

CdSeS合金结构量子点的多激子俄歇复合过程

秦朝朝 崔明焕 宋迪迪 何伟

Ultrafast multiexciton Auger recombination of CdSeS

Qin Chao-Chao Cui Ming-Huan Song Di-Di He Wei

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 68, 107801 (2019) DOI: 10.7498/aps.68.20190291

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.68.20190291>

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

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

水溶性TGA-CdTe量子点的超快弛豫动力学过程探究

Investigation of ultrafast relaxation dynamic process of water-soluble TGA-CdTe quantum dots

物理学报. 2015, 64(11): 113201 <https://doi.org/10.7498/aps.64.113201>

自旋极化度对GaAs量子阱中吸收饱和效应与载流子复合动力学的影响研究

Effects of spin polarization on absorption saturation and recombination dynamics of carriers in (001) GaAs quantum wells

物理学报. 2015, 64(15): 157201 <https://doi.org/10.7498/aps.64.157201>

多晶碲化锌薄膜载能子超快动力学实验研究

Experimental study of ultrafast carrier dynamics in polycrystalline ZnTe nanofilm

物理学报. 2015, 64(8): 087802 <https://doi.org/10.7498/aps.64.087802>

双色场控制与测量原子分子超快电子动力学过程的研究进展

Research progress of the control and measurement of the atomic and molecular ultrafast electron dynamics using two-color field

物理学报. 2016, 65(22): 223206 <https://doi.org/10.7498/aps.65.223206>

丁酮3s里德堡态的超快光解动力学研究

Ultrafast photodissociation dynamics of butanone in 3s Rydberg state

物理学报. 2017, 66(2): 023301 <https://doi.org/10.7498/aps.66.023301>

CdSeS 合金结构量子点的多激子俄歇复合过程*

秦朝朝[†] 崔明焕 宋迪迪 何伟

(河南师范大学物理与材料科学学院, 新乡 453007)

(2019年3月4日收到; 2019年3月26日收到修改稿)

多激子效应通常是指吸收单个光子产生多个激子的过程, 该效应不仅可以为研究基于量子点的太阳能电池开拓新思路, 还可以为提高太阳能电池的光电转换效率提供新方法. 但是, 超快多激子产生和复合机制尚不明确. 这里以 CdSeS 合金结构量子点为研究对象, 研究了其多激子生成和复合动力学. 稳态吸收光谱显示, 510, 468 和 430 nm 附近的稳态吸收峰, 分别对应 $1S_{3/2}(h)-1S(e)$ (或 1S), $2S_{3/2}(h)-1S(e)$ (或 2S) 和 $1P_{3/2}(h)-1P(e)$ (或 1P) 激子的吸收带. 通过飞秒时间分辨瞬态吸收光谱和纳秒时间分辨荧光光谱两种时间分辨光谱技术对 CdSeS 合金结构量子点的超快动力学进行了探究, 结果显示, 1S 激子的双激子复合时间大概是 80 ps, 这一时间比传统量子点的双激子复合时间 (小于 50 ps) 延长了近一倍, 结合最近发展的超快界面电荷分离技术, 在激子湮灭之前将其利用起来, 这一时间的延长将有很大的应用前景; 其中, 在 2S 和 1P 激子中除上述双激子复合外, 还存在一个通过声子耦合路径的空穴弛豫过程, 时间大概是 5—6 ps. 最后, 利用纳秒时间分辨荧光光谱得到该样品体系单激子复合的时间约为 200 ns.

关键词: 合金结构量子点, 多激子效应, 超快动力学

PACS: 78.67.Hc, 73.63.Kv, 78.47.jb, 78.47.jd

DOI: 10.7498/aps.68.20190291

1 引言

近年来, 以光电转换为代表的太阳能利用技术得到了突飞猛进的发展, 太阳能逐渐在能源结构中占据重要地位. 该技术的发展对缓解化石能源危机, 减少环境污染等具有重要意义. 由 Shockley 教授和他的助手 Queisser 在 1961 年给出的细致平衡效率极限 (detailed balance limit of efficiency) 可知, 单结太阳能电池的最大效率为 33%^[1,2]. 细致平衡效率极限是在吸收一个光子只能产生一个电子空穴对, 且高于带隙的能量将以热能形式耗散掉的前提假设下推导出的^[1], 因此, 打破这一效率极限的一种有效方法是使用存在多激子效应的太阳能电池^[3-7].

多激子效应通常是指吸收单个光子产生多个激子的过程^[7]. 一般来讲, 半导体中的多激子效应效率低且阈值较高^[8-10]. 相比之下, 最近在 PbX ($X = S, Se, Te$)^[11-14], CdSe^[15,16], InAs^[17,18], Si^[19,20] 量子点和碳纳米管^[21,22] 中发现的高效多激子效应具有较低阈值的光子能量. 其中, PbSe 量子点在激发能量为 $7.8 E_g$ (带隙能量, 为量子点中的 1S 激子能量) 时, 每个光子可以产生多达七个激子^[23]. 如果能够将这些发现成功应用到太阳能电池上, 量子点的高效多激子效应将是一个革命性的发现, 因为它提供了改善基于量子点太阳能电池转换效率的新方法^[24] 以及设计基于多激子效应量子点材料的新思路^[25,26].

然而, 到目前为止, 多激子效应的激子产生以及复合机制仍然晦暗不清、备受争议^[27,28]. 很明显,

* 国家自然科学基金 (批准号: U1404112, 11804084)、河南省科技攻关研究项目 (批准号: 182102210369) 和河南省教育厅重点项目 (批准号: 19A140011) 资助的课题.

[†] 通信作者. E-mail: qinch@hotmail.com

对量子点多激子效应的激子生成和复合动力学探究是不完善的.

本文以 CdSeS 合金结构量子点为研究对象. 首先, 利用双光束分光光度计得到其稳态吸收光谱, 发现 510, 468 和 430 nm 附近的稳态吸收峰, 分别对应 $1S_{3/2}(h)$ - $1S(e)$ (或 $1S$), $2S_{3/2}(h)$ - $1S(e)$ (或 $2S$) 和 $1P_{3/2}(h)$ - $1P(e)$ (或 $1P$) 激子的吸收带. 然后, 利用飞秒抽运-探测技术得到样品的飞秒时间分辨瞬态吸收光谱, 结果显示, $1S$ 激子的双激子复合时间大概是 80 ps, 这一时间比传统量子点的双激子复合时间 (小于 50 ps)^[29,30] 延长了近一倍, 结合最近发展的超快界面电荷分离技术^[31-34], 这一时间的延长将有很大应用前景. 此外, 在 $2S$ 和 $1P$ 激子中除了上述双激子复合外, 还存在一个空穴转移过程, 时间大概是 5—6 ps. 最后, 利用纳秒时间分辨荧光光谱得到该样品体系的单激子复合时间约为 200 ns.

2 实验部分

2.1 实验药品与试剂

实验药品与试剂: 氧化镉 (CdO), 单质硫 (S, 99.98%), 单质硒 (Se, 99.99%), 三正辛基膦 (TOP, 90%), 二苯基膦 (DPP), 十八烯 (ODE, 90%), 油酸 (OA, 90%), 辛烷 (n-Octane, 99%).

2.2 样品的合成

TOPSe/S 前驱体的制备: 在手套箱中配制 Se(Se:TOP = 1:1.5) 和 S(S:TOP = 1:1.5) 溶液, 并在氮气环境下搅拌直至澄清.

CdSeS 合金量子点的合成: 1 mmol CdO, 8.7 mL ODE, 1.3 mL OA 混合加入到 25 mL 的三颈瓶中, 在氮气环境下升温至 120 °C, 排气 15 min, 然后升温至 240 °C, 直至溶液澄清; 再降温至 150 °C, 将 0.5 mL DPP 溶液快速注入上述混合溶液, 保持 5 min 后, 加入 Se/S 摩尔比例为 1:8 的 TOPSe/S (0.25 mmol Se 和 2 mol S) 混合溶液, 240 °C 反应 60 min, 冷却至室温, 使用正己烷和乙醇离心纯化后分散于辛烷中.

2.3 实验设备信息

稳态吸收光谱和稳态荧光光谱分别通过双光束分光光度计 (Cary-5000, Agilent) 和光纤光谱

仪 (USB-4000, Ocean Optics) 测量. 飞秒时间分辨瞬态吸收光谱是 Helios 抽运-探测系统 (Ultrafast Systems LLC) 与飞秒激光器系统 (Coherent) 组合进行测量的. 其中 365 nm 抽运激光脉冲由光学参量放大器 (TOPAS-800-fs) 提供, 探测用的超连续白光 (390—650 nm) 是将 800 nm 光束 (从激光器产生的激光中分离出一小部分光束, 约 400 nJ/脉冲) 聚焦到氟化钙晶体上产生的. 电动光学延迟线用于改变抽运激光脉冲和探测激光脉冲之间的时间延迟 (延迟范围为 0—8 ns), 仪器响应函数 (IRF) 约为 100 fs. 纳秒时间分辨荧光光谱也是由上述 365 nm 激光激发, 并通过光栅单色仪 (Omni- λ 300, Zolix) 和示波器 (GDS-3354, GWINSTEK) 获得各个波长下的荧光衰减信息.

3 结果与讨论

3.1 稳态吸收和荧光发射光谱

图 1 显示了样品的稳态吸收 (实线) 和稳态荧光光谱 (虚线). 从图 1 可以看出, 样品的稳态吸收在 510 和 468 nm 有两个明显的峰, 这两个峰分别对应 $1S_{3/2}(h)$ - $1S(e)$ (或 $1S$) 和 $2S_{3/2}(h)$ - $1S(e)$ (或 $2S$) 激子的吸收^[35]. 另外, 通过与后面要讨论的瞬态吸收基态漂白峰比较, 可以推断 430 nm 附近也存在一个较为微弱的稳态吸收峰, 它对应 $1P_{3/2}(h)$ - $1P(e)$ (或 $1P$) 激子的吸收. 从样品的光致发光光谱可以得到荧光峰在 530 nm 附近, 并且荧光光谱

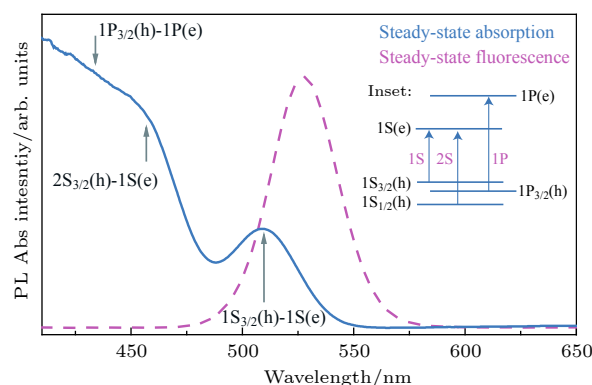


图 1 样品的稳态吸收光谱 (实线) 和稳态荧光光谱 (虚线), 其中插图部分为样品的能带跃迁示意图

Fig. 1. Steady-state absorption (solid-line) and fluorescence (dash-line) spectrum of QDs sample. Inset: energy level diagram illustrating the relevant energy of electron/hole states and allowed optical transitions (diagram not drawn to scale).

对称性良好, 峰宽在 80 nm 以下, 这间接证明了量子点样品粒径分布均匀 [36]. 为了进一步探讨量子点的荧光平均寿命, 我们还利用纳秒时间分辨荧光光谱对样品的纳秒荧光动力学做了探究, 具体结果将在后面给出.

3.2 飞秒时间分辨瞬态吸收光谱分析

稳态光谱只能对电子跃迁的整体情况做一个宏观的描述, 为了研究样品的超快激子产生和复合动力学, 我们做了飞秒时间分辨瞬态吸收实验, 实验结果如图 2 所示.

图 2 (a) 和图 2 (c) 分别给出了波长为 365 nm, 能量为 8 nJ 的飞秒激光脉冲激发下的飞秒时间分辨瞬态吸收光谱和随时间演变的差分光谱, 图 2 (b) 和图 2 (d) 是波长为 365 nm, 能量为 50 nJ 的飞秒激光脉冲激发时所测得的时间分辨瞬态吸收光谱和随时间演变的差分光谱. 从图 2 (a) 和 2 (c) 可以观察到, 在激发脉冲作用下, 510, 468 和 430 nm 附近出现了三个基态漂白峰, 这三个峰与稳态吸收

峰相对应, 分别是 $1S_{3/2}(h)-1S(e)$ (或 $1S$), $2S_{3/2}(h)-1S(e)$ (或 $2S$) 和 $1P_{3/2}(h)-1P(e)$ (或 $1P$) 激子的吸收带 [35]. 其中, 以低能量脉冲激发 (8 nJ) 是为了确保处于多激子态的激子数目可以忽略. 在低能量激发下, 激子的漂白幅度在 1 ns 中衰减了约 10%. 相比之下, 如图 2 (d) 所示, 在较高能量脉冲 (50 nJ) 激发下, 激子的漂白幅度在 1 ns 时恢复了约 50%, 这一快速的激子漂白恢复表明在该条件下存在一个快速的激子-激子湮灭过程 (双激子复合/俄歇复合). 此外, 2S 和 1P 激子漂白幅度相比于低激发能量也有所增加 (对比图 2 (c) 和图 2 (d)), 这是由于随激发能量增大, 激子数目增多, 1S 激子布居饱和和后激子布居至更高能态.

以上数据表明, 在低激发能量下激子寿命很长, 且多激子态数目可以忽略不计. 为了进一步探究量子点多激子产生和复合动力学对激发能量的依赖关系, 进一步增大了飞秒时间分辨瞬态吸收实验中的激发光强 (图 3). 图 3 (a) 和图 3 (c) 分别是波长为 365 nm, 能量为 100 nJ 的飞秒激光脉冲激

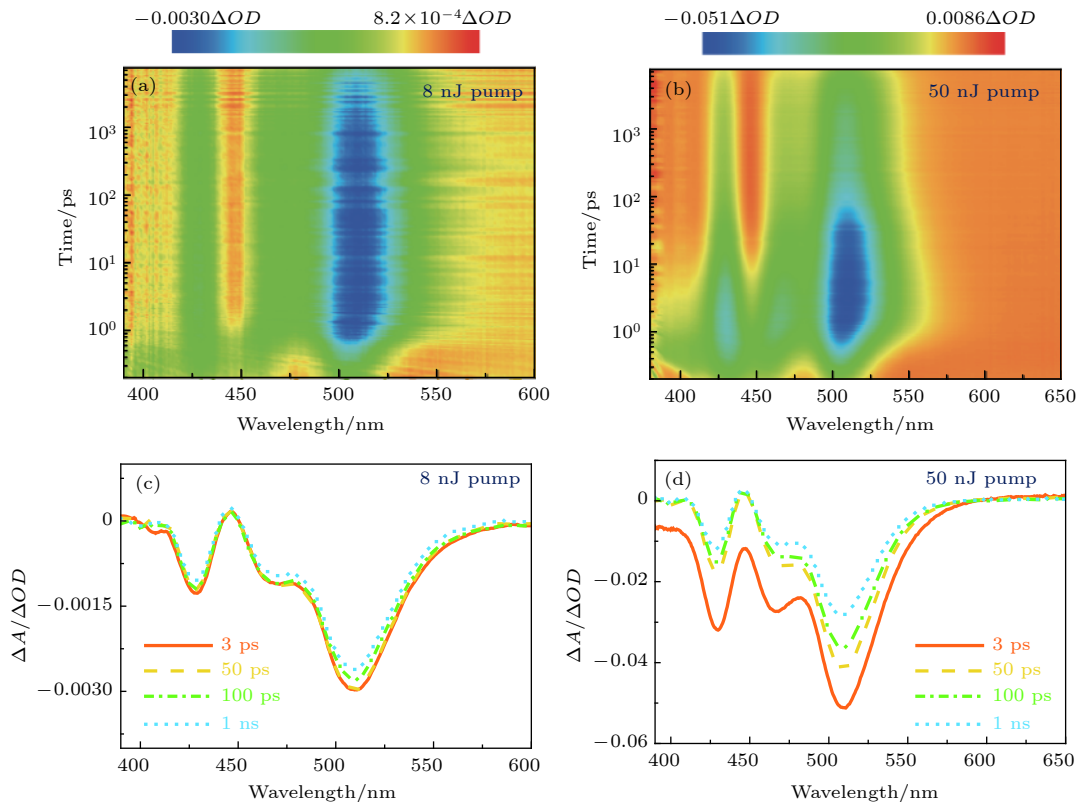


图 2 365 nm 不同光强激发下的飞秒时间分辨瞬态吸收光谱 (a) 激发脉冲能量为 8 nJ 的瞬态吸收光谱彩图; (b) 激发脉冲能量为 50 nJ 的瞬态吸收光谱彩图; (c) 激发脉冲能量为 8 nJ 的演变相关差分光谱; (d) 激发脉冲能量为 50 nJ 的演变相关差分光谱
Fig. 2. Femtosecond time-resolved transient absorption (TA) spectra at 365 nm excitation with different intensities: (a) TA color map with excitation pulse energy of 8 nJ; (b) TA color map with excitation pulse energy of 50 nJ; (c) evolution-associated difference spectrum (EADS) with excitation pulse energy of 8 nJ; (d) EADS with excitation pulse energy of 50 nJ.

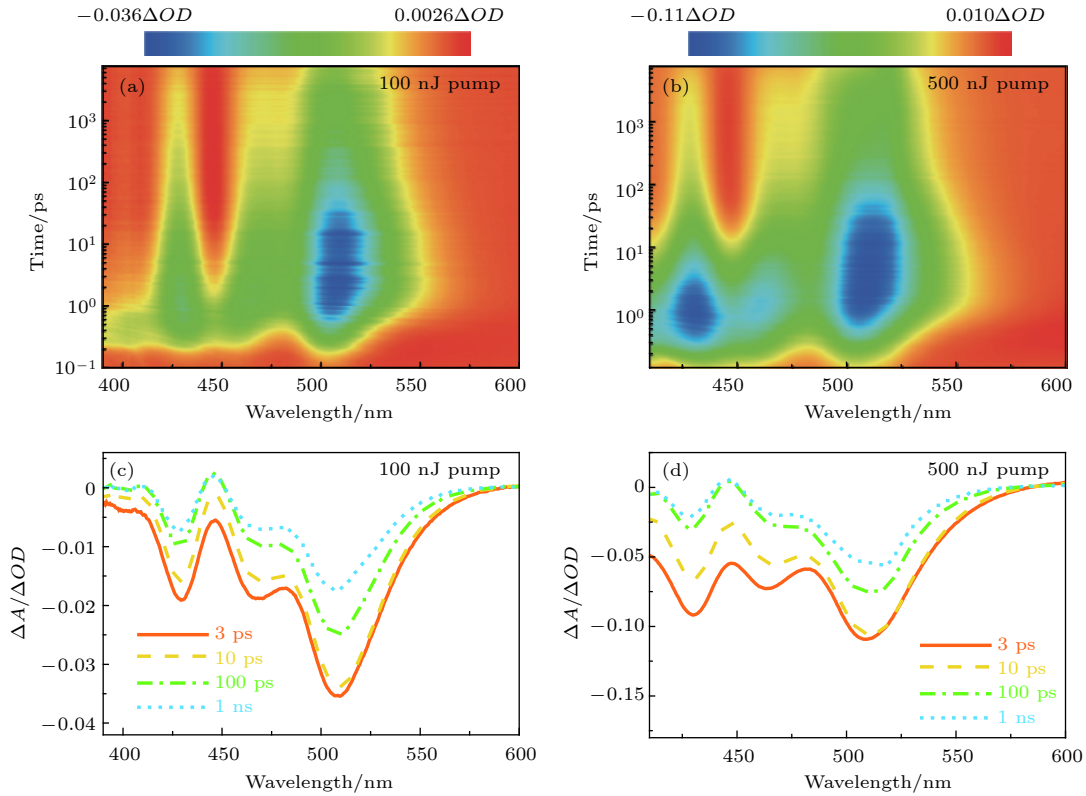


图 3 365 nm 不同光强激发下的飞秒时间分辨瞬态吸收光谱 (a) 激发脉冲能量为 100 nJ 的瞬态吸收光谱彩图; (b) 激发脉冲能量为 500 nJ 的瞬态吸收光谱彩图; (c) 激发脉冲能量为 100 nJ 的演变相关差分光谱; (d) 激发脉冲能量为 500 nJ 的演变相关差分光谱

Fig. 3. Femtosecond time-resolved transient absorption (TA) spectra at 365 nm excitation with different intensities: (a) TA color map with excitation pulse energy of 100 nJ; (b) TA color map with excitation pulse energy of 500 nJ; (c) EADS with excitation pulse energy of 100 nJ; (d) EADS with excitation pulse energy of 500 nJ.

发下的飞秒时间分辨瞬态吸收光谱和随时间演变的差分光谱, 图 3 (b) 和图 3 (d) 分别是波长为 365 nm, 能量为 500 nJ 的飞秒激光脉冲激发下的飞秒时间分辨瞬态吸收光谱和随时间演变的差分光谱. 对比图 3 (c) 和图 3 (d) 可以发现, 激子基态漂白峰位置与低激发光强相比没有发生改变, 仍在 510, 468 和 430 nm 附近. 其中 100 nJ 激发脉冲下的瞬态吸收光谱 (图 3 (c)) 与 50 nJ (图 2 (d)) 的相比, 没有发生明显变化, 考虑是激发脉冲能量改变较小的原因. 不同的是, 随着激发光强进一步增加, 2S 和 1P 激子峰的基态漂白幅度和动力学发生了很大变化, 特别是 1P 激子, 如图 3 (d) 所示, 当激发脉冲光强增加至 500 nJ 时, 1P 激子峰 (430 nm) 基态漂白幅度大幅增加, 基本跟 1S 激子峰 (510 nm) 的基态漂白幅度相持平. 这一点也证实了激子优先布居 1S 态, 随激发光强的增大, 1S 激子布居逐渐趋于饱和状态, 而后激子布居至更高能态 (2S 和 1P 态). 此外, 通过比较图 3 (c) 和图 3 (d), 可以发

现 2S(468 nm) 和 1P(430 nm) 激子峰基态漂白的恢复随光强增大而变快.

为了更深入地分析量子点的多激子形成和复合动力学以及其随光强的变化, 将这四个光强的激子基态漂白动力学曲线提取出来, 并进行了拟合和归一化处理 (图 4). 其中 1S 激子动力学曲线的拟合公式为 $\Delta A(t) = a_1 \exp(-t/\tau_1) + a_2 \exp(-t/\tau_2) - c_1 \exp(-t/\tau_{et})$; 2S 和 1P 激子的动力学曲线拟合公式为 $\Delta A(t) = a_1 \exp(-t/\tau_1) + a_2 \exp(-t/\tau_2) + a_3 \exp(-t/\tau_3) - c_1 \exp(-t/\tau_{et})$. 其中 a_1, a_2, a_3 和 c_1 是幅度; τ_1, τ_2, τ_3 对应衰减时间常数; τ_{et} 对应形成时间常数.

图 4 是分别将 8, 50, 100 和 500 nJ 的能量脉冲激发瞬态吸收光谱的 1P (图 4 (a)), 2S (图 4 (b)) 和 1S 态 (图 4 (c)) 激子的漂白动力学曲线提取出来并进行了拟合, 拟合的参量见表 1、表 2 和表 3 (其中 τ_1, τ_2, τ_3 所占权重为其对应幅度 a_1, a_2, a_3 与总幅度的比值, τ_{et} 为形成时间常数, 其权重

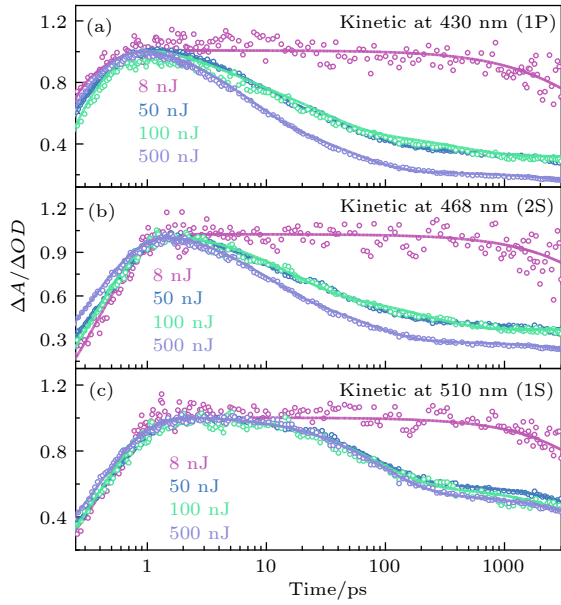


图 4 不同激发能量的瞬态吸收光谱数据在各个激子峰处的漂白动力学曲线 (a) 1P 激子漂白峰 (430 nm); (b) 2S 激子漂白峰 (468 nm); (c) 1S 激子漂白峰 (510 nm). 所有动力学曲线已经归一化至最大振幅

Fig. 4. The kinetics of TA with different excitation intensities at exciton peaks: (a) 1P exciton bleach recovery (at 430 nm); (b) 2S exciton bleach recovery (at 468 nm); (c) 1S exciton bleach recovery (at 430 nm). All kinetic traces have been normalized to the same maximum amplitude.

为 100%). 为了便于对比, 在最大振幅位置进行了归一化处理. 首先, 由图 4 (c) 可以发现, 当激发脉冲能量为 8 nJ 时 (多激子态激子数目可以忽略), 1S 激子呈现出一个远大于 10 ns 的长衰减寿命 (见表 1), 反映了单激子复合时间. 随激发脉冲能

量的增加, 1S 激子多了一个寿命约为 80 ps 的衰减成分, 对应激子-激子湮灭过程 (双激子复合/俄歇复合). 并且, 双激子复合时间随激发光强的增大而减小, 这是由于多激子态密度增大导致了俄歇复合变快 [25]. 与先前报道不同的是, 本样品双激子复合时间比传统量子点的双激子复合时间 (小于 50 ps) [29,30] 延长了近一倍. 结合最近发展的超快界面电荷分离技术 [31–34], 在双激子复合之前将激子吸附解离出来便可以避免激子-激子湮灭, 规避能量损失, 因此该样品双激子复合时间的提升将有很好的应用前景.

除了衰减的寿命成分, 1S 激子还存在一个约 400 fs 的增加寿命成分, 对应热激子的冷却过程, 即光激发样品后生成的处于高能态激子 (未冷却到导带底) 冷却至导带底部的过程. 同样地, 2S 和 1P 激子也存在热激子冷却过程, 冷却时间大概是 350 fs (具体时间见表 2) 和 200 fs (具体时间见表 3), 该结果表明随激子能量的增加, 热激子冷却时间呈缩短趋势.

对比图 4 (b) 和图 4 (c) 可以发现, 2S 激子相对 1S 激子还多了一个快速衰减的寿命成分, 表 2 的拟合结果显示该寿命大概是 5–6 ps. 这一寿命成分来源于 2S 激子的空穴至 1S 激子态的弛豫, 与先前报道通过声子耦合路径的空穴弛豫时间 (7 ± 2 ps) 相吻合 [37]. 同样地, 1P 激子同量级的快速衰减成分也来源于此 (表 3). 此外, 2S 和 1P 激子 50–60 ps 的弛豫过程 (表 2 和表 3) 对应双激子复

表 1 样品的瞬态吸收数据在 510 nm (1S 激子) 处动力学曲线的拟合参数

Table 1. Best-fit parameters of the kinetic curve of the transient absorption data of the QDs at 510 nm (1S exciton).

激发脉冲能量	寿命值		
	τ_{et}/ps (权重/%)	τ_1/ps (权重/%)	τ_2/ns (权重/%)
8 nJ	0.391 (100)	–	$\gg 10$ (100)
50 nJ	0.431 (100)	82.6 (52.5)	$\gg 10$ (47.5)
100 nJ	0.374 (100)	82.5 (55.6)	$\gg 10$ (44.4)
500 nJ	0.381 (100)	80.9 (54)	$\gg 10$ (46)

表 2 样品的瞬态吸收数据在 468 nm (2S 激子) 处动力学曲线的拟合参数

Table 2. Best-fit parameters of the kinetic curve of the transient absorption data of the QDs at 468 nm (2S exciton).

激发脉冲能量	寿命值			
	τ_{et}/ps (权重/%)	τ_1/ps (权重/%)	τ_2/ps (权重/%)	τ_3/ns (权重/%)
8 nJ	0.353 (100)	–	–	$\gg 10$ (100)
50 nJ	0.429 (100)	6.0 (67.7)	59.1 (8.5)	$\gg 10$ (23.8)
100 nJ	0.362 (100)	5.5 (32.7)	59.8 (43.5)	$\gg 10$ (25)
500 nJ	0.340 (100)	5.1 (50.1)	53.7 (41.3)	$\gg 10$ (8.3)

表 3 样品的瞬态吸收数据在 430 nm(1P 激子) 处动力学曲线的拟合参数

Table 3. Best-fit parameters of the kinetic curve of the transient absorption data of the QDs at 430 nm (1P exciton).

激发脉冲能量	寿命值			
	τ_{et}/ps (权重/%)	τ_1/ps (权重/%)	τ_2/ps (权重/%)	τ_3/ns (权重/%)
8 nJ	0.188 (100)	—	—	$\gg 10$ (100)
50 nJ	0.269 (100)	8.2 (27.1)	57.0 (22.9)	$\gg 10$ (50)
100 nJ	0.213 (100)	6.8 (27.2)	52.8 (47.7)	$\gg 10$ (21.9)
500 nJ	0.207 (100)	6.3 (49.5)	51.4 (33.3)	$\gg 10$ (17.1)

合, 该复合过程随激发光强的增大而变快, 这也是增大光强后多激子态密度增大导致的. 相比之下, 2S 和 1P 激子的双激子复合时间比 1S 的短, 考虑是由于激子种类不同, 双激子复合时间不同造成的.

通过以上数据可以得到, 样品的多激子态在光强较强时开始出现, 其复合本质是激子-激子湮灭. 随激发脉冲能量的增大, 俄歇复合变快 (多激子态密度增加), 1S 激子布居逐渐趋于饱和状态, 而后激子布居至更高能态 (2S 和 1P 态). 本样品 1S 激子的俄歇复合时间大概是 80 ps, 而在 2S 和 1P 激子中除了上述俄歇复合, 还存在一个约 5—6 ps 的空穴转移过程.

3.3 纳秒时间分辨荧光光谱分析

飞秒时间分辨瞬态吸收光谱的优势在于分析较快的动力学过程 (< 10 ns), 因此对于单激子复合这一较慢弛豫过程 ($\gg 10$ ns), 并不能很好地分辨其寿命, 所以对样品做了纳秒时间分辨荧光光谱实验, 实验结果如图 5 所示.

图 5 为样品的纳秒时间分辨荧光光谱彩图, 通过对数据进一步处理拟合, 可以得到样品的单激子复合时间约为 200 ns.

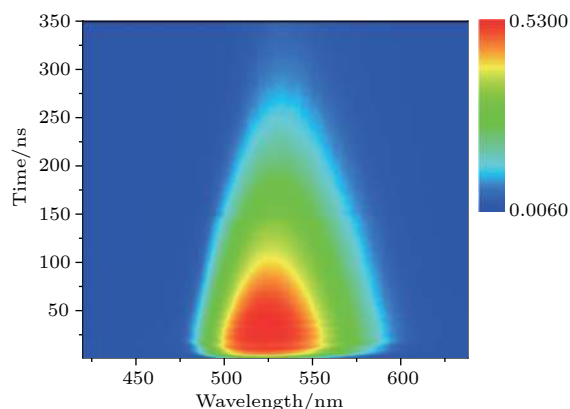


图 5 时间分辨荧光光谱图

Fig. 5. Time-resolved photoluminescence color map.

4 结 论

从表征数据可知, CdSeS 合金结构量子点的 1S, 2S 和 1P 激子吸收带分别对应稳态吸收光谱 510, 468 和 430 nm 处的吸收峰, 并且在瞬态吸收光谱中存在相应的激子基态漂白峰. 1S 激子的双激子复合时间大概是 80 ps, 2S 和 1P 激子除了上述约 50—60 ps 的双激子复合, 还存在一个通过声子耦合路径的空穴弛豫过程, 时间大概是 5—6 ps, 并且样品的单激子复合时间约为 200 ns. 另外, 本样品体系中 1S 激子的双激子复合时间 (约 80 ps) 相比传统量子点的双激子复合时间 (小于 50 ps) 延长了近一倍, 结合最近发展的超快界面电荷分离技术, 这一时间的延长将有很好的应用前景. 这些对量子点多激子效应超快动力学的探究, 进一步解释了其带间激子弛豫现象, 能为其在光电转换效率提高上提供帮助.

参考文献

- [1] Shockley W, Queisser H J 1961 *J. Appl. Phys.* **32** 510
- [2] Werner J H, Kolodinski S, Queisser H J 1994 *Phys. Rev. Lett.* **72** 3851
- [3] Beard M C, Luther J M, Nozik A J 2014 *Nat. Nanotechnol.* **9** 951
- [4] ten Cate S, Sandeep C S S, Liu Y, Law M, Kinge S, Houtepen A J, Schins J M, Siebbeles L D A 2015 *Acc. Chem. Res.* **48** 174
- [5] Tahara H, Sakamoto M, Teranishi T, Kanemitsu Y 2017 *Phys. Rev. Lett.* **119** 247401
- [6] Tahara H, Sakamoto M, Teranishi T, Kanemitsu Y 2018 *Nat. Commun.* **9** 3179
- [7] Damtie F A, Karki K J, Pullerits T, Wacker A 2016 *J. Chem. Phys.* **145** 064703
- [8] Park Y S, Guo S J, Makarov N S, Klimov V I 2015 *ACS Nano* **9** 10386
- [9] Hu F R, Yin C Y, Zhang H C, Sun C, Yu W W, Zhang C F, Wang X Y, Zhang Y, Xiao M 2016 *Nano Lett.* **16** 6425
- [10] Hu F R, Zhang H C, Sun C, Yin C Y, Lü B H, Zhang C F, Yu W W, Wang X Y, Zhang Y, Xiao M 2015 *ACS Nano* **9** 12410
- [11] Zhao G, Cai Q B, Liu X T, Li P W, Zhang Y Q, Shao G S,

- Liang C 2019 *IEEE J. Photovolt.* **9** 194
- [12] Chen Z H, Zhang Z L, Yang J F, Chen W J, Teh Z L, Wang D, Yuan L, Zhang J B, Stride J A, Conibeer G J, Patterson R J, Huang S J 2018 *J. Mater. Chem. C* **6** 9861
- [13] Lin Q L, Yun H J, Liu W Y, Song H J, Makarov N S, Isaenko O, Nakotte T, Chen G, Luo H M, Klimov V I, Pietryga J M 2017 *J. Am. Chem. Soc.* **139** 6644
- [14] Zhang Z L, Chen Z H, Yuan L, Chen W J, Yang J F, Wang B, Wen X M, Zhang J B, Hu L, Stride J A, Conibeer G J, Patterson R J, Huang S J 2017 *Adv. Mater.* **29** 1703214
- [15] Li Q Y, Xu Z H, McBride J R, Lian T Q 2017 *ACS Nano* **11** 2545
- [16] Debnath T, Maity P, Maiti S, Ghosh H N 2014 *J. Phys. Chem. Lett.* **5** 2836
- [17] Spencer A P, Peters W K, Neale N R, Jonas D M 2019 *J. Phys. Chem. C* **123** 848
- [18] Al-Ghamdi M S, Sayari A, Sfaxi L 2016 *J. Alloys Compd.* **685** 202
- [19] Kwak G Y, Kim T G, Hong S, Kim A, Ha M H, Kim K J 2018 *Sol. Energy* **164** 89
- [20] Zhang P F, Feng Y, Wen X M, Cao W K, Anthony R, Kortshagen U, Conibeer G, Huang S J 2016 *Sol. Energ. Mat. Sol. C* **145** 391
- [21] Kryjevski A, Mihaylov D, Kilina S, Kilin D 2017 *J. Chem. Phys.* **147** 154106
- [22] Amori A R, Hou Z T, Krauss T D 2018 *Annu. Rev. Phys. Chem.* **69** 81
- [23] Schaller R D, Sykora M, Pietryga J M, Klimov V I 2006 *Nano Lett.* **6** 424
- [24] Ghimire S, Biju V 2018 *J. Photoch. Photobio. C* **34** 137
- [25] Zhu H, Lian T 2012 *J. Am. Chem. Soc.* **134** 11289
- [26] Shi X F, Xia X Y, Cui G W, Deng N, Zhao Y Q, Zhuo L H, Tang B 2015 *Appl. Catal. B. Environ.* **163** 123
- [27] Schaller R D, Agranovich V M, Klimov V I 2005 *Nat. Phys.* **1** 189
- [28] Gordi M, Moravvej-Farshi M K, Ramezani H 2018 *Chemphyschem* **19** 2782
- [29] Jier H, Zhuangqun H, Ye Y, Haiming Z, Tianquan L 2010 *J. Am. Chem. Soc.* **132** 4858
- [30] Pijpers J J H, Milder M T W, Delerue C, Bonn M 2010 *J. Phys. Chem. C* **114** 6318
- [31] Yang Y, Lian T Q 2014 *Coordin. Chem. Rev.* **263** 229
- [32] Ghosh H N, Singhal P, Maity P, Jha S K 2017 *Chemistry* **23** 10590
- [33] Kroupa D M, Pach G F, Voros M, Giberti F, Chernomordik B D, Crisp R W, Nozik A J, Johnson J C, Singh R, Klimov V I, Galli G, Beard M C 2018 *ACS Nano* **12** 10084
- [34] Harris R D, Homan S B, Kodaimati M, He C, Nepomnyashchii A B, Swenson N K, Lian S C, Calzada R, Weiss E A 2016 *Chem. Rev.* **116** 12865
- [35] Klimov V I 2007 *Annu. Rev. Phys. Chem.* **58** 635
- [36] Han Y C, Bao T 2015 *Acta Phys. Sin.* **64** 113021 (in Chinese) [韩元春, 包特木耳巴根 2015 物理学报 **64** 113021]
- [37] Liu C, Peterson J J, Krauss T D 2014 *J. Phys. Chem. Lett.* **5** 3032

Ultrafast multiexciton Auger recombination of CdSeS*

Qin Chao-Chao[†] Cui Ming-Huan Song Di-Di He Wei*(College of Physics and Materials Science, Henan Normal University, Xinxiang 453007, China)*

(Received 4 March 2019; revised manuscript received 26 March 2019)

Abstract

Multiexciton generation is a process where multiple excitons are generated by absorbing single photons. Efficient multiexciton generation in quantum dots may be a revolutionary discovery, because it provides a new method to improve the solar-to-electric power conversion efficiency in quantum dots-based solar cells and to design novel quantum dots-based multielectron or hole photocatalysts. However, the mechanism of ultrafast multiexciton generation and recombination remain unclear. In this paper, alloy-structured quantum dots, CdSeS, are prepared by the hot injection method. The generation and recombination mechanism of charge carriers in quantum dots samples are discussed in detail. The bivalent band structure of alloy-structured quantum dots is determined by ultraviolet-visible absorption spectra. It is found that the $1S_{3/2}(h)$ - $1S(e)$ (or $1S$), $2S_{3/2}(h)$ - $1S(e)$ (or $2S$) and $1P_{3/2}(h)$ - $1P(e)$ (or $1P$) exciton absorption bands of these quantum dots are at 510 nm, 468 nm and 430 nm, respectively. Femtosecond transient absorption spectroscopy and nanosecond time-resolved photoluminescence spectroscopy are used to investigate the ultrafast exciton generation and recombination dynamics in the alloy-structured quantum dots. By fitting the transient kinetics of $1S$ exciton bleach, an average biexciton decay time is obtained to be about 80 ps, which is almost twice the decay time of traditional quantum dots (less than 50 ps). Combined with the recently developed ultrafast interface charge separation technology that can extract multiple excitons before their annihilation, it will have a promising application prospect. Moreover, there is a hole relaxation on a the time scale of 5-6 ps via a phonon coupling pathway to lower-energy hole states in addition to the above-described ultrafast exciton-exciton annihilation process in $2S$ and $1P$ excitons. Furthermore, by nanosecond time-resolved photoluminescence spectroscopy, it can be concluded that the charge separated state is long-lived (200 ns). Our findings provide a valuable insight into the understanding of ultrafast multiexciton generation and recombination in quantum dots. These results are helpful to understand the intrinsic photo-physics of multiexciton generation in quantum dots, to implement the photovoltaic and optoelectronic applications, and to ascertain the exciton relaxation dynamics of quantum dots.

Keywords: alloy-structured quantum dots, multiexciton generation, ultrafast dynamics**PACS:** 78.67.Hc, 73.63.Kv, 78.47.jb, 78.47.jd**DOI:** 10.7498/aps.68.20190291

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. U1404112, 11804084), the Advanced Technology Research Program of Henan Province, China (Grant Nos. 182102210369), and the Foundation for Key Program of Education Department of Henan Province, China (Grant No. 19A140011).

[†] Corresponding author. E-mail: qinch@hotmail.com