



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 107636431 A

(43)申请公布日 2018.01.26

(21)申请号 201680033386.3

(22)申请日 2016.06.10

(30)优先权数据

62/174,015 2015.06.11 US

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2017.12.07

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/US2016/037056 2016.06.10

(87)PCT国际申请的公布数据

W02017/039774 EN 2017.03.09

(71)申请人 佛罗里达大学研究基金会有限公司

地址 美国佛罗里达州

申请人 纳米控股有限公司

(72)发明人 弗兰基·索 金渡泳 李在雄

布哈本德拉·K·普拉丹

(74)专利代理机构 北京集佳知识产权代理有限公司 11227

代理人 蔡胜有 苏虹

(51)Int.Cl.

G01J 1/04(2006.01)

G01J 1/42(2006.01)

G01J 1/58(2006.01)

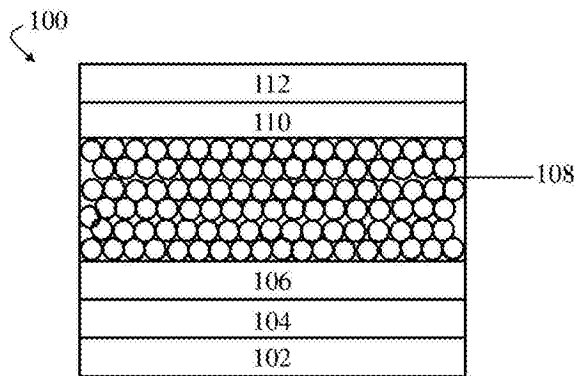
权利要求书4页 说明书26页 附图14页

(54)发明名称

单分散IR 吸收纳米颗粒以及相关方法和装置

(57)摘要

本文所述实施方案一般地涉及能够吸收红外辐射并产生电荷载流子的单分散纳米颗粒。在一些情况下,至少部分所述纳米颗粒为纳米晶体。在某些实施方案中,单分散IR吸收纳米晶体根据包括纳米晶体形成步骤的方法而形成,所述纳米晶体形成步骤包括将包含纳米晶体的第一元素的第一前体溶液添加至包含纳米晶体的第二元素的第二前体溶液以形成第一混合前体溶液,其中第一混合前体溶液中第一元素与第二元素的摩尔比高于成核阈值。该方法还可包括纳米晶体生长步骤,其包括将第一前体溶液添加至第一混合前体溶液以形成第二混合前体溶液,其中第二混合前体溶液中第一元素与第二元素的摩尔比低于成核阈值。



1. 一种装置,包括:

包含多个纳米晶体的层,其中所述多个纳米晶体的平均最大截面尺寸为约2nm或更大,其相对标准偏差为约10%或更小,其中所述多个纳米晶体能够吸收波长为至少约700nm的电磁辐射。

2. 根据前述权利要求中任一项所述的装置,其中至少部分所述多个纳米晶体为量子点。

3. 根据前述权利要求中任一项所述的装置,其中至少部分所述多个纳米晶体包含PbS和/或PbSe。

4. 根据前述权利要求中任一项所述的装置,其中基本上所有的所述纳米晶体包含PbS和/或PbSe。

5. 根据前述权利要求中任一项所述的装置,其中所述相对标准偏差为约5%或更小。

6. 根据前述权利要求中任一项所述的装置,其中所述相对标准偏差为约1%或更小。

7. 根据前述权利要求中任一项所述的装置,其中所述相对标准偏差为约1%至约10%。

8. 根据前述权利要求中任一项所述的装置,其中所述平均最大截面尺寸为约10nm或更大。

9. 根据前述权利要求中任一项所述的装置,其中所述平均最大截面尺寸为约20nm或更大。

10. 根据前述权利要求中任一项所述的装置,其中所述平均最大截面尺寸为约2nm至20nm。

11. 根据前述权利要求中任一项所述的装置,其中所述多个纳米晶体能够吸收波长为至少约1微米的电磁辐射。

12. 根据前述权利要求中任一项所述的装置,其中所述多个纳米晶体能够吸收波长为至少约2微米的电磁辐射。

13. 根据前述权利要求中任一项所述的装置,其中所述多个纳米晶体能够吸收波长为至少约3.5微米的电磁辐射。

14. 根据前述权利要求中任一项所述的装置,其中所述多个纳米晶体能够吸收波长为约700nm至约3.5微米的电磁辐射。

15. 根据前述权利要求中任一项所述的装置,其中所述多个纳米晶体具有FWHM为约400nm或更小的吸收峰。

16. 根据前述权利要求中任一项所述的装置,其中所述多个纳米晶体具有FWHM为约100nm或更小的吸收峰。

17. 根据前述权利要求中任一项所述的装置,其中所述多个纳米晶体具有FWHM为约10nm至约400nm的吸收峰。

18. 根据前述权利要求中任一项所述的装置,其中所述装置为IR光电探测器。

19. 根据前述权利要求中任一项所述的装置,还包括空穴阻挡层。

20. 根据权利要求19所述的装置,其中所述空穴阻挡层包含有机材料。

21. 根据权利要求20所述的装置,其中所述空穴阻挡层包含BCP、UGH2、BPhen、Alq₃、mCP、C₆₀、和/或3TPYMB。

22. 根据权利要求19所述的装置,其中所述空穴阻挡层包含无机材料。

23. 根据权利要求22所述的装置,其中所述无机材料包含ZnO、TiO₂、SiO、SiO₂、Si₃N₄、和/或Al₂O₃。

24. 根据前述权利要求中任一项所述的装置,还包括电子阻挡层。

25. 根据权利要求24所述的装置,其中所述电子阻挡层包含TAPC、NPB、TPD、TPB、聚-TPD、PS-TPD-PFCB、NiO、和/或CuO。

26. 根据前述权利要求中任一项所述的装置,其中所述装置为IR-至-可见光上转换装置。

27. 根据前述权利要求中任一项所述的装置,还包括OLED。

28. 根据权利要求27所述的装置,其中所述OLED包括发光层、空穴传输层、和电子传输层。

29. 根据前述权利要求中任一项所述的装置,其中所述装置为IR太阳能电池。

30. 根据前述权利要求中任一项所述的装置,还包括空穴提取层。

31. 根据权利要求30所述的装置,其中所述空穴提取层包含n型材料。

32. 根据权利要求31所述的装置,其中所述空穴提取层包含MoO₃、V₂O₅、和/或WO₃。

33. 根据前述权利要求中任一项所述的装置,还包括电子提取层。

34. 根据权利要求33所述的装置,其中所述电子提取层包含TiO₂、ZnO、LiF、LiCoO₂、CsF、Cs₂CO₃、Nb₂O₅、CNT、ZTO、和/或PEO。

35. 一种形成多个纳米晶体的方法,包括:

将第一量的第一溶液添加至第二溶液以形成第一混合溶液,其中所述第一溶液包含第一元素而所述第二溶液包含第二元素,其中所述第一混合溶液中所述第一元素与所述第二元素的摩尔比高于成核阈值;

将第二量的所述第一溶液添加至所述第一混合溶液以形成第二混合溶液,其中所述第二混合溶液中所述第一元素与所述第二元素的摩尔比低于所述成核阈值,

由此形成包含所述第一元素和所述第二元素的多个纳米晶体,其中所述多个纳米晶体的平均最大截面尺寸为约2nm或更大,其相对标准偏差为约10%或更小,其中所述多个纳米晶体能够吸收波长为至少约700nm的电磁辐射。

36. 根据前述权利要求中任一项所述的方法,其中所述第一混合溶液的所述第一元素与所述第二元素的摩尔比为至少约1:20。

37. 根据前述权利要求中任一项所述的方法,其中所述第一混合溶液的所述第一元素与所述第二元素的摩尔比为约1:20至约1:1。

38. 根据前述权利要求中任一项所述的方法,其中所述第二混合溶液的所述第一元素与所述第二元素的摩尔比为约1:1或更小。

39. 根据前述权利要求中任一项所述的方法,其中所述第二混合溶液的所述第一元素与所述第二元素的摩尔比为约1:20至约1:1。

40. 根据前述权利要求中任一项所述的方法,其中所述多个纳米晶体能够吸收波长为至少约1微米的电磁辐射。

41. 根据前述权利要求中任一项所述的方法,其中所述多个纳米晶体能够吸收波长为至少约2微米的电磁辐射。

42. 根据前述权利要求中任一项所述的方法,其中所述多个纳米晶体能够吸收波长为

至少约3.5微米的电磁辐射。

43. 根据前述权利要求中任一项所述的装置,其中所述多个纳米晶体能够吸收波长为约700nm至约3.5微米的电磁辐射。

44. 根据前述权利要求中任一项所述的方法,其中所述第一元素为硫或硒。

45. 根据前述权利要求中任一项所述的方法,其中所述第二元素为铅或银。

46. 根据前述权利要求中任一项所述的方法,其中所述第一溶液包含第一化合物和第一溶剂。

47. 根据权利要求46所述的方法,其中所述第一化合物包括二(三甲基甲硅烷基)硫醚、二(三烷基甲硅烷基)硫醚、单质硫、二烷基硫脲、硫代乙酰胺、二甲基硫代甲酰胺、烷基硫醇、烷基二硫化物、和/或硫化氢。

48. 根据前述权利要求中任一项所述的方法,其中所述第二溶液包含第二化合物和第二溶剂。

49. 根据权利要求48所述的方法,其中所述第二化合物包括铅氧化物、铅乙酸盐、铅乙酰丙酮化物、铅硝酸盐、铅氯化物、铅碘化物、铅溴化物、铅硫酸盐、铅钼酸盐、铅钛酸盐、和/或铅铬酸盐。

50. 根据前述权利要求中任一项所述的方法,其中所述第一溶剂和/或所述第二溶剂包含三烷基膦、正烷基胺、三烷基胺、和/或十八碳烯。

51. 根据前述权利要求中任一项所述的方法,其中所述第一混合溶液和/或所述第二混合溶液包含表面活性剂。

52. 根据权利要求51所述的方法,其中所述表面活性剂包含油酸、油胺、辛胺、十八胺、十二烷基硫酸钠(SDS)、聚乙烯基吡咯烷酮(PVP)、甘油、琥珀酸二辛酯磺酸钠、十六烷基三甲基溴化铵、和/或二乙基磺基琥珀酸酯。

53. 根据前述权利要求中任一项所述的方法,还包括将第三溶剂添加至所述第二混合溶液以离析所述多个纳米晶体。

54. 根据权利要求53所述的方法,其中所述第三溶剂包含小烷基链醇、乙酸乙酯、二甲基甲酰胺、乙腈、甲醇、乙醇、丙醇、甲苯、氯仿、和/或丙酮。

55. 根据前述权利要求中任一项所述的方法,还包括将第三量的所述第一溶液添加至所述第二混合溶液以形成第三混合溶液,其中所述第三混合溶液中所述第一元素与所述第二元素的摩尔比低于所述成核阈值。

56. 根据权利要求55所述的方法,其中所述第三混合溶液中所述第一元素与所述第二元素的摩尔比为约1:1或更小。

57. 根据权利要求55至56中任一项所述的方法,其中所述第三混合溶液中所述第一元素与所述第二元素的摩尔比为约1:20至约1:1。

58. 根据权利要求55至57中任一项所述的方法,还包括将第四量的所述第一溶液添加至所述第三混合溶液以形成第四混合溶液,其中所述第四混合溶液中所述第一元素与所述第二元素的摩尔比低于所述成核阈值。

59. 根据权利要求58所述的方法,其中所述第四混合溶液中所述第一元素与所述第二元素的摩尔比为约1:1或更小。

60. 根据权利要求58至59中任一项所述的方法,其中所述第四混合溶液中所述第一元

素与所述第二元素的摩尔比为约1:20至约1:1。

61. 根据前述权利要求中任一项所述的方法, 其中将所述第一量的所述第一溶液添加至所述第二溶液以形成所述第一混合溶液的步骤在约180°C或更低的温度下进行。

62. 根据前述权利要求中任一项所述的方法, 还包括将所述第一混合溶液搅拌约30分钟或更短的时段的步骤。

63. 根据前述权利要求中任一项所述的方法, 其中将所述第二量的所述第一溶液添加至所述第一混合溶液以形成所述第二混合溶液的步骤在约180°C或更低的温度下进行。

64. 根据前述权利要求中任一项所述的方法, 还包括将所述第二混合溶液搅拌约30分钟或更短的时段的步骤。

65. 根据前述权利要求中任一项所述的方法, 其中所述多个纳米颗粒的平均最大截面尺寸为约10nm或更大。

66. 根据前述权利要求中任一项所述的方法, 其中所述多个纳米颗粒的平均最大截面尺寸为约20nm或更大。

67. 根据前述权利要求中任一项所述的方法, 其中所述多个纳米颗粒的平均最大截面尺寸为约2nm至约20nm。

68. 根据前述权利要求中任一项所述的方法, 其中相对标准偏差为约5%或更小。

69. 根据前述权利要求中任一项所述的方法, 其中相对标准偏差为约1%或更小。

70. 根据前述权利要求中任一项所述的方法, 其中相对标准偏差为约1%至约10%。

71. 根据前述权利要求中任一项所述的方法, 其中至少部分所述多个纳米晶体为量子点。

72. 根据前述权利要求中任一项所述的方法, 其中至少部分所述多个纳米晶体包含PbS和/或PbSe。

73. 根据前述权利要求中任一项所述的方法, 其中基本上所有的所述纳米晶体包含PbS和/或PbSe。

单分散IR吸收纳米颗粒以及相关方法和装置

技术领域

[0001] 本发明一般地涉及单分散纳米颗粒,并且特别地,涉及单分散红外吸收纳米颗粒。

背景技术

[0002] 能够吸收红外(IR)辐射的装置(例如,IR光电探测器、IR-至-可见光上转换装置和IR太阳能电池)已因其对包括夜视、图像传感器和可再生能源的广泛领域的适用性而引起越来越多的关注。

[0003] 某些纳米颗粒显示出作为IR吸收材料用于IR吸收装置的前景。例如,PbS纳米颗粒通常在至少部分IR光谱中表现出优异的感光性和带隙可调谐性。然而,由于本领域已知的纳米颗粒合成方法的限制,PbS纳米颗粒主要用于当前装置以吸收波长小于约1 μ m的电磁辐射。因此,为了捕获IR光谱的具有更长波长的部分,需要改进的纳米颗粒合成方法。

发明内容

[0004] 本申请一般地涉及单分散纳米颗粒,并且特别地,涉及单分散红外吸收纳米颗粒。在一些情况下,本申请的主题涉及相关产品、特定问题的替代方案、和/或一种或更多种体系和/或制品的多种不同用途。

[0005] 在一个方面中,描述了一种装置。在一些实施方案中,所述装置包括包含多个纳米晶体的层,其中所述多个纳米晶体的平均最大截面尺寸为约2nm或更大,其相对标准偏差为约10%或更小。在一些实施方案中,所述多个纳米晶体能够吸收波长为至少约700nm的电磁辐射。

[0006] 在另一个方面中,描述了形成多个纳米晶体的方法。在一些实施方案中,所述方法包括将第一量的第一溶液添加至第二溶液以形成第一混合溶液,其中第一溶液包含第一元素而第二溶液包含第二元素,其中第一混合溶液中第一元素与第二元素的摩尔比高于成核阈值。在某些实施方案中,所述方法还包括将第二量的第一溶液添加至第一混合溶液以形成第二混合溶液,其中第二混合溶液中第一元素与第二元素的摩尔比低于成核阈值。在一些情况下,形成包含第一元素和第二元素的多个纳米晶体,其中多个纳米晶体的平均最大截面尺寸为约2nm或更大,其相对标准偏差为约10%或更小。在一些情况下,多个纳米晶体能够吸收波长为至少约700nm的电磁辐射。

[0007] 当结合附图考虑时,本发明的其他优点和新特征将由本发明的多个非限制性实施方案的以下详细描述变得明显。在本说明书和通过引用并入的文献包含冲突和/或不一致的公开内容的情况下,应以本说明书为准。如果通过引用并入的两个或更多个文献包含彼此冲突和/或不一致的公开内容,则应以生效日期较晚的文献为准。

附图说明

[0008] 将参照附图通过实施例来描述本发明的非限制性实施方案,附图是示意性的且不在按比例绘制。在附图中,示出的各个相同或几乎相同的部件通常由一个标记表示。为清

楚起见,未在每幅图中标记每个部件,在不必示出以使本领域普通技术人员理解本发明的情况下,也未示出本发明的各个实施方案的每个部件。在这些图中:

[0009] 图1示出根据一些实施方案的IR光电探测器的截面示意图;

[0010] 图2示出根据一些实施方案的IR上转换装置的截面示意图;

[0011] 图3示出根据一些实施方案的IR太阳能电池的截面示意图;

[0012] 图4示出根据一些实施方案,在摩尔Pb:S比为2:1至8:1的初始注入之后形成的PbS纳米晶体的吸收光谱;

[0013] 图5A示出根据一些实施方案,在一次、两次、三次和四次注入之后PbS纳米晶体的吸收光谱;

[0014] 图5B示出根据一些实施方案,峰值吸收波长作为纳米晶体体积和二(三甲基甲硅烷基)硫醚 $[(\text{CH}_3)_3\text{Si}]_2\text{S}$ (有时称为“TMS”)注入数的函数的图;

[0015] 图6A示出根据一些实施方案,在四氯乙烯中不同尺寸的PbS纳米晶体的吸收光谱;

[0016] 图6B示出根据一些实施方案,峰值吸收波长作为纳米晶体体积和二(三甲基甲硅烷基)硫醚(“TMS”)注入数的函数的图;

[0017] 图7示出根据一些实施方案,在三个不同批次中合成的PbS纳米晶体的吸收光谱;

[0018] 图8A示出根据一些实施方案,峰值吸收为1950nm的PbS纳米晶体的吸收光谱;

[0019] 图8B示出根据一些实施方案,在黑暗中并且在1950nm的IR照射下包含单分散IR吸收纳米颗粒的IR光电探测器的电流密度(mA/cm^2)作为电压(V)的函数的图;

[0020] 图9示出根据一些实施方案,比较具有不同吸收峰的PbS纳米晶体的体积的示意图;

[0021] 图10示出根据一些实施方案,在对以4:1的油酸与铅摩尔比合成的PbS纳米晶体的第一注入之后吸收峰(nm)作为生长时间(s)的函数的图;

[0022] 图11示出根据一些实施方案,在多次注入NC合成方法中成核和生长阶段的示意图;

[0023] 图12示出根据一些实施方案,在1至9次二(三甲基甲硅烷基)硫醚注入之后PbS纳米晶体的吸收光谱;

[0024] 图13示出根据一些实施方案,NC体积(归一化为第1注入之后的NC体积)作为二(三甲基甲硅烷基)硫醚(“TMS”)注入体积的函数的图;

[0025] 图14示出根据一些实施方案,在四氯乙烯(TCE)中不同尺寸的PbS NC的吸收光谱;

[0026] 图15示出根据一些实施方案,分散(%)作为PbS NC尺寸(nm)的函数的图;

[0027] 图16示出根据一些实施方案,峰值吸收为1800nm的PbS NC的吸收光谱和插入的PbS NC的TEM图像;

[0028] 图17示出根据一些实施方案,在黑暗中并且在1800nm的IR照射下PbS光电探测器的电流密度(mA/cm^2)作为电压(V)的函数的图和插入的能带图;

[0029] 图18示出根据一些实施方案,在-0.5V和在0V下PbS光电探测器的响应度值(A/W)作为波长(nm)的函数;

[0030] 图19示出根据一些实施方案,PbS光电探测器和InGaAs二极管的探测度值(Jones)作为波长(nm)的函数;

[0031] 图20示出根据一些实施方案,三种不同尺寸的PbS NC的吸收光谱;

[0032] 图21A示出根据一些实施方案,包含不同尺寸的PbS NC的混合物(装置1&2)或单分散PbS NC(装置3)的3种光电探测器响应度值(A/W)作为波长(nm)的函数;

[0033] 图21B示出根据一些实施方案,装置1、2和3的探测度值(Jones)作为波长(nm)的函数;

[0034] 图22示出根据一些实施方案,PbS光电探测器的光电流作为时间(μs)的函数的图;

[0035] 图23示出根据一些实施方案,在-1V下测量的PbS光电探测器的线性动态范围;以及

[0036] 图24示出根据一些实施方案,通过在环境实验室条件下在空气中不密封储存三个月的PbS光电探测器的归一化性能。

具体实施方式

[0037] 本文所述实施方案一般地涉及能够吸收红外(IR)辐射并产生电荷载流子(例如,电子、空穴)的单分散纳米颗粒。在一些情况下,至少部分所述纳米颗粒为纳米晶体。在某些实施方案中,单分散IR吸收纳米晶体根据包括纳米晶体形成步骤的方法而形成,所述纳米晶体形成步骤包括将包含纳米晶体的第一元素的第一前体溶液添加至包含纳米晶体的第二元素的第二前体溶液以形成第一混合前体溶液,其中第一混合前体溶液中第一元素与第二元素的摩尔比高于成核阈值。所述方法还可包括纳米晶体生长步骤,其包括将第一前体溶液添加至第一混合前体溶液以形成第二混合前体溶液,其中第二混合前体溶液中第一元素与第二元素的摩尔比低于成核阈值。根据一些实施方案,纳米晶体的层可包括在诸如IR光电探测器、IR-至-可见光上转换装置、和/或IR太阳能电池的装置中。

[0038] 已经认识到,在一些情况下,可能有利的是装置包含相对大的纳米颗粒(例如,最大截面尺寸为约2nm或更大的纳米颗粒)。在某些情况下,纳米颗粒的吸收特性与尺寸相关。例如,一些纳米颗粒(如,半导体纳米颗粒)包含价带(例如,最高占据能级)和导带(例如,最低未占据能级),而价带和导带之间存在带隙。在某些条件下,具有大于带隙的能量的光子可将电子从价带激发到导带,产生电子-空穴对(例如,激子)。在某些情况下,改变纳米颗粒的尺寸可改变带隙,并因此,改变纳米颗粒的吸收特性。在一些情况下,较大的纳米颗粒可能能够吸收具有较长波长的电磁辐射并产生电荷载流子。在某些应用中,吸收具有相对长的波长(例如,至少约1 μm)的IR辐射可能是有利的。例如,这样的纳米颗粒可允许装置接入不同于先前可获得的电磁光谱的部分。

[0039] 还已认识到,在一些情况下,可能有利的是IR吸收装置的纳米颗粒相对单分散(例如,具有基本上均一的尺寸)。例如,相对单分散纳米颗粒的群体可具有相对类似的吸收特性,并且可用于装置以选择性吸收特定波长的IR辐射。在一些应用,例如IR太阳能电池中,单分散纳米颗粒可增进电荷提取,并因此,提高太阳能电池的效率。

[0040] 然而,相对大的单分散纳米颗粒的合成关联着大量的挑战。例如,先前技术方法通常无法合成相对高品质(例如,低缺陷密度)的相对大纳米颗粒的群体。这种无力可至少部分归因于以下事实:相对大纳米颗粒的合成通常需要高生长温度和/或长生长时间,这往往与高缺陷密度相关。此外,先前技术方法通常无法合成相对单分散的相对大纳米颗粒的群体。在先前技术方法中,例如,不可控成核已导致宽尺寸分布。即,在整个纳米颗粒合成过程中核的形成已经导致产生具有宽尺寸范围的纳米颗粒(例如,在所述过程中较早形成的纳

米颗粒通常大于在所述过程中后来形成的纳米颗粒)。此外,相对大的纳米颗粒通常所需的高生长温度和/或长生长时间已经导致增加的尺寸分散。

[0041] 已经出乎意料地发现,相对大的单分散纳米颗粒可根据包括多个阶段的新方法来合成。在一些情况下,方法包括第一阶段,具有有利于纳米颗粒形成(例如,成核)的条件;和第二阶段,具有有利于纳米颗粒生长而不是纳米颗粒形成的条件。在一些实施方案中,纳米颗粒形成通过将包含纳米颗粒的第一元素的第一前体溶液注入包含纳米颗粒的第二元素的第二前体溶液以形成混合前体溶液来开始,其中混合前体溶液中第一元素与第二元素的摩尔比高于成核阈值。根据一些实施方案,该初始注入可导致多个纳米颗粒的形成。在一些实施方案中,所述方法还包括第一前体溶液进入混合前体溶液的一次或更多次另外的注入,其中混合前体溶液中第一元素与第二元素的摩尔比(例如,未与纳米颗粒结合的第一元素的摩尔数与未与纳米颗粒结合的第二元素的摩尔数之比)低于成核阈值。已经发现,可通过确保在初始注入之后第一元素与第二元素的摩尔比不超过成核阈值来抑制成核。通过将纳米颗粒形成限制在初始注入步骤,而不使纳米颗粒形成在整个合成过程中发生,可形成相对单分散的纳米颗粒。在一些情况下,第一前体溶液的一次或更多次另外的注入可有助于现有纳米颗粒的生长而不是新纳米颗粒的形成,得到相对大的纳米颗粒。

[0042] 一些方面涉及多个相对大的纳米颗粒。粒径的一个适当的度量是,例如,平均最大截面尺寸。本文中使用的纳米颗粒的“最大截面尺寸”是指可以测量的纳米颗粒的两个相对边界之间的最大距离(例如,直径)。多个纳米颗粒的“平均最大截面尺寸”通常是指纳米颗粒的最大截面尺寸的数量平均值(例如,最大截面尺寸之和除以多个纳米颗粒中纳米颗粒的数目)。本领域普通技术人员能够使用例如透射电子显微术(TEM)确定多个纳米颗粒的平均最大截面尺寸。通常,在TEM中,电子束在其通过样品时与样品相互作用,并由相互作用形成图像。由包含多个纳米颗粒的样品的一个或更多个TEM图像,可以确定(例如,使用图像分析软件)样品中纳米颗粒的数目和多个纳米颗粒中单个纳米颗粒的最大截面尺寸,并且可以计算平均最大截面尺寸。

[0043] 在一些实施方案中,多个纳米颗粒的平均最大截面尺寸为至少约1nm、至少约2nm、至少约3nm、至少约4nm、至少约5nm、至少约6nm、至少约7nm、至少约8nm、至少约9nm、至少约10nm、至少约15nm、至少约18nm、至少约20nm、至少约30nm、至少约40nm、至少约50nm、至少约60nm、至少约70nm、至少约80nm、至少约90nm、或至少约100nm。在某些情况下,多个纳米颗粒的平均最大截面尺寸为约1nm至约10nm、约1nm至约15nm、约1nm至约18nm、约1nm至约20nm、约1nm至约50nm、约1nm至约80nm、约1nm至约100nm、约5nm至约10nm、约5nm至约15nm、约5nm至约18nm、约5nm至约20nm、约5nm至约50nm、约5nm至约80nm、约5nm至约100nm、约10nm至约18nm、约10nm至约20nm、约10nm至约50nm、约10nm至约80nm、约10nm至约100nm、约15nm至约20nm、约15nm至约50nm、约15nm至约80nm、约15nm至约100nm、约20nm至约50nm、约20nm至约80nm、约20nm至约100nm、或约50nm至约100nm。

[0044] 粒径的另一个适当的度量是中值最大截面尺寸。多个纳米颗粒的“中值最大截面尺寸”通常是指一半纳米颗粒具有较大最大截面尺寸而一半纳米颗粒具有较小最大截面尺寸处的数值。本领域普通技术人员能够使用例如TEM确定多个纳米颗粒的中值最大截面尺寸。由包含多个纳米颗粒的样品的一个或更多个TEM图像,可以测量(例如,使用图像分析软件)多个纳米颗粒中单个纳米颗粒的最大截面尺寸,并且可以确定多个纳米颗粒的中值最

大截面尺寸。

[0045] 在一些实施方案中,多个纳米颗粒的中值最大截面尺寸为至少约1nm、至少约2nm、至少约3nm、至少约4nm、至少约5nm、至少约6nm、至少约7nm、至少约8nm、至少约9nm、至少约10nm、至少约15nm、至少约18nm、至少约20nm、至少约30nm、至少约40nm、至少约50nm、至少约60nm、至少约70nm、至少约80nm、至少约90nm、或至少约100nm。在某些情况下,多个纳米颗粒的中值最大截面尺寸为约1nm至约10nm、约1nm至约15nm、约1nm至约18nm、约1nm至约20nm、约1nm至约50nm、约1nm至约80nm、约1nm至约100nm、约5nm至约10nm、约5nm至约15nm、约5nm至约18nm、约5nm至约20nm、约5nm至约50nm、约5nm至约80nm、约5nm至约100nm、约10nm至约18nm、约10nm至约20nm、约10nm至约50nm、约10nm至约80nm、约10nm至约100nm、约15nm至约20nm、约15nm至约50nm、约15nm至约80nm、约15nm至约100nm、约20nm至约50nm、约20nm至约80nm、约20nm至约100nm、或约50nm至约100nm。

[0046] 一些实施方案涉及能够吸收具有相对长的波长的电磁辐射(例如,IR辐射)的多个纳米颗粒。在某些情况下,纳米颗粒能够吸收IR辐射并产生电荷载流子(例如,电子和空穴)。在一些实施方案中,纳米颗粒能够吸收波长为以下的辐射:至少约700nm、至少约800nm、至少约900nm、至少约1000nm、至少约1100nm、至少约1200nm、至少约1300nm、至少约1400nm、至少约1500nm、至少约1600nm、至少约1700nm、至少约1800nm、至少约1900nm、至少约2000nm、至少约2200nm、至少约2500nm、至少约2800nm、至少约3000nm、至少约3300nm、至少约3500nm、至少约3800nm、至少约4000nm、至少约4500nm、至少约5000nm、至少约10 μ m、或至少约20 μ m。在一些实施方案中,纳米颗粒能够吸收波长为以下的辐射:约700nm至约1500nm、约700nm至约1800nm、约700nm至约2000nm、约700nm至约2500nm、约700nm至约3000nm、约700nm至约3500nm、约700nm至约4000nm、约700nm至约4500nm、约700nm至约5000nm、约700nm至约10 μ m、约700nm至约20 μ m、约800nm至约1500nm、约800nm至约1800nm、约800nm至约2000nm、约800nm至约2500nm、约800nm至约3000nm、约800nm至约3500nm、约800nm至约4000nm、约800nm至约4500nm、约800nm至约5000nm、约800nm至约10 μ m、约800nm至约20 μ m、约1000nm至约1500nm、约1000nm至约1800nm、约1000nm至约2000nm、约1000nm至约2500nm、约1000nm至约3000nm、约1000nm至约3500nm、约1000nm至约4000nm、约1000nm至约4500nm、约1000nm至约5000nm、约1000nm至约10 μ m、约1000nm至约20 μ m、约1500nm至约2000nm、约1500nm至约2500nm、约1500nm至约3000nm、约1500nm至约3500nm、约1500nm至约4000nm、约1500nm至约4500nm、约1500nm至约5000nm、约1500nm至约10 μ m、约1500nm至约20 μ m、约2000nm至约3000nm、约2000nm至约3500nm、约2000nm至约4000nm、约2000nm至约4500nm、约2000nm至约5000nm、约2000nm至约10 μ m、约2000nm至约20 μ m、约4000nm至约5000nm、约4000nm至约10 μ m、约4000nm至约20 μ m、约5000nm至约10 μ m、约5000nm至约20 μ m、或约10 μ m至约20 μ m。

[0047] 在一些实施方案中,纳米颗粒还能够吸收紫外(UV)和/或可见光辐射并产生电荷载流子。因此,在一些实施方案中,纳米颗粒能够吸收波长为以下的辐射:约350nm至约1500nm、约350nm至约1800nm、约350nm至约2000nm、约350nm至约2500nm、约350nm至约3000nm、约350nm至约3500nm、约400nm至约1500nm、约400nm至约1800nm、约400nm至约2000nm、约400nm至约2500nm、约400nm至约3000nm、或约400nm至约3500nm。

[0048] 纳米颗粒可具有任何合适的几何形状。例如,纳米颗粒可为基本上球形、基本上椭

球形、基本上圆柱形、基本上棱柱形(例如,三棱柱形、矩形棱柱形),或者可具有不规则形状。

[0049] 在某些实施方案中,至少部分纳米颗粒为纳米晶体(例如,包含以高度有序的结构布置的原子的颗粒)。纳米晶体可具有任何晶体结构(例如,岩盐结构、闪锌矿结构)。根据一些实施方案,纳米晶体可包括单晶或多晶聚集体。在一些实施方案中,基本上所有的纳米颗粒为纳米晶体。

[0050] 在一些实施方案中,至少部分纳米颗粒为量子点。量子点通常是指具有足够小的尺寸而表现出量子力学特性的半导体纳米颗粒(例如,纳米晶体)。例如,可在三个空间维度上限制量子点的激子(例如,量子限制),并且可观察到分立能级。在一些实施方案中,基本上所有纳米颗粒均为量子点。

[0051] 根据一些实施方案,纳米颗粒可包含两种或更多种类型的原子。例如,用于纳米颗粒的合适材料包括,但不限于铅硫族化物(例如,PbS、PbSe、PbTe)及其合金、银硫族化物(例如,Ag₂S、Ag₂Se、Ag₂Te)及其合金、汞硫族化物(例如,HgS、HgSe、HgTe)及其合金、镉硫族化物(例如,CdS、CdSe、CdTe)及其合金、铜硫族化物(例如,Cu₂S、Cu₂Se、Cu₂Te)及其合金、铋硫族化物(例如,Bi₂S₃、Bi₂Se₃、Bi₂Te₃)及其合金、锌硫族化物(例如,ZnS、ZnSe、ZnTe)及其合金、以及基于铟和/或镓的III-V族半导体(例如,GaN、GaP、GaAs、InP)及其合金。在某些实施方案中,至少部分纳米颗粒包含铅和/或硫。在一些情况下,至少部分纳米颗粒包含PbS和/或PbSe。在一些特定实施方案中,基本上所有的纳米颗粒包含PbS和/或PbSe。

[0052] 一些方面涉及多个相对单分散纳米颗粒。本文中使用的“单分散纳米颗粒”是指具有基本上均一尺寸(例如,最大截面尺寸)的纳米颗粒。例如,多个纳米颗粒的单分散性的一个合适的度量是标准偏差。标准偏差 σ 可使用式1来计算:

$$[0053] \quad \sigma = \sqrt{\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (x_i - \bar{x})^2} \quad (1)$$

[0054] 其中N为纳米颗粒的数目, \bar{x} 为平均最大截面尺寸, x_i 为第i个纳米颗粒的最大截面尺寸。在一些实施方案中,多个纳米颗粒的标准偏差为约20nm或更小、约15nm或更小、约10nm或更小、约8nm或更小、约5nm或更小、约4nm或更小、约3nm或更小、约2nm或更小、约1.5nm或更小、约1nm或更小、或者约0.5nm或更小。在某些实施方案中,多个纳米颗粒的标准偏差为约0.5nm至约1nm、约0.5nm至约1.5nm、约0.5nm至约2nm、约0.5nm至约3nm、约0.5nm至约4nm、约0.5nm至约5nm、约0.5nm至约8nm、约0.5nm至约10nm、约0.5nm至约15nm、约0.5nm至约20nm、约1nm至约2nm、约1nm至约3nm、约1nm至约4nm、约1nm至约5nm、约1nm至约8nm、约1nm至约10nm、约1nm至约15nm、约1nm至约20nm、约2nm至约5nm、约2nm至约8nm、约2nm至约10nm、约2nm至约15nm、约2nm至约20nm、约5nm至约10nm、约5nm至约15nm、或约5nm至约20nm。

[0055] 单分散性的另一个合适的度量是相对标准偏差,其可使用式2来计算:

$$[0056] \quad \% RSD = \frac{\sigma}{\bar{x}} \times 100 \quad (2)$$

[0057] 其中 σ 为多个纳米颗粒的最大截面尺寸的标准偏差(如使用式1计算的), \bar{x} 为多个纳米颗粒的平均最大截面尺寸。在一些实施方案中,多个纳米颗粒的最大截面尺寸的相对标准偏差为约20%或更小、约15%或更小、约10%或更小、约5%或更小、约2%或更小、或者

约1%或更小。在一些实施方案中,多个纳米颗粒的最大截面尺寸的相对标准偏差为约1%至约2%、约1%至约5%、约1%至约10%、约1%至约15%、约1%至约20%、约2%至约5%、约2%至约10%、约2%至约15%、约2%至约20%、约5%至约10%、约5%至约15%、约5%至约20%、约10%至约15%、或约10%至约20%。

[0058] 在一些情况下,IR辐射被多个纳米颗粒吸收可产生吸收光谱(例如,吸光度作为波长的函数的图)中的峰。所述峰的特征可在于半高全宽(FWHM)(例如,当吸光度为最大值的一半时峰的宽度)。例如,多个单分散纳米颗粒可具有这样的吸收峰,其FWHM小于多个多分散颗粒的吸收峰的FWHM。在某些实施方案中,多个纳米颗粒具有这样的IR吸收峰,其FWHM为约1 μ m或更小、约500nm或更小、约400nm或更小、约300nm或更小、约200nm或更小、约100nm或更小、约50nm或更小、约20nm或更小、约10nm或更小、约5nm或更小、或者约1nm或更小。在一些实施方案中,多个纳米颗粒具有这样的IR吸收峰,其FWHM为约1nm至约5nm、约1nm至约10nm、约1nm至约20nm、约1nm至约50nm、约1nm至约100nm、约1nm至约200nm、约1nm至约300nm、约1nm至约400nm、约1nm至约500nm、约1nm至约1 μ m、约5nm至约10nm、约5nm至约20nm、约5nm至约50nm、约5nm至约100nm、约5nm至约200nm、约5nm至约300nm、约5nm至约400nm、约5nm至约500nm、约5nm至约1 μ m、约10nm至约20nm、约10nm至约50nm、约10nm至约100nm、约10nm至约200nm、约10nm至约300nm、约10nm至约400nm、约10nm至约500nm、约10nm至约1 μ m、约20nm至约50nm、约20nm至约100nm、约20nm至约200nm、约20nm至约500nm、约20nm至约1 μ m、约50nm至约100nm、约50nm至约200nm、约50nm至约300nm、约50nm至约400nm、约50nm至约500nm、约50nm至约1 μ m、约100nm至约200nm、约100nm至约300nm、约100nm至约400nm、约100nm至约500nm、约100nm至约1 μ m、约200nm至约500nm、约200nm至约1 μ m、或约500nm至约1 μ m。

[0059] 在一些实施方案中,多个纳米颗粒包含相对高品质(例如,低缺陷密度)的纳米颗粒(例如,纳米晶体)。例如,纳米颗粒可具有相对低的空位缺陷、替代缺陷、拓扑缺陷、线缺陷(例如,边缘位错)、表面缺陷(例如,晶界失配)、和/或任何其他类型的缺陷的密度。这在一些情况下可能是有利的,因为缺陷在纳米颗粒中的存在可不利地影响纳米颗粒的电荷载流子动力学和/或吸收特性。在一些实施方案中,具有一个或更多个缺陷的纳米颗粒的百分比为约30%或更小、约20%或更小、约15%或更小、约10%或更小、约5%或更小、约2%或更小、或者约1%或更小。在一些实施方案中,具有一个或更多个缺陷的纳米颗粒的百分比为约1%至约2%、约1%至约5%、约1%至约10%、约1%至约15%、约1%至约20%、约1%至约30%、约2%至约5%、约2%至约10%、约2%至约15%、约2%至约20%、约2%至约30%、约5%至约10%、约5%至约15%、约5%至约20%、约5%至约30%、约10%至约20%、或约10%至约30%。

[0060] 一些方面涉及制备相对大的单分散纳米颗粒的方法。在一些实施方案中,所述方法包括致使形成包含至少第一元素和第二元素的纳米颗粒的初始阶段。根据一些实施方案,纳米颗粒形成(例如,成核)通过将包含第一元素的第一前体溶液注入包含第二元素的第二前体溶液以形成混合前体溶液来开始,其中混合前体溶液中第一元素与第二元素的摩尔比高于成核阈值。在一些情况下,混合前体溶液中第一元素与第二元素的摩尔比相对低(例如,混合前体溶液中第二元素与第一元素的摩尔比相对高),这可致使基本上所有第一元素在成核过程期间耗尽。在一些实施方案中,所述方法还包括致使在初始阶段期间形成

的纳米颗粒生长的一个或更多个另外的阶段。在某些情况下,一个或更多个另外的阶段的至少一个步骤包括将一定量的第一前体溶液添加至混合前体溶液中,其中混合前体溶液中第一元素与第二元素的摩尔比(例如,第一元素的摩尔数与未与纳米颗粒结合的第二元素的摩尔数之比)低于成核阈值。在一些情况下,保持混合前体溶液中第一元素和/或第二元素的浓度,使得第一元素与第二元素的摩尔比不超过成核阈值,可以抑制成核并将纳米颗粒形成基本上限制在初始阶段。在一些实施方案中,将纳米颗粒形成限制在初始阶段可致使合成多个相对单分散的纳米颗粒(例如,可抑制不可控成核)。在一些情况下,一个或更多个另外的阶段可致使在初始阶段期间形成的纳米颗粒生长,而不是形成纳米颗粒,因而可形成相对大的纳米颗粒。

[0061] 在某些实施方案中,本文所述的方法可在相对温和的条件下进行。例如,在一些情况下,所述方法可包括在相对低的温度下进行的步骤。在一些实施方案中,所述方法可包括具有相对短的生长时间的步骤。在一些情况下,使用相对温和的条件可以是有利的,因为其可减少存在于多个合成的纳米颗粒中的缺陷的数目。

[0062] 根据一些实施方案,所述方法包括形成第一前体溶液的步骤。在某些情况下,第一前体溶液包含存在于纳米颗粒中的第一元素。第一元素的非限制性实例包括硫、硒和碲。在一些情况下,第一前体溶液可通过将包含第一元素的第一化合物溶解在第一溶剂中来制备。第一化合物的实例包括,但不限于二(三甲基甲硅烷基)硫醚[$((\text{CH}_3)_3\text{Si})_2\text{S}$] (有时称为“TMS”)、二(三烷基甲硅烷基)硫醚、单质硫、二烷基硫脲、硫代乙酰胺、二甲基硫代甲酰胺、烷基硫醇、烷基二硫化物、硫化氢、单质硒、二氧化硒、硒脲、二硫化硒、硒化氢、二(三甲基甲硅烷基)硒醚、单质碲、二氧化碲、硫化碲、碲化氢、二(三甲基甲硅烷基)碲醚、和二(三烷基甲硅烷基)碲醚。第一溶剂可包括能够溶剂化第一化合物的任何溶剂。合适溶剂的非限制性实例包括三烷基膦、正烷基胺、三烷基胺、十八碳烯、和油酸。

[0063] 在一些实施方案中,所述方法还包括形成第二前体溶液的步骤。在某些情况下,第二前体溶液包含存在于纳米颗粒中的第二元素。第二元素的合适实例包括,但不限于铅、银、汞、镉、铜、铋、锌、铟、镓、铝、镁、和铁。根据一些实施方案,第二前体溶液可通过将包含第二元素的第二化合物溶解在第二溶剂中来制备。包含第二元素的第二化合物的非限制性实例包括铅氧化物、铅乙酸盐、铅乙酰丙酮化物、铅硝酸盐、铅氯化物、铅碘化物、铅溴化物、铅硫酸盐、铅钽酸盐(lead tantalite)、铅钛酸盐、铅铬酸盐、汞乙酸盐、汞溴化物、汞碳酸盐、汞氯化物、汞氟化物、汞碘化物、汞硝酸盐、汞氧化物、汞硫酸盐、镉氟化物、镉碳酸盐、镉氧化物、镉碘化物、镉溴化物、镉氢氧化物、镉甲酸盐、镉氯化物、镉钨酸盐、镉硝酸盐、镉盐、镉硒化物、镉硫化物、镉碲化物、铜氟化物、铜氧化物、铜溴化物、铜硫化物、铜氢氧化物、铜碳酸盐、铜草酸盐、锌硬脂酸盐、锌硫化物、锌碳酸盐、锌亚硒酸盐、锌碘化物、锌氧化物、锌氟化物、锌溴化物、锌过氧化物、单质铟、铟氯化物、铟硫酸盐、铟氨基磺酸盐、三氟化铟、铟氟化物、铟乙酸盐、铟氧化物-锡氧化物、铟盐、铟硫化物、碘化铟(III)、铟硝酸盐、铟氧化物、三溴化铟、铟氢氧化物、镓盐、三氯化镓、镓、镓磷化物、三氧化二镓、镓硒化物、镓氯化物、氧化铝、三水合氧化铝(铝氢氧化物)、铝磷酸盐、铝溴化物、铝氯化物、硅铝酸盐、铝氧化物、铝氟化物、铝钛酸盐、铝氯化物、硅酸铝、镁氧化物、镁氢氧化物、镁氟化物、镁钛酸盐、镁溴化物、镁硅酸盐、镁铝氧化物、镁锆酸盐、镁硬脂酸盐、镁铝硅酸盐、铁氧化物、铁氟化物、铁硫化物、和铁粉。第二溶剂可包括能够溶剂化第二化合物的任何溶剂。合适溶剂的非限制

性实例包括三烷基膦、正烷基胺、三烷基胺、十八碳烯、油酸、及其任意组合。在某些实施方案中,第二溶剂包含十八碳烯和油酸。

[0064] 在某些实施方案中,所述方法还包括将第二前体溶液在第一温度下搅拌第一时间段的步骤。例如,第一时间段可为约50分钟或更短、约30分钟或更短、约20分钟或更短、约15分钟或更短、约10分钟或更短、约5分钟或更短、约1分钟或更短、约30秒或更短、约10秒或更短、约5秒或更短、或者约1或更短。在一些实施方案中,第一时间段为约1秒或更长、约5秒或更长、约10秒或更长、约30秒或更长、约1分钟或更长、约5分钟或更长、约10分钟或更长、约15分钟或更长、约20分钟或更长、约30分钟或更长、或者约50分钟或更长。在一些情况下,第一时间段为约1秒至约10秒、约1秒至约30秒、约1秒至约1分钟、约1秒至约5分钟、约1秒至约10分钟、约1秒至约15分钟、约1秒至约20分钟、约1秒至约30分钟、约1秒至约50分钟、约10秒至约30秒、约10秒至约1分钟、约10秒至约5分钟、约10秒至约10分钟、约10秒至约15分钟、约10秒至约20分钟、约10秒至约30分钟、约10秒至约50分钟、约30秒至约1分钟、约30秒至约5分钟、约30秒至约10分钟、约30秒至约15分钟、约30秒至约20分钟、约30秒至约30分钟、约30秒至约50分钟、约1分钟至约5分钟、约1分钟至约10分钟、约1分钟至约15分钟、约1分钟至约20分钟、约1分钟至约30分钟、约1分钟至约50分钟、约5分钟至约30分钟、约5分钟至约50分钟、约10分钟至约30分钟、或约10分钟至约50分钟。在一些实施方案中,第一温度相对低。在某些情况下,第一温度为约180°C或更低、约150°C或更低、约120°C或更低、约110°C或更低、约100°C或更低、约90°C或更低、约70°C或更低、约50°C或更低、约30°C或更低、或者约10°C或更低。在一些实施方案中,第一温度为约10°C至约50°C、约10°C至约70°C、约10°C至约90°C、约10°C至约100°C、约10°C至约110°C、约10°C至约120°C、约10°C至约150°C、约10°C至约180°C、约30°C至约70°C、约30°C至约90°C、约30°C至约100°C、约30°C至约110°C、约30°C至约120°C、约30°C至约150°C、约30°C至约180°C、约50°C至约90°C、约50°C至约100°C、约50°C至约110°C、约50°C至约120°C、约50°C至约150°C、约50°C至约180°C、约70°C至约100°C、约70°C至约110°C、约70°C至约120°C、约70°C至约150°C、约70°C至约180°C、约90°C至约110°C、约90°C至约120°C、约90°C至约150°C、约90°C至约180°C、约100°C至约110°C、约100°C至约120°C、约100°C至约150°C、约100°C至约180°C、约120°C至约150°C、约120°C至约180°C、约140°C至约150°C、约140°C至约180°C、或约160°C至约180°C。

[0065] 在一些实施方案中,所述方法任选地包括在将第二前体溶液在第一温度下搅拌第一量的时间之后,将第二前体溶液的温度从第一温度改变至第二温度的步骤。在一些实施方案中,第二温度为约180°C或更低、约150°C或更低、约120°C或更低、约110°C或更低、约100°C或更低、约90°C或更低、约70°C或更低、约50°C或更低、约30°C或更低、或者约10°C或更低。在一些实施方案中,第二温度为约10°C至约50°C、约10°C至约70°C、约10°C至约90°C、约10°C至约100°C、约10°C至约110°C、约10°C至约120°C、约10°C至约150°C、约10°C至约180°C、约30°C至约70°C、约30°C至约90°C、约30°C至约100°C、约30°C至约110°C、约30°C至约120°C、约30°C至约150°C、约30°C至约180°C、约50°C至约90°C、约50°C至约100°C、约50°C至约110°C、约50°C至约120°C、约50°C至约150°C、约50°C至约180°C、约70°C至约100°C、约70°C至约110°C、约70°C至约120°C、约70°C至约150°C、约70°C至约180°C、约90°C至约110°C、约90°C至约120°C、约90°C至约150°C、约90°C至约180°C、约100°C至约110°C、约100°C至约120°C、约100°C至约150°C、约100°C至约180°C、约120°C至约150°C、约120°C至约180°C、约

140℃至约150℃、约140℃至约180℃、或约160℃至约180℃。第二前体溶液的温度可根据本领域已知的任何方法(例如,热板、本生灯、烘箱、冰浴)来改变。

[0066] 根据一些实施方案,所述方法包括将第一量的第一前体溶液注入第二前体溶液以形成初始混合前体溶液。已经认识到,在一些实施方案中,可能有利的是初始混合前体溶液中第一元素与第二元素的摩尔比超过成核阈值(例如,第一元素与第二元素的摩尔比高于成核开始的摩尔比),从而致使形成包含第一元素和第二元素的纳米颗粒。成核阈值可根据本领域已知的任何方法来确定。例如,对于给定量的第二元素(例如,在第二前体溶液中),可注入不同量的第一元素(例如,在第一前体溶液中),并且成核阈值可认定为纳米颗粒开始成核的摩尔比。在一些实施方案中,成核阈值为至少约1:20、至少约1:15、至少约1:10、至少约1:8、至少约1:5、至少约1:4、至少约1:3、至少约1:2、或至少约1:1。在一些实施方案中,成核阈值为约1:1或更小、约1:2或更小、约1:3或更小、约1:4或更小、约1:5或更小、约1:8或更小、约1:10或更小、约1:15或更小、或者约1:20或更小。在某些情况下,成核阈值为约1:20至约1:15、约1:20至约1:10、约1:20至约1:8、约1:20至约1:5、约1:20至约1:4、约1:20至约1:3、约1:20至约1:2、约1:20至约1:1、约1:15至约1:10、约1:15至约1:8、约1:15至约1:5、约1:15至约1:4、约1:15至约1:3、约1:15至约1:2、约1:15至约1:1、约1:10至约1:8、约1:10至约1:5、约1:10至约1:4、约1:10至约1:3、约1:10至约1:2、约1:10至约1:1、约1:8至约1:5、约1:8至约1:4、约1:8至约1:3、约1:8至约1:2、约1:8至约1:1、约1:5至约1:4、约1:5至约1:3、约1:5至约1:2、约1:5至约1:1、约1:4至约1:3、约1:4至约1:2、约1:4至约1:1、约1:3至约1:2、约1:3至约1:1、或约1:2至约1:1。在一些实施方案中,初始混合前体溶液中第一元素与第二元素的摩尔比为至少约1:20、至少约1:15、至少约1:10、至少约1:8、至少约1:5、至少约1:4、至少约1:3、至少约1:2、或至少约1:1。在一些实施方案中,初始混合前体溶液中第一元素与第二元素的摩尔比为约1:20至约1:15、约1:20至约1:10、约1:20至约1:8、约1:20至约1:5、约1:20至约1:4、约1:20至约1:3、约1:20至约1:2、约1:20至约1:1、约1:10至约1:8、约1:10至约1:5、约1:10至约1:4、约1:10至约1:3、约1:10至约1:2、约1:10至约1:1、约1:5至约1:2、约1:5至约1:1、约1:4至约1:2、约1:4至约1:1、约1:3至约1:1、或约1:2至约1:1。

[0067] 还已认识到,在一些实施方案中,可能希望在初始混合前体溶液中第二元素的浓度超过第一元素的浓度。例如,如果第一元素在初始成核过程(例如,初始注入步骤)期间基本上耗尽,则剩余的第一元素的量可能不足以形成另外的纳米颗粒。因此,可将纳米颗粒的形成限制在初始注入步骤。在一些情况下,可能有利的是多个纳米颗粒的基本上所有纳米颗粒在初始注入步骤期间形成,因为纳米颗粒的生长可以比在不同步骤期间(例如,在第一前体溶液进入混合前体溶液的多次注入之后)形成的纳米颗粒的生长更均匀。在一些实施方案中,第二元素与第一元素的摩尔比为至少约1:1、至少约2:1、至少约3:1、至少约4:1、至少约5:1、至少约8:1、至少约10:1、至少约15:1、或至少约20:1。在一些实施方案中,第二元素与第一元素的摩尔比为约1:1至约2:1、约1:1至约3:1、约1:1至约4:1、约1:1至约5:1、约1:1至约8:1、约1:1至约10:1、约1:1至约15:1、约1:1至约20:1、约2:1至约5:1、约2:1至约8:1、约2:1至约10:1、约2:1至约15:1、约2:1至约20:1、约5:1至约10:1、约5:1至约15:1、约5:1至约20:1、或约10:1至约20:1。

[0068] 在一些实施方案中,初始混合前体溶液还包含表面活性剂。合适表面活性剂的非限制性实例包括油酸、油胺、辛胺、十八胺、十二烷基硫酸钠(SDS)、聚乙烯基吡咯烷酮

(PVP)、甘油、琥珀酸二辛酯磺酸钠、十六烷基三甲基溴化铵、和二乙基磺基琥珀酸酯(diethyl sulfosuccinate)。在一些情况下,表面活性剂的浓度可影响成核的速率。例如,在某些情况下,增加表面活性剂的浓度可降低成核的速率。

[0069] 在一些实施方案中,所述方法包括将初始混合前体溶液在第二温度下搅拌第二时间段。在某些情况下,第二时间段相对短。在一些情况下,第二时间段可为约50分钟或更短、约30分钟或更短、约20分钟或更短、约15分钟或更短、约10分钟或更短、约5分钟或更短、约1分钟或更短、约30秒或更短、约10秒或更短、约5秒或更短、或者约1秒或更短。在一些实施方案中,第二时间段为约1秒至约10秒、约1秒至约30秒、约1秒至约1分钟、约1秒至约5分钟、约1秒至约10分钟、约1秒至约15分钟、约1秒至约20分钟、约1秒至约30分钟、约1秒至约50分钟、约10秒至约30秒、约10秒至约1分钟、约10秒至约5分钟、约10秒至约10分钟、约10秒至约15分钟、约10秒至约20分钟、约10秒至约30分钟、约10秒至约50分钟、约30秒至约1分钟、约30秒至约5分钟、约30秒至约10分钟、约30秒至约15分钟、约30秒至约20分钟、约30秒至约30分钟、约30秒至约50分钟、约1分钟至约5分钟、约1分钟至约10分钟、约1分钟至约15分钟、约1分钟至约20分钟、约1分钟至约30分钟、约1分钟至约50分钟、约5分钟至约30分钟、约5分钟至约50分钟、约10分钟至约30分钟、或约10分钟至约50分钟。

[0070] 在一些情况下,所述方法任选地包括将初始混合前体溶液的温度从第二温度改变至第三温度。在一些实施方案中,第三温度相对低。在一些情况下,第三温度可为约180°C或更低、约150°C或更低、约120°C或更低、约110°C或更低、约100°C或更低、约90°C或更低、约70°C或更低、约50°C或更低、约30°C或更低、或者约10°C或更低。在一些实施方案中,第三温度为约10°C至约50°C、约10°C至约70°C、约10°C至约90°C、约10°C至约100°C、约10°C至约110°C、约10°C至约120°C、约10°C至约150°C、约10°C至约180°C、约30°C至约70°C、约30°C至约90°C、约30°C至约100°C、约30°C至约110°C、约30°C至约120°C、约30°C至约150°C、约30°C至约180°C、约50°C至约90°C、约50°C至约100°C、约50°C至约110°C、约50°C至约120°C、约50°C至约150°C、约50°C至约180°C、约70°C至约100°C、约70°C至约110°C、约70°C至约120°C、约70°C至约150°C、约70°C至约180°C、约90°C至约110°C、约90°C至约120°C、约90°C至约150°C、约90°C至约180°C、约100°C至约110°C、约100°C至约120°C、约100°C至约150°C、约100°C至约180°C、约120°C至约150°C、约120°C至约180°C、约140°C至约150°C、约140°C至约180°C、或约160°C至约180°C。初始混合前体溶液的温度可根据本领域已知的任何方法(例如,热板、本生灯、烘箱、冰浴)来改变。

[0071] 根据一些实施方案,所述方法还包括一个或更多个另外的步骤,所述一个或更多个另外的步骤包括将一定量的第一前体溶液注入混合前体溶液(例如,初始混合前体溶液)。在一些实施方案中,一次或更多次额外注入包括一次注入、两次注入、三次注入、四次注入、或者五次或更多次注入。在一些情况下,至少一次另外的注入(例如,第一前体溶液的)后的混合前体溶液中第一元素与第二元素的摩尔比小于成核阈值。在一些实施方案中,至少一次另外的注入(例如,第一前体溶液的)后的混合前体溶液中第一元素与第二元素的摩尔比为约1:1或更小、约1:2或更小、约1:3或更小、约1:4或更小、约1:5或更小、约1:8或更小、约1:10或更小、约1:15或更小、或者约1:20或更小。在某些实施方案中,至少一次额外注入后的混合前体溶液中第一元素与第二元素的摩尔比为约1:20至约1:15、约1:20至约1:10、约1:20至约1:8、约1:20至约1:5、约1:20至约1:4、约1:20至约1:3、约1:20至约1:2、约1:

20至约1:1、约1:10至约1:8、约1:10至约1:5、约1:10至约1:4、约1:10至约1:3、约1:10至约1:2、约1:10至约1:1、约1:5至约1:2、约1:5至约1:1、约1:4至约1:2、约1:4至约1:1、约1:3至约1:1、或约1:2至约1:1。

[0072] 已经认识到,在某些情况下,可能有利的是所述方法包括一个或更多个另外的注入步骤,其中混合前体溶液中第一元素与第二元素的摩尔比保持低于成核阈值,因为这样的注入步骤可致使在初始注入步骤期间形成的纳米颗粒生长。在一些情况下,保持第一元素与第二元素的摩尔比低于成核阈值,防止在另外的注入步骤之后形成另外的纳米颗粒,从而将纳米颗粒形成限制在初始注入步骤。在一些情况下,由于基本上所有的纳米颗粒在初始注入步骤期间而不是在不同步骤(例如,另外的注入步骤)期间形成,因此可以形成多个相对单分散的纳米颗粒。在某些实施方案中,一个或更多个另外的注入步骤可致使在初始注入步骤期间形成的纳米颗粒生长,产生相对大的纳米颗粒。

[0073] 在一些实施方案中,所述方法还包括在一个或更多个另外的注入步骤中的至少一者之后,将混合前体溶液搅拌一时间段。在某些实施方案中,所述方法还包括在一个或更多个另外的注入步骤中的每一者之后,将混合前体溶液搅拌一时间段。在某些情况下,所述时间段相对短。在一些情况下,在另外的注入步骤之后搅拌混合前体溶液的时间段可为约50分钟或更短、约30分钟或更短、约20分钟或更短、约15分钟或更短、约10分钟或更短、约5分钟或更短、约1分钟或更短、约30秒或更短、约10秒或更短、约5秒或更短、或者约1秒或更短。在一些实施方案中,在另外的注入步骤之后搅拌混合前体溶液的时间段为约1秒至约10秒、约1秒至约30秒、约1秒至约1分钟、约1秒至约5分钟、约1秒至约10分钟、约1秒至约15分钟、约1秒至约20分钟、约1秒至约30分钟、约1秒至约50分钟、约10秒至约30秒、约10秒至约1分钟、约10秒至约5分钟、约10秒至约10分钟、约10秒至约15分钟、约10秒至约20分钟、约10秒至约30分钟、约10秒至约50分钟、约30秒至约1分钟、约30秒至约5分钟、约30秒至约10分钟、约30秒至约15分钟、约30秒至约20分钟、约30秒至约30分钟、约30秒至约50分钟、约1分钟至约5分钟、约1分钟至约10分钟、约1分钟至约15分钟、约1分钟至约20分钟、约1分钟至约30分钟、约1分钟至约50分钟、约5分钟至约30分钟、约5分钟至约50分钟、约10分钟至约30分钟、或约10分钟至约50分钟。在两个或更多个另外的注入步骤之后搅拌混合前体溶液的实施方案中,在不同的另外注入步骤之后搅拌溶液的时间段可相同或不同。

[0074] 在一些实施方案中,所述方法任选地包括在一个或更多个另外的注入步骤中的至少一者之后(例如,在搅拌一个时间段之后),改变混合前体溶液的温度。在某些实施方案中,所述方法任选地包括在一个或更多个另外的注入步骤中的每一者之后,改变混合前体溶液的温度。在一些实施方案中,在另外的注入步骤之后混合前体溶液所改变到的温度相对低。在一些情况下,所述温度可为约180°C或更低、约150°C或更低、约120°C或更低、约110°C或更低、约100°C或更低、约90°C或更低、约70°C或更低、约50°C或更低、约30°C或更低、或者约10°C或更低。在一些实施方案中,在另外的注入步骤之后混合前体所改变到的温度为约10°C至约50°C、约10°C至约70°C、约10°C至约90°C、约10°C至约100°C、约10°C至约110°C、约10°C至约120°C、约10°C至约150°C、约10°C至约180°C、约30°C至约70°C、约30°C至约90°C、约30°C至约100°C、约30°C至约110°C、约30°C至约120°C、约30°C至约150°C、约30°C至约180°C、约50°C至约90°C、约50°C至约100°C、约50°C至约110°C、约50°C至约120°C、约50°C至约150°C、约50°C至约180°C、约70°C至约100°C、约70°C至约110°C、约70°C至约120°C、约70

℃至约150℃、约70℃至约180℃、约90℃至约110℃、约90℃至约120℃、约90℃至约150℃、约90℃至约180℃、约100℃至约110℃、约100℃至约120℃、约100℃至约150℃、约100℃至约180℃、约120℃至约150℃、约120℃至约180℃、约140℃至约150℃、约140℃至约180℃、或约160℃至约180℃。混合前体溶液的温度可根据本领域已知的任何方法(例如,热板、本生灯、烘箱、冰浴)来改变。

[0075] 在一些实施方案中,所述方法还包括将第三溶剂添加至混合前体溶液。在一些情况下,第三溶剂的添加可离析纳米颗粒。第三溶剂可为不溶剂化纳米颗粒的任何溶剂。合适溶剂的实例包括,但不限于小烷基链醇(例如,甲醇、乙醇、丙醇)、乙酸乙酯、二甲基甲酰胺、乙腈、甲苯、氯仿、和丙酮。

[0076] 应理解,尽管所述方法已被描述为包括涉及将第一前体溶液添加至第二前体溶液(以及接着,进入混合前体溶液)中的注入步骤,所述方法可替代地包括涉及将第二前体溶液添加至第一前体溶液(以及接着,进入混合前体溶液)中的注入步骤。在一些这样的情况下,可能希望在初始混合前体溶液中第一元素的浓度超过第二元素的浓度。例如,如果第二元素在初始成核过程(例如,初始注入步骤)期间基本上耗尽,则剩余的第二元素的量可能不足以形成另外的纳米颗粒,并且可将纳米颗粒形成有利地限制在初始注入步骤。在一些实施方案中,第一元素与第二元素的摩尔比为至少约1:1、至少约2:1、至少约3:1、至少约4:1、至少约5:1、至少约8:1、至少约10:1、至少约15:1、或至少约20:1。在一些实施方案中,第一元素与第二元素的摩尔比为约1:1至约2:1、约1:1至约3:1、约1:1至约4:1、约1:1至约5:1、约1:1至约8:1、约1:1至约10:1、约1:1至约15:1、约1:1至约20:1、约2:1至约5:1、约2:1至约8:1、约2:1至约10:1、约2:1至约15:1、约2:1至约20:1、约5:1至约10:1、约5:1至约15:1、约5:1至约20:1、或约10:1至约20:1。

[0077] 在一些情况下,本文所述的单分散纳米颗粒可用于能够吸收IR辐射的装置。合适装置的非限制性实例包括IR光电探测器、IR上转换装置、和IR太阳能电池。在一些情况下,装置包括多个层。在某些实施方案中,装置的层的特征可在于具有价带能量(例如,电离电势)的价带(例如,最高占据能级)和具有导带能量(例如,电子亲和势)的导带(例如,最低未占据能级)。在一些情况下,装置的层可使用旋涂、喷涂、喷墨打印、真空沉积(例如,溅射、化学气相沉积)、和/或任何其他合适的沉积技术来沉积。在一些实施方案中,纳米颗粒可与一种或更多种粘合剂混合。合适粘合剂的实例包括,但不限于1,2-乙二硫醇(EDT)、1,2-苯二硫酚(1,2-BDT)、1,3-苯二硫酚(1,3-BDT)、1,4-苯二硫酚(1,4-BDT)、3-巯基丙酸(MPA)、1,2-乙二胺(EDA)、硫氰酸铵(SCN)、碘化四丁铵(TBAI)、溴化四丁铵(TBABr)、氯化四丁铵(TBACl)、和氟化四丁铵(TBAF)。

[0078] 在一些实施方案中,IR吸收装置为IR光电探测器。IR光电探测器通常是指能够吸收IR辐射并产生响应(例如,电流)的装置。在一些实施方案中,IR光电探测器包括阳极、阴极、以及包含本文所述的单分散纳米颗粒的IR吸收层。单分散纳米颗粒可能能够吸收IR辐射并产生电子-空穴对。在一些实施方案中,空穴可在第一方向上(例如,朝向阳极)传输,而电子可在第二基本上相反的方向上(例如,朝向阴极)传输。在某些实施方案中,单分散IR吸收纳米颗粒层可允许IR光电探测器选择性探测特定波长的辐射。

[0079] 根据一些实施方案,IR光电探测器具有标准或规则的结构。具有标准结构的IR光电探测器的示例性示意图示于图1中。在图1中,IR光电探测器100是包括基底102、阳极104、

任选的电子阻挡层106、单分散IR吸收纳米颗粒层108、任选的空穴阻挡层110、和阴极112的多层结构。如图1中所示,阳极104可布置成毗邻基底102,任选的电子阻挡层106可布置成毗邻阳极104。阴极112可位于IR光电探测器100的相反端,任选的空穴阻挡层110可布置成毗邻阴极112。单分散IR吸收纳米颗粒层108可位于第一侧上的任选的电子阻挡层106与第二基本上相反侧上的任选的空穴阻挡层110之间。如本文中使用的,当一个层被称为在另一个层“上”、“的顶部”、或“毗邻”另一个层,其可以直接在所述层上、的顶部、或毗邻所述层,或者还可存在中间层。一个层“直接在另一个层上”、“直接毗邻另一个层”、或“与另一个层接触”意指不存在中间层。同样地,一个层位于两个层“之间”可直接在两个层之间,因而不存在中间层,或者可存在中间层。

[0080] 在操作中,可向光电探测器100施加反向偏置电压。IR辐射可以通过基底102进入光电探测器100并且穿过阳极104和任选的电子阻挡层106。然后,IR辐射可激发单分散IR吸收纳米颗粒层108中的电子,致使产生电子-空穴对(例如,激子)。电子可通过任选的空穴阻挡层110传输至阴极112,同时空穴可通过任选的电子阻挡层106传输至阳极104,由此产生可测量的光电流。

[0081] 在一些实施方案中,施加至光电探测器的反向偏置电压可相对低。在一些情况下,反向偏置电压的大小可为约10V或更小、约5V或更小、约4V或更小、约3V或更小、约2V或更小、或者约1V或更小。在一些实施方案中,反向偏置电压的大小可为约0V至约1V、约0V至约2V、约0V至约3V、约0V至约4V、约0V至约5V、约0V至约10V、约1V至约2V、约1V至约3V、约1V至约4V、约1V至约5V、约1V至约10V、约2V至约3V、约2V至约4V、约2V至约5V、约2V至约10V、或约5V至约10V。

[0082] 如图1中所示,IR光电探测器100可任选地包括空穴阻挡层110。空穴阻挡层(HBL)通常是指抑制装置的两个或更多个层之间空穴的传输的层。在一些情况下,抑制空穴从一个层到另一层的传输可能是有利的,因为抑制这样的传输可以减小暗电流(例如,在单分散纳米颗粒层不存在红外吸收的情况下流过装置的电流)。例如,减小暗电流可产生IR光电探测器增强的性能特性(例如,更高的探测度)。

[0083] 在一些情况下,空穴阻挡层110可在反向偏压下抑制空穴从阴极112至单分散IR吸收纳米颗粒层108的传输,因为在阴极112的功函数与空穴阻挡层110的价带能量之间存在相对大的间隙。例如,阴极的功函数与空穴阻挡层的价带能量之差的大小可为至少约0.5eV、至少约1eV、至少约1.5eV、至少约2eV、至少约2.5eV、至少约3eV、至少约4eV、或至少约5eV。在一些情况下,阴极的功函数与空穴阻挡层的价带能量之差的大小为约0.5eV至约1eV、约0.5eV至约1.5eV、约0.5eV至约2eV、约0.5eV至约2.5eV、约0.5eV至约3eV、约0.5eV至约4eV、约0.5eV至约5eV、约1eV至约2eV、约1eV至约2.5eV、约1eV至约3eV、约1eV至约4eV、约1eV至约5eV、约1.5eV至约2.5eV、约1.5eV至约3eV、约1.5eV至约4eV、约1.5eV至约5eV、约2eV至约3eV、约2eV至约4eV、或约2eV至约5eV。

[0084] 在一些实施方案中,空穴阻挡层的价带能量相对高。例如,空穴阻挡层的价带能量的大小可为至少约5eV、至少约5.5eV、至少约6eV、至少约6.5eV、至少约7eV、至少约7.5eV、至少约8eV、至少约9eV、或至少约10eV。在一些情况下,空穴阻挡层的价带能量的大小为约5eV至约6eV、约5eV至约7eV、约5eV至约8eV、约5eV至约9eV、约5eV至约10eV、约6eV至约7eV、约6eV至约8eV、约6eV至约9eV、约6eV至约10eV、约7eV至约8eV、约7eV至约9eV、约7eV至约

10eV、约8eV至约9eV、或约8eV至约10eV。

[0085] 在某些实施方案中,空穴阻挡层包含有机材料。用于HBL的合适的有机材料的非限制性实例包括2,9-二甲基-4,7-二苯基-1,10-菲咯啉(BCP)、对双(三苯基甲硅烷基)苯(UGH2)、4,7-二苯基-1,10-菲咯啉(BPhen)、三(8-羟基喹诺酮)铝(Alq_3)、3,5'-N,N'-二咪唑-苯(mCP)、 C_{60} 、和三[3-(3-吡啶基)-~~苯~~基]硼烷(3TPYMB)。在一些实施方案中,空穴阻挡层包含无机材料。用于HBL的合适无机材料的非限制性实例包括氧化锌(ZnO)、二氧化钛(TiO_2)、一氧化硅(SiO)、二氧化硅(SiO_2)、氮化硅(Si_3N_4)、和氧化铝(Al_2O_3)。在某些情况下,HBL包括纳米颗粒的层。

[0086] 如图1中所示,IR光电探测器100可任选地包括电子阻挡层106。电子阻挡层(EBL)通常是指抑制装置的两个或更多个层之间电子的传输的层。在一些情况下,抑制电子从一个层至另一层的传输可能是有利的,因为抑制这样的传输可以减小暗电流。如上所述,减小暗电流可以有利地改善IR光电探测器的某些性能特性。

[0087] 在一些情况下,EBL 106可在反向偏压下抑制电子从阳极104至单分散IR吸收纳米颗粒层108的传输,因为在阳极104的功函数与电子阻挡层108的导带能量之间存在相对大的间隙。例如,阳极的功函数与电子阻挡层的导带能量之差的大小可为至少约0.5eV、至少约1eV、至少约1.5eV、至少约2eV、至少约2.5eV、至少约3eV、至少约4eV、或至少约5eV。在一些情况下,阳极的功函数与电子阻挡层的导带能量之差的大小可为约0.5eV至约1eV、约0.5eV至约1.5eV、约0.5eV至约2eV、约0.5eV至约2.5eV、约0.5eV至约3eV、约0.5eV至约4eV、约0.5eV至约5eV、约1eV至约2eV、约1eV至约2.5eV、约1eV至约3eV、约1eV至约4eV、约1eV至约5eV、约1.5eV至约2.5eV、约1.5eV至约3eV、约1.5eV至约4eV、约1.5eV至约5eV、约2eV至约3eV、约2eV至约4eV、或约2eV至约5eV。

[0088] 在某些实施方案中,电子阻挡层的导带能量可能相对低。在一些情况下,电子阻挡层的导带能量的大小为约3eV或更小、约2.5eV或更小、约2eV或更小、约1.5eV或更小、约1eV或更小、或者约0.5eV或更小。在一些情况下,电子阻挡层的导带能量的大小为约0.5eV至约1eV、约0.5eV至约1.5eV、约0.5eV至约2eV、约0.5eV至约2.5eV、约0.5eV至约3eV、约1eV至约1.5eV、约1eV至约2eV、约1eV至约2.5eV、约1eV至约3eV、约1.5eV至约2eV、约1.5eV至约2.5eV、约1.5eV至约3eV、约2eV至约2.5eV、或约2.5eV至约3eV。

[0089] 在一些实施方案中,电子阻挡层包含有机材料。用于EBL的合适有机材料的非限制性实例包括1,1-二[(二-4-甲苯基氨基)苯基]环己烷(TAPC)、N,N'-二苯基-N,N'(2-萘基)-(1,1'-苯基)-4,4'-二胺(NPB)、N,N'-二苯基-N,N'-二(间甲苯基)联苯胺(TPD)、聚(9,9-二辛基-芴-共聚-N-(4-丁基苯基)二苯胺)(TPB)、聚-N,N-二-4-丁基苯基-N,N-二-苯基联苯胺(聚-TPD)、和聚苯乙烯-N,N-二苯基-N,N-二(4-正丁基苯基)-(1,10-联苯基)-4,4-二胺-全氟环丁烷(PS-TPD-PFCB)。在一些实施方案中,电子阻挡层包含无机材料。用于EBL的合适无机材料的非限制性实例包括NiO和CuO。在某些情况下,EBL包括纳米颗粒的层。

[0090] 如图1中所示,IR光电探测器100可具有标准结构。在一些实施方案中,基底102对IR辐射足够透明而允许通过单分散IR吸收纳米颗粒层108探测IR辐射。用于基底102的合适材料的实例包括,但不限于玻璃、塑料、和石英。如图1中所示,阳极104可布置成毗邻基底102。在一些情况下,阳极104也对IR辐射透明。用于阳极的合适材料的非限制性实例包括氧化铟锡(ITO)、氧化铟锌(IZO)、氧化铝锡(ATO)、氧化铝锌(AZO)、任何其他合适的透明导电

氧化物、碳纳米管、银纳米线、及其组合。图1还示出IR光电探测器100可包括阴极112。阴极112可能无需对IR辐射透明。用于阴极的合适材料的实例包括,但不限于Ca、Mg、Al、Ag、Au、Ti、W、LiF/Al、Ca:Mg、LiF/Al/ITO、Ag/ITO、CsCO₃/ITO、Ba/Al、及其组合。在一些实施方案中,阴极可以是高度反射的。

[0091] 或者,在一些实施方案中,IR光电探测器具有倒置结构(未示出)。在倒置结构中,阴极可布置成毗邻基底。因此,在具有倒置结构的IR光电探测器中,阴极可对IR辐射透明。用于阴极的合适材料的非限制性实例包括氧化铟锡(ITO)、镁、钙、铝、银、及其组合。相反地,阳极可能无需对IR辐射透明。除以上所列阳极材料以外,用于阳极的合适材料的非限制性实例包括金、银、铂、镁、钙、及其组合。

[0092] 本领域普通技术人员可以通过其相对功函数、价带能量、导带能量、层相容性、以及在其制备期间使用的任意期望沉积方法的特性而容易地确定阳极、阴极、空穴阻挡层、电子阻挡层和其他层的适当组合。

[0093] 在一些实施方案中,本文所述的IR光电探测器具有已被认为有利的性质。例如,IR光电探测器可以表现出高比探测度、高响应度、和/或高外量子效率(EQE)。比探测度通常可指与光电探测器的灵敏度有关的品质因数,其可使用式3来表示:

$$[0094] \quad D^* = \frac{R \sqrt{A} \sqrt{B}}{(2qI_d)^{1/2}} \quad (3)$$

[0095] 其中R为响应度(例如,电输出(例如,光电流)/光输入的度量),A为装置面积,B为带宽,I_d为暗电流密度,q为元电荷(1.6x10⁻¹⁹C)。在一些实施方案中,IR光电探测器在至少约700nm、至少约1000nm、至少约1200nm、至少约1500nm、至少约1800nm、至少约2000nm、至少约2500nm、或至少约3000nm的波长处的比探测度为至少约1x10¹⁰Jones、至少约5x10¹⁰Jones、至少约1x10¹¹Jones、至少约5x10¹¹Jones、至少约1x10¹²Jones、或至少约1.2x10¹²Jones。

[0096] 在一些实施方案中,IR光电探测器可具有相对高的响应度。在某些情况下,IR光电探测器在至少约700nm、至少约1000nm、至少约1200nm、至少约1500nm、至少约1800nm、至少约2000nm、至少约2500nm、或至少约3000nm的波长处的响应度为至少约0.05A/W、至少约0.1A/W、至少约0.15A/W、至少约0.20A/W、或至少约0.21A/W。

[0097] 在一些实施方案中,IR光电探测器可具有相对高的外量子效率(EQE)。EQE通常是指光电探测器上产生的自由电荷载流子数与入射光子数之比。在某些情况下,IR光电探测器在至少约700nm、至少约1000nm、至少约1200nm、至少约1500nm、至少约1800nm、至少约2000nm、至少约2500nm、或至少约3000nm的波长处的EQE为至少约1%、至少约2%、至少约5%、至少约6%、至少约7%、至少约8%、至少约9%、至少约10%、至少约15%、至少约20%、至少约30%、至少约40%、或至少约50%。

[0098] 在一些实施方案中,IR光电探测器的性能在空气中在相对长的时间段内可以是稳定的。在某些情况下,光电探测器在至少约700nm、至少约1000nm、至少约1200nm、至少约1500nm、至少约1800nm、至少约2000nm、至少约2500nm、或至少约3000nm的波长处的比探测度、响应度、和/或EQE在以下时段内可以是稳定的(例如,变化不大于约20%或更小、约10%或更小、约5%或更小、或者约1%或更小):至少约1天、至少约10天、至少约30天、至少约60天、至少约90天、或至少约100天。

[0099] 在一些实施方案中,IR吸收装置为IR上转换装置。IR上转换装置通常是指能够吸收第一波长处的IR辐射并发射具有第二更小波长(例如,更高能量)的辐射的装置。例如,IR-至-可见光上转换装置可以吸收IR辐射并发射可见光。在一些实施方案中,上转换装置包括发光层和包含本文所述的单分散纳米颗粒的IR吸收层。在某些情况下,上转换装置包括集成有发光二极管(LED)(例如,有机发光二极管(OLED))的IR光电探测器。在一些实施方案中,LED可为包括发光层、空穴传输层(HTL)、和电子传输层(ETL)的多层结构。在某些实施方案中,上转换装置还可包括空穴阻挡层(HBL)和/或电子阻挡层(EBL)。

[0100] 图2示出IR上转换装置200的示例性示意图。IR上转换装置200包括基底202、阳极204、任选的空穴阻挡层206、单分散IR吸收纳米颗粒层208、空穴传输层210、发光层212、电子传输层214、和阴极216。如图2中所示,阳极204可布置成毗邻基底202,任选的空穴阻挡层206可布置成毗邻阳极204。单分散IR吸收纳米颗粒层208的第一侧可布置成毗邻任选的空穴阻挡层206。纳米颗粒层208的第二基本上相反侧可布置成毗邻LED(例如,OLED),所述LED包括位于空穴传输层210与电子传输层214之间的发光层212。特别地,纳米颗粒层208可布置成毗邻空穴传输层210。电子传输层214可布置成毗邻阴极216。

[0101] 在操作中,可在阳极204和阴极216之间施加电势。入射到基底202上的IR辐射可以穿过阳极204和任选的空穴阻挡层206至单分散IR吸收纳米颗粒层208,这可产生电子-空穴对。空穴可通过空穴传输层210传输到发光层212,其中空穴可与从阴极216注入并穿过电子传输层214的电子结合。在空穴和电子结合时,发光层212可以发射可见光。

[0102] 如图2中所示,IR上转换装置200可包括发光层212。在一些实施方案中,发光层可以发射可见光(例如,波长为约400nm至约700nm的电磁辐射)。发光层可以发射可见光谱的任何部分中的光(例如,基本上红光、基本上绿光、基本上蓝光)。用于发光层的合适材料的非限制性实例包括Alq₃; fac-三(2-苯基吡啶根合)铱(III) (“Ir(ppy)₃”); 铱(III)二[(4,6-二-氟苯基)-吡啶酸盐-N,C2']吡啶甲酸酯 (“FIrpic”); 掺杂有三(2-苯基异喹啉)铱 (“Ir(pi q)₃”)的3,5'-N,N'-二咔唑-苯 (“mCP”); 掺杂有Ir(ppy)₃的mCP; mCP:FIrpic; tra-(2-苯基吡啶)铱; 和聚-[2-甲氧基-5-(2'-乙基-己氧基)亚苯基亚乙烯基] (“MEH-PPV”)。

[0103] 在一些实施方案中,IR上转换装置200包括空穴传输层(HTL)210。空穴传输层(HTL)通常是指促进装置的两个或更多个层之间的空穴传输的层。在一些实施方案中,HTL包含有机材料。用于HTL的合适有机材料的非限制性实例包括1,1-二[(二-4-甲基氨基)苯基]环己烷(TAPC)、N,N'-二苯基-N,N'(2-萘基)-(1,1'-苯基)-4,4'-二胺(NPB)、和N,N'-二苯基-N,N'-二(间甲苯基)联苯胺(TPD)。

[0104] 在一些情况下,HTL 210促进空穴从单分散IR吸收纳米颗粒层208至发光层212的传输。HTL 210可促进空穴从单分散IR吸收纳米颗粒层208的传输,因为HTL 210的价带能量与单分散IR吸收纳米颗粒层208的价带能量基本上对齐。例如,在某些实施方案中,HTL 210的价带能量与单分散IR吸收纳米颗粒层208的价带能量之差的大小为约1eV或更小、约0.8eV或更小、约0.6eV或更小、约0.5eV或更小、约0.4eV或更小、约0.3eV或更小、约0.25eV或更小、约0.2eV或更小、约0.15eV或更小、约0.1eV或更小、或者约0.05eV或更小。在一些情况下,HTL210的价带能量与单分散IR吸收纳米颗粒层208的价带能量之差的大小为约0.05eV至约0.1eV、约0.05eV至约0.2eV、约0.05eV至约0.3eV、约0.05eV至约0.4eV、约0.05eV至约0.5eV、约0.05eV至约1eV、约0.1eV至约0.2eV、约0.1eV至约0.3eV、约0.1eV至约

0.4eV、约0.1eV至约0.5eV、约0.1eV至约1eV、约0.2eV至约0.3eV、约0.2eV至约0.4eV、约0.2eV至约0.5eV、或约0.2eV至约1eV。

[0105] 在一些情况下,空穴传输层210可以促进空穴到发光层212的传输,因为HTL 210的价带能量与发光层212的价带能量基本上对齐。例如,HTL 210的价带能量与发光层212的价带能量之差的大小可为约1eV或更小、约0.8eV或更小、约0.6eV或更小、约0.5eV或更小、约0.4eV或更小、约0.3eV或更小、约0.25eV或更小、约0.2eV或更小、约0.15eV或更小、约0.1eV或更小、或者约0.05eV或更小。在一些情况下,HTL 210的价带能量与发光层212的价带能量之差的大小为约0.05eV至约0.1eV、约0.05eV至约0.2eV、约0.05eV至约0.3eV、约0.05eV至约0.4eV、约0.05eV至约0.5eV、约0.05eV至约1eV、约0.1eV至约0.2eV、约0.1eV至约0.3eV、约0.1eV至约0.4eV、约0.1eV至约0.5eV、约0.1eV至约1eV、约0.2eV至约0.3eV、约0.2eV至约0.4eV、约0.2eV至约0.5eV、或约0.2eV至约1eV。

[0106] 在一些实施方案中,IR上转换装置200包括电子传输层(ETL) 214。电子传输层通常是指促进装置的两个或更多个层之间的电子传输的层。在一些实施方案中,ETL包含有机材料。合适有机材料的非限制性实例包括三[3-(3-吡啶基)-~~苯基~~]硼烷(3TPYMB)、2,9-二甲基-4,7-二苯基-1,10-菲咯啉(BCP)、4,7-二苯基-1,10-菲咯啉(BPhen)、和三-(8-羟基喹啉)铝(Alq3)。

[0107] 在一些情况下,ETL 214促进电子从阴极216至发光层212的传输。ETL 214可促进电子从阴极216的传输,因为ETL 214的导带能量与阴极216的功函数基本上对齐。例如,阴极216的功函数与ETL 214的导带能量之差的大小可为约1eV或更小、约0.8eV或更小、约0.6eV或更小、约0.5eV或更小、约0.4eV或更小、约0.3eV或更小、约0.25eV或更小、约0.2eV或更小、约0.15eV或更小、约0.1eV或更小、或者约0.05eV或更小。在一些情况下,阴极216的功函数与ETL 214的导带能量之差的大小可为约0.05eV至约0.1eV、约0.05eV至约0.2eV、约0.05eV至约0.3eV、约0.05eV至约0.4eV、约0.05eV至约0.5eV、约0.05eV至约1eV、约0.1eV至约0.2eV、约0.1eV至约0.3eV、约0.1eV至约0.4eV、约0.1eV至约0.5eV、约0.1eV至约1eV、约0.2eV至约0.3eV、约0.2eV至约0.4eV、约0.2eV至约0.5eV、或约0.2eV至约1eV。

[0108] 在一些实施方案中,ETL 214可以促进到发光层212的电子传输,因为ETL 214的导带能量与发光层212的导带能量基本上对齐。例如,在某些情况下,发光层212的导带能量与ETL 214的导带能量之差的大小可为约1eV或更小、约0.8eV或更小、约0.6eV或更小、约0.5eV或更小、约0.4eV或更小、约0.3eV或更小、约0.25eV或更小、约0.2eV或更小、约0.15eV或更小、约0.1eV或更小、或者约0.05eV或更小。在一些情况下,发光层212的导带能量与ETL 214的导带能量之差的大小可为约0.05eV至约0.1eV、约0.05eV至约0.2eV、约0.05eV至约0.3eV、约0.05eV至约0.4eV、约0.05eV至约0.5eV、约0.05eV至约1eV、约0.1eV至约0.2eV、约0.1eV至约0.3eV、约0.1eV至约0.4eV、约0.1eV至约0.5eV、约0.1eV至约1eV、约0.2eV至约0.3eV、约0.2eV至约0.4eV、约0.2eV至约0.5eV、或约0.2eV至约1eV。

[0109] 在一些实施方案中,IR上转换装置还可包括阳极、阴极、空穴阻挡层、电子阻挡层、和/或基底。本领域普通技术人员能够基于上述公开内容来确定用于各个层的适当材料。此外,注意,虽然图2示出具有标准结构的IR上转换装置200,但是IR上转换装置可替代地具有其中阴极布置成毗邻基底的倒置结构。

[0110] 在一些实施方案中,IR吸收装置为IR太阳能电池(例如,IR光伏电池)。IR太阳能电

池通常是指能够吸收IR辐射(例如,由太阳发出的IR辐射)并产生电的装置。在一些实施方案中,IR太阳能电池包括阳极、阴极、以及包含本文所述的单分散纳米颗粒的IR吸收层。此外,IR太阳能电池还可包括电子提取层和/或空穴提取层。

[0111] 图3示出IR太阳能电池300的示例性示意图。如图3中所示,IR太阳能电池300包括基底302、阳极304、任意的空穴提取层306、单分散IR吸收纳米颗粒层308、任意的电子提取层310、和阴极312。如图3中所示,阳极304可布置成毗邻基底302,任意的空穴提取层306可布置成毗邻阳极304。阴极312可布置在IR太阳能电池300的相反端,任意的电子提取层310可布置成毗邻阴极312。单分散IR吸收纳米颗粒层308可位于第一侧上的任意的空穴提取层306与第二基本上相反侧上的任意的电子提取层310之间。

[0112] IR太阳能电池300可以在正向偏置电压或无外部偏置电压下操作。在操作中,IR辐射可以通过基底302进入IR太阳能电池300,并穿过阳极304和任意的空穴提取层306。然后,IR辐射可以激发单分散IR吸收纳米颗粒层308中的电子,致使产生电子-空穴对。空穴可通过任意的空穴提取层306传输到阳极304,电子可通过任意的电子提取层310传输到阴极312而产生电流。

[0113] 在一些实施方案中,IR太阳能电池包括空穴提取层。例如,在IR太阳能电池300中,空穴提取层306可以促进空穴从单分散IR吸收纳米颗粒层308至阳极304的传输。在某些实施方案中,空穴提取层包含高度n型材料。n型材料通常是指具有比空穴更高浓度的电子的材料(例如,费米能级靠导带比价带更近)。在一些情况下,空穴提取层可具有大功函数(例如,与阳极304的功函数基本上对齐的功函数)。用于空穴提取层的合适材料的非限制性实例包括氧化钼(MoO_3)、氧化钨(WO_3)、和氧化钒(V_2O_5)。

[0114] 在一些实施方案中,IR太阳能电池包括电子提取层。例如,在IR太阳能电池300中,电子提取层310可以促进电子从单分散IR吸收纳米颗粒层308至阴极312的传输。用于电子提取层的合适材料的实例包括,但不限于二氧化钛(TiO_2)、氧化锌(ZnO)、氟化锂(LiF)、氧化锂钴(LiCoO_2)、氟化铯(CsF)、碳酸铯(Cs_2CO_3)、五氧化二铌(Nb_2O_5)、碳纳米管(CNT)、氧化锌锡(ZTO)、和聚环氧乙烷(PEO)。

[0115] 在一些实施方案中,IR上转换装置还包括阳极、阴极、和/或基底。本领域普通技术人员能够基于上述公开内容来确定用于各个层的适当材料。此外,注意,虽然图3示出具有标准结构的IR太阳能电池300,但是IR太阳能电池可替代地具有其中阴极布置成毗邻基底的倒置结构。

[0116] 在一些实施方案中,本文所述的IR太阳能电池具有已经被认为有利的性质。例如,单分散IR吸收纳米颗粒层可以增进电荷提取。因此,本文所述的IR太阳能电池可以表现出相对高的光电流效率(PCE)。PCE通常是指产生的电荷载流子数与吸收的光子数之比。在一些实施方案中,IR太阳能电池在至少约700nm、至少约1000nm、至少约1200nm、至少约1500nm、至少约1800nm、至少约2000nm、至少约2500nm、或至少约3000的波长处的光电流效率为至少约1%、至少约2%、至少约3%、至少约4%、至少约5%、至少约6%、至少约7%、至少约8%、至少约9%、至少约10%、至少约15%、或至少约20%。

[0117] 在一些实施方案中,太阳能电池板包括多个IR太阳能电池,其中至少部分IR太阳能电池包括单分散IR吸收纳米颗粒层。在某些实施方案中,太阳能电池板包括至少一个能够吸收第一波长处的IR辐射的IR太阳能电池和至少一个能够吸收第二不同波长处的IR辐

射的IR太阳能电池。太阳能电池板可包括至少2个、至少3个、至少4个、至少5个、至少10个、至少20个、至少50个、或至少100个IR太阳能电池。

[0118] 在一些情况下,本文所述的装置可以相对薄。例如,在某些实施方案中,装置的厚度可为约 $1\mu\text{m}$ 或更小、约 500nm 或更小、约 200nm 或更小、约 100nm 或更小、约 50nm 或更小、或者约 10nm 或更小。在一些情况下,装置的厚度可为约 10nm 至约 50nm 、约 10nm 至约 100nm 、约 10nm 至约 200nm 、约 10nm 至约 500nm 、约 10nm 至约 $1\mu\text{m}$ 、约 50nm 至约 100nm 、约 50nm 至约 200nm 、约 50nm 至约 500nm 、约 50nm 至约 $1\mu\text{m}$ 、约 100nm 至约 200nm 、约 100nm 至约 500nm 、约 100nm 至约 $1\mu\text{m}$ 、或约 500nm 至约 $1\mu\text{m}$ 。

[0119] 实施例1

[0120] 该实施例描述了单分散PbS纳米晶体(NC)的制备和表征。

[0121] 通过多次注入法合成了吸收峰大于 2000nm 的高度单分散的PbS纳米晶体(NC)。为了合成单分散NC,通过在多次注入期间控制前体的摩尔比而在生长过程期间抑制成核。与先前技术方法相比,在更短的生长时间(30分钟)内在更低的生长温度(105°C)下合成NC。

[0122] 起初,研究了在初始注入期间前体的摩尔比的影响。如图4中所示,铅与硫(Pb:S)的比从2:1变化到8:1,并且获得了吸收光谱。发现增加铅与硫之比产生朝向较大波长的峰值位移。例如,发现在Pb:S比为2:1时,在约 1000nm 处出现峰,而在Pb:S比为8:1时,在约 1600nm 处出现峰。因此,这表明增加Pb相对于S的比例导致高度单分散NC能够吸收 1000nm 以上波长的辐射。不希望被特定理论束缚,这可能是由于初始注入中前体的比例控制形成的初始核的数目而发生的。如果前体溶液中大部分硫单体在初始成核时期被消耗,则硫前体单体不足以引发进一步生长。相反,成核停止,现有核的均匀生长开始,得到吸收具有更长波长的辐射的更大NC。

[0123] 已经认识到,NC的最终尺寸受初始成核后剩余的单体的影响。为了延长生长周期并增加NC的最终尺寸,开发了多次注入方法。在上述第一注入之后,注入另外的单体,使得硫浓度保持低于成核的阈值浓度。因此,额外的硫单体仅用于生长现有的NC而不进一步成核,并且生长直径大于 10nm 的PbS NC。图5A示出在一次注入、两次注入、三次注入和四次注入之后PbS NC的吸收光谱。从图5A可以看出,在第一注入之后,在约 1200nm 处出现峰;在第二注入之后,在约 1400nm 处出现峰;在第三注入之后,在约 1500nm 处出现峰;并且在第四注入之后,在约 1600nm 处出现峰。这表明进一步注入增加了PbS NC的尺寸,得到具有更大波长的辐射的吸收。这还可以从图5B中看出,其表明增加二(三甲基甲硅烷基)硫醚("TMS")注入的次数,以及伴随增加量子点的体积,得到在增加的波长处辐射的吸收。图5A中的光学吸收光谱还证明了PbS NC的单分散性。

[0124] 在初始成核和生长的良好控制下,生长吸收峰大于 2000nm 的大PbS NC。图6A示出四氯乙烯(TCE)中不同尺寸的PbS NC的吸收光谱。如图6A所示,通过多次注入法合成的PbS NC从约 1.36eV (913nm)调谐至约 0.59eV (2085nm)。据观察,在低温下合成的NC的尺寸分布比在高温下合成的NC的尺寸分布窄得多。图6B还表明,随着二(三甲基甲硅烷基)硫醚("TMS")注入的次数增加,以及量子点的体积相应地增加,所吸收的辐射具有更长的波长。

[0125] 证明了使用该实施例中描述的方法合成PbS NC的重现性。图7示出在三个不同批次中合成的PbS NC的吸收光谱图。发现所有吸收光谱均在同一位置显示出峰。这表明NC的合成是高度可重现的,并且NC适合用于装置应用。

[0126] 用根据多次注入法合成的单分散PbS NC制造光电探测器。光电探测器包括ITO电极、ZnO空穴阻挡层、PbS量子点的层、包含NPB的空穴传输层、和MoO₃层。发现光电探测器具有大于2000nm的IR响应。图8A示出在光电探测器中使用的PbS NC的吸收光谱。光电探测器的能带结构的示意图在图8A的插图中示出。表明在1800nm的IR照射下的光响应，并且发现在1800nm处的外量子效率为6.5%。发现1800nm处的探测度为 1×10^{11} Jones。还清楚地表明在1950nm的IR照射下的光响应。图8B示出的峰值吸收波长下在黑暗中并且在吸收波长为1950nm的峰处的IR照射下光电探测器的电流-电压(I-V)特性。

[0127] 实施例2

[0128] 该实施例描述了大的单分散PbS NC的合成以及NC在多光谱光电探测器中的用途。

[0129] 可见光和红外(IR)光电探测器被广泛用于光通信、成像、安全、测距和消费电子产品。尽管硅(Si)光电探测器在可见光和近红外区非常优异，但其通常具有超出1000nm的低灵敏度。为了短波IR(SWIR)波长区(最高至1700nm)中的感测，通常使用InGaAs光电探测器。然而，由于用于生长这些材料的外延工艺，InGaAs图像传感器是昂贵的，并且其只可以用于NIR和SWIR光谱区。希望具有350nm至2000nm的良好波长灵敏度的多光谱传感器。

[0130] 具有优异的光敏性、带隙可调谐性和溶液可加工性的PbS纳米晶体(NC)为低成本多光谱光电探测器提供了有吸引力的平台，和从UV/可见光至SWIR(350至2000nm)光谱区的光灵敏度。然而，虽然存在大量使用PbS NC作为IR敏化层的装置报道，但是大多数PbS NC装置由于与大的PbS NC的合成相关的挑战而在1300nm以外具有有限的IR灵敏度。例如，具有在2000nm处的吸收峰的PbS NC具有在1200nm处具有吸收峰的NC的体积7倍的体积，如图9所示，因此需要NC的生长体积大幅增加。为了合成大尺寸NC，通常使用高生长温度和长生长时间，由于生长期间的不可控成核和奥斯特瓦尔德熟化，导致高缺陷密度和大粒径分散。例如，在一项研究中，合成了直径大于9.6nm并且吸收峰长于2000nm的PbS NC。然而，这些大NC在高于160℃的高生长温度下以长于120分钟的生长时间合成，这导致尺寸分散大于20%。由于高度分散的PbS NC的能量学，它们导致装置中的电荷俘获和不良电荷提取。

[0131] 在该实施例中，使用NC尺寸大于8.2nm(对应于1800nm的吸收峰)的高度单分散(小于约4%)PbS NC制造具有从350nm到2000nm的光灵敏度的溶液处理的无机UV-可见光-SWIR光电探测器。单分散NC通过在低生长温度(100℃)和短生长时间(少于50分钟)下多次注入硫前体来合成。为了实现容易的尺寸控制和高单分散性，通过控制作为铅前体的氧化铅(PbO)和作为硫前体的二(三甲基甲硅烷基)硫醚[(CH₃)₃Si]₂S(有时称为“TMS”)的摩尔比进行生长过程，并使生长过程与成核分离。初始成核通过二(三甲基甲硅烷基)硫醚的第一注入来控制，NC的生长通过二(三甲基甲硅烷基)硫醚的随后多次注入来获得。该方法使得能够在优异的尺寸控制下合成PbS NC，得到在较长波长处轮廓分明的吸收峰和高可重现的生长。另外，这些NC非常稳定，并且所得装置即使没有封装也表现出非常好的稳定性。

[0132] 改变典型的热注入法以用于PbS NC合成，其中在恒定Ar流和剧烈搅拌下将硫前体溶液[溶解在十八碳烯中的二(三甲基甲硅烷基)硫醚]快速注入铅前体溶液(溶解在十八碳烯和油酸的混合物中的PbO)。在先前的热注入PbS NC合成中，成核和生长过程不能分开，较大NC的生长需要奥斯特瓦尔德熟化，导致大尺寸分散。为了将生长过程与成核分开，开发了用于PbS NC的多次注入法。在硫单体的第一注入以用于成核之后，另外的注入为直径大于9.6nm的PbS NC的生长提供足够的单体。为了避免在另外注入周期期间的大粒径分布，将铅

前体在非配位溶剂如油酸(OA)和十八碳烯(ODE)中稀释,使得在NC的合成期间没有奥斯特瓦尔德熟化。这得到颗粒粗化和粒径分散的抑制。如图10所示,采用这种策略,初始生长得到很好的控制,并且在第一注入期间生长的反应时间为6分钟至60分钟种子NC具有相同的吸收峰。

[0133] 为了生长NC(即,增加其尺寸),如图11所示实施二(三甲基甲硅烷基)硫醚溶液的多次注入法。成核在硫前体浓度超过成核阈值时开始,并在浓度耗尽到低于阈值时停止。所采用的策略是在后续注入期间将硫浓度控制在成核阈值以下,使得另外的硫前体仅贡献于NC的生长而不进一步成核。因此,最终的NC尺寸由在后续注入期间添加的硫前体的量决定。使用该方法,一致地生长直径大于9nm的高度单分散NC。图12示出用1至9次二(三甲基甲硅烷基)硫醚注入合成的PbS NC的吸收光谱,并显示出控制得非常好的NC尺寸。为了表明在第一二(三甲基甲硅烷基)硫醚注入之后的所有后续二(三甲基甲硅烷基)硫醚注入仅贡献于NC生长,图13示出合成的NC的体积对注入的硫前体的体积的依赖性。在图13中,合成的NC的体积与另外注入的硫前体的体积成比例,斜率为1,表明另外的硫前体注入仅消耗于生长。

[0134] 在此成核和生长的良好控制下,合成了具有2000nm处的吸收峰的大PbS NC。图14示出具有3.9nm至9.6nm的不同尺寸(分别对应于920nm至2000nm的吸收峰值波长)的PbS NC的吸收光谱。即使粒径大于9.6nm,多次注入法也产生高度单分散的尺寸分布。如图15所示,随着NC尺寸的增加,尺寸分散没有增加,NC尺寸分散值低于6%。还确定了使用多次注入法的PbS NC合成的重现性。三个独立的PbS NC合成给出相同的NC尺寸和分散,表明批间(batch-to-batch)变化非常小。这种优异的重现性表明这些NC用于器件制造的适用性。

[0135] 使用通过多次注入法合成的高度单分散NC制造多光谱光电探测器,其中高度单分散纳米颗粒的层夹在作为电子传输/空穴阻挡层(ETL/HBL)的胶体ZnO纳米颗粒和作为空穴传输/电子阻挡层(HTL/EBL)的溶液衍生NiO之间。这形成具有低暗电流的P-I-N类光电二极管结构,尽管PbS NC光活性层的带隙窄。图16示出在光电探测器中使用的PbS NC的吸收光谱,图16的插图示出NC的透射电子显微术(TEM)图像,其证实PbS NC是高度单分散的。图17示出在黑暗中并且在 $140\mu\text{W}/\text{cm}^2$ 的功率密度下的 $\lambda=1800\text{nm}$ 处的IR照射下的光电二极管的电流-电压(J-V)特性。光电探测器的示意能带图示出于图17的插图中。

[0136] 光电探测器表现出典型的二极管整流特性,整流比为约 1×10^3 ($\pm 0.5\text{V}$)。光电二极管显示出在0V下 $4\times 10^{-6}\text{mA}/\text{cm}^2$ 以及在-1V下 $2\times 10^{-3}\text{mA}/\text{cm}^2$ 的低暗电流。图18示出在0V和-0.5V下的响应度谱。响应度谱与PbS NC的吸收光谱类似,显示出1800nm的峰值波长。在350nm至2000nm的整个波长范围内,在-0.5V的反向偏压下的响应度值为0.05至0.21A/W,对应于1%至50%的外量子效率。在1800的吸收最大值处,响应度达到0.21A/W。这些响应度值与可商购获得的光电二极管的报道值在同一数量级。光探测器的品质因数是比探测度(D^*),其可根据式4确定:

$$[0137] \quad D^* = (A \Delta f)^{1/2} R / i_n \quad (4)$$

[0138] 其中A为以 cm^2 计的探测器面积, Δf 为以Hz计的带宽,R为以A/W计的相应响应度, i_n 为以A计的噪声电流。使用噪声电流和响应度的测量值,获得具有大PbS NC的多光谱光电探测器的探测度谱。PbS NC装置(和用于比较的InGaAs装置)的探测度谱示出于图19中。PbS NS装置的探测度谱与PbS NS装置的吸收光谱相似,显示出1800nm的峰值波长。PbS NC装置对350nm至2000nm的UV-可见光-SWIR波长的探测度值大于 1×10^{11} Jones,在1800nm的峰值波

长处的最大探测度值为 1.2×10^{12} Jones, 尽管大PbS NC的带隙窄。

[0139] 为了进一步研究NC分散度对装置性能的影响,使用PbS NC的不同混合物制造以下光电探测器:装置1包含具有1470nm和1800nm的吸收峰的PbS NC的混合物,装置2包含具有1320nm和1800nm的吸收峰的PbS NC的混合物。用具有在1800nm处的吸收峰的单分散NC制造的装置3用作参考。不同尺寸的PbS NC的吸收光谱示于图20中。在图21A中,示出了装置1、2和3在-0.5V的反向偏压下的响应度谱;而在图21B中,示出了装置1、2和3在-0.5V的反向偏压下的探测度谱。在装置1和2的响应度和探测度谱中,存在对应于两种不同尺寸的PbS NC的混合物的两个吸收峰。装置1和2在1800nm的峰值波长处的响应度值分别为参考装置(装置3)的相应值的40%和27%,表明在具有混合NC的装置中的光生电荷载流子提取因NC的多分散性而受到抑制。因此,装置1和2在1800nm的峰值波长处的探测度值分别为装置3的相应值的43%和36%。此外,装置2显示出比装置1更低的响应度和探测度,表明较大的分散性导致在PbS NC层中更强的电荷俘获。因此,数据显示出NC的单分散性对最佳装置性能的重要性。

[0140] 为了表征光电探测器的瞬时响应,使用脉冲发光二极管(LED)光源测量装置响应的速度。如图22所示,获得 $11.0 \pm 0.4 \mu\text{s}$ 的上升时间和 $15.0 \pm 0.6 \mu\text{s}$ 的下降(恢复)时间。相应带宽超过10kHz,这足以用于成像应用。图23示出功率强度的3个decade内光响应的线性。

[0141] 如图24所示,还测量了光电探测器的储存稳定性。在三个月的测试期间,未封装的装置存放在周围环境中。在存储的前几天,装置性能实际上稍有改善,随后在整个测试期间装置保持稳定。装置性能的最初改进也已经与溶液处理的氧化物和包含ZnO和NiO的电荷阻挡层被报道。空气稳定性数据表明这些溶液处理的UV-可见光-SWIR PbS NC类光电探测器非常稳定。

[0142] 总之,使用具有极低尺寸分散(小于6%)的高度单分散大PbS NC制造光灵敏度为350nm至2000nm的溶液处理的无机UV-可见光-SWIR光电探测器。这些高度单分散大PbS NC通过多次注入硫前体溶液以生长NC,而不在生长期间引发新的成核来合成。该方法使得能够在优异的粒径控制下合成PbS NC,产生在长波长处轮廓分明的吸收峰。由这些高度单分散大PbS NC制成的UV-可见光-SWIR多光谱光电探测器显示出在350nm至2000nm大于 1×10^{11} Jones的探测度值,和在1800nm的峰值波长处 1.2×10^{12} Jones的最大探测度值。在约几十微秒量的响应速度下,带宽为约10kHz并且足以用于成像应用。另外,这些NC非常稳定,用这些NC制造的装置的寿命表现出极好的稳定性。

[0143] 实验部分

[0144] PbS纳米晶体的合成:在典型的反应中,在恒定的氩气流和剧烈搅拌下将PbO (0.446g)溶解在十八碳烯(50ml)和油酸(3.8ml)的混合物中。将混合物加热至 100°C ,持续约1小时,以干燥溶液并形成油酸铅。将二(三甲基甲硅烷基)硫醚 $[(\text{CH}_3)_3\text{Si}]_2\text{S}$ 的溶液溶解在0.5mmol至2mmol范围内的十八碳烯中。在 100°C 下将二(三甲基甲硅烷基)硫醚的溶液快速注入油酸铅溶液中。二(三甲基甲硅烷基)硫醚的添加将分子地溶解的硫的浓度提高到成核阈值以上。成核速率通过硫和表面活性剂(油酸)的浓度来控制。在成核阶段后,硫的浓度降低至低于临界浓度,成核几乎立即下降至零。为了延长生长期然后增加纳米晶体的最终尺寸,开发了多次注入法。在用于成核的二(三甲基甲硅烷基)硫醚初始注入之后,0.1mmol至0.4mmol范围内的二(三甲基甲硅烷基)硫醚的另外注入,为直径大于9.6nm的PbS

NC的生长提供足够的前体。为了终止反应,向反应混合物中注入冷甲苯。随后通过用极性溶剂(例如,异丙醇、丙酮或甲醇)沉淀来洗涤合成的纳米晶体,并将其再分散在甲苯中。将洗涤过程重复三次以除去过量的未反应前体和反应副产物。

[0145] ZnO纳米颗粒的合成:通过在连续搅拌下向溶解在二甲基亚砷(DMSO)中的30mL 0.1M二水合乙酸锌中逐滴添加化学计量量的氢氧化四甲铵(TMAH)(0.55M)来进行合成。在沉淀和洗涤之后,将纳米颗粒分散在纯乙醇中。

[0146] NiO前体的合成:制备乙醇中四水合乙酸镍的0.1M溶液。添加1:1摩尔比的单乙醇胺(MEA)和镍作为络合剂,搅拌溶液直至所有试剂溶解成绿色溶液。

[0147] 装置制造:将NiO前体溶液旋转浇注(spincast)在溶剂和经UVO₃清洁的ITO涂覆的玻璃基底上,并在空气中加热至500°C持续1小时以形成连续的NiO膜。在冷却后,由氯仿中QD的稀悬浮体旋转浇注基底。在各个层沉积之后,将膜浸入乙腈中1,3-苯二硫醇的1.0M溶液中以进行配体交换。重复该PbS膜沉积和配体交换程序以产生约200nm厚的膜。将ZnO纳米颗粒直接旋转浇注在顶部,将装置加热至80°C持续15分钟。然后,在约10⁻⁶托的室压下热蒸镀100nm厚的铝阴极。所有的层都在空气中旋转浇注。

[0148] 装置表征:所有表征和噪声测量均在室温下进行。电流-电压(J-V)表征用Keithley 4200半导体参数分析仪系统进行。EQE和响应度测量使用包括氙DC电弧灯、ORIEL 74125单色器、Keithley 428电流放大器、SR 540斩波器系统和来自SRS的SR830DSP锁定放大器的内部设置进行。分光光度法提供了NC光学和电子性质的直接测量,包括NC的吸收光谱、粒径和粒径分布。由纳米晶体的吸收光谱,通过计算在NC的第一激子吸收峰处吸收的光子的能量来近似纳米晶体的能带隙。NC样品通常是在没有背景吸收干扰NC材料的溶剂(例如,四氯乙烯(TCE))中的稀释溶液。作为替代,样品也可以制备成涂覆在玻璃基底上的薄膜形式。纳米晶体的尺寸分布由量子点的吸收光谱的FWHM限定。较小的FWHM对应于较窄的纳米晶体尺寸分布。UV-可见光谱的FWHM值根据以下步骤来测量。首先,通过将峰的顶点与基线的中心连接来画线,然后通过所得线的中心绘制平行于基线的线。其后,线和峰之间有两个交点。两点之间的波长差为吸收峰的FWHM值。

[0149] 在200kV下操作的场发射STEM(JEOL 2010F)上进行透射电子显微术(TEM)。为了确定平均大小和分散,分析TEM图像。TEM样品通过将QD溶液滴在无定形碳膜涂覆的格栅上的氯仿中来制备。

[0150] 使用斯坦福研究SR830锁定放大器和SR570低噪声前置放大器测量光电探测器中的噪声电流。在测量期间,将噪声电流的锁定频率设置为30Hz。为了使噪声最小化,用碱性电池对装置加偏压,并且在电和光学屏蔽的探针台中进行测量。

[0151] 虽然本文已经描述和举例说明了本发明的几个实施方案,但是本领域普通技术人员容易想到用于执行本文所述的功能的和/或获得本文所述的结果和/或一个或多个优点的多种其他方式和/或结构,并且这些变化和/或修改中的每一个被认为在本发明的范围内。

[0152] 更一般地,本领域技术人员容易理解,本文中所描述的所有参数、尺寸、材料和配置旨在是示例性的,并且实际参数、尺寸、材料和/或配置将取决于特定应用或使用本发明的教导的应用。本领域技术人员应认识到,或仅仅使用常规实验就能够确定本文所述的本发明的具体实施方案的许多等同物。因此,应理解,前述实施方案仅以示例的方式给出,并

且在所附权利要求及其等同物的范围内,本发明可以以与具体描述和要求保护的方式不同的方式实施。本发明涉及本文所述的每个单独的特征、系统、制品、材料、套件和/或方法。另外,如果这样的特征、系统、制品、材料、套件和/或方法不相互不一致,则两个或更多个这样的特征、系统、制品、材料、套件和/或方法的任何组合都包括在本发明的范围内。

[0153] 如本文所定义和使用的定义应理解为优先于字典定义、通过引用并入的文献中的定义、和/或所定义的术语的普通含义。

[0154] 除非明确说明表示相反,否则在本文说明书和权利要求书中使用的没有明确数量词修饰应理解为意指“至少一者”。

[0155] 如在本文说明书和权利要求中使用的短语“和/或”应理解为意指如此连接的要素的“任一或两者”,即,要素在一些情况下联合存在而其他情况下分离地存在。用“和/或”列出的多个要素应以相同的方式解释,即如此连接的要素中的“一个或多个”。除用“和/或”子句特别限定的要素以外的其他要素可以任选地存在,不论与具体限定的那些要素相关还是不相干。因此,作为非限制性实例,当与例如“包括”的开放式语言结合使用时,对“A和/或B”的引用在一个实施方案中可以指仅A(任选地包括除B以外的要素);在另一个实施方案中,指仅B(任选地包括除A以外的要素);在又一个实施方案中,指A和B两者(任选地包括其他要素);等等。

[0156] 如在本文说明书和权利要求书中所使用的,“或”应理解为具有与如上定义的“和/或”相同的含义。例如,当在列表中分离项目时,“或”或“和/或”应解释为包含性的,即包含大量要素或要素列表中的至少一者,但也包括多于一者,以及任选地,其他未列出的项目。只有清楚地表明相反的术语,例如“仅一个”或“恰好一个”,或者当在权利要求中使用时,“由...组成”指包含大量要素或要素列表中的恰好一个要素。通常,在此使用的术语“或”在前置排他性术语,例如“二者之一”、“其中之一”、“其中仅一”、或者“恰好之一”时,应仅解释为表示排他性替代(即,“一个或另一个但不是二者”)。当在权利要求中使用时,“基本上由...组成”具有其在专利法领域中使用的普通含义。

[0157] 如在本文说明书和权利要求中所使用的,关于一个或多个要素的列表的短语“至少一个”应理解为意指选自要素列表中的任何一个或多个要素,但不一定包括要素列表内具体列出的每个要素中的至少一个,并且不排除要素列表中要素的任何组合。该定义还允许短语“至少一个”涉及的要素列表内具体限定的要素以外的要素可以任选地存在,不论与具体限定的那些要素相关还是不相干。因此,作为非限制性实例,“A和B中的至少一个”(或等价地,“A或B中的至少一个”,或等价地“A和/或B中的至少一个”)可以在一个实施方案中,指至少一个,任选地包括多于一个A,而不存在B(并且任选地包括除B以外的要素);在另一个实施方案中,指至少一个,任选地包括多于一个B,不存在A(并且任选地包括除A以外的要素);在又一个实施方案中,指至少一个,任选地包括多于一个A,和至少一个,任选地包括多于一个B(并且任选地包括其他要素);等等。

[0158] 还应理解,除非明确指示相反,否则在包括多于一个步骤或动作的本文所要求保护的任何方法中,方法的步骤或动作的顺序不一定限于所描述的方法的步骤或动作的顺序。

[0159] 在权利要求以及以上说明书中,诸如“包括”、“包含”、“携带”、“具有”、“含有”、“涉及”、“保留”,“由...构成”等的所有过渡性短语应理解为是开放式的,即意指包括但不限于

于。只有过渡性短语“由...组成”和“基本上由...组成”应分别是封闭式或半封闭式过渡短语,如美国专利局专利审查程序手册(United States Patent Office Manual of Patent Examining Procedures)第2111.03节所述。

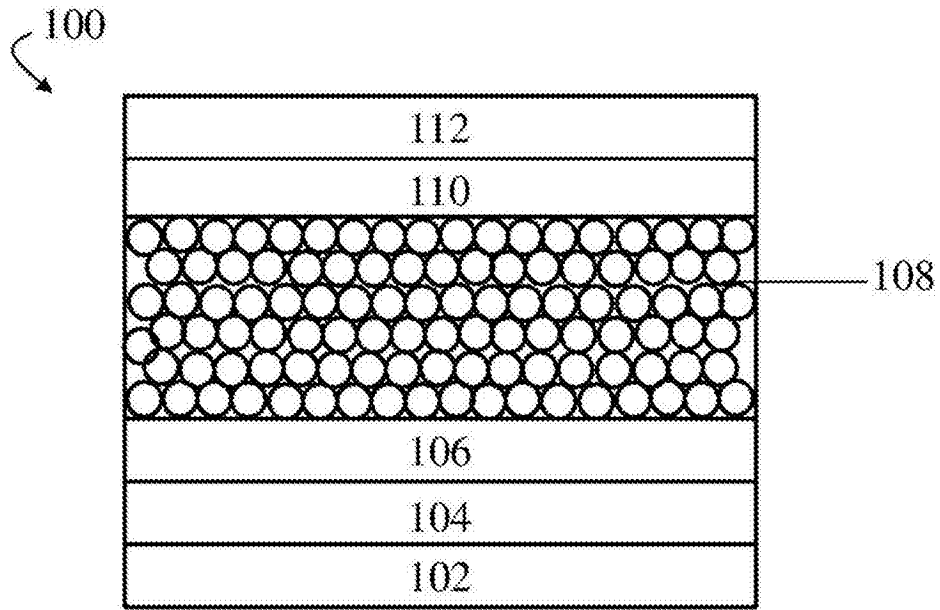


图1

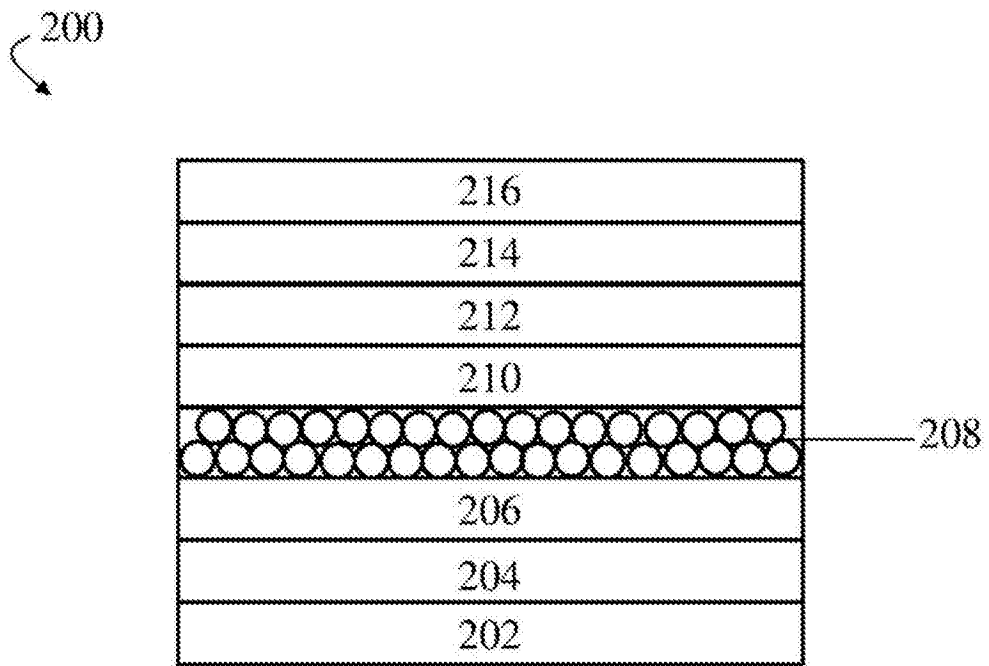


图2

300

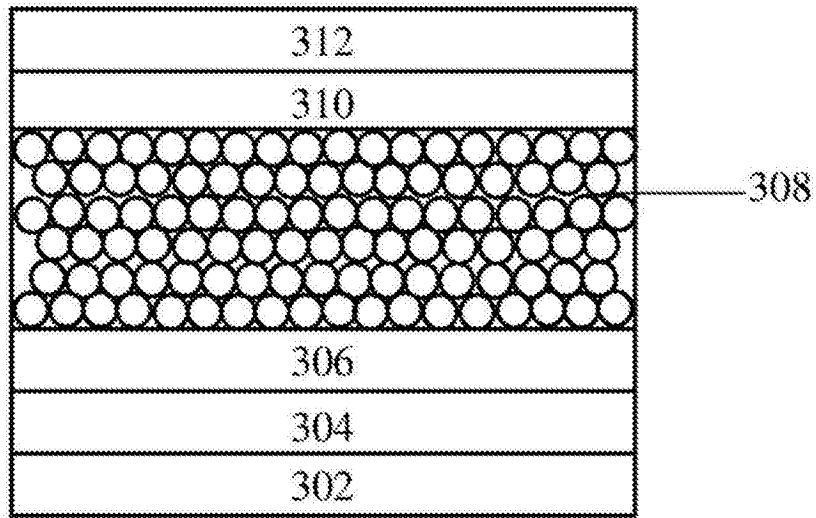


图3

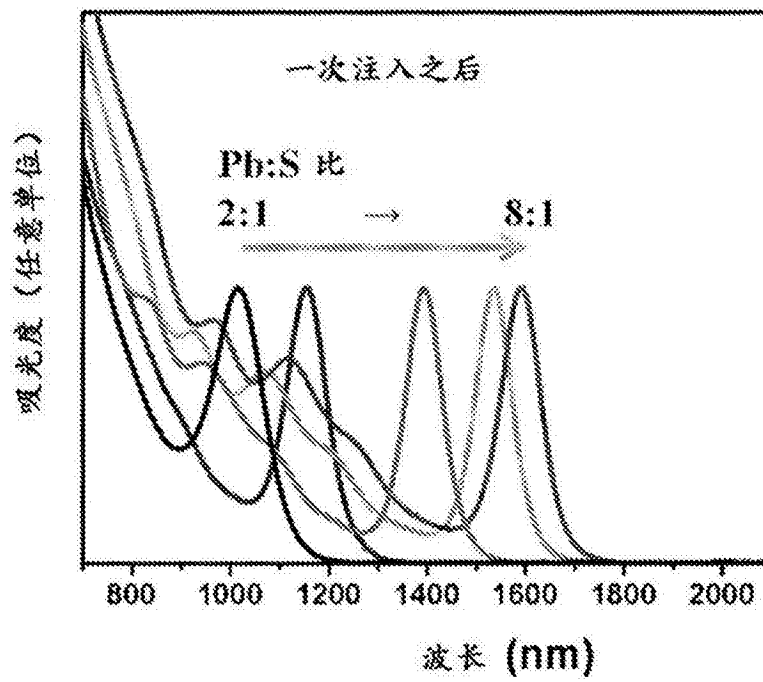


图4

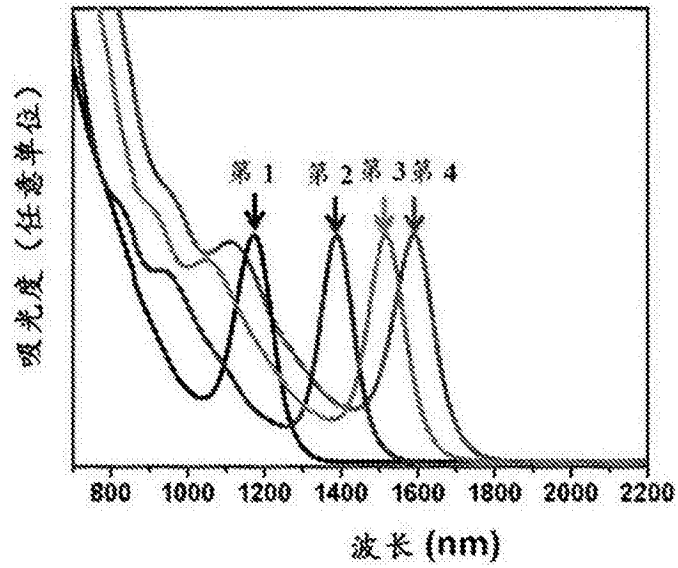


图5A

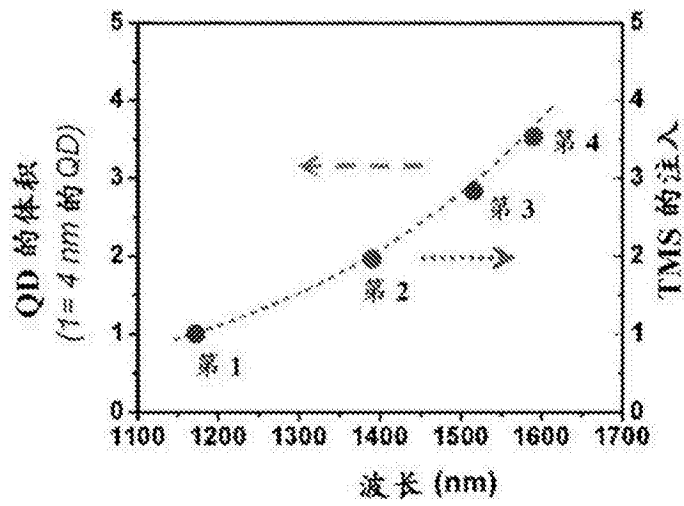


图5B

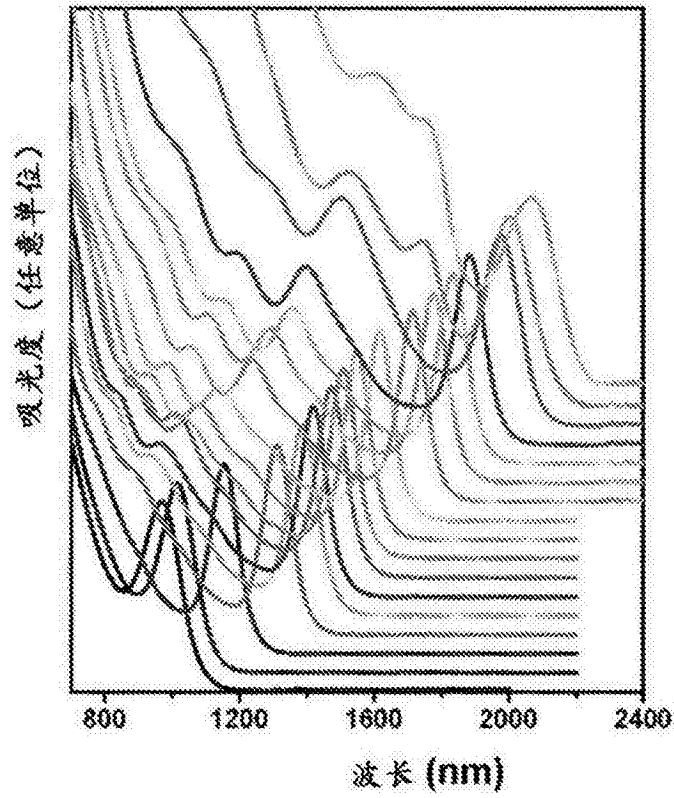


图6A

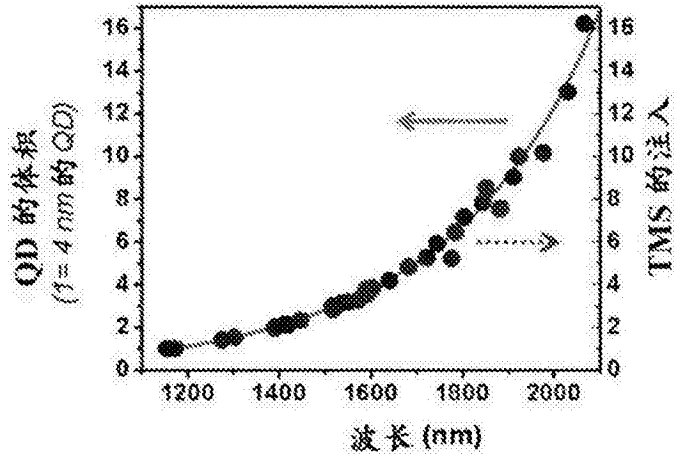


图6B

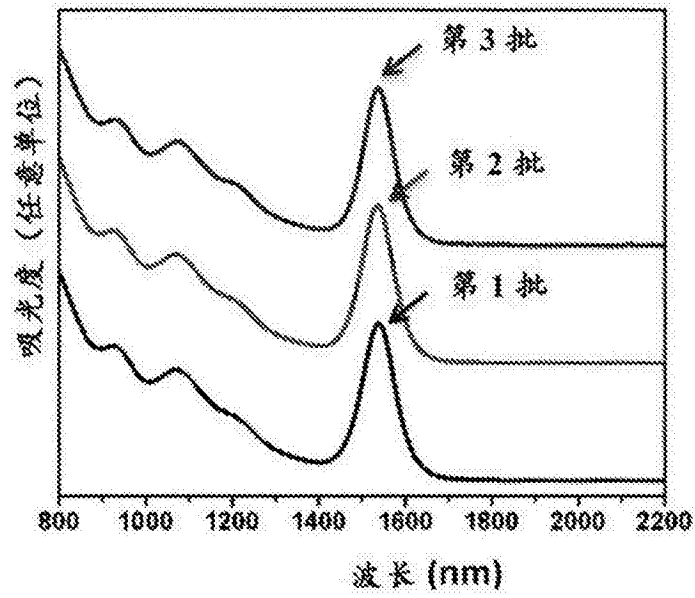


图7

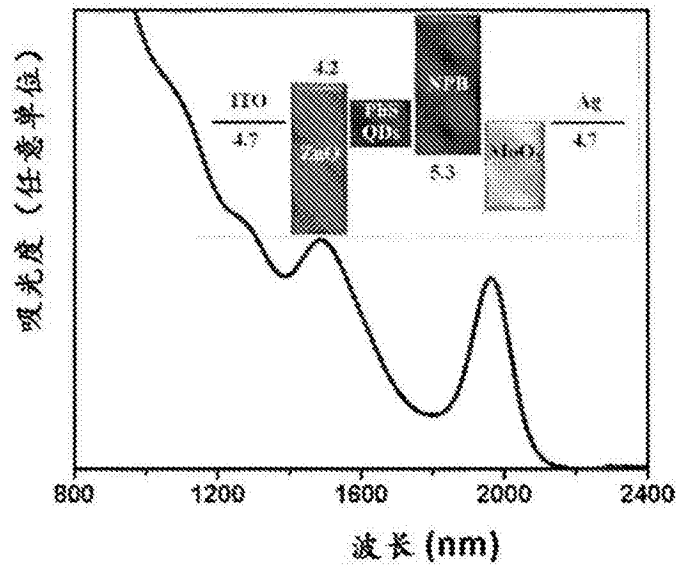


图8A

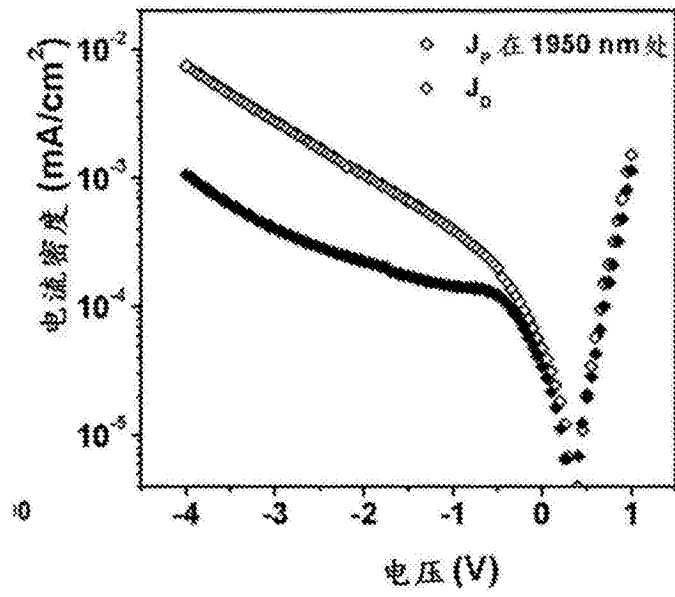


图8B

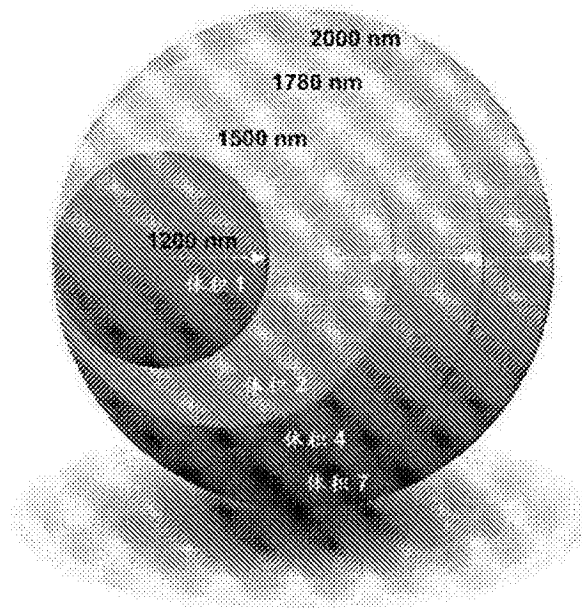


图9

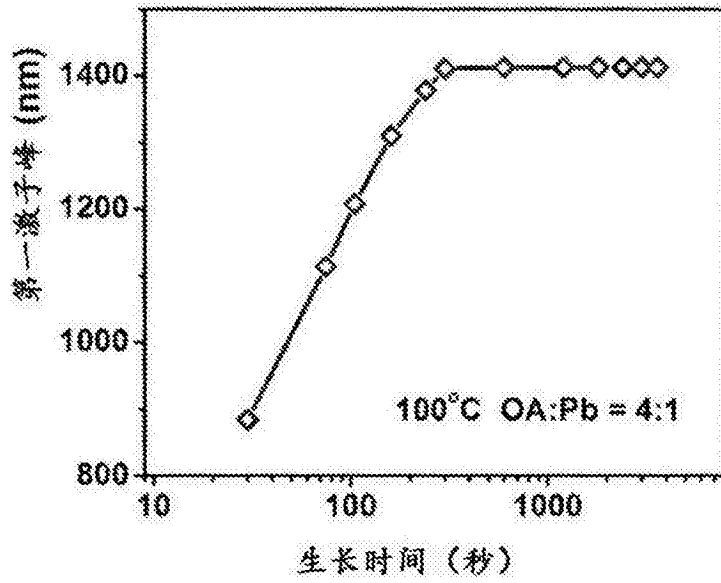


图10

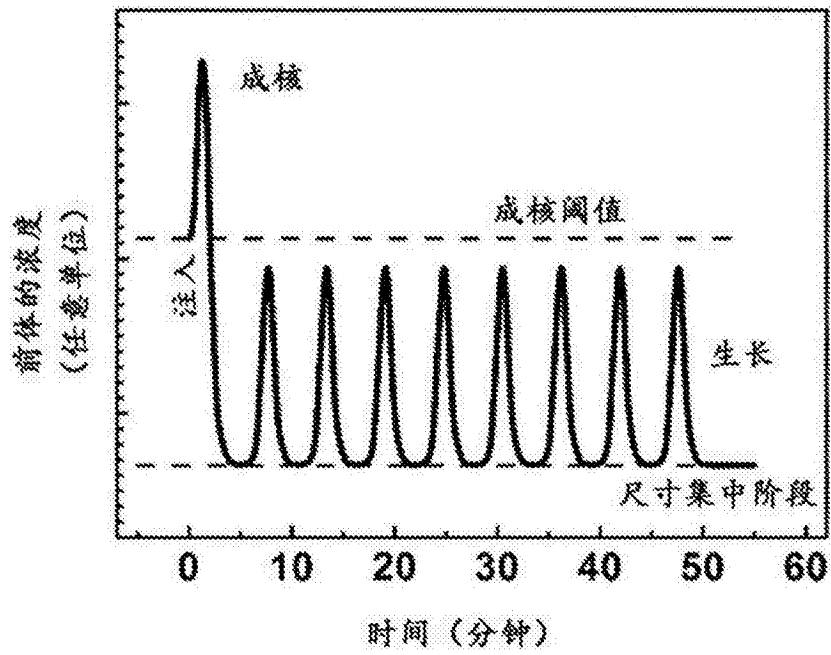


图11

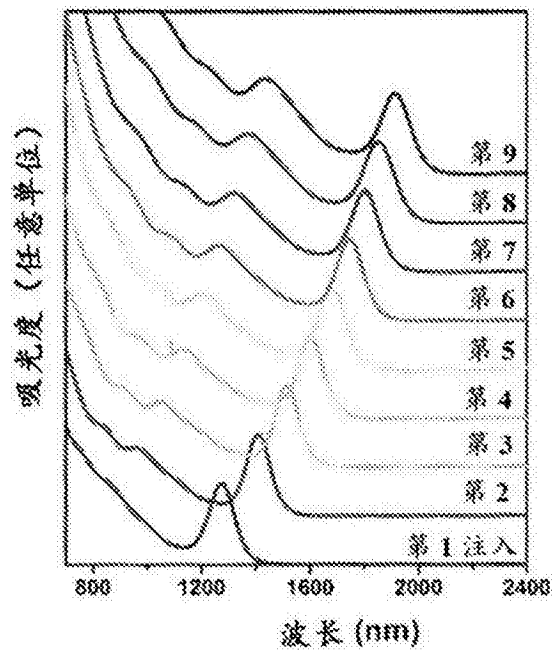


图12

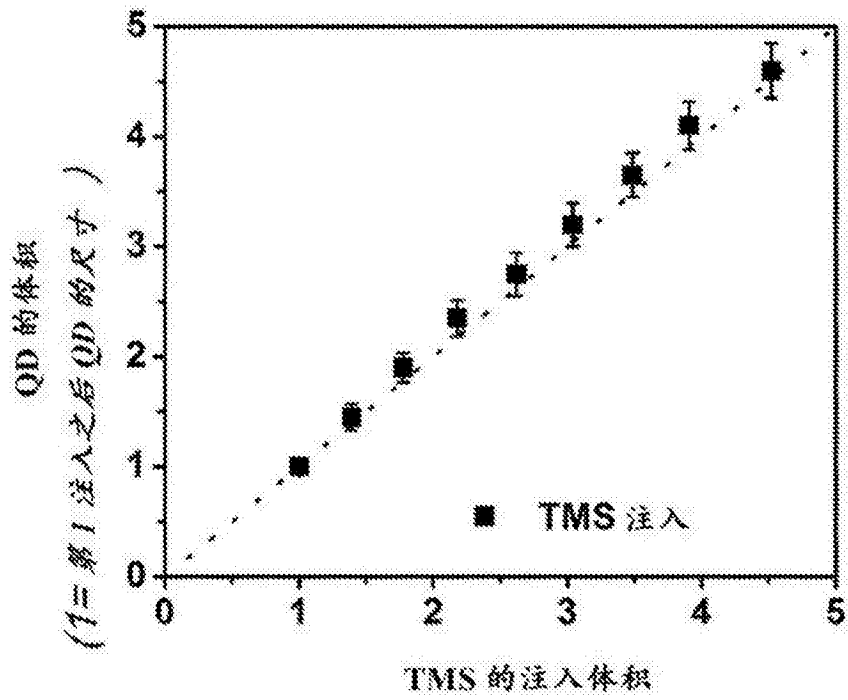


图13

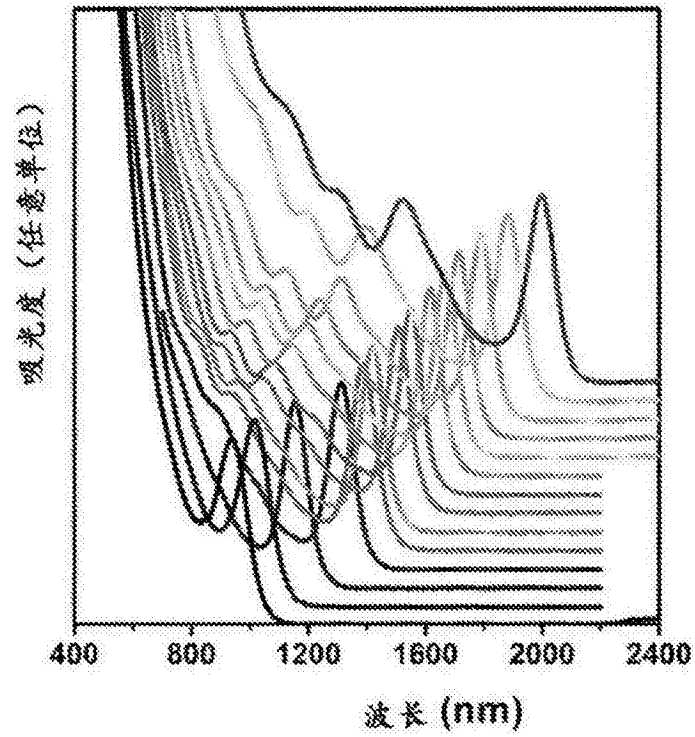


图14

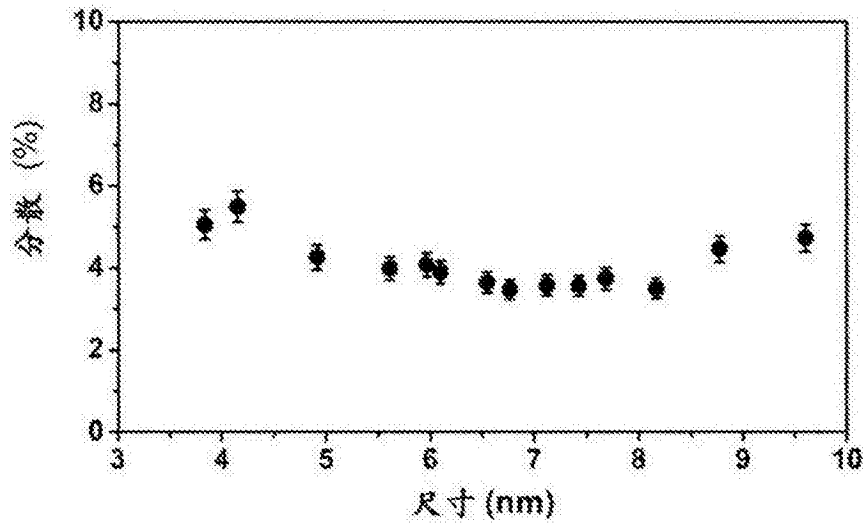


图15

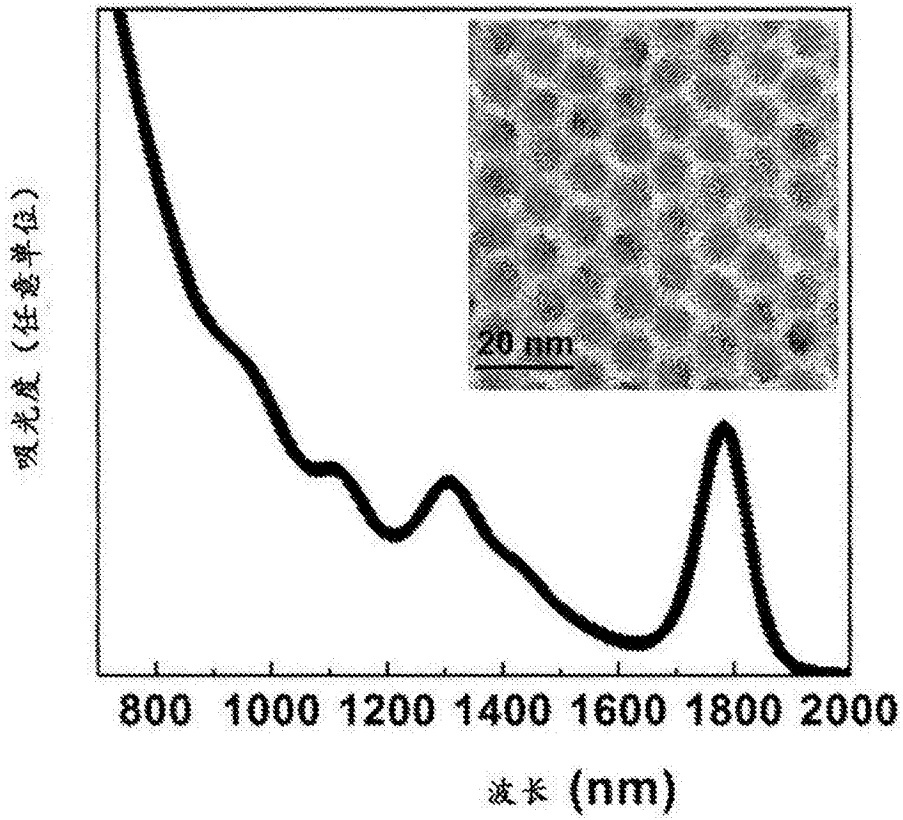


图16

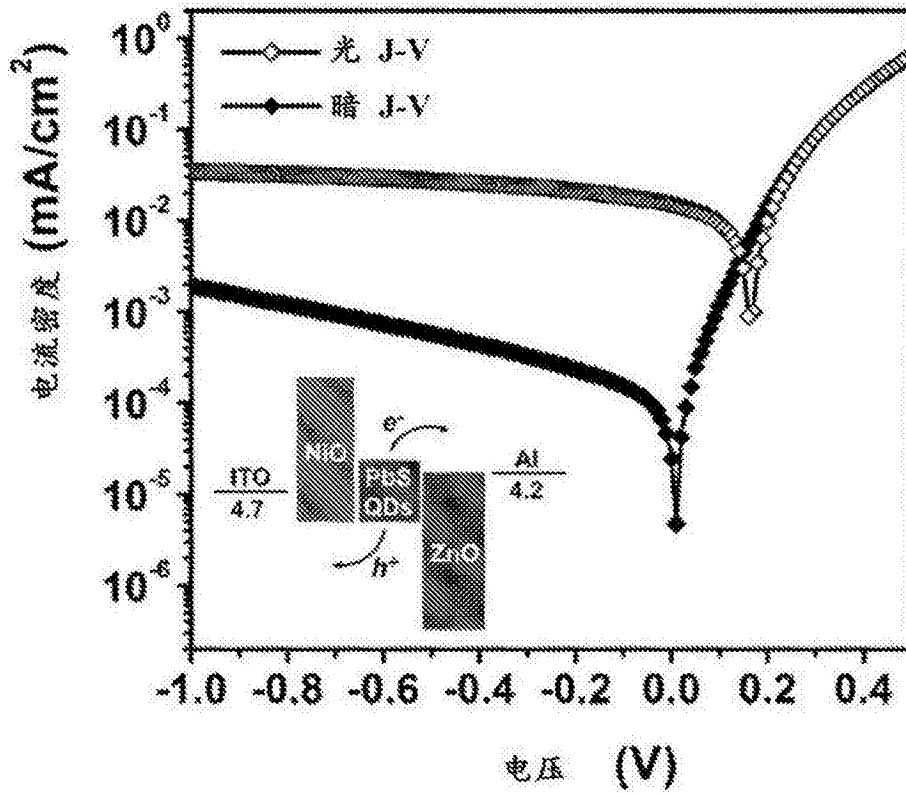


图17

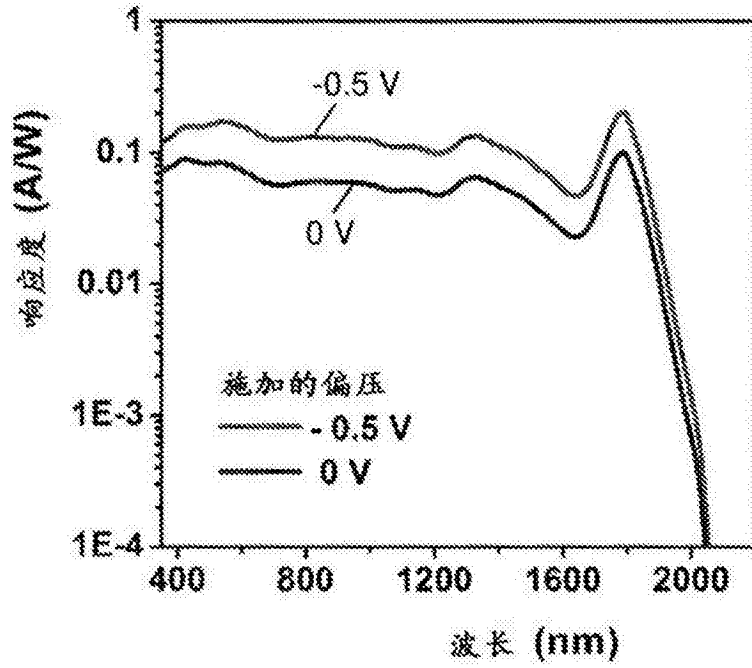


图18

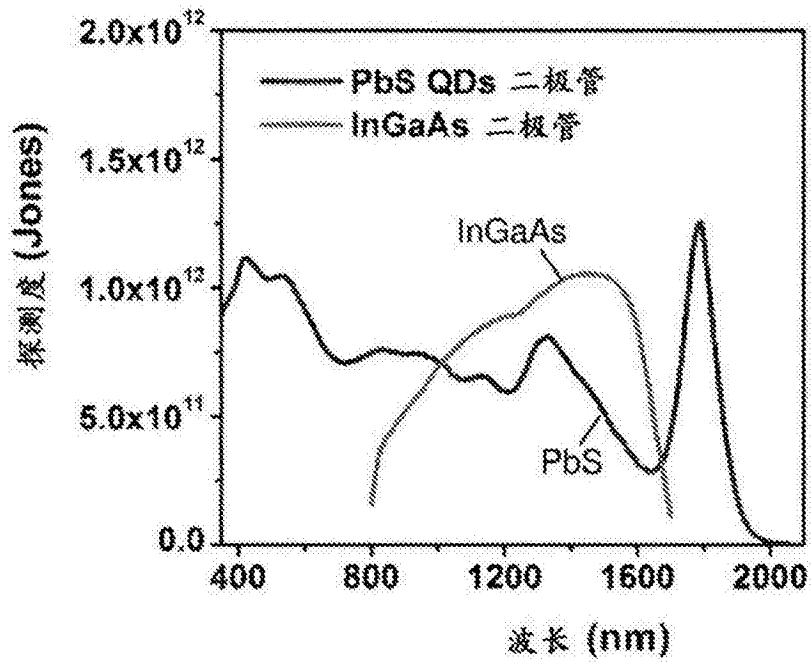


图19

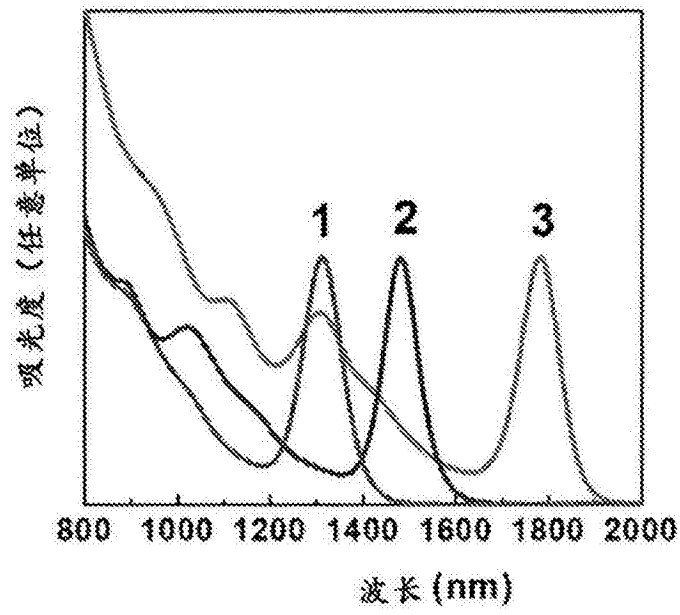


图20

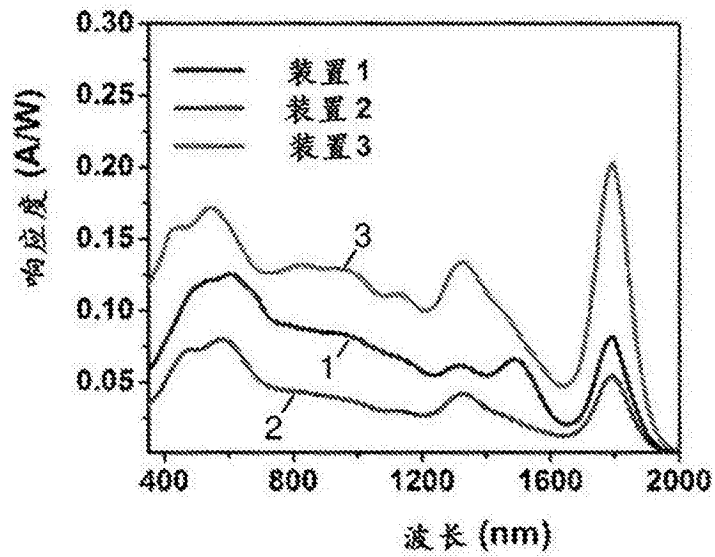


图21A

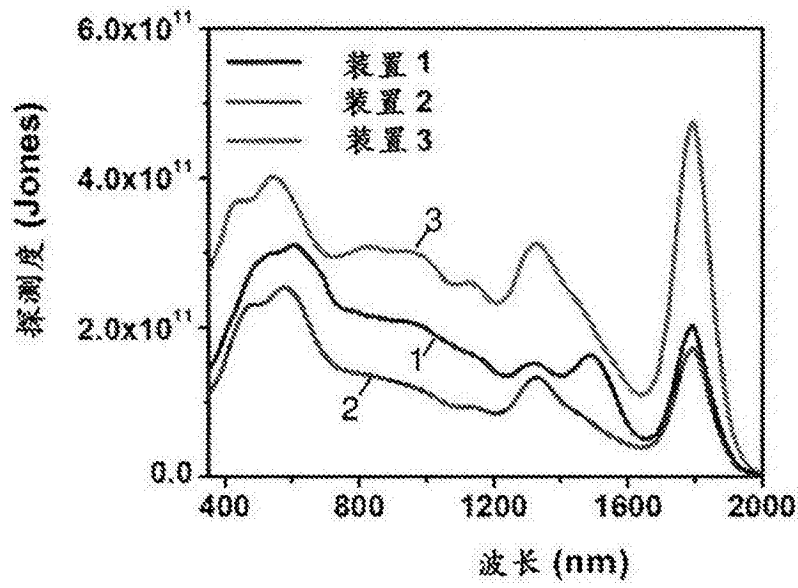


图21B

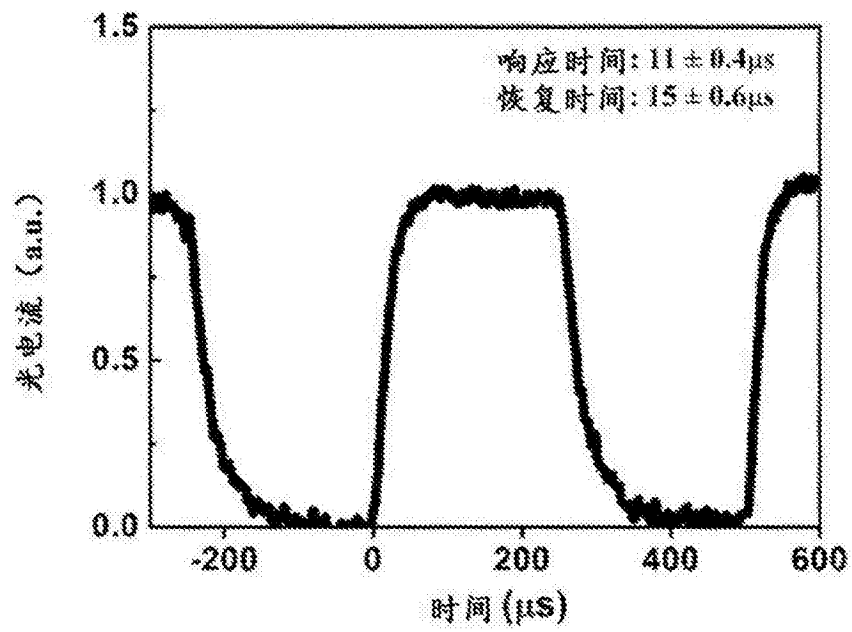


图22

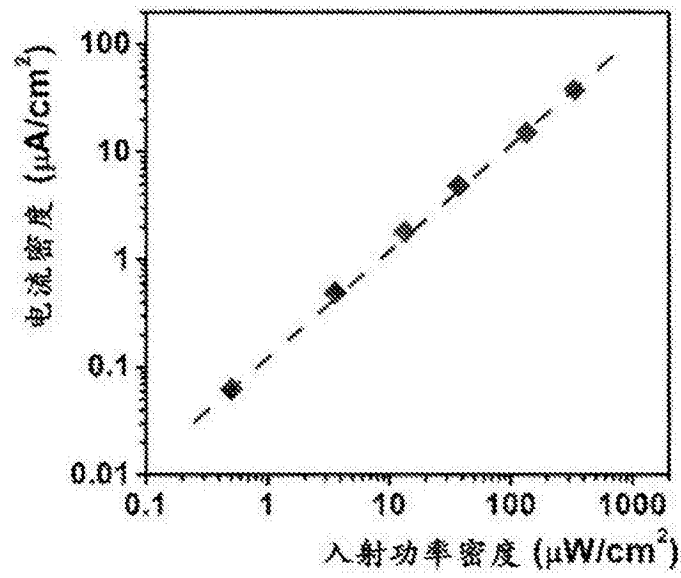


图23

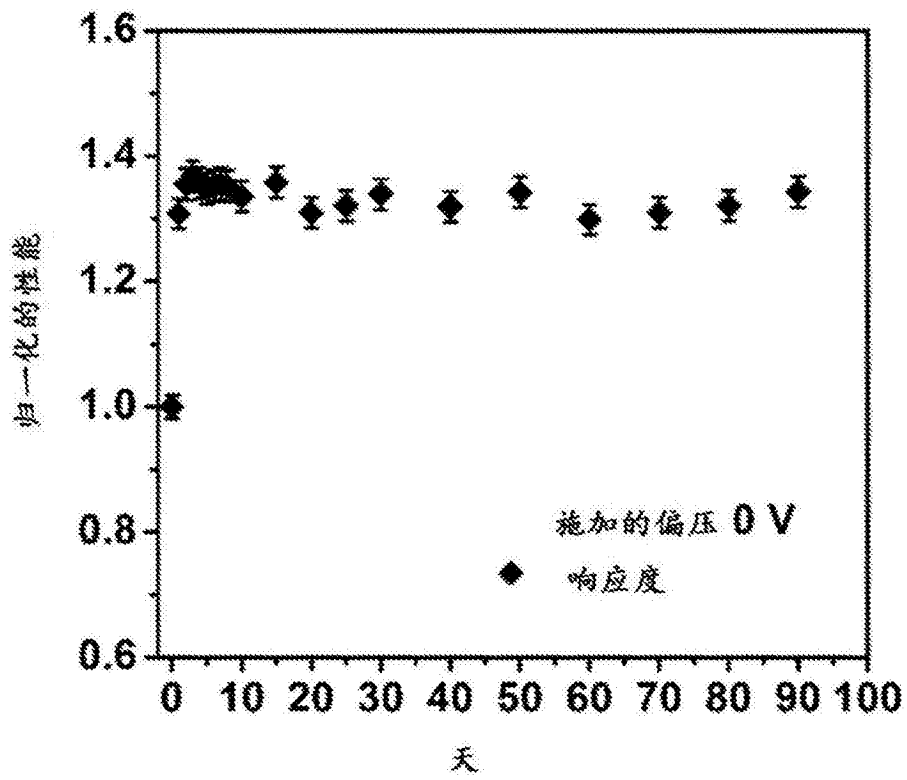


图24