

胶体量子点激光器研究现状和展望(特邀)

王跃*, 司墨凡, 张浩

南京理工大学材料科学与工程学院/格莱特研究院, 江苏 南京 210094

摘要 2023年诺贝尔化学奖颁发给了 Mounqi G. Bawendi, Louis E. Brus 和 Alexei I. Ekimov, 以表彰其在量子点领域的开创性研究工作。虽然量子点为基础物理研究提供了理想的平台, 但在应用方面还远未展现其天赋。其中, 量子点独特的电子结构和可溶液加工特性, 使其在低成本、高性能激光领域具有广阔的前景。经过 20 余年的研究, 胶体量子点激光器取得了令人瞩目的进展, 然而, 目前的胶体量子点激光器仍未实现商业化, 这说明人们对胶体量子点激光器基础物理的理解以及对关键制备技术的掌握仍有欠缺。基于此, 笔者对胶体量子点激光器在近年来的工作进展进行了梳理, 并提出了胶体量子点激光领域所面临的挑战, 以及克服这些挑战的研究思路。最后, 对胶体量子点激光器的未来前景和潜在应用进行了展望。

关键词 激光器; 半导体激光器; 胶体量子点; 连续波激光; 溶液激光; 电泵浦激光

中图分类号 TN248.4 **文献标志码** A

DOI: 10.3788/CJL231474

1 引言

低维半导体材料与光之间的相互作用是凝聚态物理和材料科学的研究热点, 相关研究对于基础物理更深层次的理解以及新型光电器件的开发具有重要意义。随着科技的发展, 低维半导体材料在纳米光电子学、电子学和光电子集成等领域发挥着重要作用^[1-8], 是 21 世纪高新信息技术产业的重要支柱之一。胶体量子点是一种典型的低维半导体材料, 其尺寸通常在 1~20 nm 之间, 物理性质介于分子或原子和体相半导体之间。当半导体材料的三维尺寸都减小到纳米尺度时, 电子和空穴的运动状态就会受到边界效应的限制, 半导体的电子态密度将由连续态变为离散分布状态, 同时, 半导体的能带表现出强烈的尺寸依赖性, 这种效应被称为“量子限域效应”。这一效应的出现对于量子点的光电性能和应用发展有着至关重要的影响。20 世纪 80 年代, Brus^[9]率先证明了当晶体颗粒的半径小于它自身的激子玻尔半径时, 激子的空间运动会受到限制, 从而伴随着带隙能量的改变。这一发现标志着量子点理论的开创。1993 年, 单分散 CdSe 量子点被 Murray 等^[10]率先合成, 该合成方法的提出标志着对量子点的研究进入了新阶段。早期合成的量子点发光效率低且稳定性较差, 为了解决量子点质量欠佳的问题, 1996 年, Hines 等^[11]通过在 CdSe 量子点的表面生长一层半导体壳层结构来消除表面缺陷, 有效提升了量子点的效率并提高了其稳定性, 使量子点材料的实际应

用成为了可能。

激光是一种具有高发光强度和优秀方向性的相干光源。自 1962 年半导体激光器发明以来^[12], 激光便被广泛应用于生物成像、激光物理、光通信等领域^[13-17]。为了满足社会发展的需要, 光电子器件更趋向于集成化和小型化, 具有高性价比和微型化的激光器受到研究人员和产业界的广泛关注。量子点因为具有独特的能带结构, 在理论上具有比体相半导体、量子阱等其他半导体材料更低的激光阈值和更大的增益系数^[18]。在量子点中, 导带和价带能级会劈裂形成多个子能级, Efros 等^[19]已经对此进行了详细的研究。在非中心对称晶体结构和非对称形貌等的影响下, 量子点中的导带和价带简并度会大幅降低, 最低能级甚至可以简化为由自旋引起的具有双重简并度的能级, 这有利于在低激发密度下形成粒子数反转。此外, 当量子点激发态有电子布居之后, 还可以发生激发态吸收现象。激发态吸收通常在极短的时间内发生, 会破坏体系中的粒子数反转, 因此不利于受激辐射, 在量子点激光研究中应设法避免该现象的发生^[20]。相较于外延生长的量子点(外延量子点), 胶体量子点可以通过化学工艺合成, 而且这些合成方法不依赖于复杂的高温与真空环境。胶体量子点良好的溶液分散性使其不依赖于昂贵的衬底, 并且可以与各类光学谐振腔兼容, 因而具有低成本和易集成等优势^[21-23]。此外, 胶体量子点凭借其带隙可调节的特点, 可以根据器件的组成和合适的尺寸调控来获得目

收稿日期: 2023-12-04; 修回日期: 2023-12-31; 录用日期: 2024-01-03; 网络首发日期: 2024-01-20

基金项目: 国家自然科学基金(62274090, 11904172)、中央高校基本科研业务费专项资金资助项目(30923010101)

通信作者: *ywang@njust.edu.cn

标发射波长。因此,胶体量子点被认为是一种优质的激光增益材料,在发展高性能、低成本半导体激光方面具有广阔的应用前景。

自 2000 年在 CdSe 量子点中观测到受激辐射以来^[18],量子点的光增益和激光研究便受到了广泛关注。近年来,CdSe 量子点先后实现了连续光泵浦激光和电致放大自发辐射等里程碑式发展,预示着量子点激光器极有可能在不远的将来走进人们的日常生活。在此背景下,笔者梳理了胶体量子点激光器在近年来的研究进展和目前所面临的挑战,以及克服这些挑战的研究思路。最后,对胶体量子点激光器的未来前景和潜在应用进行了展望。

2 胶体量子点激光器的研究进展

根据泵浦方式的不同,胶体量子点激光器可以分为两大类:光泵浦胶体量子点激光器和电泵浦胶体量子

点激光器。在实验室和工业界等诸多领域,光泵浦激光器,例如光纤激光器和掺钛蓝宝石激光器等,正发挥着重要作用。此外,在一些特定的场景中,如在光微流激光等领域,基于光泵浦的激光方式是最优选择。然而,考虑到便携性和应用的广泛性,胶体量子点激光器走向应用的关键是实现电泵浦下的激光输出。然而,迄今为止,电泵浦胶体量子点激光器仍未实现。因此,笔者以实现电泵浦胶体量子点激光器为主线,首先讨论获得电注入胶体量子点激光器的关键环节,即实现胶体量子点连续波光泵浦激光器,进而延伸到极有可能率先实现商业化应用的胶体量子点光泵浦溶液激光器。鉴于胶体量子点激光器需要满足环境友好性和可持续发展等要求,笔者探讨了近年来环保型胶体量子点激光器的发展,最后对胶体量子点电泵浦激光器研究的最新进展进行了详细讨论。本文主体结构如图 1 所示。

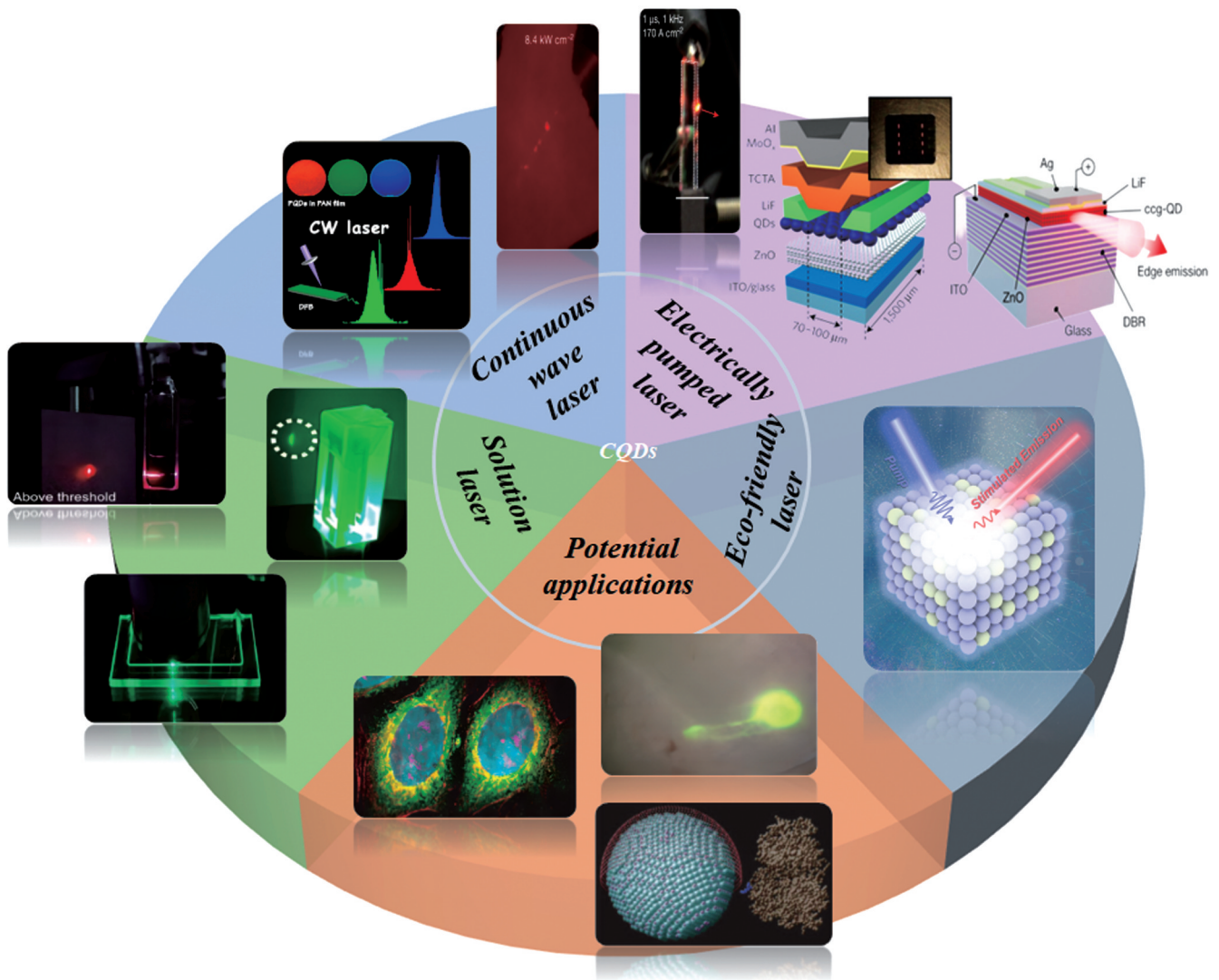


图 1 胶体量子点在连续波光泵浦、电泵浦、溶液激光和环境友好型激光器等领域的部分标志性工作以及潜在的应用前景
Fig. 1 Partial landmark works of colloidal quantum dots in various fields such as continuous-wave pumping, electrical pumping, solution-based lasers, and environmentally friendly lasers, and the potential application prospects

2.1 胶体量子点连续波光泵浦激光器

连续波光泵浦激光器被认为是迈向电泵浦激光器的重要一环。然而,在较高的激发密度下,量子点会产生严重的俄歇复合^[24-25]。与此同时,量子点中会产生大量的焦耳热,导致材料中出现缺陷以及发生降解等物理化学反应^[26-28],从而极大地抑制了胶体量子点连续波光泵浦激光器的研制。因此,在获得电泵浦胶体量子点激光器之前,需要对胶体量子点连续波光泵浦激光器开展详细的研究。

首先,制约胶体量子点连续波光泵浦激光器工作的最大障碍之一是非辐射俄歇复合。早在 2000 年, Klimov 等^[18]就发现了胶体量子点中光学增益的来源依赖于双激子或多激子发射。Klimov 等使用具有自旋简并态的两级系统模拟量子点的带边发射,证明了粒子数反转源于量子点中激发的两个电子-空穴对。然而,当量子点中出现至少一个激子时,非辐射俄歇复合就会被激活,而量子点中皮秒到亚纳秒量级的快速俄歇复合会导致相对较高的泵浦阈值和较短的光学增益寿命。因此,研究人员在降低俄歇复合速率方面进行了不懈努力。其中,最直接的研究思路就是设法使量子点中的光学增益发生在单激子态,从而有效避免俄歇复合的影响。当考虑到载流子诱导的斯塔克效应时,从单激子态获得光学增益的思路是可行的。2004 年, Ivanov 等^[29]提出了单激子光学增益模型,探讨了 II 型 CdSe/ZnSe 胶体量子点中产生单激子光学增益的可行性,但由于量子点中激子与激子之间相互作用的排斥能小于跃迁线宽,未能实现单激子光学增益。在此基础上, Klimov 等^[30]设计了 II 型 CdS/ZnSe 核壳型胶体量子点,其中较强的激子排斥力使得激发态吸收与自发辐射分离,从而首次观察到了单激子受激辐射,如图 2(a)所示。虽然这些单激子增益机制可以在极低的载流子密度下产生受激辐射,但在更高的激发密度下,这些量子点仍受困于快速的非辐射俄歇复合,难以实现较高的输出功率。

构建合理的量子点微结构被认为是抑制俄歇复合的有效解决方法。2009 年, Cragg 等^[31]通过理论研究发现,调控量子点的核壳界面势垒能够有效抑制俄歇复合。在某些奇点位置,俄歇复合速率甚至可以远小于量子点中的自发辐射速率。常见的核壳量子点类型和相应的能带结构排布如图 2(b)所示。基于上述理论指导,2015 年, Wang 等^[32]和 Park 等^[33]几乎同时利用渐变界面结构将俄歇复合速率降至纳秒量级,并通过实验直接证实了抑制俄歇复合对获得低阈值量子点激光的重要作用。他们制备了两种尺寸相近但界面性质不同的核壳量子点,对比后发现:对于具有光滑界面的量子点,其俄歇复合速率变缓,同时放大自发辐射(ASE)阈值也显著降低。在此之前,已经有一些研究人员在实验中发现了某些量子点可以获得极低的激射阈值,但当时没有充分理解其背后的主

导机制。例如:2012 年, Dang 等^[34]将 CdSe/Zn_{0.5}Cd_{0.5}S 核壳胶体量子点作为增益介质进行研究后发现其放大自发辐射阈值远低于当时的其他量子点体系,并基于此提出了单激子增益的物理机制。然而,他们却未对该种胶体量子点为何能够产生单激子增益给出合理的解释。相比较而言,更加合理的机制应该是该种胶体量子点具有独特的合金界面结构,可以有效降低缺陷并抑制俄歇复合,从而获得了低阈值的准连续波光泵浦受激辐射。Wang 等^[32]将三元 CdZnS/ZnS 合金核壳胶体量子点作为增益介质进行研究后发现这种具有组分渐变结构的合金胶体量子点表现出了明显的俄歇抑制作用,进而构建了高品质回音壁模式微腔,实现了准连续波光泵浦下的胶体量子点激光器。不同核壳界面胶体量子点的泵浦阈值如图 2(c)所示。2017 年, Zhang 等^[35]将巨型 CdSe/CdS 核壳胶体量子点作为激光器的增益材料进行了研究,结果发现 CdS 壳层的引入不仅提供了表面修饰,抑制了载流子捕获,还显著降低了俄歇复合速率。检测到激光器件在 400 nm 和 800 nm 激发波长下实现了单模激光发射,激光阈值分别低至 0.028 mJ/cm² 和 1.03 mJ/cm², 如图 2(d)所示。

总体而言,具有组分渐变结构或者核壳界面渐变结构的胶体量子点具有较强的光学稳定性、较高的荧光量子产率和较好的表面保护效果。此外,可以通过改变组分比例来实现对光学性能的调控,也可以通过调节核壳结构及其厚度来调控量子点的光学和电子特性,进而降低俄歇复合影响。因此,这两种方法都是实现胶体量子点连续波光泵浦激光器的良好选择。

除了调控量子点核壳微结构以外,某些量子点材料还表现出了本征上相对较慢的俄歇复合速率,其背后的机制尚不清晰,可能是缺陷、杂质等外界因素的作用。2018 年, Melnychuk 等^[36]与 Geiregat 等^[37]分别对 HgTe 胶体量子点作为增益材料的可行性进行了研究,发现了 HgTe 胶体量子点中缓慢的俄歇弛豫现象,探讨了分散性良好的 HgTe 颗粒中的俄歇弛豫与颗粒尺寸之间的依赖关系。研究结果显示,相对于块体 HgCdTe 材料, HgTe 胶体量子点中的俄歇弛豫被抑制了三个数量级。该工作对于红外检测和激光应用具有重要意义。Geiregat 等^[37]通过 HgTe 胶体量子点实现了连续波光泵浦红外光学增益和放大自发辐射,阈值约为 40 mW/cm², 增益系数为 2.4 cm⁻¹, 如图 3(a)所示。他们将增益机制归因于量子点导带底与表面局域态之间的辐射跃迁。HgTe 胶体量子点以其在整个近红外范围内尺寸可调的受激辐射和超低阈值的光增益,为实现低激光阈值、光谱可调谐和溶液加工等奠定了基础,并为增益材料的多样化选择提供了新思路。

在量子点激光焦耳热的产生和抑制方面,研究人

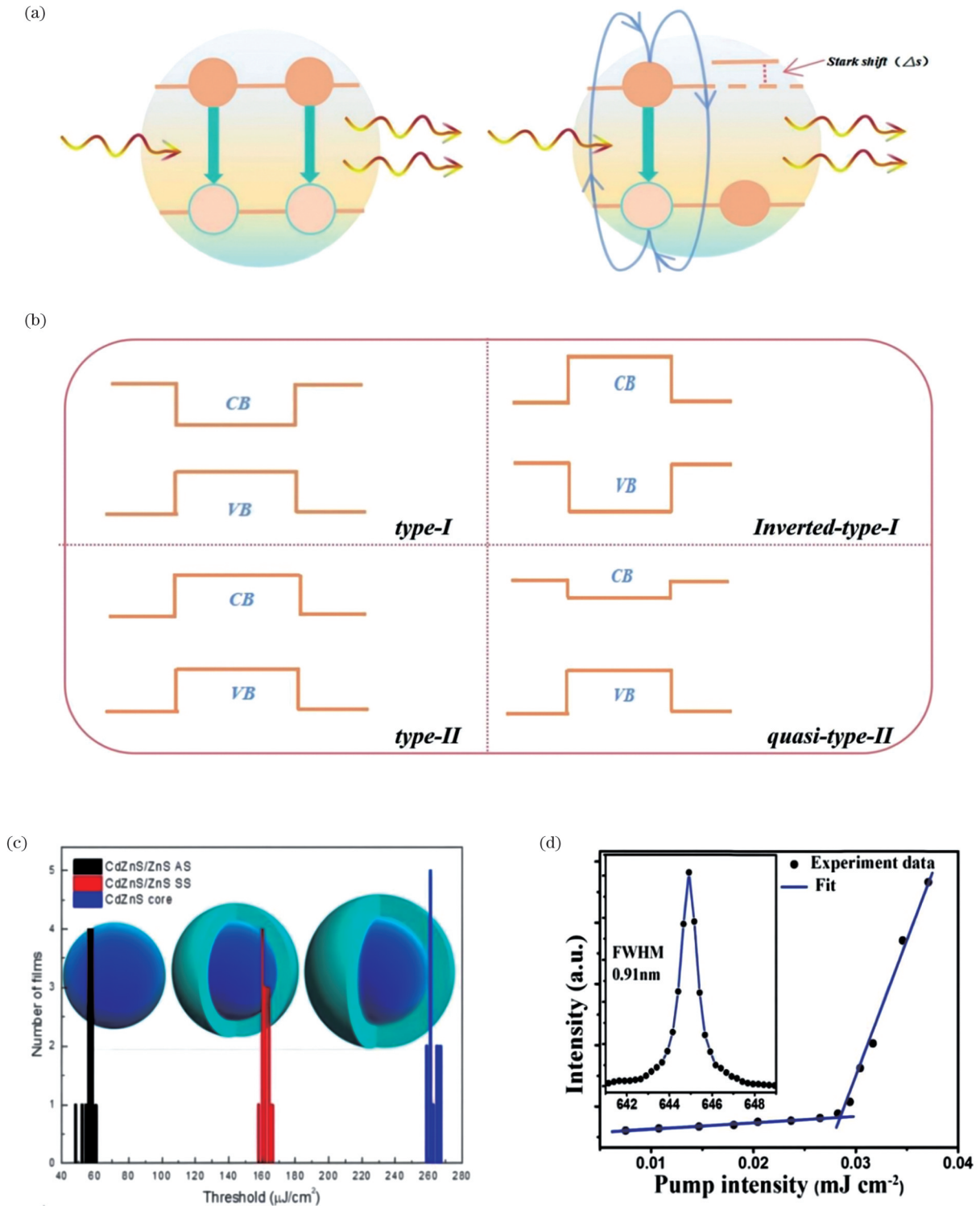


图 2 胶体量子点光泵浦激光器的部分研究成果。(a) 双激子光学增益(左)和单激子光学增益(右)^[30]; (b) 4种核壳结构的类型(依次为 I 型、反 I 型、II 型和准 II 型); (c) 不同核壳结构的胶体量子点的泵浦阈值^[32]; (d) 在 800 nm 光泵浦激发下的激光阈值和激光发射峰的半峰全宽(附图)^[35]

Fig. 2 Partial research findings of colloidal quantum dot continuous-wave lasers. (a) Optical gain for biexcitons (left) and single-exciton (right)^[30]; (b) four types of core-shell structures, namely type I, inverted type I, type II, and quasi-type II; (c) pumping thresholds for colloidal quantum dots with different core-shell structures^[32]; (d) laser threshold and full width at half maximum (FWHM, inset) at the laser emission peak under 800 nm optical pumping excitation^[35]

员也开展了大量工作。实验发现,即使在超短飞秒激光激发下,量子点中也会产生大量的焦耳热,焦耳热主

要来源于热载流子弛豫和非辐射载流子复合等作用。对于经典的 II-VI 族半导体量子点,随着温度升高,晶

格的热膨胀以及电子与声子之间的相互作用都会导致带隙能的降低和自放大辐射峰位的红移。因此,选择具有较高热导率的量子点和基底材料以及合理的散热设计是减少焦耳热积累的最直接方式。2015年,Adachi等^[27]将紧凑性极高的CdSe/CdS/ZnS核壳量子点作为增益介质,使用无机卤化物封装量子点,以单晶氟化镁为热传导衬底,将热积累空间降到了最小,同时提高了量子点薄膜的折射率和模式约束效果,最终成功实现了可持续微秒量级的量子点激光,其放大自发辐射阈值约为 51 kW/cm^2 ,增益系数约为 1200 cm^{-1} 。该研究对于进一步实现连续波光泵浦量子点激光提供

了重要的指导作用。为进一步实现高激发密度下的连续波激光应用,2017年,Chien等^[38]使用 SiO_2 作为CdSe/ZnS胶体量子点夹层材料形成了三明治夹层结构,在室温下实现了阈值为 500 kW/cm^2 的连续波激光,回音壁模式激光谱如图3(b)所示。 SiO_2 微盘具有膜应力低、热膨胀系数小等优点,可以提供高品质因子和较强的载流子限制。该设计不仅增大了量子点的光场限制因子,还减少了量子点的光氧化,在高激发密度下仍能保证较稳定的光学增益。与氮化硅微盘相比, SiO_2 微盘在相同泵浦条件下表现出了更加稳定的激光行为。

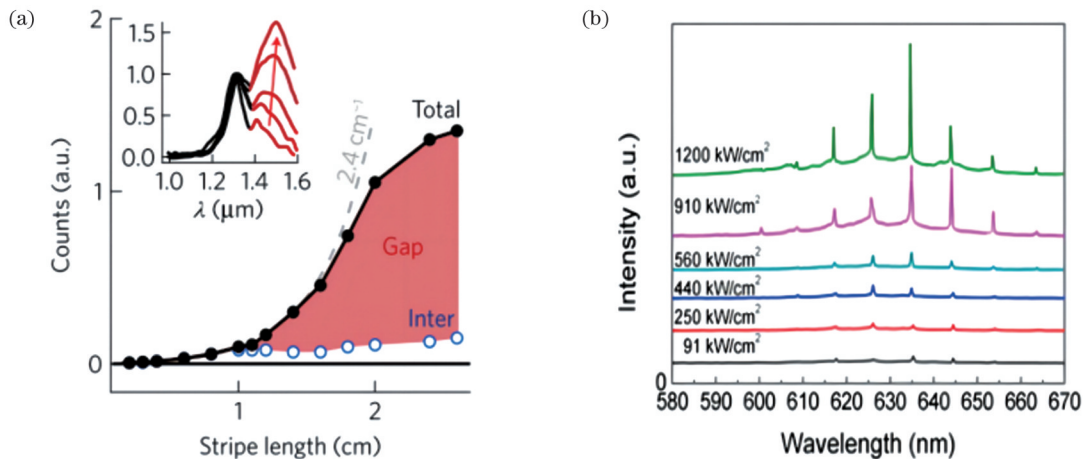


图3 胶体量子点连续波激光器的部分研究成果。(a)HgTe胶体量子点的阈值和净增益系数^[37]; (b)微盘结构在不同激发功率密度下的回音壁模式激光光谱^[38]

Fig. 3 Partial research findings of colloidal quantum dot continuous-wave lasers. (a) Threshold and net gain coefficient of HgTe colloidal quantum dots^[37]; (b) laser spectrum of whispering gallery modes in microdisk structures at different excitation power densities^[38]

2019年,Zhong课题组^[39]在室温下原位制备了基于聚丙烯腈(PAN)的钙钛矿胶体量子点室温连续波光泵浦激光器。通过改变前驱体中的 PbX_2 ,实现了阈值分别为 $15, 24, 58 \text{ W/cm}^2$ 的绿光、红光和蓝光连续波激光器,激光发射光谱和激光阈值分别如图4(a)、(b)所示。随着激发功率增大,窄激光峰出现,538.7 nm处激光峰的半峰全宽为 0.45 nm ,Q值约为1200。他们所制备的钙钛矿量子点薄膜的透射率高达90%,光致发光量子产率(PLQY)约为97%,基于该薄膜的胶体量子点连续波光泵浦激光器的激光阈值比传统CdSe量子点连续波激光器低一个数量级。使用聚合物封存的胶体量子点具有高均匀性、高光滑表面和高热导率等优点,这使得其成为可能实现低阈值室温连续激光器的途径之一。结合俄歇和散热调控,2017年,Fan等^[40]提出了一种利用均匀双轴应变减小胶体量子点带边简并和单点光致发光线宽的面选择性外延方法。他们先将氟化镁层热蒸发到器件上,然后将双轴应变的CdSe/CdS核壳胶体量子点自旋涂覆到衬底上,然后在玻璃保护下进行退火,得到了分

布式反馈微腔,如图4(c)所示。该结构在产生内置双轴应变的同时保持了良好的表面钝化效果,能够防止缺陷的形成并降低了光学增益阈值,因而可以实现长时间稳定的连续波激光输出,激光阈值约为 8 kW/cm^2 ,如图4(d)所示。该结构在不同激发功率下表现出了稳定的信号和阈值行为。该工作借助外延半导体激光器的经验来改善胶体量子点的光学增益,为后续开发基于胶体量子点的连续波激光器提供了参考。

2.2 胶体量子点溶液激光器

溶液激光器具有柔性和操控性好等独特的性质和优点,因而受到了国内外的广泛研究。基于溶液的光放大和激光,溶液激光器具备一些固体激光器难以实现的优势。例如,它可以灵活地掺入到任何大小和形状的光学腔中,并且散热性能好,可以不断地更换增益介质,因此表现出了较高的稳定性,也更容易实现高功率激光输出。此外,基于胶体量子点溶液的光学增益系统可以相对容易地与周围环境隔离,能够长期有效保存。液相胶体量子点增益材料还可以与微

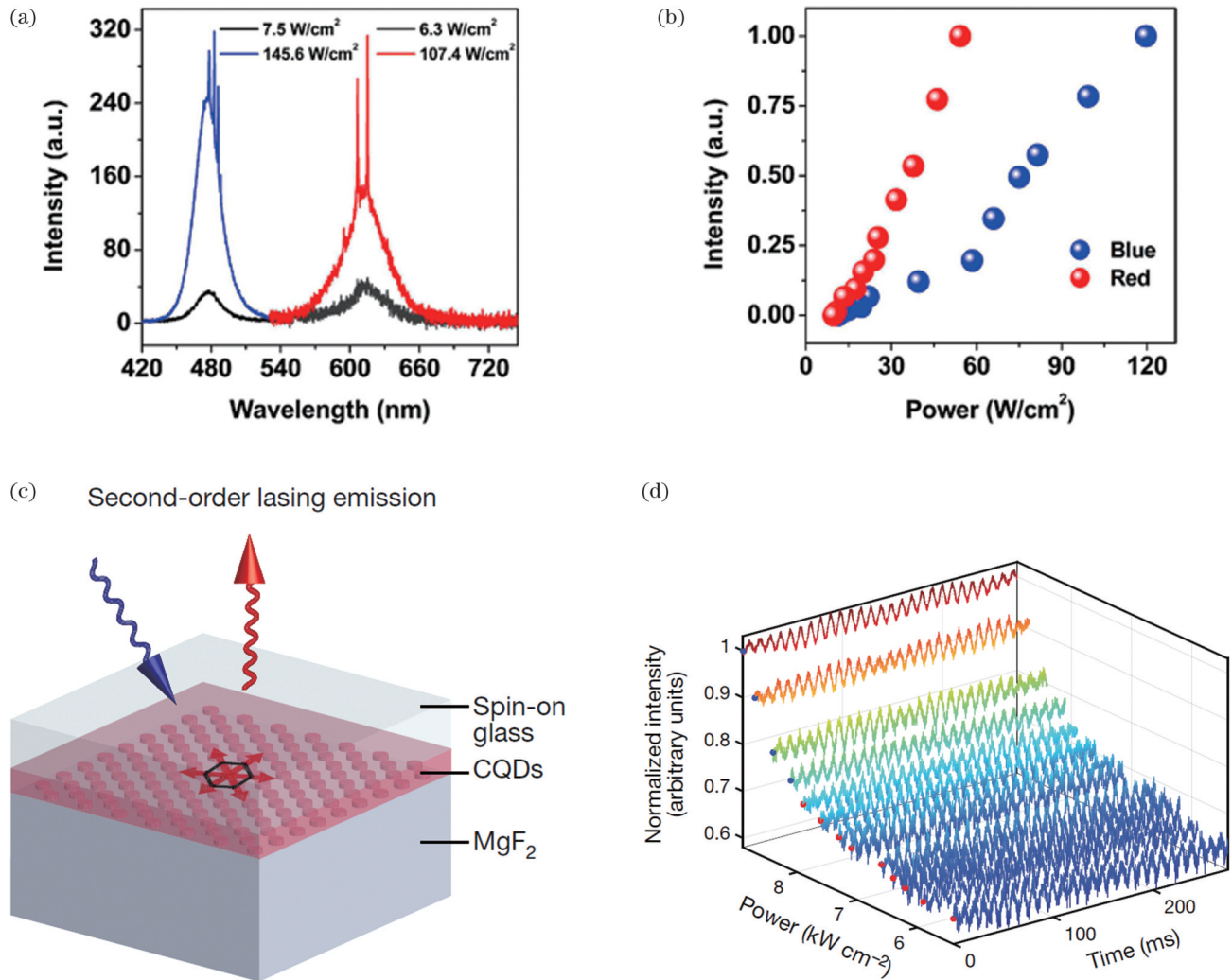


图 4 胶体量子点连续波光泵浦激光器的部分研究成果。(a)红、蓝光量子点嵌入 PAN 薄膜在分布式反馈激光器(DFB)腔上的激光发射光谱^[39]; (b)红、蓝光量子点激光的阈值^[39]; (c)连续波胶体量子点激光器的原理^[40]; (d)连续波胶体量子点激光器的激光阈值^[40]

Fig. 4 Partial research findings of colloidal quantum dot continuous-wave lasers. (a) Laser emission spectra of red and blue quantum dot embedded PAN films on DFB cavities^[39]; (b) threshold values of red and blue quantum dot lasers^[39]; (c) schematic diagram of a continuous-wave colloidal quantum dot laser^[40]; (d) laser threshold values of the continuous-wave colloidal quantum dot laser^[40]

流体和光子学结合,形成高度紧凑和易集成的光流控激光器。然而,尽管基于胶体量子点的溶液激光器具有诸多潜在优势,但其相关研究报道仍然很少,这主要是因为制约溶液胶体量子点激光器的物理机制还不够清晰。

最初,荧光染料作为液体增益介质得到了广泛研究。2000年, Moon等^[41]使用罗丹明6G染料分子与微腔结合,观察到了单模激光振荡,腔体Q值约为 3×10^7 。2004年, Howell等^[42]研究了有机染料分散橙11(DO11)在二甲基亚砷和二甲基甲酰胺溶液中的光泵浦激光行为,并观察到了放大自发辐射。他们研究了DO11在不同溶剂中的光稳定性差异,并探讨了光降解的机制。2013年, Zheng等^[43]报道了一种新型的荧光吸收介质(IPPS),它可同时吸收五光子实现频率上转换的受激发射。该IPPS系统的净转换效率高

达10.4%。然而,有机染料所具有的多光子吸收截面相对较小、易光降解并且需要复杂的操作来克服染料增益介质在稳态下向非荧光分子转换的不可逆性等缺点,阻碍了溶液激光器的进一步发展。近年来,研究人员证实了CdSe量子点用于液体激光器的可能性。与有机染料相比, CdSe量子点在外界环境干扰下的鲁棒性显著提高。2008年, Schäfer等^[44]研制出了一种基于CdSe/ZnS胶体量子点的微滴激光器,实现了单模和多模激光输出。研究发现,液滴的几何形状和表面光滑度对激光输出具有重要影响。此外,研究人员还发现核壳结构的胶体量子点比仅有核的胶体量子点具有更低的激光阈值和更高的光学增益。2015年, Wang等^[32]将CdZnS/ZnS胶体量子点溶液灌注于尺寸可调的空心光纤中,利用量子点较高的增益截面和微腔光场局域,实现了超低量子点浓度的回音

壁模式溶液激光器。2015年, Li等^[45]构建了基于CdSe/CdS胶体纳米晶溶液的法布里-珀罗模式激光器, 该胶体纳米晶具有约 $7.3 \times 10^{-14} \text{ cm}^2$ 的大增益截面。2021年, Maskoun等^[46]使用CdSe/CdS@Cd_xZn_{1-x}S核壳梯度合金壳层的胶体纳米晶(具有巨大的增益截面和缓慢的俄歇速率), 在聚二甲硅氧烷(PDMS)微流控结构中实现了溶液中放大自发辐射和单模激光。光学增益阈值为 $17.1 \mu\text{J}/\text{cm}^2$, 激光阈值为 $68.4 \mu\text{J}/\text{cm}^2$, 激光表征如图5(a)、(b)所示。虽然CdSe具有应用于溶液激光的潜力, 但其增益系数相对较低并且泵浦阈值过高, 故而仍然无法实现实际应用。在溶液中实现胶体量子点激光器是非常困难的, 这是因为多激子俄歇复合使得持续的粒子数反转难以实现, 并且, 溶液中纳米晶的体积分数很小, 每个量子点的增益截面相对较小。因此, 开发高性能的新型胶体量子点液体激光器是十分有必要的。钙钛矿胶

体量子点具有更大的增益截面, 这有助于实现高性能的液态胶体量子点激光器。2019年, Tan等^[47]将高浓度CsPbBr₃溶液分散在环己烷中实现了溶液中绿色波段放大自发辐射。这一措施不仅对CsPbBr₃纳米晶进行了纯化, 还保证了胶体在高粒子浓度下的长期稳定性。油酸和油胺配体与CsPbBr₃之间的动态结合较弱, 使用极性反溶剂很容易将配体剥离, 导致配体丢失继而产生团聚现象同时纳米晶结构被破坏。环己烷已被证实是一种能够有效分散纳米晶并确保其胶体稳定性的非极性溶剂, 不仅可以保护CsPbBr₃在环境中不被降解, 还限制了纳米晶的光损伤程度。处理后的CsPbBr₃纳米晶实现了放大自发辐射, 阈值为 $105 \mu\text{J}/\text{cm}^2$, 激光表征如图5(c)、(d)所示。Tan等还通过调节溶剂组成, 探究了溶剂对纳米晶光学增益性能的影响, 最终实现了长期、稳定的放大自发辐射。

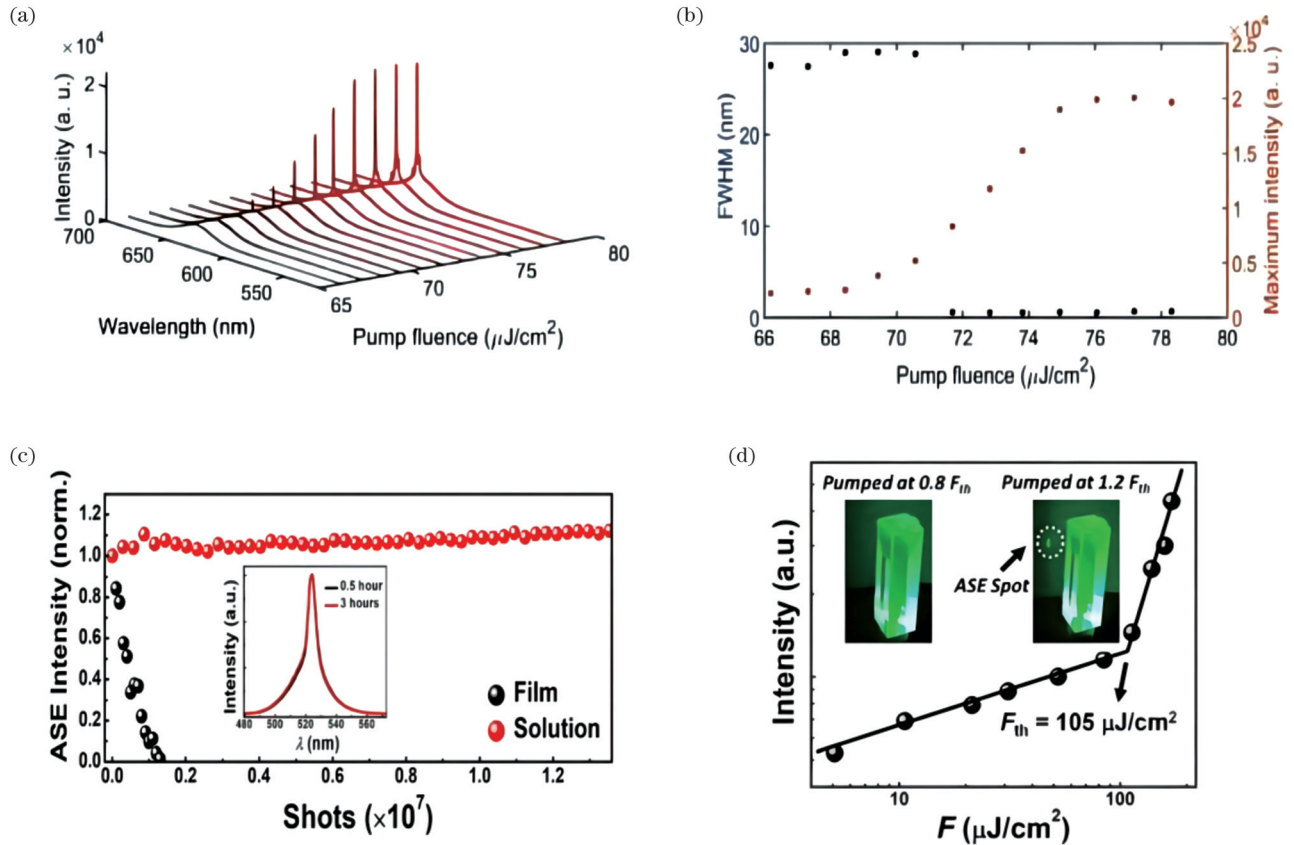


图5 胶体量子点溶液激光器的部分研究成果。(a)微流控激光器在不同泵浦强度下的器件发射, 激光输出强度与泵浦强度线性相关^[46]; (b)器件的输出强度和线宽值随泵浦强度的变化^[46]; (c)溶液和薄膜中的放大自发辐射稳定性测试以及不同时间下的发光光谱(附图)^[47]; (d)高浓度CsPbBr₃溶液的发射强度随泵浦强度的变化以及高于阈值($105 \mu\text{J}/\text{cm}^2$)时出现的放大自发辐射亮斑(附图)^[47]

Fig. 5 Partial research findings of solution-processed colloidal quantum dot lasers. (a) Device emission from microfluidic lasers at different pumping intensities, with laser output intensity linearly correlated to pump intensity^[46]; (b) variation of device output intensity and linewidth values with pumping intensity^[46]; (c) amplified spontaneous emission stability testing in solution and thin films, along with emission spectra at different time intervals (inset)^[47]; (d) variation of emission intensity of high-concentration CsPbBr₃ solution with pumping intensity and appearance of amplified spontaneous emission spots above the threshold ($105 \mu\text{J}/\text{cm}^2$) (inset)^[47]

值得注意的是,对于钙钛矿纳米晶而言,限制其溶液激光器发展的物理机制相对复杂,当时人们对它的理解还不够透彻。2023年,Wu等^[48]发现相对较差的胶体分散性和泵浦诱导的纳米晶失活是阻碍液体卤化物钙钛矿纳米晶光学放大的主要机制。他们通过烷基磺酸盐锚定技术设计出了具有低阈值、较高鲁棒性和巨大光学增益的新型微流控液体激光器,如图6(a)、(b)所示。首先,在强光激发下,油酸和油胺配体易从纳米晶表面逃逸,导致这些纳米晶不稳定且容易聚集,进而导致采用油酸与油胺制备的CsPbBr₃胶体的分散性较差,远低于CdSe胶体量子点,无法在可用的浓度范围内实现光放大。其次,增益介质中的光放大通常需要较强的光激发。然而,多激子俄歇复合的发生导致CsPbBr₃纳米晶的光漂白信号衰减率随着泵浦强度和载流子密度的增加而增加,增益系数和寿命都出现了

严重的下降。基于上述问题,Wu等认为强配体结合的高分散性及其在强激发下稳定的光学增益是实现溶液光放大和激光的关键。他们使用十二烷基苯磺酸(DSA)进行锚定,提高了CsPbBr₃胶体量子点的分散性,进而通过光纤提供了光学反馈并降低了激光阈值,为构建高品质因子的回音壁模式微激光器提供了必要的全内反射条件。该方法合成的溶液CsPbBr₃的增益系数随载流子增加而增大,并且激光峰值不随泵浦量的变化而改变,具有较高的增益性能和稳定性。该微流控液体激光器具有巨大的光增益(2600 cm⁻¹)、低泵浦阈值(22.7 μJ/cm²)、高Q值(7480)和大输出偏振(0.91),激光表征如图6(c)、(d)所示。由于钙钛矿纳米晶可以通过卤化物交换调谐发射颜色,微流控激光器也可以扩展到多通道激光器阵列,可根据所需激光颜色实现片上流控,因而具有广阔的应用前景。

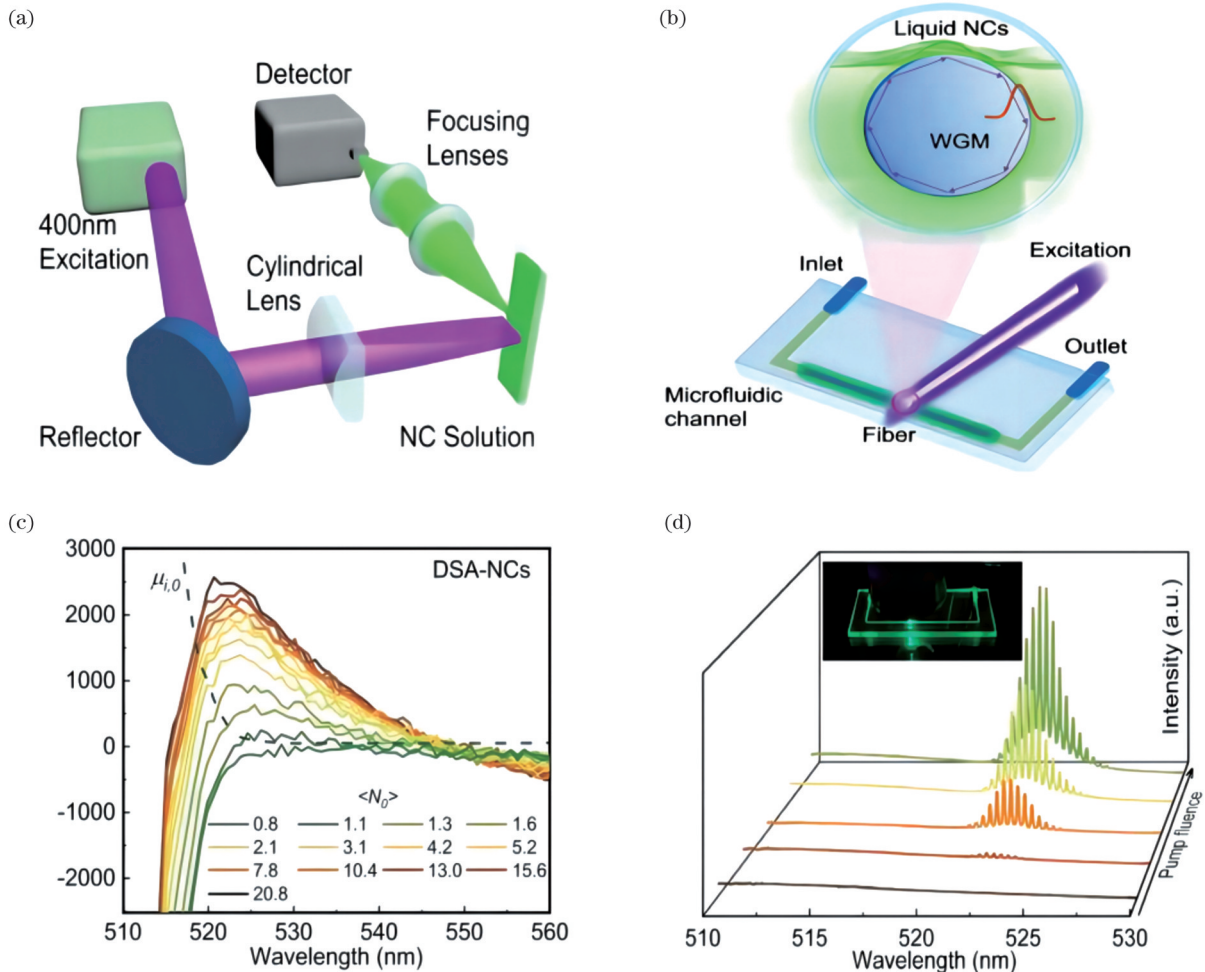


图6 胶体量子点溶液激光器的部分研究成果^[48]。(a)基于溶液的纳米晶体的激发设计;(b)激光器设计示意图,微通道中插入的一段半径为80 μm、长度为30 mm的光纤用于提供回音壁模式反馈;(c)不同载流子密度下DSA纳米晶增益谱线与线性吸收的关系;(d)微流体激光器在不同泵浦强度下的激光光谱及其在激发下的照片(附图)

Fig. 6 Partial research findings of solution-processed colloidal quantum dot lasers^[48]. (a) Excitation design of solution-based nanocrystals; (b) schematic diagram of the laser design, where an optical fiber with a radius of 80 μm and a length of 30 mm is inserted into the microchannel to provide feedback from whispering gallery modes; (c) gain spectra and linear absorption relationship of DSA nanocrystals at different carrier densities; (d) laser spectra of microfluidic lasers at different pumping intensities and corresponding image under excitation (inset)

2.3 环保型胶体量子点激光器

镉系量子点(如 CdSe)在可见光激光器中的研究较为深入。然而,这些胶体量子点中存在有毒的重金属,会对环境安全和人体健康造成较大影响,阻碍了其在更多领域的应用。镉具有毒性较强、不可生物降解等缺点,相较于其他重金属具有更加严格的限制。因此,研究无重金属胶体量子点激光器成为了当下的迫切需求。

相较于镉系胶体量子点,铅基钙钛矿胶体量子点具有较弱的毒性。我国有害物质限制使用标准明确规定:电子电气产品中镉的质量分数不能超过 0.01%,铅的质量分数不能超过 0.1%。近年来,钙钛矿材料除了在光伏领域大放异彩之外,在光增益和激光领域同样也被广泛研究。2015 年, Yakunin^[49]和 Wang 等^[50]报道了钙钛矿胶体量子点的激光行为。Yakunin 等将钙钛矿胶体量子点涂覆在 SiO₂ 球上,在 400 nm 波长处用 100 fs 激光脉冲激发证明了回音壁模式激光,其放大自发辐射阈值约为 5.3 μJ/cm²,如图 7(a)所示。2017 年, Wang 等^[51]报道了一种由 CsPbBr₃ 胶体量子点薄膜和两个高反射分布式布拉格反射镜(DBR)组成的垂直腔面发射激光器(VCSEL)结构,该结构通过将表面发射垂直谐振腔与 CsPbBr₃ 胶体量子点相结合降低了钙钛矿激光器的阈值,从而实现了 9 μJ/cm² 的低激光阈值,如图 7(b)所示。此外,钙钛矿胶体量子点可与柔性器件结合,优化光学增益性能。2021 年, Gao 等^[52]将 CsPbBr₃ 胶体量子点沉积到镍多孔泡沫上实现了柔性激光器(主要的制备流程如图 7(c)所示),并在 800 nm 双光子激发(室温)下观测到了约 537 nm 的非相干随机激光发射。他们通过泡沫镍变形来决定胶体量子点的激光特性,将非相干随机激光调谐到放大自发辐射,并控制相应的激光阈值。该激光器将泡沫镍的强光散射能力、柔韧性、弯曲耐久性与 CsPbBr₃ 胶体量子点优异的光学增益特性相结合,对机械弯曲具有极高的容忍性。采用制备的泡沫镍胶体量子点激光器进行无斑点成像实验,获得的无斑点图像如图 7(d)所示。值得注意的是,对钙钛矿结构中 B 位的元素进行掺杂,可以有效降低毒性。如锡基卤化物钙钛矿(CsSnX₃)具有较高的光学吸收系数,可以实现从紫外到近红外全光谱吸收,具有特殊的光学增益特性,这是含铅的钙钛矿无法达到的^[53-54]。虽然锡基胶体量子点有诸多优势,但人们对其光学增益性能和激光发射方面的研究较少,目前其性能远不及铅基钙钛矿胶体量子点。

镉、铅等重金属元素的存在可能会阻碍它们的商业应用,因此,研发不含重金属的胶体量子点增益材料至关重要。其中, InP 胶体量子点由于具有毒性低以及从可见光到近红外稳定和可调谐的窄发射,成为最有希望替代镉基量子点的发光材料之一。2011 年, Gao 等^[55]合成了高质量的 InP/ZnS 核壳胶体量子

点,并首次观察到了放大自发辐射和光学增益。虽然在过去的几年中有很多关于 InP 胶体量子点器件性能迅速提高的报道,但对 InP 胶体量子点激光器的研究却十分滞后。InP 核壳型胶体量子点器件的性能远低于镉或铅基器件的现状成为了其实用化的瓶颈,如何研制、合成高量子产率、均匀粒径和较厚壳层厚度的 InP 核壳型胶体量子点以降低非辐射损耗目前仍然是一个挑战。2019 年, Zhang 等^[56]通过延长壳层材料的生长时间,并及时补充壳层前驱体,成功地合成了高稳定性的直径约为 7.2 nm、PLQY 约为 70% 的厚壳 InP/GaP/ZnS 核壳型胶体量子点。Zhang 等指出,间隙界面层的存在使晶格失配最小化,从而减少了界面缺陷,而较厚的 ZnS 壳层保证了高 PLQY 和稳定性,为后续激光发展提供了参考。此外,2023 年, Mi 等^[57]首次证明了 AgIn₅S₈/ZnS 核壳胶体量子点的放大自发辐射和激光,表征如图 7(e)所示。

近年来,不含重金属的 ZnSeTe 基胶体量子点被大量报道。通过改变硒与碲的占比可以有效调节量子点的发光波长,使其覆盖整个可见波段,因而 ZnSeTe 基胶体量子点在光电子器件中具有广阔的应用前景^[58-59]。然而, ZnSeTe 胶体量子点由于存在大量的缺陷,其 PLQY 仍远低于传统的量子点。此外, ZnSeTe 基量子点与已有的 CdSe 量子点相比更容易退化,从而进一步限制了它们的实际应用。因此,开发高质量的 ZnSeTe 胶体量子点对于充分发挥其效能至关重要。2008 年, Li 等^[60]采用水溶胶法合成了组成可调的 ZnSe_{1-x}Te_x 纳米晶,并采用尺寸选择和热处理相结合的方法将发光效率提高到 40%,同时将发光峰调谐至蓝光范围。该 ZnSe_{1-x}Te_x 纳米晶即使分散在水溶液和玻璃中也具有较高的发光效率、相对较低的毒性和良好的稳定性。

尽管人们已经尝试了蓝绿光发射 InP 胶体量子点的合成,但它们的发光波长和量子产率较低,无法满足人们的需求。ZnSeTe 作为新一代环境友好型胶体量子点,在蓝绿光发光二极管等领域被广泛研究。2019 年, Yang 课题组^[61]在最佳硒碲比和 ZnSe 内壳厚度条件下制备了双壳型 ZnSeTe/ZnSe/ZnS 胶体量子点,并通过溶液处理制备了高性能的蓝色 ZnSeTe 胶体量子点发光二极管。第二年, Yang 课题组^[62]认为 ZnSeTe 胶体量子点的发射不应仅限于蓝色区域,可以通过增大硒碲比进一步扩展到蓝色区域之外。他们在硒碲比为 0.28 的条件下制备了溶液处理的 ZnSeTe/ZnSe/ZnS 绿色胶体量子点发光二极管,该器件的发光效率和外量子效率优于迄今为止报道的大多数绿色 InP 胶体量子点发光二极管,为替代 InP 胶体量子点器件铺平了道路。2020 年, Jang 课题组^[63]将 HF 和 ZnCl₂ 作为添加剂制备了 ZnTeSe/ZnSe/ZnS 胶体量子点。HF 和 ZnCl₂ 的添加可以有效消除缺陷和降低俄歇复

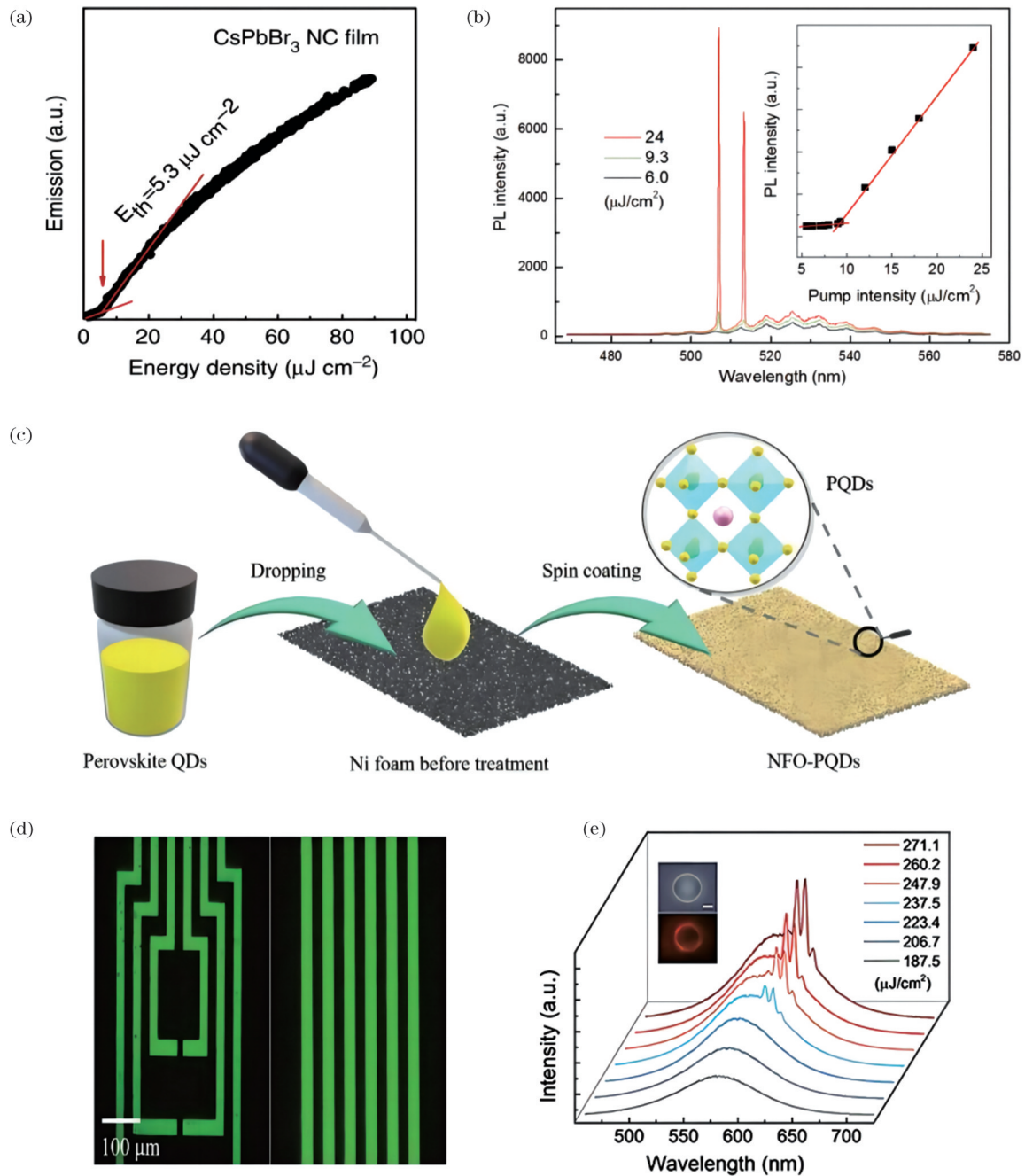


图 7 环保型胶体量子点激光器。(a)CsPbBr₃纳米晶膜的放大自发辐射阈值^[49];(b)CsPbBr₃垂直腔面发射激光器多模激光的出现以及发光强度与泵浦强度的关系^[51];(c)CsPbBr₃胶体量子点涂层泡沫镍的制备工艺^[52];(d)采用泡沫镍量子点激光器进行无斑点成像的实验结果^[52];(e)显示自发发射向激光发射转变的泵浦发射光谱,以及量子点在激光阈值以上的光学图像(上插图)和荧光图像(下插图)^[57]

Fig. 7 Partial research findings of environmentally friendly colloidal quantum dot lasers. (a) Threshold of amplified spontaneous emission in CsPbBr₃ nanocrystal films^[49]; (b) appearance of multimode lasing and the relationship between emission intensity and pumping intensity in CsPbBr₃ vertical-cavity surface-emitting lasers^[51]; (c) fabrication process of CsPbBr₃ colloidal quantum dot-coated foam nickel^[52]; (d) spot-free imaging experimental results of the fabricated foam nickel quantum dot laser^[52]; (e) pump emission spectra demonstrating the transition from spontaneous emission to laser emission, as well as optical (top inset) and fluorescence (bottom inset) images of quantum dots above the laser threshold^[57]

合率。该胶体量子点具有高PLQY、良好的热稳定性以及高效的电荷输运特性,其合成示意图和透射电镜(TEM)图像如图8(a)所示。2023年,Yang课题组^[64]通过对ZnSe内层、中间层和外层进行三重脱壳处理,

成功制备出了红光ZnSeTe异质结构胶体量子点。通过对异质结构进行调控合成,可以实现更清晰明亮的发射,从而使得红光ZnSeTe异质结构胶体量子点成为红光InP胶体量子点在显示应用领域的强大竞争

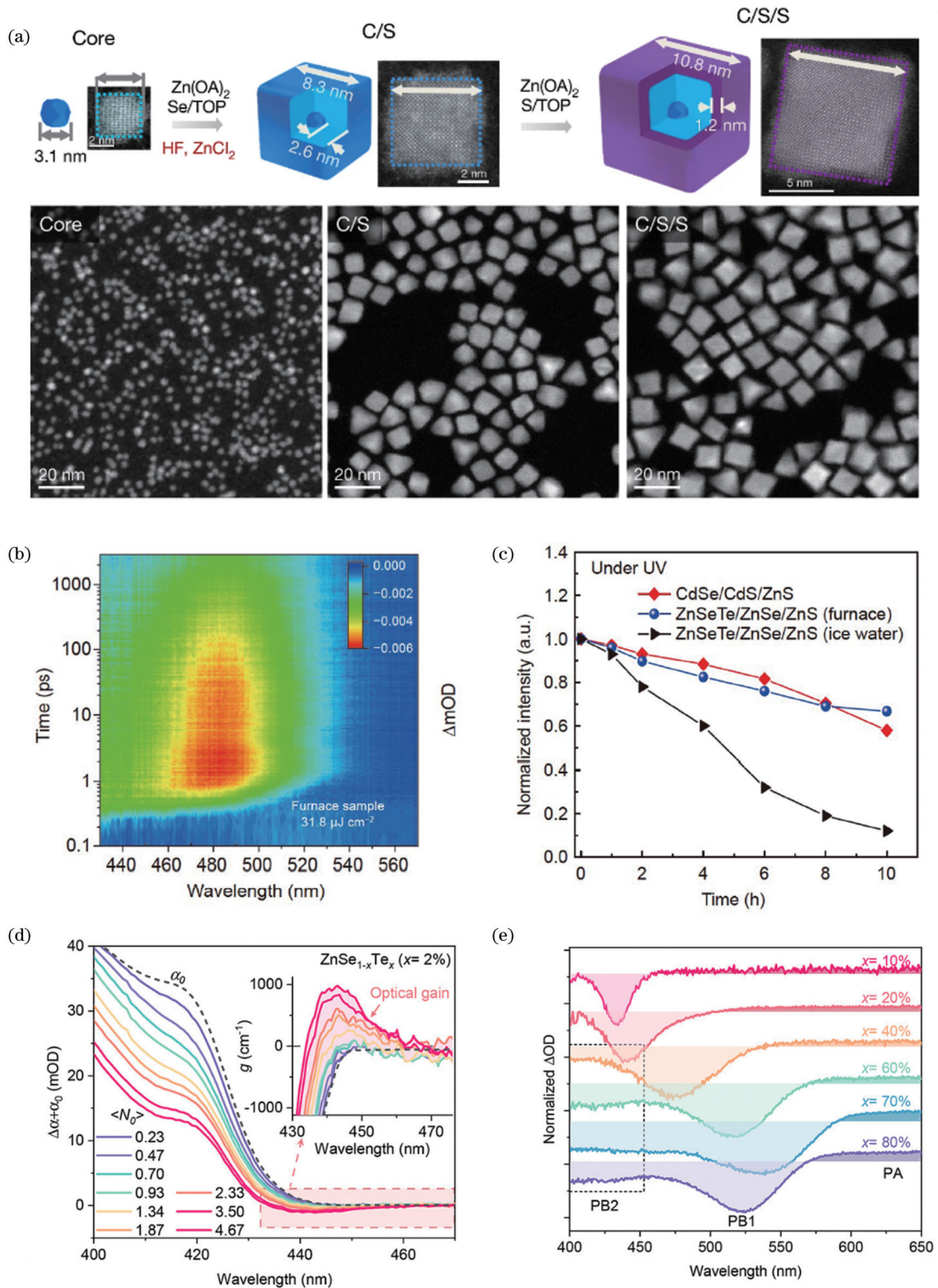


图 8 环保型胶体量子点激光器的部分研究成果。(a) ZnTeSe(C)、ZnTeSe/ZnSe (C/S) 和 ZnTeSe/ZnSe/ZnS (C/S/S) 胶体量子点的合成示意图及相应的 TEM 图像^[63]；(b) 炉冷样品的伪彩色瞬态吸收光谱^[65]；(c) 不同冷却速率下 CdSe/ZnSe/ZnS 和 ZnSeTe/ZnSe/ZnS 的归一化发光强度^[65]；(d) $x=2\%$ 时，2 ps 时间内不同载流子密度下的非线性吸收光谱以及从吸收到净增益转变的瞬态吸收光谱(附图)^[20]；(e) 随着 x 从 10% 增大到 80%，ZnSe_{1-x}Te_x 量子点的瞬态吸收光谱^[20]

Fig. 8 Partial research findings of environmentally friendly colloidal quantum dot lasers. (a) Schematic illustrations of the synthesis of ZnTeSe (core), ZnTeSe/ZnSe (C/S) and ZnTeSe/ZnSe/ZnS (C/S/S) colloidal quantum dots, with corresponding TEM images^[63]; (b) pseudocolored transient absorption spectrum of the furnace-cooled sample^[65]; (c) normalized PL intensities of CdSe/ZnSe/ZnS and ZnSeTe/ZnSe/ZnS under different cooling rates^[65]; (d) nonlinear absorption spectra at different carrier densities for $x=2\%$ in a 2 ps timeframe, along with transient absorption spectra showing the transition from absorption to net gain (inset)^[20]; (e) transient absorption spectra of ZnSe_{1-x}Te_x quantum dots as x varies from 10% to 80%^[20]

对手。

此外,近年来,ZnSeTe 胶体量子点在激光领域也取得了显著的研究进展^[58]。2022年,Wang 课题组^[65]报道了一种新的通过控制冷却速率来生长高质量 ZnSe_{1-x}Te_x 胶体量子点的方法。他们通过在冰水中快速冷却以及在熔炉中缓慢冷却获得两种 ZnSeTe 胶体量子点,对这两种量子点进行对比后发现炉冷样品对热载流子捕获行为具有更加优秀的抑制能力。在相同的激发波长下,炉冷样品的光谱偏差幅度更小,这一结果进一步证实了炉冷样品对热载流子捕获行为的较强抑制作用。炉冷样品的瞬态吸收光谱和光致发光光谱如图 8(b)、(c)所示。此外,所设计的胶体量子点具有高的 PLQY(90%)和稳定性。为了进一步解决上述胶体量子点材料所面临的问题,2023年,Huang 等^[20]展示了 ZnSe_{1-x}Te_x 合金量子点在紫光到黄光范围内优异的光学增益性能。他们基于研究结果提出了一种新的增益机制:通过超快载流子局域化和碲衍生的等电子态抑制基态吸收,实现理论上零阈值的光学增益。研究发现:随着碲与硒比值的增加,会出现亚带隙光诱导吸收(PA),从而使光增益衰减。通过调节内部 ZnSe 壳层的厚度,减小了富碲量子点中增益和光吸收区域的重叠,从而使光增益恢复。该样品的 PLQY 可在稀碲状态下达到 90%,并产生创纪录的超低光增益阈值($\langle N_0 \rangle = 0.47$)。瞬态吸收光谱表征如图 8(d)、(e)所示。ZnSe_{1-x}Te_x 胶体量子点可以在宽光谱范围内产生精细的可调谐发射和异质结构设计,这些优点使得 ZnSe_{1-x}Te_x 胶体量子点不仅是优异的发光器件材料,还是潜在的光学增益介质材料,为环境友好型胶体量子点激光器的研究提供了新的材料选择。

2.4 电泵浦胶体量子点激光器

光泵浦激光器通常需要复杂和庞大的光学装置来实现泵浦,而电泵浦激光器具有小型化、易调制和易集成等优点。20多年来,研究人员为了推进电泵浦胶体量子点激光器的实际应用付出了巨大努力。由于光泵浦胶体量子点激光器早已实现,而通过对比分析光泵浦胶体量子点激光器和电注入胶体量子点激光器的工作原理,可以推断出攻克电泵浦胶体量子点激光器所面临的两个最主要的挑战:1) 如何实现器件中大电流平衡注入,并保证载流子局域在有源区,从而获得量子点粒子数反转;2) 在不破坏载流子注入的前提下,在电致胶体量子点发光器件中构筑高品质谐振腔。

实现大电流平衡注入对于电泵浦激光器的实现至关重要,可以借鉴传统发光二极管的研究经验构筑类似的电致发光器件结构。2015年,Hayashi 等^[66]使用电子束纳米光刻技术,将电流注入/传输区域限制在

50 nm 宽的狭窄结构中,如图 9(a)所示。与未图案化的有机发光二极管相比,刻蚀后的器件实现了大电流密度注入。2020年,Zou 等^[67]报道了一种钙钛矿发光二极管聚焦结构,如图 9(b)所示。他们利用电子束刻蚀了多个 100 nm 直径的 SiO₂ 孔,在脉冲电压条件下测得的最大电流密度可达 1000 A/cm²。除光刻以外,还可以通过在功能层上沉积一定面积的宽带隙 LiF 来实现电流聚焦。值得注意的是,随着 LiF 层面积增大,注入电流密度的增加会引起热效应,从而影响器件的电学和光学性能。在电致发光器件的设计过程中,平衡注入面积和注入电流密度对于实现优异的性能具有重要作用。

器件中产生的热效应不仅与大电流密度有关,还与构建器件本身的功能层密切相关。Nakanotani 等^[68]测试了具有相同结构的有机发光二极管在不同热导率衬底(硅、蓝宝石和玻璃)上的最大电流密度,分别为 1163、823、567 A/cm²,如图 9(c)所示。这项工作表明衬底的导热性对焦耳热的积累具有显著影响。Klimov 课题组^[69-70]注意到谐振腔的导热性对器件也有重要影响。他们在几项工作中都使用了掺 SiO₂ 的低折射率氧化铟锡(L-ITO),尽管获得了良好的光学约束模式,但是高电阻率的 L-ITO 导致器件在大电流密度下过热。选择具有较低热阻和较高热扩散系数的材料作为传输层是抑制热效应的可行方案。ZnO 电子传输层的热导率通常在 80~120 W/(m·K)范围内,GaN 空穴传输层的热导率通常在 90~23 W/(m·K)范围内。另外,采用脉冲操作模式可以降低平均功率和热效应。通过调整脉冲频率和占空比,可以在满足特定应用需求的同时,降低激光器的热负荷。

在实现电泵浦激光之前,探索电泵浦下量子点的光增益是有必要的。2018年,Klimov 课题组^[71]首次报道了用直流电泵浦实现胶体纳米晶体的粒子数反转和光增益,他们使用 I 型 CdSe/Cd_xZn_{1-x}Se/ZnSe_{0.5}S_{0.5} 巨型合金量子点作为增益介质,如图 10(a)所示。在器件构筑方面,他们在类似于传统发光二极管结构的基础上,引入“电流聚焦”结构,依靠该结构获得了较高的电流密度(≈ 18 A/cm²),这一电流密度值比传统的胶体量子点发光二极管大 10 倍以上。具体的器件结构如图 10(b)、(c)所示,在 ZnO 电子传输层和三(4-唑啉-9-基苯基)胺空穴传输层之间夹入薄量子点层,并将氧化铟锡和 MoO_x/铝分别作为器件的阴极和阳极。他们采用电流调制透射光谱法(如图 10(d)所示)测试了器件的电致发光性能。随着电流密度增大,1S 漂白峰达到饱和状态,如图 10(e)所示。这表明 1S 电子态被完全占据,并且 1S 峰低能端一侧出现了新的漂白带,这是光学增益的明确标志。他们进一步计算了器件的激发态吸收($\alpha = \alpha_0 + \Delta\alpha$)以量化增益幅度。如图 10(f)所示,阴影部分即为增益带。在电致发光器件

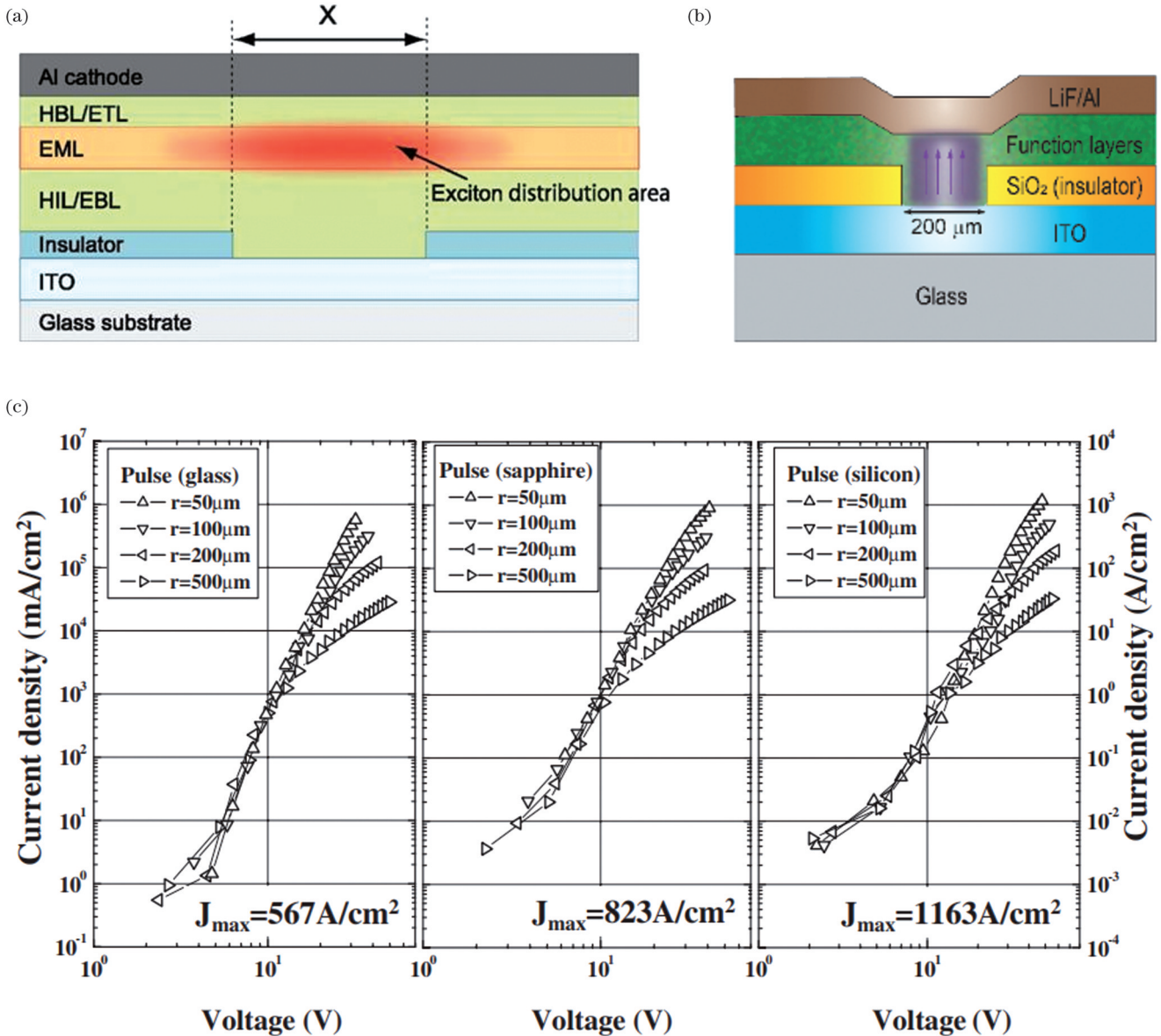


图9 电子束光刻小面积LED的代表性方法。(a)电致发光器件结构^[66];(b)钙钛矿发光二极管聚焦结构^[67];(c)ITO/ α -NPD/Alq₃/MgAg/Ag在玻璃(左)、蓝宝石(中)和硅(右)衬底上的电流密度-电压曲线^[68]

Fig. 9 Representative methods for electron beam lithography of small-area LEDs. (a) Structure of electrochromic devices^[66]; (b) focusing structure of perovskite light-emitting diodes^[67]; (c) current density-voltage curves of ITO/ α -NPD/Alq₃/MgAg/Ag on glass (left), sapphire (middle), and silicon (right) substrates^[68]

中观察到光增益的这一工作是迈向电泵浦胶体量子点激光器的重要一步。

尽管上述报道的电致发光器件的电流密度已经是传统胶体量子点发光二极管的10倍以上,但这对于实现电泵浦激光来说还远远不够。2022年, Klimov 课题组^[72]沿用“电流聚焦”策略,实现了电致发光器件在1000 A/cm²下的双波段光学增益。在器件修饰方面,他们选用MgZnO作为电子传输层。镁可以抑制氧空位相关缺陷并阻止部分电子注入(降低电子迁移率和增加注入势垒),以平衡较慢的空穴注入速度。在“电流聚焦”结构中,减小铝触点的宽

度,将注入面积限制在300 $\mu\text{m} \times 50 \mu\text{m}$ 范围内,如图11(a)所示。另外,使用脉冲电压(脉冲宽度 $\tau_p = 1 \mu\text{s}$,脉冲频率 $f_p = 100 \text{ Hz}$)可以将电流密度提高到前所未有的值,最高可达1170 A/cm²,如图11(b)所示。并且,由于使用了脉冲电压,即使电致发光器件在最大电流密度下工作,温度变化也被限制在70 $^{\circ}\text{C}$ 左右,如图11(c)所示。电致发光器件的相关测试和计算结果表明最大电流密度下的量子点平均激子数达到了7.8,即1S_e已经饱和并且1P_e接近完全填充(如图11(d)所示),因而在带边缘(1S)和激发态(1P)跃迁中存在强的光学增益。与先前报道的电泵浦光学增益相比,

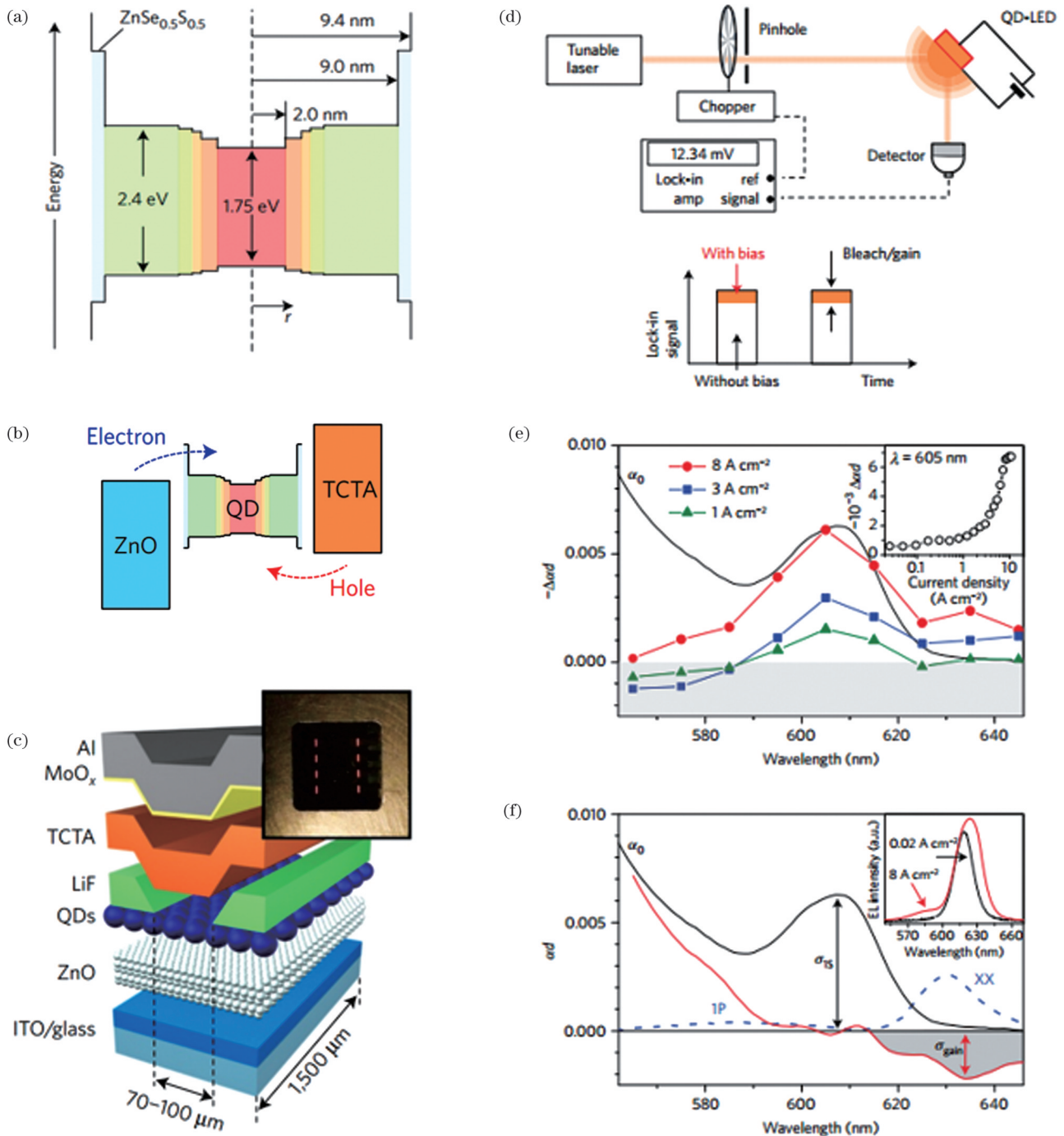


图 10 电泵浦器件的部分研究成果^[71]。(a)基于理想组分分布的巨型核壳胶体量子点的电子结构, r 为径向坐标;(b)器件结构的简化带图;(c)胶体量子点的电驱动光学增益采用的 p-i-n 结构;(d)电流调制透射光谱实验示意图;(e)器件在不同电流密度下的吸收变化;(f)计算处理后的激发态吸收谱

Fig. 10 Partial research findings of electrically pumped devices^[71]. (a) Electronic structure of giant core-shell colloidal quantum dots based on an ideal composition distribution, where r represents the radial coordinate; (b) simplified band diagram of the device structure; (c) p-i-n structure utilized for electrically driven optical gain in colloidal quantum dots; (d) schematic diagram of current-modulated transmission spectra experiment; (e) absorption changes of the device at different current densities; (f) computationally processed excited-state absorption spectra

该结果取得了质的进步。下一步是将光学腔纳入电致发光器件,以实现长期追求的电泵浦胶体量子点激光器。

分布式反馈光栅是目前胶体量子点体系中最常用的光学谐振腔,只需要简单地进行图案化就可以将分

布式反馈光栅集成到电致发光器件中。并且,可以在不干扰器件垂直结构的前提下,通过改变器件横向平面上的光栅周期调节腔谐振,从而独立地调节载流子注入。此外,由于光放大发生在横向方向,即使分布式反馈光栅的量子点层很薄也能够产生高的光学增益。

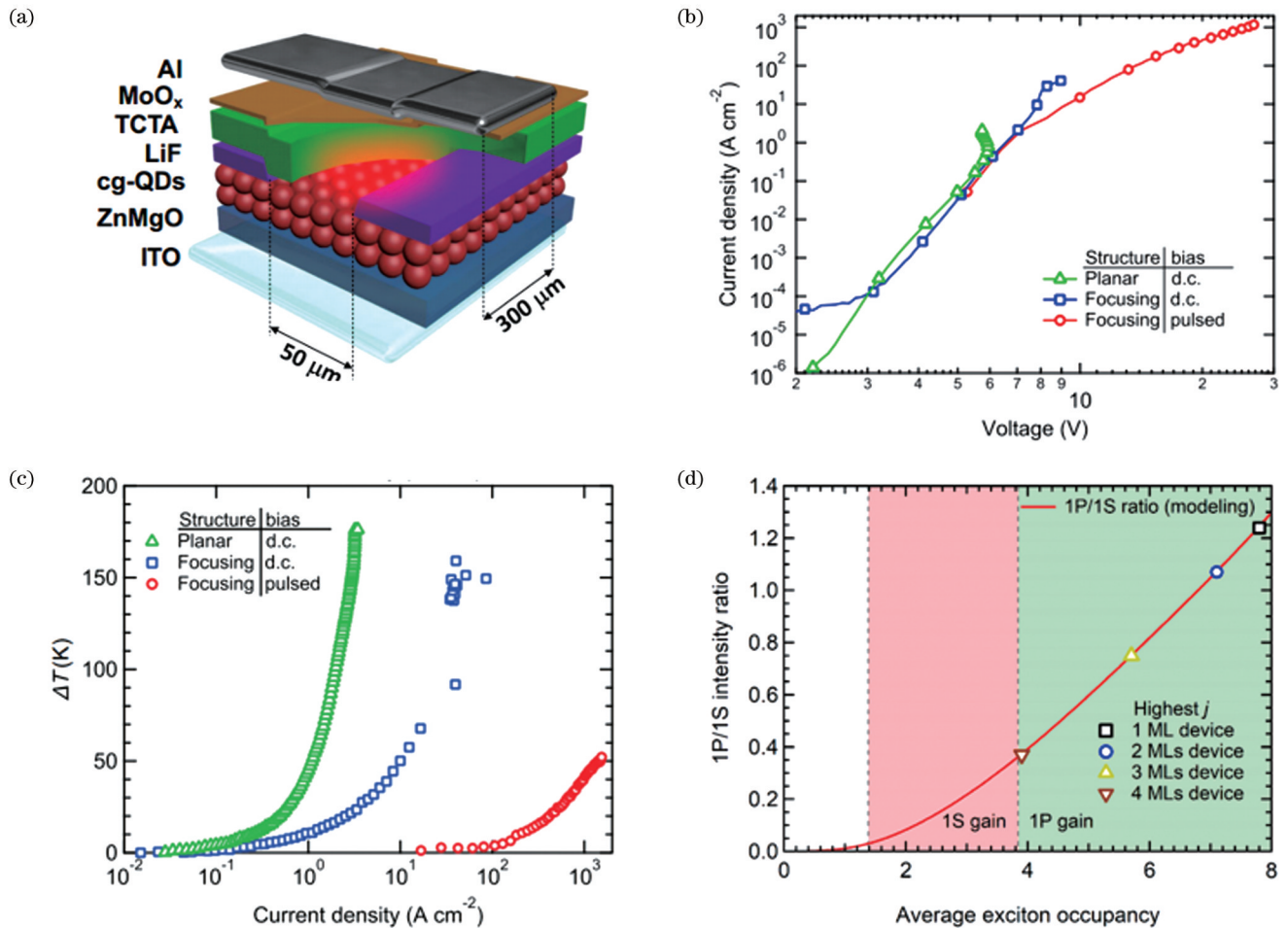


图 11 电泵浦器件的部分研究成果^[72]。(a)实现大电流密度的发光二极管器件堆栈;(b)平面电流、直流电流聚焦和脉冲电流聚焦三种方式下的电流密度-电压曲线;(c)平面电流、直流电流聚焦和脉冲电流聚焦三种方式下的温升-电流密度曲线;(d)含有1~4个量子点层的电流聚焦发光二极管中1P波段和1S波段电致发光强度随电流密度的变化

Fig. 11 Partial research findings of electrically pumped devices^[72]. (a) Implementation of high current density in light-emitting diode device stack; (b) current density-voltage curves under three different modes: planar current, direct current focusing, and pulse current focusing; (c) temperature-rise versus current density under three different modes: planar current, direct current focusing, and pulse current focusing; (d) variation of electroluminescence intensity with current density in current-focusing light-emitting diodes containing 1–4 quantum dot layers in the 1P and 1S spectral regions

2017年, Fan等^[40]在连续波光泵浦胶体量子点激光器中使用该结构取得了重大进展。分布式反馈光栅一度被认为是电泵浦器件的可选光学腔之一。2020年, Klimov课题组^[69]报道了一种分布式反馈光栅激光器, 尽管它能够容忍器件结构参数的大范围变化, 但仍旧没有实现电泵浦下的放大自发辐射。2023年, Klimov课题组^[73]通过选择合适的谐振腔解决了器件的光损耗问题, 在电泵浦条件下成功观察到了放大自发辐射。在器件修饰方面, “电流聚焦”的狭缝进一步缩窄为 $30\ \mu\text{m}$, 注入面积限制在 $30\ \mu\text{m} \times 300\ \mu\text{m}$ 。为了解决损耗过大的问题, Klimov课题组在光增益介质的一侧放置一块由10对 Nb_2O_5 和 SiO_2 层组成的分布式布拉格反射镜(如图12(a)所示), 由此产生的布拉格反射波导在增益介质内提供了更好的模式约束, 减少了光损耗并增强了净模式增益。他们发现该器件的变电流密

度边缘电致发光光谱与参考发光二极管的光致发光光谱(如图12(b)所示)非常不同, 但与光泵浦下的变功率光致发光光谱非常相似(如图12(c)、(d)所示)。他们展示了几项上述边缘发射为放大自发辐射的有力证据。首先, 在无腔器件中观察到的电致发光峰的光谱位置与光泵浦的1S和1P放大自发辐射特征密切对应。其次, 比较表面发射和边缘发射的电致发光光谱, 可以发现边缘发射峰和表面发射峰的强度作为电流密度的函数表现出了不同趋势的增长(如图12(e)、(f)所示)。偏振相关的测量为电致发光器件产生放大自发辐射提供了进一步的证据, 1S和1P峰的偏振相关测量表现出近乎完美的 $\sin^2\alpha$ 模式。值得注意的是, 在电泵浦和光泵浦中观察到的极化趋势是相同的, 这是边缘放大自发辐射的有力证据。

在电泵浦条件下从器件中观察到光增益到实现放

大自发辐射,这一巨大的进步得益于巨型合金量子点优异的光增益特性和特殊设计的器件堆栈。在研究人

员的共同努力下,相信胶体量子点激光器的实现不会太远。

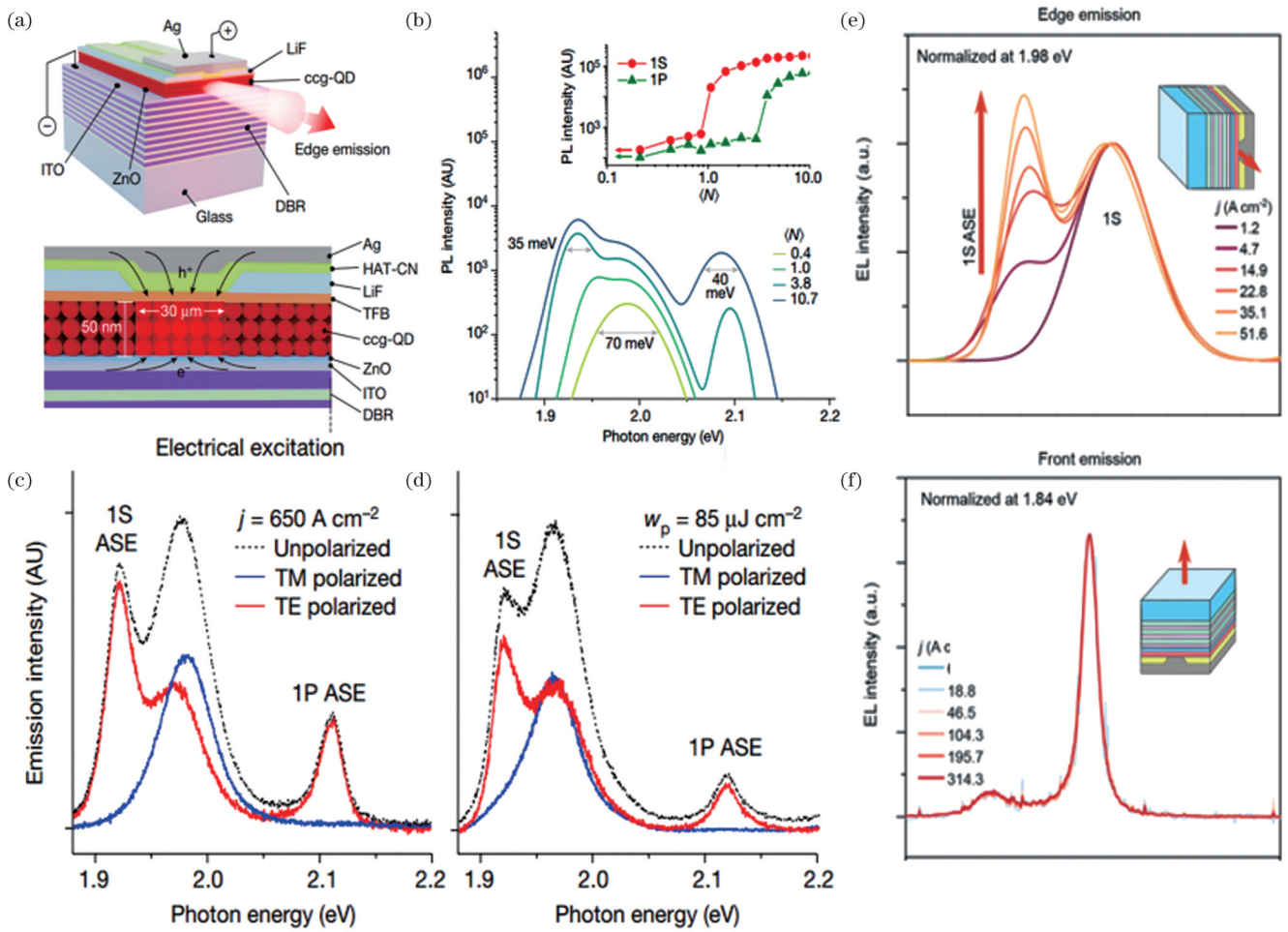


图 12 电泵浦器件的部分研究成果^[73]。(a)实现放大自发辐射的布拉格反射波导器件堆栈;(b)光泵浦下玻璃衬底上量子点薄膜边缘发射光致发光的泵浦强度依赖光谱;(c)电泵浦(650 A/cm²)下布拉格反射波导器件边缘发射光的偏振特性;(d)光泵浦(110 fs、3.6 eV 脉冲,光泵浦功率 $W_p=85 \mu\text{J}/\text{cm}^2$)下布拉格反射波导器件边缘发射光的偏振特性;(e)电致发光边缘发射谱;(f)电致发光表面发射谱

Fig. 12 Partial research findings of electrically pumped devices^[73]. (a) Implementation of Bragg reflector waveguide device stack for amplified spontaneous emission; (b) pump intensity-dependent photoluminescence spectra of quantum dot thin films on glass substrate under optical pumping; (c) polarization characteristics of edge-emitting light from Bragg reflector waveguide devices under electrical pumping (650 A/cm²); (d) polarization characteristics of edge-emitting light from Bragg reflector waveguide devices under optical pumping (110 fs and 3.6 eV pulse, and optical pumping power $W_p=85 \mu\text{J}/\text{cm}^2$); (e) electroluminescence edge-emission spectra; (f) electroluminescence surface-emission spectra

3 现存挑战

在胶体量子点激光研究中,目前最大的挑战仍然是如何获得低阈值、高增益、长增益寿命和高稳定性的胶体量子点增益介质。表 1 列举了近年来镉系胶体量子点激光器研究中具有代表性的工作,表 2 列举了近年来新兴胶体量子点激光器研究中具有代表性的工作。虽然已经报道了诸如纳米片、巨型量子点、梯度渐变量子点和钙钛矿量子点等新型结构和材料,但目前仍没有某一种量子点在多个实验室被证实可以获得连续波光泵浦激光,这说明量子点的增益阈值和稳定性

仍然不足。此外,由于量子点的合成和性能表征缺乏统一标准,不同国家和实验室对量子点增益性能报道的差异较大,可重复性不高,这也阻碍了对高增益性能胶体量子点的开发。

目前,量子点电泵浦激光仍未实现,说明在量子点激光器件的基础物理和关键技术研究方面仍存在挑战。胶体量子点是一种新型的可溶液处理的增益材料,可以参考有机发光二极管的电注入器件结构,但是,近期的研究表明简单的借鉴不足以实现电注入胶体量子点激光。考虑到胶体量子点与有机材料的电子结构和加工方式不同,发展适于胶体量子点的新型的

溶液薄膜制备方式以及具有电子、空穴传输等功能材料是实现量子点电致激光的必经之路。

目前研究最为成熟的胶体量子点体系仍然是含有

重金属的镉系胶体量子点,考虑到环保和生物危害性,发展新型的可持续的胶体量子点激光材料是一大挑战。

表 1 近 10 年来部分镉系胶体量子点激光器研究工作

Table 1 Research progress on selected emerging colloidal quantum dot laser in the past ten years

Material	Pump type	Threshold	Wavelength /nm	Year	Author and Ref.
CdSe/Zn _{0.5} Cd _{0.5} S	Optical pumping (400 nm, 100 fs)	60 $\mu\text{J}/\text{cm}^2$	~625	2012	Dang, <i>et al.</i> ^[34]
CdZnS/ZnS	Optical pumping (395 nm, 5 ns)	25.2 mJ/cm^2	~597–603	2015	Wang, <i>et al.</i> ^[32]
CdSe/CdS/ZnS	Optical pumping (442 nm, 3 W)	50 kW/cm^2	~643	2015	Sargen, <i>et al.</i> ^[27]
CdSe/CdS	Optical pumping (400/800 nm, 100 fs, 1 kHz)	0.028 mJ/cm^2 1.03 mJ/cm^2	642, 644	2017	Zhang, <i>et al.</i> ^[35]
CdSe/CdS	Continuous optical pumping (441 nm)	6.4~8.4 kW/cm^2	~640	2017	Fan, <i>et al.</i> ^[40]
CdSe/ZnS	Continuous optical pumping (532 nm)	500 kW/cm^2	~635	2017	Chien, <i>et al.</i> ^[38]
CdSe/CdS @Cd _x Zn _{1-x} S	Optical pumping (400 nm, 120 fs, 1 kHz)	68.4 $\mu\text{J}/\text{cm}^2$	~645	2021	Maskoun, <i>et al.</i> ^[46]
CdSe/Cd _x Zn _{1-x} Se/ZnSe _{0.5} S _{0.5}	Optical pumping (343 nm, 190 fs, 200 kHz)		~635	2022	Klimov, <i>et al.</i> ^[72]
CdSe/ Cd _x Zn _{1-x} Se/ZnSe _{0.5} S _{0.5} /ZnS	Electric pulse excitation (343 nm, 1 μs , 1 kHz)	28.7 A/cm^2	~640	2023	Klimov, <i>et al.</i> ^[73]

表 2 近 5 年来部分新兴胶体量子点激光器研究工作

Table 2 Recent research progress in selected emerging colloidal quantum dot laser studies in the past five years

Material	Pump type	Threshold	Wavelength /nm	Year	Author and Ref.
CsPbX ₃	Optical pumping (400 nm, 5 ns, 20 Hz)	9 $\mu\text{J}/\text{cm}^2$	~504	2017	Wang, <i>et al.</i> ^[51]
HgTe	Continuous optical pumping (447 nm)	40 mW/cm^2	~1280	2018	Geiregat, <i>et al.</i> ^[37]
MAPbBr ₃	Continuous optical pumping (405 nm)	15 W/cm^2	~538	2019	Wang, <i>et al.</i> ^[39]
CsPbBr ₃	Optical pumping (400 nm, 100 fs, 1 kHz)	105 $\mu\text{J}/\text{cm}^2$	~526	2019	Tan, <i>et al.</i> ^[47]
CsPbBr ₃	Optical pumping (800 nm, 50 fs, 1 kHz)	190 $\mu\text{J}/\text{cm}^2$	~537	2021	Gao, <i>et al.</i> ^[52]
CsPbBr ₃	Optical pumping (400 nm)	22.7 $\mu\text{J}/\text{cm}^2$	~525	2023	Wu, <i>et al.</i> ^[48]
ZnSe _{1-x} Te _x	Optical pumping (400 nm)	$\langle N_0 \rangle = 0.47$	435–470	2023	Huang, <i>et al.</i> ^[20]

4 总结与展望

本文从连续波胶体量子点激光器、溶液胶体量子点激光器、环保胶体量子点激光器和电泵浦胶体量子点激光器 4 方面介绍了近年来胶体量子点激光器研究的进展,探讨了具有普适性的非辐射俄歇复合的抑制方法、焦耳热的处理方式、光学增益机制的调控和不同类型微腔的选择。

在未来的工作中,光泵浦量子点激光器和电泵浦量子点激光器研究应齐头并进,在基础研究和实际应用中扮演同等重要的角色。在胶体量子点激光器实用化过程中,许多共性问题急需解决,如何发挥胶体量子点独特的性质和作用有待人们继续挖掘。首先,在提

升胶体量子点增益性能方面,需要新的理论和技术指导。Taghipour 等^[74-75]采用“电子掺杂”和“超快级联电荷转移”策略均显著降低了胶体量子点薄膜的激光阈值。近日,Wu 课题组^[76]提出了一种降低阈值的新策略——利用电声耦合来诱导激子吸收和发射之间产生较大的斯托克斯位移,从而回避单激子和双激子吸收带来的损耗。从物理层面深入探索胶体量子点增益新机制,有望为进一步降低激光阈值提供思路,从而推进胶体量子点激光器的实用化进程。其次,随着 AI 等新兴技术的迅速发展,借力学科交叉,有望推进胶体量子点激光器的发展。如今,借助超级计算机和模拟技术,可以迅速判断具有不同尺寸、形状、材料组成等的量子点的物理特性,并对其光学、电学、磁学等方面的性能

进行精准有效的预测,大大降低了对量子点光学增益和激光性能研究的难度,同时大大缩短了研究周期,加快了对新型高增益性能胶体量子点的研发。最后,迄今为止,大部分胶体量子点激光器的研究工作集中在材料和器件制备上,这当然至关重要,然而,在胶体量子点激光器的潜在应用探索方面,研究还相对较少。例如:将胶体量子点与不同的柔性基底相结合,能够制造出可弯折折叠的激光器件,这是现有激光器难以匹敌的;基于胶体量子点的激光显示凭借其所具有的高纯度、高饱和色彩和高亮度发射等优点,可以呈现更加鲜艳和逼真的图像效果;借助胶体量子点的制备和加工技术,将胶体量子点激光器应用于可穿戴电子器件,可以利用其独特的光学性质和敏感性来检测和测量压力、应变、湿度等各种环境参数,在医疗监测、智能穿戴设备以及人机交互界面等领域具有巨大的应用潜力,也为实现高精度、便携式和柔性化传感提供了新的可能性。

综上所述,随着材料科学、光谱学和器件技术的进一步发展,相信在不久以后由溶液加工的胶体量子点激光器将在各种光电子应用中发挥重要作用。

参 考 文 献

- [1] Kim J T, Choe J H, Kim J S, et al. Graphene-based plasmonic waveguide devices for electronic-photonics integrated circuit[J]. *Optics & Laser Technology*, 2018, 106: 76-86.
- [2] Cegielski P J, Giesecke A L, Neutzner S, et al. Monolithically integrated perovskite semiconductor lasers on silicon photonic chips by scalable top-down fabrication[J]. *Nano Letters*, 2018, 18(11): 6915-6923.
- [3] Vannahme C, Klinkhammer S, Kolew A, et al. Integration of organic semiconductor lasers and single-mode passive waveguides into a PMMA substrate[J]. *Microelectronic Engineering*, 2010, 87(5/6/7/8): 693-695.
- [4] Jung H, Lee M, Han C, et al. Efficient on-chip integration of a colloidal quantum dot photonic crystal band-edge laser with a coplanar waveguide[J]. *Optics Express*, 2017, 25(26): 32919-32930.
- [5] 许周速, 夏家志, 刘小峰, 等. CsPbX₃ 钙钛矿量子点玻璃的光学性能调控及应用研究进展[J]. *激光与光电子学进展*, 2022, 59(15): 1516013.
Xu Z S, Xia J Z, Liu X F, et al. Research progress in modulation of optical properties and applications of CsPbX₃ perovskite quantum dot doped glasses[J]. *Laser & Optoelectronics Progress*, 2022, 59(15): 1516013.
- [6] Chandrasekar R, Lapin Z J, Nichols A, et al. Photonic integrated circuits for Department of Defense-relevant chemical and biological sensing applications: state-of-the-art and future outlooks[J]. *Optical Engineering*, 2019, 58(2): 020901.
- [7] Kang D, Chen H D, Yoon J. Stretchable, skin-conformal microscale surface-emitting lasers with dynamically tunable spectral and directional selectivity[J]. *Applied Physics Letters*, 2019, 114(4): 041103.
- [8] 黄鹏, 张用友, 钟海政. 半导体量子点中的双激子发光[J]. *中国激光*, 2023, 50(1): 0113002.
Huang P, Zhang Y Y, Zhong H Z. Biexciton emission in semiconductor quantum dots[J]. *Chinese Journal of Lasers*, 2023, 50(1): 0113002.
- [9] Brus L E. Electron-electron and electron-hole interactions in small semiconductor crystallites: the size dependence of the lowest excited electronic state[J]. *The Journal of Chemical Physics*, 1984, 80(9): 4403-4409.
- [10] Murray C B, Norris D J, Bawendi M G. Synthesis and characterization of nearly monodisperse CdE (E=sulfur, selenium, tellurium) semiconductor nanocrystallites[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 1993, 115(19): 8706-8715.
- [11] Hines M A, Guyot-Sionnest P. Synthesis and characterization of strongly luminescing ZnS-capped CdSe nanocrystals[J]. *The Journal of Physical Chemistry*, 1996, 100(2): 468-471.
- [12] Hall R N, Fenner G E, Kingsley J D, et al. Coherent light emission from GaAs junctions[J]. *Physical Review Letters*, 1962, 9(9): 366-368.
- [13] 项国洪, 贾思琪, 李德鹏, 等. 胶体量子点垂直腔面发射激光器设计与仿真[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.
- [14] Gather M C, Yun S H. Single-cell biological lasers[J]. *Nature Photonics*, 2011, 5: 406-410.
- [15] Leuthold J, Hoessbacher C, Muehlbrandt S, et al. Plasmonic communications: light on a wire[J]. *Optics & Photonics News*, 2013, 24(5): 28-35.
- [16] 沈亚龙, 陈鹏, 胡殷茜, 等. 室温批量合成高质量无机钙钛矿量子点及其 WLED 应用[J]. *光子学报*, 2023, 52(11): 1116002.
Shen Y L, Chen P, Hu Y Q, et al. Room-temperature massive synthesis of high quality inorganic perovskite quantum dots and their application in WLED[J]. *Acta Photonica Sinica*, 2023, 52(11): 1116002.
- [17] Fan T, Lü J T, Chen Y H, et al. Random lasing in cesium lead bromine perovskite quantum dots film[J]. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 2019, 30(2): 1084-1088.
- [18] 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.
- [19] Efros A L, Rosen M, Kuno M, et al. Band-edge exciton in quantum dots of semiconductors with a degenerate valence band: dark and bright exciton states[J]. *Physical Review B, Condensed Matter*, 1996, 54(7): 4843-4856.
- [20] Huang Z G, Sun Q, Wang S S, et al. Broadband tunable optical gain from ecofriendly semiconductor quantum dots with near-half-exciton threshold[J]. *Nano Letters*, 2023, 23(9): 4032-4038.
- [21] 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.
- [22] Kagan C R, Lifshitz E, Sargent E H, et al. Building devices from colloidal quantum dots[J]. *Science*, 2016, 353(6302): aac5523.
- [23] 刘慧, 龚旗煌, 陈建军. 胶体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.
- [24] Kharchenko V A, Rosen M. Auger relaxation processes in semiconductor nanocrystals and quantum wells[J]. *Journal of Luminescence*, 1996, 70(1/2/3/4/5/6): 158-169.
- [25] 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.
- [26] Zhao Y M, Riemersma C, Pietra F, et al. High-temperature luminescence quenching of colloidal quantum dots[J]. *ACS Nano*, 2012, 6(10): 9058-9067.
- [27] Adachi M M, Fan F J, Sellan D P, et al. Microsecond-sustained lasing from colloidal quantum dot solids[J]. *Nature Communications*, 2015, 6: 8694.
- [28] Rowland C E, Schaller R D. Exciton fate in semiconductor nanocrystals at elevated temperatures: hole trapping outcompetes exciton deactivation[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2013, 117(33): 17337-17343.

- [29] Ivanov S A, Nanda J, Piryatinski A, et al. Light amplification using inverted core/shell nanocrystals: towards lasing in the single-exciton regime[J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2004, 108(30): 10625-10630.
- [30] Klimov V I, Ivanov S A, Nanda J, et al. Single-exciton optical gain in semiconductor nanocrystals[J]. *Nature*, 2007, 447: 441-446.
- [31] Cragg G E, Efros A L. Suppression of auger processes in confined structures[J]. *Nano Letters*, 2010, 10(1): 313-317.
- [32] Wang Y, Leck K S, Ta V D, et al. Blue liquid lasers from solution of CdZnS/ZnS ternary alloy quantum dots with quasi-continuous pumping[J]. *Advanced Materials*, 2015, 27(1): 169-175.
- [33] 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.
- [34] Dang C, Lee J, Breen C, et al. Red, green and blue lasing enabled by single-exciton gain in colloidal quantum dot films[J]. *Nature Nanotechnology*, 2012, 7: 335-339.
- [35] Zhang L, Liao C, Lü B H, et al. Single-mode lasing from "giant" CdSe/CdS core-shell quantum dots in distributed feedback structures[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2017, 9(15): 13293-13303.
- [36] Melnychuk C, Guyot-Sionnest P. Slow auger relaxation in HgTe colloidal quantum dots[J]. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2018, 9(9): 2208-2211.
- [37] Geiregat P, Houtepen A J, Sagar L K, et al. Continuous-wave infrared optical gain and amplified spontaneous emission at ultralow threshold by colloidal HgTe quantum dots[J]. *Nature Materials*, 2018, 17: 35-42.
- [38] Chien H C, Cheng C Y, Mao M H. Continuous wave operation of SiO₂ sandwiched colloidal CdSe/ZnS quantum-dot microdisk lasers [J]. *IEEE Journal of Selected Topics in Quantum Electronics*, 2017, 23(5): 1500405.
- [39] Wang L, Meng L H, Chen L, et al. Ultralow-threshold and color-tunable continuous-wave lasing at room-temperature from *in situ* fabricated perovskite quantum dots[J]. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2019, 10(12): 3248-3253.
- [40] 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: 75-79.
- [41] Moon H J, Chough Y T, An K. Cylindrical microcavity laser based on the evanescent-wave-coupled gain[J]. *Physical Review Letters*, 2000, 85(15): 3161-3164.
- [42] Howell B F, Kuzyk M G. Lasing action and photodegradation of disperse orange 11 dye in liquid solution[J]. *Applied Physics Letters*, 2004, 85(11): 1901-1903.
- [43] Zheng Q D, Zhu H M, Chen S C, et al. Frequency-upconverted stimulated emission by simultaneous five-photon absorption[J]. *Nature Photonics*, 2013, 7: 234-239.
- [44] Schäfer J, Mondia J P, Sharma R, et al. Quantum dot microdrop laser[J]. *Nano Letters*, 2008, 8(6): 1709-1712.
- [45] Li M J, Zhi M, Zhu H, et al. Ultralow-threshold multiphoton-pumped lasing from colloidal nanoplatelets in solution[J]. *Nature Communications*, 2015, 6: 8513.
- [46] Maskoun J, Gheshlaghi N, Isik F, et al. Optical microfluidic waveguides and solution lasers of colloidal semiconductor quantum wells[J]. *Advanced Materials*, 2021, 33(10): 2007131.
- [47] Tan M J H, Wang Y, Chan Y. Solution-based green amplified spontaneous emission from colloidal perovskite nanocrystals exhibiting high stability[J]. *Applied Physics Letters*, 2019, 114(18): 183101.
- [48] Wu Y T, Huang Z G, Sun Q, et al. A new generation of liquid lasers from engineered semiconductor nanocrystals with giant optical gain[J]. *Laser & Photonics Reviews*, 2023, 17(3): 2200703.
- [49] 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.
- [50] Wang Y, Li X M, Song J Z, et al. All-inorganic colloidal perovskite quantum dots: a new class of lasing materials with favorable characteristics[J]. *Advanced Materials*, 2015, 27(44): 7101-7108.
- [51] Wang Y, Li X M, Nalla V, et al. Solution-processed low threshold vertical cavity surface emitting lasers from all-inorganic perovskite nanocrystals[J]. *Advanced Functional Materials*, 2017, 27(13): 1605088.
- [52] Gao W, Wang T, Xu J T, et al. Robust and flexible random lasers using perovskite quantum dots coated nickel foam for speckle-free laser imaging[J]. *Small*, 2021, 17(39): e2103065.
- [53] Wu Z Y, Chen Y Y, Lin L J, et al. Room-temperature near-infrared random lasing with tin-based perovskites prepared by CVD processing[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2021, 125(9): 5180-5184.
- [54] Koyanagi T, Kapil G, Ogomi Y, et al. Hot-injection and ultrasonic irradiation syntheses of Cs₂SnI₆ quantum dot using Sn long-chain amino-complex[J]. *Journal of Nanoparticle Research*, 2020, 22(3): 69.
- [55] Gao S, Zhang C F, Liu Y J, et al. Lasing from colloidal InP/ZnS quantum dots[J]. *Optics Express*, 2011, 19(6): 5528-5535.
- [56] Zhang H, Hu N, Zeng Z P, et al. High-efficiency green InP quantum dot-based electroluminescent device comprising thick-shell quantum dots[J]. *Advanced Optical Materials*, 2019, 7(7): 1801602.
- [57] Mi Y, Jiang A Q, Kong L, et al. Amplified spontaneous emission and lasing from Zn-processed AgIn₅S₈ core/shell quantum dots[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2023, 15(15): 19330-19336.
- [58] Wei H Y, Wei Q, Fang F, et al. Blue lasing from heavy-metal-free colloidal quantum dots[J]. *Laser & Photonics Reviews*, 2023, 17(2): 2200557.
- [59] Huang Z G, Sun Q, Zhao S Y, et al. Deciphering ultrafast carrier dynamics of eco-friendly ZnSeTe-based quantum dots: toward high-quality blue-green emitters[J]. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2021, 12(49): 11931-11938.
- [60] Li C L, Nishikawa K, Ando M, et al. Synthesis of Cd-free water-soluble ZnSe_{1-x}Te_x nanocrystals with high luminescence in the blue region[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2008, 321(2): 468-476.
- [61] Jang E P, Han C Y, Lim S W, et al. Synthesis of alloyed ZnSeTe quantum dots as bright, color-pure blue emitters[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2019, 11(49): 46062-46069.
- [62] Lee S H, Han C Y, Song S W, et al. ZnSeTe quantum dots as an alternative to InP and their high-efficiency electroluminescence[J]. *Chemistry of Materials*, 2020, 32(13): 5768-5775.
- [63] Kim T, Kim K H, Kim S, et al. Efficient and stable blue quantum dot light-emitting diode[J]. *Nature*, 2020, 586: 385-389.
- [64] Kim Y H, Yoon S Y, Lee Y J, et al. Compositional and heterostructural tuning in red-emissive ternary ZnSeTe quantum dots for display applications[J]. *ACS Applied Nano Materials*, 2023, 6(21): 19947-19954.
- [65] Wu B Q, Zhao S Y, Zhang M S, et al. Excited-state regulation in eco-friendly ZnSeTe-based quantum dots by cooling engineering [J]. *Science China Materials*, 2022, 65(6): 1569-1576.
- [66] Hayashi K, Nakanotani H, Inoue M, et al. Suppression of roll-off characteristics of organic light-emitting diodes by narrowing current injection/transport area to 50 nm[J]. *Applied Physics Letters*, 2015, 106(9): 093301.
- [67] Zou C, Liu Y, Ginger D S, et al. Suppressing efficiency roll-off at high current densities for ultra-bright green perovskite light-emitting diodes[J]. *ACS Nano*, 2020, 14(5): 6076-6086.
- [68] Nakanotani H, Oyamada T, Kawamura Y, et al. Injection and transport of high current density over 1000 A/cm² in organic light emitting diodes under pulse excitation[J]. *Japanese Journal of Applied Physics*, 2005, 44(6R): 3659.
- [69] Roh J, Park Y S, Lim J, et al. Optically pumped colloidal-

- quantum-dot lasing in LED-like devices with an integrated optical cavity[J]. *Nature Communications*, 2020, 11: 271.
- [70] Ahn N, Park Y S, Livache C, et al. Optically excited lasing in a cavity-based, high-current-density quantum dot electroluminescent device[J]. *Advanced Materials*, 2023, 35(9): 2206613.
- [71] 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: 42-49.
- [72] Jung H, Park Y S, Ahn N, et al. Two-band optical gain and ultrabright electroluminescence from colloidal quantum dots at $1000 \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$ [J]. *Nature Communications*, 2022, 13: 3734.
- [73] Ahn N, Livache C, Pinchetti V, et al. Electrically driven amplified spontaneous emission from colloidal quantum dots[J]. *Nature*, 2023, 617: 79-85.
- [74] Taghipour N, Dalmases M, Whitworth G L, et al. Colloidal quantum dot infrared lasers featuring sub-single-exciton threshold and very high gain[J]. *Advanced Materials*, 2023, 35(1): 2207678.
- [75] Taghipour N, Dalmases M, Whitworth G L, et al. Ultrafast cascade charge transfer in multibandgap colloidal quantum dot solids enables threshold reduction for optical gain and stimulated emission[J]. *Nano Letters*, 2023, 23(18): 8637-8642.
- [76] Liu Y, Li Y X, Gao K M, et al. Sub-single-exciton optical gain in lead halide perovskite quantum dots revealed by exciton polarization spectroscopy[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2023, 145(47): 25864-25873.

Status of Research on Colloidal Quantum Dot Lasers and Their Prospects (Invited)

Wang Yue*, Si Mofan, Zhang Hao

*College of Materials Science and Engineering, Nanjing University of Science and Technology, Nanjing 210094,
Jiangsu, China*

Abstract

Significance Colloidal quantum dots exhibit a unique electronic structure and solution-processing characteristics, making them suitable for the development of low-cost and high-performance lasers. However, colloidal quantum dot lasers have not yet been commercialized, indicating a lack of understanding of the fundamental physics and a failure to master the key fabrication technologies. In recent years, significant progress has been made in CdSe-based colloidal quantum dot lasers, including the achievement of continuous wave-pumped lasers and electrical injection light amplification. These recently achieved milestones suggest that colloidal quantum dot lasers may become practical instruments in our daily lives in the near future. On this basis, this article reviews the various types of colloidal quantum dot lasers developed in recent years and discusses the inherent challenges. Then, we propose feasible solutions for the issues and summarize the technological advancements in this field. We highlight the essential need to investigate the fundamental physics and key technologies to develop electrically pumped quantum dot lasers. Moreover, this review provides insights for future research directions, such as developing new theories, disruptive technologies, novel gain mechanisms, and unprecedented cavity structures. The article suggests the necessity of utilizing state-of-the-art simulation techniques to predict the physical properties and performance of quantum dot lasers. Finally, we emphasize the need to investigate potential applications of colloidal quantum dot lasers, such as integrating them with flexible substrates to create bendable and foldable laser devices and exploring new application areas in displays and sensors.

Progress This article provides a summary of the recent progress in research on semiconductor lasers based on colloidal quantum dots, along with their prospects (Fig. 1). First, the advantages of colloidal quantum dots as gain materials for lasers are introduced. Then, we focus on the study of electrically pumped colloidal quantum dot lasers. The discussion begins with research on continuous-wave pumped lasers (Figs. 2–4) and is then extended to optically pumped liquid lasers (Figs. 5 and 6) with the potential for commercial applications. Next, we discuss the recent progress on environmentally friendly colloidal quantum dot lasers (Figs. 7 and 8). Finally, the latest advancements in electrically pumped quantum dot lasers are discussed in detail (Figs. 9–12). The article points out that the current challenge lies in obtaining quantum dot gain media with low thresholds, high gain coefficients, long gain lifetimes, and high stability. Representative works in the field of Cd-based colloidal quantum dots (Table 1) and emerging colloidal quantum dot laser research (Table 2) in recent years are presented. Because of the lack of standardized synthesis and characterization methods for colloidal quantum dot lasers, there are substantial variations in the reported gains and laser performances across different countries and laboratories. This lack of consistency impairs reproducibility and consequently hinders the development of high-gain quantum dot media. Currently, electrically pumped quantum dot lasers have not been realized, indicating that challenges still exist in understanding the fundamental physics and mastering the key technologies needed for quantum dot laser devices. Considering the advantages of the distinct electronic structure and cost-effective processing methods of colloidal quantum dots compared to those of organic materials and epitaxial semiconductors, it is imperative to develop novel quantum dots, high-quality resonators, and new lasing mechanisms to push colloidal quantum dot lasers into commercial products.

Conclusions and Prospects Colloidal quantum dot lasers processed using wet solutions will potentially play important roles in various fields. This paper focuses on the significance of colloidal quantum dots as gain media and highlights the recent advances in the field of quantum dot lasers, focusing on four main types: continuous-wave pumped colloidal quantum dot lasers, optically pumped

colloidal quantum dot lasers in a liquid phase, environmentally friendly colloidal quantum dot lasers, and electrically pumped colloidal quantum dot lasers. The article discusses the universal approaches to suppressing nonradiative Auger recombination, methods for managing Joule heating, the modulation of optical gain mechanisms, and the selection of different types of cavities. In future work, optically pumped and electrically pumped quantum dot lasers should be investigated simultaneously, and both may play important roles in fundamental research and practical applications. Several issues need to be addressed in the process of commercializing colloidal quantum dot lasers. Further, it is still necessary to explore how to fully exploit the unique properties and functions of colloidal quantum dot lasers. There is no doubt that new theories and technological instruments such as AI are required to accelerate the advance of colloidal quantum dot lasers. Finally, greater effort should be devoted to the exploration of the potential applications of colloidal quantum dot lasers.

Key words lasers; semiconductor laser; colloidal quantum dot; continuous-wave laser; liquid laser; electrically pumped lase