescent near-infrared emitting PbS quantum dots in water using glutathione as surface-modifying molecule. *J Colloid Interface Sci*, 2012, 367: 234–240
- 56 Yang Z, Janmohamed A, Lan X, et al. Colloidal quantum dot photovoltaics enhanced by perovskite shelling. *Nano Lett*, 2015, 15: 7539–7543
- 57 Shestha A, Yin Y, Andersson G G, et al. Versatile PbS quantum dot ligand exchange systems in the presence of Pb-thiolates. *Small*, 2017, 13: 1602956
- 58 Ning Z, Dong H, Zhang Q, et al. Solar cells based on inks of n-type colloidal quantum dots. *ACS Nano*, 2014, 8: 10321–10327
- 59 Brown P R, Kim D, Lunt R R, et al. Energy level modification in lead sulfide quantum dot thin films through ligand exchange. *ACS Nano*, 2014, 8: 5863–5872
- 60 Sayevich V, Gaponik N, Plötner M, et al. Stable dispersion of iodide-capped PbSe quantum dots for high-performance low-temperature processed electronics and optoelectronics. *Chem Mater*, 2015, 27: 4328–4337
- 61 Giansante C, Carbone L, Giannini C, et al. Colloidal arenethiolate-capped PbS quantum dots: Optoelectronic properties, self-assembly, and application in solution-cast photovoltaics. *J Phys Chem C*, 2013, 117: 13305–13317
- 62 Kiani A, Sutherland B R, Kim Y, et al. Single-step colloidal quantum dot films for infrared solar harvesting. *Appl Phys Lett*, 2016, 109: 183105
- 63 Kim S, Marshall A R, Kroupa D M, et al. Air-stable and efficient PbSe quantum-dot solar cells based upon ZnSe to PbSe cation-exchanged quantum dots. *ACS Nano*, 2015, 9: 8157–8164
- 64 Liu H, Li M, Shao G, et al. Enhancement of hydrogen sulfide gas sensing of PbS colloidal quantum dots by remote doping through ligand exchange. *Sens Actuat B-Chem*, 2015, 212: 434–439
- 65 Mitri F, De Iacovo A, De Luca M, et al. Lead sulphide colloidal quantum dots for room temperature NO₂ gas sensors. *Sci Rep*, 2020, 10: 12556
- 66 Liu J, Hu Z, Zhang Y, et al. MoS₂ nanosheets sensitized with quantum dots for room-temperature gas sensors. *Nano-Micro Lett*, 2020, 12: 59
- 67 Xin X, Zhang Y, Guan X, et al. Enhanced performances of PbS quantum-dots-modified MoS₂ composite for NO₂ detection at room temperature. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2019, 11: 9438–9447
- 68 Chen R, Wang J, Xia Y, et al. Near infrared light enhanced room-temperature NO₂ gas sensing by hierarchical ZnO nanorods functionalized with PbS quantum dots. *Sens Actuat B-Chem*, 2018, 255: 2538–2545

Summary for “硫化铅胶体量子点表面配体工程研究进展”

Progress on the surface ligand engineering of lead sulfide colloidal quantum dots

Huan Liu^{*}, Baohui Zhang, Zhixiang Hu, Qi Yan, Jingyao Liu & Jiang Tang

Wuhan National Laboratory for Optoelectronics, School of Optical and Electronic Information, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 430074, China

^{*} Corresponding author, E-mail: huan@hust.edu.cn

Colloidal quantum dots (CQDs) are zero-dimensional semiconductor materials with solution-processable properties. These materials have attracted considerable attention in the research and development of new photodetectors, photovoltaic cells, light-emitting diodes, and chemical sensors. The large exciton Bohr radius and Debye length and the considerable quantum size effect make lead sulfide one of the typical hotspots in CQDs. Owing to the large specific surface area and abundant surface dangling bonds, the surface ligand of CQDs greatly influences their physical and chemical properties. Surface ligand engineering can be used to realize the functional design and performance improvement of quantum dot semiconductor devices. This article reviews the research progress in the surface ligand engineering of lead sulfide (PbS) CQDs, focusing on the influence of surface ligands on their conductive properties and chemical activity. To improve the surface passivation and carrier mobility, PbS CQDs are developed from short-chain organic ligands to inorganic ligands represented by metal chalcogenide complexes (MCC), especially by the introduction of monovalent halogen atomic ligands, through surface ligand engineering. We further introduce the liquid-phase ligand-exchange technology. Compared with film-level ligand exchange, liquid-phase ligand exchange favors complete ligand replacement and one-step deposition of quantum dot solids using a colloidal stable nanoparticle ink. With further detailed research, the air stability of PbS CQDs can be improved. This improvement will not only lay a solid foundation for the application of PbS CQDs in optoelectronic devices but also provide opportunities for the development of room-temperature chemical sensors. In the last part, we discuss the chemical activity of PbS CQDs and their application for gas sensing. CQDs are ideal gas-sensitive materials owing to their large surface area and abundant active sites for gas adsorption, and the surface states formed by gas adsorption considerably affect the physical and chemical properties of the CQDs. Meanwhile, the CQDs have excellent film-forming properties at room temperature. Hence, they can be coated on a silicon substrate by simple and controllable methods such as spin coating or spraying.

In summary, the surface ligand engineering of CQDs is an important strategy to develop new semiconductor functional devices. The optoelectronic properties and chemical activity of PbS CQDs indicate sufficient scope for design and regulation with various types, components, and introduction methods of the surface ligand. Great breakthroughs have been made with regard to PbS CQDs in both stability research and low-cost mass production over the last decade. Despite various challenges, the basic research on PbS CQDs for photoelectric and chemical sensing is ongoing. To improve the design ideas and fabrication methods of CQD functional devices, it is necessary to use methods based on theoretical calculations and microcharacterization techniques to reveal the effect of surface ligands on CQDs. The understanding of surface science and device physics of CQDs will drive the utilization of the semiconductor quantum effect. In the future, great breakthroughs are expected for the use of PbS quantum dots in the fields of infrared imaging, spectral analysis, gas sensing, and biochemical sensing.

colloidal quantum dot, lead sulfide, surface ligand, semiconductor

doi: [10.1360/TB-2021-0481](https://doi.org/10.1360/TB-2021-0481)