

## 半导体量子点中的双激子发光

黄鹏<sup>1</sup>, 张用友<sup>2</sup>, 钟海政<sup>1\*</sup><sup>1</sup>北京理工大学材料学院低维量子结构与器件工信部重点实验室, 北京 100081;<sup>2</sup>北京理工大学物理学院纳米光子学与超精密光电系统北京市重点实验室, 北京 100081

**摘要** 双激子发光是半导体材料在高激发强度下形成两个激子后复合发光的一种物理过程。相较于块体材料,量子点体积小、载流子受限、能级分立,从而具有独特的双激子发光特性,具体表现为双激子结合能大,级联发射中的光子对是极化反对称的,激子对的俄歇复合效应强。从双激子发光研究的发展历程出发,重点介绍了量子点双激子发光的基本原理、光谱特性,特别是量子效应对量子纠缠和光增益的影响。讨论了量子点双激子发光在纠缠光源、量子点激光器等方面的应用潜力和目前所面临的挑战。

**关键词** 量子光学; 量子点; 双激子; 纠缠光子源; 俄歇复合; 光增益

中图分类号 TN244 文献标志码 A

DOI: 10.3788/CJL221240

## 1 引言

激子是一种常见的固体元激发,与材料的吸收和发光特性有重要的关联。1958年,美国无线电公司(RCA)的Lampert<sup>[1]</sup>根据有效质量近似,提出在高激发强度下,半导体材料内部有可能形成两个或者两个以上的激子。与低激发强度下形成的单激子不同,双激子之间存在库仑相互作用,其发光强度与激发强度的平方成正比。1968年,法国Strasbourg大学的Mysyrowicz等<sup>[2]</sup>在CuCl低温光谱的研究中发现了

发光强度随激发强度呈超线性变化的双激子发光谱线。随后,日本东北大学的Souma等<sup>[3]</sup>观察到类似的现象。相比于CuCl,大多数III-V族或者II-VI族直接带隙半导体的双激子结合能十分低<sup>[4]</sup>,很难观察到双激子发光特征。随着量子阱、量子点等低维半导体材料体系的发展<sup>[5-8]</sup>,由于激子被空间限域,这些材料体系表现出显著的双激子发光特性<sup>[9-15]</sup>。图1(a)展示了双激子发光材料的发展历程。

目前人们对双激子的物理过程有了一定的认识,图1(b)对比了激子和双激子发光的物理过程。以简

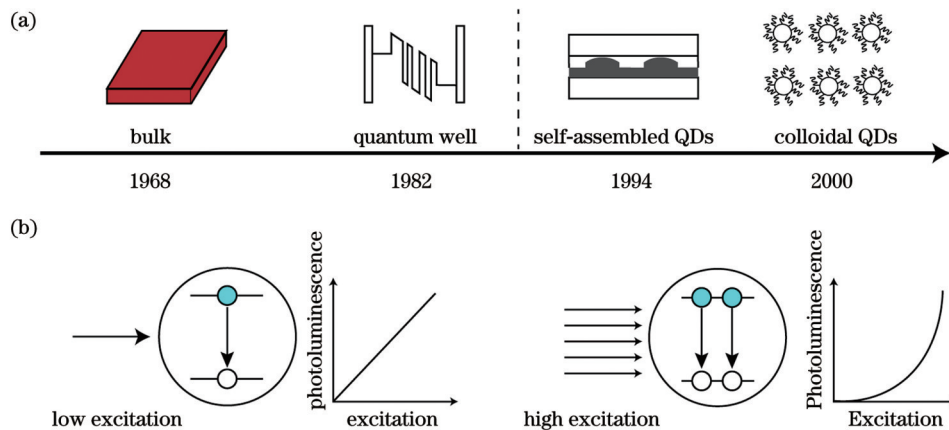


图1 半导体材料中双激子现象的发现历程以及双激子的发光模型。(a)半导体材料中双激子现象的发现历程;(b)激子和双激子的发光模型以及它们发光强度和激发强度的关系

Fig. 1 Discovery order of biexciton phenomena in semiconductors and physical models of biexciton photoluminescence. (a) Discovery order of biexciton phenomena in semiconductors; (b) luminescence models of biexcitons and excitons and relationships between their luminescence intensities and excitation intensity

收稿日期: 2022-09-13; 修回日期: 2022-10-21; 录用日期: 2022-10-31; 网络首发日期: 2022-11-10

基金项目: 北京市自然科学基金(Z210018)

通信作者: hzzhong@bit.edu.cn

单的双能级模型为例:常见的激子发光是低激发强度下的发光行为,即被激发的一个导带电子和一个价带空穴形成一个激子,进而激子复合发出一个光子。相对来说,双激子发光则需要较高的激发强度,此时材料会有两个导带电子和两个价带空穴,它们形成双激子态,进而辐射复合,先后发出两个光子。由此可见,激子发光是一个单分子过程而双激子发光是一个双分子过程,这导致了两者对激发强度的依赖性不同。理论分析表明,激子发光强度随激发强度的变化是线性的,而双激子发光强度随激发强度呈现二次方的非线性增长。

量子点(QDs)是半径小于或与激子玻尔半径相当的半导体纳米晶体。由于尺寸依赖的量子限域效应,量子点表现出优异的激子吸收和发射特性,成为显示、激光和成像等领域的重要材料体系<sup>[16]</sup>。相比于块体材料,由于量子点内分立能级结构的性质以及载流子之间强的库仑相互作用,量子点的双激子发光具有以下特性:1) 双激子结合能较大;2) 双激子自旋方向和激子自旋方向是相关的,产生的双激子-激子光子对极化反对称;3) 分立能级之间的能量差远大于室温热扰动,形成的光增益更稳定;4) 双激子俄歇复合不需要满足严格的动量守恒,俄歇寿命表现出尺寸依赖性。这些性质为纠缠光子源、量子点激光等方向的发展提供了机遇,使得量子点双激子成为微纳光学领域的研究热点。

结合以上量子点的双激子特性,本文首先介绍了量子点中双激子的基本光物理性质,包括发光光谱和辐射复合动力学;其次,介绍了量子点中双激子和激子的量子效应及其在纠缠光子源和量子点光增益方面的应用;最后进行了总结和展望,并讨论了当前这些研究领域存在的一些挑战。

## 2 量子点双激子的基本光物理性质

### 2.1 量子点的双激子发光光谱

双激子由两个基态激子组成,激子之间存在的库仑相互作用使双激子的能量略小于激子能量的两倍,该能量差值( $\Delta E_{xx}$ )是双激子结合能最为广泛的定义,如图 2(a)所示。图 2 总结了双激子发光光谱的基本特征。在双激子辐射复合发光过程中,处于高能态的双激子先复合发射出一个光子,该光子跃迁至单激子态,进而单激子态再复合发射出第二个光子。由于双激子结合能的存在,双激子发射出的第一个光子能量一般会小于第二个光子的能量,因此双激子光致发光(PL)发射光谱相对于激子发射光谱发生了红移,如图 2(b)所示。双激子发光另一个突出的特征是荧光强度的激发依赖性与激子不同,由于双激子发光是吸收两个光子后产生的非线性现象,其荧光强度( $I_{lum}$ )与激发强度( $I_{exc}$ )的二次方成正比,即  $I_{lum} \propto I_{exc}^2$ ,如图 2(c)所示。最后,如图 2(d)所示,量子点中双激子之间的库仑相互作用受载流子空间分布的影响。

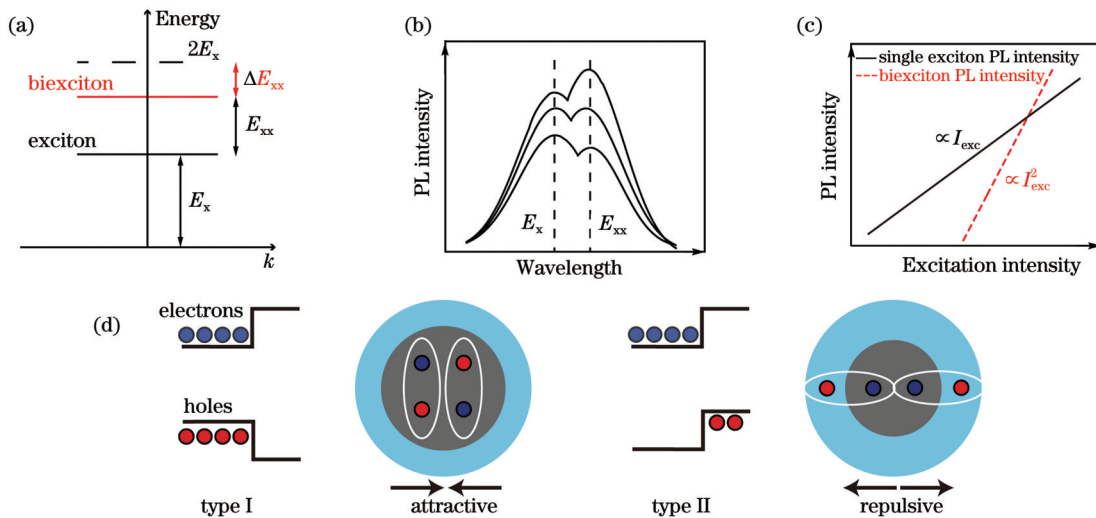


图 2 量子点双激子 PL 光谱的基本性质。(a) 双激子能级以及双激子结合能示意图; (b) 双激子发光峰( $E_{xx}$ )和激子发光峰( $E_x$ )示意图; (c) 双激子和激子发射强度随激发强度的变化; (d) 载流子空间分布对双激子库仑相互作用的影响

Fig. 2 Fundamental properties of biexciton PL spectra in quantum dots. (a) Schematic of biexciton energy level and binding energy; (b) schematic of biexciton luminescence peak ( $E_{xx}$ ) and exciton luminescence peak ( $E_x$ ); (c) biexciton emission intensity and exciton emission intensity versus excitation intensity; (d) influence of carrier spatial distribution on Coulomb interaction of biexcitons

1994 年,德国 Walter Schottky 研究所的 Brunner 等<sup>[12]</sup>首次报道了 GaAs/AlGaAs 自组织量子点中的双激子发射。如图 3(a)所示,在 5 K 的低温环境下,他们使用微米级荧光显微镜观察了单个量子点的发光性

质。随着激发强度由  $0.1 \mu\text{W}$  增加到  $5 \mu\text{W}$ ,可以看到在  $1.654 \text{ eV}$  处出现了量子点双激子发射峰,并相对于激子发射峰发生了红移。随着激发功率的进一步增大,如图 3(b)所示,双激子发光峰随激发强度的增加

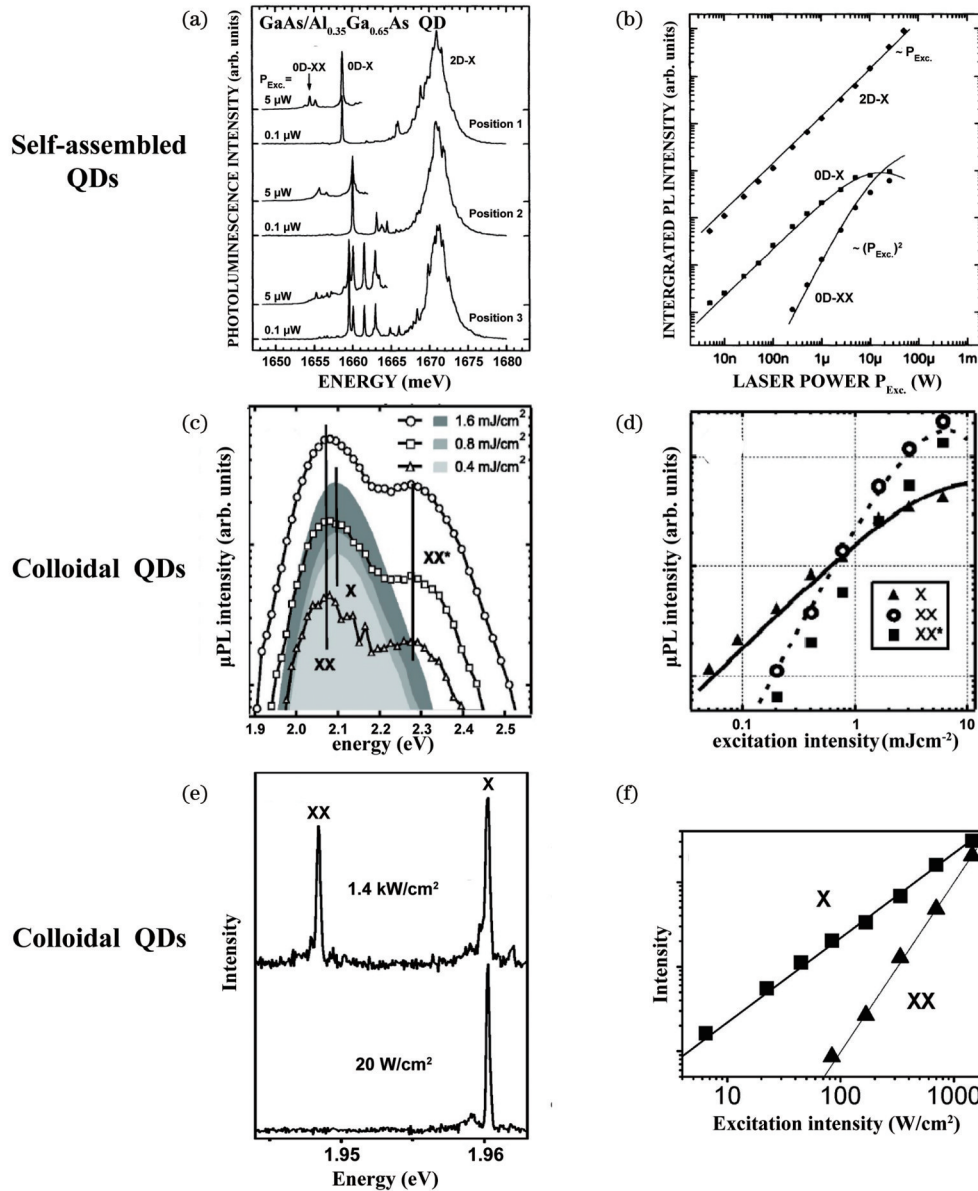


图3 自组织量子点和胶体量子点双激子PL光谱。(a) GaAs/AlGaAs量子点的双激子PL光谱曲线<sup>[12]</sup>; (b) GaAs/AlGaAs量子点双激子荧光强度的激发依赖性<sup>[12]</sup>; CdSe胶体量子点在室温下的(c)双激子PL光谱以及(d)双激子PL强度的激发依赖曲线<sup>[17]</sup>; CdSe胶体量子点在液氦温度(2 K)下的(e)双激子PL光谱以及(f)双激子PL强度的激发依赖曲线<sup>[18]</sup>

Fig. 3 PL spectra of biexcitons in self-assembled QDs and colloidal QDs. (a) PL spectra of biexcitons in GaAs/AlGaAs QDs<sup>[12]</sup>; (b) PL intensity of biexcitons versus laser power in GaAs/AlGaAs QDs<sup>[12]</sup>; (c) biexciton PL spectra and (d) biexciton PL intensity versus excitation intensity in CdSe colloidal QDs at room temperature<sup>[17]</sup>; (e) biexciton PL spectra and (f) biexciton PL intensity versus excitation intensity in CdSe colloidal QDs at 2 K<sup>[18]</sup>

呈二次方的增加。自组织量子点的双激子发光是在极低温环境下观测到的,然而胶体量子点的双激子发光最先是在室温下观察到的。美国 Los Alamos 国家实验室的 Achermann 等<sup>[17]</sup>通过时间分辨的荧光光谱探测到了双激子发光。室温条件下声子会展宽发光峰的半峰全宽,激子和双激子的发光峰难以区分,但是双激子和激子的发光有先后顺序,因此利用时间分辨的荧光光谱能够有效区分两者。如图 3(c)所示,当时间间隔为 1 ps 时,可测出较低能量的双激子发光峰,而当时间间隔增加至 200 ps 时,出现的发光峰对应于单激子的

发射,其峰位发生蓝移。图 3(d)展示了上述两个发光峰强度随激发强度的变化曲线,时间间隔为 1 ps 的发光峰强度随激发强度的增加呈二次方的增加,验证了双激子发光强度随激发强度的增加规律。法国波尔多大学的 Lounis 课题组一直致力于胶体量子点在低温下的光谱研究<sup>[18-19]</sup>。他们使用较低功率的连续激光实现了 CdSe/ZnS 量子点的双激子发射[图 3(e)]。在 20 W 低激发功率下,光谱上出现了位于 1.96 eV 处的零声子线,对应单激子的荧光。随着激发强度的提高,在发射光谱上出现了另一条红移了 12 meV 的零声

子线,对应双激子的荧光发射。图 3(f)所示的激发依赖性表明两条零声子线强度随激发强度的变化规律不同,证实它们分别对应单激子发射和双激子发射。一般认为,双激子之间的库仑相互作用会使双激子发光峰相对激子发光峰发生红移,但是双激子之间也会出现相互排斥的现象,这会使双激子发光峰蓝移,如在量子光学领域被广泛研究的 InGaAs 类量子点。许多研究表明,InGaAs 的双激子结合能为负值<sup>[20-22]</sup>,即两个激子为相互排斥的状态。Rodt 等<sup>[20]</sup>研究了 InGaAs 量子点双激子结合能随尺寸的变化规律,随着尺寸的减小,双激子之间的相互作用会由相互吸引逐渐变为相互排斥。这一现象的出现可能是由于在强量子限域条件下,双激子并不是两对激子而是两对自由的电子-空穴,而电子-电子及空穴-空穴之间的排斥作用会抵消库仑作用产生的吸引力。双激子库仑作用的变化在胶体量子点研究中也常有报道。目前合成的高质量 II-VI 族胶体量子点通常为核壳结构量子点,通过材料的设计,电子和空穴在空间中有特定的分布。例如在上文提及的 CdSe/ZnS Type I 型量子点中,电子和空穴的波函数被同时限域在量子点的核内,形成的双激子会在核内相互吸引,使双激子发光光谱相对激子发光光谱发生红移。而在 Type II 型量子点中,电子和空穴的波函数分别位于量子点的核层和壳层,形成的双激

子在空间中会以“头碰头”的形式存在,双激子之间的相互排斥使得双激子发光光谱相对激子发光光谱发生蓝移<sup>[23-24]</sup>。

### 2.2 量子点双激子辐射复合的光动力学

除了上述的双激子发光光谱之外,对量子点双激子辐射复合的光动力学进行研究也是十分重要的。由于量子点限域效应的影响,量子点的能带会变为分立的能级,导带底和价带顶可视为由两条孤立能级组成的二能级系统,如图 4(a)所示,其中  $k_r$  为激子辐射复合速率。双激子由二能级系统中的两对电子-空穴组成,而激子是由一对电子-空穴组成。假设任何一对电子-空穴的复合速率(在量子点中即为激子复合速率)相等,总的复合速率为体系中电子-空穴对组合数与其复合速率的乘积,这样一来双激子复合速率为单激子复合速率的 2 倍。在关于自组织量子点的双激子复合动力学研究中,很多实验结果表明:双激子复合速率是激子复合速率的 2 倍<sup>[10,21,25-27]</sup>。图 4(c)为中国科学技术大学潘建伟团队研究得到的 InGaAs 量子点的双激子荧光寿命和激子荧光寿命<sup>[27]</sup>,分别为 66.4 ps 和 126.7 ps。然而,室温下的很多实验结果表明:双激子复合速率为激子复合速率的 4 倍<sup>[28-32]</sup>。图 4(d)为 García-Santamaría 等<sup>[29]</sup>研究得到的 CdSe 量子点的变功率时间分辨荧光光谱曲线。在低功率下,量子点的

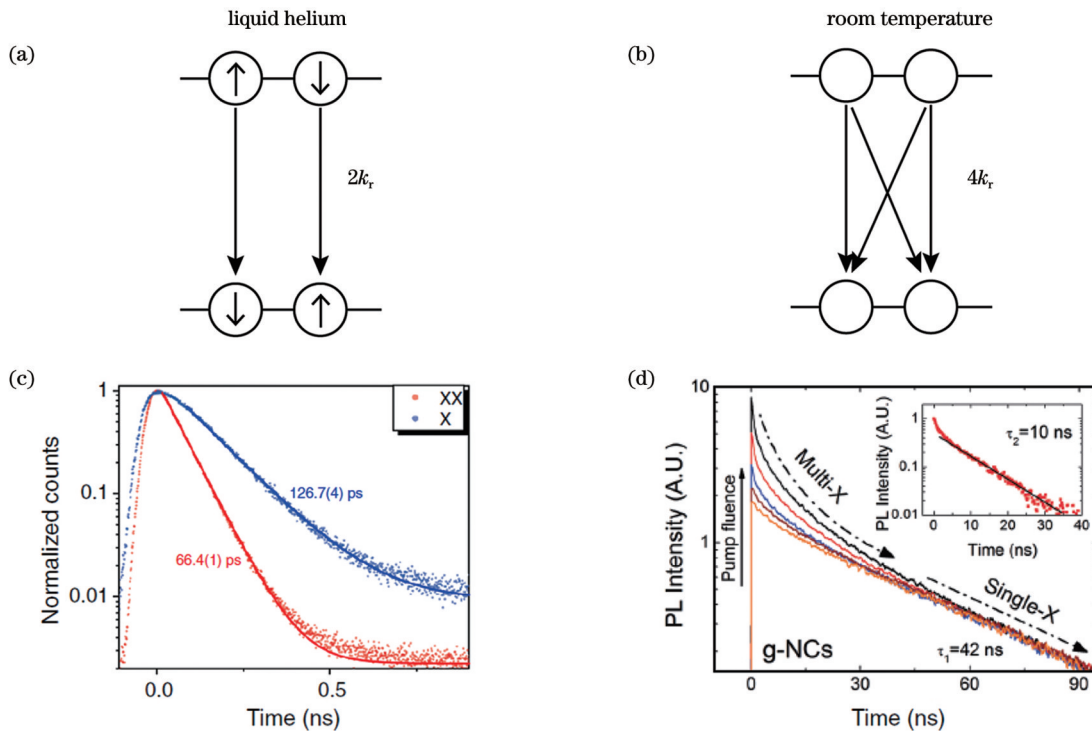


图 4 不同温度下的双激子辐射复合模型。(a)低温下的双激子辐射复合模型;(b)室温下的双激子辐射复合模型;(c)InGaAs 自组织量子点在低温下的单激子以及双激子的时间分辨荧光光谱<sup>[27]</sup>;(d)CdSe 胶体量子点在室温下的时间分辨荧光光谱<sup>[29]</sup>

Fig. 4 Radiative recombination models of biexcitons at different temperatures. (a) Radiative recombination model of biexcitons at low temperature; (b) radiative recombination model of biexcitons at room temperature; (c) time-resolved PL decay spectra of biexciton and exciton in InGaAs self-assembled QDs at low temperature<sup>[27]</sup>; (d) time-resolved PL decay spectra of CdSe colloidal QDs at room temperature<sup>[29]</sup>

复合过程可视为仅有单激子的复合,拟合光谱衰减曲线得到其寿命为 42 ns;随着激发功率的升高,可以观察到更短寿命的复合过程,对比高功率和低功率下的荧光衰减曲线可得到短寿命的成分。图 4(d)插图短寿命的双激子荧光寿命曲线,对曲线进行拟合可得到其寿命数值为 10 ns。针对以往报道中双激子速率和激子速率比值等于 2 和等于 4 的差异,根据美国麻省理工学院 Shulenberg 等<sup>[32]</sup>的报道,我们认为这很可能是因为不同温度下复合过程中的自旋选择规则不同。考虑到泡利不相容定理和复合过程中的自旋选择,低温下的双激子结合通道数量应该是激子结合通道数量的 2 倍,如图 4(a)所示。不同于低温下的复合,室温下电子和空穴的自旋是极易翻转的(能量为 1~5 meV)<sup>[33-34]</sup>,自旋方向并不固定,所以室温下双激子的辐射通道有 4 个,如图 4(b)所示,即双激子辐射速率为激子辐射速率的 4 倍。这种对比双激子和激子复合速率的模型是量子点多激子态通道叠加模型<sup>[30,35]</sup>中的一部分。

### 3 量子点双激子的量子化特征

#### 3.1 量子限域效应及其在量子纠缠光源中的应用

自组织量子点和胶体量子点的电子结构可近似视为图 5(a)所示的无限深势阱,通过计算落入其中的电子波函数,可得到电子能量为  $E = E_g + \frac{\pi^2 \hbar^2 n^2}{2m_e^* a^2}$  ( $E_g$  为块体带隙,  $n$  为能级量子数,  $a$  为势阱宽度,  $\hbar$  为普朗克常数,  $m_e^*$  为电子有效质量)<sup>[36]</sup>。能量与  $n$  相关,是量子化的且与势阱宽度  $a$  即尺寸紧密相关。对比量子点和块体的吸收,这种分立能级会使吸收谱线中出现许多分立的激子吸收峰<sup>[37]</sup>,如图 5(b)中的吸收曲线所示。尺寸依赖的激子能量能实现量子点发光波长从蓝光到红外光的调控。

量子点双激子能量的量子化使双激子-激子的级联辐射产生纠缠光子对,其理论模型如图 5(c)所示。光子从中性双激子(XX)态跃迁到简并的激子(X)态,继而回到基态(G),这一过程会发射出两个极化关联

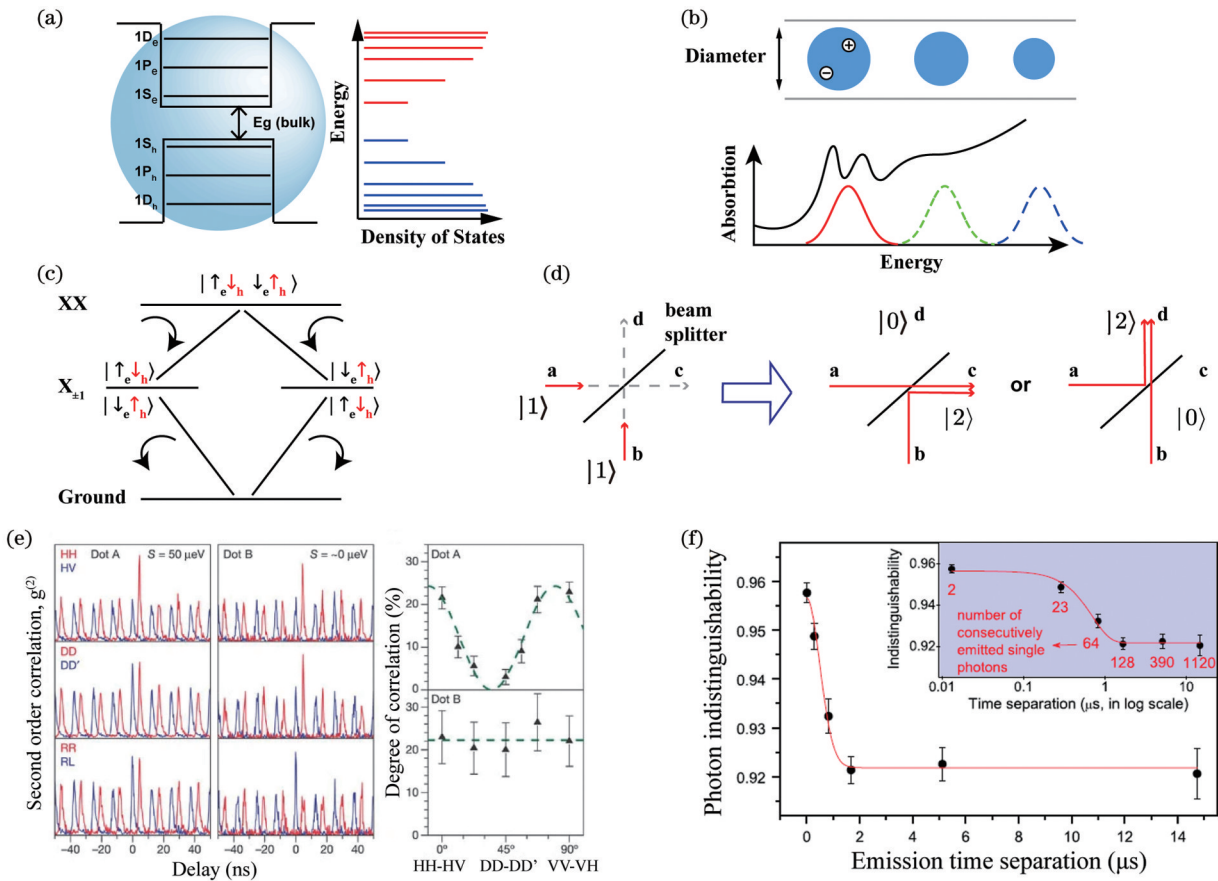


图 5 量子点的量子限域效应及其量子纠缠特性。(a)量子点的分立能级示意图<sup>[36]</sup>;(b)量子点吸收和 PL 随尺寸变化的光谱<sup>[36]</sup>;(c)量子点双激子-激子级联辐射过程示意图<sup>[40]</sup>;(d)HOM 效应示意图,其中不可分辨的两个单光子(实线箭头)通过半透半反片总会从同一出口输出<sup>[40]</sup>;(e)双激子和激子光子在不同偏振条件下的二阶互相关曲线<sup>[38]</sup>;(f)不同发光时间间隔下的光子全同性<sup>[46]</sup>

Fig. 5 Quantum confinement in QDs and quantum-dot-based entanglement. (a) Schematic of discrete energy levels in QDs<sup>[36]</sup>; (b) size-dependent absorption and PL spectra of QDs<sup>[36]</sup>; (c) schematic of biexciton-exciton cascade radiation process of QDs<sup>[40]</sup>; (d) schematic of HOM effect in which two indistinguishable single photons (solid arrows) always exit at same output port through 50/50 beam splitter<sup>[40]</sup>; (e) second order cross correlation curves of biexciton with exciton photons under different polarization conditions<sup>[38]</sup>; (f) photon indistinguishability versus emission time separation<sup>[46]</sup>

的光子。因为 XX 态由两个 X 态组成,而电子和空穴又都是费米子,根据泡利不相容原理,XX 态的两个电子或两个空穴呈现自旋反对称状态,所以发射出的两个光子的极化呈现左右旋反对称的关系。极化纠缠关系可表示为

$$|\phi\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (|R\rangle_{xx}|L\rangle_x + |L\rangle_{xx}|R\rangle_x) (|\phi\rangle)$$

为双光子的 Bell 纠缠态,  $|R\rangle_{xx}$  为双激子的右旋极化状态,  $|L\rangle_{xx}$  为双激子的左旋极化状态,  $|R\rangle_x$  为激子的右旋极化态,  $|L\rangle_x$  为激子的左旋极化态)。

2006 年, Stevenson 等<sup>[38]</sup>以及 Akopian 等<sup>[39]</sup>首次在实验上观察到 InAs 自组织量子点产生的极化纠缠光子对,如图 5(e) 所示。随后,人们对基于自组织量子点的纠缠光子对光源展开了很多研究。量子点形貌的不对称会破坏激子态的极化简并,形成激子能级的劈裂。能级劈裂会使两个光子的复合路径信息完全不同,两个光子失去纠缠特性。通过施加外应力、磁场、电场等手段<sup>[40-41]</sup>来减小能级劈裂程度是实现高品质纠缠光子源的有效策略。从材料的角度来看,在 InAs 类 III-V 族量子点中,极化纠缠的两个光子主要受到晶面 [110] 和 [1-10] 对称性的影响,结构对称性的好坏决定了激子能级劈裂大小。可以提高退火温度以使量子点面内结构更为对称,从而减弱激子能级劈裂。另外,控制量子点内的应力大小也能使量子点面内结构的对称性发生变化,从而能级劈裂程度减弱。目前,已经在实验上实现了高质量的量子点极化纠缠光子对光源<sup>[27,42]</sup>,其纠缠保真度可达到 0.9 以上。另一种利用量子点发光实现量子纠缠的方法是利用量子点所发出的光子的全同性。如图 5(d) 所示,当两个光子从两个不同的入口通过半透半反片时,通常只有 50% 的概率可以在同一个出口探测到两个光子。而当两个光子是完全不可分辨时,这两个光子会从同一个出口射出。这种非经典的双光子干涉现象被称为 Hong-Ou-Mandel (HOM) 效应<sup>[43-44]</sup>,利用这一效应可以创建 N00N 的量子纠缠态(N 为光子数目),当粒子数为 2 时,其波函数可表达为  $\frac{1}{\sqrt{2}} (|2\rangle_c|0\rangle_d + |0\rangle_c|2\rangle_d)$ 。Santori 等<sup>[45]</sup>测试了连续两次激发后量子点的光子全同性,其数值为 0.81。

Müller 等<sup>[42]</sup>对量子点中的双激子光子和单激子光子进行了全同性测试,得到了双激子光子的不可分辨度为  $0.86 \pm 0.03$ ,单激子光子的不可分辨度为  $0.71 \pm 0.04$ 。2016 年潘建伟团队报道了基于自组织量子点的高全同性单光子源,并且在间隔 14.7 μs 后激发,光子之间的全同性仍能保持 0.921 左右,这为纠缠光子的远距离传输奠定了基础<sup>[46]</sup>。基于自组织量子点的纠缠光子源已经初步满足高纯度、高全同性、高效率的要求。2019 年,潘建伟团队使用 InAs/GaAs 量子点作为单光子源,利用 20 个单光子对量子计算中的玻色子取样问题进行了研究,在希尔伯特空间中实现了高达

$3 \times 10^{14}$  的样本取样<sup>[47]</sup>。这一结果为利用量子点材料进行更复杂的量子计算奠定了基础,在量子信息技术发展中备受关注。

### 3.2 量子点双激子的俄歇复合效应

不同于双激子辐射复合,在多载流子情况下,多激子的能量还会以非辐射复合的方式释放出来。以双激子为例,一对激子的能量不以光子的形式发射出来,而是传递给邻近的电子或空穴,使得其跃迁至更高的能级,这种非辐射复合的方式称作俄歇复合。相比于块体材料,量子点中发生俄歇复合的概率要大很多。如图 6(a) 所示,块体材料中多载流子的俄歇复合遵循严格的动量守恒和能量守恒<sup>[48-49]</sup>,俄歇复合的速率( $r_A$ )与材料的带隙( $E_g$ )以及温度( $T$ )有关,即  $r_A \propto \exp[-\gamma_A E_g / (k_B T)]$  ( $\gamma_A$  为常数,与材料的电子结构相关,  $k_B$  为玻尔兹曼常数,  $T$  为温度)。但量子点中的俄歇复合机制不同<sup>[50-51]</sup>,不需要载流子之间满足严格的动量守恒条件,如图 6(b) 所示。此外,量子点中的电子-空穴库仑作用大,外界环境的低介电常数带来的弱介电屏蔽效应也会使量子点内的俄歇复合速率提升。相比于辐射复合,俄歇复合是更快的过程,因此量子点的双激子寿命( $\tau_{XX}$ )主要由俄歇寿命决定,即

$$\tau_{XX} = \frac{1}{\tau_{XX,R}} + \frac{1}{\tau_{XX,A}}$$

( $\tau_{XX,R}$  为双激子辐射复合寿命,  $\tau_{XX,A}$  为双激子俄歇复合寿命)。

俄歇复合的动力学也可用上文提及的多激子态通道叠加模型进行分析。双激子的俄歇复合过程可看作是带负电激子态俄歇复合和带正电激子态俄歇复合的叠加过程,即  $k_{XX,A} = 2(k_{X^-,A} + k_{X^+,A})$  ( $k_{XX,A}$  为双激子俄歇复合速率,  $k_{X^-,A}$  为带负电激子的俄歇复合速率,  $k_{X^+,A}$  为带正电激子的俄歇复合速率)。这一模型在实验中得到了验证<sup>[52-53]</sup>,2014 年, Klimov 课题组测得单颗粒量子点的带负电激子态、带正电激子态以及双激子态的荧光量子产率和荧光寿命,结果表明,负电激子态和正电激子态俄歇速率之和的两倍接近于双激子态俄歇速率<sup>[52]</sup>。量子点强烈的俄歇效应会严重影响与多激子辐射复合相关的光学过程,导致量子点较难实现光增益,并影响量子点电致发光器件在高功率下的稳定运行。

在关于量子点俄歇寿命的研究中,很重要的一点是俄歇寿命随量子点尺寸的变化。俄歇过程可分为两个过程<sup>[54]</sup>:电子-空穴的带内复合过程以及第三个载流子跃迁至更高能级的过程。俄罗斯 Ioffe 研究所的 Chepic 等<sup>[50]</sup>对 CdS 量子点的俄歇复合进行了理论研究,计算结果表明, CdS 量子点中带负电激子的俄歇速率随尺寸呈指数变化[图 6(c)]。俄歇复合速率随量子点半径  $R$  的变化正比于  $R^{-5} \sim R^{-7}$ 。在实验上也有许多关于量子点俄歇寿命的研究<sup>[55-58]</sup>,不同种类半导体量子点双激子的俄歇寿命随体积的变化有着一个通用的规律,如图 6(d) 所示,俄歇寿命随体积的增加呈线

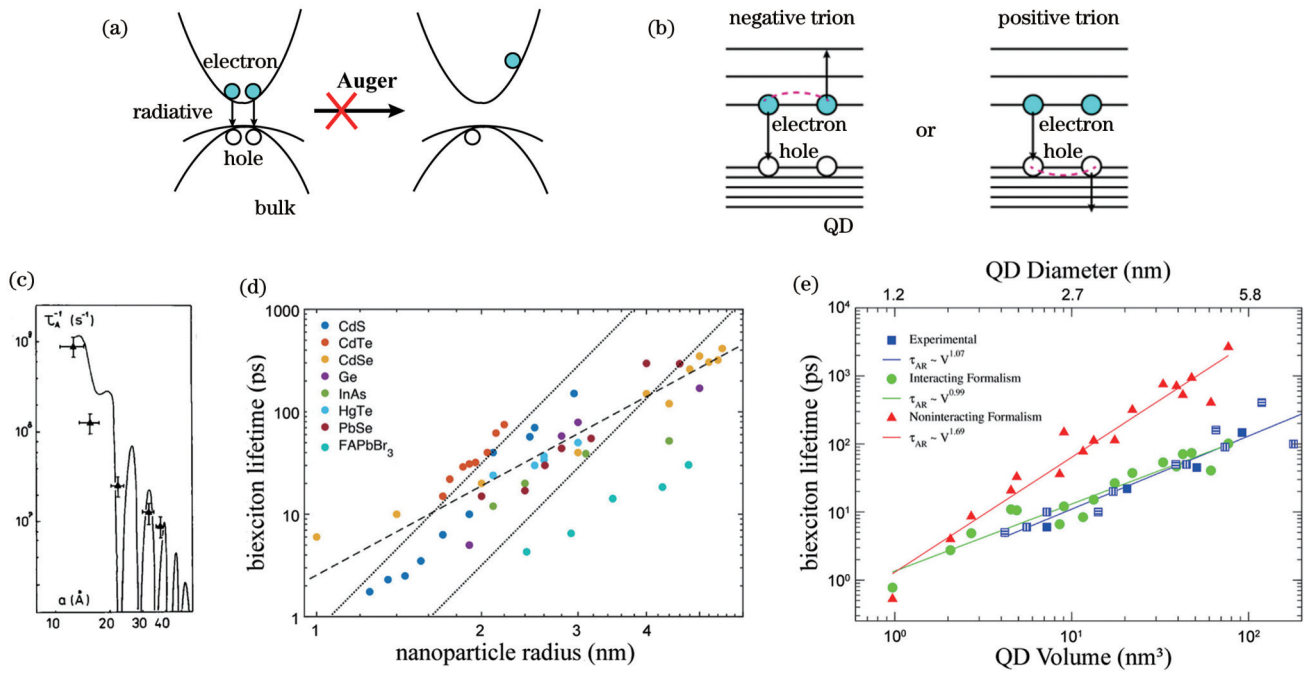


图 6 量子点双激子俄歇复合过程。(a)块体材料中的双激子俄歇复合过程;(b)量子点中的双激子俄歇复合过程(带负电激子或者带正电激子);(c) CdS 带负电激子俄歇速率随量子点尺寸变化的计算结果<sup>[50]</sup>;(d) 不同种类量子点的双激子寿命的总结<sup>[60]</sup>;(e) 自旋相关以及自旋不相关时量子点双激子俄歇复合寿命随尺寸变化的计算结果<sup>[59]</sup>

Fig. 6 Biexciton Auger recombination process in QDs. (a) Schematic of biexciton Auger recombination process in bulk material; (b) biexciton Auger recombination process (negative triions or positive triions) in QDs; (c) calculation result of negative triion Auger recombination rates versus radius for CdS QDs<sup>[50]</sup>; (d) summary of biexciton lifetimes for various QDs<sup>[60]</sup>; (e) calculation result of biexciton Auger recombination lifetime versus size using correlated (interacting) and uncorrelated (noninteracting) spin wave functions for CdSe QDs<sup>[59]</sup>

性增加,即  $\tau_{XX,A} \propto R^3$ ,称为线性体积规律。美国加州大学伯克利分校的 Wang 等<sup>[51]</sup>用赝势方法对小尺寸 CdSe 量子点的俄歇寿命进行了计算,结果表明,半径为 1.5 nm 和 1.9 nm 的量子点的俄歇寿命分别为 5 ps 和 25 ps,与实验数据吻合。美国加州大学伯克利分校和以色列特拉维夫大学的 Philbin 等<sup>[59]</sup>在赝势方法的基础上进一步考虑了双激子初始状态的自旋相关,对半径为 0.6~2.7 nm 的 CdSe 量子点俄歇寿命进行了计算,结果表明,俄歇寿命与量子点体积呈现出良好的线性变化关系。这也是目前仅有的关于量子点俄歇寿命随体积变化的理论计算工作。关于量子点俄歇寿命随体积变化的规律,目前还没有直观的理论物理模型。美国芝加哥大学的 Melnychuk 等<sup>[60]</sup>在综述中提出这种尺寸依赖性规律可能与双激子俄歇过程中激子和热载流子的偶极作用有关。双激子复合过程可视为激子和热载流子的偶极相互作用过程,这种偶极相互作用随体积的变化是线性的。关于量子点双激子寿命的尺寸依赖性研究目前主要聚焦在量子限域尺寸范围内,更小尺寸和更大尺寸的量子点研究还较少。若能得到其他尺寸量子点的俄歇寿命的尺寸依赖性规律,我们就能更好地理解量子点中俄歇复合的本质以及更好地调控俄歇复合。

### 3.3 量子点中的光增益现象

光增益是实现激光应用的基础,图 7(a)为光增益过程的示意图。为了实现光增益,需要发射过程中高能态的占据数大于低能态的占据数,即粒子数反转。相比于传统半导体材料的光增益,双激子在量子点光增益现象中起到了重要的作用。图 7(b)比较了半导体量子阱和量子点实现光增益过程的差异,主要区别在于后者存在稳定的激子,而前者没有。以 GaAs/AlGaAs 量子阱的吸收光谱为例<sup>[61]</sup>,如图 7(c)所示,低激发强度下出现明显的激子吸收现象,当激发强度提高到光增益阈值( $2 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ )附近时,光谱中不再存在与激子关联的特征吸收。这种增益是由电子-空穴等离子体(EHP)造成的,EHP 增益机制在很多半导体激光器中被发现<sup>[4,62]</sup>。而在胶体量子点的光增益过程中,由于其激子结合能较高,即使在高激发强度的情况下,激子和双激子也能稳定存在。如图 7(d)所示, Klimov 等<sup>[63]</sup>使用飞秒瞬态吸收研究了量子点光增益过程中吸收的变化,可以看出,在实现光增益的情况下,量子点的激子吸收仍十分明显。理论上,二能级系统是无法产生光增益的。为了实现量子点内的光增益,其平均激子数必须大于 1,这意味着必须有双激子的形成,在很多实验上也确实观察到了双激子的生成<sup>[63-65]</sup>。

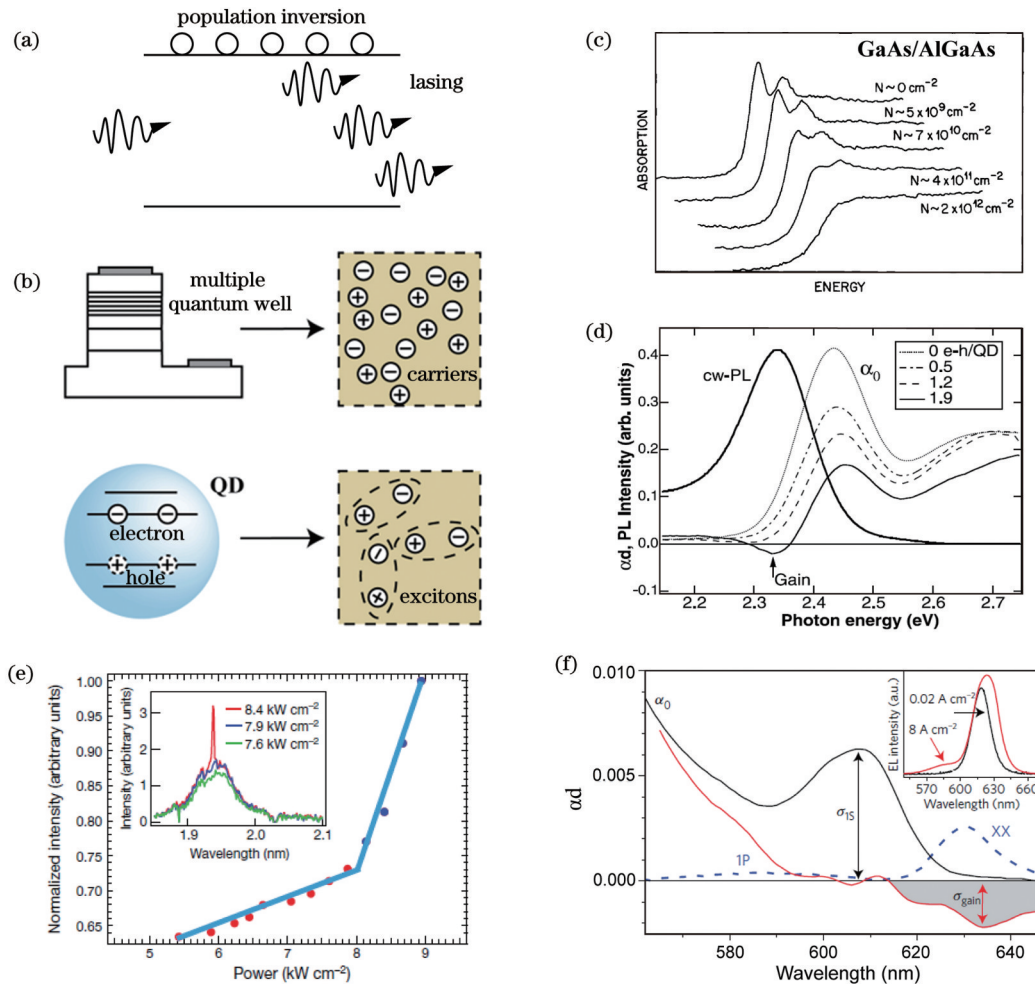


图 7 量子点中的光增益。(a)光增益过程示意图;(b)量子点光增益与量子阱光增益的区别;(c) GaAs/AlGaAs 量子阱吸收随激发变化的光谱<sup>[61]</sup>;(d) CdSe 胶体量子点吸收随激发变化的光谱<sup>[63]</sup>;(e) 厚壳层 CdSe/CdS 胶体量子点在连续光激励下实现的光增益<sup>[71]</sup>;(f) CdSe/Cd<sub>1-x</sub>Zn<sub>x</sub>Se/ZnSe<sub>0.5</sub>S<sub>0.5</sub>胶体量子点在电泵浦下实现的光增益<sup>[72]</sup>

Fig. 7 Optical gain in QDs. (a) Schematic of optical gain process; (b) difference between optical gain in QDs and optical gain in quantum wells; (c) pump-dependent absorption spectra for GaAs/AlGaAs quantum well<sup>[61]</sup>; (d) pump-dependent absorption spectra for CdSe colloidal QDs<sup>[63]</sup>; (e) optical gain in thick shell CdSe/CdS colloidal QDs under continuous-wave laser as pump source<sup>[71]</sup>; (f) optical gain in CdSe/Cd<sub>1-x</sub>Zn<sub>x</sub>Se/ZnSe<sub>0.5</sub>S<sub>0.5</sub> colloidal QDs under electrical pumping<sup>[72]</sup>

相比于块体材料中基于电子-空穴等离子体实现光增益的机制,量子点光增益存在以下优势:1)量子点光增益源自激子复合,载流子被限制在几个纳米范围内,能更有效地进行带边发射,理论上实现光增益的阈值更低<sup>[66]</sup>。利用能态填充效应导致的吸收变化可计算出量子点内实现光增益的最低阈值<sup>[67]</sup>,即量子点内平均激子数为 1.15 时即可实现光增益。2)量子点分立能级之间的能量差远大于室温热扰动,因此室温以及更高工作温度下的光增益过程更加稳定。3)受尺寸效应的影响,利用量子点的发光光谱可以较为灵活地对发光峰位置进行调控。胶体量子点中强烈的俄歇复合会严重影响光增益以及激光的实现,所以目前实现光增益的方式多采用短脉冲激光器(如飞秒或皮秒激光器)作为激励源,只要激光脉冲间隔小于量子点俄歇复合的寿命,俄歇复合对光增益的影响就可消除。Park 等<sup>[68]</sup>总结了目前胶体量子点光增益的进展。已有许多

研究报道了胶体量子点在室温下通过脉冲激励实现光增益。同时利用胶体量子点作为增益材料可实现片上集成的微纳激光器<sup>[69-70]</sup>。北京大学的陈建军课题组在综述中从量子点激光器谐振腔的制备方面对目前的微纳激光器进行了总结<sup>[69]</sup>。

但是,为了实现电泵浦胶体量子点激光器的终极目标,必须抑制量子点内的俄歇复合。Pietryga 等<sup>[54]</sup>总结了可以抑制俄歇复合过程的有效策略:1)减小电子-空穴的波函数重叠程度;2)增加电子和空穴的离域程度以减弱电子-空穴库仑相互作用;3)增加量子点核壳界面的电势平滑程度。通过上述方法,能将核壳量子点的俄歇寿命从原来的 ps 级别提升到 ns 级别。Fan 等<sup>[71]</sup>将厚壳层 CdSe/CdS 量子点与分布反馈式光子晶体(PC-DFB)微腔结合,实现了连续激光,实现光增益所需的功率阈值为 6.4~8.4 kW/cm<sup>2</sup>,如图 7(e)所示。更加引人注目的是,Lim 等<sup>[72]</sup>使用界面合金化的



CdSe/Cd<sub>x</sub>Zn<sub>1-x</sub>Se/ZnSe<sub>0.5</sub>S<sub>0.5</sub>胶体量子点制作了LED器件,量子点的双激子寿命为1.3 ns,并且在电注入条件下观察到了粒子数反转相关的吸收变化,如图7(f)所示。虽然目前通过控制俄歇复合已经在胶体量子点中观察到了光增益的现象,但是仍存在以下问题。1)对量子点俄歇复合过程的认识仍不够全面或者存在争议,在界面合金化的量子点中,载流子波函数的离域程度也会增加。Jain等<sup>[73]</sup>和Hou等<sup>[74-75]</sup>分别通过理论计算和实验研究探讨了界面合金对量子点俄歇效应的影响,理论计算结果<sup>[73]</sup>表明,界面平滑程度并不能对俄歇效应产生抑制作用,其本质还是载流子波函数离域程度的增加。这一认识与上述合金界面能平滑限域势垒从而抑制俄歇复合的结论不同。Hou等<sup>[74-75]</sup>测试了不同合金化程度的量子点的俄歇速率,他们也认为合金化无法抑制俄歇复合,界面产生的介电屏蔽效应会对俄歇过程产生较大的影响。2)与辐射复合相比,俄歇复合仍占据主导地位,需探索能更加有效抑制俄歇复合的新方法。Park等<sup>[76]</sup>计算了连续激光器阈值和双激子寿命的关系,他们发现虽然合金化量子点的双激子寿命已经提高到了1 ns级别,但激光器所需功率仍 $> 1 \text{ kW/cm}^2$ ,这离生产应用还存在较大的距离。

#### 4 结束语

综上所述,双激子是高激发态下激子之间由于库仑相互作用而形成的激子对。由于量子点体积小、载流子受限、能级结构分立,从而其双激子发光具有独特的应用优势。首先回顾了双激子的发展历程,重点介绍了量子点中双激子发光的独特性质,特别是双激子光子对的极化反对称性质和双激子复合中俄歇速率随体积线性增加的性质。在理论上,能级化的双激子-激子级联辐射产生的两个光子是极化反对称的,这样的光子对是制备纠缠光子源的前提。相比于传统的基于概率性的参量转换过程的纠缠光子源,确定性光子发射的量子点双激子光源更能够满足纠缠光子源所需的高保真度、高全同性和高亮度的要求,为大规模集成化的量子信息处理技术奠定了基础。其次,量子点双激子是实现胶体量子点光学增益的基础。零维量子点的载流子受限程度高,利用量子点作为增益介质制备的激光器具有温度稳定性好、增益阈值低等优势。另外,胶体量子点的溶液可加工性和光谱可调性质使其在小型集成化激光器以及可见光激光器领域备受关注。

量子点双激子为量子信息以及量子点激光的发展提供了极大机遇,但是实现未来产业化的目标仍存在以下挑战:1)进一步有效地增加纠缠光子数目以实现量子计算的量子优越性;2)保持现实环境下远距离传输中量子纠缠的高保真度;3)更加有效地抑制俄歇复合以实现电泵浦的胶体量子点激光器。

#### 参 考 文 献

- [1] Lampert M A. Mobile and immobile effective-mass-particle complexes in nonmetallic solids[J]. *Physical Review Letters*, 1958, 1(12): 450-453.
- [2] Mysyrowicz A, Grun J B, Levy R, et al. Excitonic molecule in CuCl[J]. *Physics Letters A*, 1968, 26(12): 615-616.
- [3] Souma H, Goto T, Ohta T, et al. Formation and radiative recombination of free excitonic molecule in CuCl by ruby laser excitation[J]. *Journal of the Physical Society of Japan*, 1970, 29(3): 697-705.
- [4] Klingshirm C, Haug H. Optical properties of highly excited direct gap semiconductors[J]. *Physics Reports*, 1981, 70(5): 315-398.
- [5] Cho A Y, Arthur J R. Molecular beam epitaxy[J]. *Progress in Solid State Chemistry*, 1975, 10: 157-191.
- [6] Leonard D, Krishnamurthy M, Reaves C M, et al. Direct formation of quantum-sized dots from uniform coherent islands of InGaAs on GaAs surfaces[J]. *Applied Physics Letters*, 1993, 63(23): 3203-3205.
- [7] Steigerwald M L, Brus L E. Synthesis, stabilization, and electronic structure of quantum semiconductor nanoclusters[J]. *Annual Review of Materials Science*, 1989, 19: 471-495.
- [8] Efros A L, Brus L E. Nanocrystal quantum dots: from discovery to modern development[J]. *ACS Nano*, 2021, 15(4): 6192-6210.
- [9] Miller R C, Kleinman D A, Gossard A C, et al. Biexcitons in GaAs quantum wells[J]. *Physical Review B*, 1982, 25(10): 6545-6547.
- [10] Kim J C, Wake D R, Wolfe J P. Thermodynamics of biexcitons in a GaAs quantum well[J]. *Physical Review B*, 1994, 50(20): 15099-15107.
- [11] Lovering D J, Phillips R T, Denton G J, et al. Resonant generation of biexcitons in a GaAs quantum well[J]. *Physical Review Letters*, 1992, 68(12): 1880-1883.
- [12] Brunner K, Abstreiter G, Böhm G, et al. Sharp-line photoluminescence and two-photon absorption of zero-dimensional biexcitons in a GaAs/AlGaAs structure[J]. *Physical Review Letters*, 1994, 73(8): 1138-1141.
- [13] Gammon D, Snow E S, Shanabrook B V, et al. Fine structure splitting in the optical spectra of single GaAs quantum dots[J]. *Physical Review Letters*, 1996, 76(16): 3005-3008.
- [14] Dekel E, Gershoni D, Ehrenfreund E, et al. Multiexciton spectroscopy of a single self-assembled quantum dot[J]. *Physical Review Letters*, 1998, 80(22): 4991-4994.
- [15] Klimov V I. Spectral and dynamical properties of multiexcitons in semiconductor nanocrystals[J]. *Annual Review of Physical Chemistry*, 2007, 58: 635-673.
- [16] García de Arquer F P, Talapin D V, Klimov V I, et al. Semiconductor quantum dots: technological progress and future challenges[J]. *Science*, 2021, 373(6555): eaaz8541.
- [17] Achermann M, Hollingsworth J A, Klimov V I. Multiexcitons confined within a subexcitonic volume: Spectroscopic and dynamical signatures of neutral and charged biexcitons in ultrasmall semiconductor nanocrystals[J]. *Physical Review B*, 2003, 68(24): 245302.
- [18] Louyer Y, Biadala L, Trebbia J B, et al. Efficient biexciton emission in elongated CdSe/ZnS nanocrystals[J]. *Nano Letters*, 2011, 11(10): 4370-4375.
- [19] Fernée M J, Tamarat P, Lounis B. Cryogenic single nanocrystal spectroscopy: reading the spectral fingerprint of individual CdSe quantum dots[J]. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2013, 4(4): 609-618.
- [20] Rodt S, Heitz R, Schliwa A, et al. Repulsive exciton-exciton interaction in quantum dots[J]. *Physical Review B*, 2003, 68(3): 035331.
- [21] Thompson R M, Stevenson R M, Shields A J, et al. Single-photon emission from exciton complexes in individual quantum dots

- [J]. *Physical Review B*, 2001, 64(20): 201302.
- [22] Moreau E, Robert I, Manin L, et al. Quantum cascade of photons in semiconductor quantum dots[J]. *Physical Review Letters*, 2001, 87(18): 183601.
- [23] Nanda J, Ivanov S A, Achermann M, et al. Light amplification in the single-exciton regime using exciton-exciton repulsion in type-II nanocrystal quantum dots[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2007, 111(42): 15382-15390.
- [24] Klimov V I, Ivanov S A, Nanda J, et al. Single-exciton optical gain in semiconductor nanocrystals[J]. *Nature*, 2007, 447(7143): 441-446.
- [25] Dalgarno P A, Smith J M, McFarlane J, et al. Coulomb interactions in single charged self-assembled quantum dots: radiative lifetime and recombination energy[J]. *Physical Review B*, 2008, 77(24): 245311.
- [26] Wimmer M, Nair S V, Shumway J. Biexciton recombination rates in self-assembled quantum dots[J]. *Physical Review B*, 2006, 73(16): 165305.
- [27] Wang H, Hu H, Chung T H, et al. On-demand semiconductor source of entangled photons which simultaneously has high fidelity, efficiency, and indistinguishability[J]. *Physical Review Letters*, 2019, 122(11): 113602.
- [28] Fisher B, Caruge J M, Zehnder D, et al. Room-temperature ordered photon emission from multiexciton states in single CdSe core-shell nanocrystals[J]. *Physical Review Letters*, 2005, 94(8): 087403.
- [29] Garcia-Santamaria F, Chen Y F, Vela J, et al. Suppressed Auger recombination in "giant" nanocrystals boosts optical gain performance[J]. *Nano Letters*, 2009, 9(10): 3482-3488.
- [30] Klimov V I. Multicarrier interactions in semiconductor nanocrystals in relation to the phenomena of Auger recombination and carrier multiplication[J]. *Annual Review of Condensed Matter Physics*, 2014, 5: 285-316.
- [31] Park Y S, Bae W K, Padilha L A, et al. Effect of the core/shell interface on Auger recombination evaluated by single-quantum-dot spectroscopy[J]. *Nano Letters*, 2014, 14(2): 396-402.
- [32] Shulenberger K E, Bischof T S, Caram J R, et al. Multiexciton lifetimes reveal triexciton emission pathway in CdSe nanocrystals [J]. *Nano Letters*, 2018, 18(8): 5153-5158.
- [33] Chamorro M, Gourdon C, Lavallard P, et al. Enhancement of electron-hole exchange interaction in CdSe nanocrystals: a quantum confinement effect[J]. *Physical Review B*, 1996, 53(3): 1336-1342.
- [34] Accanto N, Masia F, Moreels I, et al. Engineering the spin-flip limited exciton dephasing in colloidal CdSe/CdS quantum dots[J]. *ACS Nano*, 2012, 6(6): 5227-5233.
- [35] McGuire J A, Sykora M, Joo J, et al. Apparent versus true carrier multiplication yields in semiconductor nanocrystals[J]. *Nano Letters*, 2010, 10(6): 2049-2057.
- [36] Brus L E. A simple model for the ionization potential, electron affinity, and aqueous redox potentials of small semiconductor crystallites[J]. *The Journal of Chemical Physics*, 1983, 79(11): 5566-5571.
- [37] Efros A L, Rosen M. The electronic structure of semiconductor nanocrystals[J]. *Annual Review of Materials Research*, 2000, 30: 475.
- [38] Stevenson R M, Young R J, Atkinson P, et al. A semiconductor source of triggered entangled photon pairs[J]. *Nature*, 2006, 439(7073): 179-182.
- [39] Akopian N, Lindner N H, Poem E, et al. Entangled photon pairs from semiconductor quantum dots[J]. *Physical Review Letters*, 2006, 96(13): 130501.
- [40] Orioux A, Versteegh M A M, Jöns K D, et al. Semiconductor devices for entangled photon pair generation: a review[J]. *Reports on Progress in Physics*, 2017, 80(7): 076001.
- [41] Huber D, Reindl M, Aberl J, et al. Semiconductor quantum dots as an ideal source of polarization-entangled photon pairs on-demand: a review[J]. *Journal of Optics*, 2018, 20(7): 073002.
- [42] Müller M, Bounouar S, Jöns K D, et al. On-demand generation of indistinguishable polarization-entangled photon pairs[J]. *Nature Photonics*, 2014, 8(3): 224-228.
- [43] Hong C K, Ou Z Y, Mandel L. Measurement of subpicosecond time intervals between two photons by interference[J]. *Physical Review Letters*, 1987, 59(18): 2044-2046.
- [44] Ghosh R, Mandel L. Observation of nonclassical effects in the interference of two photons[J]. *Physical Review Letters*, 1987, 59(17): 1903-1905.
- [45] Santori C, Fattal D, Vučković J, et al. Indistinguishable photons from a single-photon device[J]. *Nature*, 2002, 419(6907): 594-597.
- [46] Wang H, Duan Z C, Li Y H, et al. Near-transform-limited single photons from an efficient solid-state quantum emitter[J]. *Physical Review Letters*, 2016, 116(21): 213601.
- [47] Wang H, Qin J, Ding X, et al. Boson sampling with 20 input photons and a 60-mode interferometer in a  $10^{14}$ -dimensional Hilbert space[J]. *Physical Review Letters*, 2019, 123(25): 250503.
- [48] Beattie A R, Landsberg P T. Auger effect in semiconductors[J]. *Proceedings of the Royal Society of London Series A Mathematical and Physical Sciences*, 1959, 249(1256): 16-29.
- [49] Takeshima M. Auger recombination in InAs, GaSb, InP, and GaAs[J]. *Journal of Applied Physics*, 1972, 43(10): 4114-4119.
- [50] Chepic D I, Efros A L, Ekimov A I, et al. Auger ionization of semiconductor quantum drops in a glass matrix[J]. *Journal of Luminescence*, 1990, 47(3): 113-127.
- [51] Wang L W, Califano M, Zunger A, et al. Pseudopotential theory of Auger processes in CdSe quantum dots[J]. *Physical Review Letters*, 2003, 91(5): 056404.
- [52] Park Y S, Bae W K, Pietryga J M, et al. Auger recombination of biexcitons and negative and positive trions in individual quantum dots[J]. *ACS Nano*, 2014, 8(7): 7288-7296.
- [53] Wu K F, Lim J, Klimov V I. Superposition principle in Auger recombination of charged and neutral multicarrier states in semiconductor quantum dots[J]. *ACS Nano*, 2017, 11(8): 8437-8447.
- [54] Pietryga J M, Park Y S, Lim J, et al. Spectroscopic and device aspects of nanocrystal quantum dots[J]. *Chemical Reviews*, 2016, 116(18): 10513-10622.
- [55] Robel I, Gresback R, Kortshagen U, et al. Universal size-dependent trend in Auger recombination in direct-gap and indirect-gap semiconductor nanocrystals[J]. *Physical Review Letters*, 2009, 102(17): 177404.
- [56] Stewart J T, Padilha L A, Bae W K, et al. Carrier multiplication in quantum dots within the framework of two competing energy relaxation mechanisms[J]. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2013, 4(12): 2061-2068.
- [57] Makarov N S, Guo S J, Isaienko O, et al. Spectral and dynamical properties of single excitons, biexcitons, and trions in cesium-lead-halide perovskite quantum dots[J]. *Nano Letters*, 2016, 16(4): 2349-2362.
- [58] Li Y L, Ding T, Luo X, et al. Biexciton Auger recombination in mono-dispersed, quantum-confined CsPbBr<sub>3</sub> perovskite nanocrystals obeys universal volume-scaling[J]. *Nano Research*, 2019, 12(3): 619-623.
- [59] Philbin J P, Rabani E. Electron-hole correlations govern Auger recombination in nanostructures[J]. *Nano Letters*, 2018, 18(12): 7889-7895.
- [60] Melnychuk C, Guyot-Sionnest P. Multicarrier dynamics in quantum dots[J]. *Chemical Reviews*, 2021, 121(4): 2325-2372.
- [61] Schmitt-Rink S, Chemla D S, Miller D A B. Linear and nonlinear optical properties of semiconductor quantum wells[J]. *Advances in Physics*, 1989, 38(2): 89-188.
- [62] Chow W W, Koch S W. *Semiconductor-laser fundamentals: physics of the gain materials*[M]. Heidelberg: Springer, 1999.
- [63] Klimov V I, Mikhailovsky A A, Xu S, et al. Optical gain and stimulated emission in nanocrystal quantum dots[J]. *Science*,

- 2000, 290(5490): 314-317.
- [64] Grim J Q, Christodoulou S, di Stasio F, et al. Continuous-wave biexciton lasing at room temperature using solution-processed quantum wells[J]. *Nature Nanotechnology*, 2014, 9(11): 891-895.
- [65] Yakunin S, Protesescu L, Krieg F, et al. Low-threshold amplified spontaneous emission and lasing from colloidal nanocrystals of caesium lead halide perovskites[J]. *Nature Communications*, 2015, 6: 8056.
- [66] Asada M, Miyamoto Y, Suematsu Y. Gain and the threshold of three-dimensional quantum-box lasers[J]. *IEEE Journal of Quantum Electronics*, 1986, 22(9): 1915-1921.
- [67] Klimov V I. Semiconductor and metal nanocrystals: synthesis and electronic and optical properties[M]. New York: Marcel Dekker, 2004: 159-214.
- [68] Park Y S, Roh J, Diroll B T, et al. Colloidal quantum dot lasers [J]. *Nature Reviews Materials*, 2021, 6(5): 382-401.
- [69] 刘慧, 龚旗煌, 陈建军. 胶量子点激光器及片上集成[J]. *中国激光*, 2020, 47(7): 0701004.  
Liu H, Gong Q H, Chen J J. Colloidal quantum dot lasers and on-chip integration[J]. *Chinese Journal of Lasers*, 2020, 47(7): 0701004.
- [70] 项国洪, 贾思琪, 李德鹏, 等. 胶体量子点垂直腔面发射激光器的设计与仿真[J]. *中国激光*, 2021, 48(19): 1901005.  
Xiang G H, Jia S Q, Li D P, et al. Design and simulation of a colloidal quantum dot vertical-cavity surface-emitting laser[J]. *Chinese Journal of Lasers*, 2021, 48(19): 1901005.
- [71] Fan F J, Voznyy O, Sabatini R P, et al. Continuous-wave lasing in colloidal quantum dot solids enabled by facet-selective epitaxy [J]. *Nature*, 2017, 544(7648): 75-79.
- [72] Lim J, Park Y S, Klimov V I. Optical gain in colloidal quantum dots achieved with direct-current electrical pumping[J]. *Nature Materials*, 2018, 17(1): 42-49.
- [73] Jain A, Voznyy O, Hoogland S, et al. Atomistic design of CdSe/CdS core-shell quantum dots with suppressed Auger recombination [J]. *Nano Letters*, 2016, 16(10): 6491-6496.
- [74] Hou X Q, Kang J, Qin H Y, et al. Engineering Auger recombination in colloidal quantum dots via dielectric screening[J]. *Nature Communications*, 2019, 10: 1750.
- [75] Hou X Q, Li Y, Qin H Y, et al. Effects of interface-potential smoothness and wavefunction delocalization on Auger recombination in colloidal CdSe-based core/shell quantum dots[J]. *The Journal of Chemical Physics*, 2019, 151(23): 234703.
- [76] Park Y S, Bae W K, Baker T, et al. Effect of Auger recombination on lasing in heterostructured quantum dots with engineered core/shell interfaces[J]. *Nano Letters*, 2015, 15(11): 7319-7328.

## Biexciton Emission in Semiconductor Quantum Dots

Huang Peng<sup>1</sup>, Zhang Yongyou<sup>2</sup>, Zhong Haizheng<sup>1\*</sup>

<sup>1</sup>MIT Key Laboratory for Low-Dimensional Quantum Structure and Devices, School of Materials Science & Engineering, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China;

<sup>2</sup>Beijing Key Laboratory of Nanophotonics and Ultrafine Optoelectronic Systems, School of Physics, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China

### Abstract

**Significance** Biexcitons are exciton pairs which interact via Coulomb interactions and recombine to emit two photons. Compared with single excitons, biexcitons are achieved under a high excitation intensity. The physical model of the biexciton can be simplified as two electrons at the bottom of the conduction band and two holes at the top of the valence band. The luminescence process of biexcitons involves the cascade recombination of two excitons, and the intensity of the biexcitons shows a quadratic scale as a function of the excitation intensity.

Biexcitons were first observed in CuCl by Mysyrowicz *et al.* in 1968 and then extended to other semiconductor materials, including II-VI (ZnSe and CdS) and III-V (GaAs). In the 1980s, the study of biexcitons spread to low-dimensional semiconductors, such as quantum wells or quantum dots (QDs), resulting in the discovery of entangled photon pairs as well as predicted advances as a laser gain medium. In the last 40 years, QDs have been widely studied owing to their size-dependent optical properties and potential applications in photonics and optoelectronics. Owing to their well-known quantum confinement effects, QDs offer strong light absorption and a discrete electronic state structure. Therefore, biexcitons in QDs have unique features, including the large binding energy, correlated polarization of the emitted photons, low threshold, and enhanced temperature stability in lasing. These properties provide the advantages of realizing an on-demand entangled photon source and laser diodes.

**Progress** The entangled photons can be generated by biexciton-exciton cascade emission or Hong-Ou-Mandel (HOM) interference from indistinguishable photons in QDs (Fig. 5). The degenerate exciton state is a superposition state and emits an exciton photon with opposite circular polarization with respect to the polarization of previously emitted biexciton photons. In 2006, Stevenson *et al.* demonstrated entangled photon pairs from a single InAs QD. Subsequently, InAs QDs were optimized to achieve high-quality entangled photons with reduced exciton polarization splitting. In 2019, Pan *et al.* performed a Boson sampling experiment using 20 pure single photons generated by a single InAs/GaAs QD. These results are significant breakthroughs in the field of quantum information and have inspired increased efforts to explore QD-based quantum light sources.

In addition to the progress in self-assembled QDs, colloidal QDs have also received considerable attention because of their solution processability and easier spectral tunability. Because of the atom-like discrete structure of the electronic states in QDs, the population inversion is realized only when a fraction of QDs is excited with biexcitons (Fig. 7). The presence of biexcitons leads to an intrinsic

nonradiative Auger recombination (Fig. 6). Owing to the efforts of Klimov *et al.*, several strategies have been successfully developed to suppress Auger recombination by controlling the electronic structure of QDs. Recently, Sargent *et al.* used the long Auger lifetime of thick-shell CdSe/CdS QDs to realize continuous wave (CW) lasing. The observed thresholds were 6.4–8.4 kW/cm<sup>2</sup>. Klimov *et al.* used alloyed CdSe/Cd<sub>x</sub>Zn<sub>1-x</sub>Se/ZnSe<sub>0.5</sub>S<sub>0.5</sub> QDs to fabricate a light-emitting diode architecture with a high-current focusing. This electrical pumping device shows a population inversion of the band-edge states in the absorption spectrum.

**Conclusions and Prospects** Because biexcitons in QDs exhibit unique advantages in achieving entangled photon sources and quantum-dot lasers, exploring the photophysics of biexcitons in QDs is of great interest. Although significant progress has been made in recent years, there are still many challenges, such as increasing the number of entangled photons to enhance the quantum advantage, maintaining the high fidelity of entangled photons in long-distance transmission, and exploring new methods to suppress Auger recombination more effectively to realize electrically pumped colloid-quantum-dot lasers.

**Key words** quantum optics; quantum dots; biexciton; entangled photon source; Auger recombination; optical gain