

Степенная статистика мерцающей фотолюминесценции одиночных полупроводниковых нанокристаллов

И. С. Осадько¹⁾

Физический институт им. П. Н. Лебедева РАН, 119991 Москва, Россия

Поступила в редакцию 25 марта 2004 г.

Предложена физическая модель для одиночного нанокристалла CdSe с оболочкой из ZnS, способная объяснить степенную статистику ее мерцающей фотолюминесценции, наблюдавшуюся в экспериментах. Если в нанокристалле образуются локализованные электронно-дырочные пары (экситоны), то одного этого предположения достаточно для того, чтобы объяснить, почему распределение интервалов с флуоресценцией (он-интервалов) следует закону, близкому к $t^{-1.5}$, найденному в эксперименте.

PACS: 78.55.Et

1. Вопрос о том, почему флуоресценция одиночной квантовой точки (КТ) CdSe с оболочкой из ZnS является мерцающей был поставлен семь лет назад [1]. Тогда же проблема мерцающей КТ получила и теоретическое объяснение [1, 2] на основе модели Оже ионизации КТ и последующей ее нейтрализации. Хотя модель, предложенная в [2], позволяла объяснить мерцание флуоресценции такого многоатомного объекта, каким является КТ, она предсказывала экспоненциальное распределение по длительности временных интервалов со свечением и без свечения (он- и off-интервалов). Именно такое распределение он- и off-интервалов обычно и наблюдается в свечении одиночных молекул [3–5].

Однако уже в первых исследованиях по мерцающей флуоресценции КТ и нанокристаллов [1, 6] отмечалось, что распределение он/off-интервалов является явно не экспоненциальным. Поэтому измеренное три года назад в работе [7] распределение off-интервалов во флуоресценции нанокристаллов CdSe, подчиняющееся степенному закону $1/t^{1+m}$ с $m = 0.5–0.6$, наблюдавшееся при изменении времени в пределах пяти порядков, было явным вызовом для теории. Дальнейшие исследования показали, что степенной характер распределения off-интервалов имеют не только нанокристаллы CdSe [6–9], но и нанокристаллы CdTe [8] и CdS [10].

Наиболее удивительным оказалось то, что измеренное в работе [8] распределение для он-интервалов в нанокристалле CdSe тоже описывалось законом, близким к $t^{-1.5}$, как и распределение off-интервалов. Авторы работы [7] предположили, что существует какая-то универсальная причина для появления степенной зависимости с таким показателем в функци-

ях распределения он- и off-интервалов. Ниже предлагается физическая модель, способная описать степенную статистику как off-, так и он-интервалов фотолюминесценции полупроводниковых нанокристаллов.

2. Число электронно-дырочных (э\д) пар в КТ, возбуждаемой светом непрерывного лазера, определяется формулой $N = N_a L T_1$, где N_a есть число атомов в КТ, L обозначает скорость создания э\д пары, а $1/T_1$ – скорость ее излучательной рекомбинации. Даже при умеренной накачке, удовлетворяющей условию $L T_1 \ll 1$, число э\д пар, существующее в КТ при постоянной накачке, может быть намного больше единицы.

Рассмотрим КТ, в которой существует несколько локализованных э\д пар (экситонов), нумеруемых индексом j , а также несколько ловушек в системе КТ+оболочка, нумеруемых индексом k . При оже-ионизации происходит рекомбинация одной э\д пары с выбрасыванием из КТ электрона другой пары. Тогда, беря для определенности в качестве механизма ионизации Оже ионизацию [1, 2], можем написать следующую систему уравнений, описывающую динамику ионизации\нейтрализации одиночной КТ:

$$\begin{aligned} \dot{\rho}_j &= -(1/T_1 + \Gamma_j)\rho_j + L\rho_0, \\ \dot{\rho}_0 &= \rho_j/T_1 - L\rho_0 + \sum_k \gamma_k \rho_{jk}^1, \end{aligned} \quad (1)$$

$$\dot{\rho}_{jk} = \Gamma_{jk}\rho_j - \gamma_k \rho_{jk},$$

где

$$\Gamma_j = \sum_k \Gamma_{jk}. \quad (2)$$

Здесь ρ_0 – вероятность обнаружить N э\д пар в КТ, ρ_j – вероятность обнаружить, кроме N э\д пар,

¹⁾e-mail: osadko@sci.lebedev.ru

еще и j -ю, электрон которой впоследствии попадет в какую-нибудь ловушку, ρ_{jk} – вероятность обнаружить электрон в k -й ловушке после распада j -й э\д пары, а КТ с N парой. Очевидно, что Γ_{jk} есть вероятность распада j -й э\д пары с попаданием ее электрона в k -ую ловушку, а γ_k – вероятность нейтрализации k -й ловушки. Очевидно, что ρ_0 и ρ_j описывают состояния нейтральной КТ, когда есть флуоресценция, то есть вероятность пребывания КТ в он-состоянии, ρ_{jk} описывают состояния ионизированной КТ, когда флуоресценция отсутствует, то есть вероятность пребывания КТ в off-состоянии. Из (1) и (2) следует, что вероятности связаны следующим соотношением: $\rho_0 + \rho_j + \sum_k (\rho_{jk}) = 1$. Система (1) описывает динамику процесса ионизации/нейтрализации КТ и позволяет рассчитать автокорреляционную функцию флуоресценции $g^{(2)}(t)$ по рецепту, описанному в книге [11]. Однако нас интересует вычисление функций распределения он/off-интервалов. В [11] предложен также рецепт нахождения уравнений для вычисления функций распределения он/off состояний.

Он-состояния. Чтобы найти уравнения для функции распределения он-состояний, необходимо в (1) пренебречь слагаемым, описывающим приход в он-состояние из off-состояния, то есть следующим слагаемым: $\sum_k \gamma_k \rho_{jk}$. Тогда два первых уравнения, содержащие населенности флуоресцирующих состояний, отделяются от остальных, и функция распределения он-состояний может быть найдена из этих двух уравнений:

$$\begin{aligned} \dot{\rho}_j &= -(1/T_1 + \Gamma_j)\rho_j + L\rho_0, \\ \dot{\rho}_0 &= \rho_j/T_1 - L\rho_0. \end{aligned} \quad (3)$$

В КТ, содержащей N_a атомов, можно породить такое же количество э\д пар. Индекс j нумерует любую из возможных э\д пар. Очевидно, что $\rho_j^{on} = \rho_0 + \rho_j$ есть вероятность пребывания в он-состоянии при возможности распада этого состояния по j -му каналу. Поскольку $LT_1 \ll 1$, то, интересуясь медленной динамикой, мы можем положить $\dot{\rho}_j = 0$. В этом приближении из первого уравнения системы (3) находим

$$\rho_j = \frac{LT_1}{1 + \Gamma_j T_1} \rho_0. \quad (4)$$

Складывая уравнения системы (3), приходим к следующему уравнению:

$$\dot{\rho}_j^{on} = -L_j \rho_j^{on}, \quad (5)$$

где

$$L_j = L \frac{\Gamma_j T_1}{1 + \Gamma_j T_1 + LT_1} \quad (6)$$

– скорость распада он-состояния по j -му каналу. Если просуммировать по всем возможностям распада флуоресцирующего состояния КТ, то придем к следующему выражению для функции распределения по он-интервалам:

$$w_{on}(t) = \frac{1}{N_a} \sum_{j=1}^{N_a} L_j e^{-L_j t}. \quad (7)$$

Экспериментальные данные работы [8] свидетельствуют, что в КТ CdSe могут существовать э\д пары с различными временами ионизации, различающимися на три порядка.

Off-состояния. Чтобы найти уравнения для функции распределения off-состояний, необходимо в (1) пренебречь слагаемым, описывающим приход в off-состояние из он-состояния, то есть слагаемым $\Gamma_{jk} \rho_j$. Тогда третье и четвертое уравнения системы (1) не зависят от первых двух, и функция распределения off-состояний может быть найдена из следующих уравнений:

$$\dot{\rho}_{jk} = -\gamma_k \rho_{jk}. \quad (8)$$

Решая эти уравнения, для времен, удовлетворяющих условию $Lt \gg 1$, найдем для вероятности $\rho_k^{off} = \sum_{j=1}^{N_a} (\rho_{jk})$ найти систему в ионизованном состоянии, благодаря электрону, попавшему в k -ую ловушку, следующее выражение:

$$w_k^{off} = \gamma_k e^{-\gamma_k t}. \quad (9)$$

Функция распределения off-интервалов при условии, что электрон находится в какой-либо ловушке, имеет следующий вид:

$$w_{off}(t) = \frac{1}{N_t} \sum_{k=1}^{N_t} \gamma_k e^{-\gamma_k t}, \quad (10)$$

N_t – число ловушек, достижимое при ионизации КТ. Экспериментальные данные работы [8] свидетельствуют, что в КТ CdSe могут существовать ловушки с разными временами ионизации, различающимися на три порядка и более.

3. Физическая модель он/off-состояний. Ширины запрещенных зон кристаллов CdSe и ZnS, служивших в работах [1, 8] нанокристаллом и оболочкой, составляют 1.85 и 3.84эВ, соответственно. Фотоны света Ar^+ -лазера с энергией 2.33эВ создают свободные электроны и дырки. Если рассматривать КТ как идеальный нанокристалл, то экситоны с волновой функцией, охватывающей всю КТ, будут нижайшими по энергии состояниями э\д пар. Однако реальная

КТ может включать заметный беспорядок. Авторы [9] говорят о “коллоидальной CdSe КТ”. В неупорядоченной системе электроны (дырки) будут иметь волновые функции, локализованные на нескольких и, может быть, даже на одном атоме. Скоростная константа L_j ионизации описывает переход из j -го атома или группы атомов в какую-либо ловушку, расположенную в оболочке. Возникающее кулоновское поле гасит люминесценцию оставшихся э\д пар.

Переходя в формуле (7) от суммирования к интегрированию, приходим к следующему выражению

$$w_{on}(t) = \int_{j_1}^{j_2} L(j) \exp[-L(j)t] N_{on}(j) dj. \quad (11)$$

Здесь N_{on} описывает распределение локализованных э\д пар, возбужденных светом в КТ. Поскольку распределение скоростей L_j покрывает несколько порядков величины, то ее целесообразно взять в следующем виде:

$$L(j) = L_0 10^{-j}. \quad (12)$$

Чтобы прояснить физический смысл переменной j , мы совершим следующую замену переменной интегрирования:

$$j = j_1 + a(r_0 - r), \quad j_2 = j_1 + ar_0, \quad L_0 = L_{\max} 10^{j_1}. \quad (13)$$

После такой замены интеграл в (11) принимает следующий вид:

$$\begin{aligned} w_{on}(t) &= \int_0^{r_0} L(r) \exp[-L(r)t] N_{on}(r) dr = \\ &= \int_0^1 L(x) \exp[-L(x)t] N_{on}(x) dx, \end{aligned} \quad (14)$$

где $x = r/r_0$ и

$$L(x) = L_{\min} (L_{\max}/L_{\min})^x. \quad (15)$$

Здесь $L_{\min} = L_0 10^{-j_2}$ и $L_{\max} = L_0 10^{-j_1}$.

Будем рассматривать КТ как сферу радиуса r_0 , а переменную r как радиальную переменную атома в КТ. Тогда формула (15) сообщает нам, что э\д пары, расположенные на периферии КТ, имеют наибольшую скорость ионизации. Очевидно, что функция N_{on} , взятая в виде $N_{on}(x) = 3x^2$, определяет плотность состояний атомов при их равномерном распределении в КТ. Результат расчета по формуле (14) с функцией $N_{on}(x) = 3x^2$ представлен на рис.1.

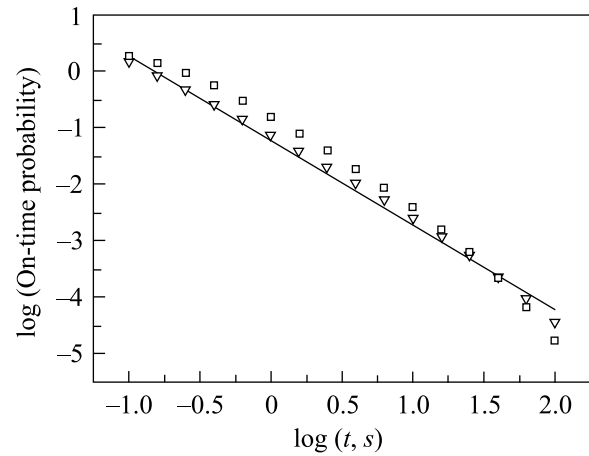


Рис.1 Распределение он-интервалов, рассчитанное по формуле (14) при $L_{\max} = 10^2 \text{ c}^{-1}$ and $L_{\min} = 10^{-3} \text{ c}^{-1}$ (треугольники) и $L_{\max} = 10^1 \text{ c}^{-1}$ and $L_{\min} = 10^{-2} \text{ c}^{-1}$ (квадраты). Сплошная линия есть функция $t^{-1.5}$

Если временной интервал между наименьшим временем ионизации $1/L_{\max}$ и наибольшим временем $1/L_{\min}$ больше изучаемого в эксперименте временного интервала, то как показывают треугольники, формула (14) дает результат, близкий к степенному закону $t^{-1.5}$. Если это условие не выполнено, то, как показывают квадраты, появляется отклонение от степенного закона.

На рис.2 приведены экспериментальные данные для распределения он-интервалов флуоресценции на-

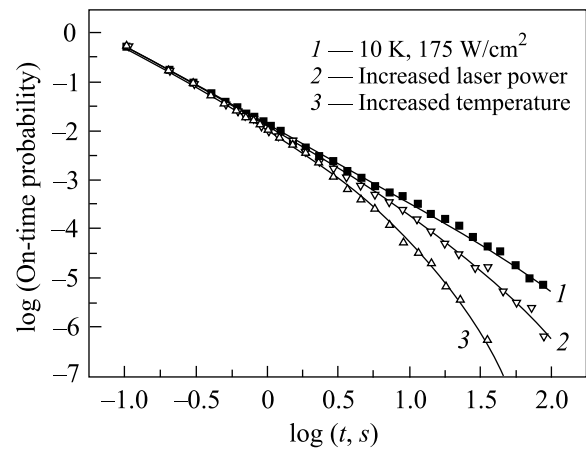


Рис.2. Распределение он-интервалов в КТ CdSe с оболочкой ZnS при различных физических условиях [8]. Сплошные линии есть расчет по формуле (14) с $L_{\min} = 10^{-2} \text{ c}^{-1}$ и $L_{\max} = 10^3 \text{ c}^{-1}$ и различными функциями $N_{on}(x)$, изображенными на рис.3

нокристалла CdSe с оболочкой из ZnS [8]. При расчете использовалась плотность вероятности, изображенная на рис.3. Из рис.2 следует, что распределение он-

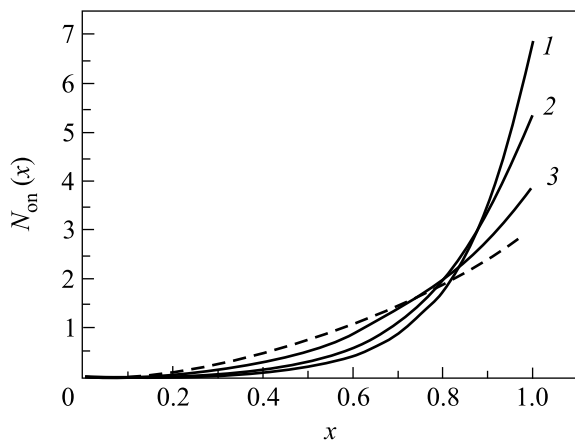


Рис.3. Распределение возбужденных светом атомов в КТ, использовавшееся при расчете кривых 1, 2 и 3 на рис.2. Штриховая линия – функция распределения $3x^2$, соответствующая равномерной плотности

интервалов хотя и близко к степенному закону $t^{-1.5}$, но заметно зависит от интенсивности возбуждения и температуры. Из рис.2 и 3 следует также, что удовлетворительного согласия с экспериментом удастся достичь, предположив, что плотность э\д пар, рожденных светом и участвующих в процессе ионизации, выше на периферии КТ. Это показывает сравнение кривых 1, 2 и 3 с штриховой кривой на рис.3.

Зависимость распределения оп-интервалов от температуры, скорее всего, свидетельствует о том, что механизм оже-ионизации не является единственным. В работе [6] высказывались соображения в пользу термоионизации. Возможно, что в реальном нанокристалле актуальны оба механизма. Рассмотрение кинетических уравнений для нанокристалла с механизмом термоионизации показывает, что механизм термоионизации тоже приводит к формулам (7) и (10). Однако теперь константа ионизации L_j будет зависеть от температуры.

Очевидно, что формулу (10) для функции распределения off-интервалов можно преобразовать к следующему виду:

$$w_{\text{off}}(t) = \int_{k_1}^{k_2} \gamma(k) e^{-\gamma(k)t} n(k) dk. \quad (16)$$

Здесь $n(k)$ есть функция плотности состояний, интегрально нормированная на единицу. Найдем вид функций $\gamma(k)$ и $n(k)$, которые обеспечивают степенной закон распределения. Мы примем, что ловушки расположены в оболочечном материале. Поскольку $\gamma(k)$ есть скорость нейтрализации k -й ловушки, и она, согласно экспериментальным данным, может из-

меняться на порядки, то возьмем эту функцию в следующем виде: $\gamma(k) = \gamma_0 e^{-\lambda k} = \gamma_0 10^{-k}$, то есть примем туннельный характер нейтрализации КТ. Чем меньше λ , тем больше прозрачность потенциального барьера, разделяющего ловушку и КТ. Очевидно, что $\gamma_{\text{max}} = \gamma_0 10^{-k_1}$ и $\gamma_{\text{min}} = \gamma_0 10^{-k_2}$. Численный расчет показывает, что интегрирование в (16) с плотностью вероятности: $n(k) = A_m \gamma^m(k)$, где A_m есть нормировочная константа, даст распределение степенного вида

$$w_{\text{off}}(t) \propto t^{-(1+m)} \quad (17)$$

при условии, что интервал $(1/\gamma_{\text{max}}, 1/\gamma_{\text{min}})$ превышает временной интервал, в котором исследуется функция распределения off-интервалов. Поэтому степенной закон $t^{-1.5}$, измеренный в [7, 8], может быть найден с помощью следующей плотности вероятности $n(k) = A_{0.5} \gamma^{0.5}(k) \propto 10^{-k/2} = e^{-\lambda/2}$. Это означает, что большинство ловушек имеет большую скорость нейтрализации, то есть они расположены вблизи поверхности КТ. Наша модель для ловушек напоминает рассмотренную в работе [10]. Однако в нашей модели показатель m не зависит от температуры, что согласуется с экспериментом.

4. Итак предположение об образовании локализованных э\д пар в нанокристалле позволяет объяснить близкий к степенному закон распределения оп-интервалов в фотолюминесценции нанокристалла CdSe с оболочкой из ZnS. Наилучшее согласие с экспериментом получается, если предположить, что рожденные светом э\д пары концентрируются преимущественно на периферии нанокристалла, а ловушки расположены в оболочечном материале и большинство ловушек расположено вблизи поверхности нанокристалла.

Данная работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, грант # 04-02-17024.

1. M. Nirmal, B. O. Dabbousi, M. G. Bawendi et al., Nature **383**, 802 (1996).
2. Al. L. Efros and M. Rosen, Phys. Rev. Lett. **78**, 1110 (1997).
3. D. van der Bout, Wai-Tak Yip, D. Hu et al., Science **277**, 1074 (1997).
4. T. Ha, Th. Enderle, D. S. Chemla et al., Chem. Phys. Lett. **271**, 1 (1997).
5. H. Lu, L. Xun, and X. Xie, Science **282**, 1877 (1998).
6. U. Banin, M. Bruchez, A. P. Alivisatos et al., J. Chem. Phys. **110**, 1195 (1999).
7. M. Kuno, D. P. Fromm, H. F. Hamann et al., J. Chem. Phys. **112**, 3117 (2000).

8. K. T. Shimizu, R. G. Neuhauser, C. A. Leatherdale et al., *Phys. Rev.* **B63**, 205316 (2001).
9. M. Kuno, D. P. Fromm, H. F. Hamann et al., *J. Chem. Phys.* **115**, 1028 (2001).
10. R. Verbeek, A. M. van Oijen, and M. Orrit, *Phys. Rev.* **B66**, 233202 (2002).
11. I. S. Osad'ko, *Selective Spectroscopy of Single Molecules*, Springer, Berlin, 2003.