

МИНОБРНАУКИ РОССИИ
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«САРАТОВСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ ИМЕНИ Н.Г.ЧЕРНЫШЕВСКОГО»

Кафедра оптики и биофотоники

**АНАЛИЗ МЕХАНИЗМОВ ФЛУКТУАЦИИ ИНТЕНСИВНОСТИ
ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ КВАНТОВЫХ ТОЧЕК AgInS₂/ZnS**

АВТОРЕФЕРАТ МАГИСТЕРСКОЙ РАБОТЫ

Студента(ки) 2 курса 2223 группы
направления 03.04.02 «Физика»
Института физики
Фомичевой Виктории Павловны

Научный руководитель

доцент



дата, подпись

И.В.Федосов

Заведующий кафедрой

профессор, д.ф.-м.н.



дата, подпись

В.В.Тучин

Саратов 2023 год

ВВЕДЕНИЕ

Свойства полупроводниковых квантовых точек (КТ), зависящие от их размера и состава, делают их привлекательными для различных применений в широком диапазоне областей, включая оптоэлектронику¹ и биомедицину².

Наиболее широко изученными являются КТ на основе кадмия и свинца благодаря их высокоэффективному излучению, а также легкости синтеза³.

Однако интерес к этим материалам ослабляется тем фактом, что кадмий и свинец являются высокотоксичными металлами. Использование Cd- и Pb-содержащих КТ в практических приложениях стала серьезной проблемой, поскольку она представляет потенциальный риск для здоровья человека и окружающей среды, а так же плохой стабильности КТ на основе этих металлов. Это побудило к поиску альтернативных полупроводниковых материалов, которые были бы не только безвредны для окружающей среды, но и технологически полезны.

Тройные полупроводники I–III–VI₂ (где I $\frac{1}{4}$ Cu, Ag; III $\frac{1}{4}$ Ga, In; VI, S, Se) и их сплавы являются одними из наиболее подходящих альтернатив полупроводникам на основе Cd и Pb из-за их способности собирать свет⁴, а так же низкой токсичности⁵.

КТ являются хорошим вариантом для излучения одиночных фотонов по требованию⁶ и генерации запутанных пар фотонов⁷. Эти свойства зависят

¹ Li, Zhi, et al. "Neodymium (3+)-Coordinated Black Phosphorus Quantum Dots with Retrievable NIR/X-Ray Optoelectronic Switching Effect for Anti-Glioblastoma." *Small* 18.5 (2022): 2105160.

² Aladesuyi, Olanrewaju A., et al. "Biological applications of ternary quantum dots: A review." *Nanotechnology Reviews* 11.1 (2022): 2304-2319.

³ Zhao, Qianqian, et al. "TiO₂ Nanotubes Decorated with CdSe Quantum Dots: A Bifunctional Electrochemiluminescent Platform for Chiral Discrimination and Chiral Sensing." *Analytical Chemistry* 94.26 (2022): 9399-9406.

⁴ Dhama, Lorena, et al. "Efficient Luminescent Solar Concentrators Based on Environmentally Friendly Cd-Free Ternary AIS/ZnS Quantum Dots." *Advanced optical materials* 9.17 (2021): 2100587

⁵ Ponomaryova, T. S., et al. "New-Generation Low-Toxic I–III–VI₂ Quantum Dots in Chemical Analysis." *Journal of Analytical Chemistry* 77.4 (2022): 402-409.

⁶ Liu J. et al. A solid-state source of strongly entangled photon pairs with high brightness and indistinguishability // *Nature nanotechnology*. – 2019. – Т. 14. – №. 6. – С. 586-593.

от материала и структуры КТ, так что поиск материалов с более высокими показателями квантового выхода и фотостабильности, делает данную область актуальной для дальнейшего изучения⁸.

Так же определено, что независимо от используемых материалов КТ, наилучшие характеристики с точки зрения точности запутывания и эффективности подготовки биекситонного состояния были получены при работе источников КТ при температурах ниже 10К, в режиме резонансного двухфотонного возбуждения. Основным ограничением таких схем является случайный захват заряда в КТ, обычно приводящий к значительному падению временного интервала, в котором квантовая точка оптически активна (данное явление известно как «мигание КТ»).

Чтобы обеспечить техническое превосходство, КТ должна демонстрировать превосходные оптические характеристики, как на уровне ансамбля, так и на уровне отдельных частиц. Хотя многие КТ обладают превосходными оптическими свойствами на уровне ансамбля, они демонстрируют сильное мерцание и обесцвечивание на уровне отдельных частиц. Поэтому проблема подавления процесса мигания стоит остро.

В этом семействе полупроводников значительное внимание уделялось системам на основе Си и их сплавам из-за их потенциального использования в качестве фотокатализаторов и активных компонентов, светоизлучающих диодах и устройствах солнечных элементов. Системы на основе Аg менее изучены.

Целью данной работы является описание теории мигания КТ, а так же синтез КТ $\text{AgInS}_2/\text{ZnS}$ (ZAIS). Изучение их спектрофотометрических

⁷ Chen Y. et al. Highly-efficient extraction of entangled photons from quantum dots using a broadband optical antenna //Nature communications. – 2018. – Т. 9. – №. 1. – С. 1-7.

⁸ Hu Z. et al. Oxygen stabilizes photoluminescence of CdSe/CdS core/shell quantum dots via deionization //Journal of the American Chemical Society. – 2020. – Т. 142. – №. 9. – С. 4254-4264.

характеристик, таких как эмиссионные спектры люминесценции и исследование флуктуаций интенсивности с анализом результатов.

Работа состоит из введения, четырех глав, заключения и списка используемых источников.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

В первой главе приводится общая теория о КТ.

При уменьшении размеров полупроводника до размеров сравнимых с борновским радиусом экситона Ванье-Мотта электронные уровни в валентной зоне и зоне проводимости не могут считаться непрерывными. Их дискретные свойства позволяют изменять ширину запрещенной зоны, тем самым смещая спектр излучения экситона в синюю область, увеличивая расстояние, которое электрон должен преодолеть. Корректирование энергии запрещенной зоны и, как следствие, частоты излучения экситонов происходит при изменении размеров КТ. Под воздействием собственных электрических полей происходит изгиб зон и в возникающей квантовой яме образуется несколько уровней. Количество уровней энергии определяется размерами квантовой ямы. При легировании полупроводника эти уровни будут заполняться электронами, которые способны двигаться только в плоскости. Ограничив их движение по оставшимся двум направлениям, можно получить квантовую точку.

Один из способов получения КТ основан на методах коллоидной химии. Отличительными особенностями метода являются низкая температура (около 200°C) синтеза коллоидных частиц, возможность широкого изменения концентрации полупроводниковых частиц и малый процент поверхностных дефектов.

В рамках приближения эффективной массы гамильтониан экситонной системы в сферических координатах может быть записан в виде:

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m_e^*} \Delta_e - \frac{\hbar^2}{2m_h^*} \Delta_h - \frac{e^2}{\varepsilon |\vec{r}_e - \vec{r}_h|} + U_{conf}(\vec{r}_e) + U_{conf}(\vec{r}_h) \quad (1)$$

где m_e^* и m_h^* — эффективная масса электрона и дырки, e — заряд электрона, ε — диэлектрическая проницаемость среды, U_{conf} — квантовый захват, \vec{r}_e — положение электрона от центра КТ, \vec{r}_h — положение дырки от центра КТ, $\left(-\frac{e^2}{\varepsilon |\vec{r}_e - \vec{r}_h|}\right)$ — энергия кулоновского взаимодействия между электроном и дыркой.

Квантовый захват возникает, когда размер полупроводника становится меньше длины боровского радиуса экситона:

$$U_{conf}(\vec{r}_{e(h)}) = U_{e(h)} - \frac{U_{e(h)}}{ch^2(r_{e(h)} / \beta)} \quad (2)$$

где U_e — глубина МППТ и β — полуширина МППТ.

Полуширина МППТ выражается формулой $r_0 = \gamma\beta$, где r_0 — размер квантовой точки, γ — коэффициент определяемый экспериментально. При дальнейших теоретических расчетах берется $\gamma=1$, исходя из приближения, что размер КТ сравним с боровским радиусом экситона Ванье-Мотта. Это приближение рассматривается, так как в рамках модели эффективной массы для бесконечно глубокой потенциальной ямы приведенная эффективная масса экситона выражается как функция радиуса КТ.

Во второй главе рассматриваются межзонное поглощение, фотолюминесценция и спектры комбинационного рассеяния одиночной КТ и ансамбля.

Поглощение света за счет оптических переходов электронов из состояний в валентной зоне в состояния зоны проводимости называется

межзонным или собственным. Межзонное оптическое поглощение рассматривается в случае переходов между уровнями подзон с одинаковым волновым числом. В случае квантовой ямы конечной высоты за счет туннелирования электронов в барьеры возможным становится поглощение, связанное с переходами между подзонами с различным волновым числом. Однако интенсивность этого поглощения будет намного слабее. На рисунке 1а представлена зависимость спектров поглощения для одиночной КТ от энергии падающего света для различных размеров КТ. На рисунке 1б показаны спектры поглощения для ансамбля КТ.

Фотолюминесценция — нетермическое испускание фотонов веществом, возникающее при возбуждении вещества электромагнитным излучением в ультрафиолетовом, оптическом и инфракрасном диапазонах длин волн.

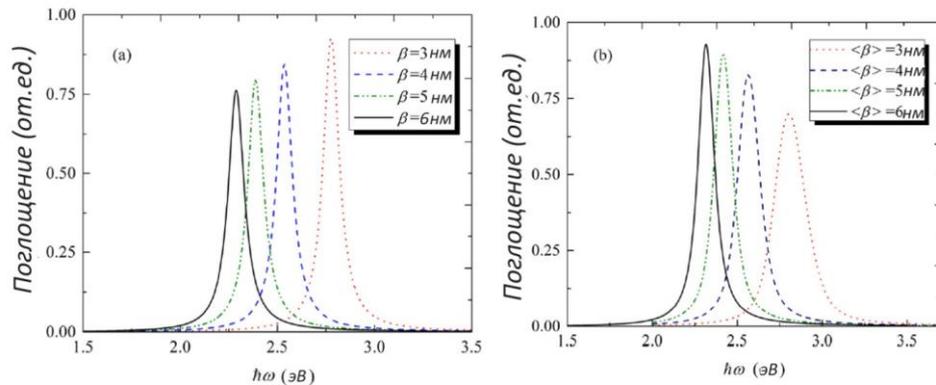


Рисунок 1— а) межзонное поглощение одиночных квантовых точек; б) ансамбля квантовых точек.

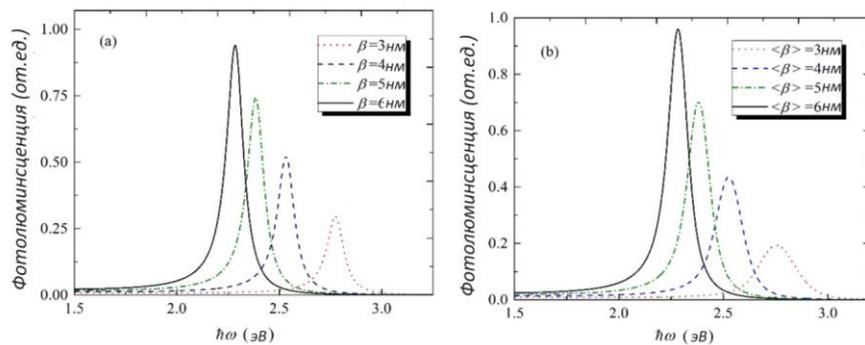


Рисунок 2— а) фотолюминесценция одиночных квантовых точек; б) ансамбля квантовых точек.

На рисунке 2 представлены спектры фотолюминесценции для одиночной КТ (рис 2а) и ансамбля (рис 2б).

Рамановское комбинационное рассеяние предоставляет большую информацию о структуре КТ и их оптических свойствах за счет комбинационных процессов с учетом различных поляризаций падающего и испускаемого излучений. Спектры комбинационного рассеяния представлены на рис. 3 а) и б).

В третьей главе рассмотрены механизмы мигания и их типы.

Физику мигания можно наблюдать только на уровне одной КТ. Существует несколько обоснований возникновения мигания. Одним из них является модель «зарядки-нейтрализации». В спокойной КТ фотон возбуждает экситон, который затем рекомбинирует, испуская другой фотон и порождая ФЛ (рис. 3.1б). Такой процесс известен как межзонная рекомбинация. При наличии избыточного заряда (разделения зарядов в нейтральной КТ) результирующие электрические поля могут легко достигать десятков $\text{мВ}\cdot\text{см}^{-1}$.

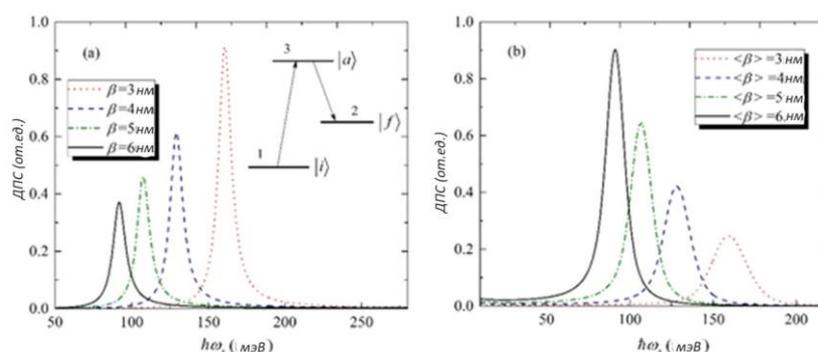


Рисунок 3 — ДПС экситонов, как функция энергии фотонов вторичного излучения для а) одиночных квантовых точек, вставка: трехуровневая система; б) ансамбля квантовых точек.

Такие высокие поля запускают процесс, известный как безызлучательная Оже-рекомбинация, посредством которой избыточная энергия экситона передается дополнительному электрону или дырке. Поскольку скорость Оже-рекомбинации может быть на порядки выше, чем

скорость межзонной рекомбинации, ФЛ может быть сильно подавлена в заряженных или разделенных зарядами КТ. Закон сохранения заряда требует, чтобы один из возбужденных носителей (электрон или дырка) был выброшен из КТ или, по крайней мере, оказался достаточно локализован, чтобы иметь незначительное перекрытие с волновой функцией оставшегося носителя. Это означает, что локальное распределение заряда для электронной и дырочной волновых функций, составляющих исходной экситонной волновой функции, почти точно компенсируют друг друга в пределах сферического КТ. Таким образом, КТ остается локально нейтральной, когда создается экситон. Тогда выброс заряда в близлежащий участок обязательно включает соседние электрические поля. В результате последующая рекомбинация электронно-дырочной пары должна происходить в присутствии этих полей, что может дополнительно способствовать повышению эффективности безызлучательной Оже-рекомбинации. А оставшийся заряд оказывается сильно связан с другими крайними фононами, что потенциально может привести к другой многофононной рекомбинации. Чтобы завершить цикл мигания, выброшенный заряд должен вернуться через некоторое время в КТ, тем самым достигая зарядовой нейтральности, блокируя пути безызлучательной оже-рекомбинации, восстанавливая исходный высокий квантовый выход (состояние «включен») для межзонной рекомбинации экситона. Однако, как именно происходит процесс повторной нейтрализации, остается активной областью изучения. КТ в «выключенном» состоянии могут продолжать слабо фотолюминисцировать. В первых экспериментах с миганием интенсивность ФЛ одной КТ во время «выключенных» эпизодов была значительно меньше, чем во время последующего «включенного» периода. Однако некоторые группы сообщили о наблюдении так называемого «серого» состояния с интенсивностями, которые являются промежуточными между состояниями «включено» и «выключено» и предполагают распределение типов мигания.

Экспериментальные методы счета одиночных фотонов с учетом временной корреляцией позволили измерить скорости затухания флуоресценции:

$$V_{fluor} = V_{rad} + V_{nrad}, \quad (3)$$

где V_{rad} и V_{nrad} - скорости затухания излучательной и безызлучательной флуоресценции соответственно.

И квантовые выходы для одиночных КТ в различных состояниях интенсивности ФЛ:

$$QY = V_{rad}/(V_{rad} + V_{nrad}). \quad (4)$$

Эти исследования показали, что процессы безызлучательной оже-рекомбинации не всегда могут быть достаточно конкурентоспособными с межзонной рекомбинацией, что может привести к конечным интенсивностям для «серого» состояния даже для условно ионизированного состоянии КТ (тип А). Для объяснения второго типа мигания (получившего название В-типа) была предложена активация и деактивация некоторых состояний поверхностной ловушки, что было проверено методом спектроскопии электрохимии на отдельных КТ. Связь этого явления с поверхностью КТ была подтверждена исследованием прерывистости ФЛ в зависимости от толщины оболочки КТ.

В четвертой главе были проведены исследования спектрофотометрических свойств КТ

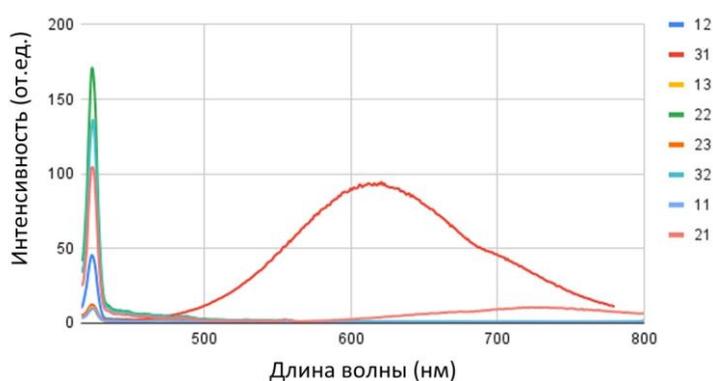


Рисунок 4 — Экспериментальные спектры возбуждения люминесценции различных образцов. В легенде первая цифра соответствует номеру образца, вторая — номеру фракции.

В ходе эксперимента получили три образца КТ. Получили четыре фракции у первого образца, три у второго и две у третьего. На рисунке 4 приведены спектры возбуждения люминесценции каждого образца. Из чего следует, что только у третьего образца фракции № 1, присутствует пик люминесценции отличный от возбуждения Рамана, необходимый для мигания с экситонной люминесценцией. Поэтому для данного образца так же замеры спектра поглощения люминесценции.

Из рис. 4 методом α^2 для прямозонного проводника была получена ширина запрещенной зоны $E_g = 2,255$ эВ. По формуле (1) был получен усредненный размер синтезированных КТ равный 12,36 нм.

Исследуемый образец рассмотрели под данной камерой:

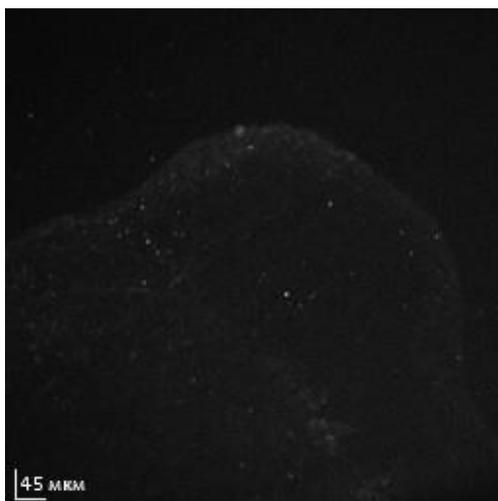


Рисунок 5. Фотография исследуемого образца под микроскопом. EM Gain 51, exposure 1,1 ms, h bin 2, v bin 2.

На рис. 5 заметный не только большие скопления КТ (ансамбли), но одиночные КТ (бледные). Затем были сняты фото процесса мигания: рис. 6 и рис. 7.

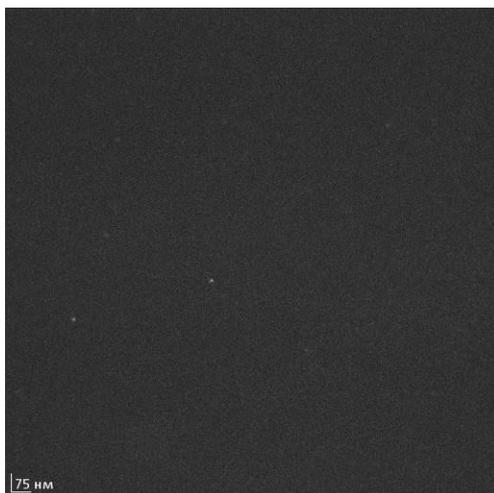


Рисунок 6. Фотография первой области. На ней заметны два ярких ансамбля КТ и две одиночные. EM Gain 48, exposure 1,0 ms, h bin 1, v bin 1.

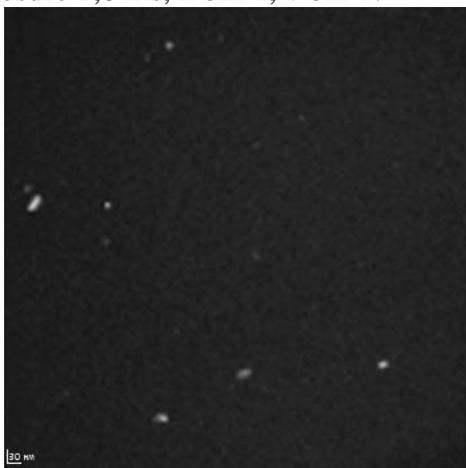


Рисунок 7. Фотография второй области. На ней присутствует множество ансамблей КТ, различных по яркости, и две одиночные КТ. EM Gain 48, exposure 1,1 ms, h bin 4, v bin 4.

Далее с фотографий 6 и 7(далее называются «первый образец» и «второй образец») были сняты зависимости интенсивности от времени:

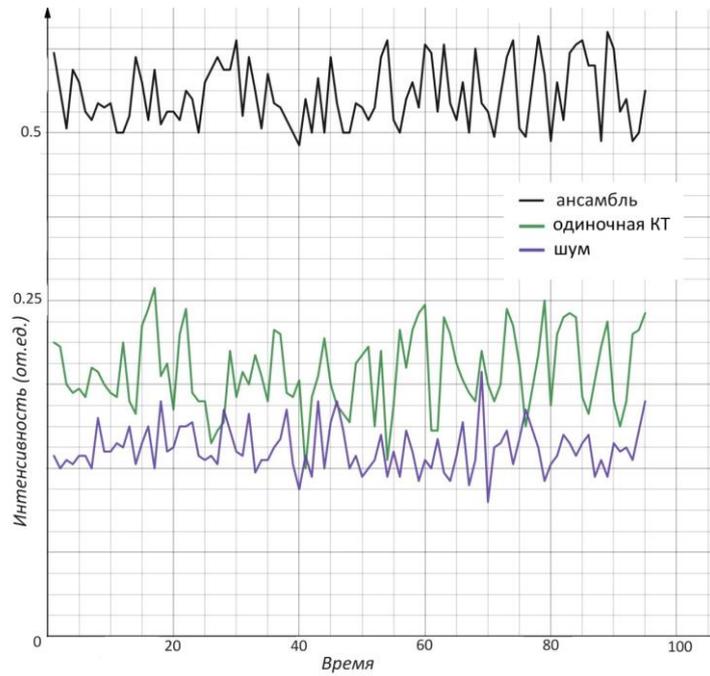


Рисунок 8. Зависимость интенсивности в относительных единицах от времени для первого образца. Черной кривой обозначено колебание интенсивности яркого одного из двух ярких ансамблей на рисунке 6, зеленой кривой — колебания одной из двух одиночных КТ, фиолетовой — колебания шума.

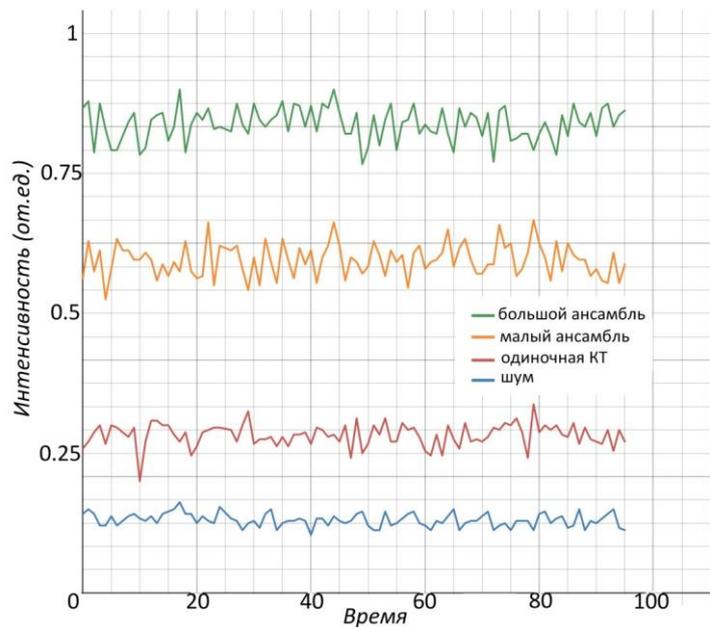


Рисунок 9. Зависимость интенсивности в относительных единицах от времени для второго образца. Зеленой кривой обозначено колебание интенсивности яркого одного из больших ярких ансамблей на рисунке 7, желтой кривой — колебания малого ансамбля КТ, красной — колебания одной из двух одиночных КТ, синей — колебания шума.

На рис. 8, зависимости интенсивности первого образца, явно видно, что колебания интенсивности одиночной КТ хоть и близки к шуму, но все-таки различимы. То есть в эксперименте удалось зафиксировать именно одиночную КТ, а не помехи шума. Стоит заметить, что у кривой одиночной КТ достаточно значений промежуточного состояния, когда КТ не сливается с шумом, но при этом не в максимуме излучения. Так что предполагается, что мигания данных КТ относятся к переходному состоянию от мигания к немиганию, из-за своего большого размера и толстой оболочки, обусловленной особенностями синтеза.

На рис. 9 видно, зависимости интенсивности второго образца, что колебания интенсивности одиночной КТ так же хорошо отличимы от шума и от колебаний ансамблей. Здесь так же нет четко выраженных экстремумов у кривой, то есть КТ так же находится в переходном состоянии. Стоит отметить, что на рисунке присутствует кривая большого ансамбля, который состоит из более чем десяти КТ. И как следует из теории, хотя колебания интенсивности в нем наблюдаются, но они меньшей амплитуды, чем у одиночной КТ или малого ансамбля, и у них довольно большая яркость по сравнению с остальными компонентами системы, и соответственно, такие объекты можно считать достаточно стабильными, чтобы не применять к ним теорию мигания и объявить немигающими.

Видно, что, несмотря на различие уровня шума на рис. 8 и 9 (во втором образце уровень шума ниже, чем в первом), усредненный уровень интенсивности одиночных КТ одинаков, а значит, полученные результаты не зависят от уровня шума и можно утверждать стабильность их характеристик для всех одиночных КТ материала $\text{AgInS}_2/\text{ZnS}$. В отличие от колебаний малых ансамблей, у которых среднее значение различно для разных образцов. Возможно, такое поведение характерно для всех малых ансамблей из-за влияния КТ друг на друга в ходе процесса перетекания свободных зарядов и перенаправлении спиновых моментов отдельных КТ. Их

характеристики по колебаниям интенсивности маловероятно называть стабильными.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В ходе работы были синтезированы три образца КТ. Из них получилось девять отфракционируемых образцов. Но после спектрофотометрических измерений оказалось, что необходимую для данной работы экситонную фотолюминесценцию, помимо излучения Рамана, излучает только один образец.

Для него были посчитаны ширина запрещенной зоны, $E_g = 2,255$ эВ, и ориентировочный размер 12,36 нм, который является достаточно большой КТ. Возможно, из-за особенностей долгого синтеза, обладают очень многослойной оболочкой. Вследствие предполагается, что мигания данных КТ относится либо к А-типу, в котором уменьшение интенсивности ФЛ происходит одновременно с сокращением времени жизни ФЛ, либо к переходному состоянию от мигания к немиганию, из-за своего большого размера и толстой оболочки.

Колебания интенсивности одиночных КТ хорошо отличимы от шума и от колебаний ансамблей и можно утверждать стабильность их характеристик для всех одиночных КТ материала $\text{AgInS}_2/\text{ZnS}$. В отличие от характеристик малых ансамблей. Их характеристики по колебаниям интенсивности маловероятно называть стабильными для всего материала $\text{AgInS}_2/\text{ZnS}$.

В.В.В. 21.06.2023