New Physics: Sae Mulli,
Vol. 74, No. 10, October 2024, pp. 1016∼1026
http://dx.doi.org/10.3938/NPSM.74.1016

Check for updates

Room Temperature Single-Photon Source of Colloidal Quantum Dots

Eunjeong LEE[1] · Heejin CHOI[1,2] · Seonyeong KIM[3] · Chang-Won LEE[1,4,5]*
[1]Institute of Advanced Optics and Photonics, Hanbat National University, Daejeon 34158, Korea
[2]Department of Physics and Astronomy, Sejong University, Seoul 05006, Korea
[3]Paul Scherrer Institut, Forschungsstrasse 111, 5232 Villigen, Switzerland
[4]Department of Applied Optics, Hanbat National University, Daejeon 34158, Korea
[5]School of Basic Sciences, Hanbat National University, Daejeon 34158, Korea

(Received 1 July 2024 : revised 1 August 2024 : accepted 4 August 2024)

Materials for single photon sources keep attracting attention owing to the recent development of quantum information technologies such as computing, communications, cryptography, sensing, and metrology. However, commercializing such materials is still facing difficulties for solid reproduction and operations at room temperature because most single photon sources acquire sufficient photon generation efficiencies only at cryogenic temperatures. Here, we review colloidal quantum dots synthesized at low cost and showing high fluorescence efficiencies at room temperature. We discuss the physical and optical characteristics of chemically synthesized colloidal quantum dots, and then relevant single photon measurements and single photon devices.

Keywords: Colloidal quantum dots, Single-photon source, Room temperature

콜로이드 양자점 실온 단일 광자 광원

이은정[1] · 최희진[1,2] · 김선영[3] · 이장원[1,4,5]*
[1]한밭대학교 고등광공학연구소, 대전 34158, 대한민국
[2]세종대학교 물리천문학과, 서울 05006, 대한민국
[3]폴 쉐러 연구소, Forschungsstrasse 111, 5232 Villigen, 스위스
[4]한밭대학교 응용광학과, 대전 34158, 대한민국
[5]한밭대학교 기초과학부, 대전 34158, 대한민국

(2024년 7월 1일 받음, 2024년 8월 1일 수정본 받음, 2024년 8월 4일 게재 확정)

콜로이드 양자점을 이용한 단일 광자 광원은 제조상의 저비용과 높은 형광 효율로 인해 양자 정보 기술의 광원으로 주목받는 물질 중 하나이다. 최근에는 실온에서 충분히 안정적인 단일 광자 방출이 가능하도록 개선된 콜로이드 양자점의 물질구조와 외부의 광학적인 구조물을 이용한 연구들이 보고되고 있다. 본 고에서는 개선된 콜로이드 양자점의 물질 및 구조 특성, 그리고 광섬유, 나노 공진기 등과 같은 광학적 구조를 활용하는 단일 콜로이드 양자점의 단일 광자 방출 특성에 관해 논한다.

Keywords: 콜로이드 양자점, 단일 광자 광원, 실온

*Correspondence to: cwlee42@hanbat.ac.kr

This is an Open Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (http://creativecommons.org/licenses/by-nc/4.0) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

I. 서 론

단일 광자 광원은 양자 암호화를 위한 키 분배 등과 같은 양자 통신 정보 기술과 양자 계측에서 정밀도를 향상시키기 위한 핵심적인 광원으로서 주목받고 있다 [1]. 이상적인 단일 광자 광원의 특징으로는 한 번에 하나의 광자를 내보내는 높은 단일 순도와 얽힘 상태에 있어 두 개의 단일 광자가 구분되지 않아야 하는 구별 불가능성 등이 있다 [2]. 하지만 실제로 구현할 수 있는 단일 광자 광원은 장시간 안정적으로 높은 단일 순도를 가지도록 하기 어렵고, 구별 불가능성도 높지 않다는 점 등의 문제가 있어 이상적인 단일 광자 광원을 구현하고자 하는 노력은 계속 이어지고 있다 [3].

단일 광자 생성 방법으로는 전통적으로 자발 매개 하향 변환(Spontaneous Parametric Down-Conversion)과 자발적인 4파장 혼합(Spontaneous Four-Wave Mixing)이 널리 사용되고 있다. 이는 비선형 현상을 기반으로 하기 때문에 단일 광자의 생성에 대한 효율이나 발생 시간을 제어하기 힘들다 [3–6]. 따라서 양자 정보 기술에 이용되기 위해서는 장치를 트리거 할 때마다 정확히 하나의 광자를 받을 수 있는 주문형(on-demand) 단일 광자 방출체 기반 광원에 관한 연구가 필요하다. 단일 광자 방출체 기반 광원으로는 원자, 이온, 결함 상태, 이차원 물질, 양자점 등이 있다 [7–13]. 그 중에서도 용액 기반으로 합성된 콜로이드 양자점은 다른 물질들에 비해 저비용으로 제작할 수 있고, 실온에서도 안정적인 광자 방출을 한다는 장점이 있어 해당 물질을 이용한 연구가 다수 보고되고 있다 [14,15]. 본 논문에서는 최근 개선된 콜로이드 양자점의 특성과 실온에서 사용이 가능한 단일 광자 광원으로서 콜로이드 양자점의 활용 연구에 관해 조망하고자 한다.

II. 콜로이드 양자점의 특징

양자점은 입자의 반지름이 보어 반지름보다 작아지면서 에너지 분리가 크게 증가하는 양자 구속 효과를 보이는 반도체 나노 입자이다. 양자점은 단일 원자처럼 불연속적인 에너지 준위를 형성하기 때문에 인공 원자라고 불리기도 한다 [14]. 양자점은 외부에서 에너지를 흡수하여 발생하는 전자-양공 쌍인 엑시톤이 재결합하며 전자기 복사 형태의 단일 광자를 만들 수 있다. 이 에너지는 Fig. 1(a)–(d)에 보이는 것처럼 양자점의 화학 성분뿐만 아니라 크기에서도 큰 영향을 받는다 [16–18]. ZnS, CdS, ZnSe, CdTe, PbSe, 페로브스카이트(Perovskite) 등의 다양한 물질들로 이루어진 콜로이드 양자점들은 Fig. 1(e)에서와 같이 크기가 변화함에 따라 자외선에서 근적외선의 범위까지 포괄적으로 빛을 발생시킬 수 있다 [14,19,20].

콜로이드 양자점은 색상의 순도가 높은 성질이 있고 화학적으로 합성이 가능하므로 최근에는 대량으로 합성된 빨강, 초록, 파랑색의 빛을 방출하는 양자점들을 디스플레이의 RGB에 해당하는 각 픽셀에 코팅하여 기존 색상 필터들 대신 사용하기도 한다. 또한, 각 양자점 층에 전하수송층과 전극을 직접 연결하여 전기적으로 발광하는 방식의 발광소자들의 연구도 활발히 진행되고 있다. 그리고 콜로이드 양자점의 넓은 흡수 파장 대역과 좁고 대칭적인 방출 및 광표백 저항성 등의 장점을 살려 세포내 형광물질로도 많이 이용되고 있다 [21].

그러나 콜로이드 양자점은 표면 대 부피 비율이 높아 지속적인 들뜸 현상으로 인하여 Fig. 2(a)에 보이는 것과 같은 광 발광 깜빡임(blinking) 현상이 발생한다 [19,22]. 깜빡임이란 무작위로 광발광이 밝은(bright) 상태와 어두운(dark) 상태를 반복하는 것을 말한다. 깜빡임 현상에 대한 메커니즘은 현재까지 형광 강도 측정을 통해 볼 수 있는 양자점의 수명 분포도와 광 발광 방출 강도에 대한 연구를 통해 크게 A형과 B형의 두가지 종류로 나눌 수 있음이 알려져 있다 [23–26]. 깜빡임 A형은 양자점의 충전 및 방전의 전하 방출 과정에 기인한 과정으로, 깜빡임의 원인으로 잘 알려진 오제 효과(Auger effect)이다. 오제 효과는 들뜬 전자의 방출 에너지가 광자로 방출되는 대신 내부 껍질에 있는 다른 전자가 더 높은 에너지 상태로 들뜨게 만드는 현상이다 [27]. 깜빡임 B형은 광 발광 방출 강도의 큰 변화가 방출 역학의 큰 변화를 동반하지 않는 과정으로 다중 엑시톤을 생성하기 전 발생하는 열운반자(hot-carrier)의 생성으로 인하여 발생한다. 열운반자는 전도 띠 끝머리보다 더 높은 위치에 있는 전자나, 원자가띠 끝머리보다 더 낮은 위치에 있는 양공이 될 수 있는데, 열운반자는 띠틈(band gap)만큼의 에너지를 가진 운반자보다 더 높은 에너지를 갖고 있으므로 다른 에너지 준위로 전이할 확률이 발생한다. 대표적으로 깜빡임 B형을 유발하는 새로운 에너지 준위는 표면 트랩에 의하여 발생하는 경우가 많다 [25,28]. 양자점 표면에 결함이 생기면 트랩이라고 불리는 새로운 에너지 준위가 형성되고, 운반자가 이 에너지 준위로 이동해 머무를 수 있다. 트랩 에너지 준위가 적절한 위치이고 운반자가 충분히 오랜 시간 그 에너지 준위에 머무른 경우, 재결합이 일어날 수 있는데 이때 비복사붕괴 과정이 일어난다 [29]. 이와 같은 비복사붕괴 과정은 깜빡임과 양자 수율 저하의 원인이 된다. 깜빡임의 종류와 원인에 따른 전자 이동 양상은 Fig. 2(b)에 나타난 것과 같다.

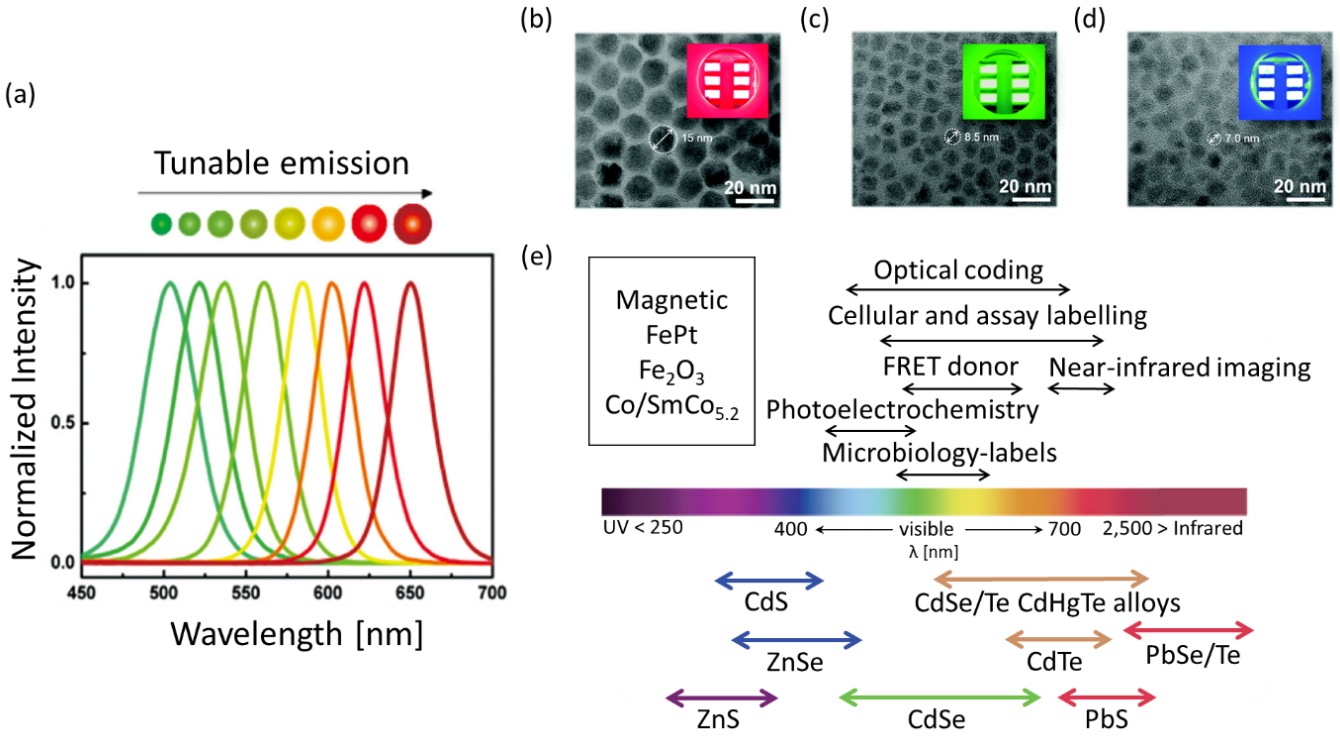

Fig. 1. (Color online) (a) Emission spectrum of CdSe/ZnS quantum dots depending on size [Reprinted with permission from Ref. 17. Copyright 2021 American Chemical Society]. (b)–(d) TEM images of CdSe/ZnS quantum dots in (b) R, (c) G, and (d) B colors depending on size. The inserted images are an electrically driven quantum dots light-emitting diode devices emitting R, G, and B color images with an emission size of 3.0 × 1.5 mm^2 [Reprinted with permission from Ref. 18. Copyright 2022 Royal Society of Chemistry]. (e) This figure shows that colloidal quantum dots can be used comprehensively from ultraviolet to near-infrared regions. The bottom demonstrates wavelength depending on material types, and the top demonstrates applied field about wavelength range [Reprinted with permission from Ref. 19. Copyright 2005 Springer Nature].

깜빡임을 방지하기 위해 콜로이드 양자점의 코어 물질 위에 코어와는 다른 구성 물질로 된 껍질을 덧씌우는 코어/쉘(core/shell) 구조가 주로 사용된다. 코어를 감싼 껍질은 코어가 산화되는 것을 방지하여 화학적으로 안정시키고, 비방사성 붕괴를 방지하는 역할을 한다 [30]. 껍질을 두껍게 감싼 콜로이드 양자점은 어느 정도 깜박임을 줄이는데 효과가 있음이 판명되었지만, 껍질이 두꺼울수록 다중 엑시톤이 발생할 확률이 높아진다는 보고들이 발표되었다 [30–32]. 최근에는 표면 부동화를 위해 껍질에 싸이올기(thiol group) 등 특정 리간드를 사용하거나 기존에 널리 알려진 것과 다른 방법으로 콜로이드 양자점을 합성하는 등 깜빡임을 억제하려는 연구의 범위가 확대되고 있다 [33–35].

III. HBT를 이용한 양자점의 단일 광자 광원 요소 측정

광원의 양자적 특성을 파악하기 위한 척도로 사용되는 단일 광자 순도는 Hanbury Brown-Twiss(HBT) 간섭계가 주로 이용된다. 해당 장치는 Fig. 3(a)와 같이 50:50 빔 분할기(beam splitter)로 광원의 경로를 두 개로 만든 뒤, 각 위치에 광자 수를 세는 검출기(photon-counting detector)를 놓는 형태로 장치가 구성된다. 이 두 개의 검출기는 동시 계수(coincidence)를 측정하여 2차 상관관계 함수(2nd-order correlation function, $g^{(2)}(\tau)$)를 구하는 데 사용된다. $g^{(2)}(\tau)$는 다음과 같이 나타날 수 있다 [1].

$$g^{(2)}(\tau) = \frac{\langle n(t)n(t+\tau)\rangle}{\langle n(t)\rangle^2}$$

여기서 $n(t)$은 시간 t일 때 어느 하나의 검출기에서 측정된 광자의 수를 의미하고, $n(t+\tau)$은 시간 $t+\tau$일 때 다른 검출기에서 측정된 광자의 수를 의미한다. 광자의 수를 결정하기 위해서는 시간 binning이 필요하게 되는데 검출기의 bandwidth에 의하여 최소 binning시간은 결정된다. 그리고 측정시binning시간을 동일하게 맞추기 위하여 일반적으로 동일한 검출기를 사용한다. 레이저와 같이 시간에 관계없이 검출되는 광자 수가 일정한 광원의 $g^{(2)}(0)$ 값은 1이 나오고, 완벽한 단일 광자 광원의 경우에는 $g^{(2)}(0)$ 값이

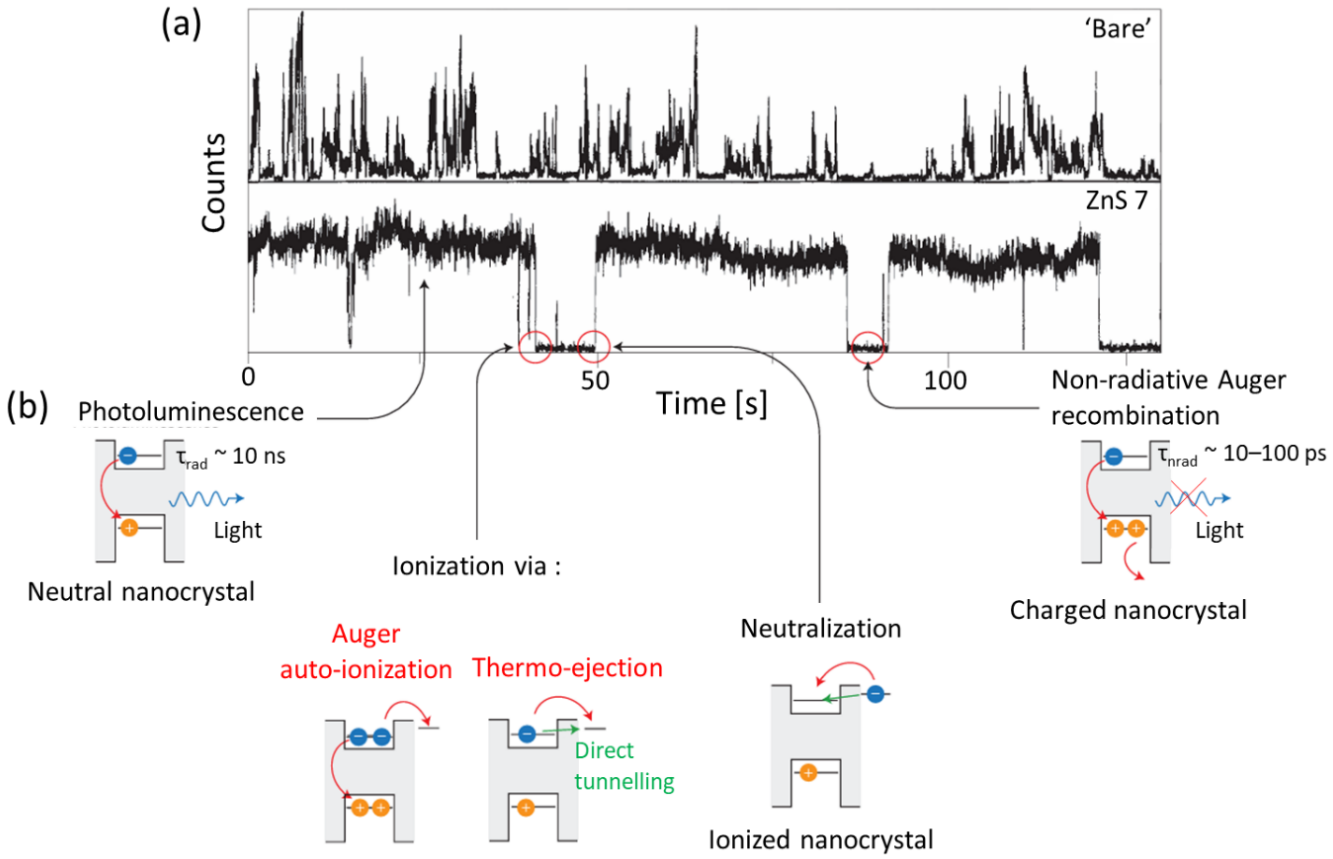

Fig. 2. (Color online) (a) Blinking that can be seen in measured data. This fluorescence histogram indicates the number of photons over time when the continuous wave laser is exciting quantum dots under the 0.7 kW/cm^2 intensity. The top shows bare CdSe data, and the bottom shows data about CdSe coated with ZnS shells of seven mono layers thick. (b) Blinking schematics of the process in which radiative and non-radiative decay. A lifetime of radiative decay emitting light is 10 ns. Non-radiative decay occurs when the binding energy is not used to emit light but is absorbed by the carriers and the energy level of the other carriers changes. The change in the number of photons when this process occurs is shown in (a) [Reprinted with permission from Ref. 23. Copyright 2016 Springer Nature].

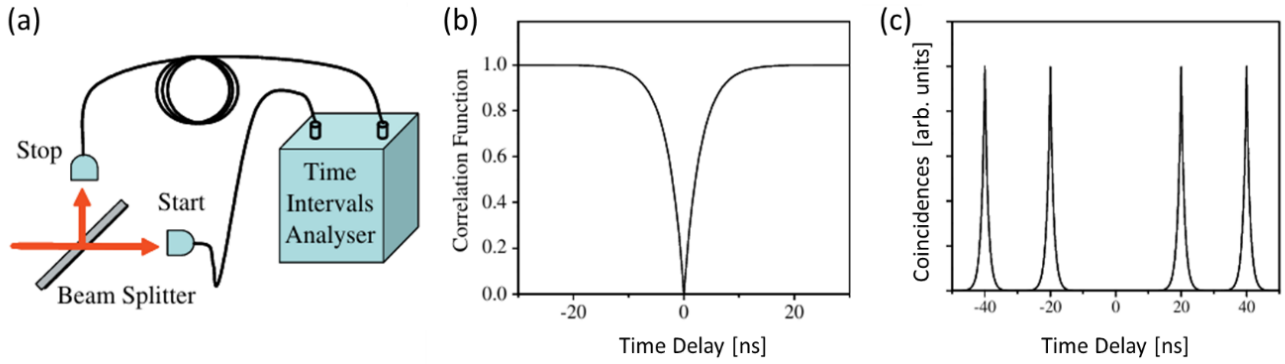

Fig. 3. (Color online) Hanbury Brown-Twiss(HBT) interferometer setup and measurement data. (a) A schematic of a simplified HBT interferometer. (b), (c) are ideal measurement data using the HBT interferometer. Each graph uses a continuous wave laser (b) and a pulsed laser (c) as the excitation light source [Reprinted with permission from Ref. 1. Copyright 2005 IOPscience].

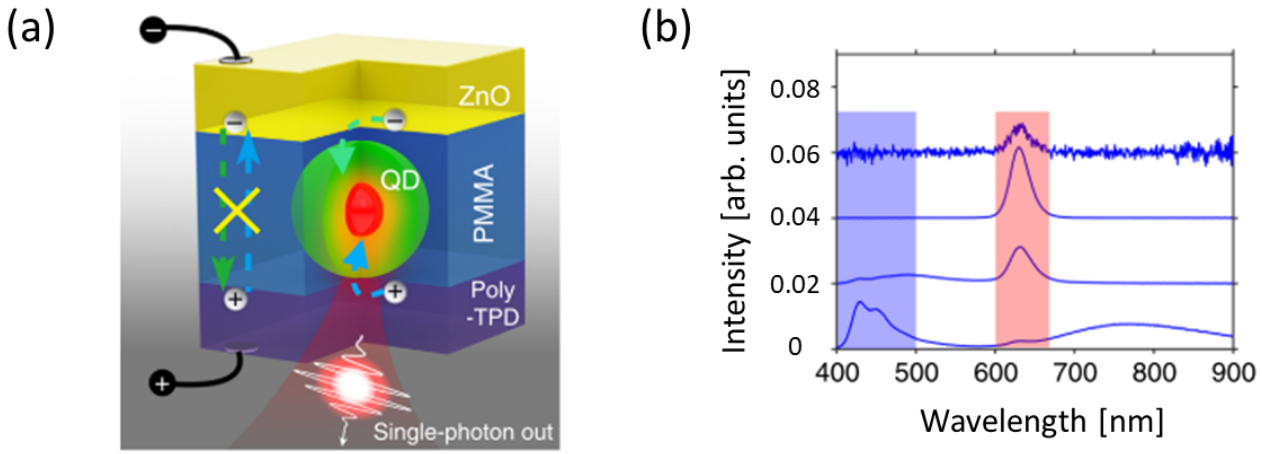

Fig. 4. (Color online) (a) The setup structure for utilizing the electroluminescence of colloidal quantum dots (b) Electroluminescence spectrum according to PMMA layer thickness. All samples received equal exposure to a voltage of 2.8 V. The thickness of the PMMA layer is 17 nm, 12 nm, 10.4 nm, and 0 nm from top to bottom. The left part(blue box) represents the background noise, and the middle part(red box) is the wavelength range in which the original field emission appears. It demonstrates that the background noise is low, and the intensity of the field emission is dominant when the PMMA layer is at 12 nm [Reprinted with permission from Ref. 38. Copyright 2017 Springer Nature].

0이 나온다. 다시 말해서, 이는 단일 광자 광원에서 두 개의 광 검출기가 동시에 두 개의 광자를 측정할 수 없다는 것을 의미한다. $g^{(2)}(0)$이 0에 가까울수록 이상적인 단일 광자 광원의 순도를 갖으며 들뜸 광원의 종류에 따라 Fig. 3(b), 3(c)에 보이는 것과 같이 $g^{(2)}(0)$의 그래프 형태가 다르게 나온다.

IV. 콜로이드 양자점을 이용한 단일 광자 광원

1. 전계 발광을 이용한 단일 광자 광원

대부분의 단일 광자 광원은 들뜸 광원을 이용하여 광발광을 측정하지만, 실온에서의 안정적인 방출과 장치의 소형화, 효율성의 측면에서 전기로 구동하는 단일 광자 광원이 활발히 연구되고 있다 [36,37]. Figure 4(a)는 X. Lin *et al.* [38]이 만든 정공 수송층과 전자 수송층 사이에 양자점이 존재하는 폴리메틸메타크릴레이트(Poly(methyl methacrylate), PMMA)층을 넣어 만든 단일 광자 장치의 구조를 보여준다. 여기서 PMMA층은 중요한 역할로 전자 수송층 및 정공 수송층이 직접 접촉하게 되어 각 수송층에 다른 운반자의 주입되는 것을 막아 배경 및 단일 양자점의 전계발광 $g^{(2)}(0)$의 저하를 방지한다. PMMA층의 두께에 따라 양자점과 배경의 전계발광을 모두 조절할 수 있는데 양자점이 전자 수송층인 ZnO층과는 접촉하지 않도록 두꺼워야 하지만 너무 두꺼울 경우 양자점의 전계발광도 억제되므로 적당한 두께 조절이 필수적이다. Figure 4(b)는 PMMA층의 두께에 따른 전계발광 강도를 보여주는데 배경 방출 없는 전계 발광을 위해서는 PMMA 층의 두께가 11 nm에서 15 nm까지가 적당하다는 결과가 도출되었다. 두 전극 사이에 2.6 V를 가했을 때 측정된 $g^{(2)}(0) = 0.045 \pm 0.005$로, 다른 물질들을 전기 구동했을 때 얻은 값보다 낮다.

2. 광발광을 이용한 단일 광자 광원

광학적인 엑시톤 들뜸을 이용한 단일 광자 광원은 전계발광을 위한 구조보다 덜 복잡하다. 다만, 단일 광자 광원의 발광 효율을 높이기 위해서는 광자가 생성된 후 탈출하는 아웃 커플링(out-coupling) 효과를 높여야 하고 낮은 개구수의 현미경에서도 사용이 가능하도록 다른 나노 구조들과 결합하여 사용하는 경우가 다수 보고되고 있다 [39,40].

1) 광섬유

단일 광자를 효율적으로 다루기 위해서는 자유 공간에서 제어하는 것보다 방향이 고정된 단일 모드 광섬유를 응용하여 수집하는 것이 좋다. 이런 연구 중 하나로 중간 부분이 가늘어지는 형태의 광섬유(tapered optical fiber)가 있다 [41,42]. M. Fujiwara *et al.* [43]은 톨루엔 용액에 9.6 nm 크기의 콜로이드 양자점을 용해하여 지름 300 nm의 중간 부분이 가는 광섬유 표면에 증착하였고 이 광섬유의 위치를 조절하기 위해 압전 변환기를 운용하여 Fig. 5(a)와 같은

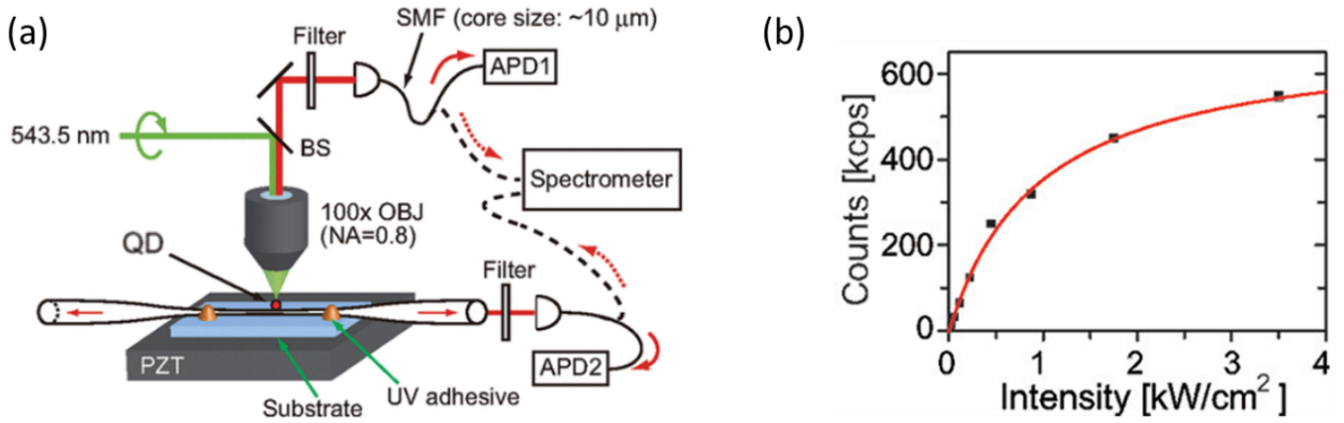

Fig. 5. (Color online) (a) The single-photon source setup using tapered optical fiber (b) The measurement graph of photon counts of colloidal quantum dots depending on the intensity of excitation laser [Reprinted with permission from Ref. 43. Copyright 2011 American Chemical Society].

실험 장치를 구성하였다. 해당 광섬유를 사용했을 때 단일 양자점만 측정했을 때보다 약 1.38배의 광자 수가 더 감지되었다. Figure 5(b)는 들뜸 광원으로 사용한 레이저의 세기가 높아질수록 형광이 포화 정도가 증가되는 것을 보여주며 광자의 붕괴 평균 수명은 29.6 ± 2.1 ns, 평균 포화 광자 수는 592 ± 90 kcps로 측정되었다.

2) 미세 공진기

A. Qualtieri *et al.* [44]은 브래그 반사경을 이용한 미세 공진기를 제작하여 콜로이드 양자점으로부터 발생하는 단일 광자의 붕괴 수명을 감소시켰다. 해당 연구의 연구진들은 8쌍의 SiO_2/TiO_2 를 성장시킨 뒤, 약간의 SiO_2를 증착 시켜 수소 실세스퀴옥산(Hydrogen Silsesquioxane, HSQ)에 분산된 콜로이드 양자점을 가속 전압 20 kV, 전류 14 pA의 전자빔에 드러내 지름이 30 nm에서 500 nm인 기둥 배열을 놓았다. 이후, SiO_2를 추가로 증착 시키고 8쌍의 TiO_2/SiO_2를 코팅 시켰다. 해당 미세 공진기의 전체 구조는 Fig. 6에 보이는 것과 같이 기판을 제외하면 HSQ와 콜로이드 양자점 기둥이 존재하는 SiO_2층을 중심으로 하여 위아래 대칭으로 SiO_2/TiO_2 가 있는 형태로 나타났다. 해당 미세 공진기를 거친 단일 광자의 수명은 단일 양자점으로부터의 광자를 측정했을 때보다 약 14 ns 감소하였으며, 이때 광 발광 선폭도 30 nm에서 0.73 nm까지 좁혀 단일 양자점만 사용하는 것보다 미세 공진기를 응용하는 것이 더 나은 결과임을 입증하였다.

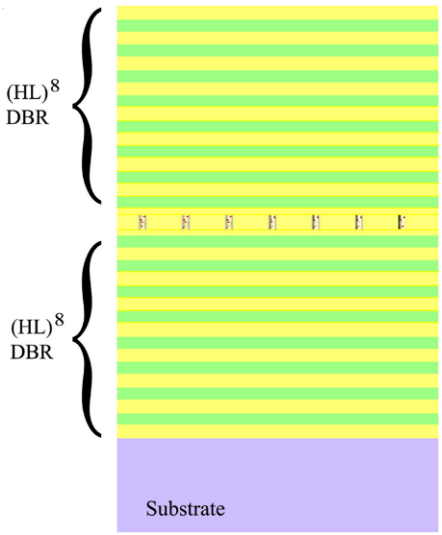

Fig. 6. (Color online) Planar cavity structure with a columnar array of colloidal quantum dots dispersed in HSQ between two paired Bragg reflectors in SiO_2/TiO_2 [Reproduced with permission from Ref. 44. Copyright 2010 Elsevier].

3) 나노 공진기

콜로이드 양자점을 단일 광자 광원으로 이용한 나노 공진기에 관한 연구로는 50 nm 금 필름과 은으로 만들어진 나노 큐브 사이에 CdSe/ZnS 콜로이드 양자점을 놓은 나노 공진기 구조가 있다. T. B. Hoang *et al.* [45]가 설계한 구조는 Fig. 7(a)에 보이는 것과 같이 콜로이드 양자점의 위, 아래로 3 nm 고분자 코팅층이 있어 고도로 제한된 플라즈몬 공진 모드를 형성할 수 있다. Figure 7(b), 7(c)는 나노 공진기를 사용했을 때 얻은 2차 상관계수 그래프와 광자 붕괴 그래프를 나타낸다. 들뜸 광원으로 488 nm 연속파

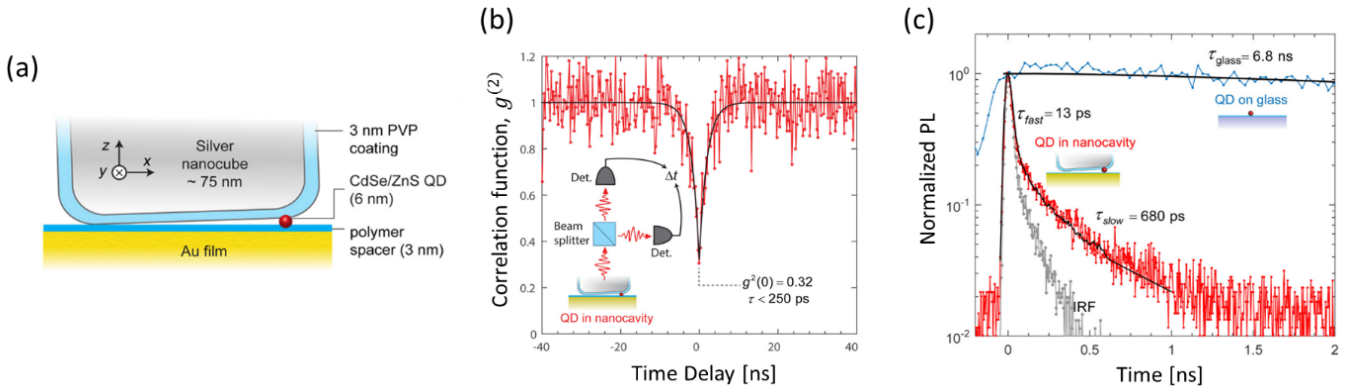

Fig. 7. (Color online) (a) The illustration of nanolayer structure coupled to a colloidal quantum dot (b) The graph of second-order correlation coefficients with time delay. The decay lifetime of the photon is expected to be low, around 250 ps, due to the limitations of the measuring device. (c) The graph of photon decay as a function of time. We note that the decay experiment has different conditions from that for the second-order correlation coefficient. Cavity enhancement shows a faster decay lifetime of 680 ps, except for photons attributed to orientation polarization emission dipoles, which differs significantly from the decay lifetime of a single colloidal quantum dot only, 6.8 ns [Reproduced with permission from Ref. 45. Copyright 2015 American Chemical Society].

레이저를 사용했을 때 Fig. 7(b)에 보이는 것처럼 나노 공진기의 $g^{(2)}(0) = 0.32$가 나왔으며 이때 사용된 시간 저장소의 한계로 인해 광자의 수명(τ)은 250 ps 이하라고 보고하였다. 더 정확한 데이터를 얻기 위해 들뜸 광원으로 535 nm 펄스 레이저를 사용해 시간 분해 방출 역학을 측정한 결과, Fig. 7(c)의 그래프를 얻을 수 있었다. 광자 붕괴 시간은 $\tau_{\text{fast}} = 13$ ps와 $\tau_{\text{slow}} = 680$ ps로 총 두 경우가 측정되었다. τ_{slow}의 경우 양자점의 무작위인 배향 편극 방출 쌍극자에 기인하며 97%의 광자는 τ_{fast}의 경향성이 나타나는 것으로 확인되었다. 이는 유리 위에 양자점이 올라갔을 때의 붕괴되는 광자 수명인 $\tau_{\text{glass}} = 6.8$ ns와 확연한 차이를 보인다. 또한, 유리 위에 양자점을 놓고 측정했을 때보다 나노 공진기를 사용할 때, 나노 공진기에 의해 양자점의 단일 광자 방출의 각도가 수정되면서 대물렌즈의 광포획 효율의 증가로 인해 광발광이 1900배 향상됨을 확인할 수 있다. 다만, 해당 연구는 단일 광자 광원으로 사용될 수 있는 양자점의 위치에 따라 나노 큐브의 위치도 바뀌게 된다. 즉, 양자점의 위치에 따라 나노 큐브의 위치도 좌우되므로 원하는 특정 위치에 나노 큐브를 놓을 수 없다는 단점이 존재한다.

4) 나노 안테나

나노 안테나는 원하는 방향으로 빛을 보낼 수 있어 활용 가능성이 높은 단일 광자 장치이다. 금속과 유전체가 반복되어 나타나는 과녁(Bullseye) 모양의 브래그 격자는 나노 안테나로서 연구되는 구조물 중 하나로, 최근 몇 그룹으로부터 단일 광자 광원과 결합한 연구가 보고되었다 [46,47]. 대부분의 단일 광자 방출 수집 경로는 들뜸 광원의 경로와 겹치는 전면 들뜸 구성으로 수행되는데 이런 구성은 적절한 경로를 찾기 위해 광학 구조의 위치가 결정되므로 구성이 복잡해진다. 하지만 최근 이런 단점을 극복하는 방식 중 하나로 뒷면에서 양자점을 들뜨게 하고 앞면에서 광자를 수집하는 후면 들뜸/전면 수집(back-excitation/front-collection) 구성의 나노 안테나에 관한 연구가 진행되었다 [48]. 해당 연구에서는 Fig. 8(a)와 같이 금으로 원형 모양의 브래그 격자를 만든 뒤, 두께 h만큼 투명한 Al_2O_3을 덮어 나노 안테나를 만들었다. 나노 안테나 구조 중심에 있는 홈의 크기는 장치 뒷면에서 레이저 빛이 투과할 수 있을 만큼 크고 양자점에서 방출되는 빛의 투과를 줄여 광자 수집 효율을 유지할 수 있도록 적당히 작아야 하는데 실험에서는 중앙에 홈의 지름을 400 nm인 구멍을 뚫었다. 이후, Fig. 8(b)에 보이는 것처럼 양자점을 고정하기 위해 AFM 끝부분을 양자점 현탁액에 약 30초 정도 담근 뒤 중점과 AFM의 끝부분을 0.20 초에서0.25 초 동안 접촉했다. Figure 8(c)는 이런 방법을 통해 나노 중심 구멍의 홈에 양자점을 고정시키고 난 뒤의 전체 실험 장치 구성을 보여준다. 이렇게 만들어진 단일 광자 장치의 $g^{(2)}(0)$는 1 MHz 반복률의 405 nm 펄스 레이저에서 $\tau_f = 60$ ns 시간 필터링을 거쳤을 때 0.5 미만으로 나왔다. 형광 수명은 약 89 ns까지의 느린 방출(26%)과 약 22 ns까지의 빠른 방출(74%)이 나타난다.

해당 연구에서는 나노 안테나의 중심에 양자점을 놓는 것을 4번 시도했을 때, 3번은 단일 양자점을 놓는 데 성공하고 1번은 2개 혹은 3개의 양자점이 클러스터를 이루고

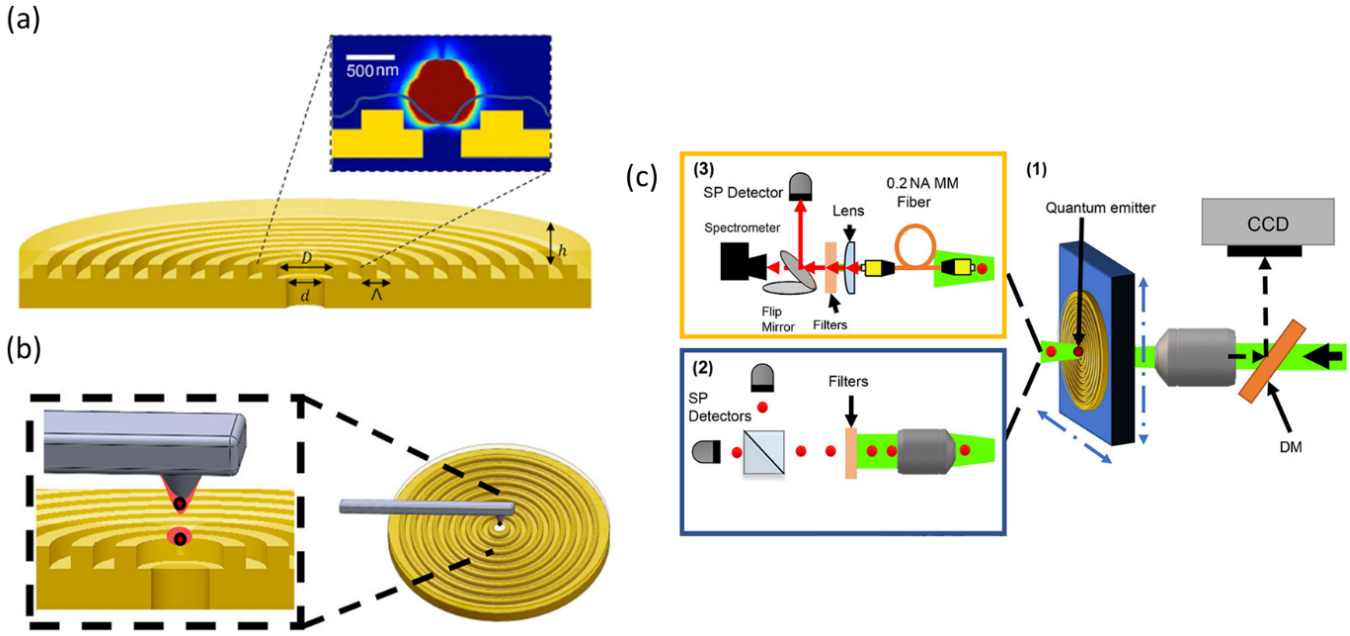

Fig. 8. (Color online) A design of a nanoantenna and a schematic of experiment setup for utilizing a single photon source. (a) A design of the metal-dielectric bullseye nanoantenna with geometric parameters: the hole diameter(d), central cavity diameter(D), grating gap(Λ), and dielectric thickness(h). An inset figure is an enlarged 3D Lumerical simulation of the distribution of the electric field when a single photon emitter put into the center of the nanoantenna. The blue line represents the dielectric covering the metal groove. (b) A schematic diagram explaining the process of placing quantum dots in the center of the bullseye nanoantenna. (c) An illustration of the experimental device for measuring optical properties. (1) When using an excited laser behind the nanoantenna center, (2), (3) photons protruding from the front are collected to measure the optical properties [Reproduced with permission from Ref. 48. Copyright 2024 American Chemical Society].

있었다. 이 결과는 어느 정도 양자점 위치를 제어하는 데 성공적인 것처럼 보이나, 양자점을 이용한 다른 나노 안테나 연구의 경우 정확하게 단일 양자점을 제어하는 데 성공한 확률이 각각 15%, 36.8%로 성공률이 낮다 [41,49]. 양자점의 위치 지정을 확률에 기대는 것은 상용성이 떨어지므로, 단일 광자 광원으로 사용하기 위해서는 더 높은 위치 지정의 정확성이 필요하다.

5) 리소그래피를 이용한 콜로이드 양자점 위치 제어

앞서 언급했듯, 콜로이드 양자점의 위치를 제어할 수 있는 능력은 콜로이드 양자점을 단일 광자 광원으로 사용하기 위해서 중요하다. 현재까지는 주로 모세관력을 기반으로 금속 입자의 고해상도 패터닝(patterning)이 이뤄졌으나 이는 콜로이드 양자점과 같이 입자 크기가 작거나 비수성 용액에 부유하는 입자에는 적용하기 어렵다는 단점이 존재한다 [50]. 따라서, 콜로이드 양자점을 제조한 뒤, 리소그래피를 이용해 콜로이드 양자점의 정확한 위치 선정을 고려하는 상향식 접근(Bottom-up)과 하향식 접근(Top-down)의 결합형 제조방식이 연구되고 있다 [51,52]. A. Eich *et al.* [51]가 사용한 제조 방식은 Fig. 9(a)와 같다. 해당 연구의 연구진들은 미리 35 nm 반지름만큼 식각한 Ta_2O_5 광 도파로에 PMMA 층을 도포한 뒤 전자 빔 리소그래피를 통해 50 nm 직경의 틈을 만들었다. 이후 콜로이드 양자점이 희석된 데케인(decane) 용액을 구조에 드롭 캐스팅(drop-casting)하고 아세톤을 이용한 리프트 오프(lift-off) 공정을 통해 PMMA 층과 구조에 고정되지 않은 잔여 콜로이드 양자점을 제거했다. Q. Zhang *et al.* [52]의 제조과정은 Fig. 9(b), 9(c)에 도식적으로 나타냈다. 화학적으로 합성된 다중 껍질을 가진 콜로이드 양자점에 100 nm 이하의 투명한 실리카 껍질을 성장시킨 후, 실리카 껍질이 씌워진 양자점의 크기에 맞춰 실리콘 기판 상에 패터닝한 템플릿을 콜로이드 양자점이 존재하는 현탁액에 담근다. 이때 콜로이드 양자점과 고분자 전해질 템플릿 사이에 정전기적 상호작용이 일어나면서 콜로이드 양자점이 템플릿에 따라 배열이 일어나게 된다. 들뜸 광원으로 405 nm 펄스 레이저를 사용했을 때 실리카로 덮여 배열된 콜로이드 양자점의 $g^{(2)}(0) = 0.101$이 나왔다. 이 과정에서 실리카로 덮인 콜로이드 양자점의 크기는 220 nm로 다소 입자가 큰 편으로, 추후 더 다양한

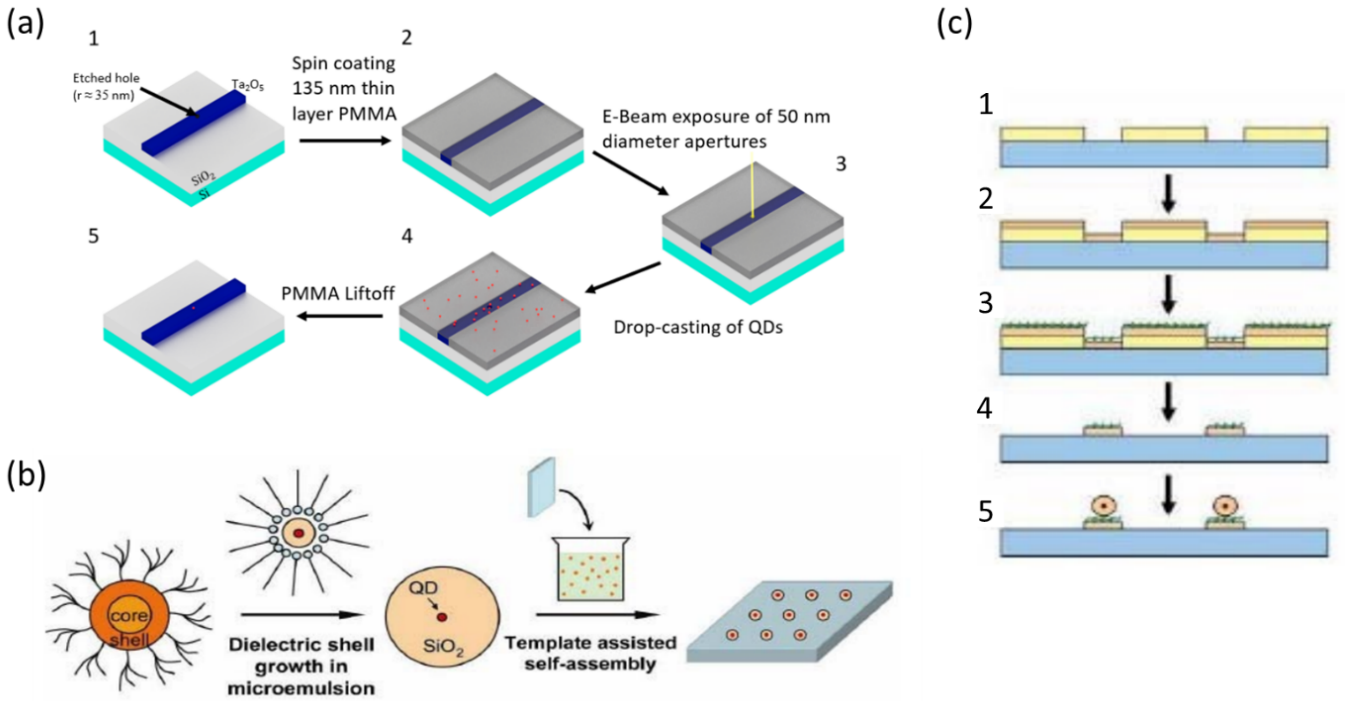

Fig. 9. (Color online) Processes using lithography to arrange quantum dots (a) The process illustration explains how to fix a quantum dot in a waveguide with a hole. (1) The Ta_2O_5 optical integrated circuit is etched with a 35 nm hole, and (2) spin-coated to make the PMMA layer 135 nm thick. (3) For electron beam lithography, the electron beam is exposed to the hole, and (4) the dispersed solution with colloidal quantum dots is drop-cast so that the quantum dot is fixed to the hole. (5) The remaining quantum dots except one in the hole are removed by the lift-off process with acetone [Reproduced with permission from Ref. 51. Copyright 2022 American Chemical Society]. (b), (c) Quantum dot synthesis and process for arranging multiple quantum dots. (b) After growing SiO_2 on the synthesized core/shell quantum dots, colloidal quantum dots are arranged at a desired location using the electrostatic force between SiO_2 and the lithography-made template. The template-made process not described in (b) is described in more detail in (c). (1) PMMA is patterned on a silicon substrate by electron beam lithography. (2) The 20 nm SiO_2 and (3) a single polymer electrolyte layer is dip-coated. (4) Quantum dots are selectively arranged when a lift-off process is performed with acetone and a processed template is placed in a colloidal quantum dot solution [Reproduced with permission from Ref. 52. Copyright 2008 Optica Publishing Group].

응용을 위해서는 작은 크기의 콜로이드 양자점도 이용할 수 있는 연구가 필요하다.

V. 결 론

본 논문은 용액 내 콜로이드 형태로 분산된 양자점의 광학적 특징과 최근 실온에서 단일 광자 광원을 성취한 다양한 보고들을 조망하였다. 콜로이드 양자점은 적은 에너지로도 합성이 쉽게 가능하며 크기에 따라 원하는 파장 대역을 선택할 수 있다는 장점이 있다. 용액 합성된 단일 양자점에서도 충분히 단일 광자 특성을 확인할 수 있지만, 광섬유, 공진기 등 구조물과 함께 활용할 때 단일 광자 수집 효율이 높아지거나 발광 특성이 향상되어 단일 광자 광원으로서 사용되기 더욱 유리하다. 콜로이드 양자점은 용액 내에 분산되어 있어서 위치를 특정할 수 없었지만 최근 콜로이드 양자점 합성 후에 리소그래피를 이용해 배열하는 방식으로 원하는 곳에 콜로이드 양자점을 놓을 수 있게 되면서 해당 문제는 충분히 극복할 수 있게 되었다. 그렇지만 용액 합성된 콜로이드 양자점은 반도체 켜쌓기 성장(epitaxial growth)으로 만들어진 양자점과 비교하면 나노스케일에서 분자의 수나 모양이 불균질하고, 양자 역학적인 깜빡임이라는 문제를 여전히 극복해야 한다. 따라서, 콜로이드 양자점을 실온에서 고효율로 발생하는 단일 광자 광원으로 이용하기 위해서는 합성법 및 외부 구조물과의 영향 등이 다양한 각도에서 연구되어야 한다.

감사의 글

이 논문은 2022년도 한밭대학교 연구 기금을 지원받아 연구되었습니다.

REFERENCES

[1] B. Lounis and M. Orrit, Single-photon sources, Rep. Prog. Phys. **68**, 1129 (2005).

[2] P. Senellart, G. Solomon and A. White, High-performance semiconductor quantum-dot single-photon sources, Nat. Nanotechnol. **12**, 1026 (2017).

[3] C. J. Chunnilall *et al.*, Metrology of single-photon sources and detectors: a review, Opt. Eng. **53**, 081910 (2014).

[4] N. Somaschi *et al.*, Near-optimal single-photon sources in the solid state, Nat. Photonics **10**, 340 (2016).

[5] S. Fasel *et al.*, High-quality asynchronous heralded single-photon source at telecom wavelength, New J. Phys. **6**, 163 (2004).

[6] I. N. Chuprina, N. S. Perminov, D. Y. Tarankova and A. A. Kalachev, Generating pure single-photon states via spontaneous four-wave mixing in a system of coupled microresonators, Laser Phys. Lett. **15**, 105104 (2018).

[7] M. Hijlkema *et al.*, A single-photon server with just one atom, Nat. Phys. **3**, 253 (2007).

[8] M. Keller *et al.*, Continuous generation of single photons with controlled waveform in an ion-trap cavity system, Nature **431**, 1075 (2004).

[9] A. Beveratos *et al.*, Room temperature stable single-photon source, Eur. Phys. J. D. **18**, 191 (2002).

[10] M. Toth and I. Aharonovich, Single Photon Sources in Atomically Thin Materials, Annu. Rev. Phys. Chem. **70**, 123 (2019).

[11] C. Zinoni *et al.*, Time-resolved and antibunching experiments on single quantum dots at 1300 nm, Appl. Phys. Lett. **88**, 131102 (2006).

[12] S. Kimura *et al.*, Photon Antibunching Observed from an InAlAs Single Quantum Dot, Jpn. J. Appl. Phys. **44**, L793 (2005).

[13] L. Hanschke *et al.*, Quantum dot single-photon sources with ultra-low multi-photon probability, npj Quantum Inf. **4**, 43 (2018).

[14] X. Peng, An essay on synthetic chemistry of colloidal nanocrystals, Nano Res. **2**, 425 (2009).

[15] C. R. Kagan, E. Lifshitz, E. H. Sargent and D. V. Talapin, Building devices from colloidal quantum dots, Science **353**, 885 (2016).

[16] D. J. Norris and M. G. Bawendi, Measurement and assignment of the size-dependent optical spectrum in CdSe quantum dots, Phys. Rev. B **53**, 16338 (1996).

[17] Z. G. Wang, S. L. Liu and D. W. Pang, Quantum Dots: A Promising Fluorescent Label for Probing Virus Trafficking, Acc. Chem. Res. **54**, 2991 (2021).

[18] D. W. Shin *et al.*, Color controllable smart white lighting based on various device architectures of electrically driven quantum-dot light-emitting diodes, J. Mater. Chem. C **10**, 10728 (2022).

[19] I. L. Medintz, H. T. Uyeda, E. R. Goldman and H. Mattoussi, Quantum dot bioconjugates for imaging, labelling and sensing, Nat. Mater. **4**, 435 (2005).

[20] D. Chen and X. Chen, Luminescent perovskite quantum dots: synthesis, microstructures, optical properties and applications, J. Mater. Chem. C **7**, 1413 (2019).

[21] P. G. Luo *et al.*, Carbon-based quantum dots for fluorescence imaging of cells and tissues, RSC Adv. **4**, 10791 (2014).

[22] D. Vasudevan, R. R. Gaddam, A. Trinchi and I. Cole, Core–shell quantum dots: Properties and applications, J. Alloys Compd. **636**, 395 (2015).

[23] A. L. Efros and D. J. Nesbitt, Origin and control of blinking in quantum dots, Nat. Nanotechnol. **11**, 661 (2016).

[24] C. T. Trinh *et al.*, Verification of Type-A and Type-B-HC Blinking Mechanisms of Organic–Inorganic Formamidinium Lead Halide Perovskite Quantum Dots by FLID Measurements, Sci. Rep. **10**, 2172 (2020).

[25] G. Yuan *et al.*, Two Mechanisms Determine Quantum Dot Blinking, ACS Nano **12**, 3397 (2018).

[26] C. Galland *et al.*, Two types of luminescence blinking revealed by spectroelectrochemistry of single quantum dots, Nature **479**, 203 (2011).

[27] X. Hou *et al.*, Engineering Auger recombination in colloidal quantum dots via dielectric screening, Nat. Commun. **10**, 1750 (2019).

[28] A. Veamatahau *et al.*, Origin of surface trap states in CdS quantum dots: relationship between size dependent photoluminescence and sulfur vacancy trap states, Phys. Chem. Chem. Phys. **17**, 2850 (2015).

[29] P. Kambhampati, Hot Exciton Relaxation Dynamics in Semiconductor Quantum Dots: Radiationless Transitions on the Nanoscale, J. Phys. Chem. C **115**, 22089 (2011).

[30] P. Spinicelli *et al.*, Non-Blinking Semiconductor Colloidal Quantum Dots for Biology, Optoelectronics and Quantum Optics, ChemPhysChem **10**, 879 (2009).

[31] B. Mahler *et al.*, Towards non-blinking colloidal quantum dots, Nat. Mater. **7**, 659 (2008).

[32] H. Qin *et al.*, Single-Dot Spectroscopy of Zinc-Blende CdSe/CdS Core/Shell Nanocrystals: Nonblinking and Correlation with Ensemble Measurements, J. Am. Chem. Soc. **136**, 179 (2014).

[33] S. Hohng and T. Ha, Near-Complete Suppression of Quantum Dot Blinking in Ambient Conditions, J. Am. Chem. Soc. **126**, 1324 (2004).

[34] M. Xie *et al.*, Nonblinking Colloidal Quantum Dots via Efficient Multiexciton Emission, J. Phys. Chem. Lett. **13**, 2371 (2022).

[35] N. Zikalala, S. Parani and O. S. Oluwafemi, Synthesis of novel Zn-In-S/ZnS core/shell quantum dots: Temporal evolution and functionalization, Nano-Struct. Nano-Objects **25**, 100673 (2021).

[36] N. Mizuochi *et al.*, Electrically driven single-photon source at room temperature in diamond, Nat. Photonics **6**, 299 (2012).

[37] M. Nothaft *et al.*, Electrically driven photon antibunching from a single molecule at room temperature, Nat. Commun. **3**, 628 (2012).

[38] X. Lin *et al.*, Electrically-driven single-photon sources based on colloidal quantum dots with near-optimal antibunching at room temperature, Nat. Commun. **8**, 1132 (2017).

[39] T. M. Babinec *et al.*, A diamond nanowire single-photon source, Nat. Nanotechnol. **5**, 195 (2010).

[40] N. Livneh *et al.*, Highly Directional Room-Temperature Single Photon Device, Nano Lett. **16**, 2527 (2016).

[41] T. Schröder *et al.*, A nanodiamond-tapered fiber system with high single-mode coupling efficiency, Opt. Express **20**, 10490 (2012).

[42] D. B. Northeast *et al.*, Optical fibre-based single photon source using InAsP quantum dot nanowires and gradient-index lens collection, Sci. Rep. **11**, 22878 (2021).

[43] M. Fujiwara *et al.*, Highly Efficient Coupling of Photons from Nanoemitters into Single-Mode Optical Fibers, Nano Lett. **11**, 4362 (2011).

[44] A. Qualtieri *et al.*, Room temperature single-photon sources based on single colloidal nanocrystals in microcavities, Superlattices Microstruct. **47**, 187 (2010).

[45] T. B. Hoang, G. M. Akselrod and M. H. Mikkelsen, Ultrafast Room-Temperature Single Photon Emission from Quantum Dots Coupled to Plasmonic Nanocavities, Nano Lett. **16**, 270 (2016).

[46] L. Li *et al.*, Efficient Photon Collection from a Nitrogen Vacancy Center in a Circular Bullseye Grating, Nano Lett. **15**, 1493 (2015).

[47] A. Barbiero *et al.*, Polarization-Selective Enhancement of Telecom Wavelength Quantum Dot Transitions in an Elliptical Bullseye Resonator, Nano Lett. **24**, 2839 (2024).

[48] B. Lubotzky *et al.*, Room-Temperature Fiber-Coupled Single-Photon Sources based on Colloidal Quantum Dots and SiV Centers in Back-Excited Nanoantennas, Nano Lett. **24**, 640 (2024).

[49] H. Abudayyeh *et al.*, Single photon sources with near unity collection efficiencies by deterministic placement of quantum dots in nanoantennas, APL Photonics **6**, 036109 (2021).

[50] M. J. Gordon and D. Peyrade, Separation of colloidal nanoparticles using capillary immersion forces, Appl. Phys. Lett. **89**, 053112 (2006).

[51] A. Eich *et al.*, Single-Photon Emission from Individual Nanophotonic-Integrated Colloidal Quantum Dots, ACS Photonics **9**, 551 (2022).

[52] Q. Zhang *et al.*, Large ordered arrays of single photon sources based on II–VI semiconductor colloidal quantum dot, Opt. Express **16**, 19592 (2008).