

Корреляция межфотонных интервалов мерцающей люминесценции одиночных нанокристаллов CdSe/CdS

А. Г. Витухновский⁺, А. Ю. Переверзев^{+,*}, В. В. Федянин^{+,×}, С. А. Амбровевич⁺, Р. Б. Васильев[°], Д. Н. Диринов[°]

⁺ Физический институт им. Лебедева РАН, 119991 Москва, Россия

^{*} Московский физико-технический институт, 141700 Долгопрудный, Россия

[×] Московский педагогический государственный университет, 119991 Москва, Россия

[°] Факультет наук о материалах, МГУ им. Ломоносова, 119992 Москва, Россия

Поступила в редакцию 18 мая 2012 г.

В работе экспериментально зарегистрированы последовательности абсолютных времен регистрации отдельных фотонов люминесценции одиночного полупроводникового нанокристалла ядро/оболочка CdSe/CdS при непрерывном лазерном возбуждении при комнатной температуре. Показано, что коэффициент корреляции интервалов времени между последовательными актами регистрации фотонов отличен от нуля. При этом такое поведение корреляции сохраняется для межфотонных интервалов, отделенных друг от друга двумя и более актами регистрации фотонов, до тех пор пока среднее время между интервалами не составит порядка 180 мс, что соответствует последовательности из примерно 10^3 фотонов. Проведено моделирование, и сделан вывод о том, что происхождение этой корреляции связано с мерцающим характером люминесценции квантовых точек.

Введение. Высокий квантовый выход, узкие спектральные полосы люминесценции и возможность задавать положение максимума люминесценции, подбирая только размер нанокристалла и оставляя неизменными его химический состав и технологию синтеза, делает перспективным использование полупроводниковых нанокристаллов в таких областях, как полупроводниковые лазеры [1] и органические светоизлучающие диоды [2].

Тем не менее особенности люминесценции таких нанокристаллов, в частности их мерцание, т.е. отсутствие вторичного излучения при непрерывном оптическом возбуждении в течение длительных интервалов времени вплоть до миллисекунд и секунд, ограничивает их практическое применение. Мерцание, т.е. наличие длительных чередующихся между собой on- и off-интервалов, характерно и для одиночных молекул, где такое поведение определяется долгоживущим состоянием, соответствующим триплетному уровню [3]. Однако в отличие от молекул, где длительности on- и off-интервалов имеют экспоненциальное распределение, для нанокристаллов эти распределения являются степенными [4, 5]. Причины, приводящие к этому, до сих пор остаются предметом дискуссий [6–8]. Возможная фотоиндуцированная ионизация и последующая нейтрализация нанокристаллов должны приводить к экспоненциальным распределениям, что противоречит экспериментальным данным [4]. Это означает, что степенной ха-

рактер мерцания обусловлен не одним, а несколькими одновременно протекающими в нанокристалле процессами. Понимание физических механизмов, ответственных за данное явление, возможно, позволит устранить мерцание и открыть широкие возможности для использования нанокристаллов в качестве центров излучательной рекомбинации.

Одной из особенностей мерцающей флуоресценции нанокристаллов является существенное отличие от нуля линейного коэффициента корреляции Пирсона между интервалами одного типа (on или off) с номерами i и $i + k$ [9]:

$$Q(k) = \frac{\sum_i (X_i - \bar{X})(X_{i+k} - \bar{X})}{\sqrt{\sum_i (X_i - \bar{X})^2} \sqrt{\sum_i (X_{i+k} - \bar{X})^2}}. \quad (1)$$

Здесь X_i – длительность интервала с номером i , \bar{X} – средняя длительность интервалов. Отличие $Q(k)$ от нуля в работе [9] связывают с эффектом “памяти”, указывая на то, что существует некоторая связь между длительностью следующего интервала и длительностью предыдущего.

Для степенного распределения с показателем $m < 2$ среднего времени не существует. Поэтому за \bar{X} обычно принималось среднее время для каждой экспериментальной траектории, зависящее от параметров эксперимента [10]. Подобный анализ основан на субъективном выборе времени усреднения сигнала и уровня дискриминации на on- и off-интервалы. Незначительное изменение этих параметров приводит

к существенному изменению характера получаемых распределений [11].

К утверждению о наличии “памяти” нужно относиться с осторожностью, поскольку может существовать несколько причин для корреляции длительностей on- и off-интервалов. В частности, корреляция находится в зависимости от способа разделения исходных времен регистрации фотонов на on- и off-интервалы. Тем не менее коэффициент корреляции оказывается удобным инструментом для описания данных о фотонах, зарегистрированных от одиночного нанокристалла.

В настоящей работе был впервые применен подход, в котором не анализировался усредненный по времени сигнал люминесценции одиночного нанокристалла, а рассматривались последовательности моментов регистрации отдельных фотонов. Целью работы было исследование коэффициента корреляции временных интервалов между последовательными моментами регистрации фотонов как характеристики, лишенной какого-либо усреднения.

Эксперимент. В качестве объектов исследования использовались полупроводниковые нанокристаллы CdSe/CdS, синтезированные по методике, аналогичной [12]. Полученные нанокристаллы имеют спектральный максимум люминесценции в области 615 нм. При этом положение экситонного максимума в спектре поглощения соответствует длине волны 605 нм. Характерный диаметр ядра CdSe составлял 3.5 нм. Толщина оболочки CdS в среднем равна 1.0 нм. Неоднородность распределения по размерам не превышает 8%. Более детальная характеристика приведена в работе [13].

Люминесценция одиночных нанокристаллов CdSe/CdS исследовалась при комнатной температуре с помощью конфокального микроскопа MT200 (PicoQuant, Germany), позволяющего записывать последовательности времен регистрации одиночных фотонов, испущенных одним нанокристаллом, с точностью 4 пс. Мертвое время приемника одиночных фотонов составляло порядка 80 нс. Оптическое возбуждение проводилось с помощью непрерывного лазера с длиной волны 376 нм.

Для сопоставления полученных данных с результатами, представленными в других работах, было проведено усреднение сигнала за интервал времени $t_{\text{bin}} = 2$ мс. Количество зарегистрированных за этот интервал времени фотонов в разные моменты времени приведено на рис. 1. Четко наблюдаются провалы интенсивности.

Распределения on- и off-интервалов (рис. 2), построенные для полученной траектории интенсивнос-

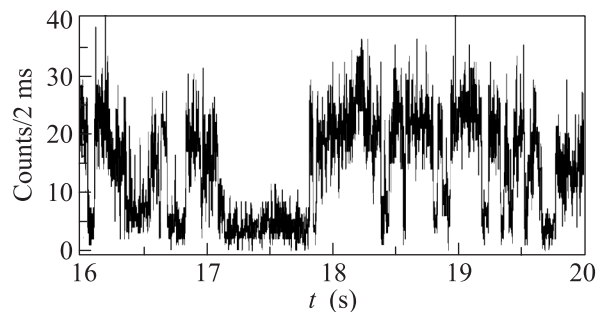


Рис. 1. Часть траектории интенсивности люминесценции одиночной квантовой точки CdSe/CdS при времени усреднения $t_{\text{bin}} = 2$ мс

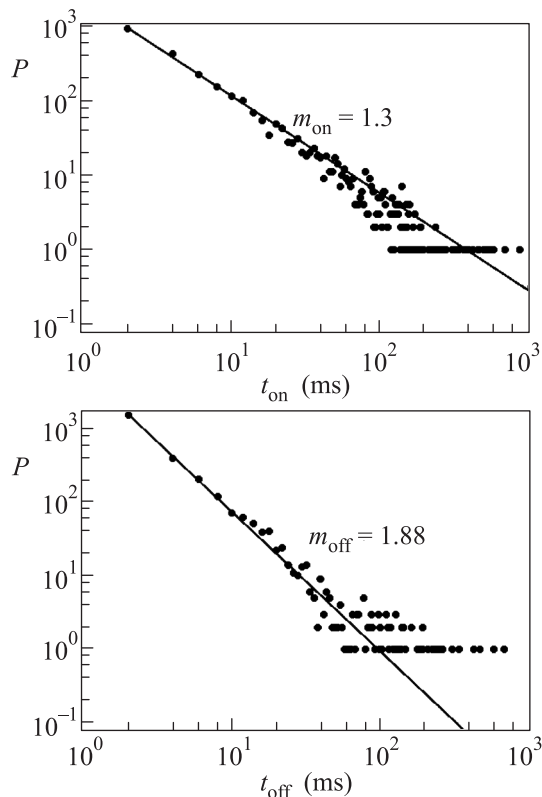


Рис. 2. Распределения P длительностей on- и off-интервалов, построенные на основе экспериментальной траектории люминесценции одиночного полупроводникового нанокристалла CdSe/CdS (см. рис. 1)

ти, имеют ярко выраженный степенной характер. Для on-интервалов показатель степени составил 1.3, для off – 1.88, что соответствует данным, представленным в работе [7].

На рис. 3 приведены коэффициенты корреляции между последовательными on- и off-интервалами, разделенными несколькими переходами в излучающие и неизлучающие состояния. Для двух следующих друг за другом интервалов одного типа коэффициенты корреляции значительны (они превышают

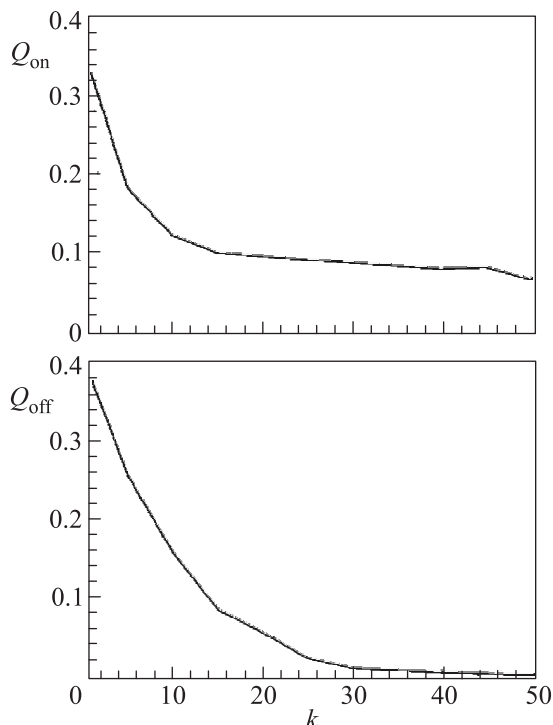


Рис. 3. Коэффициенты корреляции Q для on и off-интервалов, разделенных k переходами в излучающие и неизлучающие состояния

0.3). Характерное количество интервалов, за которое корреляция уменьшается в 2 раза, примерно равно 10. Поскольку в среднем суммарная длительность последовательной пары on- и off-интервалов для исследуемых нами нанокристаллов CdSe/CdS составляет около 40 мс, соответствующие интервалы коррелируют друг с другом на интервале времени 400 мс.

С помощью предложенного нами подхода были получены зависимости коэффициента корреляции интервалов времени между последовательно зарегистрированными фотонами, испущенными одиночными нанокристаллами CdSe/CdS, от числа фотонов между этими интервалами. На рис. 4 представлены такие зависимости (1 и 2) для двух различных нанокристаллов CdSe/CdS. Кроме того, из траектории интенсивности люминесценции с временем усреднения $t_{\text{bin}} = 2$ мс (рис. 3) были выделены on-интервалы. Затем в пределах каждого такого интервала были получены коэффициенты корреляции межфотонных интервалов (рис. 4, зависимость 5). Определенные таким образом коэффициенты корреляции в on-интервалах должны отражать лишь часть процессов, происходящих в нанокристалле, не связанную с мерцанием.

Обсуждение результатов. Коэффициенты корреляции межфотонных интервалов, полученные для

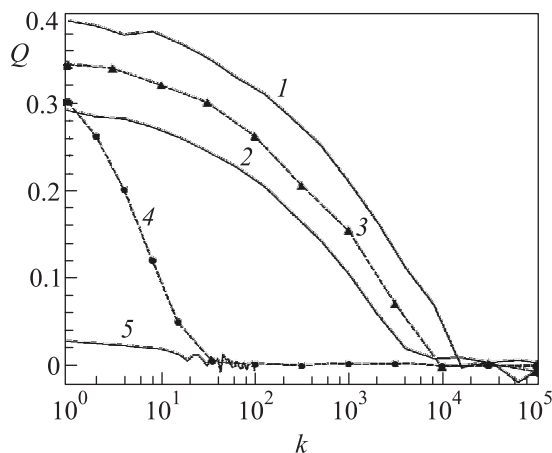


Рис. 4. Зависимость коэффициента корреляции Q временных интервалов между последовательно зарегистрированными фотонами от числа фотонов k между этими интервалами: результаты экспериментов для двух квантовых точек (1 и 2), полученные отдельно; моделирование методом Монте-Карло, в основу которого было заложено степенное (3) и экспоненциальное (4) распределение on- и off-интервалов; 5 – коэффициент корреляции межфотонных интервалов, зарегистрированных только в on-интервалах

двух различных нанокристаллов CdSe/CdS, имеют аналогичные зависимости от числа фотонов между ними (рис. 4, зависимости 1 и 2). Величина коэффициента корреляции уменьшается в 2 раза, когда между интервалами происходит детектирование около 10^3 фотонов. В нашем случае экспериментально определенное среднее время между зарегистрированными фотонами составляет 180 мкс. Тогда характерное время корреляции оказывается равным 180 мс. По порядку величины оно совпадает с длительностью корреляций on- и off-интервалов, полученной нами ранее при усреднении. Это может свидетельствовать о наличии в системе длительного процесса. Вместе с тем среднее время между последовательными моментами регистрации фотонов не обладает физическим смыслом из-за степенного закона распределения on- и off-интервалов.

Для того чтобы установить причину корреляций интервалов времени между последовательно зарегистрированными фотонами, для одного из нанокристаллов были рассчитаны коэффициенты корреляции таких интервалов в моменты времени, соответствующие on-интервалам на траектории интенсивности, полученной с помощью усреднения по времени (рис. 4, зависимость 5). Такие межфотонные интервалы корреляцией не обладают, т.е. любые отличные от нуля корреляции связаны с мерцающим характером

ром люминесценции нанокристаллов CdSe/CdS. Для проверки этого утверждения было проведено моделирование последовательности моментов детектирования фотонов, испущенных одиночным нанокристаллом, методом Монте-Карло.

В модели генерировалась последовательность случайных величин длительностей on- и off-интервалов, распределенных по степенному закону в пределах от 0.1 мс до 10 с. Поскольку длительности on- и off-интервалов рассчитывались независимо, корреляции между ними отсутствовали. В рамках каждого интервала генерировались случайные величины моментов детектирования фотонов, имеющих пуассоновскую статистику. Выбор такого распределения был обусловлен пуассоновской статистикой межфотонных интервалов в on- и off-интервалах, полученных нами экспериментально. Значения параметров расчета равны средним значениям, полученным из экспериментальных данных: показатели степени распределений on- и off-интервалов равны $m_{\text{on}} = 1.5$ и $m_{\text{off}} = 1.7$, средние временные интервалы между последовательно зарегистрированными фотонами в on- и off-интервалах составляют 0.1 мс и 1 мс соответственно. Коэффициент корреляции $Q(k)$ для модельной последовательности фотонов приведен на рис. 4 (зависимость 3).

Рассчитанная таким образом зависимость $Q(k)$ имеет вид, типичный для исследуемых нами нанокристаллов CdSe/CdS. Чтобы проверить влияние именно степенного характера распределения межфотонных интервалов, на рис. 4 также представлена зависимость 4, рассчитанная для экспоненциального распределения on- и off-интервалов с такими же средними значениями длительности. В этом случае зависимость $Q(k)$ существенным образом отличается от экспериментально наблюдаемой. Это означает, что ее вид определяется главным образом степенным распределением on- и off-интервалов. Следовательно, она выступает в качестве некоторой характеристики процесса люминесценции одиночных нанокристаллов.

Заключение. Впервые использованный в настоящей работе подход к оценке коэффициента корреляции межфотонных интервалов мерцающей флуоресценции, экспериментально наблюдаемых у полупроводниковых нанокристаллов ядро/оболочка CdSe/CdS при непрерывном лазерном возбуждении,

позволил сделать вывод о том, что наблюдаемые корреляции связаны со степенным характером распределения длительностей on- и off-интервалов. Длительность корреляции, равная в нашем случае 180 мс, по порядку величины соответствует длительности корреляции on- и off-интервалов (400 мс), построенной для сигнала, усредненного с временем 2 мс. Корреляция межфотонных интервалов является характеристикой эффекта мерцания и, в отличие от корреляции on- и off-интервалов, не требует при своем нахождении выбора субъективного параметра – времени усреднения.

Авторы выражают благодарность доктору физ.-мат. наук В.И. Юдсону (ИСАН) за полезные обсуждения результатов и Н.С. Власовой за помощь в проведении эксперимента. Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант # 12-03-00839-а) и Министерства науки и образования РФ (госконтракт # 16.516.11.6071).

1. V. I. Klimov, F. F. Mikhailovsky, X. Su et al., *Science* **290**, 314 (2000).
2. V. Wood, M. J. Panzer, J. M. Caruge et al., *Nano Lett.* **10**, 24 (2010).
3. Th. Basche, W. E. Moerner, M. Orrit et al., *Single Molecule Optical Detection, Imaging and Spectroscopy*, Weinheim, Germany, 1997.
4. M. Kuno, D. P. Fromm, H. F. Hamann et al., *J. Chem. Phys.* **115**, 1028 (2001).
5. M. Kuno, D. P. Fromm, A. Gallagher et al., *Nano Lett.* **1**, 55 (2001).
6. I. S. Osad'ko, *Chem. Phys.* **316**, 99 (2005).
7. P. Frantsuzov, M. Kuno, B. Janko et al., *Nature Physics* **4**, 519 (2008).
8. Th. Hartmann, V. I. Yudson, and P. Reineker, *J. Luminescence* **131**, 379 (2011).
9. F. D. Stefani, X. Zhong, W. Knoll et al., *New J. Phys.* **7**, 197 (2005).
10. S. Volkán-Kacsó, P. A. Frantsuzov, and B. Jankó, *Nano Lett.* **10**, 2761 (2010).
11. C. H. Crouch, O. Sauter, X. Wu et al., *Nano Lett.* **10**, 1692 (2010).
12. R. B. Vasiliev, S. G. Dorofeev, D. N. Dirin et al., *Mendeleeev Commun.* **14**(4), 169 (2004).
13. S. Ambrozovich, M. van der Auweraer, D. Dirin et al., *J. Russian Laser Research* **29**(6), 526 (2008).