

УДК 535.14

МЕРЦАЮЩАЯ ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ НАНОКРИСТАЛЛОВ ПОЛУПРОВОДНИКА: ОСНОВНЫЕ ФАКТЫ И ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ

© 2014 г. И. С. Осадько

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт спектроскопии Российской академии наук, Москва
E-mail: osadko@isan.troitsk.ru

Рассмотрены основные факты, касающиеся мерцающей флуоресценции одиночных квантовых точек полупроводников, и описана теоретическая модель, согласующаяся с этими фактами.

DOI: 10.7868/S0367676514030193

1. Нанокристаллы (НК) полупроводника с узкой энергетической щелью, обернутые несколькими атомными слоями полупроводника с широкой энергетической щелью, например CdSe/ZnS, демонстрируют мерцающую фотолюминесценцию (ФЛ) при возбуждении светом непрерывного лазера [1, 2]. Мерцание ФЛ – нежелательное явление при использовании НК в практических устройствах, и поэтому причины, вызывающие мерцание, являются предметом интенсивных исследований.

В экспериментальных работах разных групп к настоящему времени установлены следующие факты.

1. Существование зарядов в образцах с мерцающей ФЛ [3, 4]. 2. Существование прыжков спектральной линии ФЛ, т.е. спектральной диффузии [5]. 3. Сильное влияние оболочки на характер мерцания ФЛ [6–10]. 4. Степенное распределение $1/t^{1+m}$ *on/off*-интервалов, простирающееся на 3–5 порядка во временной шкале [11–13]. 5. Существование ослабленной “серой” ФЛ на *off*-интервалах наряду с яркой ФЛ на *on*-интервалах [14]. 6. Пропорциональность интенсивности ФЛ времени затухания ФЛ [14, 15]. 7. Обратная пропорциональность длительности *off*-интервала времени затухания ФЛ [16]. 8. Влияние температуры и интенсивности возбуждения на распределение *on*-интервалов [12]. 9. Быстрое высвечивание биэкситонов [17, 18].

В настоящее время наиболее распространена теоретическая модель, предполагающая, что мерцание ФЛ обусловлено спонтанной ионизацией и последующей нейтрализацией ядра НК, непрерывно облучаемого светом лазера (“charging model”) [19–21]. Но существуют и модели, альтернативные зарядовой модели [22]. Ниже описана модифицированная зарядовая модель, которая способна описать все факты, приведенные выше.

2. Физическая модель ионизации/нейтрализации НК, состоящего из ядра и оболочки, изображена на рис. 1. В ядре НК, например в CdSe, существуют уровни экситона, чья волновая функция делокализована в ядре НК, и поверхностные уровни ядра j с волновой функцией, локализованной в ядре на границе ядро/оболочка.

После поглощения фотона лазерного света возникает электронно-дырочная (э/д) пара. Она будет терять энергию и может, превратившись в экситон, испустить фотон, или э/д-пара может попасть в одно из состояний j , локализованное на границе ядро/оболочка. Рисунок 1а показывает яркую экситонную ФЛ и э/д-пару в локализованном состоянии j .

После туннелирования электрона с подхватом фонона с уровня j ядра на уровень k , чье состояние локализовано в оболочке вблизи ядра, происходит ионизация ядра НК, и его свечение ослабевает из-за уменьшения квантового выхода. Такую ослабленную, “серую” ФЛ показывает рисунок 1б. После возвращения электрона из оболочки НК в его ядро, яркая ФЛ восстанавливается. Это пока-

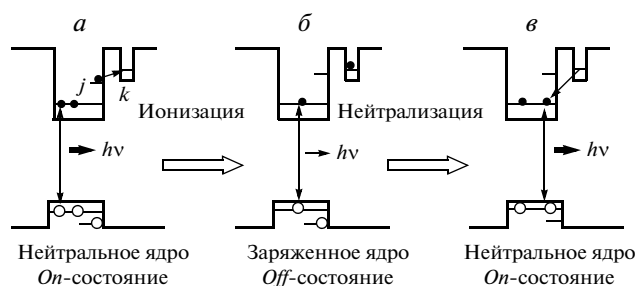


Рис. 1. Процесс ионизации/нейтрализации нанокристалла, состоящего из ядра с поверхностными уровнями j и оболочки с ловушками k , происходящий при возбуждении светом непрерывного лазера.

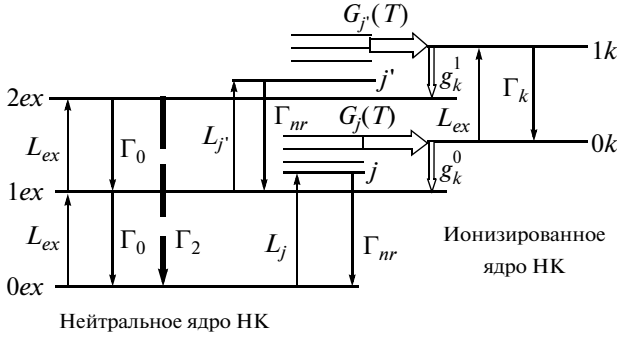


Рис. 2. Энергетическая схема, описывающая процессы, представленные на рис. 1.

зано на рис. 1в. Эта модель согласуется с фактами 1, 3 и 5. Если при ионизации ядра НК происходит перестройка атомов поверхности, что может вызвать сдвиг частоты линии люминесценции, то модель соответствует и факту 2.

Физическая модель, представленная выше, может быть описана энергетической схемой, изображенной на рис. 2. Здесь L_{ex} и L_j – скорости эффективной накачки светом лазера экситонного и локализованного состояния j ; Γ_{nr} – скорость безызлучательных переходов в нейтральном ядре; $\Gamma_0 = \gamma_{em} + \Gamma_{nr}$ и $\Gamma_k = \gamma_{em} + \Gamma_{nr}^k$ – сумма излучательной γ_{em} и безызлучательной скорости релаксации соответственно в нейтральном и ионизированном ядре; $G_j(T)$ – зависящая от температуры скорость ионизации ядра; g_k^0 – скорость нейтрализации ядра НК, не содержащего экситона, и g_k^1 – содержащего экситон; Γ_2 – полная скорость исчезновения би-экситона. Она заметно больше, чем скорость Γ_0 исчезновения экситона (факт 9).

3. Временное поведение физической модели, описанной энергетической схемой, представленной на рис. 2, может быть описано следующей системой балансных уравнений:

$$\begin{aligned} \dot{P}_2 &= -\Gamma_0 P_2 + L_{ex} P_1 + \sum_k g_k^1 P_{1k}, \\ \dot{P}_1 &= \Gamma_0 P_2 - (L_{ex} + L_j + \Gamma_0) P_1 + \Gamma_{nr} P_{j'} + \sum_k g_k^0 P_{0k}, \\ \dot{P}_0 &= \Gamma_2 P_2 + \Gamma_0 P_1 - (L_{ex} + L_j) P_0 + \Gamma_{nr} P_j, \\ \dot{P}_{j'} &= L_j P_1 - (G_{jk} + \Gamma_{nr}) P_{j'}, \\ \dot{P}_j &= L_j P_1 - (G_{jk} + \Gamma_{nr}) P_j, \\ \dot{P}_{1k} &= G_{jk} P_{j'} - (\Gamma_k + g_k^1) P_{1k} + L_{ex} P_{0k}, \\ \dot{P}_{0k} &= G_{jk} P_j + \Gamma_k P_{1k} - (L_{ex} + g_k^0) P_{0k}. \end{aligned} \tag{1}$$

Здесь P_0 – вероятность обнаружить НК в основном энергетическом состоянии; P_1 и P_2 – вероятность обнаружить один и два экситона в ядре НК;

P_j и $P_{j'}$ – вероятность найти электронно-дырочную пару в j -том и j' -том состоянии ядра, локализованном вблизи поверхности ядро/оболочка; P_{0k} – вероятность обнаружить электрон в k -той ловушке, расположенной в оболочке; P_{1k} – вероятность обнаружить ионизированное ядро НК с одним экситоном.

Очевидно, что $P_0, P_1, P_2, P_{j'}$, и P_j относятся к нейтральному состоянию НК с яркой ФЛ, т.е. к *on*-состоянию:

$$P_{on}^{j'j} = P_2 + P_1 + P_0 + P_j + P_{j'}. \tag{2}$$

Вероятности P_{0k} и P_{1k} относятся к НК с ионизированным ядром, т.е. к *off*-состоянию:

$$P_{off}^k = P_{0k} + P_{1k}. \tag{3}$$

Уравнения (1) позволяют нам рассчитать распределение *on*- и *off*-интервалов, а также распределение фотонов в мерцающей ФЛ.

4. Очевидно, что уравнения (1) описывают превращение *on*-интервала в *off*-интервал и обратное превращение. Если в первых двух уравнениях (1) отбросить последние слагаемые, которые описывают переход в *on*-состояние из *off*-состояния, то первые пять уравнений отделяются от оставшихся двух. Решение этих пяти уравнений описывает распределение *on*-интервалов. Чтобы найти уравнения для распределений *off*-интервалов, мы должны в последних двух уравнениях системы (1) отбросить первые члены, которые описывают переход из *off*-состояния в *on*-состояние. Тогда последние два уравнения отделяются от первых пяти уравнений. Решение этих двух уравнений описывает распределение *off*-интервалов. Распределения *on*- и *off*-интервалов оказываются экспоненциальными и описываются следующими формулами:

$$\begin{aligned} w_{on}^{j'j}(t) &= \exp(-t/\tau_{on}^{j'j})/\tau_{on}^{j'j}, \\ w_{off}^k(t) &= \exp(-t/\tau_{off}^k)/\tau_{off}^k, \end{aligned} \tag{4}$$

где

$$\frac{1}{\tau_{on}^{j'j}} = \frac{\bar{L}_j + \bar{L}_{j'} \frac{L_{ex}}{\Gamma_0 + \bar{L}_{j'}}}{1 + \frac{L_{ex}}{\Gamma_0 + \bar{L}_{j'}} \left(1 + \frac{L_{ex}}{\Gamma_0} + \frac{L_{j'}}{\Gamma_{nr} + G_{j'}} \right) + \frac{L_j}{\Gamma_{nr} + G_j}} \cong \bar{L}_j + \bar{L}_{j'} \frac{L_{ex}}{\Gamma_0 + \bar{L}_{j'}} \tag{5}$$

$$\frac{1}{\tau_{off}^k} = \frac{g_k^0(\Gamma_k + g_k^1) + g_k^1 L_{ex}}{L_{ex} + \Gamma_k + g_k^1} \cong g_k^0 + g_k^1 \frac{L_{ex}}{\Gamma_k}. \tag{6}$$

Здесь

$$G_j = \sum_k G_{jk}, \quad \bar{L}_j = L_j \frac{G_j}{\Gamma_{nr} + G_j}. \tag{7}$$

Подробный вывод уравнений для функций распределения *on*- и *off*-интервалов можно найти в работе автора [23]. Приближенные выражения в формулах

(5) и (6) выведены с учетом следующей иерархии скоростей релаксации: $\Gamma_0, \Gamma_k, \Gamma_{nr} \gg L_j, G_{jk}, g_k^{0.1}$.

Отношение L_{ex}/Γ_k много меньше единицы, поэтому скорость $1/\tau_{off}^k$, описываемая уравнением (6), будет существенно увеличиваться с увеличением L_{ex} только, если $g_k^1 \gg g_k^0$. Скорость g_k^0 описывает процесс прямого туннелирования из ловушки k в ядро, не содержащее экситонов. Напротив, скорость g_k^1 описывает процесс перехода в ядро в присутствии экситона в ядре. Такой процесс может быть процессом оже-типа с исчезновением экситона, т.е. происходить без туннелирования, поэтому скорость g_k^1 может существенно превосходить скорость g_k^0 . Тогда $1/\tau_{off}^k \cong g_k^1 L_{ex} \Gamma_k^{-1}$, т.е. средняя длительность *off*-интервала обратно пропорциональна времени жизни $t_{gray}^k \cong \Gamma_k^{-1}$ возбужденного состояния ионизированного ядра в соответствии с фактом 7.

Функции распределения *on*- и *off*-интервалов описываются следующими выражениями [23]:

$$w_{on}(t) = \frac{1}{N_0} \sum_{j,j'=1}^{N_0} \frac{e^{-t/\tau_{on}^{j'j}}}{\tau_{on}^{j'j}}, \quad w_{off}(t) = \frac{1}{N_t} \sum_{k=1}^{N_t} \frac{e^{-t/\tau_{off}^k}}{\tau_{off}^k}. \quad (8)$$

Здесь N_0 – число уровней j через которые происходит ионизация ядра НК; а N_t – число ловушек в оболочке, достижимых электроном из ядра. Если степенное распределение *on*- и *off*-интервалов простирается на три порядка во временной шкале, то величины констант скорости τ тоже должны покрывать три порядка. Именно такой набор констант должны содержать суммы в формулах (8).

Примем, что индекс $k = 1, 2, 3$ характеризуют три типа ловушек, с временами жизни электрона, различающимися на порядки, а индекс $j = 1, 2, 3$ характеризуют три типа путей ионизации со скоростями, различающимися на порядки.

Мы рассмотрим случай, когда $G_{jk} = G_j$, т.е. распределение *on*-интервалов не зависит от распределения *off*-интервалов. Следовательно, мы имеем три константы ионизации: G_1, G_2 и G_3 – и три скорости нейтрализации: g_1, g_2 и g_3 . Строго говоря число N_0 поверхностных уровней и число N_t ловушек, заселяемых электроном, существенно превосходит три, поэтому уравнения (8) можно представить в таком виде

$$w_{on}(t) = \sum_{j=1}^3 u_j \frac{e^{-t/\tau_{on}^j}}{\tau_{on}^j}, \quad w_{off}(t) = \sum_{k=1}^3 v_k \frac{e^{-t/\tau_{off}^k}}{\tau_{off}^k}. \quad (9)$$

Очевидно, что u_j можно рассматривать как вероятность найти путь ионизации со скоростью $1/\tau_{on}^j$, а v_k – вероятность найти ловушку с временем жизни электрона τ_{off}^k . Вероятности обязаны удовлетворять естественному условию: $u_1 + u_2 +$

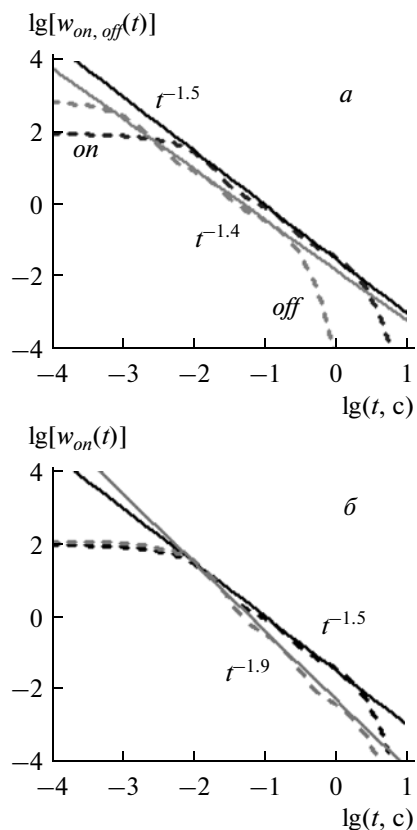


Рис. 3. Распределение *on/off*-интервалов (штриховые линии), рассчитанные по формулам (9), *a* – $u_1 = v_1 = 0.7, u_2 = v_2 = 0.2, u_3 = v_3 = 0.1$, *б* – $u_1 = 0.7, u_2 = 0.2, u_3 = 0.1$ (черные), $u_1 = 0.9, u_2 = 0.09, u_3 = 0.01$ (серые).

$+ u_3 = v_1 + v_2 + v_3 = 1$. Очевидно, что вероятность u_j пропорциональна количеству поверхностных уровней со скоростью ионизации $1/\tau_{on}^j$. Вероятность v_k пропорциональна числу ловушек со временем жизни электрона τ_{off}^k . Простые формулы (9) способны описать степенное распределение *on/off*-интервалов. Рисунок 3 демонстрирует этот факт. Вычисления были выполнены при

$$\begin{aligned} \tau_{on}^1 &= 8.3 \times 10^{-3} \text{ с}, & \tau_{on}^2 &= 8.3 \times 10^{-2} \text{ с}, \\ \tau_{on}^3 &= 8.3 \times 10^{-1} \text{ с}, & \tau_{off}^1 &= 10^{-3} \text{ с}, \\ \tau_{off}^2 &= 10^{-2} \text{ с}, & \tau_{off}^3 &= 10^{-1} \text{ с}, \end{aligned} \quad (10)$$

$$\begin{aligned} u_1 = v_1 &= 0.7, & u_2 = v_2 &= 0.2, & u_3 = v_3 &= 0.1 \text{ и} \\ u_1 &= 0.9, & u_2 &= 0.09, & u_3 &= 0.01. \end{aligned} \quad (11)$$

В соответствии с (11), вероятность найти j -тый канал ионизации или k -тую ловушку с наибольшей скоростью распада тоже максимальна. Можно предположить, что такие каналы ионизации и ловушки расположены непосредственно на границе ядро/оболочка. Более долгоживущие ло-

вушки и каналы ионизации с меньшей скоростью слегка сдвинуты внутрь оболочки и ядра соответственно. Рисунок 3б показывает, что чем больше степень локализации каналов ионизации вблизи поверхности ядро/оболочка, тем больше показатель в степенном законе. Рисунок 3 согласуется с фактом 4.

Скорость ионизации $1/\tau_{on}^j = L_j G_j / \Gamma_{nr}$ пропорциональна интенсивности возбуждения L_j и скорости побега электрона $G_j(T)$. При возрастании интенсивности возбуждения и температуры скорость ионизации $1/\tau_{on}^j$ возрастает, и поэтому пунктирная кривая на рис. 3а сдвинется влево, а именно в сторону меньшего времени. Следовательно, правая часть функции распределения *on*-интервалов будет демонстрировать отклонение от прямой. Именно такое отклонение от степенного закона наблюдалось (факт 8).

Интенсивность ФЛ в *on*- и *off*-интервалах определяется такими выражениями:

$$\begin{aligned} L_{em} &= L_{ex} \gamma_{em} \Gamma_0^{-1} = L_{ex} \gamma_{em} t_{bright}, \\ L_k &= L_{ex} \gamma_{em} \Gamma_k^{-1} = L_{ex} \gamma_{em} t_{gray}^k. \end{aligned} \quad (12)$$

Эти формулы согласуются с фактом 6.

Таким образом, описанная выше модифицированная зарядовая модель согласуется со всеми фактами, приведенными в начале статьи.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Nirmal M., Dabbousi I., Bawendi M.G. et al.* // Nature. 1996. V. 383. P. 802.
2. *Kuno M.D., Fromm V., Hamann H.F. et al.* // J. Chem. Phys. 2000. V. 112. P. 3117.
3. *Krauss T.D., Brus L.E.* // Phys. Rev. Lett. 1999. V. 83. P. 4840.
4. *Krauss V., O'Brien S., Brus L.E.* // J. Phys. Chem. B. 2001. V. 105. P. 1725.
5. *Neuhauser R.G., Shimizu K.T., Woo W.K. et al.* // Phys. Rev. Lett. 2000. V. 85. P. 3301.
6. *Chen Y., Vela J., Htoon H. et al.* // J. Am. Chem. Soc. 2008. V. 130. P. 5026.
7. *Mahler B., Spiniselly P., Buil S. et al.* // Nat. Mater. 2008. V. 7. P. 659.
8. *Wang X., Ren X., Kahen R. et al.* // Nature. 2009. V. 459. P. 686.
9. *Riley E.A., Hess Ch.M., Reid P.J.* // Int. J. Mol. Sci. 2012. V. 13. P. 12487.
10. *Kuno M., Fromm D.P., Hamann H.F. et al.* // J. Chem. Phys. 2001. V. 115. P. 1028.
11. *Verberk R., van Oijen A.M., Orrit M.* // Phys. Rev. B. 2002. V. 66. P. 233202.
12. *Shimizu K.T., Neuhauser R.G., Latherdale C.A. et al.* // Phys. Rev. B. 2001. V. 63. P. 205316.
13. *Cichos F., Martin J., von Borczyskowski C.* // Phys. Rev. B. 2004. V. 70. P. 115314.
14. *Zhang K., Chang H., Fu A. et al.* // Nano Lett. 2006. V. 6. P. 843.
15. *Fisher B.R., Eisler H.-J., Stott N.E., Bawendi M.G.* // J. Phys. Chem. B. 2004. V. 108. P. 143.
16. *Cordones A.A., Bixby T.J., Leone S.R.* // Nano Lett. 2011. V. 11. P. 3366.
17. *Rosen S., Schwartz O., Oron D.* // Phys. Rev. Lett. 2010. V. 104. P. 157404.
18. *Zhao J., Nair G., Fisher B.R., Bawendi M.G.* // Phys. Rev. Lett. 2010. V. 104. P. 157403.
19. *Efros Al.L., Rosen M.* // Phys. Rev. Lett. 1997. V. 78. P. 1110.
20. *Osad'ko I.S.* // JETP Lett. 2004. V. 79. P. 416.
21. *Osad'ko I.S.* // Chem. Phys. 2005. V. 316 P. 99.
22. *Frantsuzov P.A., Volkan-Kacso S., Janko B.* // Phys. Rev. Lett. 2009. V. 103. P. 207402.
23. *Osad'ko I.S.* // J. Phys. Chem. C. 2013. V. 117. P. 11328.