

## Кинетика затухания люминесценции нанокристаллов: физические модели и аппроксимация суммой трех экспонент

© Е.Н. Бодунов

Петербургский государственный университет путей сообщения Императора Александра I,  
190031 Санкт-Петербург, Россия  
e-mail: evgeny.bodunov@inbox.ru

Поступила в редакцию 09.12.2022 г.

В окончательной редакции 09.12.2022 г.

Принята к публикации 23.12.2022 г.

Измерение кинетики затухания люминесценции нанокристаллов (NC) — квантовых точек (QD), нанопроволок, нанопластин и квантовых колец — является важнейшим инструментом изучения фотодинамики возбужденных состояний NC, который позволяет идентифицировать вид и количество ловушек носителей заряда (электронов, дырок) или акцепторов энергии возбуждения (молекул, других QD), расположенных на поверхности или вблизи NC, а также оценить энергию ловушек, определить механизм переноса энергии электронного возбуждения с NC на акцепторы. Обычно кинетика затухания люминесценции аппроксимируется суммой двух или трех экспонент. При этом варьируемыми параметрами являются амплитуды и времена затухания экспонент. В работе анализируются экспериментальные условия, при которых такая аппроксимация имеет четкий физический смысл (дистанционный безызлучательный перенос энергии, контактное тушение люминесценции, обратимый захват носителей заряда ловушками), и устанавливается связь между варьируемыми параметрами.

**Ключевые слова:** нанокристаллы, кинетика затухания люминесценции, моделирование суммой трех экспонент.

DOI: 10.21883/OS.2023.01.54545.91-22

### Введение

Кинетика затухания люминесценции нанокристаллов (NC) — квантовых точек (QD), нанопроволок, нанопластин и наноколец — содержит важную информацию о структуре электронных уровней NC, о механизмах взаимодействия NC с акцепторами энергии электронного возбуждения и носителями заряда (электронов, дырок) в NC с ловушками. Анализ кинетики затухания люминесценции позволяет идентифицировать вид и количество ловушек носителей заряда или акцепторов энергии возбуждения (молекул, QD), расположенных на поверхности или вблизи NC, а также оценить энергию ловушек, определить механизм переноса энергии электронного возбуждения с NC на акцепторы [1–9].

Нормированная кинетика затухания люминесценции ансамбля QD  $I(t)$  ( $I(0) = 1$ ) обычно неэкспоненциальна, и ее часто аппроксимируют суммой нескольких экспонент, например трех:

$$I(t) = A_1 e^{-t/\tau_1} + A_2 e^{-t/\tau_2} + A_3 e^{-t/\tau_3}, \quad (1)$$

где варьируемыми параметрами являются времена затухания  $\tau_1$ ,  $\tau_2$ ,  $\tau_3$  (обозначим их в порядке убывания:  $\tau_1 > \tau_2 > \tau_3$ ) и амплитуды  $A_1$ ,  $A_2$  и  $A_3$ . С учетом условия нормировки ( $A_1 + A_2 + A_3 = 1$ ) в уравнении (1) имеется 5 независимых варьируемых параметров (три времени и две амплитуды).

Отметим, что представление функции  $I(t)$  в виде ряда (1) является фактически ее дискретным преобразо-

ванием Лапласа. Понятно, что такая аппроксимация  $I(t)$  тем точнее, чем больше слагаемых в ряду (1). В этой связи встает вопрос о физическом смысле параметров аппроксимации (времен затухания и амплитуд).

Аппроксимация кинетики затухания люминесценции ансамбля QD суммой (1) оправдана, например, в случае низких температур. Действительно, согласно общепринятой модели QD [10–13], электронную структуру QD можно охарактеризовать с помощью трех уровней: основного и двух близкорасположенных возбужденных уровней (верхнего светлого состояния и нижерасположенного темного). Переход из темного состояния в основное запрещен, так что излучательное время жизни темного состояния много больше излучательного времени жизни светлого (переход из светлого состояния в основное). Возбуждение QD осуществляется в светлое состояние. В результате электрон-колебательного взаимодействия происходит быстрое перераспределение возбуждения между светлым и темным состояниями. При низких температурах (когда энергетическое расстояние между светлым и темным состояниями QD много больше  $k_B T$ ,  $k_B$  — постоянная Больцмана,  $T$  — температура) кинетика затухания люминесценции QD описывается суммой двух экспонент [14–16]. Экспонента с коротким временем затухания — свечение QD, обусловленное уменьшением населенности светлого состояния в результате перехода электрона в основное и темное состояния, а экспонента с большим временем затухания обусловлена возвратом возбуждения из темного

состояния в светлое и последующим излучательным переходом в основное состояние (этот процесс можно назвать замедленной люминесценцией [17]).

При комнатных температурах ( $k_B T$  много больше энергетического расстояния между светлым и темным состояниями) населенности светлого и темного состояний в результате электрон-колебательного взаимодействия выравниваются. Кинетика затухания люминесценции QD становится одноэкспоненциальной со временем затухания, равным удвоенному времени жизни светлого состояния [3,10,13,16].

Однако, как показывают экспериментальные исследования, кинетика затухания люминесценции ансамбля QD остается неэкспоненциальной и при высоких температурах. В этом случае аппроксимация  $I(t)$  суммой экспонент (1) приобретает физический смысл, только если предполагается конкретная физическая модель взаимодействия QD с молекулами-акцепторами или ловушками. В настоящей работе, имеющей научно-методический характер, обсуждаются несколько таких моделей.

## Дистанционный перенос энергии

Пусть происходит безызлучательный перенос энергии (Фёрстеровский резонансный перенос энергии, Förster resonance energy transfer — FRET) от QD на акцепторы, и в отсутствие FRET, согласно теории, кинетика затухания люминесценции QD экспоненциальная со временем  $\tau$ . Критический радиус переноса энергии  $R_0$  (радиус Фёрстера) считаем малым, и поэтому достаточно учитывать FRET только на акцепторы, находящиеся в первой (на расстоянии  $R_1$ ) и второй (на расстоянии  $R_2$ ) координационных сферах QD ( $R_1 < R_2$ ) [18].

При мультипольном механизме FRET скорости переноса энергии на акцепторы в первой ( $k_1$ ) и второй ( $k_2$ ) координационных сферах соответственно равны

$$k_1 = \frac{1}{\tau} \left( \frac{R_0}{R_1} \right)^s \quad \text{и} \quad k_2 = \frac{1}{\tau} \left( \frac{R_0}{R_2} \right)^s. \quad (2)$$

Здесь параметр  $s$  определяется механизмом взаимодействия QD и акцепторов и равен 6, 8 или 10 соответственно для диполь-дипольного, диполь-квадрупольного и квадруполь-квадрупольного взаимодействий [19–21].

В этих предположениях кинетика затухания люминесценции ансамбля QD будет описываться суммой трех экспонент (1) с параметрами ( $\tau_1 > \tau_2 > \tau_3$ )

$$1/\tau_1 = 1/\tau, \quad 1/\tau_2 = 1/\tau + k_2, \quad 1/\tau_3 = 1/\tau + k_1. \quad (3)$$

Амплитуды  $A_1$ ,  $A_2$  и  $A_3$  имеют смысл соответственно долей QD, не имеющих акцепторов в ближайших координационных сферах ( $\tau_1 = \tau$ , самое длительное время затухания), имеющих акцептор только во второй координационной сфере ( $\tau_2$ ) и только в первой координационной сфере ( $\tau_3$ , самое короткое время затухания).

Заметим, что в этой модели, согласно формуле (3), между временами  $\tau_1$ ,  $\tau_2$  и  $\tau_3$  и радиусами координационных сфер  $R_1$  и  $R_2$  существует следующая взаимосвязь:

$$\frac{1/\tau_2 - 1/\tau_1}{1/\tau_3 - 1/\tau_1} = \frac{k_2}{k_1} = \left( \frac{R_1}{R_2} \right)^s. \quad (4)$$

Отношение (4) можно оценить, зная размер QD и структуру среды, в которой находятся QD.

С учетом условия нормировки и уравнений (3), (4) число варьируемых параметров в уравнении (1) уменьшается до 4 ( $A_1$ ,  $A_2$ ,  $\tau_1$ ,  $k_1$ ).

Если критический радиус  $R_0$  большой (например,  $R_0 > R_2$ ) и необходимо учитывать FRET на акцепторы, расположенные на достаточно больших расстояниях (больших размера второй координационной сферы), то для аппроксимации кинетики затухания люминесценции следует использовать растянутую экспоненту (stretched exponential function) [3,4,6,7,9,22–24]

$$I(t) = \exp \left( -\frac{t}{\tau} - a(t/\tau)^\beta \right). \quad (5)$$

Здесь  $\beta = d/s$ ,  $d$  — размерность среды, параметр  $a$  определяется концентрацией молекул-акцепторов и критическим радиусом переноса энергии  $R_0$  [3,4,20,25–28]. При аппроксимации экспериментальной кинетики затухания люминесценции функцией (5) число варьируемых параметров сокращается (по сравнению с (1)) до 3 ( $\tau$ ,  $\beta$  и  $a$ ).

## Контактный необратимый захват носителей заряда ловушками

Другая модель — контактный необратимый захват носителей заряда (электронов или дырок) в NC ловушками или FRET с NC (выступающих в качестве доноров энергии) на акцепторы, происходящий только на ближайшем возможном расстоянии между NC и акцептором (т.е. при их контакте). Пусть количество ловушек (или акцепторов), приходящихся в среднем на один NC, мало, и достаточно учитывать максимум две ловушки (два акцептора). Пусть скорость захвата электрона (дырки) одной ловушкой или скорость переноса энергии на один акцептор равна  $k_1$  и одинакова для всех ловушек или акцепторов (ловушки или акцепторы идентичны). Тогда скорость захвата электрона (дырки) двумя ловушками или скорость переноса энергии на два акцептора будет равна  $2k_1$ . Пусть также в отсутствие переноса энергии кинетика затухания люминесценции NC экспоненциальная со временем  $\tau$ . В этом случае кинетику затухания люминесценции ансамбля NC также можно аппроксимировать суммой трех экспонент (1) с параметрами ( $\tau_1 > \tau_2 > \tau_3$ )

$$1/\tau_1 = 1/\tau, \quad 1/\tau_2 = 1/\tau + k_1, \quad 1/\tau_3 = 1/\tau + 2k_1. \quad (6)$$

Амплитуды  $A_1$ ,  $A_2$  и  $A_3$  имеют смысл соответственно долей NC, не имеющих ловушек или акцепторов на минимальном расстоянии ( $\tau_1 = \tau$ , самое длительное время затухания), имеющих только одну ( $1/\tau_2 = 1/\tau + k_1$ ) или две ловушки (два акцептора) на этом расстоянии ( $1/\tau_3 = 1/\tau + 2k_1$ ,  $\tau_3$  — самое короткое время затухания).

Согласно (6), между временами  $\tau_1$ ,  $\tau_2$  и  $\tau_3$  выполняется следующее соотношение:

$$\frac{1/\tau_2 - 1/\tau_1}{1/\tau_3 - 1/\tau_1} = \frac{1}{2}. \quad (7)$$

В этом случае число варьируемых параметров равно 4 ( $A_1, A_2, \tau, k_1$ ).

Если нельзя ограничиться учетом только двух ловушек (акцепторов) на NC, то для аппроксимации кинетики затухания люминесценции ансамбля NC следует пользоваться функцией [1,2,4-7,29-31]

$$I(t) = \exp \left[ -\frac{t}{\tau} - \bar{N} \left( 1 - \exp \left( -K_1 \frac{t}{\tau} \right) \right) \right]. \quad (8)$$

В формуле (8)  $\bar{N}$  — среднее число идентичных ловушек (акцепторов), приходящихся на один NC,  $K_1 = k_1\tau$ , и предполагается пуассоновское распределение ловушек по NC [32-34]. При аппроксимации  $I(t)$  функцией (8) число варьируемых параметров уменьшается до 3 ( $\tau, K_1, \bar{N}$ ).

### Контактный обратимый захват носителей заряда идентичными ловушками

Следующая модель — контактный обратимый захват носителей заряда в NC (электронов или дырок) ловушками. Пусть количество ловушек, приходящихся в среднем на один NC, много меньше единицы. Тогда в кинетике затухания люминесценции ансамбля NC достаточно учитывать только NC, не имеющие ловушек, и NC, имеющие одну ловушку. Пусть скорость захвата электрона (дырки) ловушкой равна  $k_1$ , а скорость возврата носителя заряда с ловушки на NC равна  $k_2$ . Полагаем, что  $k_2 \ll k_1$ . Пусть также в отсутствие захвата носителей заряда ловушками кинетика затухания люминесценции NC экспоненциальная со временем  $\tau$ . В этом приближении кинетика затухания люминесценции  $I(t)$  будет описываться суммой трех экспонент (1) [7-9]

$$I(t) = A_1 \left( \frac{k_2}{1/\tau + k_1 + k_2} e^{-t/\tau_1} + \frac{1/\tau + k_1}{1/\tau + k_1 + k_2} e^{-t/\tau_3} \right) + A_2 e^{-t/\tau_2} \quad (9)$$

с параметрами ( $\tau_1 > \tau_2 > \tau_3$ )

$$\frac{1}{\tau_1} = \frac{k_2}{1/\tau + k_1} \frac{1}{\tau}, \quad \frac{1}{\tau_2} = \frac{1}{\tau}, \quad \frac{1}{\tau_3} = \frac{1}{\tau} + k_1. \quad (10)$$

Слагаемое в (9) с амплитудой  $A_2$  — вклад в люминесценцию от NC, не имеющих ловушек ( $\tau_2 = \tau$ ). Два слагаемых в (9) с общей амплитудой  $A_1 (A_1 + A_2 = 1)$  — люминесценция NC, имеющих одну ловушку. Первое слагаемое в круглых скобках с самым большим временем затухания  $\tau_1$  характеризует замедленную люминесценцию NC (обусловленную возвратом носителей заряда с ловушки на NC и последующей люминесценцией NC). С учетом условия нормировки  $A_1 + A_2 = 1$  в уравнении (9) имеется 4 варьируемых параметра ( $A_1, \tau, k_1, k_2$ ).

Если нельзя ограничиться учетом только одной ловушки на NC, то для аппроксимации  $I(t)$  следует пользоваться формулой [7-9]

$$I(t) = \sum_0^{\infty} e^{-\bar{N}} \frac{\bar{N}^N}{N!} (A e^{-\alpha_1 t/\tau} + B e^{-\alpha_2 t/\tau}). \quad (11)$$

При получении уравнения (11) предполагалось пуассоновское распределение идентичных ловушек (т.е. ловушек, имеющих одинаковые значения  $k_1, k_2$ ) [32-34] на NC,

$$\alpha_1 = \frac{1}{2}(1 + NK_1 + K_2) + \sqrt{\frac{1}{4}(1 + NK_1 + K_2)^2 - K_2}, \quad (12)$$

$$\alpha_2 = \frac{1}{2}(1 + NK_1 + K_2) - \sqrt{\frac{1}{4}(1 + NK_1 + K_2)^2 - K_2}, \quad (13)$$

$$A = \frac{1 + NK_1 - \alpha_2}{\alpha_1 - \alpha_2}, \quad B = 1 - A,$$

$$K_1 = k_1\tau, \quad K_2 = k_2\tau. \quad (14)$$

В уравнениях (11)–(14) имеется 4 варьируемых параметра ( $\tau, K_1, K_2, \bar{N}$ ). Эти уравнения использовались для аппроксимации кинетики затухания люминесценции NC в работах [7-9,23,30].

Таким образом, в трех рассмотренных в настоящей работе экспериментальных ситуациях аппроксимация кинетики затухания люминесценции ансамбля NC суммой трех экспонент (1) приобретает четкий физический смысл.

### Заключение

Проанализированы различные экспериментальные условия (дистанционный безызлучательный перенос энергии, контактное тушение люминесценции, обратимый захват носителей заряда ловушками), при которых неэкспоненциальную кинетику затухания люминесценции ансамбля NC (QD, нанопроволоки, нанопластины, квантовые кольца) при комнатной температуре обосновано моделировать суммой нескольких экспонент. Показано, какова при этом должна быть количественная связь между варьируемыми параметрами (временами затухания экспонент и их амплитудами). Это позволяет уменьшить их число.

Отметим, что аппроксимация кинетики затухания люминесценции NC суммой нескольких экспонент полезна и для анализа сенсibilизированной люминесценции акцепторов [35], на которые осуществляется перенос энергии с NC.

### Конфликт интересов

Автор заявляет, что у него нет конфликта интересов.

### Список литературы

- [1] R. Koole, B. Luigjes, M. Tachiya, R. Pool, T.J.H. Vlugt, C. de Mello Donegá, A. Meijerink, D. Vanmaekelbergh. *J. Phys. Chem. C*, **111**, 11208 (2007). DOI: 10.1021/jp072407x
- [2] S. Sadhu, M. Tachiya, A. Patra. *J. Phys. Chem. C*, **113** (45), 19488 (2009). DOI: 10.1021/jp906160z
- [3] E.N. Bodunov, V.V. Danilov, A.S. Panfutova, A.L. Simões Gamboa. *Ann. Phys.*, **528**, 272 (2016). DOI: 10.1002/andp.201500350
- [4] E.N. Bodunov, Yu.A. Antonov, A.L. Simões Gamboa. *J. Chem. Phys.*, **146**, 114102 (2017). DOI: 10.1063/1.4978396
- [5] E.N. Bodunov, A.L. Simões Gamboa. *J. Phys. Chem. C*, **122**, 10637 (2018). DOI: 10.1021/acs.jpcc.8b02779
- [6] E.N. Bodunov, A.L. Simões Gamboa. *Semiconductors*, **52** (5), 587 (2018). DOI: 10.1134/S1063782618050044
- [7] E.N. Bodunov, A.L. Simões Gamboa. *J. Phys. Chem. C*, **123**, 25515 (2019). DOI: 10.1021/acs.jpcc.9b07619
- [8] E.N. Bodunov, A.L. Simões Gamboa. *Semiconductors*, **53** (16), 2133 (2019). DOI: 10.1134/S1063782619120078
- [9] A.L. Simões Gamboa, E.N. Bodunov. 2022 International Conference Laser Optics (ICLO), IEEE (2022). DOI: 10.1109/ICLO54117.2022.9839822
- [10] A.L. Efros. *Phys. Rev. B*, **46**, 7448 (1992). DOI: DOI: 10.1103/PhysRevB.46.7448
- [11] A.L. Efros, M. Rosen, M. Kuno, M. Nirmal, D.J. Norris, M. Bawendi. *Phys. Rev. B*, **54**, 4843 (1996). DOI: 10.1103/PhysRevB.54.4843
- [12] P.C. Sercel, A.L. Efros. *Nano Lett.*, **18**, 4061 (2018). DOI: 10.1021/acs.nanolett.8b01980
- [13] V.I. Klimov. *J. Phys. Chem. B*, **110**, 16827 (2006). DOI: 10.1021/jp0615959
- [14] G. Boulon. *J. Physique*, **32** (4), 333 (1971). DOI: 10.1051/jphys:01971003204033300
- [15] C. de Mello Donegá, M. Bode, A. Meijerink. *Phys. Rev. B*, **74**, 085320 (2006). DOI: 10.1103/PhysRevB.74.085320
- [16] O. Labeau, P. Tamarat, B. Lounis. *Phys. Rev. Lett.*, **90** (25), 257404 (2003). DOI: 10.1103/PhysRevLett.90.257404
- [17] V.L. Ermolaev. *Opt. Spectrosc.*, **125** (2), 256 (2018). DOI: 10.1134/S0030400X18080052
- [18] M. Achermann, M.A. Petruska, S.A. Crooker, V.I. Klimov. *J. Phys. Chem. B*, **107**, 13782 (2003). DOI: 10.1021/JP036497R
- [19] Th. Förster. *Ann. Phys. (Leipzig)*, **2**, 55 (1948). DOI: 10.1002/andp.19484370105
- [20] Th. Förster. *Z. Naturforsch.*, **4a**, 321 (1949). [https://zfn.mpg.de/data/Reihe\\_A/4/ZNA-1949-4a-0321.pdf](https://zfn.mpg.de/data/Reihe_A/4/ZNA-1949-4a-0321.pdf)
- [21] D.L. Dexter. *J. Chem. Phys.*, **21**, 836 (1953). DOI: 10.1063/1.1699044
- [22] M.N. Berberan-Santos, E.N. Bodunov, B. Valeur. *Chem. Phys.*, **315**, 171 (2005). DOI: 10.1016/j.chemphys.2005.04.006
- [23] J. Xiao, Y. Liu, V. Steinmetz, M. Çağlar, J. Mc Hugh, T. Baikie, N. Gauriot, M. Nguyen, E. Ruggeri, Z. Andaji-Garmaroudi, S.D. Stranks, L. Legrand, T. Barisien, R.H. Friend, N.C. Greenham, A. Rao, R. Pandya. *ACS Nano*, **14**, 14740 (2020). DOI: 10.1021/acsnano.0c01752
- [24] O. Stroyuk, A. Raevskaya, F. Spranger, N. Gaponik, D.R.T. Zahn. *ChemPhysChem.*, **20** (12), 1640 (2019). DOI: 10.1002/cphc.201900088
- [25] J. Klafter, A. Blumen. *J. Chem. Phys.*, **80**, 875 (1984). DOI: 10.1063/1.446743
- [26] M.N. Berberan-Santos, E.N. Bodunov, J.M.G. Martinho. *Opt. Spectrosc.*, **81** (2), 217 (1996).
- [27] M.N. Berberan-Santos, E.N. Bodunov, B. Valeur. *Chem. Phys.*, **315**, 171 (2005). DOI: 10.1016/j.chemphys.2005.04.006
- [28] M.N. Berberan-Santos, E.N. Bodunov, B. Valeur. In: *Fluorescence of Supramolecules, Polymers and Nano-systems.*, ed. by M.N. Berberan-Santos. Springer Ser. on Fluorescence (Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, 2008), vol. 4, p. 67. DOI: 10.1007/4243\_2007\_001
- [29] A.S. Kulagina, A.I. Khrebtov, R.R. Reznik, E.V. Ubyivovk, A.P. Litvin, I.D. Skurlov, G.E. Cirlin, E.N. Bodunov, V.V. Danilov. *Opt. Spectrosc.*, **128** (1), 119 (2020). DOI: 10.1134/S0030400X20010129
- [30] A.I. Khrebtov, A.S. Kulagina, V.V. Danilov, E.S. Gromova, I.D. Skurlov, A.P. Litvin, R.R. Reznik, I.V. Shtrom, G.E. Girilin. *Semiconductors*, **54**, 1141 (2020). DOI: 10.1134/S1063782620090158
- [31] H. Leng, J. Loy, V. Amin, E.A. Weiss, M. Pelton. *ACS Energy Lett.*, **1**, 9 (2016). DOI: 10.1021/acsenerylett.6b00047
- [32] M. Tachiya. *Chem. Phys. Lett.*, **33** (2), 289 (1975). DOI: 10.1016/0009-2614(75)80158-8
- [33] P.P. Infelta, M. Gratzel. *J. Chem. Phys.*, **70** (1), 179 (1979). DOI: 10.1063/1.437218
- [34] E.N. Bodunov, M.N. Berberan-Santos, J.M.G. Martinho. *Chem. Phys. Lett.*, **297**, 419 (1998). DOI: 10.1016/S0009-2614(98)01151-8
- [35] E.N. Bodunov. *Opt. Spectrosc.*, **129** (2), 205 (2021). DOI: 10.1134/S0030400X2102003X