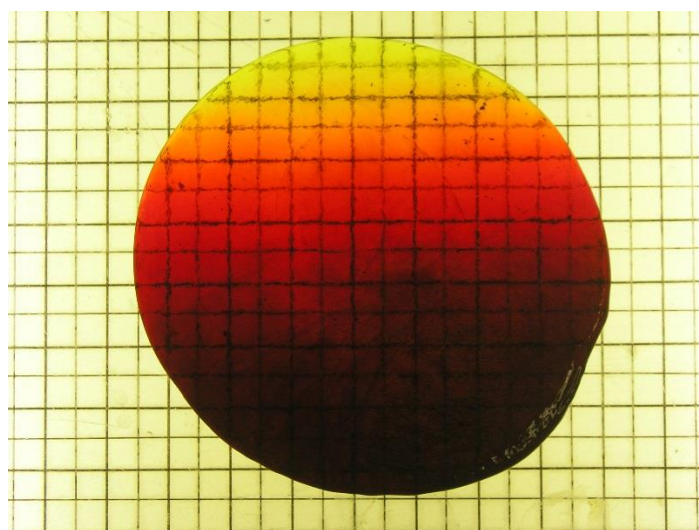


**Е.В. Колобкова**

**ИССЛЕДОВАНИЕ СПЕКТРАЛЬНО-  
ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК  
ФТОРФОСФАТНЫХ СТЕКОЛ,  
АКТИВИРОВАННЫХ CdS, CdSe И  
ГАЛОГЕНИДНЫМИ НАНОКРИСТАЛЛАМИ,  
ОПРЕДЕЛЕНИЕ ИХ РАЗМЕРОВ И  
КОНЦЕНТРАЦИИ**

**Учебно-методическое пособие**



**Санкт-Петербург  
2019**

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

УНИВЕРСИТЕТ ИТМО

**Е.В. Колобкова**

**ИССЛЕДОВАНИЕ СПЕКТРАЛЬНО-  
ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК  
ФТОРФОСФАТНЫХ СТЕКОЛ,  
АКТИВИРОВАННЫХ CdS, CdSe И  
ГАЛОГЕНИДНЫМИ НАНОКРИСТАЛЛАМИ,  
ОПРЕДЕЛЕНИЕ ИХ РАЗМЕРОВ И  
КОНЦЕНТРАЦИИ**

**Учебно-методическое пособие**

РЕКОМЕНДОВАНО К ИСПОЛЬЗОВАНИЮ В УНИВЕРСИТЕТЕ ИТМО  
по направлению подготовки 12.04.03 «Фотоника и оптоинформатика» в  
качестве учебного пособия для реализации основных профессиональных  
образовательных программ высшего образования магистратуры



Санкт-Петербург  
2019

**УДК 535.343.2, 539.213.27**

**Колобкова Е.В.** Исследование спектрально-люминесцентных характеристик фторофосфатных стекол, активированных CdS, CdSe и галогенидными нанокристаллами, определение их размеров и концентрации. Учебно-методическое пособие по выполнению лабораторных работ. — СПб: Университет ИТМО, 2019. — 45 с.

**Рецензент:**

Пантелеев И.Б. д.т.н., зав. кафедрой химической технологии тугоплавких неметаллических и силикатных материалов. Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет), Санкт-Петербург, Россия

В учебно-методическом пособии описаны особенности спектрально-люминесцентных характеристик квантовых точек CdS, CdSe и галогенидных нанокристаллов CuCl и CuBr, сформированных в прозрачной стеклообразной матрице. Даны алгоритмы расчета их размеров, концентрации и сечения поглощения на основе измерения спектров поглощения и спектров возбуждения люминесценции. Показаны отличия изменения спектральных характеристик для нанокристаллов в двух режимах размерного ограничения в зависимости от величины радиуса экситона Бора.

Рекомендовано к опубликованию в Университете ИТМО для использования в учебном процессе для магистров, обучающихся по направлению подготовки 12.04.03 «Фотоника и оптоинформатика» при изучении дисциплины «Фотоника».



Университет ИТМО — ведущий вуз России в области информационных и фотонных технологий, один из немногих российских вузов, получивших в 2009 году статус национального исследовательского университета. С 2013 года Университет ИТМО — участник программы повышения конкурентоспособности российских университетов среди ведущих мировых научно-образовательных центров, известной как проект «5 в 100». Цель Университета ИТМО — становление исследовательского университета мирового уровня, предпринимательского по типу, ориентированного на интернационализацию всех направлений деятельности.

© Университет ИТМО, 2019  
© Е.В. Колобкова, 2019

## Содержание

	<b>Введение</b>	5
<b>1</b>	<b>Лабораторная работа №1</b> «Измерение спектрально-люминесцентных характеристик фторофосфатных стекол, содержащих CdS, CdSe и расчет размеров квантовых точек»	6
<b>2</b>	<b>Лабораторная работа №2</b> «Изучение оптических свойств фторофосфатных стекол, содержащих нанокристаллы хлорида и бромида меди»	12
<b>3</b>	<b>Список литературы</b>	44

## Введение

Современные приложения фотоники требуют разработки новых оптических материалов, в том числе, наноматериалов и технологий их синтеза. Определенный интерес представляют стекла, содержащие различные нанокристаллы (НК). К таким материалам относятся стекла с квантовыми точками (КТ) CdS или CdSe и галоидными нанокристаллами (НК) CuCl и CuBr. Определяющим фактором при создании новых материалов является квантовый размерный эффект. Сильное размерное ограничение проявляется в спектральных характеристиках, когда размеры нанокристаллов меньше радиуса экситона Бора. Интенсивная люминесценция в видимой области спектра КТ CdS или CdSe дает возможность применять их в качестве лазерных сред и биологических меток. Также стекла с квантовыми точками CdS или CdSe обладают высокой нелинейной восприимчивостью третьего порядка и могут быть материалами для оптических переключателей. В лабораторной работе №1, где квантовые точки CdS или CdSe получены в легкоплавких фторофосфатных стеклах, предполагается изучение влияния размера КТ на оптические параметры стекол.

Нанокристаллы CuCl и CuBr, сформированные в прозрачной стеклообразной матрице, соответствуют диапазону слабого размерного ограничения вследствие малых значений радиуса экситона Бора. Стекла с CuCl и CuBr могут быть использованы для оптических фильтров с резкой границей пропускания, или в качестве ограничителей для защиты органов зрения и приемных модулей оптико-электронных систем от импульсного лазерного излучения. Исследование особенностей изменения спектральных характеристик стекол с нанокристаллами в режиме слабого размерного ограничения предлагается в лабораторной работе №2, где НК CuCl и CuBr получены в легкоплавких фторофосфатных стеклах методом вторичной термообработки.

## ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА №1

### Измерение спектрально-люминесцентных свойств фторофосфатных стекол, активированных CdS, CdSe, и определение размеров квантовых точек

#### ЦЕЛЬ РАБОТЫ

Измерение и анализ спектрально-люминесцентных характеристик ФФС, активированных CdS, CdSe.

#### ОБЪЕКТ ИССЛЕДОВАНИЯ

1. Фторофосфатные стекла, активированные квантовыми точками CdS.
2. Фторофосфатные стекла, активированные квантовыми точками CdSe.

#### ЗАДАЧИ, РЕШАЕМЫЕ В РАБОТЕ

1. Ознакомление с работой муфельной печи для проведения термообработки (ТО) образцов стекла, активированных селеном, серой и кадмием.
2. Выбор температуры термообработки для формирования КТ на основании кривых дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК).
3. Приготовление образцов стекла, содержащих КТ разного размера, методом термического обработки при постоянной температуре при изменении времени ТО.
4. Ознакомление с принципом работы спектрофотометра Lambda 650 UV/VIS Spectrometer Perkin Elmer Ltd (UK).
5. Измерение спектров поглощения в диапазоне 200 – 900 нм на спектрофотометре и построение графиков в программной среде ORIGIN
6. Расчет размеров КТ по спектрам поглощения.
7. Ознакомление с принципом работы флуориметра LS50 – В.
8. Измерение спектров люминесценции для исходного и конечного стекла серии на флуориметре. Построение графиков в программной среде ORIGIN.
9. Измерение спектров возбуждения люминесценции для исходного и конечного стекла серии на флуориметре. Построение графиков в программной среде ORIGIN.
10. Определение положения максимумов, соответствующих набору возбужденных состояний.
11. Расчет размеров КТ CdSe по градуировочной кривой и формуле, сравнение результатов на основании данных спектров поглощения.
12. Расчет размеров КТ CdS по градуировочной кривой и формуле, сравнение результатов на основании данных спектров возбуждения люминесценции
13. Вычисление характеристик КТ
  - сечение поглощения,

- концентрация квантовых точек

14. Выводы по работе.

## **КРАТКИЕ ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ СВЕДЕНИЯ**

Квантовые точки сульфоселенидов кадмия – полупроводниковые нанокристаллы с размерами, ограниченными радиусом экситона Бора (2 – 6 нм), перспективны для создания материалов фотоники благодаря уникальным спектрально-люминесцентным характеристикам, к которым относятся сдвиг спектров поглощения и люминесценции, в зависимости от размера КТ в широком диапазоне длин волн, а также квантовый выход люминесценции более 50% [1-9]. Благодаря этим свойствам среды, активированные КТ, могут быть использованы для создания люминофоров, лазеров, усилителей, медицинских меток и насыщающихся поглотителей.

Рассмотрим более подробно эти полупроводниковые материалы.

Вследствие эффекта пространственного ограничения оптические характеристики квантовых точек (спектры поглощения, люминесценции, возбуждения люминесценции и квантовый выход) зависят от размеров нанокристаллов [3,4,7,8]. Поэтому, целенаправленно меняя их размеры и химический состав, можно получить спектры излучения квантовых точек в широкой области энергий. Для сульфоселенидов кадмия эта область занимает весь видимый диапазон. Спектр люминесценции КТ представляет собой широкую полосу, положение максимума которой испытывает сдвиг в сторону меньших энергий при увеличении среднего размера КТ, а ширина определяется разбросом КТ по размерам и взаимодействием с матрицей [3,7]. Люминесценция коллоидных КТ и КТ, сформированных в стеклах, имеет заметные отличия вследствие разной природы излучательных центров, возникающих из-за различий во влиянии матрицы на зонную структуру интерфейса. Однако, обычно характерный разброс по размерам не превышает 5 – 10%, в результате чего полоса люминесценции значительно уже, чем у большинства органических молекул.

Существует несколько способов получения полупроводниковых КТ:

- методами молекулярно-лучевой эпитаксии
- при использовании методов коллоидной химии в результате высокотемпературного металло-органического химического синтеза
- в результате кристаллизации стекол при высокотемпературной термообработке.

При использовании методов коллоидной химии квантовые точки имеют поверхность, содержащую дефекты, которые заметно уменьшают квантовый выход люминесценции. Для увеличения квантового выхода нанокристалл (ядро) покрывается несколькими монослоями (порядка 1.5 нм) другого полупроводника с большей шириной запрещенной зоны (оболочка) [3]. В случае КТ, сформированных в стеклах, процесс пассивации поверхности не может быть проведен целенаправленно. Формирование КТ в высоковязкой жидкости, что

представляет собой стекло, нагретое до температуры, немного превышающей температуру стеклования (вязкость порядка  $10^{12}$ ), предполагает физическое и химическое взаимодействие КТ с окружающей матрицей. Поэтому спектральные характеристики композитного стеклокристаллического материала могут заметно отличаться от этих характеристик коллоидных КТ [7, 6].

Пассивация поверхности посредством создания оболочки из 1-2 монослоев, при проведении коллоидного синтеза, устраняет нерадиационные пути релаксации возбуждений и уменьшает скорость фотохимической деградации. Квантовые точки имеют структуру типа ядро/оболочка: CdSe/ZnSe, CdTe/ZnS, CdSe/ZnS, CdSe/CdZnS и т.д. [10]. Благодаря методу синтеза, разработанному в 90-х годах, КТ с такой структурой характеризуются узкополосной люминесценцией типа зона-зона, обладают высоким квантовым выходом (до 80 %), дискретным спектром поглощения с коэффициентом поглощения до единиц  $10^6 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ . Изменение температуры синтеза позволяет синтезировать КТ разных размеров, что приводит к закономерному сдвигу спектров поглощения и люминесценции при уменьшении размеров КТ в синюю область по сравнению с положением границы зоны, характерной для объемного полупроводника (табл. 1). Несмотря на закономерные изменения спектров возбуждения люминесценции, КТ разного размера могут излучать при возбуждении светом с одной и той же длиной волны, что приводит к возможности создания белых светодиодов при использовании трех размеров КТ, изучающих в синей, зеленой и красной области спектра. Такие характеристики КТ делают их перспективными для создания люминесцентных экранов телевизоров. Однако, невысокая химическая и фото- стабильность даже при условии их капсулирования в твердый органический полимер ограничивают возможности длительного использования этих уникальных материалов вследствие протекания процесса фотодегradации, приводящей к частотному сдвигу излучения и падению квантового выхода. КТ, синтезированные в стеклах, не подвержены фотодегradации вследствие плотной стеклообразной защитной оболочки [2].

Альтернативным к методам коллоидной химии, в которых используются органические прекурсоры, является метод получения КТ в неорганическом полимере (стекле) в результате процесс кристаллизации. В результате термообработки при температуре, немного превышающей температуру стеклования, возникают КТ, сформированные в твердой прозрачной матрице, состав которой определяет температурно-временной режим формирования, распределение КТ по размерам и по объему стекла–матрицы. Такие наноструктуры не меняют свои спектрально-люминесцентные свойства в течение многих лет благодаря защитной функции стеклянной матрицы, однако их люминесценция имеет отличные параметры по сравнению с коллоидными КТ.

КТ являются альтернативой традиционным люминофорам на основе органических красителей и диэлектрических кристаллов, активированных редкоземельными и переходными ионами, при использовании для медико-



биологических приложений, значительно повышая эффективность существующих методик диагностики.

Синтез КТ в стеклах расширяет их функциональные возможности вследствие возможности получения материала в виде волокна. На сегодняшний день уже разработаны варианты лазеров на основе коллоидных квантовых точек [10] и предлагаются варианты широкополосных волоконных усилителей на основе КТ, сформированных в стеклах.

Характерные спектры поглощения и система уровней КТ селенида кадмия, а также влияние размера и размерности на энергетическую структуру (плотность состояний) приведены на рис. 1 [10].

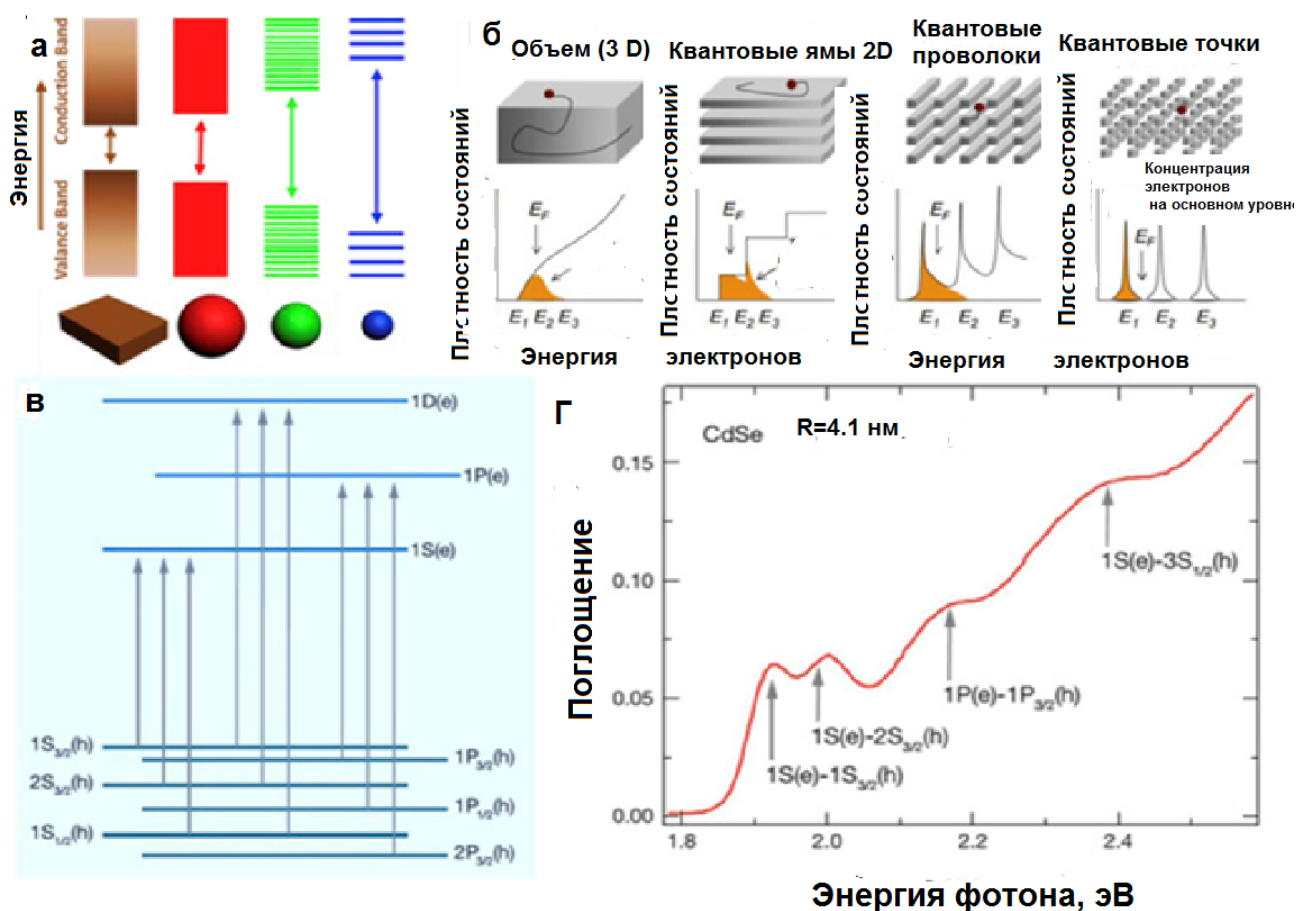


Рисунок 1 - Влияние размера на зонную структуру (а); Влияние размерности на плотность электронных состояний при различной геометрии размерного ограничения (б) Система уровней КТ селенида кадмия, (в); Спектры поглощения селенида кадмия, (г) [10]

Для создания материалов с контролируруемыми свойствами необходимо знать ряд параметров квантовых точек, которые необходимы при их использовании и теоретическом описании. Для теоретических расчетов необходимо определить 1) *средний размер* ( $D$ ), 2) *сечение поглощения* ( $\epsilon$ ) и их 3) *концентрацию* ( $C_M$ ) в используемом стекле. Эта информация может быть

получена при обработке спектров поглощения и люминесценции образцов стекол с квантовыми точками.

Таблица 1 – Свойства монокристаллов CdS и CdSe в гексагональной модификации

Кристалл	CdS	CdSe
Величина запрещенной зоны, 300°С	2,45 эВ	1,74 эВ
Радиус экситона Бора	30 Å	48 Å

Для определения размера квантовых точек ( $D$ ) различного состава можно использовать экспериментальные данные, полученные из спектров поглощения и возбуждения люминесценции. Первый, самый длинноволновый максимум в этих спектрах, соответствует длине волны (энергии) первого возбужденного уровня. Для селенида кадмия этот переход соответствует переходу электрона с уровня валентной зоны  $1S_{3/2(h)}$  на уровень зоны проводимости  $1S_e$ . Связь между размером квантовой точки и энергией первого возбужденного состояния (первого экситона) [1] была рассчитана на основании различных теоретических подходов. Наиболее часто применяемый подход основан на приближении эффективных масс.

Визуальное восприятие излучения КТ разных размеров представлена на рис. 2а [10]. Характерные спектры поглощения, люминесценции и возбуждения люминесценции для трех размеров КТ в стеклах показаны на рис. 2б, в.

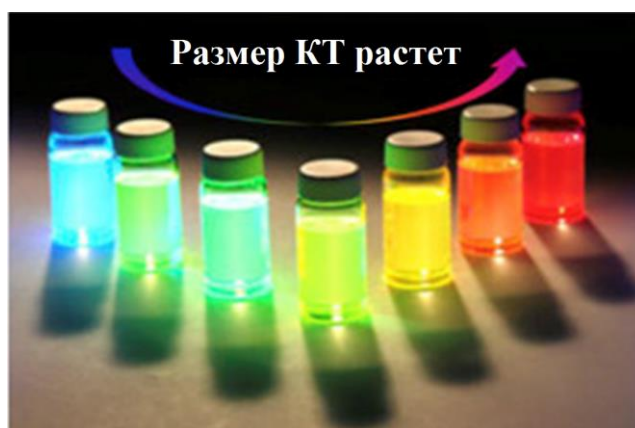


Рисунок 2а - Изменение цвета излучения при изменении размера КТ (увеличение размера КТ)

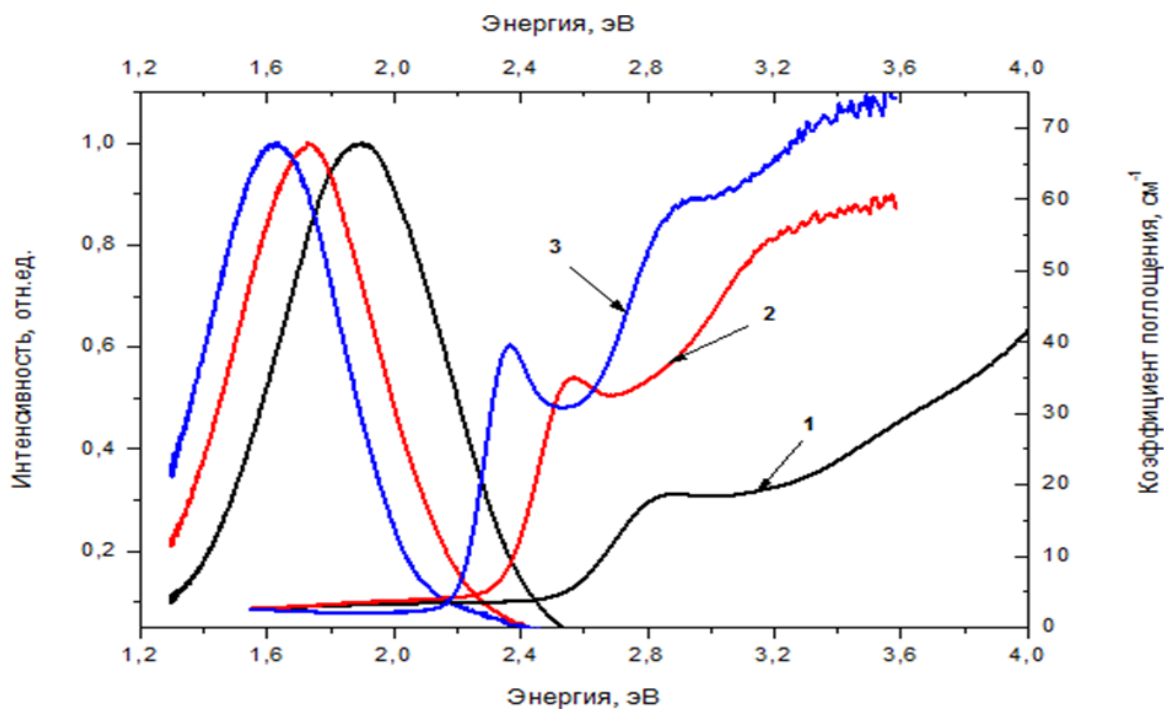


Рисунок 2б - Спектры люминесценции и поглощения стекол с КТ разного диаметра: 4 нм (1), 4.6 нм (2), 5.3 нм (3). Энергия возбуждения люминесценции 3.06 эВ [5]

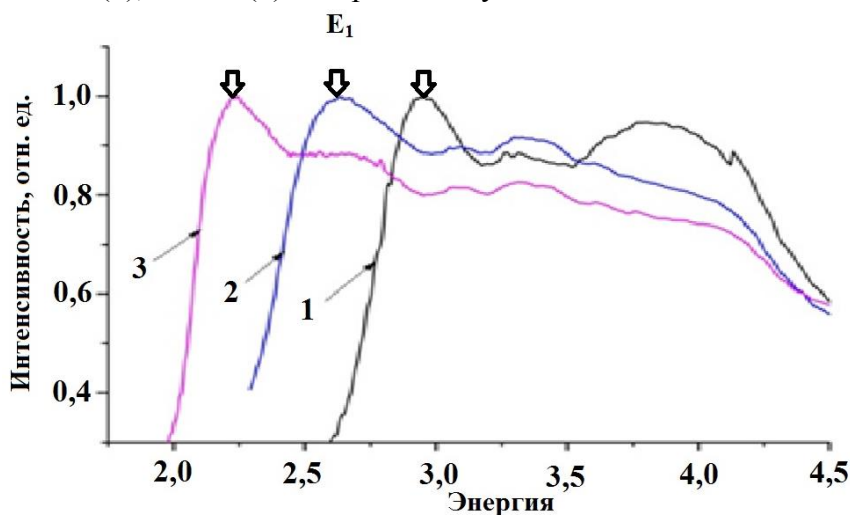


Рисунок 2в - Характерные спектры возбуждения люминесценции КТ разных размеров [5]

Для определения размера квантовых точек ( $D$ ) можно использовать полуэмпирические выражения. Зависимости размера КТ от энергии первого возбужденного состояния для КТ на основе CdS и CdSe имеют следующий вид:

$$\text{CdSe: } D = (1,6122 \cdot 10^{-9})\lambda^4 - (2,6575 \cdot 10^{-6})\lambda^3 + (1,6242 \cdot 10^{-3})\lambda^2 - (0,4277)\lambda + 41,57, \quad (1)$$

$$\text{CdS: } D = (-6,6521 \cdot 10^{-8})\lambda^3 + (1,9557 \cdot 10^{-4})\lambda^2 - (9,2352 \cdot 10^{-2})\lambda + 13,29, \quad (2)$$

где  $D$  – размер частицы [нм] (диаметр),  $\lambda$  – положение максимума длинноволновой полосы поглощения [нм]. Формулы получены на основании

аппроксимации теоретических кривых, полученных в приближении сильной связи (tight binding) [1].

Если положение максимума связано с размером, то на основании данных по изменению интенсивности поглощения можно определить концентрацию (число КТ в единице объёма). Оказалось, что коэффициент экстинкции (поглощение одной частицей) также зависит от размера. Этот эффект характерен для нанобъектов и проявляется и для металлических наночастиц.

Оказывается, коэффициент экстинкции увеличивается при увеличении размера КТ. На рис. 3 (а, б) представлены зависимости, полученные для КТ CdSe и CdS [1].

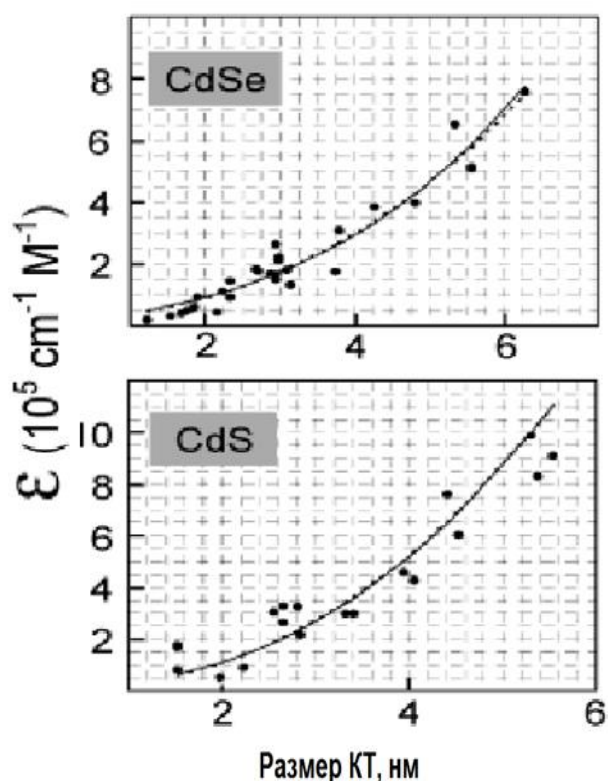


Рисунок 3 – Зависимость молярного коэффициента экстинкции от размера КТ CdSe и CdS от энергии первого возбужденного состояния [1]

Определив размер квантовых точек, сечение поглощения одной квантовой точки определенного размера можно вычислить по следующему выражению:

$$\text{CdSe: } \varepsilon = 5857(D)^{2,65}, \quad (3)$$

$$\text{CdS: } \varepsilon = 21536(D)^{2,3}, \quad (4)$$

где  $\varepsilon$  – сечение поглощения [ $\text{M}^{-1} \times \text{cm}^{-1}$ ],  $D$  – размер частиц [нм].

Определение концентрации КТ в исследуемом стекле может быть проведено по формуле:

$$C_M = \frac{A_{\max \text{ abs}}}{\varepsilon \times l}, \quad (5)$$

где  $C_M$  – концентрация квантовых точек [М, М – моль/литр =  $6,3 \times 10^{23}$  число КТ/см<sup>3</sup>],  $A_{\max \text{ abs}}$  – величина оптической плотности в максимуме длинноволновой полосы поглощения раствора квантовых точек,  $\varepsilon$  – сечение поглощения [М<sup>-1</sup>×см<sup>-1</sup>],  $l$  – толщина слоя [см].

Существует другой способ определения размера. На рис. 4 приведена зависимость энергии первого возбуждённого состояния от размера КТ для CdSe, полученная на основании сопоставления оптических спектров и данных электронной микроскопии. При получении этой зависимости были использованы только экспериментальные результаты. По оси У отложены значения энергии первого возбужденного состояния.

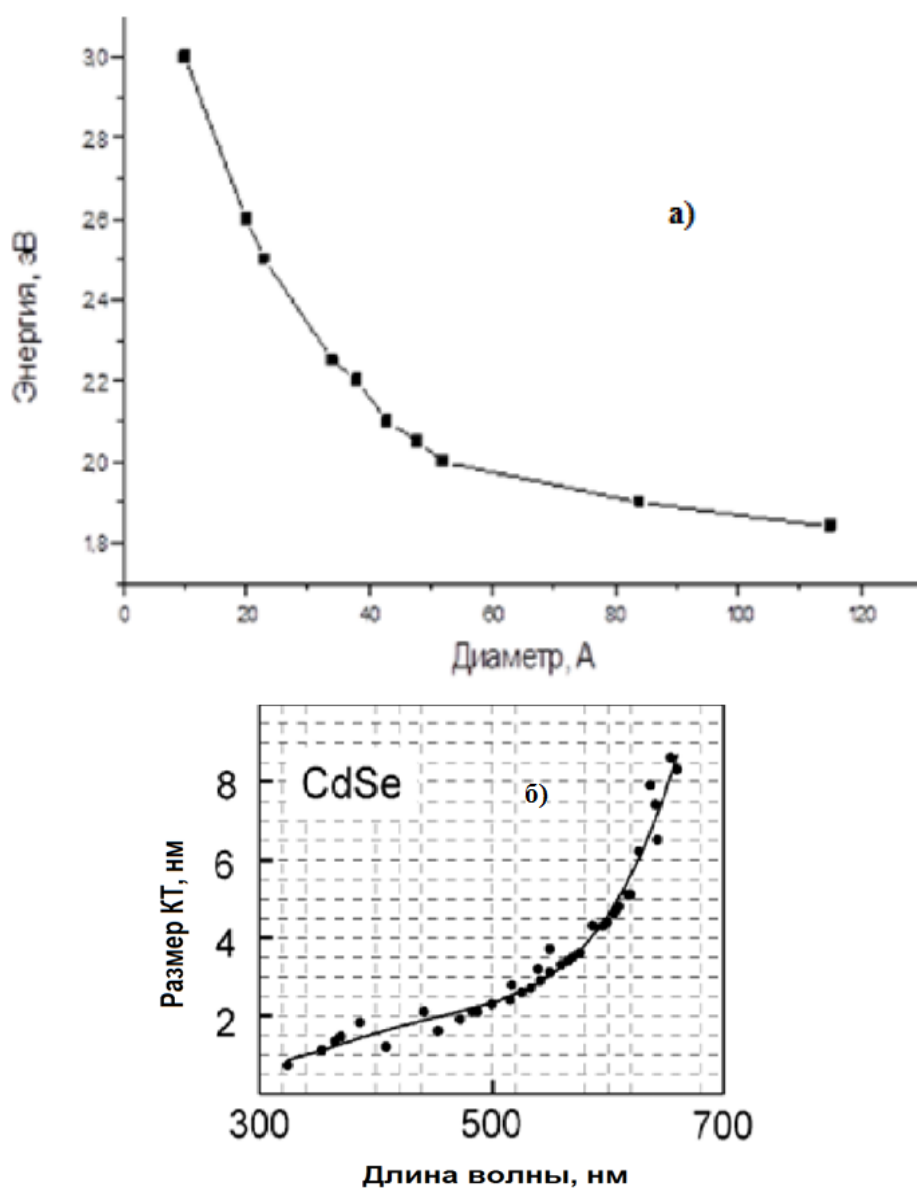


Рисунок 4 – (а) Зависимость энергии первого возбуждённого состояния от размера КТ CdSe, полученная на основании сопоставления оптических спектров и данных электронной микроскопии. (б) Зависимость размера КТ от длины волны первого возбужденного состояния

На рис. 5 приведена зависимость энергии первого возбуждённого уровня от размера КТ для CdS.

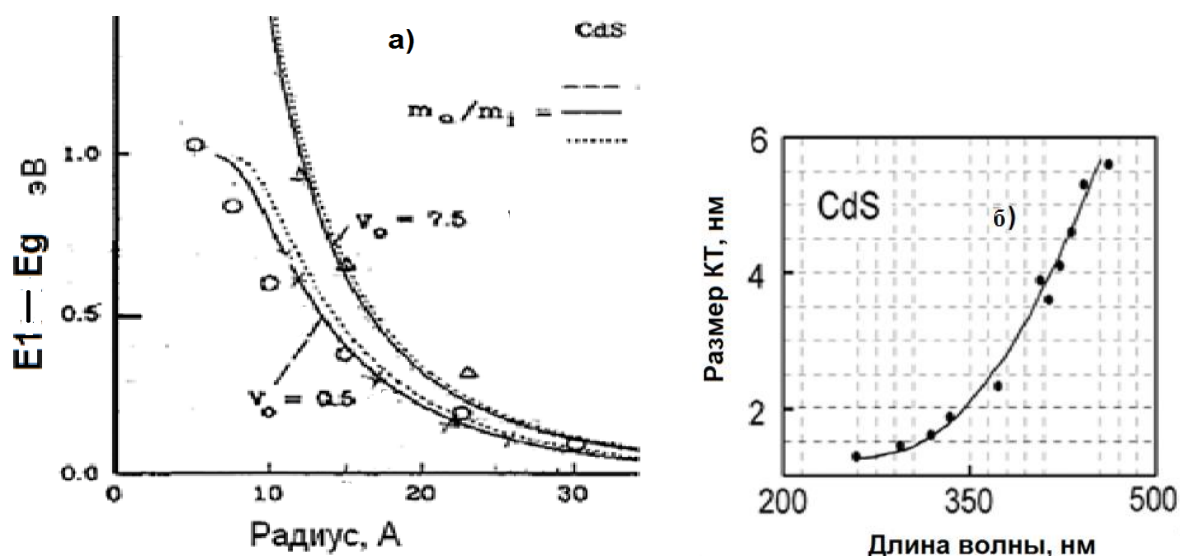


Рисунок 5 – (а) Зависимость разности энергии первого возбуждённого уровня и величины энергии запрещенной зоны от размера КТ для CdS. Сплошные линии – расчет по вариационному методу. «О» – изменение размеров КТ, сформированных в органической матрице (экспериментальный результат); «Δ» – рост КТ в силикатном стекле; «х» – для ФФС стекол. (б) экспериментальная зависимость, полученная для коллоидных КТ

## ПОРЯДОК ВЫПОЛНЕНИЯ РАБОТЫ

В данной работе необходимо провести:

- а) синтез квантовых точек разных размеров методом термической обработки исходных образцов стекла, содержащих ионы кадмия, серы и селена,
- б) измерение и анализ спектрально-люминесцентных характеристик ФФС, активированных CdS, CdSe.

## 1 СИНТЕЗ КВАНТОВЫХ ТОЧЕК В СТЕКЛАХ И ПРОВЕДЕНИЕ ИЗМЕРЕНИЙ

### 1.1 Проведение термической обработки для формирования КТ разных размеров

Для получения образцов стекол, содержащих КТ разных размеров, необходимо провести их термообработку при температуре выше температуры стеклования. Выбор температуры ТО основан на анализе кривой ДСК, которая позволяет определить температурный интервал кристаллизации сульфоселенидов кадмия. Кривая ДСК для стекол исследуемого состава представлена на рис. 6. Из анализа кривой ДСК можно сделать заключение, что температура стеклования данного вида стекол равна 380°C. На кривой наблюдается два экзопика, связанные с процессом кристаллизации. Первый пик соответствует процессу кристаллизации сульфоселенидов кадмия. Температура

начала кристаллизации  $T_{нк} = 435^{\circ}\text{C}$ .

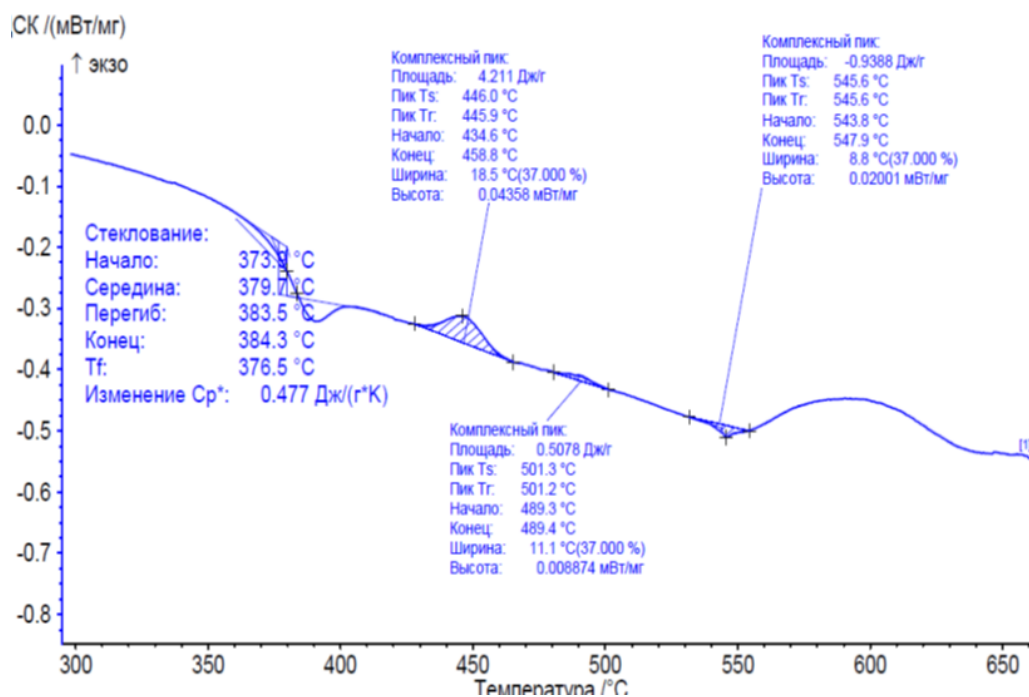


Рисунок 6 - Кривая ДСК стекла, активированного сульфоселенидами кадмия

На рис. 7 представлен вид муфельной печи, которая используется для роста КТ.

Выбор температуры рекомендуется между температурой стеклования и  $T_{нк}$ . На данном рисунке эта температура лежит в диапазоне от 390 до 430°C. Время термообработки может варьироваться от 30 мин. до 3 часов. Образец стекла, не содержащего КТ, должен быть предварительно отполирован.



Рисунок 7 - Общий вид муфельной печи с блоком управления



Рисунок 8 - Задатчик температуры муфельной печи

Температура термообработки устанавливается следующим образом. Нижняя часть клавиатуры позволяет установить время нагрева, верхняя – температуру нагрева. Задаем время  $T_1 = 70$  мин, температура  $T_1 = 445^\circ\text{C}(430 + 15)$ , нижняя  $T_2 = 200$  мин., верхняя  $T_2 = 445^\circ\text{C}$ .

Образцы стекла ставим в керамической подставке, когда печь стабильно выйдет на заданную температуру, так как в случае, если печь не вышла на стабильный режим, возможно значительное превышение температуры, что приведет к неконтролируемому росту КТ. Приготовленные образцы (не менее 4 шт) помещаются в горячую печь после стабилизации заданной температуры и выдерживаются в течение 30, 45 и 60 мин. и более.

После выдержки образцов стекла в течение 30, 45, 60, 90 мин., образцы стекла вынимают из печи вместе с керамической подставкой с помощью специальных щипцов на керамическую огнеупорную плитку и охлаждают до комнатной температуры. Щипцы не должны соприкасаться со стеклянным образцом. Необходимо удостовериться, что часть из полученных образцов изменила свою окраску от светло-лимонного до насыщенного красного цвета. Изменение цвета свидетельствует о формировании КТ различных размеров. Теперь можно их измерять.

## 1.2 Измерение спектров поглощения

Измерение спектра поглощения проводится с помощью спектрофотометра Perkin Elmer Lambda 650 по следующему принципу:

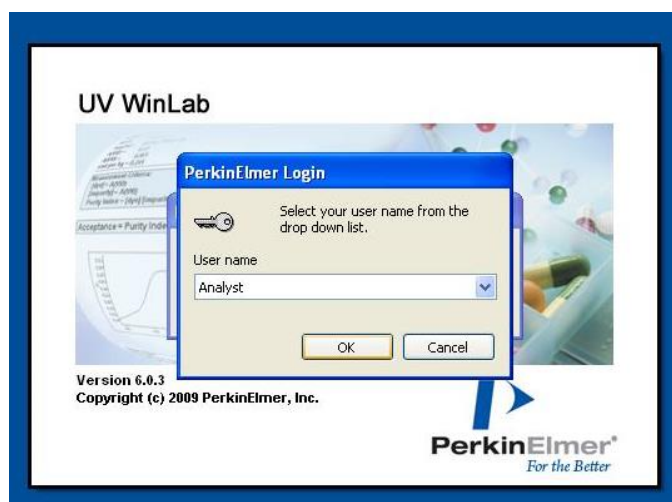
### ➤ Включение спектрофотометра

Кнопка включения спектрофотометра находится на верхней панели справа в углу. После включения прибора дайте ему прогреться. Для этого понадобится порядка 15 – 20 минут, после чего можно приступить к следующему пункту.





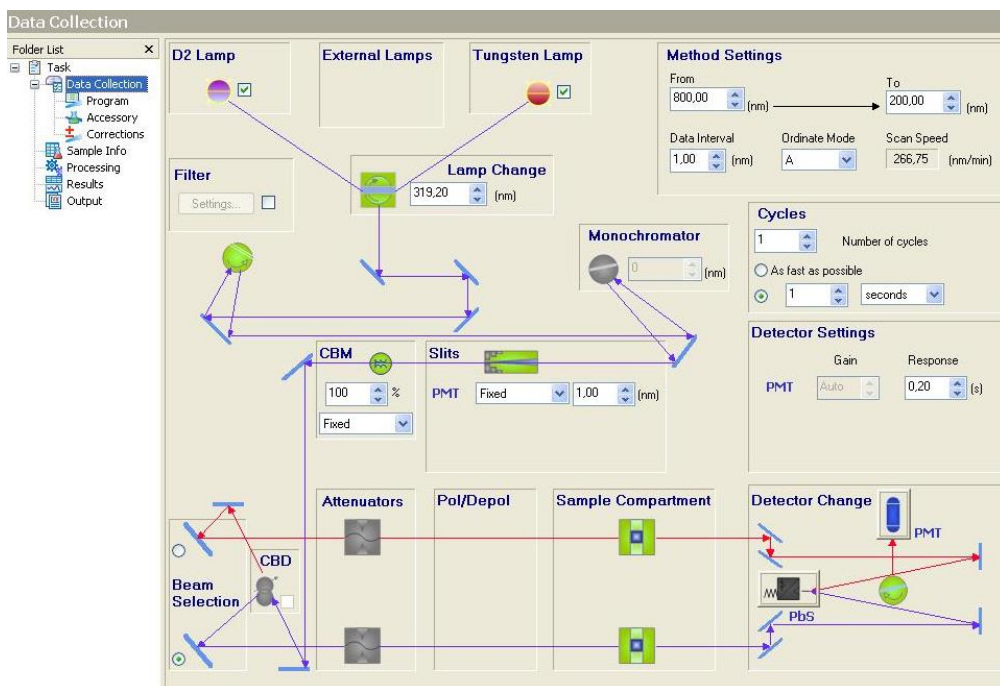
- **Запуск программы PerkinElmer UV WinLab**  
Найдите соответствующий ярлык на рабочем столе компьютера, сопряженного со спектрофотометром. Запустите программу.  
Выберете имя пользователя «Analyst» в поле «User name» и нажмите «OK».



В появившемся окне выберите метод сканирования «Ag Dose».

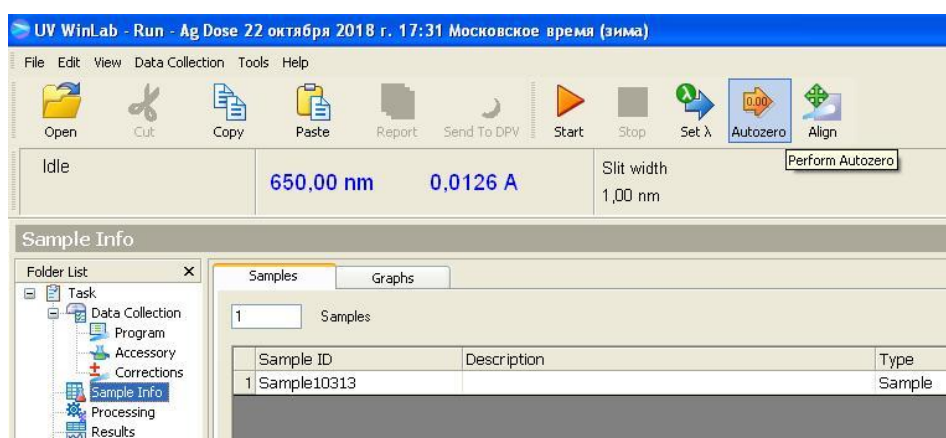


В боковой вкладке «Data collection» проверьте значения и галочки, они должны соответствовать тем, что на картинке ниже.

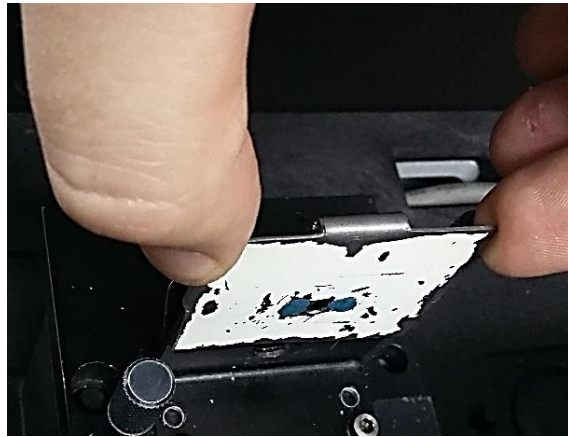


➤ Калибровка спектрофотометра

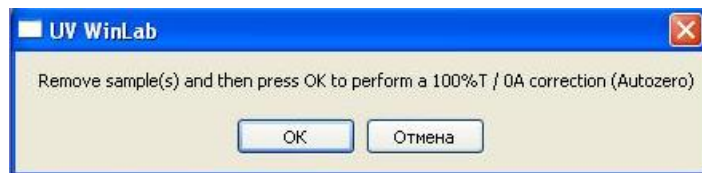
Перейдите на вкладку «Sample Info» и нажмите на кнопку «Autozero» на панели инструментов. Также здесь можно поменять количество образцов и дать им названия.



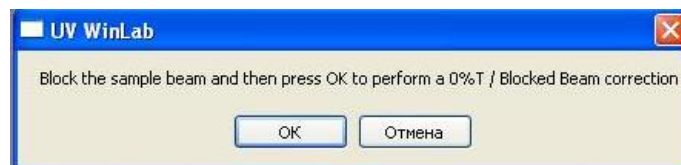
После этого откройте крышку прибора и установите диафрагму, с помощью которой будете производить измерения, так как показано на картинке ниже:



Закройте крышку и нажмите «ОК» в появившемся диалоговом окне:



Через некоторое время появится следующее диалоговое окно:



Откройте крышку прибора и установите пластинку без отверстия:

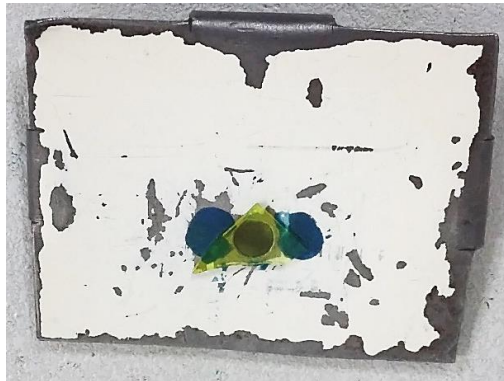


Нажмите «ОК» и дождитесь завершения операции.

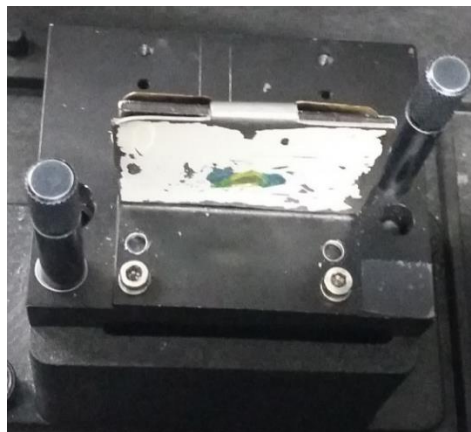
➤ Установка образца

Закрепите образец стекла на диафрагме таким образом, чтобы он

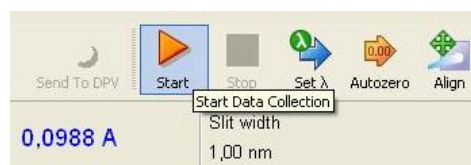
полностью закрывал диафрагму и никакие посторонние элементы не попадали внутрь диафрагмы:



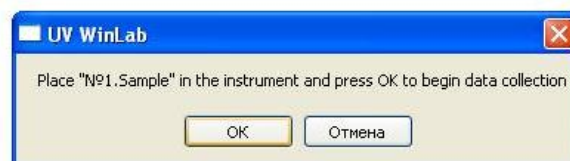
Установите диафрагму с образцом внутрь спектрофотометра и закройте крышку:



- Измерение спектра поглощения образца  
Нажмите кнопку «Start» на панели инструментов.



В появившемся окне нажмите «ОК».



После этого начнется измерение спектра поглощения образца.

- Сохранение полученных данных

Во вкладке «File» выберите пункт «Export». Введите путь для сохранения файлов и нажмите «ОК». Файлы с необходимыми данными имеют формат .csv.

### 1.3 Измерение спектров возбуждения

Измерение спектра возбуждения проводится с помощью флуориметра Perkin Elmer LS50B по следующему принципу:

➤ Включение флуориметра

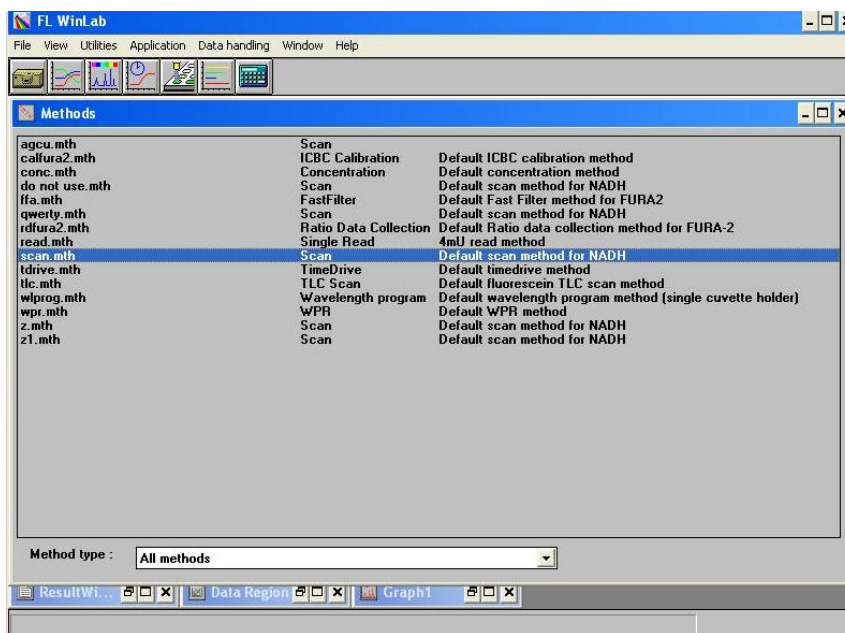
Кнопка включения флуориметра находится на нижней панели слева в углу. После включения прибора дайте ему прогреться. Для этого понадобится порядка 15 – 20 минут, после чего можно приступать к следующему пункту.



➤ Запуск программы FL WinLab

Найдите соответствующий ярлык на рабочем столе компьютера, сопряженного с флуориметром. Запустите программу.

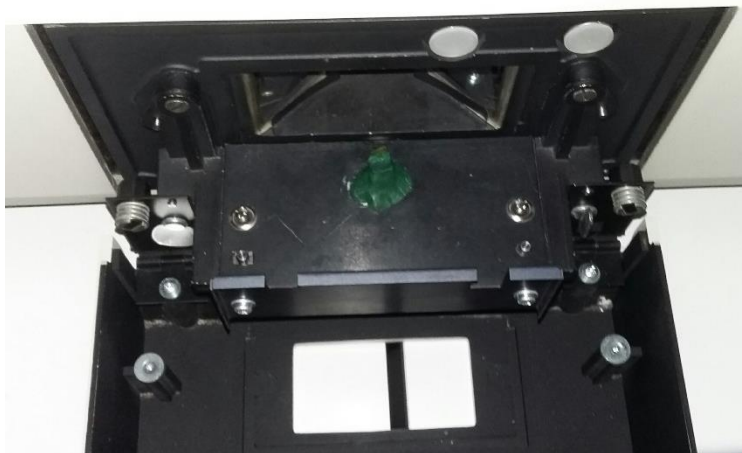
В появившемся окне выберите метод сканирования «scan.mth».



➤ Установка образца

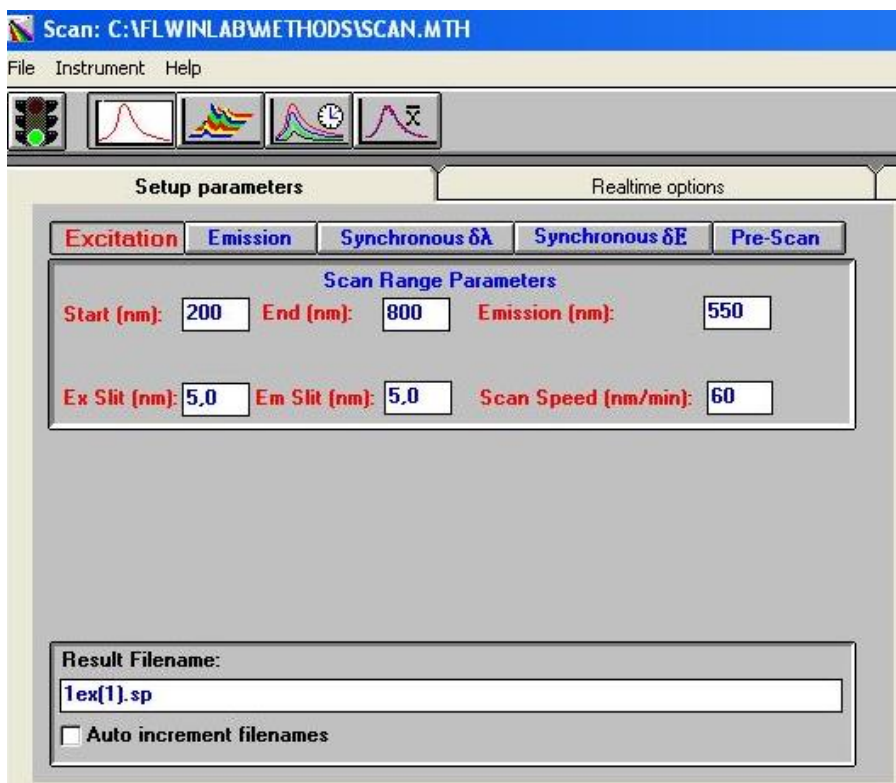
Откройте крышку флуориметра. Закрепите образец стекла таким образом,

чтобы он находился в фокусе излучения флуориметра. Чтобы определить положения фокуса, нужно в темноте поместить лист бумаги на пути луча, перемещая лист к источнику или от источника. Зафиксировать место, где пятно луча самого маленького диаметра – это и будет положение фокуса. Поместите образец в данное положение. Закройте крышку.

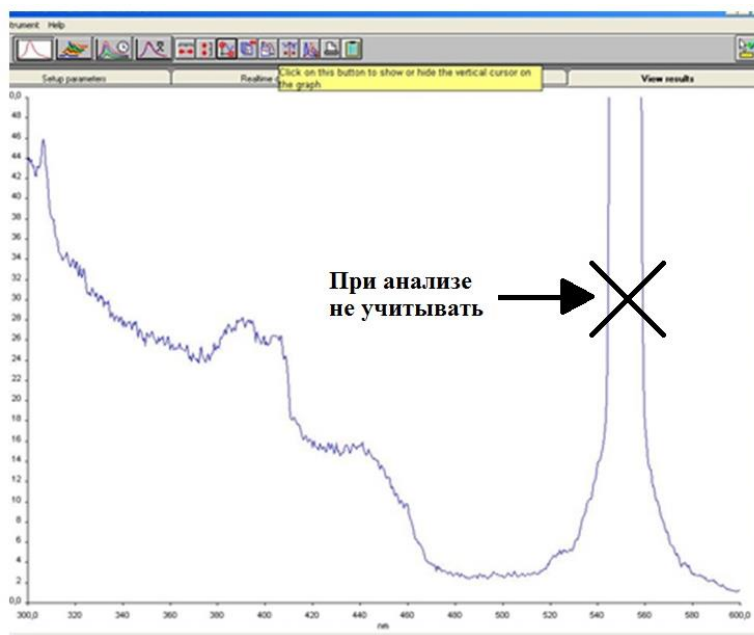


➤ Измерение спектра возбуждения образца

Выбираем вкладку Setup parameters → Excitation. Устанавливаем начальную и конечную длину волны сканирования. Выбирайте данные параметры исходя из состава вашего образца стекла. Перед началом измерения спектра не забудьте переименовать файл в поле Result Filename. Нажмите на кнопку с изображением светофора для начала сканирования.



После этого начнется измерение спектра возбуждения образца.

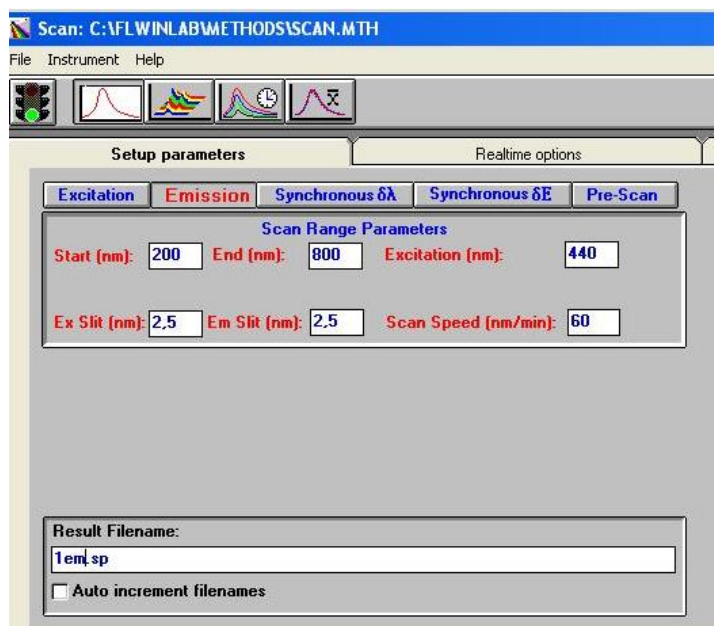


По полученному спектру определите положение максимума возбуждения. С помощью кнопок в верхней панели инструментов можно изменить диапазон показываемых значений и отобразить вертикальный маркер для более точного определения координат точки. В данном случае интересующий нас пик находится в области 440 нм.

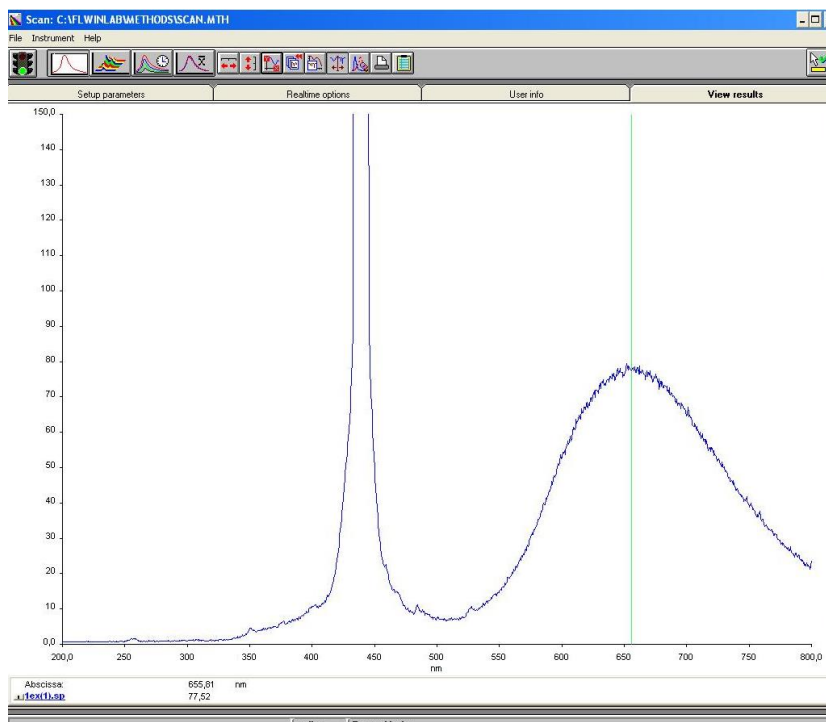
## 1.4 Измерение спектров люминесценции

- Измерение спектра люминесценции образца

Выберете вкладку Setup parameters → Emission. В поле Excitation (nm) введите значение длины волны пика возбуждения, полученное в предыдущем шаге. Нажмите на кнопку с изображением светофора для начала сканирования. Не забудьте перед этим переименовать файл в поле Result Filename.

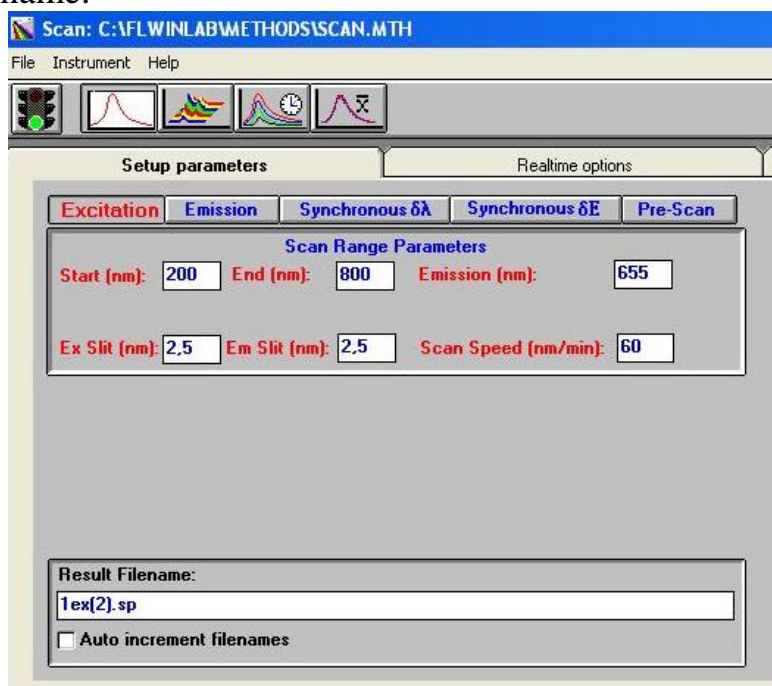


На полученном графике определите длину волны максимума спектра люминесценции. На данном рисунке это правый максимум 655 нм.



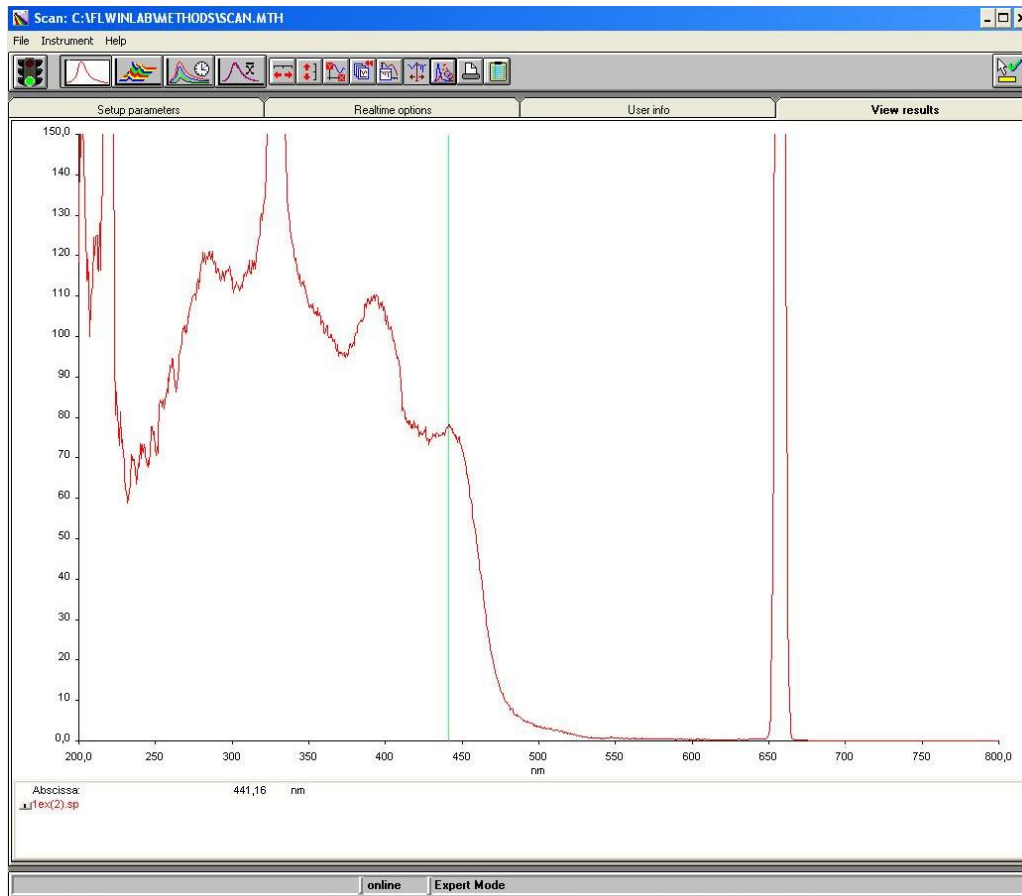
### 1.5 Повторное измерение спектра возбуждения

Повторите действия из пункта 1.2, только в начале, в поле Emission (nm) введите значение длины волны максимума люминесценции, полученное в пункте 1.3. Перед началом измерения спектра не забудьте переименовать файл в поле Result Filename.

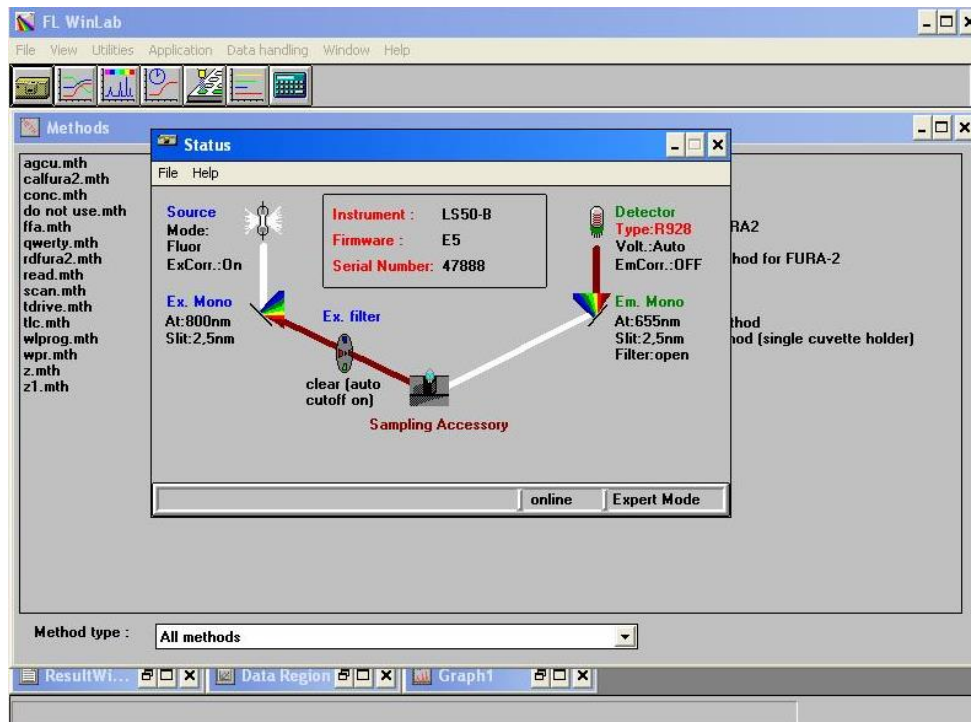


В полученном спектре возбуждение более явно виден пик возбуждения.





Схему работы флюориметра также можно посмотреть в верхней панели инструментов.



## 2 АНАЛИЗ РЕЗУЛЬТАТОВ

2.1 Построение графиков спектров поглощения, возбуждения и люминесценции в программной среде ORIGIN.

2.2 Определение размера квантовых точек (КТ) и сечения поглощения

В первую очередь следует определить тип КТ исследуемого образца.

Если в спектре поглощения виден пик в районе 430-450 нм, то это образцы с КТ CdSe. Если в области 420-450 нм наблюдается резкая граница зоны, то это образец с КТ CdS, вследствие сохранения более высоких концентраций серы в закаленном расплаве.

Из ранее полученных спектров поглощения следует получить следующие данные:

$\lambda_{\max \text{ abs}}$  – длина волны максимума поглощения [нм],

$D_{\max \text{ abs}}$  – величина оптической плотности в максимуме поглощения

Если в качестве активатора в стекле сформированы КТ CdSe, размер и сечение поглощения определяются по формулам (1) и (3) соответственно, подставляя в формулу (1) длину волны максимума этого пика в центре спектра поглощения. Далее переводим значение этой длины волны из [нм] в [эВ] и уже тогда находим на графике градуировочной кривой (см. рис.4) какой размер КТ при таком значении энергии. Сравниваем полученные результаты.

Если в качестве исследуемого образца стекло, активированное CdS, то размер КТ и сечение поглощения определяется по формулам (2) и (4) соответственно. Для определения размера КТ нужно подставить в формулу (2) длину волны максимума самой длинноволновой полосы ( $E_{1\text{ex}}$ ) в спектре возбуждения люминесценции. Далее переводим значение этой длины волны из [нм] в [эВ] и уже тогда находим на графике градуировочной кривой (см. рис.5) размер КТ при таком значении энергии. На рисунке 5 по оси абсцисс указана разность энергии первого возбужденного уровня и ширины запрещенной зоны. Для определения размера КТ нужно из полученного из спектров поглощения или возбуждения люминесценции значения энергии первого возбужденного состояния в [эВ], вычесть значение энергии ширины запрещенной зоны, которое дано в таблице №1.

2.3 Определение концентрации

Концентрацию раствора определим по формуле (5).

$$C_M = \frac{D_{\max \text{ abs}}}{2.3 \varepsilon \times l}, \quad (5)$$

где  $C_M$  – концентрация КТ [М, М – моль/литр =  $6,3 \times 10^{23}$  число КТ/см<sup>3</sup>],  $D_{\max \text{ abs}}$  – величина оптической плотности в максимуме длинноволновой полосы

поглощения стекла с квантовыми точками,  $\varepsilon$  – сечение поглощения [ $M^{-1} \times cm^{-1}$ ],  $l$  – толщина стекла [см].

## **СОДЕРЖАНИЕ ОТЧЕТА**

1. Краткие теоретические сведения.
2. Устройство лабораторной установки и ее описание.
3. Результаты измерений и построений спектров поглощения, возбуждения и люминесценции образцов.
4. Результаты расчета размера частиц, сечения поглощения и концентрации раствора.
5. Выводы по результатам проделанной работы.

**ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА №2**  
**«Исследование оптических свойств фторофосфатных стекол,  
активированных хлоридом и бромидом меди»**

**ЦЕЛЬ РАБОТЫ**

Измерение и анализ спектрально-люминесцентных характеристик ФФС, активированных CuCl, CuBr.

**ОБЪЕКТ ИССЛЕДОВАНИЯ**

1. Фторофосфатные стекла , активированные нанокристаллами CuCl.
2. Фторофосфатные стекла , активированные нанокристаллами CuBr.

**ЗАДАЧИ, РЕШАЕМЫЕ В РАБОТЕ**

1. Ознакомление с работой муфельной печи для проведения термообработки образцов стекла, активированных селеном, серой и кадмием
2. Выбор температуры термообработки для формирования КТ на основании кривых дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК)
3. Приготовление образцов стекла, содержащих КТ разного размера, методом термообработки в муфельной печи.
4. Ознакомление с принципом работы спектрофотометра Lambda 650 UV/VIS Spectrometer Perkin Elmer Ltd (UK). Измерение спектров поглощения в диапазоне 200 – 900 нм на спектрофотометре и построение графиков в программной среде ORIGIN.
5. Расчет размеров нанокристаллов по спектрам поглощения.
6. Ознакомление с принципом работы флуориметра LS50 – В. Измерение спектров люминесценции одновалентной меди и молекулярных кластеров при изменении длины волны возбуждения стекла на флуориметре. Построение графиков в программной среде ORIGIN.
7. Измерение спектров возбуждения люминесценции для исходного и конечного стекла серии на флуориметре. Построение графиков в программной среде ORIGIN. Определение положения максимумов для разных длин волн люминесценции
8. Расчет размеров НК по формуле для двух экситонных полос, сравнение результатов на основании данных спектров поглощения.
9. Выводы по работе.

**КРАТКИЕ ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ СВЕДЕНИЯ**

Целью настоящей работы является определение размеров и изучение изменения размеров CuCl и CuBr в трехкомпонентной фторофосфатной матрице методами оптической спектроскопии (поглощение и люминесценция).

Фторофосфатные стекла (ФФС) обладают рядом ценных качеств и являются перспективными матрицами для формирования галогенидных нанокристаллов. Основным из них является возможность введения высоких концентраций фторидов, бромидов и хлоридов в состав стекла без возникновения процесса кристаллизации. ФФС имеют низкие температуры синтеза и стеклования ( $T_g$ ). ФФС обладают оптическими спектрами пропускания, сдвинутыми в УФ область по сравнению с боратными и силикоборатными стеклами.

### **Зонная структура CuCl (CuBr)**

Соединение CuCl ( $E_g = 3.395$  эВ при 4 К) является прямозонным полупроводником и принадлежит группе I-VII полупроводниковых соединений. CuCl является ионным кристаллом и характеризуется кубической структурой цинковой обманки при комнатной температуре ( $\gamma$  - фаза) [11 - 14, 16].  $\gamma$  - фаза CuCl переходит в вюрцитную  $\beta$  - структуру при 680 К непосредственно перед процессом плавления, который происходит при температуре 703 К. Наблюдаемые оптические переходы обусловлены разрешенными переходами в центре зоны Бриллюэна ( $k = 0$ ) (рис. 1). Две полосы экситонного поглощения  $Z_{1,2}$  и  $Z_3$ , возникающие вследствие спин-орбитального расщепления, наблюдаются в ближней УФ области:  $Z_{1,2}$  является дублетом,  $Z_3$ , - синглет [11]. Зонная структура и спектры этого класса кристаллов подробно описаны в [11] на основании изучения пленочных структур, полученных при разных температурах нанесения. На длине волны пика экситонного поглощения коэффициент поглощения достигает величины порядка  $10^5$  см<sup>-1</sup>. Экситонное поглощение у кристалла CuCl имеет резкую границу в УФ области спектра – более 20 см<sup>-1</sup>/нм.

Положительным моментом является факт, что экситонные полосы поглощения можно наблюдать при комнатной температуре, что связано с высокой энергией связи экситона, равной 190 мэВ, [4]. Так как радиус экситона составляет 0.7 нм и 1.7 нм, нанокристаллы CuCl и CuBr не могут принадлежать к нанобъектам типа 0D и их нельзя называть квантовыми точками. Рис. 3 показывает экситонные спектры, характерные для CuCl, при температуре жидкого гелия. Кардона показал [11, 13], что  $\Gamma_5$  является верхней подзоной валентной зоны и она трижды вырождена для структуры цинковой обманки в отсутствие спин-орбитального взаимодействия. Это вырождение снимается спин-орбитальным взаимодействием, в результате которого возникают четырежды вырожденное состояние  $\Gamma_8$  и дважды вырожденное  $\Gamma_7$ .  $\Gamma_8$  дает дублет  $Z_{12}$  и  $\Gamma_7$  дает синглет  $Z_3$ . Спектральное положение  $Z_3$  определяется переходом на дважды вырожденную подзону  $\Gamma_6$  и является функцией среднего размера частицы. Спектральное положение  $Z_{12}$  определяется переходом с четырежды вырожденной подзоны  $\Gamma_8$  на  $\Gamma_6$  и тоже является функцией среднего размера частицы.

Кристаллы CuCl обладает низким порогом нелинейно-оптического отклика в видимой области спектра (менее  $10^2$  Вт/см<sup>2</sup>) при наличии глубоких

примесных уровней, что делает его перспективным для создания ограничителей светового потока. Однако низкая химическая стойкость приводит к необходимости создания защитной среды.

На рисунке 1 показано положение энергетических уровней для нанокристалла CuCl и переходы между ними. Числа в скобках показывают уровень вырождения соответствующих уровней [11, 16].

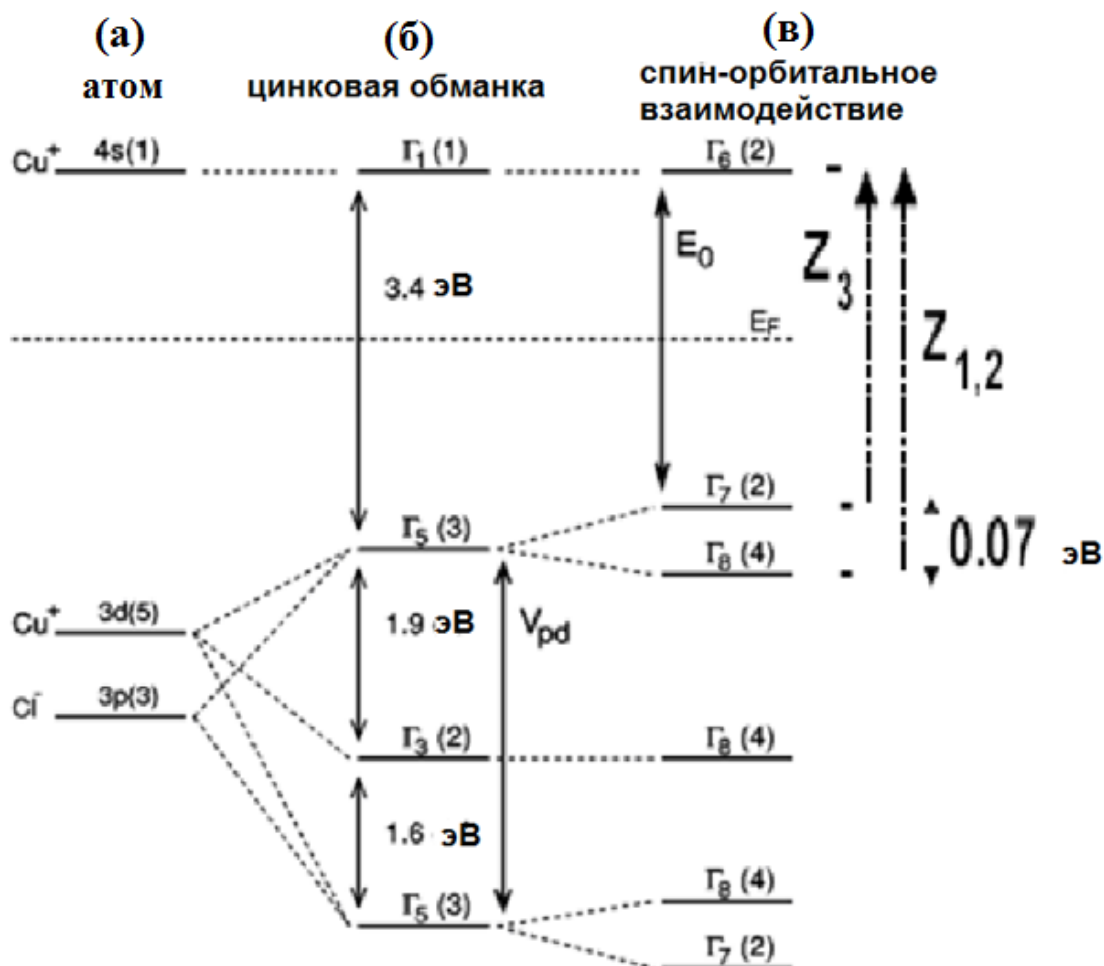


Рисунок 1 – Валентная зона и зона проводимости и центре Г зоны Бриллюэна в CuCl [11]

### Экситон

**ЭКСИТОН** (от лат. «Excito» – возбуждать) - мигрирующее в кристалле электронное возбуждение, не связанное с переносом электрического заряда и массы. В 1931 Я.И. Френкель ввел понятие «Экситон» для объяснения отсутствия фотопроводимости некоторых кристаллов. Он сделал предположение, что при поглощении света поглощённая энергия расходуется не на создание носителей заряда, а на образование экситонов. (*Френкеля экситон*).

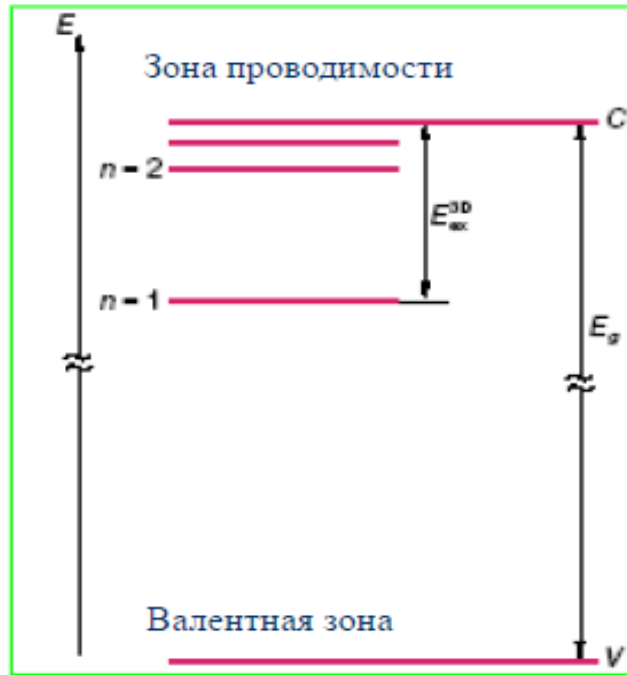


Рисунок 2 - Уровни энергии экситона

В 1937-38 Дж. Ванье (G. Wannier) и Н. Мотт (N. Mott) ввели представление об Экситона, как о перемещающихся по кристаллу связанных состояниях электрона и дырки, которые могут находиться на различных узлах кристаллической решётки и могут наблюдаться в полупроводниках и диэлектриках (экситон большого радиуса). Экситон Френкеля можно представить, как экситон малого радиуса.

Экситон Ванье-Мотта представляет собой водородоподобное связанное состояние электрона и дырки. Формулы Бора, описывающие строение атома водорода, позволяют оценить энергии связи  $E$  и эффективные радиусы  $a$  экситона Ванье-Мотта. Эти формулы можно представить в виде (1) и (2), Учитывая, что эффективные массы электрона  $m_e$  и дырки  $m_h$  отличаются от массы свободного электрона  $m_0$  и что кулоновское взаимодействие электрона и дырки в кристалле ослаблено в  $\epsilon_2$  раз наличием диэлектрической проницаемости среды  $\epsilon$ . При низких температурах экситонные полосы отчётливо проявляются в спектрах оптического поглощения полупроводников в виде узких линий, сдвинутых от края поглощения, связанного с переходом зона-зона в сторону меньших энергий (рис. 2). Следует отметить, что при температурах, близких к 0 К, экситоны существуют для всех полупроводниковых соединений. Существование экситона и возможность наблюдения в спектре поглощения характерных полос обусловлена величиной энергии связи экситона.

Энергия связи экситона вычисляется по формуле:

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

Радиус Бора экситона может быть получен по формуле:

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

где  $\mu = m_e m_h / (m_e + m_h)$  - приведенная масса электрон-дырочной пары.

Можно сравнить на основании формул (1) и (2) энергии связи и радиусы атома водорода и экситона. Они, соответственно, равны:

Водород:  $E = 13,5$  эВ,  $a \sim 0.1$  нм.

GaAs:  $E_{ex} = 4,2$  мэВ,  $a_{ex} = 15$  нм.

Известно, что энергия запрещенной зоны изменяется в зависимости от температуры. Зона может как уменьшаться при понижении температуры до гелиевых температур, так и увеличиваться. Для кристаллов галоидов меди характерно уменьшение энергии запрещенной зоны при уменьшении температуры. Энергии экситонных пиков испытывают аналогичному сдвигу. На рис. 3 показаны спектры поглощения монокристаллических образцов, измеренные при температуре 4К.

В таблице 1 приведены энергии экситонных переходов объемного кристалла хлорида меди в зависимости от температуры измерения, необходимые для расчета размеров НК. Из приведенных данных видно, что при увеличении температуры происходит увеличение запрещенной зоны, однако разность между двумя экситонными пиками сохраняется постоянной.

Таблица 1 - Энергии линий экситона в CuCl при различных температурах [17]

соединение	$T$ (К)	$Z_{12}$ (эВ)	$Z_3$ (эВ)	$Z_3 - Z_{12}$ (мэВ)
CuCl	4	3.2754	3.2052	-70.2
	4	3.275	3.207	-68
	4	3.2682	3.2018	-66
	8	3.275	3.203	-72
	8	3.273	3.202	-71
	10	3.272	3.205	-67
	80	3.306	3.237	-69
	80	3.294	3.222	-72
	80	3.2949	3.2228	-72.1
	100	3.297	3.230	-67
	200	3.319	3.248	-71
	300	3.330	3.257	-73



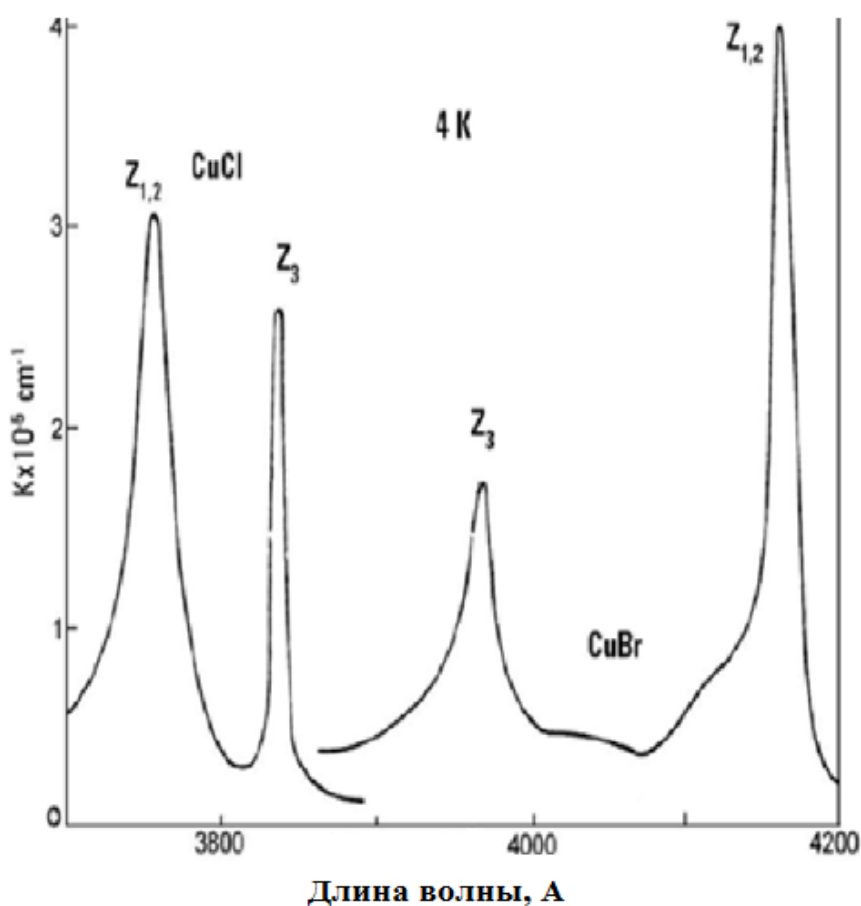


Рисунок 3 - Экситонный спектр монокристаллов CuCl и CuBr при 4 К

### **Эффект размерного квантования в полупроводниковых нанокристаллах CuCl и CuBr**

Самым распространенным методом получения кристаллической фазы в стекле является метод дополнительной термообработки выше температуры стеклования. Наиболее распространёнными методами введения активной составляющей в матрицу стекла являются:

- добавление компонентов активной фазы непосредственно в шихту с последующими плавлением и закалкой;
- или введение в стеклообразную твёрдую матрицу с помощью ионной имплантации или низкотемпературного ионного обмена.

Важной технологической задачей при формировании нанокристаллов CuCl является перевод всех ионов меди в одновалентное состояние в исходном стекле. Ионы меди в стекле могут находиться в трёх состояниях: атомарном ( $\text{Cu}^0$ ), одновалентном ( $\text{Cu}^+$ ) и двухвалентном ( $\text{Cu}^{2+}$ ). Одновалентное состояние иона меди является неустойчивым состоянием между атомарным и двухвалентным. Двухвалентная медь - устойчивое валентное состояние для оксидных стекол. Для перевода ее в одновалентное состояние необходимы восстановительные условия. Для получения в расплаве стекла одновалентной меди требуется создание мягких восстановительных условий для предотвращения появления атомарной меди и спонтанного образования

металлических наночастиц. Другой проблемой является сохранение значительных концентраций хлора в стекле. При совпадении двух вышеуказанных условий возникает вероятность, что при термообработке исходного стекла в процессе диффузии произойдет сначала формирование хлорида меди в виде молекулярных кластеров. А при увеличении времени ТО при достижении определённых размеров, кластеры преобразуются в нанокристаллы (НК). При формировании нанокристаллов в стекле в спектре поглощения возникают полосы, соответствующие экситонным переходам галоидных нанокристаллов, сдвинутые в сторону больших энергий по сравнению с полосами монокристаллов.

Рассмотрим случай формирования в стекле нанокристаллов бромида и хлорида меди, при котором  $a \gg a_{ex}$ . Вследствие того, что размер НК значительно больше эффективного Боровского радиуса  $a_{ex}$ , энергия связи экситона  $E_{ex}$  больше энергии квантования электронов и дырок. В этом случае поведение пары электрон-дырка аналогично поведению экситона в потенциальной яме. В этом случае изменение энергии основного состояния экситона для хлорида меди будет иметь вид:

$$E_{ex} = E_{Z_{12(3)}} + \frac{\hbar^2 \cdot \pi^2}{2 \cdot M \cdot a^2}, \quad (3)$$

где:  $E_{Z_{12}} = 3.330$  эВ и  $E_{Z_3} = 3.257$  эВ - энергии экситонов для монокристалла при комнатной температуре;

$E_{ex}$  – энергия экситона  $Z_{3M}$  нанокристалла, определенная по спектрам поглощения;

$M = 1,07m_0$  – эффективная масса экситона;

$\hbar$  – постоянная Дирака;

$a$  – радиус нанокристалла.

Аналогичная формула (4) описывает изменение энергии основного состояния экситона для другого галоидного нанокристалла (бромида меди). В случае замещения хлора бромом происходит изменение зонной структуры, что приводит к тому, что экситоны  $Z_{1,2}$  и  $Z_3$ , меняются местами. Кроме того, вследствие изменения значений эффективных масс электронов и дырок константы в ней имеют значения

$$E_{ex} = E_{Z_3} + \frac{\hbar^2 \cdot \pi^2}{2 \cdot M \cdot a^2}, \quad (4)$$

где:  $E_{Z_3} = 3.13$  эВ - энергия экситона для объёмного кристалла при температуре измерения (300°C);

$E_{ex}$  – энергия  $Z_3$  – экситона нанокристалла;

$M = 1,9 m_0$  – эффективная масса экситона;

$\hbar$  – постоянная Дирака;

$a$  – радиус нанокристалла.

Определив изменение размера НК в зависимости от времени термообработки, можно построить кинетическую кривую роста.

На рис. 4 показаны спектры поглощения нанокристаллов хлорида меди разных размеров при изменении температуры измерения от 4 К до 300 К.

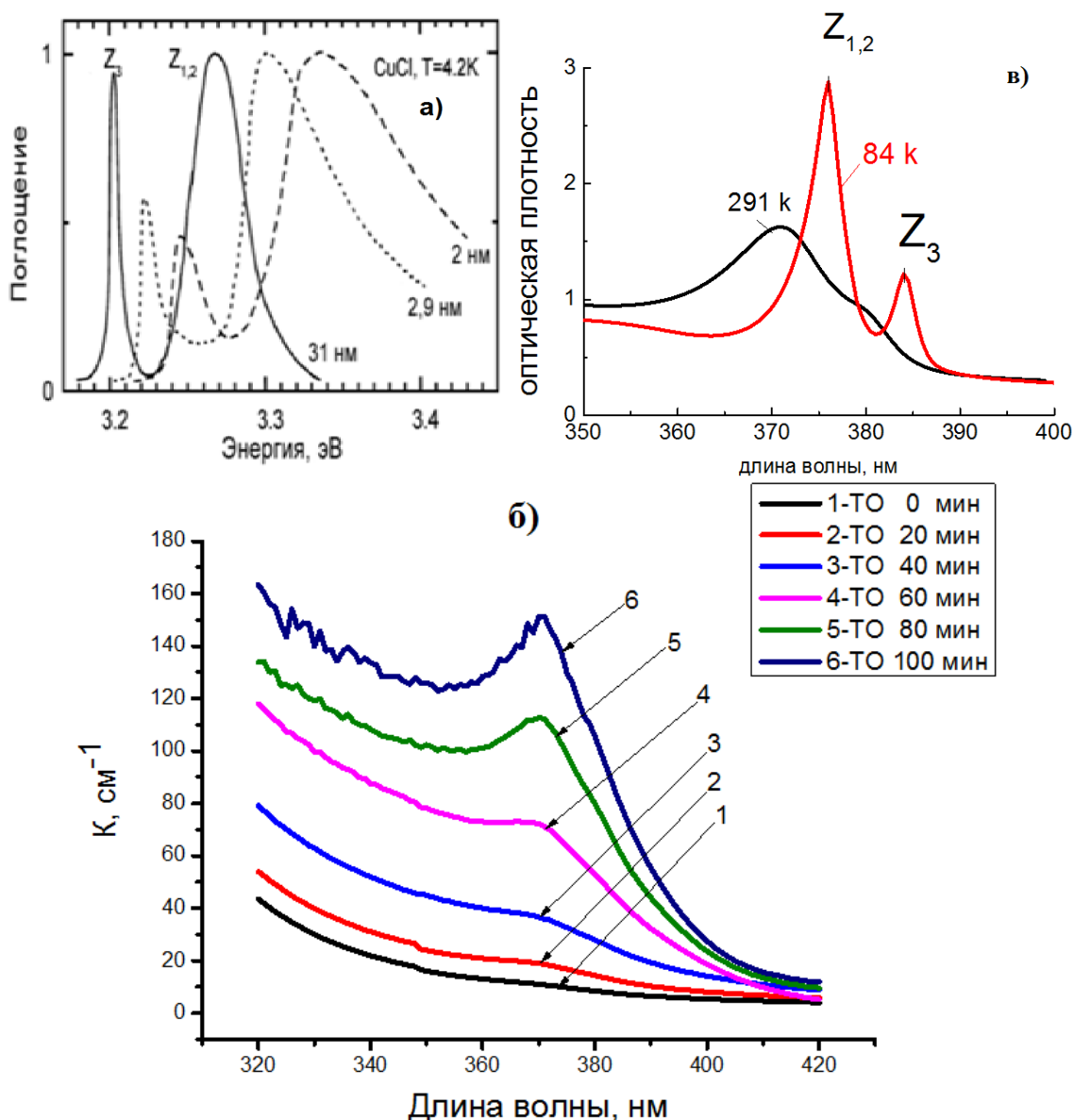


Рисунок 4 - Спектры поглощения нанокристаллов хлорида меди при изменении размера, измеренные при  $T = 4\text{K}$  (а); Спектры поглощения нанокристаллов хлорида меди, сформированные во фторофосфатном стекле, при изменении размера, измеренные при  $T = 300\text{K}$ . Наблюдается изменение коэффициента поглощения, что эквивалентно увеличению концентрации сформированных НК (б), Спектры поглощения нанокристаллов хлорида меди при изменении температуры измерения (в)

На рис. 5 показаны спектры поглощения нанокристаллов бромиды меди при изменении размера, измеренные при  $T = 4\text{K}$ .

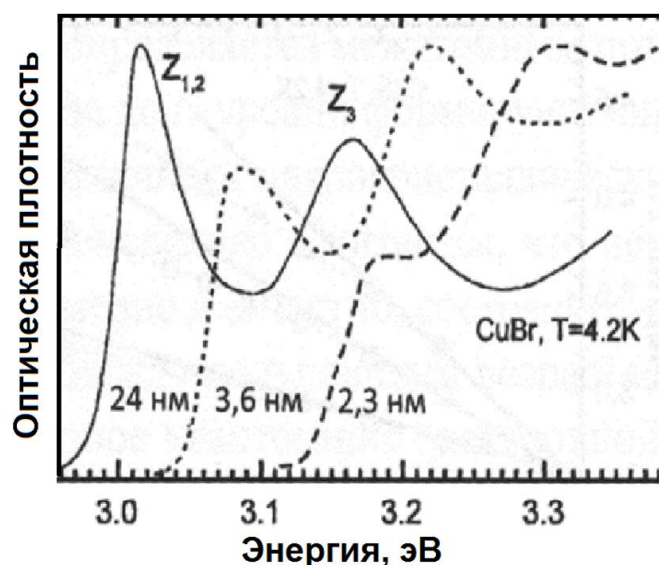


Рисунок 5 - Спектры поглощения нанокристаллов бромида меди при изменении размера, измеренные при  $T = 4\text{K}$

На рис. 6 показано, как изменяются спектры поглощения нанокристаллов бромида меди, сформированных во фторофосфатном стекле, при изменении времени термообработки, измерение проводилось при  $T = 300\text{K}$ .

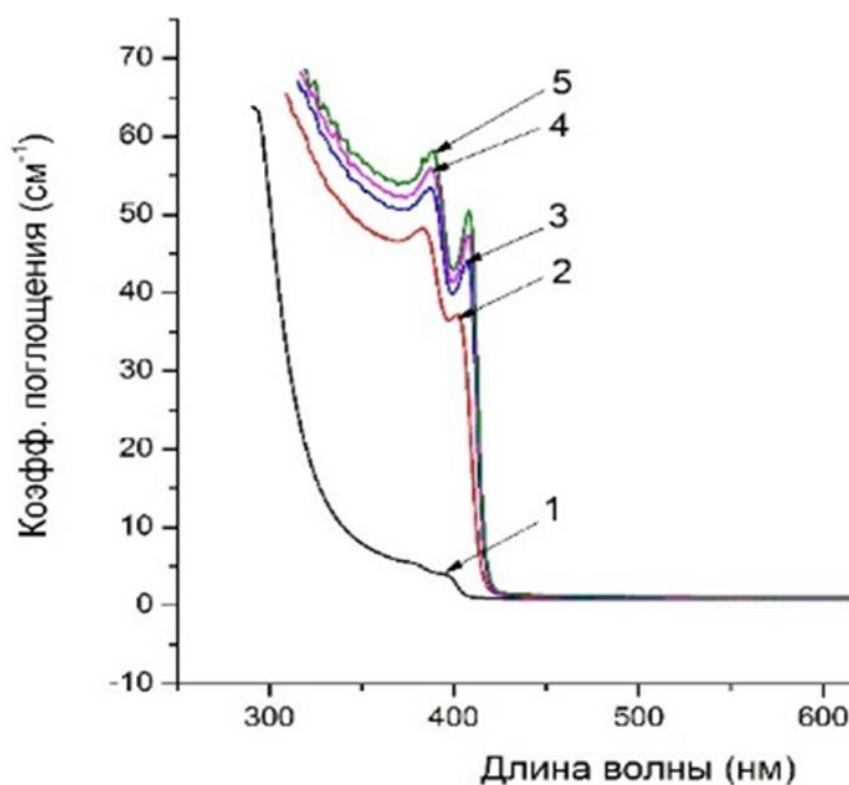


Рисунок 6 - Спектры поглощения нанокристаллов бромида меди, сформированных во фторофосфатном стекле, при изменении размера, измеренные при  $T = 300\text{K}$

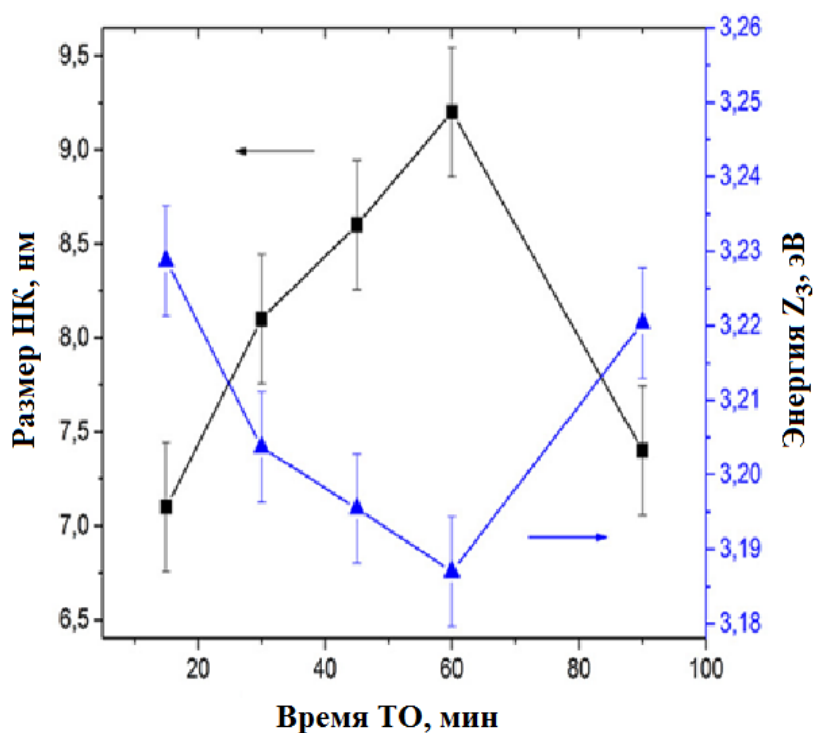


Рисунок 7 – Зависимость размера и положения экситонного пика  $Z_3$  НК CuBr, сформированного во фторофосфатном стекле. Размеры рассчитаны по формуле 4

На рис. 7 показана зависимость размера и положения экситонного пика  $Z_3$  НК CuBr, сформированного во фторофосфатном стекле, рассчитанная по формуле (4). Зависимость имеет нелинейный характер. До размера 9 нм происходит закономерное увеличение размера при увеличении времени роста. Изменение характера зависимости происходит за счёт изменения вида кристаллической фазы. Происходит переход из кубической модификации CuBr в гексагональную. Этот эффект связан с влиянием (давлением) матрицы стекла на НК [11, 15, 17]

### Люминесценция стекол, содержащих ионы меди, хлора и брома

Известно, что люминесценцию нанокристаллов галоидов меди можно наблюдать только при изменении при низких температурах (рис. 8). Эта люминесценция наблюдается в УФ области спектра. Однако стекла, активированные галоидами меди, могут обладать достаточно интенсивной люминесценцией в красно-оранжевой области спектра. Эта люминесценция связана с возникновением двух видов излучательных центров. Первый вид – ионы одновалентной меди  $Cu^+$ , второй вид – молекулярные кластеры  $[CuCl(Br)]_n$ . На рис. 9 представлена люминесценция стекол, активированных галоидами меди до формирования нанокристаллов (а) и после (б) при разных длинах волн возбуждения.

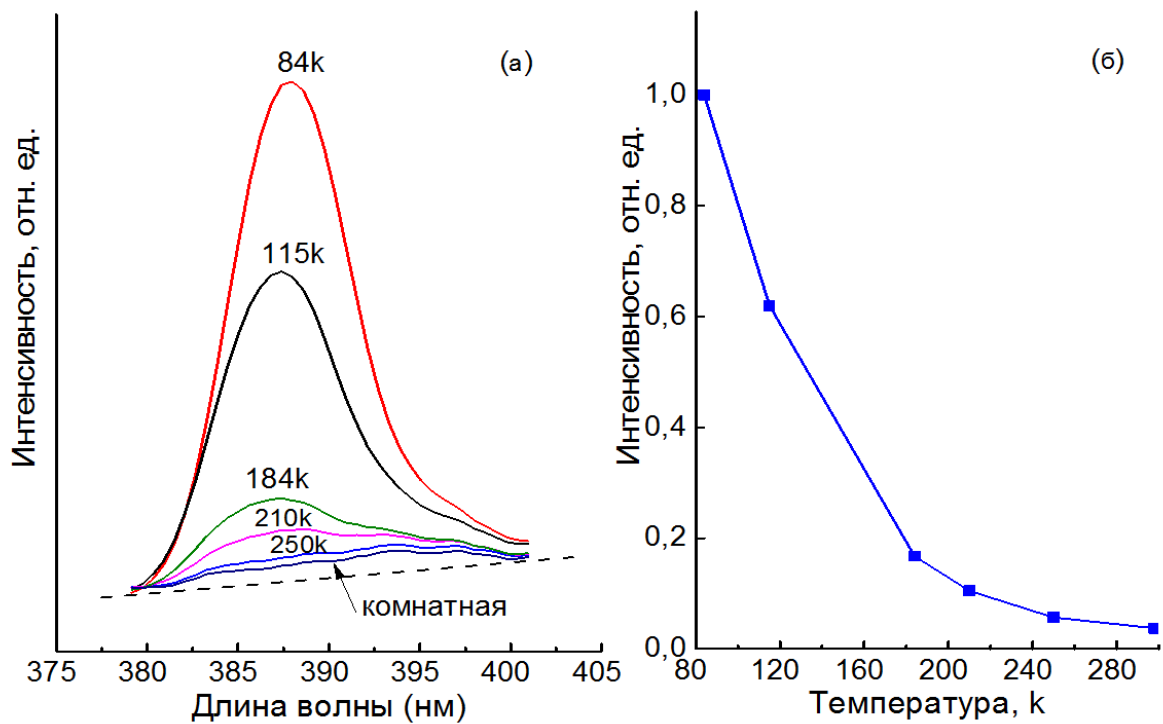


Рисунок 8 - (а)Спектры люминесценции ФФС, активированного нанокристаллами CuCl, при изменении температуры измерения; (б) Влияние температуры на интенсивность люминесценции НК CuCl

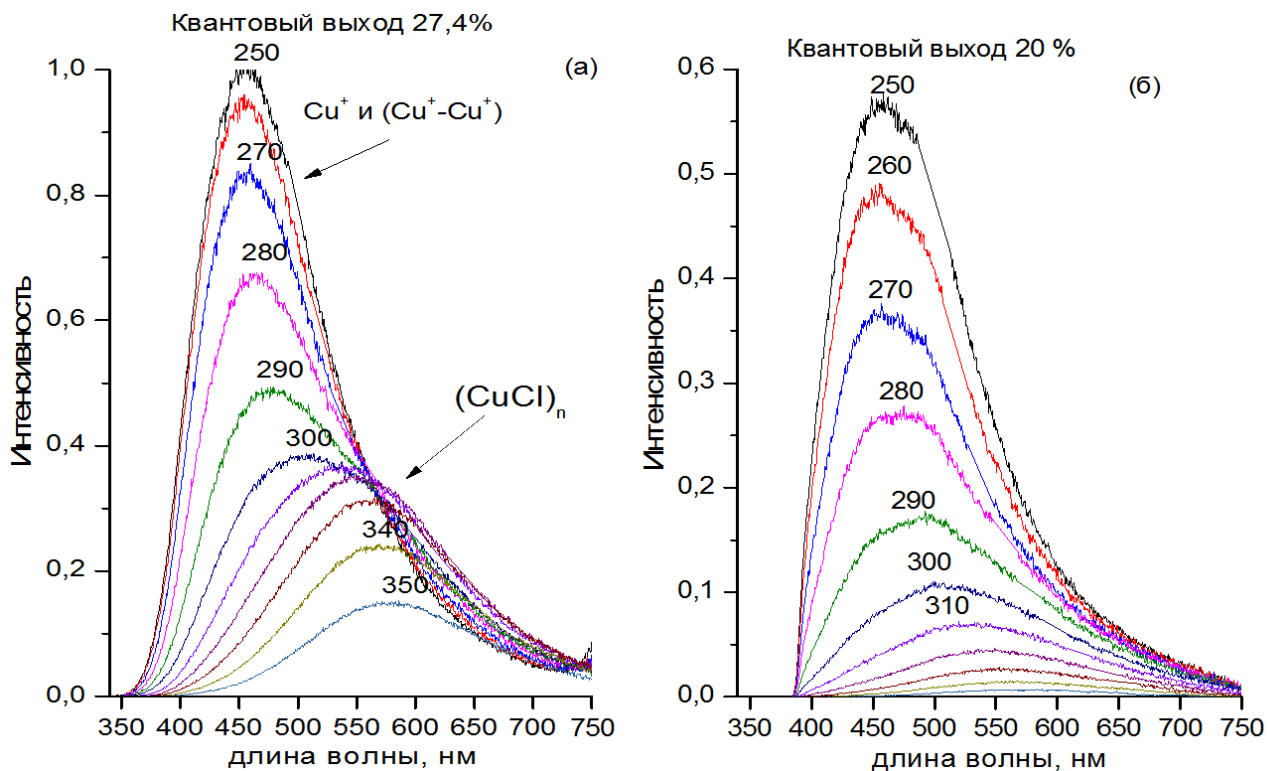


Рисунок 9 - Спектры фотолюминесценции фторфосфатного стекла, содержащего ионы меди и хлора до (а) и после (б) термообработки при 390°C в течение 60 мин (над кривыми указаны значения длины волны возбуждения люминесценции)

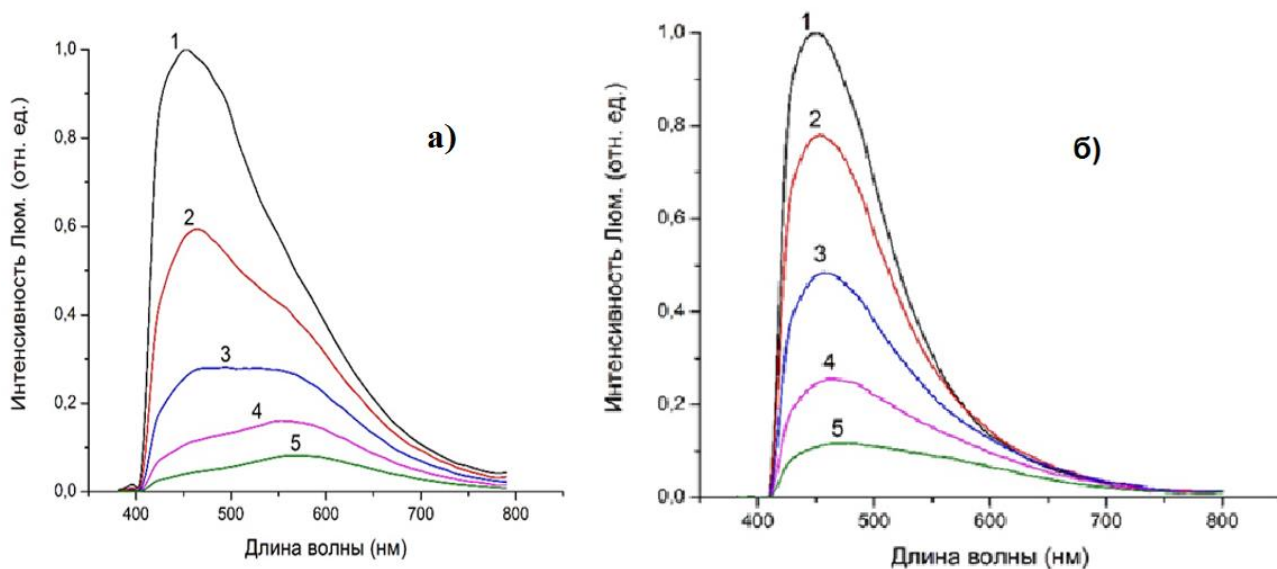


Рисунок 10 - Спектры люминесценции исходного стекла, содержащего ионы меди и брома 1 – (а) и после ТО – (б) с изменением длины волны возбуждения: 280 (1), 290 (2), 300 (3), 310 (4), 320 нм (5)

Анализ и сопоставление спектров позволяет сделать заключение, что после термообработки молекулярные кластеры, люминесценция которых имеет максимум около 550 нм, исчезают и остается только люминесценция изолированных ионов одновалентной меди с  $\lambda_{\text{макс.}} = 450$  нм (рис. 9 и 10). Такие изменения связаны с ростом размеров молекулярных кластеров и при достижении в процессе термообработки размера порядка 2 нм переходом их в кристаллическое состояние. Квантовый выход люминесценции стекол определяется преимущественно концентрацией одновалентной меди и может достигать 50%. Формирование НК приводит к уменьшению интенсивности люминесценции, так как возникает сильное поглощение в той же спектральной области. При высокой концентрации галоидных НК люминесценция практически отсутствует.

## ПОРЯДОК ВЫПОЛНЕНИЯ РАБОТЫ

В данной работе будут проведены измерения и анализ спектрально-люминесцентных характеристик ФФС, активированных CuCl, CuBr.

### 1 ПРОВЕДЕНИЕ ИЗМЕРЕНИЙ

#### 1.1 Измерение спектров поглощения

Измерение спектра поглощения проводится с помощью спектрофотометра Perkin Elmer Lambda 650 по следующему принципу:

##### ➤ Включение спектрофотометра

Кнопка включения спектрофотометра находится на верхней панели справа в углу. После включения прибора дайте ему прогреться. Для этого понадобится порядка 15 – 20 минут, после чего можно приступить к следующему пункту.

➤ Запуск программы PerkinElmer UV WinLab

Найдите ярлык на рабочем столе компьютера, сопряженного со спектрофотометром. Запустите программу.

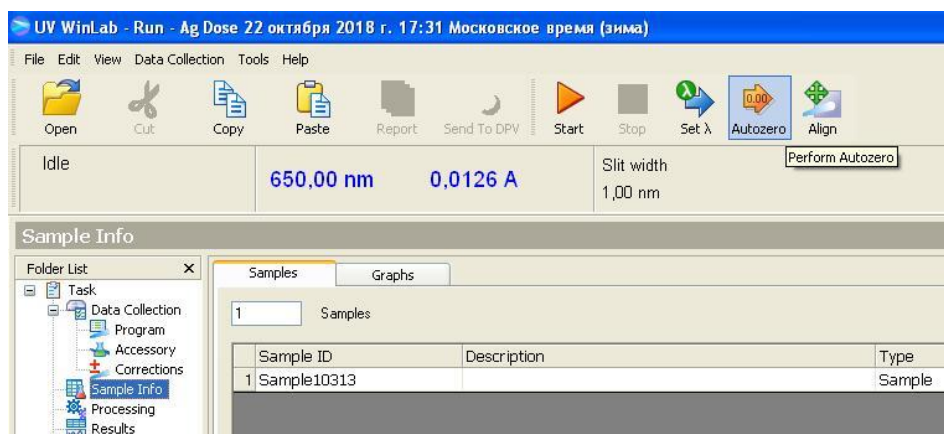
Выберете имя пользователя «Analyst» в поле «User name» и нажмите «ОК».

В появившемся окне выберите метод сканирования «Ag Dose».

В боковой вкладке «Data collection» проверьте значения и галочки, они показаны на картинке ниже.

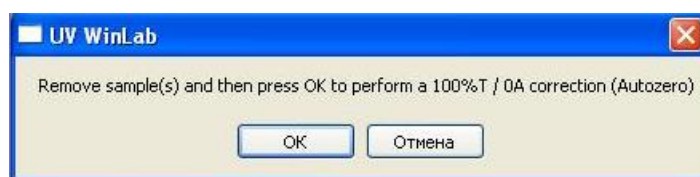
➤ Калибровка спектрофотометра

Перейдите на вкладку «Sample Info» и нажмите на кнопку «Autozero» на панели инструментов. Также здесь можно поменять количество образцов и дать им названия.

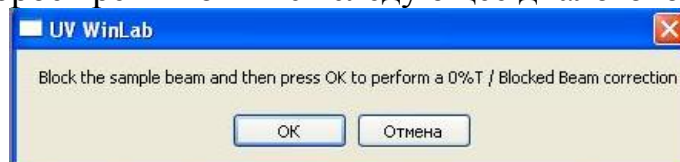


После этого, откройте крышку прибора и установите диафрагму, с помощью которой будете производить измерения, так как показано на картинке ниже:

Закройте крышку и нажмите «ОК» в появившемся диалоговом окне:



Через некоторое время появится следующее диалоговое окно:



Откройте крышку прибора и установите пластинку без отверстия:

Нажмите «ОК» и дождитесь завершения операции.

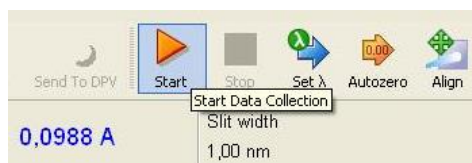
➤ Установка образца



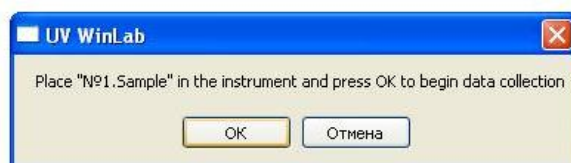
Закрепите образец стекла на диафрагме таким образом, чтобы он полностью закрывал диафрагму и никакие посторонние элементы не попадали внутрь диафрагмы:

Установите диафрагму с образцом внутрь спектрофотометра и закройте крышку:

- Измерение спектра поглощения образца  
Нажмите кнопку «Start» на панели инструментов.



В появившемся окне нажмите «ОК».



После этого начнется измерение спектра поглощения образца.

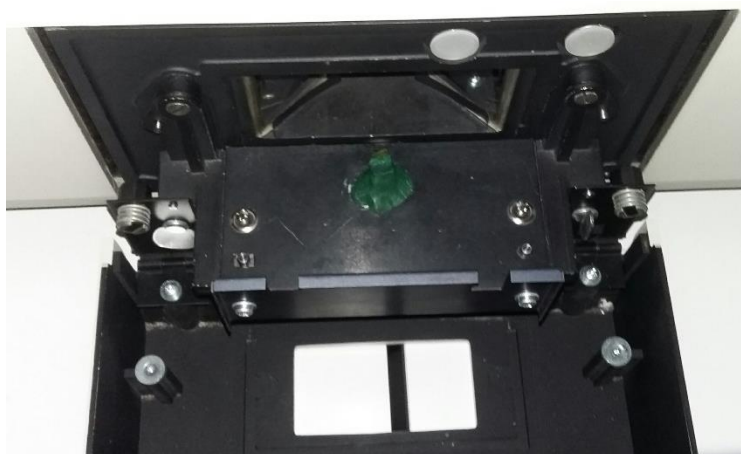
- Сохранение полученных данных

Во вкладке «File» выберите пункт «Export». Введите путь для сохранения файлов и нажмите «ОК». Файлы с необходимыми данными имеют формат .csv.

## 1.2 Измерение спектров люминесценции

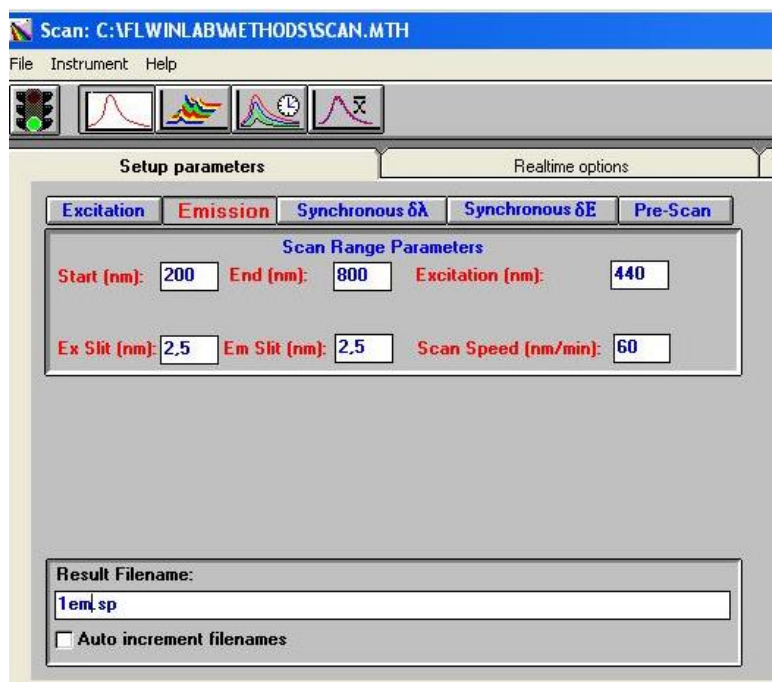
- Установка образца

Откройте крышку флуориметра. Закрепите образец стекла таким образом, чтобы он находился в фокусе излучения флуориметра. Чтобы определить положения фокуса, нужно в темноте поместить лист бумаги на пути луча, перемещая лист к источнику или от источника. Зафиксировать место, где пятно луча самого маленького диаметра – это и будет положение фокуса. Поместите образец в данное положение. Закройте крышку.



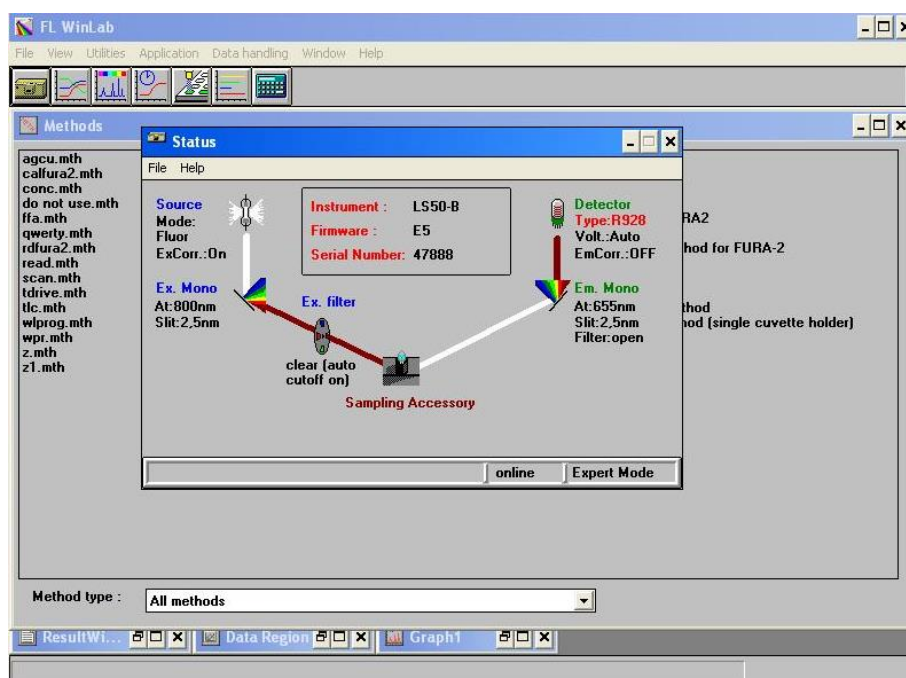
➤ Измерение спектра люминисценции образца

Выберите вкладку Setup parameters → Emission. В поле Excitation (nm) введите значение длины волны пика возбуждения, полученное в предыдущем шаге. Нажмите на кнопку с изображением светофора для начала сканирования. Не забудьте перед этим переименовать файл в поле Result Filename.



На полученном графике определите длину волны максимума спектра люминисценции 455 нм.

Схему работы флюориметра также можно посмотреть в верхней панели инструментов.



## 2 АНАЛИЗ РЕЗУЛЬТАТОВ

2.1 Построение спектров поглощения и люминесценции в программной среде ORIGIN

2.2 Определение размера НК

Для начала нужно определить, какой полупроводниковый нанокристалл (CuCl или CuBr) содержится в исследуемом образце стекла. Определение основано на разнице энергий экситонов ( $Z_{12} - Z_3$ ).

Из ранее полученных спектров поглощения необходимо получить следующие данные:

$\Lambda_{Z_{12}} - \Lambda_{Z_3}$  положение максимума поглощения [нм],

$D_{\max \text{ abs}}$  – величина оптической плотности в максимуме поглощения

Если в образце сформированы нанокристаллы CuCl, то размер НК определяется по формуле (3). Для этого нужно подставить в формулу (3) длину волны максимума ( $\Lambda_{Z_{12}}$  или  $\Lambda_{Z_3}$ ), и энергию экситонного перехода для объемного кристалла с учетом температуры измерения. Необходимо сравнить полученные результаты с результатами, представленными в теоретической части.

Если стекло содержит НК CuBr, размер НК определяется по формулам (4), учитывая различие экситонных энергий для объемного кристалла при изменении температуры измерения.

2.3 Анализ спектров люминесценции до термообработки и после термообработки. Разложение несимметричной полосы люминесценции на отдельные гауссовские контуры с помощью программы ORIGIN и анализ разложения.

## СОДЕРЖАНИЕ ОТЧЕТА

1. Краткие теоретические сведения.
2. Схема лабораторной установки и ее описание.
3. Результаты измерений и построений спектров поглощения образцов.
4. Результаты вычислений размера частиц
5. Результаты измерений и построений спектров люминесценции образцов
6. Построение зависимости максимуму полосы излучения от длины волны возбуждения
6. Выводы по результатам проделанной работы

## Список литературы

1. W. William Yu, Lianhua Qu, Wenzhuo Guo, and X. Peng “Experimental Determination of the Extinction Coefficient of CdTe, CdSe, and CdS Nanocrystals”. *Chem. Mater.* 15, p. 2854-2860 (2003).
2. А.В. Федоров, А.В. Баранов «Оптика квантовых точек». В сб. Оптика наноструктур. Под ред. А.В. Федорова: СПб. «Недра», 2005 г. С. 181-274.
3. M. G. Bawendi, P. J. Carroll, William L. Wilson, and L. E. Brus. Luminescence properties of CdSe quantum crystallites: Resonance between interior and surface localized states: *The Journal of Chemical Physics* 96, 946 (1992); doi: 10.1063/1.462114
4. D. Kim, M. Miyamoto, T. Mishima, and M. Nakayama Strong enhancement of band-edge photoluminescence in CdS quantum dots prepared by a reverse-micelle method. *Journal of Applied Physics* 98, 083514 (2005); doi: 10.1063/1.2106008 View online: <http://dx.doi.org/10.1063/1.2106008>
5. Y. Chen and Z. Rosenzwei. Luminescent CdS Quantum Dots as Selective Ion Probes. *Anal. Chem.* 2002, 74, 5132-5138
6. Zh.O. Lipatova, E.V. Kolobkova, A.N. Babkina, Luminescent properties of fluorine-phosphate glasses doped with cadmium selenide quantum dots, *Opt. spectr.* (2017)
7. D.J. Norris and M.G. Bawendi, Measurement and assignment of the size-dependent optical spectrum in CdSe quantum dots, *Phys. Rev. B.* 53 (1996) 16338–16346.
8. A.D. Yoffe, Low-dimensional systems: quantum size effects and electronic properties of semiconductor microcrystallites (zero-dimensional systems) and some quasi-two-dimensional systems, *Adv. Physics* 42 (1993) 173–262
9. S. Schmitt-Rink, D. Miller, D. Chemla, Theory of the linear and nonlinear optical properties of semiconductor microcrystallites, *Phys. Rev. B* 35 (15) (1987) 8113 –8125.
10. Y. Wang H.Sun. Advances and prospects of lasers developed from colloidal semiconductor nanostructures *Progress in Quantum Electronics* 60 (2018) 1–29
11. M. Cardona, Optical properties of the silver and cuprous halides, *Phys. Rev.* 129 (1) (1963) 69 –78.
12. J. Serrano, et al., Electron-phonon renormalization of the absorption edge of the cuprous halides, *Phys. Rev. B* 65 (12) (2001) 14
13. A. Goldmann, Band structure and optical properties of tetrahedrally coordinated Cu- and Ag-halides, *Phys. Stat. Sol.* 81 (9) (1977) 9 –47.
14. M. Cardona, Reflectivity of semiconductors with wurtzite structure, *Phys. Rev.* 129 (3) (1963) 1068 –1069.
15. H M. Tonga, AN. Babkina, RK. Nuryeva, E V. Kolobkova. Features of copper bromide nanocrystals formation in fluorophosphate glass *Journal of Non-Crystalline Solids* 500 (2018) 345–350

16. A., Göbel, et al., Effects of the isotopic composition on the fundamental gap of CuCl. *Physical Review B*, 1998. 57: p. 15183-15190.
17. A.A. Onushchenko, G.T. Perrovskii Size effects in phase transitions of semiconductor nanoparticles embedded in glass. *Journal of Non-Crystalline Solids* 196 (1996) 73-78.

Колобкова Елена Вячеславовна

**Исследование спектрально-люминесцентных  
характеристик фторофосфатных стекол, активированных  
CdS, CdSe и галогенидными нанокристаллами,  
определение их размеров и концентрации**

**Учебно-методическое пособие**

В авторской редакции

Редакционно-издательский отдел Университета ИТМО

Зав. РИО

Н.Ф. Гусарова

Подписано к печати

Заказ №

Тираж

50

Отпечатано на ризографе

**Редакционно-издательский отдел**  
Университета ИТМО  
197101, Санкт-Петербург, Кронверкский пр., 49