

**Физический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова**

**Центр Квантовых Технологий**

**ЛАБОРАТОРНЫЙ ПРАКТИКУМ**

**А.М. Смирнов, В.Н. Манцевич, О.В. Снигирев**

**ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КВАНТОВЫХ ТОЧЕК**

**2020 год**

## **Задача. ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КВАНТОВЫХ ТОЧЕК**

### **Цель работы**

*Исследовать особенности спектров поглощения и фотолюминесценции коллоидных растворов квантовых точек, рассчитать по измеренным спектрам поглощения размер квантовых точек, определить дисперсию размеров, а также измерить Стоксов сдвиг. Измерение зависимости поглощения основного экситонного перехода квантовых точек в зависимости от их концентрации в коллоидном растворе.*

### **Введение**

Физические свойства полупроводниковых квантовых точек (КТ) объединяют в себе, как свойства атомных систем (молекул), так и свойства объемных полупроводниковых материалов. Размер, определяющий границу между полупроводниковыми КТ и объемными материалами, четко не определен и сильно зависит от материала. Тем не менее, квантовыми точками принято считать объекты, содержащие примерно от 100 до 100 000 атомов ( $R=1\div 10$  нм). Нижний предел этого диапазона определяется сохранением свойств кристаллической структуры объемного материала. Верхний предел соответствует размерам, при которых расстояние между уровнями энергии приближается к значениям тепловой энергии.

Одним из определяющих параметров полупроводниковых материалов является значение ширины запрещенной зоны, разделяющей зону проводимости  $E_c$  от валентной зоны  $E_v$ . Для каждого объемного полупроводника данное значение фиксировано и может незначительно меняться в зависимости от внешних условий (температуры, приложенных внешних полей и др.). Ситуация изменяется коренным образом в случае низкоразмерных полупроводниковых структур, с размерами менее 10 нм, когда движение электронов и дырок становится ограниченным во всех трех направлениях. Это обусловлено тем, что

размеры таких структур сравнимы с длиной волны Де-Бройля электронов и дырок. Волновые функции электронов и дырок начинают "чувствовать" присутствие границ и реагировать на изменение размера наночастиц, модифицируя их энергетические спектры. Пространственная локализация носителей заряда во всех трех направлениях приводит к появлению дискретных уровней энергии (квантово-размерный эффект) вместо непрерывной энергетической зоны.

### **Экситоны в полупроводниках**

Простейшее возбуждение электронной системы полупроводника состоит в переходе электрона из валентной зоны в зону проводимости. При этом в валентной зоне образуется дырка. Она ведет себя как положительно заряженная частица. Имеющие заряды противоположного знака, электрон и дырка должны притягиваться за счет кулоновского взаимодействия. Они образуют квазичастицу (квазиатом), похожую на атом водорода или, если быть точнее, на позитроний, так как обе частицы легкие. "Квази" в переводе с латинского означает "почти", "вроде". Эта квазичастица, состоящая из электрона и дырки, называется экситоном Ваннье-Мотта или экситоном большого радиуса. Размеры экситона Ваннье-Мотта велики по сравнению с периодом решетки твердого тела. Именно это обстоятельство позволяет с хорошим приближением рассматривать взаимодействие между электроном и дыркой как кулоновское взаимодействие двух точечных зарядов, ослабленное в  $\epsilon$  раз, где  $\epsilon$  - статическая диэлектрическая проницаемость кристалла.

Атомы или молекулы кристалла представляют собой диполи, существующие либо сами по себе, либо возникающие под действием электрического поля, смещающего разноименные заряды. Диполи стремятся повернуться таким образом, чтобы около положительной дырки образовалась экранирующая "шуба" из отрицательных зарядов, а около отрицательных электронов - "шуба" из положительных зарядов. Таким образом происходит

ослабление кулоновского взаимодействия между электроном и дыркой, находящимися на расстоянии  $r$ , сила притяжения ослаблена в  $\epsilon$  раз:  $F=e^2/(\epsilon r^2)$ . Для полупроводников характерные значения  $\epsilon > 10$ . Экситоном малого радиуса (экситоном Френкеля) называют связанное состояние электрона и дырки, находящихся на одном атоме или молекуле. Экситоны Френкеля обнаружены, в частности, в молекулярных кристаллах. Движение экситона Френкеля определяется передачей возбуждения от одного атома (или молекулы) к другому (другой). При этом радиус возбужденного состояния (радиус экситона Френкеля) примерно равен размеру атома. Итак, экситоны Ваннье-Мотта представляют собой связанные состояния электрона и дырки, которые могут находиться на разных узлах кристаллической решетки, а экситоны Френкеля можно представить себе как предельный случай экситонов Ваннье-Мотта, когда электрон и дырка находятся на одном и том же узле.

Существование экситонов как квазичастиц подтверждается наличием в спектрах поглощения и люминесценции узких полос, не связанных с примесями и дефектами. Экситонные уровни энергии находятся внутри запрещенной зоны вблизи дна зоны проводимости. Спектры поглощения содержат водородоподобную серию линий поглощения. Энергия связи экситона, то есть энергия, необходимая для того, чтобы разорвать экситон на электрон и дырку [1]:

$$E_{ex}^{3D} = \frac{e^4 \mu}{2\epsilon^2 \hbar^2} = \frac{e^2}{2\epsilon a_{ex}}, \quad (1)$$

где,  $\mu = \frac{m_e m_h}{m_e + m_h}$  – приведенная эффективная масса электронно-дырочной пары,  $\epsilon$  – диэлектрическая проницаемость материала,  $e$  – заряд электрона,  $\hbar$  – постоянная Планка, индекс 3D указывает на возможность для экситона двигаться во всех трех направлениях (на его трехмерность), эффективный радиус экситона (боровский радиус):

$$a_{ex} = \frac{\epsilon \hbar^2}{\mu e^2}, \quad (2)$$

Энергетический спектр экситона имеет вид (Рис.1):

$$E_n = -E_{ex}^{3D} \frac{1}{n^2}, \quad (3)$$

где  $n$  – целое число, а энергия отсчитывается от дна зоны проводимости.

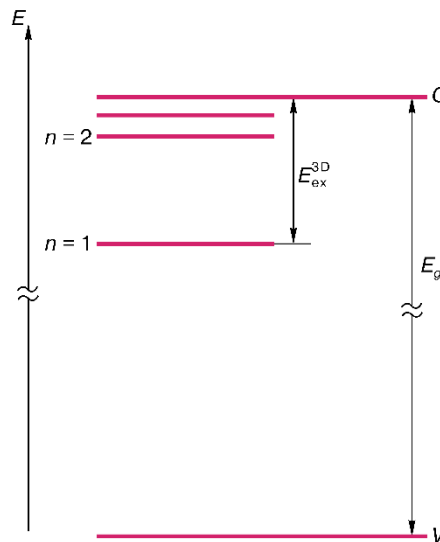


Рис.1. Уровни энергии экситона.  $E_g$  - ширина запрещенной зоны полупроводника (расстояние между потолком валентной зоны  $V$  и дном зоны проводимости  $C$ ) [1].

Эффективный радиус экситонов в полупроводниках в сотни раз превосходит боровский радиус водорода. Для полупроводниковых кристаллов GaAs  $E_{ex} = 4,2$  мэВ,  $a_{ex} = 15$  нм, CdSe  $E_{ex} = 19$  мэВ,  $a_{ex} = 3$  нм. Для них энергия связи в тысячи раз меньше, чем энергия связи электрона в атоме водорода, для которого  $E = 13,5$  эВ. Малые значения энергии связи экситонов в полупроводниках препятствуют наблюдению экситонных переходов при комнатной температуре образцов, так как средняя тепловая энергия  $kT = 26$  мэВ при комнатной температуре  $T = 300$  К ( $k$  – постоянная Больцмана). Кроме того, эффективность поглощения и преломления света на частоте экситонного перехода (сила осциллятора экситонного перехода) мала из-за больших значений эффективного радиуса экситона, поскольку она пропорциональна отношению  $V_0/a_{ex}^3$  где  $V_0$  – объем единичной ячейки кристалла ( $a_{ex}^3 \gg V_0$ ).

Итак, два обстоятельства препятствуют созданию полупроводниковых приборов, работающих на экситонных переходах: 1) малая энергия связи экситонов и распад экситонов при комнатной температуре для большинства полупроводников, 2) малый вклад экситонных состояний в оптические константы полупроводников (малы силы осцилляторов экситонных переходов) из-за больших значений экситонного радиуса.

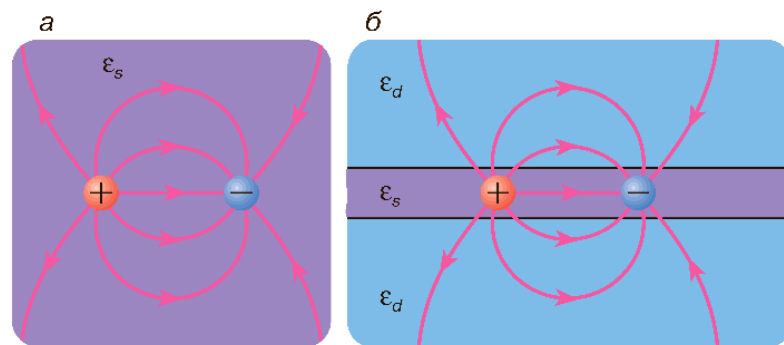
Разрешить проблему, увеличить энергию связи и силу осциллятора экситона можно в низкоразмерных структурах, то есть в структурах, линейные размеры которых малы по сравнению с  $a_{ex}$ . В случае, когда ограничение движения происходит в одном направлении (в слое с поперечным размером  $d \ll a_{ex}$ ), экситон становится двумерным и его энергетический спектр [1,2]:

$$E_n^{2D} = -\frac{E_{ex}^{3D} 1}{(n-\frac{1}{2})^2} \quad (4)$$

Таким образом, энергия связи 2D-экситона (значение  $E_n^{2D}$  в (4) при  $n = 1$ ) увеличивается в 4 раза, а его эффективный радиус уменьшается вдвое по сравнению с трехмерным случаем (с параметрами экситона в объемном полупроводнике).

Помимо этого, малая энергия связи и большой эффективный размер экситонов в объемных полупроводниках и полупроводниковых наноструктурах типа полупроводник-полупроводник с большей шириной запрещенной зоны, выполняющий роль барьера, обусловлены прежде всего большими значениями диэлектрической проницаемости ( $\epsilon_s > 10$ ) полупроводника (см. формулы (1)-(4)). В полупроводниковых наноструктурах, окруженных диэлектриком, можно получить значительное усиление кулоновского взаимодействия между электроном и дыркой внутри полупроводникового слоя или нити. Это обстоятельство можно пояснить с помощью силовых линий электрического поля. Для тонкого полупроводникового слоя или нити, окруженных диэлектриком, большинство силовых линий проходит через диэлектрик, диэлектрическая проницаемость которого  $\epsilon_d \ll \epsilon_s$ . В предельном случае очень тонких квантовых

нитей сила кулоновского взаимодействия между электроном и дыркой, находящимися на расстоянии  $z \gg \frac{\epsilon_s}{\epsilon_d} d$ , где  $d$  - поперечный размер полупроводниковой нити,  $F = \frac{e^2}{\epsilon_d z^2}$ . То есть для этого случая эффективная диэлектрическая проницаемость системы полупроводник-диэлектрик равна диэлектрической проницаемости диэлектрика, хотя электрон и дырка находятся в полупроводнике (Рис.2).



*Рис.2. В отличие от объемного полупроводника большинство силовых линий электрического поля для экситона в квантовой нити, окруженной диэлектриком, проходит через диэлектрик, диэлектрическая проницаемость которого  $\epsilon_d \ll \epsilon_s$  [1].*

## Экситоны в полупроводниковых квантовых точках. Энергетический спектр полупроводниковых квантовых точек

Как было сказано ранее, именно квантово-размерные эффекты имеют решающее значение для определения оптических и электрооптических свойств КТ. Помимо увеличения ширины запрещенной зоны, энергетический спектр КТ дискретен (Рис. 3Б) в отличие от непрерывного спектра объемного полупроводника (Рис. 3А).

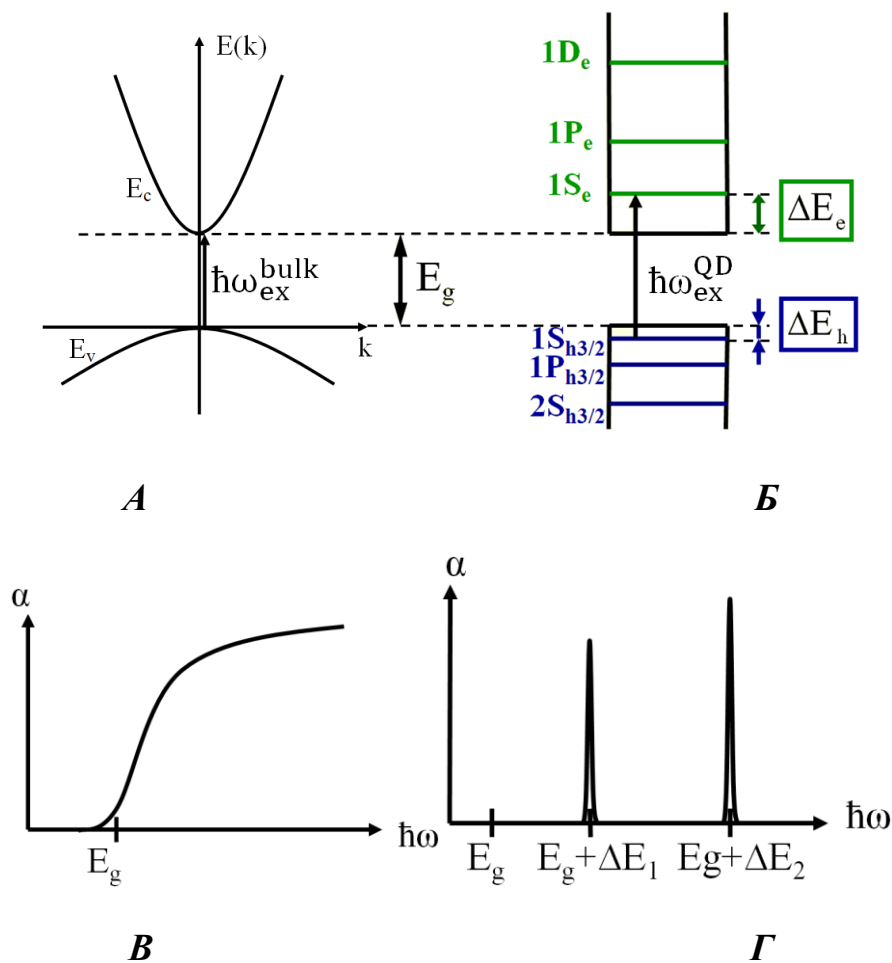


Рис. 3. Схематическое изображение зонной структуры объемного прямозонного полупроводника (А) и уровней энергии полупроводниковой КТ(Б), где  $\hbar\omega_{ex}^{bulk}$ ,  $\hbar\omega_{ex}^{QD}$  - минимальные энергии фотонов, необходимые для возбуждения электронно-дырочных пар в объемном полупроводнике и КТ, соответственно. Схематическое изображение спектров поглощения объемного полупроводника (В) и полупроводниковой КТ (Г)



Квантово-размерный эффект проявляется в том случае, когда размер нанокристалла становится сравним или оказывается меньше, чем боровский радиус носителей заряда.

Для КТ принято выделять три различных боровских радиуса:  $a_e$  – боровский радиус электрона,  $a_h$  – боровский радиус дырки и  $a_{ex}$  – боровский радиус электронно-дырочной пары (экситона).

Экситон представляет собой водородоподобное связанное состояние, формирующееся в объемных кристаллах за счет кулоновского взаимодействия между электроном и дыркой. В большинстве объемных полупроводников экситоны при комнатных температурах из-за малой энергии связи быстро распадаются, в то время как в квантово-размерных системах кулоновское притяжение между электроном и дыркой, энергия связи и сила осциллятора экситона резко возрастают. В результате, в силу сильного перекрытия волновых функций электрона и дырки возрастает вероятность их излучательной рекомбинации. Однако, важно заметить, что решающим фактором в наноразмерных структурах, является то, что размер экситонов диктуется не кулоновским притяжением электрона и дырки, а физическими размерами нанокристалла.

Экспериментально обнаруженное влияние размерного квантования на межзонное поглощение в полупроводниковой КТ было впервые теоретически сформулировано в статье Ал. Л. Эфроса и А.Л. Эфроса, в рамках модели, использующую стандартную зонную теорию. Расчет энергетических уровней в «полупроводниковом шаре» осуществлялся при учете параболичности валентной зоны и зоны проводимости, приближения эффективной массы и обращения в ноль волновых функций электрона и дырки на поверхности шара (бесконечно высокие стенки потенциальной ямы). В зависимости от размера и материала КТ могут быть выделены три различных предельных случая. Случай сильного размерного квантования соответствует ситуации, когда радиус нанокристалла много меньше боровских радиусов электрона, дырки и экситона

( $a \ll a_e, a_h, a_{ex}$ ); режим слабого размерного квантования –  $a_e, a_h < a < a_{ex}$ ; режим промежуточного размерного квантования, когда только одна частица подчиняется условию квантово-размерного ограничения –  $a_h < a < a_e, a_{ex}$ . Для случая сильного размерного квантования пренебрегается кулоновским взаимодействием, и межзонное поглощение будет состоять из набора дискретных линий:

$$\hbar\omega_{l,n} = E_g + \frac{\hbar^2}{2\mu a^2} \varphi_{l,n}, \quad (5)$$

где  $a$  – радиус шара,  $\mu = m_e m_h / (m_e + m_h)$  – приведенная масса электрона и дырки,  $m_e$  и  $m_h$  – эффективные массы электрона и дырки ( $m_e \ll m_h$ ),  $E_g$  – ширина запрещенной зоны,  $\hbar\omega_{l,n}$  – энергия поглощенного фотона,  $\varphi_{l,n}$  – определяется по формуле:  $J_{l+1/2}(\varphi_{l,n}) = 0$ ,  $J_{l+1/2}(\varphi_{l,n})$  – функция Бесселя,  $l$  – момент количества движения,  $n$  – порядковый номер корня функции Бесселя при данном  $l$ .

Порог межзонного поглощения в КТ, сдвигается в голубую область, по сравнению с порогом поглощения данного объемного полупроводника:

$$\hbar\omega_{01} = E_g + \frac{\hbar^2 \pi^2}{2\mu a^2}, \quad (6)$$

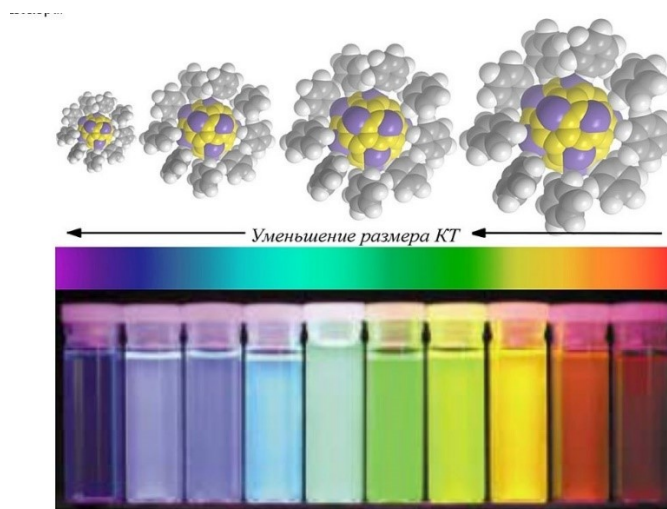
верхний дырочный уровень сдвигается относительно дна валентной зоны вниз по энергии на величину:

$$\Delta E_e = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2a^2 m_e}, \quad (7)$$

нижний электронный уровень сдвигается относительно дна зоны проводимости вверх по энергии (Рис3.Б):

$$\Delta E_h = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2a^2 m_h}, \quad (8)$$

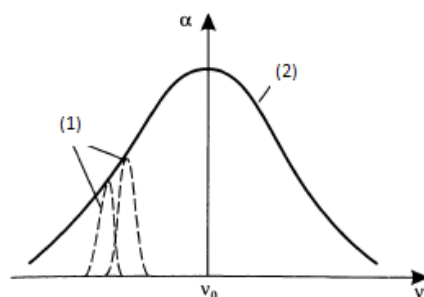
Итак, энергетический спектр КТ зависит от ее размера. С уменьшением размера КТ энергетический зазор увеличивается, приводя к коротковолновому сдвигу поглощения и излучения (Рис.4).



*Рис.4. Изменение цвета фотолюминесценции в зависимости от размера КТ.*

Аналогично переходу между уровнями энергии в атоме, при переходе носителей заряда между энергетическими уровнями в КТ может излучаться или поглощаться фотон. Частотами переходов, т.е. длиной волны поглощения или люминесценции, легко управлять, изменяя размеры КТ. Дискретная структура энергетических состояний приводит к дискретному спектру поглощения КТ (схематично показан дельта-функциями на Рис.3.Г), в отличие от непрерывного спектра поглощения объемного полупроводника (Рис.3.В). Для обозначения состояний электронов и дырок в КТ использую атомно-подобную запись (1S, 1P, 1D и т.д.). Важно заметить, что в реально создаваемых коллоидных КТ дискретный набор линий в спектрах поглощения и фотолюминесценции не наблюдается в силу значительного однородного и неоднородного уширения линий. Причиной первого является принцип неопределенности Гейзенберга и взаимодействие экситонов с фононами. Причина неоднородного уширения – дисперсия размеров КТ в растворе или стеклянной матрице. Результирующая форма контура спектральной линии является суммой однородных и

неоднородных вкладов и для раствора КТ имеет вид, представленный на Рисунке 5.



*Рис. 5. Контур линии перехода, обусловленный механизмами однородного (1) и неоднородного (2) уширения*

Большинство ранних работ по квантово-ограниченным нанокристаллам были сосредоточены на изучении диэлектрических матриц с вкраплениями полупроводниковых КТ. Основными недостатками таких матриц является широкое распределение нанокристаллов по размерам и отсутствие возможности контролировать форму и характеристики поверхности наночастиц. Как предполагается, в таких структурах доминирует излучение с поверхностных уровней энергии, расположенных глубоко в запрещенной зоне. Такие ограничения сужают возможность экспериментального выявления многих фундаментальных физических свойств КТ. Излучение в коллоидных КТ происходит преимущественно на частоте основного экситонного перехода (band-edge luminescence), так что квантовый выход КТ, покрытых более широкозонным полупроводником, при комнатной температуре может превышать 50%.

В первоначальной простейшей модели, зона проводимости и валентная зона были представлены в виде простых параболических зон. В то время как, реальная зонная структура полупроводников  $A_2B_6$ , как правило, сложнее. В работе [3] был предложен теоретический расчет экспериментально измеренных энергий уровней размерного квантования гексагональной КТ CdSe. Используемый гамильтониан Кона-Латтинжера подтверждает расщепление валентной зоны на 3 подзоны: зона тяжелых дырок, зона легких дырок и зона, отщепленная за счет спин-орбитального взаимодействия, с соответствующими значениями

эффективных масс. Валентная зона полупроводников со структурой типа алмаза из-за спин-орбитального взаимодействия при  $k=0$  имеет две зоны  $J = 3/2$  и  $J = 1/2$ , где  $J=L+s$  – полный угловой момент,  $L$  – орбитальный угловой момент,  $s$  – спиновая составляющая. При  $k \neq 0$ , зона  $J = 3/2$  дополнительно расщепляется на подзоны тяжелых дырок  $J_m = \pm 3/2$  и легких дырок  $J_m = \pm 1/2$  ( $J_m$  – проекция полного момента). Благодаря кристаллическому полю гексагональной решетки зоны легких и тяжелых дырок для кристаллической решетки CdSe типа вюрцита могут расщепляться при  $k=0$ . Учитывая смешивание этих подзон и непараболичность зоны проводимости, Екимов с соавторами рассчитали положение электронных и дырочных уровней энергии в КТ CdSe в зависимости от их размера (Рис.6) [3]. Обозначение электронных и дырочных состояний приведено в атомо-подобной форме:  $nL_e$ ,  $nL_{h,J}$ , где  $n$  - квантовое число состояния данной симметрии. Стоит заметить, что основной электронно-дырочный переход  $1S_e-1S_{h3/2}$  восьмикратно вырожден: состояние электрона двукратно вырождено по отношению к проекции спина, в то время как, состояние дырки на основном уровне  $1S_{h3/2}$  четырехкратно вырождено по отношению к проекции ее суммарного углового момента ( $J=3/2, 1/2, -1/2$  и  $-3/2$ ).

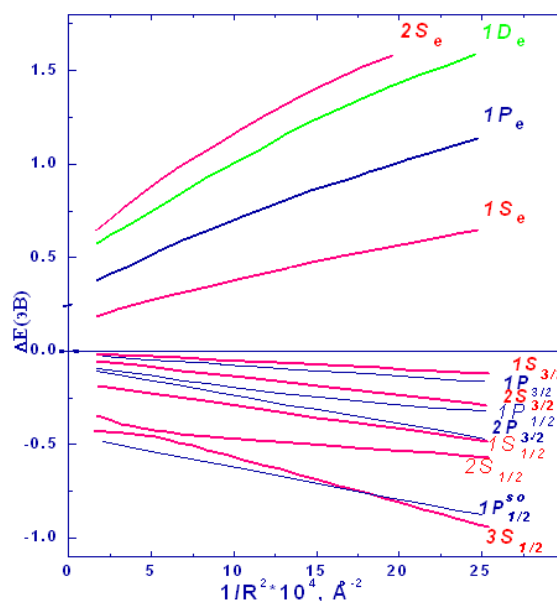


Рис. 6. Квантово-размерные добавки электронных и дырочных уровней энергии CdSe в зависимости от размера квантовых точек [3].

В КТ существенную роль играет энергия электронно-дырочного обменного взаимодействия, пропорциональная перекрытию электронной и дырочной волновых функций, величина которой значительно возрастает в КТ по сравнению с объемными материалами. Из-за сильного обменного взаимодействия низший электронный  $1S_e$  и наивысший дырочный  $1S_{h3/2}$  уровни энергии удобно рассматривать не отдельно, а в качестве единого экситонного состояния с полным угловым моментом  $N$ . Это состояние расщепляется за счет обменного взаимодействия на два: верхний экситон  $N=1$  и нижний экситон  $N=2$  (Рис.7А). Эти состояния, в свою очередь, расщепляются на 5 подуровней из-за отклонения формы КТ от сферической и внутреннего кристаллического поля, образуя два набора верхних состояний тонкой структуры ( $U$ ) и нижних ( $L$ ), помеченные в соответствии с величиной проекции полного экситонного углового момента ( $N_m$ ).

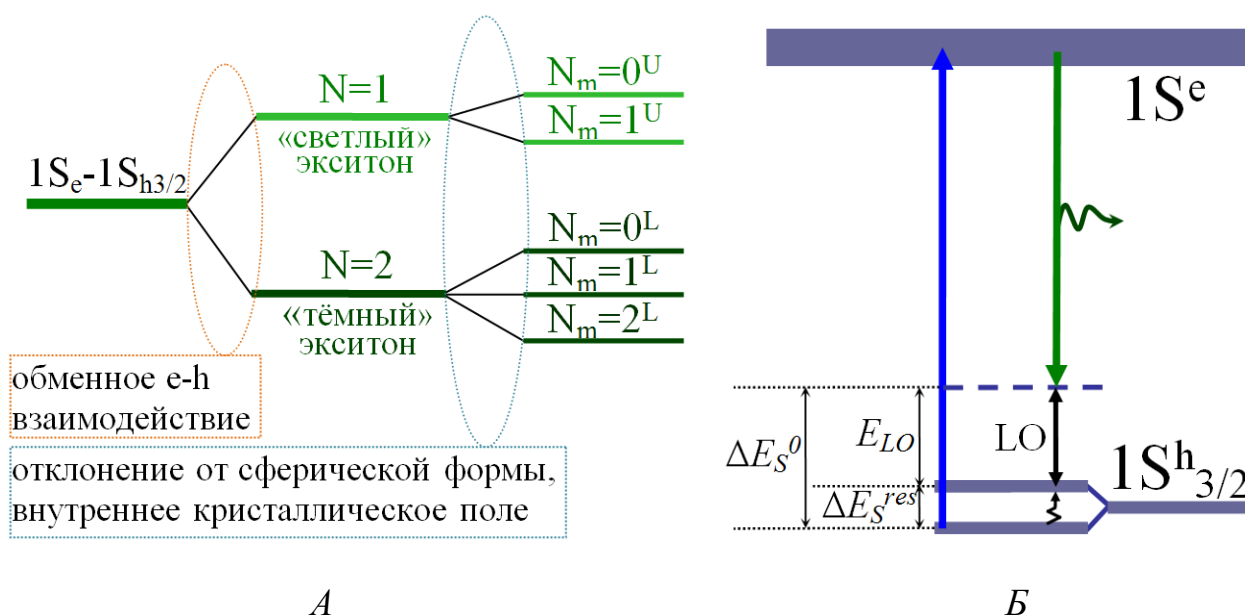


Рис. 7. А. Тонкая структура основного экситонного перехода в КТ CdSe, где  $N$  – полный угловой момент экситона,  $N_m$  – проекция полного углового момента. Б. Схематическая иллюстрация образования квазинепрерывного спектра в валентной зоне и зазора, соответствующего Стоксовому сдвигу КТ CdSe.

## Особенности процессов релаксации и рекомбинации возбужденных носителей зарядов в квантовых точках CdSe

На первый взгляд, тонкая структура экситонов является несущественным уточнением теоретической модели, не влияющая на свойства КТ. Аномально большие времена жизни экситонов в основном состоянии объяснялись локализацией фотовозбужденных электронов и дырок на границе КТ-матрица. Однако, именно тонкое расщепление позволяет корректно объяснить большие времена излучательной рекомбинации экситонов в коллоидных КТ CdSe, достигающие значений порядка единиц микросекунд при 10К. Рассчитанные значения силы осцилляторов переходов и величины расщеплений показали, что два из пяти состояний, в том числе наивысшее дырочное состояние, являются оптически пассивными («темные» экситоны), запрещены в диполь-дипольном приближении. Силы осцилляторов трех других оптически разрешенных однофотонных переходов («светлые» экситоны), сильно зависят от формы и размера КТ. Относительное расположение уровней энергии светлых экситонов так же определяется формой и размером КТ. Величину расщепления между низшим оптически активным уровнем и наивысшим оптически запрещенным уровнем принято называть резонансным Стоксовым сдвигом ( $\Delta E_S^{res}$ ), увеличивающимся с уменьшением размера КТ и приводящим к красному сдвигу спектра люминесценции относительно спектра поглощения.

В отсутствие внешнего магнитного поля, рекомбинация темных экситонов может происходить с участием оптических LO фононов (Рис.7Б). Фононы могут компенсировать часть проекции общего углового момента. Таким образом, линия нулевого LO фонона становится хорошо разрешенной. В случае резонансного возбуждения КТ с малым радиусом (1,6 нм) Стоксов сдвиг составляет примерно 20 мэВ. В случае нерезонансного возбуждения (возбуждение фотонами, энергия которых больше энергии межзонного перехода) КТ CdSe такого же размера этот сдвиг может достигать значений 100 мэВ. Такая разница может быть объяснена возбуждением разных подансамблей

КТ в образце. В данном случае принято говорить о суммарном Стоксовом сдвиге, складывающемся из энергии резонансного Стоксова сдвига и энергии ЛО фона (Рис. 7Б):

$$\Delta E_S^0 = \Delta E_S^{res} + E_{LO}. \quad (9)$$

Другим важным дополнительным механизмом рекомбинации темных экситонов может являться взаимодействие с парамагнитными дефектами решетки. Спины этих дефектов могут наводить сильные эффективные внутренние магнитные поля, которые зависят от силы спинового обменного взаимодействия с носителями и от радиуса КТ, благодаря чему возможна рекомбинация темных экситонов без участия фононов. Так же, смещение темных и светлых экситонов во внешнем магнитном поле разрешает прямую оптическую рекомбинацию темных экситонов, сокращая времена люминесценции.

Доля поглощенного света, который рекомбинирует излучательно (фотолюминесцирует) сильно зависит от свойств поверхности КТ. Поверхность сильно влияет на характер рекомбинационных процессов, так как большой процент атомов находится вблизи к поверхности КТ. Поверхностные атомы, принадлежащие неполным элементарным ячейкам, обладают оборванными связями.

В последние годы упор был сделан на исследование КТ из группы полупроводниковых материалов АІВІV, таких как CdSe, CdS, ZnSe, ZnS и др. Тем не менее, такие КТ обладают большим количеством поверхностных дефектов и низкой эффективностью фотолюминесценции. Для улучшения оптических характеристик, КТ стали покрывать слоем органических молекул или полупроводника с большей шириной запрещенной зоны, тем самым уменьшая количество оборванных связей и увеличивая эффективность фотолюминесценции. Существует множество пар материалов используемых для создания КТ, состоящих из ядра и оболочки, например, CdSe/ZnS (ядро/оболочка), CdS/CdSe, ZnS/InP и др. Малое количество поверхностных состояний, высокий квантовый выход фотолюминесценции при комнатной



температуре 30-50% выделяют пару CdSe/ZnS. Однако, остаются атомы с оборванными связями и фотовозбужденные электрон или дырка по-прежнему имеют высокую вероятность быть захваченными на поверхностное состояние. Существуют различные пути излучательной и безызлучательной рекомбинаций фотовозбужденных носителей зарядов в полупроводниковых КТ. Существенную роль в релаксации, играют безызлучательные переходы, внутренняя конверсия или процессы типа Оже. В сильно ограниченных полупроводниковых КТ, энергетическое расстояние между электронными уровнями значительно больше, чем энергия акустических и оптических фононов. Считалось, что это различие между энергетическими зазорами между электронными уровнями и энергиями колебательных мод может приводить к, так называемому, эффекту «бутылочного горла», характеризующегося медленной релаксацией, порядка пикосекунд. Однако, экспериментально было измерено, что релаксация проходит с суб-пикосекундными временами. Процесс типа Оже, заключающийся в передаче энергии от возбужденного электрона к дырке, при котором часть энергии должна передаваться третьей частице, может объяснить столь быструю релаксацию электронов и дырок по уровням размерного квантования. Релаксации дырок по дырочным уровням, образующим квази-непрерывный спектр в силу их большой эффективной массы по сравнению с электронами, свободно проходит при взаимодействии с фононами. Измеренная скорость релаксации по дырочным уровням КТ CdSe/ZnS оказалась близка к скорости в объемном полупроводнике, что подтверждает процесс передачи энергии фононам. Релаксация может сильно замедлиться только на наивысшем расщепленном дырочном уровне в КТ малого размера, в которых величина расщепления между светлым и темным экситонами будет превышать энергию КТ и энергию LO фононов.

## Поглощение света веществом

Интенсивность излучения  $I_0$  при прохождении через вещество уменьшается в результате поглощения в слое, отражения и рассеяния до значения интенсивности  $I$ . Интенсивности падающего и прошедшего излучения определяется экспериментально. Связь между интенсивностями излучений  $I_0$  и  $I$  устанавливается законом Бугера-Ламберта: однородные слои одного и того же вещества одинаковой толщины поглощают одну и ту же долю падающей на них световой энергии (при постоянной концентрации растворенного вещества):

$$I = I_0 e^{-\alpha l}, \quad (10)$$

где  $e$  – основание натурального логарифма;  $\alpha$  – коэффициент поглощения;  $l$  – толщина поглощающего слоя. Отношение:  $T = I/I_0$  называют пропусканием; его значения изменяются от 0 до 1.

Поглощение излучения характеризуют оптической плотностью:  $\eta = \lg(I_0/I) = -\lg T$ . Связь между концентрацией поглощающего раствора и его оптической плотностью  $\lg(I_0/I)$  выражается *законом Бера – оптическая плотность раствора прямо пропорциональна концентрации растворенного вещества при постоянной толщине слоя*:

$$\lg(I_0/I) = An, \quad (11)$$

где  $A$  – коэффициент пропорциональности;  $n$  – концентрация растворенного вещества.

Зависимость интенсивности монохроматического излучения, прошедшего через слой поглощающего раствора, от интенсивности падающего излучения, концентрации поглощающего вещества и толщины слоя раствора определяется объединенным *законом Бугера-Ламберта-Бера – поглощение монохроматического света поглощающим раствором прямо пропорционально концентрации поглощающего свет вещества и толщине слоя раствора, через который он проходит*. Данный закон является основным законом линейного поглощения света:

$$I = I_0 \times 10^{-\alpha n l}, \quad (12)$$

где  $\alpha$  – коэффициент поглощения, зависящий от природы вещества, температуры, растворителя и длины волны света. Если концентрация  $n$  выражена в молях на литр, а  $l$  – в сантиметрах, то  $\alpha$  представляет собой молярный коэффициент поглощения при длине  $\lambda$  и обозначается  $\varepsilon_\lambda$ . В таком случае формула (9) примет вид:

$$I = I_0 \times 10^{-\varepsilon_\lambda n l}, \quad (13)$$

Таким образом, согласно основному закону поглощения оптическая плотность раствора прямо пропорциональна молярному коэффициенту поглощения, концентрации поглощающего вещества и толщине слоя раствора:

$$\eta = \varepsilon_\lambda n l, \quad (14)$$

Зависимости оптической плотности от концентрации (при постоянном значении толщины поглощающего слоя) является линейной, проходящей через начало координат при отсутствии поглощения света растворителем, рассеяния и иных потерь, не связанных с поглощением. Формулы (10) и (11) справедливы для монохроматического света.

### **Фотолюминесценция**

Спектром фотолюминесценции (люминесценции) называют зависимость  $I_{PL} = f(\lambda)$ , где  $I_{PL}$  – интенсивность света люминесценции в относительных единицах, измеренная при длине волны  $\lambda$ . Согласно **закону Стокса** спектр люминесценции расположен в длинноволновой области относительно спектра поглощения для конкретного вещества. Это означает, что средняя энергия квантов флуоресценции меньше средней энергии поглощенных квантов. Причина такого явления — это превращение части энергии поглощенного фотона в энергию фононов, тепловую энергию окружающих атомов или молекул. Не зависимо от того, как высоко по энергии возбуждается электрон, испускание кванта света при фотолюминесценции происходит с нижнего возбужденного уровня, а лишняя энергия как правило передается фотонам, рассеивается в тепло. По **правилу**

**Каши** спектр фотолюминесценции не зависит от длины волны возбуждающего излучения, какой бы длиной волны ни был возбужден, кристалл или молекула. Правило Каши и закон Стокса имеют большое значение при проведении спектрофлуориметрических измерений. В соответствии с законом Стокса для возбуждения люминесценции используют излучение с длинами волн меньше коротковолновой границы спектра фотолюминесценции. Если в растворе люминесцирует одно вещество, то (правило Каши) на форме спектра люминесценции длина волны люминесценции возбуждения не сказывается. Это позволяет использовать спектрофлуориметрию для качественного и количественного анализов люминесцирующих веществ. **Правило Левшина**, называемое также правилом зеркальной симметрии, утверждает, что спектры фотолюминесценции по форме зеркально симметричны длинноволновой полосе спектра поглощения, при построении их в шкале частот (энергий). Такое явление можно объяснить тем, что расстояние между колебательными подуровнями и вероятности переходов на них, близки у молекул в основном и в возбужденном состояниях. **Закон Вавилова** заключается в том, что квантовый выход флуоресценции не зависит от длины волны возбуждения люминесценции. **Квантовым выходом люминесценции** называют отношение числа квантов, высвеченных в виде люминесценции, к числу поглощенных образцом квантов. Эта величина может принимать значения от 0 до 1. Квантовый выход фотолюминесценции меньше единицы, ввиду присутствия безызлучательных переходов в основное состояние, а также других видов потери энергии.

## Экспериментальная установка

### Двухлучевой спектрофотометр Cary 60

*Спектрофотометр* (лат. *spectrum* - видимое, видение, др.-греч. φῶς - свет и μέτρον - измеряю) - прибор, предназначенный для измерения отношений двух потоков оптического излучения, один из которых — поток, падающий на исследуемый образец, другой - поток, испытавший то или иное

взаимодействие с образцом. Спектрофотометр позволяет производить измерения для различных длин волн оптического излучения, соответственно в результате измерений получается спектр отношений потоков. Внешний вид двухлучевого спектрофотометра Agilent Cary 60 представлен на Рис. 8. Основные элементы двухлучевого спектрофотометра представлены Рис. 9.



Рис. 8. Внешний вид двухлучевого спектрофотометра Agilent Cary 60

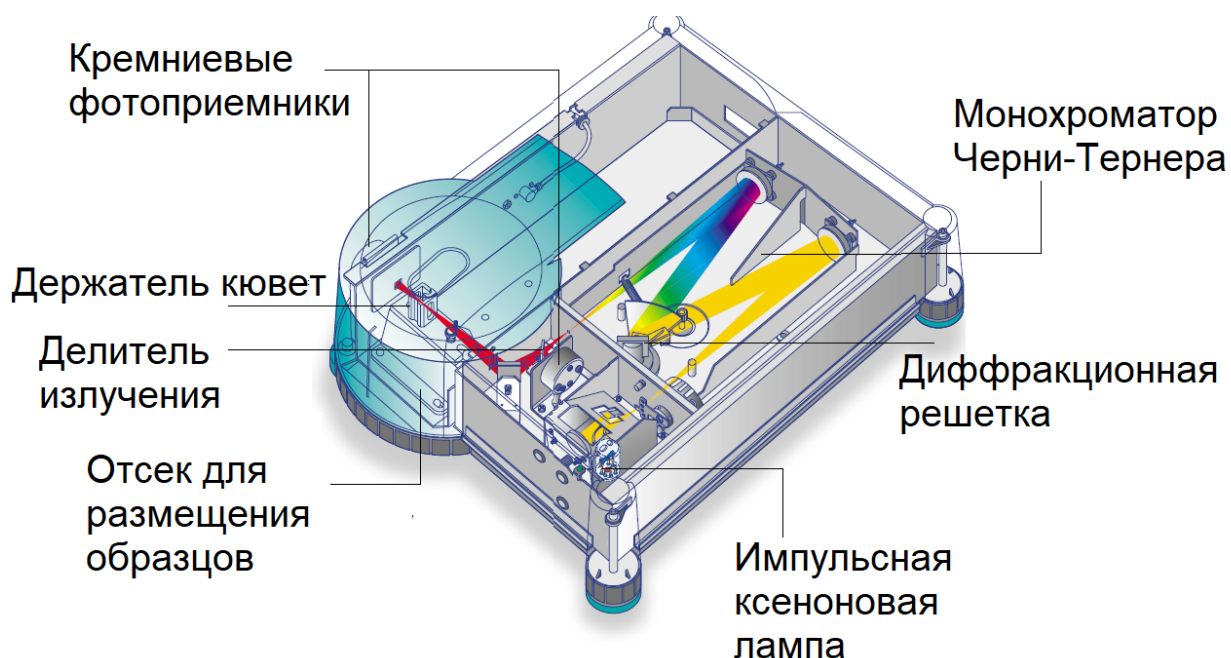


Рис. 9. Основные элементы двухлучевого спектрофотометра Agilent Cary 60

## Принцип работы двухлучевого спектрофотометра

Двухканальные спектрофотометры позволяют непосредственно регистрировать отношение потоков излучения, проходящих через измерительный канал и канал сравнения, в них можно полностью компенсировать атмосферное поглощение, а также поглощение и отражение подложек при исследовании твердых тел, окон кювет при исследовании газов и жидкостей и поглощение растворителей, если регистрируются спектры растворов. Двухлучевые спектрофотометры состоят из следующих основных частей:

- двухлучевого осветителя с источником непрерывного спектра
- кюветного отделения;
- монохроматора, основным рабочим элементом которого является призма либо дифракционная решетка, на которых происходит пространственное разложение излучения в спектр (за счет явлений дисперсии в призме либо дифракции на дифракционной решетке);
- приемника излучения;
- фотометрической системы регистрации, которая позволяет непосредственно регистрировать спектры пропускания в процентах (или относительных единицах) или значения оптической плотности.

Ввиду возможной разбалансировки каналов (например, если в монохроматоре пути лучей не совсем одинаковы или количество рассеянного света в двух пучках различно, что возможно из-за загрязнения зеркал осветителя) перед началом регистрации спектров в отсутствие образца производят выравнивание потоков (и, следовательно, интенсивностей) излучения, попадающих на фотоприемник из обоих каналов. Для этого в канале образца находится компенсирующий клин (аттенюатор), который может вдвигаться в пучок, или иное устройство, регулирующее интенсивность. При правильной компенсации во всем рабочем спектральном

диапазоне в отсутствие образца должна регистрироваться 100%-я линия пропускания.

### Основные технические характеристики Agilent Cary-50

Оптический диапазон	190-1100 нм
Спектральное разрешение	<1.5 нм
Ширина щели	Фиксированная 15мкм
Точность по длине волны	± 0.5 нм (541.94 нм)
Оптика	Классическая двулучевая схема на основе высокоотражающих оптических компонентов с диэлектрическим кварцевым покрытием, стабилизированные оптические потоки
Монохроматор	Высокоскоростной Черни-Тернера
Дифракционная решетка	27.5 x 35 mm, 1200 шт/мм, угол блеска – 8.6° на 240 нм
Источник света	Импульсная ксеноновая лампа полного спектра, 80 Гц
Детектор	Два сбалансированных кремниевых диода
Скорость сканирования	Максимально 24 000 нм/мин (сканирование всего оптического диапазона менее 3 секунд)
Шаг сбора данных	От 0.15 нм до 5 нм
Величина рассеяния света	≤ 1% (198 нм), ≤ 0.05% (220 нм), ≤ 0.05% (370 нм)
Время интегрирования	От 0.0125 до 999 сек

Источник широкополосного излучения лампа-вспышка позволяет осуществлять сканирование со скоростью 24 000 нанометров в минуту (т.е. сканирование всего диапазона длин волн 190-1100 нм менее чем за 3 секунды). Высокая скорость сканирования Cary 60 означает, что вы можете многократно сканировать образец кинетики во время реакции. На Рис.10 показано 30 спектров, собранных в течение 1 минуты.

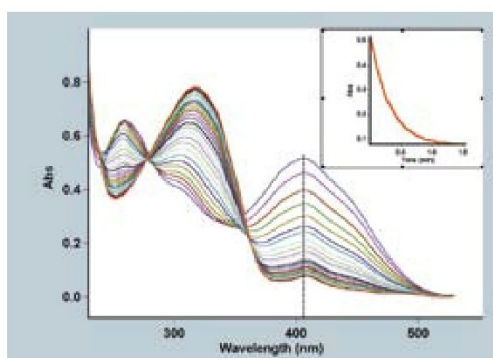


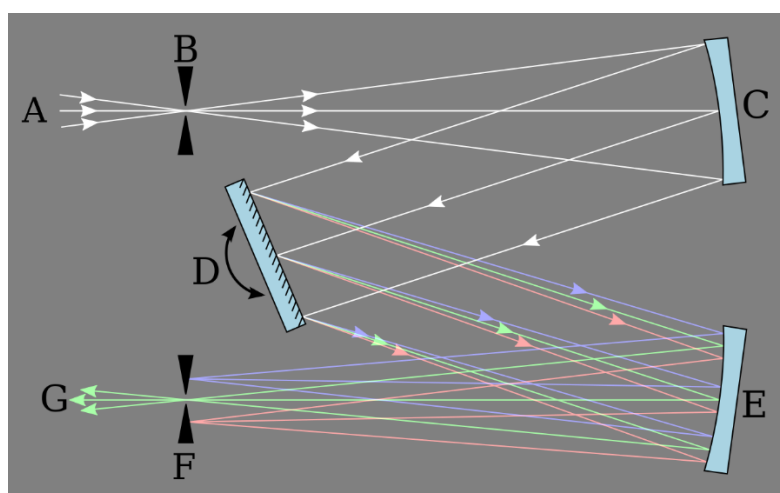
Рис. 10. Изменение спектра пропускания при протекании реакции. На вставке показана кривая кинетики на длине волны 410 нм.

*Монохроматор* представляет собой спектральный оптико-механический прибор, предназначением которого является выделение монохроматического излучения. Монохроматическим называется электромагнитное излучение с очень маленьким разбросом частот, а в идеале оно обладает одной частотой (длиной волны). Монохроматором называется оптический прибор, формирующий изображение  $S_2(\lambda)$  входной щели  $S_1(\lambda)$ , которые сдвинуты относительно друг друга в боковом направлении для различных длин волн  $\lambda$  падающего излучения. Этот сдвиг изображений щели достигается или за счет дисперсии излучения в призме, или за счет его дифракции на плоской или вогнутой отражательной дифракционной решетке.

**Монохроматор Черни-Тернера.** Схема Черни-Тернера используется наиболее часто, является модификацией Эберта-Фасти и отличается от нее тем, что вместо одного сферического зеркала используются два: первое – для коллимации, второе – для фокусировки излучения на выходную щель. Принципиальная схема спектрометра изображена на Рис.11. Входящее



широкополосное излучение (А) проходя через входную щель (В) коллимируется сферическим зеркалом (С), после чего параллельный пучок света падает на поворотную дифракционную решетку (D), которая раскладывает падающее излучение по спектру, после чего излучение фокусируется сферическим зеркалом (Е) на выходной щели (F). В зависимости от угла поворота дифракционной решетки на выходную щель попадает излучение на фиксированной длине волны (G).



*Рис. 11. Схема работы монохроматора Черни-Тернера. А – падающий широкополосный источник света, В – входная щель, С – коллимирующее сферическое зеркало, D – вращающаяся дифракционная решетка, Е – фокусирующее сферическое зеркало, F – выходная щель, G – выходное монохроматическое излучение на выбранной длине волны.*

## Проведение эксперимента

### **Упражнение 1. Изучение спектров пропускания образцов коллоидных растворов КТ**

*Приборы и материалы:* спектрофотометр Agilent Cary-50, коллоидные растворы КТ (CdSe), дозаторы, кюветы.

## *Измерения*

### **Включение прибора и порядок измерений**

1. Включить компьютер, питание спектрофотометра осуществляется от компьютера. Спектрофотометр включится автоматически и выполнит автоматическую калибровку.
2. Запустить программу «Спектрофотометр» с ярлыка на рабочем столе компьютера.
3. Убедиться в наличии связи с компьютером (индикатор горит).
4. Выполнить прогрев спектрофотометра.
5. Установить кювету с коллоидным раствором КТ «Образец 1» в кюветодержатель спектрофотометра, закрыть крышку отсека размещения образцов.

### **Снятие спектров пропускания коллоидных растворов КТ**

1. Выставить режим измерения «Одиночный».
2. Ввести в поле «Число накоплений» от 1 до 10.
3. Установить длины волн измерения в требуемом диапазоне с шагом 0,3 нм.
4. Зайти в меню, нажать кнопку «Сканирование».
5. Сохранить результат в текстовом формате. Назвать файл «Образец 1»
6. Извлечь кювету с первым образцом из спектрофотометра, установить кювету с коллоидным раствором КТ «Образец2». Повторить пункт 4 и 5. Назвать файл «Образец 2»
7. Повторить пункты 4-6 для коллоидного раствора КТ «Образец 3»

## *Обработка результатов*

1. Открыть программу Excel на компьютере.
2. Импортировать текстовые файлы «Образец 1», «Образец 2», «Образец 3».
3. Построить зависимости пропускания для трех образцов.
4. Определить длину волны основного экситонного перехода для каждого образца.

5. Рассчитать энергию основного экситонного перехода каждого образца используя формулу:

$$E = \hbar\omega = \frac{2\pi\hbar c}{\lambda}, \quad (15)$$

где,  $\hbar = 1.05 \cdot 10^{-34}$  кг · м<sup>2</sup> · с<sup>-1</sup> – постоянная планка,  $c$  – скорость света,  $\lambda$  – длина волны основного экситонного перехода,  $\omega$  – частота основного экситонного перехода.

6. Рассчитать радиус КТ, отстройку электронного уровня относительно дна зоны проводимости вверх по энергии и отстройку дырочного уровня относительно потолка валентной зоны вниз по энергии, используя формулы (6), (7) и (8).

Приведенная эффективная масса электронов в CdSe  $\frac{m_e}{m_0} = 0.13$ , дырок  $\frac{m_h}{m_0} = 0.45$ ,  $m_0 = 9,11 \times 10^{-31}$  кг. Ширина запрещенной зоны CdSe:  $E_g = 1.7$  эВ.

**Упражнение 2. Исследование зависимости поглощения от концентрации КТ.**  
*Приборы и материалы:* спектрофотометр Agilent Cary-50, коллоидный раствор КТ (CdSe), дозаторы, кюветы.

### **Измерения**

#### **Снятие спектра поглощения коллоидных растворов КТ**

1. Установить кювету с коллоидным раствором КТ «Образец 1» в кюветодержатель спектрофотометра, закрыть крышку отсека размещения образцов.
2. Выставить режим измерения «Одиночный».
3. Ввести в поле «Число накоплений» от 1 до 10.
4. Установить длины волн измерения в требуемом диапазоне с шагом 0,3 нм.
5. Зайти в меню, нажать кнопку «Сканирование».
6. Сохранить результат в текстовом формате. Назвать файл «Концентрация 1»

7. Извлечь кювету с первым образцом из спектрофотометра, уменьшить концентрацию КТ в два раза путем добавления растворителя. Повторить пункт 5 и 6. Назвать файл «Концентрация 2»
8. Повторить пункты 5-7 еще три раза. Таким образом будет измерено пропускание коллоидного раствора КТ «Образец 1» при 5 различных концентрациях.

### ***Обработка результатов***

1. Открыть программу Excel на компьютере.
2. Импортировать текстовые файлы «Концентрация 1-5».
3. Построить зависимости пропускания для пяти концентрация коллоидного раствора КТ.
4. Определить длину волны основного экситонного перехода для каждого образца.
5. Построить зависимости поглощения коллоидных растворов КТ при пяти различных концентрациях, пересчитав пропускание в поглощение:

$$\alpha = -l \times \ln(T). \quad (16)$$

6. Используя формулы (12)-(14) построить зависимость поглощения на длине волны основного экситонного перехода в зависимости от концентрации КТ в коллоидном растворе.

***Упражнение 3. Измерение спектров фотолюминесценции коллоидных растворов КТ в геометрии на пропускание и в геометрии на отражение в зависимости от интенсивности возбуждения.***

*Приборы и материалы:* спектрометр, коллоидный раствор КТ (CdSe), дозаторы, кюветы, источник монохроматического излучения, линзы, нейтральные и цветные фильтры.

### ***Измерения***

**Снятие спектра фотолюминесценции коллоидных растворов КТ.**

1. Установить кювету с коллоидным раствором КТ «Образец 2» в кюветодержатель на оптической скамье. Настроить оптическую схему согласно Рис.12.

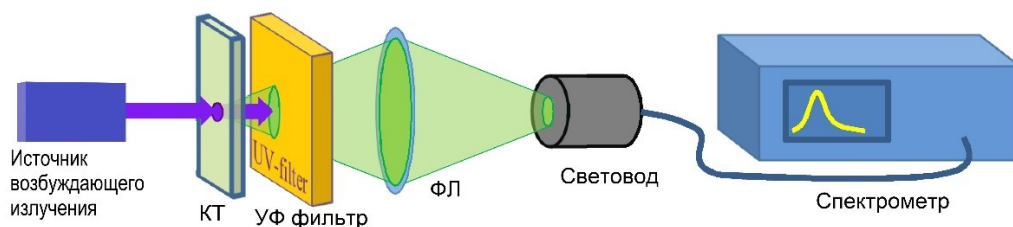


Рис.12. Схема измерения спектров фотолюминесценции в геометрии на пропускание.

2. Включить программу спектрометра
3. Ввести в поле «Число накоплений» - 1.
4. Ввести в поле «Экспозиция» - 1 с
5. Установить длины волн измерения в требуемом диапазоне 300-700 нм.
6. Зайти в меню, нажать кнопку «Старт».
7. Сохранить результат в текстовом формате. Назвать файл «Фотолюминесценция 1»

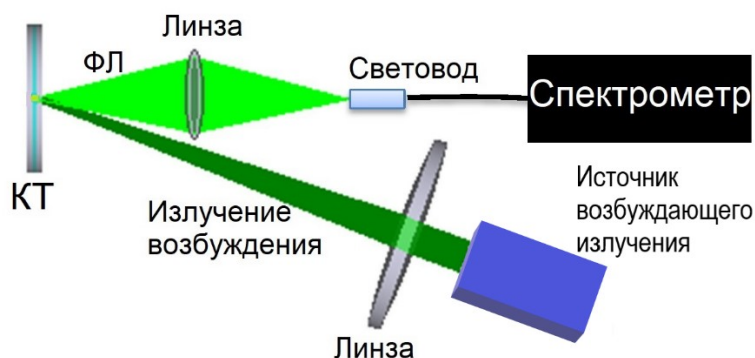


Рис.13. Схема измерения спектров фотолюминесценции в геометрии на отражение.

8. Повторить измерения, указанные в пункте 8, уменьшая нейтральными фильтрами (5 шт) интенсивность возбуждаемого излучения. Назвать файлы «Фотолюминесценция 2-6».
9. Переместить источник возбуждающего излучения коллоидного раствора КТ согласно схеме изображенной на Рис.13. Повторить пункты 6-8. Назвать файлы «Фотолюминесценция 7-12».

### **Обработка результатов**

1. Открыть программу Excel на компьютере.
2. Импортировать текстовые файлы «Фотолюминесценция 1-12».
3. Построить зависимости фотолюминесценции от интенсивности возбуждения для геометрии на пропускание и отражение.
4. Измерить Стоксов сдвиг спектров ФЛ относительно спектров пропускания, измеренных в Упражнении 1.
5. Объяснить различие форм спектров ФЛ, измеренных в геометрии на пропускание и отражение.
6. Спектр «Фотолюминесценции 1» разделить на спектр пропускания «Образец 2». Сравнить получившийся спектр фотолюминесценции со спектром «Фотолюминесценции 7».

### **Основные итоги работы**

*В результате выполнения лабораторной работы должны быть получены спектры пропускания и поглощения коллоидных растворов КТ трех образцов, для разных концентраций растворов, оценены размеры КТ в каждом из коллоидных растворов. Кроме этого, должны быть измерены спектры фотолюминесценции коллоидного раствора КТ при различной интенсивности возбуждения, определено значение Стоксова сдвига спектра фотолюминесценции относительно спектра поглощения.*

### **Контрольные вопросы**

1. Что такое квантовые точки.
2. Основные оптические свойства квантовых точек.
3. Квантово-размерный эффект.
4. Зависимость энергии экситонных переходов от размера КТ.
5. Непрерывный и дискретный спектр поглощения.

6. Однородное и неоднородное уширение спектров поглощения и фотолюминесценции коллоидных КТ.
7. Сформулировать закон Бугера-Ламберта-Бера.
8. Основные правила и законы фотолюминесценции.
9. Принцип работы спектрофотометра.
10. Монохроматор Черни-Тернера
11. Коэффициент пропускания вещества, оптическая плотность образца.  
Размерности величин, входящих в формулы для коэффициента пропускания и оптической плотности.

## **Литература**

- [1] В.С. Днепровский, Экситон перестает быть экзотической частицей, Соросовский образовательный журнал, Том 6, №8, 88-92 (2000)
- [2] Современная лазерная спектроскопия, пер. с англ., Демтрёдер В., 2014.
- [3] A. I. Ekimov, F. Hache, M. C. Schanne-Klein, D. Ricard, and C. Flytzanis, I. A. Kudryavtsev, T. V Yazeva, A. V Rodina, Al. L. Efros, Absorption and intensity-dependent photoluminescence measurements on CdSe quantum dots: assignment of the first electronic transitions, J. Opt. Soc. Am. B, 10, 100-107 (1993).
- [4] В.А. Кульбачинский, Полупроводниковые квантовые точки. Соросовский образовательный журнал, Том 7, №4, 98-104 (2001)
- [5] В.Я. Демиховский, Квантовые ямы, нити, точки. Что это такое? Соросовский образовательный журнал, №5, 80-86 (1997)