

液相超声法制备金属及化合物量子点研究进展

张泰玮^{1,2,3}, 胡坤^{1,2,3}, 李国彬^{1,2,3}, 夏溢坪^{1,2,3}, 杨奥^{1,2,3}, 李学铭¹, 唐利斌^{2,3}, 杨培志¹

(1. 云南师范大学 能源与环境科学学院 可再生能源材料先进技术与制备教育部重点实验室, 云南昆明 650500;

2. 昆明物理研究所, 云南昆明 650223; 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:量子点(Quantum Dots, QDs)的电子结构及光学性质等与传统材料显著不同, 由于其独特的尺寸效应和表面效应而受到广泛关注, 除金属硫化物量子点外, 其他含金属元素的量子点有V族金属单质、II-VI族量子点、IV-VI族量子点及碳化物量子点等。液相超声法是一种制备量子点的重要手段, 具有操作简单、反应速度快、产率高和粒径可控性好等优势。量子点具有可调控的光学性质、高量子效率和荧光亮度、优越的电子输运性能、良好的化学稳定性和生物兼容性等良好的特性, 使其在光电子学、光催化和生物医学等领域得到了深入的研究。本文综述了超声法制备不同金属及金属化合物量子点的研究进展, 并对其应用进行了归纳和总结。最后, 对超声法制备金属单质及金属化合物量子点进行了展望。

关键词:量子点; 超声法; 尺寸效应; 金属单质; 金属化合物

中图分类号: O472; TN29 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3969/j.issn.1001-5078.2024.07.001

Advances in the preparation of metal and compound quantum dots by liquid phase ultrasonic method

ZHANG Tai-wei^{1,2,3}, HU Kun^{1,2,3}, LI Guo-bin^{1,2,3}, XIA Yi-ping^{1,2,3},

YANG Ao^{1,2,3}, LI Xue-ming¹, TANG Li-bin^{2,3}, YANG Pei-zhi¹

(1. School of Energy and Environmental Sciences, Key Laboratory of Advanced Technique & Preparation for Renewable Energy Materials, Ministry of Education, Yunnan Normal University, Kunming 650500, China;

2. Kunming Institute of Physics, Kunming 650223, China;

3. Yunnan Key Laboratory of Advanced Photoelectric Materials & Devices, Kunming 650223, China)

Abstract: Quantum Dots (QDs) are zero-dimensional nanomaterials with dimensions less than or close to the exciton Bohr radius. With the development of nanotechnology, metal sulfide QDs have attracted wide attention due to their unique optical, electrical and magnetic properties, which can be classified into transition metal-disulfide QDs (TMD QDs), II-VI QDs and IV-VI QDs. The ultrasonic method for the preparation of QDs has the advantages of high efficiency, environmental protection, easy control and scalability, and has gradually become one of the important techniques for the preparation of metal sulfide QDs. Metal sulfide QDs have excellent optoelectronic properties that are different from those of traditional bulk materials, and their superior and unique properties have led to in-depth research and applications in more fields in recent years, such as optoelectronic devices, bio-imaging, and photocatalysis. In this paper, an overview of the preparation of different metal sulfide QDs by ultrasonication is reviewed, and their properties and applications are summarized and concluded. Finally, an outlook on the preparation of metal sulfide quantum dots by ultrasonication is given.

Keywords: quantum dots; ultrasonics; size effect; metal; metal compound

基金项目: 云南省科技厅人才与平台计划项目(No. 2022205AC160026); “春城计划”高层次人才引进培养工程项目(No. 2022SCP005)资助。

作者简介: 张泰玮, 男, 硕士研究生, 主要从事光电材料与器件方面的研究。E-mail: ynnuztw@163.com

通讯作者: 唐利斌, 男, 博士, 正高级工程师, 主要从事光电材料与器件方面的研究。E-mail: scitang@163.com

收稿日期: 2023-11-06; **修订日期:** 2024-01-03

1 引言

近年来,纳米科学和纳米技术的快速发展为研究和应用新型纳米材料提供了广阔的空间。作为一种具有特殊物理和化学性质的材料,量子点材料受到了广泛的关注。量子点是一种尺寸在纳米尺度范围内的半导体材料,其电子结构和光学性质与传统材料有着显著的不同。由于其尺寸效应和表面效应的存在,量子点在光电器件、生物成像、能源存储等^[1-9]领域具有巨大的应用潜力。

液相超声法是一种制备量子点的重要手段,具有操作简单、反应速度快、产率高和粒径可控性好等优势。首先,液相超声法的操作相对简单,只需要将反应物置于超声波辐照区域,通过超声波的机械振动即可实现反应的进行。这使得液相超声法成为一种易于控制和操作的制备方法,降低了实验的复杂性和技术门槛。其次,超声波的振动能够引起反应体系的剧烈搅拌和湍流,从而加快反应速度。相比传统的热注入法或溶剂热法^[10-12],液相超声法能够在较短的时间内完成制备,提高了合成效率。此外,液相超声法能够有效地促进反应物质的混合和扩散,使得反应物能够更充分地接触并参与反应,从而提高了产品的产率。这不仅提高了产量,还降低了副产物的生成,提高了制备过程的经济性和可持续性。最后,液相超声法通过调节超声波的频率、功率和反应条件等参数,可以实现对制备产物的粒径进行精确控制。这种粒径可控性使得液相超声法能够制备出具有狭窄尺寸分布和均一形貌的量子点材料,为进一步研究其性质和应用提供了便利。

除硫化物量子点,金属单质、硒化物、II-VI族、IV-VI族、碳化物等量子点也是受到广泛关注的纳米材料,它们具有可调控的光学性质、高量子效率和荧光亮度、优越的电子输运性能、良好的化学稳定性和生物相容性等良好的特性,为光电子学、光催化、能源转换、化学传感和生物医学等领域^[13-19]的研究和应用提供了广阔的可能性。在采用液相超声法制备这些量子点时,可以根据不同的需求选择合适的制备方案,如超声功率、反应温度、反应时间和溶液浓度等。通过优化制备方案,可以实现所需的量子点尺寸、形貌、光学性质和表面修

饰等特性,以满足不同应用领域的需求。因此,成功制备出性能优异的量子点,是未来材料领域的一项重要研究方向。

本文将着重阐述超声法制备不同金属及金属化合物量子点的研究状况,并对其在各个方面的应用进行相应的分析和概述。

2 超声法制备金属及金属化合物量子点

2.1 金属量子点

锑(Sb)作为一种稀有金属,在军工和科技领域具有重要的战略地位,而Sb QDs由于具有独特的光电特性受到了广泛关注。Liu等人^[20]通过液相超声剥离Sb粉制备得到了具有高光致发光特性的Sb QDs,其TEM图像和粒径分布如图1(a)所示,由图可知:Sb QDs呈现出典型的点状结构,平均尺寸约为2.3 nm,图1(b)是Sb QDs的吸收(橙色)、激发(紫色)和发射(蓝色)光谱,可明显看到Sb QDs在250~375 nm范围内表现出很强的吸收,图1(b)中的内嵌图显示:在365 nm的紫外灯照射下,浅黄色的透明Sb QD溶液发出蓝色荧光,表现出光致发光特性。四环素(TET)是一种常用于畜牧业的抗生素,过量使用会导致在动物源性食品中的残留,对人体健康造成不良影响。研究发现,Sb QDs的荧光可以被TET淬灭,因此分别探讨了不同pH条件下Sb QDs探针对TET的检测机制,以将其开发为TET探针。图1(c)和(d)分别是在酸性和碱性条件下,TET的紫外吸收光谱和Sb QDs的荧光激发光谱,可以看到TET的紫外吸收光谱和Sb QDs的荧光激发光谱之间发生了明显的重叠,这使得Sb QDs的激发能量被TET有效吸收,从而导致荧光淬灭。

铋(Bi)是一种环境友好的绿色金属元素,近年来在催化、吸附等领域得到了广泛应用,而Bi QDs的相关研究也逐渐兴起。Xing等人^[21]采用超声法在NMP中剥离Bi粉制备得到Bi QDs,图1(e)和(f)是Bi QDs的TEM和HRTEM图像,可以看出,Bi QDs大小均匀,分散性好,平均尺寸约为5 nm,晶格间距为0.21 nm,具有高的结晶性。图1(g)是在波长为633 nm激光激发下块体Bi与Bi QDs的拉曼光谱,可以看到,块体Bi有两个主要的共振峰,分别位于 68.9 cm^{-1} 和 95.3 cm^{-1} ,对应于Bi QDs的 E_g 和 A_{1g} 一阶拉曼模式。图1(h)是Bi QDs在NMP中

的紫外-可见吸收光谱,在 264 nm 处出现了一个吸收峰,且在 200 nm 到 600 nm 范围内均出现了明显的吸收,有望应用于紫外-可见光电器件中。Li 等人^[22]采用液相超声法剥离 Bi 粉成功制备得到 Bi

QDs,图 1(i)是所得 Bi QDs 的原子力显微镜(AFM)图像,从图像中可以看出,Bi QDs 尺寸均一、分布均匀,从中随机选取了两个 QDs,经粒径高度分析,得到 Bi QDs 的高度分别为 3.7 nm 和 4.0 nm。

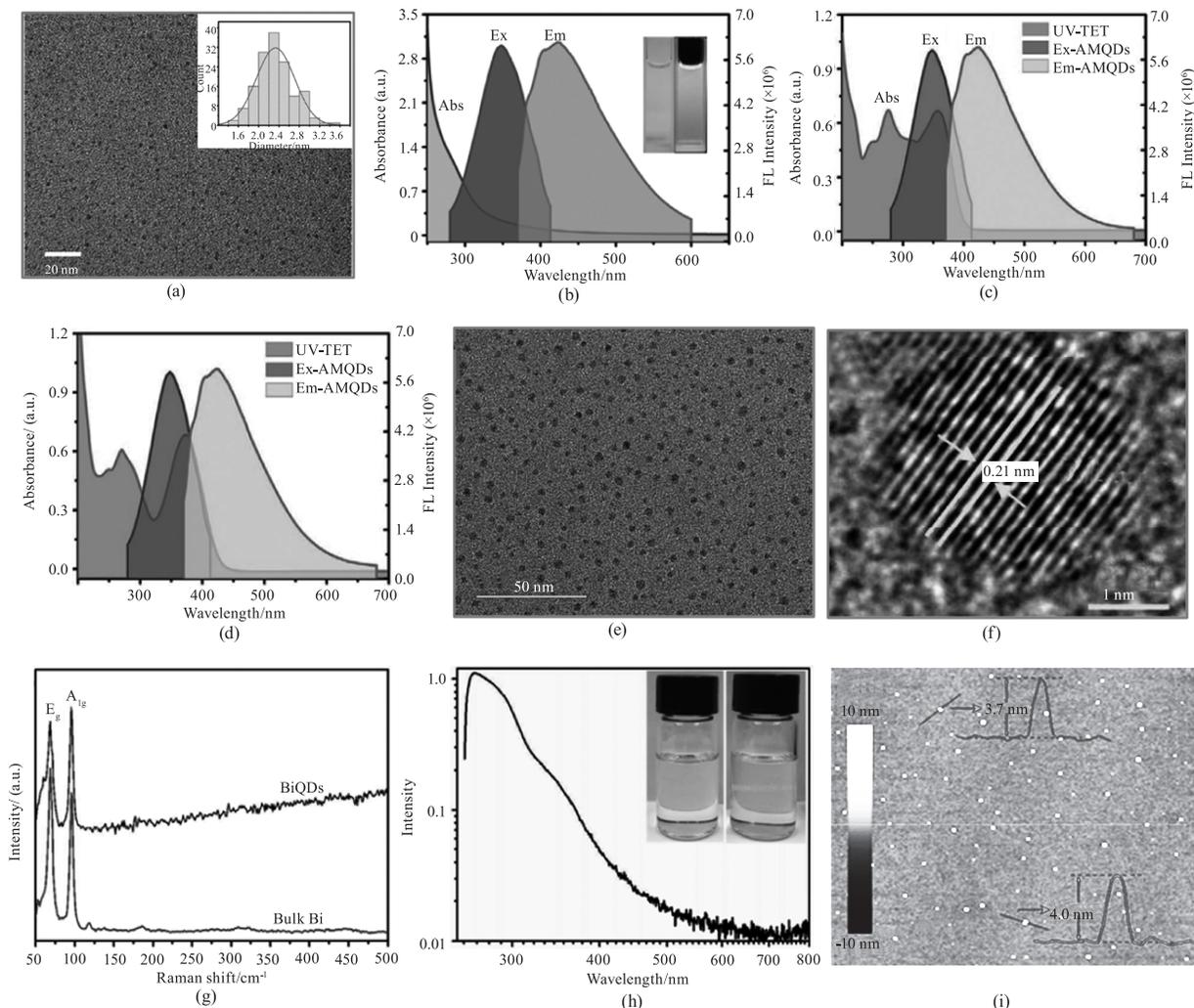


图 1 金属量子点制备及表征

Fig. 1 Metal QDs preparation and characterization

2.2 其他金属化合物量子点

超声法作为制备量子点的常用方法,不仅适用于硫化物和金属单量子点的制备,还适用于其他金属化合物量子点的制备,其中包括 II-VI 族、IV-VI 族、碳化物等。Ren 等人^[23]将 WSe₂ 粉末分散在聚乙二醇(PEG)中,采用探针超声制备了 WSe₂ QDs,图 2(a)为所制备的 WSe₂ QDs 的 TEM 图,可以看到其形貌均一且尺寸分布在 2~6 nm 之间,平均尺寸为 3.6 nm。图 2(b)为 WSe₂ QDs 的 HRTEM,插图中测量的晶格间距约为 0.21 nm。Ilanchezhyan 等人^[24]通过在乙醇和去离子水混合溶剂中超声处理

ZnTe 粉末,成功制备了 ZnTe QDs。并制备出 p-ZnTe/n-Si 异质结构,研究其在暗光和白光照射下的电流-电压特性,结果表明了 ZnTe 在光检测和传感器相关功能中的应用潜力。图 2(c)和(d)分别是 ZnTe 纳米结构制备的机理图和紫外-可见吸收光谱转换的 Tauc 图,其光学带隙约为 2.15 eV。为了探索能够同时实现高器件性能和高稳定性的新型材料,Huang 等人^[25]将 PbO 粉末加入到 NMP 中并通过超声技术成功地制备出正交 β -PbO 量子点,图 2(e)是 β -PbO QDs 的 HRTEM 图像,晶格间距为 0.20 nm,对应晶面(200),图 2(f)是 β -PbO QDs 的

紫外-可见吸收光谱,可以清楚地观察到, β -PbO QDs 从 300 nm 到 900 nm 都具有较强吸收,且 $E_g = 2.44$ eV,表明 β -PbO QDs 在紫外-可见光电设备中的应用潜力。近年来,锡硫属化合物(SnX, X = S, Se, Te)因其低毒性和高丰度而成为 Pb 和 Cd 硫族化合物的一种替代材料。在不同的 SnX 材料中,块状 SnTe 是一种窄带隙半导体材料,表现出各种特性,如直接带隙、高介电常数、热稳定性,以及具有许多对称面的立方晶体结构。为探索 SnTe 在激光器中的非线性光学特性,完善其在超快光子学中的应用潜力,Qiao 等人^[26]将研磨好的 SnTe 粉末进行超声处理制备出了 SnTe QDs,为测量离心后 SnTe QDs

的尺寸,对其进行了场发射扫描电子显微镜(FESEM),如图 2(g)所示,根据计算,SnTe QDs 的平均尺寸约为 74 nm,由于 SnTe 的激子玻尔半径为 95 nm,因此可以确认所制备的 SnTe 纳米颗粒为 QD。图 2(h)是 SnTe QDs 的紫外-可见-近红外光谱图,可以观察到 SnTe QDs 在 1060 nm 处的吸收强度比较高,并利用 Tauc 公式计算出 SnTe QDs 的带隙为 0.75 eV,而块体 SnTe 的带隙为 0.18 eV,结果也表明,由于量子尺寸效应,带隙能量随着低维材料的平均尺寸的减小而增加。此外,Ahmed 等人^[27]通过化学蒸气法合成 SnTe 粉末后,也利用液相剥离技术制备出 SnTe QDs,图 2(i)是 SnTe QDs 的制备过程。

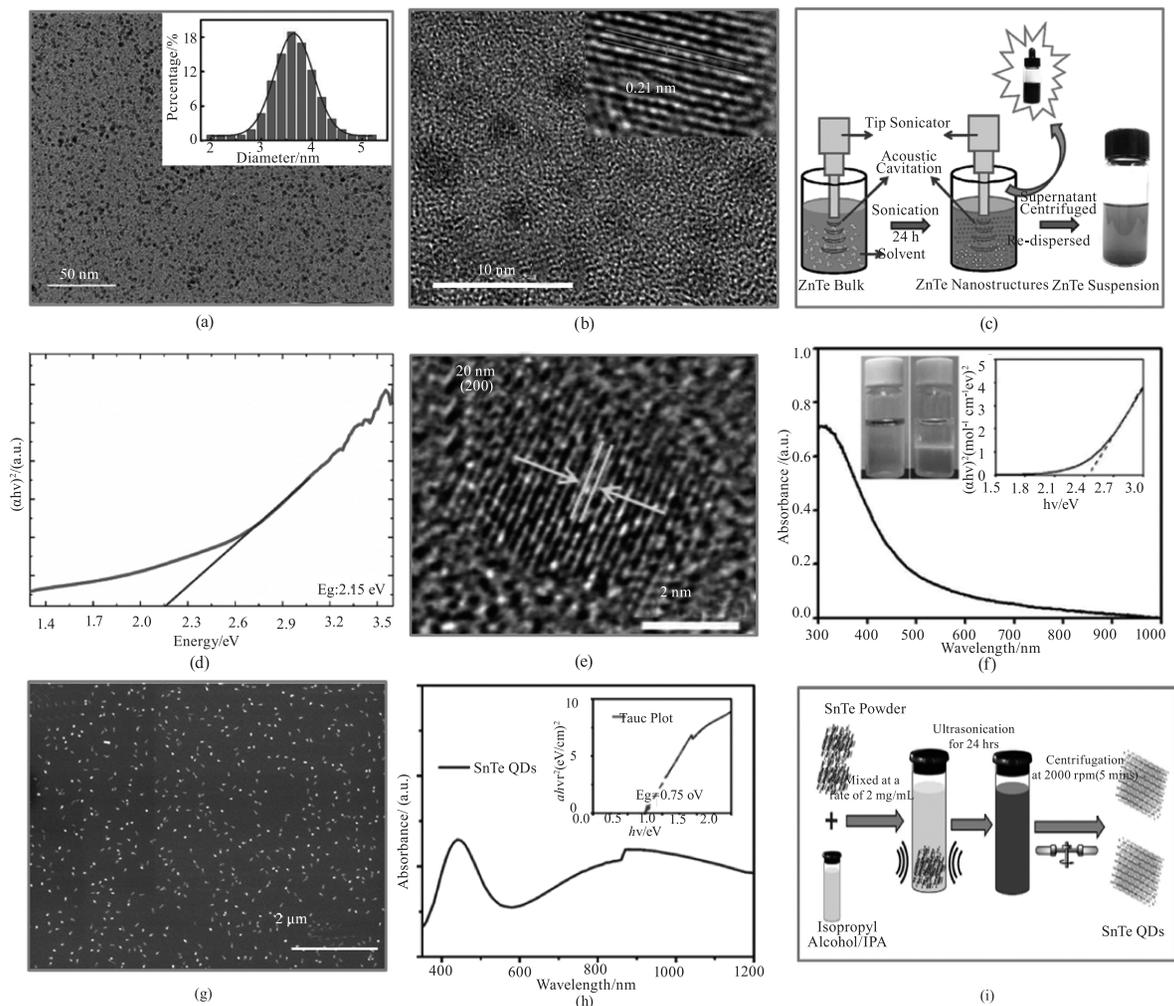


图 2 硫族化合物量子点制备及表征

Fig. 2 Chalcogenide QDs preparation and characterization

二维超薄碳化钼(Mo_2C)属于新的 MXenes 家族,由于其优异的特性,引起研究人员的兴趣。 Mo_2C 中的碳原子层通过共价键夹在两个钼原子层之间,表现出类似半金属的特性。一方面,它具

有较高的熔点、硬度、耐磨性和抗氧化性;另一方面,在能源储存和催化方面显示出良好的电子和光电子活性。Dai 等人^[28]通过液相超声法将 Mo_2C 粉末分散在超纯水中制备水溶性单层高浓度碳化

钼量子点 (Mo_2C QD), 并作为纳米治疗剂, 用于光声 (PA)/光热 (PT) 成像引导下的癌症治疗, 其示意图如图 3(a) 所示。图 3(b) 和 (c) 分别是不同浓度 Mo_2C QDs 溶液的紫外-可见-近红外吸收光谱和在 $\lambda = 808 \text{ nm}$ 下的归一化吸收强度, 可以看到, 随着 Mo_2C QDs 浓度的增加, 在 700 至 850 nm 之间的吸收峰越来越强, 这是由于局部表面等离子体共振 (LSPR) 效应, 使得 Mo_2C QDs 表现出强烈且宽泛的近红外吸收。在 $\lambda = 808 \text{ nm}$ 处的消光系数为 $4.424 \text{ Lg}^{-1} \text{ cm}^{-1}$, 并高于碳纳米点、氧化

石墨烯纳米片和金纳米棒, 表明其具有更好的光吸收性能和光学性能。Zhang 等人^[29] 通过氢氟酸蚀刻 Ti_3AlC_2 后得到 Ti_3C_2 , 再利用超声法合成 Ti_3C_2 QDs, 并将其作为荧光探针用于选择性的 Fe^{3+} 检测。图 3(d) 是 Ti_3C_2 QDs 的合成过程与 Fe^{3+} 传感的工作原理。图 3(e) 是 Ti_3C_2 QDs 在不同 pH 值下的荧光强度, 可以看出, 其荧光在 pH 值范围为 6.4 至 8.4 之间具有良好的稳定性。图 3(f) 是 Ti_3C_2 QDs 的紫外-可见吸收光谱, 其在紫外区域表现出很高的吸收。

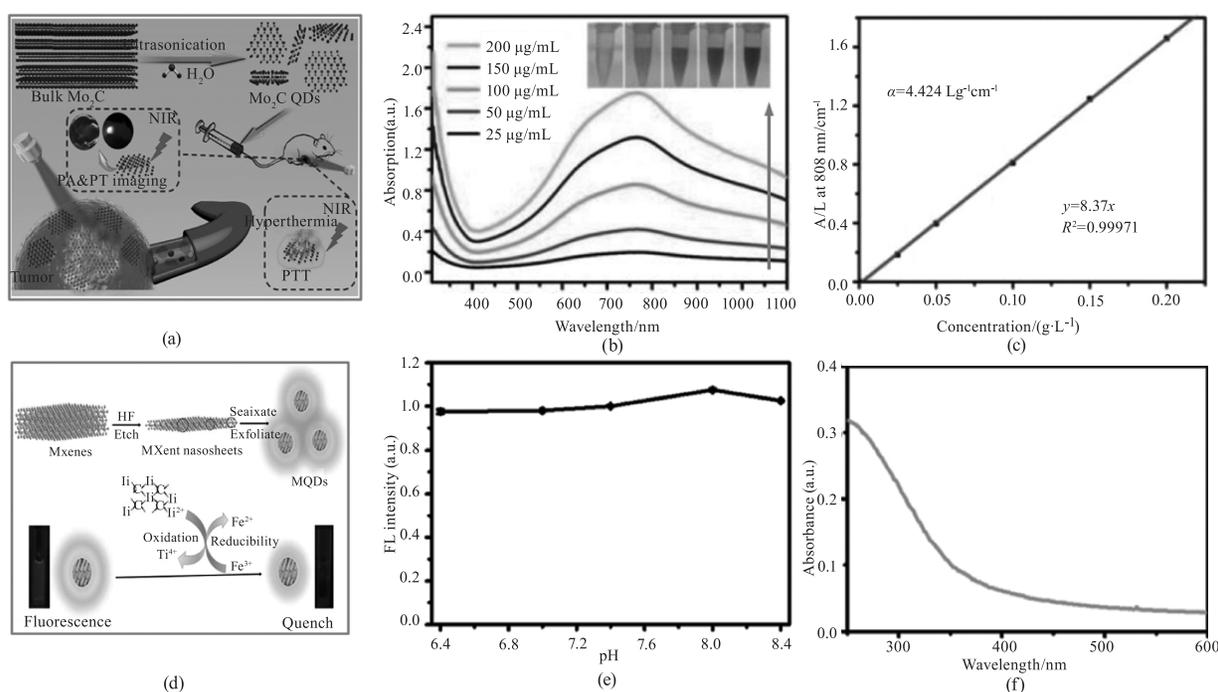


图3 碳化物量子点制备及表征

Fig. 3 Carbide QDs preparation and characterization

液相超声法作为制备量子点的常用方法, 不仅适用于硫化物量子点的制备, 还适用于金属及其他金属化合物量子点的制备, 如 V 主族金属单质、II-VI 族、IV-VI 族, 及碳化物等。相比于其他方法, 液相超声法通过简单的操作, 能够在非常短的时间内制备出高质量的量子点, 且成本低, 对环境友好, 因此在量子点制备领域得到了广泛的应用。表 1 列举了近年来超声法制备金属及其他金属化合物量子点的部分研究成果^[20-36], 发现各种工艺参数会影响量子点的尺寸和单分散性, 例如反应时间、温度、分散剂等。其中, 超声处理和试剂选择是常用于控制量子点尺寸的方法, 不同的溶剂会影响量子点的大小、形

状、纯度和稳定性。选择合适的溶剂可以改变材料表面的化学性质, 如表面能、极性等, 从而降低分子间的相互作用力, 使材料更容易剥离。因此, 超声波的机械能和溶剂的选择都是影响材料剥离效率的主要因素。所以, 可以选取具有不同表面能的溶剂, 如乙醇、异丙醇 (IPA) 和 N-甲基吡咯烷酮 (NMP) 等对材料进行液相超声剥离。此外, 量子点的光学、电学、磁学等性质与尺寸有关, 因此尺寸调控对于量子点的应用至关重要。因此, 通过控制量子点的尺寸和分布, 可以实现对其性能和应用的精细调控, 进一步发挥其在科学研究和技术应用中的重要作用。

表 1 超声法制备金属及其他金属化合物量子点

Tab. 1 Preparation of metals and metal compounds QDs by ultrasonic method

| Materials | Dispersants | Ultrasonic Conditions | Centrifugal Speed | Size/ nm | Absorption Wavelength/nm | Year | Ref. |
|------------------------------------|-----------------|--------------------------------|---------------------------------|-------------|-----------------------------|------|------|
| Sb QDs | NMP | 450 W/14 h | 12000 r/10 min | 2.3 | 250 ~ 650 | 2020 | [20] |
| Bi QDs | NMP | 400 W/48 h/5 °C | / | 4.9 | 200 ~ 600 | 2017 | [21] |
| | NMP | 48 h + 12 h (Probe sonication) | 7000 r + 18000 r/30 min | 3 | / | 2020 | [22] |
| | NMP | 400 W/48 h/5 °C | 18000 r/25 min | 3.8 | 270 ~ 2000 | 2020 | [30] |
| ZnTe QDs | Ethanol + Water | 20 kHz/24 h | / | 40 | / | 2017 | [24] |
| MoSe ₂ QDs | PVP + DI | 100 W/10 min, 500 W/9 h | 8000 r/20 min | 3 | 225 ~ 900 | 2017 | [31] |
| | NMP | / | / | 2.7 | / | 2015 | [32] |
| WSe ₂ QDs | PEG | 12 h | 10000 r/10 min | 3.6 | 225 ~ 600 | 2018 | [23] |
| PbO QDs | NMP | 400 W/48 h/5 °C | 8000 r/30 min 18000 r/30 min | 3.2 | 300 ~ 900 | 2018 | [25] |
| SnSe QDs | NMP | 100 W/8 h/20 °C | 7000 r/30 min | 6 | / | 2022 | [33] |
| SnTe QDs | IPA | 400 W/24 h/23 °C | 2000 r/5 min | 74 | 250 ~ 2500 | 2021 | [27] |
| | | 400 W/24 h | 2000 r/5 min | 74 | 400 ~ 1200 | 2021 | [26] |
| Mo ₂ C QDs | DI | 400 W/20 h | 5000 r/15 min | 6 | 300 ~ 1100 | 2018 | [28] |
| Ti ₃ C ₂ QDs | DMSO | 10 h | 3500 r/1 h | 1.75 | 280 ~ 600 | 2019 | [29] |
| MnO ₂ QDs | DI | 10 h | 10000 r/1 h | 1.6 | 240 ~ 560 | 2020 | [34] |
| | | 10 h | 10000 r/1 h | 2.7 | 250 ~ 400 | 2021 | [35] |
| VO _x QDs | DMSO | 3 h | 12000 r/10 min | 3.32 | 290 ~ 500 | 2018 | [36] |

3 超声法制备的量子点的应用

20 世纪 50 年代激光的概念被提出,之后成功设计并制造出了第一台实用的激光器,其作为一种重要的光源技术,在科学研究、医学诊断、通信和材料加工等众多领域都扮演着关键角色。随着科技的发展,量子点的引入可以改变激光器的光特性,如谱宽、波长可调性和增益等^[37-40]。超声法制备的量子点在激光研究领域引起了极大的兴趣,通过选择合适的材料和制备工艺,可以制备出具有不同能带结构和粒径大小的量子点,从而调节其吸收和发射光谱。此外,量子点还可以被用作激光器的增益介质,通过激发量子点产生激发态和载流子,增强激光的放大效果。量子点激光器具有较宽的谱宽、高速度和狭窄的线宽等优良特性,因此在光通信、光电子学、光谱学、高速数据传输等领域有广泛的应用前景。Ahmed 等人^[27]通过液相超声剥离 SnTe 粉末制备出平均尺寸为 74 nm 的 SnTe QDs,探索了 SnTe QDs 的非线性可饱和吸收特性,随后将其用作掺铒光纤激光器。图 4(a)是设计的光纤激光器系统的

实验原理图,图 4(b)和(c)分别是输出功率与单脉冲能量函数图和重复频率与脉冲持续时间随泵浦功率的变化图,可以观察到,当泵浦功率从 66.16 mW 调节到 354.36 mW 时,输出功率和单脉冲能量分别从 3.73 μ W 到 126.02 μ W(黑点/线)和 0.237 到 2.18 nJ(蓝点/线)增加。对于类似范围的泵浦功率交替,脉冲重复频率从 15.72 kHz 增加到 57.84 kHz,脉冲持续时间的半峰全宽(FWHM)从 20.57 μ s 减少到 1.81 μ s。从图 4(d)所示的最大泵浦功率的单脉冲曲线可以验证,在最大泵浦功率为 354.36 mW 时,获得的脉冲宽度为 1.81 μ s,这是相对于不同调 Q 脉冲激光系统获得的最窄的脉冲宽度之一,为 SnTe QDs 在超快光子器件、非线性光子学和通信技术方面的发展提供新的可能性。为了寻找基于二维材料的超快光纤激光器更好的性能和应用,Qiao 等人^[26]设计出一种测量 SnTe QDs 非线性饱和吸收的平衡双光子检测系统,如图 4(e)所示。图 4(f)是归一化透过率随不同光强的变化曲线。因近红外脉冲激光器具有纳秒和亚纳秒脉冲持续时间的特点,在电信、传感、计时系统和监测技术方面得到广泛研

究, Dong 等人^[22]通过超声剥离合成 Bi QDs, 并用于近红外区域的无源 Q 开关操作, 图 4(g) 是基于 Bi QDs 的 Q 型激光腔示意图, 为了进一步说明 Bi QDs SA 的可饱和和吸收特性, 对其进行测试, 图 4(h) 是脉

冲宽度和脉冲重复频率的函数关系, 可看到脉冲持续时间减少, 而重复频率随着入射泵浦功率的增加而增加。图 4(i) 是单脉冲能量和峰值功率与泵浦功率的关系图。

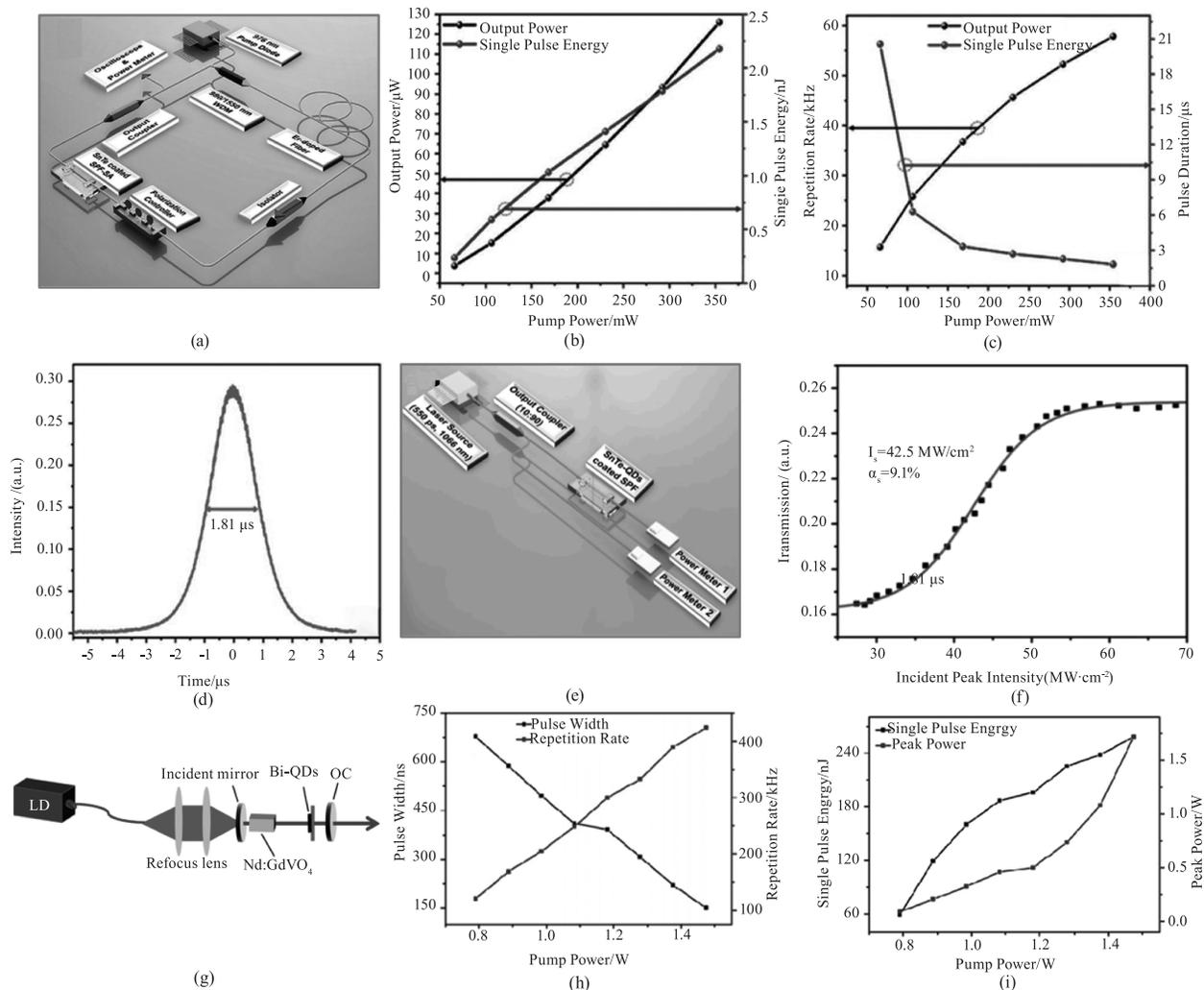


图 4 金属及金属化合物量子点的激光应用

Fig. 4 The laser applications of metal and metal compound QDs

4 结论与展望

本文综述了液相超声法制备金属及金属化合物量子点的研究进展。量子点作为一种具有特殊光电特性的纳米材料, 因其尺寸效应和表面效应而受到广泛关注。液相超声法作为一种制备量子点的重要技术之一, 具有高效、环保、易于控制和可扩展性等优点。通过调节超声波的频率、功率和反应条件等参数, 可以实现对制备产物的粒径进行精确控制。液相超声法制备的金属及金属化合物量子点具有优异的光电特性, 且研究人员已取得了许多重要进展。通过优化超声参数, 如频率和功率, 可以调控反应体

系的温度, 从而实现对产物粒径的控制。此外, 超声波的振动还可以促进溶剂的对流和质量传递, 加快反应速率, 提高量子点的合成效率。这些优点使得液相超声法成为一种重要的量子点制备技术。在当前的研究中, 超声法制备的量子点已经在激光器技术中展现出了优异的性能。然而, 超声法制备的量子点仍面临一些挑战。首先, 量子点的制备工艺仍需进一步优化, 以提高制备的效率和一致性。其次, 量子点的量子效率和稳定性仍需改进。此外, 量子点的尺寸分布和形貌控制也是关键问题, 需要寻找更加精确和可控的制备方法。总之, 液相超声法制

备金属及金属化合物量子点是一项具有重要意义的研究领域,其在光电器件、生物成像和光催化等方面的应用前景广阔。随着技术的不断进步和研究的深入,相信液相超声法将为量子点研究和应用带来更多的突破和创新。通过进一步优化超声波的参数和结合其他先进的制备技术,我们可以实现更精确、高效和可控的量子点制备,为纳米材料领域的发展做出更大的贡献。

参考文献:

- [1] Hu Long, Zhao Qian, Huang Shujuan, et al. Flexible and efficient perovskite quantum dot solar cells via hybrid interfacial architecture [J]. *Nature Communications*, 2021, 12(1): 466–466.
- [2] Li Yang, Hou Xiaoqi, Dai Xingliang, et al. Stoichiometry-controlled InP-based quantum dots: synthesis, photoluminescence, and electroluminescence [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2019, 141(16): 6448–6452.
- [3] Chakraborty Chitrleema, Kinnischtzke Laura, Goodfellow Kenneth M, et al. Voltage-controlled quantum light from an atomically thin semiconductor [J]. *Nature Nanotechnology*, 2015, 10(6): 507–511.
- [4] Zheng Xinting, Ananthanarayanan Arundithi, Luo Kathy Qian, et al. Glowing graphene quantum dots and carbon dots: properties, syntheses, and biological applications [J]. *Small*, 2015, 11(14): 1620–1636.
- [5] Kofi Oti Boakye-Yiadom, Samuel Kesse, Yaw Opoku-Damoah, et al. Carbon dots: applications in bioimaging and theranostics [J]. *International Journal of Pharmaceutics*, 2019, 564: 308–317.
- [6] Pooja Devi, Shefali Saini, Ki-Hyun Kim, et al. The advanced role of carbon quantum dots in nanomedical applications [J]. *Biosensors and Bioelectronics*, 2019, 141: 111158.
- [7] Xu Zhenglong, Lin Shenhuang, Onofrio N, et al. Exceptional catalytic effects of black phosphorus quantum dots in shuttling-free lithium sulfur batteries [J]. *Nature Communications*, 2018, 9(1): 4164.
- [8] Chu Ke, Li Xingchuan, Li Qingqing, et al. Synergistic enhancement of electrocatalytic nitrogen reduction over boron nitride quantum dots decorated Nb₂CT_x-MXene [J]. *Small*, 2021, 17(40): e2102363.
- [9] Xiongjian Huang, Qianyi Guo, Dandan Yang, et al. Reversible 3D laser printing of perovskite quantum dots inside a transparent medium [J]. *Nature Photonics*, 2020, 14(2): 82–88.
- [10] Cao Mengyan, Zhao Xiujian, Gong Xiao, et al. Ionic Liquid-assisted fast synthesis of carbon dots with strong fluorescence and their tunable multicolor emission [J]. *Small*, 2022, 18(11): e2106683.
- [11] Yuan Fanglong, Wang Zhibin, Li Xiaohong, et al. Bright multicolor bandgap fluorescent carbon quantum dots for electroluminescent light-emitting diodes [J]. *Advanced Materials (Deerfield Beach, Fla.)*, 2017, 29(3): 1604436.
- [12] Yanhua Xu, Zhiteng Wang, Zhinan Guo, et al. Solvothermal synthesis and ultrafast photonics of black phosphorus quantum dots [J]. *Advanced Optical Materials*, 2016, 4(8): 1223–1229.
- [13] Dai Xingliang, Deng Yunzhou, Peng Xiaogang, et al. Quantum-dot light-emitting diodes for large-area displays: towards the dawn of commercialization [J]. *Advanced materials*, 2017, 29(14): 1607022.
- [14] Price Christopher C, Frey Nathan C, Jariwala Deep, et al. Engineering zero-dimensional quantum confinement in transition-metal dichalcogenide heterostructures [J]. *ACS nano*, 2019, 13(7): 8303–8311.
- [15] Han Shikui, Yang Xuyong, Zhu Yihan, et al. Synthesis of WO_n-WX₂ (n = 2, 7, 2, 9; X = S, Se) heterostructures for highly efficient green quantum dot light-emitting diodes [J]. *Angewandte Chemie*, 2017, 56(35): 10486–10490.
- [16] Li Feng, Wang Huide, Huang Ruijia, et al. Recent advances in SnSe nanostructures beyond thermoelectricity [J]. *Advanced Functional Materials*, 2022, 32(26).
- [17] Quan Xu, Wenjing Yang, Yangyang Wen, et al. Hydrochromic full-color MXene quantum dots through hydrogen bonding toward ultrahigh-efficiency white light-emitting diodes [J]. *Applied Materials Today*, 2019, 16: 90–101.
- [18] Jiguo Geng, Chuantao Ma, Dong Zhang, et al. Facile and fast synthesis of SnO₂ quantum dots for high performance solid-state asymmetric supercapacitor [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2020, 825: 153850–153850.
- [19] Sohal Neeraj, Maity Banibrata, Basu Soumen, et al. Transformation of bulk MnO₂ to fluorescent quantum dots for selective and sensitive detection of ferric ions and ascorbic acid by turn-off-on strategy [J]. *Journal of Photochemistry & Photobiology, A: Chemistry*, 2023, 434.
- [20] Liu Yingnan, Xiao Yaqing, Yu Min, et al. Antimonene quantum dots as an emerging fluorescent nanoprobe for the pH-mediated dual-channel detection of tetracyclines [J]. *Small*, 2020, 16(42): e2003429.
- [21] Xing Chenyang, Huang Weichun, Xie Zhongjian, et al. Ultrasmall bismuth quantum dots: facile liquid-phase exfoliation, characterization, and application in high-performance UV-Vis photodetector [J]. *ACS Photonics*, 2017, 5(2): 621–629.
- [22] Dong Li, Huang Weichun, Chu Hongwei, et al. Passively

- Q-switched near-infrared lasers with bismuthene quantum dots as the saturable absorber[J]. *Optics & Laser Technology*, 2020, 128.
- [23] Pengpeng Ren, Wenfei Zhang, Yiqun Ni, et al. Realization of lasing emission from one step fabricated WSe₂ quantum dots[J]. *Nanomaterials*, 2018, 8(7):538.
- [24] Ilanchezhian P, Mohan Kumar G, Xiao F, et al. Ultrasonic-assisted synthesis of ZnTe nanostructures and their structural, electrochemical and photoelectrical properties [J]. *Ultrason Sonochem*, 2017, 39:414 – 419.
- [25] Huang Weichun, Jiang Xiantao, Wang Yunzheng, et al. Two-dimensional beta-lead oxide quantum dots [J]. *Nanoscale*, 2018, 10(44):20540 – 20547.
- [26] Qiao Junpeng, Ahmed Safayet, Kwong Cheng Ping, et al. Tin telluride quantum dots as a new saturable absorber for a mode-locked Yb⁺ doped fiber laser [J]. *Optics and Laser Technology*, 2021, 142.
- [27] Ahmed S, Qiao J, Cheng P K, et al. Tin telluride quantum dots as a novel saturable absorber for Q-switching and mode locking in fiber lasers [J]. *Advanced Optical Materials*, 2020, 9(6).
- [28] Dai Wenhao, Dong Haifeng, Zhang Xueji. A semimetal-like molybdenum carbide quantum dots photoacoustic imaging and photothermal agent with high photothermal conversion efficiency [J]. *Materials*, 2018, 11(9).
- [29] Zhang Qiuxia, Sun Yan, Liu Meiling, et al. Selective detection of Fe³⁺ ions based on fluorescence MXene quantum dots via a mechanism integrating electron transfer and inner filter effect [J]. *Nanoscale*, 2020, 12(3):1826 – 1832.
- [30] Pan Han, Huang Weichun, Chu Hongwei, et al. Bismuthene quantum dots based optical modulator for MIR lasers at 2 μm [J]. *Optical Materials*, 2020, 102.
- [31] Zhang Shan, Li Jing, Wang Erkang. Ultrafine transition metal dichalcogenide nanodots prepared by polyvinylpyrrolidone-assisted liquid phase exfoliation [J]. *J Mater Chem B*, 2017, 5(14):2609 – 2615.
- [32] Zhang Xiao, Lai Zhuangchai, Liu Zhengdong, et al. A facile and universal top-down method for preparation of monodisperse transition-metal dichalcogenide nanodots [J]. *Angew Chem Int Ed Engl*, 2015, 54(18):5425 – 5428.
- [33] Pataniya P M, Soni B M, Solanki G K, et al. Photodetector based on liquid phase exfoliated SnSe quantum dots [J]. *Optical Materials*, 2022, 125.
- [34] Ma Zhangyan, Sun Yan, Xie Jingwen, et al. Facile preparation of MnO₂ quantum dots with enhanced fluorescence via microenvironment engineering with the assistance of some reductive biomolecules [J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2020, 12(13):15919 – 15927.
- [35] Ma Zhangyan, Xu Yifan, Li Peipei, et al. Self-catalyzed surface reaction-induced fluorescence resonance energy transfer on cysteine-stabilized MnO₂ quantum dots for selective detection of dopamine [J]. *Anal Chem*, 2021, 93(7):3586 – 3593.
- [36] Huang Lei, Niu Yusheng, Xu Gengfang, et al. Generation of vanadium oxide quantum dots with distinct fluorescence and antibacterial activity via a room-temperature agitation strategy [J]. *Chemnanomat*, 2018, 4(10):1048 – 1053.
- [37] Peng H J, Li Zhenying, Tsay S Y, et al. Wavelength tunable Q-switched Er-doped fiber laser based on ZrSe₂ [J]. *Optics and Laser Technology*, 2022, 147.
- [38] Cheng Yuting, Su Chenyou, Lin H Y, et al. Excess random laser action in memories for hybrid optical/electric logic [J]. *Acs Applied Electronic Materials*, 2020, 2(4):954 – 961.
- [39] Zheng Jiajia, Dong Yanhua, Pan Xiangping, et al. Ultra-wideband and flat-gain optical properties of the PbS quantum dots-doped silica fiber [J]. *Optics Express*, 2019, 27(26):37900 – 37909.
- [40] Huber Daniel, Reindl Marcus, Huo Yongheng, et al. Highly indistinguishable and strongly entangled photons from symmetric GaAs quantum dots [J]. *Nature Communications*, 2017, 8(1):1550.