

## 综述

## 纳米半导体中多重激子效应研究进展\*

刘长菊<sup>1)</sup> 卢敏<sup>1)</sup> 苏未安<sup>1)†</sup> 董太源<sup>1)</sup> 沈文忠<sup>2)‡</sup>

1)(江西理工大学理学院, 赣州 341000)

2)(上海交通大学太阳能研究所, 物理与天文学院凝聚态光谱与光电子物理实验室, 上海 200240)

(2017年8月29日收到; 2017年9月19日收到修改稿)

多重激子效应是指纳米半导体吸收一个高能光子后产生两个甚至多个电子-空穴对的物理过程, 不仅有重要的基础研究意义, 而且在新型太阳电池及高性能光电子器件领域具有潜在应用价值。综述了多重激子效应的发展历程; 总结了纳米半导体的材料组分、体系结构甚至表面质量对多重激子效应的影响; 介绍了多重激子效应的实验测试分析方法以及解释多重激子效应的理论方法; 概括了目前多重激子效应在器件中的应用并对其应用前景进行展望。

**关键词:** 多重激子效应, 量子效率, 阈值能量, 纳米半导体

**PACS:** 73.22.Lp, 78.67.Hc, 79.20.Ap

**DOI:** 10.7498/aps.67.20171917

## 1 引言

随着能源危机的日益严峻和绿色发展理念的逐步推广, 太阳能的利用在世界范围内受到了重视<sup>[1,2]</sup>, 太阳电池得到了广泛而深入的研究<sup>[3,4]</sup>。当半导体材料吸收一个光子时, 一般会产生一对具有一定动能的热载流子。热载流子与晶格发生碰撞而辐射声子, 在皮秒时间尺度内弛豫到带边(图1(a))<sup>[5]</sup>。太阳光谱是一个从紫外到近红外区域的宽光谱, 这限制了太阳电池的转换效率。在太阳电池的各种能量损耗中, 光子能量  $h\nu$  ( $h$ 为普朗克常数,  $\nu$ 为光波频率) 超过禁带宽度  $E_g$  部分( $\Delta = h\nu - E_g$ ) 的热耗散约占33%。图1(c)所示为光子能量低于禁带宽度不能被吸收、电子空穴对的复合及结电势差与接触电势差等损耗因素。单结太阳电池的极限效率仅为31%—33%, 此即Shockley-

Queisser极限<sup>[6,7]</sup>。光伏应用的推广与普及有赖于太阳电池转换效率的进一步提高和成本的有效降低。尽管目前已提出了多结叠层太阳电池<sup>[3,8–10]</sup>、上转换太阳电池<sup>[3,11]</sup>以及热载流子太阳电池等<sup>[12]</sup>方案来提高太阳电池的转换效率, 但纳米太阳电池的研究才刚刚起步, 与实际应用还有一定的距离。另一方面, 近年发现的因纳米半导体吸收单个光子而产生多个电子-空穴对的多重激子效应(multiple exciton generation, MEG)能够有效地利用热耗散这部分能量, 有望提高太阳电池等光电子器件的性能, 因而得到了广泛的关注<sup>[2,13,14–26]</sup>, 且其实验检测与理论研究均取得了进展。本文综述了纳米半导体的材料组分和形态结构对MEG的影响, 介绍了多重激子效应的实验测试分析方法以及当前解释MEG的理论方法, 并总结了多重激子效应在器件上的应用, 对其应用前景及下一步发展方向进行展望。

\* 国家自然科学基金(批准号: 11464016, 11647149)资助的课题。

† 通信作者。E-mail: suweian79@126.com

‡ 通信作者。E-mail: wzshen@sjtu.edu.cn

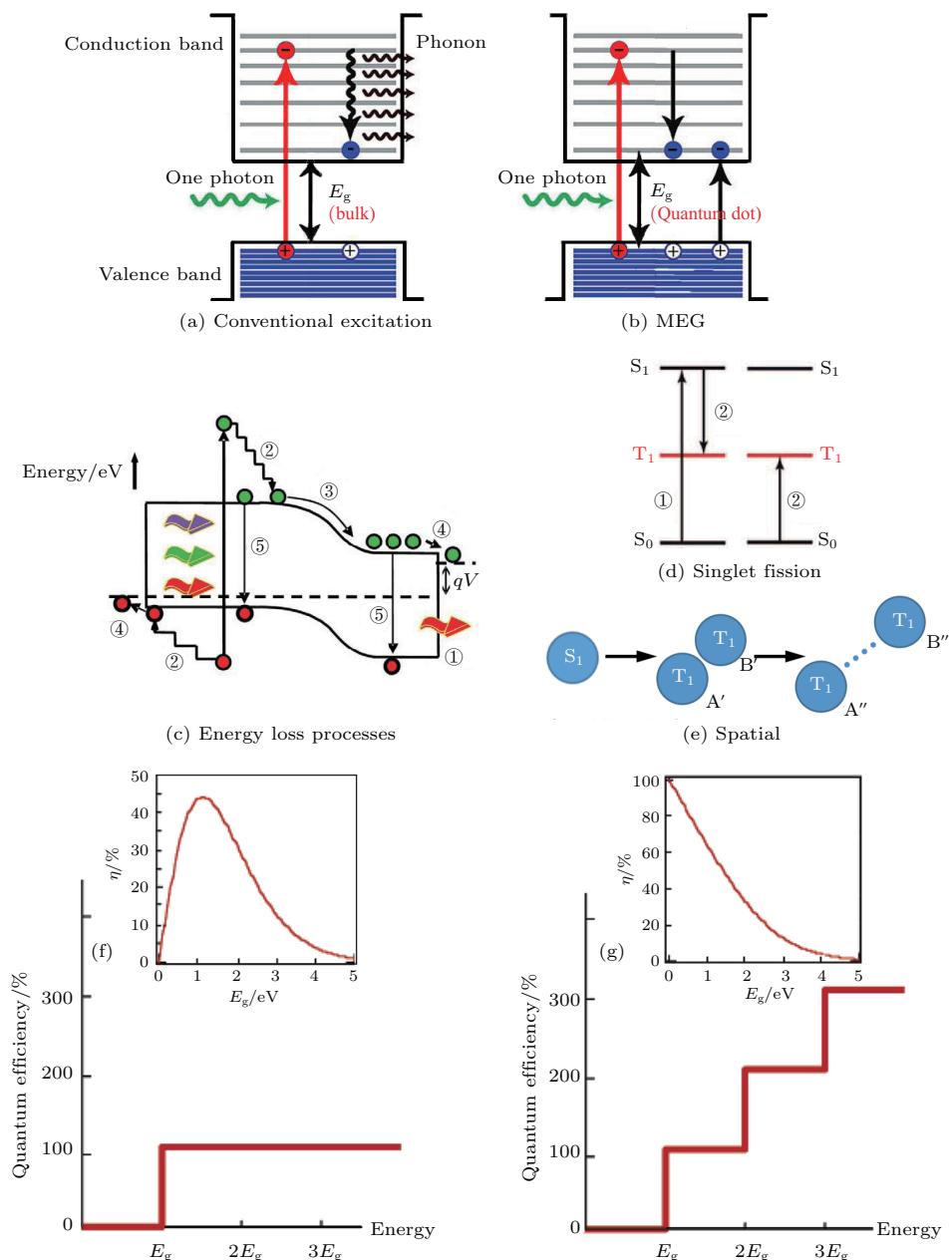


图1 半导体的光激发与能量损耗 (a) 传统光激发过程示意图; (b) 多重激子效应示意图; (c) 标准太阳电池中的能量损失过程<sup>[27]</sup> (①光子能量低于禁带宽度而不能被吸收, ②晶格的热损耗, ③结电势差损耗, ④接触电势差损耗, ⑤复合损耗(辐射复合的过程是不可避免的)); (d) 单态分裂过程示意图<sup>[28]</sup> (①初始激发到S<sub>1</sub>态, ②激发电子通过激发另一个电子而弛豫到T<sub>1</sub>态); (e) 空间表示的单态分裂不同阶段<sup>[29]</sup>; (f) 传统光激发和(g) 多重激子产生过程的量子效率(插图为对应的极限效率)<sup>[13]</sup>

Fig. 1. Light excitation process and energy loss process in semiconductors: (a) Schematic of conventional excitation in semiconductors; (b) schematic of multiple exciton generation in nanometer semiconductors; (c) energy loss process in a standard solar cell<sup>[27]</sup> (① non-absorption of below band-gap photons, ② lattice thermalization loss, ③ junction voltage loss, ④ contact voltage loss, ⑤ recombination loss (radiative recombination is unavoidable)); (d) schematic of singlet fission (① an initial excitation to S<sub>1</sub>, ② the excited electron relaxes to T<sub>1</sub> state through exciting another electron to T<sub>1</sub><sup>[28]</sup>); (e) illustration of different stages of singlet fission in space<sup>[29]</sup>; conversion of photons into charge carriers (f) without and (g) with carrier multiplication (the inset shows the corresponding dependence of the ultimate power-conversion efficiency)<sup>[13]</sup>.

## 2 发展历史

20世纪50年代, 在半导体材料中发现了因吸收单个入射光子而产生多个电子-空穴对的载流子

倍增效应<sup>[30]</sup>. 热载流子通过激发新的电子-空穴对(即激子)而弛豫到带边, 这对提高太阳电池的效率<sup>[17]</sup>以及提升光电器件的性能具有重要的作用<sup>[14,15]</sup>, 因而很快得到了广泛而深入的研究<sup>[31]</sup>,

并发展了碰撞电离理论阐释其物理机理<sup>[32–36]</sup>。但后来的研究结果表明<sup>[37,38]</sup>, 由于光激发要同时遵从动量守恒和能量守恒定律, 载流子倍增效率较低。硅锗合金太阳电池转换效率仅得到0.5%的提高<sup>[38]</sup>, 其实际应用价值受到了怀疑。

随着对纳米材料(即量子点)研究的深入<sup>[39,40]</sup>, 美国科学家Nozik在2001—2002年曾预言纳米半导体中存在高效率的载流子倍增效应<sup>[14,15]</sup>。纳米半导体具有类似原子的离散能级(且其带隙 $E_g$ ——最高占据能态与最低未占据能态之间的差值——受其尺度的调控)<sup>[40,41]</sup>, 使得声子辐射概率降低, 从而导致电子的弛豫变慢, 有效地抑制了俄歇复合效应<sup>[42,43]</sup>。另一方面, 纳米半导体的表面电子增多, 电子间的相互作用增强, 因而库仑相互作用得到了增强<sup>[41]</sup>。此外, 由于纳米半导体的尺度很小, 载流子的空间区域受限, 动量不再守恒<sup>[44]</sup>。因此, 纳米半导体吸收一个高能光子产生一个热电子后, 由于俄歇复合的有效抑制和库仑相互作用的增强, 热电子不再以辐射声子的形式冷却, 而是通过激发基态电子而弛豫到导带底, 如图1(b)所示<sup>[45]</sup>。该过程中, 当光子能量 $h\nu$ 高于能量阈值 $E_{th}$ ( $\geq 2E_g$ )时, 纳米半导体就能够产生两个甚至多个电子-空穴对, 其多重激子产生效率由量子效率 $I_{QE}$ (即吸收单个光子而在其内部产生的电子-空穴对数目)来表征<sup>[37]</sup>。传统光吸收过程吸收单个光子一般只产生一个电子-空穴对, 其量子效率在 $h\nu \geq E_g$ 时为一条直线(图1(f)), 能量转换的极限效率在 $E_g = 1.1$  eV时达到最大值, 为44%。而多重激子效应过程产生的电子-空穴对数目与入射光子的能量有关, 其效率 $I_{QE}$ 随 $h\nu$ 的变化如图1(g)所示的台阶状结构, 其能量转换的极限效率在 $E_g$ 趋于零时接近100%<sup>[13]</sup>。

2004年, Califano等<sup>[46]</sup>使用半经验非局域赝势方法计算了CdSe量子点中多重激子产生速率与热电子俄歇冷却速率, 结果表明当光激发的热电子的动能大于带宽 $E_g$ 时, CdSe量子点中的多重激子产生效率比CdSe晶体内的效率高很多, 从理论上证实了Nozik的预言。图2(a)所示为热电子能量高于第一能级和第八能级时直接多重激子产生过程和俄歇冷却过程的激子寿命, 图2(b)所示为光子能量 $h\nu \geq 2E_g$ 时CdSe量子点中直接多重激子产生与俄歇冷却过程的激子寿命。由图可见, 在局部范围内, 直接多重激子产生的激子寿命可以比俄歇冷却过程小, 因而其多重激子产生速率高于俄歇冷

却速率。而量子点中惟一与多重激子效应竞争的有效机理就是俄歇冷却, 因此, CdSe量子点中可能存在高效的多重激子效应。

同年, Schaller和Klimov<sup>[17]</sup>利用抽运-探测瞬态吸收光谱的实验方法在纳米PbSe中观测到了高效率的多重激子产生现象, 首次在实验中证实了Nozik的预言。图2(c)—图2(e)表明不同带隙 $E_g$ 的PbSe量子点在抽运光子能量 $h\nu = 1.55$  eV时的吸收信号随时间推移缓慢下降, 而在 $h\nu = 3.10$  eV时的吸收信号随时间推移急剧下降。考虑到瞬态吸收光谱信号的强度与量子点中的空穴-电子对数目相关, 因而 $h\nu = 3.10$  eV时的吸收信号表明在该量子点中产生了多个电子-空穴对, 即出现了多重激子效应。图2(f)所示为碰撞电离效率随入射光子能量的变化情况, 当入射光子能量 $h\nu \geq 3E_g$ 时, 随着 $h\nu$ 的增加碰撞效率由零显著增大, 到 $h\nu \geq 3.6E_g$ 时碰撞效率甚至超过了100%, 即多重激子效率 $I_{QE}$ 甚至超过200%。多重激子效率与入射光子的能量有关(图2(g))。该研究结果立即引起了广泛的关注。在此后的几年中, 多种测试手段和计算方法被用于研究纳米半导体中的多重激子效应, 在PbSe<sup>[47–56]</sup>, PbS<sup>[47,48,57–59]</sup>, PbTe<sup>[60]</sup>, CdSe<sup>[18,46,61]</sup>, CdTe<sup>[62]</sup>, Si<sup>[20,24,63,64]</sup>, InAs<sup>[65–67]</sup>, InP<sup>[68]</sup>, HgTe<sup>[69]</sup>, Cd<sub>x</sub>Hg<sub>1-x</sub>Te<sup>[70]</sup>, CuInSe<sub>2</sub><sup>[71,72]</sup>, Ag<sub>2</sub>S<sup>[73,74]</sup>和Ge<sup>[75]</sup>等量子点、Si量子点阵列<sup>[76]</sup>以及一维CdSe纳米棒<sup>[77]</sup>中相继发现了多重激子效应。甚至在二维PbSe量子薄膜<sup>[78]</sup>、石墨烯薄膜<sup>[79–87]</sup>以及约1 μm的PbSe与PbS单晶薄膜<sup>[45]</sup>中也发现了有效的多重激子效应。此外, 不仅最近在PbS量子点制备的光电探测器<sup>[88]</sup>和由碳纳米管构建的光电二极管<sup>[89]</sup>中观测到了明显的多重激子产生, 在染料敏化太阳电池<sup>[2]</sup>和量子点太阳电池<sup>[23]</sup>中也观测到了超过100%的量子效率。这些研究结果揭示了多重激子效应在制备下一代高性能光电器件方面具有潜在应用价值, 并使多重激子效应成为多个领域交叉研究的热点。为了区分体材与纳米半导体中的类似效应, 强调量子效应对多重电子-空穴对(即激子)产生的影响, 当前科学界一般都采用“多重激子效应”描述纳米半导体中的多重激子产生过程<sup>[20,78,90–94]</sup>, 但也有部分科学家仍采用“载流子倍增”<sup>[26,46,47,62,65,66,95–101]</sup>这一术语。因此, 文献中的“多重激子效应”与“载流子倍增”这两个术语几乎为同义词。

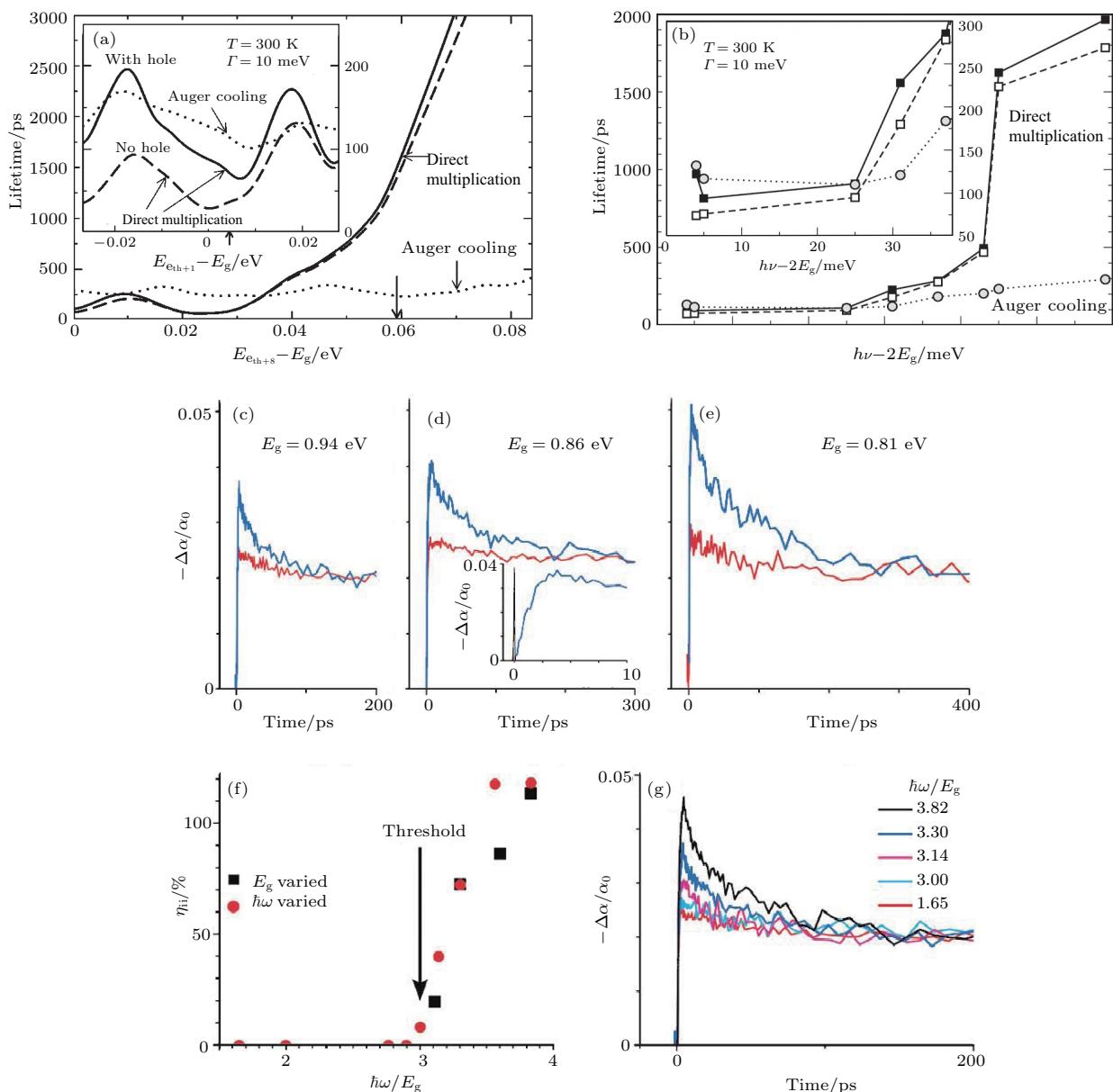


图2 纳米半导体中多重激子效应的首次理论与实验结果 (a) CdSe 量子点中直接多重激子产生的激子寿命<sup>[46]</sup>; (b) CdSe 量子点中俄歇冷却产生的激子寿命<sup>[46]</sup>; (c)–(e) 不同带宽  $E_g$  时 PbSe 量子点在 3.10 eV(蓝线) 和 1.55 eV(红线) 光子激发下的吸收谱线; (f) 碰撞电离效率随入射光子能量的变化; (g)  $E_g = 0.94$  eV 时 PbSe 量子点在不同能量抽运光下的吸收谱<sup>[17]</sup>

Fig. 2. First theoretical and experimental results of multiple exciton generation in nanometer semiconductors: (a), (b) Direct carrier multiplication lifetimes with (filled squares and solid line) and without (empty squares and dashed line) a hole present, compared to Auger cooling lifetimes (filled circles and solid line)<sup>[46]</sup>; (c)–(e) transient absorption spectra for PbSe quantum dots with different  $E_g$  under 3.10 eV (blue lines) and 1.55 eV (red lines) pump photon; (f) impact ionization efficiency as a function of pump photon energy; (g) transient absorption spectra of PbSe quantum dot with  $E_g = 0.94$  eV under pump photons with different energies<sup>[17]</sup>.

另一方面，在20世纪60年代，人们发现四苯晶体吸收一个高能光子后激发到一个单线态激子，单线态激子再分裂成一对三重态激子(图1(d))<sup>[102]</sup>，该物理现象被称为单线态激子裂变效应<sup>[28,29,102–115]</sup>，图1(e)所示为该物理过程不同阶段在空间上的行为表现。尽管物理机理与多重激子效应差异很大，但其效果也是吸收一个高能

光子，产生两个甚至多个电子-空穴对，因而近年也采用多重激子效应来表述单线态激子裂变效应<sup>[29,113–115]</sup>，甚至有研究者认为单线态激子裂变效应是有机半导体材料中的多重激子效应，从而拓展了当前多重激子效应的研究范围。但本文主要阐述的是无机纳米半导体中多重激子效应的研究进展，单线态激子裂变效应的研究可以参考相关

文献<sup>[108]</sup>.

### 3 多重激子效应的产生

当前,已在零维(0D)量子点、一维(1D)纳米棒、二维(2D)纳米薄膜甚至器件结构等多种结构体系中发现了多重激子效应。

#### 3.1 量子点体系

##### 3.1.1 PbX ( $X = \text{Se}, \text{S}, \text{Te}$ ) 体系

硫族铅化物的禁带宽度  $E_g$  很小(体材 PbSe 与 PbS 在室温时的  $E_g$  约为 0.28 和 0.42 eV), 因而其内产生多重激子效应的阈值能量也相应较低, 这导致硫族铅化物中多重激子效应在实验上容易实现。另一方面, 虽然传统太阳电池的最佳禁带宽度  $E_g$  约为 1.15 eV, 但新一代太阳电池的最佳  $E_g$  发生红移, 受尺度调控的禁带宽度  $E_g$  能够实现与太阳光谱的最佳匹配。此外, 纳米半导体中的高效多重激子效应首次在 PbSe 量子点体系中发现。因此, 不仅 PbSe 量子点的多重激子效应受到广泛关注与研究<sup>[47–56,116,117]</sup>, 硫族铅化物中的 PbS<sup>[47,48,57–59,116]</sup>, PbTe<sup>[60]</sup> 与  $\text{PbSe}_x\text{S}_{1-x}$ <sup>[116,117]</sup> 量子点也得到了一定的重视。

早期研究发现纳米硫族铅化物的阈值能量  $E_{\text{th}}$  为  $2.1E_g$ — $3.0E_g$  且与材料的尺度无关<sup>[48,61]</sup>, 其多重激子效率很高, PbSe 量子点中的量子效率甚至高达 700%, 接近理想多重激子的效率(图 3(a))<sup>[13]</sup>。进一步的研究结果表明其多重激子效率有限<sup>[52]</sup>, 而且纳米半导体的尺度(或禁带宽度  $E_g$ )对多重激子效应的阈值能量  $E_{\text{th}}$  与效率有很大的影响<sup>[58,100,116,117]</sup>。图 3(b) 清楚地表明 PbS 量子点的尺度对其量子效率具有影响作用, 图 3(c) 则表明 PbS 量子点的  $E_{\text{th}}$  从大尺度(或体材, 即  $E_g$  最小)时的约 2.1 eV 变化到小尺度(即  $E_g$  较大)时的 3.2 eV, 但其归一化阈值能量  $E_{\text{th}}/E_g$  却由体材 PbS 的 4.5 降低到小量子点的 2.35(图 3(d))<sup>[58]</sup>。最近发现纳米复合材料中的 PbS 量子点能够产生高效的多重激子效应<sup>[118]</sup>。单壁碳纳米管/PbS 量子点结构中的 PbS 量子点(直径为 6.5 nm,  $E_g = 0.86$  eV)在  $h\nu \geq 4.5E_g$  时内量子效率高达 300%, 多重激子微分效率  $\eta = (90\% \pm 10\%)/E_g$ , 而  $E_{\text{th}} = 2.5E_g$ 。PbS 中的多重激子效应极大地增强了单壁碳纳

米管/PbS 量子点结构在紫外-可见光区域的光电导性能<sup>[118]</sup>。 $\text{PbSe}_x\text{S}_{1-x}$  量子点体系的量子效率随尺度的变化依赖于组分结构<sup>[116,117]</sup>。图 3(e) 表明 PbS 和  $\text{PbSe}_x\text{S}_{1-x}$  的量子效率都随着量子点尺寸的减小而增加, 而 PbSe 量子点的量子效率却基本保持在 0.4<sup>[116]</sup>。Su 等<sup>[119]</sup>采用统计方法研究了 PbSe 量子点中的多重激子效应, 发现阈值能量  $E_{\text{th}}$  随量子点尺度的增加而降低, 并存在一个特征禁带宽度  $E_{\text{gc}}$ 。当  $E_g > E_{\text{gc}}$  时,  $E_{\text{th}}/E_g$  几乎保持不变, 而  $E_g < E_{\text{gc}}$  时,  $E_{\text{th}}/E_g$  随着  $E_g$  的减小而增大(图 3(f))。

##### 3.1.2 InX ( $X = \text{As}, \text{P}$ ) 体系

InAs 半导体在 295 K 时的禁带宽度  $E_g$  仅为 0.354 eV<sup>[120]</sup>, 其电子的有效质量  $m_e^*$  比空穴的有效质量  $m_h^*$  小很多。根据阈值能量  $E_{\text{th}}$  的计算公式<sup>[61,66]</sup>

$$E_{\text{th}} = E_g \left( 2 + \frac{m_e^*}{m_h^*} \right), \quad (1)$$

可知 InAs 纳米半导体中的阈值能量  $E_{\text{th}}$  接近理论极限  $2E_g$ 。

Pijpers 等<sup>[65]</sup>最先发现 InAs 量子点在入射光子能量  $h\nu = 2.7E_g$  时的量子效率  $I_{\text{QE}}$  高达 160%。但后来实验结果未能被重复<sup>[95]</sup>, 这可能是由于 InAs 量子点中带电激子与双激子的弛豫寿命相似<sup>[67]</sup>因而被误认为多重激子产生。排除带点激子后, InAs 量子点在  $h\nu$  达到  $3.7E_g$  时也没有出现多重激子效应<sup>[121]</sup>, 与 Cadirci 等<sup>[122]</sup>的结果一致。然而, Schaller 等<sup>[66]</sup>却发现 InAs 量子点中存在多重激子效应, 其微分量子效率  $\eta$  约为  $0.35\%/E_g$ , 阈值能量  $E_{\text{th}}$  约为  $2E_g$ , 与理论研究结果<sup>[123,124]</sup>相符。

为了证实 InAs 量子点中低阈值能量  $E_{\text{th}}$  ( $\sim 2E_g$ ) 的多重激子效应及其在高性能光电器件领域的应用, InP 量子点受到了研究人员的关注。InP 量子点的带隙较宽( $E_g$  约为 1.7—2.0 eV), 但其电子的有效质量  $m_e^*$  也远小于空穴的有效质量  $m_h^*$ 。这使得 InP 量子点中多重激子效应的阈值能量  $E_{\text{th}}$  也接近  $2E_g$ 。2010 年, Binks 小组通过实验发现 InP 量子点中多重激子效应的阈值能量  $E_{\text{th}} = 2.1E_g$ <sup>[68]</sup>, 与理论计算((1)式)的结果一致; 但 InP 量子点在入射光子能量  $h\nu = 2.1E_g$  时的多重激子效率  $I_{\text{QE}} = 1.18 \pm 0.03$ , 相对较低。

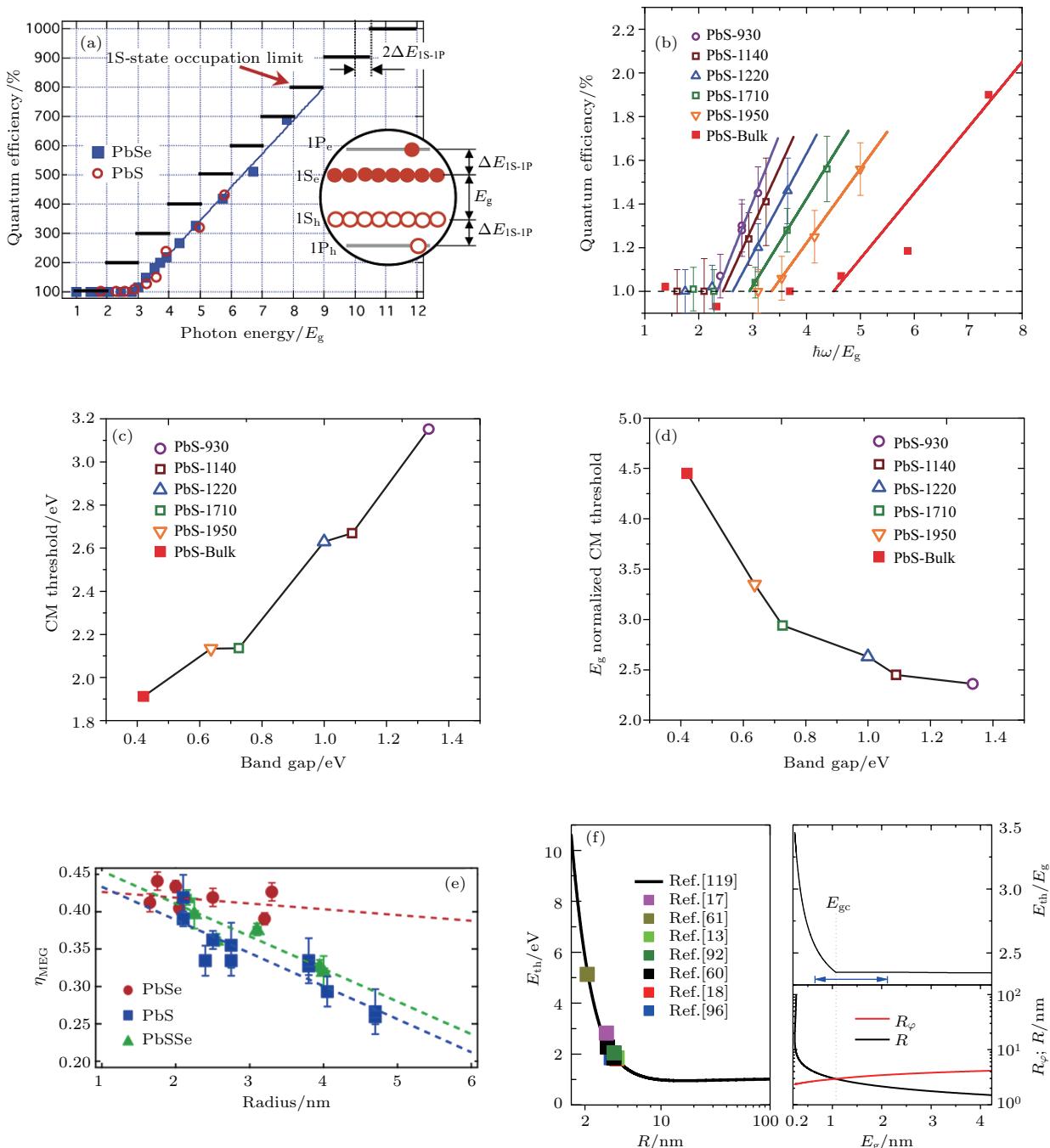


图3 PbSe和PbS纳米半导体中的多重激子效应 (a)由能量守恒得出的理想多重激子效率(黑色短线)、实验测量的PbSe(蓝色方块)及PbS(红色圆圈)的多重激子效率随入射光子能量的变化<sup>[13]</sup>;尺度对PbS半导体(b)量子效率、(c)多重激子效应阈值能量 $E_{th}$ 及(d)归一化阈值能量 $E_{th}/E_g$ 的影响<sup>[58]</sup>;(e) $\eta_{MEG} = E_g/\varepsilon_{eh}$ ( $\varepsilon_{eh}$ 为产生一个电子-空穴对所需的能量)随其尺度的变化<sup>[116]</sup>;(f)PbSe半导体中多重激子效应的阈值能量 $E_{th}$ 对其尺度的依赖关系<sup>[119]</sup>  
 Fig. 3. Multiple exciton generation in PbSe and PbS nano-semiconductors: (a) Ideal quantum efficiency derived from energy conservation (black bars) and experimental quantum efficiency measured for PbSe (blue solid squares) and PbS (red circles) as a function of pump-photon energy normalized by energy gap<sup>[13]</sup>; size dependence of (b) quantum efficiency  $I_{QE}$ , (c) threshold energy of multiple exciton generation  $E_{th}$  and (d) normalized threshold energy  $E_{th}/E_g$  in PbS semiconductors<sup>[58]</sup>; (e)  $\eta_{MEG} = E_g/\varepsilon_{eh}$  ( $\varepsilon_{eh}$  is the electron-hole pair creation energy) plotted versus band gap for PbS, PbSe, and  $\text{PbS}_x\text{Se}_{1-x}$ <sup>[116]</sup>; (f) size-dependent threshold energy  $E_{th}$  in PbSe semiconductor<sup>[119]</sup>.

### 3.1.3 CdX ( $X = \text{Se}, \text{Te}$ ) 体系

尽管CdSe与CdTe的带宽 $E_g$ (300 K时分别为1.74和1.475 eV)较大,但其制备技术成熟,能够可

控地制备得到高质量的纳米结构,这为探索硫族镉化物体系中的MEG及其物理机理提供了一定的优势<sup>[61,62,101,123,125–129]</sup>.

Schaller 等<sup>[61]</sup>于 2005 年发现 CdSe 量子点中 MEG 的阈值能量  $E_{\text{th}}$  约为  $2.5E_g$ , 低阈值能量 ( $E_{\text{th}} < 3E_g$ ) 对多重激子效应在新型光电子器件方面的应用具有重要意义. CdSe 量子点的能带边具有双激子结构<sup>[129]</sup>, 连续能带结构也使高能态为单激子态与多激子态的混合<sup>[51]</sup>, 因而其内多重激子效应该为多种机理共同作用的结果. 并且其 MEG 的产生时间很短 (120—60 fs)<sup>[127]</sup>, 时间随量子点尺寸和入射光子能量而变化. 此外, CdSe 量子点中的多重激子效应与电子-声子弛豫的瓶颈现象无关<sup>[43]</sup>; 多重激子的弛豫过程对温度存在依赖关系<sup>[126]</sup>; 归一化能量  $h\nu/E_g$  相同的光子入射时, 小颗粒中的多重激子产率高于大颗粒中的产率<sup>[123]</sup>. 但 CdSe 量子点中载流子间存在相互作用, 致使吸收峰值与激子数目之间为非线性关系<sup>[91]</sup>, 因而对表面效应与多重激子效应予以区分显得尤为重要. 后来, 发现 CdTe 量子点<sup>[62]</sup> 与 CdTe/CdSe 核/壳结构量子点<sup>[125]</sup> 的阈值能量  $E_{\text{th}}$  分别为  $2.5E_g$  和  $2.65E_g$ , 与 CdSe 量子点中的  $E_{\text{th}}$  相似.

Kobayashi 等<sup>[62]</sup>采用皮秒单光子定时光谱技术研究了四正癸基膦酸包覆的 CdTe 量子点中的 MEG, 发现其  $E_{\text{th}}$  约为  $2.5E_g$ , 且光致表面俘获等作用<sup>[130]</sup>使得 CdTe 量子点中的多重激子效应与其表面状况紧密相关.

由于实验技术的原因, CdSe 和 CdTe 量子点中的多重激子效率至今仍有争议. Nair 等<sup>[101]</sup>认为 CdTe 与 CdSe 量子点中没有明显的多重激子效应, 也有研究表明 CdTe/CdSe 核/壳结构量子点中 MEG 的效率上限为 158%<sup>[125]</sup>.

### 3.1.4 Si 和 Ge 量子点

硅的含量丰富, 而且硅半导体技术是当今广泛使用的集成电路制造技术的基础, 甚至当前硅基太阳电池的产量超过光伏电池总量的 90%. 因此, 纳米硅中多重激子效应具有重要的潜在应用价值, 受到了广泛关注.

Beard 等<sup>[20]</sup>采用超快瞬态吸收光谱技术研究了胶体纳米硅中的多重激子效应. 对于直径 9.5 nm 的硅量子点, 其  $E_{\text{th}} = (2.4 \pm 0.1) E_g$ , 在  $h\nu = 3.4E_g$  时的量子效率  $I_{\text{QE}}$  为  $260\% \pm 20\%$ . Prezhdo 研究组则采用第一性原理研究了 Si 团簇中的多重激子效应<sup>[131,132]</sup>, 他们发现当  $h\nu = 2E_g - 3E_g$  时,  $\text{Si}_7$  和  $\text{Si}_{10}$  团簇的光激发态中出现了多重激子特征, 且随着入射光子能量的增加很快过渡到多重激子主导

的区域, 因而提出直接产生多重激子为 Si 量子点中 MEG 的主要机理.  $\text{Si}_7$ ,  $\text{Ge}_7$  团簇中多重激子效应的阈值能量分别约为 8.23 和 7.58 eV, 随着原子数目的增多有降低的趋势<sup>[133]</sup>. Hyeon-Deuk 等<sup>[134]</sup>采用结合含时密度泛函和非绝热分子动力学的第一性原理研究了 Si 量子点中多重激子产生与复合的动力学过程, 发现由于量子点中的双激子态密度依赖于能量, 多重激子产生与光子能量有很大的关系, 并且在低于阈值能量处还存在声子辅助的多重激子效应; 产生的多重激子在初始阶段为高斯分布, 而在演化后期变为产率理论预测的指数分布; 声子和量子机理的双激子态重叠在多重激子复合过程中发挥了重要作用. Si 量子点之间的相互作用对多重激子产生具有强烈的影响<sup>[135]</sup>. 实验表明 Si 量子点在光辐照时产生热载流子, 其温度(或动能)随入射光强度的增加而增加<sup>[136]</sup>, 其激子的产生行为依赖于量子点的尺度<sup>[137]</sup>. 此外, 埋植于宽带基体中的纳米 Si 和 Ge 中也存在多重激子效应<sup>[138]</sup>, 多重激子效应导致台阶状荧光量子效率的出现<sup>[24]</sup>, Si 量子点之间的相互作用能够降低体系多重激子效应的阈值能量<sup>[139]</sup>, 掺杂使 Si 纳米体系中的阈值能量  $E_{\text{th}}$  蓝移<sup>[132]</sup>.

另一方面, 继 Timmerman 等<sup>[140]</sup>发现 Er 掺杂纳米硅中的量子剪裁效应之后, Trinh 等<sup>[64]</sup>采用严格校准吸收光子数目的超快抽运-探测技术, 发现相邻多个 Si 量子点因吸收一个高能光子而被直接激发的现象, 且其阈值能量  $E_{\text{th}}$  接近  $2E_g$ . 尽管 Takagahara<sup>[141]</sup> 尝试建立了理论模型, 但其中的物理机理还有待进一步澄清.

对于同为第 IV 族的 Ge 而言, 其纳米结构中多重激子效应的阈值能量  $E_{\text{th}}$  却高达  $2.8E_g$ <sup>[138]</sup>, 5—6 nm 的 Ge 量子点在  $h\nu = 2.8E_g$  时的激子效率  $I_{\text{QE}}$  可达 190%<sup>[75]</sup>.

### 3.1.5 准金属量子点体系

准金属材料的优点在于其带宽很小 ( $E_g$  几乎为零). 窄带半导体不仅具有更高的多重激子效率<sup>[142]</sup>, 而且能够实现与太阳光谱的最佳匹配<sup>[143,144]</sup>. 因此, 准金属量子点中的 MEG 效应在 2017 年开始得到重点关注.

2011 年, Allan 等<sup>[142]</sup>从理论上探讨了准金属  $\alpha$ -Sn 量子点中的多重激子效应及其对太阳电池效率的增强作用. 随后, Binks 课题组采用超快吸收光谱技术探测了准金属 HgTe 量子点中的多重

激子效应<sup>[69]</sup>, 发现3.5 nm的HgTe量子点( $E_g$ 约为1.0 eV)在 $h\nu = 3.1E_g$ 光子辐照时的多重激子效率为 $136\% \pm 4\%$ . 该结果不仅与硫族铅化物约120%的多重激子效率<sup>[145]</sup>接近, 而且与太阳光谱匹配更佳.

最近, 在Cd<sub>x</sub>Hg<sub>1-x</sub>Te合金量子点<sup>[70]</sup>, CuInSe<sub>2</sub>纳米结构<sup>[71,72]</sup>, Ag<sub>2</sub>S量子点<sup>[73,74]</sup>甚至Ag量子团簇与Cu-Ag量子团簇等<sup>[146]</sup>准金属中发现了多重激子效应. 虽然量子限制作用使Cd<sub>x</sub>Hg<sub>1-x</sub>Te量子点体系的能级蓝移<sup>[147]</sup>, 但其 $E_g$ 和 $E_{th}$ 仍然比较低<sup>[70]</sup>. Cd<sub>x</sub>Hg<sub>1-x</sub>Te量子点体系的表面俘获很弱,  $h\nu = 3.1E_g$ 时 $I_{QE} = 115\% \pm 1\%$ <sup>[148]</sup>. 该体系中, Cd<sub>0.52</sub>Hg<sub>0.48</sub>Te的性能最优, 其 $I_{QE}$ 在 $h\nu = 3.1E_g$ 时高达 $199\% \pm 19\%$ ,  $E_{th}$ 约为 $2.15E_g$ <sup>[70]</sup>. CuInSe<sub>2</sub>量子点的阈值能量 $E_{th} = (2.4 \pm 0.2) E_g$ <sup>[72]</sup>, 其微分多重激子效率 $\eta = (36\% \pm 6\%) / E_g$ <sup>[72]</sup>. Ag<sub>2</sub>S量子点不仅是一种环境友好的光伏材料<sup>[149]</sup>, 且其 $E_{th} = 2.41E_g$ , 具有优异的多重激子分离效率<sup>[74]</sup>, 高分离效率来源于其中的多激子寿命, 比同尺度纳米PbS和单壁碳纳米管高1—2个数量级<sup>[73]</sup>. Ag<sub>7</sub>及Cu-Ag<sub>7</sub>量子团簇在可见光与近紫外光范围出现了多重激子, 增强了量子团簇的高能吸收<sup>[146]</sup>. 这些研究结果对多重激子效应在光电器件中的应用具有重要的意义.

### 3.2 纳米棒结构

与带宽 $E_g$ 相同的量子点相比, 纳米棒中的多重激子效应具有低阈值能量 $E_{th}$ 和高量子效率的特点<sup>[150]</sup>. 准一维结构的PbSe纳米棒中, 多重激子微分效率 $\eta$ 高达 $(82\% \pm 2\%) / E_g$ , 是PbSe量子点效率( $\eta = 41\% / E_g$ )的2倍, 而 $E_{th} = (2.23 \pm 0.02) E_g$ <sup>[151]</sup>. PbSe纳米棒的长径之比 $\rho$  ( $\rho = L/d$ ,  $L$ 为纳米棒长度,  $d$ 为直径)对多重激子效应有很大的影响<sup>[152]</sup>,  $\rho$ 为6—7时多重激子效率最高, 约为相同禁带宽度PbSe量子点效率的2倍. PbSe纳米棒的准一维非对称结构使其内部的激子束缚增强<sup>[153]</sup>, 库仑相互作用增大<sup>[154]</sup>, 且多重激子态密度增高<sup>[150,152]</sup>, 从而增强了纳米棒结构中的多重激子效应. 最近, 在II型纳米棒异质结中还发现了低阈值能量、高效率的多重激子效应<sup>[155]</sup>. 但或许是由于制备与检测技术的因素, 纳米棒结构中多重激子效应的实验研究结果还比较少.

### 3.3 纳米薄膜结构

纳米薄膜是一种量子点阵列结构<sup>[156]</sup>, 能够比较方便地制备成为光电器件. 与PbSe量子点相比, PbSe薄膜中的多重激子效率几乎没有什么变化, 而且其双激子寿命、吸收截面与载流子输运性能都得到了增强<sup>[78]</sup>. 此外, PbSe薄膜因多重激子效应产生的是高迁移率的自由载流子而非电子-空穴对<sup>[157]</sup>, 这使其极易应用于光电子器件, 甚至不需要任何复杂的施主/受主体系或外加电场. 但PbSe薄膜的表面结构对多重激子效应的影响很大. Beard等<sup>[158]</sup>发现采用1, 2-乙二硫醇(EDT)处理3.7和7.4 nm的PbSe量子点组成的薄膜后不产生多重激子效应; 采用甲胺/乙醇、肼/乙腈处理后的效率 $I_{QE}$ 约为150%; 采用乙醇处理后的效率 $I_{QE}$ 分别为130%和225%; 未经化学处理的效率 $I_{QE}$ 分别为150%和220%. 而PbS纳米薄膜中载流子传输性能不仅依赖于配体, 而且和温度有关<sup>[159]</sup>. 其多重激子效应微分效率高于PbS量子点、PbS纳米棒和体材PbS结构<sup>[160]</sup>, 甚至约1 μm厚的PbS和PbSe单晶薄膜中的多重激子效应也与相应量子点中的情形相似<sup>[45]</sup>. Nozik等<sup>[156]</sup>在2010年总结了PbSe量子点阵列中的多重激子效应. 近年来, 纳米硅薄膜中多重激子产生<sup>[76]</sup>、碳纳米管与石墨烯中多重激子效应<sup>[161]</sup>及最近在Mg<sub>x</sub>Zn<sub>1-x</sub>O/Mg<sub>y</sub>Zn<sub>1-y</sub>O界面发现的多重激子效应等<sup>[162]</sup>结果进一步深化了该研究内容.

## 4 多重激子效应的实验检测与理论解释

### 4.1 多重激子效应的实验检测

多重激子效应的检测主要是确定纳米结构中的量子效率 $I_{QE}$ 与阈值能量 $E_{th}$ . 多重激子寿命在10—100 ps范围内<sup>[163]</sup>, 故该检测需要超快时间响应及很高的分辨本领, 当前绝大多数研究都采用超快瞬态光谱技术<sup>[17,20,47,52]</sup>, 包括超快瞬态吸收(ultrafast transient absorption, UTA)光谱技术<sup>[17,20]</sup>, 太赫兹瞬态吸收(THz-UTA)技术<sup>[45,164,165]</sup>和瞬态光致发光谱(transient photoluminescence, tPL)技术<sup>[47,101,125,166]</sup>. 图4所示为超快瞬态光谱技术的探测原理. 该光路的激光系统为脉宽约为100 fs或者更窄的飞秒脉冲激光器, 其波长可以在较大范围

内进行调节。因其能够持续产生超短时间脉冲，从而直接实现必要的时间分辨率。为了区分多重激子效应与多光子吸收效应，实验中要求在激发脉冲的持续时间内纳米半导体只能吸收一个光子，因而抽

运光的强度必须足够小。小强度的抽运光使样品上的信号非常微弱，这要求实验设计必须非常精密以提高信噪比。Binks课题组已对各种超快瞬态光谱技术及其优缺点进行了详细的总结<sup>[167]</sup>。

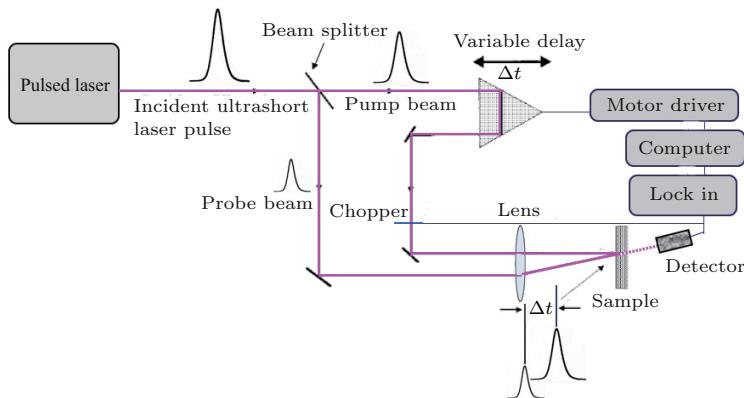


图4 抽运探测实验光路原理图  
Fig. 4. Pump-probe experimental diagram.

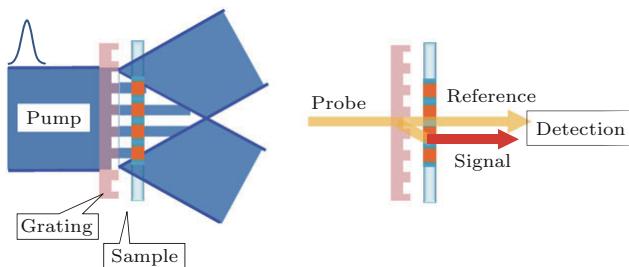


图5 瞬态光栅检测技术原理图  
Fig. 5. Schematic of generation and detection principles using the transient grating technique.

另一方面，瞬态光栅光谱技术因其具有较高的灵敏度与较宽的探测光波长范围，可以测量一些瞬态吸收光谱技术难以测量甚至无法测量的动态性能，因而受到关注。瞬态光栅技术是一种成熟的四波混频激光技术。图5所示为改进的瞬态光栅光谱技术原理图。抽运脉冲经过光栅之后形成衍射光场，它与样品的相互作用使得样品的复折射率具有空间周期性。对于探测光而言，样品就是一个瞬态衍射光栅。通过测量探测光束衍射光对时间的依赖情况，即可确定样品复折射率的动态信息。该技术现已用于探测载流子动态变化、热扩散、光生粒子的扩散、光生载流子的能量到液体的转移、结构或取向松弛、液体中的声速等现象。Shen等<sup>[168]</sup>采用改进的瞬态光栅光谱技术研究了纳米PbS中多重激子产生的动态行为，发现了一些很有意思的现象。改进的瞬态光栅光谱技术为研究纳米半导体中多重激子效应的动态行为提供了另一种技术方案。

## 4.2 实验数据的分析

超快瞬态吸收光谱技术中，信号强度正比于抽运脉冲在半导体量子点中所激发的激子数目。一般情况下瞬态吸收信号如图6所示，其特征是由初始的峰值快速衰减到平缓趋势。峰值处信号强度 $a$ 与平台处信号强度 $b$ 的比值正比于每一个受激纳米半导体中所产生的平均激子数目。因此，在低光强入射（多光子吸收不发生）时，多重激子效应的量子效率 $I_{QE}$ 表示为<sup>[52]</sup>

$$I_{QE} = \frac{a}{b} \times 100\%. \quad (2)$$

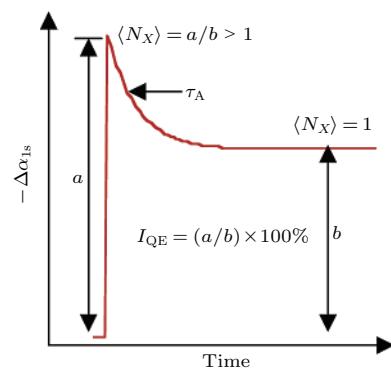


图6 运用超快瞬态吸收曲线计算多重激子效应量子效率  
Fig. 6. Illustration of the method for calculating quantum efficiency from UTA traces.

然而，考虑到抽运光子所产生的平均激子数目 $M$ 是光强的函数，多重激子效率 $I_{QE}$ 应满足<sup>[68]</sup>

$$M(J) = \frac{I_{QE}\sigma J}{1 - \exp(-\sigma J)}, \quad (3)$$

式中  $\sigma$  为量子点对激发波长的吸收截面,  $J$  为激发光的光子流密度,  $\sigma J$  为每个量子点平均吸收的光子数目。由此可见, 只有当  $J \rightarrow 0$  时,  $M$  才等于  $I_{QE}$ , 这要求测量多重激子效应时的入射光强要很小, 否则会出现不可避免的差异。

确定多重激子效应阈值能量  $E_{th}$  时, 则是通过测量同一样品在不同光子能量激发下的多重激子效率  $I_{QE}$ , 从而获得  $I_{QE}$  随  $h\nu$  的变化。再经过拟合得到  $I_{QE}$  偏离 100% 的拐点位置, 该位置所对应的入射光子能量  $h\nu$  即为该纳米半导体多重激子效应的阈值能量  $E_{th}$ <sup>[167]</sup>。

### 4.3 多重激子效应的理论解释

迄今为止, 已提出了三种理论来阐释多重激子效应。Nozik 小组<sup>[90]</sup> 及其合作者<sup>[48]</sup> 考虑到高能激发的载流子处于单激子态与多激子态形成的相干叠加态而非多电子系统哈密顿量的本征态, 提出了多重激子效应的单激子态与多激子态相干叠加理论<sup>[48,90]</sup>, 并报道了相应的理论计算结果。但证实该理论的实验结果至今未见报道。

Klimov 小组<sup>[99]</sup> 及其合作者<sup>[18]</sup> 提出虚拟多激子态激发理论来解释多重激子效应。他们认为价带电子间的库仑相互作用可以产生一个虚拟的双激子态, 吸收一个光子可促使虚拟双激子态向真实双激子态过渡, 从而产生了多重激子效应。这一过程类似于虚拟拉曼跃迁。采用二阶微扰理论的计算结果表明多重激子效率正比于双激子态与单激子态的态密度比值, 也正比于带内跃迁和带间跃迁矩阵元的比值, 计算获得的  $I_{QE}$  与实验结果一致。

尽管人们认为碰撞电离理论无法解释多重激子效应(因为多重激子效应是纳米半导体中俄歇复合的逆过程), 但第一性原理的计算结果<sup>[49,50]</sup> 表明碰撞电离理论可以解释多重激子效应, 因而也有人利用非相干碰撞电离理论来解释多重激子效应。这三种理论在某种程度上都可以合理地阐释纳米半导体中的多重激子效应。但多重激子产生的机理可能取决于纳米半导体的尺寸和光子能量超过带隙的多余部分, 更为全面的理论解释还有待于更为充分且精确的实验结果。

### 4.4 关于多重激子效应的争议

随着对多重激子效应研究的深入和报道结果的增多, 研究结果之间出现了较大差异甚至矛盾。

产生的争议主要集中在多重激子是否产生、多重激子效率  $I_{QE}$  和阈值能量  $E_{th}$  三个问题上。CdSe 量子点<sup>[101]</sup> 与纳米 PbSe<sup>[169,170]</sup> 在能量  $h\nu > E_{th}$  的光子照射下未产生多重激子的实验结果, 与已发现的 CdSe 量子点<sup>[19,61]</sup> 和纳米 PbSe<sup>[17]</sup> 中发生了多重激子效应相矛盾。甚至同一研究组也未能重复 InAs 量子点中效率为 160% 的多重激子产生<sup>[65,95]</sup>, 且进一步分析表明 InAs 量子点样品中没有多重激子产生。实验方面的困难和纳米材料特性参数的不确定性造成了这样的差异, 同时引起了是否产生多重激子效应的争议。而对于同种组分的纳米半导体(如 PbSe 量子点), 不同研究组测得的  $I_{QE}$  差异也很大<sup>[13,17,47,48,51–53,61,78,92,96,158]</sup>。有  $h\nu = 7.8E_g$  时高达 700% 的  $I_{QE}$ , 也有  $h\nu = 4.8E_g$  时  $I_{QE}$  仅为 170% 的结果。体材 PbSe 和 PbS 的载流子倍增效率高于相应量子点中多重激子产生效率<sup>[45]</sup>, 与量子尺寸效应增强多重激子效应的结论也互相矛盾。此外, 虽然实验结果表明阈值能量  $E_{th}$  只取决于半导体材料而非几何尺度(或纳米半导体的带隙  $E_g$ )<sup>[20,48,61,66]</sup>, 但纳米 PbSe 的  $E_{th} = 2.1E_g$  和  $E_{th} = 2.9E_g$  的实验结果<sup>[48,61]</sup> 以及  $E_{th}$  随着  $E_g$  而变化的计算结果<sup>[100]</sup> 都表明  $E_{th}$  与  $E_g$  之间存在某种关系。但是这种关系的具体形式以及决定  $E_{th}$  的因素至今仍不清楚<sup>[13,17,48,100]</sup>。

多重激子效应的三种解释理论无力澄清这些争议。争议的解决只能依赖于进一步精确的实验和精细的分析。Trinh 等<sup>[52]</sup> 进行了精细的飞秒瞬态光谱实验, 结果表明确实在纳米 PbSe 中产生了多重激子效应, 但其效率  $I_{QE}$  需要精细计算。Binks<sup>[167]</sup> 从实验的角度分析了产生这些争议的可能原因。Su 等<sup>[119]</sup> 基于碰撞电离机理建立了一个统计理论模型, 并利用该模型详细研究了 PbSe 量子点中的多重激子产生, 得到了一些对澄清争议有利的结果。Bruhn 等<sup>[171]</sup> 最近采用一种新颖的纯光谱方法研究多重激子效应, 不仅在纳米硅中得到了多重激子产生的明确的光谱特征, 并揭示出其阈值能量与效率均依赖于量子点的尺度。这些精细的研究结果有利于逐渐澄清曾经存在的争议。

## 5 多重激子的分离

设计基于多重激子效应的新型高效量子点太阳电池及新型光电器件时, 首要解决的问题是如

何在多重激子复合之前进行有效的分离。因多重激子的分离效率决定了新型光电器件的性能，故受到广泛关注与重视<sup>[2,21,23,78,93,172,173]</sup>。事实上，Nozik<sup>[15]</sup>早在2002年就认识到有效分离多重激子的重要性，并设计了一种实现多重激子分离的器件结构。然而，实验表明分离效果并不理想<sup>[78,93]</sup>。原因在于多重激子的分离不仅需要合适的几何结构，还需要有效的电子受主或施主能级。目前，有关多重激子分离的研究主要集中在量子点-有机分子、II型核-壳异质半导体结构及恰当的能带匹配结构三方面。

激发吸附了有机分子的半导体量子点时，半导体量子点中的激发电子(或空穴)会向表面吸附的电子受体有机分子(或空穴受体有机分子)转移，而当载流子在量子点与吸附分子界面上为超快界面转移时，就能够有效分离高能光子所激发的多重激子<sup>[21,128,174]</sup>。Lian研究组系统地研究了无机半导体量子点-有机分子中的多重激子分离，包括CdSe量子点-亚甲基蓝(MB<sup>+</sup>)<sup>[21]</sup>，CdSe量子点-Re(CO)<sub>3</sub>Cl(dcbpy)(dcbpy为4,4'-二羧基-2,2'-联吡啶)<sup>[175]</sup>，CdSe量子点-吩噻嗪(PTZ)<sup>[176]</sup>，Cd<sub>3</sub>P<sub>2</sub>量子点-罗丹明B(RhB)<sup>[177]</sup>，PbS量子点-MB<sup>+</sup><sup>[178,179]</sup>，CdS量子点-RhB<sup>[180]</sup>，InP量子点-甲基紫(MV<sup>2+</sup>)与InP/CdS-MV<sup>2+</sup><sup>[181]</sup>和准II型量子点CdSe/CdS-MV<sup>2+</sup><sup>[182]</sup>等复合体系中的激子分离，发现吸附合适的有机分子能够增加多重激子的分离效率。利用瞬态吸收光谱测试，发现CdSe量子点-MB<sup>+</sup>复合体中的电子快速转移到MB<sup>+</sup>分子，激子的平均分离时间约为2 ps<sup>[21]</sup>。而CdSe量子点-PTZ复合体却因空穴转移到PTZ而实现了激子分离<sup>[176]</sup>。CdSe量子点-Re(CO)<sub>3</sub>Cl(dcbpy)复合体中电子转移速率受量子点的尺度影响<sup>[175]</sup>。PbS量子点-MB<sup>+</sup>复合体内的激子分离速率远大于复合速率<sup>[178]</sup>，且电子受体的存在不会影响多重激子效应的产生，激发的所有激子都能实现有效分离，并获得了112%的量子效率<sup>[179]</sup>。甚至在准II型量子点CdSe/CdS-MV<sup>2+</sup>复合体系中进一步实现了单量子点中19个激子的超快分离<sup>[182]</sup>。此外，Matylitsky等<sup>[128]</sup>发现CdSe量子点-MV<sup>2+</sup>复合体中电子由量子点导带到MV<sup>2+</sup>分子的转移特征时间仅为70 fs，且能有效分离4个以上激子。Wang等<sup>[183]</sup>发现CdSe/CdS/ZnS-MV<sup>2+</sup>复合体中的激子分离速度与CdSe-MV<sup>2+</sup>体系相比有所降低，但

其复合速率下降得更快。对于超快界面转移的机理、量子点表面结构对激子分离的影响及超快界面转移的应用等问题，Knowles等<sup>[174]</sup>在最近进行了详细的研究。但能够有效分离各种纳米半导体中多重激子的有机分子还有待于进一步研究。

随着各种光谱技术对II型核-壳异质结构中激子的分离与复合问题的深入研究<sup>[172,182,184-187]</sup>，发现II型核-壳异质结构也可以实现多重激子的有效分离<sup>[172]</sup>。由两种或多种有适当晶格失配的纳米半导体合成的II型核-壳结构在界面处的导带边与价带边具有特殊的排列，其径向势为台阶状结构，导致其电子(或空穴)局限于核内而空穴(或电子)局限于壳层中。而且其电子-空穴波函数的重叠也会减少，导致电子-空穴复合时间变长。这些因素都有利于激子的分离。因此，Ghosh研究组<sup>[172]</sup>认为II型半导体核-壳纳米结构可能是分离多重激子的最佳手段。利用飞秒带宽抽运-探测光谱技术，发现II型CdSe/ZnTe核-壳纳米结构中的空穴在脉宽时限内从CdSe核转移到ZnTe壳层中，而激子的冷却时间随着外壳层厚度的增加而增大<sup>[172]</sup>。利用瞬态光致发光光谱技术，发现II型CdS/ZnSe核-壳结构中存在由ZnSe壳层的价带顶到CdS核导带底的间接跃迁(该能隙小于CdS与ZnSe的带隙)，从而在CdS/ZnSe结构中产生激子e(CdS)/h(ZnSe)；与CdS核激发后空穴再转移到ZnSe壳层形成的激子e(CdS)/h(ZnSe)相比，间接跃迁产生的激子e(CdS)/h(ZnSe)受到的载流子俘获较小<sup>[188]</sup>。虽然II型核-壳异质结构能够分离多重激子这一事实得到了认可，但其分离效果差异较大。Dooley等<sup>[189]</sup>在II型CdSe/CdTe纳米棒结构中实现了500 fs内电子从CdTe核转移到CdSe壳层中，Okano等<sup>[190]</sup>在II型CdS/CdTe纳米棒异质结构中实现的光生电子从CdTe到CdS的转移时间为亚皮秒量级。此外，虽然II型核-壳异质结构在空间上将激子进行了分离，但分离后的空穴和电子仍然被限制，如何进行有效利用还需要进一步研究。

如果氧化物与量子点的能级能够适当匹配，则该复合体系也能够实现多重激子的有效分离<sup>[2,23,191,192]</sup>。在量子点敏化太阳电池中，电子由量子点注入金属氧化物中从而使得光生激子快速分离，但俄歇复合却限制了一个量子点同时输出多个电子。Cao等<sup>[192]</sup>发现绒面修饰的ZnO纳米线阵列增强了CdTe量子点中激子的分离效果。

Parkinson 研究组利用 PbS 量子点能级与 TiO<sub>2</sub> 能带的匹配, 在比双激子寿命还短的 50 fs 时间内将 PbS 量子点内的电子转移到了 TiO<sub>2</sub> 底板, 从而实现了多重激子的有效分离<sup>[2]</sup>. Semonin 等<sup>[23]</sup> 则利用 ZnO 实现了 PbSe 量子点太阳电池中多重激子的有效分离, 获得了  $114\% \pm 1\%$  的外量子效率. Žídek 等<sup>[191]</sup> 在 CdSe-ZnO 体系中发现了大于俄歇复合的电子注入, 实现了多重激子的分离. 实验证明该方法对多重激子的分离是有效的, 其不足之处在于可用的氧化物较少(当前只有 ZnO 和 TiO<sub>2</sub>), 且普适性尚不清楚.

多重激子的有效分离不仅与纳米半导体的成分有密切关系<sup>[73,74]</sup>, 还受其结构形貌<sup>[77]</sup>和掺杂的影响<sup>[193]</sup>. 例如, 与同尺寸的 PbS 量子点及单壁碳纳米管相比, Ag<sub>2</sub>S 量子点中的多重激子寿命高 1—2 个数量级<sup>[73]</sup>, 自然具有较高的多重激子分离效率<sup>[74]</sup>; 最近还发现 CdSe 纳米棒中的多重激子分离效率与 CdSe 量子点相比有了极大的增强<sup>[77]</sup>; 添加稀土磷酸盐离子可以增强无机/有机混合太阳电池中激子的分离, 电子转移速率甚至比用 TiO<sub>2</sub> 作为电子受体时提升 60%<sup>[193]</sup>. 因此, 要透彻地研究纳米结构中多重激子的有效分离十分困难, 很多问题仍在研究之中<sup>[194,195]</sup>. 但理论和实验已经表明通过超快界面电荷转移确实可以实现分离并提取多重激子, 而且量子限制效应导致的纳米半导体能带调控作用可以进一步提升多重激子的分离效率<sup>[196]</sup>.

## 6 MEG 在光电器件中的应用

多重激子效应不仅能够提高太阳电池的效率<sup>[14,15]</sup> 从而突破 Shockley-Queisser 极限<sup>[7]</sup>, 并且能够增强新型光电器件的性能. 理论计算表明多重激子效应能够将单结太阳电池的极限效率提升到 60.3%<sup>[17]</sup>, 极大地超过了 31% 的 Shockley-Queisser 极限. 且太阳电池的极限效率随着带隙  $E_g$  的减小而增大, 甚至趋近 100%<sup>[13]</sup>. 在太阳的 AM1.5 光照下, MEG 将单结太阳电池的能量转换效率提高至 44.4%, 将双结太阳电池的能量转换效率提高至 47.7%<sup>[197]</sup>. 另一方面, 实验发现多重激子效应能够明显增强纳米 PbSe/单晶硅异质结在可见光波段的正、反向电流<sup>[198]</sup>, 能够极大地增强 PbS 量子点光电导探测器的内光电导增益<sup>[88]</sup>, 能够提高单壁

碳纳米管 p-n 结光电二极管中的电子-空穴对数目并出现台阶状的反向光电流<sup>[89]</sup>. 在由 PbSe 量子点制备的光电导器件中发现了高达 210% 的多重激子分离效率<sup>[92]</sup>. 最近在纳米结构石墨烯/TiO<sub>2</sub> 肖特基二极管中发现了因多重激子产生而明显增强的量子效率<sup>[199]</sup>, 且掺杂石墨烯可以显著地改变量子效率. 这些结果奠定了多重激子效应应用于新型光电器件的基础.

然而直到 2010 年才第一次在光伏器件上观测到了多重激子效应<sup>[2]</sup>. Parkinson 研究组使用 PbS 量子点和 TiO<sub>2</sub> 制备了量子点敏化太阳电池, 该敏化太阳电池在  $h\nu = 3.1$  eV、强度为  $4.3$  mW/cm<sup>2</sup> 的连续光照时出现了 170% 的光电流转化效率, 而且稳定地持续了 8 h<sup>[2]</sup>. 该研究不仅第一次证实了多重激子效应应用于光电子器件的可能, 并且还提出了一种快速提取多重激子电量的可行方案. 2011 年, Semonin 等<sup>[23]</sup> 报道了 PbSe 量子点太阳电池的性能. 多重激子效应使 PbSe 量子点太阳电池中出现了  $114\% \pm 1\%$  的外量子效率最大值, 对应的内量子效率高达 130%. 最近还在纳米 CuInSe<sub>2</sub> 太阳电池中发现了 120% 的外量子效率, 并且能够有效地提取所产生的多重激子<sup>[71]</sup>. 此外, 在有机光伏电池中也发现 109% 的外量子效率, 相应的内量子效率高达 160%<sup>[111]</sup>. 这些结果为多重激子效应在光伏器件中的应用提供了参考.

然而, Binks<sup>[167]</sup> 的研究结果却表明量子点中的多重激子效应对太阳电池的性能增强作用非常小. 这和 Su 等<sup>[143]</sup> 计算的纳米 Si 中多重激子效应对太阳电池效率的增强效果较低的结论一致. 原因在于太阳电池的转换效率决定于太阳光谱与器件量子效率的重叠面积. 而纳米 Si 太阳电池因其较大的带隙 ( $E_g > 1.15$  eV) 和较高的阈值能量 ( $E_{th}$  约为  $2.2E_g - 3.1E_g$ ), 多重激子的量子效率与太阳光谱的重叠非常有限(图 7), 因而其内的多重激子效应对太阳电池效率的增强效果有限. 多重激子效应致使与太阳光谱匹配度最佳的禁带宽度  $E_g$  减小, 对光伏器件而言, 窄带半导体可能更具有研究价值. 高压下形成的 Si-III/BC8 结构具有较低的禁带宽度  $E_g$ , 其阈值能量  $E_{th}$  较低而多重激子产率却提高一个数量级<sup>[144]</sup>. 因此, 纳米 Si-III/BC8 结构中的 MEG 效应有望能够有效增强新型太阳电池效率.

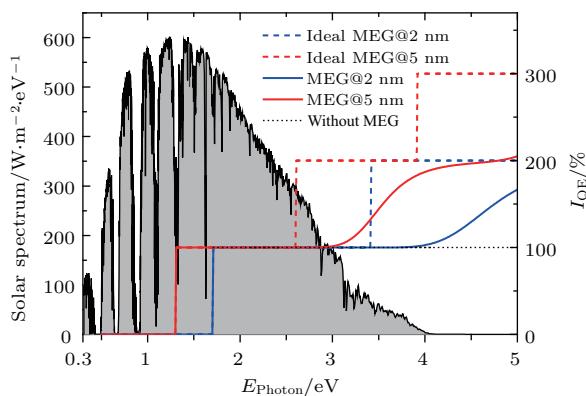


图7 AM1.5光谱与纳米Si中的量子效率(蓝色线为2 nm的Si量子点,红色线为5 nm的Si量子点,虚线为理想多重激子效应,实线为模型计算结果,黑色虚线为没有多重激子效应的情况)

Fig. 7. AM1.5 spectrum and quantum efficiency in Si nanocrystals (blue lines are for Si quantum dots with 2 nm diameter and red lines for 5 nm, dotted lines denote the ideal MEG, solid lines denote the results of theoretical calculation, and black dotted line is for Si quantum dots without MEG).

## 7 MEG前景展望

尽管目前对纳米半导体中多重激子效应的研究还集中在理论探索与提升量子点太阳电池能量转换效率方面,但其潜在的巨大应用价值和非常广泛的应用范围已初步显现<sup>[143]</sup>。纳米技术的发展使我们有可能在纳米尺度内有效地控制载流子间的相互作用及其动态过程,这为抑制声子辐射、俄歇复合以及载流子转移到表面态等能量损耗并优化吸收边奠定了基础,为进一步增强多重激子效应并拓展其应用提供了多种方案<sup>[200–202]</sup>。

当然,在多重激子效应广泛应用于新型光电子器件之前,该领域还有一些问题需要澄清。1) 表面对多重激子效应的影响。半导体材料的纳米化使其比表面积增加,表面的缺陷能级一般也会随之增加,它们对多重激子的产生及分离的影响至今知之甚少。2) 纳米结构的维度及其形貌对多重激子效应的影响。Zhu和Lian<sup>[77]</sup>发现纳米棒对多重激子的分离具有增强作用,而Cate等<sup>[195]</sup>发现量子点中多重激子效应产生的甚至是自由电荷。目前对纳米结构维度与形貌的影响还没有形成统一认识。3) 多重激子的有效分离。尽管已经提出了多种多重激子分离方法,但如何有效地分离多重激子仍然是一个需要深入研究的问题。半导体纳米体系的复杂性使这些问题异常复杂,但每个问题的澄清都是多重激

子效应研究的重要进展,也有利于实现多重激子效应在光电器件中的应用。

## 参考文献

- [1] Baxter J, Bian Z X, Chen G, Danielson D, Dresselhaus M S, Fedorov A G, Fisher T S, Jones C W, Maginn E, Kortshagen U, Manthiram A, Nozik A, Rolison D R, Sands T, Shi L, Sholl D, Wu Y Y 2009 *Energy Environ. Sci.* **2** 559
- [2] Sambur J B, Novet T, Parkinson B A 2010 *Science* **330** 63
- [3] Brown G F, Wu J Q 2009 *Laser Photonics Rev.* **3** 394
- [4] Green M A 2002 *Physica E* **14** 65
- [5] Park S, Cho E, Song D, Conibeer G, Green M A 2009 *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **93** 684
- [6] Nozik A J 2010 *Nano Lett.* **10** 2735
- [7] Shockley W, Queisser H J 1961 *J. Appl. Phys.* **32** 510
- [8] Kim S, Kim W, Cartwright A, Prasad P 2009 *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **93** 657
- [9] Guter W, Schöne J, Philipps S P, Steiner M, Siefer G, Wekkeli A, Welser E, Oliva E, Bett A W, Dimroth F 2009 *Appl. Phys. Lett.* **94** 223504
- [10] King R, Law D, Edmondson K, Fetzer C, Kinsey G, Yoon H, Sherif R, Karam N 2007 *Appl. Phys. Lett.* **90** 183516
- [11] Johnson C M, Conibeer G J 2012 *J. Appl. Phys.* **112** 103108
- [12] Takeda Y, Ito T, Motohiro T, Konig D, Shrestha S, Conibeer G 2009 *J. Appl. Phys.* **105** 074905
- [13] Schaller R D, Sykora M, Pietryga J M, Klimov V I 2006 *Nano Lett.* **6** 424
- [14] Nozik A J 2001 *Annu. Rev. Phys. Chem.* **52** 193
- [15] Nozik A J 2002 *Physica E* **14** 115
- [16] Nozik A J 2005 *Inorg. Chem.* **44** 6893
- [17] Schaller R D, Klimov V I 2004 *Phys. Rev. Lett.* **92** 186601
- [18] Schaller R D, Agranovich V M, Klimov V I 2005 *Nat. Phys.* **1** 189
- [19] Schaller R D, Sykora M, Jeong S, Klimov V I 2006 *J. Phys. Chem. B* **110** 25332
- [20] Beard M C, Knutson K P, Yu P R, Luther J M, Song Q, Metzger W K, Ellingson R J, Nozik A J 2007 *Nano Lett.* **7** 2506
- [21] Huang J, Huang Z, Yang Y, Zhu H, Lian T 2010 *J. Am. Chem. Soc.* **132** 4858
- [22] Semonin O E, Choi S, Luther J M, Beard M C, Nozik A J 2010 *35th IEEE Photovoltaic Specialists Conference* p003374
- [23] Semonin O E, Luther J M, Choi S, Chen H Y, Gao J, Nozik A J, Beard M C 2011 *Science* **334** 1530
- [24] Timmerman D, Valenta J, Dohnalova K, de Boer W D A M, Gregorkiewicz T 2011 *Nat. Nano.* **6** 710
- [25] Karki K J, Ma F, Zheng K, Zidek K, Mousa A, Abdellah M A, Messing M E, Wallenberg L R, Yartsev A, Pullerits T 2013 *Sci. Rep.* **3** 2287

- [26] Padilha L A, Stewart J T, Sandberg R L, Bae W K, Koh W K, Pietryga J M, Klimov V I 2013 *Acc. Chem. Res.* **46** 1261
- [27] Conibeer G 2007 *Mater. Today* **10** 42
- [28] Smith M B, Michl J 2010 *Chem. Rev.* **110** 6891
- [29] Piland G B, Burdett J J, Dillon R J, Bardeen C J 2014 *J. Phys. Chem. Lett.* **5** 2312
- [30] McKay K G, McAfee K B 1953 *Phys. Rev.* **91** 1079
- [31] Nicole C, Bouchene M A, Meier C, Magnier S, Schreiber E, Girard B 1999 *J. Chem. Phys.* **111** 7857
- [32] Wolff P A 1954 *Phys. Rev.* **95** 1415
- [33] Miller S L 1957 *Phys. Rev.* **105** 1246
- [34] Tauc J 1959 *J. Phys. Chem. Solids* **8** 219
- [35] Kolodinski S, Werner J H, Wittchen T, Queisser H J 1993 *Appl. Phys. Lett.* **63** 2405
- [36] Landsberg P T, Nussbaumer H, Willeke G 1993 *J. Appl. Phys.* **74** 1451
- [37] Christensen O 1976 *J. Appl. Phys.* **47** 689
- [38] Wolf M, Brendel R, Werner J H, Queisser H J 1998 *J. Appl. Phys.* **83** 4213
- [39] Smith A M, Nie S 2010 *Acc. Chem. Res.* **43** 190
- [40] Klimov V I 2007 *Annu. Rev. Phys. Chem.* **58** 635
- [41] Brus L 2014 *Acc. Chem. Res.* **47** 2951
- [42] Cooney R R, Sewall S L, Anderson K E H, Dias E A, Kambhampati P 2007 *Phys. Rev. Lett.* **98** 177403
- [43] Kilina S V, Kilin D S, Prezhdo O V 2008 *ACS Nano* **3** 93
- [44] Fikeraddis A D, Andreas W 2016 *J. Phys. Conf. Ser.* **696** 012012
- [45] Pijpers J J H, Ulbricht R, Tielrooij K J, Osherov A, Golan Y, Delerue C, Allan G, Bonn M 2009 *Nat. Phys.* **5** 811
- [46] Califano M, Zunger A, Franceschetti A 2004 *Appl. Phys. Lett.* **84** 2409
- [47] Nair G, Geyer S M, Chang L Y, Bawendi M G 2008 *Phys. Rev. B* **78** 125325
- [48] Ellingson R J, Beard M C, Johnson J C, Yu P R, Micic O I, Nozik A J, Shabaev A, Efros A L 2005 *Nano Lett.* **5** 865
- [49] Allan G, Delerue C 2006 *Phys. Rev. B* **73** 205423
- [50] Franceschetti A, An J M, Zunger A 2006 *Nano Lett.* **6** 2191
- [51] Isborn C M, Kilina S V, Li X S, Prezhdo O V 2008 *J. Phys. Chem. C* **112** 18291
- [52] Trinh M T, Houtepen A J, Schins J M, Hanrath T, Piris J, Knulst W, Goossens A P L M, Siebbeles L D A 2008 *Nano Lett.* **8** 1713
- [53] Ji M, Park S, Connor S T, Mokari T, Cui Y, Gaffney K J 2009 *Nano Lett.* **9** 1217
- [54] Kirchartz T, Rau U 2009 *Thin Solid Films* **517** 2438
- [55] Midgett A G, Hillhouse H W, Hughes B K, Nozik A J, Beard M C 2010 *J. Phys. Chem. C* **114** 17486
- [56] Silvestri L, Agranovich V 2010 *Phys. Rev. B* **81** 205302
- [57] Hardman S J O, Graham D M, Stubbs S K, Spencer B F, Seddon E A, Fung H T, Gardonio S, Sirotti F, Silly M G, Akhtar J, O'Brien P, Binks D J, Flavell W R 2011 *PCCP* **13** 20275
- [58] Nootz G, Padilha L A, Levina L, Sukhovatkin V, Webster S, Brzozowski L, Sargent E H, Hagan D J, van Stryland E W 2011 *Phys. Rev. B* **83** 155302
- [59] Gesuele F, Sfeir M, Koh W K, Murray C B, Heinz T F, Wong C W 2012 *Nano Lett.* **12** 2658
- [60] Murphy J E, Beard M C, Norman A G, Ahrenkiel S P, Johnson J C, Yu P R, Micic O I, Ellingson R J, Nozik A J 2006 *J. Am. Chem. Soc.* **128** 3241
- [61] Schaller R D, Petruska M A, Klimov V I 2005 *Appl. Phys. Lett.* **87** 253102
- [62] Kobayashi Y, Udagawa T, Tamai N 2009 *Chem. Lett.* **38** 830
- [63] Ding W, Jia R, Wu D, Chen C, Li H, Liu X, Ye T 2011 *J. Appl. Phys.* **109** 054312
- [64] Trinh M T, Limpens R, de Boer W D, Schins J M, Siebbeles L D, Gregorkiewicz T 2012 *Nat. Photonics* **6** 316
- [65] Pijpers J J H, Hendry E, Milder M T W, Fanciulli R, Savolainen J, Herek J L, Vanmaekelbergh D, Ruhman S, Mocatta D, Oron D, Aharoni A, Banin U, Bonn M 2007 *J. Phys. Chem. C* **111** 4146
- [66] Schaller R D, Pietryga J M, Klimov V I 2007 *Nano Lett.* **7** 3469
- [67] Califano M 2009 *ACS Nano* **3** 2706
- [68] Stubbs S K, Hardman S J O, Graham D M, Spencer B F, Flavell W R, Glarvey P, Masala O, Pickett N L, Binks D J 2010 *Phys. Rev. B* **81** 081303
- [69] Al-Otaify A, Kershaw S V, Gupta S, Rogach A L, Allan G, Delerue C, Binks D J 2013 *PCCP* **15** 16864
- [70] Kershaw S V, Kalytchuk S, Zhovtiuk O, Shen Q, Oshima T, Yindeesuk W, Toyoda T, Rogach A L 2014 *PCCP* **16** 25710
- [71] Stolle C J, Harvey T B, Pernik D R, Hibbert J I, Du J, Rhee D J, Akhavan V A, Schaller R D, Korgel B A 2013 *J. Phys. Chem. Lett.* **5** 304
- [72] Stolle C J, Schaller R D, Korgel B A 2014 *J. Phys. Chem. Lett.* **5** 3169
- [73] Sun J, Yu W, Usman A, Isimjan T T, Dgobbo S, Alarousu E, Takanabe K, Mohammed O F 2014 *J. Phys. Chem. Lett.* **5** 659
- [74] Zhang X, Liu J, Johansson E M 2015 *Nanoscale* **7** 1454
- [75] Saba S, Chris W, Peter S, Frank C M S, Arjan J H, Laurens D A S, Gregorkiewicz T 2015 *Light Sci. Appl* **4** e251
- [76] Kryjevski A, Kilin D 2014 *Mol. Phys.* **112** 430
- [77] Zhu H, Lian T 2012 *J. Am. Chem. Soc.* **134** 11289
- [78] Luther J M, Beard M C, Song Q, Law M, Ellingson R J, Nozik A J 2007 *Nano Lett.* **7** 1779
- [79] McClain J, Schrier J 2010 *J. Phys. Chem. C* **114** 14332
- [80] Winzer T, Knorr A, Malic E 2010 *Nano Lett.* **10** 4839
- [81] Girdhar A, Leburton J P 2011 *Appl. Phys. Lett.* **99** 043107
- [82] Pirro L, Girdhar A, Leblebici Y, Leburton J P 2012 *J. Appl. Phys.* **112** 093707
- [83] Basko D M 2013 *Phys. Rev. B* **87** 165437
- [84] Brida D, Tomadin A, Manzoni C, Kim Y J, Lombardo A, Milana S, Nair R R, Novoselov K S, Ferrari A C, Cerullo G, Polini M 2013 *Nat. Commun.* **4** 1987

- [85] Tielrooij K J, Song J C W, Jensen S A, Centeno A, Pesquera A, Zurutuza Elorza A, Bonn M, Levitov L S, Koppens F H L 2013 *Nat. Phys.* **9** 248
- [86] Mittendorff M, Orlita M, Potemski M, Berger C, Heer W A D, Schneider H, Helm M, Winnerl S 2014 *New J. Phys.* **16** 123021
- [87] Wendler F, Knorr A, Malic E 2014 *Nat. Commun.* **5** 3703
- [88] Sukhovatkin V, Hinds S, Brzozowski L, Sargent E H 2009 *Science* **324** 1542
- [89] Gabor N M, Zhong Z, Bosnick K, Park J, McEuen P L 2009 *Science* **325** 1367
- [90] Shabaev A, Efros A L, Nozik A J 2006 *Nano Lett.* **6** 2856
- [91] Franceschetti A, Zhang Y 2008 *Phys. Rev. Lett.* **100** 136805
- [92] Kim S J, Kim W J, Sahoo Y, Cartwright A N, Prasad P N 2008 *Appl. Phys. Lett.* **92** 031107
- [93] Nozik A J 2008 *Chem. Phys. Lett.* **457** 3
- [94] Sun Y R, Forrest S R 2008 *Org. Electron.* **9** 994
- [95] Pijpers J J H, Hendry E, Milder M T W, Fanciulli R, Savolainen J, Herek J L, Vanmaekelbergh D, Ruhman S, Mocatta D, Oron D, Aharoni A, Banin U, Bonn M 2008 *J. Phys. Chem. C* **112** 4783
- [96] Kim S J, Kim W J, Cartwright A N, Prasad P N 2008 *Appl. Phys. Lett.* **92** 191107
- [97] Delerue C, Allan G, Pijpers J J H, Bonn M 2010 *Phys. Rev. B* **81** 125306
- [98] Ueda A, Matsuda K, Tayagaki T, Kanemitsu Y 2008 *Appl. Phys. Lett.* **92** 233105
- [99] Rupasov V I, Klimov V I 2007 *Phys. Rev. B* **76** 125321
- [100] Luo J W, Franceschetti A, Zunger A 2008 *Nano Lett.* **8** 3174
- [101] Nair G, Bawendi M G 2007 *Phys. Rev. B* **76** 081304
- [102] Merrifield R E, Avakian P, Groff R P 1969 *Chem. Phys. Lett.* **3** 155
- [103] Yost S R, Lee J, Mark W B, Wu T, McMahon D P, Parkhurst R R, Thompson N J, Congreve D N, Rao A, Johnson K, Sfeir M Y, Bawendi M G, Swager T M, Friend R H, Baldo M A, van Voorhis T 2014 *Nat. Chem.* **6** 492
- [104] Tayebjee M J Y, Soufiani A M, Conibeer G 2014 *J. Phys. Chem. C* **118** 2298
- [105] Zimmerman P M, Musgrave C B, Head-Gordon M 2013 *Acc. Chem. Res.* **46** 1339
- [106] Walker B J, Musser A J, Beljonne D, Friend R H 2013 *Nat. Chem.* **5** 1019
- [107] Thompson N J, Congreve D N, Goldberg D, Menon V M, Baldo M A 2013 *Appl. Phys. Lett.* **103** 263302
- [108] Smith M B, Michl J 2013 *Annu. Rev. Phys. Chem.* **64** 361
- [109] Lee J, Jadhav P, Reusswig P D, Yost S R, Thompson N J, Congreve D N, Hontz E, van Voorhis T, Baldo M A 2013 *Acc. Chem. Res.* **46** 1300
- [110] Lee J, Bruzek M J, Thompson N J, Sfeir M Y, Anthony J E, Baldo M A 2013 *Adv. Mater.* **25** 1445
- [111] Congreve D N, Lee J, Thompson N J, Hontz E, Yost S R, Reusswig P D, Bahlke M E, Reineke S, van Voorhis T, Baldo M A 2013 *Science* **340** 334
- [112] Yin S, Chen L, Xuan P, Chen K Q, Shuai Z 2004 *J. Phys. Chem. B* **108** 9608
- [113] Wilson M W B, Rao A, Ehrler B, Friend R H 2013 *Acc. Chem. Res.* **46** 1330
- [114] Johnson J C, Nozik A J, Michl J 2013 *Acc. Chem. Res.* **46** 1290
- [115] Ehrler B, Musselman K P, Böhm M L, Friend R H, Greenham N C 2012 *Appl. Phys. Lett.* **101** 153507
- [116] Midgett A G, Luther J M, Stewart J T, Smith D K, Padilha L A, Klimov V I, Nozik A J, Beard M C 2013 *Nano Lett.* **13** 3078
- [117] Trinh M T, Polak L, Schins J M, Houtepen A J, Vaxenburg R, Maikov G I, Grinbom G, Midgett A G, Luther J M, Beard M C, Nozik A J, Bonn M, Lifshitz E, Siebbeles L D A 2011 *Nano Lett.* **11** 1623
- [118] Ka I, Le Borgne V, Fujisawa K, Hayashi T, Kim Y A, Endo M, Ma D, El Khakani M A 2016 *Sci. Rep.* **6** 20083
- [119] Su W A, Shen W Z 2012 *Solid State Commun.* **152** 798
- [120] Madelung O 2004 *Semiconductors: Data Handbook* (Berlin: Springer) p526
- [121] Ben-Lulu M, Mocatta D, Bonn M, Banin U, Ruhman S 2008 *Nano Lett.* **8** 1207
- [122] Cadirci M, Stubbs S K, Hardman S J O, Masala O, Alilan G, Delerue C, Pickett N, Binks D J 2012 *PCCP* **14** 15166
- [123] Rabani E, Baer R 2008 *Nano Lett.* **8** 4488
- [124] Rabani E, Baer R 2010 *Chem. Phys. Lett.* **496** 227
- [125] Gachet D, Avidan A, Pinkas I, Oron D 2010 *Nano Lett.* **10** 164
- [126] Nonoguchi Y, Nakashima T, Kawai T 2008 *J. Phys. Chem. C* **112** 19263
- [127] Califano M 2009 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **11** 10180
- [128] Matylitsky V V, Dworak L, Breus V V, Basché T, Wachtveitl J 2009 *J. Am. Chem. Soc.* **131** 2424
- [129] Sewall S L, Franceschetti A, Cooney R R, Zunger A, Kambhampati P 2009 *Phys. Rev. B* **80** 081310
- [130] Califano M 2011 *ACS Nano* **5** 3614
- [131] Fischer S A, Madrid A B, Isborn C M, Prezhdo O V 2009 *J. Phys. Chem. Lett.* **1** 232
- [132] Fischer S A, Prezhdo O V 2011 *J. Phys. Chem. C* **115** 10006
- [133] Gordi M, Ramezani H, Moravvej-Farshi M K 2017 *J. Phys. Chem. C* **121** 6374
- [134] Hyeon-Deuk K, Prezhdo O V 2012 *ACS Nano* **6** 1239
- [135] Marri I, Govoni M, Ossicini S 2016 *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **145** 162
- [136] Zhang P, Feng Y, Wen X, Cao W, Anthony R, Kortshagen U, Conibeer G, Huang S 2016 *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **145** 391
- [137] Bergren M R, Palomaki P K B, Neale N R, Furtak T E, Beard M C 2016 *ACS Nano* **10** 2316
- [138] Sevik C, Bulutay C 2008 *Phys. Rev. B* **77** 125414
- [139] Marri I, Govoni M, Ossicini S 2014 *J. Am. Chem. Soc.* **136** 13257
- [140] Timmerman D, Izeddin I, Stallinga P, Yassievich I N, Gregorkiewicz T 2008 *Nat. Photonics* **2** 105
- [141] Takagahara T 2014 *Optical Nanostructures and Advanced Materials for Photovoltaics* Canberra, Australia, December 2–5, 2014 PTu4B.4

- [142] Allan G, Delerue C 2011 *ACS Nano* **5** 7318
- [143] Su W A, Shen W Z 2012 *Appl. Phys. Lett.* **100** 071111
- [144] Wippermann S, Vörös M, Rocca D, Gali A, Zimanyi G, Galli G 2013 *Phys. Rev. Lett.* **110** 046804
- [145] Stewart J T, Padilha L A, Qazilbash M M, Pietryga J M, Midgett A G, Luther J M, Beard M C, Nozik A J, Klimov V I 2012 *Nano Lett.* **12** 622
- [146] Li W, Chen F 2014 *J. Nanopart. Res.* **16** 2498
- [147] Bejaoui A, Alonso M I, Garriga M, Campoy-Quiles M, Goñi A R, Hetsch F, Kershaw S V, Rogach A L, To C H, Foo Y, Zapien J A 2017 *Appl. Surf. Sci.* **421** 295
- [148] Leontiadou M A, Al-Otaify A, Kershaw S V, Zhovtiuk O, Kalytchuk S, Mott D, Maenosono S, Rogach A L, Binks D J 2016 *Chem. Phys.* **469** 25
- [149] Chava R K, Kang M 2017 *Mater. Lett.* **199** 188
- [150] Sills A, Califano M 2015 *PCCP* **17** 2573
- [151] Cunningham P D, Boercker J E, Foos E E, Lumb M P, Smith A R, Tischler J G, Melinger J S 2011 *Nano Lett.* **11** 3476
- [152] Padilha L A, Stewart J T, Sandberg R L, Bae W K, Koh W K, Pietryga J M, Klimov V I 2013 *Nano Lett.* **13** 1092
- [153] Bartnik A, Efros A, Koh W K, Murray C, Wise F 2010 *Phys. Rev. B* **82** 195313
- [154] Shabaev A, Hellberg C S, Efros A L 2013 *Acc. Chem. Res.* **46** 1242
- [155] Eshet H, Baer R, Neuhauser D, Rabani E 2016 *Nat. Commun.* **7** 13178
- [156] Nozik A, Beard M, Luther J, Law M, Ellingson R, Johnson J 2010 *Chem. Rev.* **110** 6873
- [157] Aerts M, Suchand Sandeep C, Gao Y, Savenije T J, Schins J M, Houtepen A J, Kinge S, Siebbeles L D 2011 *Nano Lett.* **11** 4485
- [158] Beard M C, Midgett A G, Law M, Semonin O E, Ellingson R J, Nozik A J 2009 *Nano Lett.* **9** 836
- [159] Hu L, Mandelis A, Yang Z, Guo X, Lan X, Liu M, Walters G, Melnikov A, Sargent E H 2017 *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **164** 135
- [160] Aerts M, Bielewicz T, Klinke C, Grozema F C, Houtepen A J, Schins J M, Siebbeles L D A 2014 *Nat. Commun.* **5** 3789
- [161] Kanemitsu Y 2013 *Acc. Chem. Res.* **46** 1358
- [162] Xie X, Li B, Zhang Z, Wang S, Shen D 2016 *RSC Advances* **6** 34955
- [163] Tisdale W A, Williams K J, Timp B A, Norris D J, Aydil E S, Zhu X Y 2010 *Science* **328** 1543
- [164] Yamashita G, Matsubara E, Nagai M, Kanemitsu Y, Ashida M 2014 *Appl. Phys. Lett.* **105** 231118
- [165] Strait J H, Wang H, Shivaraman S, Shields V, Spencer M, Rana F 2011 *Nano Lett.* **11** 4902
- [166] McGuire J A, Sykora M, Joo J, Pietryga J M, Klimov V I 2010 *Nano Lett.* **10** 2049
- [167] Binks D J 2011 *PCCP* **13** 12693
- [168] Shen Q, Katayama K, Toyoda T 2014 *Quantum Dot Solar Cells* (New York: Springer) p295
- [169] Law M, Beard M C, Choi S, Luther J M, Hanna M C, Nozik A J 2008 *Nano Lett.* **8** 3904
- [170] Gdor I, Yang C, Yanover D, Sachs H, Lifshitz E, Ruhaman S 2013 *J. Phys. Chem. C* **117** 26342
- [171] Bruhn B, Limpens R, Chung N X, Schall P, Gergorkiewicz T 2016 *Sci. Rep.* **6** 20538
- [172] Kaniyankandy S, Rawalekar S, Verma S, Ghosh H N 2011 *J. Phys. Chem. C* **115** 1428
- [173] Damtie F A, Karki K J, Pullerits T, Wacker A 2016 *J. Chem. Phys.* **145** 064703
- [174] Knowles K E, Peterson M D, McPhail M R, Weiss E A 2013 *J. Phys. Chem. C* **117** 10229
- [175] Huang J, Stockwell D, Huang Z, Mohler D L, Lian T 2008 *J. Am. Chem. Soc.* **130** 5632
- [176] Huang J, Huang Z, Jin S, Lian T 2008 *J. Phys. Chem. C* **112** 19734
- [177] Wu K, Liu Z, Zhu H, Lian T 2013 *J. Phys. Chem. A* **117** 6362
- [178] Yang Y, Rodríguez-Córdoba W, Lian T 2011 *J. Am. Chem. Soc.* **133** 9246
- [179] Yang Y, Rodríguez-Córdoba W, Lian T 2012 *Nano Lett.* **12** 4235
- [180] Boulesbaa A, Issac A, Stockwell D, Huang Z, Huang J, Guo J, Lian T 2007 *J. Am. Chem. Soc.* **129** 15132
- [181] Wu K, Song N, Liu Z, Zhu H, Rodríguez-Córdoba W, Lian T 2013 *J. Phys. Chem. A* **117** 7561
- [182] Zhu H, Song N, Rodríguez-Córdoba W, Lian T 2012 *J. Am. Chem. Soc.* **134** 4250
- [183] Wang Y F, Wang H Y, Li Z S, Zhao J, Wang L, Chen Q D, Wang W Q, Sun H B 2014 *J. Phys. Chem. C* **118** 17240
- [184] Peng P, Milliron D J, Hughes S M, Johnson J C, Alivisatos A P, Saykally R J 2005 *Nano Lett.* **5** 1809
- [185] Chuang C H, Lo S S, Scholes G D, Burda C 2010 *J. Phys. Chem. Lett.* **1** 2530
- [186] de Mello Donegá C 2010 *Phys. Rev. B* **81** 165303
- [187] Zhu H, Song N, Lian T 2011 *J. Am. Chem. Soc.* **133** 8762
- [188] Verma S, Kaniyankandy S, Ghosh H N 2013 *J. Phys. Chem. C* **117** 10901
- [189] Dooley C J, Dimitrov S D, Fiebig T 2008 *J. Phys. Chem. C* **112** 12074
- [190] Okano M, Sakamoto M, Teranishi T, Kanemitsu Y 2014 *J. Phys. Chem. Lett.* **5** 2951
- [191] Žídek K, Zheng K, Abdellah M, Lenngren N, Chábera P, Pullerits T 2012 *Nano Lett.* **12** 6393
- [192] Cao X B, Chen P, Guo Y 2008 *J. Phys. Chem. C* **112** 20560
- [193] Jin X, Sun W, Chen Z, Wei T, Chen C, He X, Yuan Y, Li Y, Li Q 2014 *ACS Appl. Mat. Interfaces* **6** 8771
- [194] Žídek K, Abdellah M, Zheng K, Pullerits T 2014 *Sci. Rep.* **4** 7244
- [195] Ten Cate S, Sandeep C S S, Liu Y, Law M, Kinge S, Houtepen A J, Schins J M, Siebbeles L D A 2015 *Acc. Chem. Res.* **48** 174
- [196] Zhu H, Yang Y, Lian T 2012 *Acc. Chem. Res.* **46** 1270
- [197] Hanna M C, Nozik A J 2006 *J. Appl. Phys.* **100** 074510
- [198] Bhardwaj A, Balakrishnan V, Srivastava P, Sehgal H 2008 *Semicond. Sci. Technol.* **23** 095020
- [199] Lee Y K, Choi H, Lee H, Lee C, Choi J S, Choi C G, Hwang E, Park J Y 2016 *Sci. Rep.* **6** 27549
- [200] Smith C, Binks D 2013 *Nanomaterials* **4** 19
- [201] Semonin O E, Luther J M, Beard M C 2012 *Mater. Today* **15** 508
- [202] Beard M C, Luther J M, Semonin O E, Nozik A J 2013 *Acc. Chem. Res.* **46** 1252

## REVIEW

# Recent advance in multiple exciton generation in semiconductor nanocrystals\*

Liu Chang-Ju<sup>1)</sup> Lu Min<sup>1)</sup> Su Wei-An<sup>1)†</sup> Dong Tai-Yuan<sup>1)</sup> Shen Wen-Zhong<sup>2)‡</sup>

1) (School of Science, Jiangxi University of Science and Technology, Ganzhou 341000, China)

2) (Laboratory of Condensed Matter Spectroscopy and Opto-Electronic Physics, School of Physics and Astronomy, Institute of Solar Energy, Shanghai Jiao Tong University, Shanghai 200240, China)

( Received 29 August 2017; revised manuscript received 19 September 2017 )

## Abstract

The multiple exciton generation (MEG), a process in which two or even more electron–hole pairs are created in nanostructured semiconductors by absorbing a single high-energy photon, is fundamentally important in many fields of physics, e.g., nanotechnology and optoelectronic devices. Many high-performance optoelectronic devices can be achieved with MEG where quite an amount of the energy of an absorbed photon in excess of the band gap is used to generate more additional electron–hole pairs instead of rapidly lost heat. In this review, we present a survey on both the research context and the recent progress in the understanding of MEG. This phenomenon has been experimentally observed in the 0D nanocrystals, such as Pb<sub>X</sub> ( $X = \text{Se, S, and Te}$ ), In<sub>X</sub> ( $X = \text{As and P}$ ), Cd<sub>X</sub> ( $X = \text{Se and Te}$ ), Si, Ge, and semi-metal quantum dots, which produce the differential quantum efficiency as high as  $90\% \pm 10\%$ . Even more remarkably, experiment advances have made it possible to realize MEG in the one-dimensional (1D) semiconductor nanorods and the two-dimensional (2D) nano-thin films. Theoretically, three different approaches, i.e., the virtual exciton generation approach, the coherent multiexciton mode, and the impact ionization mechanism, have been proposed to explain the MEG effect in semiconductor nanostructures. Experimentally, the MEG has been measured by the ultrafast transient spectroscopy, such as the ultrafast transient absorption, the terahertz ultrafast transient absorption, the transient photoluminescence, and the transient grating technique. It is shown that the properties of nanostructured semiconductors, e.g., the composition, structure and surface of the material, have dramatic effects on the occurrence of MEG. As a matter of fact, it is somewhat hard to experimentally confirm the signature of MEG in nanostructured semiconductors due to two aspects: i) the time scale of the MEG process is very short; ii) the excitation fluence should be extremely low to prevent the multi-excitons from being generated by multiphoton absorption. There are still some controversies with respect to the MEG effect due to the challenge in both the experimental measurement and the explanation of signal data. The successful applications of MEG in practical devices, of which each is composed of the material with lower MEG threshold and higher efficiency, require the extraction of multiple charge carriers before their ultrafast annihilation. Such an extraction can be realized by the ultrafast electron transfer from nanostructured semiconductors to molecular and semiconductor electron acceptors. More recently, an experiment with PbSe quantum dot photoconductor has demonstrated that the multiple charge extraction is even as high as 210%. It is proved that MEG is of applicable significance in optoelectronic devices and in ultra-efficient photovoltaic devices. Although there are still some challenges, the dramatic enhancement of the efficiency of novel optoelectronic devices by the application of MEG can be hopefully realized with the rapid improvement of nanotechnology.

**Keywords:** multiple exciton generation, quantum efficiency, threshold energy, semiconductor nanocrystal

**PACS:** 73.22.Lp, 78.67.Hc, 79.20.Ap

**DOI:** 10.7498/aps.67.20171917

---

\* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 11464016, 11647149).

† Corresponding author. E-mail: suweian79@126.com

‡ Corresponding author. E-mail: wzshen@sjtu.edu.cn