

PbS 量子点光致荧光寿命的实验测量与确定

程 成, 李婕婕*

浙江工业大学光电子智能化技术研究所, 浙江 杭州 310023

摘要 通过测量 PbS 量子点的吸收谱、时间分辨的荧光谱以及透射电子显微镜图, 确定了不同粒径、不同温度、不同本底 PbS 量子点的光致荧光寿命, 得到了描述第一吸收峰波长随量子点粒径变化的经验公式。结果表明, 荧光寿命强关联于量子点粒径, 可用负指数经验公式表达; 荧光寿命弱依赖于温度; 本底材料由于表面极化效应对荧光寿命也有影响。

关键词 光谱学; PbS 量子点; 荧光寿命; 粒径; 温度

中图分类号 O433.4 **文献标识码** A

doi: 10.3788/AOS201737.0130001

Experimental Measurement and Determination of Photoluminescence Lifetime of PbS Quantum Dots

Cheng Cheng, Li Jiejie

Institute of Intelligent Optoelectronic Technology, Zhejiang University of Technology, Hangzhou, Zhejiang 310023, China

Abstract The photoluminescence (PL) lifetimes of PbS quantum dots (QDs) with different sizes, temperatures, and backgrounds are determined by the measurements of absorption spectra, time-resolved PL spectra, and transmission electron microscopy (TEM) images of PbS QDs. An empirical formula describing the variation of the first absorption-peak wavelength with QD size is obtained. The results indicate that the PL lifetime is strongly correlated to QD size in a way of negative exponential-dependence; the lifetime is weakly dependent on temperature; background material can affect the lifetime due to the surface-polarization effect.

Key words spectroscopy; PbS quantum dots; photoluminescence lifetime; particle size; temperature

OCIS codes 300.6170; 300.6500; 160.4236; 250.5230

1 引 言

与传统的有机染料和块状材料相比, 半导体量子点(QD)因具有独特的光学属性而备受关注^[1]。

目前报道的量子点主要由 II-VI 族、IV-VI 族元素组成。II-VI 族量子点有 CdSe、CdS 等, 其光谱位于可见区, 具有发光效率高、制备技术成熟等特点, 量子点通常离散在有机溶剂(如甲苯)中。IV-VI 族典型的量子点是 PbSe、PbS、PbTe 等, 其荧光光谱位于近中红外, 具有能级结构简单、玻尔半径大和量子产率高等特点^[2-3]。在近中红外区域, 目前学者们感兴趣的主要是 PbSe、PbS 量子点。

荧光寿命是反映原子、分子和量子点能级结构及其辐射-弛豫过程的基本光学参量。由于量子点本身的量子效应, 利用基于荧光寿命理论的近似估计方法, 例如 Judd-Ofelt 理论^[2]、Ladenburg-Fuchtbauer 关系^[4]等, 计算得到的量子点的寿命数据离散度较大, 因此目前最有效的手段还是实验测量。对于制备技术比较成熟的 II-VI 族量子点, Wang 等^[5]测量了 CdSe 量子点的荧光寿命, 发现其长寿命的权重会随着量子产率的增加而变大; Camps 等^[6]测量了 CdSe/CdS(核/壳)量子点的荧光寿命, 当温度从室温降到 4 K 时, 荧光寿命比室温下的 70 ns 减小了 10 ns。

收稿日期: 2016-08-16; **收到修改稿日期:** 2016-09-18

基金项目: 国家自然科学基金(61274124, 61474100)

作者简介: 程 成(1953—), 男, 博士, 教授, 博士生导师, 主要从事量子点光纤放大器以及激光器方面的研究。

E-mail: chengch@zjut.edu.cn

* **通信联系人.** E-mail: 296741038@qq.com

对于 IV-VI 族 PbSe 量子点, Kigel 等^[7]测量了 PbSe 量子点的荧光寿命,发现当温度从 1.4 K 上升至 150 K 时,荧光寿命从 10.5 μs 减小到 1.62 μs ; Yanover 等^[8]测量了空气介质中的 PbSe 量子点和 PbSe/PbS (核/壳)量子点的发光特性,发现 PbSe 量子点发射峰的强度随温度的降低而增大,并伴随有波长蓝移现象;在 130~290 K 的温度范围内,PbSe/PbS 量子点发射峰的强度随温度的降低而减小。

相比较而言,关于 PbS 量子点荧光寿命的报道较少,有代表性的是 Litvin 等^[9-10]在室温条件下,分别测量了离散在胶体溶液中和嵌入多孔基体中的不同粒径 PbS 量子点的荧光寿命,结果表明荧光寿命强关联于量子点的粒径和基底材料。当离散在胶体溶液中的 PbS 量子点的粒径从 3.7 nm 增大到 7.5 nm 时,荧光寿命从 2.5 μs 减小至 0.25 μs 。当嵌入多孔基体中的 PbS 量子点的粒径从 3.0 nm 增大到 7.4 nm 时,寿命从 435 ns 减小至 55 ns。Clark 等^[11]测试了离散在不同有机溶剂中 PbS 量子点(吸收峰为 770 nm)的荧光寿命,测得离散在四氯乙烯、氯仿、正己烷本底中的 PbS 量子点的荧光寿命分别为 2.1, 2.3, 2.5 μs 。

由于粒径、温度、本底等因素都会影响荧光寿命的大小,因此,目前还无法确切给出 PbS 量子点荧光寿命及其变化规律。本文采用分光光度计和稳态/瞬态荧光光谱仪,分别观测了 PbS 量子点的吸收谱和荧光发射谱,得到了室温下离散在不同本底中不同粒径的 PbS 量子点荧光寿命。通过观测低温和常温下掺入到紫外(UV)固化胶中的 PbS 量子点荧光寿命,发现 PbS 量子点荧光寿命的大小与温度有关。利用高分辨透射电子显微镜(TEM)观测了 PbS 量子点的粒径、形貌和分布情况。根据实验测量的数据,分别得到了 PbS 量子点第一吸收峰波长和荧光寿命随粒径的变化经验公式。

本文得到的荧光寿命是光致荧光寿命。在不影响理解的情况下,简称为荧光寿命或寿命。

2 实验材料与表征

2.1 主要实验仪器

PbS 量子点粒径 d 为 2.35~5.61 nm。两批量子点分别由苏州星烁纳米科技有限公司和上海星紫新材料技术开发有限公司提供。实验的主要仪器有:电子分析天平(FA1004N,上海精科仪器有限公司,中国)、旋转蒸发仪(R-1020,巩义予华仪器有限责任公司,中国)、微型移液器(P20,法国吉尔森 P 型移液器,法国)、超声波振荡仪(KQ-50E,昆山超声波有限公司,中国)、紫外可见近红外分光光度计(UV-3600,日本岛津公司,可测范围为 200~2600 nm,扫描精度为 1 nm)、稳态/瞬态荧光光谱仪(FLS920 和 FLS980,英国爱丁堡公司,测量范围为 200~5000 nm,扫描精度为 1 nm)、高分辨 TEM(Tecnai G2 F30 S-Twin 型,荷兰 Philips-FEI 公司,极限分辨率为 0.14 nm)。

2.2 样品的配制

用电子分析天平量取不同粒径的 PbS 量子点原粉,分别转移至 9 个棕色试剂瓶,并编号为 1~9,同时量取 2 份 1 号样品分别转移至 10、11 号棕色试剂瓶。用微型移液器先后量取 9 份甲苯、1 份正己烷和 1 份氯仿分别转移至 1~11 号棕色试剂瓶后封口。将溶解在 UV 固化胶中的 1 mg/ml PbS 量子点溶液标记为 12 号样品。将 12 个棕色试剂瓶放在超声波振荡仪中充分振荡 20 min,以确保量子点均匀离散在本底中。最后将所有量子点储存在 277~281 K 的环境中。

2.3 测量与表征

在 TEM 测量中,选择超薄碳膜作为载体。在吸收谱测量中,样品池和对比池中先放入石英比色皿装载的本底溶液,选择在 500~1600 nm 范围内扫描基线;然后用相同规格的石英比色皿分别装取适量的样品放入样品池中进行扫描,这样可除去本底吸收的影响,利用 UV-3600 分光光度计自带软件 UVProbe 2.43 进行处理,得到 PbS 量子点的吸收谱。在测量发射峰时,激励光源为氙灯。由于样品的发射峰值位于 800~1600 nm,为了消除近红外探测器本底噪声的影响,实验之前用液氮对近红外探测器的探头进行冷却,并维持温度在 195 K 达 90 min 以上。

实验采用的激发光源为微秒脉冲闪光灯。利用硅胶溶液作为散射体,利用固体样品的散射来测量仪器的响应时间,以避免仪器响应时间对寿命测量的影响。利用稳态/瞬态荧光光谱仪自带软件对瞬态荧光衰减曲线进行分析和拟合,扣除仪器响应时间后得到样品的荧光衰减特性。为了使结果可靠,采用此方法先后在多所高校和科研院所的多台不同荧光光谱仪中进行了测试,得到了一致的实验结果。

3 实验结果和讨论

3.1 TEM 分析

用 TEM 分别测量了 1~9 号样品的形貌和分布, 5 号样品(离散在甲苯溶液中)的 TEM 图如图 1 所示。图 1(a) 显示出清晰的晶格结构, 图 1(b)、(c) 中可见样品中 PbS 量子点的粒径大小基本一致, 分布均匀。

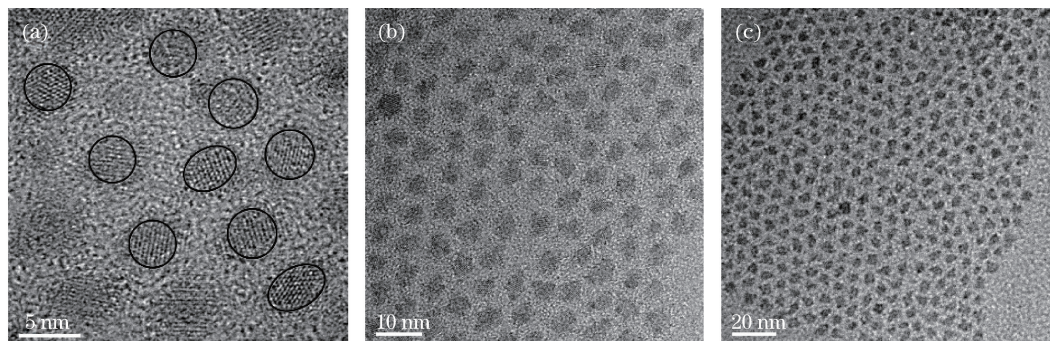


图 1 离散在甲苯中的 PbS 量子点(5 号样品)的 TEM 图
Fig. 1 TEM images of PbS QDs in toluene (No. 5 sample)

通过对 TEM 图中大量的量子点进行统计分析, 可以得到 1~9 号样品的粒径, 如表 1 所示, 其中 d 为粒径。

表 1 各样品的量子点粒径
Table 1 QD diameter of all samples

Sample No.	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Diameter d /nm	2.35	2.36	2.61	3.10	3.18	4.10	4.45	4.64	5.61

3.2 吸收和发射光谱分析

量子点的光学特性取决于它们的吸收、发射和散射特性。本实验量子点的尺寸远小于入射光波长, 散射属于瑞利散射。瑞利散射的散射截面远小于粒子的几何截面, 因而可以忽略散射效应, 仅考虑吸收效应^[2]。

图 2 为 1~9 号样品的近红外光谱。表 2 给出了各个样品的第一吸收峰波长 λ_A 和荧光发射峰波长 λ_P , $\Delta\lambda$ 为斯托克斯频移。

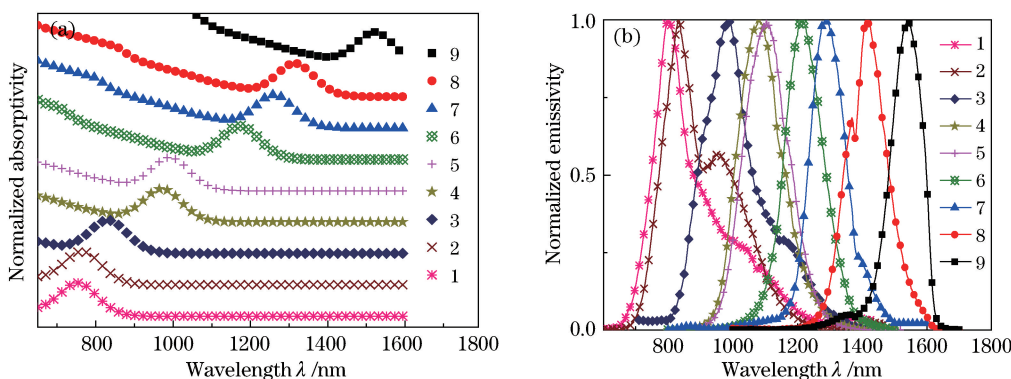


图 2 1~9 号样品的(a)吸收谱和(b)光致荧光谱
Fig. 2 (a) Absorption spectra and (b) photoluminescence spectra of Nos. 1-9 samples

表 2 1~9 号样品第一吸收峰和荧光发射峰的波长及 $\Delta\lambda$

Table 2 Wavelengths and $\Delta\lambda$ of the first absorption peaks and photoluminescence peaks of Nos. 1-9 samples

Sample No.	1	2	3	4	5	6	7	8	9
λ_A /nm	752	758	829	968	988	1171	1260	1315	1520
λ_P /nm	815	840	970	1080	1110	1214	1286	1366	1540
$\Delta\lambda$ /nm	63	82	141	112	122	43	26	51	20

由表 2 可知, PbS 量子点的斯托克斯频移为 20~141 nm, 荧光波长分布较宽。斯托克斯频移与量子点中的激子密切相关, 量子点的尺寸效应和量子约束效应使得量子点能级带隙增宽, 量子点吸收光谱峰值波长以及谱带向短波长区移动(蓝移), 表现出典型的斯托克斯频移现象^[2]。根据表 2 可得到第一吸收峰波长 λ_A 随粒径 d 的变化图, 如图 3 所示。

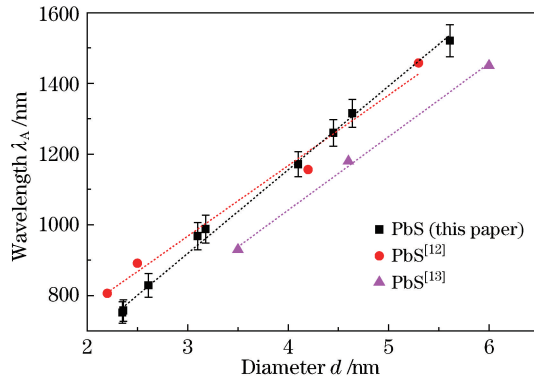


图 3 PbS 量子点第一吸收峰波长随粒径的变化图

Fig. 3 Variation of the first absorption peak wavelength with PbS QD diameter

由图 3 可见, 第一吸收峰波长 λ_A 随粒径的增大呈线性增长, 其经验公式为

$$\lambda_A = 220.23 + 233.92d, \quad 2.35 \text{ nm} \leq d \leq 5.61 \text{ nm}. \quad (1)$$

作为比较, 图 3 同时给出了文献[12-13]中 PbS 量子点第一吸收峰随粒径的变化曲线, 其中文献[12]中的 PbS 量子点是离散在氯仿溶液中, 文献[13]中的 PbS 量子点是离散在四氯化碳溶液中。由图 3 可见, 这些数据均呈线性变化, 峰值波长接近, 斜率略有不同, 但变化趋势一致。峰值波长不同的原因主要是本底不同, 本底介电系数相差较大使得量子点表面产生的极化效应不同, 从而对峰值波长产生了影响。

3.3 荧光寿命分析

量子点吸收激励光能量后, 电子从基态(价带顶部附近)被激发跃迁到激发态(导带), 形成电子和空穴的束缚态(激子)。处于激发态的电子是不稳定的, 经过数皮秒到数微秒(带内布居以及激子或杂质能级的弛豫时间)之后, 电子跃迁回基态并产生荧光光子。辐射的荧光强度随时间的变化为

$$I(t) = I_0 \exp(-t/\tau), \quad (2)$$

式中 I_0 是初始荧光光强, τ 为荧光寿命。根据测量得到的瞬态谱 $I(t)$, 可以得到量子点的荧光寿命。实验测得 PbS 量子点的荧光衰减特性可以用双指数函数 $I(t) = B_1 \exp(-t/\tau_1) + B_2 \exp(-t/\tau_2)$ (其中 B_1, B_2 为待定系数) 来进行拟合, 平均荧光寿命用 $\tau_{avg} = \phi_1 \tau_1 + \phi_2 \tau_2$ 来计算, 其中短寿命 τ_1 是电子从激发态直接跃迁回基态的特征时间, 长寿命 τ_2 是电子从激发态通过中间态(例如量子点表面缺陷态、导带中的其他能级以及杂质等)间接跃迁回基态的特征时间, ϕ_1 和 ϕ_2 分别表示 τ_1 和 τ_2 所占权重, 可表示为

$$\begin{cases} \phi_1 = \frac{B_1 \tau_1}{B_1 \tau_1 + B_2 \tau_2} \\ \phi_2 = \frac{B_2 \tau_2}{B_1 \tau_1 + B_2 \tau_2} \end{cases}. \quad (3)$$

3.3.1 粒径对 PbS 量子点荧光寿命的影响

室温下, 测量得到的 1~9 号样品(离散在甲苯溶剂)的荧光衰减特性如图 4 所示。对图 4 中的实验数据进行数值拟合, 并与 Litvin^[10] 的结果进行对比, 结果如图 5 所示。由图 5 可见, 随着粒径从 2.35 nm 增大到 5.61 nm, PbS 量子点的荧光寿命从 2.57 μs 减小至 0.71 μs 。荧光寿命随粒径的变化可用经验公式表达为

$$\tau = 7.64 \exp\left(-\frac{d}{7.88}\right) - 3.08, \quad 2.35 \text{ nm} \leq d \leq 5.61 \text{ nm}. \quad (4)$$

文献[10]的结果是离散在胶体中的 PbS 量子点的荧光寿命, 本文测量的寿命略小于文献[10]的结果, 这可能是 PbS 量子点的本底材料不同造成的。但两者的变化趋势一致, 两组数据都显示荧光寿命敏感关联于粒径, 且随着粒径的增大呈负指数减小。

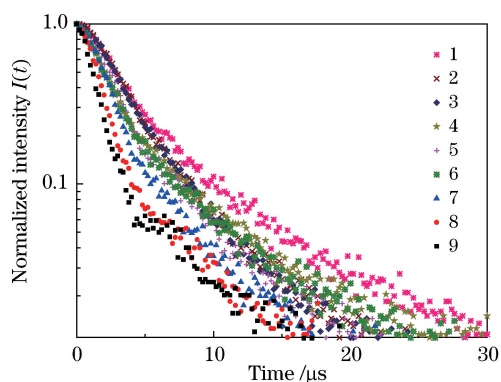


图 4 室温下,1~9 号样品的荧光光强随时间的变化
Fig. 4 Variation of photoluminescence intensity with time for Nos. 1-9 samples at room temperature

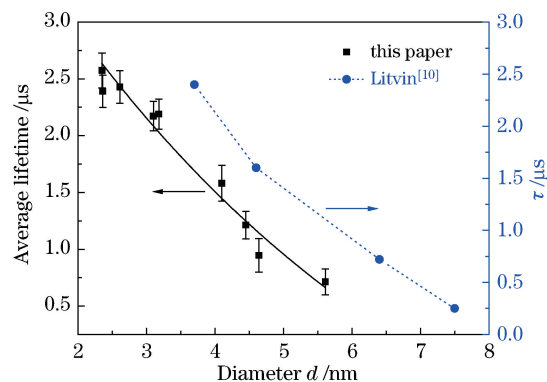


图 5 测量的荧光寿命随粒径变化以及与文献^[10]的对比
Fig. 5 Variation of measured photoluminescence lifetime with PbS QD diameter and comparison with that in reference^[10]

当 PbS 量子点的尺寸小于其玻尔半径(18 nm^[2])时,量子点为强约束,这时,可由修正的 Brus 公式来描述量子点的基态吸收带隙与量子点尺寸之间的关系:

$$E_{1s} = E_g + \frac{\pi^2 \hbar^2}{2\mu d^2} - \frac{1.786e^2}{\epsilon d} - 0.248 \frac{e^4 \mu}{2\epsilon^2 \hbar^2}, \quad (5)$$

式中 E_{1s} 是量子点基态带隙, E_g 是块材料带隙, μ 是电子-空穴的折合质量, ϵ 是介电系数, e 是电子电荷, \hbar 是普朗克常数。量子点的尺寸越大,带隙越小。由于跃迁为带间的偶极跃迁,带隙越小,跃迁几率越大,荧光寿命就越小。另一个原因是量子点的比表面积随粒径的增大而减小,使得量子点的尺寸效应趋于稳定,不饱和键和悬键减少,表面缺陷、空位以及杂质对量子点寿命的影响降低,这也造成了谐振子跃迁几率增大、量子点荧光寿命减小。

3.3.2 温度对 PbS 量子点荧光寿命的影响

研究表明,真空 UV 胶是一种较为理想的量子点光纤掺杂材料,近红外区的吸收率极小,无水收缩率低,折射率($n=1.464$)稍高于光纤外包层,因此常用来作为掺杂量子点光纤的本底材料^[14]。本文采用 UV 胶作为 12 号样品的本底材料,测量得到的 PbS 量子点光致荧光发射谱和荧光衰减特性如图 6 所示。其他样品的光谱行为类似,不再另述。由图 6 可得荧光寿命,结果如图 7 所示。由于目前尚未有 PbS 量子点寿命随温度变化的测量,图 7 中还给出了 PbSe 量子点的寿命,以便比较。

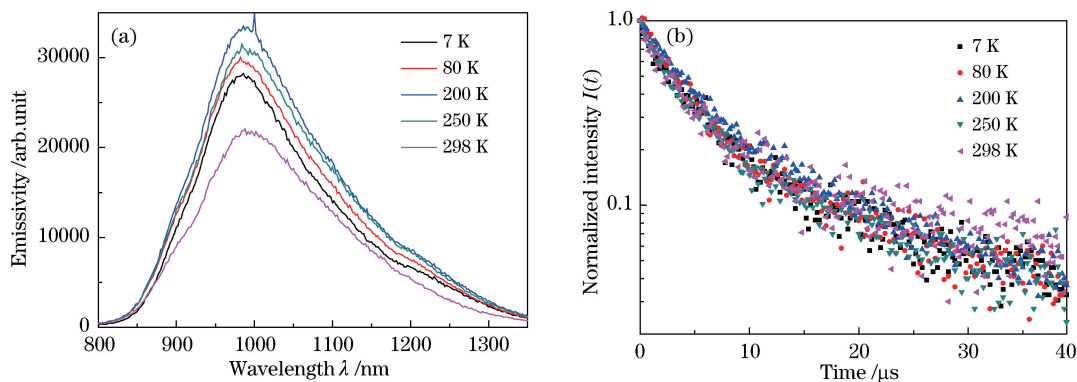


图 6 UV 胶基底中 PbS 量子点的(a)光致荧光发射谱和(b)荧光衰减特性

Fig. 6 (a) Photoluminescence spectra and (b) photoluminescence decaying characteristics of PbS QDs dissolved in UV glue

由图 7 可知,PbS 量子点的荧光寿命对温度的变化不敏感。当温度低于 200 K 时,量子点荧光寿命随温度的升高而略微增大;当温度高于 200 K 时,荧光寿命随温度的升高而略微减小。在整个温度变化区间内,寿命在 1.53~3.42 μs 之间变化,平均寿命为 $(2.27 \pm 1.15) \mu s$ 。注意到荧光寿命与荧光强度随温度的变化具有相同的规律,即当温度低于 200 K 时,荧光寿命和峰值强度均随温度的升高而增大;当温度高于 200 K 时,荧光寿命和峰值强度均随温度的升高而减小。作为比较,同为 IV-VI 族的 PbSe 量子点,其荧光寿命随着温

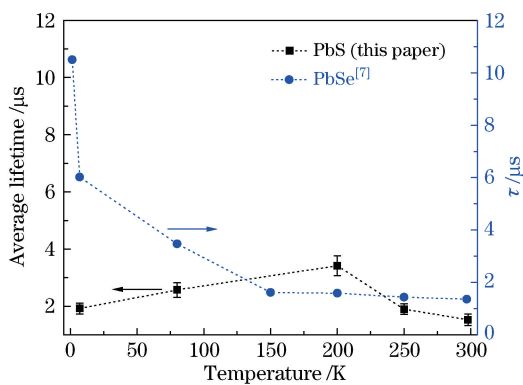


图 7 测量的 PbS 量子点光致荧光寿命随温度的变化以及与文献^[7]的比较

Fig. 7 Variation of measured photoluminescence lifetime of PbS QDs with temperature and comparison with that in reference^[7]

度的升高而单调减小,呈负指数变化的规律,其变化区间为 $1.36 \sim 10.5 \mu\text{s}$ ^[7]。本文 PbS 量子点荧光寿命随温度变化的行为与之不同,其原因不得知。

Camps 等^[6]测量了当温度从室温降到 4 K 时,CdSe/CdS(核/壳)量子点的荧光寿命比室温下的 70 ns 减小了 10 ns。Kong 等^[15]测量了 InAs/GaAs 自组织量子点的荧光寿命,荧光寿命随温度的升高呈先增大后减小的变化规律。这一变化规律与本文一致。

温度变化引起 PbS 量子点荧光寿命变化的原因,可以从以下两个方面来解释:一方面,随着温度的降低,导带中的电子向导带底部靠拢(费米分布),热致暗激子增多,引起中心波长能级的辐射跃迁几率减小,从而使得荧光寿命增加;另一方面,电子空穴复合的能量主要以三种途径损耗,一是以发光的形式散发出来,二是传给声子,以热的形式被损耗,三是能量通过碰撞、激发转移给其他电子(俄歇复合)。本文中,PbS 量子点的浓度不高,属于低电子密度,俄歇过程可忽略。在低温下,根据玻色分布可知声子数减少,非辐射复合减小或辐射复合增大,从而使得辐射跃迁几率增加或荧光寿命减小。这两个因素相互竞争,最终使得 PbS 量子点在低于 200 K 时,荧光寿命随温度的升高而增大,而在高于 200 K 时,荧光寿命随着温度的升高而减小。

3.3.3 本底材料对 PbS 量子点荧光寿命的影响

室温下,分别离散在正己烷(介电系数为 1.58)、氯仿(介电系数为 4.81)和甲苯(介电系数为 2.37)有机溶液中的粒径为 2.35 nm 的 PbS 量子点荧光衰减特性如图 8 所示。

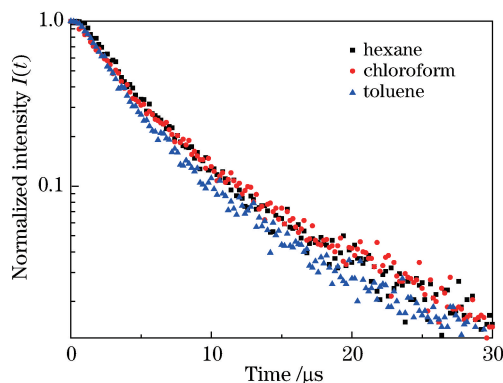


图 8 测量的三个不同样品的光致荧光强度随时间的变化

Fig. 8 Variation of measured photoluminescence intensity with time for three different samples

由图 8 可见,在室温下,PbS 量子点(同一粒径)的荧光寿命在不同的本底材料中略有不同,分别为 $2.82 \mu\text{s}$ (正己烷)、 $2.71 \mu\text{s}$ (氯仿)、 $2.57 \mu\text{s}$ (甲苯)。初步分析可知,荧光寿命关联于本底材料是量子点的表面极化效应引起的。PbS 的介电系数很高($\epsilon_2 \approx 17.2$ ^[16]),与有机溶剂的介电系数 ϵ_1 有较大差异,正是这种介电系数的差异,造成了量子点的表面极化效应。表面极化效应导致量子点表面产生更多的自捕获载流子。 ϵ_2/ϵ_1 比值越大,表面极化效应越强,更多的电子-空穴对会从量子点内部向表面捕获态变化,即径向电荷分布趋向集中于表面附近,使得空穴的捕获效果更加明显,辐射复合加强,从而寿命越小。

表 3 给出了 Clark 等^[11]在室温条件下测量的不同有机溶剂中 PbS 量子点(吸收峰为 770 nm)的荧光寿命,并与本文进行了比较。

表 3 测量的 PbS 量子点光致荧光寿命与文献^[11]的对比

Table 3 Comparison of measured photoluminescence lifetimes of PbS QDs with that in reference^[11]

Source	Photoluminescence lifetime / μs			
	Hexane	Chloroform	Toluene	Tetrachloroethylene
Clark ^[11]	2.5	2.3		2.1
This paper	2.82	2.71	2.57	

由表 3 可知,本文测量的寿命略大于 Clark 等^[11]的测量结果。存在差别的原因可能与 PbS 量子点的粒径不同和实验误差等因素有关,但总体的变化规律一致。两组数据都显示量子点的荧光寿命受本底的影响。

3.4 误差分析

误差的主要来源如下。

1) 利用 TEM 图对量子点粒径进行统计测量时造成的误差。根据 Wu 等^[17]测量的量子点粒径分布误差公式可知,该项误差约为 $\pm 8\%$ 。

2) 测量误差。主要来自于仪器误差、读数误差和数据拟合误差等,该项误差估计小于 $\pm 2\%$ 。

因此总误差 $\eta \approx \pm 10\%$,最终的寿命数据需要乘以因子 $1 + \eta$ 。

4 结 论

测量了粒径、本底和温度对 PbS 量子点荧光寿命的影响。实验结果表明,PbS 量子点的荧光寿命强烈关联于粒径,其关系可用负指数经验公式表示。量子点的荧光寿命弱依赖于温度,在 $7 \sim 300$ K 温度范围内,平均寿命为 $(2.27 \pm 1.15) \mu\text{s}$;在 200 K 时,荧光寿命达到最大 $3.42 \mu\text{s}$ 。在不同的本底材料中,量子点的荧光寿命略有不同,这是量子点的表面极化效应引起的。研究得到的 PbS 量子点的荧光寿命,对构建 PbS 量子点光电子器件有一定参考意义。

参 考 文 献

- [1] Dai X L, Zhang Z X, Jin Y Z, *et al.* Solution-processed, high-performance light-emitting diodes based on quantum dots [J]. *Nature*, 2014, 515(7525): 96-99.
- [2] Cheng Cheng, Cheng Xiaoyu. Nanophotonics and devices[M]. Beijing: Science Press, 2013: 159-166.
程 成, 程潇羽. 纳米光子学及器件[M]. 北京: 科学出版社, 2013: 159-166.
- [3] Schaller R D, Sykora M, Pietryga J M, *et al.* Seven excitons at a cost of one: Redefining the limits for conversion efficiency of photons into charge carriers[J]. *Nano Lett*, 2006, 6(3): 424-429.
- [4] Schmidt M, Haberland H. Phase transitions in clusters[J]. *C R Phys*, 2002, 3(3): 327-340.
- [5] Wang X Y, Qu L H, Peng X G, *et al.* Surface-related emission in highly luminescent CdSe quantum dots[J]. *Nano Lett*, 2003, 3(8): 1103-1106.
- [6] Camps G, Buil S, Quelin X, *et al.* Fluorescence properties of thick shell CdSe/CdS quantum dots at cryogenic temperature[C]. *Lasers and Electro-Optics Europe(CLEO)*, 2011: 12248656.
- [7] Kigel A, Brumer M, Maikov G, *et al.* Thermally activated photoluminescence in lead selenide colloidal quantum dots [J]. *Small*, 2009, 5(14): 1675-1681.
- [8] Yanover D, Vaxenburg R, Tilchin J, *et al.* Significance of small-sized PbSe/PbS core/shell colloidal quantum dots for optoelectronic applications[J]. *J Phys Chem C*, 2014, 118(30): 17001-17009.
- [9] Litvin A P, Parfenov P S, Ushakova E V, *et al.* PbS quantum dots in a porous matrix: Optical characterization[J]. *J Phys Chem C*, 2013, 117(23): 12318-12324.
- [10] Litvin A P, Parfenov P S, Parfenov P S, *et al.* FRET between close-packed quasi-monodispersed PbS QDs in a porous matrix[J]. *J Phys Chem C*, 2014, 118(12): 6531-6535.
- [11] Clark S W, Harbold J M, Wise F W, *et al.* Resonant energy transfer in PbS quantum dots[J]. *J Phys Chem C*, 2007, 111(20): 7302-7305.
- [12] Zhang J, Jiang X M. Confinement-dependent below-gap state in PbS quantum dot films probed by continuous-wave

- photoinduced absorption[J]. *J Phys Chem B*, 2008, 112(32): 9557-9560.
- [13] Litvin A P, Parfenov P S, Ushakova E V, *et al.* FRET-activated delayed fluorescence in densely packed PbS quantum-dot ensembles[J]. *J Phys Chem C*, 2015, 119(29): 17016-17022.
- [14] Cheng Cheng, Xu Yinhui. Near IR absorption-emission cross-sections of IV-VI group PbSe quantum dots doped in UV gel[J]. *Acta Optica Sinica*, 2014, 34(9): 0916002.
程 成, 徐银辉. UV 胶基底中 IV-VI 族 PbSe 纳晶量子点近红外光谱的吸收截面和辐射截面[J]. *光学学报*, 2014, 34(9): 0916002.
- [15] Kong L M, Feng Z C, Wu Z, *et al.* Temperature dependent and time-resolved photoluminescence studies of InAs self-assembled quantum dots with InGaAs strain reducing layer structure[J]. *J Appl Phys*, 2009, 106(1): 013512.
- [16] Hyun B R, Chen H, Rey D A, *et al.* Near-infrared fluorescence imaging with water-soluble lead salt quantum dots[J]. *J Phys Chem B*, 2007, 111(20): 5726-5730.
- [17] Wu W Y, Schulman J N, Hsu T Y, *et al.* Effect of size non-uniformity on the absorption spectrum of a semiconductor quantum dot system[J]. *Appl Phys Lett*, 1987, 51(10): 710-712.