

利用 N 型半导体纳米材料抑制单量子点的荧光闪烁特性

王早 张国峰 李斌 陈瑞云 秦成兵 肖连团 贾锁堂

Suppression of the blinking of single QDs by using an N-type semiconductor nanomaterial

Wang Zao Zhang Guo-Feng Li Bin Chen Rui-Yun Qin Cheng-Bing Xiao Lian-Tuan Jia Suo-Tang

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 64, 247803 (2015) DOI: 10.7498/aps.64.247803

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.247803>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2015/V64/I24>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

Rashba 自旋-轨道相互作用影响下量子盘中强耦合磁极化子性质的研究

Study of the properties of strong-coupling magnetopolaron in quantum disks induced by the Rashba spin-orbit interaction

物理学报.2014, 63(17): 177803 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.177803>

等离子体增强 InAs 单量子点荧光辐射的研究

Photoluminescence from plasmon-enhanced single InAs quantum dots

物理学报.2014, 63(2): 027801 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.027801>

计及激子-双激子相干下半导体单量子点中的空间光孤子对

Spatial optical soliton pairs in a quantum dot with exciton-biexciton coherence

物理学报.2013, 62(14): 147801 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.62.147801>

电场调谐 InAs 量子点荷电激子光学跃迁

Optical transition of the charged excitons in InAs single quantum dots

物理学报.2013, 62(4): 047801 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.62.047801>

CdTe/CdS 核壳结构量子点超快载流子动力学

Ultrafast carrier dynamics in CdTe/CdS Core/Shell quantum dots

物理学报.2012, 61(19): 197801 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.61.197801>

利用N型半导体纳米材料抑制单量子点的 荧光闪烁特性*

王早 张国峰 李斌 陈瑞云 秦成兵 肖连团[†] 贾锁堂

(山西大学激光光谱研究所, 量子光学与光量子器件国家重点实验室, 太原 030006)

(2015年7月25日收到; 2015年9月8日收到修改稿)

利用N型半导体纳米材料氧化铟锡(ITO)作为单CdSe/ZnS量子点的基质来抑制单量子点的荧光闪烁特性. 实验采用激光扫描共聚焦显微成像系统测量了单量子点荧光的亮、暗态持续时间的概率密度分布的指数截止的幂律特性, 并与直接吸附在SiO₂玻片上的单CdSe/ZnS量子点的荧光特性进行比较. 研究发现处于ITO中的单量子点比SiO₂玻片上的单量子点荧光亮态持续时间提高两个数量级, 掺杂于ITO中的单量子点的荧光寿命约减小为SiO₂玻片上的单量子点的荧光寿命的41%, 并且寿命分布宽度变小50%.

关键词: 单量子点, 半导体纳米材料, 荧光闪烁, 荧光寿命

PACS: 78.67.Hc, 73.40.-c, 78.56.Cd

DOI: 10.7498/aps.64.247803

1 引言

量子点具有宽范围的吸收光谱、窄的发射光谱和较高的荧光量子产率^[1], 已经被广泛地应用于发光二极管^[2]、太阳能电池^[3,4]和高分辨荧光成像等^[5-7]方面. 通常单量子点表现出较强的亮暗交替的荧光闪烁行为^[8,9], 这一特性为量子点的实际应用带来了困扰. 例如基于量子点的单光子源用于量子保密通信时, 量子点的荧光闪烁会降低传输的码率^[10]; 在用于生物体生命活动过程的跟踪测量时, 量子点的荧光闪烁使得难以实时获得研究对象的动力学演化过程^[6].

近年来, 许多研究小组正在努力探寻各种有效手段来调控量子点的荧光辐射特性, 主要采取的技术手段是通过改变量子点的界面环境来实现量子点与周围环境的电荷转移以达到对量子点荧光辐射特性的调控. 例如在量子点外层覆盖更高带隙的半导体层或聚合物来改善量子点的量子产率、光

漂白等光学特性^[11,12]; 将量子点吸附在不同材料的界面以调控量子点的荧光辐射特性^[13,14]; 对量子点吸附的基片掺杂不同浓度的金属元素来改变量子点的荧光闪烁行为和俘获态的恢复率等^[15,16]. 2015年, 周小东等^[16]研究表明, 镶嵌在SiO₂玻片中的Au纳米颗粒对吸附在玻片表面的CdTe量子点的发光具有增强效应和猝灭效应. 通过在含有量子点的溶液中注入BME缓冲液来作为量子点外层空穴的电子供体, 从而有效地调控量子点的荧光闪烁特性^[17]. 2011年, Schafer等^[18]通过原子力显微技术注射电子来调制量子点的荧光特性, 但其不利于量子点的广泛应用. Chiba^[19]和LeBlanc等^[20]利用外电场控制量子点与周围环境的电荷转移来达到对量子点荧光辐射特性的调控, 但是该方法缺乏长时间的稳定性. 2015年, 李颖等^[21]采用电化学操控方式, 通过给量子点周围添加氧化还原物质同时施加电场来控制量子点与周围基质之间的电子转移途径, 从而达到控制量子点荧光闪烁的目

* 国家重点基础研究发展计划(批准号: 2012CB921603)、国家自然科学基金(批准号: 11374196, 11174187, 10934004, 11204166, 11404200)、教育部长江学者和创新团队发展计划(批准号: IRT13076)、教育部博士点基金(批准号: 20121401120016)和山西省留学回国人员科技活动择优项目资助的课题.

[†] 通信作者. E-mail: xlt@sxu.edu.cn

的. 特别地, P型半导体材料已经被用于调控量子点的荧光特性, 由于P型半导体材料具有较强的吸电子能力, 从而用来调控量子点荧光辐射的暗态持续时间^[22]和增强量子点的存活时间等^[23]. 本文将单壳层的CdSe/ZnS量子点掺杂于N型半导体纳米粒子氧化铟锡(indium tin oxide, ITO)中, 研究N型半导体纳米材料界面对于单量子点的荧光闪烁特性的影响.

2 实验部分

2.1 样品准备

取100 μL 的CdSe/ZnS量子点原液(Qdot@800 ITKTM, Life Technologies), 分别加入300 μL 甲醇和100 μL 异丙醇溶剂混合均匀后, 以3000 r/min的转速离心3 min后去除上清液, 并向其中加入适量的甲苯溶剂, 配制成浓度约 10^{-9} mol/L的量子点溶液. 取200 μL 的30 wt.%的ITO悬浮液(Sigma-Aldrich)于试剂瓶中, 室温下自然挥发其中的异丙醇溶剂, 待异丙醇完全挥发之后在其中加入甲苯溶剂和约 10^{-7} mol/L的量子点溶液, 最终配制成含有约15 wt.% ITO纳米粒子和约 10^{-9} mol/L的量子点的悬浮液, 充分振荡摇匀, 以3000 r/min的转速旋涂在洗净的 SiO_2 玻片上. 将该样品放置于45 $^\circ\text{C}$ 的真空烘干箱中约3 h, 待有机溶剂充分挥发后进行实验测量. 同时将约 10^{-9} mol/L的100 μL 的量子点溶液以2000 r/min的转速旋涂在洗净的 SiO_2 玻片上作为对照实验.

2.2 实验装置

实验采用激光扫描共聚焦显微系统测量单量子点的荧光强度和荧光寿命. 以皮秒脉冲二极管激光器(PDL808 PicoQuant)作为激发光源, 中心波长为635 nm, 输出脉冲宽度为50 ps, 重复频率为40 MHz, 激发光通过 $\lambda/2$ 和 $\lambda/4$ 波片之后成为圆偏振光后, 经5倍的扩束进入一个倒置荧光显微镜(Nikon TE2000), 通过二向色镜(Semrock)反射进入显微镜物镜($\times 100$ oil, $NA = 1.3$, Nikon)聚焦到三维纳米台(Tritor 200/20)上的量子点样品上. 量子点荧光由相同的物镜收集后经过二向色镜、陷波滤波器(Semrock)、长通滤波器(Semrock)及

直径为100 μm 的针孔进行空间滤波之后, 进入单光子探测器(SPCM-AQR-15)进行荧光探测. 利用LABVIEW程序来控制三维纳米位移平台的三维扫描并分析处理量子点的荧光信号. 我们利用时间幅度转换仪(TAC, ORTEC)和多道分析仪(MCA, ORTEC)来测量单量子点的荧光辐射的衰减曲线, 并对其进行指数拟合来获得量子点的荧光寿命.

3 实验结果与讨论

3.1 单量子点的荧光辐射特征

实验分别测量了约120个 SiO_2 玻片上的单量子点和掺杂在半导体ITO中的单量子点的荧光强度轨迹. 图1(a)和图1(b)分别为 SiO_2 玻片表面和掺杂于ITO中的单量子点的典型的荧光强度轨迹及其相应的强度分布, 荧光强度轨迹的采样积分时间为0.1 s. 从图中发现 SiO_2 玻片上的单量子点在高的荧光计数值(亮态)和低的荧光计数值(暗态)之间具有非常强烈的荧光波动, 这种强烈的荧光波动即为量子点的荧光闪烁, 强度分布柱状图显示量子点的荧光辐射主要处于暗态. 而掺杂于ITO中的单量子点的荧光闪烁显著减小并且其暗态的持续时间也明显较小, 强度分布柱状图显示量子点的荧光主要处于亮态, 处于ITO环境中的单量子点的荧光闪烁被显著抑制. 为了比较单量子点在不同界面环境的荧光闪烁, 我们统计了所有测量的单量子点的荧光闪烁率, 即在约500 s的荧光强度轨迹上, 计算平均每秒时间内荧光闪烁出现的次数, 统计结果如图1(c)所示. SiO_2 玻片表面上的单量子点的荧光闪烁率柱状图的极大值对应的位置为0.45, ITO中的单量子点的荧光闪烁率柱状图的极大值对应的位置为1.2, 表明ITO的界面环境能够减小单量子点的荧光闪烁率.

3.2 单量子点荧光闪烁的幂律分布

为了进一步研究单量子点在不同界面环境下的荧光闪烁特性, 我们计算了单量子点的亮态(on态)和暗态(off态)的概率密度.

这里用于区分荧光强度的on态和off态的阈值荧光强度 I_{th} 定义为

$$I_{\text{th}} = I_{\text{av}} + 3\sigma, \quad (1)$$

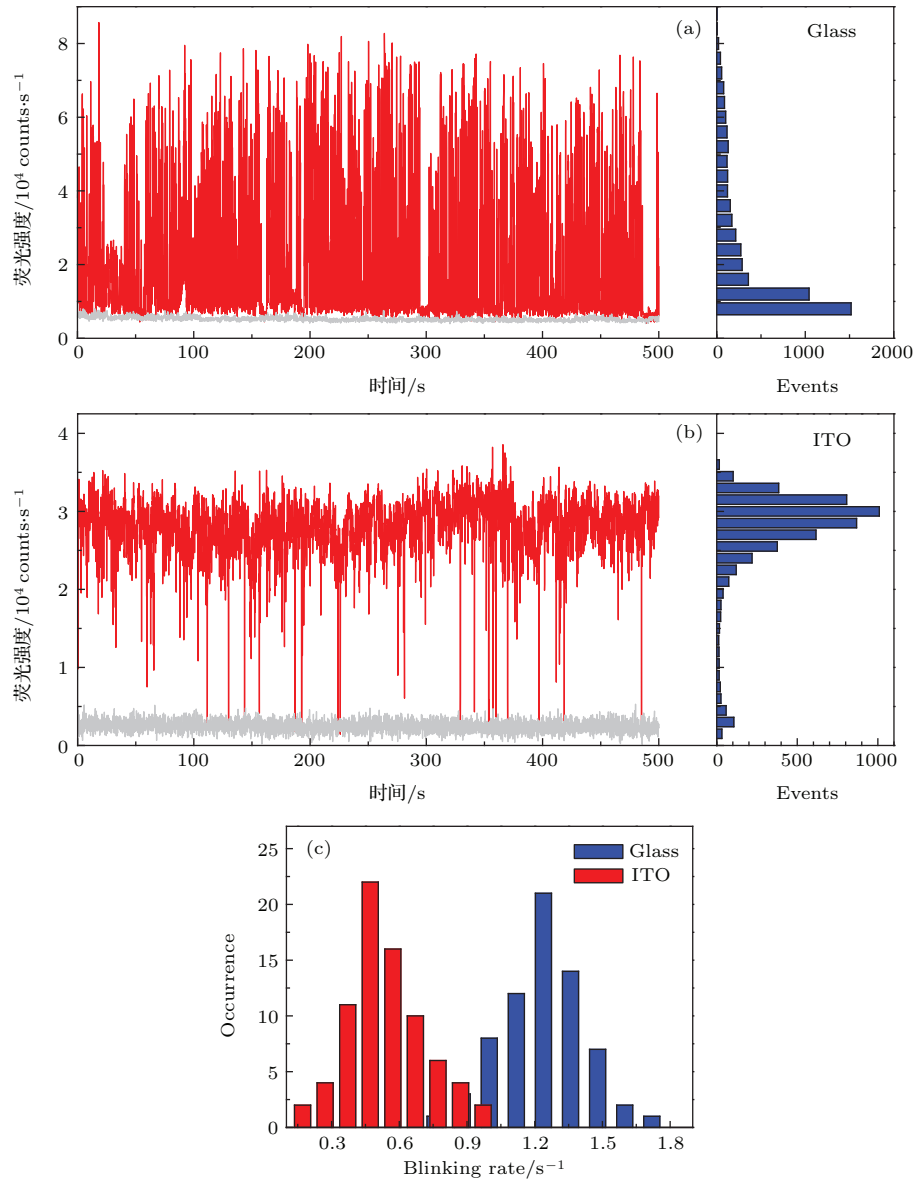


图1 (网刊彩色) SiO₂ 玻片表面和掺杂于 ITO 中的 CdSe/ZnS 单量子点的典型的荧光强度轨迹 (红色线为量子点荧光强度, 银灰色线为背景) 和荧光强度分布及荧光闪烁率的统计分布 (a) CdSe/ZnS 单量子点在 SiO₂ 玻片表面上的荧光强度轨迹 (左) 与荧光强度分布 (右); (b) 掺杂于 ITO 中的 CdSe/ZnS 单量子点的荧光强度轨迹 (左) 与荧光强度分布 (右); (c) SiO₂ 玻片表面和掺杂于 ITO 中的 CdSe/ZnS 单量子点的荧光闪烁率的统计分布

Fig. 1. (color online) Typical fluorescence intensity trajectories (red line represents fluorescence intensity and silver-gray line represents background) and its histograms, and histograms of blinking rate for single QDs on SiO₂ cover glass and in ITO, respectively: (a) Typical fluorescence intensity trajectories (left) and histogram of the fluorescence intensity (right) for single QDs on SiO₂ cover glass; (b) typical fluorescence intensity trajectories (left) and histogram of the fluorescence intensity (right) for single QDs in ITO; (c) histograms of blinking rate for single QDs on SiO₂ cover glass and in ITO.

其中, I_{av} 为背景的平均荧光强度, σ 是背景强度起伏的标准偏差. 大于阈值荧光强度的记为 on 态, 小于阈值的则为 off 态. 单量子点的亮、暗态的持续时间概率密度则为^[24]

$$P_i(t) = \frac{N_i(t)}{N_{i,total}} \times \frac{1}{\Delta t_{i,av}} \quad (i = \text{on or off}), \quad (2)$$

其中 $N_i(t)$ 为持续时间为 t 的 on 态或 off 态出现的

次数, $N_{i,total}$ 为总的 on 态或 off 态出现次数, $\Delta t_{i,av}$ 为平均的时间间隔. 典型的单量子点在 SiO₂ 玻片表面和掺杂于 ITO 中的 on 态和 off 态的归一化概率密度 $P_{on}(t)$ 和 $P_{off}(t)$, 如图 2 所示. 单量子点的 $P_{on}(t)$ 和 $P_{off}(t)$ 在短时间尺度上服从幂律分布, 而在长时间尺度上偏离了幂律分布并服从指数分布, 所以称为指数截止的幂律分布^[25]. $P_{on}(t)$ 和 $P_{off}(t)$

可以通过(3)式拟合,

$$P_i(t) = A_i t^{-\alpha_i} \exp(-\mu_i t) \quad (i = \text{on or off}), \quad (3)$$

其中 A 为常数, α 为幂律指数, μ 为饱和系数, 可用于表示概率密度偏离幂律分布的程度. 从图 2(a) 中可以看到, 单位时间内掺杂于 ITO 中的单量子点荧光 on 态的概率密度比 SiO₂ 玻片表面上的单量子

点荧光 on 态的概率密度高两个数量级. 分别对两种界面环境下的约 100 个单量子点进行指数截止的幂律拟合, 所得到的拟合参数如表 1 所列. 掺杂于 ITO 中的单量子点比 SiO₂ 玻片表面上的单量子点具有更大的 $1/\mu_{\text{on}}$ 和更小的 $1/\mu_{\text{off}}$, 表明 ITO 中的单量子点具有大的长 on 态的概率密度和小的长 off 态的概率密度.

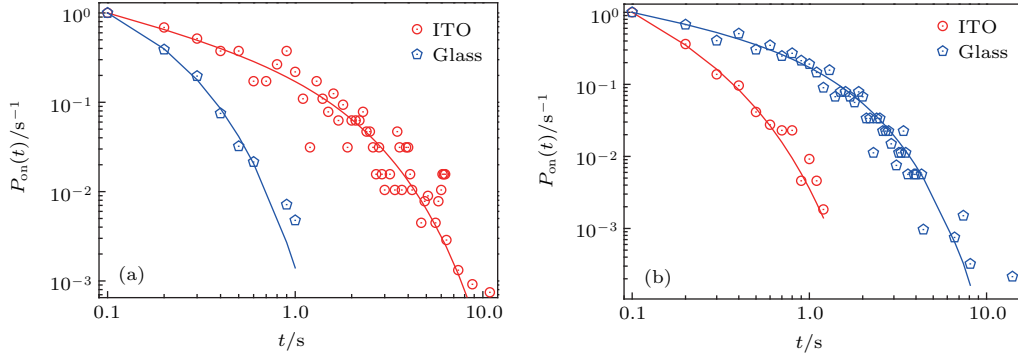


图 2 (网刊彩色) CdSe/ZnS 单量子点在玻片表面和掺杂于 ITO 中的亮态 ($P_{\text{on}}(t)$) 和暗态 ($P_{\text{off}}(t)$) 的归一化概率密度及相应的指数截止的幂律拟合 (a) 单量子点在玻片表面和掺杂于 ITO 中的亮态归一化概率密度的指数截止的幂律拟合, 拟合参数: 玻片上 $\alpha_{\text{on}} = 0.445$, $1/\mu_{\text{on}} = 0.162$; 掺杂于 ITO 中 $\alpha_{\text{on}} = 0.530$, $1/\mu_{\text{on}} = 1.640$; (b) 单量子点在玻片表面和掺杂于 ITO 中的暗态概率密度的指数截止的幂律拟合, 拟合参数: 玻片上 $\alpha_{\text{off}} = 0.432$, $1/\mu_{\text{off}} = 1.174$; 掺杂于 ITO 中 $\alpha_{\text{off}} = 0.966$, $1/\mu_{\text{off}} = 0.264$

Fig. 2. (color online) Normalized probability density of on states ($P_{\text{on}}(t)$) and off states ($P_{\text{off}}(t)$) for single QDs on glass and in ITO. The solid lines are best fits by a truncated power law Eq. (3): (a) Normalized probability density of on states for single QDs on glass and in ITO, fitting parameters: glass $\alpha_{\text{on}} = 0.445$, $1/\mu_{\text{on}} = 0.162$; ITO $\alpha_{\text{on}} = 0.530$, $1/\mu_{\text{on}} = 1.640$; (b) normalized probability density of off states ($P_{\text{off}}(t)$) for single QDs on glass and in ITO, fitting parameters: glass $\alpha_{\text{off}} = 0.432$, $1/\mu_{\text{off}} = 1.174$; ITO $\alpha_{\text{off}} = 0.966$, $1/\mu_{\text{off}} = 0.264$.

表 1 单量子点在玻片表面和掺杂于 ITO 中的亮态 ($P_{\text{on}}(t)$) 及暗态 ($P_{\text{off}}(t)$) 的概率密度的指数截止的幂律分布的拟合参数

Table 1. Fitting parameters of normalized probability density of on states ($P_{\text{on}}(t)$) and off states ($P_{\text{off}}(t)$) for all measured single QDs on glass and in ITO, respectively.

| | α_{on} | $1/\mu_{\text{on}}/\text{s}$ | α_{off} | $1/\mu_{\text{off}}/\text{s}$ |
|------------|----------------------|------------------------------|-----------------------|-------------------------------|
| QDs(Glass) | 0.430 ± 0.207 | 0.289 ± 0.171 | 0.580 ± 0.314 | 0.831 ± 0.303 |
| QDs(ITO) | 0.549 ± 0.194 | 2.320 ± 1.320 | 1.003 ± 0.632 | 0.239 ± 0.125 |

3.3 单量子点的荧光寿命特征

利用 TAC/MCA 技术测量了 SiO₂ 玻片表面和掺杂于 ITO 中的单量子点的荧光辐射衰减曲线, 并对其进行指数拟合来获得单量子点的荧光寿命. 单量子点的荧光寿命直接关联着量子点的荧光辐射特性(荧光强度及荧光闪烁)和量子点所处的界面环境的电子转移特性等. 图 3 显示了典型的单量子点荧光辐射衰减曲线, 其中红色的散点轨迹为 SiO₂ 玻片表面上的单量子点的荧光辐射衰减曲线, 绿色的散点轨迹为掺杂于 ITO 中的单量子点的荧光辐

射衰减曲线, 蓝色的轨迹曲线为系统的仪器相应函数, 其半高全宽(FWHM)约为 750 ps. 我们利用 MATLAB 程序对单量子点荧光辐射衰减曲线进行反卷积和双指数函数拟合. 这两种界面下的单量子点的荧光辐射衰减曲线可以用如下双指数函数拟合,

$$I(t) = A_1 \exp\left(-\frac{t}{\tau_1}\right) + A_2 \exp\left(-\frac{t}{\tau_2}\right), \quad (4)$$

其中 τ_1 和 τ_2 为两个寿命值, A_1 和 A_2 为对应的寿命值的振幅, 两个寿命所占的振幅权重为

$$w_i = \left(\frac{A_i}{A_1 + A_2}\right) \times 100\% \quad (i = 1, 2).$$

由公式

$$\tau = \sum_i w_i \cdot \tau_i \quad (i = 1, 2)$$

可以获得量子点的振幅加权平均寿命。

图3中SiO₂玻片表面上的单量子点的寿命拟合参数为 $\tau_1 = 29.3$ ns, $w_1 = 83.3\%$, $\tau_2 = 0.86$ ns, $w_2 = 16.7\%$, 振幅加权平均寿命为 $\tau = 24.55$ ns; 掺杂于ITO中的单量子点的寿命拟合参数为 $\tau_1 = 10.2$ ns, $w_1 = 81.9\%$, $\tau_2 = 0.12$ ns, $w_2 = 18.1\%$, 振幅加权平均寿命为 $\tau = 8.38$ ns. 其中在SiO₂玻片表面和掺杂于ITO中的单量子点荧光的相对较大的寿命值(τ_1) 29.3和10.2 ns源于单量子点的单激子辐射寿命[13,26], 掺杂于ITO中的单量子点的俄歇弛豫效应产生的非辐射弛豫过程使得其单激子辐射寿命减小[13,26]. 受激发的单量子点的双激子态会产生双光子辐射[26-28], 通过双指数函数拟合单量子点荧光衰减曲线较小的寿命值(小于1 ns)为双激子辐射的寿命. 这里, 较小的寿命值(τ_2)

0.86和0.12 ns即为量子点的双激子态所产生的双光子辐射的寿命, 结果表明ITO半导体材料同时也诱导着单量子点的双激子态的荧光寿命的减小, 这与文献[26]中的研究结果一致.

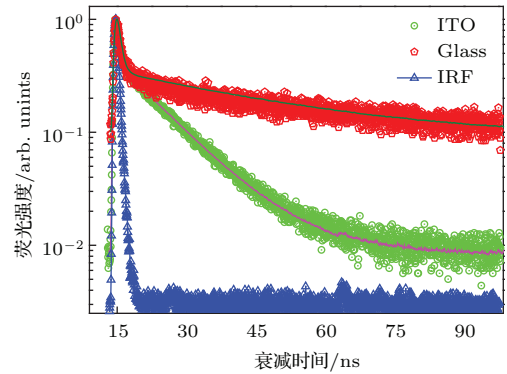


图3 (网刊彩色) 玻片表面和掺杂于ITO中的单量子点的荧光衰减曲线及双指数函数的拟合 (IRF为系统的仪器响应函数)

Fig. 3. (color online) Fluorescence decays and best bi-exponential fits of single QDs on glass and in ITO (IRF indicates instrument response function of system).

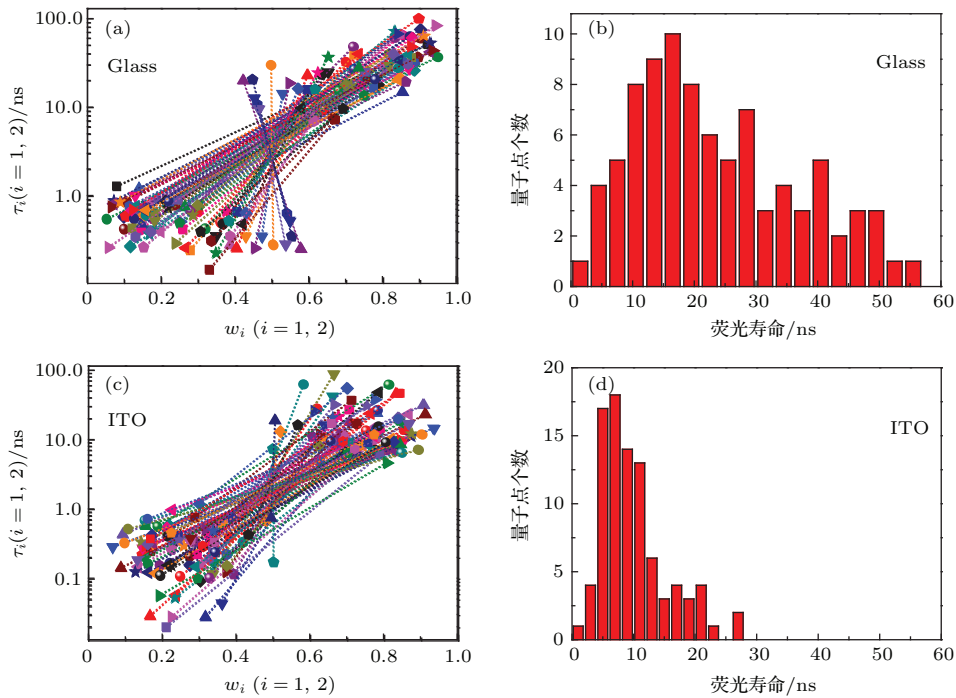


图4 (网刊彩色) 单量子点在玻片表面和掺杂于ITO中的寿命值 τ_1, τ_2 与其对应的权重分布(图中用虚线相连的两点表示同一量子点的两个寿命值)以及振幅加权寿命统计柱状图 (a) 玻片表面上的单量子点的荧光寿命 τ_1, τ_2 与其对应的权重分布; (b) 玻片表面上的单量子点的振幅加权寿命统计柱状图; (c) 掺杂于ITO中的单量子点的寿命值 τ_1, τ_2 与其对应的权重分布; (d) 掺杂于ITO中的单量子点振幅加权寿命统计柱状图

Fig. 4. (color online) Distributions of lifetime τ_1, τ_2 in contact with their weights (the values connected by dotted lines represent τ_1 and τ_2 of same QD) and histograms of the amplitude weighted average lifetimes for single QDs on glass and in ITO: (a) Distribution of lifetime τ_1, τ_2 and their weights for single QDs on glass; (b) histogram of the amplitude weighted average lifetimes for single QDs on glass; (c) distribution of lifetime τ_1, τ_2 and their weights for single QDs in ITO; (d) histogram of the amplitude weighted average lifetimes for single QDs in ITO.

图 4(a) 和图 4(c) 分别为单量子点在 SiO₂ 玻片表面和掺杂于 ITO 中的双指数函数拟合的寿命值 τ_1 , τ_2 及其相应的权重分布图. 从图 4(a) 中可以看到, 玻片表面上的单量子点的两个寿命值主要分布在 0.5 ns (权重较小) 附近和 20 ns (权重较大) 附近. 从图 4(c) 中发现 ITO 中的单量子点的两个寿命值主要分布在 0.2 ns 附近 (权重较小) 和 10 ns (权重较大) 附近. 比较这两种界面环境下单量子点的较小寿命值的分布可以发现, 在玻片表面上的单量子点的权重值分布较为分散, 说明 SiO₂ 玻片表面上的单量子点的双激子态所产生的双光子辐射的异构性较大. 掺杂于 ITO 中的单量子点的寿命值比玻片表面的单量子点的寿命偏小, 说明 ITO 半导体纳米材料同时诱导单量子点的双激子态的荧光寿命的减小^[26]. 图 4(b) 和图 4(d) 分别显示了玻片表面上和掺杂于 ITO 中的单量子点的振幅加权平均寿命分布, 可以发现处于玻片上的量子点的荧光寿命以 17 ns 为中心分布宽度 (FWHM) 为 27 ns; 而 ITO 中的单量子点的荧光寿命以 7 ns 为中心分布宽度 (FWHM) 为 14 ns. 表明掺杂于 ITO 中的单量子点的荧光寿命约减小为 SiO₂ 玻片上的单量子点的荧光寿命的 41%, 并且寿命分布宽度变小为 50%.

3.4 量子点荧光闪烁抑制的理论模型

量子点与 ITO 组成的能级结构及其二者接触后的电子转移方式如图 5 所示, 量子点与 N 型 ITO 半导体接触后电子可以从 ITO 流向量子点, 在量子点上的这些额外的电子可以改变单量子点的荧光辐射. 量子点的壳层具有许多缺陷空穴, 可以俘获处于激发态的电子, 导致量子点的荧光闪烁. ITO 的费米能级高于量子点的费米能级, 当二者接触时, ITO 上的电子会流向量子点, 使得两者的费米面保持平衡, 所以最终导致量子点带负电. 带负电的量子点有利于量子点壳层缺陷空穴的填充, 即激发了空穴穿梭效应减小了空穴存活时间, 从而抑制了量子点的荧光闪烁^[29]. 另外, 量子点被激发后价带的电子吸收光子跃迁到导带后形成激子, 由于量子点的导带高于 N 型半导体 ITO, 所以量子点导带上的电子容易转移到 ITO 上, 这有助于量子点的无辐射跃迁概率的增大, 从而使得量子点的荧光寿命减小^[30]. 这种效应体现在在我们研究的单分子/ITO 系统中^[31].

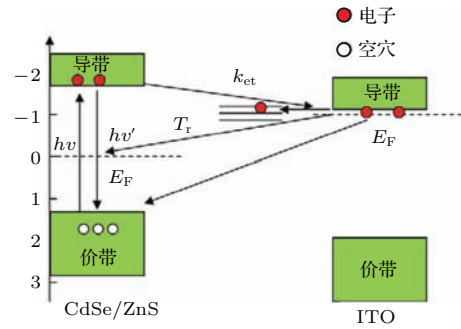


图 5 (网刊彩色) 单量子点和半导体 ITO 组成的系统的能级结构及其之间的电子转移方式的原理图 (图中 k_{et} 为从量子点到 ITO 的界面电子转移率, E_F 为费米能级, T_r 为俘获态)

Fig. 5. (color online) Schematic of relevant energy levels for possible charge transfer pathways between QDs and ITO (k_{et} , the electron transfer rate from QDs to ITO; E_F , Fermi energy; T_r , trap state).

4 结 论

我们采用 N 型半导体纳米粒子 ITO 作为单壳层的 CdSe/ZnS 量子点的界面材料, 利用 N 型半导体纳米粒子 ITO 作为理想的电子供体填补量子点表面壳层上的俘获电子的缺陷空穴, 从而抑制量子点的荧光闪烁特性. 实验研究 CdSe/ZnS 量子点在 SiO₂ 玻片表面和掺杂于 N 型半导体纳米粒子 ITO 两种情况下的荧光闪烁行为及其荧光寿命, 结果表明 ITO 可以有效地抑制单壳层量子点的荧光闪烁, 同时减小了量子点荧光寿命.

参考文献

- [1] Kloepper J A, Bradforth S E, Nadeau J L 2005 *J. Phys. Chem. B* **109** 9996
- [2] Sungwoo K, Hyuk Im S, Sang-Wook K 2013 *Nanoscale* **5** 5205
- [3] Sambur J B, Novet T, Parkinson B A 2010 *Science* **330** 63
- [4] Li W J, Zhong X H 2015 *Acta Phys. Sin.* **64** 038806 (in Chinese) [李文杰, 钟新华 2015 物理学报 **64** 038806]
- [5] Bruchez Jr M, Moronne M, Gin P, Weiss S, Paul Alivisatos A 1998 *Science* **281** 2013
- [6] Jaqaman K, Loerke D, Mettlen M, Kuwata H, Grinstein S, Schmid S L, Danuser G 2008 *Nat. Methods* **5** 695
- [7] Dertinger T, Colyer R, Iyer G, Weiss R, Enderlein J 2009 *Proc. Natl. Acad. Sci.* **106** 22287
- [8] Peterson J J, Nesbitt D J 2009 *Nano Lett.* **9** 338
- [9] Galland C, Ghosh Y, Steinbrück A, Sykora M, Hollingsworth J A, Klimov V I, Htoon H 2011 *Nature* **479** 203
- [10] Kiraz A, Atatüre M, Imamoglu A 2004 *Phys. Rev. A* **69** 032305

- [11] Aldana J, Wang Y A, Peng X G 2001 *J. Am. Chem. Soc.* **123** 8844
- [12] Guo W Z, Li J J, Wang Y A, Peng X G 2003 *J. Am. Chem. Soc.* **125** 3901
- [13] Jin S Y, Song N H, Lian T Q 2010 *ACS Nano* **4** 1545
- [14] Wu J F, Zhang G F, Chen R Y, Qin C B, Xiao L T, Jia S T 2014 *Acta Phys. Sin.* **63** 167302 (in Chinese) [吴建芳, 张国峰, 陈瑞云, 秦成兵, 肖连团, 贾锁堂 2014 物理学报 **63** 167302]
- [15] Nagao Y, Fujiwara H, Sasaki K 2014 *J. Phys. Chem. C* **118** 20571
- [16] Zhou X D, Zhang S F, Zhou S H 2015 *Acta Phys. Sin.* **64** 167301 (in Chinese) [周小东, 张少锋, 周思华 2015 物理学报 **64** 167301]
- [17] Hohng S, Ha T 2004 *J. Am. Chem. Soc.* **126** 1324
- [18] Schafer S, Wang Z, Kipp T, Mews A 2011 *Phys. Rev. Lett.* **107** 137403
- [19] Chiba T, Qi J, Fujiwara H, Sasaki K 2013 *J. Phys. Chem. C* **117** 2507
- [20] LeBlanc S J, McClanahan M R, Moyer T, Jones M, Moyer P J 2014 *Appl. Phys.* **115** 034306
- [21] Li Y, Liu R W, Ma L, Fan S N, Li H, Hu S X, Li M 2015 *Chin. Phys. B* **24** 078202
- [22] Chang Y P, Tsai P Y, Lee H L, Lin K C 2013 *Electroanalysis* **25** 1064
- [23] Wu X Y, Yeow E K L 2010 *Chem. Commun.* **46** 4390
- [24] Kuno M, Fromm D P, Hamann H F, Gallagher A, Nesbitt D J 2000 *J. Chem. Phys.* **112** 3117
- [25] Tang J, Marcus R A 2005 *Phys. Rev. Lett.* **95** 107401
- [26] Cheng H W, Yuan C T, Wang J S, Lin T N, Shen J L, Hung Y L, Tang J, Tseng F G 2014 *J. Phys. Chem. C* **118** 18126
- [27] Fisher B, Caruge J M, Zehnder D, Bawendi M G 2005 *Phys. Rev. Lett.* **94** 087403
- [28] Mangum B D, Ghosh Y, Hollingsworth J A, Htoon H 2013 *Opt. Express* **21** 7419
- [29] Inamdar S N, Ingole P P, Haram S K 2008 *Chem. Phys. Chem.* **9** 2574
- [30] Debnath T, Maity P, Banerjee T, Das A, Ghosh H N 2015 *J. Phys. Chem. C* **119** 3522
- [31] Zhang G F, Xiao L T, Chen R Y, Gao Y, Jia S T 2011 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **13** 13815

Suppression of the blinking of single QDs by using an N-type semiconductor nanomaterial*

Wang Zao Zhang Guo-Feng Li Bin Chen Rui-Yun Qin Cheng-Bing
Xiao Lian-Tuan[†] Jia Suo-Tang

(State Key Laboratory of Quantum Optics and Quantum Optics Devices, Institute of Laser Spectroscopy, Shanxi University,
Taiyuan 030006, China)

(Received 25 July 2015; revised manuscript received 8 September 2015)

Abstract

Single quantum dots (QDs) always exhibit strong blinking in fluorescence intensity when they are on some inert substrates. The blinking activity is attributed to the photoinduced charging of QDs by electron transfer (ET) to trap states in QDs and the surrounding matrix, which has been considered as an undesirable property in many applications. Here, we use N-doped indium tin oxide (ITO) semiconductor nanoparticles to suppress fluorescence blinking activity of single CdSe/ZnS core/shell QDs. The fluorescence characteristics of single QDs in ITO and on SiO₂ cover glass are measured by a laser scanning confocal fluorescence microscopy, respectively. It is found that the on- and off-state probability densities of QDs on different substrates both can be fit by a truncated power law. Blinking rates for single QDs on glass and in ITO are also calculated. By contrast, single QDs doped in ITO show that their blinking rate and fluorescence lifetime both decrease. The on-state probability density of single QDs in ITO is approximately two orders of magnitude higher than that of QDs on SiO₂ cover glass. It means that single QDs doped in ITO have a longer time to be on-state. Because the Fermi level in QDs is lower than in ITO, when they are in contact, electrons in ITO will transfer to QDs. As a result, the equilibration of their Fermi levels leads to the formation of negatively charged QDs. These electrons fill in the holes of QDs shell and enhance the on-state probability of QDs. Fluorescence decays of single QDs on glass and in ITO are measured by TAC/MCA, and they can be fit by biexponential function. The two lifetime values correspond to the single exciton lifetime and biexciton lifetime of QDs, respectively. It is worth noting that the distribution of the amplitude weighted average lifetime for single QDs in ITO is approximately 41% of that for single QDs on SiO₂ cover glass and its full width at half maximum (FWHM) is changed to 50%. For the conduction band potential of QDs is higher than that of ITO, which contributes to photoinduced interfacial electron transfer from QDs to ITO and leads to the increase of nonradiative transition. These indicate that ITO can reduce single exciton and biexciton lifetime of QDs. The study demonstrates that ITO can effectively suppress the blinking activity of QDs.

Keywords: single quantum dot, semiconductor nanomaterials, fluorescence blinking, fluorescence lifetime

PACS: 78.67.Hc, 73.40.-c, 78.56.Cd

DOI: 10.7498/aps.64.247803

* Project supported by the National Basic Program of China (Grant No. 2012CB921603), the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 11374196, 11174187, 10934004, 11204166, 11404200), the Program for Changjiang Scholars and Innovative Research Team in University of Ministry of Education of China (Grant No. IRT13076), the Doctoral Foundation of the Education Ministry of China (Grant No. 20121401120016), and the Program for the Scientific Activities of Selected Returned Overseas Professionals in Shanxi Province, China.

[†] Corresponding author. E-mail: xlt@sxu.edu.cn