

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ
ИНСТИТУТ ХИМИЧЕСКОЙ КИНЕТИКИ И ГОРЕНИЯ ИМ. В. В. ВОЕВОДСКОГО
СИБИРСКОГО ОТДЕЛЕНИЯ РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК

На правах рукописи

ПОДШИВАЙЛОВ ЭДУАРД АНДРЕЕВИЧ

**ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ МОДЕЛИ ДОЛГОВРЕМЕННЫХ ИЗМЕНЕНИЙ ПАРАМЕТРОВ
ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ В ОДИНОЧНЫХ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ КВАНТОВЫХ
ТОЧКАХ И НАНОКРИСТАЛЛАХ**

1.3.17 – Химическая физика, горение и взрыв,
физика экстремальных состояний вещества

Диссертация
на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Научный руководитель:
кандидат физико-математических наук
Французов Павел Анатольевич

Новосибирск – 2025

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	4
ГЛАВА 1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ	12
1.1. Спектральная диффузия.....	12
1.2. Долговременные изменения интенсивности люминесценции.....	19
ГЛАВА 2. МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ.....	29
2.1. Время-коррелированный счет одиночных фотонов.....	29
2.2. Модифицированный метод Уэлча для оценки спектральной плотности мощности	30
2.3. Модифицированный метод Блэкмана-Туки для оценки спектральной плотности мощности	32
2.4. Двумерные распределения вида время жизни люминесценции – интенсивность (FLID) .	34
ГЛАВА 3. СПЕКТРАЛЬНАЯ ДИФФУЗИЯ ОДИНОЧНЫХ КВАНТОВЫХ ТОЧЕК CdSe/ZnS .	36
3.1. Введение и обработка эксперимента	36
3.2. Модель	38
3.3. Результаты и обсуждение	41
Заключение главы 3.....	44
ГЛАВА 4. МОДЕЛЬ МЕРЦАНИЯ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ ОДИНОЧНЫХ КВАНТОВЫХ ТОЧЕК CdSeS/ZnS	45
4.1. Введение и обработка эксперимента	45
4.2. Модель	47
4.3. Результаты и обсуждение	54
Заключение главы 4.....	58
ГЛАВА 5. МОДЕЛЬ КОРРЕЛИРОВАННОГО МЕРЦАНИЯ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ И ЗАДЕРЖАННОЙ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ ОДИНОЧНЫХ НАНОКРИСТАЛЛОВ CsPbBr ₃	59
5.1. Введение и обработка экспериментальных данных.....	59
5.2. Модель	61
5.3. Результаты и обсуждение	65

Заключение главы 5.....	70
ГЛАВА 6. МОДЕЛЬ ПОЛНОСТЬЮ ОПТИЧЕСКОГО ПЕРЕКЛЮЧЕНИЯ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ ОДИНОЧНЫХ НАНО- И МИКРОКРИСТАЛЛОВ ПЕРОВСКИТА С ИЗБЫТКОМ СВИНЦА .	71
6.1. Введение и обзор экспериментальных результатов.....	71
6.2. Кинетика рекомбинации носителей заряда.....	75
6.3. Приближение быстрой диффузии.....	77
6.4. Одномерная кинетика рекомбинации носителей заряда	79
6.5. Динамика образования и разрушения глубоких ловушек.....	82
6.6. Результаты моделирования.....	86
6.7. Обсуждение.....	94
Заключение главы 6.....	97
ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ	98
СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ.....	99
СПИСОК ИСПОЛЬЗУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ.....	100
ПРИЛОЖЕНИЕ 1	112
ПРИЛОЖЕНИЕ 2	117
ПРИЛОЖЕНИЕ 3	124

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность работы

В современной науке и технологиях широкое распространение получили такие устройства, как лазеры, фотовольтаические элементы, источники одиночных фотонов, полупроводниковые детекторы и различные сенсоры с высокой чувствительностью. Одними из перспективных материалов для производства данных устройств являются полупроводниковые квантовые точки (КТ) и нанокристаллы (НК). Они обладают рядом уникальных фотофизических свойств, таких как высокий квантовый выход, узкая линия излучения, высокая фотостабильность и возможность перестройки длины волны излучения за счет изменения геометрических размеров.

В ходе множества проведенных экспериментов по регистрации сигнала фотолюминесценции (ФЛ) от одиночных квантовых точек и нанокристаллов оказалось, что параметры фотофизического отклика таких систем нестабильны и демонстрируют флуктуации на макроскопических масштабах времен (от микросекунд до тысяч секунд). Наиболее известными явлениями наблюдаемой нестабильности являются спектральная диффузия (СД), заключающаяся в случайных изменениях формы и положения спектров излучения, и мерцание люминесценции, заключающееся в непредсказуемых изменениях интенсивности излучения одиночных нанокристаллов.

В последнее десятилетие также активно развивается область исследований, изучающая фотофизические свойства крупных, по сравнению с квантовыми точками, нанокристаллов (от 20 нм и более) со структурой перовскита, в основном для фотовольтаических приложений. Так, например, в настоящий момент эффективность преобразования энергии для перовскитных солнечных батарей уже превосходит 20%. Тем не менее, оказалось, что излучение систем, основанных на перовскитных нано- и микрокристаллах, является еще более нестабильным по сравнению с одиночными квантовыми точками. В крупных перовскитных системах экспериментально наблюдается мерцание люминесценции, а также целый ряд других эффектов, связанных с фотодegradацией и светоиндуцированными процессами изменения структуры данных материалов.

Несмотря на то, что большинство эффектов, демонстрирующих нестабильность фотофизического отклика одиночных нанокристаллов и квантовых точек, впервые наблюдались достаточно давно, в настоящее время имеется существенный недостаток в количественных и качественных теоретических моделях данных явлений. Данная работа посвящена актуальной задаче разработки теоретического описания долговременных флуктуаций фотофизического отклика полупроводниковых нанокристаллов на основании данных экспериментов по регистрации люминесцентного сигнала от одиночных квантовых точек, нанокристаллов и микрокристаллов со структурой перовскита.

Разработанность темы

Теоретические исследования механизмов спектральной диффузии и мерцания люминесценции одиночных коллоидных полупроводниковых квантовых точек и нанокристаллов проводятся с момента экспериментального открытия этих явлений. Так, например, первый механизм спектральной диффузии был предложен в 1997 году в работе [1]. Механизм основан на предположении о том, что к спектральной диффузии спектров люминесценции одиночных коллоидных квантовых точек приводят флуктуации локального электрического поля внутри одиночной КТ, таким образом приводя к квантово-ограниченному эффекту Штарка. Флуктуации вызваны случайным перераспределением зарядовой плотности на поверхности или вблизи квантовой точки. Эксперименты, проведенные для проверки этой гипотезы в работе [1], действительно позволяли сделать вывод о правильности этой гипотезы. Тем не менее, в дальнейшем появились работы по изучению временного поведения спектральной диффузии в зависимости от диэлектрической проницаемости твердотельной среды, в которую помещена одиночная КТ [2]. Основным выводом данного исследования является вывод о том, что спектральная диффузия практически не зависит от диэлектрической проницаемости матрицы. В дополнение, в работе [3] было показано, что спектральная диффузия должна описываться переключением набора двухуровневых систем (ДУС). Кроме того, известно, что в процессе спектральной диффузии также флуктуирует и параметр электрон-фононного взаимодействия, что не объясняется механизмом квантово-ограниченного эффекта Штарка. Таким образом, имеющееся теоретическое описание спектральной диффузии является не полным и нуждается в доработке.

Мерцание люминесценции одиночных квантовых точек впервые было описано в работе [4]. Изначальным предположением о возможном механизме наблюдаемого явления сразу стала гипотеза о фотоионизации одиночной КТ. Это приводит к гашению люминесценции за счет Оже-рекомбинации в случае, если квантовая точка заряжена, и восстановлению люминесценции, если точка не заряжена [5]. В настоящее время такой механизм мерцания принято называть зарядовым. В дальнейшем появился целый ряд моделей, основанных на этом механизме. Тем не менее, ни одна из предложенных моделей не была способна объяснить все наблюдаемые зависимости. Позже был предложен новый механизм мерцания, который принято называть механизмом захвата [6]. Его основой является предположение о том, что скорость безызлучательной рекомбинации незаряженной квантовой точки может флуктуировать на макроскопических временах, что и приводит к мерцанию. На основании этого механизма также был предложен ряд моделей, самой успешной из которых стала модель множества рекомбинационных центров (МРЦ) [7]. Модель успешно предсказывает большинство наблюдаемых свойств мерцания, однако не способна описывать крайне низкие уровни квантового выхода одиночных КТ. Третьим открытым механизмом

стал механизм «горячих» носителей [8], основанный на быстром захвате термически не релаксировавших возбужденных носителей в метастабильные ловушки. Механизм является довольно специфичным и редко воспроизводился в других экспериментах. Несмотря на множество усилий, приложенных к построению теоретических моделей, основанных на любом из предложенных механизмов, до настоящего момента не существовало количественных моделей, способных описывать мерцание. В дополнение, в дальнейшем было открыто мерцание задержанной люминесценции одиночных квантовых точек [9] и перовскитных нанокристаллов [10], для описания которого также нет успешных количественных моделей.

Для описания долговременных флуктуаций фотофизического отклика крупных нано- и микрокристаллов со структурой перовскита также отсутствуют количественные модели, описывающие наблюдаемые явления. Однако предложены возможные механизмы. Наиболее известным является механизм «суперловушек» [11], в котором предполагается, что в кристаллах перовскитов под воздействием внешнего излучения могут активироваться и дезактивироваться центры быстрой безызлучательной рекомбинации. Предполагается, что это явление можно наблюдать в процессе мерцания люминесценции одиночных кристаллов и зёрен перовскитов, а также в недавно открытом эффекте полностью оптического переключения люминесценции микрокристаллов перовскита с избытком свинца [12]. Тем не менее для описания этих явлений в рамках данного механизма также отсутствуют количественные модели.

Цели и задачи работы

Целью работы является построение адекватных количественных и качественных теоретических моделей долговременных изменений параметров люминесценции в одиночных полупроводниковых нанокристаллах, описывающих наблюдаемые экспериментальные данные. Для достижения поставленной цели необходимо было решить следующие задачи:

1. Разработать модель спектральной диффузии одиночных коллоидных полупроводниковых квантовых точек, не связанную с квантово-ограниченным эффектом Штарка, и воспроизводящую наблюдаемые в эксперименте зависимости.
2. Построить количественную модель мерцания люминесценции одиночных коллоидных полупроводниковых квантовых точек, количественно предсказывающую функцию распределения фотонов, спектральную плотность мощности сигнала мерцания и двумерные распределения вида время жизни люминесценции – интенсивность.
3. Провести разработку новых методов статистического анализа сигналов мерцания люминесценции и задержанной люминесценции одиночных квантовых точек и нанокристаллов.

4. На основании предложенных методов разработать количественную модель мерцания люминесценции и задержанной люминесценции для одиночных нанокристаллов со структурой перовскита, количественно предсказывающую наблюдаемые статистические зависимости.
5. Разработать качественную модель полностью оптического переключения люминесценции в одиночных нано- и микрокристаллах со структурой перовскита с избытком свинца.

Научная новизна работы

Для спектральной диффузии спектров люминесценции одиночных коллоидных квантовых точек впервые предложена теоретическая модель, не связанная с механизмом квантово-ограниченного эффекта Штарка. Была проведена количественная аппроксимация зависимости ширины линии излучения от положения пика спектра, наблюдаемая в процессе спектральной диффузии для одной квантовой точки при различных температурах. Предложенный метод позволил определить энергию запрещенной зоны одиночной КТ без вклада электрон-фононного взаимодействия.

Для мерцания люминесценции одиночных полупроводниковых квантовых точек впервые предложена теоретическая модель, позволяющая одновременно количественно аппроксимировать функцию распределения фотонов, спектральную плотность мощности и двумерное распределение вида время жизни – интенсивность излучения. Предложен усовершенствованный метод оценки спектральной плотности мощности, позволяющий наблюдать динамику мерцания в большом диапазоне частот, составляющем 5-6 порядков по частоте.

Для мерцания люминесценции и задержанной люминесценции одиночных нанокристаллов со структурой перовскита предложен новый подход к построению двумерных распределений быстрой и задержанной компонент люминесценции. Впервые обнаружена корреляция между характерными временами затухания и интенсивностями короткой и задержанной компонент люминесценции. Предложенная теоретическая модель количественно описывает функцию распределения фотонов, спектральную плотность мощности, предложенные двумерные распределения компонент люминесценции и интегральную кривую затухания люминесценции.

Для полностью оптического переключения люминесценции микрокристаллов со структурой перовскита впервые предложена теоретическая модель, описывающая одновременно как быструю кинетику рекомбинации носителей заряда, так и медленную динамику глубоких ловушек. Предложенные механизмы образования и распада ловушечных состояний позволят значительно продвинуть теоретические исследования, проводимые в области изучения долговременных флуктуаций свойств фотофизического отклика кристаллов со структурой перовскита.

Теоретическая и практическая значимость работы

В работе разработаны качественно новые методы анализа и обработки экспериментальных данных, полученных в экспериментах по время-коррелированному счету одиночных фотонов. Предложенный метод оценки спектральной плотности мощности позволяет анализировать динамику мерцания люминесценции в широком диапазоне времен – от микросекунд до часов. Разработанные усовершенствования метода построения двумерных распределений вида время жизни – интенсивность для быстрой и задержанной компонент люминесценции позволяют проводить тщательный анализ явления мерцания задержанной люминесценции. Предложенные методы позволят проводить анализ для большого числа систем, претерпевающих долговременные флуктуации фотофизического отклика.

В работе последовательно предложены модели спектральной диффузии, мерцания люминесценции и мерцания задержанной люминесценции для одиночных полупроводниковых квантовых точек и нанокристаллов. Все модели основаны на общем механизме медленных флуктуаций параметра электрон-фононного взаимодействия. Вероятно, что все наблюдаемые явления возможно описать в рамках общего механизма, что приведет к построению общей модели флуктуаций фотофизического отклика одиночных полупроводниковых КТ и НК. Кроме того, предложенные модели значительно расширяют понимание о микроскопических причинах нестабильности фотофизического отклика в изучаемых системах, что в дальнейшем позволит подбирать новые стратегии синтеза нанокристаллов для подавления эффектов мерцания люминесценции и спектральной диффузии, что значительно ускорит появление полезных устройств на основе полупроводниковых нанокристаллов.

Предложенная модель полностью оптического переключения люминесценции одиночных микрокристаллов перовскитов с избытком свинца является первой в своем роде для этих систем. Предложенные механизмы образования и разрушения глубоких ловушечных состояний внутри запрещенной зоны могут послужить отправной точкой к созданию моделей, учитывающих влияние долговременных флуктуаций концентрации дефектов для множества других явлений. Появление подобных моделей позволит подобрать оптимальные стратегии синтеза перовскитных кристаллов, а также создания полезных устройств на их основе.

Методология и методы исследования

В качестве методов исследования для обработки экспериментальных данных по время-коррелированному счету одиночных фотонов использовались методы математической статистики, такие как метод максимального правдоподобия, расчет корреляционной функции случай-

ного сигнала, оценка спектральной плотности мощности и др. Для теоретического описания эффектов мерцания люминесценции и спектральной диффузии использовались методы статистической физики и теории случайных процессов. Для теоретического описания явления полностью оптического переключения микрокристаллов со структурой перовскита использовались методы математической физики для аналитического решения дифференциальных уравнений, а также разностные методы численного поиска решений подобных уравнений.

Положения, выносимые на защиту

1. Модель спектральной диффузии спектров люминесценции одиночных коллоидных полупроводниковых квантовых точек CdSe/ZnS ядро/оболочка, основанная на предположении о медленных флуктуациях параметра электрон-фононного взаимодействия, предсказывает наблюдаемую в эксперименте корреляцию между шириной линии и положением максимума спектра, а также позволяет определять температурную зависимость ширины запрещенной зоны.
2. Количественная модель мерцания люминесценции одиночных коллоидных полупроводниковых квантовых точек CdSeS/ZnS ядро/оболочка, основанная на гипотезе о медленных флуктуациях величины электрон-фононного взаимодействия, позволяет одновременно аппроксимировать функцию распределения фотонов, спектральную плотность мощности и двумерные распределения вида время жизни-интенсивность.
3. Модель полностью оптического переключения люминесценции одиночных нано- и микрокристаллов со структурой перовскита, основанная на гипотезе о генерации глубоких ловушек под воздействием света с энергией ниже ширины запрещенной зоны и их уничтожении при участии носителей заряда, качественно воспроизводит все наблюдаемые в эксперименте свойства полностью оптического переключения люминесценции.

Степень достоверности полученных результатов

Достоверность результатов и выводов, представленных в диссертационной работе, обеспечивалась применением современных теоретических подходов и методов статистической обработки данных, а также высокой степенью воспроизводимости результатов экспериментов. Полученные теоретические результаты находятся в согласии с общепринятыми теоретическими моделями и механизмами, а также ранее опубликованными в литературе данными. Корректность и значимость результатов диссертационной работы признана научным сообществом, что подтверждается публикациями в рецензируемых международных журналах.

Личный вклад соискателя

Роль соискателя заключалась в аналитическом рассмотрении процессов спектральной диффузии, мерцания люминесценции, мерцания задержанной люминесценции и полностью оптического переключения люминесценции, в самостоятельном написании компьютерных программ для статистической обработки экспериментальных данных, а также в численном моделировании исследуемых процессов. Соискатель участвовал в постановке задач, проведении исследований, обсуждении результатов и их оформлении для публикации в рецензируемых журналах.

Апробация работы

Результаты и материалы диссертации были представлены на различных международных и всероссийских научных конференциях: XIII International Conference on Hole Burning, Single Molecule, and Related Spectroscopies: Science and Applications (HBSM-2018) (Россия, Суздаль), 10th International Voevodsky Conference 2022 (VVV-2022) (Россия, Новосибирск), Первые Самарцевские Чтения (IWQO/ФЭКС – 2023) (Россия, Калининградская область, Светлогорск), XI Всероссийская молодежная школа-конференция «Химия, физика, биология: пути интеграции» (Россия, Москва), XX International conference on luminescence and laser physics (LLPH-2025) (Россия, Иркутск).

Публикации

По материалам диссертационной работы опубликовано пять научных статей в рецензируемых научных изданиях, индексируемых в базах данных Web of Science, Scopus и РИНЦ:

Podshivaylov, E., Kniazeva, M., Eremchev, I., Naumov, A., Frantsuzov, P. Correlation between the maximum wavelength and the line width in the emission of a single semiconductor colloidal quantum dot at different temperatures // EPJ Web of Conferences. – EDP Sciences, 2018. – Vol. 190. – P. 02003.

Podshivaylov, E. A., Kniazeva, M. A., Gorshchev, A. A., Eremchev, I. Y., Naumov, A. V., Frantsuzov, P. A. Contribution of electron-phonon coupling to the luminescence spectra of single colloidal quantum dots // The Journal of Chemical Physics. – 2019. – Vol. 151, № 17. – P. 174710

Seth, S., **Podshivaylov, E. A.**, Li, J., Gerhard, M., Kiligaridis, A., Frantsuzov, P. A., Scheblykin, I. G. Presence of maximal characteristic time in photoluminescence blinking of MAPbI₃ perovskite // Advanced Energy Materials. – 2021. – Vol. 11, № 44. – P. 2102449.

Podshivaylov, E. A., Kniazeva, M. A., Tarasevich, A. O., Eremchev, I. Y., Naumov, A. V., Frantsuzov, P. A. A quantitative model of multi-scale single quantum dot blinking // Journal of Materials Chemistry C. – 2023. – Vol. 11, № 25. – P. 8570-8576.

Podshivaylov, E. A., Frantsuzov, P. A. The model of sub-bandgap light induced all-optical luminescence switching of lead-halide perovskite microcrystals // The Journal of Chemical Physics. – 2025. – Vol. 162, № 19. – P. 194105

Соответствие специальности 1.3.17 – химическая физика, горение и взрыв, физика экстремальных состояний вещества

Диссертационная работа соответствует следующим пунктам паспорта специальности 1.3.17 - химическая физика, горение и взрыв, физика экстремальных состояний вещества: п. 1 «молекулярная, энергетическая, химическая и спиновая динамика элементарных процессов, физика и физические теории химических реакций и экспериментальные методы исследования химической структуры и динамики химических превращений.» и п. 2 «структура и свойства вандерваальсовых молекул, комплексов, ритберговских молекул, кластеров, ассоциатов, пленок, адсорбционных слоев, интеркалятов, межфазных границ, мицелл, дефектов; структура и свойства кристаллов, аморфных тел, жидкостей;».

Объем и структура работы

Диссертационная работа изложена на 125 страницах машинописного текста и содержит 54 рисунка (из них 15 в приложениях). Работа состоит из введения, шести глав, основных результатов и выводов, списка сокращений, списка используемой литературы из 170 наименований и 3 приложений.

Благодарности

Автор работы выражает глубокую благодарность к.ф.-м.н. П.А. Французову за постановку задачи, многолетнее научное руководство и помощь в работе над диссертацией; благодарит коллег из ИСАН и ТОП ФИАН: д.ф.-м.н., чл.-корр. РАН А.В. Наумова, к.ф.-м.н. И.Ю. Еремчева, А.О. Тарасевича, М.А. Князеву за многолетнее сотрудничество, ценные обсуждения и проведение экспериментов по теме диссертации; коллег из Сколтеха и ИТМО: к.х.н. А.П. Пушкарева и Е.В. Сапожникову за синтез исследуемых нанокристаллов CsPbBr₃; профессора Лундского университета И.Г. Щерблыкина и профессора Нанкинского университета Ю. Тянь за предоставление результатов экспериментов по оптическому переключению микрокристаллов перовскита и ценные дискуссии при обсуждении результатов. Автор благодарен коллективу ИХКГ СО РАН за теплую и творческую атмосферу, а также ценные замечания и обсуждения. Автор выражает благодарность Фонду развития теоретической физики и математики «БАЗИС» за поддержку в течение подготовки данной работы (22-1-5-36-1).

ГЛАВА 1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ

1.1. Спектральная диффузия

Первым из множества наблюдаемых эффектов долговременных флуктуаций фотофизического отклика одиночных излучателей рассматривается спектральная диффузия (СД). Явление спектральной диффузии состоит в изменении положения максимума и/или ширины линии поглощения, излучения или возбуждения для одиночного излучателя.

Исторически первое наблюдение долговременных изменений спектра возбуждения состоялось в 1990 году для одиночных примесных молекул пентацена, помещенных в кристалл п-терфенила при температуре около 4 К [13]. Наблюдалось изменение спектра возбуждения одиночной молекулы в виде исчезновения сигнала в течение нескольких секунд, после которого он возникал снова. Авторы высказали предположение о том, что наблюдаемое гашение объясняется фотоиндуцированным изменением окружения молекулы, причем подобная динамика описывается переключением одиночной двухуровневой системы (ДУС).

В 1991 году были проведены эксперименты с такими же примесными молекулами в кристаллах п-терфенила при температуре около 1.5 К [14]. Авторы наблюдали скачки в положении максимума спектра возбуждения одиночной примесной молекулы на больших масштабах времени. На рисунке 1 приведен пример зависимости положения максимума спектра от времени для одной молекулы. Все изученные одиночные излучатели демонстрировали разное поведение во времени с различными энергетическими диапазонами возможных скачков, что в очередной раз доказывает зависимость наблюдаемого эффекта от окружения молекулы. Авторы предположили, что изменения среды можно связать с переключениями ансамбля двухуровневых систем, происходящими, например, за счет туннелирования. В последующих работах авторы наблюдали спектральную диффузию одиночных молекул перилена, помещенных в полимерную матрицу полиэтилена [15; 16].

К 1995 году на основании полученных экспериментальных данных была разработана первая количественная теоретическая модель спектральной диффузии спектров возбуждения для примесных одиночных молекул пентацена в матрице п-терфенила при криогенных температурах [17]. Модель описывала случайные скачки положения пика спектра возбуждения при помощи переключения ансамбля ДУС, описывающего изменение локального окружения молекулы. Авторы успешно предсказали наблюдаемую экспериментально экспоненциальную корреляционную функцию спектральных сдвигов, а также распределение дальности прыжков. Переключение ДУС описывалось туннелированием с помощью однофононного возбуждения.

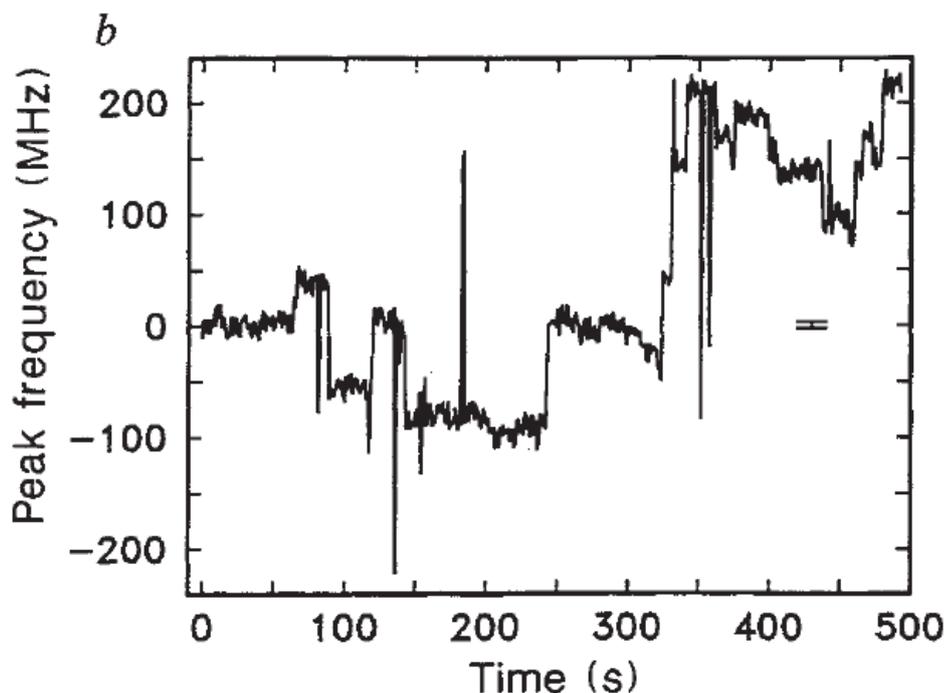


Рисунок 1. Смещение положения пика спектра возбуждения для одиночной молекулы пентацена, помещенной в матрицу *p*-терфенила, в зависимости от времени. Изображение из работы [14].

Следует отдельно рассмотреть работы по изучению спектральной диффузии некоторых органических молекул, слабо взаимодействующих со средой. В таких системах спектральная диффузия описывается долговременными конформационными изменениями самих молекул, которые могут происходить как за счет взаимодействия со средой, так и термически активированным путем [18]. Примерами таких систем являются перилендеимид в полимерных матрицах при температурах ниже температуры стеклования [19], молекулы флуорофора, закрепленные на белке в водной среде [20], сопряженные полимеры в сложных средах при температурах 15 К [21]. Также спектральная диффузия наблюдалась для различных центров окраски в кристаллах. Характерными примерами являются СД спектров излучения кремний-вакансиевых (SiV) центров окраски в алмазе [22], а также спектральная диффузия центров окраски в гексагональном нитриде бора [23].

В середине 1990-ых годов особый интерес среди научного сообщества возник к изучению одиночных коллоидных полупроводниковых квантовых точек (КТ). Квантовая точка - нанокристалл, чьи характерные размеры во всех измерениях являются сравнимыми или меньше, чем характерный размер соответствующей нанокристаллу квантовой системы. Традиционно для полупроводниковых квантовых точек такой характеристикой является характерный боровский диаметр экситона, который может различаться для различных материалов, но обычно его величина

составляет примерно 6-10 нм. Впервые квантовые точки были синтезированы в 1981 году Алексеем Екимовым в твердотельных матрицах [24], а в дальнейшем были получены методами коллоидного синтеза Луисом Брюсом [25; 26]. Успехи в синтезе полупроводниковых квантовых точек были отмечены Нобелевской премией 2023 года по химии [27].

В связи с эффектами квантового ограничения в пространстве уровни энергии квантовых точек являются дискретными, а расстояние между уровнями определяется геометрическими размерами КТ [28; 29]. Поскольку размер получаемых нанокристаллов может быть целиком определен процедурой их синтеза, то получается материал, чья длина волны излучения может быть задана искусственно, таким образом открывая широкие возможности для различных применений в фотонике. Характерные зависимости спектра люминесценции ансамблей квантовых точек с различными средними размерами (определяемыми температурой синтеза) приведены на рисунке 2. Дополнительными достоинствами коллоидных полупроводниковых квантовых точек являются их высокая фотостабильность и высокий квантовый выход люминесценции [30-32]. В настоящее время они применяются в качестве материалов для производства лазеров [33-36], фотовольтаических элементов [37-40], источников одиночных фотонов [41-45] и различных сенсоров [46-48]. Одиночные коллоидные полупроводниковые квантовые точки применяются в качестве маркеров для флуоресцентной микроскопии [49-51]. Перовскитные нанокристаллы используются как элементы искусственных решеток для генерации сверхизлучения [52-55].

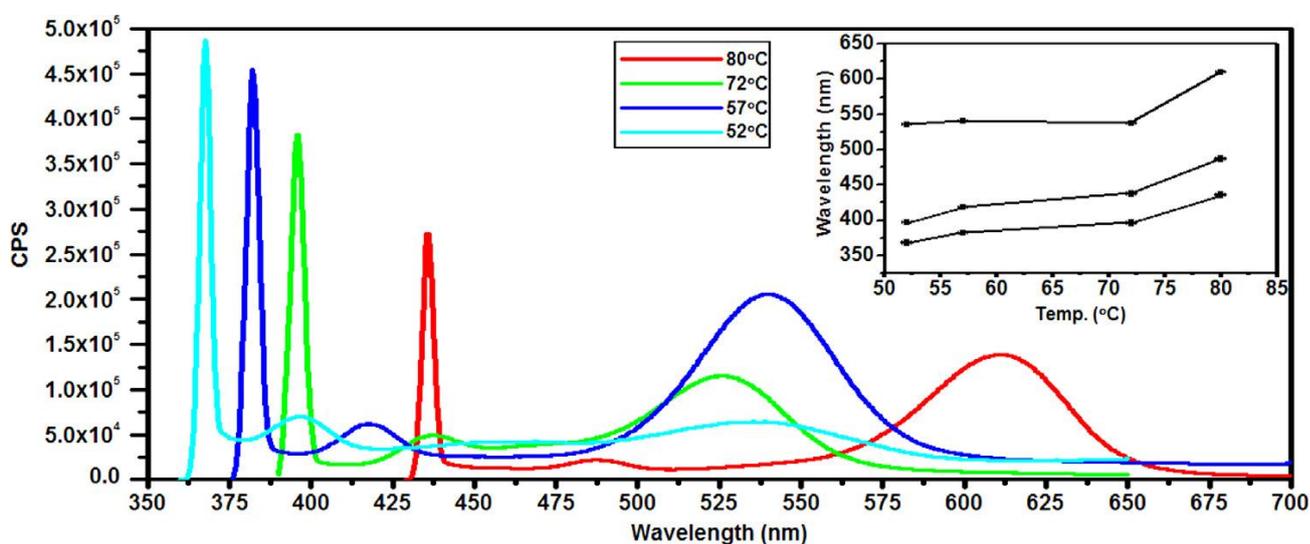


Рисунок 2. Зависимость спектров излучения одиночных квантовых точек CdSe от температуры синтеза образцов. Возбуждение производилось на длине волны, равной 370 нм. Изображение из работы [29].

В 1996 году впервые наблюдалась спектральная диффузия спектров люминесценции одиночных квантовых точек CdSe и CdSe/ZnS ядро/оболочка, помещенных в гексан при температуре 10 К [56]. В ходе эксперимента спектр сдвигался в красную область с уширением, после чего

произвольно возвращался на начальную позицию, при этом восстанавливалась и ширина линии. Данный результат был неожиданным, поскольку предполагалось, что возбужденный в квантовой точке экситон должен слабо взаимодействовать с окружающей средой. Было высказано предположение о том, что спектральный сдвиг и изменение ширины линии могут быть связаны с само-наведенным эффектом Штарка за счет локальных флуктуирующих электрических полей. Авторами также было показано, что скорость сдвига и уширения сильно зависит от интенсивности возбуждающего лазера, что говорит о фотоиндуцированной природе наблюдаемой спектральной диффузии.

В последовавшей работе 1997 года этой же группой были проведены новые эксперименты по спектральной диффузии одиночных коллоидных КТ CdSe, помещенных в гексан при температуре 10 К [1]. Авторы наблюдали как спонтанную спектральную диффузию, так и вынужденное смещение и совместное уширение линии при приложении внешнего электрического поля. На рисунке 3 (А) представлены последовательные записи спектров люминесценции одиночной КТ в отсутствие внешнего электрического поля, тогда как на рисунке 3 (В) изображены последовательные спектры при различных значениях приложенного электрического поля. Наблюдаемая зависимость смещения от приложенного электрического поля хорошо аппроксимировалась квадратичной функцией с линейным сдвигом. Это наблюдение отличалось от подобных экспериментов для ансамбля квантовых точек, где штарковский сдвиг описывался целиком квадратичной функцией. По результатам своего анализа сдвига линии во внешнем электрическом поле авторы предположили, что спонтанная спектральная диффузия вызвана локальными флуктуациями электрического поля из-за флуктуаций зарядовой плотности на поверхности квантовой точки. Исходя из этого предположения, авторы также предложили модель спектральной диффузии, которая предсказывала наблюдаемую квадратичную зависимость с линейным сдвигом для спектрального сдвига. Кроме того, из этой модели следовало, что ширина линии и положение максимума спектра должны быть связаны следующим образом:

$$FWHM \propto 2 \sqrt{\alpha \Delta E} \Delta \xi, \quad (1)$$

где $FWHM$ – полная ширина линии на полувысоте, α – поляризуемость одиночной КТ, $\Delta E(t)$ – наблюдаемый сдвиг положения максимума, $\Delta \xi$ – характерный масштаб флуктуаций внутреннего электрического поля. Предложенный авторами механизм квантово-ограниченного штарковского сдвига долгое время считался единственным механизмом, объясняющим наблюдаемую в одиночных коллоидных полупроводниковых КТ спектральную диффузию.

В последующих работах этой группы также были экспериментально изучены связь полной ширины спектра излучения и спектральной диффузии в зависимости от времени накопления

сигнала [57], а также корреляция спектральной диффузии одиночных КТ и одновременно регистрируемого мерцания люминесценции [58].

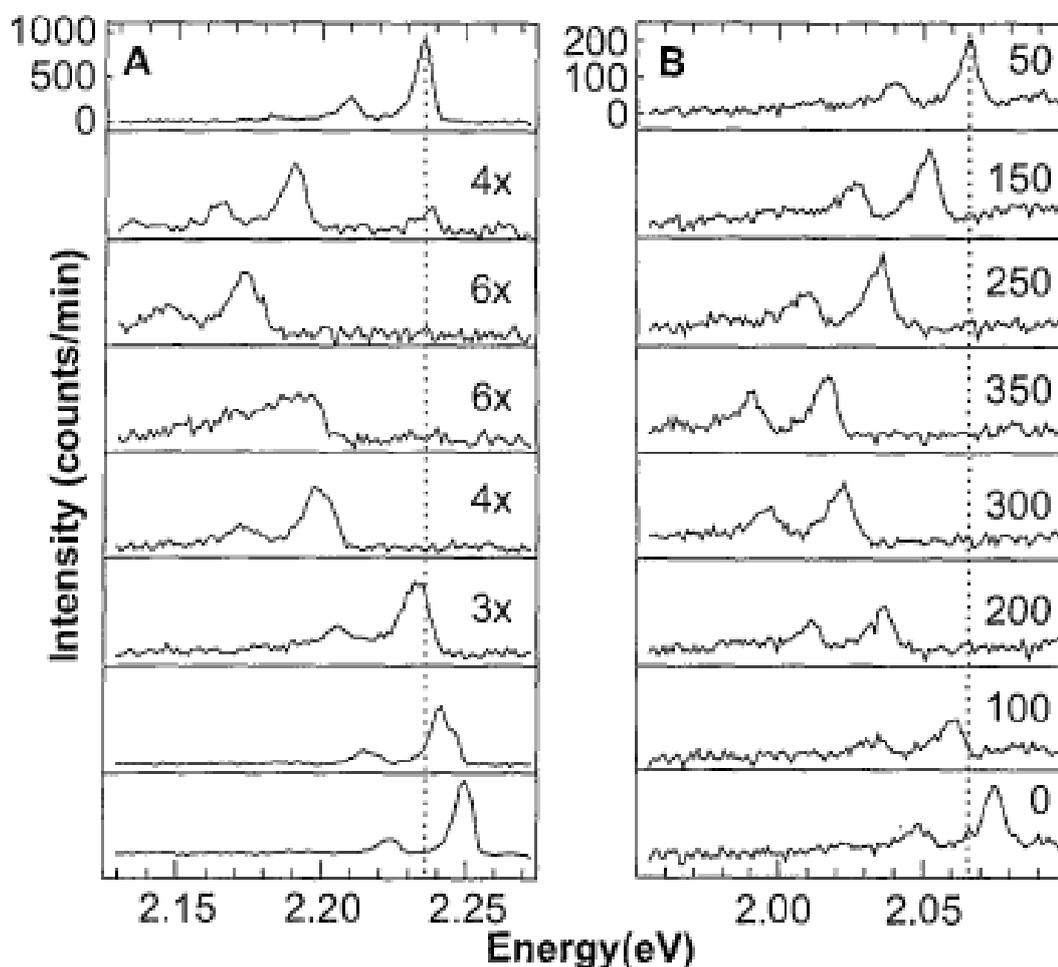


Рисунок 3. А) Спектральная диффузия в отсутствие внешнего электрического поля и В) с включенным постоянным электрическим полем разной величины. Изображение из работы [1].

В 2000 году изучением фотоиндуцированной спектральной диффузии в одиночных «самосборных» КТ также занимались исследователи из Бостонского университета [59]. Исследовалось возможное влияние состояний заряженного экситона (триона) или штатковски сдвинутого нейтрального экситона на вид спектров люминесценции. Было предположено, что возможное появление зарядов на поверхности квантовой точки может происходить за счет захвата носителей заряда в ловушку, расположенную на поверхности одиночной КТ или связанную с её лигандами. В том же году группа из Германии также изучала спектральную диффузию в «самосборных» КТ CdSe и CdSe/ZnS ядро/оболочка. Ими были обнаружены квазипериодические флуктуации в автокорреляционной функции положений максимума спектров излучения с характерным периодом от 70 до 190 секунд [60]. Авторы также связывали наблюдаемую спектральную диффузию с флуктуациями электрического поля в окружении одиночной КТ.

В 2004-2005 годах были проведены исследования спектральной диффузии одиночных сферических квантовых точек CdSe с оболочкой из нанопровода CdS в широком диапазоне температур от 10 до 300 К [61; 62]. В этих работах авторы смогли различить вклад в спектральную диффузию процессов перераспределения электронной плотности в оболочке квантовой точки от вклада ионизации одиночной точки при её фотовозбуждении. Авторы исследовали корреляцию между шириной линии, положением пика спектра, интенсивностью излучения и параметром электрон-фононного взаимодействия. Все параметры зависели линейно от изменения положения пика спектра. Кроме того, было показано, что распределение величины спектрального сдвига принимает вид функции Лоренца, в отличие от предложенной ранее гауссовой функции.

В 2006 году группой из университета Мельбурна были проведены исследования по влиянию диэлектрической проницаемости окружающей матрицы на спектральную диффузию одиночных полупроводниковых КТ CdSe/CdS/ZnS [2]. Было показано, что свойства спектральной диффузии не зависят от значения статической диэлектрической проницаемости матрицы, в которую помещена одиночная КТ. Кроме того, авторы также обнаружили наблюдаемую ранее в других работах корреляцию между положением пика и шириной линии. Исходя из независимости процесса спектральной диффузии от статической диэлектрической проницаемости матрицы, авторы сделали вывод о том, что изменения зарядовой плотности матрицы вблизи одиночной КТ не могут описывать спектральную диффузию. СД должна описываться процессами, присущими либо ядру, либо поверхности одиночной КТ. В 2008 году этой же группой были проведены исследования вклада акустических фононов в спектры излучения одиночных КТ [63]. В 2010 году вышла еще одна работа по фотоиндуцированной спектральной диффузии [3]. В ней авторы анализировали усредненную функцию квадратичного смещения положения максимума спектра, которую можно определить, как:

$$D^2(\tau) = \langle (\epsilon_0(t) - \epsilon_0(t + \tau))^2 \rangle_t, \quad (2)$$

где $\epsilon_0(t)$ – зависящее от времени положение максимума спектра, τ – задержка во времени, нижний индекс t обозначает усреднение по времени. На рисунке 4 изображен типичный вид этой функции для спектральной диффузии одиночных КТ CdSe с различными оболочками. В начальной области функция ведет себя как степенная с показателем степени β . Важным наблюдением является то, что для типичного диффузионного процесса этот параметр должен строго равняться 1, в то время как наблюдаемые показатели степени сильно отличаются от этого значения, из чего можно сделать вывод о том, что спектральная диффузия одиночных КТ является аномальной. Кроме того, наблюдаемую форму квадратичной функции смещения можно объяснить только в случае, если спектральная диффузия описывается переключением ансамбля двухуровневых си-

стем с широким диапазоном времен переключения, что совместно с наблюдениями о независимости процесса спектральной диффузии от диэлектрической проницаемости среды ставит гипотезу о чисто штарковской природе спектральной диффузии под сомнение.

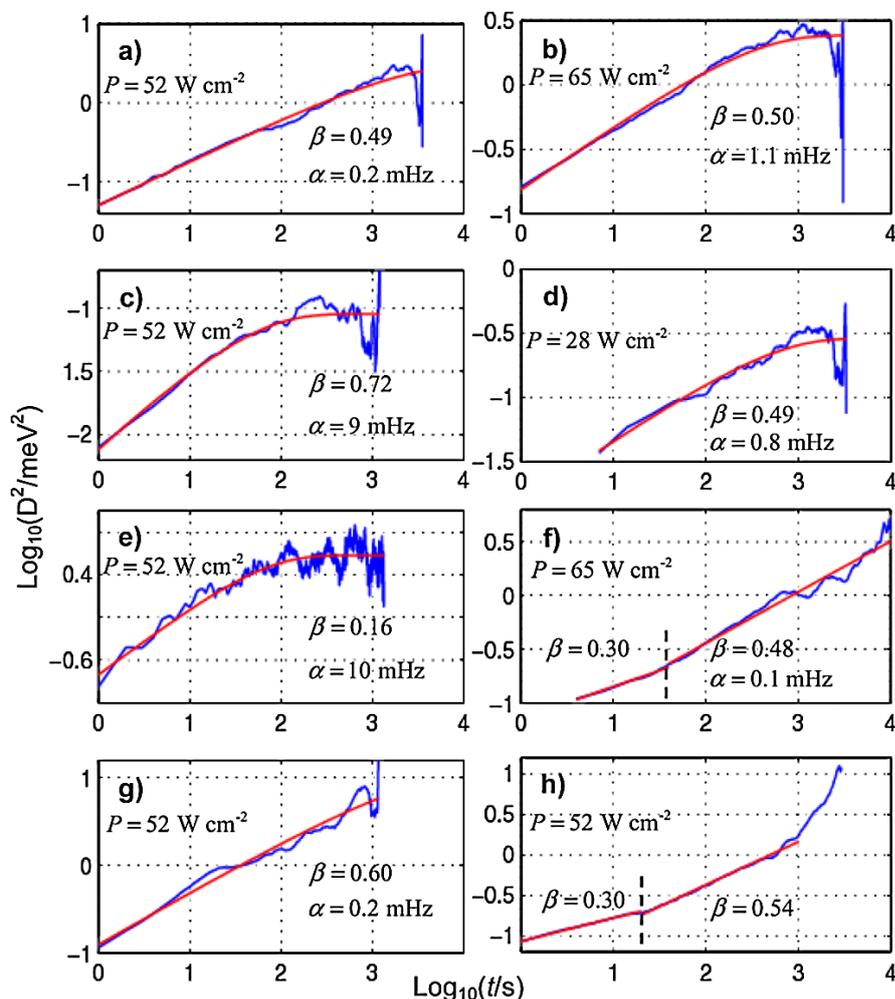


Рисунок 4. Усредненная функция квадратичного смещения положения максимума спектра в зависимости от времени для различных (a-h) одиночных квантовых точек (синие линии), и её аппроксимация моделью, использующей множество переключающихся ДУС с широким распределением времен переключения (красные линии). Изображение из работы [3].

Дальнейшие исследования спектральной диффузии для квантовых точек и нанокристаллов в основном были сфокусированы на изучении характера СД для материалов, отличных от сферически симметричных КТ CdSe с оболочкой. Такими материалами являются, например, одиночные КТ InGaN/GaN [64], InGaN [65], GaAs [66], CuInS2 [67], КТ на основе нанопроволок GaN [68]. Также проводились эксперименты по изучению влияния спектральной диффузии на время жизни возбужденного состояния в одиночных КТ CdSe/ZnS [69]. Проводился подробный анализ спектральной диффузии в одиночных КТ CdSe с точки зрения квантово-ограниченного эффекта Штарка [70-72] и влияния лигандов на СД [73].

В настоящее время основное внимание научного сообщества уделено изучению нового типа нанокристаллов, а именно нанокристаллов и квантовых точек со структурой перовскита. В отличие от квантовых точек и нанокристаллов на основе селенида кадмия и других традиционных полупроводников, в этих системах спектральная диффузия на макроскопических временах не наблюдается [74].

1.2. Долговременные изменения интенсивности люминесценции

Мерцание люминесценции – явление случайного изменения интенсивности люминесценции одиночного излучателя на больших масштабах времен по сравнению с характерным временем затухания люминесценции в исследуемом материале. Как и в случае спектральной диффузии, явление мерцания люминесценции наблюдается для большого количества разнообразных одиночных излучателей – от одиночных молекул до центров окраски в кристаллах [75-81].

В 1996 году было впервые зарегистрировано явление мерцания люминесценции для одиночных полупроводниковых квантовых точек CdSe и CdSe/ZnS ядро/оболочка [4]. На рисунке 5 приведены типичные «траектории» интенсивности люминесценции одиночных КТ. Видно, что интенсивность люминесценции изменяется случайным образом на макроскопических масштабах времен (от секунд до десятков секунд). В этой же работе был предложен первый метод статистического анализа этого явления – построение гистограммы времен нахождения квантовой точки в выключенном (OFF) и включенном состоянии (ON). Авторами было отмечено, что распределение является строго неэкспоненциальным и зависит от интенсивности возбуждающего света и структуры оболочки одиночной КТ. Как и в случае спектральной диффузии было высказано предположение, что наблюдаемый эффект связан с зарядовой плотностью на поверхности одиночной квантовой точки.

В последовавшей работе 1997 года Эфрос и Розен предложили первый механизм фотоиндуцированного мерцания, в настоящий момент называемый зарядовым [5]. Суть механизма состоит в том, что при взаимодействии с возбуждающим светом квантовая точка может дополнительно возбудить пару носителей заряда, один из которых может попасть в глубокую долгоживущую ловушку на поверхности квантовой точки. Пока этот носитель заряда является захваченным, остальные носители рекомбинируют приоритетно по механизму Оже рекомбинации (ударная рекомбинация), причем квантовый выход люминесценции значительно падает. При возвращении носителя обратно в зону валентности или проводимости квантовая точка возвращается к обычной рекомбинации с высоким квантовым выходом флуоресценции. Различные состояния

точки, соответствующие захваченному и не захваченному заряду, называются заряженной квантовой точкой и нейтральной соответственно. Важным предсказанием предложенной модели является распределение ON и OFF периодов, которое должно быть экспоненциальным.

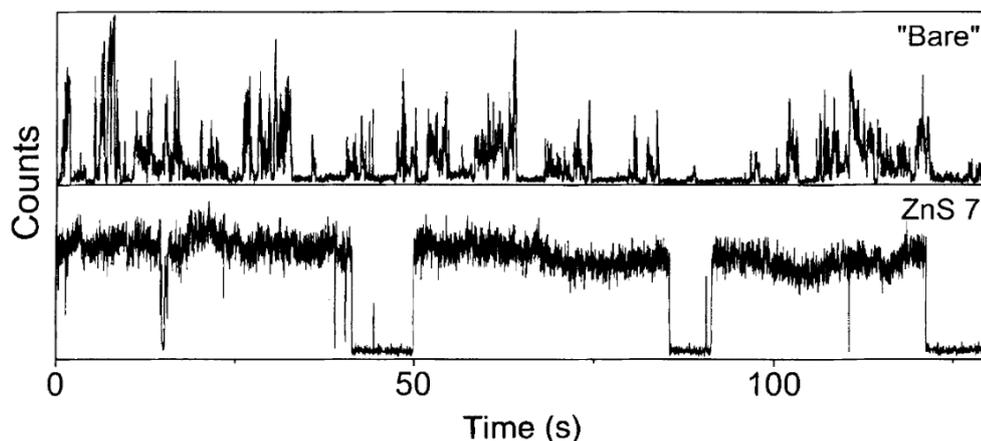


Рисунок 5. Типичные траектории мерцания люминесценции, измеренные для одиночных коллоидных квантовых точек CdSe без оболочки (сверху) и с 7 слоями оболочки ZnS (снизу). Изображение из работы [4].

Как было упомянуто в прошлом разделе, в работе 2000 года была продемонстрирована корреляция между явлениями спектральной диффузии и мерцания люминесценции, что может говорить об общем механизме обоих наблюдаемых эффектов [58]. Также в 2000 году вышла работа исследователей из университета Колорадо, в которой было проведено тщательное экспериментальное исследование явления мерцания люминесценции одиночных квантовых точек CdSe [82]. Ими впервые было продемонстрировано, что распределение ON и OFF времен является степенной зависимостью с показателем степени близким к $3/2$, причем зависимость длится в большом диапазоне времен, суммарно расположенном в диапазоне, занимающем 8 порядков во времени. Из этого следует, что у процесса мерцания не имеется характерного времени. Пример этой зависимости приведен на рисунке 6. В последующем, 2001 году, группой из Массачусетского технологического института были проведены похожие эксперименты, которые подтвердили наблюдаемую зависимость [83]. Данные эксперименты входили в противоречие с изначально предложенной моделью Эфроса и Розена. Для преодоления наблюдаемого противоречия несколько групп начали разработку новых моделей мерцания.

Первой предложенной моделью была модель 2002 года, предложенная Верберком, основанная на механизме Эфроса и Розена [84]. Вместо одиночной долгоживущей ловушки на поверхности одиночной квантовой точки было предположено, что в окружении квантовой точки существует множество ловушек с различными временами выхода из них, распределенных в большом диапазоне. В таком случае можно ожидать распределение OFF времен, принимающее вид

степенной функции. Тем не менее, такая модель не способна объяснить наличие длительных ON состояний.

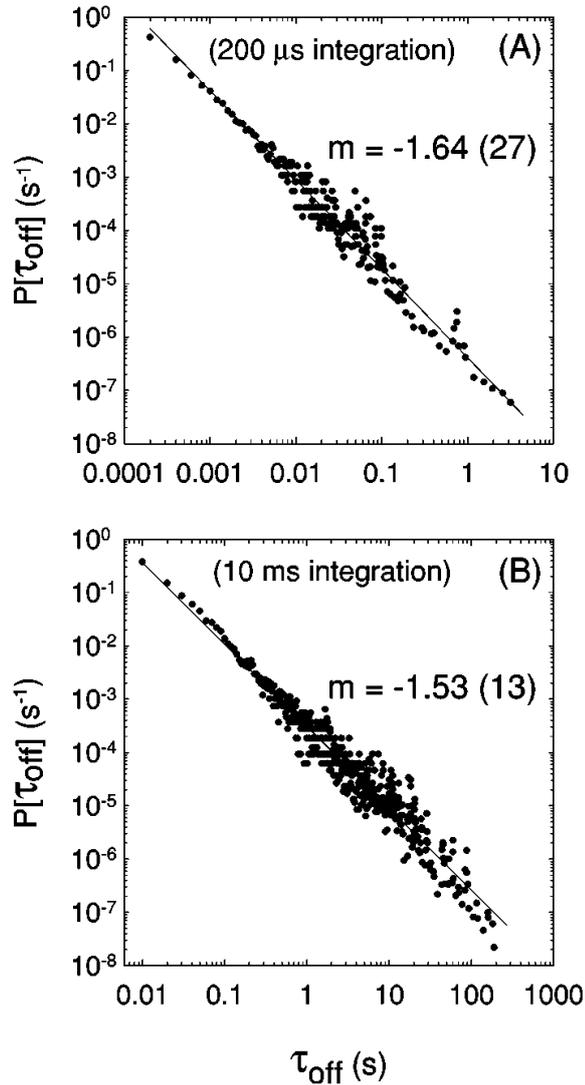


Рисунок 6. Экспериментально измеренные распределения времен перехода из OFF состояния (черные точки) и их аппроксимация степенной зависимостью (черные линии) на различных масштабах времени (А-В). Изображение из работы [82].

Для решения этой проблемы Марголин и Баркай предложили модель, основанную на пространственной диффузии электронов в окружающей одиночную квантовую точку матрице [85]. В данной модели электроны могут диффундировать достаточно далеко от КТ, в то время как дырки в одиночных КТ могут локализоваться в оболочке нанокристалла, создавая электростатический барьер, сохраняющий нейтральность ядра квантовой точки в течение длительного времени. Это значительно увеличивает длительность ON состояния и предсказывает наблюдаемые экспериментально степенные зависимости. К недостаткам модели можно отнести тот факт, что в этой модели не определен четко механизм долговременной и стабильной локализации дырки на оболочке одиночной КТ. Кроме того, диффундирующие в матрице электроны потенциально могут навсегда покинуть квантовую точку.

В 2001 была предложена еще одна модель, которая успешно объясняла степенное распределение для длительностей как ON, так и OFF состояний, предлагая другое теоретическое описание [86]. Основным предположением модели является гипотеза о туннельном захвате электрона на ловушку на поверхности одиночной КТ, однако скорость этого захвата флуктуирует за счет долговременных флуктуаций высоты и ширины потенциального барьера. Эти флуктуации могут быть связаны с конформационными изменениями поверхности одиночных КТ.

В работе [58] указывалось на наличие связи между процессами спектральной диффузии и мерцания люминесценции. На основе этого, Танг и Маркус разработали модель диффузионно-управляемого переноса электрона [87], основанную на процессе случайных блужданий, которая объясняет не только экспериментально наблюдаемые степенные распределения, но и появление экспоненциального хвоста в распределениях длительностей ON и OFF состояний. Подобные хвосты распределений времен также были обнаружены в работе [83]. Модель опирается на зарядовый механизм и при этом основана на процессе спектральной диффузии. В ней рассматривается светоиндуцированный одномерный процесс диффузии в энергетическом пространстве между состояниями нейтральной и заряженной КТ. Диффузия вдоль параболических профилей энергии переводит квантовую точку из нейтрального состояния в заряженное и наоборот при каждом пересечении уровней. Модель предсказывает корневую зависимость для распределений ON и OFF времен на малых временах, затем эта зависимость переходит в степенную с показателем $3/2$. В дальнейшем была предложена расширенная модель DCET, учитывающая мультиэкситонные состояния одиночной КТ [88]. Более поздний анализ Бусова и Французова показал, что в большинстве случаев модель DCET в обеих версиях предсказывает, что квантовая точка после некоторого периода мерцания перейдет в постоянное ON или OFF состояние, что противоречит экспериментальным данным [89].

В статье 2005 года Французовым и Маркусом был предложен новый механизм мерцания, не связанный с фотоионизацией квантовых точек и долгоживущими ловушками [6]. В настоящее время этот механизм преимущественно называется механизмом захвата. Его суть состоит в том, что скорость безызлучательной рекомбинации одиночного нанокристалла зависит от времени, причем характерный временной масштаб флуктуаций этой скорости намного превосходит характерный масштаб рекомбинации зарядов. Предложенная ими модель также основана на процессе спектральной диффузии. В данной модели предполагается, что энергия между двумя возбужденными уровнями КТ флуктуирует во времени, подчиняясь диффузионному процессу. В момент, когда эта энергия сравнивается с энергией ловушки, лежащей внутри запрещенной зоны, происходит Оже захват дырки на ловушку, а электрон переходит на второе возбужденное состояние. Следовательно, скорость безызлучательной рекомбинации зависит от разности энергии между

двумя возбуждёнными состояниями, что приводит к временным флуктуациям скорости безызлучательной рекомбинации. Модель Французова и Маркуса воспроизводит большинство наблюдаемых свойств мерцания люминесценции одиночных КТ, но показатель степени в распределении времен всегда фиксирован и равен $3/2$, хотя в экспериментах наблюдаются значительные отклонения от этого значения. В то же время модель предсказывает степенную спектральную плотность мощности (СПМ) сигнала мерцания с фиксированным показателем степени, также равным $3/2$, что также противоречит наблюдаемым результатам.

Отдельно стоит отметить появление нового метода анализа мерцания люминесценции, упомянутого выше, а именно оценки спектральной плотности мощности сигнала люминесценции в работе 2004 года от Пелтона и др. [90]. Авторы предложили рассматривать СПМ вместо привычных распределений ON и OFF времен как новый метод анализа мерцания люминесценции. Впервые было показано, что спектральная плотность мощности ведет себя как фликкер-шум со степенным законом $1/f$. В последовавшей работе 2007 года Пелтон и др. оценили спектральную плотность мощности из кросскорреляционной функции сигнала люминесценции, зарегистрированной на схеме Хенбери-Брауна и Твисса (ХБТ) [91]. Ими было отмечено, что для низких частот спектр ведет себя как степенная функция с показателем степени, близким к 1, но после некоторой частоты (порядка 100 Гц) зависимость претерпевает изменение и ведет себя как степенная функция с показателем, равным 2.

В дальнейшем на базе анализа спектральной плотности мощности была предложена новая модель по механизму захвата – модель множества рекомбинационных центров (МРЦ) [7]. В этой модели предполагается, что скорость захвата носителя в ловушку флуктуирует на больших временах при помощи переключения множества двухуровневых систем:

$$k_t(t) = k_0 + \sum_i^N k_i \sigma_i(t), \quad (3)$$

где $k_t(t)$ – скорость захвата, k_0 – скорость захвата, когда все ДУС выключены, k_i – изменение скорости захвата с включением каждой отдельной ДУС, $\sigma_i(t)$ – случайная переменная, принимающая значение 1 или 0, если ДУС включена или выключена соответственно. Характерные времена переключений ДУС считались распределенными на большом масштабе времен – от микросекунд до часов. Конфигурации этих систем описывают различные состояния рекомбинационных центров на поверхности одиночной КТ. С помощью этой модели авторы смогли количественно описать спектральную плотность мощности множества полупроводниковых наносистем, демонстрирующих эффект мерцания люминесценции. Главным недостатком модели можно считать невозможность описывать OFF состояния с относительным квантовым выходом ниже 10%,

поскольку это потребует введения слишком большого числа рекомбинационных центров, что является физически необоснованным. Также к тому времени стало известно, что использование стандартных методов ON/OFF анализа в виде распределения времен является статистически некорректным, поскольку наблюдаемые показатели степени, а также времена усечения сильно зависят от значения порога, который разделяет состояния ON и OFF [7; 92].

В 2011 году был предложен третий возможный механизм мерцания, называемый механизмом горячих носителей [8]. Идейно механизм является наследником механизма захвата и описывает захват возбужденных носителей, которые не успели термически релаксировать, («горячие» носители), в метастабильные ловушки, причем скорость захвата флуктуирует во времени. В таком случае наблюдаются флуктуации интенсивности люминесценции, но время жизни люминесценции, описывающее переход из возбужденного состояния, остается постоянным.

В настоящее время общепринятым методом определения механизма, приводящего к мерцанию в конкретной системе, является анализ распределения время жизни флуоресценции - интенсивность (FLID – fluorescence lifetime intensity distribution). FLID рассчитывается по стандартной процедуре. Выделяются бины траектории с определённым уровнем интенсивности излучения. Затем они делятся на несколько групп с фиксированным количеством фотонов в каждой. Для каждой группы определяется время жизни люминесценции. Затем каждому определенному времени жизни ставится в соответствие значение интенсивности уровня, из чего получается двумерное распределение. В зарядовом механизме FLID состоит из двух пятен, соответствующих ON и OFF состояниям, иногда соединённых нелинейной кривой. В механизме захвата зависимость FLID линейна, в то время как в механизме горячих носителей заряда время жизни остаётся постоянным при изменении интенсивности. Впервые этот метод был предложен в работе Жанга в 2006 году [93]. В дальнейшем этот метод получил широкое признание и в настоящее время применяется в любой работе по мерцанию люминесценции одиночных нанокристаллов. На рисунке 7 представлено изображение ожидаемых зависимостей FLID для различных механизмов мерцания, описанных выше.

К настоящему моменту в научном сообществе сложился консенсус о том, что все три предложенных механизма могут играть существенную роль в мерцании люминесценции одиночных квантовых точек и нанокристаллов [94-99]. В данный момент большие усилия направлены на изучение мерцания одиночных нанокристаллов со структурой перовскита [100-103]. FLID зависимости, измеренные для данных систем, показывают, что в одной квантовой точке могут наблюдаться сразу 3 механизма мерцания. Тем не менее, стоит отметить, что в настоящий момент так и не существуют количественных моделей мерцания, которые могли бы описывать наблюдаемые статистические зависимости мерцания.

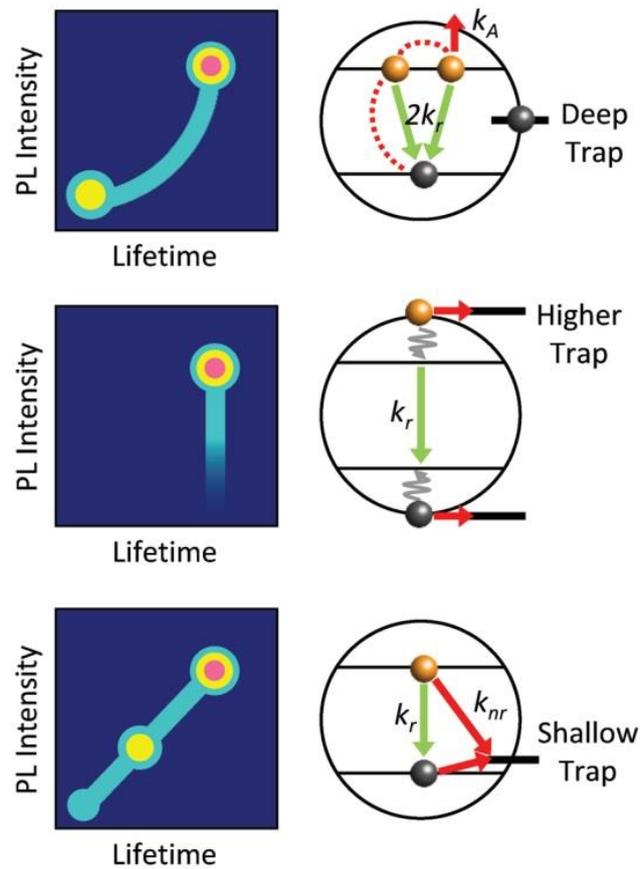


Рисунок 7. Ожидаемый вид двумерных распределений вида время жизни – интенсивность для различных механизмов мерцания одиночных коллоидных полупроводниковых квантовых точек (слева) и характерная модель рекомбинации носителей зарядов, соответствующая этому механизму. Механизмы, перечисленные сверху вниз: зарядовый механизм, механизм «горячих» носителей, механизм захвата. Изображение из работы [99].

Стоит упомянуть еще один эффект долговременных флуктуаций оптического отклика одиночных нанокристаллов – задержанную люминесценцию. Суть эффекта состоит в том, что помимо основного сигнала люминесценции, регистрируемого от излучательной рекомбинации возбужденного в одиночном НК экситона, на кривой затухания люминесценции также видна компонента с характерными временами, намного превышающими время излучательной рекомбинации. Данную компоненту наблюдали как для одиночных квантовых точек CdSe, так и для одиночных нанокристаллов CsPbBr₃ [9; 10; 104-107]. Экспериментально измеренные кривые затухания и траектории мерцания изображены на рисунке 8. В работе [104] показано, что интенсивность задержанной компоненты также может изменяться на макроскопических масштабах времени, как показано на рисунке 8 (d). Этот эффект является все еще слабо изученным. В большинстве упомянутых работ задержанную люминесценцию принято объяснять при помощи наличия дополнительного мелкого уровня внутри запрещенной зоны. Носитель заряда может попадать на этот уровень, а затем термически возвращаться обратно в зону валентности или проводимости, что приводит к появлению дополнительной задержанной компоненты.

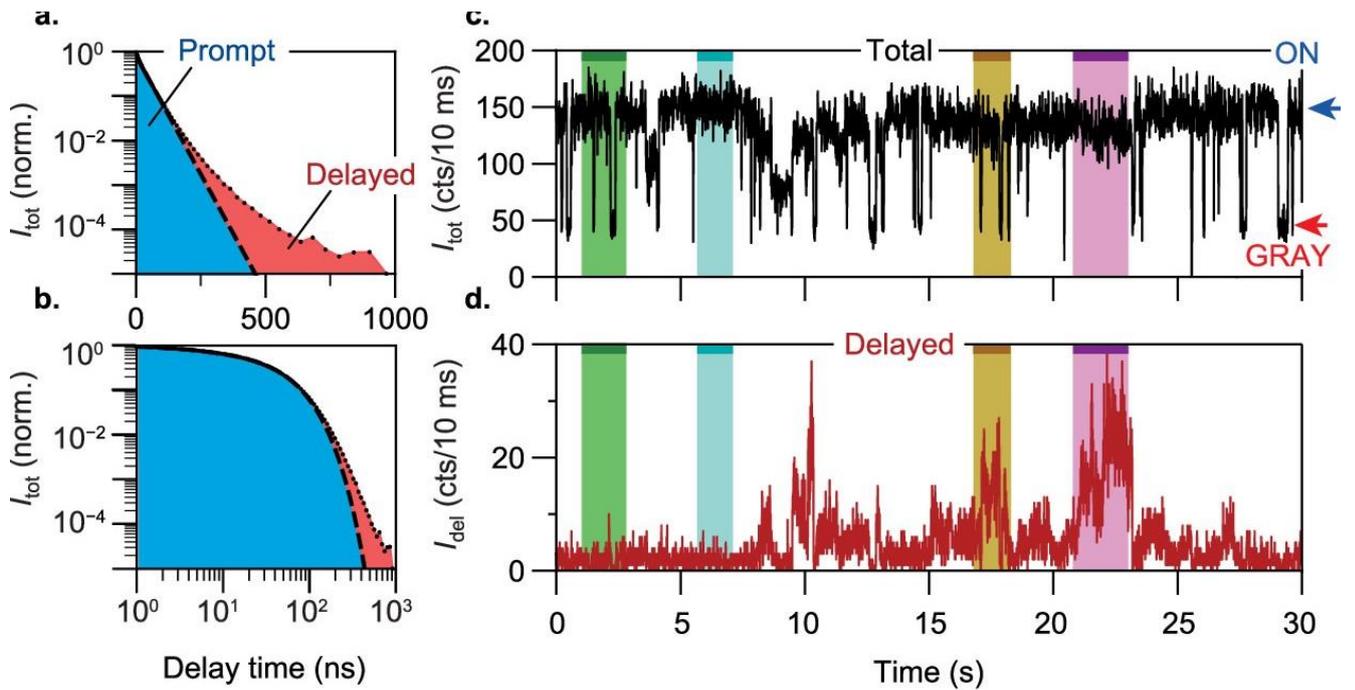


Рисунок 8. (а) Кривая затухания люминесценции, на которой отмечены вклады от быстрой компоненты экситонной рекомбинации (синяя область) и задержанной компоненты (красная область). (б) То же самое, но в логарифмическом масштабе по времени. Видно, что затухание задержанной люминесценции может описываться степенной функцией. (с) Мерцание люминесценции суммы быстрой и задержанной компонент. (д) Мерцание люминесценции только задержанной компоненты. Изображение из работы [104].

В течение последних десяти лет бурное развитие получила область, изучающая флуктуации фотофизического отклика крупных нанокристаллов и микрокристаллов со структурой перовскита, в основном из-за применений этих материалов в фотовольтаике [108-110]. Тем не менее, в этих материалах экспериментально фиксируются различные процессы, связанные с фотоиндуцированной нестабильностью, такие как фотоиндуцированное разделение фаз галогенов в смешанных перовскитах [111-114], фотоиндуцированное падение и рост люминесценции [115-120], миграция ионов [121-125] и др. [126-128]. Наиболее интересными с точки зрения данной работы являются два экспериментально измеряемых эффекта. Ими являются мерцание люминесценции одиночных нанокристаллов, зерен и микрокристаллов со структурой перовскита, а также эффект полностью оптического переключения люминесценции микрокристаллов перовскита с избытком свинца при помощи света с энергией фотона ниже ширины запрещенной зоны.

Мерцание люминесценции для одиночных субмикронных и микронных кристаллов, оказалось достаточно неожиданным эффектом, поскольку никогда ранее такие крупные полупроводниковые кристаллы не проявляли подобных эффектов. В настоящий момент известно, что мерцать могут как отдельные зерна субмикронных размеров в поликристаллических пленках перовскитов [129], так и отдельные субмикронные кристаллы [11; 130; 131], а также микрокристаллы [132; 133]. Для описания наблюдаемого эффекта общепринятым считается механизм так

называемых «супер»-ловушек [11; 134-136]. В соответствии с этим механизмом в перовскитных кристаллах находятся центры быстрой безызлучательной рекомбинации, которые могут фотоиндуцированно активироваться и дезактивироваться. Экспериментальные исследования, а также моделирование методами Монте-Карло, проведенные в упомянутых выше работах подтверждают адекватность этого механизма.

Еще одним интересным эффектом является недавно открытое явление – полностью оптическое переключение люминесценции одиночных микрокристаллов перовскита с избытком свинца с помощью света с энергией фотона ниже ширины запрещенной зоны [12]. На рисунке 9 представлено краткое описание этого эффекта. Микрокристалл возбуждается при помощи возбуждающего света с энергией выше запрещенной зоны, при этом проявляя регистрируемую фотолюминесценцию. Затем кристалл освещается «контрольным» светом с энергией фотона ниже ширины запрещенной зоны. Это приводит к гашению люминесценции и исчезновению сигнала от микрокристалла за время порядка 10 мс. При выключении контрольного света интенсивность люминесценции восстанавливается до начальных значений за время порядка 100-1000 мс. В оригинальной работе авторы представили модель, также схожую с механизмом «суперловушек». В предложенной модели контрольный свет может активировать дефекты, находящиеся внутри микрокристалла, переводя их в «активное» состояние, при котором дефекты выступают центрами быстрой безызлучательной рекомбинации. При выключении контрольного света дефекты быстро возвращаются в «пассивное» состояние за счет воздействия возбуждающего источника света. Используя такую модель, авторы оригинальной работы смогли воспроизвести большинство наблюдаемых экспериментальных закономерностей. Тем не менее, модель обладает существенными недостатками и не может адекватно описывать наблюдаемый эффект. Также авторам не удалось воспроизвести некоторые экспериментальные зависимости. Подробное рассмотрение недостатков предложенной модели будет рассмотрено в главе 6 настоящей работы.

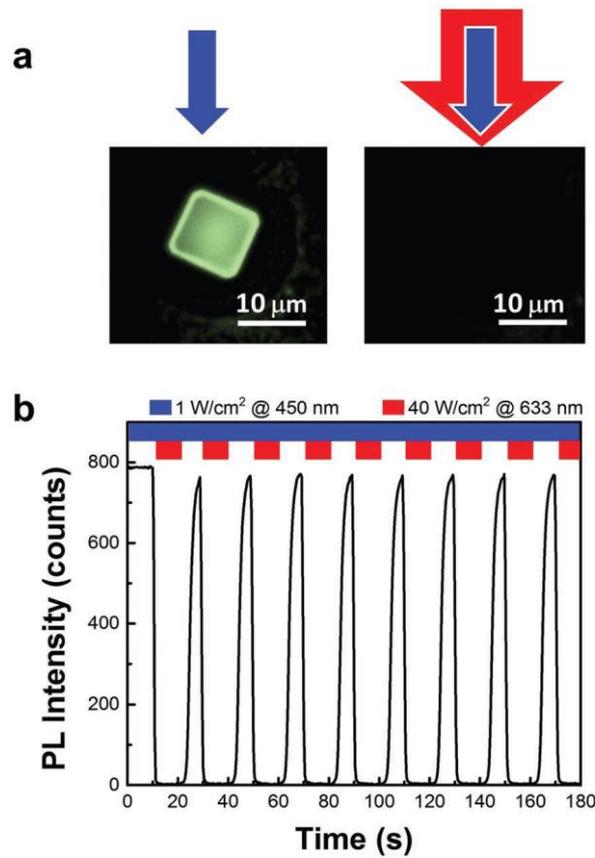


Рисунок 9. (а) Схематическое изображение эффекта полностью оптического переключения люминесценции одиночного микрокристалла перовскита с избытком свинца. На левом изображении возбуждающий свет, отмеченный синей стрелкой, возбуждает люминесценцию микрокристалла. На правом изображении показано, что одновременное включение контрольного света, отмеченного красной стрелкой, приводит к гашению люминесценции. (б) Временная зависимость интенсивности люминесценции при переменном включении и выключении контрольного света. Видно, что интенсивность резко падает при включении контрольного света и медленно восстанавливается до первоначальных значений при выключении контрольного света. Изображение из работы [12].

ГЛАВА 2. МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

2.1. Время-коррелированный счет одиночных фотонов

В настоящее время для изучения люминесценции одиночных квантовых точек и нанокристаллов принято использовать экспериментальные установки, работающие в режиме время-коррелированного счета одиночных фотонов. Принципиальная схема подобной установки приведена на рисунке 10.

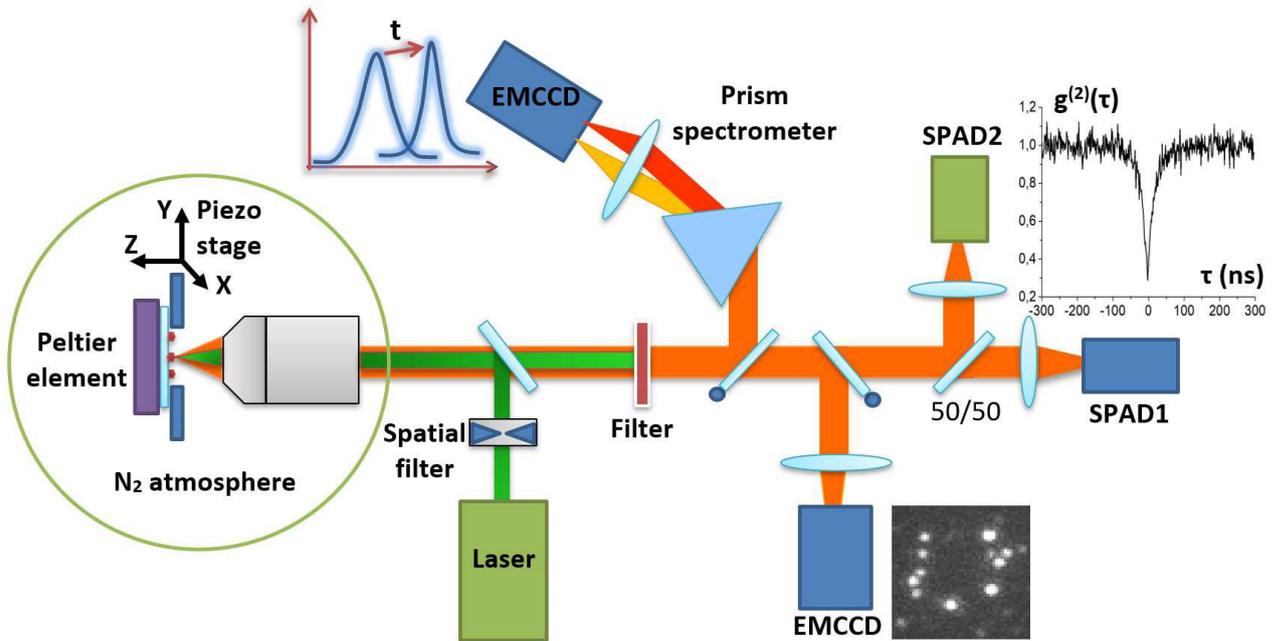


Рисунок 10. Типичная схема эксперимента по время-коррелированному счету одиночных фотонов. Изображение из работы [137].

Первым элементом схемы является лазерный источник света, необходимый для возбуждения люминесценции в исследуемых образцах. Наиболее распространенным вариантом являются импульсные источники, но в некоторых случаях может использоваться и непрерывный режим излучения. В дальнейшем возбуждающий свет попадает через объектив к образцу, расположенному в отдельной кювете с подвижной подложкой для пространственной регуляции образцов. Отраженный возбуждающий свет поглощается фильтром, а свет, излученный образцом, проходит дальше. Обычно установки по регистрации излучения одиночных нанокристаллов имеют два возможных режима работы: конфокальный и широкополевой. Широкополевой режим используется для подстройки найденных излучателей в фокус микроскопа, в то время как конфокальный режим используется для снятия сигнала с одиночного излучателя. Сигнал, зарегистрированный в конфокальном режиме, затем попадает в интерферометр Хенбери Брауна и Твисса,

состоящий из полупрозрачного зеркала и двух детекторов, работающих в режиме время-коррелированного счета одиночных фотонов. В случае, если в исследовании дополнительно интересен спектральный состав излучения к схеме можно подключить спектрометр.

В итоге подобная схема позволяет получать абсолютные времена прихода фотонов относительно начала эксперимента, задержки времен регистрации фотонов относительно последовательных импульсов лазерного возбуждения, а также информацию, собранную с двух детекторов в схеме ХБТ. Используя такой набор данных, возможно рассчитать бинированную траекторию интенсивности одиночного излучателя, гистограммы кривых затухания люминесценции, кросс-корреляционную функцию интенсивности второго порядка $g^2(\tau)$ для регистрации эффекта анти-группировки, а также корреляционную функцию $r(t)$ на больших масштабах времен как предел кросс-корреляционной функции. Подробное описание установки, на которой коллегами автора осуществлялось большинство экспериментов, результаты которых используются в дальнейшем, а также описание базовой обработки, можно найти в работах [137; 138].

2.2. Модифицированный метод Уэлча для оценки спектральной плотности мощности

Для описания долговременных изменений интенсивности удобным оказывается использование спектральной плотности мощности процесса. Первым предложенным методом непараметрической оценки СПМ случайного процесса является метод Уэлча. Для оценки СПМ в методе используется периодограмма – оценка дискретного преобразования Фурье [139-141]. Известно, что спектральная плотность мощности полностью случайного сигнала, определенная из периодограммы, имеет относительную погрешность, равную 100% [140]. Для преодоления этой проблемы сигнал делится на множество частей, каждая из которых умножается на оконную функцию. Далее для каждого отдельного участка СПМ оценивается в виде периодограммы. В таком случае относительная ошибка определяется шириной окна и количеством выбранных участков. Для увеличения выборки выбранные части могут пересекаться. Для модификации классического метода в данной работе предлагается выбирать ширину оконной функции в зависимости от частоты, на которой происходит оценка СПМ.

Периодограмма случайного сигнала определяется следующим образом:

$$P(f) = \frac{1}{N} \sum_{n=1}^N x_n \exp(2\pi i f \tau_0 n). \quad (4)$$

Здесь N – длина анализируемого сигнала, x_n – значения сигнала в бине с номером n , f – частота в Гц, τ_0 – размер бина во времени. Соответствующая спектральная плотность мощности:

$$S(f) = \frac{\tau_0}{N} \left| \sum_{n=1}^N x_n \exp(2\pi i f \tau_0 (n-1)) \right|^2 \quad (5)$$

В методе Уэлча из сигнала выделяется часть, которая затем умножается на окно. Для простоты эта процедура описывается сдвигом окна. Окна могут перекрываться. Затем оценивается соответствующая выбранному участку периодограмма. Тогда итоговая СПМ:

$$S_m(f) = \frac{\tau_0}{NU} \left| \sum_{n=1}^M w_n x_{mM-n+1} \exp(2\pi i f \tau_0 (n-1)) \right|^2, \quad (6)$$

где U – величина, учитывающая потери энергии из-за умножения на окно, M – ширина окна, m – порядковый номер окна, w_n – значение оконной функции в определенном бине. Здесь:

$$U = \frac{1}{M} \sum_{n=1}^M w_n^2. \quad (7)$$

Затем, для уменьшения ошибки, полученные оценки СПМ усредняются:

$$\hat{S}(f) = \frac{1}{K} \sum_{m=1}^K S_m(f), \quad (8)$$

где \hat{S} – оценка значения СПМ методом Уэлча, K – количество окон, используемых в усреднении.

Для того чтобы оценка была несмещенной, окно в спектральной области должно быть максимально узким, что соответствует широкому окну во временной области. Это, в свою очередь, может приводить к большой величине дисперсии оценки, что вынуждает к поиску компромисса между этими параметрами. Для соблюдения баланса между этими двумя факторами размер участков выбирался так, чтобы окно охватывало как минимум 3 периода соответствующей частоты $T_f = f^{-1}$, для которой происходит оценка периодограммы. Для больших частот ширина выбиралась так, чтобы размер окна занимал хотя бы 101 бин сигнала во избежание слишком ограниченной выборки при расчете периодограммы. Для простоты зависимость ширины оконной от частоты в формулах не указывается. В данной работе в качестве оконной функции было выбрано окно Хэмминга с 50%-перекрытием:

$$w_n = 0,54 - 0,46 \cos(\pi(n-1)/M). \quad (9)$$

Такое окно было выбрано исходя из того, что центральный пик окна в частотной области достаточно узок, если сравнивать его с другими функциями, а соотношение амплитуд центрального пика к боковым лепесткам позволяет считать последние пренебрежимо малыми. Размер окна M

соответствует размеру выбранного участка по процедуре, описанной выше. Дисперсию оценки СПМ можно получить с помощью следующего выражения [139-141]:

$$\sigma_S^2(f) = \frac{S^2(f)}{K} \left(1 + 2 \sum_{m=1}^{K-1} \left(1 - \frac{m}{K} \right) \left| \sum_{n=1}^M w_n w_{n+mM} \right|^2 \right). \quad (10)$$

Известным асимптотическим свойством метода Уэлча является стремление распределения оценки СПМ к хи-квадрат распределению [140]. В таком случае $(1 - \alpha) \cdot 100\%$ доверительный интервал определяется как:

$$\left(\frac{v \hat{S}(f)}{\chi_v^2(1 - \alpha/2)}, \frac{v \hat{S}(f)}{\chi_v^2(\alpha/2)} \right), \quad (11)$$

где χ_v^2 – квантиль хи-квадрат распределения, а число степеней свободы хи-квадрат распределения можно посчитать следующим образом:

$$v \approx \frac{2K}{1 + 2 \sum_{m=1}^{K-1} \left(1 - \frac{m}{K} \right) \left| \sum_{n=1}^M w_n w_{n+mM} \right|^2}. \quad (12)$$

Для окна Хэмминга число степеней свободы можно выразить из уравнения (12) следующим образом:

$$v \approx \frac{36K^2}{19K - 1}. \quad (13)$$

Модифицированный метод Уэлча использовался в работе [101] для описания спектральной плотности мощности процесса мерцания люминесценции одиночных субмикронных нанокристаллов MAPbI_3 . На основании результатов, полученных этим методом, был сделан вывод о присутствии максимального времени в мерцании люминесценции таких материалов.

2.3. Модифицированный метод Блэкмана-Туки для оценки спектральной плотности мощности

Вторым предложенным методом оценки СПМ является модифицированный метод Блэкмана-Туки [138]. Классический метод Блэкмана-Туки предполагает получение оценки СПМ из корреляционной функции сигнала, умноженной на оконную функцию, используя дискретное преобразование Фурье [140]:

$$\hat{S}(f) = 2\Delta_t \left[r_0 + 2 \sum_{n=1}^{M/2} r_n w_n \cos(2\pi f n \Delta_t) \right]; \quad 0 \leq f \leq \frac{1}{2\Delta_t}, \quad (14)$$

где $\hat{S}(f)$ – значение оценки спектральной плотности мощности на выбранной частоте f , Δ_t – размер бина равномерной выборки корреляционной функции, r_0 – значение автокорреляционной функции в нуле, r_n – значение автокорреляционной функции в бине с номером n , w_n – оконная функция с шириной M бинов.

Модификация метода состоит в использовании различной ширины окон в зависимости от частоты, на которой оценивается СПМ. Для каждой частоты было выбрано характерное время, равное соответствующему периоду колебаний, так что $T_f = f^{-1}$. Окно, соответствующее этой частоте, подбиралось так, чтобы его ширина была равна двадцати соответствующим периодам. В дальнейшем зависимость ширины окна от частоты не указывается явно. Был установлен шаг $\Delta_t = T_f/100$, с которым интерполировалась корреляционная функция в пределах окна полушириной $M/2$ для получения эквидистантных временных интервалов. В дальнейшем зависимость ширины окна от частоты опущена. Такой выбор значений гарантирует относительно малое смещение оценки и подходящую дисперсию.

В качестве оконной функции была выбрана функция Блэкмана-Наталла из-за её узкого пика, непрерывной производной вблизи края области определения и низкого уровня боковых лепестков:

$$w_n = a_0 - a_1 \cos\left(\frac{2\pi n}{M} + \pi\right) + a_2 \cos\left(\frac{4\pi n}{M}\right) - a_3 \cos\left(\frac{6\pi n}{M} + \pi\right), \quad n \leq \frac{M}{2}, \quad (15)$$

где $a_0 = 0,3635819$, $a_1 = 0,4891775$, $a_2 = 0,1365995$, $a_3 = 0,0106411$. Как и в случае метода Уэлча, асимптотическое распределение оценки СПМ стремится к хи-квадрат распределению [140]. Число степеней свободы определяется как:

$$\nu \equiv \frac{2\hat{S}^2}{\sigma_S^2}. \quad (16)$$

где σ_S^2 – дисперсия оценки \hat{S} . Число степеней свободы можно посчитать следующим образом:

$$\nu = \frac{T/\Delta_t}{\sum w_n^2}. \quad (17)$$

Для дробового шума, входящего в автокорреляционную функцию из-за процесса регистрации, можно также оценить вклад в дисперсию оценки СПМ. Считая, что вклад дробового шума в каждый бин является независимым, можно получить дисперсию как:

$$\sigma_N^2 = [2\Delta_t]^2 \left[\sigma_{r_0}^2 + 2 \sum_{n=1}^{M/2} \sigma_{r_n}^2 w_n^2 \cos(2\pi f n \Delta_t)^2 \right], \quad (18)$$

где $\sigma_{r_n}^2$ – дисперсия оценки АКР, связанная с дробовым шумом в бине с номером n . Суммарная дисперсия оценки СПМ равна:

$$\sigma_s^2 = \sigma_N^2 + \sigma_{\chi^2}^2, \quad (19)$$

где

$$\sigma_{\chi^2}^2 = \frac{\hat{S}^2 2 \sum w_n^2 \Delta t}{T}. \quad (20)$$

В пределе малого числа степеней свобод ($\nu < 100$), что соответствует низким частотам вклад дробового шума пренебрежительно мал, и 95%-доверительный интервал можно рассчитать, используя хи-квадрат распределение как:

$$\frac{\nu \hat{S}}{\chi_\nu^2(0,975)} < S < \frac{\nu \hat{S}}{\chi_\nu^2(0,025)}. \quad (21)$$

В пределе больших значений числа степеней свободы ($\nu > 100$) хи-квадрат распределение стремится к нормальному. В таком случае доверительный интервал можно рассчитать следующим образом:

$$\hat{S} - 1.96 \cdot \sigma_s < S < \hat{S} + 1.96 \cdot \sigma_s. \quad (22)$$

2.4. Двумерные распределения вида время жизни люминесценции – интенсивность (FLID)

Для получения двумерных распределений вида время жизни флуоресценции – интенсивность диапазон интенсивностей ФЛ (число отсчетов фотонов на бин) был разделен на уровни, пронумерованные индексом m . Интенсивность ФЛ m -го уровня равна N_m . Количество уровней зависит от максимальной интенсивности ФЛ. Обычно один уровень имеет ширину от двух до трех фотонов на бин. Зарегистрированные фотоны, соответствующие каждому уровню, затем делились на группы, содержащие 1000 фотонов каждая. Набор времен задержки фотонов каждой группы (m, j) используется для расчета кривой затухания ФЛ. Таким образом, можно получить набор кривых затухания ФЛ, каждая из которых представляет собой числовую последовательность $N_i^{(m,j)}$, где $N_i^{(m,j)}$ – количество отсчетов фотонов с временем задержки в пределах i -го временного бина. i -й временной интервал определяется как интервал между $t_i \equiv i\delta t$ и t_{i+1} , где δt — ширина временного интервала. Предполагается, что затухание ФЛ имеет биэкспоненциальную форму с фоновым шумом для любого заданного набора (m, j) :

$$w_i(a, \tau_F, \tau_D, b) = A \left(\frac{1}{\tau_F} e^{-t_i/\tau_F} + \frac{a}{\tau_D} e^{-t_i/\tau_D} + b \right), \quad (23)$$

где w_i — вероятность обнаружения фотона в i -м бине, a — относительная интенсивность задержанного компонента, b — уровень фона. Коэффициент A определяется как:

$$A^{-1} = \sum_i \left(\frac{1}{\tau_F} e^{-t_i/\tau_F} + \frac{a}{\tau_D} e^{-t_i/\tau_D} + b \right). \quad (24)$$

Таким образом, w_i удовлетворяет условию нормировки:

$$\sum_i w_i(a, \tau_F, \tau_D, b) = 1. \quad (25)$$

Чтобы оценить параметры a , τ_F , τ_D и b , была оценена функция правдоподобия для каждой группы (m, j) , используя мультиномиальное распределение в следующем виде:

$$\ln L^{(m,j)}(a, \tau_F, \tau_D, b) = \sum N_i^{(m,j)} \ln w_i(a, \tau_F, \tau_D, b) + const. \quad (26)$$

Минимум отрицательного логарифма функции правдоподобия был найден используя функцию MATLAB `fminsearch`. Полученные оценочные параметры обозначены как $a^{(m,j)}$, $\tau_F^{(m,j)}$, $\tau_D^{(m,j)}$ и $b^{(m,j)}$. Оценочные интенсивности ФЛ быстрой и запаздывающей компонент:

$$\begin{aligned} N_F^{(m,j)} &= N_m Q_F(a^{(m,j)}, \tau_F^{(m,j)}, \tau_D^{(m,j)}, b^{(m,j)}); \\ N_D^{(m,j)} &= N_m Q_D(a^{(m,j)}, \tau_F^{(m,j)}, \tau_D^{(m,j)}, b^{(m,j)}), \end{aligned} \quad (27)$$

где

$$\begin{aligned} Q_F(a, \tau_F, \tau_D, b) &= \sum_i A \frac{1}{\tau_F} e^{-t_i/\tau_F}; \\ Q_D(a, \tau_F, \tau_D, b) &= \sum_i A \frac{a}{\tau_D} e^{-t_i/\tau_D}. \end{aligned} \quad (28)$$

Предполагается, что максимальное значение $N_F^{(m,j)} + N_D^{(m,j)}$ для всех групп

$$N_{\max} = \max_{m,j} \left(N_F^{(m,j)} + N_D^{(m,j)} \right). \quad (29)$$

соответствует квантовому выходу фотолюминесценции, равному единице. Тогда квантовые выходы фотолюминесценции быстрой и медленной компонент можно оценить, как:

$$Y_F^{(m,j)} = \frac{N_F^{(m,j)}}{N_{\max}}, \quad Y_D^{(m,j)} = \frac{N_D^{(m,j)}}{N_{\max}}. \quad (30)$$

ГЛАВА 3. СПЕКТРАЛЬНАЯ ДИФФУЗИЯ ОДИНОЧНЫХ КВАНТОВЫХ ТОЧЕК CdSe/ZnS

3.1. Введение и обработка эксперимента

Из обзора литературы следует, что в настоящий момент общепризнанный механизм спектральной диффузии, основанный на квантово-ограниченном эффекте Штарка, не способен объяснить всю экспериментальную базу наблюдений. Для разрешения возникших противоречий между экспериментальными данными и этим механизмом в данной главе будут рассмотрены результаты экспериментов по регистрации сигнала спектральной диффузии одиночных квантовых точек CdSe/ZnS ядро/оболочка, а также представлена новая модель спектральной диффузии, основанная на гипотезе о медленных флуктуациях величины электрон-фононного взаимодействия.

На базе лаборатории электронных спектров молекул Института спектроскопии РАН коллегами автора были проведены эксперименты по регистрации спектров одиночных квантовых точек CdSe/ZnS ядро/оболочка (Sigma-Aldrich, среднее положение пика излучения – 620 нм). В экспериментах при комнатной температуре для каждой исследуемой одиночной КТ было зарегистрировано 2500–3000 спектров излучения с временем накопления 200 мс. Одиночность каждой отдельной квантовой точки проверялась дополнительным измерением антигруппировки фотонов. Пример временной зависимости спектра люминесценции (спектральный след) представлен на рисунке 11. Наблюдается процесс спектральной диффузии, который заключается в смещении пика и изменении ширины линии спектра излучения.

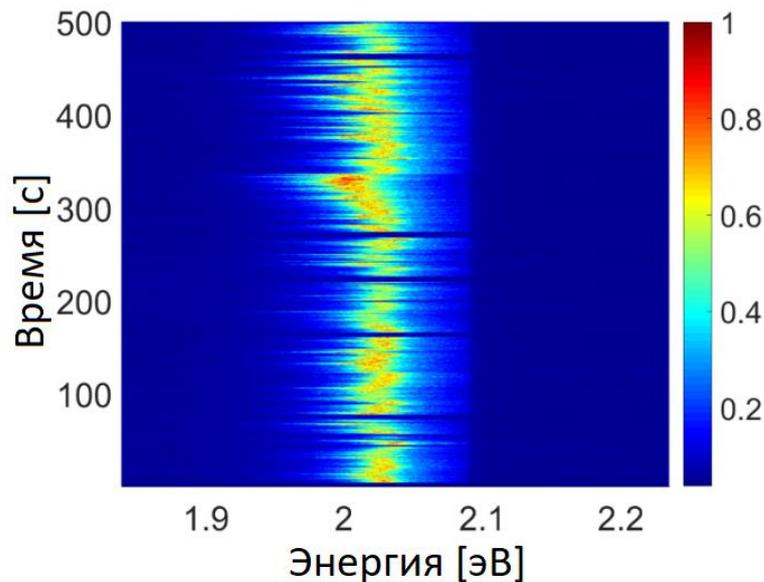


Рисунок 11. Спектральный «след» одиночной коллоидной полупроводниковой квантовой точки CdSe/ZnS, выражающий зависимость спектра люминесценции от времени.

Каждый отдельный зарегистрированный за время накопления спектр был аппроксимирован методом наименьших квадратов гауссовой функцией вида:

$$G(\epsilon) = \frac{G_0}{\sqrt{2\pi}\sigma} \exp\left\{-\frac{(\epsilon - \epsilon_0)^2}{2\sigma^2}\right\} + b, \quad (31)$$

где четырьмя параметрами аппроксимации были: положение пика ϵ_0 , ширина линии, выраженная через стандартное отклонение гауссовой линии σ , амплитуда спектра G_0 и уровень фона b . Пример типичной аппроксимации спектра показан на рисунке 12.

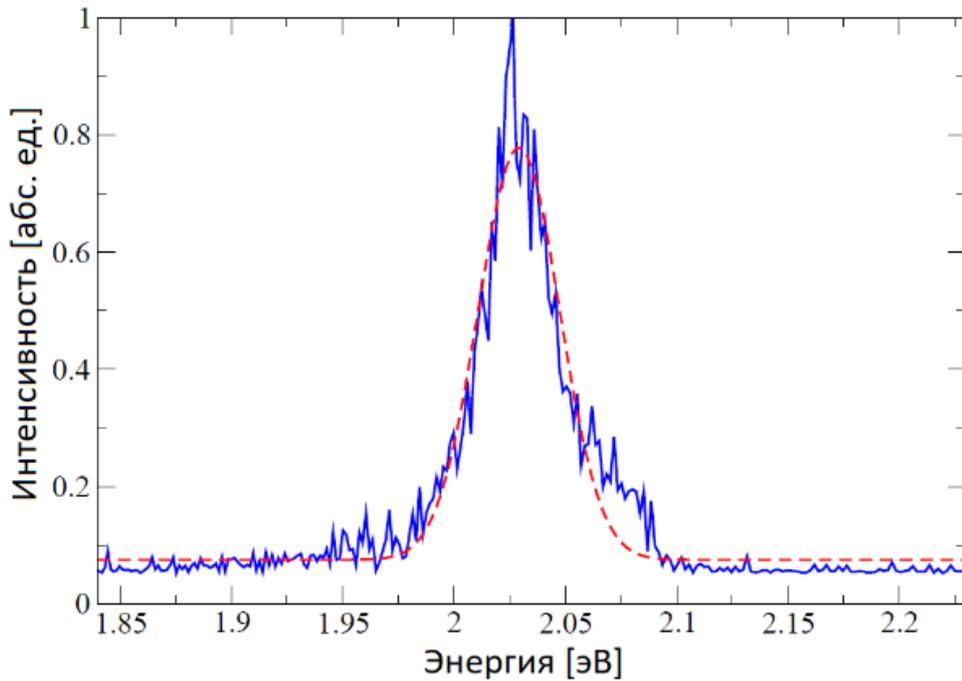


Рисунок 12. Спектр фотолуминесценции одиночной квантовой точки CdSe/ZnS (синяя линия) и его аппроксимация гауссовой функцией (31) (красная пунктирная линия). Параметры аппроксимации: $\epsilon_0 = 2,029$ эВ, $\sigma = 18,3$ мэВ.

Для всех исследованных одиночных КТ была обнаружена корреляция между положением пика и шириной линии. Примеры корреляции для четырех одиночных квантовых точек представлены на рисунке 13. Видно, что зависимость квадрата ширины линии от пиковой энергии может быть аппроксимирована линейной функцией вида:

$$\sigma^2 = \alpha kT(\epsilon_X - \epsilon_0), \quad (32)$$

где α — безразмерный коэффициент линейной зависимости между квадратом ширины линии и сдвигом пика $(\epsilon_X - \epsilon_0)$ в единицах kT , ϵ_X — точка пересечения прямой с осью абсцисс. Аппроксимация проводилась, используя метод наименьших квадратов. Значения α находятся в диапазоне от 0,48 до 0,63 для различных квантовых точек при комнатной температуре.

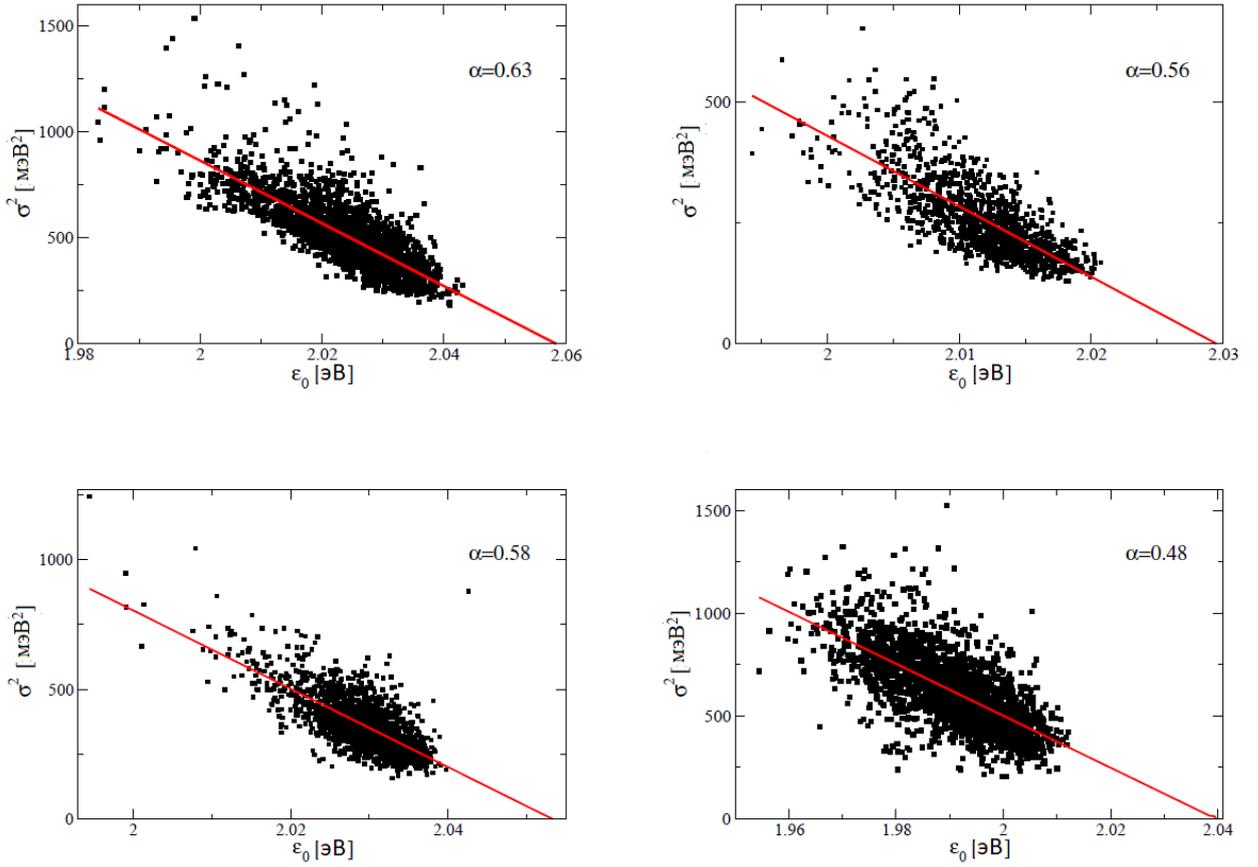


Рисунок 13. Зависимость квадрата ширины регистрируемых спектров люминесценции одиночных квантовых точек CdSe/ZnS от положения пика, найденная из аппроксимации экспериментальных спектров гауссовой функцией (31) (черные квадраты). Аппроксимация найденной зависимости линейной функцией вида (32) (красные линии). Изображения приведены для четырех различных одиночных квантовых точек. Максимальная погрешность определения величины α составляет 0,014.

3.2. Модель

Для объяснения наблюдаемой в эксперименте корреляции между положением пика и шириной линии предлагается следующая модель. Поскольку измерения проводились при комнатной температуре, то для описания наблюдаемых больших ширин линий необходимо учитывать оптическое возбуждение множества фононных мод. Гамильтониан электронной системы квантовой точки, взаимодействующей с s фононными модами, можно записать в следующем виде:

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + A(t) \sum_{i=1}^s \hat{q}_i (a_i |e\rangle\langle e| + b_i |g\rangle\langle g|); \quad (33)$$

$$\hat{H}_0 = \sum_{i=1}^s \frac{\hat{p}_i^2}{2} + \frac{\omega_i^2}{2} \hat{q}_i^2 + E_0 |e\rangle\langle e|,$$

где E_0 – ширина запрещенной зоны, $|g\rangle$ и $|e\rangle$ – основное и возбужденное состояния одиночной КТ соответственно. Параметр $A(t)$ характеризует величину электрон-фононного взаимодействия. \hat{q}_i и \hat{p}_i – операторы координаты и импульса i -й фононной моды, характеризующиеся частотой ω_i . Как возбужденное, так и основное состояние связаны с фононными модами посредством электрон-фононного взаимодействия. Разница во взаимодействии возбужденного и основного состояний с i -м фононом описывается безразмерными коэффициентами a_i и b_i соответственно. Основным предположением модели является гипотеза о том, что параметр электрон-фононного взаимодействия $A(t)$ медленно флуктуирует во времени, что может быть связано, например, с фотоиндуцированной перестройкой поверхности одиночной КТ. Экспериментально изменения величины электрон-фононного взаимодействия фиксировались в работе [1].

Потенциальная энергия возбужденного электронного состояния:

$$U(q^{(s)}) = \sum_{i=1}^s \left[\frac{\omega_i^2}{2} q_i^2 + A(t) q_i a_i \right]. \quad (34)$$

Здесь верхний индекс s обозначает полный набор фононных мод. В классическом пределе $\hbar\omega_i \ll kT$ функция распределения вероятностей координат задается распределением Больцмана:

$$P(q^{(s)}) = \frac{1}{Z} \exp \left\{ - \frac{1}{kT} \sum_{i=1}^s \left[\frac{\omega_i^2}{2} q_i^2 + A(t) q_i a_i \right] \right\}, \quad (35)$$

где Z — статистический интеграл, который находится из условия нормировки:

$$\int P(q^{(s)}) dq^{(s)} = 1. \quad (36)$$

В таком случае выражение для статистического интеграла:

$$Z = \int \exp \left\{ - \frac{1}{kT} \sum_{i=1}^s \left[\frac{\omega_i^2}{2} q_i^2 + A(t) q_i a_i \right] \right\} dq^{(s)} = \prod_{i=1}^s \frac{\sqrt{2\pi kT}}{\omega_i} \exp \left\{ \frac{A^2(t) a_i^2}{2kT \omega_i^2} \right\}. \quad (37)$$

Предполагается, что тепловая релаксация происходит значительно быстрее, чем изменение параметра $A(t)$. Энергия испущенного фотона при заданных значениях координат равна разности энергий возбужденного и основного состояний:

$$\epsilon = E_0 + A(t) \sum_i (a_i + b_i) q_i. \quad (38)$$

Распределение (35) представляет собой многомерное нормальное распределение по координатам, в то время как уравнение (38) задает энергию излучения как линейную комбинацию координат. Известно, что линейная комбинация нормально распределенных случайных величин

также подчиняется нормальному распределению. Отсюда следует, что распределение для энергии можно описать следующим выражением:

$$p(\epsilon) = \frac{1}{2\pi\sigma} \exp\left[-\frac{(\epsilon - \langle\epsilon\rangle)^2}{2\sigma^2}\right], \quad (39)$$

где параметры $\langle\epsilon\rangle$ и σ^2 можно найти путем усреднения по распределению для координат (35):

$$\epsilon_0 \equiv \langle\epsilon\rangle = E_0 + A(t) \sum_i (a_i + b_i) \langle q_i \rangle, \quad (40)$$

$$\sigma^2 = \langle(\epsilon - \langle\epsilon\rangle)^2\rangle = A^2(t) \sum_i (a_i + b_i)^2 \langle (q_i - \langle q_i \rangle)^2 \rangle. \quad (41)$$

Средние значения дисперсии и координат можно найти путем интегрирования по распределению (35):

$$\langle q_i \rangle = -A(t) \frac{a_i}{\omega_i^2}; \quad (42)$$

$$\langle (q_i - \langle q_i \rangle)^2 \rangle = \frac{kT}{\omega_i^2}. \quad (43)$$

В таком случае спектр излучения имеет следующие значения для положения пика:

$$\epsilon_0 = E_0 - A^2(t) \sum_i \frac{a_i(a_i - b_i)}{\omega_i^2} \quad (44)$$

и дисперсии:

$$\sigma^2 = kTA^2(t) \sum_i \frac{(a_i - b_i)^2}{\omega_i^2}. \quad (45)$$

Изменения параметра $A(t)$ со временем приводят к сдвигам положения максимума, коррелирующим с шириной линии. Исключая параметр электрон-фононного взаимодействия из уравнений (44-45) можно получить линейную зависимость квадрата ширины спектра от энергии перехода:

$$\sigma^2 = \alpha kT(E_0 - \epsilon_0), \quad (46)$$

где:

$$\alpha = \left(\sum_i \frac{a_i(a_i - b_i)}{\omega_i^2} \right)^{-1} \sum_i \frac{(a_i - b_i)^2}{\omega_i^2}. \quad (47)$$

3.3. Результаты и обсуждение

Как видно на рисунке 13, параметр α , как и ширина запрещенной зоны E_0 (точка пересечения прямой с осью абсцисс), варьируется от одной квантовой точки к другой. Для проверки модели при различных температурах коллегами автора был проведен дополнительный эксперимент на одной одиночной квантовой точке с нагревом и охлаждением образца. Было последовательно измерено по двадцать спектров при различных температурах в диапазоне от 305,5 К до 353,6 К для каждой температуры. Обнаружено, что все данные хорошо описываются уравнением (46) при условии, что ширина запрещенной зоны E_0 зависит от температуры, а параметр α остается постоянным, как показано на рисунке 14. Значение E_0 уменьшается с ростом температуры. Изменения эффективной ширины запрещенной зоны, предположительно, происходят из-за теплового расширения одиночной КТ. Важно отметить, что этот результат не зависит от процесса, который привел систему к этой температуре (нагрев или охлаждение). Зависимость «чистой» ширины запрещенной зоны E_0 не связана с величиной электрон-фононного взаимодействия и позволяет определить ширину запрещенной зоны, связанную исключительно с тепловым расширением одиночной КТ.

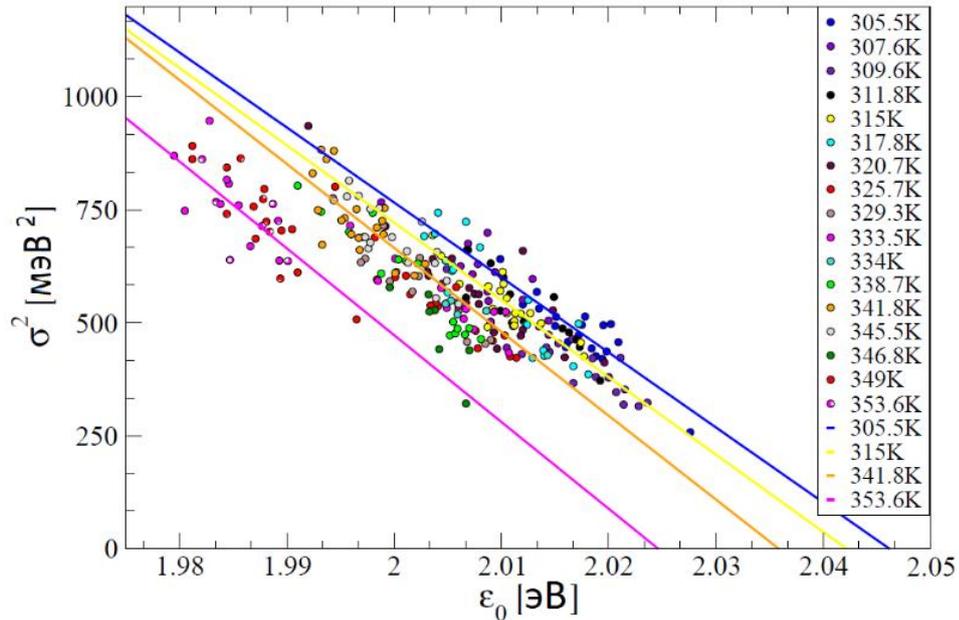


Рисунок 14. Зависимость квадрата ширины линии от положения пика для спектров люминесценции одиночных коллоидных квантовых точек CdSe/ZnS при различных температурах (цветные круги). Аппроксимация наблюдаемых зависимостей уравнением (46) при фиксированном параметре $\alpha = 0,63$, но при различных значениях ширины запрещенной зоны для некоторых температур.

Из приведенных результатов видно, что предложенная модель позволяет предсказывать изменение ширины линии в зависимости от спектрального сдвига спектра люминесценции как при комнатных температурах, так и при экспериментах с изменяющейся температурой.

Отдельно стоит рассмотреть возможные механизмы флуктуаций параметра электрон-фононного взаимодействия. Оценка показывает, что при заданной интенсивности возбуждения 100 Вт/см^2 среднее время между поглощением фотонов одной КТ составляет примерно одну микросекунду. Таким образом, влияние мультиэкситонных состояний можно исключить из рассмотрения, поскольку для их проявления необходимы значительно большие интенсивности возбуждающего света. По оценкам Куно [86], повышение температуры одиночной КТ после поглощения фотона не превышает 2 К , в то время как время тепловой релаксации составляет порядка 10 пс . Это означает, что локальный нагрев также может быть исключен из числа возможных причин наблюдаемого изменения величины электрон-фононного взаимодействия. Как было отмечено в обзоре литературы, в работе [3] было показано, что усредненное квадратичное смещение энергии излучения одиночной КТ при криогенных температурах имеет аномальное поведение на малых временах $D^2 \sim \tau^\beta$, где $\beta < 1$. Это было объяснено введением ряда стохастических двухуровневых систем, имеющих широкое распределение скоростей переключений. Стоит напомнить определение усредненного квадратичного смещения энергии:

$$D^2(\tau) = \langle (\epsilon_0(t) - \epsilon_0(t + \tau))^2 \rangle_t. \quad (48)$$

В данной работе также была рассчитана функция квадратичного смещения энергии D^2 , следуя алгоритму из работы [3]. Для этого выбирались N последовательных спектров $I_k(\omega)$, $k = 1, \dots, N$ с временем накопления $\Delta\tau = 200 \text{ мс}$ и введены последовательные суммы $N - p + 1$ спектров $\bar{I}_n^{(p)}(\omega) = \sum_{k=n}^{n+p-1} I_k(\omega)$, где $p = \tau/\Delta\tau$ – индекс, нумерующий порядковый номер спектра, который проходит значения от 1 до N . Усредненная частота перехода определялась как среднее значение частоты спектра $\omega_n = \int I_n(\omega)\omega d\omega$. Используя введенные обозначения, функция D^2 была рассчитана как:

$$D^2(p) = (N - p)^{-1} \sum_{n=1}^{N-p} (\omega_{n+p} - \omega_n)^2. \quad (49)$$

Квадрат смещения энергии, рассчитанный с использованием экспериментальных данных при комнатной температуре, изображен на рисунке 15, и показывает аномальную диффузию ($\beta = 0,6$) на малых временах, а также хорошо соответствует результатам работы [3]. Это означает, что модель, основанная на ДУС, может быть использована для описания флуктуаций величины электрон-фононного взаимодействия, в том числе и при комнатной температуре.

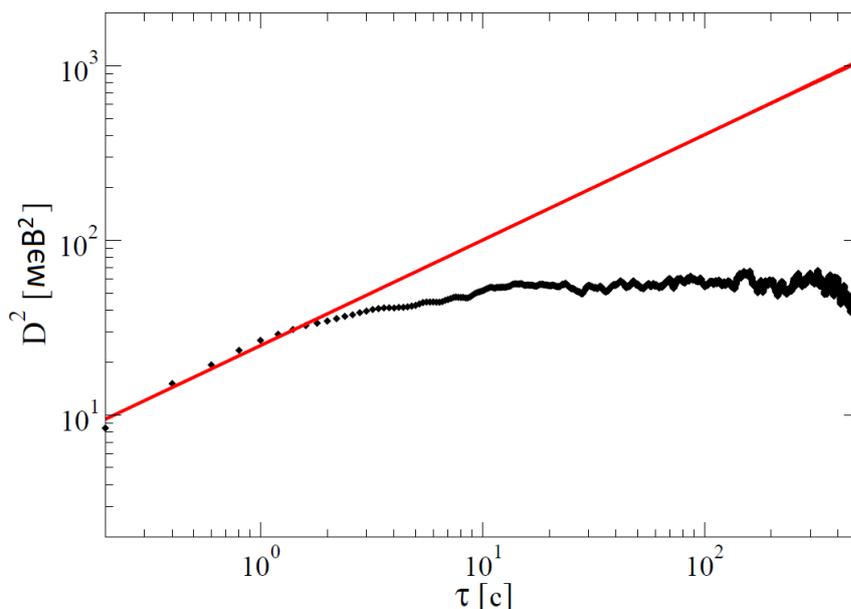


Рисунок 15. Оценка усредненного квадратичного смещения энергии для одиночной квантовой точки CdSe/ZnS, рассчитанная по формуле (49) (черные ромбы). Красная прямая соответствует степенной зависимости с показателем степени $\beta = 0,6$.

Возможное микроскопическое происхождение изменения конфигурации ДУС может быть связано со случайными конформационными изменениями на поверхности одиночной КТ. Такими изменениями могут быть, например, изменения положения одиночного атома на поверхности нанокристалла [142]. Стоит обратить внимание на тот факт, что спектральная диффузия в одиночных молекулах также описывалась переключением ансамбля двухуровневых систем [17]. Ансамбль ДУС использовался для теоретического описания мерцания люминесценции в одиночных коллоидных полупроводниковых точках в модели МРЦ [7]. Представляется возможным, что подобные ДУС могут быть ответственны за изменение параметра электрон-фононного взаимодействия.

В основополагающей работе [1] по определению механизма спектральной диффузии наблюдались случайные изменения параметра электрон-фононного взаимодействия. Тем не менее, остается неясной связь изменений электрон-фононного взаимодействия с наблюдаемыми ранее эффектами влияния электрического поля на спектральную диффузию одиночных КТ. Можно предположить, что спектральная диффузия может быть частично связана как с квантово-ограниченным эффектом Штарка, так и с флуктуациями электрон-фононного взаимодействия.

Заключение главы 3

В главе 3 был проанализирован процесс спектральной диффузии, зарегистрированный для одиночных коллоидных квантовых точек CdSe/ZnS ядро/оболочка. Показано, что спектры люминесценции хорошо аппроксимируются гауссовой формой линии. Для описания наблюдаемой корреляции между величиной сдвига спектра и изменением ширины линии была предложена феноменологическая модель, основанная на медленных флуктуациях электрон-фононного взаимодействия в одиночных коллоидных КТ. Модель успешно предсказывает линейную корреляцию между квадратом ширины линии и положением максимума спектра как при фиксированной комнатной температуре, так и при изменении температуры. В дополнение была рассчитана усредненная функция квадратичного смещения положения спектра. Наблюдаемая зависимость хорошо соответствует литературным данным для спектральной диффузии одиночных квантовых точек при криогенных температурах, что позволяет сделать вывод о том, что спектральная диффузия должна описываться переключением ансамбля двухуровневых систем.

ГЛАВА 4. МОДЕЛЬ МЕРЦАНИЯ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ ОДИНОЧНЫХ КВАНТОВЫХ ТОЧЕК CdSeS/ZnS

4.1. Введение и обработка эксперимента

В предыдущей главе был предложен механизм спектральной диффузии одиночных коллоидных квантовых точек, основанный на гипотезе о медленно флуктуирующем параметре электрон-фононного взаимодействия. Из обзора литературы следует, что до настоящего момента не существовало количественных моделей мерцания одиночных коллоидных полупроводниковых квантовых точек. Представляется возможным применить похожую гипотезу для описания явления мерцания люминесценции одиночных КТ. Для этого на базе лаборатории электронных спектров молекул Института спектроскопии РАН коллегами автора были проведены эксперименты по время-коррелированному счету одиночных фотонов для люминесценции одиночных квантовых точек CdSeS/ZnS (Sigma-Aldrich, среднее положение пика излучения – 630 нм) при комнатной температуре. Длительность каждого эксперимента составляла примерно 780 секунд. Накопленные данные счёта одиночных фотонов использовались для нахождения бинированной траектории интенсивности с временем бина 10 мс, функции распределения фотонов, распределения вида время жизни люминесценции – интенсивность (FLID) и оценки автокорреляционной функции флуоресценции (см., например, [138]). Описание экспериментальной установки и получаемых экспериментальных данных приведено в главе 2 настоящей работы. Стоит отметить, что для изучаемых точек задержанная люминесценция, описываемая второй экспонентой в уравнении (23), была слабо интенсивной и проявлялась в ограниченных промежутках времени. Таким образом, для построения FLID распределения использовались полная интенсивность взятого уровня и время жизни короткой компоненты. Все полученные зависимости для одного из образцов представлены на рисунке 16.

Можно видеть, что траектория интенсивности ведет себя непредсказуемым образом с множеством промежуточных уровней, которые можно наблюдать в распределении фотонов. Кроме того, видно, что в распределении фотонов отсутствует «серое» состояние, которое должно соответствовать заряженному состоянию квантовой точки. Зависимость FLID является линейной, что позволяет судить о том, что процесс мерцания должен описываться механизмом захвата. Корреляционная функция изменяется очень медленно на логарифмическом масштабе времен, что также свидетельствует о мерцании по механизму захвата. Дополнительно была измерена кросс-корреляционная функция интенсивности вблизи нулевой задержки для подтверждения того, что излучатель является одиночным, т.е. наблюдается антигруппировка фотонов. Примеры измеренных зависимостей кросс-корреляционной функции для пятнадцати исследуемых образцов приведены в приложении 1 (рисунок П1.1).

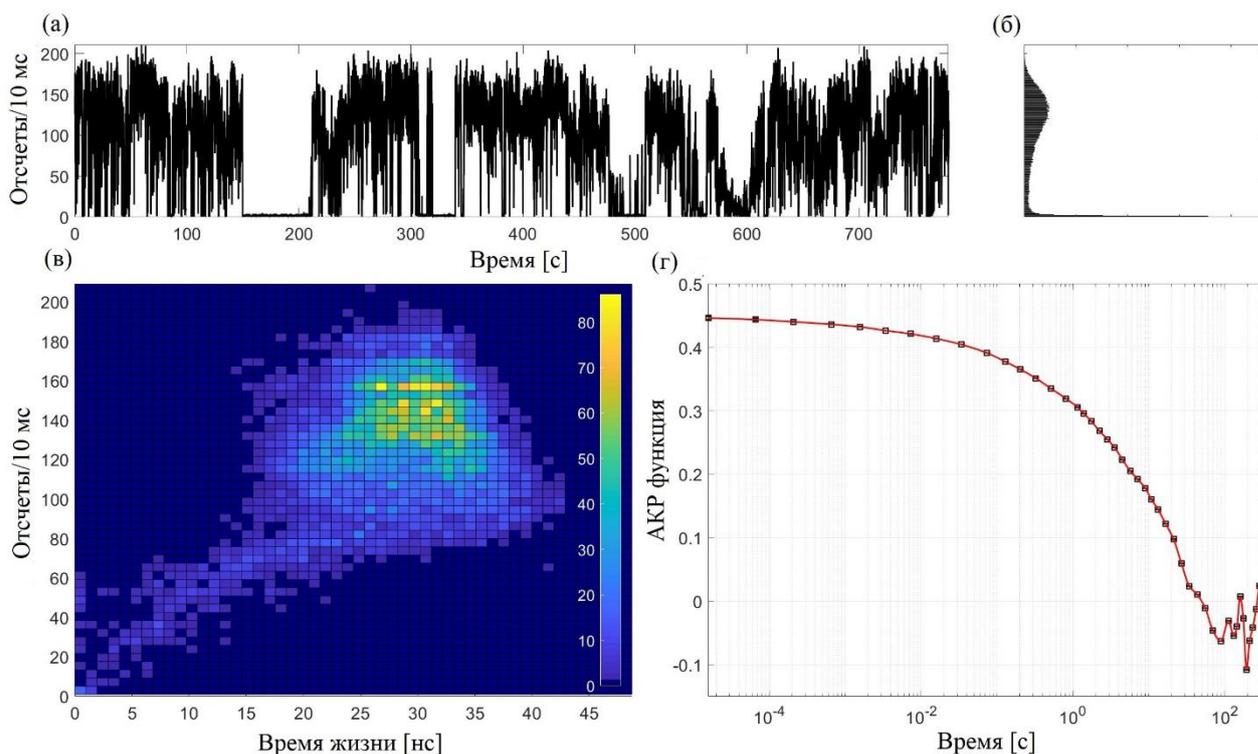


Рисунок 16. (а) Траектория мерцания люминесценции одиночной коллоидной квантовой точки CdSeS/ZnS и (б) соответствующая ей функция распределения фотонов. (в) Двумерное распределение вида время жизни – интенсивность, рассчитанное из алгоритма, описанного в разделе 2.4. (г) Автокорреляционная функция сигнала мерцания, полученная из экспериментов по время-коррелированному счету одиночных фотонов (черные квадраты) и её интерполяция (красная кривая).

Для более точного описания долговременной динамики мерцания одиночной КТ был применен модифицированный метод Блэкмана-Туки для преобразования Фурье от автокорреляционной функции, описанный в разделе 2.3. Результат представлен на рисунке 17. Хорошо видно, что спектральная плотность мощности представляет собой степенную зависимость с показателем степени, близким к 1. Это отражает тот факт, что у процесса мерцания одиночных коллоидных квантовых точек нет характерного времени. Стоит отметить, что модифицированный метод Блэкмана-Туки был разработан специально для этой задачи. Минимальным временным шагом в оценке корреляционной функции является временной интервал между импульсами лазерами. Этот шаг (1 мкс) намного меньше характерного бина траектории мерцания (10 мс), который, например, используется для оценки СПМ в методе Уэлча. В связи с этим максимальная частота, на которой происходит оценка спектральной плотности мощности значительно выше, чем в методе Уэлча. Предложенный метод позволяет оценивать СПМ в диапазоне, охватывающем до 5-6 порядков величины по частоте.

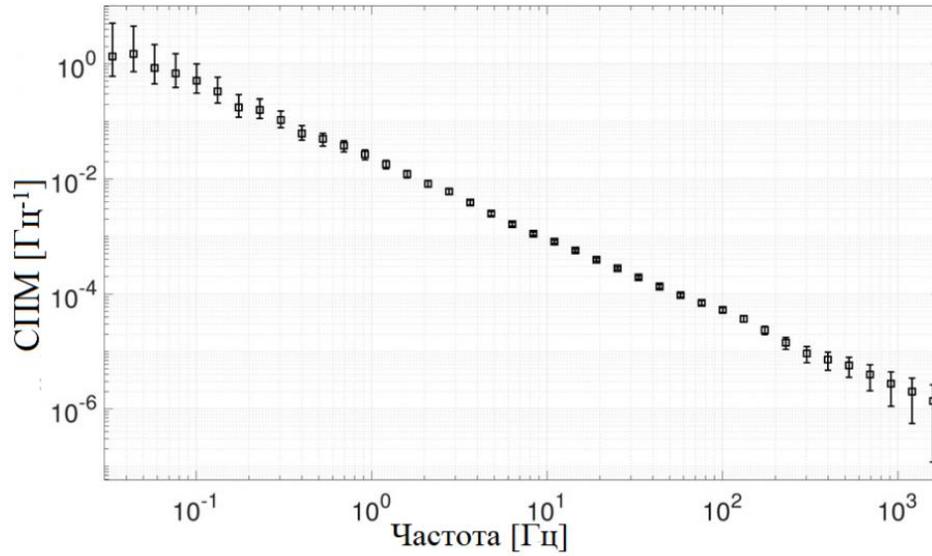


Рисунок 17. Оценка спектральной плотности мощности при помощи модифицированного метода Блэкмана-Туки, описанного в разделе 2.3. (черные квадраты). Линии представляют собой 95% доверительный интервал для данной оценки.

4.2. Модель

Для количественного описания экспериментальных данных предлагается новая модель мерцания, основанная на механизме захвата. Как и в прошлой главе, предполагается, что во времени медленно флуктуирует параметр электрон-фононного взаимодействия. Схематическое изображение предлагаемой модели представлено на рисунке 18. В модели рекомбинация носителей заряда может происходить как с излучением фотона (соответствующая константа скорости k_r), так и безызлучательно, путем захвата дырки в глубокую ловушку, соответствующую дефекту на поверхности КТ, при помощи многофононного захвата (константа скорости k_t) с дальнейшей рекомбинацией захваченной дырки с электроном (константа скорости k_n). Отдельно стоит отметить, что эта же схема работает в случае, если в глубокую ловушку захватывается не дырка, а электрон. На итоговые результаты такая замена не повлияет.

Квантовый выход люминесценции в такой модели зависит от констант скорости следующим образом:

$$Y(t) = \frac{k_r}{k_r + k_t(t)}. \quad (50)$$

Константу скорости захвата дырок в процессе многофононного захвата можно описать с помощью формулы Маркуса-Йортнера (см., например, [143]):

$$k_t = \frac{V^2}{\hbar} \sqrt{\frac{\pi}{\lambda_c k_B T}} \sum_{n=-\infty}^{\infty} P_n \exp\left(-\frac{(\Delta E + \lambda_c + n\hbar\omega_{LO})^2}{4\lambda_c k_B T}\right), \quad (51)$$

где V – матричный элемент электронного обмена, T – температура, λ_c – энергия реорганизации классических мод, ω_{LO} – частота оптических продольных фононов, а ΔE – разница между энергией КТ в состоянии с захваченной дыркой и энергией возбужденного состояния. P_n – вероятность испускания n фононов при захвате:

$$P_n = I_n \left(\frac{S}{\sinh \tilde{\omega}} \right) \exp(n\tilde{\omega} - S \coth \tilde{\omega}), \quad (52)$$

где $I_n(z)$ — модифицированная функция Бесселя, $\tilde{\omega} = \hbar\omega_{LO}/(2kT)$, а S — параметр Хуанга-Риса $S = \lambda/(\hbar\omega_{LO})$, определяемый энергией реорганизации λ , характеризующей взаимодействие электронной системы с оптическими продольными фононами. Когда ΔE отрицательна и её модуль значительно больше λ_c и $\hbar\omega_{LO}$, основной вклад в сумму в уравнении (51) дают члены со значением n приблизительно равным $|\Delta E|/\hbar\omega_{LO}$. В результате зависимость скорости захвата от S при $S \ll 1$ можно аппроксимировать степенным законом:

$$k_t(S) = k_0 S^\alpha. \quad (53)$$

Показатель степени α слабо зависит от температуры, ΔE и λ_c . Выбирая параметры $\Delta E = -355$ мэВ, $T = 300$ К, $\lambda_c = 10$ мэВ, $\hbar\omega_{LO} = 26$ мэВ, из уравнений (51) и (52) следует $\alpha \approx 10$. Физически параметр α выражает необходимое количество испущенных фононов для процесса многофононного захвата на ловушку. Предложенные значения являются характерными для умеренно глубоких ловушек внутри запрещенной зоны одиночной КТ. Тем не менее, в настоящий момент не существует экспериментальных методов определения глубины залегания ловушки, поэтому выражение для степени является лишь приближенным, с учетом ожидаемых параметров.

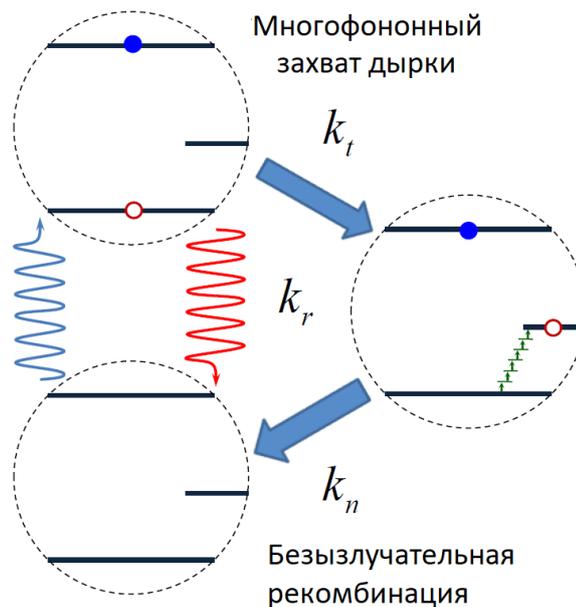


Рисунок 18. Кинетическая схема рекомбинации зарядов для предложенной модели.

В настоящей модели предполагается, что изменение параметра Хуанга-Риса можно описывать с помощью ансамбля фотоиндуцированно переключающихся ДУС подобно тому, как это было предложено в модели МРЦ [7; 141]:

$$S(t) = s_0 + \sum_i^N s_i \sigma_i(t), \quad (54)$$

где s_0 – значение параметра Хуанга-Риса в момент, когда все ДУС выключены, s_i – изменение параметра Хуанга-Риса при переключении i ДУС, $\sigma_i(t)$ – случайная функция, которая может принимать значения 1 и 0 для включенного и выключенного ДУС соответственно. Считается, что переключения ДУС связаны с фотоиндуцированной перестройкой поверхности одиночной КТ.

Для облегчения последующего анализа стоит рассмотреть случай, когда имеется всего одна двухуровневая система. Существуют две конфигурации системы, соответствующие $\sigma = 0$ и $\sigma = 1$. Динамика системы подчиняется следующему кинетическому уравнению в матричной форме:

$$\frac{d}{dt} \vec{p}(t) = \hat{w} \vec{p}(t). \quad (55)$$

Вектор вероятностей $\vec{p}(t)$ определяется следующим образом:

$$\vec{p}(t) \equiv \begin{pmatrix} p_0(t) \\ p_1(t) \end{pmatrix}, \quad (56)$$

где $p_0(t)$, $p_1(t)$ — вероятности нахождения системы в конфигурации 0 и 1 в момент времени t соответственно. Матрица скоростей переходов \hat{w} определяется как:

$$\hat{w} \equiv \begin{pmatrix} -\gamma^+ & \gamma^- \\ \gamma^+ & -\gamma^- \end{pmatrix}, \quad (57)$$

где γ^+ — скорость перехода из состояния 0 в состояние 1, а γ^- — скорость перехода из состояния 1 в состояние 0. Полезно определить общую скорость переключения $\Gamma = \gamma^+ + \gamma^-$ и стационарную вероятность p находиться в состоянии 1.

$$\begin{aligned} \gamma^+ &= \Gamma p; \\ \gamma^- &= \Gamma(1 - p). \end{aligned} \quad (58)$$

Вектор \vec{p} должен подчиняться условию нормировки:

$$p_0(t) + p_1(t) = 1. \quad (59)$$

Стационарное решение уравнения (56) имеет следующий вид:

$$\vec{p}^{st} = \begin{pmatrix} \frac{\gamma^-}{\Gamma} \\ \frac{\gamma^+}{\Gamma} \end{pmatrix} \equiv \begin{pmatrix} 1-p \\ p \end{pmatrix}. \quad (60)$$

Собственные значения матрицы и собственные векторы можно найти, используя следующую систему уравнений:

$$\begin{aligned} \hat{w}\vec{p}_\lambda^{\text{right}} &= \lambda\vec{p}_\lambda^{\text{right}}; \\ (\vec{p}_\lambda^{\text{left}})^T \hat{w} &= \lambda(\vec{p}_\lambda^{\text{left}})^T. \end{aligned} \quad (61)$$

Поскольку матрица \hat{w} не является симметричной относительно операции транспонирования, то у неё существует набор как правых так и левых собственных векторов. Собственные значения матрицы получаются следующими:

$$\lambda_{1,2} = 0; -\Gamma. \quad (62)$$

Для облегчения последующих вычислений полезно получить диагональное разложение матрицы скоростей переходов:

$$\hat{w} = \hat{v}^{\text{right}} \hat{d} \hat{v}^{\text{left}}, \quad (63)$$

где

$$\hat{d} = \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 0 & -\Gamma \end{pmatrix} \quad (64)$$

и

$$\hat{v}^{\text{right}} = \begin{pmatrix} 1-p; & -1; \\ p; & 1; \end{pmatrix} \equiv (\vec{p}_{\lambda=0}^{\text{right}}; \vec{p}_{\lambda=-\Gamma}^{\text{right}}), \quad (65)$$

$$\hat{v}^{\text{left}} = \begin{pmatrix} 1; & 1; \\ -p; & 1-p; \end{pmatrix} \equiv \begin{pmatrix} (\vec{p}_{\lambda=0}^{\text{left}})^T \\ (\vec{p}_{\lambda=-\Gamma}^{\text{left}})^T \end{pmatrix} \quad (66)$$

являются матрицами перехода к новому базису, составленными из собственных векторов матрицы скоростей переходов. Формальное решение основного кинетического уравнения можно записать в следующем виде.

$$\vec{p}(t) = \exp(\hat{w}t)\vec{p}(0) \equiv \hat{G}(t)\vec{p}(0), \quad (67)$$

где $\hat{G}(t)$ – матрица Грина. В рамках теории стохастических марковских процессов корреляционную функцию можно рассчитать, используя следующую формулу [141]:

$$r(t) = \frac{1}{\langle Y \rangle^2} \sum_{\sigma=0}^1 \sum_{\sigma'=0}^1 Y_{\sigma} Y_{\sigma'} G_{\sigma\sigma'}(t) p_{\sigma'}^{st} - 1, \quad (68)$$

где Y_0 и Y_1 – квантовый выход ФЛ конфигураций 0 и 1 соответственно. Среднее значение квантового выхода можно рассчитать, как:

$$\langle Y \rangle = \sum_{\sigma=0}^1 Y_{\sigma} p_{\sigma}^{st}. \quad (69)$$

Диагональное разложение матрицы Грина выглядит следующим образом:

$$\hat{G}(t) = \hat{v}^{\text{right}} \exp(\hat{d}t) \hat{v}^{\text{left}}. \quad (70)$$

Используя это выражение и уравнение (68), получается следующее выражение для функции автокорреляции интенсивности:

$$r(t) = \frac{\gamma^- \gamma^+ (Y_1 - Y_0)^2}{\Gamma^2 \langle Y \rangle^2} e^{-\Gamma t}. \quad (71)$$

В этом случае теоретическую спектральную плотность мощности можно получить, используя теорему Винера-Хинчина. Спектральная плотность мощности описывается функцией Лоренца:

$$PSD(f) = 4 \int_0^{\infty} r(t) \cos(2\pi f t) dt = \frac{4\gamma^- \gamma^+ (Y_1 - Y_0)^2}{\Gamma} \frac{1}{\langle Y \rangle^2} \frac{1}{\Gamma^2 + (2\pi f)^2}; \quad 0 \leq f < \infty. \quad (72)$$

Стоит обобщить полученный результат для случая N независимых двухуровневых систем. Конфигурация i -й ДУС описывается индексом σ_i . Скорости переключения этой двухуровневой системы равны γ_i^+ и γ_i^- . Каждая из 2^N конфигураций системы описывается бинарным индексом:

$$\Sigma = \{\sigma_N, \dots, \sigma_1\}. \quad (73)$$

В таком случае основное кинетическое уравнение принимает вид:

$$\frac{d}{dt} \vec{P}(t) = \hat{W} \vec{P}(t), \quad (74)$$

где каждый элемент $P_{\Sigma}(t)$ вектора $\vec{P}(t)$ — это вероятность нахождения в конфигурации Σ в момент времени t . Матрица \hat{W} имеет следующие ненулевые элементы для каждого Σ и i :

$$W_{\Sigma\Sigma^i} = \gamma_i^{\sigma_i},$$

$$W_{\Sigma\Sigma} = - \sum_{j=1}^N \gamma_j^{\sigma_j}, \quad (75)$$

где

$$\Sigma^i = \{\sigma_N, \dots, \bar{\sigma}_i, \dots, \sigma_1\}. \quad (76)$$

Символ $\bar{\sigma}_i$ означает отрицание, а $\gamma_j^{\sigma_j} = \gamma_j^-$, если $\sigma_j = 1$, и γ_j^+ , если $\sigma_j = 0$. Все остальные элементы матрицы \hat{W} равны нулю. Матрицу \hat{W} можно записать в другом виде:

$$\hat{W} = \bigoplus_{i=1}^N \hat{w}_i, \quad (77)$$

где \bigoplus обозначает прямую сумму. Стационарное состояние системы описывается уравнением:

$$\hat{W} \vec{P}^{st} = 0. \quad (78)$$

Условие нормировки для вероятностей:

$$\sum_{\Sigma} P_{\Sigma} = 1. \quad (79)$$

Формальное решение снова можно выразить через матрицу Грина:

$$\vec{P}(t) = \exp(\hat{W}t) \vec{P}_0 \equiv \hat{G}(t) \vec{P}_0. \quad (80)$$

Автокорреляционная функция определяется таким же образом как для одиночной ДУС:

$$r(t) = \frac{1}{\langle Y \rangle^2} \sum_{\Sigma \Sigma'} Y_{\Sigma} Y_{\Sigma'} G_{\Sigma \Sigma'}(t) P_{\Sigma'}^{st} - 1. \quad (81)$$

Квантовый выход для каждой конфигурации Σ можно рассчитать используя выражение для квантового выхода представленной модели как:

$$Y_{\Sigma} = \frac{k_r}{k_r + k_t(\Sigma)}, \quad (82)$$

где

$$k_t(\Sigma) = k_0 S_{\Sigma}^{\alpha}. \quad (83)$$

Скалярное произведение двух векторов можно определить следующим образом:

$$(\vec{X}, \vec{Y}) \equiv \sum_{\Sigma} X_{\Sigma} Y_{\Sigma}. \quad (84)$$

В таком случае корреляционную функцию можно записать в кратком виде:

$$r(t) = \frac{1}{\langle Y \rangle^2} (\vec{Y}, \hat{G}(t) \hat{Y} \vec{P}^{st}) - 1, \quad (85)$$

где \hat{Y} – это диагональная матрица, на диагонали которой расположены значения квантового выхода соответствующего индексу Σ . Средний по конфигурации квантовый выход определяется следующим образом:

$$\langle Y \rangle = (\vec{Y}, \vec{P}^{st}). \quad (86)$$

Используя диагональное разложение матрицы скоростей переходов

$$\hat{W} = \hat{V} \hat{D} \hat{V}^{-1} \quad (87)$$

можно получить диагональное разложение матрицы Грина в виде:

$$\hat{G}(t) = \hat{V} \exp(\hat{D}t) \hat{V}^{-1}. \quad (88)$$

Матрицы переходов между базисами можно найти следующим образом:

$$\hat{V} = \bigotimes_{i=1}^N \hat{v}_i^{\text{right}}, \quad (89)$$

$$\hat{V}^{-1} = \bigotimes_{i=1}^N \hat{v}_i^{\text{left}},$$

где \bigotimes обозначает прямое произведение. Используя это разложение также возможно найти стационарное решение основного кинетического уравнения в виде:

$$\vec{P}^{st} = \bigotimes_{i=1}^N \vec{p}_i^{st}. \quad (90)$$

Спектральная плотность мощности рассчитывается следующим образом:

$$PSD(f) = \frac{1}{\langle Y \rangle^2} (\vec{Y}, \tilde{G}(f) \hat{Y} \vec{P}^{st}), \quad (91)$$

где

$$\tilde{G}(f) = 4 \int_0^{\infty} \hat{G}(t) \cos(2\pi ft) dt = \hat{V} \frac{4|\hat{D}|}{(2\pi f)^2 + \hat{D}^2} \hat{V}^{-1}; \quad 0 \leq f < \infty \quad (92)$$

– это преобразование Фурье для матрицы Грина. Для получения последней формулы было использовано диагональное разложение матрицы Грина. Распределение числа детектируемых фотонов n в каждом состоянии Σ считается пуассоновским:

$$q_{\Sigma}(n) = \frac{\bar{N}_{\Sigma}^n}{n!} e^{-\bar{N}_{\Sigma}}, \quad (93)$$

где

$$\bar{N}_\Sigma = A\bar{Y}_\Sigma + b \quad (94)$$

– это среднее число детектируемых фотонов в состоянии Σ за один бин траектории интенсивности. Средний квантовый выход в конфигурации Σ за один бин траектории определяется следующим образом:

$$\bar{Y}_\Sigma \equiv \frac{1}{\Delta t} \int_0^{\Delta t} \sum_{\Sigma'} Y_{\Sigma'} G_{\Sigma'\Sigma}(t) dt = \sum_{\Sigma'} Y_{\Sigma'} \bar{G}_{\Sigma'\Sigma}, \quad (95)$$

где

$$\bar{G} = \hat{V} \frac{1}{\bar{D}\Delta t} [\exp(\bar{D}\Delta t) - 1] \hat{V}^{-1} \quad (96)$$

– это усредненная во времени матрица Грина. Коэффициент A определяется из экспериментальных параметров с помощью следующего выражения:

$$A = \frac{\langle N \rangle - b}{\langle Y \rangle}. \quad (97)$$

Итоговое распределение фотонов можно рассчитать, усреднив все пуассоновские распределения по стационарному распределению вероятностей:

$$Q(n) = \sum_{\Sigma} q_{\Sigma}(n) P_{\Sigma}^{st} = (\vec{q}(n), \vec{P}^{st}). \quad (98)$$

4.3. Результаты и обсуждение

Как и в описанных в обзоре литературы моделях мерцания одиночных коллоидных квантовых точек по механизму захвата, можно считать, что процессы конформационных изменений на поверхности одиночной КТ описываются широким распределением времен переключений. Предполагая, что энергии переходов равномерно распределены между ДУС, можно ожидать, что скорости переходов также равномерно распределены в логарифмическом масштабе. В дальнейших расчетах скорости переходов Γ_i были выбраны логарифмически равномерно распределенными в диапазоне, соответствующему диапазону оценки спектральной плотности мощности.

Процедура аппроксимации экспериментальных зависимостей проводится по стандартному методу максимального правдоподобия. Отрицательный логарифм функции правдоподобия состоит из двух частей:

$$-\ln L = -\ln L_{PSD} - \ln L_Q, \quad (99)$$

где $\ln L_{PSD}$ – это оценка логарифма правдоподобия спектральной плотности мощности, а $\ln L_Q$ — логарифм оценки правдоподобия распределения фотонов. Правдоподобие оценки спектральной плотности мощности состоит из двух членов:

$$-\ln L_{PSD} = -\ln L_{\chi^2} - \ln L_{\mathcal{N}}, \quad (100)$$

где L_{χ^2} обозначает член, полученный из части оценки спектральной плотности мощности, связанной с хи-квадрат распределением, а $L_{\mathcal{N}}$ – из части, подчиняющейся нормальному распределению:

$$\begin{aligned} -\ln L_{\chi^2} &= \sum_{f < f_v} \left[-\left(\frac{\nu(f)}{2} - 1\right) \ln X(f) + \frac{X(f)}{2} + \ln \Gamma\left(\frac{\nu(f)}{2}\right) + \frac{\nu(f)}{2} \ln 2 \right]; \\ -\ln L_{\mathcal{N}} &= \sum_{f > f_v} \left[\frac{(\hat{S}(f) - S_{th}(f))^2}{2\sigma_s^2(f)} + \frac{1}{2} \ln 2\pi \right], \end{aligned} \quad (101)$$

где $\Gamma(n)$ – это гамма-функция Эйлера, $\nu(f)$ – число степеней свободы хи-квадрат распределения для частоты f , $X(f) = \nu(f) \hat{S}(f)/S_{th}(f)$, f_v – частота, соответствующая моменту, когда число степеней свободы становится больше 100 (в этот момент предполагается переход от распределения хи-квадрат к нормальному), $S_{th}(f)$ соответствует теоретическому предсказанию СПМ, которое зависит от параметров модели $s_0, s_i, p_i, k_0/k_r, b$.

Функция L_Q соответствует вкладу в распределение числа зарегистрированных фотонов, который должен подчиняться полиномиальному распределению:

$$-\ln L_Q = -\sum_n M(n) \ln Q_{th}(n) - \ln \binom{M}{M(1), \dots, M(n_{max})}, \quad (102)$$

где $M(n)$ — количество бинов с n зарегистрированными фотонами, M — общее количество бинов в траектории, $\binom{M}{M(1), \dots, M(n_{max})}$ — мультиномиальный коэффициент, n_{max} — максимальное число детектируемых фотонов за бин, а $Q_{th}(n)$ — теоретическое предсказание функции распределения фотонов, зависящее от параметров модели. Минимум функции правдоподобия искался с помощью функции MATLAB `fminsearch`. Изначальное число ДУС составляло $N = 10$. В процессе аппроксимации параметры некоторых ДУС стремились к 0, что позволяло уменьшить количество двухуровневых систем.

Для оценки дисперсии оценок времени жизни и интенсивности уровня из траектории интенсивности для двумерных распределений FLID можно получить следующие выражения:

$$\sigma_{N_{\Sigma}}^2 \equiv \langle\langle N^2 \rangle\rangle = \overline{N_{\Sigma}} \quad (103)$$

и

$$\sigma_{\tau}^2 = \frac{1}{N_t} \sum \overline{G_{\Sigma',\Sigma}} \tau_{\Sigma'}^2, \quad (104)$$

Выражение (104) можно получить из анализа метода максимального правдоподобия для моноэкспоненциальной кривой затухания люминесценции. Подробности можно найти в работе [138]. Для оценки скорости излучательной рекомбинации использовалось максимальное наблюдаемое в распределении FLID время жизни.

Модель была применена для количественной аппроксимации функции распределения фотонов и спектральной плотности мощности интенсивности фотолюминесценции исследуемых квантовых точек CdSeS/ZnS. Результаты аппроксимации для двух конкретных квантовых точек показаны на рисунке 19. Видно, что свойства мерцания этих квантовых точек сильно различаются друг от друга. Первая (рисунок 19 (а), левая панель) имеет один четкий пик на функции распределения фотонов при низких интенсивностях, в то время как вторая (рисунок 19 (а), правая панель) показывает два хорошо выраженных пика. Тем не менее, модель достаточно хорошо аппроксимирует СПМ и распределение фотонов (рисунок 19 (а-б)) для обеих квантовых точек. На рисунке 19 (в) показано, что модель с параметрами, полученными из аппроксимации, также количественно воспроизводит графики FLID вместе с доверительным интервалом. Результаты аппроксимации для всех исследуемых одиночных КТ представлены в приложении 1 (рисунки П1.2 – П1.4). Там же представлено распределение параметров ДУС, полученное в результате аппроксимации (рисунок П1.5). Предложенная модель позволяет количественно описывать все статистические зависимости мерцания люминесценции.

Параметры аппроксимации для первой КТ: $s_0 = 0,076$, $s_1 = 0,008$, $s_2 = 0,134$, $s_3 = 0,035$, $s_4 = 0,018$, $s_5 = 0,059$, $s_6 = 0,017$, $s_7 = 0,07$, $p_1 = 0,4$, $p_2 = 0,23$, $p_3 = 0,15$, $p_4 = 0,34$, $p_5 = 0,83$, $p_6 = 0,3$, $p_7 = 0,01$, $k_0/k_r = 6,16 \times 10^7$, $k_r = 0,028 \text{ нс}^{-1}$, $b = 0$ отсчетов/10 мс, $\Gamma_1 = 2 \times 10^{-2} \text{ с}^{-1}$, $\Gamma_2 = 7,8 \times 10^{-2} \text{ с}^{-1}$, $\Gamma_3 = 3,1 \times 10^{-1} \text{ с}^{-1}$, $\Gamma_4 = 1,2 \text{ с}^{-1}$, $\Gamma_5 = 4,7 \text{ с}^{-1}$, $\Gamma_6 = 7,3 \times 10^1 \text{ с}^{-1}$, $\Gamma_7 = 1,1 \times 10^3 \text{ с}^{-1}$.

Параметры аппроксимации для второй КТ: $s_0 = 0,072$, $s_1 = 0,061$, $s_2 = 0,137$, $s_3 = 0,024$, $s_4 = 0,027$, $s_5 = 0,047$, $s_6 = 0,037$, $s_7 = 0,027$, $s_8 = 0,031$, $s_9 = 0,016$, $s_{10} = 0,068$, $p_1 = 0,32$, $p_2 = 0,24$, $p_3 = 0,46$, $p_4 = 0,44$, $p_5 = 0,86$, $p_6 = 0,43$, $p_7 = 0,48$, $p_8 = 0,7$, $p_9 = 0,37$, $p_{10} = 0,95$, $k_0/k_r = 7,91 \times 10^5$, $k_r = 0,031 \text{ нс}^{-1}$, $b = 0,52$ отсчетов/10 мс, $\Gamma_1 = 5,6 \times 10^{-3} \text{ с}^{-1}$, $\Gamma_2 = 3 \times 10^{-2} \text{ с}^{-1}$, $\Gamma_3 = 1,6 \times 10^{-1} \text{ с}^{-1}$, $\Gamma_4 = 8,6 \times 10^{-1} \text{ с}^{-1}$, $\Gamma_5 = 4,58 \text{ с}^{-1}$, $\Gamma_6 = 2,4 \times 10^1 \text{ с}^{-1}$, $\Gamma_7 = 1,3 \times 10^2 \text{ с}^{-1}$, $\Gamma_8 = 7 \times 10^2 \text{ с}^{-1}$, $\Gamma_9 = 3,7 \times 10^3 \text{ с}^{-1}$, $\Gamma_{10} = 2 \times 10^4 \text{ с}^{-1}$.

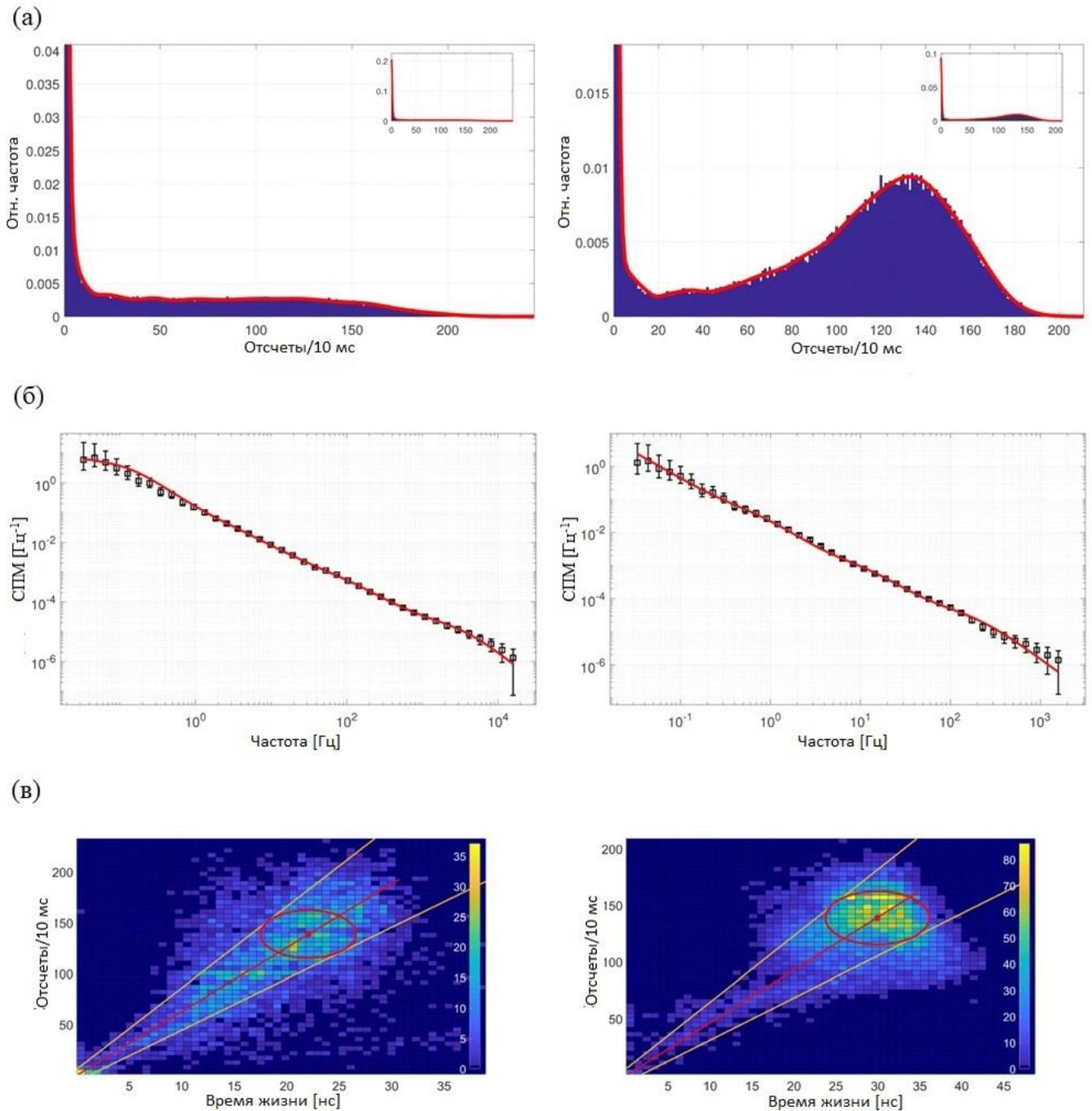


Рисунок 19. (а) Экспериментальные функции распределения фотонов (синие полосы) и их аппроксимация при помощи процедуры, описанной в данной главе (красные линии), для двух различных квантовых точек CdSeS/ZnS. (б) Оценки СПИМ модифицированным методом Блэкмана-Туки (черные квадраты с доверительным интервалом) и их аппроксимация моделью (красные линии). (в) Рассчитанные двумерные распределения вида время жизни – интенсивность и предсказание моделью (красная линия). Желтые линии выражают доверительный интервал равный двум стандартным отклонениям. Красный эллипс описывает доверительную область, равную двум стандартным отклонениям, для наибольшего числа бинов с пиковой интенсивностью, соответствующей ON состоянию.

Для описания изменений в скорости безызлучательной рекомбинации нет необходимости вводить множество различных рекомбинационных центров, достаточно одного. Это является

преимуществом данной модели относительно модели МРЦ. Однако параметр электрон-фононного взаимодействия, связанный с захватом на центр рекомбинации, должен флуктуировать в виде, представленном в данной главе.

Пелтон и коллеги обнаружили, что оценка СПМ сигнала мерцания для одиночных КТ CdSe/ZnS демонстрирует переход к квадратичной зависимости на частотах выше 100 Гц [91]. Ни одна из изученных в данной работе КТ не обладает этим свойством. Однако воспроизведение такого перехода может быть достигнуто в предложенной модели путем ограничения минимального времени переключения ДУС на частоте, соответствующей 100 Гц.

Заключение главы 4

В настоящей главе проведен анализ экспериментальных данных по мерцанию люминесценции одиночных коллоидных полупроводниковых квантовых точек CdSeS/ZnS. Предложенный метод оценки спектральной плотности мощности, основанный на преобразовании Фурье от корреляционной функции сигнала мерцания, позволяет наблюдать процесс мерцания в широком диапазоне частот (5-6 порядков).

Предложена модель мерцания люминесценции, основанная на гипотезе о медленных флуктуациях параметра электрон-фононного взаимодействия. Долговременные изменения параметра электрон-фононного взаимодействия описываются переключением ансамбля двухуровневых систем с большим диапазоном времен переключений. Предложенная модель позволяет описывать количественно все наблюдаемые статистические зависимости явления мерцания люминесценции в одиночных коллоидных КТ, а именно распределение фотонов, спектральную плотность мощности и двумерные распределения вида время жизни люминесценции – интенсивность.

Предложенная модель демонстрирует высокую эффективность в количественном описании свойств мерцания одиночных КТ, а именно в синхронном воспроизведении функции распределения фотонов, спектральной плотности мощности и двумерных распределений время жизни – интенсивность (FLID). Насколько известно, такое количественное согласие между теорией и экспериментальными результатами достигнуто впервые.

Успешность представленной модели в количественном объяснении экспериментальных результатов для мерцания одиночных КТ CdSeS/ZnS позволяет предположить, что модель может быть применена к более широкому набору наносистем, включая другие типы коллоидных КТ, наностержней и нанопроволок, а также КТ и нанокристаллы со структурой перовскита.

ГЛАВА 5. МОДЕЛЬ КОРРЕЛИРОВАННОГО МЕРЦАНИЯ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ И ЗАДЕРЖАННОЙ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ ОДИНОЧНЫХ НАНОКРИСТАЛЛОВ CsPbBr₃

5.1. Введение и обработка экспериментальных данных

Успешное описание явлений спектральной диффузии и мерцания люминесценции одиночных коллоидных квантовых точек с помощью модели, основанной на гипотезе о медленных флуктуациях параметра электрон-фононного взаимодействия, позволяет предположить, что подобный механизм можно обобщить и на процесс мерцания люминесценции одиночных нанокристаллов со структурой перовскита. В данной главе представлены данные по мерцанию люминесценции одиночных нанокристаллов перовскита CsPbBr₃ с характерными размерами 11-12 нм. Нанокристаллы были синтезированы коллегами автора из Университета ИТМО. На базе лаборатории электронных спектров молекул Института спектроскопии РАН коллегами автора были проведены эксперименты по время-коррелированному счету одиночных фотонов для люминесценции одиночных нанокристаллов при комнатной температуре. Как и в предыдущей главе, были получены траектории мерцания интенсивности люминесценции в широком временном диапазоне порядка нескольких тысяч секунд. Также были получены функция распределения фотонов, автокорреляционная функция и спектральная плотность мощности сигнала мерцания, оцененная с использованием модифицированного метода Блэкмана-Туки. Результат представлен на рисунке 20. Видно, что временная динамика мерцания люминесценции подобна описанной в главе 4.

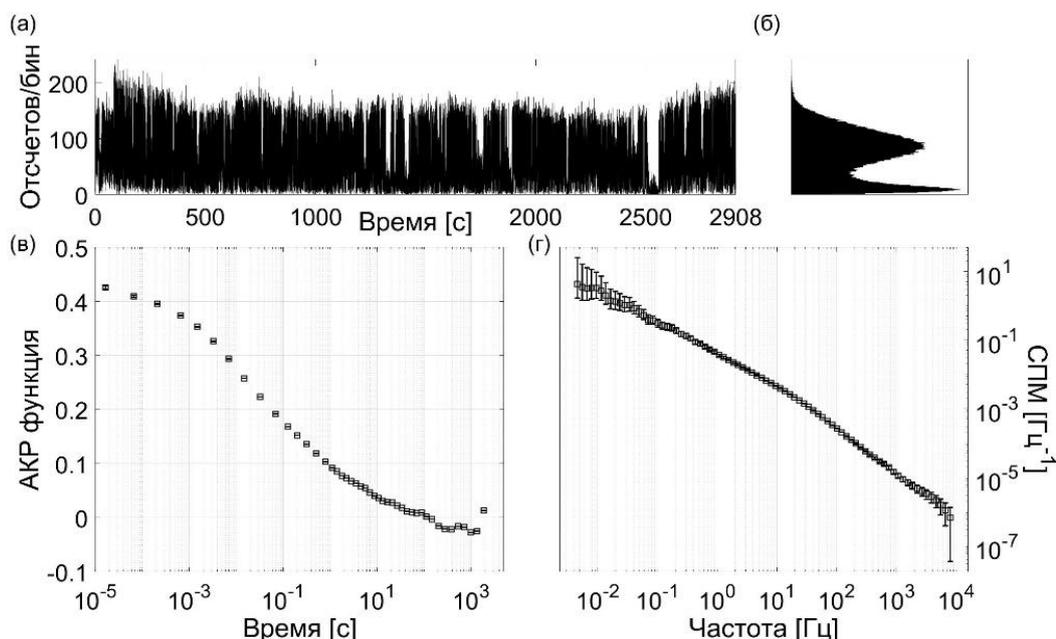


Рисунок 20. (а) Траектория мерцания люминесценции одиночного нанокристалла CsPbBr₃ и (б) соответствующая функция распределения фотонов. (в) Автокорреляционная функция сигнала мерцания люминесценции, полученная из экспериментов по время-коррелированному счету одиночных фотонов. (г) Соответствующая оценка СПМ модифицированным методом Блэкмана-Туки с 95%-доверительным интервалом.

В отличие от экспериментов с одиночными коллоидными полупроводниковыми квантовыми точками, изучаемые нанокристаллы обладают сильно выраженной задержанной компонентой люминесценции. Таким образом, для построения двумерных распределений вида время жизни люминесценции – интенсивность была использована биэкспоненциальная функция для кривых затухания фотолюминесценции:

$$PL(t) = \frac{a_F}{\tau_F} e^{-t/\tau_F} + \frac{a_D}{\tau_D} e^{-t/\tau_D} + b, \quad (105)$$

где a_F , a_D – амплитуды быстрой и запаздывающей компонент, τ_F , τ_D – характерные времена быстрой и задержанной компонент, b – уровень фона. В общем случае для описания биэкспоненциальных кривых затухания ФЛ необходимы четыре независимых параметра: a_F , a_D , τ_F и τ_D . В разделе 2.4. указана возможность использования другого набора переменных, а именно: Y_F , Y_D , τ_F и τ_D , где Y_F , Y_D – относительный выход быстрого и задержанного компонентов соответственно. Если провести процедуру построения двумерных распределений, описанную в разделе 2.4., можно получить четыре двумерных распределения, каждое из которых содержит различную независимую информацию о процессе мерцания.

На рисунке 21 показаны двумерные распределения, полученные с помощью этой процедуры. На рисунке 21 (а) представлено распределение характерное время затухания быстрой компоненты люминесценции – характерное время затухания замедленной компоненты. Видно, что между характерными временами имеется сильная корреляция, чего не наблюдается для традиционных полупроводниковых квантовых точек. На рисунке 21 (б) показано распределение характерного времени затухания быстрой компоненты – относительного квантового выхода быстрой компоненты, которое соответствует стандартному методу FLID для одиночных квантовых точек на основе селенида кадмия. Как и ожидается для мерцания по механизму захвата, оно показывает почти линейную зависимость между характерным быстрым временем и интенсивностью люминесценции быстрой компоненты. На рисунке 21 (в) показана нелинейная зависимость между интенсивностью и характерным временем задержанной люминесценции. На рисунке 21 (г) показано распределение общего относительного квантового выхода люминесценции – относительного квантового выхода быстрой компоненты. При значениях общего выхода выше 0,3, относительный выход быстрой компоненты достигает насыщения. Это можно объяснить тем, что интенсивность задержанной люминесценции продолжает флуктуировать во времени при фиксированной интенсивности вклада быстрой компоненты.

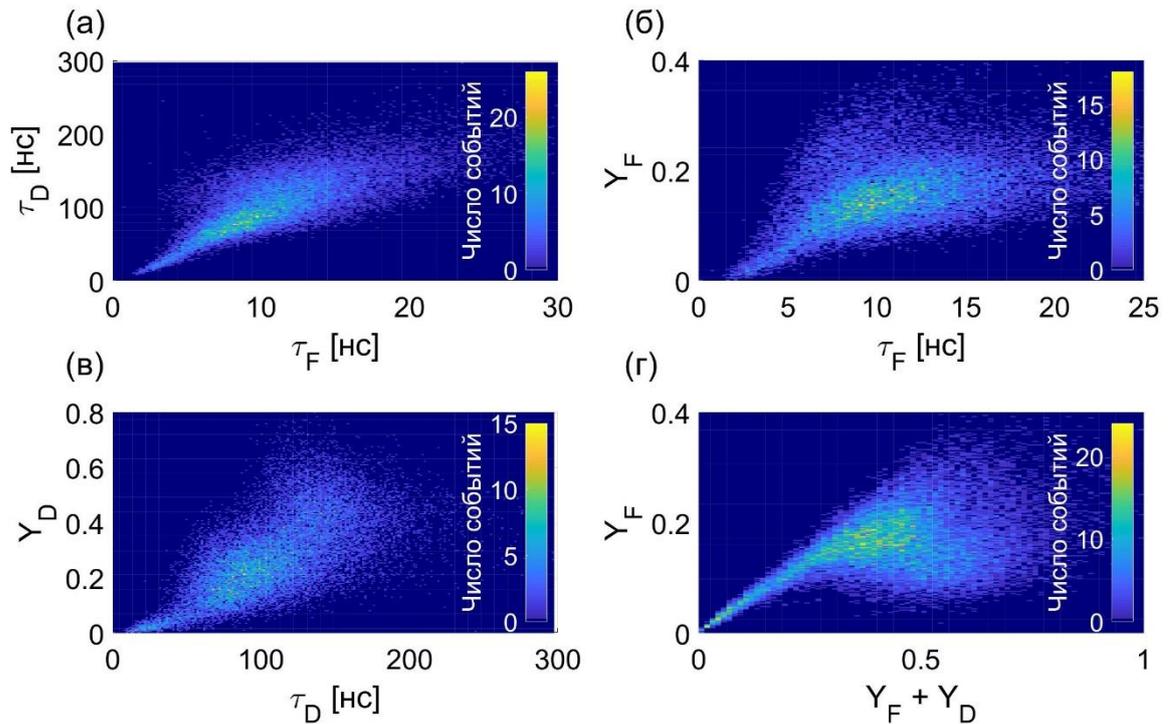


Рисунок 21. Двумерные распределения вида время жизни – интенсивность для компонент быстрой и задержанной люминесценции. (а) Двумерное распределение характерных времен затухания быстрой и замедленной компонент. (б) Двумерное распределение характерного времени затухания быстрой компоненты – относительного квантового выхода быстрой компоненты, что соответствует стандартному методу FLID. (в) Двумерное распределение характерного времени затухания задержанной компоненты – относительного квантового выхода задержанной компоненты. (г) Двумерное распределение полного квантового выхода – квантового выхода быстрой компоненты люминесценции.

5.2. Модель

Для мерцания данной системы нельзя пользоваться описанной в главе 4 моделью, поскольку последняя не учитывает задержанную люминесценцию. Поэтому для настоящей модели будет предложен новый кинетический механизм рекомбинации носителей заряда.

Для объяснения свойств мерцания одиночных перовскитных нанокристаллов предлагается кинетический механизм релаксации возбуждения, показанный на рисунке 22. Механизм предполагает наличие двух электронных состояний в запрещенной зоне, одно из которых является мелкой ловушкой, а другое – глубокой. Глубокая ловушка, вероятно, возникает из-за дефекта на поверхности нанокристалла. Возможная природа мелкой ловушки будет обсуждаться в дальнейшем. Предполагается, что НК возбуждается лазерным импульсом и с вероятностью p_0 может оказаться в возбужденном состоянии (электрон находится в нижнем состоянии в зоне проводимости, а дырка – в верхнем состоянии в валентной зоне) или с вероятностью $1 - p_0$ оказаться в состоянии, когда электрон захвачен мелкой ловушкой.

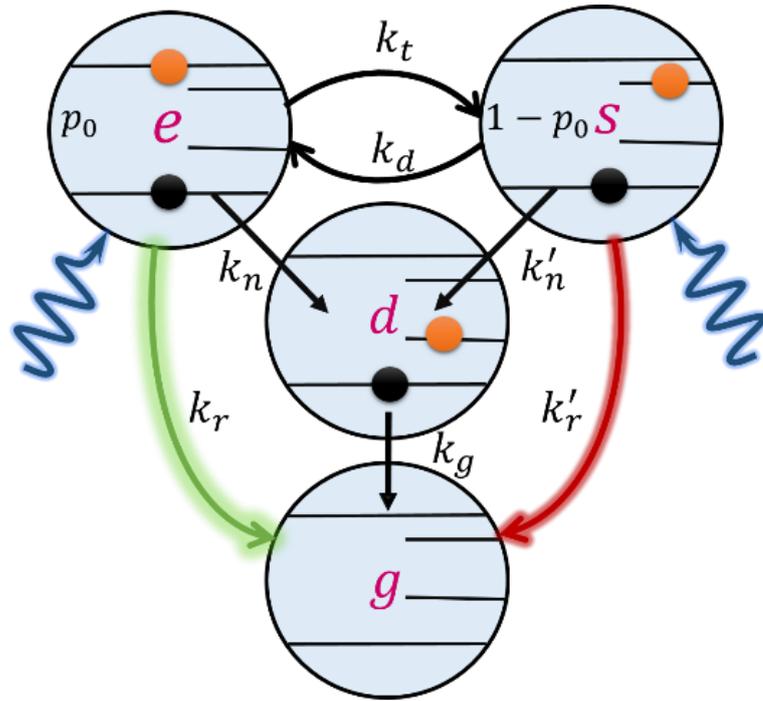


Рисунок 22. Кинетическая схема рекомбинации носителей заряда для предложенной модели. e обозначает возбужденное состояние НК, s – состояние, при котором электрон захвачен в мелкую ловушку, d – при котором электрон захвачен в глубокую ловушку, а g – основное состояние нанокристалла. Кинетика переходов описана в основном тексте главы.

Электрон в возбужденном состоянии может излучательно рекомбинировать с дыркой с константой скорости k_r , быть захваченным мелкой ловушкой с константой скорости k_t или быть захваченным глубокой ловушкой с константой скорости k_n . Электрон, захваченный в мелкой ловушке, может вернуться в верхнее состояние посредством термически активированного процесса с константой скорости k_d . Константы скорости связаны уравнением детального баланса: $k_d = k_t e^{-\frac{\Delta E}{k_b T}}$, где ΔE — разность энергий между возбуждённым и мелким состояниями. Предполагается, что вырождение уровней одинаково. Электрон из мелкой ловушки может излучательно рекомбинировать с дыркой с константой скорости k_r' , а также может быть захвачен в глубокую ловушку с константой скорости k_n' . Захваченный электрон может затем безызлучательно рекомбинировать с дыркой с константой скорости k_g .

Кинетика релаксации носителей заряда в рамках этого механизма может быть описана следующей системой уравнений:

$$\begin{cases} \frac{dp_e}{dt} = -(k_r + k_n + k_t)p_e + k_d p_t, \\ \frac{dp_t}{dt} = -(k_r' + k_n' + k_d)p_t + k_t p_e, \end{cases} \quad (106)$$

с начальными условиями в виде:

$$p_e(0) = p_0, \quad p_t(0) = 1 - p_0. \quad (107)$$

Систему уравнений можно переписать в матричной форме

$$\frac{d}{dt} \begin{pmatrix} p_e(t) \\ p_t(t) \end{pmatrix} = \hat{M} \begin{pmatrix} p_e(t) \\ p_t(t) \end{pmatrix}, \quad (108)$$

где матрица скоростей переходов:

$$\hat{M} = \begin{pmatrix} -\Gamma_e & k_d \\ k_t & -\Gamma_t \end{pmatrix}. \quad (109)$$

Для поиска собственных значений матрицы использовалось стандартное уравнение:

$$\det(\hat{M} - \lambda \hat{E}) = \lambda^2 + \lambda(\Gamma_e + \Gamma_t) + (\Gamma_e \Gamma_t - k_t k_d) = 0. \quad (110)$$

Решениями являются следующие собственные значения:

$$\lambda_{F,D} \equiv -\frac{1}{\tau_{F,D}} = -\frac{1}{2} \left[(\Gamma_e + \Gamma_t) \pm |\Gamma_e - \Gamma_t| \sqrt{1 + \frac{4k_t k_d}{(\Gamma_e - \Gamma_t)^2}} \right]. \quad (111)$$

Для поиска собственных векторов необходимо решить следующую систему уравнений

$$(\hat{M} - \lambda_{F,D} \hat{E}) \vec{X}_{1,2} = 0. \quad (112)$$

В таком случае собственные вектора:

$$\begin{aligned} \vec{X}_1 &= \begin{pmatrix} X_1 \\ 1 \end{pmatrix}; \quad \lambda = \lambda_F, \\ \vec{X}_2 &= \begin{pmatrix} X_2 \\ 1 \end{pmatrix}; \quad \lambda = \lambda_D, \end{aligned} \quad (113)$$

где

$$\begin{aligned} X_1 &= 2k_d \left[(\Gamma_e - \Gamma_t) - |\Gamma_e - \Gamma_t| \sqrt{1 + \frac{4k_t k_d}{(\Gamma_e - \Gamma_t)^2}} \right]^{-1}, \\ X_2 &= 2k_d \left[(\Gamma_e - \Gamma_t) + |\Gamma_e - \Gamma_t| \sqrt{1 + \frac{4k_t k_d}{(\Gamma_e - \Gamma_t)^2}} \right]^{-1}. \end{aligned} \quad (114)$$

Таким образом решение для вероятностей находится на уровнях, связанных с излучением выглядит следующим образом:

$$\begin{pmatrix} p_e(t) \\ p_t(t) \end{pmatrix} = C_F \begin{pmatrix} X_1 \\ 1 \end{pmatrix} e^{-t/\tau_F} + C_D \begin{pmatrix} X_2 \\ 1 \end{pmatrix} e^{-t/\tau_D}, \quad (115)$$

где коэффициенты находятся из начальных условий (107). После подстановки решения в начальные условия можно получить:

$$\begin{aligned} C_F &= \frac{X_2(1 - p_0) - p_0}{X_2 - X_1}, \\ C_D &= \frac{p_0 - X_1(1 - p_0)}{X_2 - X_1}. \end{aligned} \quad (116)$$

Общий вид кривой затухания задается следующим выражением:

$$p(t) = k_r p_e(t) + k_r' p_t(t). \quad (117)$$

Можно ввести квантовые выходы быстрой и задержанной компонент люминесценции, который для представленной модели равны:

$$Y_F = C_F \tau_F (k_r X_1 + k_r'), \quad Y_D = C_D \tau_D (k_r X_2 + k_r'). \quad (118)$$

Полный квантовый выход в таком случае:

$$Y = Y_F + Y_D. \quad (119)$$

Для объяснения мерцания одиночных НК предполагается, что константы скорости захвата носителя на глубокую ловушку изменяются со временем, т.е. $k_n = k_n(t)$ и $k_n' = k_n'(t)$. Скорость изменения этих констант скорости значительно меньше скорости релаксации возбуждения. Как и в главе 4, считается, что скорость захвата на глубокую ловушку можно описывать многофононным захватом. В таком случае приближенное выражение для константы скорости запишется как:

$$k_n = k_0 S^\alpha(t), \quad (120)$$

где $\alpha = \delta E / \hbar \omega_{LO}$. δE — разность энергий между возбуждённым и глубоким уровнями ловушки. Величина α имеет тот же смысл, что и в главе 4. В представленной модели предполагается, что обе константы захвата на ловушку связаны с изменением параметра Хуанга-Риса следующим образом:

$$k_n(t) = k_0 S(t)^\alpha; \quad k_n'(t) = k_0' S(t)^{\alpha'}, \quad (121)$$

где $\alpha' = \alpha - \Delta E / \hbar \omega_{LO}$. Динамика параметра Хуанга-Риса описывается аналогично способу, представленному в главе 4. В дополнение вводится средняя по всей траектории кривая затухания люминесценции в следующем виде:

$$\overline{PL}(t) = (\overline{PL}(t), \vec{P}_{st}), \quad (122)$$

где $PL_{\Sigma}(t)$ — кривая затухания ФЛ (117), рассчитанная в конфигурации Σ для представленного механизма релаксации возбуждения.

5.3. Результаты и обсуждение

Для извлечения кинетических параметров рекомбинации из экспериментальных данных с помощью предложенной модели предлагается следующий метод. Аналогично процедуре получения зависимостей FLID, было выбрано 7 отдельных уровней на траектории интенсивности с разбросом 2-3 фотона на каждом уровне. Количество уровней соответствует количеству кинетических параметров, необходимых для аппроксимации. Было выбрано семь равноудаленных уровней с индексами m_k , где $k = 1 \dots 7$. Для кривой затухания ФЛ каждого уровня была определена функция правдоподобия мультиномиального распределения в виде:

$$\ln l^{(k)}(\vec{v}, S_k) = \ln C^{(k)} + \sum_i N_i^{(k)} \ln w_i^{(k)}(\vec{v}, S_k), \quad (123)$$

где $C^{(k)}$ — мультиномиальный коэффициент, $w_i^{(k)}(\vec{v}, S_k)$ — теоретическое распределение вероятностей:

$$w_i^{(k)}(\vec{v}, b_k) = \frac{p[\vec{v}, S_k](t_i) + b_k}{\sum_i (p[\vec{v}, S_k](t_i) + b_k)}, \quad (124)$$

где b_k — уровень шума, а \vec{v} — вектор, содержащий параметры аппроксимации:

$$\vec{v} = (k_r, k_r', k_0, k_0', k_t, p_0, \Delta E). \quad (125)$$

Параметр Хуанга-Риса для k -го уровня S_k находится путем численного решения следующего алгебраического уравнения:

$$Y[\vec{v}, S_k] = \frac{N_{(k)}}{N_M}. \quad (126)$$

Общая функция правдоподобия рассчитывается следующим образом:

$$\ln L(\vec{v}, \vec{b}) = \sum_{k=1}^7 \ln l^{(k)} = \sum_{k=1}^7 \left(\ln C^{(k)} + \sum_i N_i^{(k)} \ln w_i^{(k)}(\vec{v}, b_k) \right), \quad (127)$$

где \vec{b} — вектор, содержащий значения b_k . Затем был численно найден минимум отрицательного значения логарифма функции правдоподобия, используя функцию MATLAB `fminsearch`. В результате были оценены параметры, описываемые вектором \vec{v} . Значения извлеченных параметров для выбранного НК следующие: $k_r = 0,027 \text{ нс}^{-1}$, $k_t = 0,55k_r$, $\Delta E = 22 \text{ мэВ}$, $k_0 = 7.54 \times 10^5 \text{ нс}^{-1}$, $k_0' = 8.13 \times 10^3 \text{ нс}^{-1}$, $k_r' = 0,04k_r$, $p_0 = 0,5$. Результаты аппроксимации приведены на рисунке 23 (а). Видно, что все 7 кривых затухания можно описывать, используя один и тот же набор кинетических параметров. Оцениваемый параметр Хуанга-Риса составляет 0,23 для нижнего по интенсив-

ности выбранного уровня и 0,15 для высшего по интенсивности выбранного уровня соответственно. Параметры $\alpha = 10$ и $\hbar\omega_{LO} = 17$ мэВ были зафиксированы в процессе аппроксимации. В литературе имеется множество данных о максимальной энергии оптических фононов для изучаемой системы. Диапазон полученных значений составляет от 16 до 20 мэВ [144-146], поэтому выбор значения 17 мэВ является оптимальным.

Далее, для расчета зависимостей отдельных компонент распада ФЛ друг от друга варьировался параметр Хуанга-Риса от минимального значения, полученного в результате аппроксимации, до значений, в несколько раз превышающих максимальное, чтобы охватить весь наблюдаемый диапазон. Результаты расчетов представлены на рисунке 24. Теоретические кривые успешно предсказывают все четыре корреляции, измеренные в эксперименте.

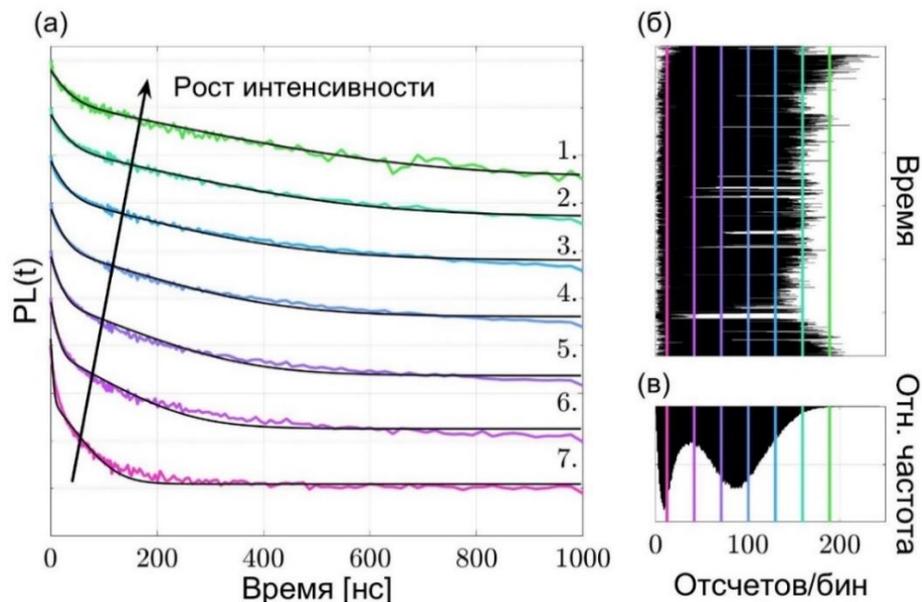


Рисунок 23. (а) Экспериментально измеренные кривые затухания для выделенных уровней в траектории мерцания люминесценции (цветные линии) и их аппроксимация с помощью предложенной модели (черные линии). Траектория мерцания (б) и распределение фотонов (в) с отмеченными на них значениями интенсивности выделенных уровней.

Используя параметры кинетики, полученные из процесса аппроксимации, описанного выше, также были аппроксимированы функция распределения фотонов и спектральная плотность мощности сигнала мерцания люминесценции, следуя процедуре, описанной в главе 4. Результат представлен на рисунке 25. Как и в случае с двумерными распределениями, предсказание модели демонстрирует полное согласие с экспериментально измеренными зависимостями. Среднее значение параметра Хуанга-Риса, полученного в результате этой аппроксимации, составляет $\langle S \rangle = 0,19$, что согласуется со значениями параметра, полученного в ходе предыдущей процедуры аппроксимации. Результаты аппроксимации для всех нанокристаллов из исследуемого набора представлены в приложении 2 (рисунки П2.1 – П2.6). Во всех случаях удалось достичь количественного согласия между теоретическим предсказанием и экспериментальными данными.

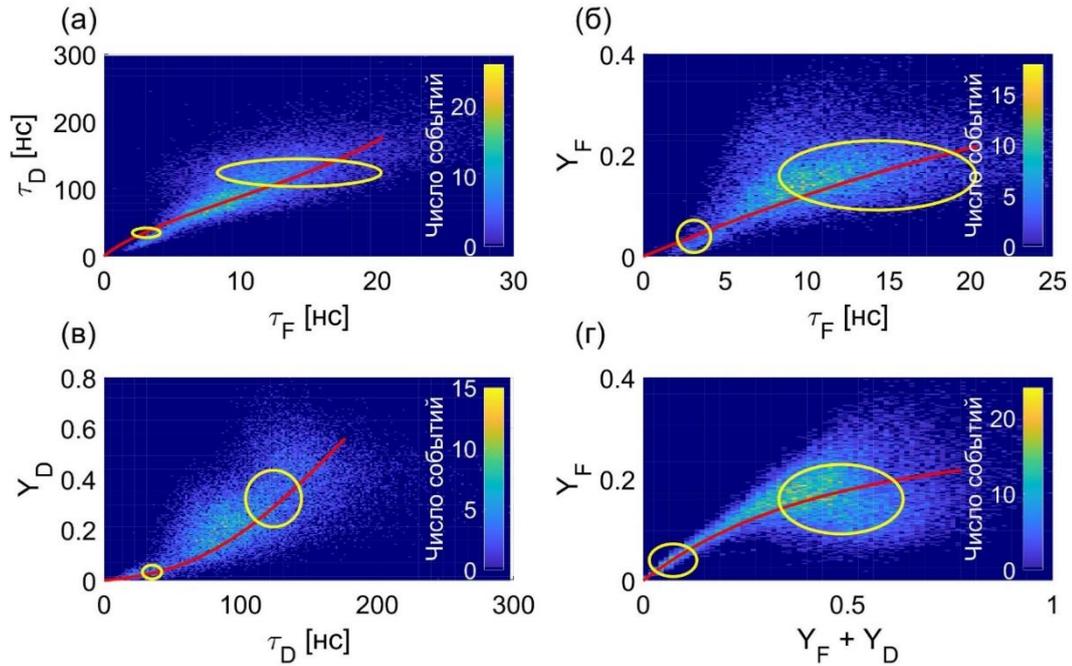


Рисунок 24. Двумерные распределения для компонент быстрой и задержанной люминесценции. Красная кривая – аппроксимация кинетики рекомбинации заряда при помощи предложенного метода. Желтые кривые представляют собой доверительную область с характерным размером в 3 стандартных отклонения. Оценка ошибки проводилась, используя усредненное по времени бина неравенство Рао-Крамера (см., например, [147; 148]).

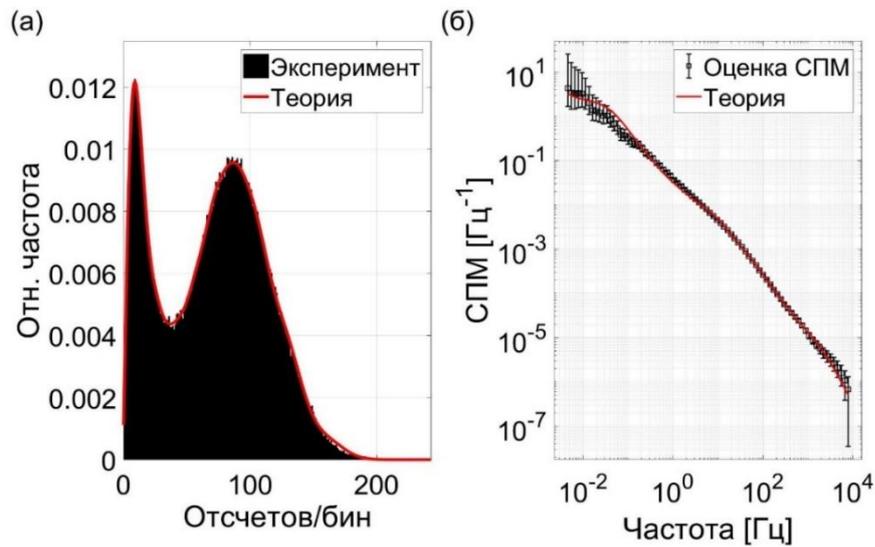


Рисунок 25. (а) Экспериментальные значения функции распределения фотонов (черные полосы) и её аппроксимация предложенной моделью (красная линия). Оценка СПМ сигнала мерцания люминесценции с 95%-доверительным интервалом (черные квадраты) и её аппроксимация теорией (красная линия).

Параметры модели для представленного НК: $s_0 = 0,035$, $s_1 = 0,01$, $s_2 = 0,015$, $s_3 = 0,056$, $s_4 = 0,02$, $s_5 = 0,103$, $s_6 = 0,055$, $s_7 = 0,02$, $s_8 = 0,096$, $s_9 = 0,093$, $p_1 = 0,45$, $p_2 = 0,35$, $p_3 = 0,21$, $p_4 = 0,69$, $p_5 = 0,98$, $p_6 = 0,12$, $p_7 = 0,47$, $p_8 = 0,02$, $p_9 = 0,02$, $b = 0$ отсчетов/10 мс, $\Gamma_1 = 1,6 \times 10^{-3} \text{ с}^{-1}$, $\Gamma_2 = 9 \times 10^{-3} \text{ с}^{-1}$, $\Gamma_3 = 2,9 \times 10^{-1} \text{ с}^{-1}$, $\Gamma_4 = 1,67 \text{ с}^{-1}$, $\Gamma_5 = 9,5 \text{ с}^{-1}$, $\Gamma_6 = 5,4 \times 10^1 \text{ с}^{-1}$, $\Gamma_7 = 3,1 \times 10^2 \text{ с}^{-1}$, $\Gamma_8 = 1,8 \times 10^3 \text{ с}^{-1}$, $\Gamma_9 = 1 \times 10^4 \text{ с}^{-1}$.

В дополнение, используя получившиеся из аппроксимации параметры модели была рассчитана средняя по траектории кривая затухания люминесценции. Для учета вклада биэкситона в кривую затухания в неё также был добавлен дополнительный член так, что итоговая формула для кривого затухания ФЛ выглядит следующим образом:

$$PL_{th}(t) = \frac{A_{xx}}{t^\beta} e^{-t/\tau_{xx}} + \overline{PL}(t), \quad (128)$$

где PL_{th} – теоретическая интегральная по траектории кривая затухания ФЛ, τ_{xx} – среднее время жизни биэкситона, которое было оценено независимо из эксперимента как 4,58 нс, β – показатель степени, оцененный из эксперимента как 0,3, A_{xx} – коэффициент, рассчитанный для улучшения согласия теории и эксперимента. Результат представлен на рисунке 26. Модельное предсказание хорошо соответствует экспериментальной кривой затухания ФЛ.

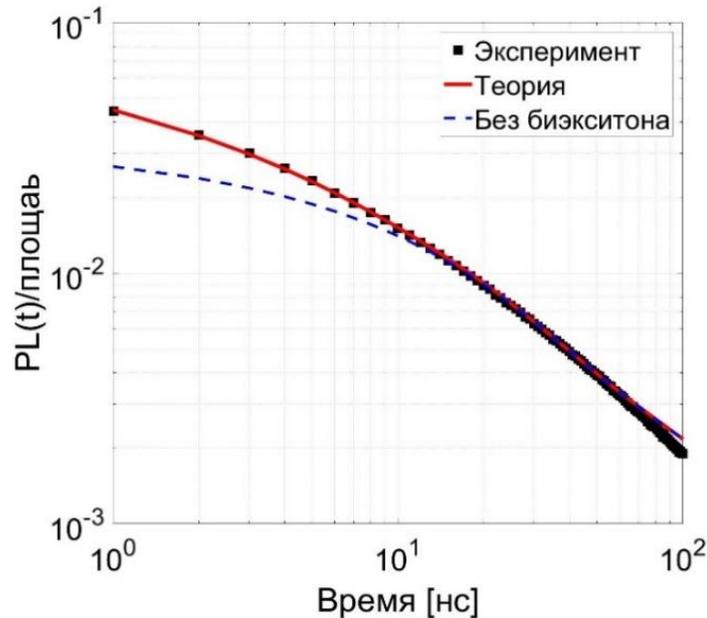


Рисунок 26. Экспериментально детектируемая кривая затухания ФЛ одиночного нанокристалла (черные квадраты) и её аппроксимация моделью с учетом вклада биэкситона (красная линия) и без учета влияния биэкситона (синяя пунктирная линия).

Как было указано в обзоре литературы, задержанная люминесценция в нанокристаллах и квантовых точках CsPbBr₃ уже наблюдалась ранее в ряде работ [105-107]. Стандартным объяснением задержанной люминесценции, как и в данной модели, является наличие уровня энергии внутри запрещенной зоны с энергией ниже дна зоны проводимости на несколько единиц kT . Наличие такого уровня традиционно связывают с существованием локализованных состояний носителей заряда, связанных с сильным взаимодействием носителей и решетки нанокристалла или с лигандами. Наблюдаемые характерные времена люминесценции разнятся и флуктуируют в диапазоне от 10 до 500 нс. Стоит отметить, что корреляция между компонентами быстрой и

задержанной люминесценции, продемонстрированная в данной работе до этого не измерялась и не обсуждалась.

В предложенной модели рекомбинация электрона, захваченного в мелкую ловушку, в том числе содержит излучательную рекомбинацию захваченного электрона с дыркой. Получившиеся из аппроксимации скорости этого процесса достаточно малы по сравнению со скоростью излучательной рекомбинации электрона из дна зоны проводимости с дыркой. Тем не менее, стоит ожидать, что в спектрах люминесценции можно будет наблюдать дополнительный пик, связанный с этим переходом. В литературе существуют доказательства того, что для одиночных нанокристаллов CsPbBr_3 действительно наблюдается наличие дополнительного вклада в спектры люминесценции в длинноволновом диапазоне, что приводит к асимметрии спектра. Существует несколько возможных объяснений микроскопической природы этого вклада. Все эти объяснения полагаются на существование локализованных состояний внутри одиночного нанокристалла. К таким состояниям относятся локализованные состояния электронов или дырок (полярон) [149; 150], связанный на дефекте экситон [107; 151], или автолокализованный экситон [152; 153].

Коллегами автора были проведены дополнительные эксперименты по измерению спектров люминесценции одиночных нанокристаллов. В соответствии с литературными данными спектральная диффузия для измеренных НК не наблюдалась. На рисунке 27 представлен типичный спектр люминесценции, измеренный в ходе проведенных экспериментов. Видно, что спектр имеет асимметричную форму, которую можно хорошо аппроксимировать суммой двух гауссовых функций. Характерная разница энергий между пиками гауссовых функций для представленного спектра люминесценции составляет 26,7 мэВ. Измеренные спектры люминесценции для других нанокристаллов и их аппроксимация суммой двух гауссовых функций можно найти в приложении 2 (рисунок П2.7). Для всех исследованных нанокристаллов разность энергии между пиками изменялась от образца к образцу и находилась в диапазоне от 20 до 35 мэВ. Согласно литературным данным, эти энергии превосходят характерные значения максимальной энергии продольных оптических фононов [144-146], что позволяет сделать вывод о том, что наблюдаемый дополнительный пик не связан с фононной репликой, а действительно описывает излучение из уровня, находящегося внутри запрещенной зоны, что полностью согласуется с предложенной моделью.

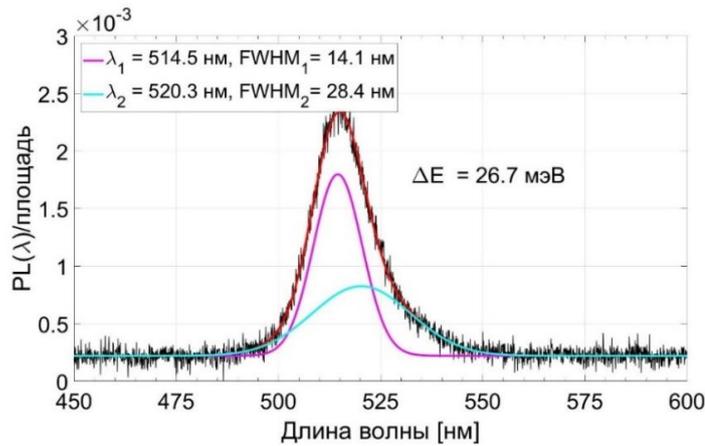


Рисунок 27. Экспериментально измеренный спектр люминесценции одиночного нанокристалла и его аппроксимация суммой двух гауссианов (красная линия). Голубая и фиолетовая линии обозначают вклад длинноволновой и коротковолновой компонент соответственно.

Заключение главы 5

В настоящей главе проведен анализ экспериментов по время-коррелированному счету одиночных фотонов одиночных нанокристаллов CsPbBr_3 . Кривые затухания люминесценции для выделенных уровней имеют биэкспоненциальную форму. Для анализа быстрой и задержанной компонент люминесценции был предложен новый метод оценки двумерных распределений вида время жизни – интенсивность для обоих компонент. Разработанные методы обработки экспериментальных данных выявили корреляцию между компонентами быстрой и задержанной люминесценции, ранее не наблюдавшуюся для подобных нанокристаллов.

Предложена модель мерцания люминесценции, основанная на коррелированных долговременных флуктуациях параметра электрон-фононного взаимодействия для процессов захвата носителя заряда в глубокую ловушку из возбужденного состояния одиночного НК и из мелкой ловушки. При этом между возбужденным состоянием и мелкой ловушкой возможен термический переборс вверх. В результате аппроксимации экспериментальных зависимостей кривых затухания люминесценции удастся получить оценку параметров кинетики рекомбинации носителей заряда, в том числе разницу энергии между возбужденным состоянием и состоянием мелкой ловушки. Дальнейшая аппроксимация, используя методы, разработанные в прошлой главе, позволила количественно описывать спектральную плотность мощности, распределение фотонов, двумерные распределения вида время жизни – интенсивность, а также интегральную по траектории кривую затухания люминесценции. Разработанная модель успешно справляется с предсказанием экспериментальных результатов, а также имеет общий механизм с моделями, предложенными ранее. Это создает предпосылки для создания в будущем объединенной модели мерцания люминесценции, задержанной люминесценции и спектральной диффузии в рамках единого механизма, основанного на медленных флуктуациях электрон-фононного взаимодействия.

ГЛАВА 6. МОДЕЛЬ ПОЛНОСТЬЮ ОПТИЧЕСКОГО ПЕРЕКЛЮЧЕНИЯ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ ОДИНОЧНЫХ НАНО- И МИКРОКРИСТАЛЛОВ ПЕРОВСКИТА С ИЗБЫТКОМ СВИНЦА

6.1. Введение и обзор экспериментальных результатов

Причины флуктуаций параметров фотофизического отклика перовскитных крупных нанокристаллов и микрокристаллов продолжают оставаться неизвестными. В настоящей главе анализируется недавно открытый эффект полностью оптического переключения люминесценции микрокристаллов перовскита с избытком свинца, а также предложена модель для данного явления. Группой из Нанкинского университета было обнаружено явление гашения люминесценции одиночных микрокристаллов MA/FA/CsPbBr₃ с избытком свинца при облучении их светом с энергией фотона ниже ширины запрещенной зоны [12]. Люминесценция при этом возбуждалась вторым источником света с энергией фотона выше ширины запрещенной зоны. В дальнейшем первый источник света будет обозначаться как контрольный, а второй как возбуждающий. Характерное переключение люминесценции происходило на масштабе времен порядка десятков миллисекунд и секунд. На рисунке 28 представлена характерная кривая полностью оптического переключения при различных интенсивностях контрольного света.

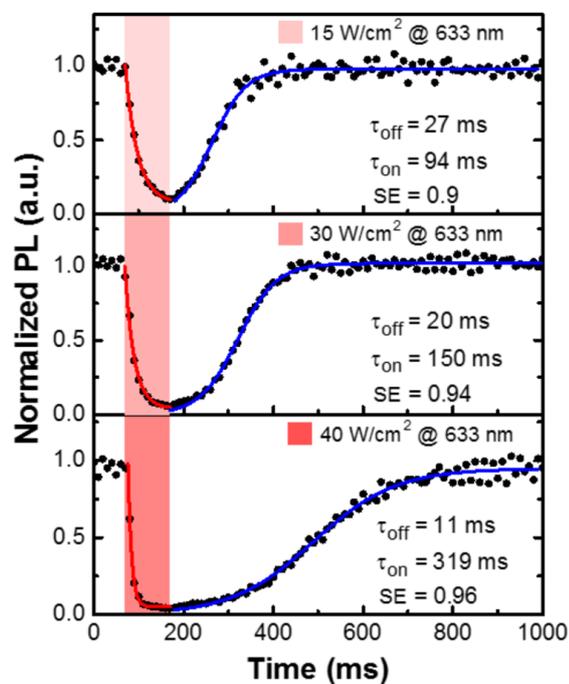


Рисунок 28. Характерная кривая полностью оптического переключения при различных интенсивностях контрольного света. На рисунке отмечены характерные времена переключения и глубина провала SE . Красная полоса обозначает воздействие на кристалл контрольным светом с отмеченной рядом интенсивностью и длиной волны. Красная и синяя линии обозначают аппроксимацию законом экспоненциального спада и законом логистического роста соответственно. Изображение из работы [12].

Экспериментально были установлены следующие свойства явления полностью оптического переключения люминесценции одиночных микрокристаллов перовскита с избытком свинца [12]:

1. Временная зависимость спада интенсивности люминесценции при облучении контрольным светом хорошо аппроксимируется экспоненциальным законом:

$$PL(t) = (PL_{ON} - PL_{OFF})\exp[-\Gamma_F(t - t_+)] + PL_{OFF}, \quad (129)$$

где t_+ – время включения контрольного света, Γ_F – скорость спада люминесценции, PL_{ON} и PL_{OFF} – интенсивности фотолюминесценции в ON и OFF состояниях соответственно. Состояние ON соответствует начальной интенсивности фотолюминесценции, вызванной возбуждающим светом. Состояние OFF соответствует стационарному значению интенсивности люминесценции, установившемуся после длительного воздействия контрольным светом.

2. Зависимость роста интенсивности люминесценции после выключения контрольного света хорошо аппроксимируется логистической кривой:

$$PL(t) = \frac{PL_{ON}PL_{OFF}\exp[\Gamma_R(t - t_-)]}{PL_{ON} + PL_{OFF}(\exp[\Gamma_R(t - t_-)] - 1)}, \quad (130)$$

где Γ_R – скорость нарастания интенсивности фотолюминесценции, t_- – время выключения контрольного света.

3. Скорость падения Γ_F и эффективность переключения

$$SE = \frac{PL_{ON} - PL_{OFF}}{PL_{ON}} \quad (131)$$

зависят от интенсивности возбуждающего и контрольного света. Эффективность переключения имеет S-образную кривую с насыщением. И SE , и скорость тушения люминесценции увеличиваются с увеличением интенсивности контрольного света и уменьшаются с увеличением интенсивности возбуждающего света. Контрольный свет также влияет на кристалл в отсутствие возбуждающего света.

4. Скорость восстановления люминесценции Γ_R линейно зависит от интенсивности возбуждающего света, но также зависит от интенсивности контрольного света, причем влияние проявляется уже после выключения контрольного света. Это свидетельствует о задержанном влиянии контрольного света на динамику микрокристалла.

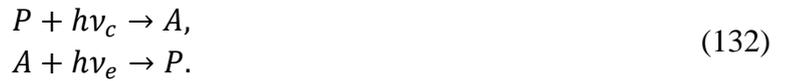
5. Среднее время жизни люминесценции уменьшается при включении контрольного света. В отсутствие контрольного света максимальное время жизни составляет величину порядка 100-

200 нс, в то время как при включении контрольного света, в зависимости от его интенсивности значения времени жизни падают до значений около 10-30 нс.

6. Скорость тушения люминесценции контрольным светом имеет термическую зависимость аррениусовской формы с высотой барьера порядка 70 мэВ.

7. Скорость восстановления люминесценции зависит от длины волны возбуждающего света и пропорциональна поглощению возбуждающего света.

В оригинальной статье авторы предложили собственную качественную модель этого явления объяснявшую большинство наблюдаемых свойств. Основная идея модели состояла в том, что контрольный свет активирует дефекты, уже имеющиеся в структуре перовскита, превращая соответствующие им энергетические уровни в глубокие ловушки. В то же время свет возбуждения способен переводить дефекты в изначальное, пассивное состояние, без наличия глубокой ловушки. Предлагаемая модель соответствует следующей кинетической схеме:



Здесь P обозначает концентрацию пассивных дефектов, не создающих глубокий ловушечный уровень, однако способных превратиться в активные дефекты A . Используя тот факт, что суммарная концентрация является константой $A(t) + P(t) = A_M$, модель можно описать следующим уравнением:

$$d_t A(t) = \sigma_c J_c [A_M - A(t)] - \sigma_E J_e A(t), \quad (133)$$

где σ_c – эффективное сечение поглощения процесса создания ловушки при освещении контрольным светом, а σ_E – эффективное сечение поглощения процесса уничтожения ловушки при освещении возбуждающим светом. J_c и J_e – потоки фотонов контрольного и возбуждающего света соответственно:

$$J_c \equiv \frac{I_c}{\hbar\omega_c}, \quad J_e \equiv \frac{I_e}{\hbar\omega_e}, \quad (134)$$

где I_c и I_e – интенсивности контрольного и возбуждающего света соответственно, а $\hbar\omega_c$ и $\hbar\omega_e$ – соответствующие энергии фотонов.

Стационарная концентрация активных дефектов в отсутствии облучения контрольным светом равна $A = 0$. После включения контрольного света решение уравнения (133) имеет вид:

$$A(t) = A_0 \{1 - \exp[-(\sigma_c J_c + \sigma_E J_e)(t - t_+)]\}, \quad (135)$$

где

$$A_0 = A_M \frac{\sigma_c J_c}{\sigma_c J_c + \sigma_E J_e} \quad (136)$$

– долговременная асимптотика концентрации активных дефектов. После выключения контрольного света плотность активных ловушек уменьшается:

$$A(t) = A_0 \exp[-\sigma_E J_e (t - t_-)]. \quad (137)$$

Для расчета мощности люминесценции авторы предложили использовать закон Штерна-Фольмера:

$$PL(t) = \frac{PL_{ON}}{1 + QA(t)}, \quad (138)$$

где Q — постоянная Штерна-Фольмера. Комбинируя уравнения (135-137) и закон Штерна-Фольмера (138), можно воспроизвести большинство наблюдаемых в эксперименте закономерностей. Тем не менее, предложенная авторами модель обладает рядом существенных недостатков:

1. Первый недостаток состоит в пренебрежении тем фактом, что возбуждающий свет не способен проходить сквозь кристалл. Для возбуждающей длины волны 400 нм коэффициент экстинкции k для кристаллов MAPbBr_3 известен [154] и составляет примерно 0,197. Можно оценить соответствующую длину экстинкции, составляющую примерно 200 нм, что значительно меньше характерной длины кристалла, равной 5-10 мкм. Таким образом, весь возбуждающий свет поглощается в приповерхностном слое кристалла и не способен напрямую влиять на генерацию и аннигиляцию дефектов в глубине кристалла.
2. При рассмотрении динамики носителей заряда крайне важно учитывать их диффузию. Коэффициент диффузии электронов и дырок для перовскитов примерно равен $1 \text{ см}^2/\text{с}$ [155; 156]. Зная коэффициент диффузии и среднее время жизни носителей, можно оценить среднюю диффузионную длину носителя заряда $\approx 1 \text{ мкм}$, что согласуется со значениями, известными из литературы. Значение диффузионной длины в отсутствие контрольного света меньше характерной длины микрокристалла 5–10 мкм. В случае дополнительного освещения контрольным светом диффузионная длина упадет в связи с увеличением скорости безызлучательной рекомбинации. Таким образом, диффузию необходимо явно учитывать при рассмотрении рекомбинации носителей заряда.
3. Последним недостатком является использование закона Штерна-Фольмера для описания мощности люминесценции. Закон Штерна-Фольмера может описывать тушение люминесценции молекул, но не способен описывать интенсивность люминесценции полупроводниковых кристаллов.

Таким образом, необходимо построить модель, которая была бы свободна от недостатков оригинальной модели авторов и могла бы воспроизводить описанные выше свойства переключения люминесценции под действием контрольного света. Эта модель должна состоять из двух частей: первая должна учитывать быструю кинетику рекомбинации носителей заряда (на временной шкале сотен наносекунд), а вторая должна описывать медленную динамику создания и уничтожения ловушек на временной шкале миллисекунд и секунд.

6.2. Кинетика рекомбинации носителей заряда

Люминесценция полупроводниковых кристаллов определяется кинетикой фотовозбужденных носителей заряда. В настоящем разделе рассматривается обобщенная модель Шокли-Рида-Холла [157], которая учитывает пространственное распределение и диффузию свободных носителей. Схематическое изображение общей кинетической модели показано на рисунке 29. Она соответствует следующей системе уравнений:

$$\begin{cases} \partial_t n = \nabla[D_n \nabla n + e \mu_n n \nabla \varphi] + G_e(\vec{r}, t) - k_t[N(\vec{r}) - n_t]n - k_r np - R_n \\ \partial_t n_t = k_t[N(\vec{r}) - n_t]n - k_n n_t p - R_t \\ \partial_t p = \nabla[D_p \nabla p - e \mu_p p \nabla \varphi] + G_e(\vec{r}, t) - k_n n_t p - k_r np - R_p. \end{cases} \quad (139)$$

Здесь $G_e(\vec{r}, t)$ — скорость генерации носителей заряда, которая является функцией времени и пространства и зависит от временного профиля накачки и поглощающих свойств среды; $n(\vec{r}, t)$, $p(\vec{r}, t)$, $n_t(\vec{r}, t)$ — концентрации электронов, дырок и захваченных электронов соответственно, $\varphi(\vec{r}, t)$ — потенциал электрического поля, индуцированного носителями заряда, $N(\vec{r})$ — концентрация ловушек, k_t — константа скорости захвата электронов на глубокую ловушку, k_n — константа скорости безызлучательной рекомбинации дырки с захваченным электроном, а k_r — константа скорости излучательной рекомбинации, e — элементарный заряд. μ_n и μ_p — подвижность, $D_n = \mu_n k_B T$ и $D_p = \mu_p k_B T$ — коэффициенты диффузии электронов и дырок соответственно. Функции R_n , R_t , R_p — это полиномы третьего порядка по концентрациям носителей, соответствующие различным Оже-процессам, происходящим в кристалле. На рисунке 29 представлены только два из шести возможных Оже-процессов. Предполагается, что диффузия изотропна. Систему (139) следует дополнить уравнением Пуассона для электрического потенциала:

$$\varepsilon \varepsilon_0 \Delta \varphi = -e[p(\vec{r}, t) - n(\vec{r}, t) - n_t(\vec{r}, t)], \quad (140)$$

где ε — статическая диэлектрическая проницаемость кристалла, а ε_0 — диэлектрическая проницаемость вакуума.

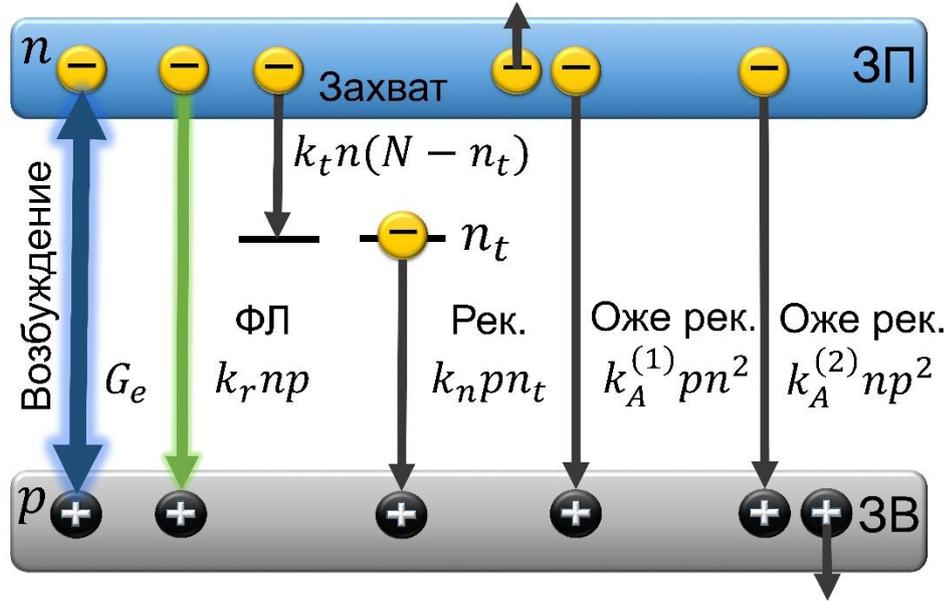


Рисунок 29. Кинетическая схема рекомбинации зарядов для предложенной модели.

Система уравнений должна быть дополнена начальными и граничными условиями. Начальные условия соответствуют отсутствию зарядов до облучения кристалла возбуждающим светом:

$$n(\vec{r}, 0) = n_t(\vec{r}, 0) = p(\vec{r}, 0) = 0. \quad (141)$$

Граничные условия соответствуют отсутствию потока дырок и электронов через поверхность кристалла:

$$-D_n \nabla_e n(\vec{r}, t)|_{\text{surf}} = -D_p \nabla_e p(\vec{r}, t)|_{\text{surf}} = 0, \quad (142)$$

где ∇_e обозначает нормальную компоненту вектора градиента.

На электрический потенциал накладываются следующие граничные условия:

$$\nabla_e \varphi(\vec{r}, t)|_{\text{surf}} = \nabla_\tau \varphi(\vec{r}, t)|_{\text{surf}} = 0, \quad (143)$$

где ∇_τ обозначает тангенциальную компоненту вектора градиента.

Уравнения системы (139) не являются независимыми в силу дифференциального закона сохранения заряда. Для замыкания системы необходимо также добавить интегральный закон сохранения заряда в следующем виде:

$$\int n(\vec{r}, t) d^3r + \int n_t(\vec{r}, t) d^3r = \int p(\vec{r}, t) d^3r \quad (144)$$

Детектируемая мощность фотолюминесценции, может быть представлена как:

$$PL(t) = \hbar \omega k_r \int n(\vec{r}, t) p(\vec{r}, t) F(\vec{r}) d^3r, \quad (145)$$

где $\hbar\bar{\omega}$ — средняя энергия фотона люминесценции, а $F(\vec{r})$ — функция, учитывающая перепоглощение фотона люминесценции кристаллом, а также эффективность детектирующей системы.

Получившуюся систему уравнений достаточно сложно решать в полном виде, поскольку она является комбинацией нелинейных уравнений в частных производных и интегрального уравнения закона сохранения заряда. В силу специфики экспериментальных условий, используемых в оригинальной работе [12] можно ввести несколько упрощающих условий:

- В дальнейшем будет считаться, что оба источника света являются непрерывными во времени. В связи с этим не получится воспроизвести временные зависимости кинетики рекомбинации зарядов и затухания фотолюминесценции. Тем не менее, это позволяет исключить производную по времени во всех уравнениях системы уравнений (139).
- Многие эксперименты, проведенные в оригинальной работе, были выполнены при интенсивности возбуждающего света, равной 1 Вт/см^2 . Для подобной величины интенсивности накачки можно оценить по порядку величины максимальную среднюю возбуждаемую концентрацию электронов как $n_{max} = G_e\tau_L \approx J_e\tau_L/L_{cr} = 10^{15} \text{ см}^{-3}$. Как было показано в экспериментальных работах [157, 158] при столь низких средних концентрациях возбужденных носителей Оже-процессы не играют существенной роли в кинетике рекомбинации. Следуя этому, можно пренебречь, членами системы уравнений, связанными с Оже-процессами.

Исходя из наложенных ограничений, систему уравнений, описывающих кинетику рекомбинации носителей, генерируемых возбужденным светом, можно существенно упростить:

$$\begin{cases} \nabla[D_n\nabla n(\vec{r}) + e\mu_n n(\vec{r})\nabla\varphi(\vec{r})] = k_t[N(\vec{r}) - n_t]n + k_rnp - G_e(\vec{r}) \\ k_n n_t(\vec{r})p(\vec{r}) = k_t[N(\vec{r}) - n_t]n \\ \nabla[D_p\nabla p(\vec{r}) - e\mu_p p(\vec{r})\nabla\varphi(\vec{r})] = k_n n_t p + k_rnp - G_e(\vec{r}) \\ \varepsilon\varepsilon_0\Delta\varphi(\vec{r}) = -e[p(\vec{r}) - n(\vec{r}) - n_t(\vec{r})], \end{cases} \quad (146)$$

с соответствующими граничными условиями вида (141-143). Получившаяся система уравнений описывает стационарное распределение зарядов и может быть упрощена, если рассмотреть приближения, описанные в дальнейшем.

6.3. Приближение быстрой диффузии

Для достаточно небольших кристаллов, таких, что их средний продольный размер сравним или значительно меньше, чем диффузионная длина носителей заряда, можно считать, что носители и глубокие ловушки распределены в кристалле равномерно. Математически это означает, что все концентрации не зависят от пространственных координат, а соответствующие про-

изводные обнуляются. Также это приводит к тому, что носители заряда не индуцируют статическое электрическое поле внутри кристалла. В таком приближении система уравнений для рекомбинации носителей заряда сильно упрощается и сводится к системе алгебраических уравнений следующего вида:

$$\begin{cases} G_e = k_t[N - n_t]n + k_rnp \\ k_t[N - n_t]n = k_n n_t p \\ n + n_t = p, \end{cases} \quad (147)$$

где $G_e = J_e/L_{cr}$. Получившаяся система уравнений была детально изучена в работе [157]. В ней было продемонстрировано, что при малых интенсивностях возбуждающего света выполняются следующие условия: $k_rnp \ll k_tNn$ и $n_t \ll N$. Физически это означает, что характерный квантовый выход фотолюминесценции много меньше единицы и доминирует безызлучательная рекомбинация носителей заряда, а также то, что средняя вероятность заполнения глубоких ловушек также много меньше единицы. В таком случае систему уравнений (147) можно записать в упрощенном виде:

$$\begin{cases} G_e = k_tNn \\ k_tNn = k_n n_t p \\ n_t = p - n. \end{cases} \quad (148)$$

Решение этой системы алгебраических уравнений можно записать как:

$$\begin{cases} n = G_e/k_tN \\ p = [n + \sqrt{n^2 + 4G_e/k_n}] / 2 \\ n_t = p - n. \end{cases} \quad (149)$$

Детектируемая мощность фотолюминесценции следуя уравнению (145) для приближения быстрой диффузии описывается следующим выражением:

$$PL = \xi \hbar \bar{\omega} \frac{k_r G_e^2}{2k_t^2 N^2} \left[1 + \sqrt{1 + \frac{4(k_t N)^2}{k_n G_e}} \right] L_{cr} S_{cr}, \quad (150)$$

где $\xi = \int F(\vec{r}) d^3r$ – средняя вероятность детектирования фотона, испущенного в процессе фотолюминесценции. Получившееся решение системы уравнений имеет два характерных предельных режима, которые определяются соотношениями скорости захвата электрона на глубокую ловушку и скорости безызлучательной рекомбинации захваченного электрона с дыркой. Согласно классификации, предложенной в работе [157], первый рассматриваемый предел, при котором $\sqrt{k_n G_e} \gg k_t$, называется пределом АВС. В этом пределе захваченные в глубокую ловушку электроны рекомбинируют с дыркой намного быстрее, чем скорость самого захвата. Это приводит к тому, что концентрация захваченных электронов значительно меньше концентрации свободных

носителей, т.е. $n_t \ll n = p = G_e/k_t N$. В таком случае выражение для интенсивности фотолюминесценции принимает следующий вид:

$$PL = \xi \hbar \bar{\omega} \frac{k_r G_e^2}{k_t^2 N^2} L_{cr} S_{cr}. \quad (151)$$

Второй предельный случай, при котором $\sqrt{k_n G_e} \ll k_t$, называется пределом Шокли-Рида-Холла. Физически этот предел противоположен рассмотренному выше, а именно, скорость захвата электронов на глубокую ловушку значительно превосходит скорость её освобождения путем рекомбинации захваченного электронов с дыркой. В таком случае концентрации носителей можно записать в следующем виде:

$$\begin{cases} n = G_e/k_t N \\ p = n_t = \sqrt{G_e/k_n}. \end{cases} \quad (152)$$

что приводит к следующему выражению для регистрируемой мощности фотолюминесценции:

$$PL = \xi \hbar \bar{\omega} \frac{k_r G_e^{3/2}}{k_t N \sqrt{k_n}} L_{cr} S_{cr}. \quad (153)$$

Стоит отметить, что выражение для мощности фотолюминесценции в этом пределе можно приближенно считать аналогом закона Штерна-Фольмера. Однако, в общем случае для описания детектируемой мощности люминесценции в дальнейшем будет использоваться именно уравнение в виде (150), которое является более сложным.

6.4. Одномерная кинетика рекомбинации носителей заряда

Предполагается, что микрокристалл представляет собой куб со сторонами, равными L_{cr} . Считается, что площадь фокального пятна возбуждающего лазера намного превосходит площадь поперечного сечения кристалла $S_{cr} = L_{cr}^2$, а свет падает перпендикулярно одной из граней и распространяется вдоль оси z , перпендикулярной этой грани. В таком случае можно считать, что концентрации носителей и глубоких ловушек являются только функциями переменной z . Кинетическая схема рекомбинации зарядов и направление оси распространения изображены на рисунке 30. В этом приближении система уравнений, описывающая концентрации носителей может быть записана в следующей форме:

$$\begin{cases} D_n n''(z) + e\mu_n [n\varphi']' = k_t [N(z) - n_t(z)]n(z) + k_r n(z)p(z) - G_e(z) \\ D_p p''(z) - e\mu_p [p\varphi']' = k_n n_t(z)p(z) + k_r n(z)p(z) - G_e(z) \\ k_n n_t(z)p(z) = k_t [N(z) - n_t(z)]n(z) \\ \varepsilon \varepsilon_0 \varphi''(z) = -e[p(z) - n(z) - n_t(z)]. \end{cases} \quad (154)$$

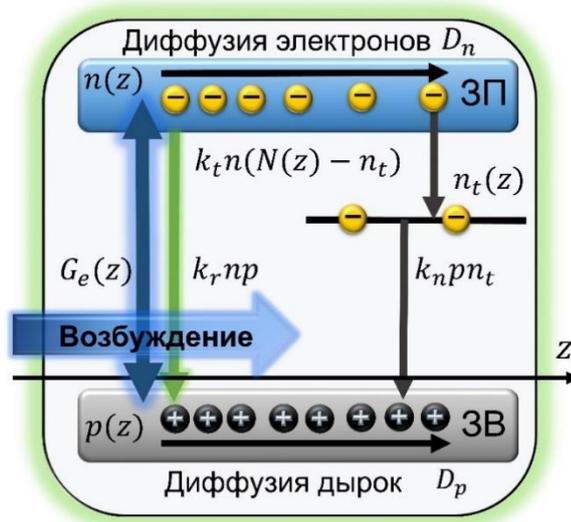


Рисунок 30. Кинетическая схема рекомбинации носителей заряда в одномерном приближении. Зависимость от координат указана для каждой величины один раз.

В этом выражении предполагается, что интенсивность возбуждающего света затухает в кристалле по закону Бугера-Ламберта-Бера. Таким образом, скорость генерации носителей можно описать, используя следующее выражение:

$$G_e(z) = \frac{I_e}{\hbar\omega_e l_e} \exp(-z/l_e) \equiv J_e/l_e \exp(-z/l_e), \quad (155)$$

где l_e – это длина экстинкции возбуждающего света. К системе добавляются граничные условия в следующем виде:

$$\begin{aligned} n'(0) &= p'(0) = 0, \\ n'(L_{cr}) &= p'(L_{cr}) = 0, \\ \varphi'(0) &= \varphi'(L_{cr}) = 0. \end{aligned} \quad (156)$$

Интегральный закон сохранения заряда также можно переписать в терминах одномерной концентрации носителей заряда:

$$\int_0^{L_{cr}} [n(z) + n_t(z)] dz = \int_0^{L_{cr}} p(z) dz. \quad (157)$$

Детектируемая мощность фотолюминесценции в таком приближении рассчитывается следующим образом:

$$PL = \hbar\omega k_r S_{cr} \int_0^{L_{cr}} n(z)p(z)F(z) dz. \quad (158)$$

В оригинальной экспериментальной работе измерялась мощность люминесценции, детектируемой в обратном направлении относительно направления распространения возбуждающего света. В таком случае, для учета явления перепоглощения фотонов фотолюминесценции можно использовать следующее приближение для функции детектирования:

$$F(z) = e^{-\delta z}, \quad (159)$$

где δ – коэффициент экстинкции для фотонов, испущенных в процессе фотолюминесценции. Для упрощения дальнейшего анализа коэффициенты диффузии электронов и дырок будут считаться близкими по величине друг к другу. Кроме того, считается, что кинетика рекомбинации описывается пределом ABC, т.е. $k_n \gg k_t$. При данных приближениях концентрации дырок и электронов близки друг к другу в каждой точке кристалла, поскольку концентрация захваченных электронов значительно ниже, а коэффициенты диффузии очень близки. В таком случае, индуцированное носителями заряда статическое электрическое поле является пренебрежимо малым, и можно исключить его из уравнений для кинетики носителей заряда. Итоговая система уравнений принимает следующий вид:

$$\begin{cases} D_n n''(z) = k_t [N(z) - n_t(z)] n(z) + k_r n(z) p(z) - G_e(z) \\ D_p p''(z) = k_n n_t(z) p(z) + k_r n(z) p(z) - G_e(z) \\ k_n n_t(z) p(z) = k_t [N(z) - n_t(z)] n(z). \end{cases} \quad (160)$$

Из этой системы следует связь между вторыми производными концентраций электронов и дырок, что можно проверить непосредственной подстановкой:

$$D_n n''(z) = D_p p''(z). \quad (161)$$

Проинтегрировав это уравнение дважды от 0 до z с учетом граничных условий, можно получить следующее соотношение между концентрациями электронов и дырок:

$$D_n [n(z) - n(0)] = D_p [p(z) - p(0)]. \quad (162)$$

Собрав все члены этого уравнения, не зависящие от концентрации в одной части уравнения и обозначив постоянную \tilde{p} , можно переписать соотношение (162) в следующем виде:

$$p(z) = \frac{D_n}{D_p} n(z) + \tilde{p}. \quad (163)$$

Кроме того, система уравнений (160) предполагает решение для концентрации захваченных электронов в следующем виде:

$$n_t(z) = \frac{k_t N(z) n(z)}{k_n p(z) + k_t n(z)}. \quad (164)$$

Используя последние два соотношения, а также интегральный закон сохранения заряда можно получить уравнение для постоянной \tilde{p} :

$$\int_0^{L_{cr}} n(z) \left[1 + \frac{k_t N(z)}{k_n (D_n/D_p n(z) + \tilde{p}) + k_t n(z)} \right] dz = \int_0^{L_{cr}} \left[\frac{D_n}{D_p} n(z) + \tilde{p} \right] dz. \quad (165)$$

Из последних четырех соотношений следует, что для нахождения полного решения системы уравнений (160) достаточно найти решение для концентрации электронов. Далее, используя уравнение (165), можно найти постоянную \tilde{p} . Затем, используя полученное значение, можно рассчитать концентрации дырок и захваченных электронов, используя выражения (163) и (164). Как и в пределе быстрой диффузии, при низких интенсивностях возбуждающего света, можно пренебречь вкладом излучательной рекомбинации и эффектом насыщения ловушек. Это позволяет упростить систему уравнений (160) еще сильнее, что в итоге приводит к системе:

$$\begin{cases} D_n n''(z) = k_t N(z)n(z) - G_e(z) \\ D_p p''(z) = k_n n_t(z)p(z) - G_e(z) \\ k_n n_t(z)p(z) = k_t N(z)n(z). \end{cases} \quad (166)$$

Характерная ширина распределения концентрации электронов в этой модели описывается диффузионной длиной

$$L_d = \sqrt{\frac{D_n}{k_t N}}, \quad (167)$$

где N – это характерная концентрация глубоких ловушек. Ранее были приведены оценки диффузионной длины и длины экстинкции возбуждающего света. Из полученных оценок следует, что $l_e \ll L_d$. В таком случае систему (166) можно записать в следующем виде:

$$\begin{cases} D_n n''(z) = k_t N(z)n(z) \\ D_p p''(z) = k_n n_t(z)p(z) \\ k_n n_t(z)p(z) = k_t N(z)n(z). \end{cases} \quad (168)$$

с видоизмененными граничными условиями:

$$-D_n n'(0) = -D_p p'(0) = J_e, \quad n'(L_{cr}) = p'(L_{cr}) = 0. \quad (169)$$

6.5. Динамика образования и разрушения глубоких ловушек

В оригинальной статье [12] по экспериментальному наблюдению полностью оптического переключения люминесценции одиночных микрокристаллов перовскитов с избытком свинца ав-

торы предложили механизм подавления люминесценции, связанный с образованием и разрушением глубоких ловушек при прямом воздействии контрольного и возбуждающего света соответственно. В настоящей модели также предполагается, что подавление люминесценции связано с образованием дополнительных глубоких ловушек. Для того чтобы избежать сингулярности в выражениях для фотолюминесценции, а также для учета низкого квантового выхода люминесценции даже в случае отсутствия облучения кристалла контрольным светом, следует разделить концентрацию глубоких ловушек на две части:

$$N(z, t) = N_{st} + N_A(z, t), \quad (170)$$

где N_{st} – концентрация «стационарных» глубоких ловушек, не участвующих в процессе оптического переключения, а $N_A(z, t)$ – концентрация «активных» ловушек, которая может изменяться при воздействии света на кристалл. Распределение стационарных ловушек считается однородным по всему объему кристалла.

Микроскопический механизм образования глубоких ловушек внутри кристаллов со структурой перовскита является основным предметом обсуждения во множестве экспериментальных и теоретических работ, исследующих эффекты нестабильности фотофизических свойств перовскитов. Тем не менее, он остается неизвестным. В случае явления полностью оптического переключения эксперименты показывают, что контрольный свет влияет на кристалл и в отсутствие возбуждающего света. Для описания процесса образования ловушек под воздействием контрольного света предлагается использовать феноменологический механизм, при котором фотоиндуцированный процесс образования можно приближенно считать некоторым эффективным процессом поглощения неизвестного дефекта, который может при активации создавать глубокий ловушечный уровень. Кроме того, в динамику ловушек также необходимо включить процессы их самопроизвольного образования и распада. В таком случае динамика ловушек при облучении кристалла контрольным светом может быть описана следующим уравнением:

$$\partial_t N_A(z, t) = \sigma_c(\omega_c, T) J_c e^{-z/l_c} [N_M - N_A] - \gamma_A N_A + \gamma_{cr} [N_M - N_A], \quad (171)$$

где

$$\sigma_c(\omega_c, T) \equiv \sigma_0(\omega_c) \exp\left(-\frac{\Delta E}{k_B T}\right) \quad (172)$$

– это эффективное сечение поглощения неизвестного дефекта, связанного с образованием глубокой ловушки в процессе поглощения контрольного света. Также в уравнении (171) N_M обозначает максимальную концентрацию глубоких ловушек, которую можно создать при помощи контрольного света, l_c – это длина экстинкции контрольного света, а γ_{cr} и γ_A – соответствующие скорости

самопроизвольного образования и распада глубокой ловушки. Предполагается, что сечение зависит от частоты контрольного света, а также температуры в виде аррениусовской зависимости (172), что соответствует экспериментально наблюдаемым данным. Также предполагается, что контрольный свет попадает на кристалл через ту же грань, что и возбуждающий свет, и в дальнейшем распространяется вдоль оси z . Экспериментально измеренное в оригинальной статье [12] характерное время восстановления люминесценции в отсутствие возбуждающего света равнялось нескольким часам. Это позволяет сделать вывод о том, что спонтанные процессы образования и распада глубоких ловушек являются крайне медленными по сравнению с характерными временами оптического переключения, поэтому в дальнейшем спонтанные процессы не будут учитываться в динамике ловушек.

Для описания взаимодействия возбуждающего света с дефектами, связанными с глубокими ловушками, необходимо учесть несколько важных деталей. Во-первых, нет физических причин, которые бы ограничивали генерацию глубоких ловушек при облучении кристалла возбуждающим светом. Если учитывать ненулевую глубину проникновения возбуждающего света, хотя она все еще мала по сравнению с размерами кристалла, то необходимо также учесть генерацию ловушек, связанную с возбуждающим источником. Во-вторых, процесс фотоиндуцированного разрушения ловушек нельзя описывать таким же образом, как и их генерацию, используя механизм эффективного поглощения, поскольку возбуждающий свет, приводящий к разрушению ловушек, практически не проникает в кристалл. Таким образом, в общем виде, скорость генерации и распада глубоких ловушек можно записать в следующем виде:

$$\partial_t N_A(z, t) = K_{cr}(z)[N_M - N_A(z, t)] - R_A. \quad (173)$$

где R_A – скорость разрушения глубоких ловушек под воздействием возбуждающего света, а $K_{cr}(z)$ – это эффективная константа скорости генерации глубоких ловушек, которую можно записать в следующем виде:

$$K_{cr}(z) \equiv \sigma_c(\omega_c) J_c e^{-\frac{z}{l_c}} + \sigma_e(\omega_e) J_e e^{-\frac{z}{l_e}}, \quad (174)$$

где

$$\sigma_e(\omega_e, T) \equiv \sigma_0(\omega_e) \exp\left(-\frac{\Delta E}{k_B T}\right) \quad (175)$$

– это эффективное сечение поглощения дефекта, связанного с образованием глубоких ловушек под действием возбуждающего света. В случае, когда длина экстинкции возбуждающего света намного меньше диффузионной длины носителей заряда, константа скорости образования ловушек сводится к:

$$K_{cr}(z) = \sigma_c(\omega_c) J_c e^{-z/l_c}. \quad (176)$$

Поскольку практически вся энергия возбуждающего света тратится на генерацию носителей заряда в приповерхностном слое микрокристалла, то наиболее вероятным процессом, ответственным за разрушение глубоких ловушек и деактивацию дефектов является взаимодействие носителей заряда с глубокими ловушками. В данной модели предполагается, что к разрушению ловушечного уровня приводит акт безызлучательной рекомбинации захваченного электрона с дыркой. Энергии, высвобождаемой в этом процессе, должно быть достаточно, чтобы ловушка могла деактивироваться. Пусть каждый акт безызлучательной рекомбинации может разрушить ловушечный уровень с некоторой вероятностью α . В таком случае скорость распада ловушек можно записать в виде:

$$R_A = \alpha k_t n(z, t) N_A(z, t). \quad (177)$$

Комбинируя последнее выражение с уравнением (173), можно записать уравнение, описывающее процессы образования и распада ловушечных состояний, используемое далее во всей главе:

$$\partial_t N_A(z, t) = K_{cr}(z) [N_M - N_A(z, t)] - \alpha k_t n(z, t) N_A(z, t). \quad (178)$$

Схематическое изображение модели динамики ловушек представлено на рисунке 31. Отдельно стоит указать на то, что динамика ловушек происходит на временах намного более длинных, чем характерные времена релаксации носителей заряда. Таким образом, для каждого момента времени t , можно считать, что распределение носителей описывается их квазистационарным распределением, и изменение концентрации ловушек лишь видоизменяет само распределение. Это обозначает, что для решения системы уравнений для рекомбинации носителей заряда можно считать N только функцией от z .

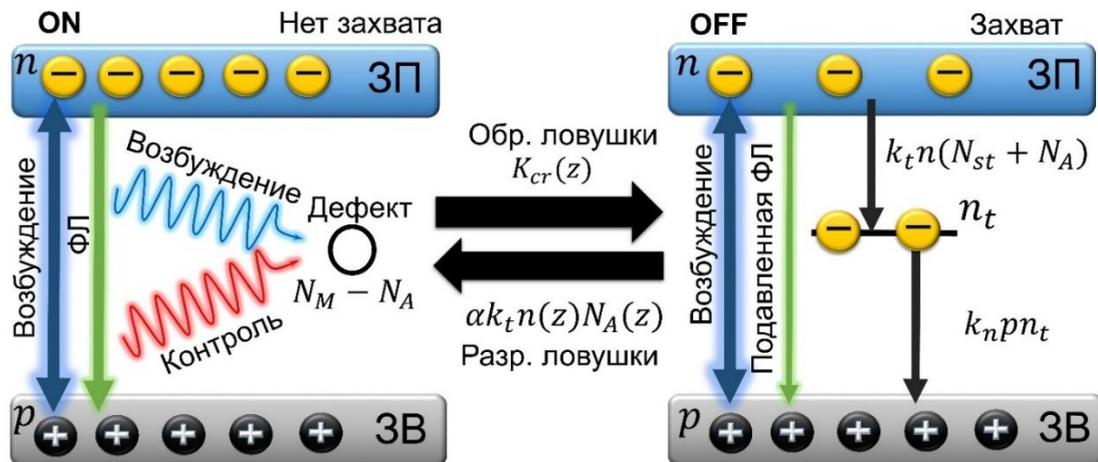


Рисунок 31. Схема динамики образования и разрушения глубоких ловушек, предложенная в настоящей модели.

6.6. Результаты моделирования

В начале будет рассмотрено общее решение для временной зависимости кривой переключения в пределе быстрой диффузии носителей. Динамика ловушек согласно (178) описывается следующим уравнением:

$$d_t N_A = \sigma_c J_c [N_M - N_A(t)] - \alpha k_t n(t) N_A(t). \quad (179)$$

Для замыкания системы уравнений необходимо найти квазистационарное решение для концентрации электронов. Используя систему (148), можно найти квазистационарную концентрацию электронов в каждый момент времени:

$$n = G_e / k_t (N_{st} + N_A(t)). \quad (180)$$

Используя последнее выражение, уравнение (179) можно переписать в следующем виде:

$$d_t N_A = \sigma_c J_c [N_M - N_A(t)] - \frac{\alpha G_e}{k_t [N_{st} + N_A(t)]} N_A(t). \quad (181)$$

Это уравнение имеет аналитическое решение как в случае действующего контрольного света, так и при его отсутствии. До включения контрольного света стационарное решение для концентрации активных ловушек $N_A(z) = 0$. Пусть контрольный свет включается в момент времени t_+ . В таком случае концентрацию ловушек можно найти с помощью следующего неявного уравнения:

$$\Phi(N_A(t)) - \Phi(0) = t - t_+, \quad (182)$$

где функция $\Phi(x)$ описывает следующий интеграл:

$$\begin{aligned} \Phi(x) &\equiv \int \frac{N_{st} + x}{a + bx + cx^2} dx + const \\ \Phi(x) &= \frac{1}{2c} \ln|a + bx + cx^2| - \frac{2cN_{st} - b}{c\sqrt{D}} \tanh^{-1} \frac{2cx + b}{\sqrt{D}} + const, \end{aligned} \quad (183)$$

где $a = \sigma_c J_c N_M N_{st}$, $b = \sigma_c J_c [N_M - N_{st}] - \alpha G_e$, $c = -\sigma_c J_c$. Решение неявного уравнения (183) в этом случае находится численно, поиском корня соответствующего алгебраического уравнения, используя функцию MATLAB `fzero`. После выключения контрольного света в момент времени t_- , уравнение, описывающее динамику ловушек, изменяется:

$$\frac{dN_A}{dt} = -\alpha G_e \frac{N_A}{N_{st} + N_A}. \quad (184)$$

В качестве начальной концентрации задается концентрация глубоких ловушек, полученная для последнего момента времени для решения с включенным контрольным светом $N_A(t_-)$. Аналитическое решение уравнения (184), можно получить в следующем виде:

$$N_A(t) = N_{st} W \left[\frac{N(t_-) \exp(\{N(t_-) + \alpha G_e(t - t_-)\}/N_{st})}{N_{st}} \right]. \quad (185)$$

где $W(x)$ – это W-функция Ламберта. Детектируемую мощность люминесценции можно рассчитать, используя формулу (150):

$$PL(t) = \frac{\xi \hbar \bar{\omega} L_{cr} S_{cr} k_r G_e^2}{2k_t^2 (N_A(t) + N_{st})^2} \left[1 + \sqrt{1 + \frac{4k_t^2 (N_A(t) + N_{st})^2}{k_n G_e}} \right]. \quad (186)$$

На рисунке 32 представлен вид кривой переключения, полученный в приближении быстрой диффузии для двух различных интенсивностей контрольного света. Часть кривой, описывающая восстановление люминесценции, была аппроксимирована логистическим законом роста. Параметры, выбранные для этого расчета: $N_{st} = 5 \times 10^{15} \text{ см}^{-3}$, $\lambda_e = 450 \text{ нм}$, $\lambda_c = 600 \text{ нм}$, $N_M = 2,5 \times 10^{17} \text{ см}^{-3}$, $\alpha = 3 \times 10^{-4}$, $\sigma_c = 2 \times 10^{-19} \text{ см}^2$, $k_t = 2 \times 10^{-9} \text{ см}^3 \text{ с}^{-1}$, $k_n = 2 \times 10^{-5} \text{ см}^3 \text{ с}^{-1}$. Величины α и σ_c выбирались так, чтобы временной масштаб соответствовал по порядку экспериментально наблюдаемому.

Из рисунка 32 можно отчетливо видеть, что кривая восстановления люминесценции значительно отличается от логистической кривой, наблюдаемой в эксперименте. Также видно, что скорость восстановления фотолюминесценции не зависит от интенсивности контрольного света (производная кривой переключения совпадает для большинства моментов времени для обоих значений интенсивности контрольного света), что противоречит экспериментально наблюдаемому поведению. Таким образом, можно сделать вывод о том, что приближение быстрой диффузии не способно описать весь набор экспериментальных данных для микрокристаллов. Это приближение вполне может работать для субмикронных нанокристаллов, однако в оригинальной экспериментальной работе опыты для кристаллов размерами меньше 1 мкм поставлены не были.

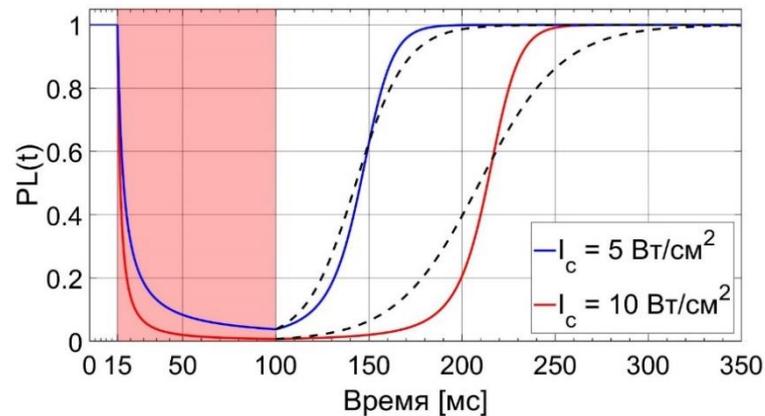


Рисунок 32. Кривые полностью оптического переключения, полученные в приближении быстрой диффузии (красная и синяя линии) для различных интенсивностей контрольного света. Черная пунктирная линия обозначает аппроксимацию логистической кривой.

Далее будет рассмотрен общий случай модели для концентрации носителей и ловушек, зависящих от пространственной координаты в одномерном приближении. Большинство экспериментальных данных в оригинальной статье были получены для кристаллов с продольными размерами от 5 до 10 мкм. Эти значения значительно превышают как длину экстинкции возбуждающего света, так и диффузионную длину носителей заряда. Сначала будет рассмотрен случай, когда кинетика рекомбинации носителей заряда описывается системой уравнений (166), а динамика глубоких ловушек уравнениями (174) и (178). Уравнение для плотности электронов не имеет общего аналитического решения для произвольной концентрации ловушек, таким образом, эти уравнения необходимо решать численно. Для этого был применен следующий численный метод. Была задана однородная пространственная сетка с шагом, равным $L_{cr}/200$. В узлах сетки ищались значения для концентрации электронов, дырок и захваченных электронов. Также была задана временная сетка с шагом 1 мс. В начальный момент времени концентрация активных ловушек равнялась 0. Квазистационарное решение для концентрации электронов искалось как решение неявной разностной схемы первого порядка методом прогонки. Затем, используя интегральный закон сохранения заряда (165), где интеграл аппроксимировался методом левых прямоугольников, искалось значение постоянной \tilde{r} как решение соответствующего алгебраического уравнения. Далее находились квазистационарные концентрации дырок и захваченных электронов. После этого найденная концентрация электронов подставлялась в уравнение для концентрации ловушек в каждом узле пространственной решетки. Для расчета концентрации ловушек в следующий момент времени происходил шаг во временной решетке, используя метод Эйлера с коррекцией. Затем процесс повторялся, таким образом, на каждом шаге временной решетки пересчитывались концентрации носителей заряда, а затем, используя полученный результат, происходил дальнейший шаг по временной решетке. Результаты численного решения уравнений представлены на рисунке 33.

На рисунке 33 (а) показана кривая полностью оптического переключения используя метод расчета, описанный выше, для различных интенсивностей контрольного света. В дополнение, на рисунке 33 (б-в) изображены рассчитанные концентрации электронов и глубоких ловушек в разные моменты времени. Отчетливо можно наблюдать, что время восстановления люминесценции в данной модели зависит от интенсивности контрольного света даже после его выключения. Для расчетов использовались следующие параметры модели: $N_{st} = 5 \times 10^{15} \text{ см}^{-3}$, $\lambda_e = 450 \text{ нм}$, $\lambda_c = 600 \text{ нм}$, $N_M = 2,5 \times 10^{17} \text{ см}^{-3}$, $\alpha = 1,1 \times 10^{-4}$, $\sigma_c = 2 \times 10^{-19} \text{ см}^2$, $k_t = 2 \times 10^{-9} \text{ см}^3 \text{ с}^{-1}$, $k_n = 2 \times 10^{-5} \text{ см}^3 \text{ с}^{-1}$, $L_{cr} = 10 \text{ мкм}$, $l_c = 2 \text{ мкм}$, $D_n = 1 \text{ см}^2 \text{ с}^{-1}$, $D_p = 1 \text{ см}^2 \text{ с}^{-1}$. Коэффициент экстинкции для фотонов люминесценции δ во всех последующих расчётах будет считаться равным 10^4 см^{-1} исходя из результатов работы [156].

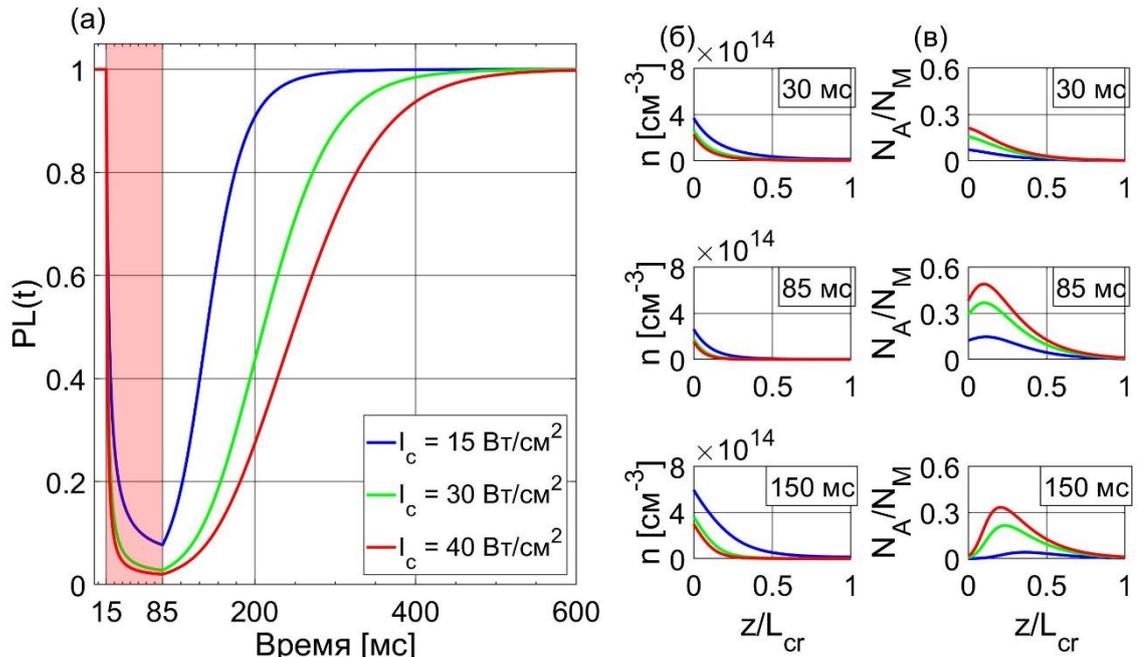


Рисунок 33. (а) Кривые полностью оптического переключения, полученные из модели в приближении одномерной кинетики рекомбинации для различных интенсивностей контрольного света. (б) и (в) – концентрации электронов и ловушек в различные моменты времени.

Для изначальной оценки индуцированного носителями заряда электрического поля был выбран момент времени, соответствующий 85 мс при интенсивности 15 Вт/см², который изображен на рисунке 33. Такие значения времени и интенсивности были выбраны, поскольку эта интенсивность является наиболее часто используемой для расчетов в данной работе, а в момент времени 85 мс разность в концентрациях электронов и дырок является максимальной. Электрический потенциал был рассчитан, используя численное интегрирование методом левых прямоугольников для теоремы Гаусса, которую можно записать в виде:

$$\varphi(z) = -\frac{e}{\varepsilon\varepsilon_0} \int_0^z d\zeta \int_0^\zeta [p(\zeta') - n(\zeta') - n_t(\zeta')] d\zeta'. \quad (187)$$

Для расчета электростатического потенциала необходимо также использовать значение статической диэлектрической проницаемости ε перовскитного кристалла. Для этого предлагается использовать диэлектрическую проницаемость кристаллов MAPbBr₃. К сожалению, существующие в литературе данные достаточно сильно разнятся, и известные значения находятся в диапазоне от 20 до 100 [159-161]. Для дальнейших расчетов было выбрано значение 40. Результаты расчета электрического потенциала изображены на рисунке 34. Как можно видеть, максимальная разность потенциалов примерно равна 17 мВ. Для сравнения были проведены такие же расчеты для моментов времени 30 и 150 мс. Результирующая максимальная разность потенциалов в этих случаях равнялась 6 и 1,5 мВ соответственно. Также были проведены расчеты для этих же моментов времени для других интенсивностей контрольного света. Результаты имеют тот же

порядок. Максимальное значение разности потенциалов было найдено при интенсивности контрольного света 60 Вт/см^2 и составляло 47 мВ. Характерные энергии дрейфа носителей заряда, соответственно, равны десяткам мэВ, что сравнимо с энергией диффузионного движения при комнатной температуре. В таких условиях влияние электрического поля на концентрацию носителей пренебрежимо мало, что подтверждает применимость используемых в данной главе приближений и правильность выбора необходимых для этого параметров.

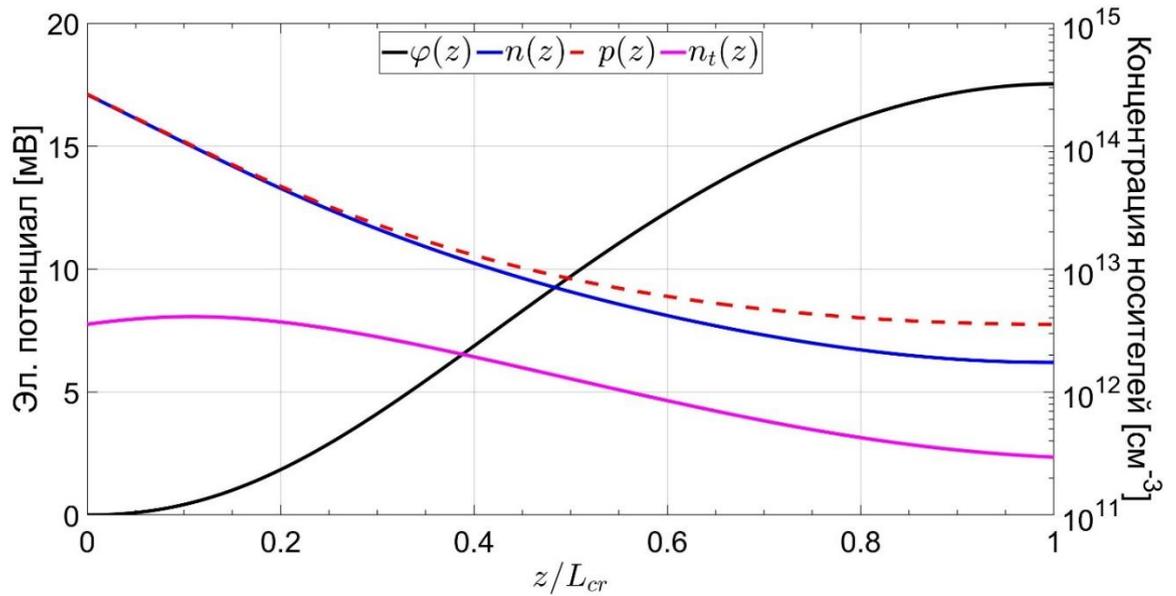


Рисунок 34. Распределение электрического потенциала, индуцированного носителями заряда внутри микрокристалла (черная линия). Концентрации носителей заряда (цветные линии), полученные из численного моделирования.

Чтобы проверить, что модель правильно описывает форму кривой полностью оптического переключения, были проведены численные расчеты для большого набора интенсивностей возбуждающего и контрольного света. Далее полученные кривые были аппроксимированы с помощью метода наименьших квадратов законом экспоненциального спада для кривой тушения люминесценции и законом логистического роста для процесса восстановления. Оказалось, что кривая восстановления всегда хорошо описывается логистическим законом роста. В то же время кривая тушения также хорошо описывается экспоненциальным спадом для значений эффективности переключения SE меньше чем 0,5. Для значений эффективности переключения больше чем 0,5 наблюдаются незначительные отклонения от закона экспоненциального затухания. Результаты численного моделирования кривых полностью оптического переключения и их аппроксимация законами экспоненциального затухания и логистического роста представлены на рисунке 35 и рисунке 36 соответственно. Параметры соответствуют использованным ранее для численных расчетов, приведенных на рисунке 33.

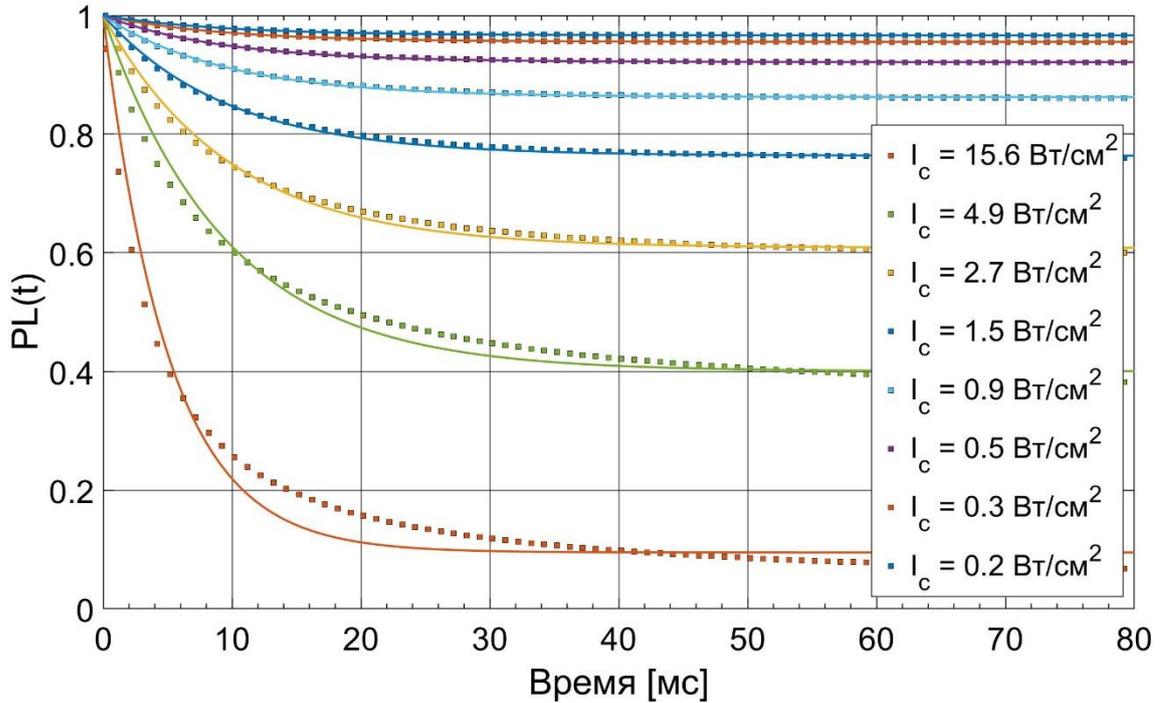


Рисунок 35. Пример аппроксимации кривых спада люминесценции в модели полностью оптического переключения микрокристаллов со структурой перовскита, используя экспоненциальную кривую затухания.

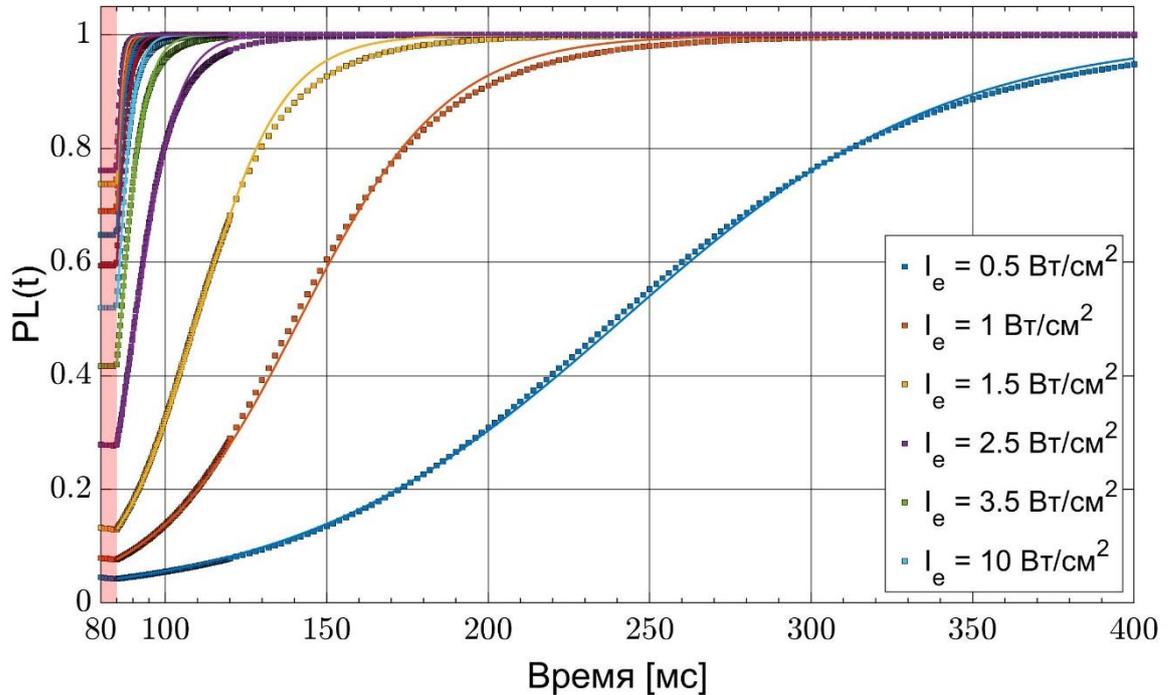


Рисунок 36. Пример аппроксимации кривых восстановления люминесценции в модели полностью оптического переключения микрокристаллов со структурой перовскита, используя логистическую кривую роста.

Используя данные, полученные из аппроксимаций, была получена зависимость скорости падения люминесценции от интенсивности контрольного света, изображенная на рисунке 37 (а).

Видно, что эта зависимость является линейной в большом диапазоне значений интенсивности контрольного света. Тем не менее, при малых значениях наблюдается отклонение от линейной зависимости, похожее на насыщение. Чтобы объяснить наблюдаемый эффект, необходимо рассмотреть уравнение для генерации и разрушения дефектов при низких интенсивностях контрольного света. В этом случае уравнение для динамики ловушек принимает следующий вид:

$$\partial_t N_A = \sigma_c J_c e^{-\frac{z}{l_c}} N_M - \alpha k_t n(t, z) N_A(t, z). \quad (188)$$

Скорость генерации дефектов определяется не интенсивностью контрольного света, а коэффициентом $\alpha k_t n(t, z)$, значение которого, в свою очередь, определяется в основном интенсивностью возбуждающего света, напрямую связанной с концентрацией возбужденных электронов. На рисунке 37 (б) представлена зависимость эффективности переключения от интенсивности контрольного света. Видно, что эта зависимость имеет характерную S-образную форму, что в хорошей степени соответствует экспериментальным данным.

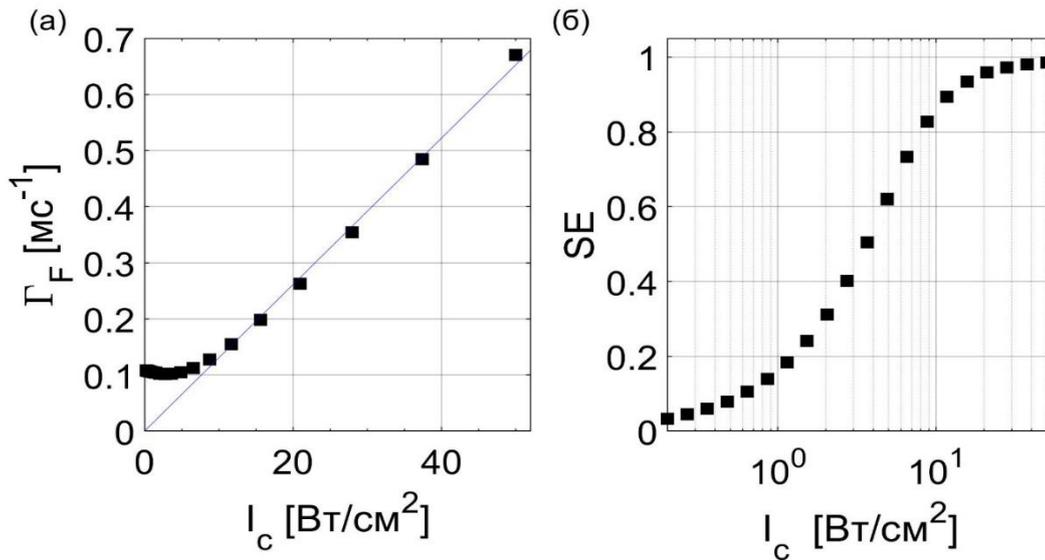


Рисунок 37. (а) Зависимость скорости падения люминесценции от интенсивности контрольного света (черные квадраты). Синяя линия показывает линейную аппроксимацию методом наименьших квадратов. (б) Зависимость эффективности переключения от интенсивности контрольного света.

Используя результаты расчетов, полученные для различных интенсивностей возбуждающего света, также были построены кривые полностью оптического переключения, которые показаны на рисунке 38 (а). Соответствующие скорости восстановления люминесценции, полученные из аппроксимации логистической кривой, и эффективности переключения в зависимости от интенсивности возбуждающего света представлены на рисунке 38 (б). Видно, что эффективность переключения монотонно падает с изменением наклона зависимости в центре графика, в то

время как скорость восстановления является практически линейной функцией интенсивности возбуждающего света. Именно такие зависимости были измерены в эксперименте [12].

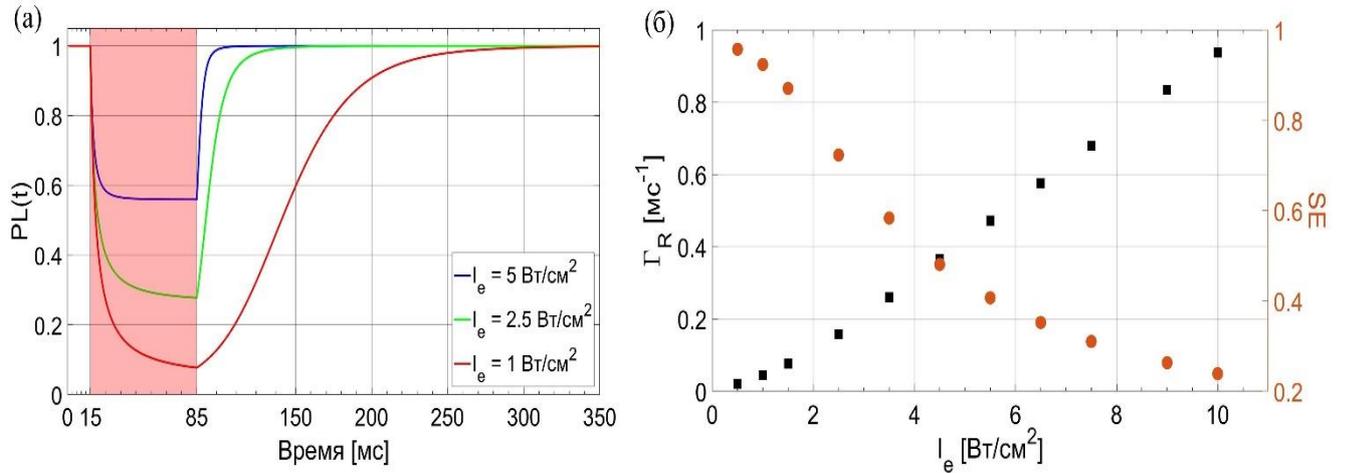


Рисунок 38. (а) Вид кривых полностью оптического переключения для различных интенсивностей возбуждающего света. (б) Зависимость скорости восстановления люминесценции (черные квадраты) и эффективности переключения (оранжевые круги) от интенсивности возбуждающего света.

Результаты численного моделирования позволяют объяснить большинство наблюдаемых в эксперименте зависимостей. Однако в упрощенной модели, где не учтена генерация дефектов в приповерхностном слое кристалла под действием возбуждающего света, невозможно предсказать зависимость кривых полностью оптического переключения от длины волны возбуждающего света. Чтобы учесть этот эффект необходимо решать более сложную систему уравнений для кинетики рекомбинации зарядов (166) и динамики ловушек в виде (178). Результаты моделирования для этой системы уравнений представлены на рисунке 39 (а). Наблюдается наличие корреляции между длиной волны возбуждающего света и характерными зависимостями кривых переключения. На рисунке 39 (б) также представлены значения скорости восстановления люминесценции в зависимости от длины волны, а также значения относительного поглощения. Для этих расчётов были выбраны следующие параметры: $N_{st} = 5 \times 10^{15} \text{ см}^{-3}$, $\lambda_e = 450 \text{ нм}$, $\lambda_c = 600 \text{ нм}$, $N_M = 2,5 \times 10^{17} \text{ см}^{-3}$, $\alpha = 1,92 \times 10^{-4}$, $\sigma_c = 3 \times 10^{-19} \text{ см}^2$, $\sigma_e = 6,3 \times 10^{-18} \text{ см}^2$, $k_t = 10^{-9} \text{ см}^3 \text{ с}^{-1}$, $k_n = 10^{-5} \text{ см}^3 \text{ с}^{-1}$, $L_{cr} = 10 \text{ мкм}$, $l_c = 2 \text{ мкм}$, $D_n = 1 \text{ см}^2 \text{ с}^{-1}$, $D_p = 1 \text{ см}^2 \text{ с}^{-1}$. Длина экстинкции возбуждающего света рассчитывалась используя следующее соотношение: $l_e(\lambda)/l_e(465 \text{ нм}) = A(465 \text{ нм})/A(\lambda)$, где $A(\lambda)$ – значение относительного поглощения. В качестве калибровочной точки выбиралась точка $A(465 \text{ нм}) = 0,25$, при которой $l_e(465 \text{ нм}) = 200 \text{ нм}$. Значения длин волн и относительных поглощений соответствуют экспериментальному спектру поглощения из оригинальной работы [12].

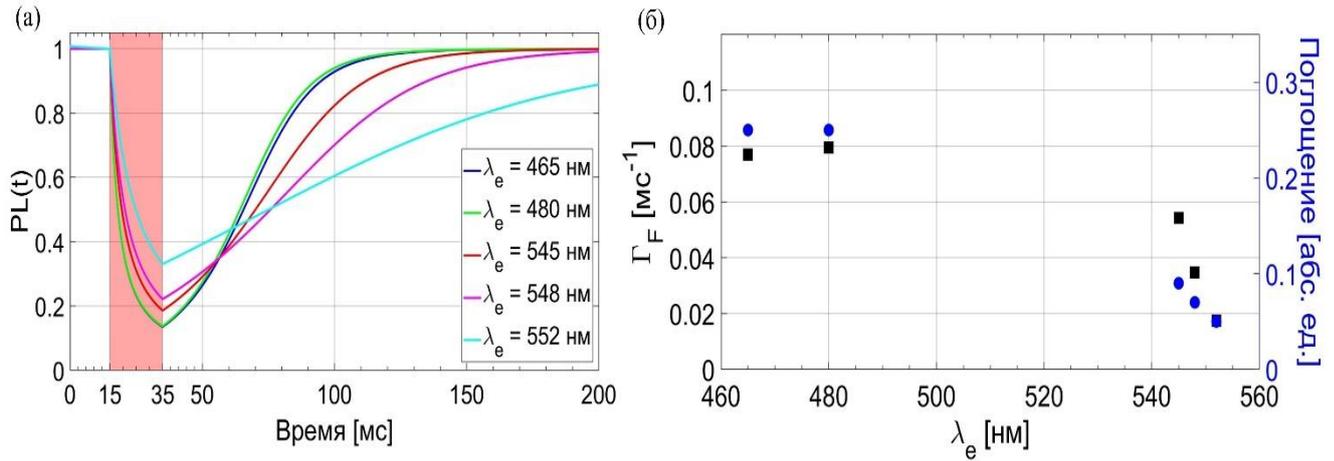


Рисунок 39. (а) Вид кривых полностью оптического переключения для различных длин волн возбуждающего света. (б) Скорость восстановления люминесценции (черные квадраты) и относительное поглощение (синие круги) микрокристалла в зависимости от длины волны возбуждающего света.

6.7. Обсуждение

В прошлом разделе было проведено численное моделирование предложенной модели, из которого следует, что модель способна качественно описывать большинство наблюдаемых в эксперименте закономерностей. Тем не менее, открытым остается вопрос о микроскопических механизмах образования и разрушения глубоких ловушек.

К настоящему моменту научным сообществом проведено большое количество исследований, направленных на изучение дефектов кристаллической решетки перовскитных кристаллов. К таким исследованиям относятся как экспериментальные работы [162-164], так и численное моделирование методами функционала плотности [165-167]. Для кристаллов MAPbBr_3 наиболее вероятными дефектами, образующими глубокие ловушки, являются межузлия свинца, а также вакансии брома [168]. Учитывая тот факт, что для наблюдения эффекта полностью оптического переключения необходимы образцы с повышенным содержанием свинца, наиболее вероятным кандидатом являются межузлия свинца. Стоит отметить, что в оригинальной работе наблюдался также эффект более медленного изменения интенсивности люминесценции во времени, не влияющий на процесс быстрого оптического переключения. Вполне возможно, что за оба эффекта ответственны оба типа упомянутых выше дефектов. Вероятно, что процесс активации состоит в переходе атома свинца или галогена из решетки в межузельное пространство, таким образом приводя к образованию пары межузлие – вакансия, или френкелевской пары. Тем не менее, в настоящий момент не известно точно, какой именно дефект отвечает за эффект оптического переключения.

Отдельно стоит обсудить возможные механизмы фотоактивации дефекта, приводящие к появлению глубокого ловушечного уровня или к его разрушению. Поскольку энергия контрольного света меньше, чем ширина запрещенной зоны, то такой свет не способен возбуждать уровни энергии, связанные с атомами в решетке, поскольку спектр поглощения таких атомов зачастую лежит в ультрафиолетовом диапазоне. Ранее подобные эффекты уже обсуждались для кристаллов других видов (см., например, [169]). Основным процесс активации состоит из двух последовательных стадий. Сначала возбуждается локальная электронная подсистема, которая связана с дефектом. Затем энергия возбужденной электронной подсистемы передается дефекту или группе дефектов. В таком случае дефект или группа дефектов способны преобразоваться в дефект, ответственный за появление глубокой или нескольких мелких ловушек, даже если изначально этого уровня энергии внутри запрещенной зоны не было. В большинстве известных случаев переход возбужденного дефекта в активированное состояние происходит в реакции с барьером, что позволяет видеть зависимость таких эффектов от температуры. Наиболее вероятно, что активация контрольным светом в явлении полностью оптического переключения происходит схожим способом.

Подобным же образом можно рассмотреть и разрушение глубоких ловушечных состояний. В данном случае носители заряда, локализуясь на ловушке, входят в электронную подсистему, связанную с соответствующим дефектом. Отдавая свою энергию дефекту, в процессе безызлучательной рекомбинации носители заряда способны дезактивировать дефект, таким образом приводя к разрушению уровня глубокой ловушки. Подобный механизм также предлагался ранее для объяснения медленного изменения интенсивности фотолюминесценции перовскитных пленок [170]. Однако, кроме такого механизма, можно также предложить несколько других, а именно – разрушение ловушечного состояния, если на дефект захвачен носитель заряда, или взаимодействие нескольких дефектов в присутствии носителей. Результаты численного моделирования данных механизмов входят в противоречие с наблюдаемыми экспериментальными данными по полностью оптическому переключению люминесценции перовскитных микрокристаллов, поскольку не воспроизводятся характерные кривые переключения. Примеры моделирования таких механизмов можно найти в приложении 3 (рисунки ПЗ.1 – ПЗ.3).

Несмотря на успех модели в качественном описании наблюдаемого явления, следует отметить возможные улучшения, которые позволят описывать эффект на количественном уровне.

1. Расчет электрического поля при моделировании кинетики рекомбинации носителей заряда. В настоящей работе параметры моделирования были выбраны так, чтобы получившееся

электрическое поле не влияло на пространственное распределение носителей заряда. В дальнейшем необходимо также исследовать режимы, в которых электрическим полем пренебрегать нельзя.

2. Учет перепоглощения фотонов люминесценции. В настоящей работе квантовый выход люминесценции считался низким, что позволяет пренебречь носителями заряда, рожденным в ходе перепоглощения фотонов, излученных микрокристаллом. В случае больших интенсивностей возбуждающего света квантовый выход может увеличиться, приводя к условиям, в которых рождение новых электро-дырочных пар может существенно влиять на итоговое распределение зарядов.

3. Исследование диффузии дефектов. Известно, что в перовскитных кристаллах возможна миграция ионов и дефектов [121-125]. В случае, если появятся больше доказательств в пользу того или иного дефекта, ответственного за явление оптического переключения, можно учесть его подвижность. Таким образом, в уравнения для динамики глубоких ловушек можно добавить член, описывающий диффузию последних через кристалл.

4. Рассмотрение импульсного возбуждающего света. В настоящей работе временная зависимость кинетики рекомбинации зарядов не исследовалась, однако для полного количественного описания, это необходимо. Моделирование временной зависимости кинетики затухания люминесценции, в том числе, позволит добавить в модель мелкие ловушечные уровни, которые практически не проявляют себя в стационарных решениях уравнений рекомбинации.

Для верификации модели и её улучшения также предлагается проведение дополнительных экспериментов. К ним относятся, например, исследования фототока, возникающего в образцах, находящихся в ON и OFF состояниях. Данные по фототоку позволят получить более точные результаты по распределению носителей заряда внутри образцов. Стоит также отметить картирование квантового выхода люминесценции одиночных образцов по методике, предложенной в [157]. Это позволит определять параметры кинетики рекомбинации независимым путем, что значительно уточнит результаты моделирования. В то же время интересными являются возможные эксперименты, когда возбуждающий и контрольный свет падают на образец в конфокальном режиме. Решения уравнений диффузии в такой геометрии значительно отличаются от решения в одномерном случае. Также интересна проверка модели в условиях приближения быстрой диффузии, что соответствует одиночным субмикронным нанокристаллам. Такие исследования позволят лучше понять динамику образуемых глубоких ловушек.

Заключение главы 6

В заключение предложена качественная модель полностью оптического переключения люминесценции одиночных микрокристаллов перовскита с избытком свинца. Модель совмещает взаимосвязанные механизм быстрой кинетики рекомбинации носителей заряда и механизм медленной динамики глубоких ловушек. Динамика глубоких ловушек связана с фотоиндуцированной активацией дефектов и их дезактивацией при взаимодействии с носителями заряда.

Результаты аналитического рассмотрения и численного моделирования позволяют сравнить предсказания модели с экспериментальными данными. Для микрокристаллов перовскита с избытком свинца модель качественно воспроизводит наблюдаемые ключевые зависимости явления полностью оптического переключения. В случае субмикронных нанокристаллов модель предсказывает форму кривой переключения, которую можно проверить экспериментально в рамках приближения быстрой диффузии. Предложенная модель позволит в дальнейшем проводить количественный анализ явления полностью оптического переключения люминесценции кристаллов перовскита с избытком свинца. Кроме того, модель может лечь в основу теоретических исследований схожих явлений, связанных с нестабильностью структуры перовскитных кристаллов.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

- 1) Для спектральной диффузии одиночных коллоидных полупроводниковых квантовых точек CdS/ZnS предложена модель, основанная на гипотезе о медленно флуктуирующем параметре электрон-фононного взаимодействия. Предложенная модель позволяет описать наблюдаемые в эксперименте корреляции между положением пика спектра люминесценции и квадратом ширины линии для квантовых точек при комнатной температуре. Продемонстрировано, что данная модель также способна описывать спектральную диффузию и при варьировании температуры.
- 2) Для мерцания люминесценции одиночных коллоидных полупроводниковых квантовых точек CdSeS/ZnS предложена модель, основанная на гипотезе о медленно изменяющемся параметре электрон-фононного взаимодействия. Разработанная модель позволяет количественно предсказывать функцию распределения фотонов траектории мерцания люминесценции, спектральную плотность мощности, а также двумерные распределения вида время жизни – интенсивность.
- 3) Для одиночных перовскитных нанокристаллов CsPbBr₃ проведен анализ зависимости параметров быстрой и задержанной компонент люминесценции от времени. Обнаружена сильная корреляция между параметрами быстрой и задержанной люминесценции. Для объяснения наблюдаемой корреляции, а также мерцания люминесценции и задержанной люминесценции предложена модель, основанная на медленных флуктуациях параметра электрон-фононного взаимодействия. Модель успешно предсказывает все наблюдаемые в эксперименте корреляции, а также количественно воспроизводит все статистические закономерности явления мерцания люминесценции.
- 4) Для явления полностью оптического переключения одиночных микрокристаллов перовскитов с избытком свинца при помощи света с энергией фотона ниже, чем ширина запрещенной зоны, предложена модель, основанная на быстрой пространственно-неоднородной рекомбинации носителей заряда, а также медленной светоиндуцированной динамике глубоких ловушек. Разработанная модель воспроизводит большинство наблюдаемых в эксперименте закономерностей.

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ

КТ – квантовая точка.

НК – нанокристалл.

ФЛ – фотолюминесценция.

СД – спектральная диффузия.

ДУС – двухуровневая система.

Модель МРЦ – модель множества рекомбинационных центров.

СПМ – спектральная плотность мощности.

Схема ХБТ – схема Хенбери Брауна и Твисса.

FLID – (fluorescence lifetime – intensity distribution) распределение время жизни – интенсивность.

АКР функция – автокорреляционная функция.

СПИСОК ИСПОЛЬЗУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Empedocles S. A. Quantum-confined stark effect in single CdSe nanocrystallite quantum dots / S. A. Empedocles, M. G. Bawendi // *Science*. – 1997. – Vol. 278, № 5346. – P. 2114-2117.
2. Gómez D. E. Spectral diffusion of single semiconductor nanocrystals: The influence of the dielectric environment / D. E. Gómez, J. Van Embden, P. Mulvaney // *Applied Physics Letters*. – 2006. – Vol. 88, № 15. – P. 154104.
3. Plakhotnik T. Anomalous Power Laws of Spectral Diffusion in Quantum Dots: A Connection to Luminescence Intermittency / T. Plakhotnik [et al.] // *Physical Review Letters*. – 2010. – Vol. 105, № 16. – P. 167402.
4. Nirmal M. Fluorescence intermittency in single cadmium selenide nanocrystals / M. Nirmal [et al.] // *Nature*. – 1996. – Vol. 383, № 6603. – P. 802-804.
5. Efros A. L. Random telegraph signal in the photoluminescence intensity of a single quantum dot / A. L. Efros, M. Rosen // *Physical Review Letters*. – 1997. – Vol. 78, № 6. – P. 1110-1113.
6. Frantsuzov P. A. Explanation of quantum dot blinking without the long-lived trap hypothesis / P. A. Frantsuzov, R. A. Marcus // *Physical Review B*. – 2005. – Vol. 72, № 15. – P. 155321.
7. Frantsuzov P. A. Model of Fluorescence Intermittency of Single Colloidal Semiconductor Quantum Dots Using Multiple Recombination Centers / P. A. Frantsuzov, S. Volkán-Kacsó, B. Jankó // *Physical Review Letters*. – 2009. – Vol. 103, № 20. – P. 207402.
8. Galland C. Two types of luminescence blinking revealed by spectroelectrochemistry of single quantum dots / C. Galland [et al.] // *Nature*. – 2011. – Vol. 479, № 7372. – P. 203-207.
9. Rabouw F. T. Delayed exciton emission and its relation to blinking in CdSe quantum dots / F. T. Rabouw [et al.] // *Nano Letters*. – 2015. – Vol. 15, № 11. – P. 7718-7725.
10. Chirvony V. S. Delayed luminescence in lead halide perovskite nanocrystals / V. S. Chirvony [et al.] // *The Journal of Physical Chemistry C*. – 2017. – Vol. 121, № 24. – P. 13381-13390.
11. Tian Y. Giant photoluminescence blinking of perovskite nanocrystals reveals single-trap control of luminescence / Y. Tian [et al.] // *Nano Letters*. – 2015. – Vol. 15, № 3. – P. 1603-1608.
12. Wan S. All-Optical Switching Based on Sub-Bandgap Photoactivation of Charge Trapping in Metal Halide Perovskites / S. Wan [et al.] // *Advanced Materials*. – 2023. – Vol. 35, № 13. – P. 2209851.
13. Orrit M. Single pentacene molecules detected by fluorescence excitation in a p-terphenyl crystal / M. Orrit, J. Bernard // *Physical Review Letters*. – 1990. – Vol. 65, № 21. – P. 2716-2719.
14. Ambrose W. P. Fluorescence spectroscopy and spectral diffusion of single impurity molecules in a crystal / W. P. Ambrose, W. E. Moerner // *Nature*. – 1991. – Vol. 349, № 6306. – P. 225-227.

15. Basché T. Optical spectra and kinetics of single impurity molecules in a polymer: spectral diffusion and persistent spectral hole burning / T. Basché, W. P. Ambrose, W. E. Moerner // *Journal of the Optical Society of America B*. – 1992. – Vol. 9, № 5. – P. 829-836.
16. Moerner W. E. Optical spectroscopy of single impurity molecules in solids / W. E. Moerner, T. Basche // *Angewandte Chemie International Edition in English*. – 1993. – Vol. 32, № 4. – P. 457-476.
17. Reilly P. D. Spectral diffusion of individual pentacene molecules in P-terphenyl crystal: Stochastic theoretical model and analysis of experimental data / P. D. Reilly, J. L. Skinner // *The Journal of Chemical Physics*. – 1995. – Vol. 102, № 4. – P. 1540-1552.
18. Krause S. Spectral diffusion of single molecules in a hierarchical energy landscape / S. Krause [et al.] // *ChemPhysChem*. – 2011. – Vol. 12, № 2. – P. 303-312.
19. Streiter M. Dynamics of single-molecule stokes shifts: Influence of conformation and environment / M. Streiter [et al.] // *The Journal of Physical Chemistry Letters*. – 2016. – Vol. 7, № 21. – P. 4281-4284.
20. Wazawa T. Spectral fluctuation of a single fluorophore conjugated to a protein molecule / T. Wazawa [et al.] // *Biophysical Journal*. – 2000. – Vol. 78, № 3. – P. 1561-1569.
21. Mirzov O. Large spectral diffusion of conjugated polymer single molecule fluorescence at low temperature / O. Mirzov [et al.] // *Chemical Physics Letters*. – 2005. – Vol. 408, № 4-6. – P. 317-321.
22. Machielse B. Quantum interference of electromechanically stabilized emitters in nanophotonic devices / B. Machielse [et al.] // *Physical Review X*. – 2019. – Vol. 9, № 3. – P. 031022.
23. Fournier C. Investigating the fast spectral diffusion of a quantum emitter in hBN using resonant excitation and photon correlations / C. Fournier [et al.] // *Physical Review B*. – 2023. – Vol. 107, № 19. – P. 195304.
24. Екимов А. И. Квантовый размерный эффект в трехмерных микрокристаллах полупроводников / А. И. Екимов, А. А. Онущенко // *Письма в ЖЭТФ*. – 1981. – Т. 34, № 6. – С. 363-366.
25. Steigerwald M. L. Synthesis, stabilization, and electronic structure of quantum semiconductor nanoclusters / M. L. Steigerwald, L. E. Brus // *Annual Review of Materials Science*. – 1989. – Vol. 19, № 1. – P. 471-495.
26. Kortan A. R. Nucleation and growth of CdSe on ZnS quantum crystallite seeds, and vice versa, in inverse micelle media / A. R. Kortan [et al.] // *Journal of the American Chemical Society*. – 1990. – Vol. 112, № 4. – P. 1327-1332.
27. Родина А. В. Лауреаты нобелевской премии по химии 2023 года-Алексей Екимов, Луис Брюс и Мунги Бавенди / А. В. Родина // *Природа*. – 2023. – № 12. – С. 48-63.
28. Aubert T. General expression for the size-dependent optical properties of quantum dots / T. Aubert [et al.] // *Nano Letters*. – 2022. – Vol. 22, № 4. – P. 1778-1785.

29. Surana K. Synthesis, characterization and application of CdSe quantum dots / K. Surana [et al.] // *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. – 2014. – Vol. 20, № 6. – P. 4188-4193.
30. Аржанов А. И. Фотоника полупроводниковых квантовых точек: прикладные аспекты / А. И. Аржанов [и др.] // *Фотоника*. – 2022. – Т. 16, № 2. – С. 96-115.
31. Ремпель А. А. Квантовые точки: современные методы синтеза и оптические свойства / А. А. Ремпель [и др.] // *Успехи Химии*. – 2024. – Т. 93, № 4. – С. RCR5110.
32. Бричкин Р. Б. Коллоидные квантовые точки: синтез, свойства и применение / Р. Б. Бричкин, В. Ф. Разумов // *Успехи Химии*. – 2016. – Т. 85, № 12. – С. 1297-1312.
33. Ahn N. Colloidal semiconductor nanocrystal lasers and laser diodes / N. Ahn [et al.] // *Chemical Reviews*. – 2023. – Vol. 123, № 13. – P. 8251-8296.
34. Bimberg D. Quantum dots: lasers and amplifiers / D. Bimberg, N. Ledentsov // *Journal of Physics: Condensed Matter*. – 2003. – Vol. 15, № 24. – P. R1063-R1076.
35. Park Y. S. Colloidal quantum dot lasers / Y. S. Park [et al.] // *Nature Reviews Materials*. – 2021. – Vol. 6, № 5. – P. 382-401.
36. Norman J. C. A review of high-performance quantum dot lasers on silicon / J. C. Norman [et al.] // *IEEE Journal of Quantum Electronics*. – 2019. – Vol. 55, № 2. – P. 1-11.
37. Duan L. Quantum dots for photovoltaics: a tale of two materials / L. Duan [et al.] // *Advanced Energy Materials*. – 2021. – Vol. 11, № 20. – P. 2100354.
38. Semonin O. E. Quantum dots for next-generation photovoltaics / O. E. Semonin, J. M. Luther, M. C. Beard // *Materials Today*. – 2012. – Vol. 15, № 11. – P. 508-515.
39. Kovalenko M. V. Opportunities and challenges for quantum dot photovoltaics / M. V. Kovalenko // *Nature Nanotechnology*. – 2015. – Vol. 10, № 12. – P. 994-997.
40. Stolle C. J. Nanocrystal photovoltaics: a review of recent progress / C. J. Stolle, T. B. Harvey, B. A. Korgel // *Current Opinion in Chemical Engineering*. – 2013. – Vol. 2, № 2. – P. 160-167.
41. Senellart P. High-performance semiconductor quantum-dot single-photon sources / P. Senellart, G. Solomon, A. White // *Nature Nanotechnology*. – 2017. – Vol. 12, № 11. – P. 1026-1039.
42. Arakawa Y. Progress in quantum-dot single photon sources for quantum information technologies: A broad spectrum overview / Y. Arakawa, M. J. Holmes // *Applied Physics Reviews*. – 2020. – Vol. 7, № 2. – P. 021309.
43. Kiraz A. Quantum-dot single-photon sources: Prospects for applications in linear optics quantum-information processing / A. Kiraz, M. Atatüre, A. Imamoglu // *Physical Review A*. – 2004. – Vol. 69, № 3. – P. 032305.
44. Hu F. Superior optical properties of perovskite nanocrystals as single photon emitters / F. Hu [et al.] // *ACS Nano*. – 2015. – Vol. 9, № 12. – P. 12410-12416.

45. Zhu C. Room-temperature, highly pure single-photon sources from all-inorganic lead halide perovskite quantum dots / C. Zhu [et al.] // *Nano Letters*. – 2022. – Vol. 22, № 9. – P. 3751-3760.
46. Frasco M. F. Semiconductor quantum dots in chemical sensors and biosensors / M. F. Frasco, N. Chaniotakis // *Sensors*. – 2009. – Vol. 9, № 9. – P. 7266-7286.
47. Lesiak A. Optical sensors based on II-VI quantum dots / A. Lesiak [et al.] // *Nanomaterials*. – 2019. – Vol. 9, № 2. – P. 192.
48. Matea C. T. Quantum dots in imaging, drug delivery and sensor applications / C. T. Matea [et al.] // *International Journal of Nanomedicine*. – 2017. – Vol. 12. – P. 5421-5431.
49. Byers R. J. Quantum dots brighten biological imaging / R. J. Byers, E. R. Hitchman // *Progress in Histochemistry and Cytochemistry*. – 2011. – Vol. 45, № 4. – P. 201-237.
50. Jin S. Application of quantum dots in biological imaging / S. Jin [et al.] // *Journal of Nanomaterials*. – 2011. – Vol. 2011. – P. 834139.
51. Jaiswal J. K. Potentials and pitfalls of fluorescent quantum dots for biological imaging / J. K. Jaiswal, S. M. Simon // *Trends in Cell Biology*. – 2004. – Vol. 14, № 9. – P. 497-504.
52. Blach D. D. Superradiance and exciton delocalization in perovskite quantum dot superlattices / D. D. Blach [et al.] // *Nano Letters*. – 2022. – Vol. 22, № 19. – P. 7811-7818.
53. Pashaei Adl H. Superradiance emission and its thermal decoherence in lead halide perovskites superlattices / H. Pashaei Adl [et al.] // *Advanced Optical Materials*. – 2023. – Vol. 11, № 15. – P. 2202497.
54. Rainò G. Superfluorescence from lead halide perovskite quantum dot superlattices / G. Rainò [et al.] // *Nature*. – 2018. – Vol. 563, № 7733. – P. 671-675.
55. Biliroglu M. Room-temperature superfluorescence in hybrid perovskites and its origins / M. Biliroglu [et al.] // *Nature Photonics*. – 2022. – Vol. 16, № 4. – P. 324-329.
56. Empedocles S. A. Photoluminescence spectroscopy of single CdSe nanocrystallite quantum dots / S. A. Empedocles, D. J. Norris, M. G. Bawendi // *Physical Review Letters*. – 1996. – Vol. 77, № 18. – P. 3873-3876.
57. Empedocles S. Spectroscopy of single CdSe nanocrystallites / S. Empedocles, M. Bawendi // *Accounts of Chemical Research*. – 1999. – Vol. 32, № 5. – P. 389-396.
58. Neuhauser R. G. Correlation between fluorescence intermittency and spectral diffusion in single semiconductor quantum dots / R. G. Neuhauser [et al.] // *Physical Review Letters*. – 2000. – Vol. 85, № 15. – P. 3301-3304.
59. Robinson H. D. Light-induced spectral diffusion in single self-assembled quantum dots / H. D. Robinson, B. B. Goldberg // *Physical Review B*. – 2000. – Vol. 61, № 8. – P. R5086-R5089.
60. Seufert J. Spectral diffusion of the exciton transition in a single self-organized quantum dot / J. Seufert [et al.] // *Applied Physics Letters*. – 2000. – Vol. 76, № 14. – P. 1872-1874.

61. Müller J. Monitoring surface charge movement in single elongated semiconductor nanocrystals / J. Müller [et al.] // *Physical Review Letters*. – 2004. – Vol. 93, № 16. – P. 167402.
62. Müller J. Monitoring surface charge migration in the spectral dynamics of single CdSe/CdS nanodot/nanorod heterostructures / J. Müller [et al.] // *Physical Review B*. – 2005. – Vol. 72, № 20. – P. 205339.
63. Fernée M. J. Acoustic phonon contributions to the emission spectrum of single CdSe nanocrystals / M. J. Fernée [et al.] // *The Journal of Physical Chemistry C*. – 2008. – Vol. 112, № 6. – P. 1878-1884.
64. Gao K. Spectral diffusion time scales in InGaN/GaN quantum dots / K. Gao [et al.] // *Applied Physics Letters*. – 2019. – Vol. 114, № 11. – P. 113102.
65. Reid B. P. L. Origins of spectral diffusion in the micro-photoluminescence of single InGaN quantum dots / B. P. L. Reid [et al.] // *Japanese Journal of Applied Physics*. – 2013. – Vol. 52, № 8S. – P. 08JE01.
66. Ha N. Size-dependent line broadening in the emission spectra of single GaAs quantum dots: Impact of surface charge on spectral diffusion / N. Ha [et al.] // *Physical Review B*. – 2015. – Vol. 92, № 7. – P. 075306.
67. Hinterding S. O. M. Unusual spectral diffusion of single CuInS₂ quantum dots sheds light on the mechanism of radiative decay / S. O. M. Hinterding [et al.] // *Nano letters*. – 2021. – Vol. 21, № 1. – P. 658-665.
68. Holmes M. Spectral diffusion and its influence on the emission linewidths of site-controlled GaN nanowire quantum dots / M. Holmes [et al.] // *Physical Review B*. – 2015. – Vol. 92, № 11. – P. 115447.
69. Ihara T. Spectral diffusion of neutral and charged exciton transitions in single CdSe/ZnS nanocrystals due to quantum-confined Stark effect / T. Ihara, Y. Kanemitsu // *Physical Review B*. – 2014. – Vol. 90, № 19. – P. 195302.
70. Ibuki H. Spectral diffusion of emissions of excitons and trions in single CdSe/ZnS nanocrystals: charge fluctuations in and around nanocrystals / H. Ibuki, T. Ihara, Y. Kanemitsu // *The Journal of Physical Chemistry C*. – 2016. – Vol. 120, № 41. – P. 23772-23779.
71. Fernée M. J. Spontaneous spectral diffusion in CdSe quantum dots / M. J. Fernée [et al.] // *The Journal of Physical Chemistry Letters*. – 2012. – Vol. 3, № 12. – P. 1716-1720.
72. Conradt F. Electric-Field Fluctuations as the Cause of Spectral Instabilities in Colloidal Quantum Dots / F. Conradt [et al.] // *Nano Letters*. – 2023. – Vol. 23, № 21. – P. 9753-9759.
73. Braam D. Role of the ligand layer for photoluminescence spectral diffusion of CdSe/ZnS nanoparticles / D. Braam [et al.] // *Physical Review B*. – 2013. – Vol. 88, № 12. – P. 125302.
74. Hu F. Slow Auger recombination of charged excitons in nonblinking perovskite nanocrystals without spectral diffusion / F. Hu [et al.] // *Nano Letters*. – 2016. – Vol. 16, № 10. – P. 6425-6430.

75. Moerner W. E. Those blinking single molecules / W. E. Moerner // *Science*. – 1997. – Vol. 277, № 5329. – P. 1059-1060.
76. Schuster J. Blinking of single molecules in various environments / J. Schuster, F. Cichos, C. Von Borczyskowski // *Optics and Spectroscopy*. – 2005. – Vol. 98, № 5. – P. 712-717.
77. Neliubov A. Y. Enigmatic color centers in microdiamonds with bright, stable, and narrow-band fluorescence / A. Y. Neliubov [et al.] // *Physical Review B*. – 2023. – Vol. 107, № 8. – P. L081406.
78. Berthel M. Photophysics of single nitrogen-vacancy centers in diamond nanocrystals / M. Berthel [et al.] // *Physical Review B*. – 2015. – Vol. 91, № 3. – P. 035308.
79. Martynovich E. F. Luminescence of single color centers created in LiF crystals at low dose of irradiation / E. F. Martynovich [et al.] // *AIP Conference Proceedings*. – 2021. – Vol. 2392, № 1. – P. 020008.
80. Krivosheev N. D. Simulation of the dynamics of single F3+ color centers in LiF crystals / N. D. Krivosheev [et al.] // *Journal of Luminescence*. – 2023. – Vol. 257. – P. 119688.
81. Дресвянский В. П. Флуктуирующая флуоресценция одиночных центров окраски в кристаллах фторида лития / В. П. Дресвянский, Р. А. Зилов, Е. Ф. Мартынович // *Оптика и Спектроскопия*. – 2022. – Т. 130, № 1. – С. 138-145.
82. Kuno M. Nonexponential “blinking” kinetics of single CdSe quantum dots: A universal power law behavior / M. Kuno [et al.] // *The Journal of Chemical Physics*. – 2000. – Vol. 112, № 7. – P. 3117-3120.
83. Shimizu K. T. Blinking statistics in single semiconductor nanocrystal quantum dots / K. T. Shimizu [et al.] // *Physical Review B*. – 2001. – Vol. 63, № 20. – P. 205316.
84. Verberk R. Simple model for the power-law blinking of single semiconductor nanocrystals / R. Verberk, A. M. van Oijen, M. Orrit // *Physical Review B*. – 2002. – Vol. 66, № 23. – P. 233202.
85. Margolin G. Aging correlation functions for blinking nanocrystals, and other on–off stochastic processes / G. Margolin, E. Barkai // *The Journal of Chemical Physics*. – 2004. – Vol. 121, № 3. – P. 1566-1577.
86. Kuno M. “On”/“off” fluorescence intermittency of single semiconductor quantum dots / M. Kuno [et al.] // *The Journal of Chemical Physics*. – 2001. – Vol. 115, № 2. – P. 1028-1040.
87. Tang J. Mechanisms of fluorescence blinking in semiconductor nanocrystal quantum dots / J. Tang, R. A. Marcus // *The Journal of Chemical Physics*. – 2005. – Vol. 123, № 5. – P. 054704.
88. Zhu Z. Extension of the diffusion controlled electron transfer theory for intermittent fluorescence of quantum dots: inclusion of biexcitons and the difference of “on” and “off” time distributions / Z. Zhu, R. A. Marcus // *Physical Chemistry Chemical Physics*. – 2014. – Vol. 16, № 47. – P. 25694-25700.
89. Busov V. K. Models of semiconductor quantum dots blinking based on spectral diffusion / V. K. Busov, P. A. Frantsuzov // *Optics and Spectroscopy*. – 2019. – Vol. 126, № 1. – P. 70-82.

90. Pelton M. Characterizing quantum-dot blinking using noise power spectra / M. Pelton, D. G. Grier, P. Guyot-Sionnest // *Applied Physics Letters*. – 2004. – Vol. 85, № 5. – P. 819-821.
91. Pelton M. Evidence for a diffusion-controlled mechanism for fluorescence blinking of colloidal quantum dots / M. Pelton [et al.] // *Proceedings of the National Academy of Sciences*. – 2007. – Vol. 104, № 36. – P. 14249-14254.
92. Amecke N. Distortion of power law blinking with binning and thresholding / N. Amecke, A. Heber, F. Cichos // *The Journal of Chemical Physics*. – 2014. – Vol. 140, № 11. – P. 114306.
93. Zhang K. Continuous distribution of emission states from single CdSe/ZnS quantum dots / K. Zhang [et al.] // *Nano Letters*. – 2006. – Vol. 6, № 4. – P. 843-847.
94. Efros A. L. Origin and control of blinking in quantum dots / A. L. Efros, D. J. Nesbitt // *Nature nanotechnology*. – 2016. – Vol. 11, № 8. – P. 661-671.
95. Yuan G. Two mechanisms determine quantum dot blinking / G. Yuan [et al.] // *ACS Nano*. – 2018. – Vol. 12, № 4. – P. 3397-3405.
96. Yang C. Mechanisms and suppression of quantum dot blinking / C. Yang [et al.] // *Laser & Photonics Reviews*. – 2025. – Vol. 19, № 9. – P. 2402269.
97. Trinh C. T. Verification of type-A and type-B-HC blinking mechanisms of organic–inorganic formamidinium lead halide perovskite quantum dots by FLID measurements / C. T. Trinh [et al.] // *Scientific Reports*. – 2020. – Vol. 10, № 1. – P. 2172.
98. Yang C. Conversion of photoluminescence blinking types in single colloidal quantum dots / C. Yang [et al.] // *Small*. – 2024. – Vol. 20, № 23. – P. 2309134.
99. Kim T. Elucidation of photoluminescence blinking mechanism and multiexciton dynamics in hybrid organic–inorganic perovskite quantum dots / T. Kim [et al.] // *Small*. – 2019. – Vol. 15, № 33. – P. 1900355.
100. Ahmed T. Mechanistic investigation of the defect activity contributing to the photoluminescence blinking of CsPbBr₃ perovskite nanocrystals / T. Ahmed, S. Seth, A. Samanta // *ACS Nano*. – 2019. – Vol. 13, № 11. – P. 13537-13544.
101. Seth S. Fluorescence blinking and photoactivation of all-inorganic perovskite nanocrystals CsPbBr₃ and CsPbBr₂I / S. Seth [et al.] // *The Journal of Physical Chemistry Letters*. – 2016. – Vol. 7, № 2. – P. 266-271.
102. Panda M. K. Facet Dependent Photoluminescence Blinking from Perovskite Nanocrystals / M. K. Panda [et al.] // *Small*. – 2024. – Vol. 20, № 33. – P. 2311559.
103. Paul S. Photoluminescence blinking of quantum confined CsPbBr₃ perovskite nanocrystals: Influence of size / S. Paul, G. Kishore, A. Samanta // *The Journal of Physical Chemistry C*. – 2023. – Vol. 127, № 21. – P. 10207-10214.

104. Hinterding S. O. M. Dynamics of intermittent delayed emission in single CdSe/CdS quantum dots / S. O. M. Hinterding [et al.] // *The Journal of Physical Chemistry Letters*. – 2020. – Vol. 11, № 12. – P. 4755-4761.
105. He S. Long-lived delayed emission from CsPbBr₃ perovskite nanocrystals for enhanced photochemical reactivity / S. He [et al.] // *ACS Energy Letters*. – 2021. – Vol. 6, № 8. – P. 2786-2791.
106. Becker M. A. Unraveling the origin of the long fluorescence decay component of cesium lead halide perovskite nanocrystals / M. A. Becker [et al.] // *ACS Nano*. – 2020. – Vol. 14, № 11. – P. 14939-14946.
107. Dey A. Role of localized states in photoluminescence dynamics of high optical gain CsPbBr₃ nanocrystals / A. Dey, P. Rathod, D. Kabra // *Advanced Optical Materials*. – 2018. – Vol. 6, № 11. – P. 1800109.
108. Chen Z. Single-crystal MAPbI₃ perovskite solar cells exceeding 21% power conversion efficiency / Z. Chen [et al.] // *ACS Energy Letters*. – 2019. – Vol. 4, № 6. – P. 1258-1259.
109. Kumar N. A review on power conversion efficiency of lead iodide perovskite-based solar cells / N. Kumar, J. Rani, R. Kurchania // *Materials Today: Proceedings*. – 2021. – Vol. 46. – P. 5570-5574.
110. Kim J. Y. High-efficiency perovskite solar cells / J. Y. Kim [et al.] // *Chemical Reviews*. – 2020. – Vol. 120, № 15. – P. 7867-7918.
111. Slotcavage D. J. Light-induced phase segregation in halide-perovskite absorbers / D. J. Slotcavage, H. I. Karunadasa, M. D. McGehee // *ACS Energy Letters*. – 2016. – Vol. 1, № 6. – P. 1199-1205.
112. Bischak C. G. Origin of reversible photoinduced phase separation in hybrid perovskites / C. G. Bischak [et al.] // *Nano Letters*. – 2017. – Vol. 17, № 2. – P. 1028-1033.
113. Gautam S. K. Reversible photoinduced phase segregation and origin of long carrier lifetime in mixed-halide perovskite films / S. K. Gautam [et al.] // *Advanced Functional Materials*. – 2020. – Vol. 30, № 28. – P. 2002622.
114. Brennan M. C. Photoinduced anion segregation in mixed halide perovskites / M. C. Brennan [et al.] // *Trends in Chemistry*. – 2020. – Vol. 2, № 4. – P. 282-301.
115. Poli I. Photoluminescence intensity enhancement in tin halide perovskites / I. Poli [et al.] // *Advanced Science*. – 2022. – Vol. 9, № 32. – P. 2202795.
116. Chen S. Light illumination induced photoluminescence enhancement and quenching in lead halide perovskite / S. Chen [et al.] // *Solar RRL*. – 2017. – Vol. 1, № 1. – P. 1600001.
117. Tian Y. Mechanistic insights into perovskite photoluminescence enhancement: light curing with oxygen can boost yield thousandfold / Y. Tian [et al.] // *Physical Chemistry Chemical Physics*. – 2015. – Vol. 17, № 38. – P. 24978-24987.

118. Wei J. Mechanisms and suppression of photoinduced degradation in perovskite solar cells / J. Wei [et al.] // *Advanced Energy Materials*. – 2021. – Vol. 11, № 3. – P. 2002326.
119. Tang X. Photoinduced degradation of methylammonium lead triiodide perovskite semiconductors / X. Tang [et al.] // *Journal of Materials Chemistry A*. – 2016. – Vol. 4, № 41. – P. 15896-15903.
120. Merdasa A. Super-resolution luminescence microspectroscopy reveals the mechanism of photoinduced degradation in CH₃NH₃PbI₃ perovskite nanocrystals / A. Merdasa [et al.] // *The Journal of Physical Chemistry C*. – 2016. – Vol. 120, № 19. – P. 10711-10719.
121. Yuan Y. Ion migration in organometal trihalide perovskite and its impact on photovoltaic efficiency and stability / Y. Yuan, J. Huang // *Accounts of Chemical Research*. – 2016. – Vol. 49, № 2. – P. 286-293.
122. Bi E. Mitigating ion migration in perovskite solar cells / E. Bi [et al.] // *Trends in Chemistry*. – 2021. – Vol. 3, № 7. – P. 575-588.
123. Calado P. Evidence for ion migration in hybrid perovskite solar cells with minimal hysteresis / P. Calado [et al.] // *Nature Communications*. – 2016. – Vol. 7, № 1. – P. 13831.
124. Kamat P. V. Halide ion migration in perovskite nanocrystals and nanostructures / P. V. Kamat, M. Kuno // *Accounts of Chemical Research*. – 2021. – Vol. 54, № 3. – P. 520-531.
125. Zhu W. Ion migration in organic–inorganic hybrid perovskite solar cells: current understanding and perspectives / W. Zhu [et al.] // *Small*. – 2022. – Vol. 18, № 15. – P. 2105783.
126. Zhu H. Long-term operating stability in perovskite photovoltaics / H. Zhu [et al.] // *Nature Reviews Materials*. – 2023. – Vol. 8, № 9. – P. 569-586.
127. Boyd C. C. Understanding degradation mechanisms and improving stability of perovskite photovoltaics / C. C. Boyd [et al.] // *Chemical Reviews*. – 2018. – Vol. 119, № 5. – P. 3418-3451.
128. Finkenauer B. P. Degradation and self-healing in perovskite solar cells / B. P. Finkenauer [et al.] // *ACS Applied Materials & Interfaces*. – 2022. – Vol. 14, № 21. – P. 24073-24088.
129. Louis B. In Operando Locally-Resolved Photophysics in Perovskite Solar Cells by Correlation Clustering Imaging / B. Louis [et al.] // *Advanced Materials*. – 2025. – Vol. 37, № 7. – P. 2413126.
130. Eremchev I. Y. Lack of Photon Antibunching Supports Supertrap Model of Photoluminescence Blinking in Perovskite Sub-Micrometer Crystals / I. Y. Eremchev [et al.] // *Advanced Optical Materials*. – 2021. – Vol. 9, № 3. – P. 2001596.
131. Seth S. Presence of maximal characteristic time in photoluminescence blinking of MAPbI₃ perovskite / S. Seth [et al.] // *Advanced Energy Materials*. – 2021. – Vol. 11, № 44. – P. 2102449.
132. Pathoor N. Fluorescence blinking beyond nanoconfinement: spatially synchronous intermittency of entire perovskite microcrystals / N. Pathoor [et al.] // *Angewandte Chemie International Edition*. – 2018. – Vol. 57, № 36. – P. 11603-11607.

133. Halder A. Photoluminescence flickering of micron-sized crystals of methylammonium lead bromide: effect of ambience and light exposure / A. Halder [et al.] // *The Journal of Physical Chemistry C*. – 2018. – Vol. 122, № 27. – P. 15133-15139.
134. Eremchev I. Y. Detection of single charge trapping defects in semiconductor particles by evaluating photon antibunching in delayed photoluminescence / I. Y. Eremchev [et al.] // *Nano Letters*. – 2023. – Vol. 23, № 6. – P. 2087-2093.
135. Merdasa A. “Supertrap” at work: extremely efficient nonradiative recombination channels in MAPbI₃ perovskites revealed by luminescence super-resolution imaging and spectroscopy / A. Merdasa [et al.] // *ACS Nano*. – 2017. – Vol. 11, № 6. – P. 5391-5404.
136. Tarasevich A. O. Hybrid Nature of Metastable Nonradiative Recombination Centers in Perovskites: Merging Shallow and Deep Defect States / A. O. Tarasevich [et al.] // *PRX Energy*. – 2025. – Vol. 4, № 2. – P. 023005.
137. Podshivaylov E. A. Contribution of electron-phonon coupling to the luminescence spectra of single colloidal quantum dots / E. A. Podshivaylov [et al.] // *The Journal of Chemical Physics*. – 2019. – Vol. 151, № 17. – P. 174710.
138. Podshivaylov E. A. A quantitative model of multi-scale single quantum dot blinking / E. A. Podshivaylov [et al.] // *Journal of Materials Chemistry C*. – 2023. – Vol. 11, № 25. – P. 8570-8576.
139. Welch P. D. The use of fast Fourier transform for the estimation of power spectra: A method based on time averaging over short, modified periodograms / P. D. Welch // *IEEE Transactions on audio and electroacoustics*. – 1967. – Vol. 15, № 2. – P. 70-73.
140. Percival D. B. Spectral analysis for univariate time series / D. B. Percival, A. T. Walden. – Cambridge University Press, 2020. – Vol. 51.
141. Frantsuzov P. A. Universality of the fluorescence intermittency in nanoscale systems: experiment and theory / P.A. Frantsuzov, S. Volkán-Kacsó, B. Jankó // *Nano Letters*. – 2013. – Vol. 13, № 2. – P. 402-408.
142. Voznyy O. Atomistic model of fluorescence intermittency of colloidal quantum dots / O. Voznyy, E. H. Sargent // *Physical Review Letters*. – 2014. – Vol. 112, № 15. – P. 157401.
143. Barzykin A. V. Solvent Effects in Nonadiabatic Electron-Transfer Reactions: Theoretical Aspects / A. V. Barzykin [et al.] // *Advances in Chemical Physics*. – 2002. – Vol. 123. – P. 511-616.
144. Cho K. Exciton-phonon and trion-phonon couplings revealed by photoluminescence spectroscopy of single CsPbBr₃ perovskite nanocrystals / K. Cho [et al.] // *Nano Letters*. – 2022. – Vol. 22, № 18. – P. 7674-7681.
145. Zhu C. Quantifying the size-dependent exciton-phonon coupling strength in single lead-halide perovskite quantum dots / C. Zhu [et al.] // *Advanced Optical Materials*. – 2024. – Vol. 12, № 8. – P. 2301534.

146. Ramade J. Exciton-phonon coupling in a CsPbBr₃ single nanocrystal / J. Ramade [et al.] // *Applied Physics Letters*. – 2018. – Vol. 112, № 7. – P. 072104.
147. Bouchet D. Cramér-Rao analysis of lifetime estimations in time-resolved fluorescence microscopy / D. Bouchet, V. Krachmalnicoff, I. Izeddin // *Optics Express*. – 2019. – Vol. 27, № 15. – P. 21239-21252.
148. Podshivaylov E. A. Model of luminescence and delayed luminescence correlated blinking in single CsPbBr₃ nanocrystals / E. A. Podshivaylov [et al.] // arXiv preprint arXiv:2507.06100. – 2025.
149. Santomauro F. G. Localized holes and delocalized electrons in photoexcited inorganic perovskites: Watching each atomic actor by picosecond X-ray absorption spectroscopy / F. G. Santomauro [et al.] // *Structural Dynamics*. – 2017. – Vol. 4, № 4. – P. 044002.
150. Neukirch A. J. Polaron stabilization by cooperative lattice distortion and cation rotations in hybrid perovskite materials / A. J. Neukirch [et al.] // *Nano Letters*. – 2016. – Vol. 16, № 6. – P. 3809-3816.
151. Shinde A. Low-temperature photoluminescence studies of CsPbBr₃ quantum dots / A. Shinde, R. Gahlaut, S. Mahamuni // *The Journal of Physical Chemistry C*. – 2017. – Vol. 121, № 27. – P. 14872-14878.
152. Ma X. Mechanism of single-photon upconversion photoluminescence in all-inorganic perovskite nanocrystals: the role of self-trapped excitons / X. Ma [et al.] // *The Journal of Physical Chemistry Letters*. – 2019. – Vol. 10, № 20. – P. 5989-5996.
153. Ma X. Local phonon modes concerned with the self-trapped exciton state in CsPbBr₃ nanocrystals / X. Ma [et al.] // *The Journal of Physical Chemistry C*. – 2020. – Vol. 124, № 49. – P. 27130-27135.
154. Ishteev A. Investigation of structural and optical properties of MAPbBr₃ monocrystals under fast electron irradiation / A. Ishteev [et al.] // *Journal of Materials Chemistry C*. – 2022. – Vol. 10, № 15. – P. 5821-5828.
155. Shi D. Low trap-state density and long carrier diffusion in organolead trihalide perovskite single crystals / D. Shi [et al.] // *Science*. – 2015. – Vol. 347, № 6221. – P. 519-522.
156. Ščajev P. A carrier density dependent diffusion coefficient, recombination rate and diffusion length in MAPbI₃ and MAPbBr₃ crystals measured under one- and two-photon excitations / P. Ščajev, S. Miasojedovas, S. Juršėnas // *Journal of Materials Chemistry C*. – 2020. – Vol. 8, № 30. – P. 10290-10301.
157. Kiligaridis A. Are Shockley-Read-Hall and ABC models valid for lead halide perovskites? / A. Kiligaridis [et al.] // *Nature Communications*. – 2021. – Vol. 12, № 1. – P. 3329.

158. Droseros N. Origin of the enhanced photoluminescence quantum yield in MAPbBr₃ perovskite with reduced crystal size / N. Droseros [et al.] // *ACS Energy Letters*. – 2018. – Vol. 3, № 6. – P. 1458-1466.
159. Miyata K. Large polarons in lead halide perovskites / K. Miyata [et al.] // *Science Advances*. – 2017. – Vol. 3, № 8. – P. e1701217.
160. Govinda S. Behavior of methylammonium dipoles in MAPbX₃ (X= Br and I) / S. Govinda [et al.] // *The Journal of Physical Chemistry Letters*. – 2017. – Vol. 8, № 17. – P. 4113-4121.
161. Ramya K. Asymmetrical electrical performance across different planes of solution-grown MAPbBr₃ crystals of mm dimensions / K. Ramya [et al.] // *ACS Omega*. – 2022. – Vol. 7, № 46. – P. 42138-42145.
162. Jin H. It's a trap! On the nature of localised states and charge trapping in lead halide perovskites / H. Jin [et al.] // *Materials Horizons*. – 2020. – Vol. 7, № 2. – P. 397-410.
163. Hong D. Nature of photoinduced quenching traps in methylammonium lead triiodide perovskite revealed by reversible photoluminescence decline / D. Hong [et al.] // *ACS Photonics*. – 2018. – Vol. 5, № 5. – P. 2034-2043.
164. Cho Y. Photo-induced defects in MAPbBr₃ single crystals / Y. Cho, H. R. Jung, W. Jo // *Journal of Physics: Energy*. – 2021. – Vol. 3, № 4. – P. 044005.
165. Mannodi-Kanakkithodi A. Defect energetics in pseudo-cubic mixed halide lead perovskites from first-principles / A. Mannodi-Kanakkithodi [et al.] // *The Journal of Physical Chemistry C*. – 2020. – Vol. 124, № 31. – P. 16729-16738.
166. Mosconi E. Light-induced annihilation of Frenkel defects in organo-lead halide perovskites / E. Mosconi [et al.] // *Energy & Environmental Science*. – 2016. – Vol. 9, № 10. – P. 3180-3187.
167. Meggiolaro D. Formation of surface defects dominates ion migration in lead-halide perovskites / D. Meggiolaro, E. Mosconi, F. De Angelis // *ACS Energy Letters*. – 2019. – Vol. 4, № 3. – P. 779-785.
168. Xue H. Intrinsic defects in primary halide perovskites: A first-principles study of the thermodynamic trends / H. Xue, G. Brocks, S. Tao // *Physical Review Materials*. – 2022. – Vol. 6, № 5. – P. 055402.
169. Клингер М. И. Создание дефектов в твердых телах при распаде электронных возбуждений / М. И. Клингер [и др.] // *Успехи Физических Наук*. – 1985. – Т. 147, № 11. – С. 523-558.
170. Fu X. Photoluminescence study of time-and spatial-dependent light induced trap de-activation in CH₃NH₃PbI₃ perovskite films / X. Fu [et al.] // *Physical Chemistry Chemical Physics*. – 2016. – Vol. 18, № 32. – P. 22557-22564.

ПРИЛОЖЕНИЕ 1

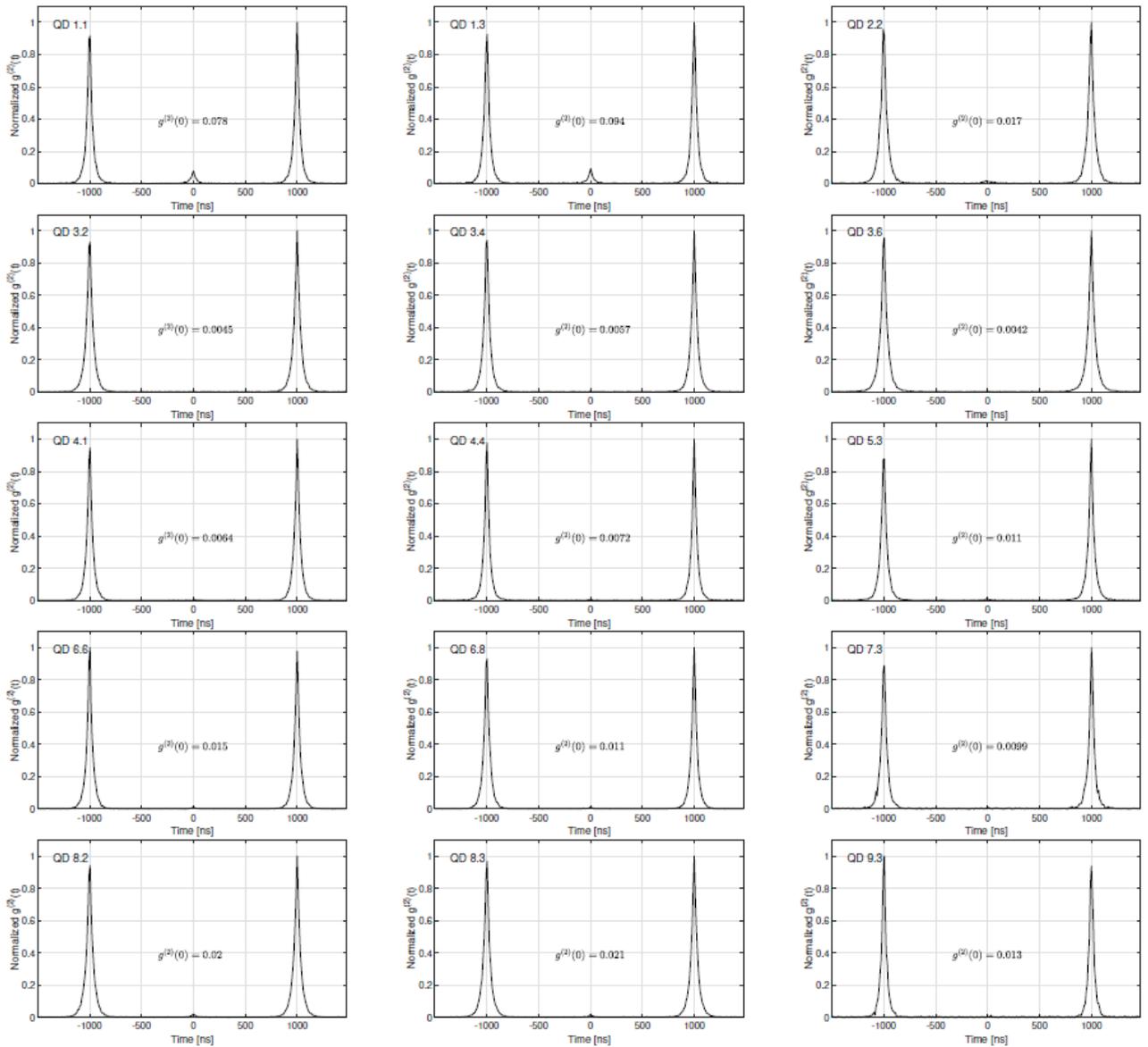


Рисунок III.1. Кросс-корреляционные функции одиночных квантовых точек CdSeS/ZnS. Низкие значения центрального пика позволяют сделать вывод об одиночности излучателя. В главе 4 используются данные по КТ № 3.2 и № 4.4.

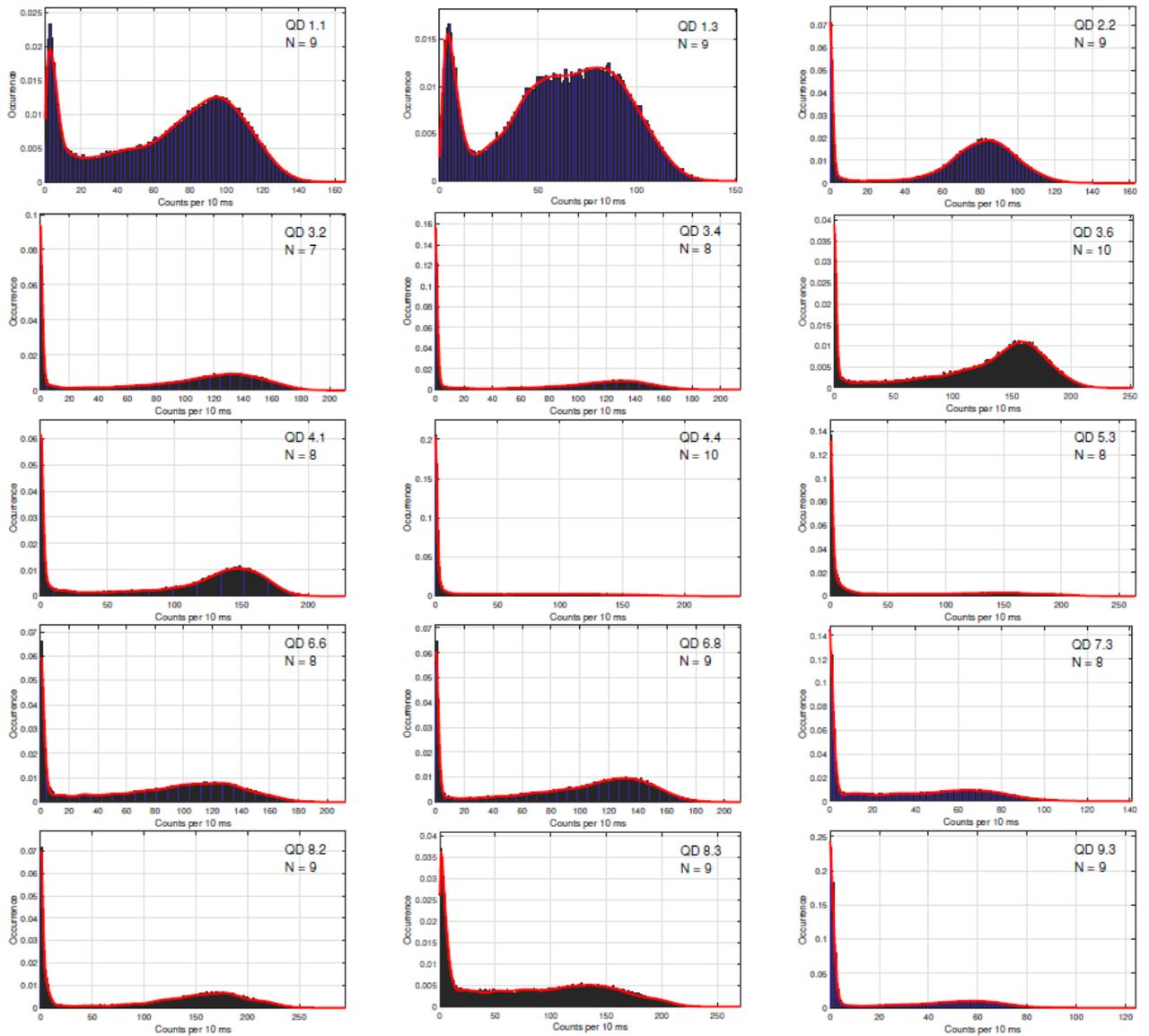


Рисунок П1.2. Функции распределения фотонов (синие полосы) и их аппроксимация теорией (красные линии) для одиночных квантовых точек CdSeS/ZnS. В главе 4 используются данные по КТ № 3.2 и № 4.4.

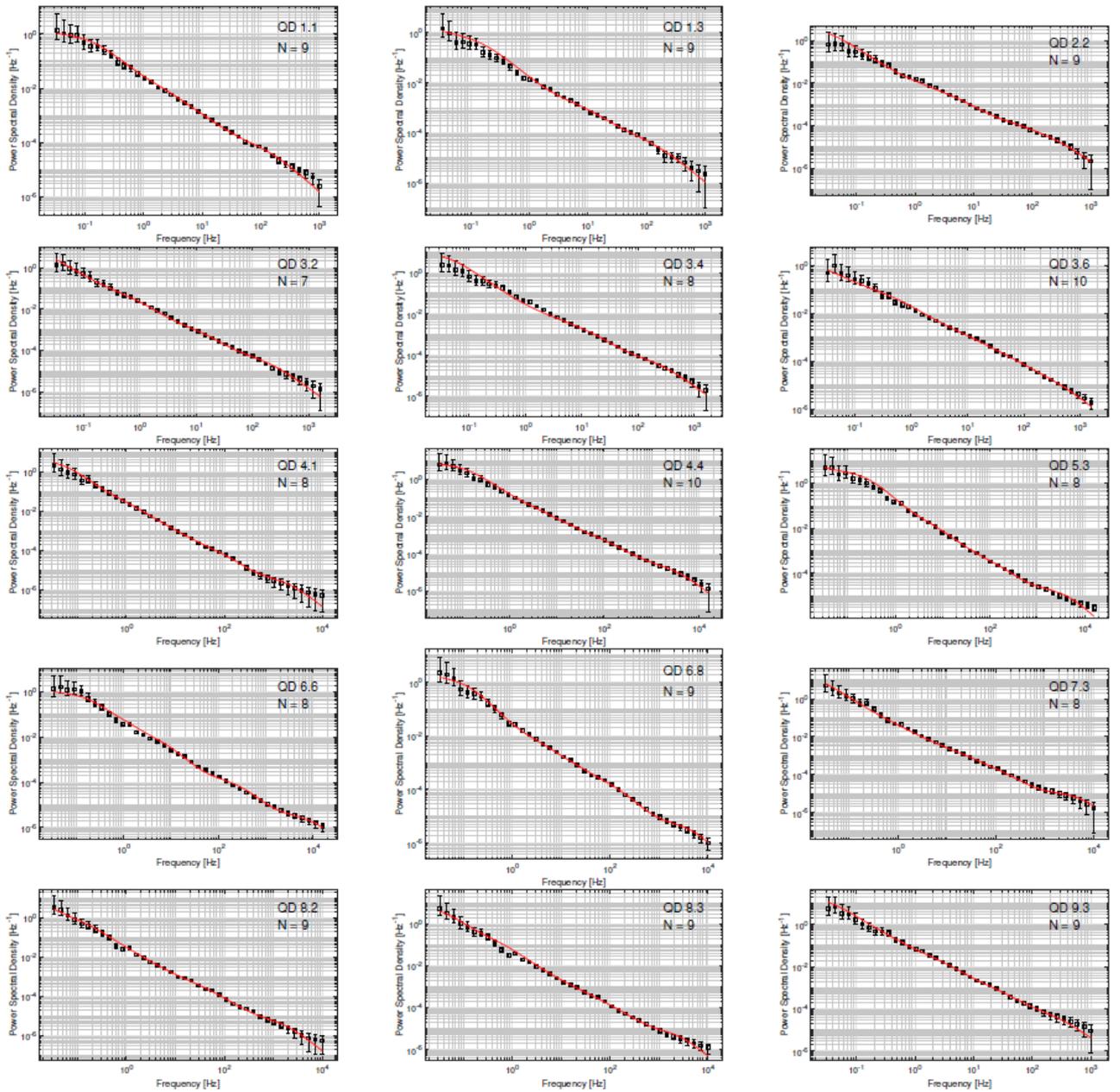


Рисунок 11.3. Оценка СПМ (черные квадраты) и её аппроксимация (красная линия) для одиночных квантовых точек CdSeS/ZnS. В главе 4 используются данные по КТ № 3.2 и № 4.4.

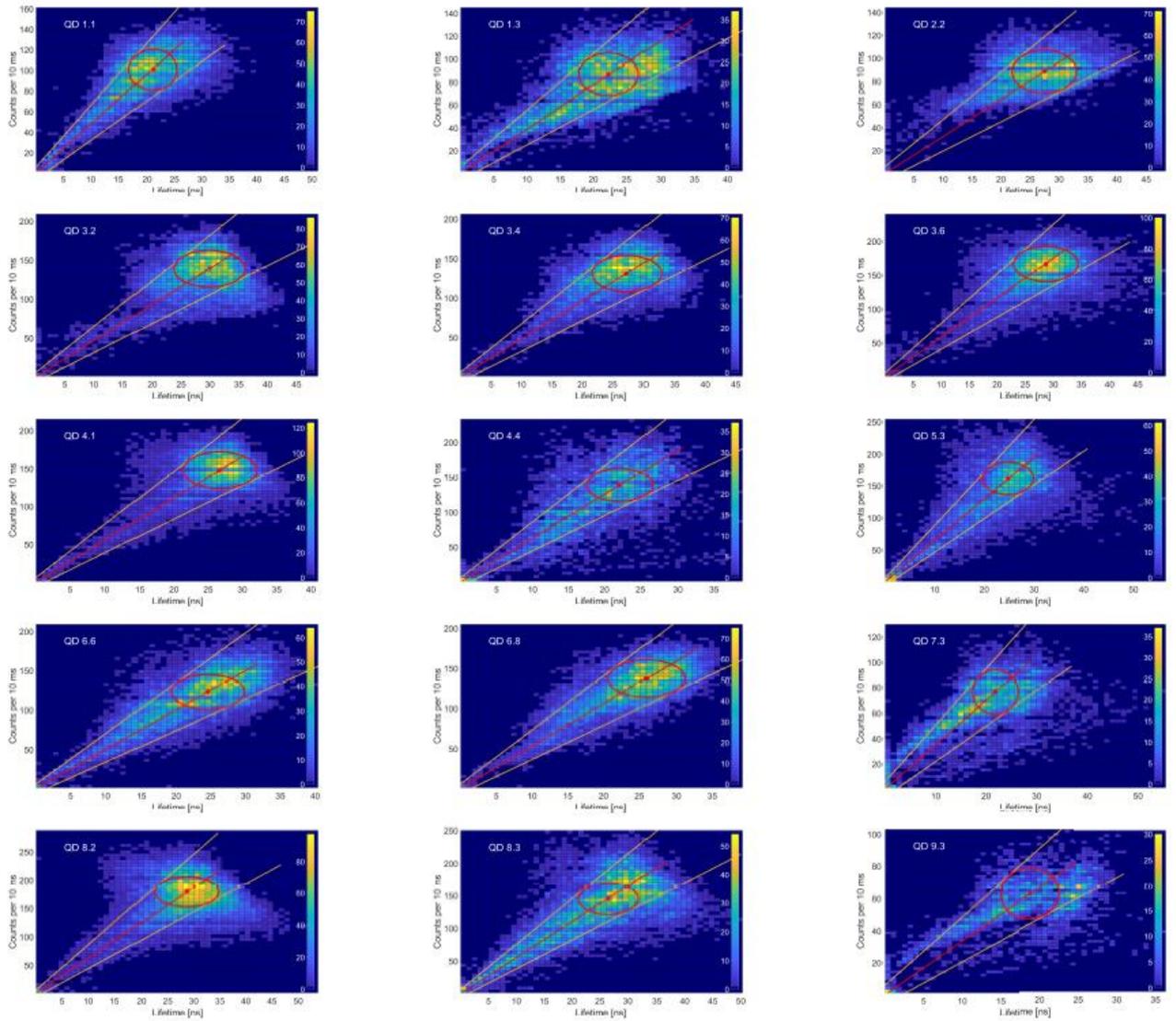


Рисунок П1.4. Двумерные распределения время жизни – интенсивность и их предсказание теорией для одиночных квантовых точек CdSeS/ZnS (красная линия). Желтые линии выражают 2σ – доверительный интервал. Красный эллипс описывает доверительную область в ON состоянии. В главе 4 используются данные по КТ № 3.2 и № 4.4.

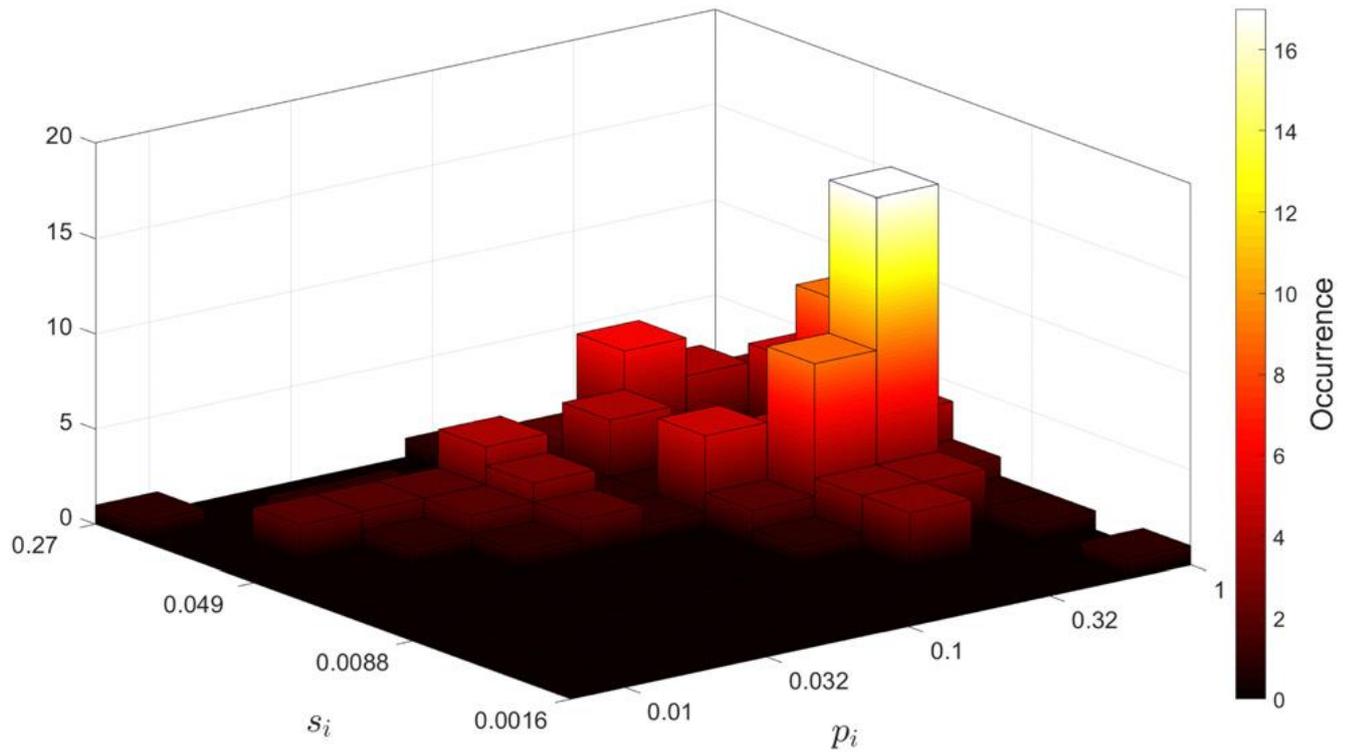


Рисунок П1.5. Распределение параметров аппроксимации для двухуровневых систем, используемых в описании мерцания люминесценции одиночных квантовых точек CdSeS/ZnS. Статистика собрана для всех ДУС, используемых для описания 15 различных одиночных КТ.

ПРИЛОЖЕНИЕ 2

Структура рисунков П2.1-П2.6 является одинаковой. Панель (a) показывает траекторию люминесценции одиночного нанокристалла. Панель (b) – соответствующую функцию распределения фотонов и её аппроксимацию моделью. Панели (c), (d), (f) и (g) показывают двумерные распределения вида время жизни – интенсивность и их предсказание теорией. Панель (e) показывает кросс-корреляционную функцию второго порядка вблизи нуля. Панель (h) показывает кривую затухания биэкситона и экспоненциальную аппроксимацию короткой компоненты. Панель (i) показывает интегральную по траектории кривую затухания люминесценции. Панель (j) показывает оценку СПМ и её аппроксимацию теорией. Панель (k) показывает АКР функцию сигнала мерцания. Последний рисунок П2.7 показывает результаты аппроксимации спектров излучения одиночных НК CsPbBr₃ двумя гауссовыми функциями.

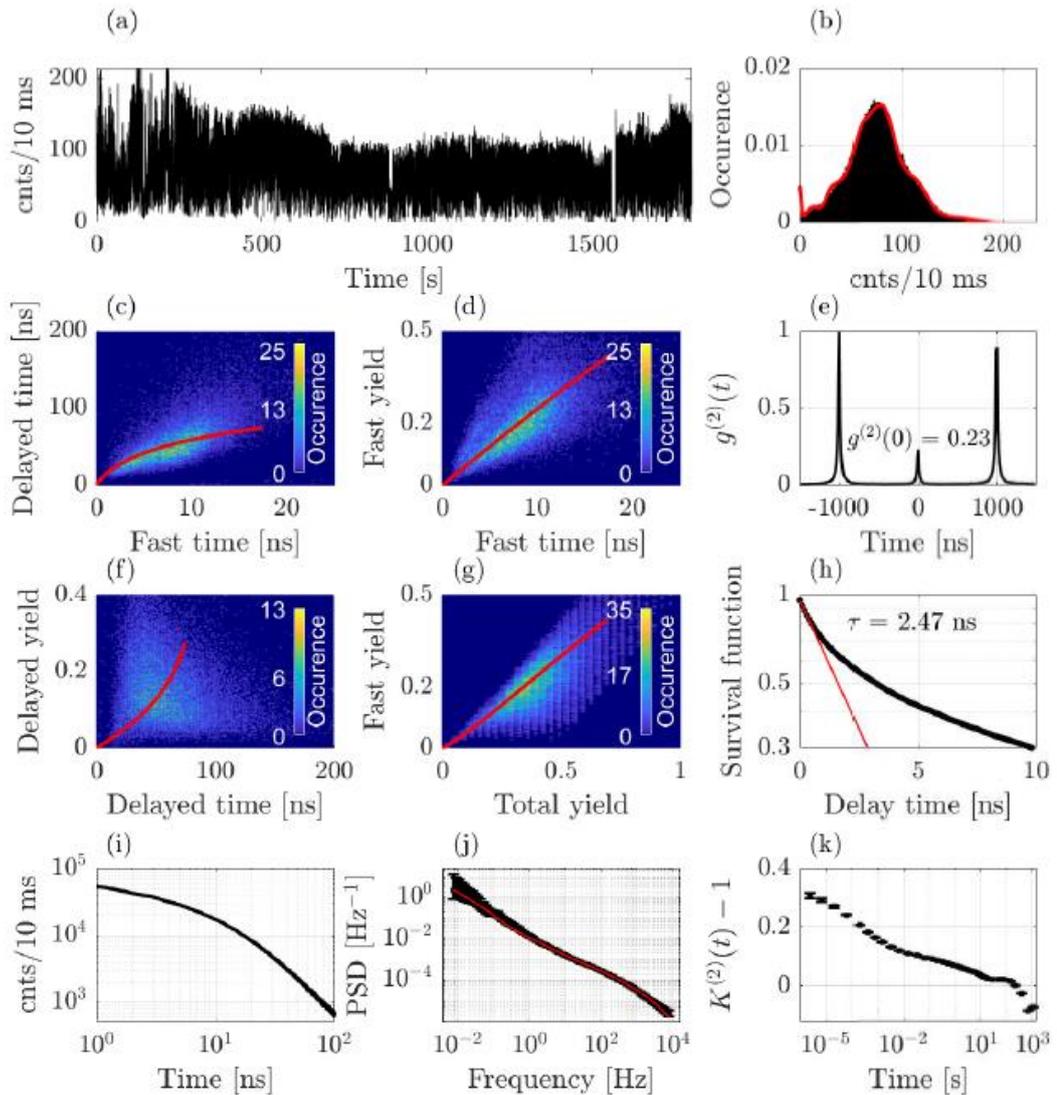


Рисунок П2.1. НК №1.

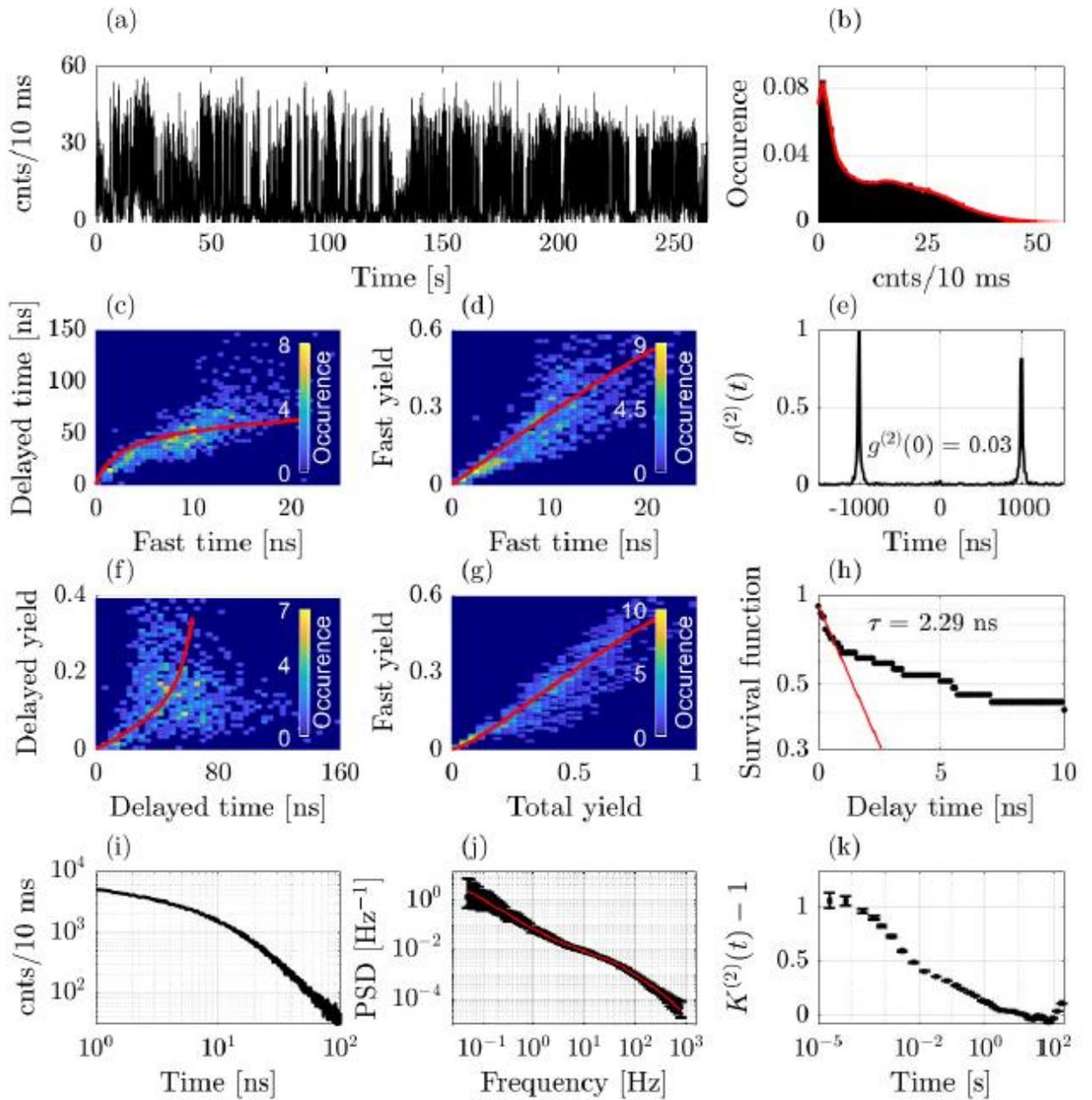


Рисунок П2.2. НК №2.

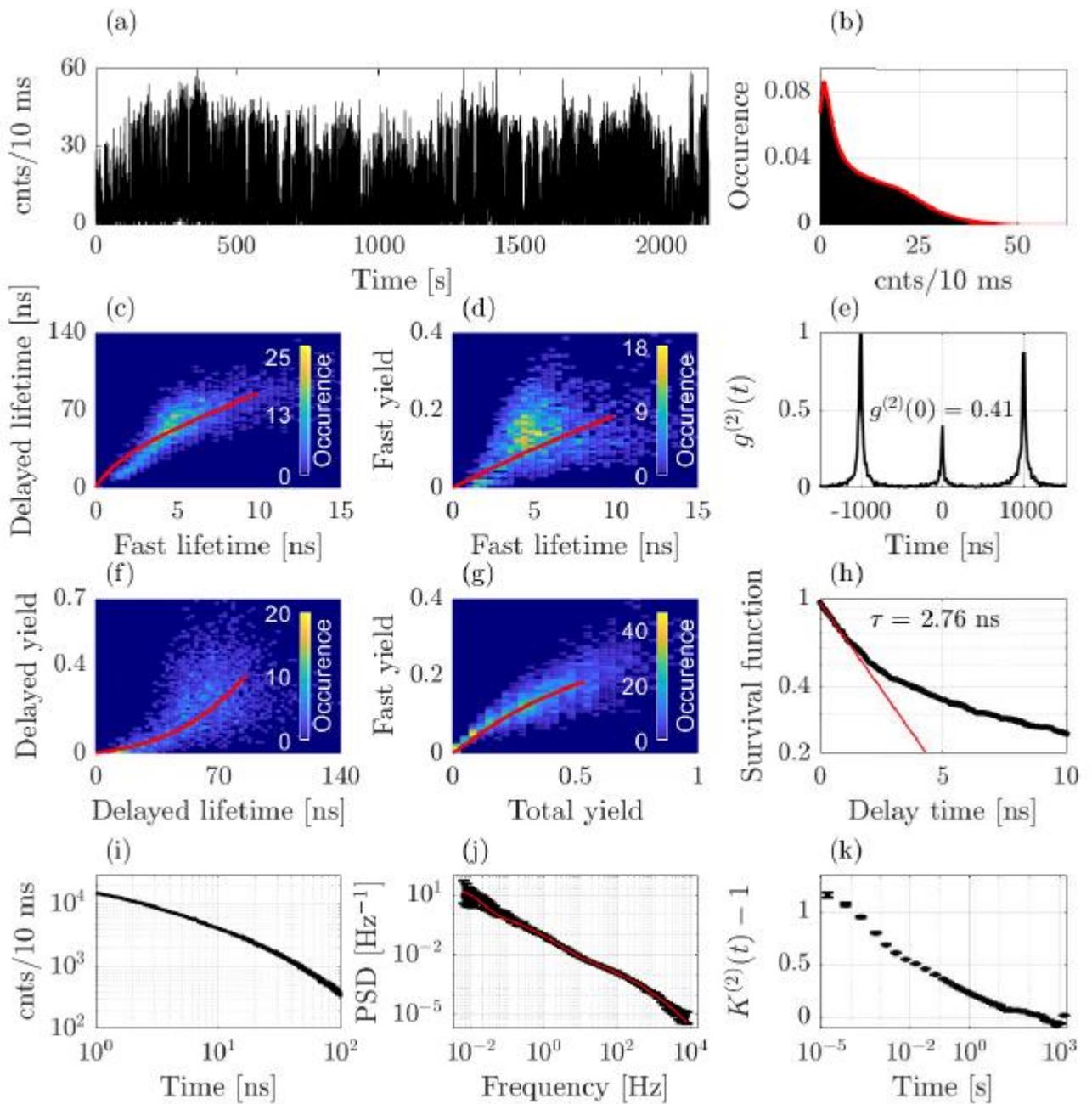


Рисунок П2.3. НК №3.

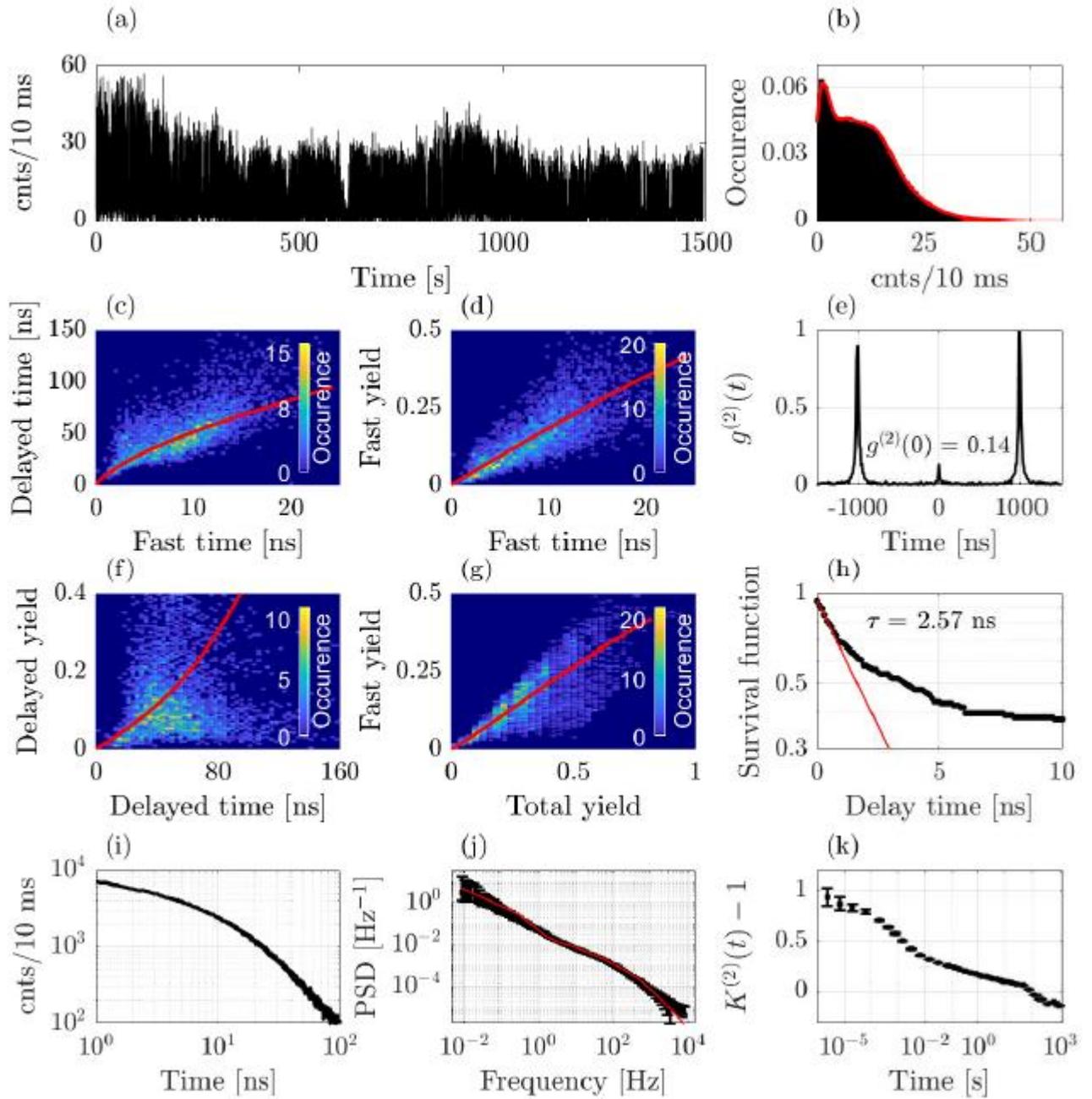


Рисунок П2.4. НК №4.

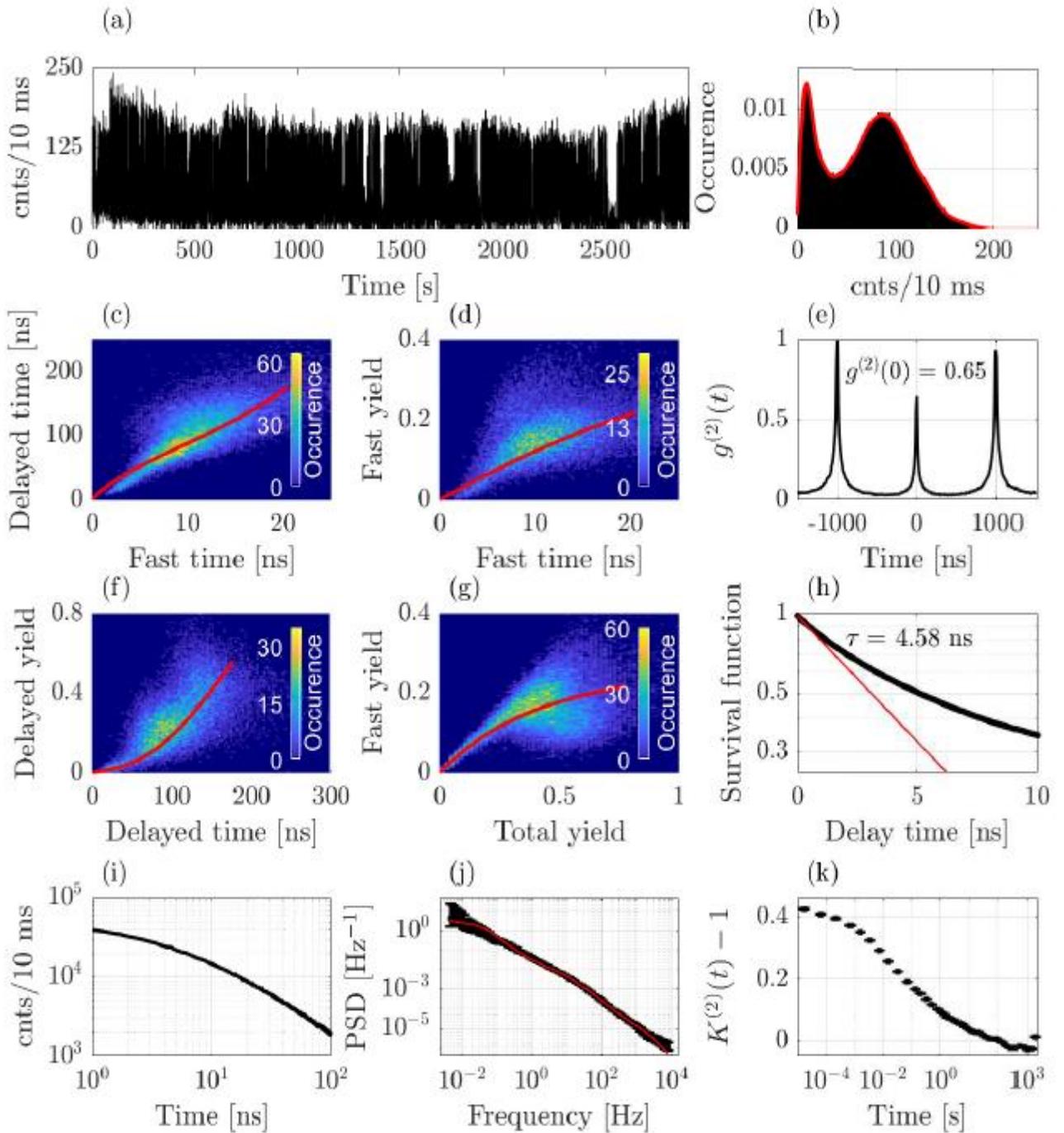


Рисунок П2.5. НК №5. Данные по этому НК используются в главе 5. Высокое значение высоты центрального пика в кросс-корреляционной функции (e) связано с достаточно большим временем жизни биэкситона (h). Анализ зависимости антигруппировки от допустимой задержки подтверждает одиночность НК.

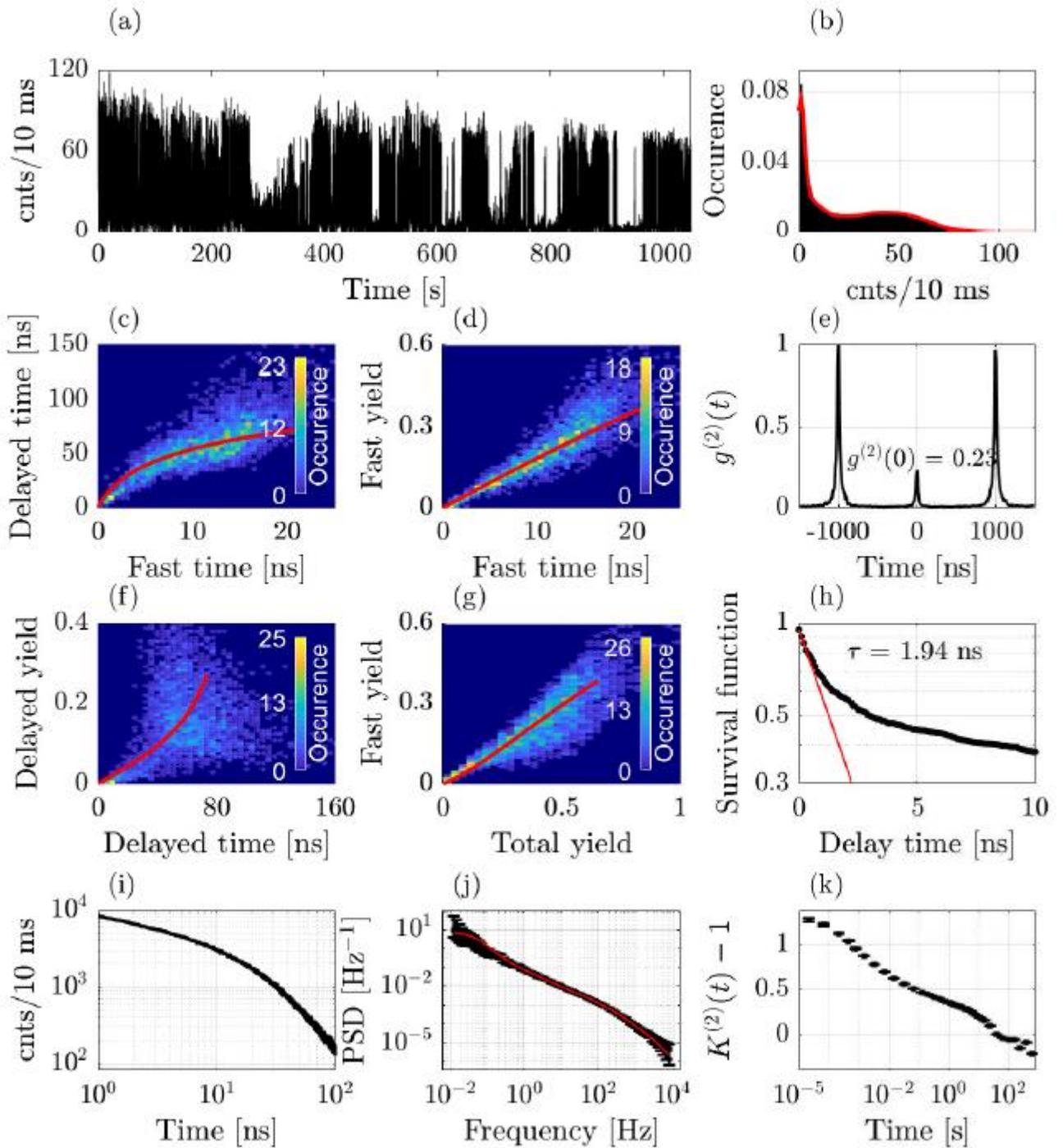


Рисунок П2.6. НК №6.

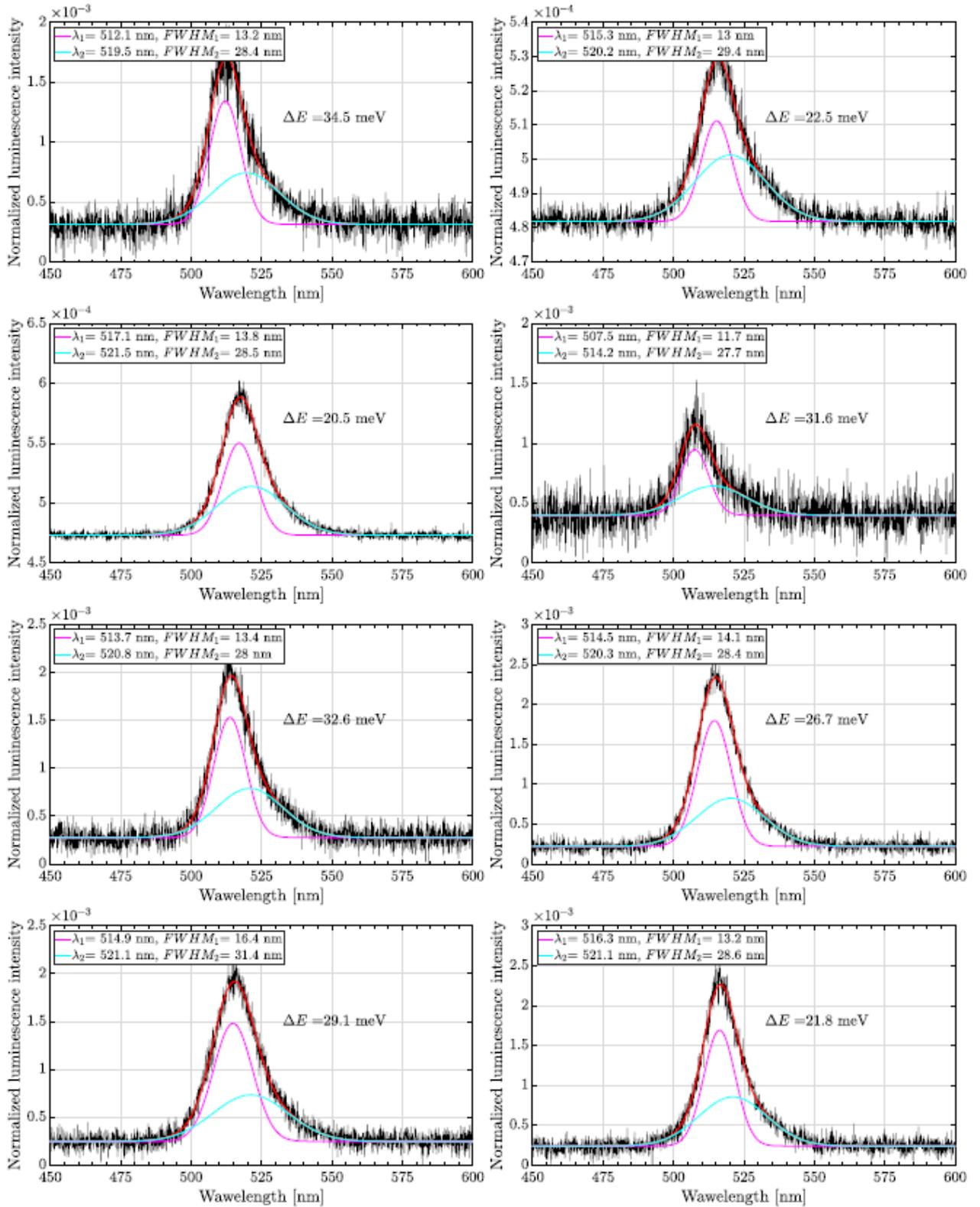


Рисунок П2.7. Спектры люминесценции одиночных нанокристаллов CsPbBr₃ (черные линии) с соответствующей аппроксимацией двумя гауссовыми функциями (цветные линии).

ПРИЛОЖЕНИЕ 3

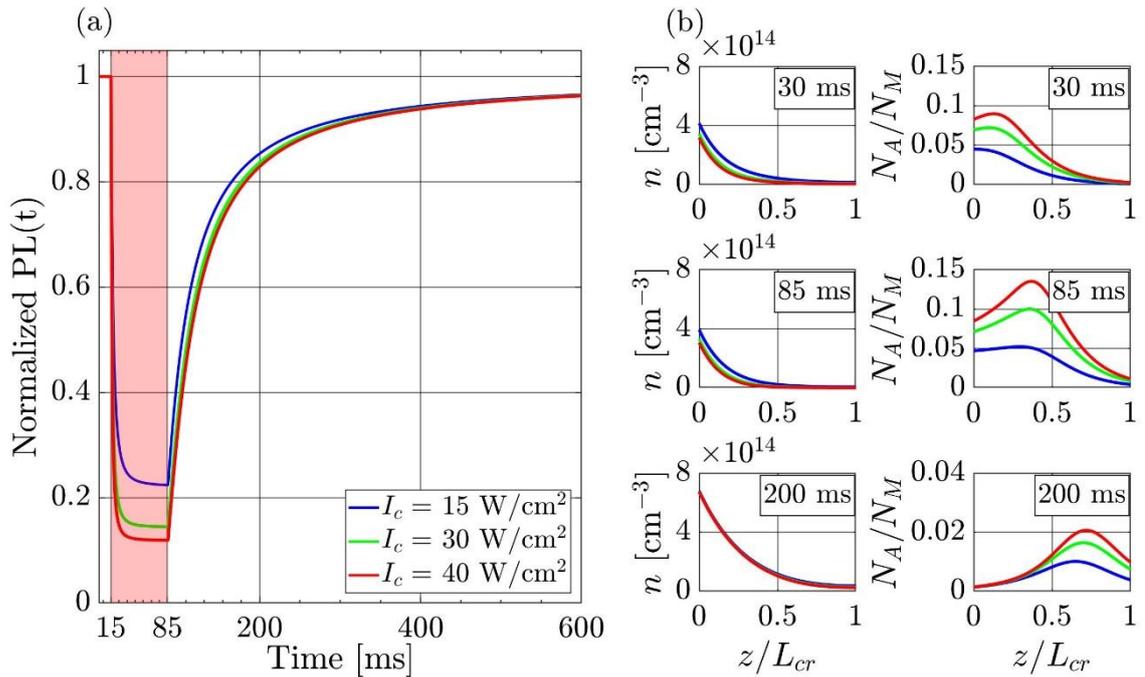


Рисунок П3.1. (а) Кривые полностью оптического переключения для различных интенсивностей контрольного света. (б) Концентрации электронов и ловушек в различные моменты времени. Скорость распада описывается уравнением $R_A = -KnN_A^2$, $K = 4 \times 10^{-32} \text{ см}^6 \text{мс}^{-1}$. Остальные значения параметров совпадают со значениями, использованными для расчета рисунка 33 из главы 6.

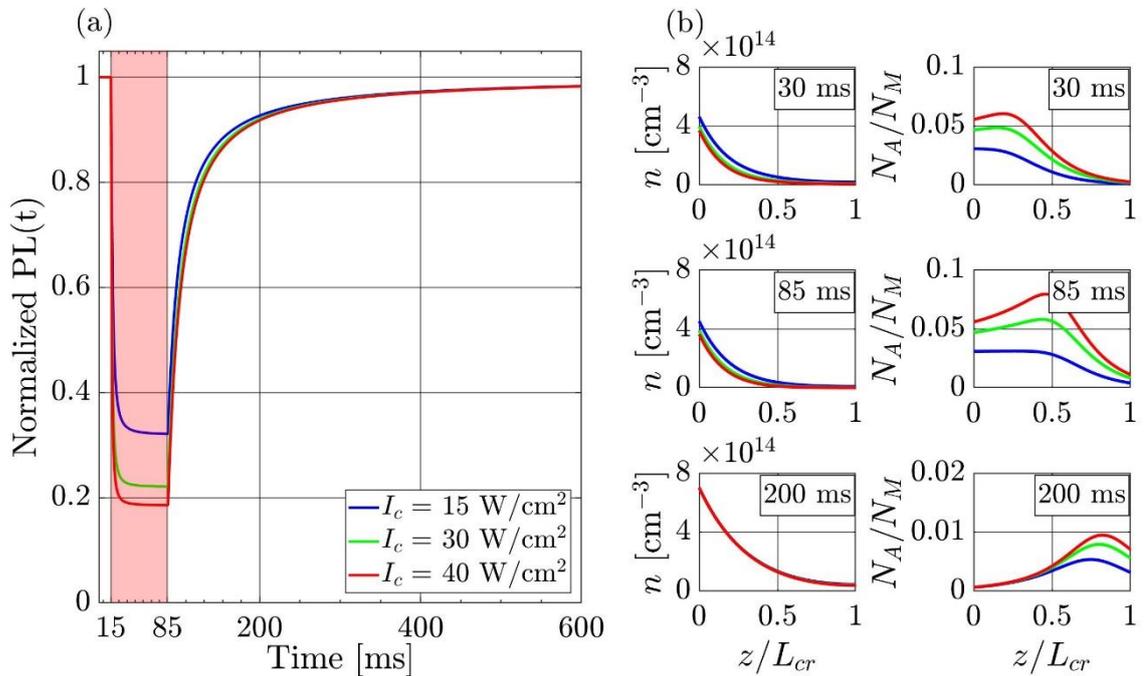


Рисунок П3.2. (а) Кривые полностью оптического переключения для различных интенсивностей контрольного света. (б) Концентрации электронов и ловушек в различные моменты времени. Скорость распада описывается уравнением $R_A = -Knn_t^A N_A$, $KK = 4 \times 10^{-28} \text{ см}^6 \text{мс}^{-1}$. n_t^A – концентрация захваченных электронов только на активные глубокие ловушки. Остальные значения параметров совпадают со значениями, использованными для расчета рисунка 33 из главы 6.

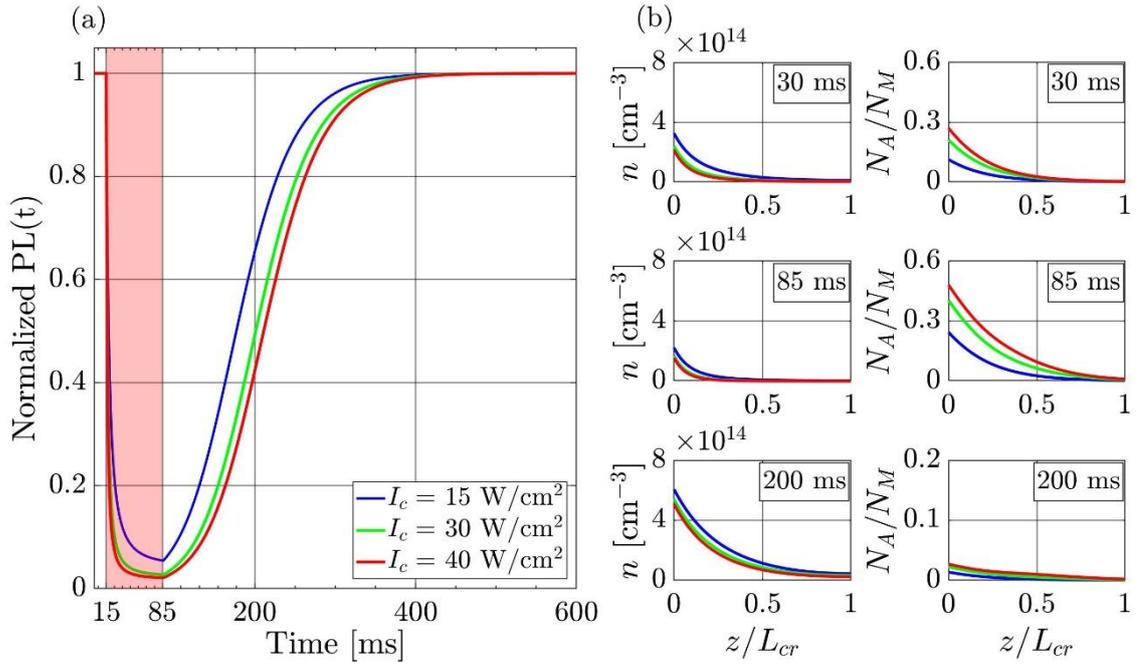


Рисунок П3.3. (а) Кривые полностью оптического переключения для различных интенсивностей контрольного света. (б) Концентрации электронов и ловушек в различные моменты времени. Скорость распада описывается уравнением $R_A = -Kn_t^A$, $K = 250 \text{ мс}^{-1}$. Остальные значения параметров совпадают со значениями, использованными для расчета рисунка 33 из главы 6.