

Кинетика замедленной люминесценции нанокристаллов и ее интерпретация

© Е.Н. Бодунов

Петербургский государственный университет путей сообщения Императора Александра I,
Санкт-Петербург, Россия

e-mail: evgeny.bodunov@inbox.ru

Поступила в редакцию 22.01.2025 г.

В окончательной редакции 27.01.2025 г.

Принята к публикации 27.01.2025 г.

Кинетика затухания люминесценции нанокристаллов (NC) содержит важную информацию о возбужденных состояниях NC, виде и количестве ловушек носителей заряда (электронов, дырок) или акцепторов энергии возбуждения (молекул, других близкорасположенных NC), о распределении ловушек по энергиям, о механизме переноса энергии электронного возбуждения с NC на акцепторы. Обычно кинетика затухания люминесценции NC неэкспоненциальная, и ее с хорошей точностью аппроксимируют суммой двух или трех экспонент. В последние годы экспериментально было обнаружено, что после импульсного возбуждения интенсивность люминесценции ряда NC на больших временах уменьшается по степенному закону. Для объяснения этой закономерности предлагается новая модель ансамбля NC и соответствующая новая функция для аппроксимации кинетики затухания люминесценции. В основе получения этой функции лежат балансные уравнения и предположения об экспоненциальном распределении ловушек по энергиям и об обратимом возврате носителей заряда с ловушек на излучающее состояние NC. Аппроксимация экспериментальных данных предлагаемой функцией позволит оценить скорость захвата носителей заряда ловушками и параметры функции распределения ловушек по энергиям.

Ключевые слова: нанокристаллы, кинетика затухания люминесценции, замедленная люминесценция.

DOI: 10.61011/OS.2025.01.59884.1-25

Введение

Кинетика затухания люминесценции нанокристаллов (NC) (квантовых точек (QD), нанопроволок, нанопластин, наноколец) содержит важную информацию о структуре электронных уровней в NC, о механизмах взаимодействия NC с акцепторами энергии электронного возбуждения (молекулы, другие близкорасположенные NC) и носителей заряда (электроны, дырки) в NC с ловушками. Анализ кинетики затухания люминесценции (на основе существующих модельных представлений) позволяет оценить количество ловушек или акцепторов энергии возбуждения, энергию ловушек, определить механизм переноса энергии электронного возбуждения с NC на акцепторы, оценить скорость захвата носителей заряда ловушками и скорость их возврата с ловушек на излучающее состояние NC [1–19].

Обычно кинетика затухания люминесценции ансамбля NC $I(t)$ неэкспоненциальная, и с хорошей точностью ее аппроксимируют суммой двух или трех экспонент:

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

В уравнении (1) варьируемыми параметрами являются времена (τ_1, τ_2, τ_3) и амплитуды (A_1, A_2 и A_3). С учетом условия нормировки $I(t)$ (в начальный момент времени $I(0) = 1$, и $A_1 + A_2 + A_3 = 1$) функция (1) имеет пять независимых варьируемых параметров (три времени и

две амплитуды). Физический смысл этих параметров не всегда ясен [18,20].

Часто экспоненту с самым длительным временем затухания связывают либо с люминесценцией NC, не имеющих ловушек или акцепторов, либо с замедленной люминесценцией NC, обусловленной возвратом носителей заряда с ловушек на излучающее состояние NC. В работе [20] анализируются несколько моделей взаимодействия NC с ловушками и акцепторами, в рамках которых аппроксимация $I(t)$ суммой двух или трех экспонент (1) имеет четкий физический смысл, и устанавливается связь между варьируемыми параметрами (временами τ_1, τ_2, τ_3). Это позволяет уменьшить число варьируемых параметров в уравнении (1) до четырех.

В настоящей работе анализируются две модели ансамбля NC, объясняющие увеличение длительности люминесценции NC. В первой модели разные NC из ансамбля могут иметь разное количество идентичных ловушек, с которых осуществляется обратимый возврат носителей заряда на излучающее состояние NC. Разное количество ловушек и обратимый возврат носителей заряда обеспечивают неэкспоненциальность кинетики затухания люминесценции ансамбля NC. Кроме того, обратимый возврат носителей заряда увеличивает длительность люминесценции NC, т.е. приводит к замедленной люминесценции.

Во второй модели ловушки не идентичны (рис. 1): они имеют различные энергии (энергия ловушки отсчи-

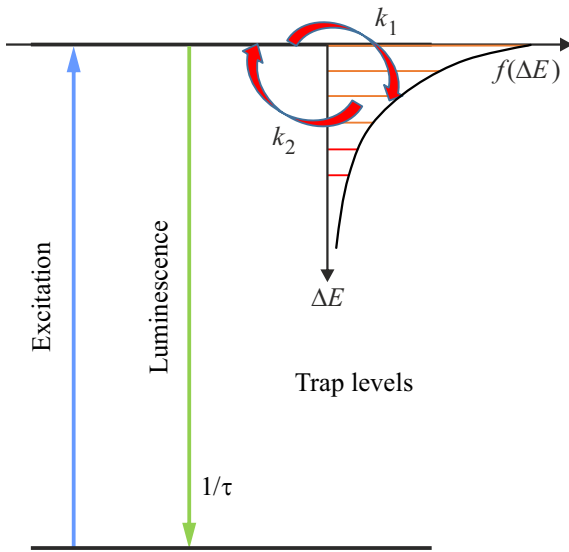


Рис. 1. Схема электронных уровней ансамбля NC с неидентичными ловушками: τ — время жизни излучающего состояния NC в отсутствие ловушек ($1/\tau$ — скорость затухания люминесценции), k_1 и k_2 — скорости захвата ловушкой и возврата электрона с ловушки на излучающее состояние NC, $f(\Delta E)$ — функция распределения ловушек по энергиям.

тывается относительно энергии излучающего состояния NC для ловушек электронов или относительно энергии основного состояния для ловушек дырок) и характеризуются некоторой функцией распределения по энергиям. Показано, что если функция распределения ловушек по энергиям уменьшается экспоненциально с увеличением энергии, то интенсивность люминесценции $I(t)$ ансамбля NC на больших временах убывает степенным образом. Такое поведение $I(t)$ QD, нанопроволок, нанопластин и наноколец наблюдалось экспериментально в работах [21–24].

Кинетика замедленной люминесценции ансамбля NC с разным числом идентичных ловушек

Задача о кинетике затухания люминесценции $I(t)$ ансамбля NC при наличии обратимого возврата носителей заряда на излучающее состояние NC решалась в работах [7–9]. Предполагалось, что NC имеют 1) разное число (N) ловушек, 2) распределение NC по числу ловушек пуассоновское, 3) ловушки считаются идентичными, т. е. скорости захвата (k_1) ловушкой и возврата (k_2) носителей заряда с ловушки на излучающее состояние NC одинаковы для всех ловушек. В этих предположениях решались соответствующие балансные уравнения, и было получено следующее выражение для нормированной кинетики затухания люминесценции ансамбля NC после

импульсного возбуждения:

$$I(t) = \sum_{N=0}^{\infty} e^{-\bar{N}} \frac{\bar{N}^N}{N!} A_N e^{-\alpha_1(N)t/\tau} + \sum_{N=0}^{\infty} e^{-\bar{N}} \frac{\bar{N}^N}{N!} B_N e^{-\alpha_2(N)t/\tau}. \quad (2)$$

В уравнении (2) $\bar{N}$ — среднее число ловушек, приходящихся на один NC, τ — время затухания люминесценции NC в отсутствие ловушек. (Отметим, что в случае QD, характеризующихся наличием близкорасположенных светлого (излучающего) и темного состояний, τ равно удвоенному времени жизни светлого состояния [3,25–27] при комнатных температурах, так как при этих температурах населенности светлого и темного состояний становятся равными вследствие электрон-колебательного взаимодействия.)

Остальные входящие в уравнение (2) параметры определяются следующими уравнениями:

показатели экспонент

$$\alpha_1(N) = \frac{1}{2} (1 + NK_1 + K_2) + \sqrt{\frac{1}{4} (1 + NK_1 + K_2)^2 - K_2}, \quad (3)$$

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

амплитуды

$$A_N = \frac{1 + NK_1 - \alpha_2(N)}{\alpha_1(N) - \alpha_2(N)}, \quad B_N = 1 - A_N, \quad (5)$$

безразмерные скорости захвата носителей заряда ловушкой и их возврата с ловушки на излучающее состояние NC соответственно равны

$$K_1 = k_1\tau, \quad K_2 = k_2\tau. \quad (6)$$

Уравнение (2) использовалось для аппроксимации кинетики затухания люминесценции NC в работах [7,8,12,14–17].

Отметим, что так как $\alpha_2(N) < \alpha_1(N)$, первая сумма в уравнении (2) уменьшается со временем быстрее, чем вторая. Вторая сумма определяет замедленную люминесценцию, обусловленную возвратом носителей заряда с ловушек на излучающее состояние NC (при $K_2 = 0$ вторая сумма обращается в ноль, так как при этом условии амплитуды $B_N = 0$).

В настоящей работе акцентируем внимание на замедленной люминесценции, т. е. на исследовании второй суммы в уравнении (2). Обозначим эту сумму как $I_d(t)$. Рассмотрим частный случай — кинетику затухания люминесценции при $1 \ll K_2 \ll K_1$, т. е. при условии, что скорости захвата носителей заряда ловушкой и возврата их в излучающее состояние NC большие по сравнению со скоростью $1/\tau$. Тогда уравнение (2) преобразуется к

виду

$$I(t) = e^{-\bar{N}t/\tau} + \sum_{N=1}^{\infty} e^{-\bar{N}} \frac{\bar{N}^N}{N!} \left(1 - \frac{1}{N} \frac{K_2}{K_1}\right) e^{-NK_1 t/\tau} + \sum_{N=1}^{\infty} e^{-\bar{N}} \frac{\bar{N}^N}{N!} \frac{1}{N} \frac{K_2}{K_1} e^{-\frac{1}{N} \frac{K_2}{K_1} t/\tau}. \quad (7)$$

Все члены первой суммы в (7) уменьшаются с увеличением времени очень быстро: $NK_1 \gg 1$, а второй суммы медленно: $K_2/(NK_1) \ll 1$.

Таким образом, в рассматриваемых условиях кинетика замедленной люминесценции NC $I_d(t)$ приобретает вид

$$I_d(t) = \sum_{N=1}^{\infty} e^{-\bar{N}} \frac{\bar{N}^N}{N!} \frac{1}{N} \frac{K_2}{K_1} e^{-\frac{1}{N} \frac{K_2}{K_1} t/\tau} \quad (8)$$

и дает основной вклад в полную интенсивность люминесценции (7).

Из формулы (8) следует, что $I_d(t)$ не зависит напрямую от скорости захвата носителей заряда ловушкой K_1 , а зависит от отношения скоростей K_2/K_1 и среднего числа ловушек в NC.

На рис. 2 представлена кинетика затухания люминесценции $I(t)$, рассчитанная по формуле (2), на разных временных интервалах при разных значениях K_1 (10, 100 и 1000) и $K_2/K_1 = 0.1$. Расчеты подтверждают справедливость формулы (8) даже при относительно небольших значениях K_1 и K_2 : все кривые, рассчитанные для $K_1 = 10, 100$ и 1000 , на больших временах (рис. 2, c) практически совпадают, так как для всех кривых $K_2/K_1 = 0.1$.

Таким образом, согласно уравнению (8), интенсивность замедленной люминесценции $I_d(t)$ и, следовательно, полная интенсивность люминесценции ансамбля NC (2) на больших временах (иными словами, асимптотика $I(t)$) описываются суммой экспонент с различными значениями показателей $K_2/(NK_1)$. Следовательно, в рассмотренной модели NC $I_d(t)$ и $I(t)$ убывают с увеличением времени неэкспоненциально.

Кинетика затухания люминесценции ансамбля NC с разным числом неидентичных ловушек

В работах [21–24] экспериментально было установлено, что интенсивность люминесценции $I(t)$ ряда NC на больших временах (т.е. асимптотика $I(t)$) убывает со временем по обратному степенному закону: $I(t) \sim 1/t^c$, где c — константа. Такое поведение $I(t)$ было объяснено в рамках трехуровневой модели NC (основное и излучающее состояния NC и уровень ловушки), в которой распределение скоростей возврата носителей заряда k_2 с ловушек на излучающее состояние NC описывается некоторой широкой функцией распределения

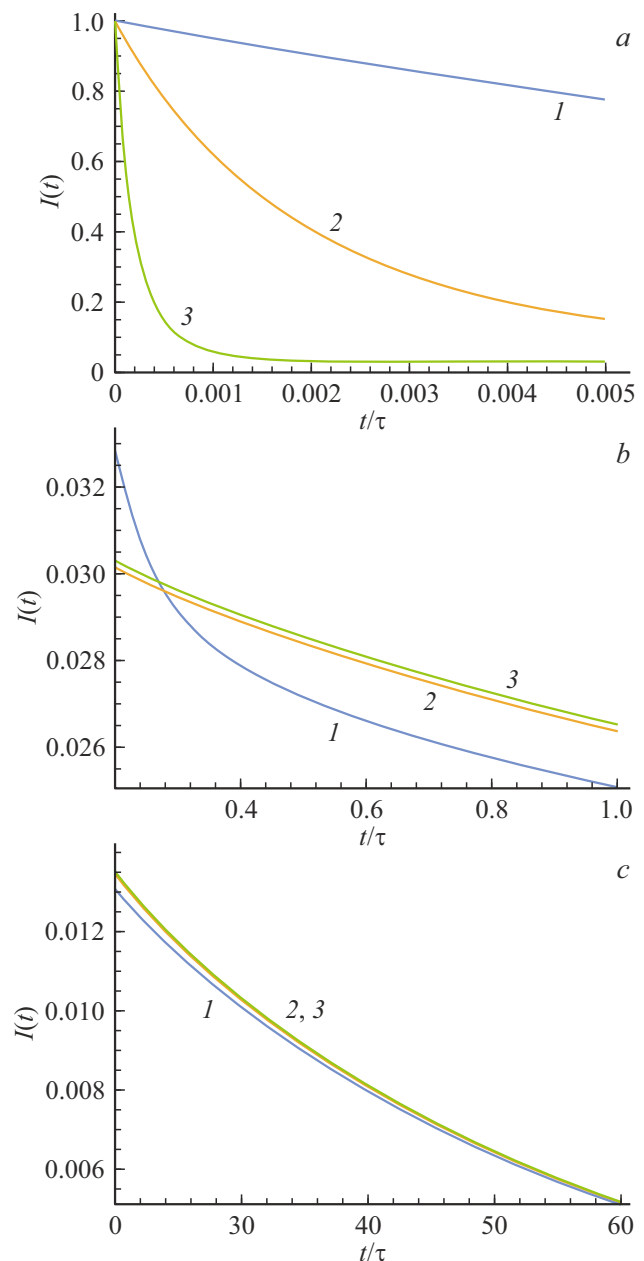


Рис. 2. Кинетика затухания люминесценции (2) при различных значениях скорости захвата носителей заряда ловушкой: (a) $K_1 = 10$ (кривая 1, верхняя, синяя), 100 (2, средняя, желтая) и 1000 (3, нижняя, зеленая), $K_2/K_1 = 0.1$, $\bar{N} = 5$; (b) с течением времени относительное положение кривых меняется (кривая 1, синяя, становится нижней); (c) на больших временах ($t/\tau \geq 50$) все кривые практически совпадают (в соответствии с формулой (8)), так как все кривые рассчитаны при одном и том же значении $K_2/K_1 = 0.1$.

$f_s(k_2)$. В работе [21] предполагалось, что эта функция имеет вид степенной зависимости, в работах [22–24] — логнормального распределения (аналогичное распределение было использовано в работе [28] для аппроксимации кинетики долговременной люминесценции QD).

В настоящей работе с целью объяснения наблюдавшихся в работах [21–24] закономерностей предполагается, что

1) разные NC ансамбля имеют разное число ловушек,
2) справедливо пуассоновское распределение NC по числу имеющихся в них ловушек (со средним значением $\bar{N}$),

3) уровни ловушек электронов (дырок) расположены на разном энергетическом расстоянии ΔE от излучающего (основного) состояния NC (рис. 1),

4) справедлив принцип детального равновесия, т.е. скорости захвата носителя заряда k_1 ловушкой и его возврата k_2 с ловушки на излучающее состояние NC связаны соотношением

$$k_2/k_1 = \exp(-\Delta E/kT), \quad (9)$$

5) распределение ловушек по энергиям ΔE описывается экспоненциальной функцией

$$f(\Delta E) = \beta \exp(-\beta \Delta E), \quad (10)$$

где β — константа ($\beta > 0$).

Такое распределение ловушек электронов по энергиям в коллоидных QD CdS предполагалось в работе [29], использовалось для объяснения длительной фосфоресценции твердых тел [30], совпадает с зависимостью коэффициента поглощения света некоторых твёрдых тел (включая полупроводники) от энергии фотона вблизи края оптического поглощения (правило Урбаха [31]).

На основе сделанных предположений и соответствующих балансных уравнений мы предлагаем новую функцию, которая может быть использована для аппроксимации экспериментальной кинетики затухания люминесценции ансамбля NC, асимптотика которой на больших временах убывает по степенному закону. Подгоночными параметрами аппроксимации являются следующие величины: скорость захвата носителей заряда ловушкой k_1 , параметр β , входящий в функцию распределения ловушек по энергиям (10), среднее число ловушек $\bar{N}$, приходящихся на один NC, и время затухания люминесценции NC в отсутствие ловушек τ .

Балансные уравнения для населенности излучающего состояния NC с N ловушками, $p(N, \Delta E, t)$, и населенности состояния ловушки, $p_{\text{trap}}(t)$, используемые в настоящей работе, идентичны соответствующим уравнениям работ [7,8]. С учетом сделанных выше предположений эти уравнения приобретают следующий вид:

$$\begin{aligned} \frac{dp(N, \Delta E, t)}{dt} = & -\frac{1}{\tau} p(N, \Delta E, t) \\ & - Nk_1 p(N, \Delta E, t) + Nk_2 p_{\text{trap}}(t), \end{aligned} \quad (11)$$

$$\frac{dp_{\text{trap}}(t)}{dt} = -k_2 p_{\text{trap}}(t) + k_1 p(N, \Delta E, t). \quad (12)$$

При импульсном возбуждении NC (т.е. при начальном условии $p(N, \Delta E, 0) = 1$) эти уравнения имеют решение

в виде суммы двух экспонент:

$$p(N, \Delta E, t) = A_N e^{-\alpha_1(N)t/\tau} + B_N e^{-\alpha_2(N)t/\tau}. \quad (13)$$

Коэффициенты $\alpha_1(N)$, $\alpha_2(N)$, A_N и B_N в уравнении (13) определяются прежними формулами (3)–(5). Однако с учетом принципа детального равновесия (9) и введенных выше безразмерных скоростей K_1 и K_2 (формулы (6)) коэффициенты $\alpha_1(N)$ и $\alpha_2(N)$ преобразуются к виду

$$\begin{aligned} \alpha_1(N) = & \frac{1}{2} (1 + K_1(N + e^{-\Delta E/kT})) \\ & + \sqrt{\frac{1}{4} (1 + K_1(N + e^{-\Delta E/kT}))^2 - K_1 e^{-\Delta E/kT}}, \end{aligned} \quad (14)$$

$$\begin{aligned} \alpha_2(N) = & \frac{1}{2} (1 + K_1(N + e^{-\Delta E/kT})) \\ & - \sqrt{\frac{1}{4} (1 + K_1(N + e^{-\Delta E/kT}))^2 - K_1 e^{-\Delta E/kT}}, \end{aligned} \quad (15)$$

$$\alpha_2(N) - \alpha_1(N) =$$

$$= 2\sqrt{\frac{1}{4} (1 + K_1(N + e^{-\Delta E/kT}))^2 - K_1 e^{-\Delta E/kT}}. \quad (16)$$

Для получения кинетики затухания люминесценции ансамбля NC необходимо усреднить населенность излучающего состояния NC $p(N, \Delta E, t)$ (13) по энергиям ловушек (с функцией распределения (10)) и количеству ловушек в NC (с использованием распределения Пуассона), что приводит к уравнению

$$I(t) = \sum_{N=0}^{\infty} e^{-\bar{N}} \frac{\bar{N}^N}{N!} \int_0^{\infty} \beta e^{-\beta \Delta E} p(N, \Delta E, t) d(\Delta E). \quad (17)$$

Для удобства дальнейших численных расчетов и получения аналитических результатов сделаем следующие преобразования формулы (17). Сначала рассчитаем кинетику затухания люминесценции ансамбля NC с фиксированным числом ловушек N на каждом NC, $I(N, t)$, но разными значениями ΔE , т.е. выполним в уравнении (17) сначала усреднение по ΔE :

$$I(N, t) = \int_0^{\infty} \beta e^{-\beta \Delta E} p(N, \Delta E, t) d(\Delta E). \quad (18)$$

Согласно уравнению (17), кинетика затухания люминесценции всего ансамбля NC получается усреднением функции (18) по N с функцией распределения Пуассона:

$$I(t) = \sum_{N=0}^{\infty} e^{-\bar{N}} \frac{\bar{N}^N}{N!} I(N, t). \quad (19)$$

Для удобства численных расчетов перейдем в выражении (19) к безразмерной переменной x и безразмерному параметру b :

$$x = \Delta E/kT, \quad b = \beta kT. \quad (20)$$

Тогда функция распределения (10) и кинетика затухания люминесценции ансамбля НС с фиксированным числом ловушек N (18) записываются в виде

$$f(x) = be^{-bx}, \quad (21)$$

$$I(N, t) = b \int_0^\infty e^{-bx} p(N, x, t) dx. \quad (22)$$

Еще раз меняем переменную интегрирования:

$$y = e^{-x}. \quad (23)$$

При изменении x от 0 до ∞ переменная y меняется от 1 до 0, $dx = -dy/y$, и кинетика $I(N, t)$ (22) в новых переменных приобретает вид

$$I(N, t) = b \int_0^1 y^{b-1} p(N, y, t) dy. \quad (24)$$

Коэффициенты $\alpha_1(N)$ и $\alpha_2(N)$, определяющие временную зависимость населенности $p(N, y, t)$ (формула (13)), также видоизменяются:

$$\alpha_1(N) = \frac{1}{2}(1 + K_1(N + y)) + \sqrt{\frac{1}{4}(1 + K_1(N + y))^2 - K_1y}, \quad (25)$$

$$\alpha_2(N) = \frac{1}{2}(1 + K_1(N + y)) - \sqrt{\frac{1}{4}(1 + K_1(N + y))^2 - K_1y}, \quad (26)$$

$$\alpha_1(N) - \alpha_2(N) = 2\sqrt{\frac{1}{4}(1 + K_1(N + y))^2 - K_1y}. \quad (27)$$

Исследуем поведение функции (24) на больших временах, т.е. рассчитаем ее асимптотику. Асимптотика функции (24) определяется второй экспонентой в формуле (13) с наименьшим показателем экспоненты $\alpha_2(N)$ ($\alpha_2(N) < \alpha_1(N)$), поэтому

$$p(N, y, t) \propto B_N e^{-\alpha_2(N)t/\tau}. \quad (28)$$

Подставляя (28) в (22), в асимптотическом пределе (при $t \rightarrow \infty$) получаем (Приложение А)

$$I(N, t) \propto b \int_0^\infty e^{-bx} B_N e^{-\alpha_2(N)t/\tau} dx \propto b\Gamma(b+1)N^b \left(\frac{\tau}{t}\right)^{b+1}, \quad (29)$$

где $\Gamma(b+1) = \int_0^\infty w^b e^{-w} dw$ — гамма-функция.

Таким образом, функция (29) (т.е. кинетика затухания люминесценции НС с фиксированным числом ловушек, $I(N, t)$) убывает на больших временах по обратному степенному закону как $1/t^{b+1}$ и увеличивается с ростом числа ловушек в НС как N^b .

Кинетика затухания люминесценции всего ансамбля НС (19), $I(t)$, и ее асимптотика получаются усреднением

соответственно выражений (24) и (29) с функцией распределения Пуассона. В новых переменных

$$I(t) = \sum_{N=0}^\infty e^{-\bar{N}} \frac{\bar{N}^N}{N!} b \int_0^1 y^{b-1} p(N, y, t) dy, \quad (30)$$

и на больших временах, учитывая формулу (29), получаем

$$I(t) \propto b\Gamma(b+1)\bar{N}^b \left(\frac{\tau}{t}\right)^{b+1}. \quad (31)$$

Черта сверху в уравнении (31) означает среднее значение:

$$\bar{N}^b = \sum_{N=0}^\infty N^b e^{-\bar{N}} \frac{\bar{N}^N}{N!}. \quad (32)$$

Таким образом, в предлагаемой модели кинетика затухания люминесценции ансамбля НС на больших временах убывает степенным образом (как $1/t^{b+1}$), определяемым функцией распределения ловушек по энергиям (10), а именно коэффициентом $b = \beta kT$. Амплитуда асимптотики (31), равная $b\Gamma(b+1)\bar{N}^b$, увеличивается с ростом среднего числа ловушек как $\bar{N}^b$.

На рис. 3 сравниваются функции (30), $I(t)$, и (24), $I(N, t)$, при одинаковых значениях параметров K_1 и b и $\bar{N} = N$. Функции совпадают на малых ($t/\tau < 0.1$, рис. 3, а) и больших временах ($t/\tau > 50$, рис. 3, с). На промежуточных временах (рис. 3, б) наблюдается заметное расхождение.

На рис. 4 показана кинетика затухания люминесценции (30) при разных значениях среднего числа ловушек $\bar{N}$ в НС и равных значениях остальных параметров (b и K_1). Как и следовало ожидать, на малых временах кинетика затухания люминесценции НС с наибольшим значением среднего числа ловушек (рис. 4, а, $\bar{N} = 4$, кривая I , синяя) уменьшается быстрее. На больших временах (рис. 4, б) положение кривых меняется в соответствии с формулой (31): численный коэффициент $b\Gamma(b+1)\bar{N}^b$ в асимптотике (31) при $(\tau/t)^{b+1}$ равен 2.21, 1.23 и 0.67 для $\bar{N} = 4, 2$ и 1 соответственно.

На рис. 5 показана кинетика затухания люминесценции (30) при разных значениях b ($b = \beta kT$), равных значениях K_1 и среднего числа ловушек $\bar{N}$ в НС. На малых временах (рис. 5, а) быстрее всего затухает люминесценция, соответствующая наименьшим значением b (кривая I , синяя), так как в этом случае в ансамбле НС велика доля глубоких ловушек (согласно формуле (10)), скорость возврата носителей заряда с которых на излучающее состояние НС мала. На больших временах (рис. 5, б) положение кривых меняется: кривая I (синяя) расположена выше. Это следует из асимптотики (31): все кривые приближаются к оси абсцисс по обратному степенному закону, но при $\tau/t \ll 1$ с увеличением b значения $(\tau/t)^{b+1}$ в (31) становятся меньше.

На рис. 6 сравнивается долговременное поведение кинетики затухания люминесценции (30) с асимптотической (31) при небольших значениях $K_1 = 1.1$. Как видно,

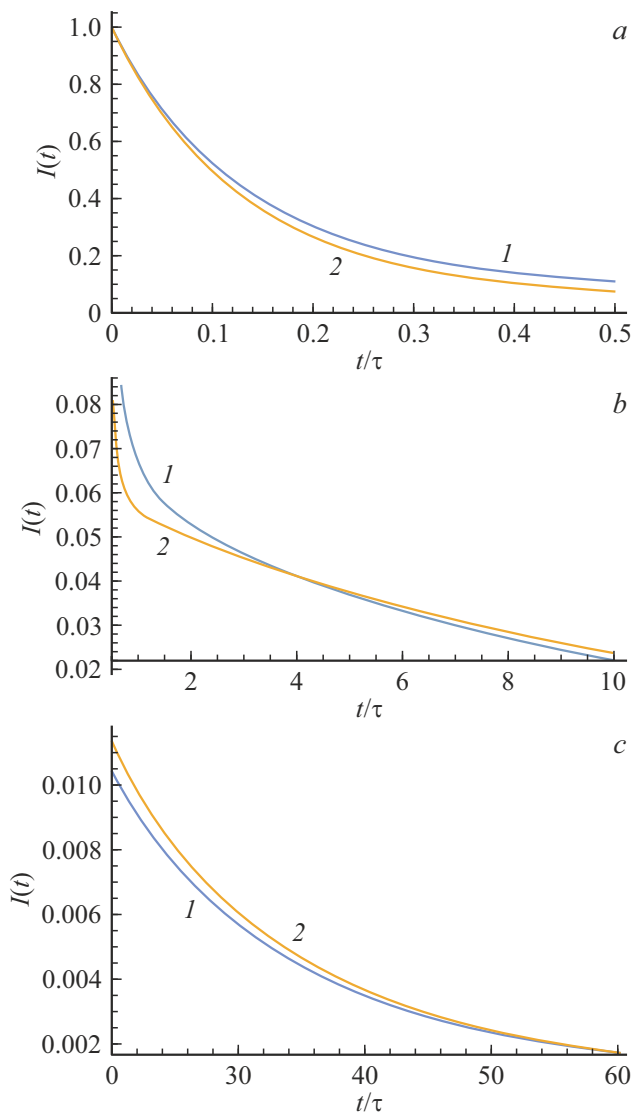


Рис. 3. Сравнение кинетики затухания люминесценции $I(t)$ (30) ансамбля НС (кривая 1, синяя) с кинетикой затухания люминесценции $I(N, t)$ (24) НС с фиксированным числом ловушек (кривая 2, желтая) на разных временных интервалах. Значение параметров: $\bar{N} = N = 5$, $K_1 = 1.2$, $b = 0.8$. (а) Функции $I(t)$ и $I(N, t)$ совпадают на малых временах ($t/\tau < 0.1$), (б) меняются местами на промежуточных временах, (с) на больших временах (при $t/\tau > 50$) кинетики затухания люминесценции (30) и (24) (их асимптотики) снова совпадают, как и следовало ожидать из формул (31) и (29) при $\bar{N} = N$.

даже при небольших значениях K_1 на больших временах ($t/\tau > 30$) точная функция (30) совпадает со своей асимптотикой (31).

Отметим, что степенной характер затухания люминесценции (31) на больших временах (в предложенной модели ансамбля НС) обусловлен экспоненциальным видом функции распределения ловушек по энергиям (10) и условием детального равновесия (9). Из вывода формулы (29) (Приложение А) следует, что любая другая функция распределения ловушек по энергиям $f(\Delta E)$, от-

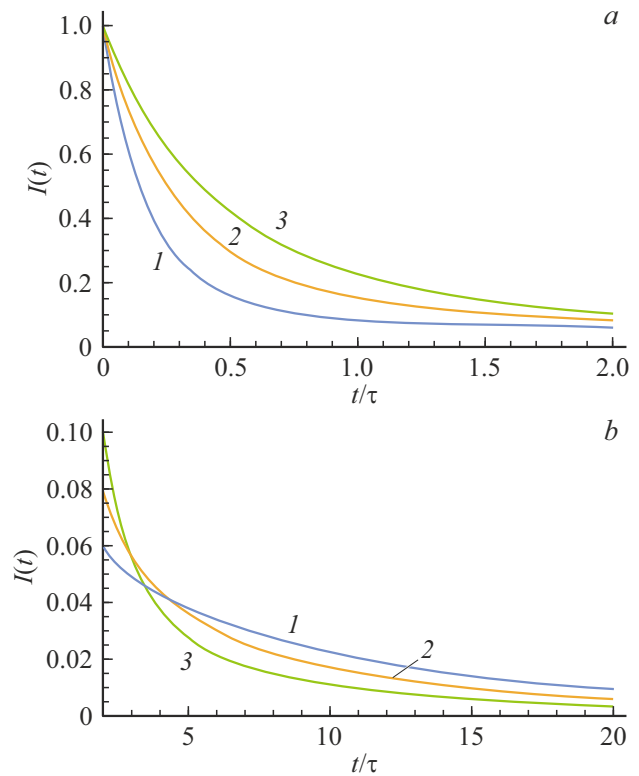


Рис. 4. Кинетика затухания люминесценции $I(t)$ (30) при разных значениях $\bar{N}$: 4 (кривая 1, синяя), 2 (2, желтая) и 1 (3, зеленая); $b = 0.8$, $K_1 = 1.1$. На больших временах (рис. б) кривая 1 (синяя) становится верхней, как и следовало ожидать из асимптотики (31), поскольку численный коэффициент $b\Gamma(b+1)\bar{N}^b$ в асимптотике (31) при $(\tau/t)^{b+1}$ равен 2.21, 1.23 и 0.67 соответственно для $\bar{N} = 4, 2$ и 1.

личающаяся от (10) при малых ΔE , но уменьшающаяся экспоненциально с увеличением ΔE при больших ΔE , также приводит к асимптотике (31), т.е. к обратному степенному закону затухания люминесценции (30) на больших временах.

Используя формулы (9) и (10), можно рассчитать соответствующую функцию распределения, $f_s(K_2)$, ловушек по безразмерным скоростям возврата (K_2) носителей заряда с ловушки на излучающее состояние НС. Нетрудно проверить, что

$$f_s(K_2) = \frac{b}{K_1^b} K_2^{b-1}, \quad (33)$$

и, таким образом,

$$f_s(K_2)dK_2 = b\left(\frac{K_2}{K_1}\right)^{b-1}d\left(\frac{K_2}{K_1}\right) = f_s\left(\frac{K_2}{K_1}\right)d\left(\frac{K_2}{K_1}\right). \quad (34)$$

Согласно принципу детального равновесия (9), K_2 изменяется от 0 до K_1 , и, следовательно, отношение K_2/K_1 изменяется от 0 до 1. На рис. 7 представлены зависимости функций распределения $f(x)$ (19) и $f_s(K_2/K_1)$ для разных значений $b = 0.1, 0.5, 1, 2$.

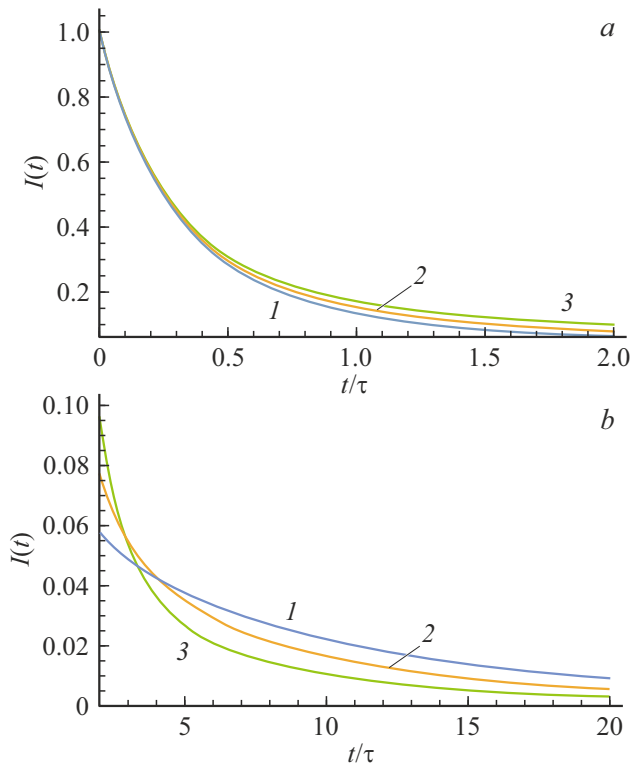


Рис. 5. Кинетика затухания люминесценции $I(t)$ (30) при разных значениях b : (а) 0.4 (кривая 1, синяя, нижняя кривая), 0.8 (2, желтая, средняя) и 1.6 (3, зеленая, верхняя). $N = 2$, $K_1 = 1.1$. (б) На больших временах положение кривых меняется: кривая 1 (синяя) становится верхней. Это следует из асимптотики (31): все кривые приближаются к оси абсцисс по обратному степенному закону, но при $\tau/t \ll 1$ с увеличением параметра b значения $(\tau/t)^{b+1}$ в формуле (31) уменьшаются со временем быстрее.

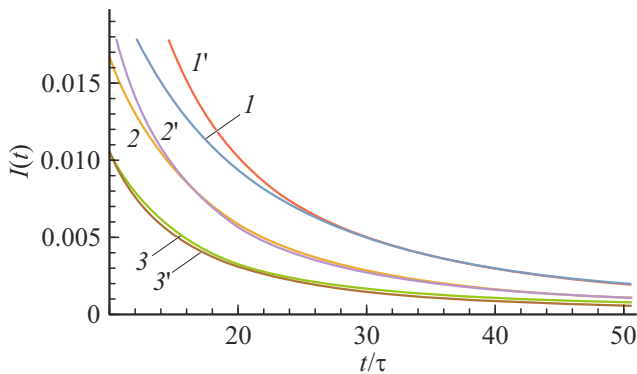


Рис. 6. Кинетика затухания люминесценции $I(t)$ (30) (кривые 1, 2, 3) и ее асимптотика (31) (кривые 1', 2', 3') при разных значениях N : 4 (кривые 1, 1'), 2 (кривые 2, 2') и 1 (кривые 3, 3'). $b = 0.8$, $K_1 = 1.1$. На больших временах ($t/\tau > 30$) кинетика затухания люминесценции $I(t)$ (30) совпадает с асимптотикой (31).

Отметим, что именно таким видом (33) функции распределения $f_s(K_2)$ в работе [21] объясняется степен-

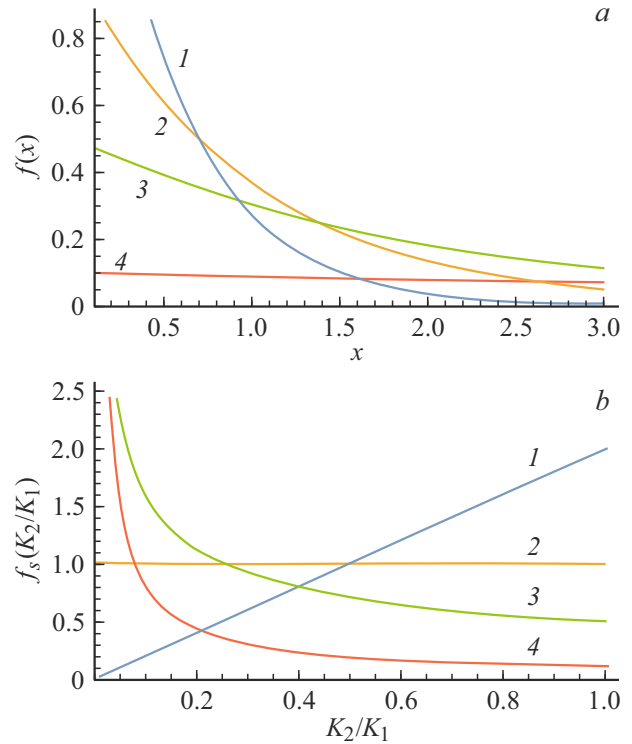


Рис. 7. Функции распределения ловушек (а) по энергиям, $f(x)$ (21) ($x = \Delta E/kT$), и (б) по скоростям возврата носителей заряда с ловушек на излучающее состояние NC, $f_s(K_2/K_1)$ (33). Параметр $b = 2$ (кривые 1, синие), 1 (кривые 2, желтые), 0.5 (кривые 3, зеленые), 0.1 (кривые 4, красные).

ное уменьшение интенсивности люминесценции полупроводниковых NC на больших временах и указывается на связь обнаруженной закономерности с мерцанием (blinking) люминесценции одиночных NC.

Сравнение двух моделей ансамбля NC: кинетики затухания люминесценции (2) и (30)

Сравним теперь кинетики затухания люминесценции (2) и (30), соответствующие разным моделям ансамбля NC с ловушками, при одинаковых значениях N и K_1 (рис. 8).

Как видно из рис. 8, а, на малых временах ($t/\tau < 1$) кривые, соответствующие функциям (2) и (30), совпадают. Увеличением параметра K_2 в формуле (2) с 0.01 до 0.2 можно увеличить начальный временной интервал, где эти кривые практически совпадают (рис. 7, б). Однако на больших временах кривые заметно расходятся (рис. 8, с). Это может послужить основанием для выбора модели ансамбля NC с ловушками.

Сравним теперь модельные кинетики затухания люминесценции (2) и (30) для целей аппроксимации экспериментальных результатов. Пусть функция (2) идеально

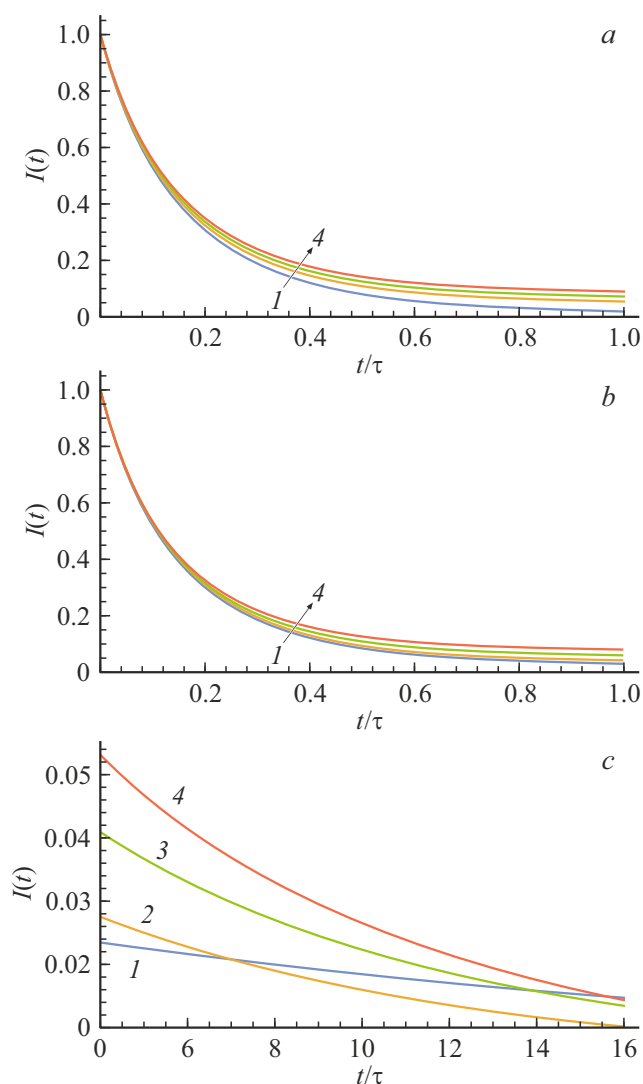


Рис. 8. Сравнение кинетики затухания люминесценции (2) (кривые 1, синие) с кинетикой (30), рассчитанных при одинаковых значениях $\bar{N}$ ($\bar{N} = 5$) и $K_1 = 1.1$. (а) Кинетика затухания люминесценции (30) рассчитана при разных значениях b : 0.4 (кривая 2, желтая, вторая снизу), 0.8 (кривая 3, зеленая, третья снизу) и 1.6 (кривая 4, оранжевая, четвертая снизу). Кинетика затухания люминесценции (2) (кривая 1, синяя, первая снизу) рассчитана при $K_2 = 0.01$ (а) и $K_2 = 0.2$ (б, в).

передает ход экспериментальной кинетики затухания люминесценции (кривая 1, синяя, на рис. 9), а точность экспериментальных данных составляет 0.01 от максимального значения интенсивности люминесценции (т.е. в начальный момент времени). В этих предположениях экспериментальные значения должны находиться в границах от $I(t) - 0.01$ (кривая 2, зеленая, на рис. 9) до $I(t) + 0.01$ (кривая 3, желтая, на рис. 9), где $I(t)$ — функция (2). Подберем теперь параметры функции (30) таким образом, чтобы ее значения наилучшим образом описывали эксперимент, т.е. попадали в заданный выше интервал: от $I(t) - 0.01$ до $I(t) + 0.01$. Естественно, что для совпадения функций (2) и (30) на начальном

временном интервале их параметры $\bar{N}$ и K_1 должны совпадать. Чтобы значения функции (30) попали в указанный выше интервал (от $I(t) - 0.01$ до $I(t) + 0.01$) на больших временах, будем варьировать в функции (30) параметр b . На рис. 9 показан ход функций (2) и (30) при оптимизированных параметрах ($b = 0.4$, $K_2 = 0.2$).

Из рис. 9 следует, что обе модели ансамбля NC (функции (2) и (30)) одинаково хорошо (в пределах погрешности 1%) могут воспроизводить экспериментальные результаты (на рассмотренном промежутке времени $0 \leq t/\tau \leq 150$). Нужны более точные измерения и более длительные промежутки времени измерения кинетики затухания люминесценции, чтобы на основе сравнения теории и эксперимента выбрать предпочтительную модель ансамбля NC с ловушками.

В Приложении В предлагается упрощенный вариант функции для аппроксимации $I(t)$, убывающей по обратному степенному закону на больших временах.

Закключение

Проведен сравнительный анализ двух функций, предлагаемых для моделирования кинетики затухания замед-

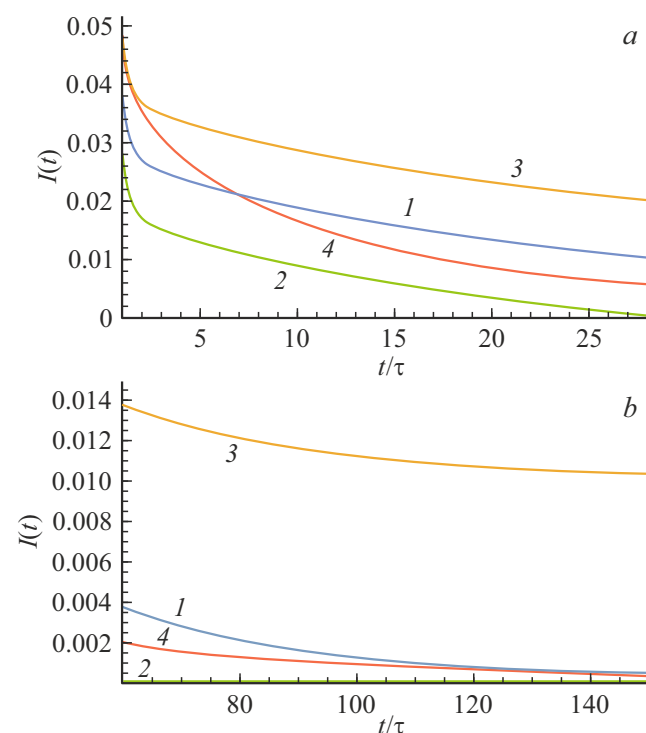


Рис. 9. Сравнение кинетики затухания люминесценции (2) (кривая 1, синяя — $I(t)$; кривая 2, зеленая — $I(t) - 0.01$ и кривая 3, желтая — $I(t) + 0.01$) и кинетики (30) (кривая 4, красная) на малых (а) и больших (б) временах. Значения параметров: $\bar{N} = 5$, $K_1 = 1.1$, $K_2 = 0.2$, $b = 0.4$. Как следует из рисунка, кинетика (30) (кривая 4, красная) в пределах ошибки (± 0.01) правильно воспроизводит „экспериментальные данные“ (заклученные в промежуток между кривыми 2, синяя, и 3, зеленая) в интервале времен $0 \leq t/\tau \leq 150$.

ленной люминесценции NC. Функции получены в рамках двух моделей ансамбля NC с ловушками, с которых осуществляется обратимый возврат носителей заряда на излучающее состояние NC, приводящий к неэкспоненциальному замедленному затуханию люминесценции.

В первой модели ловушки считаются идентичными (в частности, их энергия фиксирована), число ловушек в NC разное (описывается распределением Пуассона), с ловушек осуществляется обратимый возврат носителей заряда на излучающее состояние NC. Как результат, кинетика затухания люминесценции на больших временах представляет собой сумму экспоненциально убывающих функций времени.

В рамках второй модели предполагается следующее. Как и в первой модели, полагаем, что (а) число ловушек в NC разное и описывается распределением Пуассона, (б) с ловушек осуществляется обратимый возврат носителей заряда на излучающее состояние NC. Дополнительно предполагаем, что (с) ловушки имеют различные уровни энергии, распределение ловушек по энергиям описывается экспоненциально убывающей функцией энергии, (д) справедлив принцип детального равновесия. На этой основе получена новая функция для аппроксимации экспериментальной кинетики затухания люминесценции ансамбля NC. Эта функция на больших временах предсказывает затухание замедленной люминесценции NC со временем по обратному степенному закону. Показатель степени в этом законе зависит от скорости убывания функции распределения ловушек по энергиям с увеличением энергии, интенсивность замедленной люминесценции увеличивается с увеличением среднего числа ловушек в NC.

Приложение А

Вывод формулы (29)

Исследуем поведение функции (24) на больших временах, т.е. рассчитаем ее асимптотику. Зависимость функции (24) от времени на больших временах определяется второй экспонентой в формуле (13) с наименьшим показателем экспоненты $\alpha_2(N)$ ($\alpha_2(N) < \alpha_1(N)$):

$$p(N, y, t) \propto B_N e^{-\alpha_2(N)t/\tau}. \quad (A1)$$

Такая зависимость обусловлена возвратом носителей заряда с ловушек на излучающее состояние NC, приводящим к замедленной люминесценции.

Наибольший вклад в замедленную люминесценцию NC на больших временах дают „глубокие“ ловушки, с которых скорость возврата носителей заряда на излучающее состояние NC мала. Для этих ловушек $\Delta E/kT > 1$, и, следовательно, $K_2 \ll K_1$ и $y = \exp(-\Delta E/kT) \ll 1$.

Будем далее предполагать, что $K_1 \gg 1$. При этом условии ловушки захватывают значительную долю носителей заряда с излучающего состояния NC, что приводит

к увеличению интенсивности замедленной люминесценции. При $K_1 \gg 1$ и $y < y_0 \ll 1$ (где $y_0 = e^{-\Delta E_0/kT}$ — граничный параметр, условно разделяющий ловушки на „глубокие“ с $\Delta E \geq \Delta E_0$ и „мелкие“ с $\Delta E < \Delta E_0$) из уравнений (5), (25)–(28) следует, что

$$\alpha_2(N) = \frac{y}{N}, \quad B_N = \frac{y}{N}, \quad (A2)$$

$$p(N, y, t) \propto \frac{y}{N} e^{-\frac{y}{N} \frac{t}{\tau}}. \quad (A3)$$

В асимптотику кинетики затухания люминесценции (24) дают вклад глубокие ловушки, для которых $y \leq y_0$. Поэтому для получения асимптотики ограничимся в (24) интегрированием по y от 0 до y_0 . Имеем

$$I(N, t) \propto b \int_0^{y_0} \frac{y^b}{N} e^{-\frac{y}{N} \frac{t}{\tau}} dy. \quad (A4)$$

Проведем еще одну замену переменных: $T = t/\tau$, $z = Ty$. Тогда $dz = Tdy$, $dy = dz/T$. При изменении y от 0 до y_0 переменная z меняется от 0 до $y_0 T$. Уравнение (A4) в этих переменных записывается в виде

$$I(N, t) \propto \frac{b}{T^{b+1}} \int_0^{y_0 T} \frac{z^b}{N} e^{-z/N} dz. \quad (A5)$$

В асимптотическом пределе (при $T \rightarrow \infty$) из (A5) получаем формулу (29):

$$\begin{aligned} I(N, t) &\propto \frac{b}{T^{b+1}} \int_0^\infty \frac{z^b}{N} e^{-z/N} dz \\ &= \frac{bN^b}{T^{b+1}} \int_0^\infty \left(\frac{z}{N}\right)^b e^{-z/N} d\left(\frac{z}{N}\right) = b\Gamma(b+1)N^b \left(\frac{\tau}{t}\right)^{b+1}, \end{aligned} \quad (A6)$$

где $\Gamma(b+1) = \int_0^\infty w^b e^{-w} dw$ — гамма-функция.

Приложение В

Простая функция для аппроксимации кинетики затухания люминесценции

Учитывая экспоненциальный характер уменьшения интенсивности люминесценции (30) на малых временах и степенной характер на больших (31), можно предложить упрощенный вариант функции для аппроксимации экспериментальных данных:

$$I(t) = \theta(t_{gr} - t)e^{-Kt} + \theta(t - t_{gr})e^{-kt_{gr}} \left(\frac{t_{gr}}{t}\right)^{b+1}, \quad (B1)$$

где θ — функция Хэвисайда, t_{gr} — время, при котором первое и второе слагаемые уравнения (B1) становятся равными. Подгоночными параметрами являются три величины: K , t_{gr} и b .

Для сглаживания зависимости (B1) в момент времени t_{gr} (т.е. для устранения скачка производной функции (B1) при $t = t_{gr}$) следует θ -функцию заменить, например, ее приближенным аналогом — функцией вида

$$\theta(t_{gr} - t) \approx 1 - \exp(-(t/t_{gr})^2). \quad (B2)$$

Тогда простая аппроксимирующая функция приобретает вид

$$I(t) = e^{-Kt} + [1 - \exp(-(t/t_{gr})^2)]e^{-Kt_{gr}}\left(\frac{t_{gr}}{t}\right)^{b+1}. \quad (B3)$$

Функция, аналогичная (B3), использовалась в работах [22–24,28].

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. In: *2022 International Conference Laser Optics (ICLO)* (IEEE, 2022). DOI: 10.1109/ICLO54117.2022.9839822
- [10] A. Sahu, D. Kumar. *J. Alloys and Compounds*, **924**, 166508 (2022). DOI: 10.1016/j.jallcom.2022.166508
- [11] J.R. Martins, V. Krivenkov, C.R. Bernardo, P. Samokhvalov, I. Nabiev, Yu.P. Rakovich, M.I. Vasilevskiy. *J. Phys. Chem. C*, **126** (48), 20480–20490 (2022). DOI: 10.1021/acs.jpcc.2c06134
- [12] 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
- [13] O. Stroyuk, A. Raevskaya, F. Spranger, N. Gaponik, D.R.T. Zahn. *Chem. Phys. Chem.*, **20** (12), 1640 (2019). DOI: 10.1002/cphc.201900088
- [14] A.S. Kulagina, A.I. Khrebtov, R.R. Reznik, E.V. Ubyivovk, A.P. Litvin, I.D. Skurlov, G.E. Cirilin, E.N. Bodunov, V.V. Danilov. *Opt. Spectrosc.*, **128** (1), 119 (2020). DOI: 10.1134/S0030400X20010129
- [15] H. Leng, J. Loy, V. Amin, E.A. Weiss, M. Pelton. *ACS Energy Lett.*, **1**, 9 (2016). DOI: 10.1021/acsenerylett.6b00047
- [16] Li Liu, Kelian Pan, Ke Xu, Jin Z. Zhang. *ACS Phys. Chem. Au*, **2**, 156–170 (2022). DOI: 10.1021/acspchemau.1c00047
- [17] Zitao Zhao, Qian Wang, Fei Gao, Donghui Luo, Yan Zhang, Huan Liu. *AIP Advances*, **14**, 105115 (2024). DOI: 10.1063/5.0228028
- [18] А.А. Ремпель, О.В. Овчинников, И.А. Вайнштейн, С.В. Ремпель, Ю.В. Кузнецова, А.В. Наумов, М.С. Смирнов, И.Ю. Еремчев, А.С. Вохминцев, С.С. Савченко. *Успехи химии*, **93** (4), RCR5114 (2024). DOI: 10.59761/RCR5114 [A.A. Rempel, O.V. Ovchinnikov, I.A. Weinstein, S.V. Rempel, Yu.V. Kuznetsova, A.V. Naumov, M.S. Smirnov, I.Yu. Eremchev, A.S. Vokhmintsev, S.S. Savchenko. *Russ. Chem. Rev.*, **93** (4), RCR5114 (2024). DOI: 10.59761/RCR5114].
- [19] И.Г. Гревцева, О.В. Овчинников, М.С. Смирнов, К.С. Чирков, А.Н. Латышев. *Опт. и спектр.*, **132** (6), 675–682 (2024). DOI: 10.61011/OS.2024.06.58646.6194-24
- [20] Е.Н. Бодунов. *Опт. и спектр.*, **131** (1), 100–103 (2023). DOI: 10.21883/OS.2023.01.54545.91-22 [Opt. Spectrosc., **131** (1), 96–99 (2023). DOI: 10.21883/EOS.2023.01.55524.91-22].
- [21] P.H. Sher, J.M. Smith, P.A. Dalgarno, R.J. Warburton, X. Chen, P.J. Dobson, S.M. Daniels, N.L. Pickett, P. O'Brien. *Appl. Phys. Lett.*, **92**, 101111 (2004). DOI: 10.1063/1.2894193
- [22] F.T. Rabouw, M. Kamp, R.J. van Dijk-Moes, D.R. Gamelin, A.F. Koenderink, A. Meijerink, D. Vanmaekelbergh. *Nano Lett.*, **15**, 7718–7725 (2015). DOI: 10.1021/acs.nanolett.5b03818
- [23] F.T. Rabouw, J.C. van der Bok, P. Spinicelli, B. Mahler, M. Nasilowski, S. Pedetti, B. Dubertret, D. Vanmaekelbergh. *Nano Lett.*, **16**, 2047–2053 (2016). DOI: 10.1021/acs.nanolett.6b00053
- [24] F. Montanarella, M. Biondi, S.O.M. Hinterding, D. Vanmaekelbergh, F.T. Rabouw. *Nano Lett.*, **18**, 5867–5874 (2018). DOI: 10.1021/acs.nanolett.8b02538
- [25] A.L. Efros. *Phys. Rev. B*, **46**, 7448–7458 (1992). DOI: 10.1103/PhysRevB.46.7448
- [26] O. Labeau, P. Tamarat, B. Lounis. *Phys. Rev. Lett.*, **90** (25), 257404(4) (2023). DOI: 10.1103/PhysRevLett.90.257404
- [27] V.I. Klimov. *J. Phys. Chem. B*, **110**, 16827 (2006). DOI: 10.1021/jp0615959
- [28] A. Marchioro, P.J. Whitham, K.E. Knowles, T.B. Kilburn, P.J. Reid, D.R. Gamelin. *J. Phys. Chem. C*, **120**, 27040–27049 (2016). DOI: 10.1021/acs.jpcc.6b08336
- [29] A. Hässelbarth, A. Eychmüller, H. Weller. *Chem. Phys. Lett.*, **203** (2,3), 271–276 (1993). DOI: 10.1016/0009-2614(93)85400-I
- [30] J.T. Randall, M.H.F. Wilkins. *Proc. R. Soc. Lond. A*, **184**, 390–407 (1945). DOI: 10.1098/rspa.1945.0025
- [31] F. Urbach. *Phys. Rev.*, **92**, 1324 (1953). DOI: 10.1103/PhysRev.92.1324