



单量子点光谱与激子动力学研究进展

李斌 张国峰 陈瑞云 秦成兵 胡建勇 肖连团 贾锁堂

Research progress of single quantum-dot spectroscopy and exciton dynamics

Li Bin Zhang Guo-Feng Chen Rui-Yun Qin Cheng-Bing Hu Jian-Yong Xiao Lian-Tuan Jia Suo-Tang

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 71, 067802 (2022) DOI: 10.7498/aps.71.20212050

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.71.20212050>

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

单个CsPbBr₃钙钛矿量子点的荧光闪烁特性

Photoluminescence blinking properties of single CsPbBr₃ perovskite quantum dots

物理学报. 2021, 70(20): 207802 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20210908>

单光子调制频谱用于量子点荧光寿命动力学的研究

Research on fluorescence lifetime dynamics of quantum dot by single photons modulation spectrum

物理学报. 2019, 68(1): 017803 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20181797>

弱耦合近似下激子-激子湮灭动力学研究

Theoretical study of exciton-exciton annihilation dynamics in the approximation of weak coupling

物理学报. 2021, 70(22): 227302 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20211242>

双分子链中非线性多激子态的动力学研究

Theoretical study of nonlinear multi-exciton dynamics in coupled molecular chains

物理学报. 2020, 69(19): 197301 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20200104>

WS₂与WSe₂单层膜中的A激子及其自旋动力学特性研究

Dynamics of A-exciton and spin relaxation in WS₂ and WSe₂ monolayer

物理学报. 2019, 68(1): 017201 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20181769>

旋转二维激子极化激元凝聚涡旋叠加态的动力学特性

Rotational dynamics characteristics of planar superimposed vortices of exciton polariton condensates

物理学报. 2020, 69(23): 230303 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20200697>

专题: 固态单量子体系的调控与应用

单量子点光谱与激子动力学研究进展*

李斌¹⁾²⁾ 张国峰^{2)†} 陈瑞云²⁾ 秦成兵²⁾胡建勇²⁾ 肖连团^{2)‡} 贾锁堂²⁾

1) (山西师范大学物理与信息工程学院, 原子分子和材料光谱测量与分析山西省重点实验室, 太原 030031)

2) (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, 极端光学协同创新中心, 太原 030006)

(2021 年 11 月 4 日收到; 2021 年 12 月 12 日收到修改稿)

胶体半导体量子点具有宽带吸收、窄带发射、发光量子产率高、发射波长连续可调等优点, 是制备发光二极管、太阳能电池、探测器、激光器等光电器件的优质材料. 单量子点光谱能够消除系综平均效应, 可以在单粒子水平上获取量子点材料的结构和动力学信息及与其他材料间的电荷、能量转移动力学等. 相关研究结果能够指引量子点材料的设计和为量子点的相关应用提供机理基础. 另外基于单量子点可以开展纳米尺度上光与物质的相互作用研究, 制备单光子源和纠缠光子源等. 本文综述了单量子点光谱与激子动力学近期的相关研究进展, 主要包括单量子点的光致发光闪烁特性和调控方式、单激子和多激子动力学研究及双激子辐射特性的调控等. 最后简要地讨论了单量子点光谱未来可能的发展趋势.

关键词: 单量子点光谱, 激子动力学, 光致发光闪烁, 双激子辐射**PACS:** 78.47.D-, 78.47.jd, 78.55.-m, 78.67.Hc**DOI:** 10.7498/aps.71.20212050

1 引言

胶体半导体量子点 (Quantum Dots) 通常是由无机核和有机配体分子组成, 尺度小于或接近于激子的玻尔半径, 能够在 3 个空间方向上将激子束缚住的半导体纳米结构. 量子点的量子限域效应使其具有类似于原子特征的分立能级结构. 胶体半导体量子点具有宽带吸收、窄带发射、光致发光量子产率高、发射波长连续可调、易于溶液处理等优点^[1,2], 是制备发光二极管、太阳能电池、探测器、激光器、量子光源等光电器件的优质材料^[3-7]. 使用胶体方法制备的胶体半导体量子点, 它们的尺

寸、形貌、核壳结构以及表面配体等对量子点的光致发光特性都具有较大的影响, 甚至同一批次制备的量子点都具有较大的差异性. 如何实现对量子点差异性的精确测量是材料科学、晶体学和界面化学等基础学科研究的核心问题. 精确测量与表征量子点的光物理特性对于制备尺度均匀的高质量量子点及实现量子点的相关应用至关重要. 尽管透射电子显微镜能够很好地表征量子点形貌特征^[8-10], 但无法获得量子点的光学特性. 传统的时间分辨荧光光谱技术可以测量量子点的一些差异性^[11], 例如系综样品的光谱展宽、荧光衰减曲线表现为多指数形式等, 但是这些特性都是基于量子点系综体系的测量, 所获得的是测量区域内所有量子点光学性质

* 国家自然科学基金 (批准号: 62127817, 62075120, 62075122, 61875109, 91950109, 62105193)、国家自然科学基金和瑞典科研与教育国际合作基金 (批准号: 62011530133)、山西省基础研究计划 (批准号: 202103021223254)、山西省高等学校科技创新计划 (批准号: 2021L257)、山西省回国留学人员科研资助项目 (批准号: HGKY2019002) 和山西省高等学校中青年拔尖创新人才支持计划资助的课题.

† 通信作者. E-mail: guofeng.zhang@sxu.edu.cn

‡ 通信作者. E-mail: xlt@sxu.edu.cn

的平均结果. 快速发展的单量子点光谱技术可以测量单个量子点的个体特征, 从而能够直接提供材料的差异信息. 通过测量单量子点光学性质的差异性, 可以分析量子点的不同组成成分、粒子大小、形貌、核壳结构、表面缺陷、表面配体和局部环境等对其光致发光特性的影响^[12]. 因此, 单量子点光谱技术获得的结果能够有效地指引量子点材料的设计, 有助于实现尺寸均一、发光性能优良的高质量量子点材料的制备.

在光激发下量子点价带中的电子能够被激发到导带, 导带中的电子和价带中的空穴能够通过库仑引力和自旋交换耦合作用形成强束缚的电子-空穴对, 即为激子^[13]. 当单量子点吸收一个光子时能够形成一个单激子, 当同时吸收多个光子时能够形成多激子, 也能通过吸收一个较高能量的光子以激子倍增的方式形成多激子^[14]. 由于量子点尺寸较小, 通常只有几纳米到十几纳米, 强的量子限域效应能够使多激子主要通过非辐射俄歇复合的方式将能量传递给额外的电子或空穴并以热的方式释放, 所以量子点主要以单激子的辐射复合方式进行发光^[15,16]. 在弱光激发下, 多激子与单激子相比具有极低的形成概率和极低的光致发光量子产率^[17], 开展单量子点的多激子动力学研究具有一定的挑战性. 研究单量子点的激子与多激子动力学对于发展基于胶体量子点的相关应用具有重要的意义^[18].

本文综述了单量子点光谱与激子动力学近期的相关研究进展, 主要包括单量子点的光致发光闪烁特性和调控方式、单激子和多激子动力学研究及双激子辐射特性的调控等. 最后, 简要地讨论了单量子点光谱与激子动力学未来可能的发展趋势.

2 单量子点的单激子复合动力学

2.1 单量子点的光致发光闪烁特性

单量子点在光激发下, 其光致发光强度会随时间发生高低起伏或间歇性的中断, 该现象被称为量子点的光致发光闪烁 (blinking)^[19,20], 光致发光闪烁是单量子点等单粒子特有的现象. 由于量子点的光致发光主要来源于单激子的辐射复合^[21], 因此, 光致发光闪烁主要源于单激子辐射强度的变化. 通过对比单量子点光致发光强度和寿命随时间的变

化关系可以有效地揭示量子点的光致发光闪烁的起源. 单量子点的光致发光闪烁机制主要分为 3 种类型 (图 1^[22,23]): 俄歇型闪烁 (Auger-blinking)、带边载流子型闪烁 (Band-edge carrier, BC-blinking) 和热载流子型闪烁 (Hot carrier, HC-blinking).

单量子点的俄歇型闪烁可以由量子点的充电和放电模型来描述^[24,25]. 在光激发下量子点会发生一定概率的光电离, 即量子点激子中的电子 (或空穴) 被电离, 剩余的一个空穴 (或电子) 与新产生的电子-空穴对形成带电激子 (trion) 态, 带电激子态主要以非辐射俄歇复合的方式进行弛豫. 单量子点的电离和去电离过程能够造成光致发光强度在亮态 (on-state) 和暗态 (off-state) 之间的切换, 这种现象被称之为俄歇型闪烁. 典型的俄歇型闪烁的光致发光强度轨迹如图 1(a) 所示, 相应的光致发光寿命-强度分布图显示在图 1(b) 中. 量子点带电时激子将以非辐射复合的方式将能量传递给额外的电子或空穴, 从而造成光致发光强度和寿命的减小.

单量子点的带边载流子型闪烁通常由多重复合中心 (multiple recombination centers) 模型来描述^[26]. 量子点的多重复合中心是由多个表面缺陷构成的非辐射复合中心, 这些表面缺陷会使量子点导带和价带的带隙内产生局部能级, 这些局部能级被称为表面俘获态. 表面俘获态会俘获激子中的电子 (或空穴), 随后被俘获的电子 (或空穴) 与量子点核中的空穴 (或电子) 进行非辐射复合. 表面缺陷的活化和非活化引起非辐射复合速率 ($k_{nr}(t)$) 的变化, 从而使光致发光强度 ($I(t)$) 和量子产率 (quantum yield, QY) 发生高低起伏, 即造成单量子点的光致发光闪烁, 可以表示为 $I(t) \propto QY = k_r / (k_r + k_{nr}(t))$, 其中 k_r 为辐射速率. 图 1(c) 为典型的带边载流子型闪烁轨迹, 带边载流子型闪烁的特点是光致发光寿命和强度的分布呈线性关系^[27], 如图 1(d) 所示. 基于亮态和灰态的光致发光强度和寿命可以获得亮态与灰态的辐射速率之比. 当该辐射速率之比为 1 时, 表示该光致发光闪烁机制为带边载流子型闪烁. 带边载流子型闪烁与俄歇型闪烁的主要区别在于辐射速率是否发生变化, 带边载流子型闪烁的辐射速率保持恒定, 而俄歇型闪烁中带电激子态的辐射率是单激子态辐射速率的 2 倍, 因此俄歇型闪烁中光致发光寿命和强度的分布呈非线性关系.

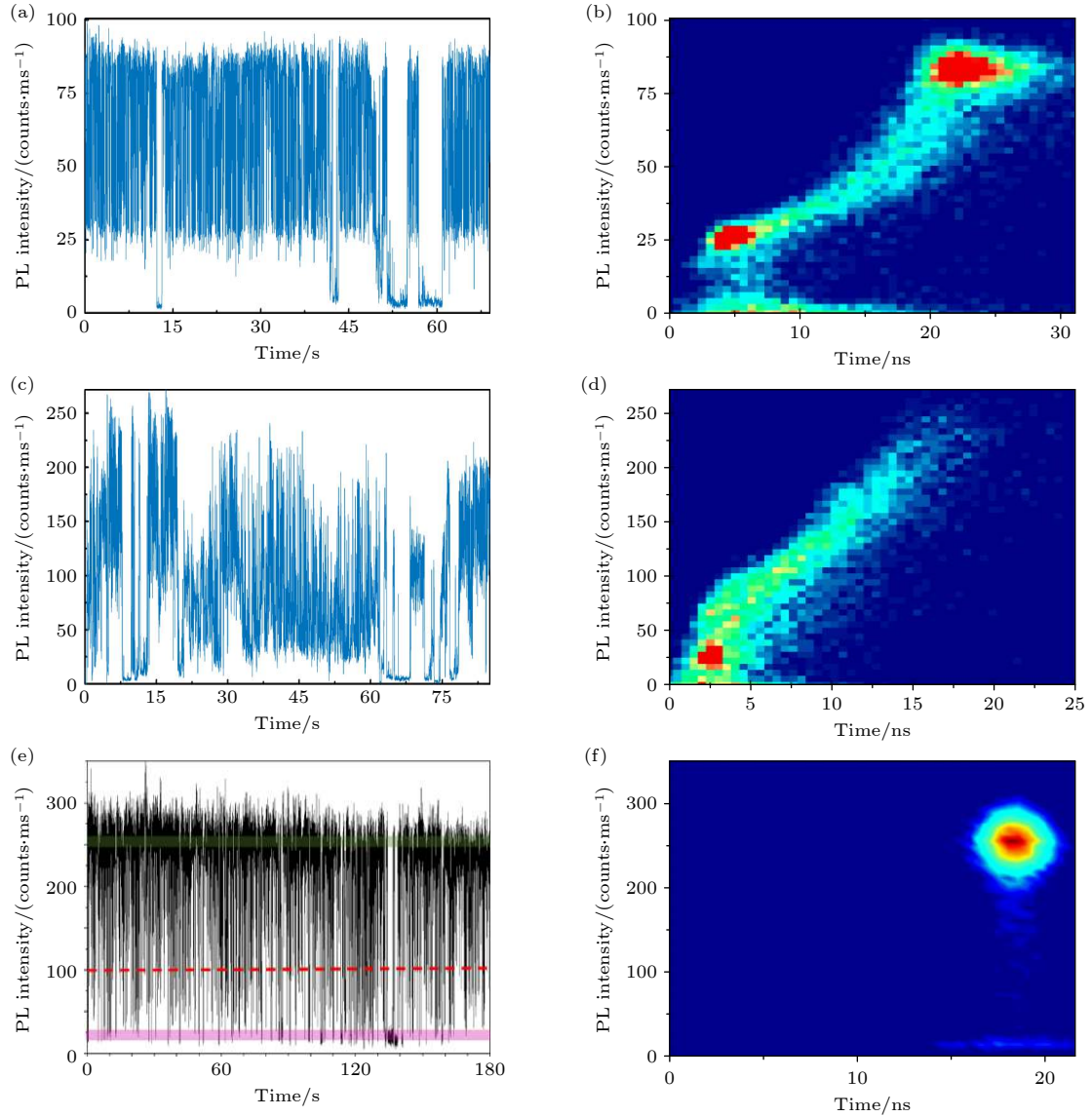


图 1 3 种类型的光致发光闪烁 (a) 俄歇型闪烁 (Auger-blinking) 的光致发光强度轨迹^[22]; (b) 俄歇型闪烁的光致发光寿命-强度分布图^[22]; (c) 带边载流子型闪烁 (BC-blinking) 的光致发光强度轨迹^[22]; (d) 带边载流子型闪烁的光致发光寿命-强度分布图^[22]; (e) 热载流子型闪烁 (HC-blinking) 的光致发光强度轨迹^[23]; (f) 热载流子型闪烁的光致发光寿命-强度分布图^[23]

Fig. 1. Three types of photoluminescence (PL) blinking: (a) PL intensity trace of Auger-blinking^[22]; (b) fluorescence lifetime-intensity distribution (FLID) map of Auger-blinking^[22]; (c) PL intensity trace of band-edge carrier (BC) blinking^[22]; (d) FLID map of BC blinking^[22]; (e) PL intensity trace of hot-carrier (HC) blinking^[23]; (f) FLID map of HC blinking^[23].

热载流子型闪烁与带边载流子型闪烁类似, 也是由表面俘获引起的, 但是与带边载流子型闪烁的不同之处在于表面俘获态能级位置不同. 热载流子型闪烁的表面俘获态能级位置位于导带上方, 能够俘获热电子并与价带中的空穴发生非辐射复合, 而不俘获带边的载子. 因此带边激子不发生额外的非辐射复合, 热电子的俘获不会导致光致发光寿命的减小, 只能造成光致发光强度的减小. 所以, 热载流子型闪烁中光致发光寿命不随光致发光强度的变化而改变, 如图 1(f) 所示. Klimov 等^[28] 通过光

谱电化学的方式调控单量子点的费米能级首次观察到了热载流子型闪烁, 但是该实验结果在领域内备受争议, 且后续跟进报道较少^[23,29].

在俄歇型闪烁中, 带正电激子态与带负电激子态的光致发光强度和寿命都是不同的. CdSe/ZnS 核/壳单量子点的带正电激子态与带负电激子态的光致发光强度和寿命如图 2(a) 和图 2(b) 所示, 带正电激子态的强度和寿命都小于带负电激子态的强度和寿命^[30]. 图 2(c) 为相应的二阶关联函数曲线, 该反聚束的实验结果指示着所测量的量子点为

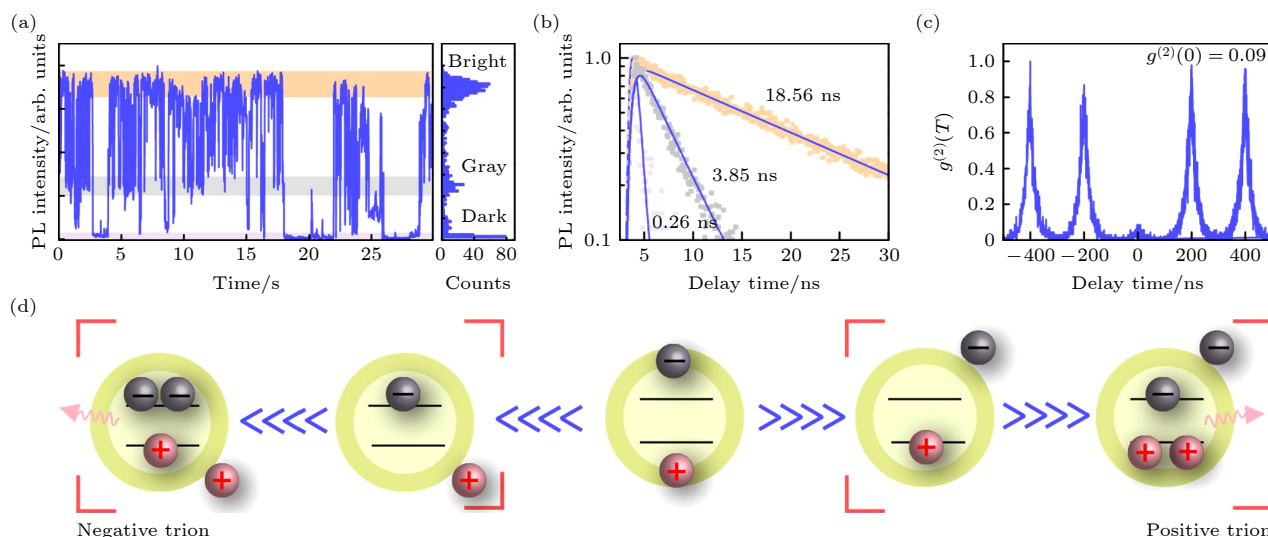


图 2 带正电激子态与带负电激子态 (a) 典型的单量子点的光致发光强度轨迹, 其中亮态 (Bright state)、灰态 (Gray state) 和暗态 (Dark state) 分别为中性激子态、带负电激子态和带正电激子态; (b) 相应的亮态、灰态和暗态的光致发光强度衰减曲线; (c) 相应的二阶关联函数曲线; (d) 带正电激子态与带负电激子态的形成示意图^[30]

Fig. 2. Positive trion state and negative trion state: (a) PL intensity trace of a typical single quantum dot (QD). Bright state, gray state, and dark state represent the neutral exciton state, negative trion state, and positive trion state, respectively. (b) PL decay curves of bright state, gray state, and dark state. (c) Corresponding second-order correlation function ($g^{(2)}$) curve. (d) Schematic diagram of the formation of positive and negative trion states^[30].

单个量子点. 图 2(d) 为带正电激子态与带负电激子态的示意图, 带正电激子态由两个空穴和一个电子组成, 而带负电激子态由两个电子和一个空穴组成.

因为量子点价带的多带特征和空穴较大的有效质量, 使得空穴态的能级密度远高于电子态的能级密度. 由于电子态和空穴态的能级密度不同, 与伴随电子激发的俄歇过程相比, 涉及空穴带内激发的俄歇过程更容易满足能量守恒要求, 从而带正电激子态更容易发生非辐射俄歇复合^[31]. 因此, 通常情况下带正电激子态相对于带负电激子态的光致发光强度更低, 寿命更短. 尽管如此, 秦海燕等^[32,33]通过调控量子点的核壳结构实现了带正电激子态与带负电激子态的光致发光强度、寿命大小的反转, 并通过介电屏蔽理论计算证实了实验结果的正确性, 实验结果如图 3 所示^[32].

在单量子点的光致发光闪烁过程中, 除了光致发光强度和寿命会随时间发生变化外, 单量子点的光致发光光谱也会随时间发生变化. 王晓勇等^[34,35]在低温实验条件下测量了钙钛矿单量子点的光致发光光谱, 发现带电激子态的光谱相对于单激子态的光谱发生了红移 (图 4), 这是由于带电激子态的结合能与单激子态的结合能不同导致的. Ihara 和 Kanemitsu^[36]在室温下对 CdSe/ZnS 单量子点

的光致发光强度、寿命和光谱进行了同步测量, 发现了表面电荷诱导的量子限域 Stark 效应. 量子限域 Stark 效应是由量子点表面电荷产生的局域电场导致的, 该电场能够改变电子和空穴波函数的重叠, 当电子和空穴波函数重叠减小时能够导致量子点激子辐射复合速率的减小, 体现为光致发光寿命的增大、强度的降低和光谱的红移. 我们研究了钙钛矿单量子点的量子限域 Stark 效应, 量子限域 Stark 效应引起了光致发光强度的减小 (图 5(a)) 和寿命的增大 (图 5(b)). 图 5(d) 中的光致发光寿命-强度分布图能够更直观地显示该现象, 如图中的红色箭头所指的光致发光强度减小和寿命增大. 此外, 我们发展了一种量子产率-复合速率分布的数据分析方法, 能够更直观地揭示量子限域 Stark 效应对单量子点光致发光特性的影响^[37], 如图 5(e) 所示. 增大的红色区域表明俄歇型闪烁与量子限域 Stark 效应具有较强的关联特性, 该关联源于二者都涉及额外的电荷. 我们也发现单量子点表面电荷会造成量子点带边激子精细能级结构的变化^[38,39], 从而引起光致发光偏振辐射特性的改变. 另外, 利用单量子点光谱测量技术, Becker 等^[40]在低温实验条件下观察到了钙钛矿单量子点的光谱劈裂现象, 并将其解释为三重态发光而非单重态发光.

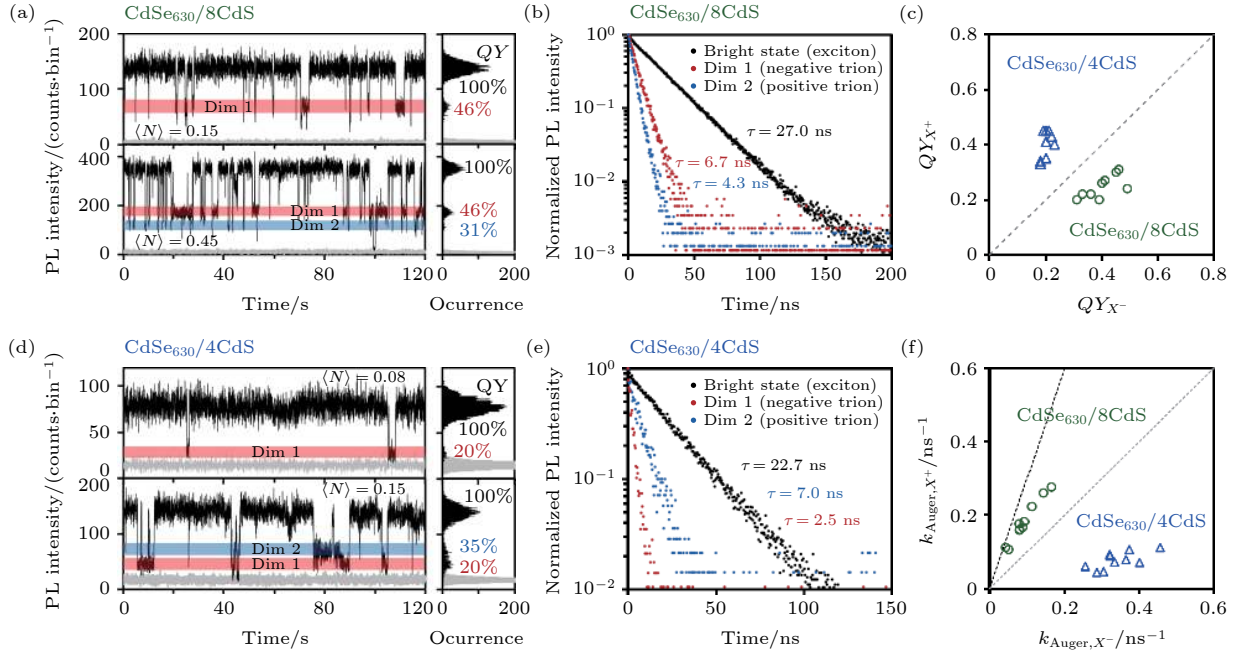


图3 量子点壳层结构对带正电激子态与带负电激子态的影响 (a), (d) CdSe₆₃₀/8CdS单量子点和CdSe₆₃₀/4CdS单量子点的光致发光强度轨迹和相应的强度分布图, 蓝色和红色阴影区域分别对应于带正电激子态和带负电激子态; (b), (e) 两类单量子点带正电激子态和带负电激子态的光致发光衰减曲线图; (c), (f) 两类单量子点的带正电激子态和带负电激子态的量子产率和俄歇速率的对应关系^[32]

Fig. 3. Effect of the shell structure of QDs on positive and negative trion states: (a), (d) PL intensity traces and corresponding histograms of CdSe₆₃₀/8CdS and CdSe₆₃₀/4CdS single QDs. The blue and red shaded regions correspond to positive and negative trion states, respectively. (b), (e) PL decay curves of positive and negative trion states of two kinds of single QDs. (c), (f) Quantum yield and Auger rate of the positive trions versus those of negative trions of two kinds of single QDs^[32].

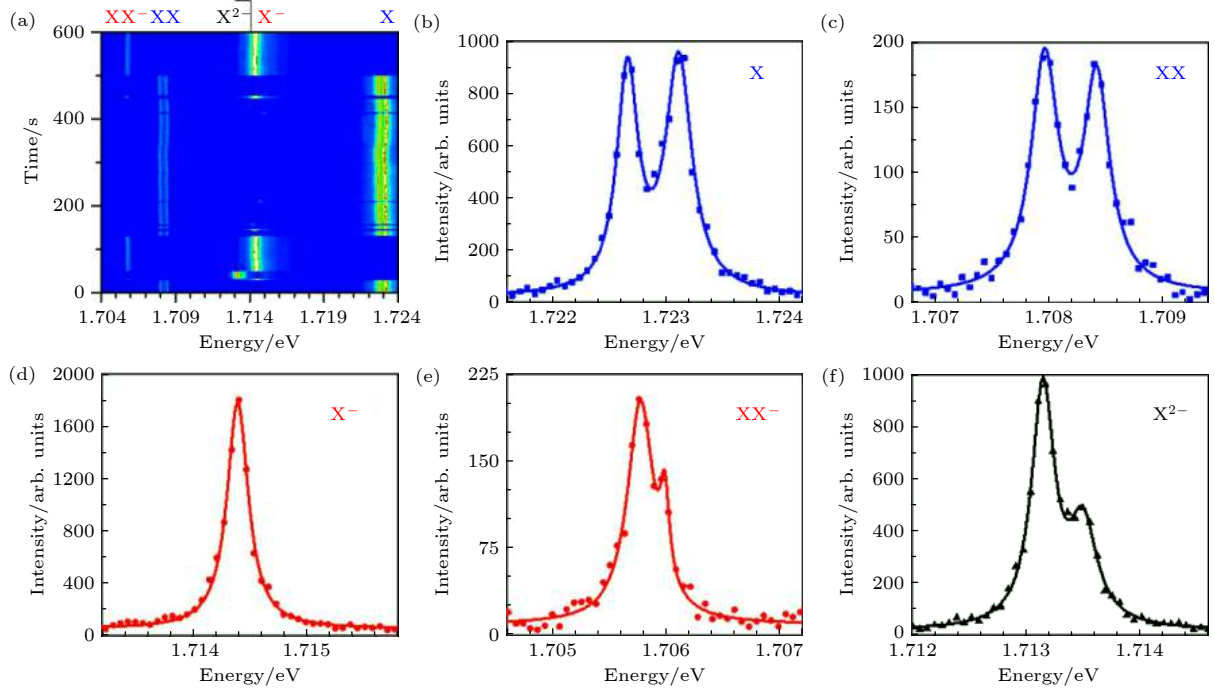


图4 (a) CsPbI₃ 钙钛矿单量子点的时间依赖的光致发光光谱成像, XX⁻, XX⁻, X²⁻, X⁻ 和 X 分别表示带电双激子态、双激子态、高阶带电激子态、带电激子态和单激子态; (b)–(f) 相应的 X, XX, X⁻, XX⁻ 和 X²⁻ 的光致发光光谱^[34]

Fig. 4. (a) Time-dependent PL spectral image of a single CsPbI₃ perovskite QD. XX⁻, XX⁻, X²⁻, X⁻, and X represent charged biexciton state, biexciton state, higher-order charged exciton state, trion state, and single exciton state, respectively. The PL spectra of X, XX, X⁻, XX⁻, and X²⁻ are plotted in (b)–(f), respectively^[34].

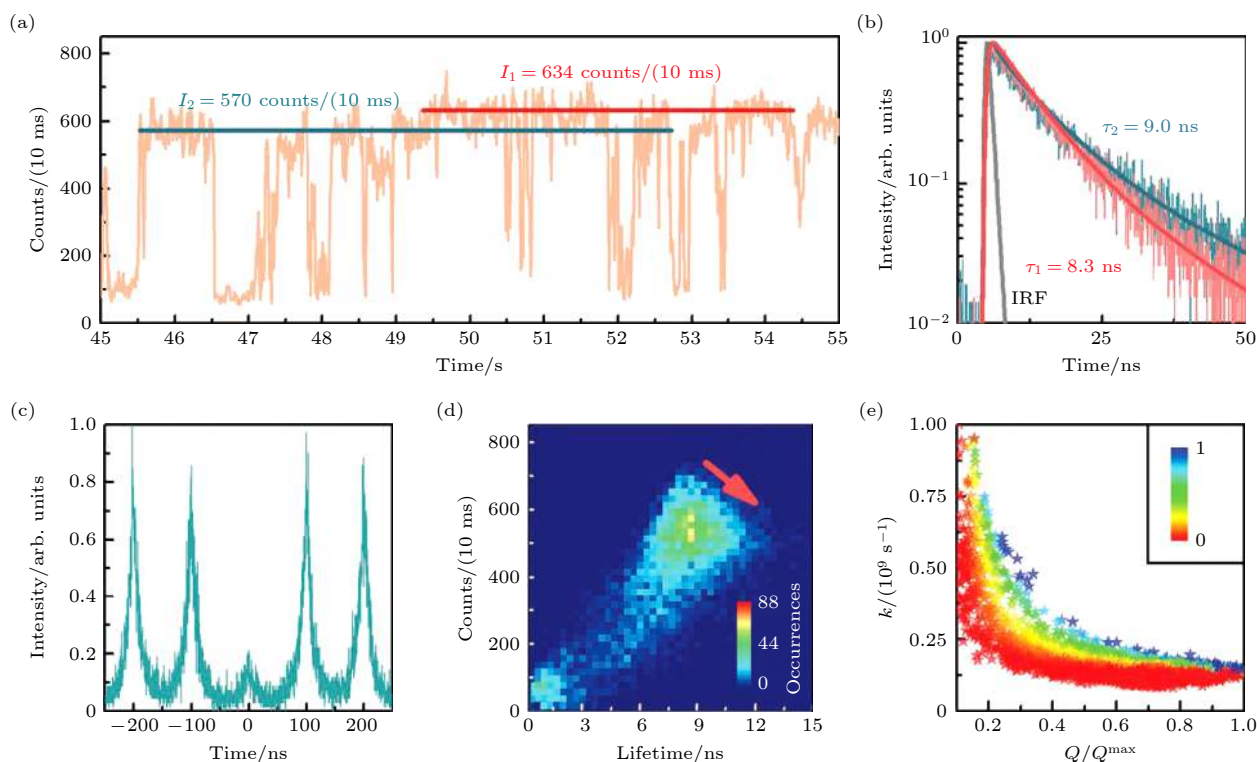


图 5 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ 钙钛矿单量子点的量子限域 Stark 效应 (a) 典型的单量子点的光致发光强度轨迹, 红色和绿色直线区域表示强度不同的中性激子态的光致发光强度; (b) 图 (a) 中红色和绿色直线区域的光致发光强度衰减曲线, 表明较低的光致发光强度对应较大的寿命; (c) 相应的二阶关联函数曲线; (d) 相应的光致发光寿命-强度分布图; (e) 相应的光致发光量子产率与总的复合速率 (辐射与非辐射复合速率之和) 的分布图^[37]

Fig. 5. Intrinsic quantum-confined Stark effect of single $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ perovskite QDs: (a) PL intensity trace of a typical single QD. Red and green lines represent PL intensities of neutral and surface-charged states, respectively. (b) PL decay curves of the PL areas marked by red and green lines. (c) Corresponding $g^{(2)}$ curve. (d) Corresponding FLID map. (e) Corresponding distribution of PL quantum yield versus total recombination rate^[37].

2.2 单量子点光致发光闪烁的调控方式

单量子点光致发光闪烁的光场调控. 秦海燕等^[24]通过改变激发条件统计了 CdSe/CdS 核/壳单量子点的充、放电速率, 如图 6 所示. 实验发现充电速率与激发光功率呈线性关系 (图 6(c)), 说明俄歇型闪烁的闪烁率主要依赖于激发光的功率. 放电速率在激光功率为零时并不等于零 (图 6(d)), 说明去电离过程也可以在没有光照作用下进行. 另外, 俄歇型闪烁与激发光的光子能量有关, 激发光的光子能量越高, 俄歇机制引起的光致发光闪烁越剧烈. 钙钛矿单量子点的光致发光闪烁在弱光激发条件下表现为带边载流子型闪烁, 激发光功率增大后同时出现带边载流子型闪烁和俄歇型闪烁两种类型^[37,41–43].

单量子点光致发光闪烁的电场调控. Morozov 等^[44]通过控制单量子点的表面电场使单量子点形成具有 12 个电子和 1 个空穴的高带电激子态, 从而增强了单量子点的光致发光闪烁, 增多了光致发

光强度轨迹的暗态. Klimov 等^[28]通过电场调控单量子点所处纳米环境的费米能级, 实现了热载流子型闪烁与俄歇型闪烁之间的相互转换. Sharonda 等^[45]通过对比单量子点在外电场和无外电场作用下的光致发光闪烁动力学, 发现 54 kV/cm 的外加电场会改变单量子点的表面电荷分布, 从而引起活化的表面俘获增多并导致光致发光强度轨迹上灰态的产生.

单量子点光致发光闪烁的核壳界面工程调控. 我们通过调控量子点的壳层生长温度, 制备了核壳界面势陡峭和平滑的 $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Se}_y\text{S}_{1-y}/\text{ZnS}$ 量子点^[46]. 通过单量子点光谱技术测量了两类单量子点光致发光强度轨迹、寿命、闪烁率和亮、暗态概率密度分布, 如图 7 所示. 通过比较发现核壳界面势平滑的单量子点的光致发光闪烁更为剧烈, 这是因为激子中的电子更容易通过平滑的核壳界面结构离域到量子点表面并被表面缺陷俘获. Jain 等^[47]和秦海燕等^[48]通过制备高质量 CdSe 类量子点发

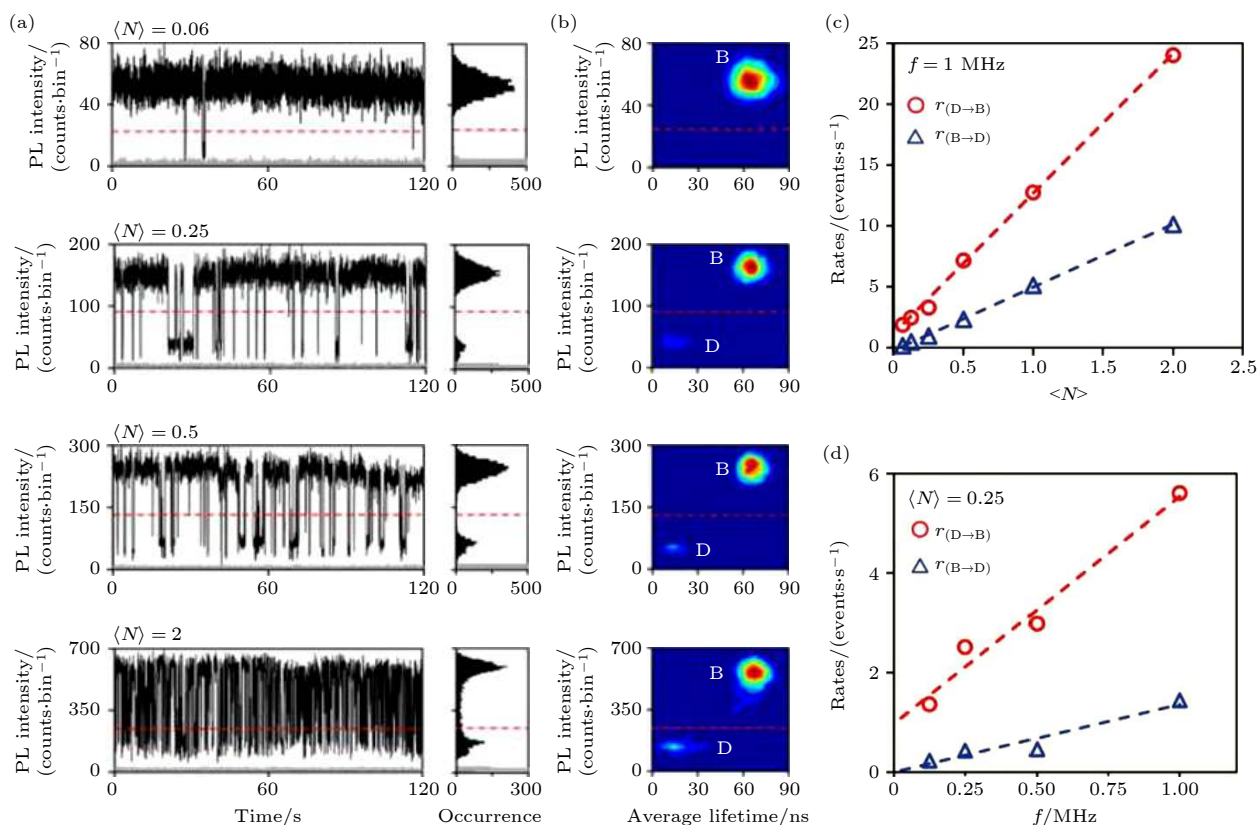


图 6 (a) 不同激发功率下 CdSe/CdS 量子点的光致发光强度轨迹和相应的强度分布图; (b) 相应的光致发光寿命-强度分布图, “B”和“D”分别代表亮态和灰态; (c) 充电速率 $r_{(B \rightarrow D)}$ 和放电速率 $r_{(D \rightarrow B)}$ 随激发条件 $\langle N \rangle$ 的变化, 其中 $\langle N \rangle$ 表示单个量子点吸收每个激光脉冲中的平均光子数; (d) 充电速率 $r_{(B \rightarrow D)}$ 和放电速率 $r_{(D \rightarrow B)}$ 随脉冲光重复频率 f 的变化^[24]

Fig. 6. (a) PL intensity traces and corresponding histograms of a single CdSe/CdS QD under various excitation conditions. (b) Corresponding FLID in color scale. “B” and “D” represent bright states and dim states, respectively. (c) Charging and discharging rates versus $\langle N \rangle$ with a fixed laser repetition frequency (f), where $\langle N \rangle$ is the average number of photons absorbed per QD per pulse. (d) Charging and discharging rates versus f at a given $\langle N \rangle$ ^[24].

现核壳界面的平滑度不影响量子点的非辐射俄歇复合, 认为核壳界面平滑度的改变是一种调控电子波函数离域的方法. 当离域电子不受量子点表面缺陷影响时, 核壳界面势的平滑度将不会影响单量子点的光致发光闪烁.

单量子点光致发光闪烁的抑制. 我们利用对苯二胺 (PPD) 实现了 459—800 nm 全色发射波长范围内 CdSe 类单量子点的光致发光闪烁的抑制^[30,49], 如图 8 所示. 并且 PPD 几乎不影响量子点的其他特性, 如光致发光强度、寿命和发射光谱等. PPD 能够通过电子转移的方式消除量子点中多余的空穴, 从而实现对带正电激子态产生的长暗态的光致发光闪烁的抑制. 此外, 研究发现 PPD 能够有效抑制 CdSe 类量子点的光漂白, 将单量子点的平均存活时间从几分钟延长到 1 小时以上, 并成功地应用于单粒子跟踪和生物活细胞成像等应用中. Biju 等^[50] 通过另一种胺类化合物——二甲基苯

胺 (DMA) 有效地抑制了 CdSe/ZnS 核壳量子点的光致发光闪烁. 另外, N 型半导体氧化铟锡 (ITO) 纳米粒子也能够用于实现对单量子点光致发光闪烁的抑制^[51–54], 能够显著地提高光致发光强度轨迹的亮态比例, 如图 9 所示^[52]. 秦海燕等^[55] 研究了氧气对单量子点光致发光闪烁的影响, 发现单量子点放电速率随着空气中氧气浓度的增加而增大, 而对充电速率的影响较小. Dubertret 等^[56] 通过将单量子点封装在硅和金纳米双壳结构中, 也有效地抑制了单量子点的光致发光闪烁. 另外, 通过优化量子点核壳结构也能够抑制量子点的闪烁. 如改变量子点壳层厚度可以实现对单量子点光致发光闪烁的调控. 随着量子点壳层厚度的增加, 俄歇复合速率将减小, 从而能够抑制光致发光闪烁^[57–60]. Biju 等^[61] 使用 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Br}$ 和 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ 卤化物前驱体对钙钛矿量子点的表面缺陷进行填充, 实现了钙钛矿单量子点光致发光闪烁的抑制.

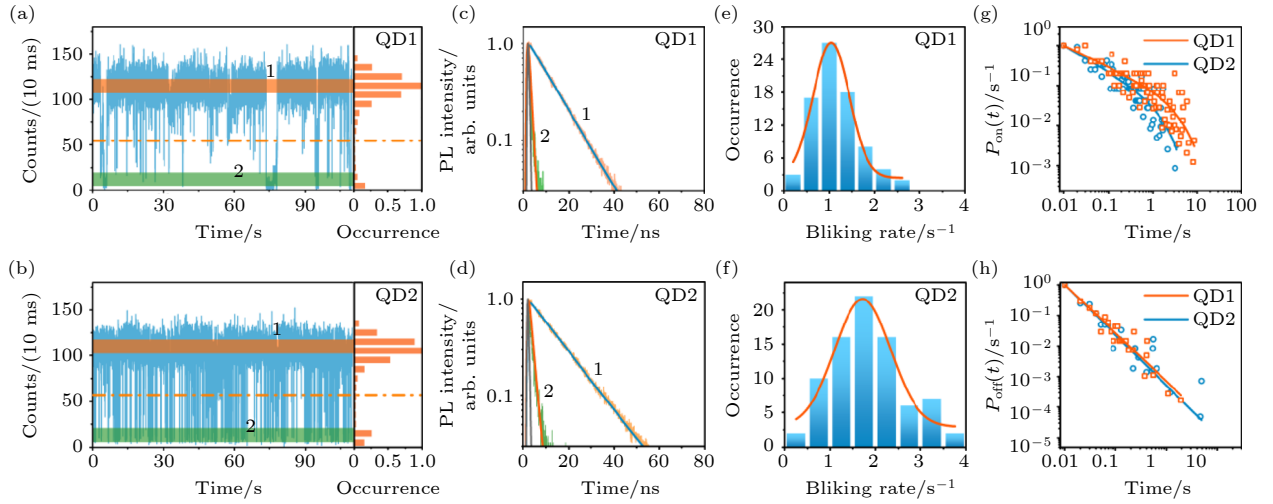


图 7 (a), (b) 核壳界面势陡峭的单量子点 (QD1) 和核壳界面势平滑的单量子点 (QD2) 的光致发光强度轨迹和强度分布图, QD2 的光致发光闪烁比 QD1 更剧烈; (c), (d) 强度轨迹中的两个高亮区域的光致发光衰减曲线及单指数拟合, 其中灰色曲线为仪器响应函数; (e), (f) QD1 和 QD2 的光致发光闪烁率统计图, QD2 的光致发光闪烁率比 QD1 更高; (g), (h) 相应的亮、暗态的概率密度分布图^[46]

Fig. 7. (a), (b) Typical PL trajectories for single QDs with sharp interface potential (QD1) and a single QD with smooth interface potential (QD2). The right panels show the corresponding PL intensity histograms. The PL blinking of QD2 is more frequent than that of QD1. (c), (d) Corresponding PL decay curves obtained from the PL regions marked in respective colors on PL intensity trajectories of panel (a) and panel (b), respectively. The solid gray lines are the instrument response function of the system. (e), (f) Histograms of PL blinking rates for the single QD1 and single QD2 obtained under the same excitation. The PL blinking rate of QD2 is higher than that of QD1. (g), (h) Normalized on-state probability densities for the single QD1 and single QD2^[46].

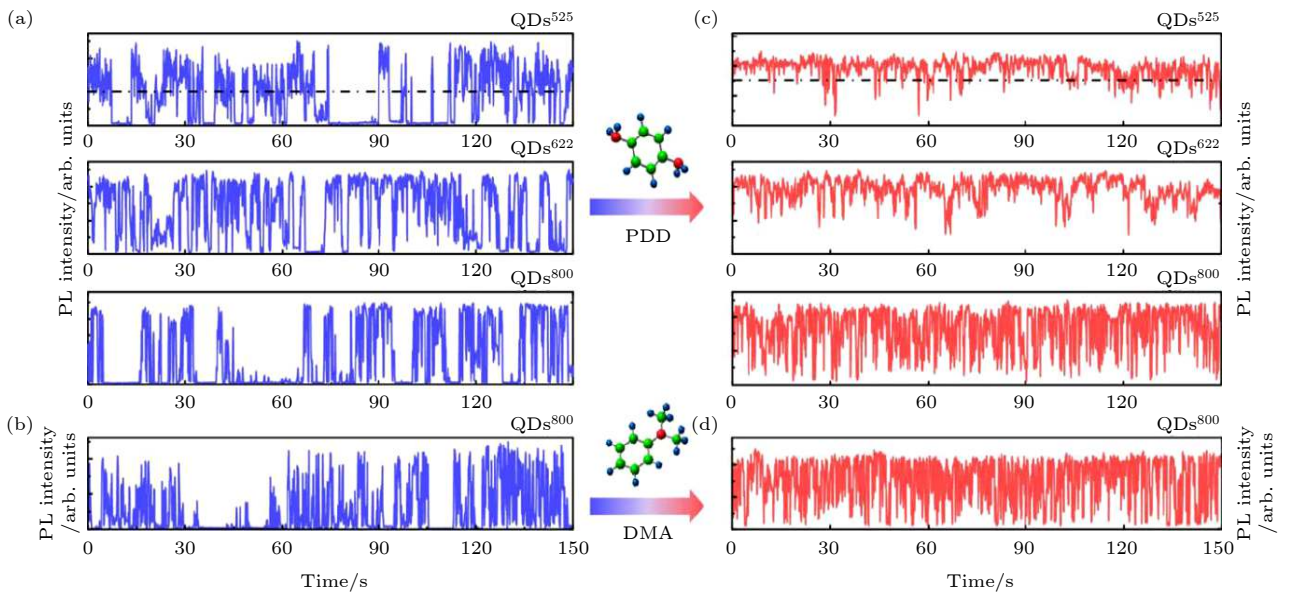


图 8 利用对苯二胺 (PPD) 和二甲基苯胺 (DMA) 抑制单个 CdSe 类量子点的光致发光闪烁 (a), (b) 发射波长为 525 和 622 nm 的 CdSe/ZnS 单量子点、发射波长为 800 nm 的 CdSeTe/ZnS 单量子点的典型光致发光强度轨迹; (c), (d) 相应的在 PPD 或 DMA 作用下的单量子点的光致发光强度轨迹^[30]

Fig. 8. Suppression of the PL blinking of single CdSe-based QDs with *p*-phenylenediamine (PPD) and *N,N*-dimethylaniline (DMA): (a), (b) Typical PL intensity trajectories of the single CdSe-based QDs with emission wavelengths of 525, 622, and 800 nm in glycerol (cetene), respectively; (c), (d) typical PL intensity trajectories of the single QDs in glycerol with PPD (in cetene with DMA), respectively^[30].

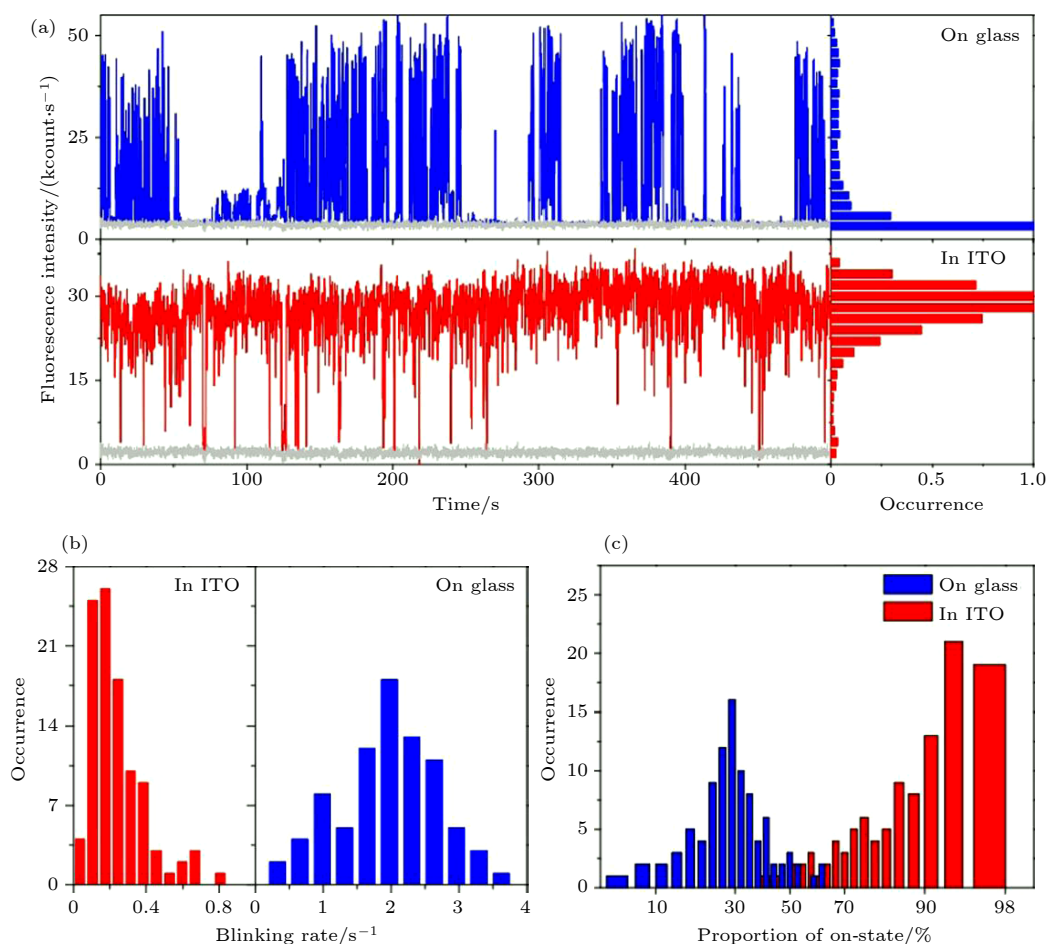


图9 (a) CdSeTe/ZnS 单量子点在玻片表面和 ITO 中的光致发光强度轨迹和相应的强度分布图; (b), (c) CdSeTe/ZnS 单量子点在玻片表面和 ITO 中的光致发光闪烁率和亮态比例的统计分布图^[52]

Fig. 9. (a) Typical PL intensity trajectories and intensity histograms for the single CdSeTe/ZnS QDs on glass coverslips and encapsulated in ITO, respectively; (b), (c) histograms of blinking rates and proportion of on-state for single QDs on glass coverslips and encapsulated in ITO, respectively^[52].

3 单量子点的多激子复合动力学

3.1 单量子点多激子动力学研究

单量子点双激子量子产率的测量方法. Bawendi 等^[62]发展了一种基于二阶关联函数 ($g^{(2)}(\tau)$) 测量单量子点双激子量子产率的方法. 在弱光激发条件下, 双激子与单激子的量子产率之比约等于 $g^{(2)}(\tau)$ 函数在零延时处的中心峰面积与边峰面积的比值 (这里用 $g_0^{(2)}$ 表示该比值)(图 10(a)), 通过结合单激子的量子产率可以估算双激子的量子产率. Htoon 等^[63]基于上述方法分析了光致发光强度轨迹上不同强度区域的二阶关联函数, 发现 $g_0^{(2)}$ 值随着光致发光强度的降低而增大 (图 10(b)), 被归因于随着光致发光强度的降低单激子量子产率减小导致的双激子与单激子量子产率比值的增大. 陈学文等^[64]

利用类似的方法分别测量了带正电激子态、带负电激子态和中性激子态三个不同光致发光强度区域的 $g^{(2)}(\tau)$ 函数, 发现中性激子态、带负电激子态和带正电激子态的 $g_0^{(2)}$ 值依次增加.

单量子点双激子光致发光寿命的测量. 在脉冲光激发下, 双光子事件^[65]是指 Hanbury-Brown-Twiss (HBT) 探测光路中的两个单光子探测器在同一个激发脉冲下分别探测到一个光子, 即同时探测到两个光子 (图 10(c)^[65]). 其中第 1 个到达的光子被认为来自双激子的辐射复合^[31], 第 2 个到达的光子被认为来自单激子的辐射复合. 通过时间分辨技术提取双光子事件中第 1 光子的到达时间^[66], 重构其光致发光衰减曲线并进行单指数拟合, 能够获得双激子的光致发光寿命. Bawendi 等^[67]将该方法应用于溶液环境中量子点双激子寿命的测量 (图 10(d)). 王晓勇等^[14,68]通过分析单量子点光致

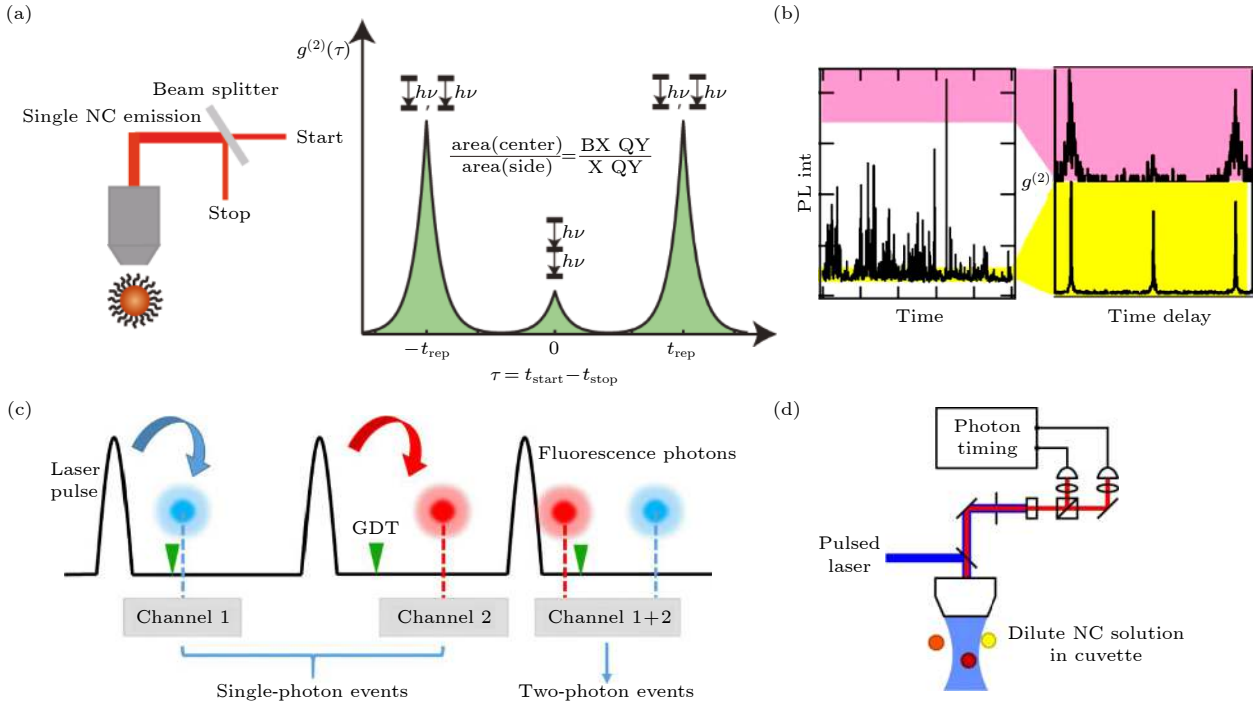


图 10 (a) 左: Hanbury-Brown-Twiss (HBT) 实验装置示意图. 右: 弱光激发条件下双激子和单激子的量子产率之比约等于二阶关联函数零延时处的中心峰面积与边峰面积之比 ($g_0^{(2)}$)^[62]. (b) 不同的光致发光强度区域对应的二阶关联函数 ($g^{(2)}$)^[63]. (c) 单光子探测事件与双光子探测事件的示意图^[65]. (d) 溶液环境下用于单量子点测量的 HBT 实验装置示意图^[67]

Fig. 10. (a) Left panel: Schematic diagram of Hanbury-Brown-Twiss (HBT) experimental scheme. Right panel: The ratio of quantum yields between biexciton and single exciton excited under weak excitation conditions is approximately equal to the ratio between central peak area and side peak area of $g^{(2)}$ function^[62]. (b) $g^{(2)}$ functions for different PL intensity regions^[63]. (c) Schematic diagram of single-photon events and two-photon events^[65]. (d) Schematic diagram of HBT experimental scheme for single QDs in solution environment^[67].

发光强度轨迹中亮态的光致发光衰减曲线, 并通过双指数拟合直接获得了双激子的寿命, 如图 11 所示. 该方法通过提取强度轨迹中的亮态光子可以有效地避免带电激子态对双激子寿命测量的影响. 另外, 通过测量高、低功率激发下系综量子点溶液的光致发光衰减曲线, 并对两种激发条件下的光致发光衰减曲线做差以扣减去单激子的贡献, 拟合剩余部分可以获得双激子寿命^[69,70]. Ihara 等^[71]也将该方法应用于单量子点双激子寿命的测量.

我们发展了一种基于时间和强度分辨的单光子统计方法, 可以直接测量双激子的量子产率, 该方法不依赖于单激子的量子产率且允许更高的激发功率^[22]. 利用该方法, 我们分别测量了带边载流子型闪烁和俄歇型闪烁的单量子点双激子量子产率随光致发光强度的演化特性, 在单量子点水平上证实了俄歇型闪烁中带电双激子和中性双激子的辐射与非辐射速率之比与非对称能带结构理论预期一致 (图 12(a) 和图 12(b)). 此外, 研究发现量子点的表面俘获也能为双激子提供非辐射复合通道,

实验测量表明, 通过表面俘获的双激子的非辐射复合速率约是单激子的 4 倍 (图 12(c) 和图 12(d)).

单量子点双激子光谱的测量. 室温下, 单量子点的双激子光谱通常和单激子、带电激子态的光谱重叠在一起难以分辨^[72], 因此单量子点双激子光谱的测量需要低温实验条件. 王晓勇等^[34]在低温条件下测量了钙钛矿单量子点的双激子光谱, 通过实时测量该光谱随光致发光强度的变化获得了量子点带电对双激子精细能级结构的影响, 如图 4 所示. Rabouw 等^[73]在室温下采用级联光谱法测量了 CdSe/CdS/ZnS 单量子点的双激子光谱. 该方法类似于用于双激子寿命测量的第一光子法^[31], 利用双激子和单激子辐射的先后时间顺序提取第 1 个到达光子获得双激子光谱, 测量获得的单量子点的双激子光谱的平均谱线宽度为 86 meV.

单量子点多阶激子 (Higher-order multiexcitons (≥ 3)) 的量子产率和光致发光寿命的测量. Bawendi 等^[74]在探测光路中放入 4 个单光子探测器, 对脉冲光激发下单量子点的光致发光光子进

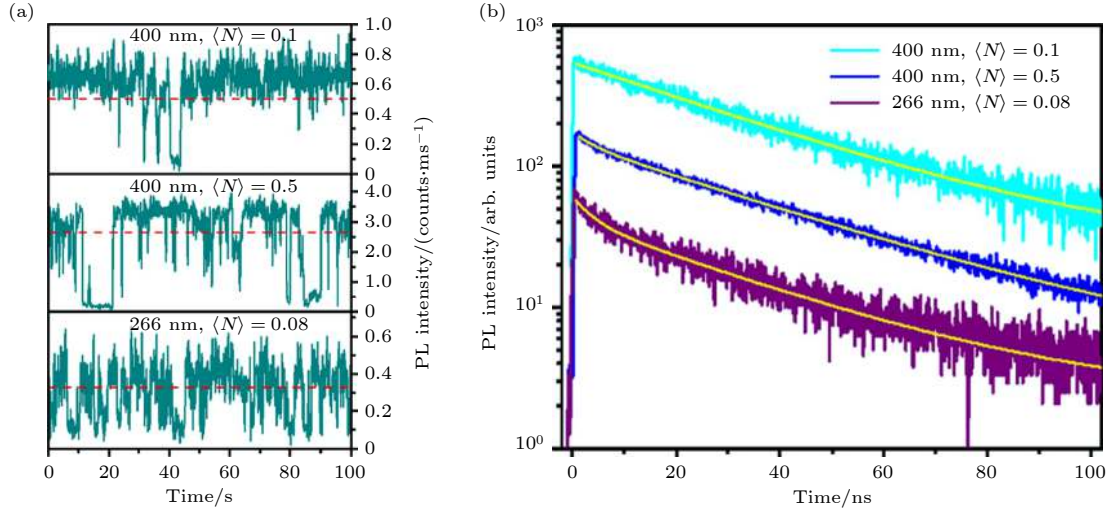


图 11 (a) 不同激发条件下的单量子点的光致发光强度轨迹, 红色虚线以上部分定义为光致发光强度轨迹的亮态; (b) 相应的强度轨迹的亮态的光致发光衰减曲线, 通过双指数拟合获得双激子寿命^[14]

Fig. 11. (a) PL intensity traces of a single QD under different excitation conditions. Bright and dim states are separated by red dashed lines. (b) Corresponding PL decay curves of bright states, and the biexciton lifetime is obtained by biexponential fitting^[14].

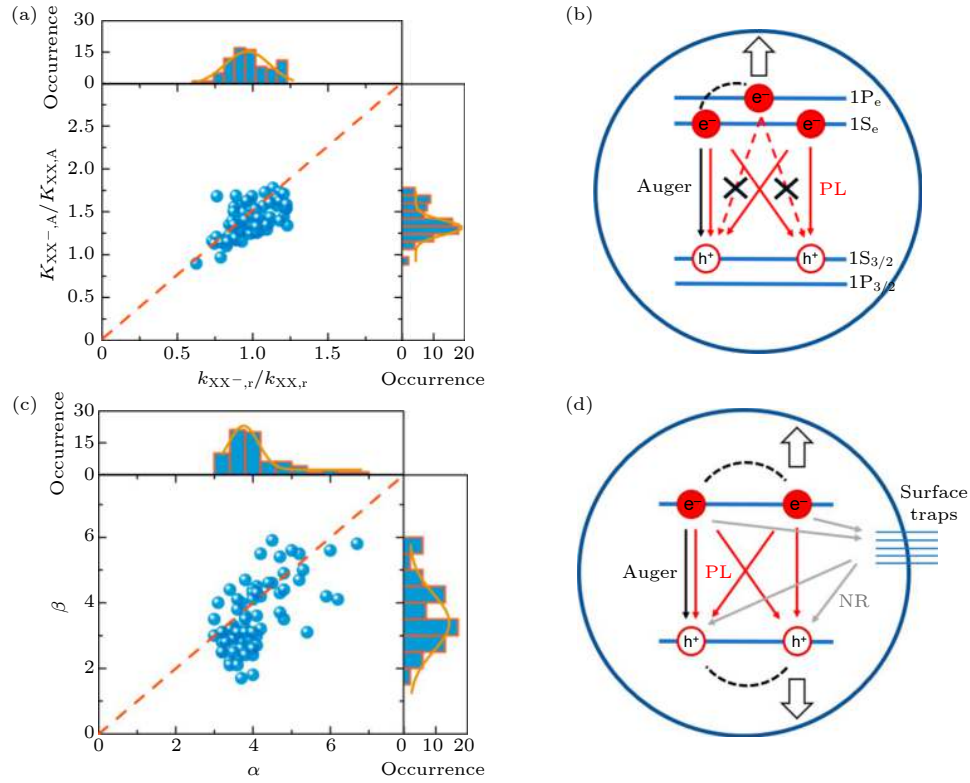


图 12 (a) 带电双激子态和中性双激子态的辐射速率之比、俄歇非辐射速率之比的统计分布图; (b) CdSe/ZnS 量子点带电双激子态的辐射复合 (红色箭头) 和俄歇非辐射复合 (黑色箭头) 示意图; (c) 双激子态和单激子态的辐射速率之比 α 、通过表面俘获的非辐射复合速率之比 β 的统计分布图; (d) 双激子态的辐射复合 (红色箭头)、俄歇非辐射复合 (黑色箭头) 和表面非辐射复合 (灰色箭头) 示意图^[22]

Fig. 12. (a) Statistical distribution of the ratio of radiative rates and of Auger rates between charged and neutral biexciton states; (b) schematic of radiative recombination pathways (red arrows) and nonradiative Auger recombination (black arrows) of the charged biexciton state for a CdSe-based QD; (c) statistical distributions of the radiative rate ratio (α) and of the surface nonradiative rate ratio (β) between biexciton and single exciton; (d) schematic of radiative recombination pathways (red arrows), Auger recombination pathway (black arrows), and surface nonradiative recombination processes (gray arrows) for the biexciton state^[22].

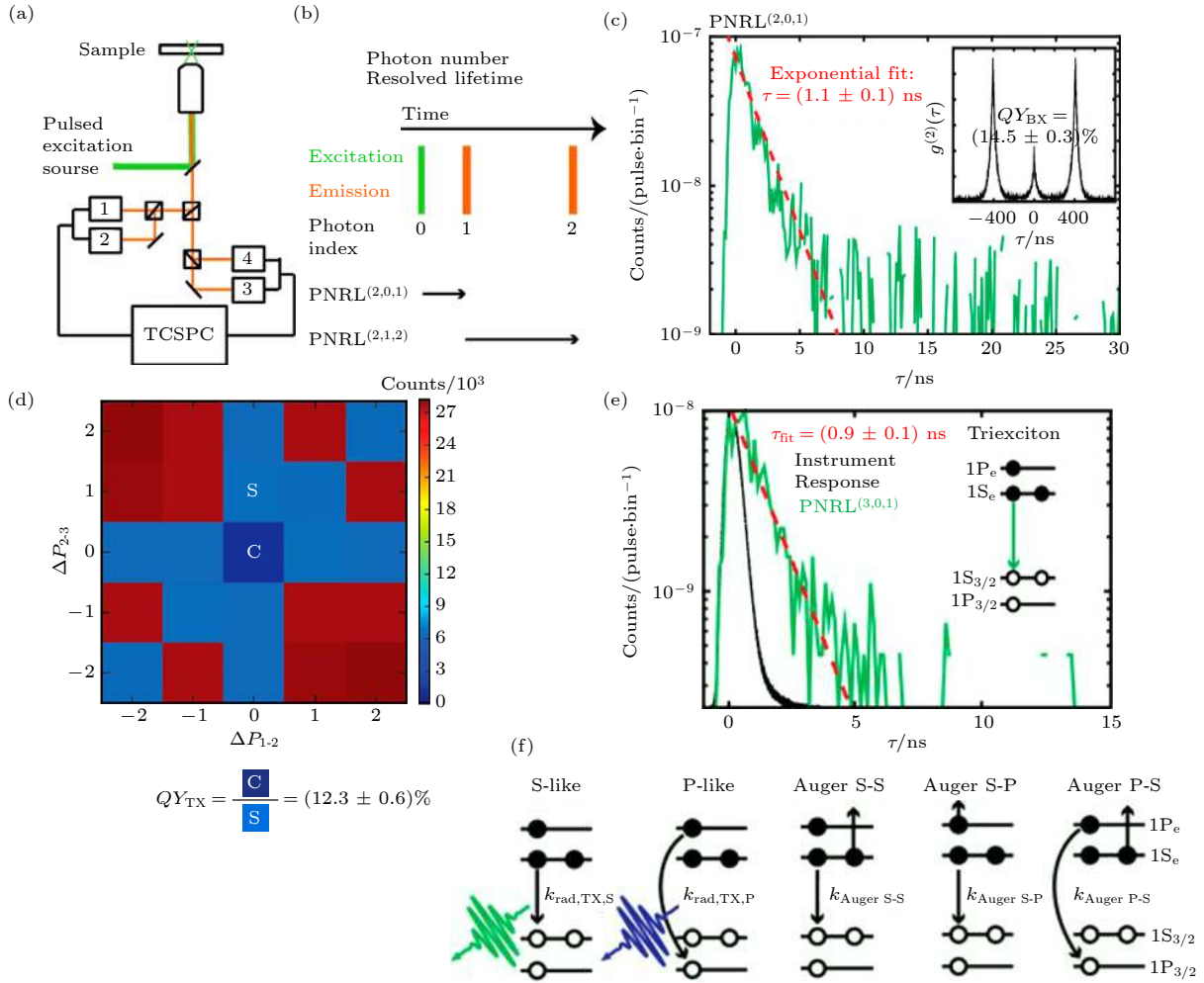


图 13 (a) 利用 4 个单光子探测器同时进行 HBT 探测的共聚焦实验装置; (b) 单光子与双光子事件示意图; (c) 双激子衰减曲线 (绿色) 及单指数拟合, 插入图为脉冲光激发下的 $g^{(2)}$ 函数; (d) 脉冲光激发下的 $g^{(3)}$ 函数; (e) 三激子衰减曲线 (绿色) 及单指数拟合; (f) CdSe 量子点三激子复合示意图^[74]

Fig. 13. (a) Confocal scanning microscopy equipped with four single-photon detectors for HBT detection. (b) Schematic diagram of single-photon events and two-photon events. (c) PL decay curve of biexciton (green) and corresponding fitted curve. The inset is pulse resolved $g^{(2)}$ function. (d) Pulse resolved $g^{(3)}$ function. (e) PL decay curve of triexciton (green) and corresponding fitted curve. (f) Model of triexciton recombination of CdSe QD^[74].

行 HBT 探测 (图 13(a)). 在脉冲光激发下, 如果单光子探测器在同一个脉冲激发下同时探测到 3 个光子, 那么第 1 个到达的光子被认为是三激子的辐射复合, 第 2 个到达的光子被认为是双激子的辐射复合, 第 3 个到达的光子被认为是单激子的辐射复合. 通过分离提取三光子事件中的第 1 个光子作为三阶激子光子, 通过重构三阶激子光子的光致发光衰减曲线和三阶关联函数, 能够分别得到三阶激子的光致发光量子产率 (图 13(d)) 和寿命 (图 13(e)). 研究发现量子点三阶激子辐射的光子主要来源于 $1S_e$ 与 $1S_{3/2}$ 态的复合, 而非更高能量的 $1P_e$ 与 $1P_{3/2}$ 态的复合 (图 13(f)). Oron 等^[75] 进一步拓展了该技术, 测量了四光子事件并获得了四阶关联函数.

3.2 单量子点双激子辐射特性的调控

不同界面环境下单量子点双激子辐射特性. 我们测量了 N 型半导体 ITO 纳米颗粒上 CdSeTe/ZnS 单量子点的二阶关联函数, 发现 ITO 上单量子点的 $g_0^{(2)}$ 值远大于玻片上单量子点 $g_0^{(2)}$ 值, 这意味着 ITO 上单量子点的双激子辐射与单激子辐射的量子产率之比增大^[76]. Rakovich 等^[77] 通过调节聚甲基丙烯酸甲酯 (PMMA) 聚合物薄膜厚度来调控单量子点与金纳米颗粒薄膜之间的距离, 测量了 $g_0^{(2)}$ 值随距离的变化关系, 发现 $g_0^{(2)}$ 值随着金纳米颗粒的靠近而增大, 如图 14(a) 所示. Teranishi 等^[78] 利用原子力显微镜针尖推动金纳米颗粒靠近 CdSe/ZnS 单量子点, 测量了不同距离下的 $g_0^{(2)}$ 值,

获得了类似的实验结果, 如图 14(b) 所示. $g_0^{(2)}$ 值的增大是量子点与金纳米颗粒之间的荧光共振能量转移和 Purcell 效应共同作用所产生的结果.

量子点核壳结构对双激子辐射特性的影响.

Naiki 等^[79]、Kanemitsu 等^[80] 和 Vanmaekelbergh 等^[81] 通过调控量子点的壳层厚度来改变俄歇复合速率, 实现了对双激子辐射特性的调控. Ma 等^[82] 和 Malko 等^[83] 通过调控量子点核尺寸大小来改变

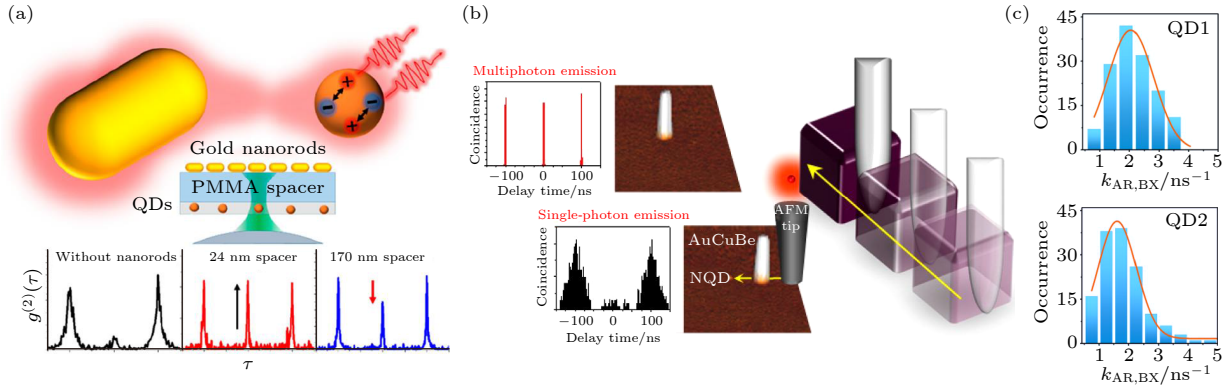


图 14 (a) 通过调整 PMMA 薄膜厚度改变单量子点与金纳米棒之间的距离并测量了 $g_0^{(2)}$ 值随距离的变化^[77]; (b) 通过原子力显微镜针尖控制金纳米棒和单量子点的距离并测量了 $g_0^{(2)}$ 值随距离的变化^[78]; (c) 核壳界面势调控单量子点双激子俄歇复合速率^[46]
Fig. 14. (a) Distance between single QDs and gold nanorods was modulated by PMMA film thickness, and the $g_0^{(2)}$ values are measured^[77]; (b) distance between gold nanoparticles and single QD was controlled by AFM tip, and the $g_0^{(2)}$ values are measured^[78]; (c) effect of core-shell interface potentials on biexciton Auger rates of single QDs^[46].

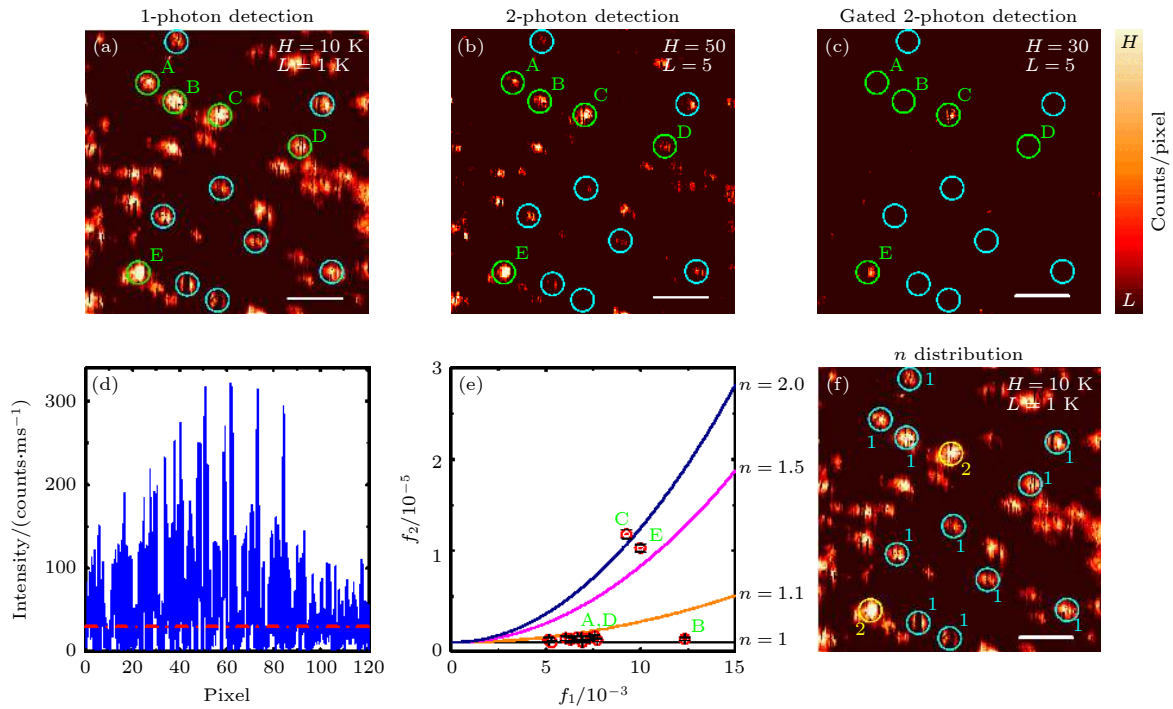


图 15 共聚焦扫描成像过程中单量子点的快速识别 (a), (b) 单量子点的单光子和双光子事件成像; (c) 相应的时间门控作用后的双光子事件成像; (d) 成像图中圆圈 C 区域中各像素对应的光致发光强度轨迹; (e) 每个激发脉冲下单光子事件的探测概率 f_1 和双光子事件的探测概率 f_2 以及量子点个数 n 值的实验与理论关系曲线; (f) 共聚焦成像中的量子点个数 n 值分布图, 其中数字 1 和 2 分别表示单量子点和量子点团簇. 图中各标尺长度为 $3 \mu\text{m}$ ^[65]
Fig. 15. Fast recognition of single QDs during confocal scanning imaging: (a), (b) A typical example of images of single-photon and two-photon events of QDs on a glass coverslip; (c) corresponding time-gated two-photon events imaging; (d) PL intensity trace corresponding to each pixel in the circle C region in the image; (e) corresponding experimental and theoretical relationship of the detection probability f_1 of single-photon event, the detection probability f_2 of two-photon event, and the number n of QDs for each excitation pulse; (f) distribution of the number n of QDs in the confocal image. The 1 and 2 represent for single QD and QD clusters, respectively. The scale bars are $3 \mu\text{m}$ ^[65].

俄歇复合速率,进而实现了对双激子辐射特性的调控. Klimov 等^[84]和秦海燕等^[48]通过在量子点核壳之间添加合金层调控核壳界面势来调控双激子辐射特性. Efros 等^[85]基于量子点的非对称能级结构和空穴-空穴相互作用计算双激子的精细能级结构,理论模拟了量子点核的大小和壳层厚度对双激子辐射特性的影响. 我们也研究发现平滑的核壳界面势能够减小单量子点中双激子的俄歇复合^[46],如图 14(c) 所示. 这是因为光滑的界面势能够增加电子波函数的离域以减小双激子的俄歇复合率.

时间门控技术在单量子点激子复合动力学中的应用. 多激子的俄歇复合导致其光致发光寿命远小于单激子的寿命,因此通过在单光子探测器上设置一个时间门,可以将多激子事件和单激子事件进行有效的分离. Htoon 等^[86]通过控制时间门的延时获得了时间门控二阶关联函数的 $g_0^{(2)}$ 值随延时的变化曲线,通过拟合该曲线得到了单量子点双激子的寿命. 此外,时间门控二阶关联函数能够用于区别单个量子点和量子点团簇^[87,88]. 我们将时间门控方法与空间符合单光子统计技术^[89]相结合,实现了单量子点的快速识别. 该方法可以在共聚焦显微镜成像扫描过程中同步实现单量子点的识别^[65],如图 15 所示. Chuang 等^[90]使用声光调制器作为延时门设置,在共聚焦显微镜的探测光路上消除高功率激发下单量子点的多激子辐射,在室温下获得了高纯度的单光子源. Rapaport 等^[91]通过被动和主动预告方法消除多激子光子来获得高纯度的单光子源,并通过实验仿真验证了该方法的合理性.

4 展 望

单量子点光谱技术已经在测量和表征量子点材料的光物理特性方面表现出巨大的优势和潜力. 随着新型功能化量子点材料的不断发展,需要配备纳米级或原子级光学测量和表征手段,因此发展更先进的单量子点光谱技术势在必行.

单量子点光谱通常需要共聚焦显微成像方法逐个地测量多个单量子点来获得统计的结果,测量速度较慢耗时较长. 因此有必要发展多量子点同时测量的方法来提高测量效率. 例如,通过宽场荧光成像的方法能够实现数十个甚至上百个单量子点的光致发光闪烁动力学的同时测量^[92]. Houel 等^[93]通过宽场成像方法同时测量多个量子点的自

关联函数并推演获得了光致发光强度亮、暗态的幂律分布特性等. 此外,散焦宽场荧光成像方法能够同时测量多个单粒子的偶极取向分布及动力学特性等^[38,94,95]. 因此,发展高通量的单量子点光谱技术和基于深度机器学习的数据分析方法能够有效地促进单量子点光谱技术在量子点材料方面的光物理特性的快速测量与表征.

测量单量子点的绝对量子产率目前仍存在着挑战,原因是无法有效地确定单量子点的吸收光子数. 由于量子点的光致发光量子产率取决于激子的辐射速率和非辐射速率,通过测量单量子点的光致发光寿命可以获得辐射速率和非辐射速率之和. 如果能够定量地改变量子点的辐射速率并保持非辐射速率不变,那么就可以测量得到单量子点亮态的绝对量子产率^[21],但是定量地改变单量子点的辐射速率并保持非辐射速率不变在常规的实验系统中并不容易实现. 因此,有必要基于单量子点光谱技术发展更简洁高效的单量子点绝对量子产率的测量方法.

为了更精确地确定和测量量子点材料的结构特性及其完善的光物理特性,需要发展单量子点光谱与其他测量手段的联用技术. 例如, Tachikawa 等^[96]通过将高分辨电子显微镜与单量子点光谱技术结合,获得了单量子点形貌与光致发光的关联特性. Jin 等^[97]通过将离位探测技术与单量子点光谱技术结合,获得了载流子的扩散动力学等. 因此,发展单量子点光谱与其他测量手段的联用技术将会是未来的一个发展趋势.

单量子点作为量子信息处理的有效量子资源,能够应用于制备单光子源和纠缠光子源等^[18,98,99]. 量子信息的处理方案要求单量子点能够产生不可分辨的单光子或纠缠光子对,并要求光学相干时间能够达到其自发辐射寿命的 2 倍. Bawendi 等^[100]研究发现低温下钙钛矿单量子点具有极短的辐射寿命和长的光学相干时间,能够产生高度相干的单光子辐射. 因此,发展基于钙钛矿量子点的量子光源是拓展量子点应用的一个研究方向.

作为一种有效的技术手段,单量子点光谱现阶段已经在解决各学科领域的科学问题中显示出了巨大的优势和潜力,随着单量子点光谱技术的发展,未来能够继续助力于各学科领域的发展和突破.

参考文献

- [1] Pietryga J M, Park Y S, Lim J H, Fidler A F, Bae W K, Brovelli S, Klimov V I 2016 *Chem. Rev.* **116** 10513
- [2] Efros A L, Nesbitt D J 2016 *Nat. Nanotechnol.* **11** 661
- [3] García de Arquer F P, Talapin D V, Klimov V I, Arakawa Y, Bayer M, Sargent E H 2021 *Science* **373** 640
- [4] Kagan C R, Lifshitz E, Sargent E H, Talapin D V 2016 *Science* **353** 6302
- [5] Carey G H, Abdelhady A L, Ning Z, Thon S M, Bakr O M, Sargent E H 2015 *Chem. Rev.* **115** 12732
- [6] Lin Y H, Sakai N, Da P, Wu J, Sansom H C, Ramadan A J, Mahesh S, Liu J, Oliver R D J, Lim J, Aspirtarte L, Sharma K, Madhu P K, Morales-Vilches A B, Nayak P K, Bai S, Gao F, Grovenor C R M, Johnston M B, Labram J G, Durrant J R, Ball J M, Wenger B, Stannowski B, Snaith H J 2020 *Science* **369** 96
- [7] Bao J, Bawendi M G 2015 *Nature* **523** 67
- [8] Liu L G, Deng L G, Huang S, Zhang P, Linnros J, Zhong H Z, Sychugov I 2019 *J. Phys. Chem. Lett.* **10** 864
- [9] Krieg F, Ong Q K, Burian M, Raino G, Naumenko D, Amenitsch H, Suess A, Grotevent M J, Krumeich F, Bodnarchuk M I, Shorubalko I, Stellacci F, Kovalenko M V 2019 *J. Am. Chem. Soc.* **141** 19839
- [10] Kaur G, Babu K J, Ghorai N, Goswami T, Maiti S, Ghosh H N 2019 *J. Phys. Chem. Lett.* **10** 5302
- [11] Wu R, Luo J, Guo X, Wang X, Ma Z, Li B, Cheng L Y, Miao X 2021 *Chem. Phys. Lett.* **781** 138960
- [12] Zhou J, Chizhik A I, Chu S, Jin D 2020 *Nature* **579** 41
- [13] Rabouw F T, Donega C D 2016 *Top. Curr. Chem.* **374** 30
- [14] Hu F R, Lv B H, Yin C Y, Zhang C F, Wang X Y, Lounis B, Xiao M 2016 *Phys. Rev. Lett.* **116** 106404
- [15] Ihara T 2016 *Phys. Rev. B* **93** 235442
- [16] Senellart P, Solomon G, White A 2017 *Nat. Nanotechnol.* **12** 1026
- [17] Klimov V I 2014 *Annu. Rev. Condens. Matter Phys.* **5** 285
- [18] Schimpf C, Reindl M, Huber D, Lehner B, Covre Da Silva S F, Manna S, Vvylecka M, Walther P, Rastelli A 2021 *Sci. Adv.* **7** 8905
- [19] Efros A L, Rosen M 1997 *Phys. Rev. Lett.* **78** 1110
- [20] Nirmal M, Dabbousi B O, Bawendi M G, Macklin J J, Trautman J K, Harris T D, Brus L E 1996 *Nature* **383** 802
- [21] Brokmann X, Coolen L, Dahan M, Hermier J P 2004 *Phys. Rev. Lett.* **93** 107403
- [22] Li B, Zhang G, Zhang Y, Yang C, Guo W, Peng Y, Chen R, Qin C, Gao Y, Hu J, Wu R, Ma J, Zhong H, Zheng Y, Xiao L, Jia S 2020 *J. Phys. Chem. Lett.* **11** 10425
- [23] Trinh C T, Minh D N, Ahn K J, Kang Y, Lee K G 2020 *Sci. Rep.* **10** 2172
- [24] Meng R Y, Qin H Y, Niu Y, Fang W, Yang S, Lin X, Cao H J, Ma J L, Ling W Z, Tong L M, Peng X G 2016 *J. Phys. Chem. Lett.* **7** 5176
- [25] Qin H Y, Meng R Y, Wang N, Peng X G 2017 *Adv. Mater.* **29** 1606923
- [26] Frantsuzov P A, Volkan-Kacso S, Janko B 2009 *Phys. Rev. Lett.* **103** 207402
- [27] Yuan G, Gómez D E, Kirkwood N, Boldt K, Mulvaney P 2018 *ACS Nano* **12** 3397
- [28] Galland C, Ghosh Y, Steinbrück A, Sykora M, Hollingsworth J A, Klimov V I, Htoon H 2011 *Nature* **479** 203
- [29] Osad'ko I S 2014 *J. Chem. Phys.* **141** 164312
- [30] Yang C, Xiao R, Zhou S, Yang Y, Zhang G, Li B, Guo W, Han X, Wang D, Bai X, Li J, Chen R, Qin C, Hu J, Feng L, Xiao L, Jia S 2021 *ACS Photonics* **8** 2538
- [31] Park Y S, Bae W K, Pietryga J M, Klimov V I 2014 *ACS Nano* **8** 7288
- [32] Hou X Q, Kang J, Qin H Y, Chen X W, Ma J L, Zhou J H, Chen L P, Wang L J, Wang L W, Peng X G 2019 *Nat. Commun.* **10** 1750
- [33] Hou X Q, Qin H Y, Peng X G 2021 *Nano Lett.* **21** 3871
- [34] Yin C Y, Chen L Y, Song N, Lv Y, Hu F R, Sun C, Yu W W, Zhang C F, Wang X Y, Zhang Y, Xiao M 2017 *Phys. Rev. Lett.* **119** 026401
- [35] 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
- [36] Ihara T, Kanemitsu Y 2014 *Phys. Rev. B* **90** 195302
- [37] Han X, Zhang G, Li B, Yang C, Guo W, Bai X, Huang P, Chen R, Qin C, Hu J, Ma Y, Zhong H, Xiao L, Jia S 2020 *Small* **16** 2005435
- [38] Zhang G F, Peng Y, Xie H, Li B, Li Z, Yang C, Guo W, Qin C, Chen R, Gao Y, Zheng Y, Xiao L, Jia S 2019 *Front. Phys.* **14** 23605
- [39] Zhang G F, Yang C G, Ge Y, Peng Y G, Chen R Y, Qin C B, Gao Y, Zhang L, Zhong H Z, Zheng Y J, Xiao L T, Jia S T 2019 *Front. Phys.* **14** 63601
- [40] Becker M A, Vaxenburg R, Nedelcu G, Serce P C, Shabaev A, Mehl M J, Michopoulos J G, Lambrakos S G, Bernstein N, Lyons J L, Stoferle T, Mahrt R F, Kovalenko M V, Norris D J, Raino G, Efros A L 2018 *Nature* **553** 189
- [41] Yuan G, Ritchie C, Ritter M, Murphy S, Gómez D E, Mulvaney P 2018 *J. Phys. Chem. C* **122** 13407
- [42] Li B, Huang H, Zhang G, Yang C, Guo W, Chen R, Qin C, Gao Y, Biju V P, Rogach A L, Xiao L, Jia S 2018 *J. Phys. Chem. Lett.* **9** 6934
- [43] Li B, Miao X Y 2021 *Acta Phys. Sin.* **70** 207802 (in Chinese) [李斌, 苗向阳 2021 物理学报 **70** 207802]
- [44] Morozov S, Pensa E L, Khan A H, Polovitsyn A, Cortés E, Maier S A, Vezzoli S, Moreels I, Sapienza R 2020 *Sci. Adv.* **6** 1821
- [45] LeBlanc S J, McClanahan M R, Moyer T, Jones M, Moyer P J 2014 *J. Appl. Phys.* **115** 034306
- [46] Guo W, Tang J, Zhang G, Li B, Yang C, Chen R, Qin C, Hu J, Zhong H, Xiao L, Jia S 2021 *J. Phys. Chem. Lett.* **12** 405
- [47] Jain A, Voznyy O, Hoogland S, Korkusinski M, Hawrylak P, Sargent E H 2016 *Nano Lett.* **16** 6491
- [48] Hou X Q, Li Y, Qin H Y, Peng X G 2019 *J. Chem. Phys.* **151** 234703
- [49] Yang C, Zhang G, Feng L, Li B, Li Z, Chen R, Qin C, Gao Y, Xiao L, Jia S 2018 *Opt. Express* **26** 11889
- [50] Thomas E M, Ghimire S, Kohara R, Anil A N, Yuyama K-I, Takano Y, Thomas K G, Biju V 2018 *ACS Nano* **12** 9060
- [51] Trinh C T, Minh D N, Nguyen V L, Ahn K J, Kang Y, Lee K G 2020 *APL Materials* **8** 031102
- [52] Li B, Zhang G, Wang Z, Li Z, Chen R, Qin C, Gao Y, Xiao L, Jia S 2016 *Sci. Rep.* **6** 32662
- [53] Wang Z, Zhang G F, Li B, Chen R Y, Qin C B, Xiao L T, Jia S T 2015 *Acta Phys. Sin.* **64** 247803 (in Chinese) [王早, 张国峰, 李斌, 陈瑞云, 秦成兵, 肖连团, 贾锁堂 2015 物理学报 **64** 247803]
- [54] 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]
- [55] Hu Z, Liu S J, Qin H Y, Zhou J H, Peng X G 2020 *J. Am.*

- Chem. Soc.* **142** 4254
- [56] Ji B, Giovanelli E, Habert B, Spinicelli P, Nasilowski M, Xu X, Lequeux N, Hugonin J P, Marquier F, Greffet J J, Dubertret B **2015** *Nat. Nanotechnol.* **10** 170
- [57] Sayevich V, Robinson Z L, Kim Y, Kozlov O V, Jung H, Nakotte T, Park Y S, Klimov V I **2021** *Nat. Nanotechnol.* **16** 673
- [58] Krishnamurthy S, Singh A, Hu Z, Blake A V, Kim Y, Singh A, Dolgoplova E A, Williams D J, Piryatinski A, Malko A V, Htoon H, Sykora M, Hollingsworth J A **2021** *ACS Nano* **15** 575
- [59] Lin W Z, Niu Y, Meng R Y, Huang L, Cao H J, Zhang Z X, Qin H Y, Peng X G **2016** *Nano Res.* **9** 260
- [60] Chen O, Zhao J, Chauhan V P, Cui J, Wong C, Harris D K, Wei H, Han H S, Fukumura D, Jain R K, Bawendi M G **2013** *Nat. Mater.* **12** 445
- [61] Chouhan L, Ito S, Thomas E M, Takano Y, Ghimire S, Miyasaka H, Biju V **2021** *ACS Nano* **15** 2831
- [62] Nair G, Zhao J, Bawendi M G **2011** *Nano Lett.* **11** 1136
- [63] Paulite M, Acharya K P, Nguyen H M, Hollingsworth J A, Htoon H **2015** *J. Phys. Chem. Lett.* **6** 706
- [64] Xu W, Hou X, Meng Y, Meng R, Wang Z, Qin H, Peng X, Chen X W **2017** *Nano Lett.* **17** 7487
- [65] Li B, Zhang G, Yang C, Li Z, Chen R, Qin C, Gao Y, Huang H, Xiao L, Jia S **2018** *Opt. Express* **26** 4674
- [66] Zhang Q Q, Hu J Y, Jing M Y, Li B, Qin C B, Li Y, Xiao L T, Jia S T **2019** *Acta Phys. Sin.* **68** 017803 (in Chinese) [张强强, 胡建勇, 景明勇, 李斌, 秦成兵, 李耀, 肖连团, 贾锁堂 **2019** 物理学报 **68** 017803]
- [67] Bischof T S, Caram J R, Beyler A P, Bawendi M G **2016** *Opt. Lett.* **41** 4823
- [68] Huang X N, Xu Q F, Zhang C F, Wang X Y, Xiao M **2016** *Nano Lett.* **16** 2492
- [69] Makarov N S, Guo S J, Isaienko O, Liu W Y, Robel I, Klimov V I **2016** *Nano Lett.* **16** 2349
- [70] Castaneda J A, Nagamine G, Yassitepe E, Bonato L G, Voznyy O, Hoogland S, Nogueira A F, Sargent E H, Cruz C H B, Padilha L A **2016** *ACS Nano* **10** 8603
- [71] Hiroshige N, Ihara T, Kanemitsu Y **2017** *Phys. Rev. B* **95** 245307
- [72] Cihan A F, Martinez P L H, Kelestemur Y, Mutlugun E, Demir H V **2013** *ACS Nano* **7** 4799
- [73] Vonk S J W, Heemsker B A J, Keitel R C, Hinterding S O M, Geuchies J J, Houtepen A J, Rabouw F T **2021** *Nano Lett.* **21** 5760
- [74] Shulenberg K E, Bischof T S, Caram J R, Utzat H, Coropceanu I, Nienhaus L, Bawendi M G **2018** *Nano Lett.* **18** 5153
- [75] Amgar D, Yang G, Tenne R, Oron D **2019** *Nano Lett.* **19** 8741
- [76] Li Z, Zhang G, Li B, Chen R, Qin C, Gao Y, Xiao L, Jia S **2017** *Appl. Phys. Lett.* **111** 153106
- [77] Krivenkov V, Goncharov S, Samokhvalov P, Sanchez-Iglesias A, Grzelczak M, Nabiev I, Rakovich Y **2019** *J. Phys. Chem. Lett.* **10** 481
- [78] Masuo S, Kanetaka K, Sato R, Teranishi T **2016** *ACS Photonics* **3** 109
- [79] Naiki H, Oikawa H, Masuo S **2017** *Photochem. Photobiol. Sci.* **16** 489
- [80] Hiroshige N, Ihara T, Saruyama M, Teranishi T, Kanemitsu Y **2017** *J. Phys. Chem. Lett.* **8** 1961
- [81] Rabouw F T, Vaxenburg R, Bakulin A A, van Dijk-Moes R J A, Bakker H J, Rodina A, Lifshitz E, Efros A L, Koenderink A F, Vanmaekelbergh D **2015** *ACS Nano* **9** 10366
- [82] Ma X D, Diroll B T, Cho W J, Fedin I, Schaller R D, Talapin D V, Gray S K, Wiederrecht G P, Gosztola D J **2017** *ACS Nano* **11** 9119
- [83] Mangum B D, Sampat S, Ghosh Y, Hollingsworth J A, Htoon H, Malko A V **2014** *Nanoscale* **6** 3712
- [84] Park Y S, Bae W K, Padilha L A, Pietryga J M, Klimov V I **2014** *Nano Lett.* **14** 396
- [85] Vaxenburg R, Rodina A, Lifshitz E, Efros A L **2016** *Nano Lett.* **16** 2503
- [86] Mangum B D, Ghosh Y, Hollingsworth J A, Htoon H **2013** *Opt. Express* **21** 7419
- [87] Mishra N, Orfield N J, Wang F, Hu Z, Krishnamurthy S, Malko A V, Casson J L, Htoon H, Sykora M, Hollingsworth J A **2017** *Nat. Commun.* **8** 15083
- [88] Eloi F, Frederich H, Leray A, Buil S, Quelin X, Ji B, Giovanelli E, Lequeux N, Dubertret B, Hermier J P **2015** *Opt. Express* **23** 29921
- [89] Ta H, Keller J, Haltmeier M, Saka S K, Schmied J, Opazo F, Tinnefeld P, Munk A, Hell S W **2015** *Nat. Commun.* **6** 7977
- [90] Feng S W, Cheng C Y, Wei C Y, Yang J H, Chen Y R, Chuang Y W, Fan Y H, Chuu C S **2017** *Phys. Rev. Lett.* **119** 143601
- [91] Abudayyeh H, Lubotzky B, Majumder S, Hollingsworth J A, Rapaport R **2019** *ACS Photonics* **6** 446
- [92] Li B, Zhang G F, Jing M Y, Chen R Y, Qin C B, Gao Y, Xiao L T, Jia S T **2016** *Acta Phys. Sin.* **65** 218201 (in Chinese) [李斌, 张国峰, 景明勇, 陈瑞云, 秦成兵, 高岩, 肖连团, 贾锁堂 **2016** 物理学报 **65** 218201]
- [93] Houel J, Doan Q T, Cajgfinger T, Ledoux G, Amans D, Aubret A, Dominjon A, Ferriol S, Barbier R, Nasilowski M, Lhuillier E, Dubertret B, Dujardin C, Kulzer F **2015** *ACS Nano* **9** 886
- [94] Zhang G, Rocha S, Lu G, Yuan H, Uji-i H, Floudas G A, Müllen K, Xiao L, Hofkens J, Debroye E **2020** *ACS Omega* **5** 23931
- [95] Zhang G F, Li B, Chen R Y, Qin C N, Gao Y, Xiao L T, Jia S T **2019** *Acta Phys. Sin.* **68** 148201 (in Chinese) [张国峰, 李斌, 陈瑞云, 秦成兵, 高岩, 肖连团, 贾锁堂 **2019** 物理学报 **68** 148201]
- [96] Tachikawa T, Karimata I, Kobori Y **2015** *J. Phys. Chem. Lett.* **6** 3195
- [97] Tian W M, Zhao C Y, Leng J, Gui R R, Jin S G **2015** *J. Am. Chem. Soc.* **137** 12458
- [98] Hensgens T, Fujita T, Janssen L, Li X, Van Diepen C J, Reichl C, Wegscheider W, Das Sarma S, Vandersypen L M K **2017** *Nature* **548** 70
- [99] Tang J S, Zhou Z Q, Wang Y T, Li Y L, Liu X, Hua Y L, Zou Y, Wang S, He D Y, Chen G, Sun Y N, Yu Y, Li M F, Zha G W, Ni H Q, Niu Z C, Li C F, Guo G C **2015** *Nat. Commun.* **6** 8652
- [100] Utzat H, Sun W, Kaplan A E K, Krieg F, Ginterseder M, Spokoiny B, Klein N D, Shulenberg K E, Perkinson C F, Kovalenko M V, Bawendi M G **2019** *Science* **363** 1068

SPECIAL TOPIC—Manipulation and applications of solid-state single quantum systems

Research progress of single quantum-dot spectroscopy and exciton dynamics*Li Bin ¹⁾²⁾ Zhang Guo-Feng ^{2)†} Chen Rui-Yun ²⁾ Qin Cheng-Bing ²⁾
Hu Jian-Yong ²⁾ Xiao Lian-Tuan ^{2)‡} Jia Suo-Tang ²⁾¹⁾ (*Key Laboratory of Spectral Measurement and Analysis of Shanxi Province, College of Physics and Information Engineering, Shanxi Normal University, Taiyuan 030031, China*)²⁾ (*State Key Laboratory of Quantum Optics and Quantum Optics Devices, Institute of Laser Spectroscopy, Collaborative Innovation Center of Extreme Optics, Shanxi University, Taiyuan 030006, China*)

(Received 4 November 2021; revised manuscript received 12 December 2021)

Abstract

Colloidal semiconductor quantum dots (QDs) have strong light absorption, continuously adjustable narrowband emission, and high photoluminescence quantum yields, thereby making them promising materials for light-emitting diodes, solar cells, detectors, and lasers. Single-QD photoluminescence spectroscopy can remove the ensemble average to reveal the structure information and exciton dynamics of QD materials at a single-particle level. The study of single-QD spectroscopy can provide guidelines for rationally designing the QDs and giving the mechanism basis for QD-based applications. We can also carry out the research of the interaction between light and single QDs on a nanoscale, and prepare QD-based single-photon sources and entangled photon sources. Here, we review the recent research progress of single-QD photoluminescence spectroscopy and exciton dynamics, mainly including photoluminescence blinking dynamics, and exciton and multi-exciton dynamics of single colloidal CdSe-based QDs and perovskite QDs. Finally, we briefly discuss the possible future development trends of single-QD spectroscopy and exciton dynamics.

Keywords: single quantum-dot spectroscopy, exciton dynamics, photoluminescence blinking, biexciton emission

PACS: 78.47.D–, 78.47.jd, 78.55.–m, 78.67.Hc

DOI: 10.7498/aps.71.20212050

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 62127817, 62075120, 62075122, 61875109, 91950109, 62105193), the Joint Research Fund of the NSFC and STINT (Grant No. 62011530133), the Applied Basic Research Program in Shanxi Province (Grant No. 202103021223254), the Scientific and Technological Innovation Programs of Higher Education Institutions in Shanxi Province, China (Grant No. 2021L257), the Scientific Research Project for Returned Chinese Scholars of Shanxi Province, China (Grant No. HGKY2019002), and the Program for Middle-aged and Young Innovative Talents of Higher Education Institutions of Shanxi Province, China.

† Corresponding author. E-mail: guofeng.zhang@sxu.edu.cn

‡ Corresponding author. E-mail: xlt@sxu.edu.cn