

ОБЗОРЫ АКТУАЛЬНЫХ ПРОБЛЕМ

Мерцающая флуоресценция одиноким полупроводниковых нанокристаллов: основные экспериментальные факты и теоретические модели мерцания

И.С. Осадько

Обсуждается соответствие разных теоретических моделей мерцания флуоресценции одиночных полупроводниковых нанокристаллов (НК), состоящих из ядра и оболочки, новым экспериментальным фактам. Особенно детально рассматриваются две альтернативные модели: зарядовая модель и модель рекомбинационных центров. Проанализированы их достоинства и недостатки. Излагается также предложенная недавно комбинированная модель, объединяющая сильные стороны как зарядовой модели, так и модели рекомбинационных центров и предлагающая объяснение обнаруженного недавно факта существования НК типа А и В, которые различаются наличием или отсутствием корреляции между квантовым выходом флуоресценции одиночного НК и временем затухания его флуоресценции. Показано, что оже-нейтрализация ядра НК приводит к антикорреляции длительности тёмного (off) интервала и интенсивности "серой" флуоресценции, излучаемой в off-интервале. Показано также, что величина показателя степени в законе t^{-m} , описывающем распределение светлых (on) и off-интервалов в флуоресценции одиночного НК, характеризует степень концентрации ловушек и локализованных возбуждений ядра НК на интерфейсе между ядром и оболочкой НК.

Ключевые слова: одиночный полупроводниковый нанокристалл, мерцающая флуоресценция

PACS numbers: 33.50-j, 33.70-w, 78.67-n

DOI: 10.3367/UFN.2015.12.037672

Содержание

1. Введение (489).
2. Светлые и тёмные интервалы в мерцающей флуоресценции (490).
 - 2.1. Зарядовая модель мерцания флуоресценции. 2.2. Степенной закон распределения длительности on/off-интервалов. 2.3. Модифицированная зарядовая модель. 2.4. Модель рекомбинационных центров. 2.5. Распределение on/off-интервалов согласно модифицированной зарядовой модели. 2.6. Распределение on/off-интервалов в модели рекомбинационных центров. 2.7. Важная роль границы между ядром и оболочкой нанокристалла.
3. Флуктуации времени затухания флуоресценции (496).
 - 3.1. Корреляция флуктуаций квантового выхода и флуктуаций времени затухания флуоресценции. 3.2. Нанокристаллы А- и В-типа. 3.3. Модифицированная зарядовая модель для флуоресценции нанокристаллов А- и В-типа. 3.4. Антикорреляция длительности off-интервала и времени затухания "серой" флуорес-

ценции. 3.5. Факты, вызывающие сомнение в зарядовой модели, и их возможное объяснение.

4. Комбинированная модель нанокристалла (499).

4.1. Прыжки спектральной линии и модель двухуровневых систем. 4.2. Проявление флуктуаций двухуровневых систем в функции распределения фотонов.

5. Заключение (501).

Список литературы (502).

1. Введение

В 1970-е годы началось изучение полупроводниковых образцов пониженной размерности. В процессе перехода от трёхмерных полупроводников к более низкоразмерным полупроводниковым системам исследователи естественным образом приступили в начале 1990-х годов к исследованию нульмерных систем, называемых теперь квантовыми точками (КТ) или полупроводниковыми нанокристаллами (НК) [1–3]. Очевидно, что квантовые состояния НК, содержащего, скажем, тысячу атомов, будут кардинально отличаться от состояний зонного типа, характеризующих трёхмерный кристалл. Теряют смысл такие понятия, как квазиимпульс электрона или дырки, их закон дисперсии, и мы теперь должны оперировать с тысячей электронных и дырочных состояний, локализованных в объёме порядка нескольких

И.С. Осадько. Институт спектроскопии РАН,
ул. Физическая 5, 108840 Троицк, Москва, Российская Федерация
E-mail: osadko@isan.troitsk.ru

Статья поступила 6 октября 2015 г.,
после доработки 21 декабря 2015 г.

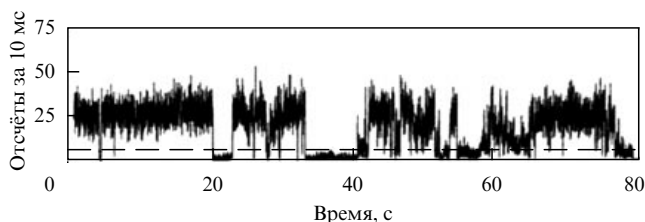


Рис. 1. Трек флуоресценции одиночного НК [4]. Радиус КТ CdSe равен 22 Å, мощность возбуждения 0,64 кВт см⁻².

кубических нанометров, т.е. НК теперь выглядит скорее как макромолекула.

Естественно, что первые исследования люминесценции нанокристаллов проводились с ансамблями НК, внедрённых, например, в стекло. В этих работах изучалась ионизация НК, облучаемых светом внешнего источника, и зависимость времени ионизации от размера НК. Была обнаружена резкая зависимость времени ионизации НК от его размера. При уменьшении размера НК от 3 до 1 нм время ионизации уменьшалось от 10³ до 10 с [2]. Этот факт был объяснён с помощью механизма оже-ионизации НК.

Интерес к изучению нанокристаллов резко возрос после того, как появилась возможность исследовать флуоресценцию *одиночных* НК. Уже в первой работе, в которой рассматривалась флуоресценция одиночного НК CdSe, обёрнутого несколькими слоями широкозонного полупроводника ZnS (core/shell NC), было обнаружено [4], что флуоресценция такого НК мерцает при непрерывном возбуждении светом, т.е. интервалы с яркой флуоресценцией (on-интервалы) чередуются с интервалами со слабой флуоресценцией (off-интервалами). Это показано на рис. 1.

Эффект мерцания флуоресценции присущ именно одиночным НК. В ансамбле НК происходит суммирование мерцающего излучения от многих НК. Поскольку длительности on/off-интервалов — случайные величины, то при сложении нескольких треков флуоресценции эффект мерцания в суммарном излучении уже не наблюдается.

2. Светлые и тёмные интервалы в мерцающей флуоресценции

2.1. Зарядовая модель мерцания флуоресценции

Уже через год после появления в журнале *Nature* упомянутой работы [4] Эфрос и Розен предложили объяснение эффекта мерцания флуоресценции одиночного нанокристалла, состоящего из ядра и широкозонной оболочки [5]. Согласно их теории, гашение флуоресценции одиночного НК происходит благодаря эффекту ионизации ядра НК. В качестве механизма ионизации была рассмотрена оже-ионизация, происходящая с участием двух экситонов, порождённых внешним светом в ядре НК. Один экситон аннигилирует, передавая свою энергию другому экситону. Электрон (дырка) второго экситона, получив энергию исчезнувшего экситона, вылетает в оболочку, где и попадает в ловушку. Ядро НК оказывается заряженным, и его излучение исчезает, несмотря на продолжающееся возбуждение светом лазера. После возвращения электрона (дырки) из ловушки оболочки в

ядро НК нейтральность ядра восстанавливается и появляется яркая флуоресценция, исходящая из ядра НК. Такому процессу оже-ионизации соответствует единственное для данного НК время ионизации t_A , и этому времени ионизации отвечает экспоненциальное распределение on-интервалов в люминесценции НК. Модель Эфроса–Розена позже была названа зарядовой моделью (charging model).

2.2. Степенной закон распределения длительности on/off-интервалов

Однако уже через три года группа Несбита из университета Колорадо [6–8] обнаружила, что распределение как on-, так и off-интервалов не экспоненциальное, а степенное, подчиняющееся закону t^{-m} , где $1 \leq m \leq 2$. Этот результат был подтверждён и другими группами [9–11], изучавшими люминесценцию одиночных НК другой химической природы. На рисунке 2 приведено измеренное группой Несбита распределение off-интервалов [7].

Штриховые линии показывают, как выглядят экспоненциальные распределения на графике с двойным логарифмическим масштабом, использованным на рис. 2. Хорошо видно, что измеренное степенное распределение off-интервалов можно получить, если сложить три экспоненциальных распределения для off-интервалов, сильно различающихся средним временем затухания τ .

Длительность off-интервала определяется скоростью $1/\tau$ нейтрализации ядра электроном (дыркой), сидящим в ловушке, локализованной в оболочке НК. Очевидно, что наличие нескольких типов ловушек с разными временами вылета из них электрона (дырки) может объяснить наличие трёх экспонент, показанных штриховыми линиями на рис. 2. Однако степенное распределение для on-интервалов [7, 8], измеренное этой же группой и показанное на рис. 3, тоже требовало наличия в НК нескольких времён ионизации ядра, в то время как механизм оже-ионизации, происходящей с участием двух экситонов, предложенный Эфросом и Розеном [4], давал единственное время ионизации.

Перед авторами работы [7] встал вопрос, каким образом можно объяснить степенной закон распределения on-интервалов. В качестве объяснения они предположили, что ядро отделено от оболочки потенциальным барьером, проницаемость которого флуктуирует. Такое предположение оставляло без ответа целый комплекс

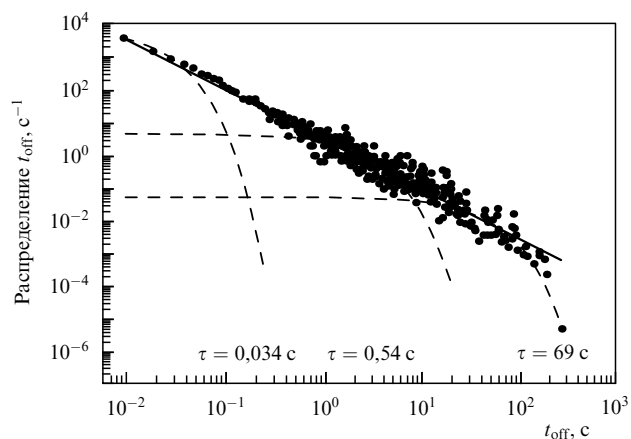


Рис. 2. Распределение off-интервалов в треке флуоресценции НК CdSe/ZnS [7].

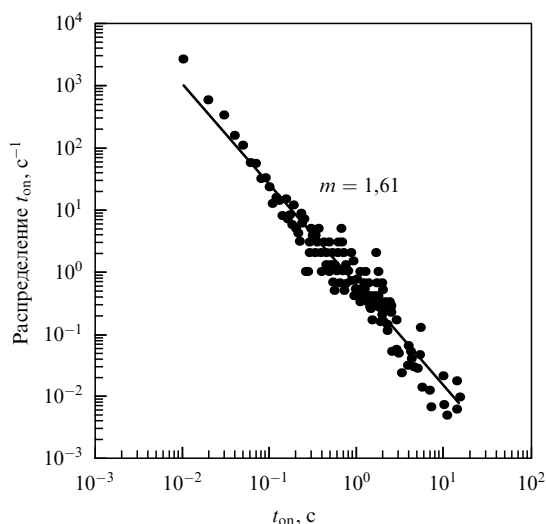


Рис. 3. Распределение оп-интервалов в треке флуоресценции одиночного НК CdSe/ZnS, подчиняющееся степенному закону t^{-m} [8].

вопросов. Например, что является причиной флуктуации проницаемости барьера? Какими должны быть флуктуации, чтобы распределение оп-интервалов стало описываться степенным законом? Эти вопросы в работе [7] даже не обсуждались. Поэтому вопрос о природе физического механизма, приводящего к степенному распределению оп-интервалов, всё же оставался открытым.

2.3. Модифицированная зарядовая модель

Решение проблемы появления степенного распределения оп-интервалов в люминесценции одиночных нанокристаллов было предложено через три года в работах [12, 13]. Модель Эфроса–Розена была модифицирована следующим образом. На рисунке 4 представлена энергетическая схема, соответствующая одиночному НК с широкозонной оболочкой.

После рождения квантом света свободной электронно-дырочной пары (показано голубым цветом) она будет терять свою энергию, релаксируя ко дну ямы, которая соответствует ядру НК. У этой пары есть две возможности. Во-первых, потеряв энергию, она может связаться в экситон, который добавится к N экситонам, уже существующим в ядре. Однако эта пара может попасть в квантовое состояние j , которое локализовано в атоме, расположенном на поверхности ядра.

Внутри ядра НК кристаллическая решётка совершенна, поэтому волновые функции возбуждённых состояний этих атомов делокализованы по всему ядру.

Однако такая однородность будет нарушаться для атомов, расположенных на поверхности ядра. Эти атомы имеют в качестве соседей атомы другой химической природы и с большей энергией возбуждения, составляющие оболочку. На границе (интерфейсе) могут возникнуть нарушения идеальности решётки как ядра, так и оболочки. Указанные факторы приведут к локализации волновой функции атомов, расположенных на поверхности ядра. Уровень j и соответствует возбуждению электрона и дырки, которые принадлежат атомам, расположенным в ядре на интерфейсе ядро/оболочка.

Очевидно, что если в процессе оже-ионизации энергия исчезнувшего экситона перейдёт к электрону (дырке), находящемуся в состоянии j , то этот электрон (дырка) будет выброшен в оболочку НК со скоростью $1/t_{Aj}$, характеризующей путь (doorway) вылета электрона (дырки) j -го атома ядра в оболочку НК. Следовательно, появится несколько времён ионизации t_{Aj} , где j характеризует атом, электрон (дырка) которого вылетает в оболочку. Это приведёт к наличию оп-интервалов разной длительности, что и наблюдалось в эксперименте.

Рисунок 5 показывает оп-интервалы двух разных длительностей. Согласно рис. 5, оп-интервал длительностью порядка 500 с перемежается короткими off-интервалами и состоит из оп-интервалов длительностью порядка нескольких десятков секунд. Далее мы увидим, что модифицированная зарядовая модель согласуется со многими экспериментальными фактами. К сожалению, она осталась неизвестной авторам обзора по флуоресценции НК, опубликованного в 2008 г. в *Nature Physics* [14], о чём один из авторов сообщил мне в частном письме.

2.4. Модель рекомбинационных центров

Следует отметить, что форма треков флуоресценции нанокристаллов, измеренных в разных образцах и в разных работах, сильно варьируется. Чаще всего треки действительно имеют вид, показанный на рис. 1. Однако иногда приходится сталкиваться и с треками другого типа, представленными на рис. 6. Статья [15], в которой исследовались такие треки, называлась "Continuous Distribution of Emission States from Single CdSe/ZnS Quantum Dots". Авторы этой работы полагали, что треки флуоресценции такого типа трудно согласовать с зарядовой моделью, поэтому для их объяснения требуется другая модель.

Первую попытку обойтись без привлечения зарядовой модели предприняли Танг и Маркус [16]. В их работе моделировались некие стохастические процессы, происходящие в энергетическом конфигурационном пространстве, которые представляли собой взаимодействие кван-

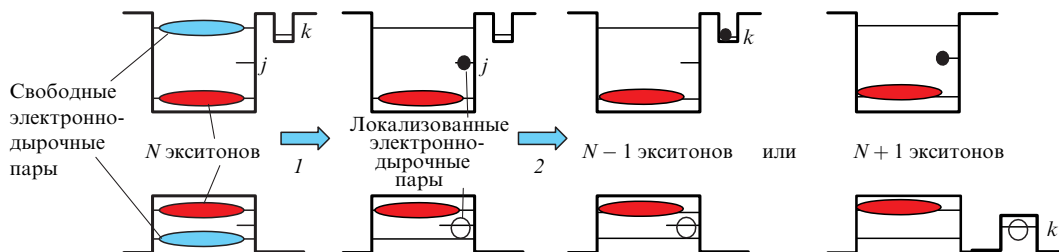


Рис. 4. (В цвете онлайн.) Процесс ионизации ядра НК в модифицированной зарядовой модели с поверхностными уровнями j в ядре и ловушкой k в оболочке.

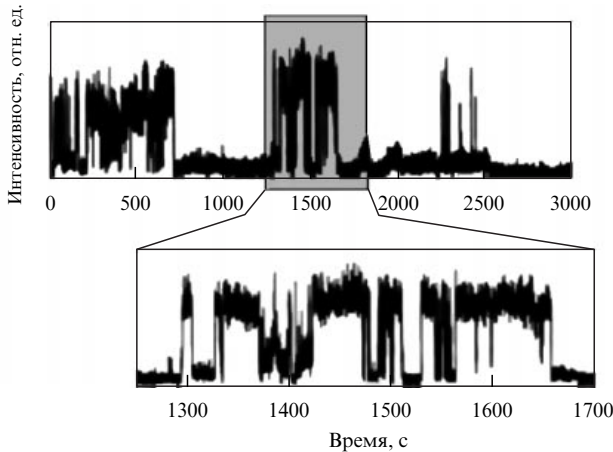


Рис. 5. Короткие и длинные on-интервалы в треке флуоресценции НК CdSe/ZnS [9].

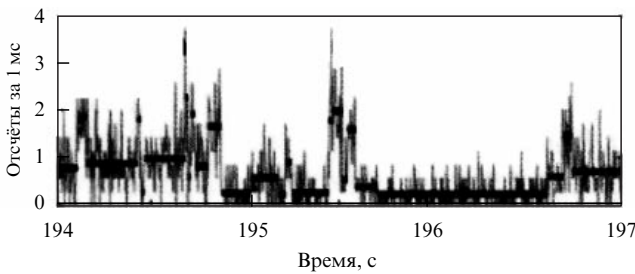


Рис. 6. Трек флуоресценции одиночного НК CdSe/ZnS с on-интервалами разных типов [15].

товой точки с окружающей средой. Из их теории вытекал закон $t^{-3/2}$ для распределения on- и off-интервалов в актуальной области $10^{-4} - 10$ с.

В том же 2005 г. Французов и Маркус [17] предложили уже другую модель для описания мерцающей флуоресценции, аналогичной изображённой на рис. 6. Эта модель предлагала объяснение мерцания флуоресценции квантовой точки без привлечения гипотезы о долгоживущих уровнях ловушек. Согласно работе [17], флуктуация энергетической щели $1p - 1s$ электрона приводит к флуктуации безызлучательного перехода и, следовательно, к мерцанию интенсивности флуоресценции. Идея о флуктуации безызлучательных переходов как источнике мерцающей флуоресценции была позднее развита Французовым и др. в работе [18] и названа авторами этой работы моделью многих рекомбинационных центров (МРЦ, Multiple Recombination Center model).

Очевидно, что флуктуации квантового выхода флуоресценции,

$$Q = \frac{\gamma_{em}}{\gamma_{em} + \Gamma_{nr}}, \quad (1)$$

порождающие флуктуации интенсивности флуоресценции, могут происходить либо вследствие флуктуаций скорости γ_{em} эмиссии света, либо вследствие флуктуаций скорости Γ_{nr} безызлучательных переходов. Вопрос, почему гаснет флуоресценция в off-состоянии, не обсуждался в зарядовой модели Эфроса – Розена [5]. В МРЦ-модели флуктуации интенсивности связывались с флуктуацией скорости Γ_{nr} безызлучательных переходов. Эти безызлучательные переходы реализуются через множе-

ство рекомбинационных центров, которые, по предположению авторов работы [18], существуют в НК. Утверждалось, что этот механизм универсален [18, 19] и не связан с процессами ионизации/нейтрализации ядра, а формула (1) для квантового выхода имеет следующий вид:

$$Q(i) = \frac{\gamma_{em}}{\gamma_{em} + \Gamma_{nr}(i)}. \quad (2)$$

Здесь скорость $\Gamma_{nr}(i)$ безызлучательной рекомбинации может принимать случайным образом множество значений.

2.5. Распределение on/off-интервалов согласно модифицированной зарядовой модели

Как уже отмечалось, зарядовая модель Эфроса – Розена [5] не могла описать степенной закон распределения on/off-интервалов. Рассмотрим теперь, каким образом модифицированная зарядовая модель описывает такие распределения.

На рисунке 7 показана схема, соответствующая модифицированной зарядовой модели и представляющая НК, состоящий из ядра и оболочки, со множеством путей j вылета электрона из ядра и множеством ловушек k в оболочке [12, 13, 20]. Процессы ионизации/нейтрализации были рассмотрены в работе [13] с помощью схемы, представленной на рис. 8. Здесь $P_0(N)$ — вероятность существования в ядре нанокристалла N экситонов, $P_j(N + 1)$ — вероятность существования в ядре НК N экситонов, а также электрона и дырки в j -м атоме, локализованном на поверхности ядра, $P_{jk}(N - 1)$ —

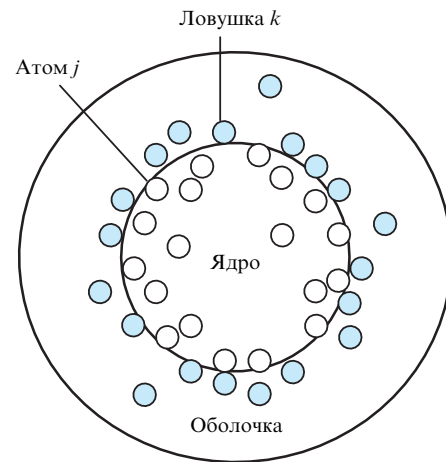


Рис. 7. Расположение в ядре атомов j , электроны (дырки) которых вылетают в оболочку, и ловушек k в оболочке НК.

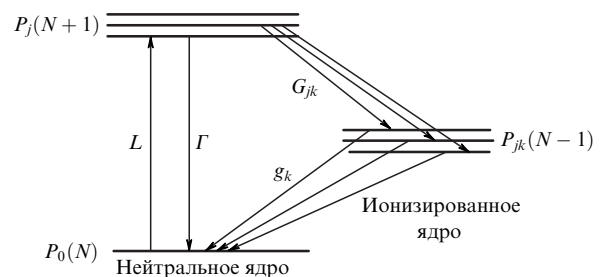


Рис. 8. Схема процессов ионизации/нейтрализации в модифицированной зарядовой модели [13].

вероятность обнаружить ядро с N экситонами и электроном (дыркой) после ухода j -й дырки (электрона) в k -ую ловушку оболочки, G_{jk} — скорость оже-ионизации, g_k — скорость нейтрализации ядра.

Система уравнений, описывающая динамику системы под воздействием накачки L , имеет следующий вид:

$$\begin{aligned}\dot{P}_j(N+1) &= -(\Gamma + G_j) P_j(N+1) + LP_0(N), \\ \dot{P}_0(N) &= \Gamma P_j(N+1) - LP_0(N) + \sum_k g_k P_{jk}(N-1), \quad (3) \\ \dot{P}_{jk}(N-1) &= -g_k P_{jk}(N-1) + G_{jk} P_j(N+1).\end{aligned}$$

Здесь $G_j = \sum_k G_{jk}$. Эти уравнения позволяют рассчитать как распределение фотонов, так и распределение on/off-интервалов в флуоресценции НК.

Прежде чем рассчитывать распределение фотонов флуоресценции, хорошо бы убедиться в том, что уравнения (3) действительно позволяют объяснить степенной закон распределения on/off-интервалов.

Очевидно, что суммы вероятностей $P_j^{\text{on}} = P_j + P_0$ и $P_k^{\text{off}} = \sum_j P_{jk}$ описывают вероятности найти излучатель в on- и off-состоянии соответственно. Вероятность нахождения излучателя в on- или off-состоянии должна стремиться к нулю при возрастании времени. Поэтому уравнения для этих вероятностей получаются из уравнений (3) следующим образом.

Он-интервалы. Для того чтобы найти функцию, описывающую распределение он-интервалов, мы опустим член $\sum_k g_k P_{jk}$ во втором уравнении системы (3). Этот член определяет переход в состояние без флуоресценции (тёмное состояние). После такого сокращения второе уравнение системы (3) становится независимым от третьего уравнения, и первые два уравнения составляют следующую систему:

$$\begin{aligned}\dot{P}_j &= -(\Gamma + G_j) P_j + LP_0, \\ \dot{P}_0 &= \Gamma P_j - LP_0.\end{aligned}\quad (4)$$

Очевидно, что вероятность найти систему в on-состоянии, $P_j^{\text{on}} = P_0 + P_j$, распадается со временем через j -й поверхностный уровень. В уравнениях (4) имеется быстрая динамика, характеризующаяся константой Γ , и медленная динамика, характеризующаяся остальными константами. Медленную динамику мы можем изучать, полагая, что быстрая релаксация уже прошла, т.е. $\dot{P}_j = 0$. В этом приближении мы с помощью первого уравнения найдём следующее соотношение между вероятностями:

$$P_j = \frac{L}{\Gamma + G_j} P_0. \quad (5)$$

Суммируя два уравнения системы (4) и учитывая формулу (5), мы приходим к уравнению для вероятности наблюдения on-состояния:

$$\dot{P}_j^{\text{on}} = -L_j P_j^{\text{on}}, \quad (6)$$

где

$$L_j = L \frac{G_j}{\Gamma + G_j + L} = \frac{1}{\tau_{\text{on}}} \quad (7)$$

есть скорость распада on-состояния через j -й канал ионизации (doorway). Решением уравнения (6) является

экспонента $L_j \exp(-L_j t)$, которая определяет распределение он-интервалов, возникших благодаря j -му каналу ионизации. Суммируя по всем каналам ионизации, мы придём к формуле

$$w_{\text{on}}(t) = \frac{1}{N_0} \sum_{j=1}^{N_0} L_j \exp(-L_j t), \quad (8)$$

описывающей распределение он-интервалов в люминесценции НК. Здесь N_0 — число каналов ионизации. Если степенной закон для распределений он-интервалов простирается во временной шкале, включающей, например, три порядка величины, то константы L_j тоже должны иметь три порядка величины.

Офф-интервалы. Для того чтобы найти уравнения, описывающие распределение off-интервалов, мы опустим член $G_{jk} P_j$ в третьем уравнении системы (3). Этот член описывает переход в on-состояние НК, т.е. распад off-состояния. Тогда третье уравнение принимает следующий вид:

$$\dot{P}_{jk} = -g_k P_{jk}. \quad (9)$$

Решая уравнение (9) и суммируя решения по j , мы придём к вероятности $P_j^{\text{off}} = \sum_{k=1}^{N_0} P_{jk}$ нахождения НК в ионизированном состоянии k . После нормировки на единицу решения уравнения (9) мы приходим к следующему выражению для функции распределения off-интервалов из-за попадания заряда в k -е состояние оболочки:

$$w_k^{\text{off}} = g_k \exp(-g_k t). \quad (10)$$

Полная функция распределения off-интервалов всех типов описывается следующим выражением:

$$w_{\text{off}}(t) = \frac{1}{N_t} \sum_{k=1}^{N_t} g_k \exp(-g_k t). \quad (11)$$

Здесь N_t — полное количество ловушек в оболочке НК, достижимых для заряда, выброшенного из ядра НК. Уравнения (8) и (11) позволяют рассчитать теоретически распределение он- и off-интервалов.

Примем, что индекс $k = 1, 2, 3$ отмечает три типа ловушек, а индекс $j = 1, 2, 3$ отмечает три типа каналов ионизации. Следовательно, мы имеем три скорости (G_1, G_2, G_3) ионизации и три скорости (g_1, g_2, g_3) нейтрализации ядра НК. Строго говоря, число поверхностных уровней j и ловушек k на интерфейсе НК может заметно превосходить цифру 3, т.е. числа N_0 и N_t в уравнениях (8) и (11) заметно превышают 3. Поэтому уравнения (8) и (11) могут быть записаны в следующей форме:

$$w_{\text{on}}(t) = \sum_{j=1}^3 u_j L_j \exp(-L_j t), \quad (12)$$

$$w_{\text{off}}(t) = \sum_{k=1}^3 v_k g_k \exp(-g_k t). \quad (13)$$

Очевидно, что u_j — это вероятность встретить канал ионизации со скоростью L_j , а v_k — вероятность встретить канал нейтрализации со скоростью g_k . Эти вероятности обязаны удовлетворять условиям $u_1 + u_2 + u_3 = v_1 + v_2 + v_3 = 1$. Простые уравнения (12) и (13) спо-

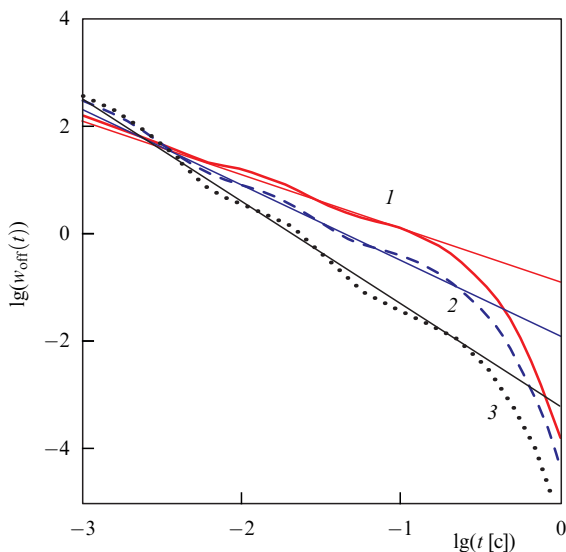


Рис. 9. Распределение off-интервалов, рассчитанное с помощью формулы (13) при $g_1 = 10^3 \text{ c}^{-1}$, $g_2 = 10^2 \text{ c}^{-1}$, $g_3 = 10^1 \text{ c}^{-1}$ и трёх распределениях ловушек: $v_1 = v_2 = v_3 = 1/3$ (1), $v_1 = 0,7, v_2 = 0,2, v_3 = 0,1$ (2) и $v_1 = 0,9, v_2 = 0,09, v_3 = 0,01$ (3). Прямые линии показывают следующие степенные законы: $10^{0,9}/t$ (1), $10^{-1,9}/t^{1,4}$ (2) и $10^{-3,2}/t^{1,9}$ (3) [20].

собны описать степенные законы, наблюдающиеся в распределении on- и off-интервалов.

Согласно формулам (12) и (13), расчёт распределений on- и off-интервалов осуществляется одинаково. Рассмотрим, например, распределение off-интервалов при разных значениях вероятностей v_k . Результат представлен на рис. 9. Из рисунка 9 следует, что чем выше концентрация ловушек с большой скоростью нейтрализации, тем круче наклон степенного распределения. Естественно будет предположить, что наибольшая скорость нейтрализации наблюдается в тех ловушках, которые находятся наиболее близко к ядру, а меньшая скорость нейтрализации — в ловушках, слегка сдвинутых вглубь от интерфейса. Если такое предположение верно, то угол наклона степенных зависимостей на рис. 9 характеризует степень локализации ловушек вблизи интерфейса: чем больше концентрация ловушек вблизи интерфейса, тем круче наклон [12, 13, 20]. Аналогичные рассуждения можно привести и для скоростей L_j каналов j ионизации, а также концентрации u_j этих каналов вблизи интерфейса ядро/оболочка.

Степенное распределение on/off-интервалов охватывает несколько порядков во временной шкале. Рисунок 9 показывает, что кривые распределения отклоняются от степенного закона вне временного интервала, который можно записать в следующей форме: $\max \tau^{\text{on, off}} - \min \tau^{\text{on, off}}$. Переход степенного закона в экспоненциальный при больших временах наблюдался во многих работах [9, 21, 22].

Следовательно, модифицированная зарядовая модель способна не только успешно объяснить появление степенных распределений on- и off-интервалов, но и даёт простое физическое толкование величины наклона прямой. Если принять, что чем ближе ловушка расположена к ядру, тем быстрее идёт её деактивация, то больший наклон будет соответствовать большей степени сосредоточения ловушек и путей вылета электрона именно вблизи интерфейса НК.

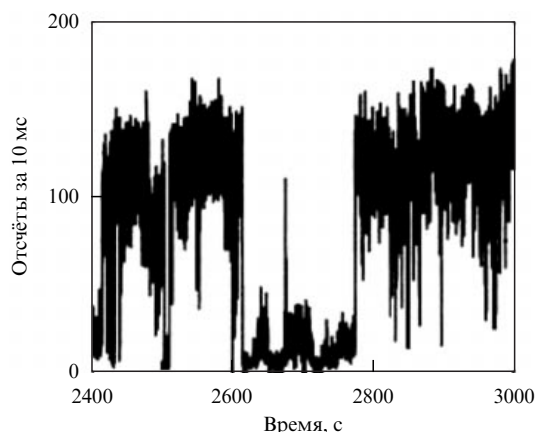


Рис. 10. Пример трека флуоресценции с более или менее выраженными on/off-интервалами [18].

2.6. Распределение on/off-интервалов в модели рекомбинационных центров

МРЦ-модель была создана для объяснения флуктуаций флуоресценции, когда отсутствует более или менее чёткое разделение на on- и off-интервалы. В таких случаях зарядовая модель теряет свою определённость. Но без учёта флуктуаций заряда ядра, которые и приводят к появлению достаточно чётких on- и off-интервалов, использование МРЦ-модели сталкивается с трудностями при объяснении степенных законов для распределений on/off-интервалов в тех случаях, когда чёткие on- и off-интервалы видны в треке флуоресценции и эти интервалы надёжно идентифицируются. А таких треков флуоресценции было измерено огромное количество.

Анализ большого числа треков флуоресценции с плохо выраженными on- и off-интервалами был проведён в работе [18]. На рисунке 10 в качестве примера показан трек флуоресценции с более или менее выраженными on/off-интервалами. Такие треки, а также треки с хуже выраженными on/off-интервалами обрабатывались в работе [18] для поиска закона распределения on/off-интервалов.

Было установлено, что показатель степени в распределении t^{-m} сильно зависит от выбора пороговой интенсивности, которая позволяет отнести интервал или к on-, или к off-типу. Результат обработки множества треков флуоресценции представлен на рис. 11. К сожалению, в работе [18] не приведены сами распределения, по которым можно было бы судить, насколько они похожи на степенные распределения, представленные на рис. 2, 3, или на распределения, представленные на рис. 9, которые были рассчитаны на основе модифицированной зарядовой модели. Однако одно заключение следует несомненно: МРЦ-модель, в отличие от модифицированной зарядовой модели, не связывает крутизну распределения on/off-интервалов с какой-либо физической причиной, а связывает её только со способом обработки трека флуоресценции.

2.7. Важная роль границы между ядром и оболочкой нанокристалла

Согласно модифицированной зарядовой модели, представленной на рис. 4, 7, атомы, локализованные на границе ядро/оболочка, играют решающую роль в процессах ионизации ядра и, следовательно, в процессах

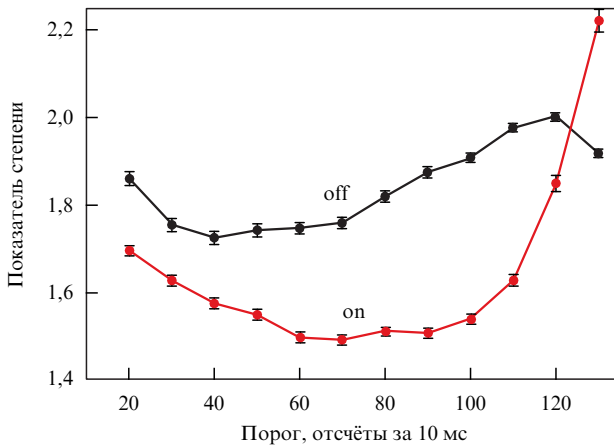


Рис. 11. Зависимость показателя степенного распределения от величины пороговой интенсивности, отделяющей оп-интервал от off-интервала [18].

появления off-состояний, порождающих мерцание флуоресценции ядра. Можно предположить, что эти состояния на границе ядро/оболочка ответственны и за появление задержанной флуоресценции, наблюдавшейся в нанокристаллах [23–26]. Недавно в работе [26] были приведены новые экспериментальные данные, которые очень хорошо согласуются с предсказаниями модифицированной зарядовой модели.

В работе [26] исследовалась задержанная флуоресценция одиночных многослойных НК CdSe (1,7 нм CdSe/6 слоёв CdS/1 монослой CdZnS/1 монослой ZnS). Была обнаружена мерцающая флуоресценция, интенсивность которой имела три уровня: высокий ($4000\text{--}1500\text{ с}^{-1}$), промежуточный ($1500\text{--}200\text{ с}^{-1}$) и малый ($< 200\text{ с}^{-1}$, off-интервал). Затухание этих трёх свечений на шкале до 100 нс при импульсном возбуждении показано на рис. 12а. Если распад возбуждения в атомах, дающих интенсивную флуоресценцию (экситоны), происходил за время 21 нс, то затухание флуоресценции атомов, дающих флуоресценцию промежуточной интенсивности, происходит в 5 раз медленнее (96 нс). Эта замедленная флуоресценция была приписана центрам НК, в которых заряд разделён.

Измеренные распределения оп-интервалов в быстрой (интенсивной) и замедленной (промежуточной) флуорес-

ценции были подобными друг другу. Форма полос быстрой и замедленной флуоресценции тоже была подобной, т.е. в обоих случаях распадался экситон. Однако полоса замедленной флуоресценции была слегка сдвинута в красную сторону от полосы обычного экситона.

Таковы факты. Рассмотрим теперь, в какой мере эти факты согласуются с модифицированной зарядовой моделью. В этой модели имеются состояния j , локализованные на интерфейсе ядро/оболочка (см. рис. 4). Электрон и дырка, составляющие состояние j , вследствие локализованного характера их волновых функций не могут аннигилировать так быстро, как это делают электрон и дырка в экситоне, делокализованном во всём нанокристалле. Поэтому электрон и дырка, составляющие состояние j , живут дольше, чем обычный экситон НК, т.е. их превращение в фотон задержано. Состояние j является исходным для задержанной флуоресценции.

После релаксации энергии электрона и дырки и их попадания на дно потенциальной ямы они всё же аннигилируют, высвечиваясь с вероятностью, с которой высвечивается обычный экситон. Поэтому формы полос обычной и задержанной флуоресценции подобны друг другу. Сдвиг же полосы задержанной флуоресценции в красную сторону, видимо, отражает тот факт, что задержанный экситон образовался в НК не обычным образом, а сформировался с использованием состояния j .

Поскольку измеренные распределения оп-интервалов в обычной и задержанной флуоресценции подобны друг другу, это согласуется с модифицированной зарядовой моделью, так как ионизация ядра НК, т.е. переход из оп-состояния в off-состояние, тоже осуществляется через состояния j , которые одновременно ответственны и за появление замедленной флуоресценции. Тот факт, что интегральная интенсивность замедленной флуоресценции составляет 10% от всей флуоресценции, показывает, что вероятность энергетической релаксации электрона и дырки, рождённых светом возбуждающего источника через состояние j , примерно в 10 раз меньше, чем вероятность релаксации по всем остальным каналам, приводящая к образованию обычного экситона.

Мерцание флуоресценции НК является нежелательным явлением, снижающим эффективность НК при их практическом использовании. Поэтому было предпринято немало усилий, чтобы получить НК без мерцающей флуоресценции. Поскольку считалось, что вылет заряда из ядра НК является главной причиной появления

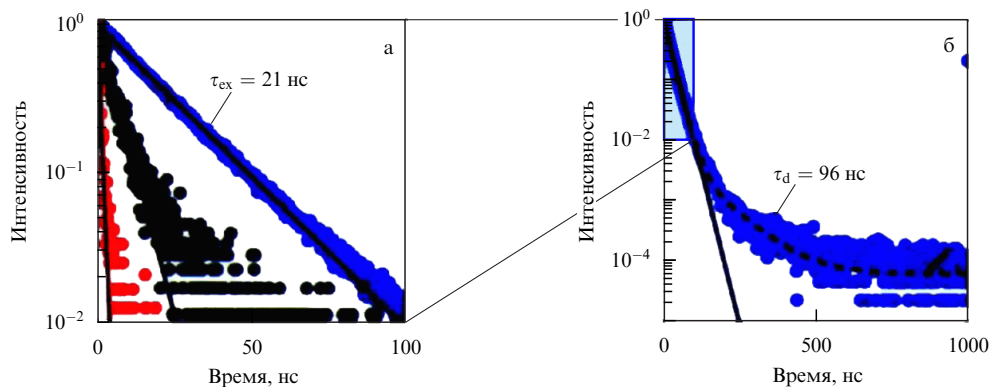


Рис. 12. Затухание трёх типов люминесценции на коротком временном интервале (а) и затухание интенсивной люминесценции на длинном временном интервале (б). Время затухания задержанной флуоресценции составляет 96 нс [26].

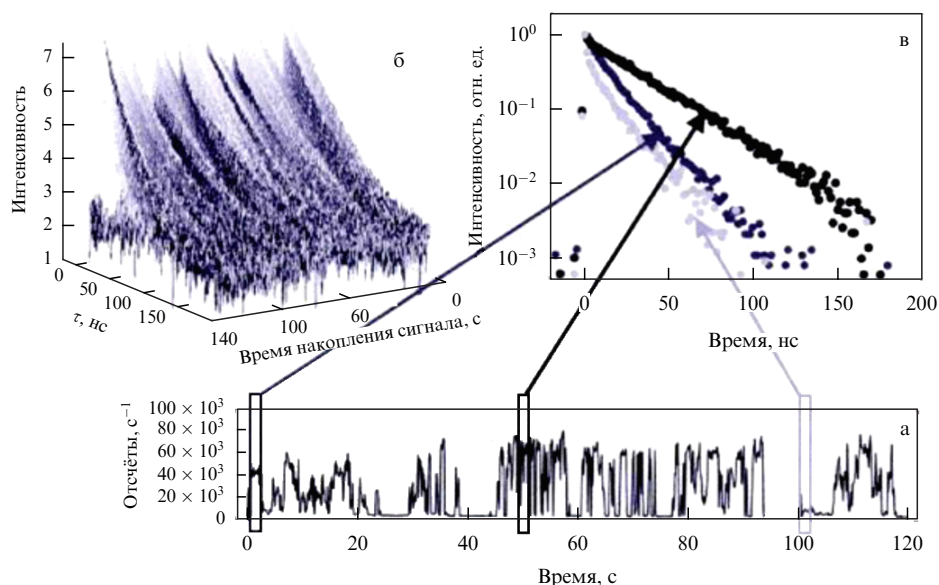


Рис. 13. (а) Трек флуоресценции в одиночном НК CdSe/ZnS. (б) Кривые затухания флуоресценции, полученные с помощью методики TCSP на разных участках трека. (в) Кривые распада, измеренные на временных участках, отмеченных на треке [30].

off-интервалов, то основные усилия были направлены на то, чтобы затруднить переход заряда из ядра НК в оболочку.

Первый путь — это уменьшить количество ловушек в оболочке с помощью пассивации её поверхности (passivation). Это было сделано в работе [27]. Второй путь — выращивание НК с очень толстой оболочкой [28, 29]. Идея состояла в том, чтобы создать широкий потенциальный барьер на пути заряда, уходящего к ловушке из ядра НК. Однако такие попытки не привели к кардинальному решению проблемы получения непрерывной флуоресценции из одиночного НК.

3. Флуктуации времени затухания флуоресценции

3.1. Корреляция флуктуаций квантового выхода и флуктуаций времени затухания флуоресценции

Важную физическую информацию удалось получить в экспериментах группы Бавенди [30], в которых измерялась скорость затухания флуоресценции в различных местах мерцающего трека флуоресценции. На рисунке 13 приведены экспериментальные результаты, полученные в работе [30] с помощью методики TCSP (Time-Correlated Single Photon counting technique).

Из данных рис. 13 следует, что на участках трека с более интенсивной флуоресценцией время затухания флуоресценции НК больше. Этот результат можно записать в следующей математической форме:

$$Q(i) = \gamma_{em} t_i, \quad (14)$$

которая связывает квантовый выход $Q(i)$ флуоресценции с временем t_i затухания флуоресценции. Участки трека, отвечающие трём разным i , показаны прямоугольниками на рис. 13а. Связь (14) была наблюдаена также в работе [15], обсуждавшейся в разделе 2.4.

3.2. Нанокристаллы А- и В-типа

Опубликованные недавно результаты экспериментов [31] по измерению в мерцающей флуоресценции времени затухания флуоресценции, аналогичные тем, которые описаны в разделе 3.1, показали, что химически идентичные НК, имеющие ядро и оболочку и состоящие из идентичных пар ядро/оболочка, могут иметь как флуктуирующее, так и не флуктуирующее время затухания флуоресценции. Ситуацию иллюстрирует рис. 14. Нанокристаллы, у которых время затухания флуоресценции флуктуирует синфазно с флуктуациями интенсивности флуоресценции, были отнесены к А-типу, а НК, у которых время не флуктуирует при флуктуирующей интенсивности, были отнесены к В-типу. Очевидно, что НК, исследовавшиеся в работе [30] группой Бавенди, чьи результаты показаны на рис. 13, относятся к А-типу.

3.3. Модифицированная зарядовая модель для флуоресценции нанокристаллов А- и В-типа

Обнаружение НК А- и В-типа поставило на повестку дня вопрос, могут ли рассмотренные модели, а именно модифицированная зарядовая модель или модель многих рекомбинационных центров, объяснить новые экспериментальные факты, представленные на рис. 14. Пока

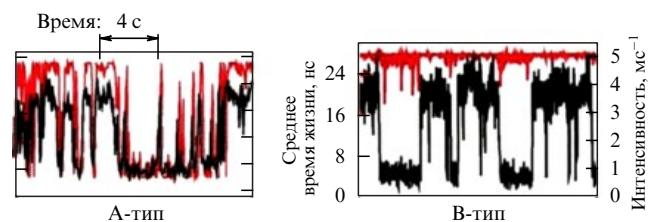


Рис. 14. (В цвете онлайн.) Флуктуации интенсивности люминесценции (чёрные линии) и флуктуации времени затухания флуоресценции (красные линии) [31].

остаётся неясным, как это можно сделать на основе МРЦ-модели. В то же время в рамках модифицированной зарядовой модели, как было показано в недавней работе [32] автора настоящего обзора, результаты, представленные на рис. 14, находят своё объяснение, которое приводится ниже.

Поскольку и модифицированная зарядовая модель, и МРЦ-модель имеют как свои достоинства, так и недостатки, то в упомянутой работе [32] была использована модель, которая учитывает сильные стороны обеих моделей, т.е. их комбинацию, с добавлением некоторых дополнительных элементов. Поэтому в работе [32] эта модель была названа комбинированной моделью.

Основой комбинированной модели всё же служит модифицированная зарядовая модель для НК, в ядре которого имеются экситоны, а также электроны и дырки в состоянии j , локализованные в ядре на интерфейсе, принимающие активное участие в оже-ионизации ядра НК. Схема накачки этих квантовых состояний представлена на рис. 15. Согласно рис. 15а, горячие электронно-дырочные пары, рождённые лазерным светом в НК, теряют энергию и либо связываются в экситон (ex), либо попадают на уровни j состояний, локализованных на интерфейсе. Следовательно, происходит накачка экситонного уровня и уровня j с интенсивностями, определяемыми следующими выражениями:

$$L_{ex} = L \frac{\gamma_{ex}}{\gamma_{ex} + \sum_j \gamma_j}, \quad L_j = L \frac{\gamma_j}{\gamma_{ex} + \sum_j \gamma_j}. \quad (15)$$

Поэтому схему на рис. 15а можно заменить эффективной схемой, показанной на рис. 15б.

Используя схему эффективной накачки, рассмотрим схему нижайших уровней ядра НК с переходами между ними. Эту схему можно представить в виде, показанном на рис. 16. Левая часть диаграммы показывает нижайшие уровни нейтрального ядра НК. Правая часть диаграммы показывает нижайшие уровни ионизированного ядра НК.

Специального обсуждения заслуживает вопрос, заряд какого знака выбрасывается при ионизации ядра НК. На рисунке 4 показаны два возможных процесса: выбрасывание из ядра электрона и выбрасывание дырки. Если выбрасывается электрон [33], то экситон в ионизированном ядре (трион) оказывается заряженным положительно, если выбрасывается дырка [34] — то отрицательно. Предпринятые недавно эксперименты с поляризационно разрешённой фотолюминесценцией в сильном магнитном поле привели авторов работы [34] к заключе-

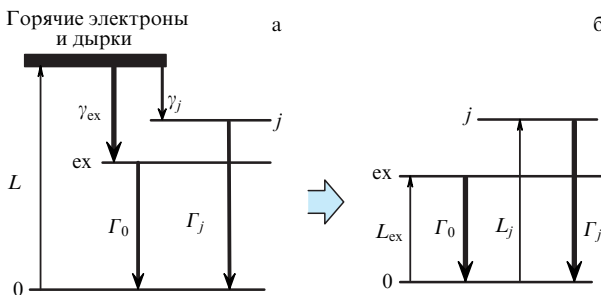


Рис. 15. Переход к схеме эффективной накачки экситонных уровней (ex) и уровней (j) атомов ядра НК, расположенных на интерфейсе.

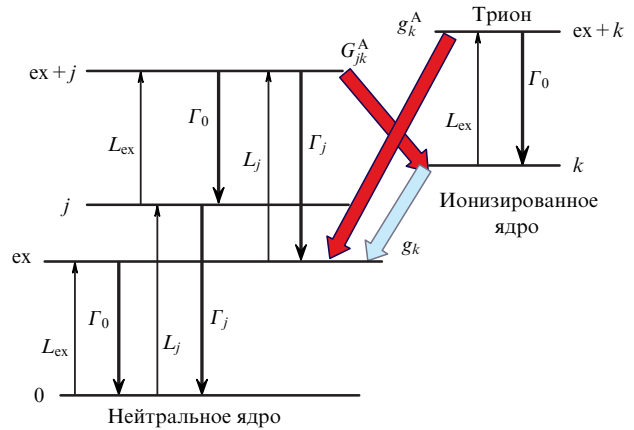


Рис. 16. (В цвете онлайн.) Схема нижайших уровней и переходов между ними в нейтральном и ионизированном ядре НК. Тёмные (красные) и светлые косые стрелки показывают процессы ионизации и нейтрализации ядра НК.

нию, что трион всё же имеет отрицательный знак. Следовательно, при оже-ионизации ядра из него уходит дырка. Этим результатом мы и будем руководствоваться в дальнейшем изложении.

Определим теперь обозначения уровней на рис. 16. Здесь ex обозначает состояние экситона в нейтральном ядре, j — состояние j -го атома на поверхности нейтрального ядра, $ex + j$ — экситон, рождённый возбуждающим светом, + возбуждённый j -й атом в нейтральном ядре, т.е. $ex + j$ — двухчастичное возбуждение в нейтральном ядре.

Правая часть диаграммы показывает нижайшие электронные уровни ионизированного ядра + дырку в k -й ловушке оболочки. k обозначает основное состояние ионизированного ядра с дыркой в k -й ловушке, а $ex + k$ — экситон (трион) в ионизированном ядре. Состояние $j + k$ не является важным для рассматриваемого далее процесса нейтрализации, поэтому оно опущено.

Нейтрализация ядра может осуществляться двумя путями. Тёмная (красная) стрелка описывает оже-нейтрализацию со скоростью g_k^A , при которой экситон, находящийся в заряженном ядре (трион), исчезает, а его энергия передаётся дырке, находящейся в ловушке k . Приобретя эту энергию, дырка из ловушки k перескакивает в ядро, нейтрализуя его. Белая стрелка описывает нейтрализацию со скоростью g_k , происходящую путём туннелирования дырки из ловушки k в ядро НК. Схема, представленная на рис. 16, описывает НК как А-, так и В-типа.

Действительно, нанокристаллы типа А характеризуются следующим соотношением между квантовым выходом Q флуоресценции и временем t затухания флуоресценции:

$$Q_A^{on,off}(k) = \frac{\gamma_{em}}{\gamma_{em} + \Gamma_{nr}^{on,off}(k)} = \gamma_{em} t^{on,off}(k), \quad (16)$$

где

$$\Gamma_{nr}^{on}(k) = \Gamma_0, \quad \Gamma_{nr}^{off}(k) = \Gamma_0 + g_k^A. \quad (17)$$

Согласно рис. 16, связь между квантовым выходом и временем затухания для НК типа В выглядит следую-

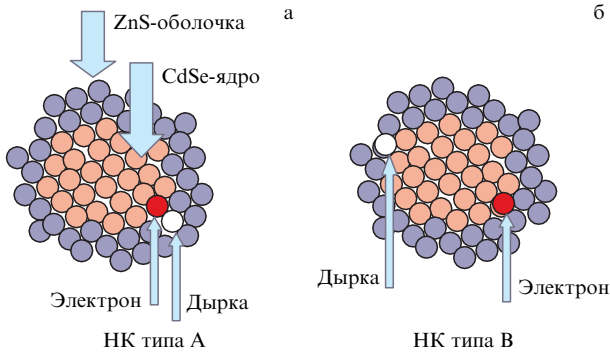


Рис. 17. Два возможных расположения дырки, ушедшей из ядра НК, относительно электрона, оставшегося в ядре НК.

щим образом:

$$Q_B^{\text{on,off}}(k) = \frac{\gamma_{\text{em}}^{\text{on,off}}}{\gamma_{\text{em}}^{\text{on,off}} + \Gamma_0 + g_k^A} \approx \frac{\gamma_{\text{em}}^{\text{on,off}}}{\Gamma_0} = \gamma_{\text{em}}^{\text{on,off}} t_0. \quad (18)$$

Следовательно, в НК типа В скорость $\gamma_{\text{em}}^{\text{on,off}}$ излучения и скорость g_k^A нейтрализации должны быть существенно меньше скорости Γ_0 безызлучательных переходов.

Ключевым элементом в формуле (18) служит флуоресцирующая способность $\gamma_{\text{em}}^{\text{on,off}}$ испускать фотоны флуоресценции. В работе [32] было предложено следующее объяснение для этого эффекта. Требуется понять, почему эмиссионная способность НК, находящегося в off-состоянии, может существенно уменьшаться по сравнению с on-состоянием. На рисунке 17 схематически изображены НК обоих типов в off-состоянии, т.е. когда из j -го атома ядра вылетела дырка и в ядре остался электрон. В процессе оже-ионизации дырка приобретает большую порцию энергии и попадает в верхние квантовые состояния ядра и оболочки. Путешествуя по этим делокализованным верхним состояниям, дырка, потеряв энергию, может оказаться либо в ловушке, которая расположена вблизи электрона, как показано на рис. 17а, либо в ловушке, расположенной далеко от электрона (рис. 17б). В первом случае кулоновское поле в области ядра, возникшее вследствие пространственного разделения электрона и дырки, будет слабым, а во втором случае — сильным. Сильное кулоновское поле от разделённых электрона и дырки будет препятствовать процессам аннигиляции электронно-дырочных пар в off-со-

стоянии, снижая способность ядра к излучению фотонов в off-состоянии по сравнению с on-состоянием. Следовательно, возникнут флуктуации on/off в эмиссионной способности НК типа В в соответствии с формулой (18).

3.4. Антикорреляция длительности off-интервала и времени затухания "серой" флуоресценции

Очевидно, что в off-интервалах всегда будет присутствовать свет от "background fluorescence", т.е. фон. Однако во многих работах отмечалось, что интенсивность свечения в off-интервалах всё же заметно превосходит интенсивность фона, хотя и уступает интенсивности свечения в on-интервалах. Поэтому свечение в off-интервалах было названо "серым" свечением.

Исследование такого серого свечения проводилось в ряде работ. Неожиданный результат был получен группой Леоне [35] (рис. 18). Рисунок 18 показывает антикорреляцию между длительностью off-интервала τ_{off} (она указана над треком) и временем t_k , т.е.

$$\frac{1}{\tau_{\text{off}}(k)} \propto t_k. \quad (19)$$

Здесь t_k — время затухания серой флуоресценции, представленной переходами в правой части схемы на рис. 16.

Модифицированная зарядовая модель объясняет возникновение соотношения (19) следующим образом. Напишем систему из шести балансных уравнений, соответствующую схеме квантовых состояний, представленных на рис. 16. Эти уравнения приведены в статье автора настоящего обзора [32]. Далее методом, аналогичным тому, с помощью которого мы, опираясь на систему уравнений (3), вывели выражения для длительностей on- и off-интервалов, можно вывести формулы для $\tau_{\text{on,off}}$ с помощью системы шести уравнений, соответствующих схеме на рис. 16. Результат для интересующих нас τ_{off} выглядит следующим образом:

$$\frac{1}{\tau_{\text{off}}^k} \approx g_k + g_k^A \frac{L_{\text{ex}}}{\Gamma_0 + g_k^A}. \quad (20)$$

Уравнение (20) показывает, что длительность k -го off-интервала определяется скоростью как туннельной, так и оже-нейтрализации, при которой экситон в заряженном ядре (трион) исчезает, передавая свою энергию электрону в ловушке k , расположенной в оболочке НК, способствуя переходу этого электрона обратно в ядро

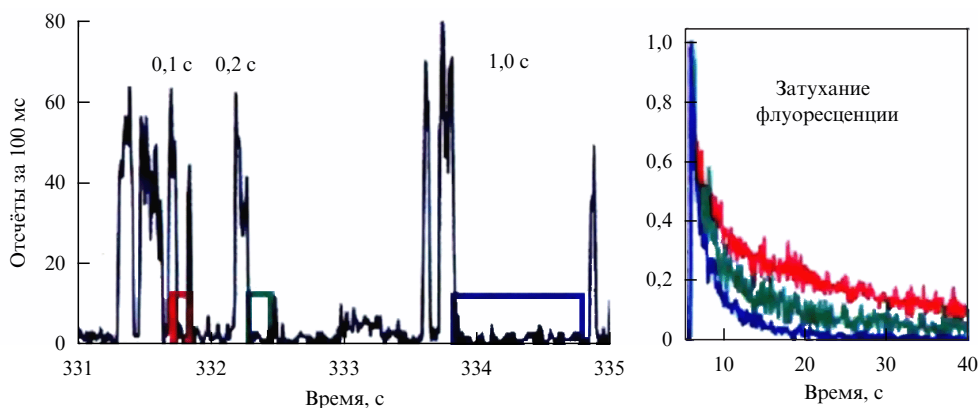


Рис. 18. Антикорреляция длительности τ_{off} со временем распада t_k серой флуоресценции.

НК. Если второе слагаемое в (20) существенно больше первого, т.е. оже-нейтрализация преобладает над туннельной, то

$$\frac{1}{\tau_{\text{off}}^k} \approx g_k^A \frac{L_{\text{ex}}}{\Gamma_0 + g_k^A} = g_k^A L_{\text{ex}} t_k, \quad (21)$$

т.е. в этом случае действительно существует антикорреляция между длительностью τ_{off}^k k -го off-интервала и временем t_k затухания серой флуоресценции.

3.5. Факты, вызывающие сомнение

в зарядовой модели, и их возможное объяснение

Рассмотрим теперь, в какой степени модифицированная зарядовая модель для нанокристалла, т.е. схема, представленная на рис. 16, с дополнительными соображениями, представленными на рис. 17, может быть согласована с фактами, которые были недавно обнаружены авторами работ [36, 37]. Авторы этих работ полагали, что полученные ими результаты не согласуются с зарядовой моделью.

В работе [36] группы Бавенди при исследовании мерцающей флуоресценции одиночных НК CdSe/CdZnS было показано, что квантовый выход Q_1^{off} люминесценции экситона (триона) в off-состоянии примерно в 100 раз меньше квантового выхода Q_1^{on} люминесценции нейтрального экситона в on-состоянии. Опираясь на измеренный ранее квантовый выход биэкситона, авторы работы [36] считают, что отношение $Q_1^{\text{off}}/Q_1^{\text{on}}$ должно быть раз в 10 больше. Однако в связи с этим соображением, привлекающим величину квантового выхода биэкситона, нелишним будет заметить, что в более поздней работе группа Бавенди [38] показала, что существует значительный разброс в величине квантового выхода свечения биэкситона. Чрезмерно малый квантовый выход люминесценции триона рассматривается как явление, необъяснимое, по мнению этой группы, в рамках зарядовой модели, в которой обычно считалось, что величина скорости испускания света γ_{em} одинакова в on- и off-состояниях. Однако факты, обнаруженные годом позже в работе [31], ясно показывают, что в НК типа В скорость испускания света в off-состоянии много меньше скорости испускания света в on-состоянии, т.е. $\gamma_{\text{em}}^{\text{off}} \ll \gamma_{\text{em}}^{\text{on}}$. К сожалению, остаётся неясным, нанокристаллы какого типа исследовались в работе [36]. Если предположить, что это неравенство работает в НК, исследовавшихся в работе [36], то никакого противоречия с зарядовой моделью нет.

В работе [37] группы Розена измерялось затухание интенсивности флуоресценции в off-состоянии НК CdSe/CdS/ZnS трёх разных размеров: 3,8, 5 и 8 нм. Затухание флуоресценции имело быструю компоненту с временем порядка 200 пс и медленную с временем порядка 1 нс. Скорость быстрой компоненты не зависела от размера НК. Это привело авторов работы [37] к заключению, что нейтрализация ядра НК происходит не по оже-механизму, т.е. не описывается с помощью скорости g_k^A , обозначенной тёмной (красной) стрелкой на рис. 16. Этот факт авторы работы [37] рассматривали как не согласующийся с зарядовой моделью. Однако если принять во внимание, что в рамках зарядовой модели нейтрализация ядра может происходить и по туннельному механизму, изображённому широкой белой стрелкой на рис. 16, то экспериментальные данные работы [37] вполне могут быть согласованы с зарядовой моделью.

4. Комбинированная модель нанокристалла

4.1. Прыжки спектральной линии и модель двухуровневых систем

Безызлучательная рекомбинация Γ_0 экситона в нейтральном ядре существует даже при малой интенсивности возбуждающего света, когда вероятность встретить в ядре два возбуждения мала и поэтому оже-рекомбинация невозможна. Следовательно, существует другая причина для безызлучательных переходов — взаимодействие электронных степеней свободы с движением атомов в НК.

Имеются два типа движений атома в конденсированной среде: колебания атомов около их положений равновесия (фононы) и прыжки атомов из одного положения равновесия в другое. Второй тип движения осуществляется туннельным образом сквозь потенциальный барьер, разделяющий два положения равновесия атома. Он описывается введёнными ещё в 1970-е годы так называемыми двухуровневыми системами (ДУС) [39, 40]. Этот туннельный тип движения атомов был многократно наблюден в полимерах и стёклах при низких температурах [41–44]. Рисунок 19а показывает проявление ДУС в спектре поглощения многоатомной молекулы, внедрённой в полимер.

Где же мы можем найти ДУС в нанокристалле? Атомы, расположенные внутри ядра НК, формируют довольно совершенную кристаллическую решётку. Однако идеальность решётки из атомов ядра будет нарушена там, где у них в качестве соседей появляются атомы оболочки, т.е. на интерфейсе. Энергия электронного возбуждения атома ядра, расположенного на интерфейсе, может флуктуировать, принимая два различных значения. Атом с двумя возможными энергиями возбуждения может быть описан с помощью модели ДУС. Очевидно, что число ДУС заметно меньше числа атомов на поверхности ядра.

Рисунок 20а показывает НК с несовершенствами на интерфейсе (вакансии), переходы в которые могут быть описаны с помощью модели ДУС. Существование двух возможных положений невозбуждённого атома означает существование двух типов основного электронного состояния в таком НК. Эти состояния 0 и 2 показаны на рис. 20б.

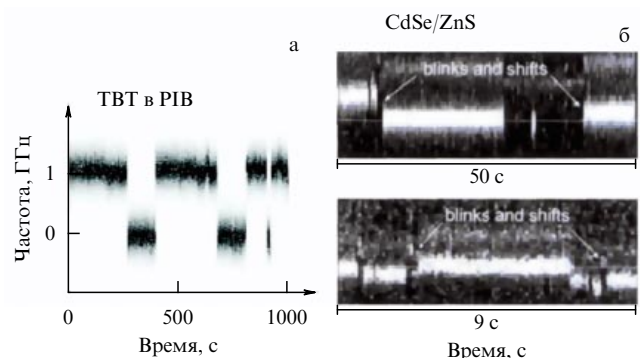


Рис. 19. Спонтанные прыжки спектральных линий в молекуле тетратретбутилтеррилена (ТБТ), внедрённой в полиизобутилен (PIB) [43] (а) и в НК CdSe/ZnS ($T = 10$ К) [45] (б). Треки флуоресценции молекулы и НК подобны друг другу.

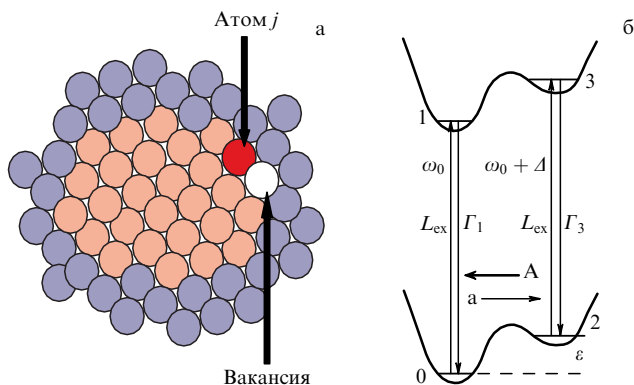


Рис. 20. (а) НК с несовершенством (вакансией) и возбуждённым атомом j на интерфейсе. (б) Энергетическая диаграмма для НК с двумя невозбуждёнными электронными состояниями (0, 2) и двумя возбуждёнными электронными состояниями (1, 3). Скорости $\Gamma_1 = \gamma_{em} + \Gamma_{nr}^0$ и $\Gamma_3 = \gamma_{em} + \Gamma_{nr}^2$ полной релаксации включают скорость γ_{em} излучения и скорости $\Gamma_{nr}^{0,2}$ безызлучательных переходов при распаде возбуждённых электронных состояний.

Почему $\Gamma_{nr}^0 \neq \Gamma_{nr}^2$? Безызлучательный переход означает превращение энергии E_{ex} электронного возбуждения в энергию $\hbar\omega_q$ фононов и энергию ε_i ДУС, т.е.

$$E_{ex} = \sum_q \hbar\omega_q + \sum_i \varepsilon_i(t). \quad (22)$$

Вероятность безызлучательного перехода максимальна, если уравнение (22) реализуется точно. Если же энергия одной ДУС изменяется, то эту энергию надо добавить или вычесть из правой части уравнения (22). Такая флуктуация энергии, стоящей в правой части уравнения (22), приведёт к флуктуации скорости безызлучательного перехода, т.е. произойдёт переход от Γ_{nr}^0 к Γ_{nr}^2 и обратно.

Вследствие взаимодействия электронных степеней свободы с ДУС экситон (возбуждённое состояние НК) будет "чувствовать", в каком из двух возможных положений находится атом на интерфейсе. Поэтому состояния 1 и 3 относятся к двум возможным состояниям экситона. Населённости состояний 0 и 2 описываются следующими функциями [44]:

$$\begin{aligned} \rho_0(t) &= \frac{A}{R} + \left(\rho_0(0) - \frac{A}{R}\right) \exp(-Rt), \\ \rho_2(t) &= \frac{a}{R} + \left(\rho_2(0) - \frac{a}{R}\right) \exp(-Rt). \end{aligned} \quad (23)$$

Здесь $R = A + a$ — скорость флуктуаций в ДУС. Уравнения (23) являются динамическими уравнениями. Тем не менее уравнения (23) способны описать квантовые прыжки, т.е. стохастический процесс. Например, квантовому прыжку из состояния 0 в состояние 2 при $t = 0$ соответствует следующее начальное условие: $\rho_0(0) = 0$, $\rho_2(0) = 1$, а квантовому прыжку из состояния 2 в состояние 0 — другое начальное условие, $\rho_0(0) = 1$, $\rho_2(0) = 0$. Каждый квантовый прыжок означает изменение начального условия в функциях (23).

Когда атом прыгает из состояния 0 в состояние 2 и обратно, экситонная линия прыгает от частоты ω_0 к частоте $\omega_0 + \Delta$ и обратно. Эти прыжки в частотной

шкале, происходящие во времени, могут быть описаны следующей спектральной функцией:

$$\begin{aligned} I(\omega, t) &= \rho_0(t) \frac{\gamma_{em} + \Gamma_{nr}^0}{(\omega - \omega_0)^2 + (\gamma_{em} + \Gamma_{nr}^0)^2} + \\ &+ \rho_2(t) \frac{\gamma_{em} + \Gamma_{nr}^2}{(\omega - \omega_0 - \Delta)^2 + (\gamma_{em} + \Gamma_{nr}^2)^2}. \end{aligned} \quad (24)$$

Здесь γ_{em} — скорость испускания фотонов, а $\Gamma_{nr}^{0,2}$ — скорости безызлучательных переходов в НК с ДУС, которая имеет два состояния: 0 и 2. В соответствии с уравнением (24) скорость безызлучательных переходов флуктуирует следующим образом:

$$\Gamma_{nr}(t) = \frac{1}{\pi} [\Gamma_{nr}^0 \rho_0(t) + \Gamma_{nr}^2 \rho_2(t)]. \quad (25)$$

Если $\Delta = 0$, то мы будем видеть только одну экситонную линию. Скорость безызлучательных переходов будет принимать два значения: Γ_{nr}^0 и Γ_{nr}^2 в случайные моменты времени. Если имеются две ДУС, то скорость безызлучательных переходов будет принимать четыре значения в соответствии с уравнением

$$\begin{aligned} \Gamma_{nr}(t) &= \frac{1}{\pi} [\Gamma_{nr}^0 \rho_0(t) + \Gamma_{nr}^2 \rho_2(t) + \\ &+ (\Gamma_{nr}^0)'(\rho_0(t))' + (\Gamma_{nr}^2)'(\rho_2(t))']. \end{aligned} \quad (26)$$

Флуктуации безызлучательных переходов из-за прыжков в ДУС вызывают дополнительные флуктуации как в on-, так и в off-состояниях. В этом отношении модель ДУС, если в энергетический баланс (22) добавить энергию рекомбинационных центров, становится подобной модели МРЦ, введённой в работе [18]. Однако модель ДУС является только частью комбинированной модели, описанной автором данного обзора в работе [32]. Она введена дополнительно к модифицированной зарядовой модели, порождающей on/off-флуктуации, происходящие с большой амплитудой.

4.2. Проявление флуктуаций двухуровневых систем в функции распределения фотонов

Как было показано в работе [46], ДУС может проявлять себя и в треке флуоресценции, и в функции распределения фотонов. На рисунке 21 представлен трек флуоресценции одиночного НК CdSe/ZnS и распределение фотонов в этом треке, измеренные в работе [46].

Распределение фотонов содержит два пика: один соответствует малым, а другой — большим значениям N , описывающим число отсчётов за 10 мс. Пик, соответствующий большому числу фотонов N , заметно шире пуассоновского, который показан штриховой линией. Известно, что пуассоновское распределение фотонов имеет место в флуоресценции двухуровневой системы. Известно также, что появление off-интервалов в флуоресценции приводит к распределению более широкому, чем пуассоновское [47]. Однако все попытки описать измеренное распределение фотонов с помощью учёта реально существующих длинных и коротких off-интервалов не привели к успеху. Тогда в модели, с помощью которой методом Монте-Карло рассчитывался трек флуоресценции и функция распределения фотонов, были учтены флуктуации интенсивности флуоресценции с малой амплитудой, возникающие из-за флуктуаций безызлучатель-

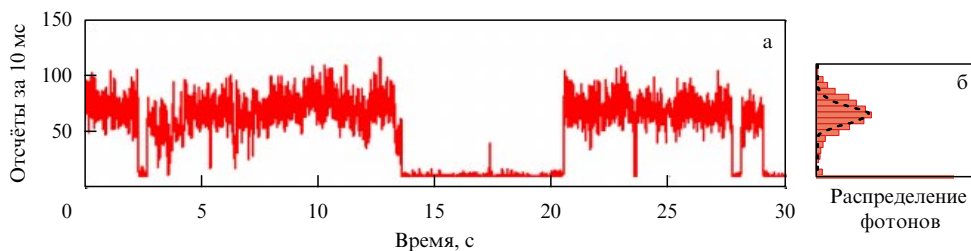


Рис. 21. (а) Трек флуоресценции одиночного НК CdSe/ZnS размером 5,2 нм, измеренный при комнатной температуре при возбуждении непрерывным лазером на длине волны 532 нм. Время накопления сигнала 10 мс. (б) Гистограмма распределения фотонов на интервале 10 мс в этом треке флуоресценции. Штриховая линия показывает распределение Пуассона.

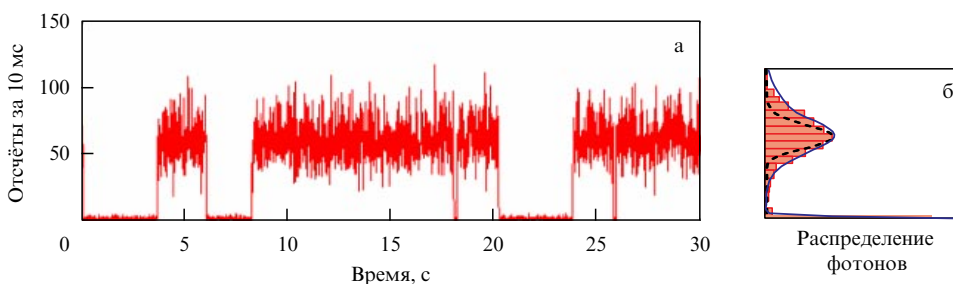


Рис. 22. (В цвете онлайн.) Трек флуоресценции (а) и распределение фотонов в этом треке (б), рассчитанные в работе [46] методом Монте-Карло с помощью модели, учитывающей влияние ДУС.

льных переходов в НК, обусловленных описанными выше прыжками в ДУС.

Результат такого расчёта методом Монте-Карло трека флуоресценции и функции распределения фотонов в этом треке представлен на рис. 22. Во-первых, мы видим качественное совпадение измеренного и рассчитанного трека. Во-вторых, функция распределения фотонов, измеренная в рассчитанном треке (сплошная голубая линия на рис. 22б) хорошо совпадает с гистограммой, измеренной в эксперименте. Этот результат можно рассматривать как ещё одно подтверждение существования ДУС в НК.

5. Заключение

За 20 лет, прошедших после опубликования первой работы [4], в которой было обнаружено, что флуоресценция одиночных нанокристаллов, возбуждаемых светом непрерывного лазера, мерцает, опубликована уже не одна сотня работ, посвящённых исследованию самых различных аспектов этого, как потом оказалось, весьма распространённого явления. Полученный экспериментальный материал весьма обширен и вряд ли может быть охвачен в рамках одного обзора.

Такие вопросы, как, например, влияние температуры и различных химических добавок на характер мерцания, особенности спектров излучения экситонов, биэкситонов и триэкситонов, влияние внешнего воздействия, например электрического поля, на характер мерцания люминесценции и спектры излучения, а также некоторые другие остались за рамками данного обзора.

Автор включился в исследование фотолюминесценции одиночных нанокристаллов в 2000 г. во время работы в "Matsumoto Single Quantum Dot Project", который реализовывался в г. Цукубо (Япония). Обнаружение в том же 2000 г. группой Несбита [6, 7] степенных законов распределения для on- и off-интервалов было очень

интригующим явлением, так как требовало для объяснения наличия в НК множества времён ионизации и нейтрализации. Существование множества времён нейтрализации не вызывало особого удивления в рамках теории Эфроса–Розена, поскольку оно свидетельствовало о существовании множества ловушек в оболочке НК, каждая из которых теряла заряд со своим временем релаксации. Однако существование множества времён ионизации требовало объяснения, так как оно не согласовывалось с теорией Эфроса–Розена, которая оперировала только с экситонами и предсказывала существование только одного времени ионизации одиночного НК.

Решение проблемы множества времён ионизации потребовало модификации модели Эфроса–Розена, которая и была сделана в работах автора [12, 13]. Основная идея состояла в том, что атомы ядра на границе между ядром и оболочкой должны играть принципиальную роль в ионизации и, следовательно, в эффекте мерцания.

Эксперименты, установившие корреляцию между мерцанием квантового выхода флуоресценции и временем затухания фотолюминесценции, а также обнаружение НК типа А и типа В дали очень важный материал для понимания физики процессов мерцания и построения теоретической модели мерцания, которая изложена в данном обзоре. Основная часть этой комбинированной модели [32], а именно модифицированная зарядовая модель, представлена схемой на рис. 16. Она позволяет интерпретировать несколько экспериментальных фактов, которым пока не было объяснений. В первую очередь это касается существования НК типа А и В. Этот подход не претендует, конечно, на полноту и, по видимому, может быть скорректирован в дальнейшем, если новые эксперименты выявят его слабые стороны. Поэтому постановка новых экспериментов, проверяющих полученные результаты, позволила бы установить, насколько они соответствуют реальности, и вследствие этого продвинуться дальше в понимании физической

природы мерцающей флуоресценции одиночных полупроводниковых нанокристаллов.

Работа выполнена при поддержке гранта 14-12-01415 Российского научного фонда.

Список литературы

1. Грабовский В Я и др. *ФТТ* **31** 272 (1989); Grabovskis V Ya et al. *Sov. Phys. Solid State* **31** 149 (1989)
2. Chepic D I et al. *J. Lumin.* **47** 113 (1990)
3. Murray C B, Norris D J, Bawendi M G *J. Am. Chem. Soc.* **115** 8706 (1993)
4. Nirmal M et al. *Nature* **383** 802 (1996)
5. Efros A L, Rosen M *Phys. Rev. Lett.* **78** 1110 (1997)
6. Kuno M et al. *J. Chem. Phys.* **112** 3117 (2000)
7. Kuno M et al. *J. Chem. Phys.* **115** 1028 (2001)
8. Kuno M et al. *Phys. Rev. B* **67** 125304 (2003)
9. Shimizu K T et al. *Phys. Rev. B* **63** 205316 (2001)
10. Verberk R, van Oijen A M, Orrit M *Phys. Rev. B* **66** 233202 (2002)
11. Cichos F, Martin J, von Borczyskowski Ch *Phys. Rev. B* **70** 115314 (2004)
12. Осадько И С *Письма в ЖЭТФ* **79** 522 (2004); Osad'ko I S *JETP Lett.* **79** 416 (2004)
13. Osad'ko I S *Chem. Phys.* **316** 99 (2005)
14. Frantsuzov P et al. *Nature Phys.* **4** 519 (2008)
15. Zhang K et al. *Nano Lett.* **6** 843 (2006)
16. Tang J, Marcus R A *Phys. Rev. Lett.* **95** 107401 (2005)
17. Frantsuzov P A, Marcus R A *Phys. Rev. B* **72** 155321 (2005)
18. Frantsuzov P A, Volkán-Kacsó S, Jankó B *Phys. Rev. Lett.* **103** 207402 (2009)
19. Frantsuzov P A, Volkán-Kacsó S, Jankó B *Nano Lett.* **13** 402 (2013)
20. Osad'ko I S *J. Phys. Chem. C* **117** 11328 (2013)
21. Peterson J J, Nesbitt D J *Nano Lett.* **9** 338 (2009)
22. Krasselt C, Schuster J, von Borczyskowski Ch *Phys. Chem. Chem. Phys.* **13** 17084 (2011)
23. Sher P H et al. *Appl. Phys. Lett.* **92** 101111 (2008)
24. Jones M, Lo S S, Scholes G D *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **106** 3011 (2009)
25. Whitham P J et al. *Nano Lett.* **15** 4045 (2015)
26. Rabouw F T et al. *Nano Lett.* **15** 7718 (2015)
27. Hohng S, Ha T *J. Am. Chem. Soc.* **126** 1324 (2004)
28. Mahler B et al. *Nature Mater.* **7** 659 (2008)
29. Chen Y et al. *J. Am. Chem. Soc.* **130** 5026 (2008)
30. Fisher B R et al. *J. Phys. Chem. B* **108** 143 (2004)
31. Galland C et al. *Nature* **479** 203 (2011)
32. Osad'ko I S *J. Chem. Phys.* **141** 164312 (2014); *J. Chem. Phys.* **141** 209901 (2014)
33. Efros A L *Nature Mater.* **7** 612 (2008)
34. Jha P P, Guyot-Sionnest P *ACS Nano* **3** 1011 (2009)
35. Cordones A A, Bixby T J, Leone S R *Nano Lett.* **11** 3366 (2011)
36. Zhao J et al. *Phys. Rev. Lett.* **104** 157403 (2010)
37. Rosen S, Schwartz O, Oron D *Phys. Rev. Lett.* **104** 157404 (2010)
38. Zhao J et al. *Nano Lett.* **12** 4477 (2012)
39. Phillips W A *J. Low Temp. Phys.* **7** 351 (1972)
40. Anderson P W, Halperin B I, Varma C M *Philos. Mag.* **25** 1 (1972)
41. Phillips W A (Ed.) *Amorphous Solids. Low-Temperature Properties* (Topics in Current Physics, Vol. 24) (Berlin: Springer-Verlag, 1981)
42. Boiron A-M et al. *Chem. Phys.* **247** 119 (1999)
43. Naumov A V et al. *J. Chem. Phys.* **119** 6296 (2003)
44. Осадько И С *Селективная спектроскопия одиночных молекул* (М.: Физматлит, 2000); Osad'ko I S *Selective Spectroscopy of Single Molecules* (Berlin: Springer, 2003)
45. Neuhauser R G et al. *Phys. Rev. Lett.* **85** 3301 (2000)
46. Osad'ko I S, Eremchev I Yu, Naumov A V *J. Phys. Chem. C* **119** 22646 (2015)
47. Osad'ko I S et al. *Phys. Rev. A* **86** 053802 (2012)

Blinking fluorescence of single semiconductor nanocrystals: basic experimental facts and the theoretical models of blinking

I.S. Osad'ko

*Institute of Spectroscopy, Russian Academy of Sciences,
ul. Fizicheskaya 5, 108840 Troitsk, Moscow, Russian Federation
E-mail: osadko@isan.troitsk.ru*

Various theoretical models for blinking fluorescence from a single semiconductor core-shell nanocrystal (NC) are discussed in terms of consistency with new experimental data, with most emphasis placed on the charging model and multiple recombination center model. The advantages and disadvantages of each are analyzed, and their recently proposed combination using the advantages of both is examined, which is capable of accounting for the recently observed properties of the A- and B-type NCs. (The two types differ by whether or not the fluorescence quantum yield of a single NC correlates with its fluorescence lifetime). It is shown that the Auger neutralization of the NC core results in the anticorrelation of the off-interval duration and the grey emission lifetime in the off-interval. It is also shown that the exponent in the t^m power-law distribution of on and off intervals in the fluorescence of single NCs characterizes the concentration of traps and localized NC core excitations on the core-shell interface.

Keywords: single semiconductor nanocrystal, blinking fluorescence

PACS numbers: **33.50-j, 33.70.-w, 78.67.-n**

DOI: 10.3367/UFNr.2015.12.037672

Bibliography — 47 references

Received 6 October 2015, revised 21 December 2015

Uspekhi Fizicheskikh Nauk **186** (5) 489–502 (2016)

Physics – Uspekhi **59** (5) (2016)